

専攻	材料 システム工学	学籍番号	843528	指導教官氏名	伊藤 健児
申請者氏名	深堀 隆彦				

## 論 文 要 旨

論文題目	シクロペンタジエニル型配位子を有する 8 族有機金属錯体の合成と構造
------	------------------------------------

(要旨 1,200 字以内)

本論文は、シクロペンタジエニル基を有する単核のルテニウム 4 価アリル錯体の構造と反応挙動に関する研究、ならびにパイ電子系が拡張された一種のシクロペンタジエニル誘導体と見なすことができるアセナフチレンを配位子とする新規 3 核ルテニウムカルボニルクラスタの合成、構造、および反応に関する研究成果から成っている。アセナフチレンを配位子とする多核錯体としてルテニウムの同族元素である鉄の複核錯体についても検討を加えたのでその結果もあわせて述べる。

単核ルテニウム 4 価錯体の研究は、後周期遷移金属の高原子価状態にある金属-アルキル錯体の反応挙動に注目して行なった。本研究を始める時点でルテニウム 4 価有機金属錯体は、合成例自体が少なく研究が遅れていたが、当研究室では Ru(IV) アリル錯体が合成され、そのメチルおよびエチル誘導体の反応挙動が明らかにされていた。しかし、基幹となる Ru(IV)・アリル錯体の立体構造に関する研究、およびメチル、エチル以外のアルキル Ru(IV) 錯体の反応性に関する研究は全く未開拓であった。本研究では、Ru(IV)・アリル錯体の 2 次元 NMR スペクトル解析および X 線構造解析を中心とした構造決定を行ない、結晶および溶液中における構造を決定した。また、Ru(IV)・アリル・アルキル錯体の研究の一環とし

て、Ru(IV)・アルキル錯体の反応挙動を利用した Ru(II)・ブタジエン錯体の合成を試み、その合成法の確立に成功した。さらに、Ru(IV)・トリメチルシリルメチル錯体をあらたに合成し、この錯体においてフッ化物イオンにより誘起されるメチル基の転位反応を発見した。

ルテニウムおよび鉄の多核錯体に関する研究に関しては、多環式芳香族化合物を配位子とする単核の有機金属錯体において、有機金属種が配位子の非局在化したパイ電子上を移動するハプトトロピー転位が進行することに注目し、この種の反応を2核あるいはクラスター錯体に拡張することを目的とした。この種の多核錯体のハプトトロピー転移については、これまでほとんど研究例がなく、この種の多核金属化合物の合成例もきわめて少ない。本研究では、まず多環式芳香族化合物であるアセナフチレンを配位子とする2核鉄錯体の光化学的反応について検討した結果、対称構造が非対称構造に異性化すること、およびこの光異性化の逆反応が熱的過程を経て進行することを明らかにした。一方、アセナフチレンを配位子とする新しい多核錯体の合成を試みた結果、3核ルテニウムクラスター錯体の合成に成功し、この錯体が3核ルテニウム骨格平面上にアセナフチレン配位子平面が重なった face-capped 構造を有することを明らかにした。さらにこの新規3核クラスター錯体が、一酸化炭素あるいは水素と容易に反応することを明らかにした。