



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Chromic Behaviours and Structures of syn- [PtM] Complexes with a Dimer-of-dimer Motif [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	大場, 惟史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11090号
Issue Date	2013-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/53913
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Tadashi_Ohba_review.pdf, 「審査の要旨」



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 大場 惟史

	主 査	教 授	加 藤 昌 子
審査担当者	副 査	教 授	武 田 定
	副 査	教 授	鈴 木 孝 紀
	副 査	講 師	小 林 厚 志

学 位 論 文 題 名

Studies on Chromic Behaviours and Structures of *syn*-[PtM] Complexes with a Dimer-of-dimer motif

(複核二量体構造に基づく *syn*-[PtM]型錯体のクロミック挙動の解明と構造化学的研究)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

環境や外部刺激に応答して発色・発光を変化させるクロミック化合物は、センサー材料として長年、多くの研究がなされてきている。その中で、気体分子（蒸気）応答起こる色変化の現象、いわゆるベイポクロミズムは、揮発性有機化合物のセンシングなど、環境の視覚的モニターへの応用の観点から注目されるようになった。本論文では、蒸気に感応して著しい色変化や発光変化を示す白金(II)複核錯体をベースにして、同型分子骨格に種々の金属イオンを導入した一連の複核錯体の構築に成功し、それらのクロミック特性に関する詳細な構造化学的研究が行われている。本論文で焦点があてられた系の特徴は、ピリジンチオラートで架橋された金属イオンが近接して配置した骨格を持つ複核錯体（*syn*-[PtM]）で、 $M = Pt^{2+}$ 場合には白金間相互作用に基づく特徴的な発光性を示す。また、 M として様々な金属イオンを同一骨格に導入することが期待できる。さらに、結晶中で二つの *syn*-[PtM]ユニットが複核二量体構造を形成することで分子間でも金属間を生じる特徴的な構造を取り得る。

本論文は 6 章からなり、第 1 章序論に続き、第 2 章では *syn*-[PtPt] のベイポクロミック機構の解明および金属イオンがベイポクロミズムに与える影響を検討するため、Pt(II)イオンと同じ d^8 電子配置を有する Pd(II)イオンおよび Au(III)イオンの *syn*-[PtM]骨格への導入が行われた。架橋配位子の配位原子の金属イオンに対する親和性の差を利用した段階的な合成によって、本論文において、Pd(II)および Au(III)イオンの位置選択的な導入にそれぞれ成功した。単結晶構造解析の結果、いずれの錯体も *syn*-[PtPt]錯体と類似した構造を持ち、*syn*-[PtPt]と *syn*-[PtPd]では結晶中で複核二量体構造が見出された。一方で三価の Au(III)イオンを導入した *syn*-[PtAu]では単量体構

造が見出され、金属イオンの価数の違いにより集積構造が大きく変化することを明らかにしている。これらの錯体のうち、複核二量体構造を形成しうる $\text{syn-}[\text{PtPt}]$ 錯体と $\text{syn-}[\text{PtPd}]$ のみがベイボクロミック挙動を示すことが見出され、詳細な構造化学的検討の結果、本系における特異なベイボクロミズムは、蒸気分子の吸脱着に伴う分子間の白金間相互作用の変化に由来することが明らかにされた。また、複核モチーフ内の金属イオンの一つを Pt(II) から Pd(II) に変えることで色変化の領域を変えることに成功した。さらに、 $\text{syn-}[\text{PtPt}]$ と $\text{syn-}[\text{PtPd}]$ はすり潰しによって結晶→アモルファス転移を伴うメカノクロミズムが生じることも見出され、複核二量体構造における金属間相互作用を種々の外部刺激で変化させることでマルチクロミズムを発現できることが示された。

第3章では、溶媒蒸気に対する選択性の向上を目指して、複核二量体モチーフ $\text{syn-}[\text{PtM}]$ にゲスト吸着サイトの付加を狙い、 Cu(II) イオンの導入の効果が検討された。金属イオンの段階的導入によって得た $\text{syn-}[\text{PtCu}]$ を各種溶媒から再結晶化した結果、アセトニトリル、メタノール、アセトンがそれぞれ Cu(II) イオンの軸方向に配位した構造を得ている。いずれの錯体も結晶中で複核二量体構造を形成しており、軸配位子によって異なる結晶構造をとっている。これらの溶媒の吸脱着は可逆的に進行する一方で、溶媒脱離時の構造はいずれも異なることが明らかにされた。また、溶媒吸脱着挙動における発色変化は軸配位した溶媒分子に応じて異なるという興味深い結果が示された。

第4章では $\text{syn-}[\text{PtCu}]$ 骨格の Cu(II) イオン上に種々のアニオンを軸配位させることで複核二量体構造に与える効果を検討している。イオン交換によって得た $\text{syn-}[\text{PtCu-X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, SCN^- , PF_6^-) は軸配位子としてアニオンを持つ構造であることが明らかにされた。いずれの構造においても複核二量体構造が見出された一方で、分子間白金間距離は軸配位子のドナー性に依りて長くなることが見出され、 Cu(II) イオン上の軸配位子の電子供与能が Cu(II) イオンを挟んだ Pt(II) イオンの相互作用に影響をあたえることが示唆された。

さらに、第5章では、 Cu(II) イオンと同じ 3d 金属である Co(II) 、 Ni(II) イオンを導入し、金属イオンが構造に与える効果について検討し、いずれも金属イオンの段階的な導入によって複核二量体構造を持つ錯体結晶の構造決定に成功している。

以上のように、本論文では、金属イオンを系統的に導入した一連の $\text{syn-}[\text{PtM}]$ 錯体の合成と構造決定に成功しており、特徴的な複核二量体構造が、蒸気や機械的な刺激に応答したクロミズムを発現することを明らかにした。これらの複核二量体構造は、分子内と分子間の金属間相互作用を巧みに利用したクロミック錯体としてユニークな機能集積骨格といえる。

本論文の第2章の成果は、英国化学会の学術誌、*Dalton Transactions* に公表されている。また、第3章～第5章の研究成果についても投稿準備中で1年以内に公表できるものと考えられる。これらの成果は、クロミック金属錯体の発展に貢献するのみならず、広く集積型金属錯体の構造化学に資するものと評価できる。その他に共著者として関連論文3報が米国化学会の学術誌、*Inorganic Chemistry* ほか、国際誌に公表されており、十分な業績が挙げられていると認められる。よって、審査員一同は、本申請者が、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。