



Multidentate coordination and microscopic metal complexation of Cyclo- μ -imidotriphosphate Anions.

Maki, Hideshi

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2004-03-12

(Date of Publication)

2013-05-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙2743

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2002743>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 3 0 1 】

氏 名・(本 籍) 牧 秀志 (福岡県)
博士の専攻分野の名称 博士(理学)
学 位 記 番 号 博ろ第68号
学位授与の 要 件 学位規則第4条第2項該当
学位授与の 日 付 平成16年3月12日

【 学位論文題目 】

Multidentate Coordination and Microscopic Metal Complexation
of Cyclo- μ -imidotriphosphate Anions.

(環境イミド三リン酸イオン群の多座配位及び
微視的錯生挙動に関する研究)

審 査 委 員

主 査 教 授 竹内 俊文
教 授 上田 裕清
教 授 出来 成人
教 授 薄井 洋基

論文内容の要旨

氏名 牧 秀志

論文題目

Multidentate Coordination and Microscopic Metal Complexation of Cyclo- μ -imidotriphosphate Anions.
 (環状イミド三リン酸イオン群の多座配位及び微視的錯生成挙動に関する研究)

論文内容要旨

アザクラウンエーテルやクリプタンド等の酸素原子および窒素原子を配位原子として持つ環状アザ配位子の錯生成挙動および配位構造に対する側鎖のイオン基および環サイズの影響についてはよく知られている。しかし、架橋原子の置換が合成上困難なために、架橋配位原子の影響に関する研究はほとんど行われていない。

本研究で取り上げた、環状トリイミド三リン酸は 3 個のリン酸基をイミノ基で架橋した構造を持つだけでなく、加水分解によって環骨格中の 3 個の架橋窒素原子が順次酸素原子へ置換し、一連の環状イミド三リン酸イオン群を生成する。そのため、架橋窒素原子が配位子の酸解離及び錯生成挙動に与える影響を詳細に解明することが可能となる。さらには本錯生成系の多様な多座配位錯体の微視的配位構造やその安定性を研究することで得られた知見は、イミドリン酸のみならず、各種含窒素配位子の錯体安定度や多座配位構造に与える架橋窒素原子の影響を知る上でのプローブとなる。

本研究では熱力学的情報が得られる電位差滴定法と分光学的情報が得られる多核 NMR 法を主要な測定手段として、環状イミド三リン酸イオン群の多座配位及び微視的錯生成挙動の詳細

を平衡論的アプローチによって解明した。

第 1 章においては、本主論文の研究を行うに当たっての歴史的背景と近年の関連した研究の動向、並びに、本研究において主要な化合物である環状イミド三リン酸群の特徴について簡潔に述べた。

第 2 章においては、電位差滴定法および ^{31}P NMR 法を用いて、環状イミド三リン酸イオン群のプロトネーション挙動の解明を行った。電位差滴定によって決定されたプロトン付加定数値はイミノ基数の増加にほぼ比例して増大しており、分子中のイミノ基数と配位子の塩基性の間の比例関係が定量的に示された。すなわちプロトンは OPO, OPN, NPN の順にそれぞれのリン酸基と親和性が増大し、これはモノリン酸イオンであるアミドリン酸イオン群においてみられる傾向と一致していた。 ^{31}P NMR 化学シフトの pH 依存性の観測の結果、プロトン錯体、および中性イオンの固有化学シフトと隣接する架橋原子数との間の直線関係を見出した。これによりプロトン錯体では互変異性に伴うプロトンの高速な分子内移動によって架橋原子が遠方のリン酸基の塩基性に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

