



Title	Syntheses of Linear Tetranuclear Mo ₂ M ₂ Complexes (M = Rh, Ir, and Pd) and Their Oxidative Mo—M Bond Formation
Author(s)	島, 明日香
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49631
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

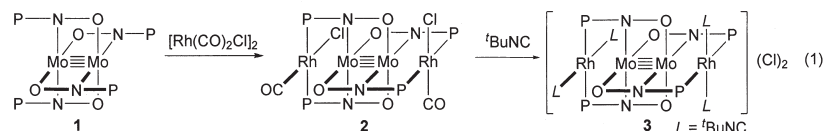
The University of Osaka

氏 名	しま 島 明 すすか 日 香
博士の専攻分野の名称	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	第 2 3 0 3 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 21 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Syntheses of Linear Tetranuclear Mo ₂ M ₂ Complexes (M=Rh, Ir, and Pd) and Their Oxidative Mo—M Bond Formation (直線状異種金属四核錯体の合成および酸化的金属—金属結合形成反応)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 真島 和志 (副査) 教 授 直田 健 教 授 實川浩一郎

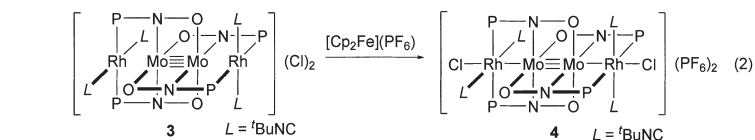
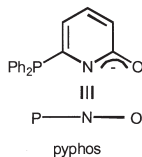
複数の遷移金属原子を骨格に有する一次元多核錯体は、中心金属間の結合性相互作用に起因する単核錯体と異なる性質や反応性を示すことから、長年注目されている化合物群の1つである。その合成のためには、複数個の金属を直線的に連結させる架橋配位子の開発にとどまらず、金属原子間の結合形成について新しい方法論の開発が必要である。本申請者は博士論文において、その方法論の概要を総論として第一章で述べた。

次に、本申請者は、架橋三座配位子6-diphenylphosphino-2-pyridonate (pyphos) (Scheme 1) を用いた異種金属からなる直線状四核錯体の構築と、その酸化反応における異種金属原子間での新たな金属—金属結合形成について系統的研究を行った。まず、pyphos による $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ の配位子交換反応により、 Mo—Mo 四重結合を持つ二核錯体 $\text{Mo}_2(\text{pyphos})_4$ (**1**) を合成した。錯体**1**の両端には2つのホスフィン部分がトランスに配置され、ソフトな遷移金属を導入できる。そこで、1と9族金属のRh、Irならびに10族金属のPdを導入した直線状四核錯体を合成し、その系統的研究を報告した。これらの概要を第二章から順次以下に示す。

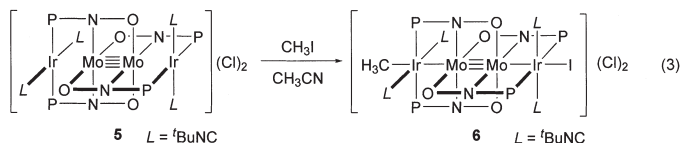
第二章では、錯体**1**にRhを導入した一連の Mo_2Rh_2 四核錯体の合成を、その構造解析と併せて報告している。錯体**1**に $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ を作用させることで得られた $\text{Mo}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{Cl})_2(\text{pyphos})_4$ (**2**) および錯体**2**の配位子交換で得られた $[\text{Mo}_2\text{Rh}_2(\text{BuNC})_4(\text{pyphos})_4](\text{Cl})_2$ (**3**) は、分光測定及び構造解析の結果から、 Mo—Rh 間に結合を持たないことが明らかとなった (式1)。新たな Mo—Rh 結合の形成は、錯体**3**を試薬酸化反応により $[\text{Mo}_2\text{Rh}_2(\text{Cl})_2(\text{BuNC})_4(\text{pyphos})_4](\text{PF}_6)_2$ (**4**) とすることで達成した (式2)。



Scheme 1.

