

論文審査の結果の要旨

氏名 張 茜

一価の金化合物は、 Au^{I} イオンの d^{10} 閉殻電子配置により直線型二配位構造をとり、炭素親和性や π -酸性、酸化還元活性、および親金相互作用などの特徴を有する。この中で、 Au^{I} イオン間で働く親金相互作用は、水素結合と同定の比較的強い相互作用であり、これを利用する複核錯体や高分子錯体は、単核の金錯体には見られない大きな可能性を秘めている。一方で近年、*N*-ヘテロ環式カルベン (NHC) 配位子によって支持された金錯体に関する研究がますます盛んになっている。従来のホスフィン配位子 (PR_3) と比較して、NHC配位子はより強い σ -供与性を有し、窒素原子上の置換基導入などの化学修飾により、NHC配位子の電子特性および立体特性をより容易に調節することができる。

本論文は全4章から成り、NHCを支持配位子とする多核金錯体の開発、および親金相互作用と配位子効果による多核金錯体の構造・物性制御が述べられている。具体的には、構造由来の特性を有する Au^{I} 多核錯体の開発の一環として、炭素を中心元素とする六核金 (CAu^{I}_6) クラスタおよびビスNHC配位子に用いた大環状二核 Au^{I} 錯体が合成され、それらの構造と物性が明らかにされた。前者については、アンチプリズム型の炭素中心の CAu^{I}_6 クラスタ構造が決定され、その光化学および酸化還元特性に対する配位子効果が調べられた。後者については、ビスNHC配位子の構造特性を生かした螺旋型大環状二核 Au^{I} 錯体が合成され、酸化還元挙動および発光特性が明らかにされた。

第1章には、多核金錯体の構築と応用、NHC配位子によって連結された Au^{I} 錯体に関する近年の研究の紹介、および本研究の目的と意義が述べられている。

第2章には、*N,N'*-ジイソプロピルイミダゾリデン配位子 (IiPr) に支持された三核 Au^{I} 錯体であるオキソニウム塩 ($[\text{O}(\text{AuIiPr})_3] \cdot (\text{BF}_4)$) とトリメチルジアゾメタンとの反応による、炭素中心型 CAu^{I}_6 クラスタ ($[\text{C}(\text{AuIiPr})_6] \cdot (\text{BF}_4)_2$) の合成法が述べられている。 ^1H および ^{13}C 核磁気分光法、単結晶 X 線構造解析法、エレクトロスプレーイオン化質量分析法、紫外可視吸光光度法、および分光蛍光光度法に基づいて、 CAu^{I}_6 クラスタの構造および物性が明らかにされ、ホスフィンを支持配位子とした炭素中心を有する CAu^{I}_6 クラスタ ($[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6] \cdot (\text{X})_2$)

の結晶構造および吸収・発光特性の比較が行われた。

第3章では、ピリジン中心の複素環結合スペーサーを有するビスNHC配位子の開発が述べられている。この配位子を構成するそれぞれの複素芳香族環は単結合によって連結されており、これにより配位子全体に柔軟性がもたらされる。この配位子がAu^Iイオンと錯体形成することにより、大環状二核Au^I錯体 ([L₂Au^I]₂)(PF₆)₂) が生成することが明らかにされた。本錯体は、配位子の柔軟性および配位部位の配置により、結晶状態では独特の螺旋構造をとることがわかった。また、Au^I中心を段階的に酸化する二核Au^{III}錯体 ([L₂Au^{III}Cl₄](PF₆)₂) の合成法についても述べられている。

第4章では、本論文の総括と今後の展望を述べている。

以上のように、本研究では、*N*-ヘテロ環状カルベンを支持配位子とする多核金錯体の開発に成功した。本研究成果は、親金相互作用および配位子効果による多核金錯体の構造と物性を制御する新しい手法を提供し、錯体化学や有機金属化学を中心とする理学の発展に大いに貢献するものである。なお、本論文における各章の研究は論文提出者が主体となって実験、解析および考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。