

Abstract

Synthesis, Structures, and Properties of Novel Dithiolato Bridged Heterometal Cluster Complexes

(新規なジチオラト架橋異種金属クラスター錯体の合成、構造と性質)

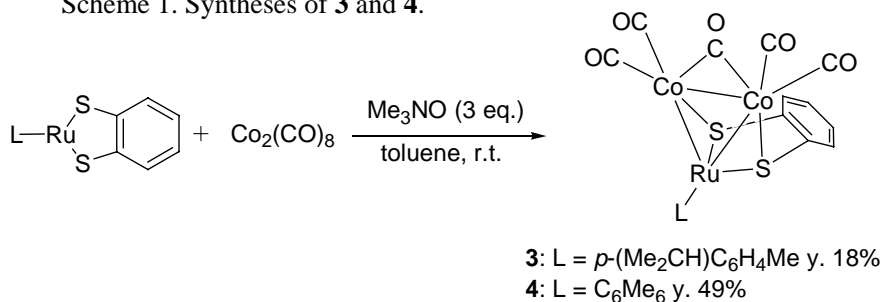
中川 義清

硫黄を含んだ異種金属クラスター錯体は生体酵素のモデル化合物や触媒として注目されている。また、メタラジチオレン錯体は金属 1 原子と硫黄 2 原子から構成される複素五員環化合物であり、その擬芳香族性に由来する特異な反応性を有することが知られている。当研究室においてはこの特異な反応性を利用することにより、環状構造の異種金属クラスター錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Rh(SSC₆H₄)Co₂(CO)₅ (**1**) 及び ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ir(SSC₆H₄)Co₂(CO)₅ (**2**) が合成されている。

筆者は博士課程において、8 族メタラジチオレンクラスター錯体 ($\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me}$)Ru(SSC₆H₄)Co₂(CO)₅ (**3**) 及び ($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$)Ru(SSC₆H₄)Co₂(CO)₅ (**4**) を合成し、その構造、電気化学的及び分光学的性質、及び反応性について検討を行った。また、その過程においてある種のメタラジチオレンクラスター錯体を、まったく構成元素の異なるメタラジチオレンクラスター錯体より合成する新規なクラスター合成反応を見出した。

本博士論文の第 2 章においては **3** 及び **4** の合成、構造及び各種物性について述べた。8 族のメタラジチオレン錯体としては ($\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6$)Ru(SSC₆H₄) を用いた。 ($\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6$)Ru(SSC₆H₄) は金属周りの電子数が 16 であり、これまでに当研究室で合成されたメタラジチオレン錯体の原料である 9 族メタラジチオレン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)M(SSC₆H₄) (**5**: M = Rh, **6**: M = Ir) と等電子的であるため、類似の反応性を有す

Scheme 1. Syntheses of **3** and **4**.



ることが予想されるためである。しかし、 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ がアニオン性の配位子であるのに対して $\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6$ は中性の配位子であるため、置換基の差異に由来する物性や反応性の差異が観測されると期待される。

1 当量の単核メタラジチオレン錯体 ($p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me}$)Ru(SSC₆H₄) (7) 及び(C_6Me_6)Ru(SSC₆H₄) (8) に対して $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ とトリメチルアミン *N*-オキsid を作用させたところ、3 が 18%、4 が 49% の収率でそれぞれ得られた (Scheme 1)。

3 及び 4 の構造は単結晶 X 線構造解析によって決定した (Figure 1)。Ru-Co (2.61-2.62 Å) 及び Co-Co (2.45-2.47 Å) の原子間距離はそれぞれ十分に短く直接金属結合が存在することを支持する結果となった。Ru-Co 間はジチオラト配位子の S により、Co-Co 間はカルボニル基によりそれぞれ架橋されており、3 及び 4 は 9 族メタラジチオレンクラスター錯体 1 及び 2 と類似構造をとっていた。また、メタラジチオレン環の二面角より、1-4 の

