

審査の結果の要旨

氏名 戴 琪 琇

前周期遷移金属の低原子価錯体は強い還元力と結合活性化能を有し、有機・無機小分子の変換反応において他の遷移金属錯体に見られない独特の反応性を示す。低原子価金属原子の高い電子密度を維持しつつ取扱い可能な化学種を得る上で、三級ホスフィンとの錯形成はきわめて有効である。さらに多座ホスフィン配位子は強固な配位によって錯体を安定化し、立体構造の制御によって高度な反応選択性をもたらす。これまでに二座ホスフィンを用いた研究は多いが、より高機能が期待できる三座以上の配位子はほとんど検討されていない。本論文は、先行研究で見いだされた特異な立体構造を有する直鎖型四座ホスフィン配位子 P 4 の特性に着目し、その 6 族金属錯体の高活性化とそれらを用いた有機分子変換反応について述べたものであり、全 6 章で構成されている。

第一章では、序論として本研究の土台となっている項目を概観しており、多座ホスフィンの構造と配位化学、遷移金属ポリヒドリド錯体の性質、低原子価 6 族金属-二座ホスフィン錯体による分子変換、四座ホスフィン P 4 錯体の反応性が含まれている。これらの既知の研究を論じた上で、より活性と有用性の高い P 4 錯体としてポリヒドリド錯体を提案している。

第二章では、モリブデン、タングステンのポリヒドリド錯体の合成と物性評価が記述されている。P 4 配位子はこれら金属の二座ホスフィン錯体を原料として金属上でテンプレート合成されるため、それらの錯体としてのみ得ることができる。そのうち最も効率的に合成できるものを前駆体として、水素ガスとの反応によりジヒドリド錯体へと誘導した。さらにジブromo-P 4 錯体を經由して水素化ホウ素ナトリウムで処理することにより、タングステンのテトラヒドリド錯体を合成した。これらの新規錯体を各種測定により同定し、従来の単座または二座ホスフィン類縁体との構造の違いについて議論している。電子的・立体的性質が近い二座ホスフィンを持つ類縁錯体に比べ、テトラヒドリドタングステン-P 4 錯体は反応性が非常に高いことも示されている。

第三章では、テトラヒドリドタングステン-P 4 錯体とヘテロクムレンとの反応が扱われている。二硫化炭素との反応では、ヒドリド配位子二つが炭素上に移行してメタンジチオラト配位子を形成し、残りのヒドリドは水素分子として解離した。金属-ヒドリド結合への二硫化炭素の挿入によるジチオホルマト配位子の生成はよく知られているが、上記のように還元がもう一段階進むことは珍しい。イソチオシアン酸アリアルとの反応では、その水素化脱硫生成物である *N*-メチルアニリン誘導体が得られ、触媒的ではないが水素雰囲気下で収率の向上が見られた。これと併発する別の機構で、二分子のイソチオシアン酸エステルが錯体上で不均化するによりイミノジチオ炭酸-イソシアニド錯体も生成した。後の反応にはヒドリド配位子が水素として解離することにより生成した 0 価配位不飽和中間体

の関与が推定され、別の0価P₄錯体を用いた実験で確認している。また、イミノジチオ炭酸配位子の窒素原子に様々な求電子剤が付加することが示された。

第四章では、テトラヒドリドタングステン-P₄錯体とニトリルとの反応が検討されている。芳香族ニトリルとの反応では、タングステン-ヒドリド結合への挿入によって生じたアルキリデンアミド配位子とヒドリド配位子一つを有する錯体が初めに得られた。これはヒドリドの移行によりイミド錯体へと徐々に異性化した。一方、脂肪族ニトリルとの反応ではイミド錯体が直接得られた。ニトリル炭素にヒドリド二つが転移する機構でのイミド配位子の生成は、単核錯体では本反応以外の報告はない。本イミド錯体はタングステン中心が形式2価の極めて珍しい低原子価のものであり、イミド配位子と四座配位のP₄からなる五配位構造を有する。

第五章では、電子不足性の高いニトリルが前章とは別経路で反応することが示されている。ここではヒドリド配位子は関与せず、形式0価のタングステン上でニトリル四分子の還元的カップリングにより鎖状の新規配位子が形成される。さらに、ジエン配位子の解離によって反応場を与える0価モリブデンP₄錯体を新たに開発し、同じニトリルの四分子カップリング反応が起きることから高い活性が立証された。

第六章は全体を総括し、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、特異な構造を持つ四座ホスフィンの錯体を用いて様々な有機不飽和分子の変換を検討している。ここで開発されたテトラヒドリド錯体は強いヒドリド供与体としてばかりでなく、低原子価配位不飽和種を簡便に発生させる前駆体としても有用であることが明示された。これらの反応性は四座配位子の強い配位力と構造制御能、動的な配位変化などの特性に起因すると見られており、錯体触媒の補助配位子設計において指針を与えるものである。これらの成果は、今後の有機金属化学、有機合成化学および触媒化学の発展に寄与するところが大きい。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。