

学位論文要旨

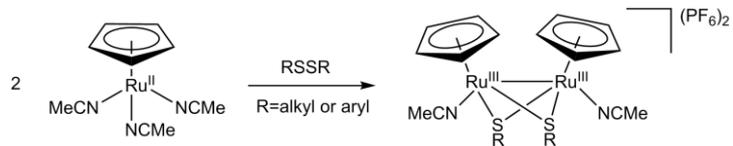
Study on Oxidation of Group VIII Metal Complexes Bridged by Fulvalene Ligand (フルバレン配位子で架橋した第 8 族金属錯体の酸化に関する研究)

氏名 安原 大樹

1. 緒言

分子内に 2 つの金属原子を有する二核金属錯体は単核錯体にはない特異な性質を示す。二核錯体の特性は主として 2 つの金属原子が異なる原子価状態を取る混合原子価状態、分子内における電子移動反応により発現する。この特性の触媒利用が近年目覚ましく発展しており、例えば二核 Ru 錯体の $(C_5Me_5)Ru^{III}Cl(\mu-SMe)_2Ru^{III}Cl(C_5Me_5)$ は単核 Ru 触媒では報告されていない分子変換反応を可能とした。また Ru 錯体に関しては、そのフェロセン型化合物であるルテノセン $(C_5H_5)_2Ru$ の二核錯体バイルテノセン $(C_5H_5)Ru^{II}(\mu_2-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)Ru^{II}(C_5H_5)$ 並びにこの誘導体に関して酸化反応により得られる $Ru^{II}-Ru^{IV}$ の混合原子価状態について詳細な研究がなされており、分子内電子移動反応に対するアルキル置換基の立体効果等が議論されている。この二核錯体の化学において、酸化反応は極めて重要な役割を果たす。第一に酸化的付加反応は二核錯体の形成に有用である。

例としてジスルフィド化合物の酸化的付加反応を図 1 に示す。前述の二核 Ru 触媒も同様に合成される。第二に酸化反応は混



合原子価錯体の形成に用いられる。図 1 ジスルフィドの酸化的付加反応による二核錯体形成次にこの二核錯体における酸化反応に関して、解決すべき課題を列挙する。まず、図 1 で示したジスルフィドの酸化的付加反応に関しては反応機構に関する研究がなされていない。ジスルフィドの酸化的付加反応は多様な構造的特徴を有する中間体を形成することがいくつかの遷移金属に関して報告されている。構造的興味並びに触媒デザインに対する寄与が見込まれる点から反応機構に関する研究は有益である。第二に、二核フェロセン型化合物の混合原子価状態に関して Fe はもとより Ru に関しても詳細な研究がなされているにも関わらず、一方で同じ第 8 族金属原子でありながら Os のメタロセンすなわちオスモセン $(C_5H_5)_2Os^{II}$ に関する二核化合物の化学は全くの手付かずのままである。最も単純な二核オスモセン化合物たるバイオスモセン $(C_5H_5)Os^{II}(\mu_2-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)Os^{II}(C_5H_5)(OcOc)$ は合成さえされていない。オスモセンはルテノセンに近い性質を示しながら Os 中心が高い酸化数を好む性質故にルテノセンにはない反応性を示すことが知られており OcOc の酸化反応及び混合原子価状態についても興味深い。次にこれら課題の解決方策を示す。第一の課題について、2 つのシクロペンタジエニル基が結合した構造を有するジアニオン性配位子であるフルバレン配位子 $(C_5H_4-C_5H_4)$ を用いて 2 つの Ru 中心を予め分子内で隣接させることにより、ジスルフィドの酸化的付加反応における反応中間体の安定化を図る。これにより反応中間体を単離可能とし、反応機構について詳細に議論する。第二の課題について、OcOc を新規に合成し酸化反応によって混合原子価状態を得る。加えて分子内に異なる 2 つの金

属原子を有する二核メタロセン化合物、特に Os を含むフェロセニルオスモセン ($(C_5H_5)Fe^{II}(\mu_2-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)Os^{II}(C_5H_5)(FcOc)$) と ルテノセニルオスモセン ($(C_5H_5)Ru^{II}(\mu_2-\eta^5:\eta^5-C_{10}H_8)Os^{II}(C_5H_5)(RcOc)$) を新規に合成し、異なる金属間での相互作用についても追究する。このように、フルバレン配位子で架橋した第 8 族金属錯体の酸化を共通のテーマとして触媒合成の反応機構解明から新たな電子移動場の創造まで多角的に研究し、もって二核金属錯体の化学の発展に資することを目的とし研究を行った。

