



Studies on stereo- and spectrochemistry of alkoxo-bridged Ti(IV) polynuclear complexes with polyaminopolycarboxylates

著者	Islam Md. Monirul
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 3910, 2006.3.24 Includes bibliographical references
発行年	2006
URL	http://hdl.handle.net/2241/18253

氏名(国籍)	イスラム モニルル (バングラディシュ)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第3910号		
学位授与年月日	平成18年3月24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	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Studies on Stereo- and Spectrochemistry of Alkoxo-Bridged Ti(IV) Polynuclear Complexes with Polyaminopolycarboxylates (ポリアミノポリカルボン酸配位子を有するTi(IV)多核錯体の立体化学及び分光化学に関する研究)		
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	大塩寛紀
副査	筑波大学教授	Ph. D.	山本泰彦
副査	筑波大学教授	博士(工学)	寺西利治

論文の内容の要旨

本論文は、多彩な幾何構造を取りうる前周期遷移金属イオンと架橋可能な酸素原子を有するポリアミノポリカルボキシレート配位子を用いたアルコキシ架橋多核錯体を系統的に合成し、その立体化学と分光化学を研究したものである。特に、多種多様なオキソクラスターを形成するため非常に複雑な立体構造を有するチタン(IV)イオンと、1つのヒドロキシル基、2つのアミノ基及び4つのカルボキシル基を持つ代表的な多核化配位子である7座配位子に着目し、pHの変化による錯体の選択的形成を追求した。その結果、多くの新規立体構造を発見し、前周期遷移金属イオンの化学に新たな1ページを加えた。

第2章では、ポリアミノポリカルボキシレートの7座配位子を用いたチタン(IV)錯体の酸性条件における錯形成の検討を行った。合成は塩化チタン(III)塩酸溶液と配位子の混合物にアルカリ金属炭酸塩を加えてpHを調整し、酸化剤として塩酸ヒドロキシルアミンを加えることで行った。その結果、pH~3では八核錯体、pH~5では二核錯体が選択的に得られることを明らかにした。単結晶X線解析から八核錯体は2つのTi₄O₄八員環ユニットが4つの7座配位子からのアルコキシ酸素に架橋された立方体型の八核構造を有していた。一方、二核錯体は2つのチタン(IV)イオンが2つの配位子にサンドイッチ型に架橋された二核構造を有していた。分光化学的測定から、固体中の構造は溶液中でも維持されていることが示唆された。本研究のようにpHにより構造が著しく変化した例は興味深く、特に、八核錯体の構造はチタン(IV)の立体化学を考える上で重要である。電気化学的測定から、八核構造中のチタン(IV)イオンは二核構造中のものと比較して著しく安定に存在していることを明らかにした。

第3章では、7座配位子を用いたチタン(IV)錯体の中性及び塩基性条件における錯形成を追求した。第2章において、pHに依存した複数の立体構造が得られることが解明できたので、より高いpHでの合成を検討した。その結果、pH~7では二核錯体、pH~9では四核錯体が選択的に得られることを明らかにした。単結晶X線解析から、これら錯体は低いpHで得られた錯体とは異なり、ヒドロキシルアミドが補助配位子としてチタン(IV)イオンと3員環を形成するように配位していた。このような錯体はモリブデンやバナジ

ウム錯体ではしばしばみられていたが、チタン錯体としては初の報告例である。二核錯体は電荷を持たない錯分子で、水に不溶であった。四核錯体は分光化学的測定から、固体中の構造は溶液中でも維持されていることが示唆された。酸化剤として用いていた塩酸ヒドロキシルアミンのうち過剰のものが中性及び塩基性条件によりヒドロキシルアミドとなって配位したと考えられる。ヒドロキシルアミド配位錯体が簡便な方法で得られたことは意義深い。

第4章では、ポリアミノポリカルボキシレート5座配位子を用いたチタン(IV)錯体及び7座配位子を用いたバナジウム(V)錯体の錯形成を追求した。第3章において、中性及び塩基性条件では非常に珍しいヒドロキシルアミド配位錯体が得られたことから、配位子または金属イオンを変えた際に立体化学がどのように変化するかを検討した。まず、7座配位子から2つのカルボキシレート基を取り去った構造を有する5座配位子を設計し、チタン(IV)錯体を合成した。その結果、 $\text{pH} \sim 7, \sim 9$ でも四核錯体が得られた。これら錯体の構造はよく似ていたにもかかわらず、前者は電荷を持たない錯分子で、後者はマイナス2価の電荷を持つ錯陰イオンであった。これらの錯体を分光化学的に帰属した。次に、チタンIVイオンと等電子的なバナジウム(V)イオンを用いて7座配位子との錯形成を検討した。その結果、二核錯体が得られた。ヒドロキシルアミド補助配位子は2つのバナジウムイオンのうち一方のみに配位しており、2つのバナジウムイオンは非等価であった。さらに、一方のバナジウムイオンは4価に還元されており、チタン錯体の場合には酸化剤として作用していた塩酸ヒドロキシルアミンが、バナジウム錯体の場合には還元剤として作用していることを明らかにした。

審査の結果の要旨

本論文は、多彩な構造を取りうる前周期遷移金属イオンであるチタン(IV)イオンと架橋可能な酸素原子を有するポリアミノポリカルボキシレート配位子を用い、 pH 依存性を考慮して系統的な合成を行い、アルコキシ架橋多核錯体を選択的に創製し、その立体化学と分光化学を解明している。まず、 $\text{pH} \sim 3$ では4つの7座配位子からのアルコキシ酸素に架橋された立方体型の八核構造を選択的に生成した。一方、 $\text{pH} \sim 5$ では2つの配位子にサンドイッチ型に架橋された二核構造を有していた。より高い pH での合成手法では、低い pH で得られた多核錯体とは異なり、ヒドロキシルアミドが補助配位子としてチタン(IV)イオンに3員環を形成するように配位しており、チタン(IV)錯体としては初の報告例である。この際に、酸化剤として用いていた塩酸ヒドロキシルアミンが、中性及び塩基性条件下でヒドロキシルアミドとなって配位したと考えられ、ヒドロキシルアミド配位錯体が簡便な方法で得られたことは意義深い。 $\text{pH} \sim 7$ で生成する二核錯体は無電荷の錯分子で水に不溶である。 $\text{pH} \sim 9$ では四核錯体を選択的に得られ、固体中の構造は溶液中でも維持されていることが明らかとなった。このような多核構造中に取り込まれたチタン(IV)イオンに係わる立体化学、 pH 依存性に基づく多核構造錯体の選択的生成、それら錯体の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。