



Title	Studies on Ligand-supported Homo- and Hetero-dinuclear Complexes Prepared by Complexation of Tantalacyclopentadiene with Tantalum and Nickel Complexes
Author(s)	Laskar, Payel
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69633
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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 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

Abstract of Thesis

Name (Payel Laskar)	
Title	<p>Studies on Ligand-supported Homo- and Hetero-dinuclear Complexes Prepared by Complexation of Tantalacyclopentadiene with Tantalum and Nickel Complexes</p> <p>タンタラシクロペンタジエン錯体とタンタルおよびニッケル種との錯形成反応による同種・異種二核金属錯体の合成に関する研究</p>
<p>Dinuclear complexes with a metal-metal bond have been extensively investigated as minimum entities of metal clusters, particular due to their unique cooperative scaffold for converting any substrates in stoichiometrically and catalytically. Hydrocarbon-bridged dinuclear complexes are one of the important class of the dinuclear complexes, and five-membered metallacyclopentadienes are regarded as one of the versatile “metallo-ligand” for synthesizing homo- and hetero-dinuclear complexes. In this thesis, the author has paid her attention in exploring the coordination behaviour of a tantalacyclopentadiene to mononuclear tantalum and nickel complexes, resulting in isolation and characterization of ditantalum and tantalum-nickel complexes.</p> <p>In Chapter 1, she briefly reviews recent development of metal-metal bonded bimetallic complexes bridged by metallacyclic ligands. Most of the bridging metallacyclic ligands are synthesized by the reaction of low-valent metal centers with unsaturated hydrocarbons. She summarizes the dinuclear complexes with metal-metal interaction supported by unsaturated hydrocarbons such as alkyne, dienes, and aromatic compounds resulting in 3—6 membered metallacycles along with brief discussion about the structural characteristics based on the different metallacycle structures and coordination mode of the unsaturated hydrocarbons.</p> <p>In Chapter 2, the author reports the synthesis and characterization of metallacyclopentadiene bridged dinuclear tantalum complexes coordinated by bidentate nitrogen-based ligands, in which she observed the significant structural changes of the bridging metallacyclopentadiene moiety. Reactions of $\text{Cl}_2\text{Ta}(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_4\text{Et}_4)(\mu\text{-Cl})\text{TaCl}_3$ with bidentate ligands such as 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, and benzo[c]cinnoline produced dinuclear tantalum complexes with a planar tantalacyclopentadiene, while the addition of pyridazine and phthalazine to $\text{Cl}_2\text{Ta}(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_4\text{Et}_4)(\mu\text{-Cl})\text{TaCl}_3$ gave $\text{Cl}_3\text{Ta}(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_4\text{Et}_4)(\mu\text{-L})\text{TaCl}_3$ (L = pyridazine, phthalazine) with a largely folded metallacycle. Furthermore, the reduction of the dinuclear tantalum complex, $\text{Cl}_2\text{Ta}(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_4\text{Et}_4)(\mu\text{-Cl})\text{TaCl}_3$, by organic reductant <i>N,N'</i>-bis(trimethylsilyl)dihydropyrazine in the presence of 1,2-dimethoxyethane (DME) and 1,10-phenanthroline led to the successful isolation of low-valent dinuclear tantalum complexes, respectively, in which the cleavage of $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ bond produces a doubly ($\eta^2\text{:}\eta^2$)-alkyne bridged dinuclear complex by the coordination of 1,10-phenanthroline.</p> <p>In Chapter 3, she reports that a mononuclear tantalacyclopentadiene complex, $\text{TaCl}_3(\text{C}_4\text{H}_2'\text{Bu}_2)$, serves as a unique metal-containing diene ligand to nickel. In fact, the addition of $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = 1,5-cyclooctadiene) to $\text{TaCl}_3(\text{C}_4\text{H}_2'\text{Bu}_2)$ resulted in the selective formation of a heterobimetallic Ta–Ni complex, $\text{Cl}_3\text{Ta}(\mu\text{-}\eta^4\text{-C}_4\text{H}_2'\text{Bu}_2)\text{Ni}(\text{COD})$. The COD ligand in the Ta–Ni complex was readily replaced by adding monodentate and bidentate phosphine ligands as well as 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene (IPr) to afford the corresponding Ta–Ni heterobimetallic complexes. When bulky phosphine ligands such as tricyclohexylphosphine and 1,2-bis(dicyclohexyl)phosphinoethane were used, the nickel atom was dissociated from the metallacyclopentadienyl moiety. Structural analyses of these isolated heterobimetallic complexes revealed the large conformational change of the metallacyclopentadiene moiety from a folded structure to a planar one upon the substitution of COD ligand by IPr.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Payel Laskar)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教 授	真島 和志
	副 査	教 授	直 田 健
	副 査	教 授	新 谷 亮
	副 査	准教授	劔 隼 人

