

氏 名	加藤 優
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	博理工甲第 772 号
学位授与年月日	平成 22 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Structures and Properties of Transition Metal Complexes with Ambidentate Ligand 2-Methylisothiazol-3(2H)-one - Anion-influenced Coordination Polymer, Ferromagnetic Spin Ladder, and Redox-induced Linkage Isomerism - (両座配位子 2-Methylisothiazol-3(2H)-one を有する遷移金属錯体の構造と性質－アニオン依存型配位高分子，強磁性スピんラダー，酸化還元誘起結合異性－)
論文審査委員	委員長 教授 永澤 明 委員 教授 高柳 敏幸 委員 教授 飛田 和男 委員 教授 廣瀬 卓司 委員 教授 若狭 雅信

## 論文の内容の要旨

### 序

2 つの配位可能部位を持つ配位子のことを両座配位子という。また、両座配位子を有する金属錯体が示す異性化現象のことを結合異性という。結合異性は外部刺激（光照射，温度変化，酸化還元など）によって誘起させることが知られているため，分子レベルのスイッチやメモリーへの応用が期待されていることから近年盛んに研究が行われている。

そこで両座配位子として 2-methylisothiazol-3(2H)-one（以下 mi）に着目し，この配位子を有する遷移金属錯体の合成を行い，それらの構造と性質について検討を行った。mi は潜在的な配位部位として，酸素および硫黄部位を持つので，金属イオンに対する mi の配位部位選択性を利用した構造制御やネットワーク構造の構築等が期待される。本研究では，(1) 配位子としての mi の性質，(2) 銀 (I) 錯体におけるアニオン依存型配位高分子の構造と性質，(3) 銅 (II) 錯体における強磁性スピんラダーの構造と性質，そして，(4) ルテニウム (III/II) 錯体における溶液内酸化還元誘起結合異性，に着目して研究を行った。

### 1. mi の性質

mi の酸素原子における配位性の強さを評価するために，酸解離定数 ( $pK_a$ ) とドナー数（配位性を表す指標のひとつ）の決定を行った。 $pK_a$  は，NaCl によってイオン強度を 0.1 に調整した水溶液中で NaOH により滴定を行い， $7.60 \pm 0.19$  と決定した。この値は DMF ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , 1.20) などの値と比較すると大きいことがわかった。また，合成したウラニル (VI) 錯体  $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{O-mi})_2]$  の  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  部位における対称および非対称伸縮振動数 ( $850$  および  $930\text{ cm}^{-1}$ ) から，mi のドナー数を 27.9 と算出した。この値は水 (14.1)，

アセトン (17.0) などの酸素ドナー配位子と比べると大きいことから mi の酸素原子は比較的強い配位性を有していることが明らかになった。

## 2. アニオン依存型配位高分子 —銀 (I) 錯体—

非配位性のアニオンを持つ銀 (I) 塩  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  or  $\text{SbF}_6^-$ ) と mi を反応させると、カチオン部位が一次元鎖状構造を持つ錯体  $[\text{Ag}^{\text{I}}(\mu\text{-mi-O})_2]\text{X}$  を得た。一方、配位性のアニオンを持つ銀 (I) 塩  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{NO}_3$  と mi を反応させると、三次元的なネットワーク構造を有する錯体  $[\text{Ag}^{\text{I}}_2(\text{NO}_3)_2(\text{mi-O})]$  を得た。これら三つの錯体において、mi は酸素で配位していた。また、 $\{\text{Ag}^{\text{I}}_2(\text{mi-O})_2\}$  を基本骨格としていることから、アニオンの配位性の違いによってネットワーク構造が変化することが明らかになった。

## 3. 強磁性スピンラダー —銅 (II) 錯体—

過塩素酸銅 (II)・六水和物と mi の塩酸塩を反応させることで、銅 (II) 二核錯体  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{mi-O})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  を得た。X 線構造解析の結果、この二核錯体は結晶内においてお互いが積み重なり、ラダー構造を形成していることが明らかとなった。

得られた錯体において磁化率の温度依存性を測定した結果、低温領域において強磁性的挙動を示すことが明らかになった。さらに 12 サイトラダーモデルを用いて測定結果の解析を行ったところ、 $J_{\text{rung}} = +11.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{leg}} = +4.38 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{x}} = -4.32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{xx}} = +0.06 \text{ cm}^{-1}$  を最適値として得た。これらの値は、スピンプラストレーションのある強磁性スピンラダーである可能性を示唆している。また、 $\chi T^2$  vs.  $T^{1/2}$  プロットから、強磁性相互作用をもつ銅 (II) 二核錯体のユニットが強磁性一次元ネットワーク構造を形成しているということが明らかとなった。