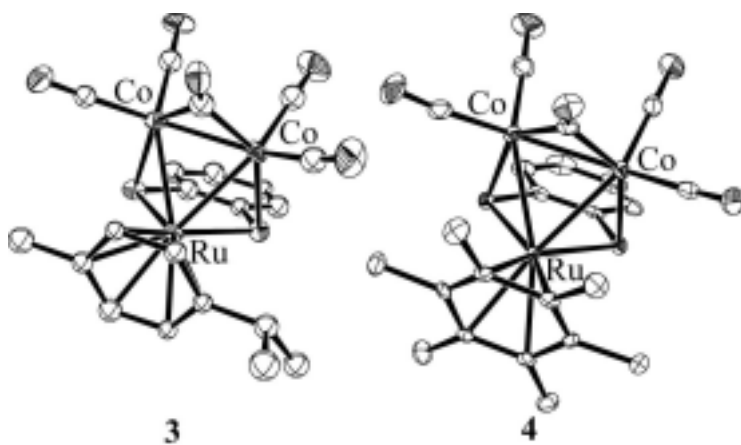


Figure 1. ORTEP drawings of 3 and 4 (50% probability).

メタラジチオレン環は S が Co に配位した後もその擬芳香族性を保っていることが明らかになった。通常、メタラジチオレン環の S が他の金属に配位すると、S の軌道が sp^2 より sp^3 に変化するためにその擬芳香族性が失われることが知られている。例えば、直線型のメタラジチオレンクラスター錯体は金属結合が生成するとメタラジチオレン環の平面性とそれに由来する擬芳香族性を失うことがわかっている。以上より、1-4 は特異な結合様式を有していることが示唆された。そこで、金属結合に関するより詳細な知見を得るために 4 について構造解析より得られたデータを基に ZINDO 計算を行った。計算の結果、Co から Ru への電子供与と S から Co への電子供与が存在することが明らかになった。さらに、Co と Ru、Co と S の原子間距離はそれぞれ 2.30 Å、2.25 Å と十分に短いのにに対して、Co と C の距離 (3.27 Å) は直接結合が存在するとみなすには長い距離であった。以上の考察より、メタラジチオレン環が Co^0 に対して η^3 配位していることがあきらかになった (Chart 1)。これまでに平面性を保ったメタラジチオレン環の SMS による η^3 配位は報告例がなく、1-4 は新規な配位形式を有するといえる。

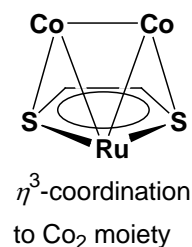


Chart 1

4 の IR スペクトルを測定したところ、カルボニル基に由来する $1700\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ における特異吸収が、1 及び 2 よりも低波数側に観測された。これは、4 における Ru 上の置換基 $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ が、Rh (1) 及び Ir (2) における置換基 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ よりもより電子供与性が高いため、4 の方がカルボニル基への π -backdonation の割合が増加し、結果としてカルボニル基の三重結合性が弱まったためであると考えられる。

1-4 のサイクリックボルタモグラムにおいては -1.1 V vs ferrocenium/ferrocene 付近に可逆な一電子還元波が観測され、1-4 の電位差は 0.1 V 以内であった。これに対して、クラスター錯体の原料である、単核のメタラジチオレン錯体 5-8 においては一電子還元電位は金属の種類によって大きな差が見られ、その差は最大で 0.4 V にもなった (Table 1)。したがって、メタラジチオレンクラスター錯体においてはジチオレン中の金属の差異は還元電位にほとんど差異を及ぼさないことがあきらかになった。また、2

および 4 に対して DFT 計算をおこなったところ、電子は主に Co 上に局在化していた。これら二つの事実より、1-4 の一電子還元反応は Co 上において進行していると考えられる。

