

審査の結果の要旨

氏名 中川 貴文

硫黄をはじめとするカルコゲン元素は、金属原子間を架橋して集積させる能力が極めて高いことが知られている。複数の金属が近傍に位置する多核錯体では、金属の協同効果から単核錯体にはない高度な反応性が期待される。実際、金属カルコゲニドクラスターは生体内酵素の活性部位や固体触媒の単位骨格に広く見られ、化学反応や電子伝達等の機能を担っている。そのモデルとして複雑なクラスター骨格を合成するためには、小さな前駆体錯体を段階的に集積する方法が合理的かつ有効である。当研究室では、SH、SeH 錯体を前駆体として段階的にクラスターを合成してきたが、TeH 錯体は Te-H 結合が不安定であるため合成できず、テルリドクラスターは合成できていない。一方、Te-C 結合は Te-H 結合よりも安定であるが、S-C、Se-C 結合と比べて比較的容易に切断できると考えられる。硫黄の同族であるテルルを用いることで、原子半径や金属性、電気陰性度の違いにより遷移金属上の反応性が変化することが期待できる。また、より金属性を帯びている架橋テルル上が基質を活性化する反応点となる可能性がある。しかし、テルルクラスターを合成するためのテルル源は限られているため、テルルで架橋されたクラスターの合成例は同じカルコゲンの硫黄やセレンに比べ、極めて例が少ない。

本論文は、テルルで架橋された多核構造の合成に焦点を当て、テルリド及びテルロラートで架橋された種々の混合金属錯体を合成すると共に、カルコゲン元素間での比較を行うことで、テルル架橋クラスターの特異な反応性を明らかにすることを旨とした研究について、その結果をまとめたものであり、5章より構成されている。

第1章では、広くカルコゲン元素についての概観を述べている。硫黄架橋遷移金属クラスターは、それらが酵素の活性部位や固体触媒に広く存在していることから詳しく研究が行なわれているのに対して、より高周期のテルルで架橋された複核錯体については、その反応性に興味を持たれているにもかかわらず、研究がいまだに少ないことが指摘されている。その理由の一つに、それらを合成するための有用なテルル源が限られていることを挙

げ、テルルで架橋された多核構造を構築する前駆体として比較的容易に得られ安定な有機テルロラートを選択した経緯について述べている。

第 2 章では、新規に得た取扱いやすいビス (テルロラート) 錯体を前駆体とした段階的なテルリドクラスター合成法の開発について述べている。すなわち、0 価の 10 族金属錯体がビス (テルロラート) 錯体のテルル-炭素結合に挿入する反応を利用することで、段階的に混合金属テルリド三核クラスターへと誘導できることを示した。また、テルリドクラスターに至る中間体である、一方のテルロラート配位子が架橋テルリドへと変換された錯体を単離するとともに、本錯体が活性化されたアルキンと反応し、金属、テルル、カルボニル配位子を含む 5 員環配位子を形成する特異な反応を見出している。テルルを含む錯体の反応性についての研究は極めて限られており、また金属ばかりでなくテルルも反応点となり得る例を示せたことは大変興味深い。

第 3 章では、2 章で用いた単核ビス (テルロラート) 錯体と比較的高原子価の金属錯体との反応から、様々なテルロラートで架橋された異種金属錯体が合成できることを見出したことが述べられている。同種金属テルロラート架橋錯体はほぼ全ての遷移金属で合成されているのに対して異種金属テルロラート架橋錯体の合成例は限られており、単核ビス (テルロラート) 錯体をテンプレートとすることで様々なテルロラート架橋混合金属錯体を合成できることを示した。

第 4 章では 2 章で用いた単核ビス (テルロラート) 錯体のチオラート、セレノラートアナログを合成し、それと 0 価 10 族金属錯体との反応を行い、カルコゲン元素間による反応性の違いを明らかにしたことが述べられている。テルルでは温和な室温条件でテルル-炭素結合に挿入反応が進行したのに対して、セレンではより厳しい条件でのみ同様の反応が進行し、一方、硫黄では硫黄-炭素結合への挿入反応は進行せず、金属-硫黄結合に挿入して最終的にチオラート架橋のクラスターが生成した。このことから、テルル-炭素結合の反応性が他の 2 つと比較して極めて高いことを明らかにしている。

第 5 章では 2 章から 4 章までの研究について統括し、今後の研究の展望を述べている。

以上、本論文では、テルリドやテルロラートで架橋された新規な多核錯体を合理的かつ多様に合成し、一部の錯体はテルル上で特異な反応を示すことを明らかにしている。これはテルル元素が単なる架橋配位子としてのみではなく、反応点ともなり得ることを示している。また、カルコゲン元素間での比較を行い、テルロラート配位子のテルル-炭素結合の反応性が最も高いことを明らかにした。これらの成果は、今後の有機金属化学や無機化学、配位化学の発展に寄与するところが大きい。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。