

学 位 論 文 題 名

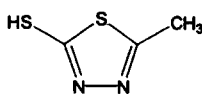
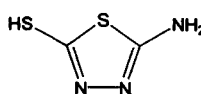
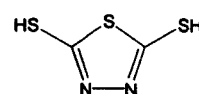
Synthesis and Properties of Discrete Metal Complexes
with Mercaptothiadiazolato Ligands(メルカプトチアジアゾラト配位子をもつ
分子性金属錯体の合成および性質)

学位論文内容の要旨

金属イオンに配位する可能性のある S、N、P、O 等のヘテロ原子を分子内に複数個もつ有機配位子は、単座、架橋、キレートなどの多様な配位形式を示す。このような配位子をもつ錯体では、その配位原子の種類および配位形式が錯体全体の性質に大きく影響する。またヘテロ原子の一部が非配位のまま残る場合には、この部位がルイス酸受容体として働きうるため、プロトンなどの添加による錯体の性質の調節だけでなく別の金属中心の導入による多核化も可能となる。このような配位子の配位形式を系統的に理解することによって、多様な性質をもつ金属錯体を合成できると考えられる。

このような多座配位子の中で 2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール類は、芳香族五員環の 1,3,4-チアジアゾール環にメルカプト基をもつ化合物であり、比較的分子サイズがコンパクトなだけでなく π 共役系が分子全体に広がっている分子である。このためこれを配位子として用いると、金属イオンを狭い空間に集積するだけでなく π 共役によって金属イオンを結びつけることができると考えられる。しかし、これまでに合成されたメルカプトチアジアゾラト錯体は不溶性の固体となる場合がほとんどであったため、X 線結晶解析による配位形式に関する直接的な情報が乏しく、またその不溶性のため溶液中での各種測定による分子レベルでの性質の解明が行われていなかった。

本研究では、2-メルカプト-5-メチル-1,3,4-チアジアゾール (McMTH)、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール (AMcTH)、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール (DMcTH₂) を配位子として用い、結晶性・溶解性が期待できる分子状の金属錯体を合成し、その性質を検討した。このために、配位可能部位を一ヶ所だけもち、他の配位サイトには置換不活性なキレート配位子をもつ金属イオンを合成に用いることにした。このような金属ユニットは、一つのメルカプトチアジアゾールにし

2-mercapto-5-methyl-
1,3,4-thiadiazole
(McMTH)2-amino-5-mercapto-
1,3,4-thiadiazole
(AMcTH)2,5-dimercapto-
1,3,4-thiadiazole
(DMcTH₂)

か配位出来ないため、分子性の錯体が得られると考えられる。

本論文は七章で構成されている。

第一章では序論として、メルカプトチアジアゾール類と共通構造をもつ N-ヘテロ芳香族- α -チオール類の性質および代表的な金属錯体の構造について述べた。さらに本論文の目的および構成について述べた。

第二章ではチオラト配位子と安定な配位結合を形成すると期待できる白金(II)イオンを用いて合成したメルカプトチアジアゾラト錯体について述べた。白金(II)イオンは平面型四配

位構造であるため、一ヶ所だけ配位可能部位を残すために、三座キレート配位子である 2,2':6',2''-ターピリジン (trpy) を配位させた錯体である [Pt(trpy)(OH)](PF₆) を合成の出発物質とした。この原料錯体とメルカプトチアジアゾールとの反応によって、単核錯体 [Pt(trpy)(McMT)](PF₆) (1)、[Pt(trpy)(AMcT)](PF₆) (2)、[Pt(trpy)(DMcTH)](PF₆) (3) および、複核錯体 [{Pt(trpy)}₂(DMcT)](PF₆)₂ (4) を合成した。これらすべての錯体の単結晶 X 線結晶解析を行い、分子構造を決定した。1~3 の錯体は環外チオラトが白金中心に単座配位した構造となっていた。また 4 は環外の二つのチオラトが二つの白金(II)を架橋した構造をとっていた。さらにこれらの錯体は可溶性であったので、溶液中での各種測定を行った。紫外可視吸収スペクトルの測定では、非配位のチアジアゾール環内の窒素へのプロトン化に基づくスペクトルの変化が酸添加によって観測された。

