

氏名(国籍)	メブーブ ナギナ (パキスタン)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第3120号		
学位授与年月日	平成15年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	化学研究科		
学位論文題目	Studies on Preparation and Properties of Linear-Type S-Bridged Trinuclear Complexes Involving Heavy Transition Metal Ions (高周期遷移金属を有する硫黄架橋三核錯体の合成と性質)		
主査	筑波大学教授	理学博士	岡本健一
副査	筑波大学教授	理学博士	池田龍一
副査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副査	筑波大学教授	理学博士	大塩寛紀

論文の内容の要旨

本論文は、配位硫黄原子を有する単核錯体を配位子と見なしたビルディングブロックとし、種々の酸化数と立体構造を取り得る高周期遷移金属イオンに架橋結合させて多核構造中に取り込んだ錯体を企画・設計するとともに、新規硫黄架橋三核錯体の構築を目指した。これら三核錯体では種々の幾何異性体や光学異性体が存在し、異性体中の末端を形成する単核錯体と中心に取り込まれた高周期遷移金属イオンとの相互作用に基づく興味深い諸性質、反応性、酸化還元挙動などが期待できる。特に、三核錯体の立体化学を単結晶X線構造解析や種々の分析手法を用いて明らかにするとともに、これら三核構造中に取り込まれた高周期遷移金属イオンの役割について解明した。

第2章では、遷移金属元素の中間に位置するレニウムイオンに焦点をあてた研究を行った。レニウム元素は種々の酸化数を取り得ること、その酸化数や電子配置と立体化学が連動することなどから、他の金属イオンを有する錯体と比して、レニウム錯体に特徴的な立体化学が期待された。実際に得られた硫黄架橋三核錯体中のレニウムイオンの酸化数は、+3価でd4電子配置を取っており、常磁性を示すと考えられた。しかし、実測した有効磁気モーメントは電子配置に基づく計算値よりもかなり小さな値を示し、常磁性である通常の錯体では不可能な核磁気共鳴吸収スペクトルの測定ができ、立体構造との関係が追求できた。さらに、レニウムイオンまわりの立体構造に関連した電子吸収スペクトルや固体の拡散反射スペクトル、赤外および遠赤外吸収スペクトル、酸化還元挙動や電気化学的挙動などについても解明した。

第3章では、挿入する金属イオンをより安定な立体構造を有すると期待される第2周期9族のロジウム(III)イオンに焦点をあて、安定な新規三核錯体を生成した。得られた錯体は、レニウム(III)三核錯体よりも安定であり、イオン交換カラムクロマトグラフィを用いて幾何および光学異性体を単離精製し、その性質を結晶構造解析や各種分光化学的手法などにより解明した。特に、末端単核錯体とロジウム(III)イオンの金属間結合距離と電子配置との間に相関関係のあることを見出した。2次元NMRスペクトルの解析に基づき、配位子中の水素及び炭素原子に係わるシグナルの正確な帰属を明らかにした。さらに、電気化学的性質や酸化還元挙動を考察し、三核錯体の生成に伴う単核錯体部分の役割についても解明した。第4章では、+2価と+3価の酸化数を容易に取り得るルテニウムイオンに焦点をあて、その酸化数と立体構造の関係を明らかにした。得られた三核錯体について、

結晶構造解析によりその立体化学を追求するとともに、各種分光化学的手法に基づいて諸性質を明らかにした。特に、化学的酸化及び還元による生成物の解析、電気化学的酸化還元挙動や分光電気化学に基づく生成物の追求など、三核錯体中のルテニウムイオンに係わる酸化還元的な性質の解明を行った。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、高周期遷移金属イオンが関与した硫黄架橋三核錯体について、これら金属イオンに特有な性質、酸化還元挙動および反応性を明らかにしており、この分野の発展に大きく貢献するものと考えられる。まず、配位硫黄原子を有する単核錯体配位子と高周期遷移金属イオンであるレニウム、ロジウム、ルテニウムを三核錯体中に取り込む構築法を開発し、可能な種々の幾何および光学異性体の生成過程を明らかにした。三核錯体中の金属イオンまわりの立体化学的・分光化学的諸性質や反応性について、高周期遷移金属イオンと錯体配位子との親和性や金属間相互作用との関連性から明らかにした。また、末端単核錯体部分に依存する三核錯体の酸化還元挙動や磁性などについても解明した。このような多核構造中に取り込まれた高周期遷移金属イオンに係わる立体化学、役割、反応性、諸性質を明らかにしたことは高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。