

氏 名	いそ べ とおる 磯 部 徹
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3268 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Synthesis of Polychalcogenoether Ligands Tethered with Bulky Substituents and Their Application to the Synthesis of Transition Metal Complexes (かさ高い置換基を有するポリカルコゲノエーテル配位子の合成と遷移金属錯体の合成への応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 時 任 宣 博 教 授 丸 岡 啓 二 教 授 大 須 賀 篤 弘

論 文 内 容 の 要 旨

硫黄，セレンを有する環状ポリカルコゲノエーテルは，遷移金属に対して弱い力で配位し，中心の金属の状態に応じて配位状態を柔軟に変化する性質が知られている。一方，非環状のポリカルコゲノエーテルを用いた錯体は，環状の化合物よりもさらに配位子の自由度が高いことから，遷移金属に対する配位能に大いに興味を持たれるものの，その自由度の高さ故にその構造解析は非常に困難とされていた。

既に申請者の所属研究室では，新規な非環状のポリカルコゲノエーテルとして，末端にかさ高い置換基である 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl(Tbt)基を有し，さらに *o*-フェニレン鎖架橋によって分子にやや剛直性を持たせた特異なテトラチオエーテル配位子およびヘキサチオエーテル配位子を合成し，それらのパラジウム錯体の結晶構造を明らかにした。しかし，これまでの研究では，得られた錯体の溶液状態での詳細な構造解析は困難であった。

申請者は，セレン原子が硫黄原子よりもより強い力で遷移金属に対して配位する点，そして ^{77}Se NMR を用いることにより溶液状態でのセレン原子と遷移金属との結合状態に関する情報入手が可能となる点に注目した。本研究では，先のテトラチオエーテル配位子の構成硫黄原子の一部または全てをセレン原子に置き換えた新規なテトラカルコゲノエーテルおよびヘキサカルコゲノエーテルを合成し，それらを用いた種々の Pd 錯体の合成を行うことで，ポリカルコゲノエーテル配位子におけるカルコゲン原子の配位能の相違を解明するとともに， ^{77}Se NMR を用いて溶液状態での錯体の構造について検討を行った。

まず，種々検討の結果その合成に成功した各種含セレンテトラカルコゲノエーテル配位子を Na_2PdCl_4 と反応させることにより，対応する Pd(II) 錯体を安定な結晶として合成・単離することに成功した。次いで，X 線結晶構造解析により，本研究で合成した全ての錯体が，先に報告されたテトラチオエーテル配位子 Pd 錯体と同様に擬 6 配位の中性 Pd 錯体構造をとることを明らかにした。これらの錯体の末端部のカルコゲン原子と Pd 原子との距離は，セレン原子または硫黄原子と Pd 原子とのファンデルワールス半径の和よりも短く，固体状態においては末端のカルコゲン原子と Pd 原子間に配位結合の存在が示唆された。さらに，理論計算を用いてこれらのカルコゲン原子-Pd 原子間の配位状態について詳細な比較検討を行った。

一方，溶液中での各種錯体の ^{77}Se NMR の測定を行った結果，配位子の中央部のセレン原子の化学シフト値は，錯形成前後で約 150 ppm 低磁場側にシフトを示したが，末端部のセレン原子の化学シフト値は大きな変化を示さなかった。このことから，本研究の対象とした *o*-フェニレン鎖架橋のテトラカルコゲノエーテル Pd 錯体系に置いては，末端部のセレン原子と Pd 原子との相互作用は溶液中においては非常に小さいことが示唆された。

さらに，ヘキサセレンエーテル配位子と $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ とを反応させることにより，*anti-cis* 配座の錯体が得られた。これ

は、ヘキサチオエーテル配位子を用いた場合 (*anti-trans*) とは異なり、カルコゲン元素の差異による錯体骨格の立体制御の可能性を示唆する大変興味深い結果である。