第 3 章においては、電位差滴定法および ^{31}P NMR 法を用いて、環状イミド三リン酸イオン群の錯体安定度に及ぼす多座配位性の影響について考察を行った。電位差滴定によって決定された種々の錯体安定度定数値はイミノ基数の増加にほぼ比例して増大し、分子中のイミノ基数と配位子の塩基性の間の比例関係が定量的に示された。さらにその関係はハードなアルカリ土類金属イオンよりも、ソフトな遷移金属で顕著であった。このような傾向は cP_3 や cP_4 , cP_6 , cP_8 といったイミノ基を有しない環状ポリリン酸系では見出されず、環状イミドポリリン酸系特有の現象である。さらに錯体安定度定数の温度依存性の結果から、本錯生成系においては多座配位錯体の生成に伴い、系全体でエントロピー的な安定状態がもたらされることが明らかとなった。また ^{31}P NMR 化学シフトの金属イオン濃度依存性の観測の結果、アルカリ土類金属イオンが酸素原子に、遷移金属イオンが窒素原子に直接配位している傾向が示唆された。

第 4 章においては、 ^{27}Al NMR 法を用いて、環状イミド三リン酸イオン群の Al 錯体の詳細な多座配位構造解析を行った。 $\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_n^{3-}$ ($n=0\sim 2$) 錯生成系では単座および 2 座錯体のみのシグナルが見出されたのに対し、 $\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^{3-}$ 錯生成系では 3 座錯体に対応するシグナルが見出された。これは 3 座錯体の形成には「3 つのイミノ基」が不可欠であることを示唆してお

り、 Al^{3+} イオンのイミノ基に対する直接配位の可能性を示唆するものである。さらに 0°C にて $\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系の測定を行った結果、単座および2座錯体がそれぞれ複数に分裂した。これは、 Al^{3+} イオンのイミノ基に対する直接配位を強く反映する結果であり、 ^{31}P NMR の測定結果とも良く合致していた。配位原子の違いを考慮した微視的なピーク分離解析の結果、固有化学シフトと配位数の間の新たな加成則を発見した。この新たな加成則から、 $\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系で見出される3座錯体は全て窒素原子に配位していることが明らかとなった。また、 $\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系の2座および3座錯体のピークの面積強度比が Al^{3+} イオン濃度および配位子濃度に全く依存せず、多座配位錯生成が分子内反応で進行することを見出した。すなわち、3座錯体においては Al^{3+} イオンが $\text{cP}_3(\text{NH})_3^3-$ のほぼ中心部分に位置していると考えられる。これは、HSAB による単純な経験的予測に反する結果であり、 Al^{3+} イオンと配位子間の高い立体的適合性によるものと結論付けられた。

第5章においては、 ^9Be NMR 法を用いて、環状イミド三リン酸イオン群の Be 錯体の多座配位構造解析を行った。 $\text{Be}^{2+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系について得られた ^9Be NMR スペクトルの詳細なピーク分離解析の結果、本錯生成系では、 $\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系とは大きく異なり、安定な多座配位錯体が生成せず、また Be-N 間の直接配位構造が存在しないことが明らかとなった。 Be^{2+} イオンと Al^{3+} イオンではイオン半径対電荷数の比が類似しているため、両者間には多くの化学的類似性が報告されているが、本錯生成系においては Be^{2+} イオンのイオン半径が Al^{3+} イオンよりも小さく配位子との立体的適合性が低下するため Be-N 間の直接配位構造や安定な多座配位錯体が生成しないのがその理由である。各錯体のピーク面積から算出された濃度分率の Be^{2+} イオン濃度、および配位子濃度依存性を詳細に検討した結果、本錯生成系においては ML , ML_2 , および M_2L 錯体が生成し、その錯体安定度定数値は $K_{\text{ML}} = 103.87 \pm 0.03 (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$, $K_{\text{ML}_2} = 102.43 \pm 0.03 (\text{mol dm}^{-3})^{-2}$, and $K_{\text{M}_2\text{L}} = 101.30 \pm 0.02 (\text{mol dm}^{-3})^{-2}$ と決定され、 ^{31}P NMR の測定結果とも一致した。

