

1998年2月24日

機能材料工学専攻	学籍番号	913516
申請者氏名	鈴木 昭洋	

指導教官氏名	西山 久雄
--------	-------

論文要旨 (博士)

論文題目	共役 π 電子架橋配位子を有する新規多核カルボニル錯体の合成と反応
------	---------------------------------------

(要旨 1,200字程度)

有機金属クラスター錯体における究極的な目的の一つは、複数の金属中心による基質分子の活性化を鍵とする金属クラスター触媒の実現である。このような金属クラスター触媒の達成には、金属クラスター錯体の分子構造の解析や配位子の動的挙動、基質分子に対する反応性などの基礎的研究が重要である。本論文では、共役 π 電子化合物であるアセナフチレンまたはアズレン誘導体を架橋配位子として有する鉄あるいはルテニウムクラスター錯体の基礎的な反応性を明らかにすることを目的に、熱および光によるグアイアズレンを架橋配位子とする二核錯体のハプトトロピック転位反応、ルテニウム多核錯体と水素との反応およびヒドロシランとの反応に関する成果をまとめた。

まず、遷移金属錯体の動的挙動の一つであるハプトトロピック転位反応をグアイアズレンを架橋配位子とする鉄およびルテニウム二核カルボニルクラスター錯体について検討した。その結果、これら二核錯体において、熱および光によりそれぞれ他方の異性体に転位することを見出した。これにより、熱過程での熱力学的パラメーターの決定、熱・光過程による異性体比の違い、鉄とルテニウム二核錯体の反応性の違いを明らかにした。これまでに見出されている、アセナフチレンを架橋配位子とする鉄二核錯体が光照射により転位が進行する結果とあわせて、共役 π 電子架橋配位子をもつ二核錯体では、一般的に転位反応が進行することを明らかにした。

次に基質分子としての水素とアセナフチレンを架橋配位子とするルテニウム三核クラスター錯体との反応の本質を探ることを目的に、重水素を用いての水素化反応、部分水素化されたアセナフチレン配位子のルテニウム金属種からの脱離、アセナフチレン誘導体であるアセアンスリレンの水素化、アズレン誘導体を架橋配位子とするルテニウム二核、三核、四核錯体の水素化反応を検討した。その結果、ルテニウムクラスター種上で活性化された水素がアセナフチレン配位子に付加すること、アセナフチレン・アセアンスリレンはルテニウム三核クラスター錯体を經由することにより位置特異的に部分水素されること、三核錯体が二核、四核錯体と比較して水素化活性が高く、三核構造を保持して水素と反応する経路をもつことを明らかにした。

次に、アセナフチレンを架橋配位子とするルテニウム三核錯体と水素との反応との比較を目的に、ヒドロシランとの反応を検討した。その結果、水素との反応とは異なり、アセナフチレン配位子は反応に関与せず、一分子のトリアルキルシランのSi-H結合がルテニウム原子に酸化的付加した三核シリル錯体を生成することを明らかにした。さらに、この三核シリル錯体はオレフィンの異性化に、ルテニウム三核錯体は不飽和化合物の、特に酸素原子を含む化合物のヒドロシリル化に触媒機能があることを明らかにした。

以上の成果は、有機金属クラスター錯体の化学において、熱・光機能性分子への展開、金属クラスター種を有機化合物の合成の反応場への応用、金属クラスター触媒への展開の糸口として重要であり、これまでに例がないものである。