

## 学位論文題名

## ピリジル基を配位部位とする六座配位子の各種金属錯体

## 学位論文内容の要旨

序：金属錯体の立体化学を考える上で重要な点は、配位子と金属イオンの組み合わせでどのような構造が生じるかを系統的に解明することである。本研究では、六座配位子、*N,N,N',N'*-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン(tpen)およびその光学活性ジアミン(*R*-プロパンジアミン)誘導体(tppn)を用いて、第二、第三遷移、およびランタノイド元素との錯体を合成し、それらの構造および性質を調べた。モリブデン錯体の研究には、1,3-ジアミノプロパン誘導体(tptn)も用いた。合成した新規錯体は29種で、そのうち、15種の錯体の構造をX線構造解析により明かにした。

研究成果：(1) Mo錯体。新たに合成した錯体は、スルフィド架橋をもつ複核錯体  $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{R,S-tppn})]^{2+}$  (図1)、Mo(VI)複核錯体  $\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{tptn})$ 、Mo(0)複核錯体  $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{tptn})$  の3種である。X線構造解析の結果、 $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{R,S-tppn})]^{2+}$  のMo-Mo距離(2.771(1) Å)は、 $(\mu\text{-O})_2$ 錯体(2.546(1) Å)に比べかなり長く、対応する $(\mu\text{-S})_2$ EDTA錯体(2.799(1) Å)に近いことがわかった。この錯体は結晶学的な鏡映面を持ち、4つの配位ピリジル窒素の配置には不斉なねじれはない。しかし、CDスペクトルでは*R*-tppn錯体のCDスペクトルの符号が $(\mu\text{-O})_2$ 錯体とほぼ完全に逆転していた。このことは、 $(\mu\text{-S})_2$ 錯体にもわずかのねじれがあり、両者での不斉な骨格の捻れ構造が逆であることを示している。 $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{R-tppn})]^{2+}$  のアセトニトリル溶液中でのサイクリックボルタモグラム(CV)は、Mo(V,V)/(V,IV) および(IV,V)/(IV,IV)の過程に対応する準可逆波を、-0.45および-1.13 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>に示し、 $(\mu\text{-O})_2$ 錯体(-1.23および-1.70 V)に比べ、かなり還元されやすくなっている。

(2) Re錯体。tpenを含むRe錯体については、最近、珍しい七配位構造のオキソRe(IV)の単核錯体  $[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{tpen})]^{2+}$  が合成され、そのX線構造解析がなされていた。本研究では、四価以外のReに範囲を広げ、tpenや*R*-tppnとの錯体の合成と諸性質を調べた。七配位オキソRe(IV)錯体についても*R*-tppn錯体を新たに合成するなど、諸性質をさらに詳しく調べた。その結果、Re(V)の単核七配位錯体、およびRe(I)複核錯体、 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{tpen})]^{2+}$  が得られた。X線解析により、 $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{O})(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_3$  は  $[\text{Re}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{tpen})](\text{ClO}_4)_2$  と類似の7配位構造を取っていることがわかった(図2)。両錯体の主な違いはRe<sup>IV</sup>錯体では四つのピリジル窒素原子がほとんど平面であるのに対し、Re<sup>V</sup>錯体では大きくねじれている点である。Re<sup>IV</sup>錯体は常磁性で  $\mu_{\text{eff}}$  値は300Kで 1.99 B.M(*S* = 1/2)であるのに対し、Re<sup>V</sup>錯体は反磁性であった(*S* = 0)。Re(IV)錯体の不対電子の入る軌道との反発により、4つのピリジル窒素がより平面に近い配置をとるものと考えられた。Re<sup>IV</sup>錯体のアセトニトリル中でのCVは、Re(V)/(IV)の過程に対応する準可逆波を0.31V vs Ag/AgClに示した。一方、pH=4.33の酢酸緩衝水溶液では

Re(V)/(IV)とRe(IV)/(III)の過程に対応する準可逆波がそれぞれ-0.28及び0.15V vs Ag/AgClに見られた。さらにRe(IV)/(III)の準可逆波にはpH依存性が観測され、Re(III)錯体はオキソヘプロトン付加した $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{tpen})]^{2+}$ となっていると結論された。

