

氏 名	し 清 水 大 助
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3023 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 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 Novel Polythioether Ligands Bearing Bulky Substituents and Their Applications to the Synthesis of the Transition Metal Complexes (かさ高い置換基を有する新規ポリチオエーテル配位子の合成およびその遷 移金属錯体合成への応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 時 任 宣 博 教 授 林 民 生 教 授 丸 岡 啓 二

論 文 内 容 の 要 旨

チオエーテル配位子は、窒素やリン配位子に比べて配位能が若干劣るために、ホスト分子として一般に知られているチアクラウンエーテル類を除いては、あまり研究が行われていない。その中でも特に、非環状構造を有する多座チオエーテル配位子についての研究は少なく、これは非環状構造に起因した自由度の高い配位子が錯体の配座固定に不向きであり、その結果、錯体が不安定化してしまうことが一因として考えられる。一方近年、時任らは、非常にかさ高い立体保護基である 2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル (Tbt) 基を導入したホスフィン配位子を用いることにより、初めての白金—ジカルコゲニド錯体の合成・単離に成功している。ここでリン原子上に導入された Tbt 基は、白金中心の速度論的安定化という効果の他にも、かさ高い置換基の立体効果による反応過程における中間体や最終生成物の配座の効果的な制御など種々の興味深い役割を担っていると考えられる。

申請者は、遷移金属錯体に対する Tbt 基の配座制御能に興味を持ち、両末端に Tbt 基を導入した新規な非環状ポリチオエーテル配位子である $\text{TbtS}(o\text{-Phen})\text{S}(o\text{-Phen})\text{S}(o\text{-Phen})\text{STbt}$ (1) および $\text{TbtS}(o\text{-Phen})\text{S}(o\text{-Phen})\text{SS}(o\text{-Phen})\text{S}(o\text{-Phen})\text{STbt}$ (2) を設計・合成し、後期遷移金属である 9 族および 10 族金属との錯体形成反応について検討を行なった。

1. テトラチオエーテル 1 を用いた錯体形成反応

配位子 1 とテトラクロロパラジウム酸ナトリウムの反応では、ジクロロパラジウム錯体 3 が定量的に生成した。X 線結晶構造解析により、1 の内側の 2 つの硫黄がパラジウムに配位していることがわかった。さらに、両末端の硫黄原子とパラジウムとの距離 ($3.18 \text{ \AA}$) が、硫黄とパラジウムのファンデルワールス半径の和 ($3.43 \text{ \AA}$) よりも短くなっており、3 が 2 価のパラジウム錯体には珍しい擬 6 配位構造を有していることを明らかにした。

2. ヘキサチオエーテル 2 を用いた錯体形成反応

次に、ヘキサチオエーテル 2 に当量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム錯体を作用させたところ、2 のジスルフィド結合にパラジウムが挿入した単核錯体 4 がほぼ定量的に得られた。X 線結晶構造解析の結果、Tbt 基の付け根の硫黄原子とパラジウムとの距離 ($3.39 \text{ \AA}$) が、硫黄とパラジウムのファンデルワールス半径の和 ($3.43 \text{ \AA}$) よりも若干短くなっており、3 と同様に 4 においても擬 6 配位構造を示唆する結果が得られた。

また、配位子 2 に対して 3 当量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム錯体を作用させた場合には、2 のジスルフィド結合および 2 つの炭素—硫黄結合にパラジウムが挿入した三核錯体 5 が得られた。X 線結晶構造解析の結果、錯体 5 は 3 つのパラジウム原子が V 字型に配列したベント構造を持つことを見出した。これは、従来知られている硫黄架橋パラジウム三核錯体の系ではほとんどの場合 3 つのパラジウム原子が直線に配列していることとは対照的な、非常に興味深い結果である。

3. 単核パラジウム錯体4の多核錯体合成への応用

パラジウム錯体4には2配位の硫黄が4つと3配位の硫黄が2つ存在している。このことは錯体4が金属に対してさらに配位子として働くことができる可能性を示している。そこで4に2当量のテトラクロロパラジウム酸ナトリウムを作用させたところ、硫黄と塩素原子で架橋された興味深いパラジウム6核錯体6が得られ、4が多核パラジウム錯体合成への有用な前駆体となり得ることを見出した。