第三章では金属中心として白金と同族であるパラジウムを用いた錯体の合成および性質について述べた。白金錯体 1、2 および 4 と対応するパラジウム単核錯体 [Pd(trpy)(McMT)](PF₆) (5)、[Pd(trpy)(AMcT)](PF₆) (7)、および複核錯体 [{Pd(trpy)}₂(DMcT)](PF₆)₂ (8) を合成したが、3 に対応するパラジウム DMcTH 単核錯体は得られなかった。McMTH を用いた合成では、単核錯体 5 だけでなく、環外硫黄と同じ側にある環内窒素にも {Pd(trpy)} ユニットが導入された複核錯体 [{Pd(trpy)}₂(μ-S,N-McMT)](PF₆)₂ (6) を得ることもできた。

第四章では金属中心が酸化還元活性であるルテニウム(II)イオンをもつメルカプトチアジアゾラト錯体の合成とその性質について述べた。ルテニウム(II)イオンは八面体型六配位構造をとるため、一ヶ所だけ配位可能部位を残すために、三座配位子 trpy と二座配位子 2,2'-ビピリジン (bpy) を一つずつ配位させた錯体 [Ru(trpy)(bpy)(H₂O)](PF₆)₂ を合成の出発物質とした。白金錯体 1~4 に対応するすべての錯体 [Ru(trpy)(bpy)(McMT)](PF₆) (9)、[Ru(trpy)(bpy)(AMcT)](PF₆) (10)、[Ru(trpy)(bpy)(DMcTH)](PF₆) (11)、[{Ru(trpy)(bpy)}₂(DMcT)](PF₆)₂ (12) を合成した。これらの錯体のサイクリックボルタンメトリ測定では、Ru(II/III)の酸化還元過程を観測することができた。特に複核錯体 12 では二つのルテニウム中心が段階的に酸化還元を受け、混合原子価状態 (安定度定数 $K_{\text{oom}} = 5.3 \times 10^3$) を示すことがわかった。これは架橋配位子 DMcT²⁻を介した電気化学的な相互作用がルテニウム中心間にはたらいているためと考えられる。さらに、酸を添加して架橋部分におけるチアジアゾール環内の窒素原子をプロトン化すると、混合原子価状態が現れなくなった。この結果から、DMcT²⁻はプロトン化によって混合原子価状態発現のための相互作用を、可逆的に消滅させることのできる架橋配位子であることが示された。

第五章では DMcT を架橋配位子としてもつ混合金属錯体の合成および性質について述べた。二章と四章で扱った DMcTH 単核錯体に対して、非配位のまま残ったチオラト部分に別の金属中心を導入することで混合金属錯体を合成した。白金錯体 3 への {Pd(trpy)} ユニットの導入によってパラジウム - 白金混合金属錯体 [{Pd(trpy)}{Pt(trpy)}(DMcT)](PF₆)₂ (13) を、ルテニウム錯体 11 への {Pt(trpy)} ユニットの導入によってルテニウム - 白金混合金属錯体 [{Ru(trpy)(bpy)}{Pt(trpy)}(DMcT)](PF₆)₂ (13) を合成し、それらの構造を決定した。これらの錯体は、概ねそれぞれのユニットの足し合わせに近い性質を示した。

第六章では配位可能部位を二座もつ金属ユニットである *cis*-{Ru(bpy)₂}を用いた DMcT 錯体の合成および性質について述べた。2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール DMcTH₂ は、片側の環外チオラトが最も高い配位力を示し、合成条件によっては他のヘテロ原子が必ずしも配位しないことが第二章から第五章までの研究によって明らかとなっている。このため、分子性の DMcT 錯体を合成するためには、必ずしも配位可能部位を一つだけにする必要はないと考えられた。[Ru(bpy)₂(CO₃)]を合成の出発物質として、二つの DMcTH が一つのルテニウム中心に単座配位した錯体である *cis*-[Ru(bpy)₂(DMcTH)₂] (15a) を単離し、その構造を決定した。この錯体は DMcTH の片側の環外チオラトがルテニウム中心に配位しており、もう片側は非配位となっているため、この部位へ金属イオンを導入することで三核錯体の

合成に役立てられる「錯体配位子」として位置付けることができる。

第七章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展望について述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 日 夏 幸 雄

副 査 助 教 授 今 村 平

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Properties of Discrete Metal Complexes with Mercaptothiadiazolato Ligands

(メルカプトチアジアゾラト配位子をもつ
分子性金属錯体の合成および性質)

