

論文審査の結果の要旨

氏名 中川 義清

本論文は5章と付録からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章は新規な8族メタラジチオレンクラスター錯体の合成、第3章はメタラジチオレンクラスター錯体と単核のメタラジチオレン錯体の反応性、第4章は第3章において得られた新規なクラスター錯体の構造および物性、第5章は研究成果のまとめと展望について述べられている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景として、硫黄を含んだ異種金属クラスター錯体は生体酵素のモデル化合物や触媒として注目されていること、メタラジチオレン錯体は金属1原子と硫黄2原子から構成される複素五員環化合物であり、その擬芳香族性に由来する特異な反応性を有することが知られていること、ならびにこれまでの所属研究室環状構造の異種金属クラスター錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{SSC}_6\text{H}_4)\text{Co}_2(\text{CO})_5$ (1) 及び ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{SSC}_6\text{H}_4)\text{Co}_2(\text{CO})_5$ (2) の合成について言及し、本博士課程において、8族メタラジチオレン錯体にもとづくクラスター錯体の合成と反応性、物性の解明を目的とした研究を行ったことを述べた。

第2章においては ($\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{SSC}_6\text{H}_4)\text{Co}_2(\text{CO})_5$ (3) 及び ($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{SSC}_6\text{H}_4)\text{Co}_2(\text{CO})_5$ (4) の合成、構造及び各種物性について述べた。1当量の単核メタラジチオレン錯体 ($p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{SSC}_6\text{H}_4)$ (7) 及び ($\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{SSC}_6\text{H}_4)$ (8) に対して $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ とトリメチルアミン *N*-オキシドを作用させたところ、3が18%、4が49%の収率でそれぞれ得られた。3及び4の構造は単結晶X線構造解析によって決定した。特に、メタラジチオレン環の二面角より、1-4のメタラジチオレン環はSがCoに配位した後もその擬芳香族性を保っていることが明らかになった。そこで、4について構造解析より得られたデータを基にZINDO計算を行った結果、メタラジチオレン環のS-Ru-SがCo⁰に対して η^3 配位していることが明らかになり、1-4は新規な配位形式を有するといえる。IRスペクトル、UV-VIS-NIRスペクトル、レドックス特性についても明らかにした。

第3章においてはメタラジチオレンクラスター錯体 1-4 と単核のメタラジチオレン錯体の反応性について検討を行った結果を述べた。適切な合成条件を用いると、新規なメタラジチオレンクラスター錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{SSC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{SSC}_6\text{H}_4)$ (9)、 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{SSC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{SSC}_6\text{H}_4)$ (10)、 ($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{SSC}_6\text{H}_4)\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{SSC}_6\text{H}_4)$ (11) が得られた。これらの反応では金属骨格の大規模な再構築が進行しており、新規なクラスター錯体合成反応であるとみなすことができる。反応メカニズムについて考察した。

第4章においては第3章において得られた新規なクラスター錯体 9-11 の構造および物性についての議論を行った。9-11 の構造は単結晶X線構造解析により決定した。9-11 の金属骨格は三角形構造で、各金属間にはジチオラト配位子のSによって架橋されていた。9のRu-Ru結合(2.76 Å)は通常の金属単結合とみなせる長さであるのに対し、Rh-Ruの結合距離(3.02 Å)は単結合とみなすには長い値であった。9及び11に対して、構造解析の結果を基にZINDO計算を行った結果、9のHOMOは3つの金属の結合性軌道で、Ru-Ruのd 結合性軌道とRh

のd軌道により生成していてRu₂種よりRhへの配位が存在することがわかった。すなわち、9-11は金属骨格周りの電子数は50の電子余剰状態であり、1本の金属単結合と、1本の配位結合により4電子で3つの金属を結合させている、3中心4電子結合であることが明らかになった。UV-vis-NIRスペクトルを、レドックス特性についても議論した。

第5章では、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。またAppendixとして、構造解析結果を記している。

以上、本論文は、8族メタラジチオレンクラスター錯体の合成し、X線構造解析、分子軌道計算を新規な配位形式を解明した。本博士論文において解明された新規な金属結合様式及びクラスター錯体合成反応は、クラスター化学の分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文第2章は西原 寛、山田鉄兵、村田昌樹、杉本 学との共同研究、3章、4章は西原 寛、村田昌樹、杉本 学との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。