第 3 章においてはメタラジチオレンクラスター錯体 1-4 と単核のメタラジチオレン錯体 5-8 の反応性について検討を行った (Table

Table 1. Formal potentials (V vs ferrocenium/ferrocene) for reduction of cluster complexes and mononuclear metalladithiolene complexes

	cluster complex	mononuclear complex
M = Ru, L = <i>p</i> -Me ₂ CHC ₆ H ₄ Me	-1.06 (3)	-1.70 (7)
M = Ru, L = C ₆ Me ₆	-1.14 (4)	-1.87 (8)
M = Rh, L = C ₅ Me ₅	-1.14 (1)	-1.58 (5)
M = Ir, L = C ₅ Me ₅	-1.04 (2)	-2.00 (6)

2)。4 と 5 を 1,4-dioxane 中加熱還流という条件において反応させたところ、新規なメタラジチオレンクラスター錯体 (η^5 -C₅Me₅)Rh(SSC₆H₄)Ru₂(CO)₄(SSC₆H₄) (9) が得られた (entry 1)。同様の反応を 5 の代わりに 6 を用いて行ったところ、新規なクラスター錯体 (η^5 -C₅Me₅)Ir(SSC₆H₄)Ru₂(CO)₄(SSC₆H₄) (10) が主生成物として、(η^6 -C₆Me₆)Ru(SSC₆H₄)Ru₂(CO)₄(SSC₆H₄) (11) が副生成物として得られた (entry 2)。また、3 と 5 の反応で 9 が、3 と 6 の反応で 10 が、entry 1 及び entry 2 よりもやや低収率で得られた (entry 3, 4)。さらに、1 は 8 と反応して 9 を与えた (entry 5)。entry 1-5 の反応においては金属骨格の大規模な再構築が進行しており、新規なクラスター錯体合成反応であるとみなすことができる。これに対して、1 と 6 の反応、2 と 5 の反応においてはいずれも 1 と 2 の 1:1 混合物が得られ、メタラジチオレン部位の交換反応が進行していることがわかった (entry 6 および entry 7)。

Table 2. Reactions of cluster complex 1-4 with mononuclear complex 5-8.

entry	starting material	product	comments
1	4 + 5	9	yield 41%
2	4 + 6	10 (main) + 11 (trace)	yield 10% (for 10)
3	3 + 5	9	yield 28%
4	3 + 6	10	yield 4%
5	1 + 8	9	yield 7%
6	1 + 6	1 + 2 (1:1 mixture)	1:1 mixture
7	2 + 5	1 + 2 (1:1 mixture)	1:1 mixture

これらの反応性の差異を生み出す原因は反応過程における中間体の差異によるものと考えられる。前者の金属骨格再構築反応では Ru₂(CO)₄(SSC₆H₄) という中間体が生成していると考えられる。この中間体 Ru₂(CO)₄(SSC₆H₄) はクラスター錯体を形成した場合に、Co₂(CO)₅ よりもより熱力学的に安定な錯体を形成すると考えられる。すなわち、生成するクラスター錯体は Ru₂(CO)₄(SSC₆H₄) が生成する反応条件が否かで決定されると考えられる。他の活性種 Rh₂(CO)₅ や Ir₂(CO)₅ が観測されないのは、置換基の脱離能の差によるものと考えられ、Ru 上の中性配位子 η^6 -C₆R₆ の方が、Rh, Ir 上のアニオン性配位子 η^5 -C₅Me₅ よりもより脱離しやすいためであるといえる。