メルカプトチアジアゾール類は、芳香族5員環の1,3,4-チアジアゾール環にメルカプト基が結合した構造の化合物である。メルカプト部位の酸化還元により、S-S結合の生成が可逆的に起こり、リチウム電池の陽極材料としても注目されている。錯体化学的に見た時、この化合物はコンパクトな部位に複数の配位可能部位を持つ π 共役系配位子であり、複数の金属イオンを近接させて配置出来る架橋配位子としても作用するので、酸化還元性などに特徴を持たせた機能性錯体を形成することが期待される。このような注目すべき特徴を持つにも関わらずメルカプトチアジアゾラト類を配位子とする金属錯体の研究はあまり行われて来なかった。この原因は、これらの配位子の錯体に関する初期の研究が複雑な化合物群を与え、機能的な面から見てもそれほど注目すべき結果が浮き彫りにされていなかった点にある。しかしながら、このことはこれらの配位子の錯体化学の限界を示すものでは決してなく、適切なアプローチさえ見出せば興味深い結果につながる可能性は十分にあった。本論文で述べられた研究は、このような背景を持つメルカプトチアジアゾラト類を配位子とする錯体化学の確立を目指したものであり、主に置換不活性な重金属イオンを用いて16種の構造の明確な錯体を合成し、基礎的な性質を明らかにして、その錯体化学の基礎を築いたものである。

本論文で用いられた合成化学的アプローチの特徴は、多座配位子を用いて金属イオンの配位可能な配位座を1ヶに限定し、メルカプトチアジアゾール配位子の配位様式が単純になるようにした点である。具体的に用いられた配位子は、2,5-ジメルカプトチアジアゾール(DMcTH)、2-メチル-5-メルカプトチアジアゾール(McMTH)、2-アミノ-5-メルカプトチアジアゾール(AMcTH)の3種であり、金属イオン側は平面型4配位のPt(II)に3座配位子の2,2':6',2''-terpyridine (terpy)が配位した $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{OH})]^+$ および同様の構造のPd(II)錯体

[Pd(terpy)(OH)]⁺、および六配位の Ru(II)に terpy と二座配位子の 2,2'-bipyridine (bpy)が配位した [Ru(bpy)(terpy)(OH)]⁺の 3 種で、いずれも OH⁻の代わりにメルカプトチアジアゾール配位子が単座で配位出来る構造のものである。これらを用いて、メルカプトチアジアゾール配位子が環外イオウで単座配位した錯体が合成され、X 線構造解析で構造が明らかにされた。さらに、2,5-ジメルカプトチアジアゾレート(DMcT²⁻)の場合には、二つの環外イオウで金属錯体ユニットを橋かけした複核錯体も合成された。これらに加えて、異なる錯体ユニットを橋かけしたヘテロ金属複核錯体についてもこの種の配位子としては初めて合成に成功した。さらに、Pd 錯体の場合には McMT を配位子とした場合に、環外イオウとそれに近い環内窒素とにそれぞれ Pd ユニットが配位したユニークな構造の複核錯体が合成された。

以上に示した新規錯体のうち Ru 錯体については、金属イオンの一電子酸化が観測された。また、すべての錯体は環内に非配位のままの窒素が存在するが、この窒素へのプロトン付加による電子スペクトルの変化や酸化還元電位の変化が調べられた。DMcT²⁻により架橋された Ru 複核錯体の場合には、Ru(II/III)の酸化還元波が分裂して観測された。これは、架橋配位子が Ru 間の酸化還元相互作用を媒介することを意味し、Ru₂(II,III)の混合原子価状態が Ru₂(II,II)と Ru₂(III,III)への不均化に対し 10³程度の安定化を持つことが明らかにされた。さらに興味深い発見は、環内窒素へのプロトン付加によりの酸化還元波の分裂が消失する点で、このことは Ru 間の酸化還元相互作用がプロトンによりスイッチ出来ることを意味する。このようなプロトンによる酸化還元相互作用のスイッチングはこれまで明瞭な例が報告されておらず、価値ある成果である。

以上の成果は、興味深い可能性が指摘されながらもこれまで系統的な研究のほとんどなかったメルカプトチアジアゾール配位子の錯体化学に本格的に取り組み、一連の錯体を合成し、その合成手法を確立するとともに、分子構造、電子スペクトル、酸化還元反応性などを詳細に明らかにしたもので、錯体化学全体からみても基礎的で重要な情報を提供した。さらに、この種の配位子の錯体化学の将来性や機能開発への示唆にも富んでおり、波及効果も大きい。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。