

Title	Unique Complexation of Organometallic Fragments with Linear or Cyclic Polyenes Containing the $p\pi-d\pi$ or $p\pi-f\pi$ Interactions
Author(s)	福元, 博基
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41471
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	福 元 博 基
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 7 4 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成11年3月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Unique Complexation of Organometallic Fragments with Linear or Cyclic Polyenes Containing the $p\pi-d\pi$ or $p\pi-f\pi$ Interactions ($p\pi-d\pi$ および $p\pi-f\pi$ 相互作用を有する鎖状ポリエンおよび環状ポリエンの有機金属化合物の合成と性質)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 谷 一 英 (副査) 教 授 村 橋 俊 一 教 授 戸 部 義 人 助 教 授 真 島 和 志

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属フラグメントが配位した有機 π 共役系化合物は $p\pi-d\pi$ 相互作用を持ち、光学特性などの物性を示すことから近年注目され、新しい機能性材料の開発を指向した研究が活発になってきている。本申請者は、有機 π 共役系である鎖状ポリエンの主鎖にルテニウムおよびジルコニウムの遷移金属フラグメントが直接結合した化合物を系統的に合成し、その性質、構造について基礎的な研究を行った。さらに、 f 軌道を持つ希土類元素と環状 π 共役有機化合物との錯形成($p\pi-f\pi$ 相互作用)についても研究を行った。以下に概要をまとめた。

(1) 鎖状の共役ポリエン、 $\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Ph}$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$) と $[\text{RuClCp}^*]_4$ ($\text{Cp}^* = \text{pentamethylcyclopentadienyl}$) および $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ($\text{acac} = \text{acetylacetonato}$) の反応により、ルテニウムの多核ポリエン錯体を系統的に合成した。ルテニウムフラグメントの違い (Cp^* および acac) により、ポリエンのルテニウムに対する配位様式 ($s\text{-cis}$ および $s\text{-trans}$) を制御できること、ポリエン中の全てのジェンユニットが金属に配位し、一部のジェンユニットのみに配位した錯体は生成しないことを明らかにした。また、テトラエン錯体、 $\{\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_4\text{Ph}\}(\text{RuClCp}^*)_2$ および $\{\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_4\text{Ph}\}\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2$ では準可逆な二段階一電子酸化還元波が観測されたことから、テトラエン配位子により、二つのルテニウムフラグメントの間に電子的な相互作用が存在することを見いだした。次に、ルテニウムフラグメントは、ポリエンに対してジェン部分に η^4 配位しているため、奇数個の二重結合を有するトリエンやペンタエンの錯体では、ルテニウムフラグメントが配位していない二重結合が存在する。その結果、ルテニウムフラグメントがポリエン鎖上を移動することが可能になる。実際、 $\{\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Ph}\}(\text{RuClCp}^*)_2$ および $\{\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_5\text{Ph}\}\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2$ の両錯体のルテニウムフラグメントが、ポリエン配位子上を移動する現象を見いだし、 $^1\text{H-NMR}$ を駆使することにより、その動力学的パラメーターを決定した。

(2) 環状ポリエン錯体として、電気的陽性なランタニド元素のシクロオクタテトラエニル錯体 $[\text{Ln}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\{\{\text{OP}(\text{NMe}_2)_3\}_n\}] [\text{Ln}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}, n = 4; \text{Ln} = \text{Sm}, n = 3$) を新しい簡便な合成法であるランタニド金属とシクロオクタテトラエンとの直接反応により合成することに成功し、その構造を明らかにした。

(3) $s\text{-trans}$ 構造をとるジルコニウムのジェン錯体、 $\text{ZrCp}_2\{\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{Ph}\}$ ($\text{Cp} = \text{cyclopentadienyl}$) は、室温では濃い赤色を示すが、この結晶を液体窒素温度まで冷却すると明るい赤色を示すことを見いだした。このサーモクロミズム現象がジルコニウムの配位子 (Cp 環およびジェン) の分子運動に由来していることを、固体の核磁気共鳴測定により明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、鎖状ならびに環状の π 共役ポリエンに遷移金属フラグメントが直接結合した化合物の系統的な合成とその構造および性質についての研究成果をまとめたものである。

まず、鎖状共役ポリエン、 $\text{Ph}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Ph}$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$) の多核ルテニウムポリエン錯体を系統的に合成している。ルテニウムに結合している補助配位子の違いにより、ポリエンのルテニウムに対する配位様式 (*s-cis* および *s-trans*) を制御できること、ポリエン中の全てのジエンユニットが金属に配位し、一部のジエンユニットのみに配位した錯体は生成しないことを明らかにしている。二核ルテニウムテトラエン錯体では準可逆な二段階一電子酸化還元波が観測され、テトラエン配位子を通して、二つのルテニウムフラグメント間に電子的な相互作用が存在することも見いだしている。また、奇数個の二重結合を有するトリエンやペンタエンの錯体では、ルテニウムフラグメントが配位していない二重結合が存在することから、ルテニウムフラグメントがポリエン鎖上を移動することが可能になる。このようなポリエン配位子上におけるルテニウムフラグメントの移動現象を、 ^1H NMR の測定を行うことにより明らかにしている。

次に、環状ポリエンであるシクロオクタテトラエンのランタニド錯体をランタニド金属とシクロオクタテトラエンとの直接反応により合成することに成功し、その構造を明らかにしている。この方法では、副生成物がほとんど生成しないため、目的錯体の単離ならびに精製が容易で、従来のシクロオクタテトラエンジアニオンとランタノイドハロゲン化物との反応による合成法より優れた点である。最後に *s-trans* 構造をとるジルコニウムのジエン錯体のサーモクロミズム現象を見いだしている。この現象がジルコニウムの配位子の分子運動に由来していることを、固体の核磁気共鳴測定により明らかにしている。

以上のように、本論文は、鎖状および環状ポリエンを配位子とする種々の新しい有機金属化合物の合成に成功し、 $p\pi-d\pi$ および $p\pi-f\pi$ 相互作用について新たな知見を得たものであり、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。