## 4. 酸化還元誘起結合異性 —ルテニウム (II/III) 錯体—

$\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{mi-O})(\text{OTf})_3]$  (以下 **Ru<sup>III</sup>-O**) および  $\text{Ru}^{\text{II}}$  錯体  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})(\text{PF}_6)_2]$  (以下 **Ru<sup>II</sup>-S**) を合成した。単結晶 X 線構造解析により **Ru<sup>III</sup>-O** 錯体では mi は酸素で、**Ru<sup>II</sup>-S** 錯体では硫黄でルテニウムに配位していることが明らかになった。得られた錯体においてサイクリックボルタンメトリーの測定を炭酸プロピレン中で行ったところ、酸化還元に伴い化学反応が進行していることが明らかになった。また、密度汎関数による量子化学計算を行ったところ炭酸プロピレン中では  $\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体においては S 配位の異性体よりも O 配位のものが、一方、 $\text{Ru}^{\text{II}}$  錯体においては O 配位よりも S 配位の異性体の方が安定であるということが明らかになった。これらの結果より Ru-mi 錯体は炭酸プロピレン中において酸化還元誘起結合異性を起こすことが明らかになった。

## 論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成22年2月1日に公開で開催した。発表後、質疑応答により審査を行った。以下にその結果を要約する。

本論文は、(1) 配位子としての *mi* の性質、(2) 銀(I) 錯体におけるアニオン依存型配位高分子の構造と性質、(3) 銅(II) 錯体における強磁性スピラダーの構造と性質、そして、(4) ルテニウム(III/II) 錯体における溶液内酸化還元誘起結合異性、に関する研究で構成されている。両座配位子 2-methylisothiazol-3(2*H*)-one (以下 *mi*) が配位した遷移金属錯体を取りあげ、それらを合成して構造解析し、物性および反応性を調べ、それに関する計算化学的結果も含めて考察したものである。その中で、銀(I) の陽イオン錯体は結晶内で配位高分子であるが、対イオンの種類により異なる構造をとること、銅(II) 錯体は結晶内で塩化物イオン二重架橋の二核錯体構造をもつが、積み重なった錯陽イオン間で磁氣的相互作用があり強磁性スピラダーというが特殊なものとなること、ルテニウム(II) 錯体は硫黄配位でルテニウム(III) 錯体は酸素配位体が安定であり、電気化学的酸化還元により溶液内で相互変換する結合異性化をおこすこと、などを明らかにした。錯体化学、溶液化学、物性物理学、結晶工学、および関連する分野での科学的な貢献度は極めて高い。

第1章では、2つの配位可能部位を持つ両座配位子の金属錯体が示す異性化現象である結合異性について述べている。結合異性は外部刺激（光照射、温度変化、酸化還元など）により誘起できるので、分子レベルのスイッチやメモリーへの応用の期待から近年研究例が多い。また、HSAB 原理（Lewis 酸および塩基が「かたさ」すなわちイオン結合的および「やわらかさ」すなわち共有結合的要因の加成性でより安定な化合物をつくるとする経験則）でその異性化挙動を説明できることが多い。この点に立脚し、比較的小さい有機分子 *mi* が潜在的な配位部位として酸素、硫黄部位を持つ両座配位子であることに着目し、本研究計画を立てた着眼点は評価できる。金属イオンに対する *mi* の配位部位選択性を利用した構造制御やネットワーク構造が構築されることを期待して、その遷移金属錯体の合成を行い、構造と性質および反応性について調べたことは意欲的である。

第2章では、*mi* の性質を述べている。単結晶 X 線構造解析により分子構造を明らかにし *mi* の酸素原子における配位性の強さを評価するために、酸解離定数 ( $pK_a$ ,  $\sigma$  電子供与性を示す指標) とドナー数（配位性を表す指標）を調べた。 $pK_a$  は、NaCl によってイオン強度を 0.1 に調整した水溶液中で NaOH により滴定を行い、 $7.60 \pm 0.19$  と決定した。この値は DMF ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , 1.20) などの値と比較すると大きいことがわかった。また、ドナー数の算出は、合成したウラニル(VI) 錯体  $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{O}-\text{mi})_2]$  の  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  部位における対称および非対称伸縮振動数 ( $850$  および  $930\text{ cm}^{-1}$ ) から、27.9 と決定した。この値は水 (14.1)、アセトン (17.0) などの酸素ドナー配位子と比べると大きいことから、*mi* の酸素原子は比較的強い配位性をもっているものと結論した。この *mi* の配位子としての潜在的性質を明らかにしたことは評価できる。

