

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 五十田 智 丈

複数の金属原子からなる中心骨格が含硫黄配位子によって架橋・保持されている金属-硫黄クラスターは、その多核の金属中心を反応場として利用することにより、種々の基質を特異的に活性化することや、基質の変換反応において高い触媒活性を発現することが期待される化合物群である。しかしながら、現在のところ、そのようなクラスターの合理的な合成法は未発達であり、その開発が望まれている。本論文は、金属-硫黄クラスターの合理的な合成手法、及び得られたクラスターと有機基質との反応性について述べたものであり、全4章で構成されている。

第1章では序論として、金属-硫黄クラスターの性質・特徴を概観した後に、現在までに達成されている金属-硫黄クラスターの合成手法について述べている。

第2章では、前駆体として、末端スルフィド配位子を有する2つの6族金属のモリブデンあるいはタングステン原子がスルフィド配位子によって架橋されている二核錯体を用い、それらに対する10族金属の取り込み反応について検討している。まず、上記の二核錯体に対して1当量のパラジウムあるいは白金のホスフィン錯体を反応させることにより、新規な構造を有する一連の三核クラスターの合成に成功している。モリブデン-パラジウムの組み合わせにおいては、得られた三核クラスターに対してさらにホスフィン錯体を加えることによって四核キューバン型クラスターを得ており、二核錯体から三核クラスターを経由して四核クラスターを得る段階的なクラスター合成に成功している。ここにおいて、モリブデン-パラジウム以外の金属の組み合わせによっては、三核クラスターが優先的に生成し四核クラスターは得られてこない。すなわち、同族ではあるが、異なる周期の金属を用いることによって金属中心の電子密度を調節し、優先的に生成してくるクラスターの核数を制御できることを見出している。

第3章では、第2章に続いて、6族二核錯体に対する9族、8族の金属錯体の取り込み反応について論じるとともに、得られたクラスターと有機基質との反応性を検討すること、および得られたクラスターをさらなるクラスター合成の前駆体として用いることを視野に入れて、クラスター中の配位子置換反応について述べている。まず、9族金属の取り込み反応においては、6族二核錯体に対して、異

なる配位子を有しているが中心金属の酸化数がどちらも一価であるロジウム，イリジウムのホスフィン錯体あるいはジエン錯体を反応させた場合，ホスフィン錯体との反応においては三核クラスターのみが生成してくることを，ジエン錯体との反応においては四核キューバン型クラスターのみが生成してくることを見出している。すなわち，取り込む錯体上の配位子を変えることにより，中心金属の電子密度を調節して，得られてくるクラスターの核数を制御することに成功している。また8族金属の取り込み反応においては四核キューバン型クラスターの合成に成功している。続いて，クラスターに対して有機基質を反応させる場合におけるクラスターの反応場としての利用の可否を検証するために，得られた一連のクラスターについて配位子の置換反応を行い，ロジウム-モリブデン三核クラスターにおいては，ホスフィン配位子の置換反応が進行し，クラスター中のロジウムサイトが空いた配位座を形成しうることを見出している。また，ここで得られた一連のクラスターをさらなるクラスター合成の前駆体として用いるために，さらに硫黄源を取り込むことを検討し，ロジウム-モリブデン三核クラスターにおいては，クラスター中の塩素配位子をヒドロスルフィド配位子に変換したクラスターの合成に成功している。

第4章では，第3章で述べた一連のクラスターと有機基質との反応性について検討している。ロジウム-モリブデン三核クラスターに対して，末端アルキン類を反応させることにより，クラスター1分子中に3つのアルキン分子を取り込んだ特異なクラスターを合成に成功している。3つのアルキン分子は，それぞれ異なった形で，金属-硫黄からなるクラスター中心に取り込まれており，クラスター上における基質の配位形式の多様性を実現している例となっている。

以上のように本論文では，小さな金属-硫黄フラグメントに対して，段階的にもしくは選択的に金属源を取り込むことによる合理的なクラスター合成に成功し，さらには得られたクラスターと有機基質との反応性について検討している。これらの結果は錯体化学および有機金属化学の新しい研究領域の開拓とその進展に寄与すること大である。

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。