

硫黄酸化物配位子を有するロジウムおよびイリジウム二核錯体の合成と構造および反応性

(近畿大院総理工¹⁾ ○鈴木 新時¹・中井 英隆¹

Synthesis, Structure, and Reactivity of Rhodium and Iridium Dinuclear Complexes with Oxysulfur Ligands (¹*Graduate School of Science and Engineering Kindai University*) ○Shinji Suzuki,¹ Hidetaka Nakai¹

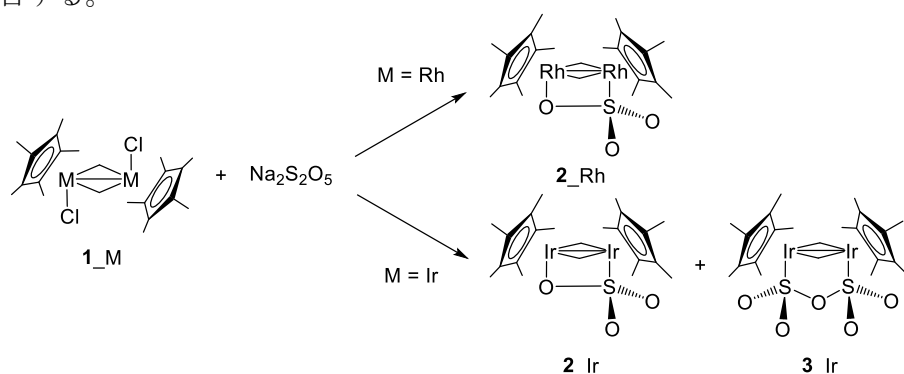
In our contributions to explore new metal dinuclear complexes with oxysulfur ligands, we have successfully found that the reaction of an originally developed rhodium dinuclear complex, *trans*-[(Cp**M*)₂(μ-CH₂)₂Cl₂] (**1**_M, Cp* = η⁵-C₅Me₅, M = Rh), with sodium dithionite (Na₂S₂O₄) yields an unusual oxysulfur complex, [(Cp**Rh*)₂(μ-CH₂)₂(μ-O₂SSO₂)], that shows photoresponsive properties.¹ We have now found intriguing differences in the reactions of **1**_{Rh} and **1**_{Ir} with sodium disulfite (Na₂S₂O₅) (Figure).

Herein, we report the structure and reactivity of the products, [(Cp**M*)₂(μ-CH₂)₂(μ-OSO₂)] (**2**_{Rh} and **2**_{Ir}) and [(Cp**M*)₂(μ-CH₂)₂(μ-O₂SOSO₂)] (**3**_{Ir}), obtained by the reaction of **1**_M with Na₂S₂O₅.

Keywords : Rhodium Dinuclear Complex; Iridium Dinuclear Complex; Oxysulfur Ligand

我々は、硫黄酸化物配位子を有する金属二核錯体を探索する中で、独自に開発したロジウム二核錯体 *trans*-[Cp**M*(μ-CH₂)₂Cl]₂ (**1**_M, Cp* = η⁵-C₅Me₅, M = Rh) に次亜硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₄) を反応させると、光応答性を示す珍しい硫黄酸化物錯体 [(Cp**Rh*)₂(μ-CH₂)₂(μ-O₂SSO₂)] が得られることを発見している¹⁾。最近、**1**_{Rh} および **1**_{Ir} と二亜硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₅) との反応において、興味深い違いを見出した (図)。

本発表では、**1**_M と Na₂S₂O₅ との反応によって得られた生成物 [(Cp**M*)₂(μ-CH₂)₂(μ-OSO₂)] (**2**_{Rh} and **2**_{Ir}) と [(Cp**M*)₂(μ-CH₂)₂(μ-O₂SOSO₂)] (**3**_{Ir}) の構造および反応性について報告する。



1) H. Nakai, T. Nonaka, Y. Miyano, M. Mizuno, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Koga, T. Nishioka, M. Irie, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17836.