論文審査の結果の要旨

本学位論文は、メタラサイクル部位を架橋配位子とする同種、ならびに異種金属からなる二核金属錯体の選択的な合成と配位子置換反応によるメタラサイクル部位の構造変化に関する研究成果をまとめたものである。配位子により架橋された二核金属錯体は古くから活発な研究が行われており、特に金属—金属結合を含む二核金属錯体は、隣り合う金属の共同作用を利用した基質活性化、ならびに、金属間の電子的相互作用による特異な物性の発現、など、単核錯体には見られない興味深い特徴を示すことが知られている。二核金属錯体の金属—金属結合を保持するうえで配位子の役割は非常に重要であり、金属間結合距離を柔軟に変化させることが可能な配位子により、二つの金属中心を遊離することなく多様な反応が進行することが報告されている。このような架橋配位子の中で、本学位申請者はメタラサイクル骨格を架橋配位子として有する二核金属錯体に着目し、同一金属、ならびに、異なる金属を含む錯体の選択的な合成とその構造変化に関して研究を進めてきた。

その結果、本学位申請者はタンタルを中心金属とするメタラシクロペンタジエン構造が同種金属であるタンタル二核錯体における架橋配位子として機能することを見出し、さらに添加する二座配位子によって架橋するメタラシクロペンタジエン部位が大きく変化することを明らかとした。さらに、嵩高い置換基を導入することで単離可能なタンタラシクロペンタジエン錯体は含金属配位子として作用し、後周期遷移金属であるニッケル錯体と錯形成した結果、選択的に異種金属二核錯体を与えることを見出した。炭素骨格のみから成るメタラシクロペンタジエンは様々な有機合成反応における中間体としても観測されていることから、本研究成果は同種・異種の多核金属クラスターにおけるメタラシクロペンタジエンの配位挙動のモデルとして捉えることができる点で高く評価できる。

第2章では、特にタンタル二核錯体上でのメタラシクロペンタジエン構造の変化に関してまとめられおり、添加する含窒素二座配位子によってメタラシクロペンタジエン構造が平面構造から90度近く折れ曲がった構造まで大きく変化することが明らかとなった。さらに、配位子の添加と錯体の二電子還元反応の進行の結果、メタラシクロペンタジエン構造が解離して、アルキン架橋錯体へと変化することが明らかとなり、二核錯体上でのメタラシクロペンタジエン構造とアルキン配位構造の変化を見出した点は、学術的にも高い評価を与えられる。さらに第3章では、単離可能なタンタラシクロペンタジエン錯体が後周期遷移金属錯体に対するメタロ配位子として作用することを見出しており、メタラシクロペンタジエン構造が同種・異種金属を保持する優れた架橋配位子となることが明らかとなった点が、二核金属錯体合成における基礎的知見として非常に興味深い内容である。

また、本博士論文の研究背景である多様なメタラサイクル架橋二核金属錯体に関して総括的に第1章によくまとめられており、第2章、3章の内容と合わせて、博士（理学）の学位論文として非常に価値が高いと判断した。