

論文内容の要旨

論文題目 **Studies of Syntheses and Reactions of Multinuclear Transition-Metal Complexes Containing Bridging Selenium Ligands**

(架橋セレン配位子を含む遷移金属多核錯体の合成と反応性に関する研究)

氏名 長尾 正顕

1 緒言

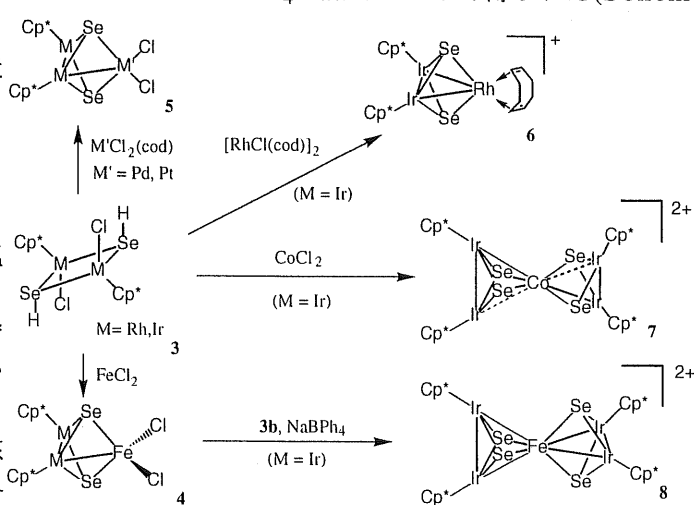
工業的水素化脱硫触媒や様々な生体内酵素の活性部位において複数の遷移金属が硫黄で架橋された構造が存在することから、当研究室では、遷移金属-イオウクラスターの合成と反応性について詳細に研究を行ってきた。一方、遷移金属-セレンクラスターは、硫黄架橋クラスターと立体的、電子的に反応性が異なることが期待できるが、含セレン錯体についての研究は非常に限られている。そこで、本研究では架橋セレン配位子を含む新規な遷移金属多核錯体を合成し、その反応性を検討することを目的とした。

2 ビスヒドロセレニド架橋二核錯体およびヒドロスルフィド-ヒドロセレニド架橋二核錯体の反応性

ヒドロスルフィド架橋二核錯体 $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\mu\text{-SH})]_2$ (**2**)は、種々のクラスター合成の有用な前駆体であることが明らかとなっている。最近当研究室で $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{M} = \text{Rh}$ (**1a**), Ir (**1b**))と H_2Se の反応により、錯体**2**のヒドロセレニドアナログである $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\mu\text{-SeH})]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$ (**3a**), Ir (**3b**))が得られることが見いだされた。このビスヒドロセレニド架橋二核錯体**3**を前駆体とした混合金属多核錯体の合成について検討した。

錯体**3**と FeCl_2 との反応で $[(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu_3\text{-Se})_2\text{FeCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ (**4a**), Ir (**4b**))が、また $\text{M}'\text{Cl}_2(\text{cod})$ ($\text{cod} = \text{cyclooctadiene}$, $\text{M}' = \text{Pd}, \text{Pt}$)との反応で $[(\text{Cp}^*\text{M})_2(\mu_3\text{-Se})_2\text{M}'\text{Cl}_2]$ (**5a**: $\text{M} = \text{Rh}$, $\text{M}' = \text{Pt}$; **5b**: $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{M}' = \text{Pt}$; **5c**: $\text{M} = \text{Ir}$, $\text{M}' = \text{Pd}$)が中程度の収率で単離でき、 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\mu\text{-SeH})]_2$ (**3b**)と $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ との反応では、ロジウム錯体から cod 配位子は脱離せず塩素配位子が脱離して反応した $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu_3\text{-Se})_2\text{Rh}(\text{cod})][\text{RhCl}_2(\text{cod})]$ (**6**)が単離できた。また、錯体**3b**と CoCl_2 との反応では三核錯体は得られず、カチオン性の五核クラスターが生成し、アセトニトリルから再結晶することで $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_4\text{Co}(\mu_3\text{-Se})_4][\text{CoCl}_3(\text{MeCN})]_2$ (**7**)が得られてきた。類似の骨格を持つイリジウム-鉄五核クラスター $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_4\text{Fe}(\mu_3\text{-Se})_4][\text{BPh}_4]_2$ (**8**)はイリジウム-鉄三核クラスター**4b**と当量の錯体**3b**、過剰量の NaBPh_4 を加えることで得られた(Scheme 1)。