(3) ランタノイド(III)錯体. ランタノイド(III)イオンの錯体の大きな特徴は、配位数が8~12の錯体を形成しやすいことである。しかし、tpenやR-tppnのようなピリジル窒素を配位原子とする多座配位子のランタノイド(III)錯体についての研究はほとんどみられなかった。しかし、既知錯体 $[\text{EuCl}_2(\text{R-tppn})]^+$ では四つのピリジル基の配位窒素がテトラヘドラル方向に不斉にねじれていて、この不斉の場を用いて光学活性シフト試薬としての用途が開発されているなど興味深い事実もわかっていた。そこで、一連のランタノイド(III)イオンについて、tpen, R-tppn錯体を合成、その構造の比較を行うとともに、シフト試薬としての機能も調べることにした。その結果、22種の新錯体を合成し、そのうち、11種のX線構造解析によりその構造を明かとした。11種の錯体のうち、Ce(III), Pr(III)錯体は塩化物イオンで三重に架橋された9配位複核錯体 $[\text{Ln}_2\text{Cl}_3(\text{tpen})_2]^{3+}$ で(図3)、ほかのすべての錯体は8配位単核構造 $[\text{LnCl}_2(\text{tpen or R-tppn})]^+$ であった(図4)。8配位単核構造を持つ錯体において、金属イオンと配位原子間距離を比較すると、その結合距離は原子番号の増加につれて減少する傾向がある。これは金属イオン半径の順序と対応している。

一連のランタノイドR-tppn錯体に対し、シフト試薬機能を調べた。R, S-アラニンの $\text{D}_2\text{O}$ 溶液に少量のR-tppn錯体を加えて、R体とS体のシグナルのシフトとその分裂を調べたところ、GdからYbまでの錯体ではシグナルがブロードとなり、シフト試薬としての機能は認められなかった。しかし、LaからEuまでの錯体ではシフト試薬機能を示し、中でもCe, Pr錯体は従来用いられてきたEu錯体より優れたシフト試薬機能をもつことがわかった。さらに反磁性のLa錯体にもシフト試薬機能があることがわかった。

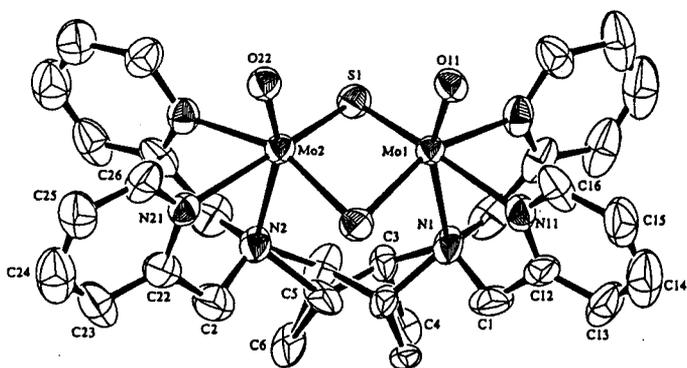


図 1.  $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{R,S-tppn})]^{2+}$ の構造

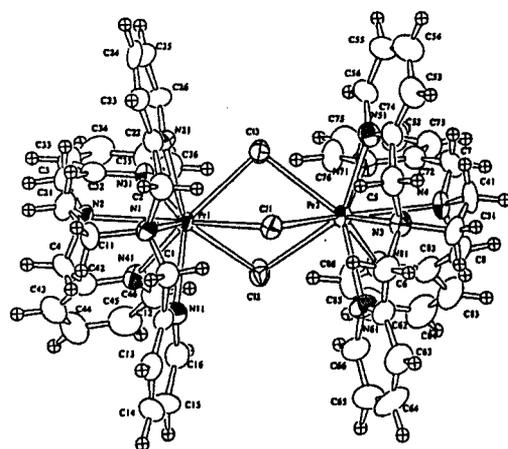


図 3.  $[\text{Pr}^{\text{III}}_2\text{Cl}_3(\text{tpen})_2]^{3+}$ の構造  
(Ceも同じ)

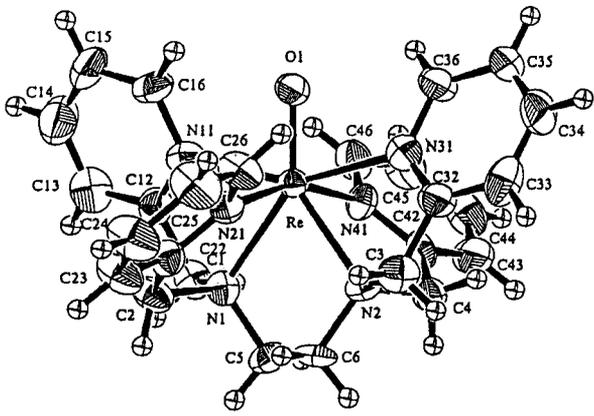


図 2.  $[\text{Re}^{\text{V}}\text{O}(\text{tpen})]^{3+}$  の構造

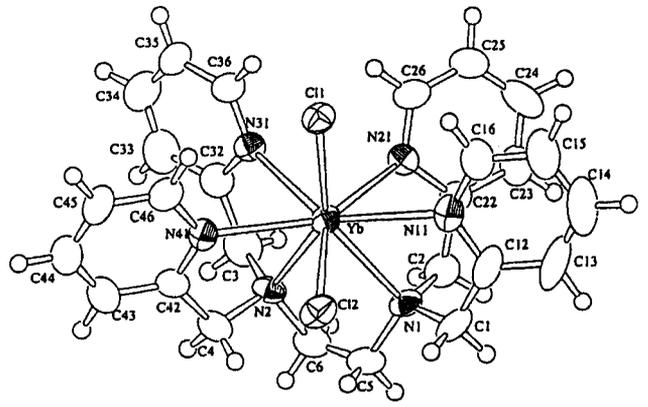


図 4.  $[\text{Yb}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{tpen})]^+$  の構造

