

## 六配位オスミウム(III)錯体と陰イオンとの反応

(阪大院工) ○沼田 峻晟・杉本 秀樹・伊東 忍

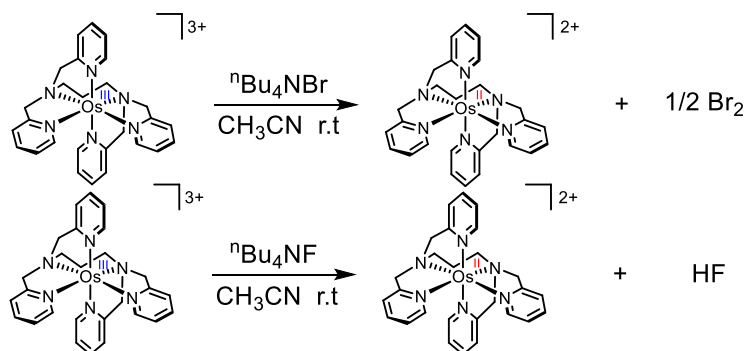
Reactions of Hexacoordinate Os(III) Complexes with Anions (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)○Ryosei Numata, Hideki Sugimoto, Shinobu Itoh

It has been recently reported that high-valent metal-halide complexes exhibit hydrogen atom abstraction ability from hydrocarbons. We previously reported the synthesis of osmium(III) complexes using pyridylmethylamine-containing hexadentate ligands ( $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$ ). In this study, we investigated the reaction of  $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$  with halide ions. Upon reaction with bromide ion ( $\text{Br}^-$ ),  $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$  was reduced to the osmium(II) complex ( $[\text{LOs}^{\text{II}}]^{2+}$ ), where  $\text{Br}^-$  was converted to  $\text{Br}_2$ . The reaction of  $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$  with fluoride ion ( $\text{F}^-$ ) also produced reduced  $[\text{LOs}^{\text{II}}]^{2+}$ , but  $\text{F}^-$  was converted to hydrogen fluoride, HF. We assumed that a generated fluoride-adduct complex ( $[\text{LOs}^{\text{III}}\text{-F}]^{2+}$ ) abstracts hydrogen from the solvent, acetonitrile. Different reactivity observed in these reactions are discussed in terms of the redox potentials of  $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$  and the added anions as well as the bond dissociation energies of the conjugated acids, H-Br and H-F.

**Keywords :** Os(III) Complex; Redox Reaction; Halide Adduct

近年、高原子価遷移金属—ハロゲン化物錯体が炭化水素からの水素引き抜き能を有することが報告され、注目を集めている<sup>1)</sup>。以前、我々は、ピリジルメチルアミン含有六座配位子を用いて、オスミウム(III)錯体( $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$ )を合成し、構造や物理化学的特性について検討を行った<sup>2)</sup>。

本研究では、 $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$ とハロゲン化物イオンとの反応について検討を行った。臭化物イオン( $\text{Br}^-$ )との反応では、 $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$ は1電子還元され、オスミウム(II)錯体( $[\text{LOs}^{\text{II}}]^{2+}$ )が生成した。このとき、 $\text{Br}^-$ は $\text{Br}_2$ に酸化された。 $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$ とフッ化物イオン( $\text{F}^-$ )との反応によっても、1電子還元体である $[\text{LOs}^{\text{II}}]^{2+}$ が生成したが、Fからはフッ化水素(HF)が生成した。これは、生成したフッ化物イオン付加錯体( $[\text{LOs}^{\text{III}}\text{-F}]^{2+}$ )が溶媒のアセトニトリルの水素を引き抜いたためだと考えられる。観測された反応性の違いを、 $[\text{LOs}^{\text{III}}]^{3+}$ と加えた陰イオンの酸化還元電位およびH-BrとH-Fの結合解離エネルギーの差から考察する。



1) A. R. McDonald, et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 1834.

2) H. Sugimoto, K. Kiriya, S. Itoh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 178.