第6章においては、 ^{31}P NMR の化学シフトの pH 依存性から、各種モノチオリン酸イオンのプロトネーション挙動の解析を行った。直鎖状及び環状構造のポリリン酸イオンのプロトネーション平衡については、多くの研究例があるが、生体内で不可欠な硫黄原子を含むチオリン酸イオンの錯生成挙動に関する研究例は少ない。本章では PS_4^{3-} が PS_3O^{3-} , $\text{PS}_2\text{O}_2^{3-}$, PSO_3^{3-} と酸性

水中にて順次分解していくことを利用し、 ^{31}P NMR の化学シフトの pH 依存性から上記4種のモノチオリン酸の逐次プロトン付加定数の見積もりを行った。各プロトン錯体の固有化学シフトは各錯体のプロトン数と直線関係にあることが明らかとなった。また観測された化学シフトは、 PSO_3^{2-} , $\text{PS}_2\text{O}_2^{2-}$, PS_3O^{1-} イオンではプロトネーションに伴う XPY ($\text{X}, \text{Y}=\text{O}$ or S) 結合角の変化によって低磁場シフトするのに対し、 PO_4^{3-} , および PS_4^{3-} イオンではプロトネーションによる負電荷の中和に伴う隣接原子の電気陰性度の増大によって高磁場シフトしていた。さらに、アミドリン酸イオンやイミドリン酸イオンでは NH_2 および NH 基の存在によりプロトン付加定数値は増大し、N 原子の塩基性の効果がプロトン錯体との安定度に影響していたが、チオリン酸系においては対照的に HSAB 理論で予測されるようにハードな O 原子数の減少、ソフトな S 原子数の増加に比例してプロトン化定数値が減少することが明らかとなった。

第7章においては、本研究において得られた新たな化学的知見やその学術的有用性について大局的かつ包括的にまとめた。

以上、本研究では主に電位差滴定法と多核 NMR 法を用いて、環状イミド三リン酸イオン群の多座配位及び微視的錯生成挙動の詳細を平衡論的アプローチによって解明した。

氏名	牧 秀志		
論文 題目	Multidentate Coordination and Microscopic Metal Complexation of Cyclo- μ -imidotriphosphate Anions. (環状イミド三リン酸イオン群の多座配位及び微視的錯生成挙動に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	竹内 俊文
	副査	教授	上田 裕清
	副査	教授	出来 成人
	副査	教授	薄井 洋基
要 旨			
(概要)			
<p>本論文は、環状イミド三リン酸イオン群の多座配位及び微視的錯生成挙動に関するものである。ここで取り上げられた環状トリイミド三リン酸は3個のリン酸基をイミノ基で架橋した構造を持つだけでなく、加水分解によって環骨格中の3個の架橋窒素原子が順次酸素原子へ置換し、一連の環状イミド三リン酸イオン群を生成する。そのため、架橋窒素原子の塩基性が配位子の酸解離及び錯生成挙動に与える影響を詳細に解明することが可能となる。さらには配位原子の多様性によって生成する種々の多座配位錯体の微視的配位構造やその熱力学的安定性を研究することで得られた知見は、イミド三リン酸のみならず、各種含窒素配位子の錯体安定度や多座配位構造に与える架橋窒素原子の影響を知る上でのプローブとなる。そこで、本論文では熱力学的情報が得られる電位差滴定法と分光学的情報が得られる多核 NMR 法を主要な測定手段として、環状イミド三リン酸イオン群の多座配位及び微視的錯生成挙動の詳細を熱力学的アプローチによって解明しており、全7章から構成されている。</p> <p>第1章においては、本主論文の研究を行うに当たった歴史的背景と近年の関連した研究の動向、並びに、本研究において主要な化合物である環状イミド三リン酸群の特徴について簡潔に述べている。</p> <p>第2章においては、電位差滴定法および^{31}P NMR 法を用いて、環状イミド三リン酸イオン群のプロトン挙動の解明を行っている。電位差滴定によって決定された $\log K_{\text{a}}$ 値はイミノ基数の増加にほぼ比例して増大し、分子中のイミノ基数と配位子の塩基性の間の比例関係が定量的に示されている。^{31}P NMR 化学シフトの pH 依存性の観測の結果、プロトン錯体、および中性イオンの固有化学シフトと隣接する架橋原子数の間の直線関係を見出している。これにより架橋原子が遠方のリン酸基の塩基性に影響を及ぼしていることを明らかにしている。</p> <p>第3章においては、電位差滴定法および^{31}P NMR 法を用いて錯体安定度に及ぼす多座配位性の影響について熱力学的な考察を行っている。電位差滴定によって決定された種々の錯体安定度定数値はイミノ基数の増加にほぼ比例して増大し分子中のイミノ基数と配位子の塩基性の間の比例関係を定量的に示している。さらにその関係はハードなアルカリ土類金属イオンよりも、ソフトな遷移金属で顕著であるとしている。このような傾向は環状イミドポリリン酸系特有の現象である。さらに本錯生成系の錯生成反応がエントロピー的に進行することを見出している。これは多座配位錯体が</p>			

