



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

第9族三核クラスター錯体の酸化還元過程

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-03-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 海老原, 昌弘 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12099/353

はしがき

金属原子間に結合を持つクラスター錯体に関する研究は、過去30年あまりの間に大きく発展してきた。本研究者は、新たなクラスター錯体を合成し、その構造を決定するとともに、酸化還元電位や電子スペクトルなどの分子物性の測定と評価を行ってきた。クラスター錯体の中で、三核クラスター錯体はクラスター骨格の1つの基本型であるのに対し、その電子状態と酸化還元などの反応性を結びつけた研究が少ない。本研究では、第9族三核クラスター錯体に対してその酸化還元過程とそれに伴う変化を調べ、併せてその電子状態を明らかにする目的で研究を行った。

本研究で対象としたのはシクロペンタジエニルを配位子として、ベンジリジンを架橋配位子とするコバルト、ロジウム、およびその混合金属の三核錯体である。これらの錯体に関してそのカチオンラジカルの合成を検討し、カチオンの合成が成功したコバルト三核錯体に関して、構造変化、¹H-NMR 常磁性シフトおよびモデル錯体による分子軌道計算から HOMO の軌道を決定した。さらに、種々の酸化剤との反応を検討し、いくつかの銀塩およびハロゲンとの反応で1つのコバルト-コバルト原子間を銀塩やハロゲンが架橋した構造を持つ錯体を得られた。銀架橋の錯体については種々の溶媒中での酸化還元を含んだ平衡を、ハロゲン架橋錯体についてはその錯体のできるメカニズムなど、酸化還元による変化を調べた。

本研究で明らかにできた点は以下の通りである。

1. コバルト-ロジウム三核錯体において以下のようなことが明らかとなった。(1) コバルト三核とロジウム三核錯体の金属-金属原子間距離と比較して、混合金属錯体ではその平均値を足し合わせた値となり、混合金属にした特別な効果は見られない。(2) 酸化還元電位はコバルト三核のコバルト原子をロジウム原子に置き換えていくと酸化電位はより正に、還元電位はより負にシフトしていき、HOMO-LUMO のエネルギー差は大きくなっていく。
2. コバルト三核錯体のカチオンラジカルに関する研究から、この錯体の HOMO はコバルト三核の面内軌道ではなく、上下のキャップ原子上にも電子密度のある軌道であることが明らかとなった。
3. コバルト三核錯体と配位性のあるアニオンの銀塩を塩化メチレン中で反応させることにより銀塩が1つのコバルト-コバルト原子間を架橋した構造の錯体を得た。また、配位性の低いアニオンの塩でもアセトニトリル中ではカチオンラジカルを生成せず銀架橋錯体が生成した。また、これらの錯体のアセトニトリル中での NMR や ESR から溶液中にはカチオンラジカルが存在し、中性錯体と平衡状態にあることが明らかとなった。
4. コバルト三核錯体とハロゲンを反応させると、錯体は2電子酸化され1つのコバルト-コバルト原子間をハロゲンが架橋した構造の錯体が生成した。この錯体の生成の機構は、まずカチオンラジカルが生成し、これとハロゲン化物イオンが反応したものが速やかに酸化されるといったものであることがわかった。