

異なった鎖長のアルキレン架橋基を導入した二核化配位子を有するジ(μ -オキシド)二核ニッケル(III)錯体の反応性

(阪大院工¹・名大院工²) ○野口亮太郎¹・小雲諒一郎¹・森本祐麻²・伊東 忍¹
 Reactivity of Di(μ -oxido)dinickel(III) Complexes Supported by Dinucleating Ligands Containing Different Alkylene Bridging Groups (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Ryotaro Noguchi,¹ Ryoichiro Ogumo,¹ Yuma Morimoto,² Shinobu Itoh¹

Reactivity of di(μ -oxido)dimetal complexes, known as strong oxidants, are largely affected by distortion of the dimetal core structure. However, the details of such a distortion effect remains obscure. In this study, we have examined the reactivity of di(μ -oxido)dinickel(III) complexes supported by a series of dinucleating ligands containing different alkylene linkers (**L4**, **L5**, **L6**) (Figure 1; X = 4, 5, or 6) to explore the structure–function relation, and compare the reactivity with the reference complex without linker moiety (**O^{L0}**).

The di(μ -hydroxido)dinickel(II) complexes (**H^{LX}**; starting material) were prepared by treating **LX** with Ni^{II}(ClO₄)₂. Addition of H₂O₂ into a solution of **H^{LX}** gave absorption bands around 400 nm, assignable to di(μ -oxido)dinickel(III) complexes (**O^{LX}**). Then, the C–H bond activation ability of **O^{LX}** was examined using 9,10-dihydroanthracene (DHA) at –60°C. The second-order reaction rate constants were determined (**O^{L4}**: 10 ± 3 M^{–1}s^{–1}, **O^{L5}**: 0.35 ± 0.04, **O^{L6}**: 2.8 ± 0.4), respectively. The value for **O^{L4}** is 5000-fold larger than that for **O^{L0}**. In this talk, we discuss the effect of structural distortion forced by the linker unit on the reactivity of **O^{LX}**.

Keywords : Di(μ -oxido)dinickel(III) Complex; Structural Distortion; Hydrogen Peroxide; Reactive Oxidant

高い酸化力を有するジ(μ -オキシド)二核金属構造錯体の反応性はその中心構造の歪みに大きく影響を受けるが、構造と反応性の相関関係は不明である。本研究では、長さの異なるアルキレン架橋基を導入した二核化配位子 (**L4**, **L5**, **L6**) を新規に合成し、それらを支持配位子とするジ(μ -オキシド)二核ニッケル(III)錯体 (図 1) の反応性について検討し、リンカーを持たない錯体 (**O^{L0}**) と比較した。

まず、**L4**, **L5** および **L6** と Ni^{II}(ClO₄)₂ を反応させ、対応するジ(μ -ヒドロキシド)二核ニッケル(II)錯体を調製し、これらの溶液に過酸化水素を加えジ(μ -オキシド)二核ニッケル(III)錯体 (**O^{LX}**, X: 4, 5, 6) を調製した。続いて 9,10-ジヒドロアントラセン (DHA) を基質としてこれらの錯体の反応性を速度論的に検討し、–60°C における二次反応速度定数をそれぞれ決定した (**O^{L4}**: 10 ± 3 M^{–1}s^{–1}, **O^{L5}**: 0.35 ± 0.04, **O^{L6}**: 2.8 ± 0.4)。反応速度定数を **O^{L0}** による DHA の酸化反応と比較すると、**O^{L4}** で 5000 倍加速していることが分かった。本発表では架橋基による錯体の構造歪みが水素引き抜き反応に及ぼす効果を考察する。

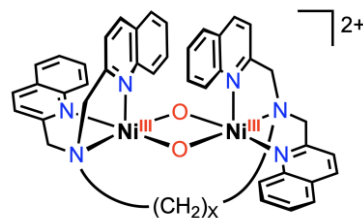


Figure 1. Structure of **O^{LX}** (X: 4, 5, 6).