以上申請者は、本研究でセレン原子を含む種々の新規なポリカルコゲノエーテル配位子を設計・合成し、対応する Pd (II) 錯体の合成を行った。そして、得られた錯体の結晶構造解析によりカルコゲン原子の元素特性を反映した配位能の相違を明らかにした。さらに ^{77}Se NMR の解析の結果から、溶液状態では固体状態とは異なり、擬 6 配位構造ではなく 4 配位構造が支配的であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

硫黄、セレンを有する環状ポリカルコゲノエーテルは、遷移金属に対して弱い力で配位し、中心の金属の状態に応じて配位状態を柔軟に変化する性質が知られている。一方、非環状のポリカルコゲノエーテルを用いた錯体は、環状の化合物よりもさらに配位子の自由度が高いことから、その配位能に大いに興味を持たれるものの未開拓の研究分野であった。

最近、末端にかさ高い置換基である 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Tbt) 基を有し、さらに *o*-フェニレン鎖架橋によって分子にやや剛直性を持たせた特異なテトラチオエーテル配位子およびヘキサチオエーテル配位子が合成・単離され、対応する Pd 錯体の合成への応用とその結晶構造が報告された。しかし、得られた錯体の溶液状態での詳細な構造解析は困難であった。

申請者は、セレン原子が硫黄原子よりも遷移金属に対して高い配位能を有する点および ^{77}Se NMR の活用により溶液状態でのセレン原子と遷移金属との結合状態に関する情報入手が可能となる点に注目し、先のテトラチオエーテル配位子の構成硫黄原子の一部または全てをセレン原子に置き換えた新規なテトラカルコゲノエーテルおよびヘキサカルコゲノエーテルを合成し、対応する Pd (II) 錯体合成に応用することで、ポリカルコゲノエーテル配位子におけるカルコゲン原子の配位能の相違や溶液状態での錯体構造について検討を行った。

まず、合成した各種含セレンテトラカルコゲノエーテル配位子を Na_2PdCl_4 と反応させることにより、対応する Pd (II) 錯体を安定な結晶として合成・単離することに成功した。次いで、X 線結晶構造解析により、本研究で合成した全ての Pd 錯体が、先に報告されたテトラチオエーテル配位子 Pd 錯体と同様に擬 6 配位の中性 Pd 錯体構造をとることを明らかにした。これらの錯体の末端部のカルコゲン原子と Pd 原子との距離は、セレン原子または硫黄原子と Pd 原子とのファンデルワールス半径の和よりも短く、固体状態においては末端のカルコゲン原子と Pd 原子間に配位結合の存在を示唆する結果を得た。さらに理論計算を用い、これらのカルコゲン原子-Pd 原子間の配位状態について詳細な比較検討を行った。

一方、各種錯体の ^{77}Se NMR 測定を行った結果、配位子の中央部のセレン原子の化学シフト値は、錯形成前後で約 150 ppm 低磁場側にシフトを示したが、末端部のセレン原子の化学シフト値はほとんど変化を示さなかった。このことから、本研究の対象とした *o*-フェニレン鎖架橋のテトラカルコゲノエーテル Pd 錯体系では、溶液中における末端部のセレン原子と Pd 原子との相互作用は非常に小さいと結論した。さらに、新たに合成したヘキサセレンエーテル配位子と $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ との反応では、ヘキサチオエーテル配位子を用いた場合の生成物の配座 (*anti-trans*) とは異なる *anti-cis* 配座を有する錯体を得た。これは、カルコゲン元素の差異による錯体骨格の立体制御の可能性を示唆するものであり、錯体有機金属化学の面で大変興味深い結果である。

以上申請者は、本研究でセレン原子を含む種々の新規なポリカルコゲノエーテル配位子を設計・合成し、対応する Pd (II) 錯体の合成を行った。そして、得られた錯体の結晶構造解析によりカルコゲン原子の元素特性を反映した配位能の相違を明らかにした。さらに ^{77}Se NMR の解析の結果から、溶液状態では固体状態とは異なり、擬 6 配位構造ではなく 4 配位構造が支配的であることを明らかにした。本研究の成果は、錯体有機金属化学、ヘテロ原子化学、配位化学いずれの面からも重要な知見として高く評価できる。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。