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐々木 陽 一  
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

### ピリジル基を配位部位とする六座配位子の各種金属錯体

金属錯体の立体構造がどのような因子によって決定されるかを明かにすることは、金属錯体の化学の最も基本的なテーマである。比較的自由度をもつ多座配位子であれば、錯体の立体構造は、金属イオンの要請と、配位子の要請との両方が反映された形となるので、様々の立体構造が発現することになる。このような配位子としては、分析試薬として有名なEDTAが挙げられる。EDTAは多くの金属イオンとの組み合わせで多様な立体構造の錯体を与える。このEDTAは、カルボキシル基を配位部位とするので、比較的ハードな配位子とみなされている。一方、ピリジル基は、比較的ソフトな配位基とみなされ、周期表で前の方のしかも低酸化数の金属イオンとの錯体が主に研究対象とされてきた。ピリジル基を持つ多座配位子の重要性は最近、基礎錯体化学的観点からは勿論、金属酵素モデル錯体や触媒反応との関連においても、認識されてきている。したがって、そのような配位子の金属錯体の立体化学を系統的に明かにする研究の必要性が増してきていた。

ピリジル基を多座配位子に導入し、キレート効果により錯形成を有利とすることにより、幅広い金属イオンとの錯体が安定に得られることが期待できる。本論文ではこの考えの基に、EDTA型の、テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン (tpen) および類似の六座配位子を取り上げ、比較的ハードな金属イオンも含めたいくつかの金属イオンとの錯体生成を調べている。新たに合成された錯体は、モリブデン、レニウム、ランタノイドイオンを対象として28種に及び、その立体構造が、15種の錯体について単結晶X線構造解析で明かにされている。さらに、新錯体の興味深い諸性質がいくつか明かにされている。

モリブデン錯体では、VI価、V価および0価の複核錯体が合成されている。特にV価の錯体では、二つのモリブデン間の距離が、オキソ架橋錯体とスルフィド架橋錯体とで異なることから、4つの配位ピリジル基の配位平面がねじれる方向が逆転するという立体化学的に微妙で新たな側面が示されている。このような違いはEDTA錯体では認められなかったものであり、ピリジル系配位子の特徴が浮き彫りにされている。また、0価の複核錯体は、カルボ

ニル(CO)配位子との混合配位子錯体として、やはり本研究で得られた同型のレニウム錯体とともに、EDTA配位子では見られない特徴的な錯体である。

レニウム錯体では、IV価とV価の7配位オキソ単核錯体が対として得られており、これもEDTA配位子では得られていない特徴的な構造の錯体である。対の錯体が得られたことで、構造上の比較から、酸化数の違いによる1ヶの電子数の違いが構造に及ぼす要因が明かにされている点は特筆すべき研究成果である。d電子との反発により、同じ7配位でも4ヶのピリジル基の立体的配置がIV価錯体の方がより平面に近い状態となっていることが指摘されている。さらに、酸化還元電位のpH依存性に関する研究から、III価の状態では、7配位構造を保ったままオキソにプロトン付価した錯体となることが明かにされているなど、これまでのレニウム錯体の研究では知られていなかった重要な知見が報告されている。

ランタノイド系列のIII価イオンの錯体の研究は、本論文の中で特に注目されるものであり、一連のランタノイド(III)イオンについて、22種の新錯体の合成と11種の錯体の構造解析がなされ、ランタノイドシリーズの錯体の立体的な特徴が系統的に明かにされている。シリーズ始めの方のCe(III)、Pr(III)の錯体が9配位複核構造、その他が単核8配位構造で、かつ結合距離はイオン半径の傾向をそのまま反映している。ピリジル基を配位基とする多座配位子が配位した一連のランタノイド(III)錯体の構造決定は本研究が初めてであり、本研究はこの意味でも貴重な情報を提供している。さらに、tpenのジアミン部分を光学活性とした配位子を用いて、光学活性NMRシフト試薬としての機能が全シリーズに渡って調べられており、従来のEu(III)錯体に比べても、Ce、Pr、La錯体などがむしろ優れた機能を持つことが明かにされており、一連の錯体の応用面にも踏み込んだ重要な成果である。

以上のように、本研究ではピリジル基を配位基とする六座配位子を用いて、第二、第三遷移元素、ランタノイド元素の錯体28種を合成し、それらの立体構造を明かにして、この配位子の錯体の立体化学を比較考察している。これらの成果は、幅広い金属イオンを対象としたもので、錯体化学の広い分野に関連した重要な情報となっており、錯体化学及び関連分野の発展に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。