

学 位 論 文 題 名

Study of Rhenium(III), -(IV), -(V) and -(VII) Complexes of
Tris(2-pyridylmethyl)amine and Its Derivatives

(トリス (2-ピリジルメチル) アミン及びその誘導体を用いたレニウム(III), -(IV),
-(V) 及び (VII) 錯体に関する研究)

学位論文内容の要旨

第三遷移系列、第7族元素のRe (レニウム) は、遷移金属の中でも最も幅広い酸化状態(+1 ~ +7)を安定にとることができる基礎的にも応用的にも注目すべき元素である。4価より低い酸化数では、金属間結合を持つ複核錯体を形成しやすく、5価以上の酸化数ではオキソ基を一つ以上持つ単核錯体を形成する傾向を持つが、それぞれ異なる配位子が用いられており、同様な構造の配位子を用いて低酸化数から高酸化数にわたって系統的に研究した例は非常に少ない。

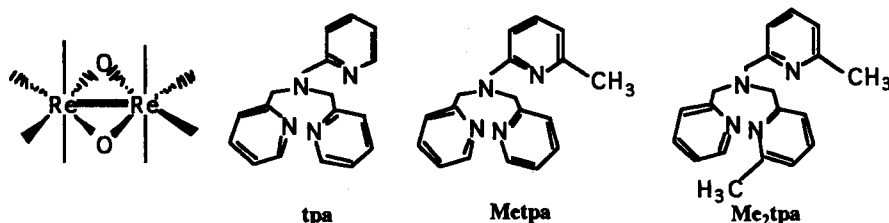
下図に示した配位子 tpa (tris(2-pyridylmethyl)amine) はその誘導体とともに第一遷移金属錯体の研究において、最近特に注目されている多座キレート配位子のひとつである。単核、複核と多様なものが得られており、かつ得られる錯体は安定なものが多く、幅広い溶媒に溶けるなど優れた特徴を持つ。

本研究では、Re と配位子 tpa 及びその誘導体を組み合わせることにより、様々な酸化数にある Re 錯体を合成して、立体構造や諸性質を調べた。目的としたのは、錯体の構造や酸化還元挙動などを系統的に調べ、酸化数と安定な構造との関係を明らかにし、それらを同じ配位子を持つ他の金属錯体の構造や諸性質と比較、考察することである。

第I章では本研究の背景と目的について述べた。

第II章では用いた配位子の合成について述べた。

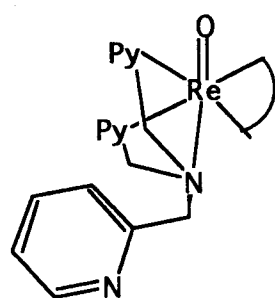
第III章では、tpa, Metpa, Me₂tpa(下図)を配位子とする Re(III), -(IV) のジ (オキソ) 架橋複核錯体を合成し、その構造と諸性質の研究を行った結果を述べた。



構造: 配位子 Metpa について Re₂(III,IV) と Re₂(IV,IV) 錯体、Me₂tpa について Re₂(IV,IV) 錯体の構造決定を行った。ジ (オキソ) 架橋 Re₂(III,IV) 錯体の合成と構造決定は本研究がはじめてであり、二つの異なる酸化状態にある金属間結合を持つジ (オキソ) 架橋錯体の構造決定例は、全遷移元素にわたってみても前例がない。金属間距離は Re₂(III,IV): 2.426(1) Å ; Re₂(IV,IV): 2.368(1) Å (Metpa), 2.383(1) Å (Me₂tpa) であり、金属間距離

