

P711

光、熱による可逆的な構造変化を起こすヘテロバイメタリック錯体の創製

九大機能研 永島英夫・松原公紀・新林昭太

【目的】

光、熱により可逆的な構造変化を起こす錯体の創製は金属の特性(色、磁性、触媒活性など)を活用することにより新しい機能性物質開発の糸口となる。本研究では、クラスターの最大の特徴である金属-金属結合の光、熱過程での可逆的切断によりクラスター構造を変化させ、その物性を制御することを目的とする。

【実験・結果・考察】

常磁性のチタノセン(III)プロキシドに二核モリブデン、タングステン錯体を加えると下に示す平衡によりヘテロバイメタリック錯体が生成した(Scheme 1)。この反応は熱的に可逆であり、温度により物性が可逆的に変化する。同様に二核ルテニウム錯体を作用させると、このヘテロバイメタリック錯体が光反応により生成し、熱過程で逆反応が起こることを見出した。このルテニウムの反応では光、熱過程により色(黄色⇄赤)、磁性(Figure 2)が変化することを明らかにした。これらの成果は金属-金属結合の可逆的な解裂と再結合を利用して有機金属錯体の物性、特に磁性を制御することに成功した初めての例であり、機能性物質開発への有力な足がかりになると考えられる。

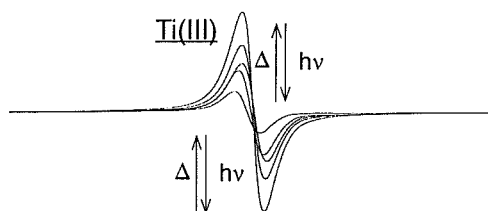
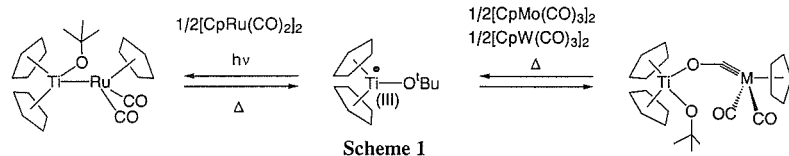


Figure 2 Ti, Ru 系の光、熱過程での ESR の時間変化 (rt, in Tol.)

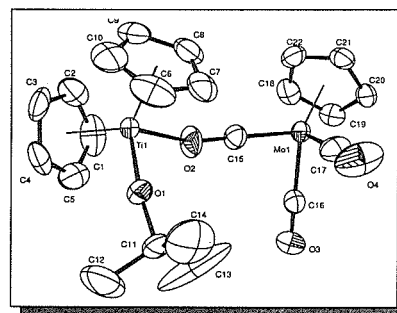


Figure 1 Ti-Mo 錯体の分子構造 (50% probability)

P712

配位不飽和単核アミジナト錯体を"building block"とした新規配位不飽和複核錯体の合成

九大機能研 近藤英雄・山口佳隆・永島英夫

配位不飽和錯体をクラスターの"building block"とする新しいクラスター反応場の構築は、テーラーメイドでクラスターを合成する重要な手法である。われわれはすでに配位不飽和単核アミジナト錯体(1)の合成を報告しているが、今回、この配位不飽和錯体1を"building block"として用い複核錯体(2)の合成に成功した。この錯体の構造解析は、架橋アミジナト配位子がこれまでに例のない共役π電子の金属へのπ-アリル型配位により複核構造を安定化していることを示した。このπ-アリル型配位は強く、2からさらにアニオン交換により配位不飽和クラスター(3)の合成を達成した。3の配位不飽和性は、2電子供与配位子(L)との反応により4へ容易に変換できたことから実証された。3, 4の架橋アミジナトの配位様式は2と同様に、従来報告されていないπ-アリル配位を含む8電子配位子である。配位不飽和単核錯体を"building block"として複核構造を合成したことは、クラスター合成における配位不飽和種の重要性を実証したものであり、さらに、そこから複核構造をもつ不飽和錯体の生成に成功したことは、3自体の反応性複核錯体としての将来性を示すと共に、今後3を"building block"としたクラスター合成の可能性を示唆している。

