

オキソモリブデン二核錯体 $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ ($R = H, Me, tBu, SiMe_3$)の単離と構造

(福島大共生システム理工¹) ○早川 武流¹・高瀬 つぎ子¹・猪俣 慎二¹
 Isolation and structural characterization of oxo-molybdenum dimeric complexes $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ ($R = H, Me, tBu, SiMe_3$) (¹*Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University*) ○Takeru Hayakawa,¹ Tsugiko Takase,¹ Shinji Inomata¹

The reaction of molybdenum carbonyl complexes with cyclopentadienyl ligands with sulfur is known to give molybdenum sulfides capable of activating hydrogen molecules, alkenes, and alkynes.¹⁾ In this study, we tried the reaction of the molybdenum carbonyls with selenium instead of sulfur.

Reactions of $(RC_5H_4)_2Mo_2(CO)_6$ ($R = H, Me, tBu, SiMe_3$) with gray selenium in refluxing xylene afforded molybdenum dimers in which two $(RC_5H_4)Mo=O$ moieties are bridged by two selenide ligands. The yields of the four products were 12% - 44%. The IR spectra of the complexes showed a single strong $Mo=O$ stretching band at 897 cm^{-1} - 902 cm^{-1} . The X-ray structural analysis showed the interesting geometrical difference. In case of the complex with tBu groups on cyclopentadienyl rings, the two $(RC_5H_4)Mo=O$ moieties adopt *anti*-form in each other. In the remaining three complexes, the arrangements of the $Mo=O$ moieties are *syn*-forms. The $Mo-Mo$, $Mo-Se$, and $Mo=O$ distances are 2.97 \AA , 2.47 \AA , and 1.70 \AA in each case and normal.

Keywords : Oxo Complex; Molybdenum Complex; Selenide Complex

シクロペンタジエニル配位子を持つモリブデンカルボニル錯体と硫黄との反応は水素分子やアルケン、アルキンを活性化可能なモリブデン硫化物を与えることが知られている。¹⁾ 今回、セレンとの反応を試み、興味深い結果を得たので報告する。

$(RC_5H_4)_2Mo_2(CO)_6$ ($R = H, Me, tBu, SiMe_3$)と灰色セレンをキシレン中で17時間加熱環流させることで2つの $(RC_5H_4)Mo=O$ 部位が2つのセレニド配位子で架橋された二核錯体 $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$ が得られた。各錯体の収率は12% - 44%であった。いずれの錯体も赤外吸収スペクトルは 897 cm^{-1} - 902 cm^{-1} にオキソ配位子による $Mo=O$ 伸縮振動を示した。この結果から、オキソ配位子が含まれていることがわかった。単結晶X線構造解析の結果、シクロペンタジエニル上の置換基が tBu 基の場合は、2つの $(RC_5H_4)Mo=O$ 部位は互いに*anti*型、残り3つの錯体では互いに*syn*型であることが明らかとなった。各錯体の結合距離は $Mo-Mo$ 距離 2.97 \AA 、 $Mo-Se$ 距離 2.47 \AA 、 $Mo=O$ 距離 1.70 \AA で、通常の値である。

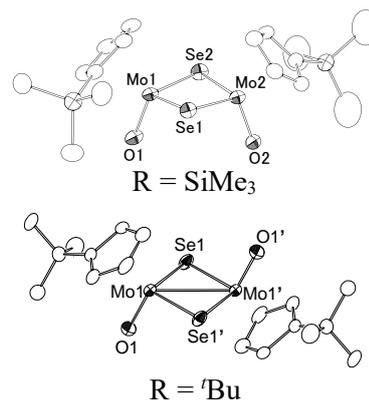


図 $(RC_5H_4)_2Mo_2Se_2O_2$
 ($R = SiMe_3, tBu$)の構造

1) Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L.; VanDerveer, M. C.; Haltiwanger, R. C. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3064.