第3章では、銀(I) 錯体の三種の固体での陰イオン依存型配位高分子構造の形成について述べている。非配位性の陰イオンをもつ銀(I) 塩  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  or  $\text{SbF}_6^-$ ) と *mi* の反応、および配位性の陰イオンをもつ  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{NO}_3$  と *mi* の反応により、それぞれ陽イオン部位が一次元鎖状構造をもつ錯体  $[\text{Ag}^{\text{I}}(\mu-\text{mi}-\text{O})_2]\text{X}$ 、および三次元的なネットワーク構造をもつ錯体  $[\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{NO}_3)_2(\text{mi}-\text{O})]$  を得た。いずれも *mi* は酸素で配位し、 $\{\text{Ag}_2^{\text{I}}(\text{mi}-\text{O})_2\}$  を基本骨格としながら、対陰イオンの配位性の違いがネットワーク構造に大きく影響することを解明したことは、結晶工学的に重要である。

第4章では、銅(II)錯体における強磁性スピンラダー構造に関する知見を述べている。過塩素酸銅(II)とmi塩酸塩の反応から、銅(II)二核錯体  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{mi-O})]_2(\mu\text{-Cl})_2$  を単結晶として得た。結晶内で二核錯体が積み重ったラダー構造を形成していることをX線構造解析で明らかにした。磁化率を測定し、低温領域において強磁性的挙動を示すことを見いだした。その温度依存性について  $\chi T^2$  vs.  $T^{1/2}$  プロットから、強磁性相互作用をもつ銅(II)二核錯体のユニットが強磁性一次元ネットワーク構造を形成していることが推測された。理論式に基づき12サイトラダーモデルを用いて解析し、スピン結合定数の最適値として、分子内  $J_{\text{rung}} = +11.9 \text{ cm}^{-1}$ , 分子間の積み重ね軸方向  $J_{\text{leg}} = +4.38 \text{ cm}^{-1}$ , 分子間の斜め方向  $J_x = -4.32 \text{ cm}^{-1}$  および  $J_{xx} = +0.06 \text{ cm}^{-1}$  を得た。これらにより、スピンプラストレーションのある強磁性スピンラダーである可能性が示唆された。磁気化学的および物性物理学的に興味深い結果である。

第5章では、ルテニウム(II)およびルテニウム(III)錯体における酸化還元誘起結合異性挙動に関する知見と考察について述べている。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{mi})]^{n+}$  型のルテニウム(II)および(III)錯体を合成した。ルテニウム(III)錯体はmiが酸素で配位した  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{mi-O})(\text{OTf})_3]$ , ルテニウム(II)錯体はmiが硫黄で配位した  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{mi-S})(\text{PF}_6)_2]$  であることを、単結晶X線構造解析により明らかにした。これらの配位構造は、HSAB原理に合致した例である。炭酸プロピレン溶液中でのサイクリックボルタンメトリーの測定から、酸化還元に伴い異性化反応が進行していること、すなわち酸化還元誘起結合異性現象を見いだした。この機構を解明するため、密度汎関数により量子化学計算したところ、真空中ではいずれも酸素配位が安定であるが、炭酸プロピレン溶液中の環境では、 $\text{Ru}^{\text{III}}$  錯体では硫黄配位の異性体よりも酸素配位のものが、一方、 $\text{Ru}^{\text{II}}$  錯体では酸素配位よりも硫黄配位の異性体の方が安定であることがわかった。これらの結果は、錯体の結合異性化における溶液内環境や溶媒和の重要性を指摘するものとなった。構造を固体のX線構造解析、溶液中の動的挙動を電気化学の知見から推定し、それを計算化学的に裏付けるなど、複数の物理化学的測定法を組み合わせ、挙動を解明したことは評価できる。

第6章では本研究を要約し、今後の研究の方向を展望している。

これらは、論文4編が審査付き学術雑誌に掲載され、2編を投稿済み審査中、1編は投稿準備中である。また、本研究の応用技術に関する特許1編を出願している。以上のように本研究は、新しい基礎的な発見や独創的なものを含み、今後の学術的展開の余地も大きいことから、当審査委員会は本学位論文が博士(理学)の学位授与に値する十分な研究内容をもつものであると判定した。