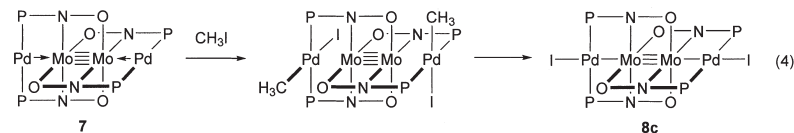


第三章では、導入する金属にIrを用いた系について説明する。 Mo_2Rh_2 錯体と同様の手法で得られた Mo_2Ir_2 四核錯体 $[\text{Mo}_2\text{Ir}_2(\text{BuNC})_4(\text{pyphos})_4](\text{Cl})_2$ (**5**) に対するヨウ化メチルの1,4-酸化的付加反応によって、一方のIrにメチル基、他方のIrにヨウ素がそれぞれ結合した非対称な構造の錯体 $[\text{Mo}_2\text{Ir}_2(\text{CH}_3)(\text{I})(\text{BuNC})_4(\text{pyphos})_4](\text{Cl})_2$ (**6**) を与えることを、分光測定並びにX線構造解析により明らかにした (式3)。また、両端にハロゲン原子を導入することにも成功し、いずれの場合も Mo—Ir 結合の生成を伴って反応が進行することを明らかにした。更に、錯体**5**に対するヨウ化メチルの酸化的付加反応に関しては、UV-vis吸収スペクトルを用いた速度論解析からその反応機構を検討したことについても報告している。

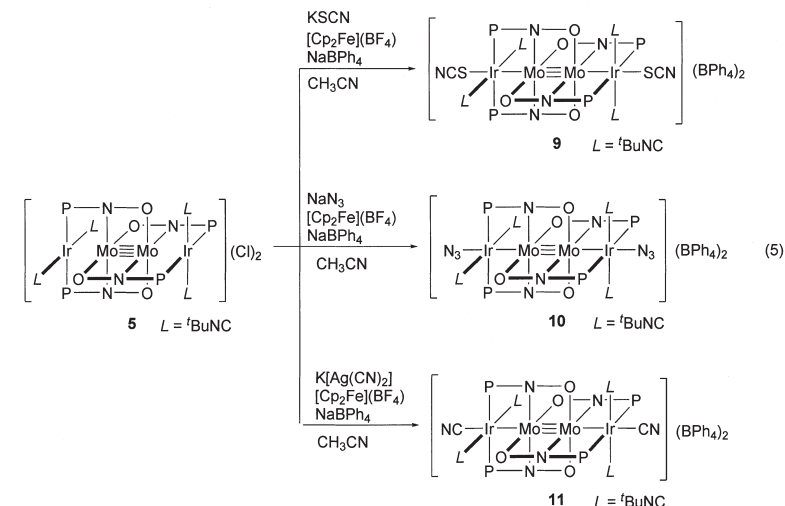


第四章では、錯体**1**とPd(0)化合物との反応により $\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\text{pyphos})_4$ (**7**) の系統的研究について述べている。ニトリルなどの配位性分子存在下で錯体**7**を試薬酸化することで、新たな Mo—Pd 結合の形成と共に、 Mo—Mo 結合次数が4から3へ低下したジカチオン性Pd(II)錯体を得た。電気化学的測定では、反応が混合原子価状態 (Pd(0)/Pd(II)) を経由

することを見いだした。また、錯体**7**と有機ハロゲン化物RXの反応性を系統的に研究し、 PhCH_2X や PhX との反応ではジハロゲン錯体 $\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\text{X})_2(\text{pyphos})_4$ (**8a**: $\text{X} = \text{Cl}$, **8b**: $\text{X} = \text{Br}$, **8c**: $\text{X} = \text{I}$) を得た。一方ヨウ化メチルとの反応では、各Pd上での基質の1,1,4,4-酸化的付加を経由して錯体**8c**が得られることを明らかにした (式4)。