ここまで得られたクラスターについては、ヒドロスルフィド錯体から同じ構造を持ったクラスターが同様に合成できるが、**5a**, **5b**の合成において反応は室温で進行し、 50°C の加熱が必要な硫黄アナログでの反応と違いが見られた。また、ビスヒドロスルフィド錯体**3**は、ニッケル塩との反応でクラスター**7**, **8**と類似の骨格を持つボウタイ型五核クラスター $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_4\text{Ni}(\mu_3\text{-S})_4]^{2+}$ を与えることが知られているが、ビスヒドロセレニド錯体の場合、対アニオンとしてニッケルを含む四核キューバン型クラスター $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_4(\mu_3\text{-Se})_4][\text{NiCl}_4]$ のみが得られた。



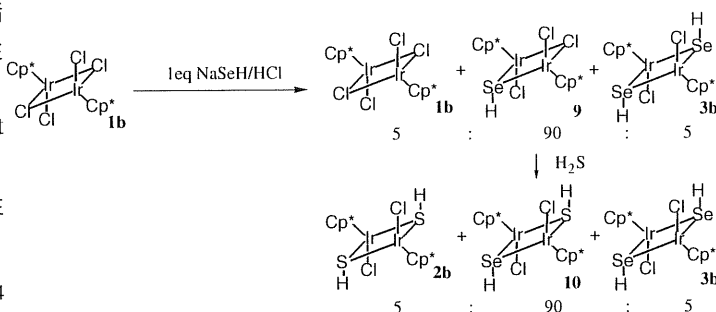
Scheme 1

3 ヒドロスルフィド-ヒドロセレニド架橋二核錯体の合成と反応性

[Cp*IrCl₂]₂ (**1b**)と1当量のセレン化水素を反応させると、架橋塩素配位子が一つヒドロセレニド配位に置換された[(Cp*IrCl)(μ-Cl)(μ-SeH)] (**9**)を90%、錯体**3b**を5%、原料**1b**を5%の割合で含む混合物が得られてきた。錯体**9**を主生成物として含むこの混合物をH₂Sガスで処理すると、[(Cp*IrCl)(μ-SH)(μ-SeH)] (**10**)を90%の割合で含む黄色粉末を得ることができた(Scheme 2)。錯体**9**, **10**は単離精製することはできなかったため、さらに金属錯体を反応されることにより混合カルコゲニドクラスターとして単離することを目指し反応を検討した。

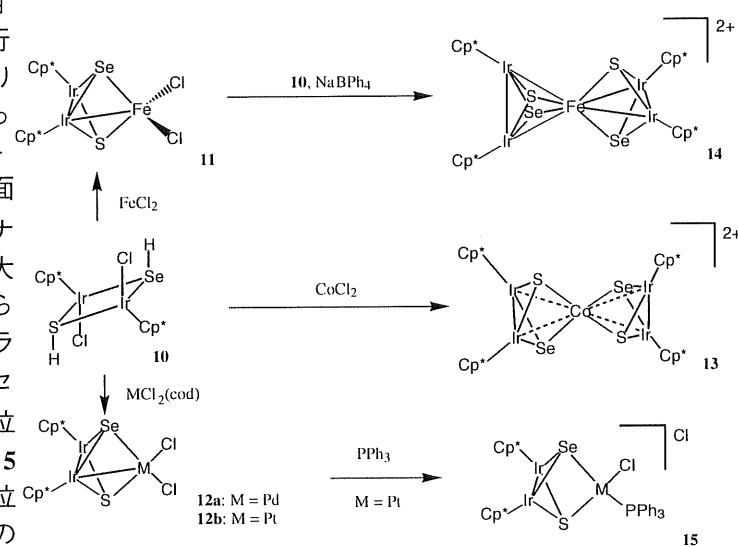
錯体**10**を含む混合物とFeCl₂を反応させることで、[(Cp*Ir)₂(μ₃-S)(μ₃-Se)FeCl₂] (**11**)が中程度の収率で得られ、FAB-MSより混合カルコゲニドクラスター**11**のみが単離されていることが明らかとなった。