2. 結果

原料錯体 **1A** とジメチルジスルフィドとの反応では、分子内でジスルフィド結合を保ったまま架橋した反応中間体 **2A** を経て酸化的付加反応が進行することを明らかにした。反応速度は溶媒によって大きく異なり、極性の高い溶媒ほど速いという傾向を見出した。更にジメチルジセレニド ($MeSeSeMe$) についても同様の酸

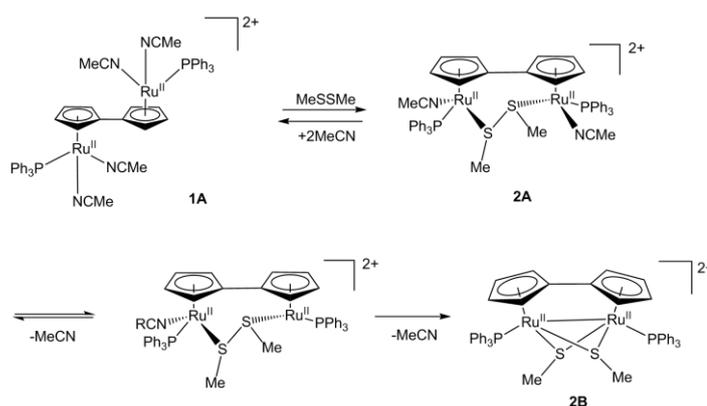


図 2 ジスルフィドの酸化的付加反応の反応機構

化的付加反応を行い、その中間体を単離し構造を決定した。中間体が有するニトリル配位子の種類を変えることにより、中間体のジセレニド結合は大きく変化したが、ジスルフィド中間体については結合距離の配位子依存性は見られなかった。

$OcOc$ の合成原料としてヨードオスモセン ($(C_5H_5)Os^{II}(C_5H_4I)(OcI)$) を合成した。 OcI は初めて合成されたオスモセンの 1 置換ハロゲン化物である。 OcI の Ullmann カップリング反応により $OcOc$ を合成した。 $OcOc$ を I_2 で酸化することにより、 $Os^{II}-Os^{IV}$ の混合原子価錯体 **15-I** を得た(図 3)。加えて塩素又は臭素が付加した類似構造の混合原子価錯体も合成し、構造を決定した。これら混合原子価錯体について

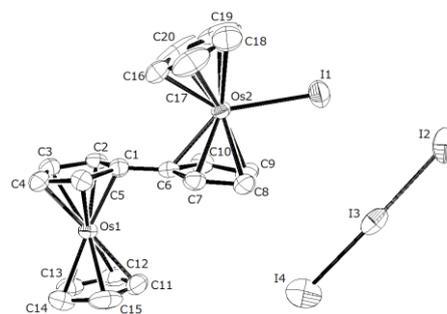


図 3 **15-I** の ORTEP 図

て温度可変 1H NMR スペクトルを測定したところ、分子内電子移動反応を示唆するスペクトルの温度変化が観測された。電子移動反応の活性化エネルギーを算出した所、付加ハロゲンの種類が $I > Br > Cl$ の順にエネルギーが小さくなる傾向を見出した。

根岸カップリングにより $FcOc$ を、鈴木-宮浦カップリングにより $RcOc$ を合成した。 $FcOc$ を $OcOc$ と同様の条件で酸化し、原子価状態を調査した。その結果、ヨウ素付加体では固体及び溶液双方において $Fe^{II}-Os^{IV}$ 状態を取っており、熱による電子移動は観測されなかった。一方で塩素付加体に関しては固体では $298 K$ で一部が $Fe^{III}-Os^{III}$ を取っていることが ^{57}Fe Mössbauer 分光法により示された。溶液においても約 $350 K$ 未満では $Fe^{II}-Os^{IV}$ 状態であったが、それ以上の温度では $Fe^{III}-Os^{III}$ 状態を取ることが 1H NMR スペクトルの温度変化により示唆された。 $RcOc$ は $OcOc$ との混合物として得られ、単離はできなかった。これら混合物を I_2 で酸化することで、酸化体をカラムクロマトグラフィーで単離することができた。 1H NMR より $297-373 K$ で $Ru^{II}-Os^{IV}$ 状態であることが示唆された。