第五章では、錯体**5**をKSCN、 NaN_3 、および $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ の両座配位子存在下で試薬酸化し、さらに過剰量の NaBPh_4 を作用させるすることで、 Mo—Ir 結合の形成を伴って両端のIr上にSCN基、 N_3 基、CN基を導入した新規四核錯体 $[\text{Mo}_2\text{Ir}_2(\text{L})_2(\text{BuNC})_4(\text{pyphos})_4](\text{BPh}_4)_2$ (**9**: $\text{L} = \text{SCN}$, **10**: $\text{L} = \text{N}_3$, **11**: $\text{L} = \text{CN}$) を得たことを報告する (式5)。各生成物の構造決定は、分光測定およびX線構造解析を行うことで達成された。 Mo_2Pd_2 四核錯体については、錯体**8a**の配位子交換反応によって、Cl基がSCN基に置換された $\text{Mo}_2\text{Pd}_2(\text{SCN})_2(\text{pyphos})_4$ (**12**) を合成することに成功した。錯体**9—12**のいずれの場合も、IRスペクトルにおいて四核ユニットの軸位に導入された配位子の示す伸縮振動が、既存の単核錯体の示す値に比べて低波数シフトしていたことから、四核コアへの結合によって導入された配位子上の電子密度が大きく低下したことが示唆された。



論文審査の結果の要旨

複数の遷移金属原子からなる多核遷移金属錯体は、金属間の結合性相互作用が可能であることから、単核遷移金属錯体とは異なる化学的性質を示すことが期待できる。しかしながら、複数個の金属を直線的に配列させ、かつ全ての金属間に金属—金属結合を持つ錯体を合成した研究例、特に二種類以上の遷移金属原子を有する異種金属多核錯体の合成は少なく、その系統的研究と性質の解明は、学術的に重要な研究分野の1つである。

本博士論文において、申請者は、架橋三座配位子を用いた2種の遷移金属からなる直線状四核錯体の合成と、酸化反応により錯体の4つの中心金属間に金属—金属結合を形成することに成功した研究内容を報告している。錯体合成は、架橋三座配位子6-diphenylphosphino-2-pyridonate (pyphos) を有する Mo—Mo 四重結合を持つ二核錯体を合成し、こ

れにソフトな遷移金属を作用させることでM—Mo—Mo—M型の (M = Rh, Ir, Pd) 直線状四核錯体を系統的に構築するという手法に基づき行った。研究背景の概要について纏めた第一章に続き、第二章ではMo₂ユニットの両端にそれぞれRh(I)を導入した錯体の合成と酸化反応を報告している。第三章においては、両端にIr(I)を有するMo₂Ir₂四核錯体を合成し、これらの錯体に対するヨウ化メチルの特異的な1,4-酸化的付加反応が両端のIr(I)の一電子酸化を伴って進行することで、一方のIr(II)にメチル基、他方のIr(II)にヨウ素がそれぞれ結合した非対称な骨格を有する錯体を得られることを見いだした。この酸化反応において、中心のMo—Mo間の結合次数の低下と2つのMo—Ir結合の形成が進行することを分光測定、X線結晶構造解析で明らかとした。さらに、速度論解析により反応がS_N2反応機構で進行することを示した。第四章では、両端にPd(0)を導入したPd—Mo—Mo—Pd骨格を有するMo₂Pd₂錯体に対する酸化反応を検討し、反応がIrの系とは異なり、混合原子価状態 (Pd(0)/Pd(I)) を經由することを電気化学の観点から明確に示した。また、ヨウ化メチルとの反応では、1,1,4,4-酸化的付加を經由して両端のPdにヨウ素が結合した錯体を得られることを明らかにした。さらに第五章においては、IrとPdが両端にある四核錯体に両座配位子であるN₃、CN、SCNを導入した錯体を合成することを報告している。

以上、本論文は架橋三座配位子を用いた新規直線状異種四核金属錯体の系統的合成と酸化反応を介した金属—金属結合形成に関して新たな学術的知見をまとめた内容である。

これらを総合的に審査した結果、本論文は、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。