以上申請者は、かさ高い置換基を導入した非環状構造を有する新規なテトラおよびヘキサチオエーテル配位子を合成し、その錯体形成反応について検討した。その結果、様々な新規遷移金属錯体の合成に成功し、それらの特異な構造をX線結晶構造解析によって明らかにした。さらに、得られた錯体を用いた多核錯体の合理的合成への応用についても検討を行ない、新規パラジウム六核錯体の合成にも成功した。

論文審査の結果の要旨

チオエーテル配位子は、窒素やリン配位子に比べて配位能が若干劣るために、ホスト分子として一般に知られているチアクラウンエーテル類を除いては、あまり研究が行われていない。その中でも特に、非環状構造を有する多座チオエーテル配位子についての研究は少なく、これは非環状構造に起因した自由度の高い配位子が錯体の配座固定に不向きであり、その結果、錯体が不安定化してしまうことが一因として考えられる。一方近年、非常にかさ高い立体保護基である2,4,6-トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]フェニル(Tbt)基を導入したホスフィン配位子を用いることにより、初めての白金—ジカルコゲニド錯体が安定な化合物として合成・単離されている。ここでリン原子上に導入されたTbt基は、白金中心の速度論的安定化という効果の他にも、かさ高い置換基の立体効果による反応過程における中間体や最終生成物の配座の効果的な制御など種々の興味深い役割を担っていると考えられる。申請者はこれらの研究結果を踏まえて、遷移金属錯体に対するTbt基の配座制御能に興味を持ち、両末端にTbt基を導入した新規な非環状ポリチオエーテル配位子であるTbtS(*o*-Phen)S(*o*-Phen)S(*o*-Phen)STbt (1) および TbtS(*o*-Phen)S(*o*-Phen)SS(*o*-Phen)S(*o*-Phen)STbt (2) を設計・合成し、後期遷移金属である9族および10族金属との錯体形成反応について検討を行なった。

まず、配位子1とテトラクロロパラジウム酸ナトリウムの反応では、対応する硫黄架橋ジクロロパラジウム錯体3を定量的に得た。そして、錯体3のX線結晶構造解析の結果、配位子1の内側の2つの硫黄がパラジウム中心に配位していることを確認するとともに、両末端の硫黄原子とパラジウムとの距離(3.18 Å)が、硫黄とパラジウムのファンデルワールス半径の和(3.43 Å)よりも短くなっており、3が2価のPd錯体には珍しい擬6配位構造を有していることを明らかとした。

次に、ヘキサチオエーテル2に対し、当量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム錯体を作用させることで、配位子2のジスルフィド結合にパラジウムが挿入した単核Pd錯体4をほぼ定量的に得た。X線結晶構造解析の結果、Tbt基の付け根の硫黄原子とパラジウムとの距離(3.39 Å)が、硫黄とパラジウムのファンデルワールス半径の和(3.43 Å)よりも若干短くなっており、4においても3と同様に擬6配位構造を示唆する結果を得た。また、配位子2に対して3当量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム錯体を作用させた場合には、2のジスルフィド結合および2つの炭素—硫黄結合にパラジウムが挿入した新規なPd三核錯体5が得られた。X線結晶構造解析の結果、錯体5は3つのパラジウム原子がV字型に配列したベント構造を持つことを見出した。これは、従来知られている硫黄架橋Pd三核錯体の系ではほとんどの場合3つのパラジウム原子が直線に配列していることとは対照的な、非常に興味深い結果である。

さらに、Pd錯体4には2配位の硫黄が4つと3配位の硫黄が2つ存在していることに着目し、錯体4が遷移金属に対してさらに配位子として働く可能性を検証した。すなわち、錯体4に2当量のテトラクロロパラジウム酸ナトリウムを作用させることで、硫黄と塩素原子で架橋された興味深いPd六核錯体6が得られることを見出し、4が多核パラジウム錯体合成への有用な前駆体となり得ることを実証した。

以上申請者は、かさ高い置換基を導入した非環状構造を有する新規なテトラおよびヘキサチオエーテル配位子を合成し、その錯体形成反応について検討した。その結果、様々な新規遷移金属錯体の合成に成功し、それらの特異な構造をX線結晶構造解析によって明らかにした。さらに、得られた錯体を用いた多核錯体の合理的合成への応用についても検討を行ない、新規パラジウム六核錯体の合成にも成功した。これらの結果は、有機典型元素化学および遷移金属化学、また配位化学のい

ずれの分野においても非常に興味深いものであり、斬新かつ意義深い研究成果と考えられる。

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。