

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	安原 大樹
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①、2 項該当		
論文題目			
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 )			
論文審査担当者			
主 査	教 授	中島 覚 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	井上 克也	
審査委員	教 授	水田 勉	
審査委員	教 授	山本 陽介	
〔論文審査の要旨〕			
<p>分子内に二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二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。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<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ru の二核錯体バイルテノセン (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Ru<sup>II</sup>(μ<sub>2</sub>-η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Ru<sup>II</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)、並びにこの誘導体に関して酸化反応により得られる Ru<sup>II</sup>-Ru<sup>IV</sup> 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。第二に酸化反応は混合原子価錯体の形成に用いられる。</p> <p>この二核錯体における酸化反応に関して、まず、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。また、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<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Os<sup>II</sup> 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であるバイオスモセン (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Os<sup>II</sup>(μ<sub>2</sub>-η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Os<sup>II</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(O<sub>c</sub>O<sub>c</sub>)は合成さえされていない。本研究では、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酸化的付加反応とオスモセンが関係する二核錯体の混合原子価状態を明らかにした。</p> <p>フルバレン錯体([(MeCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Ru<sup>II</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Ru<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)(MeCN)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)とジメチルジスルフィドなどの各種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を経て酸化的付加反応が進行することを明らかにした。これはフルバレン配位子を用いることにより、二つの Ru 間の距離を固定できたためである。反応中間体、酸化的付加体とも単結晶を得て、構造を明らかにした。<sup>1</sup>H NMR スペクトルの経時変化により、反応中間体から酸化的付加体への反応は一次反応であることを見出し、その反応速度定数を求めた。そしてその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</p>			

同様の酸化付加反応を行い、その反応中間体を単離し、酸化付加体と併せて構造を決定した。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。さらに、フルバレン錯体とジテルリドとの反応についてもジテルリド結合を保った化合物の存在を確認しており、その研究の端緒を開いた。

$\text{OcOc}$  の合成原料としてヨードオスモセン( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) $\text{Os}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_4\text{I})(\text{OcI})$  を合成した。 $\text{OcI}$  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。 $\text{OcI}$  の Ullmann カップリング反応により  $\text{OcOc}$  を合成した。 $\text{OcOc}$  を  $\text{I}_2$  で酸化することにより、 $\text{Os}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{IV}}$  の混合原子価錯体を得た。さらに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、それぞれ単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。付加したハロゲンと対アニオンとの相互作用があるかどうかによって付加したハロゲンの方向が異なることが分かった。これら混合原子価錯体について温度可変  $^1\text{H}$  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、付加ハロゲンの種類が  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$  の順にエネルギーが小さくなる傾向を見出した。また、溶媒を変えて温度可変  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定し、電子移動反応の溶媒依存性についても議論した。

根岸カップリングにより  $\text{FcOc}$  を、鈴木-宮浦カップリングにより  $\text{RcOc}$  を合成した。 $\text{FcOc}$  を  $\text{OcOc}$  と同様の条件で酸化し、原子価状態を調査した。単結晶 X 線構造解析により構造を決定し、オスmium部分が酸化されていることを明らかにした。そして、ヨウ素付加体では固体及び溶液双方において  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{IV}}$  状態を取っており、温度上昇による電子移動は観測されなかった。一方、塩素付加体に関しては固体では 298 K で一部が  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}$  を取っていることが  $^{57}\text{Fe}$  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  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{IV}}$  状態であったが、それ以上の温度では  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Os}^{\text{III}}$  状態を取ることが  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの温度変化により示唆された。この転移温度は対称な構造の  $\text{Os}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{IV}}$  の場合に比べて高いことが分かった。 $\text{RcOc}$  は  $\text{OcOc}$  との混合物として得られ、このままでは単離はできなかった。これら混合物を  $\text{I}_2$  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分離するという新しい方法で単離することができた。 $^1\text{H}$  NMR より 297-373 K で  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-Os}^{\text{IV}}$  状態であることが示唆された。

フェロセン部分とルテノセン部分またはオスモセン部分をフェニレンやアセチレンで架橋した二核錯体の合成を行った。フェニレンで架橋した場合、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Ru}^{\text{IV}}$  状態の混合原子価化合物は得られなかった。アセチレンで架橋した場合は混合原子価錯体が得られたが、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 分光法より金属間の相互作用は小さいことが分かり、金属間の相互作用に及ぼす距離の影響を明らかにした。

最後に、 $\text{OcOc}$  を  $\text{BF}_3$  と *p*-ベンゾキノンで酸化した。単結晶 X 線構造解析、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルの経時変化より、段階的に反応が進み、C-C 結合の開裂が起こっていることが分かった。これはフェロセン、ルテノセンとは異なり、オスモセン独自の反応であり、今後の展開が期待させる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. Reaction of Binuclear Ruthenium-Fulvalene Intermediates Intramolecularly Bridged by Alkyl Disulfides.

H. Yasuhara, K. Koga and S. Nakashima

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 5, 600-607 (2013).

2. Solvent Effect on Reaction Rate of Ruthenium-Fulvalene Complexes Intramolecularly Bridged by Alkyl Disulfides and the Effect of Chalcogen.

H. Yasuhara, M. Kaneko, K. Koga, T. Tahara and S. Nakashima

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 4, 498-505 (2014).

3. Synthesis and Oxidation Study of the Simplest Binuclear Metallocene Compound of Osmium, Biosmocene.

H. Yasuhara, K. Koga and S. Nakashima

*J. Organomet. Chem.*, **779**, 86-90 (2015).

4. Halogen Effect on Mixed-Valence State of Biosmocenium(II, IV) salts.

H. Yasuhara and S. Nakashima

*J. Organomet. Chem.*, **791**, 225-231 (2015).

参考論文

1. Crystal structure and spin state of mixed-crystals of iron with NCS and  $\text{NCBH}_3$  for the assemble complexes bridged by 1,3-bis(4-pyridyl)propanes.

H. Dote, H. Yasuhara and S. Nakashima

*J. Radional. Nucl. Chem.*, **303**, 2, 1589-1593 (2015).

2. Environmental Radioactivity of Water Samples Collected in Higashi-Hiroshima Campus, Hiroshima University, Japan.

S. Nakashima, A. Sasai, K. Koga, H. Yasuhara, A. Matsushima and K. Inada

Radiation Protection Dosimetry, DOI 10.1093/rpd/ncv242 (2015).