

クラスター反応場の電子密度制御の研究の一環として、三核ルテニウムポリヒドリドクラスター  $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_3(\mu_3\text{-H})_2$  (1) の金属中心の電子密度を高めたアニオン性ポリヒドリドクラスターの合成を検討した。錯体 1 に  $\text{ZnEt}_2$  をはじめとする典型金属アルキル種を作用させると、 $\text{Ru}_3$  分子面の片側を電気陽性金属が架橋配位した錯体  $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_3(\mu_3\text{-MR}_x)(\mu_3\text{-H})$  ( $\text{M} = \text{Zn, Mg, Li}$ ) を得ることができる。これらの錯体の Ru-M 結合は分極しており、Ru 上の電子密度は向上している。これら一連の錯体が提供する反応場の性質を、構造学的な知見や有機基質との反応性から比較・検討した。さらに、錯体 1 と KH/18-crown-6 との反応から、Ru-M 結合を持たずに、クラスター部位が完全なアニオンとなった錯体を得ることに成功した。

### 1次元有機金属サンドイッチ化合物の創製

阪大院・工 ○村橋 哲郎・山根 真理子・永井 智樹・黒澤 英夫

サンドイッチ構造は、最も基本的な有機金属分子デザインのひとつであり、現在では触媒や材料などの分子デザインとして多岐に渡って応用されている。サンドイッチ構造の利用は、これまで単核金属錯体に限定されており、これを金属クラスターに適用する一般的な手法はなかった。本研究では、1次元金属鎖のサンドイッチ化合物を創製し、その構造及び化学的性質を明らかにした。共役ポリエンをサンドイッチ配位子として用いることにより、一列に配向したパラジウム原子のサンドイッチ化合物を高選択的に合成する手法を開発した。合成した1次元分子は、新しいタイプの結合様式である連続 $\pi$ 配位結合に基づいた網目状の結合ネットワークを持っていることをX線構造解析により明らかにした。また、その物性や反応性に対する基礎的知見を得た。

### N-P 配位子をもつ Early-Late ヘテロバイメタリック錯体の合成と触媒作用

九大機能研 小田隆志、松原公紀、永島英夫

前周期遷移金属と後周期遷移金属を含むヘテロバイメタリック錯体 (EHLB 錯体) は、2つの異なる性質をもつ金属が反応基質を異なる様式で活性化する可能性があり、特異的な触媒作用が期待される。本発表では、Ti のようなIV属金属と、Ni, Pd, Pt のようなX属金属を、アミノホスフィンで架橋したEHLB錯体を新たに合成し、その構造、性質、触媒作用を明らかにした。合成は、アミノホスフィン  $\text{R}_2\text{PNHR}'$  と  $\text{TiX}_4$  から新規化合物である  $(\text{R}_2\text{PNR}')_2\text{TiX}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr; X} = \text{Cl, Br}$ ) を単離したのち、これを  $\text{L}_2\text{M}'\text{X}_2$  ( $\text{L}$ : weakly coordinating ligand,  $\text{M}' = \text{Ni, Pd, Pt}$ ) を反応させることにより、 $\text{X}_2\text{M}'(\text{PR}_2\text{NR}')_2\text{MX}_2$  の合成に成功した。これらの触媒作用についての検討結果もあわせて報告する。

### 超臨界二酸化炭素中におけるカルバミン酸類の変換反応

CREST・東工大院理工 ○榎木 啓人・森 尚子・鈴木 智之・碓屋 隆雄

これまで、われわれは超臨界二酸化炭素中におけるアミン類の挙動を超臨界流体核磁気共鳴装置を用いて検討した結果、ジアルキルアミン類は二酸化炭素と反応して1:1の付加体であるN,N-ジアルキルカルバミン酸を与え、これが超臨界流体相に高濃度に溶解することを見い出している。この知見をもとに超臨界二酸化炭素中におけるカルバミン酸類の変換反応を試みた。アルキン類に対するカルバミン酸の付加反応はルテニウム触媒存在下で効率良く進行し、ウレタン(カルバミン酸エステル)を与えた。特にプロパルギルアミンからの分子内反応は、触媒を添加しなくても超臨界条件下で効率良く進行した。また、小員環アミン類の開環反応やアミノアルコールやジアミン類の脱水反応によるウレタン、ウレア合成の検討結果もあわせて報告する。