錯体**10**もビスヒドロセレニド架橋二核イリジウム錯体**3b**と同様の反応性を示し、M'Cl₂(cod)との反応で[(Cp*Ir)₂(μ₃-S)(μ₃-Se)M'Cl₂] (M' = Pt



Scheme 2

(**12a**), Pd (**12b**))の三核クラスターが得られ、CoCl₂との反応でジカチオン性ボウタイ型五核クラスター**13**が、イリジウム-鉄三核クラスター**11**とNaBPh₄との反応でクラスター**14**がそれぞれ中程度の収率で単離できた。錯体**10**を用いたこれらの反応も全て室温で進行し、ビスヒドロスルフィド錯体**2b**よりも反応性が高いことが明らかとなった。得られた錯体の中で、イリジウム-コバルト五核クラスター**13**のIr₂-Co平面同士の二面角がテトラスルフィドアナログ、テトラセレニドアナログより大きくなっており、構造的な違いが見られた。また、イリジウム-白金三核クラスター**12b**とPPh₃の反応を行うと、セレン原子のトランス位にある塩素配位子が選択的に置換されたクラスター**15**が得られた。これは、スルフィド配位子とセレニド配位子のトランス効果の違いを反映していると考えられる(Scheme 3)



Scheme 3

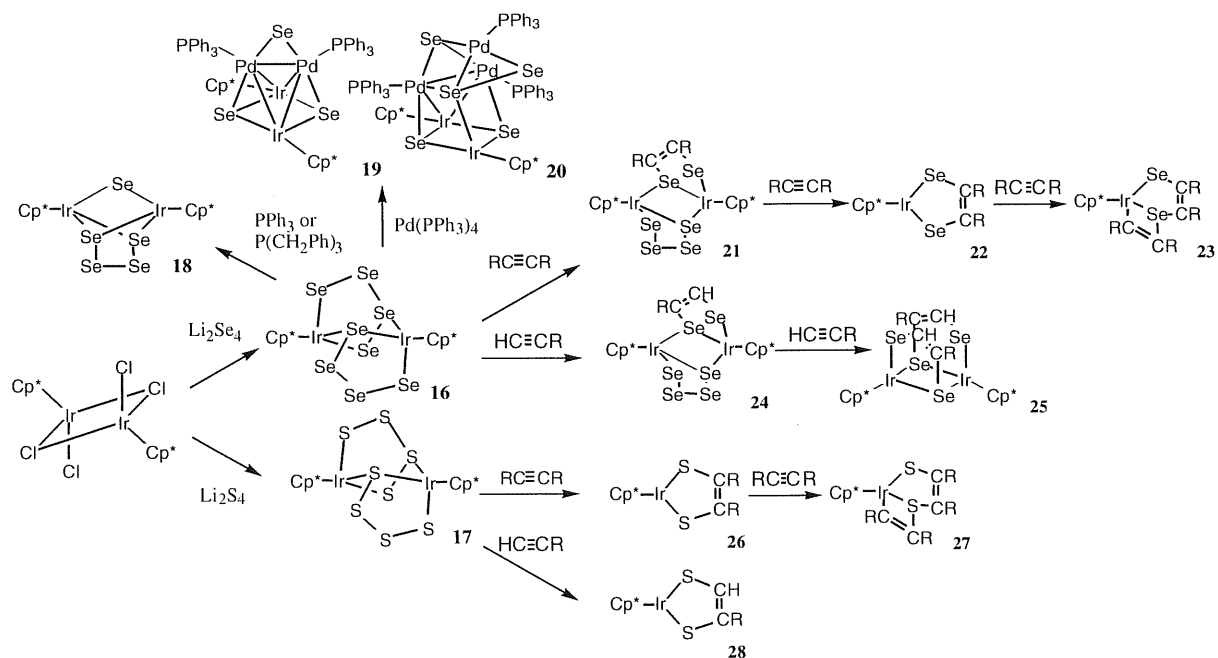
4 テトラセレニド配位子で架橋された二核イリジウム錯体の合成と反応性

ポリカルコゲニド鎖を配位子とする錯体は比較的良好に知られており、その反応性には期待が持たれる。そこで、[Cp*IrCl₂]₂ (**1b**)に導入するセレン源としてリチウムセレニド(Li₂Sen)を用い、反応条件を種々検討したところ、原料錯体**1b**に対してLi₂Se₄を50°C、1時間反応させることで、2つのイリジウム間をテトラセレニド配位子が非対称に架橋している二核錯体[Cp*Ir(μ-Se₄)]₂ (**16**)の黒色結晶が得られた。錯体**16**の硫黄アナログ[Cp*Ir(μ-S₄)]₂ (**17**)についても錯体**1b**とリチウムスルフィドから合成できるがこの錯体は既知の錯体であり、[Cp*Ir(CO)₂]と硫黄との反応で得られることがすでに報告されている。興味深いことに[Cp*Ir(CO)₂]とセレンとの反応で[(Cp*Ir)₂(μ-Se)(μ-Se₄)] (**18**)が得られることが知られているが、加えるセレンの量を増やしても錯体**16**は得られない。ここで錯体**16**と3級ホスフィンとの反応を検討したところ、3当量の三級ホスフィンを反応させるとセレン3原子が脱離し、錯

体**18**が得られることが明らかとなった。しかしながら、硫黄アナログ**17**とホスフィンとの反応では、この反応はきれいに進行しなかった。

錯体**16**に対し遷移金属を挿入することで多核クラスターを合成することを目指し、後周期低原子価錯体との反応を検討した。 