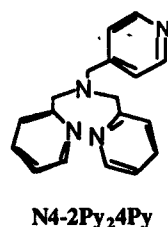
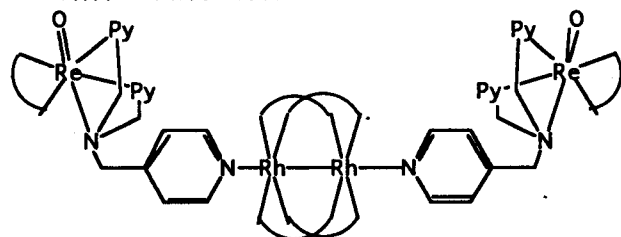
は配位子よりも金属イオンの酸化数(d 電子数) によって変化している。辺共有複核構造を持つ第二、第三遷移金属錯体の金属間結合については、 δ, δ^* 軌道のエネルギー順序が $\delta < \delta^*$ か $\delta > \delta^*$ かが問題とされてきたが、本研究の結果は $\delta < \delta^*$ を支持し、 $\text{Re}_2(\text{IV}, \text{IV})$ は3重結合($\sigma^2\pi^2\delta^2$)、 $\text{Re}_2(\text{III}, \text{IV})$ は2.5重結合($\sigma^2\pi^2\delta^2\delta^*$)を持つことが明らかとなった。酸化還元挙動：図の配位子を持つMn 複核錯体(Mn-Mn の結合はない) は三つの配位子間で酸化還元電位が大きくシフトし、配位子の立体効果の影響が大きい。Re 錯体に関しては電位のシフトはほとんど観測されないが、これは金属間結合が強固で配位子の立体的効果がほとんど効いていないことを示している。

第IV章では、一連のモノオキソRe(V)錯体7種とトリオキソRe(VII)錯体1種の合成、構造及び諸性質を報告した。最も特徴的な点は四座配位子がピリジル基1つを非配位とした三座配位構造をとりやすいことである。本研究で合成したRe(V)錯体は図のようにキレート配位子を含む形のものが大部分である。キレート配位子としては、エチレングリコレート、カテコレート、3,5-di-tert-ブチルカテコレート、アミドフェノレートをを用いた。アミドフェノレートをを持つ六配位金属錯体の構造決定例は本研究が初めてである。



構造: tpa の三つあるピリジル基のうちの一つはRe に配位せず、左図に示した構造をとっている。トリオキソRe(VII)錯体も類似の構造をもつ。六配位錯体において tpa が三座配位子として働くという結果は非常に珍しい。一方、 $[\text{Re}(\text{O})(\text{OCH}_3)(\text{tpa})](\text{PF}_6)_2$ は、tpa のピリジル基がすべてRe に配位しているが、この場合でも溶液中では一つのピリジル基が解離することが ^1H NMR により示唆された。tpa の三座配位構造はオキソ基の強いトランス影響により四座配位構造に歪がかかるためと思われる。酸化還元挙動: キレート配位子に酸化還元活性な配位子を用いることにより多彩な酸化還元挙動が観測された。特に注目すべき点は、アセトニトリル溶液中でイミダゾールを添加した際、アミドフェノレート錯体の酸化還元電位が正側へシフトし、アミド基へのプロトン付加と連動した酸化還元が観測された点である。有機溶媒中でアミド基へのプロトン付加が金属の酸化還元と連動して観測されたのは本研究が初めてである。一方、強酸存在下でオキソ基へのプロトン付加の影響を調べたが、分解反応を伴うようで詳細はわからなかった。

tpa が三座配位子として働くという傾向を多核錯体の構築に積極的に利用することを考え、下図に示した配位子 $\text{N}4\text{-}2\text{Py}_2\text{4Py}$ を合成し 上図と同じ型の錯体を合成した。その非配位 4-pyridyl 基の他の金属錯体への配位能を示す例として $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ の軸位へ結合した錯体の合成に成功した。



$\text{N}4\text{-}2\text{Py}_2\text{4Py}$

第V章では、Re(III)単核錯体について述べた。Re(III)は本来 Re-Re 結合を持つ傾向が強いとされてきたが、本研究では安定な Re(III)ジクロロ錯体を得ることに成功した。tpa 及び Metpa を持つ同じ型の Ru, Os 錯体と比較した結果、酸化還元電位の測定より酸化され易さは $\text{Re} > \text{Os} > \text{Ru}$ の順であることが明瞭に示され、また電子スペクトルでは Re 錯体のみが可視部に強い電荷移動吸収帯を示した。

第VI章では以上の内容のまとめを述べた。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	佐々木 陽 一
副 査	教 授	中 村 義 男
副 査	教 授	稲 辺 保
副 査	教 授	日 夏 幸 雄
副 査	助教授	今 村 平

学 位 論 文 題 名

Study of Rhenium(III), -(IV), -(V) and -(VII) Complexes of Tris(2-pyridylmethyl)amine and Its Derivatives

