

審査の結果の要旨

氏名 長尾 正顕

カルコゲン配位子によって架橋され、複数の金属が近接して存在する遷移金属-カルコゲンクラスターは、その多核の金属中心を反応場として用いることにより、基質の変換反応において高い触媒活性を発現することが期待できる化合物である。しかしながら、クラスター合成の一般性のある手法は未だ確立されているとは言えず、その合理的な合成法の開発が望まれている。また、含セレンクラスターと含硫黄クラスターの反応性の違いにも興味をもたれるが、含セレンクラスターの合成法についての研究は、含硫黄クラスターの合成法に比べ非常に限られている。本論文は架橋セレン配位子を骨格に含むクラスターの合理的な合成法の開発、および得られたクラスターの基質との反応性について述べたものであり、全5章で構成されている。

第1章では、序論としてクラスターに期待できる反応性とこれまで行われてきたクラスター合成の手法、および一般的な含硫黄化合物と含セレン化合物の違いについて概観し、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、ヒドロセレニドで架橋されたイリジウムあるいはロジウム二核錯体を出発原料としたセレン架橋混合金属クラスターの合成法について述べている。これらヒドロセレニド架橋二核錯体は、塩化鉄、ロジウム錯体、パラジウム錯体、白金錯体とそれぞれ反応し、新規な構造を有する一連の混合金属三核クラスターを与えることを見いだしている。また、ヒドロセレニド架橋二核イリジウム錯体に対する塩化コバルトおよびセレニド架橋三核イリジウム-鉄クラスターの反応で、それぞれボウタイ型五核クラスターを得ることに成功し、ヒドロセレニド架橋二核錯体が混合金属クラスター合成において有用な前駆体となることを見いだしている。得られた三核、五核クラスターについて類似のスルフィド架橋クラスターとの構造の違いを明らかにし、さらにイリジウム-コバルト五核クラスターについてスルフィド架橋クラスターとセレニド架橋クラスターの酸化還元電位の比較を行い、含セレンクラスターの酸化還元挙動を明らかにしている。

第3章では、硫黄とセレンを配位子に持つ混合カルコゲニドクラスターの合成法について述べている。ヒドロスルフィド-ヒドロセレニド架橋二核イリジウム錯体を

新規に合成し、この錯体に対する金属の取り込みを検討し、第2章と同様な反応を行うことで硫黄とセレンを含んだ三核、五核の混合カルコゲニドクラスターの合成に成功し、得られたクラスターについて詳細に構造を決定している。混合カルコゲニドクラスターを段階的に合成した報告例はこれまでわずかしか無く、本論文で見いだされた合成法は非常に有用である。また、イリジウム-パラジウムクラスターに対してホスフィンによる塩素配位子の置換反応を行い、硫黄とセレンの中心金属に与えるトランス効果の違いを明らかにしている。

第4章では、新規に合成したテトラセレニド架橋二核イリジウム錯体について同定を行い、さらに金属錯体との反応による混合金属多核クラスターの合成、および有機基質との反応性において類似のテトラスルフィド架橋二核イリジウム錯体との比較検討を行っている。まず、リチウムセレニドを用いることで二核イリジウム錯体上にテトラセレニド配位子を導入し、この配位子を低原子価パラジウム錯体に酸化的付加をさせることによりイリジウム-パラジウム四核あるいは五核クラスターの合成に成功している。特に、得られた五核クラスターはこれまでにないユニークな構造を有していることが明らかになっている。さらにテトラセレニド架橋イリジウム二核錯体と有機基質との反応を検討している。この錯体は三級ホスフィンを反応させると、類似の硫黄錯体では見られないセレン三原子の脱離が進行し、モノセレニド-テトラセレニド架橋錯体に変換されることを見いだしている。また、活性アセチレン類との反応によりテトラセレニド配位子をジチオレン配位子へ変換する反応を見いだしている。得られたジセレノレン錯体が同様な反応によって得られた類似のジチオレン錯体には見られない構造を有しており、ジセレノレン錯体のセレン原子の有する配位力がジチオレン錯体の硫黄原子よりも強いため得られる錯体に違いが現れることを明らかにしている。

第5章では、第2章から第4章に述べられた成果を総括し、さらに本研究の今後の展望を述べている。

以上のように本論文では、金属-セレンフラグメントを用いることで、これまで報告例の少なかったセレンを含んだ混合金属クラスターを合理的合成法により幅広く単離することに成功するとともに、類似の硫黄架橋クラスターと構造・反応性の違いを明らかにしている。これらの成果は現在注目を集めている遷移金属多核錯体の化学における重要な知見であり、その今後の発展に大きく寄与するものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。