

審査の結果の要旨

氏名 上村 聡

固体触媒において、酸素表面上に担持された金属化学種が高い触媒活性を示すことを受けて、酸素ドナー配位子を利用した有機金属錯体が近年注目されているが、特に、ドナー性酸素原子が環状に配列した構造を持つものは、金属中心の興味深い反応性を導き出すことに成功している。一方、このような酸素表面モデルとしての興味他に、酸素ドナー配位子を基盤とする有機金属錯体は、新しい無機材料合成のためのシングルソースプレカーサとしても期待されている。すなわち、あらかじめ構造と組成とを厳密に制御した無機成分を母体とする有機金属錯体をまず調整した後に、これを焼成することで内部構造の均一な無機化合物を得ようというものである。このような背景のもと、本論文は、ドナー性酸素原子が環状に配列しているという構造的特徴を持ち、無機成分から成るポリアニオン、シクロホスファートならびにシクロホスフィマトに着目し、両配位子が有機金属錯体合成においてどのような配位挙動を示すのか、また、このような酸素ドナー配位子が金属中心に対してどのような反応性を付与しうるのかの二点を目的に据えて行なった結果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、酸素ドナー配位子の二つの利用法である、酸素表面モデルと無機化合物合成の前駆体に関連する事項を詳述した後、シクロホスファートならびにシクロホスフィマトを酸素ドナー配位子として用いる利点を示し、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、6員環構造のシクロトリホスファートを用いて10属遷移金属錯体を合成し、その構造的特徴を明らかとするとともに、得られた錯体の溶液内における動的挙動の解析を行っている。

第3章では、先に用いた6員環のシクロトリホスファートに比べて、より広い8員環状の骨格を持つシクロテトラホスファートに新たに着目し、これを酸素ドナー配位子として利用した場合に、後周期遷移金属がどのような集積形態を取りうるのかについて述べている。特に、ロジウムの2核錯体から4核錯体へと変換される際に、シクロテトラホスファートがイス形からサドル型へとそのコンフォメーションを大きく変化させて金属の集積度に柔軟に対応していることはシクロホスファートの特徴として興味深い。

第4章では、第3章で明らかとなったシクロホスファートの示す柔軟な骨格変換を受けて、酸素親和性の高い前周期遷移金属錯体との反応へと展開している。その結果、シクロ

テトラホスファートと単核チタン錯体との反応からは、内部に細長い空孔を有するチタン 2 核錯体が得られ、また、シクロトリホスファートとチタン 2 核錯体との反応からは 2 分子のシクロトリホスファートが 2 つのチタン中心を架橋配位するという新規構造を見出すに至っている。

第 5 章では、シクロホスファートの性質を知るために、これの類縁化合物であるシクロホスフィマートを酸素ドナー配位子として錯体合成を行ない、両配位子の配位挙動の比較を行っている。その結果、オキソ架橋チタン三核錯体との反応において 2 つの配位子が、構造の全く異なる錯体を与えることを見出し、さらに、その原因を両配位子の電子的および立体的な差異であると考察し、これを実験的に明らかとしている。

第 6 章では、酸素表面上に担持された後周期遷移金属の反応性開発を念頭に、アニオン性シクロトリホスファートルテニウム錯体の反応性について検討を加えている。すなわち、光分解反応を用いることにより、ルテニウム上のアレーン配位子を 2 座キレート配位子 2,2'-ビピリジンで置換して、ルテニウム上に空の配位座を発生させ、ここに各種基質を導入することを試みている。内部アルキンとの反応においては η^2 配位のアルキン錯体を得られ、また、末端アルキンとの反応では、反応条件により、カルベン錯体が生成する場合と、炭素、炭素三重結合の切断反応が進行する場合があることを明らかとしているが、特に注目すべきはアニオン性錯体を得られている点である。すでにカチオン性錯体中心の有機金属化学が成熟しているのに対して、アニオン性錯体の有機金属化学は未開拓な分野であり、本章での知見はこの領域を切り開く一歩と認められる。また、メタノールを反応させた場合にはルテニウム中心の酸化を伴ってメトキシ錯体が生成することを見出しているが、本反応に関しては酸素分子の関与が示唆されており、酸化反応触媒系の確立につながるものとしても興味深いものである。

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はまず、シクロホスファートがその柔軟な骨格変換により、多様な配位様式の錯体群を与えることを見出し、シクロホスファートの配位化学という基礎化学的な知見拡充に貢献するとともに、無機化合物合成の新しい前駆体を提供した。また、シクロホスファートルテニウム錯体を用いた有機基質の取り込みとその変換反応を見出し、アニオン性錯体の化学という未開拓領域の道を開いた。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。