(トリス (2-ピリジルメチル) アミン及びその誘導体を用いたレニウム(III), -(IV), -(V) 及び (VII) 錯体に関する研究)

レニウムは第7族に属する第三遷移系列の元素で、遷移元素の中でも最も広い酸化状態を比較的安定に取る。したがって酸化状態と錯体構造や諸性質との関連をみるには最も適した元素といえる。しかしながら、4価以下の酸化状態ではレニウム間に強い多重結合を持つ多核錯体の研究が、また5価以上の酸化状態では酸化物イオン（オキシイオン）が配位した単核錯体の研究が主流で、レニウム錯体の化学は二つに分離している感があった。すなわち、幅広い酸化状態をとるというレニウムの特徴はこれまでの研究にはあまり生かされてこなかった。低い酸化状態から高い酸化状態まで系統的に研究するのに適した配位子系が見出だされてこなかったことが、レニウム錯体の研究をこのような現状に留めてきた一因である。

本論文は、最近いろいろの型の錯体を安定化することで注目されているトリス（2-ピリジルメチル）アミンおよびその誘導体を取り上げ、これらを配位子とするレニウム錯体を幅広い酸化状態に渡って合成し、それらの構造や電子状態、酸化還元挙動などを、系統的に明らかにすることを目的としたものである。

レニウム(III)および(IV)では、金属間に直接結合を持ち、オキシ架橋で二重に架橋された複核錯体が得られている。この錯体に関する研究成果の中で特に強調される点は、レニウムの酸化状態が、(III,IV) と (IV,IV) の二つの酸化状態で基本骨格が全く同じ錯体の単結晶X線構造解析に成功したことである。従来、この型の錯体の金属間結合については、デルタ結合の結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー準位のどちらが上位である不明のため、その結合

次数が決められていなかった。本研究により(IV,IV)錯体の結合距離の方が短いことがわかり、結合性デルタ軌道の方が低エネルギーであることが明かとなり、(IV,IV)錯体のRe-Re結合次数が3であることが明瞭となった。この重要な知見の他、酸化還元反応性、電子状態などについての詳細な知見が得られている。

レニウム(V)錯体の研究では、一連の単核錯体の合成とその諸性質が述べられている。これらの錯体について特筆すべきことは、本来4座配位子のトリス(2-ピリジルメチル)アミンが三座配位構造をとり一つのピリジルメチル基が非配位となっている点である。このような配位構造自体珍しいものであるが、本論文では四種の錯体の構造解析の結果をもとに、このような配位構造を取る理由がオキソ配位子の強いトランス影響によるものであることを明解に述べており、この種の構造を持つ錯体の合成指針としても価値がある。同様に、非配位基をもつレニウム(VII)単核錯体も合成されている。さらに、本論文では非配位基を利用した新たな多核錯体の合成へと研究を展開しており、レニウム(V)錯体の非配位基が酢酸ロジウム複核錯体に2個配位した珍しい構造の混合金属4核錯体が合成されている。これは、新たな多核錯体合成の方法として注目すべきアプローチである。

レニウム(III)では、一連の4座配位子を含むジクロロ型の六配位八面体型単核錯体が合成されている。従来、金属間結合をもつ複核錯体を形成する傾向が強いとされてきたIII価のレニウムで、錯体の合成条件次第では単核錯体が生成し、しかもそれが安定に存在しうることを明解に示したことの意義は大きい。この成果によって、周期表で隣接するルテニウム(III)やオスmium(III)の同型単核錯体と、錯体の構造、反応性、電子状態についての直接の比較が可能となった。このような比較考察は、これら3種の元素の錯体では初めてのものであり、重遷移元素の錯体の諸性質を系統的に理解する上で極めて貴重な知見である。

以上のように、本研究ではレニウム(III)、(IV)、(V)および(VII)の4つの酸化状態に渡って、18種の新しい錯体が合成され、それらの構造や諸性質が詳細に調べられている。同一元素で酸化状態の違いが5つにも及ぶ錯体を同一配位子で合成した例は遷移金属元素全体を見渡しても極めて稀である。かつ、錯体の種類も単核錯体から金属間結合を持つ複核錯体に及んでおり、得られた知見はレニウム錯体のみならず、遷移金属錯体の分野全体の発展にも大きく貢献するものである。

よって著者は、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。