

14. $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bpy}$

金属錯体の中には中心の金属イオンが零または負の原子価を持った化合物が存在する。例えば金属ニッケルは常温常圧で一酸化炭素(CO)と化合し、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を生成するが、この化合物は中性のCOが0価のニッケルに結合している。一酸化炭素はこの他にも多くの金属原子と安定な錯体(“カルボニル錯体”、例えば $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ など)をつくる。また、中心金属原子の酸化状態が低い場合には、しばしば金属原子が直接に炭素と結合する(有機金属錯体)。このような錯体は金属触媒反応の中間体として、合成化学的にも重要である。これらの錯体における金属-配位子の結合はどのように考えれば良いのであろうか。少なくとも、古典的な静電力が主に寄与しているとは考えにくい。

金属の低酸化状態を安定化する配位子としては、COの他にCN-R, PR_6 , 2,2'-ビピリジン(bpy)、不飽和有機分子などがある。本実験では $\text{Mo}(\text{CO})_6$ から $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bpy}$ を合成し、その性質を調べることにより低原子価錯体に関する理解を深めることを目的とする。

1. 合成

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ 0.5g, 2,2'-ビピリジン 0.3g を冷却管をつけた二口フラスコにとり、これにトルエン 20~25ml を加える。 N_2 ガスをゆっくり通し、溶媒中の酸素を置換した後、加熱還流する(約 1 時間)。溶液を放冷した後、析出してくる結晶をろ過し、石油エーテル(10 ml×2)で結晶をよく洗浄し、乾燥する。

2. 測定

<電子スペクトル>

原料である $\text{Mo}(\text{CO})_6$ および2,2'-ビピリジンと合成した $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bpy}$ について、ジクロロメタン(CH_2Cl_2)を溶媒とし、可視および紫外吸収スペクトルを測定する。(0 価錯体は溶液中では溶存酸素によって徐々に分解するので測定は溶液の調製を含め手早く行うこと。)

<赤外スペクトル>

KBr 錠剤法により $\text{Mo}(\text{CO})_6$ および $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{bpy}$ について赤外スペクトル