第4章においては第3章において得られた新規なクラスター錯体 9-11 の構造および物性についての議論を行った。9-11 の構造は単結晶 X 線構造解析により決定した。9-11 は類似構造をとっていたため、9 の ORTEP 図のみ Figure 2 に示す。9-11 の金属骨格は三角形構造で、1-4 と同様であった。各金属間はジチオラト配位子の S によって架橋されていた。1-4 の金属骨格周りの電子数は 48 であり、3 本の金属結合がすべて単結合であることを示す結果であるのに対し、9-11 においては金属骨格周りの電子数は 50 であり、1-4 よりも 2 電子多いことが明らかになった。この電子余剰状態を反映するように、9 の Ru-Ru 結合(2.76 Å)は通常の金属単結合とみなせる長さであるのに対し、Rh-Ru の結合距離(3.02 Å)は単結合とみなすには長い値であった。10 および 11 においても同様で、1 本の金属単結合と 2 本の長い金属結合が存在することが明らかになった。9-11 の金属結合様式を明らかにするために 9 及び 11 に対して、構造解析の結果を基に ZINDO 計算を行った。計算の結果、9 の HOMO は 3 つの金属の結合性軌道で、Ru-Ru の $d\pi$ 結合性軌道と Rh の d 軌道により生成している Ru₂ 種より Rh への配位が存在することがわかった(Chart 2)。同様の結果が 11 においても得られた。すなわち、9-11 は 1 本の金属単結合と、1 本の配位結合により 4 電子で 3 つの金属を結合させている、3 中心 4 電子結合であることが明らかになった。

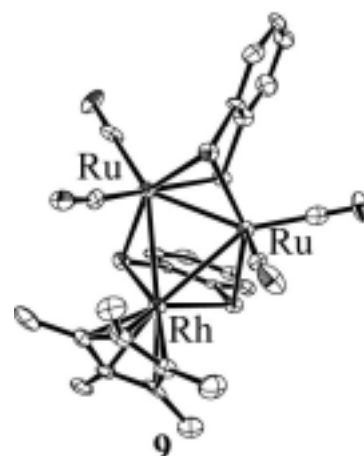
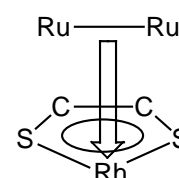


Figure 2. ORTEP drawings of 9 (50% probability).



donation from Ru₂ to Rh

Chart 2

9-11 の UV-vis-NIR スペクトルを測定したところ、900 nm 付近に吸収ピークは観測されなかった。この結果は 1-4 においてその領域に、主として HOMO より LUMO への MMMCT 遷移に帰属される吸収ピークが観測されたこととは対照的な結果といえる。この結果より、50 電子 3 核クラスター錯体 9-11 の HOMO と LUMO のエネルギー差は 48 電子 3 核クラスター 1-4 よりも大きいということができ、9-11 の金属結合が 1-4 よりも弱いことを支持する結果となった。また、9-11 のサイクリックボルタモグラムを測定したところ、-1.79 V vs Fc⁺/Fc に不可逆な還元波が観測された。一方、1-4 においては前述のように可逆な還元波を示しており、対照的な結果となった。これらの結果は電子が 9-11 の金属の反結合性軌道である LUMO に入ることにより、金属骨格が崩壊することを示すと考えられる。

以上、筆者は博士課程において 8 族メタラジチオレンクラスター錯体を合成し、その構造を X 線解析により明らかにした。また、構造解析の結果と ZINDO 計算を併用することでこれらのクラスター錯体においては Co₂ に対してメタラジチオレンが η³ 配位するという新規な配位形式をとっていることがわかった。各種のメタラジチオレンクラスター錯体とその原料である単核のメタラジチオレン錯体との反応により金属骨格の大規模な再構築反応を経て、新規な電子過剰環状クラスター錯体が生成することが確認された。これらの電子過剰クラスター錯体は単結合とみなすには長い金属結合を有していた。構造解析と ZINDO 計算の併用により、これらの電子過剰クラスター錯体はメタラジチオレン環の M (M = Rh, Ir, Ru) に対して Ru₂ 種が電子を供与しており、クラスター錯体の金属結合が 3 中心 4 電子結合であることを示す結果となった。本博士論文において解明された新規な金属結合様式及びクラスター錯体合成反応は、クラスター化学の分野を大きく進展させると期待される。