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-Se}_4)]_2$ (**16**)に対し当量の $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ を室温で反応させた後に分離精製を行うことで、四核クラスター $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-Se})_2(\mu_2\text{-Se})\}]$ (**19**)と五核クラスター $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3(\mu_3\text{-Se})_3(\mu_3\text{-Se}_2)\}]$ (**20**)をそれぞれ低収率ながら得ることができた。この反応を低温から行くと、クラスター**19**が主生成物となり、中程度の収率で単離することができた。硫黄アナログ**17**についても同様の反応を試み、反応条件を様々検討したが生成物は複雑な混合物となっており、クラスターを単離することはできなかった。一方、テトラセレニド錯体に1当量、2当量、過剰量のアセチレンジカルボン酸ジメチル(DMAD)を加えると、テトラセレニド配位子が段階的にジセレン配位子に変換され、二核錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}\{\mu\text{-Se}_2\text{C}_2(\text{COOMe})_2\}(\mu\text{-Se}_4)\text{IrCp}^*]$ (**21**)、単核錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{COOMe})_2\}]$ (**22**)、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}\{\text{SeC}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{COOMe})\text{SeC}(\text{COOMe})=\text{C}(\text{COOMe})\}]$ (**23**) が得られることが判明した。プロピオール酸メチルとの反応では**21**に対応する $[\text{Cp}^*\text{Ir}\{\mu\text{-Se}_2\text{C}_2\text{H}(\text{COOMe})\}(\mu\text{-Se}_4)\text{IrCp}^*]$ (**24**)は同様に得られるが、**22**に対応するジセレン錯体は結晶状態ではダイマー構造を有する $[\text{Cp}^*\text{Ir}\{\text{Se}_2\text{C}_2\text{H}(\text{COOMe})\}]_2$ (**25**)であり、これ以上プロピオール酸メチルとは反応しなかった。

硫黄アナログであるテトラスルフィド架橋錯体のDMADとの反応は非常に遅く、室温で2日反応させることで**22**の硫黄アナログ**26**が、30日反応させることで**23**の硫黄アナログ**27**が得られジチオレン-テトラセレニド二核錯体**21**に対応する錯体は¹HNMRでも観測することはできなかった。また、プロピオール酸メチルとの反応においても、錯体**24**に対応する硫黄アナログは観測されず、ジチオレン錯体も結晶中で単核の構造を取っている錯体**28**であることが判明し、テトラスルフィド錯体とテトラセレニド錯体で違いが見られた(Scheme 4)。



Scheme 4