氏名	牧 秀志
生成する場合の特徴として広く知られており、本論文の記述内容と一致している。	
<p>第4章においては、^{27}Al NMR 法を用いて、Al 錯体の詳細な多座配位構造解析を行っている。$\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系のみで3座錯体に対応するシグナルが見出されており、Al^{3+}イオンのイミノ基に対する直接配位の可能性を示唆するものである。さらに低温での^{27}Al NMR 測定がこれを支持している。配位原子の違いを考慮した微視的なピーク分離解析の結果、固有化学シフトと配位数の間の新たな加成則を発見している。この新たな加成則は本研究独自の発見であり、それによって$\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系で見出される3座錯体は全て窒素原子に配位していることが明らかとなった。また、$\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系の2座および3座錯体のピークの面積強度比がAl^{3+}イオン濃度および配位子濃度に全く依存せず、多座配位錯生成が分子内反応で進行することを見出し、3座錯体においてはAl^{3+}イオンが$\text{cP}_3(\text{NH})_3^3-$のほぼ中心部分に位置していると結論付けている。</p> <p>第5章においては、^9Be NMR 法を用いて Be 錯体の多座配位構造解析を行っている。詳細なピーク分離解析の結果、本錯生成系では$\text{Al}^{3+}\text{-cP}_3(\text{NH})_3^3-$ 錯生成系とは大きく異なり、安定な多座配位錯体の生成が発生せず、また Be-N 間の直接配位構造が存在しないことを明らかにしており、多座配位錯生成挙動が立体的適合性によって支配されることを見出している。各錯体のピーク面積から実際に生成する錯体の熱力学的安定度定数値をも決定している。</p> <p>第6章においては、^{31}P NMR の化学シフトの pH 依存性から、各種モノチオリン酸イオンの逐次プロトン付加定数と固有化学シフトを決定している。各プロトン錯体の固有化学シフトは各錯体のプロトン数と直線関係にあること、さらに、アミドリン酸イオンやイミドポリリン酸イオンとは対照的に HSAB 理論で予測されるようにハードな O 原子数の減少、ソフトな S 原子数の増加に比例してプロトン化定数値が減少することを明らかにしている。</p> <p>第7章においては、本研究において得られた新たな化学的知見やその学術的有用性について総括されている。</p> <p>以上のように、本研究ではイミド三リン酸イオン群の多座配位錯体の熱力学的安定度、及び配位構造に関して詳細な検討を行うことによって、架橋窒素原子が配位子の酸解離及び錯生成挙動に与える影響を定量的に明らかにしている。これらの知見は、各種含窒素配位子の錯体安定度や多座配位構造に与える架橋窒素原子の影響を知る上で、重要な指針を与えるものとして、高く評価できる。</p> <p>よって、本論文は、学位論文として審査に値すると認める。なお、学位に付記する専攻分野の名称は、博士(理学)が適当と判断する。</p>	
特記事項; 特になし	
特許登録数; 0	
発表論文数; 22 (査読付)、5 (査読無)	