

審査の結果の要旨

氏名 田辺 資明

ニトリル錯体は古くより多くの研究があるが、そのほとんどは比較的高原子価のニトリル錯体に関するものである。一方、電子豊富な低原子価錯体に配位したニトリルはシアノ基が π 電子アクセプターとして機能し、金属側からの強い逆供与を受ける結果、遊離ニトリルや高原子価ニトリル錯体とは異なった反応性が期待されるが、低原子価ニトリル錯体は例も少なく、そのような錯体上でのニトリルの反応は十分な研究がなされてこなかった。またシアナミドおよびそのアニオンは、金属原子を含む共役系を形成できる点、両末端の窒素原子がともに配位原子となって多様な配位構造を取りうる点など、多核錯体を構築する場合の架橋配位子として一般のニトリルとは異なった特徴を持つと考えられるが、その多核錯体の合成研究はこれまで非常に限られており、その反応性もほとんど未知である。本論文は以上のような背景のもと、有機合成化学、錯体化学のいずれにおいても重要な化合物群であるニトリルに着目し、反応基質としてのニトリル、および架橋配位子としてのニトリルの二つの観点から遷移金属錯体上でのニトリルの配位挙動と化学変換に関する研究をまとめたものであり、7章より構成されている。

第1章では序論として、有機化学におけるニトリルの合成と反応、ニトリル錯体の構造と錯体上でのニトリルの反応性、ニトリルおよび関連架橋配位子を含む錯体とその材料特性について概観し、本研究の背景と目的を述べている。

第2章ではモリブデンおよびタングステン(0)のニトリル錯体と酸との反応について述べた。これらの錯体では種々のニトリル配位子のシアノ炭素へ2度のプロトン化が進行することを示し、その反応機構を推定した。

第3章ではプロトン性メチレン基を有するニトリルである β -ケトニトリルのモリブデン(0)錯体上での変換反応について述べている。すなわち、モリブデン(0)窒素錯体と種々の β -ケトニトリルを室温下で反応させた場合には、ニトリルの $C\equiv N$ 三重結合の解裂が進行し、ビニルケトンとモリブデン(IV)(ニトリド)(ニトリルエノラート)錯体が生成することを見出した。またピパロイルアセトニトリルを用いることにより本反応の中間体であるモリブデン(II)(アルキリデンアミド)(ニトリルエノラート)錯体の単離に成功した。さらに反応のNMRによる詳細な追跡により反応速度定数、熱力学的定数などを決定し、同位体効果、置換基効果などの結果とあわせて反応機構を明ら

かにした。本反応はニトリルの変換反応として全く類例のないものであり、遷移金属錯体によるニトリルの変換反応として重要な知見である。

第4章ではモリブデン(0)錯体上でのシアノメチルホスホン酸エステルの反応性について述べている。モリブデン(0)窒素錯体と2倍モルのシアノメチルホスホン酸エチルの室温での反応により、常磁性モリブデン(II)ビス(ニトリルエノラート)錯体と、ニトリル2分子が炭素間で水素化カップリングした5員環メタラサイクル構造の常磁性モリブデン(II)エンジアミド錯体が得られることを示し、両錯体の生成はニトリル配位子間での形式的な水素移動による不均化が進行した結果であると推定した。

第5章では従来例の少ないモリブデン(I)ニトリル錯体の合成を検討した結果を述べている。モリブデン(0)窒素錯体を1倍モルのフェロセニウム塩で酸化しながらニトリルを反応させることによって一連の常磁性モリブデン(I)ビス(ニトリル)錯体を合成することに成功し、その物理化学的性質を明らかにした。さらに本錯体の酸化還元を検討し、モリブデン(0)、モリブデン(II)のビス(ニトリル)錯体への誘導を試みた。

以上第2章から第5章までが反応基質としてのニトリルという観点からの低原子価錯体上におけるニトリルの配位挙動と化学変換に関する研究であるのに対し、第6章では架橋配位子としてのニトリルという観点からのアプローチを行い、特にシアナミド架橋配位子に関する新規多核錯体の合成を検討した。すなわち、ペンタメチルシクロペンタジエニルを補助配位子とするイリジウム(III)2核錯体とシアナミド水素ナトリウムの反応を出発とし、アミンの添加や加熱によって、シアナミド(1-)配位子またはシアノイミド(2-)配位子によって架橋された種々の多核錯体が段階的に得られることを見出した。とりわけ4つのシアナミド(1-)配位子が架橋した4核16員環錯体、4つのシアノイミド(2-)配位子が架橋した4核キューバン型錯体など、ここで得られた4核錯体はいずれも前例のない構造を有していた。このように一連の新規構造の多核錯体の合成に成功し、またそれらの骨格変換反応を見出した点は、シアナミド架橋錯体の新しい可能性を示したものとして価値が高いものと言える。

第7章では、第2章から第6章までの研究について総括し、今後の研究の展望を述べている。

以上のように本論文では、低原子価ニトリル錯体の反応性の検討からシアノ炭素への求電子反応に基づいた各種のニトリルの変換反応を見出し、特に室温でのニトリルC≡N三重結合の解裂反応という前例のない反応についてその反応機構を含めた詳細を明らかにすることに成功した。またニトリルの一種であるシアナミドが多核錯体構築のための新規配位子としてきわめて有効であることを示し、新しい構造を持った多核錯体系の開発に道を開くことができた。これらの成果は有機金属化学、錯体化学、有機合成化学上、きわめて重要な知見である。

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。