

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19205008

研究課題名(和文)

パラジウム、白金平面四核錯体をベースとする遷移金属多核錯体の構築と二次元機能制御

研究課題名(英文)

Synthesis and Regulated Functions of Multinuclear Transition Metal Complexes Based on Tetranuclear Palladium and Platinum Complexes

研究代表者

小坂 田 耕太郎 (OSAKADA Kohtaro)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：00152455

研究成果の概要(和文)：パラジウム、白金と橋かけケイ素及びゲルマニウム配位子を有する新規平面四核錯体を多数合成した。可逆な過程からなる合成反応は一般性が高く、各種の配位子に対応して錯体を生成することがわかった。平面四核錯体は、ヨウ化銅、ヨウ化銀と反応による異種金属五核錯体の生成、チオールとの反応による鎖状四核錯体や六核錯体の生成などの特徴ある反応性を示した。

研究成果の概要(英文)：A number of tetranuclear complexes of Pd and Pt containing the bridging Si and Ge ligands were prepared. The synthetic reactions proceeds smoothly and reversibly, and are revealed to show high generality. The tetranuclear complexes react with CuI and AgI to afford hetero-pentanuclear complexes and with thiol to produce the linear tetrapalladium complexes or hexanuclear palladium complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	14,900,000	4,470,000	19,370,000
2008年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
総計	37,200,000	11,160,000	48,360,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：パラジウム、白金、多核錯体、ケイ素配位子、平面構造、

1. 研究開始当初の背景

遷移金属多核錯体は、金属間結合や橋かけ配位子などによって構成されている。低次元性を有する非金属化合物は、ポリアセチレン、グラファイト、各種多核芳香族化合物などが知られ、その構造に基づく物性も研究されている。一方、遷移金属錯体については、直線状の化合物が比較的多く、マグヌス塩に代表されるように、その一次元構造に基づく、電気伝導性、磁性などがよく知られている。一方、平面状に遷移金属が配列した多核錯

体の例は極めて少なく、その結合、構造、性質のすべてがほとんど未知であった。本研究代表者は、2005～2006年度に基盤研究(B)「含ケイ素配位子を有する有機パラジウム白金錯体の合成と化学的性質」の研究において、有機ケイ素橋かけ配位子を有する四核平面パラジウム錯体を得ることに成功した。これに基づいてさらに新しい学術領域の開拓を目指して、本研究を申請した。

2. 研究の目的

平面多核構造をもつ遷移金属錯体を各種合成す

るとともに、その新しい結合と電子状態、構造を明らかにすることを第一の目的とする。さらに、平面構造に由来する特異な反応性を見出し、これを解析する。1. で述べたように類例が極めて少ないため、このような結合、構造、反応に関する知見はいずれも新規なものであり、新しい学術分野の創成へとつながることが期待される。

3. 研究の方法

これまでの研究によって、ジフェニルシリレン橋かけ配位子を有するパラジウム四核錯体 $\{(\text{dmpe})\text{Pd}\}_3\text{Pd}(\mu\text{-SiPh}_2)_3$ (**1**, $\text{dmpe} = 1,2\text{-bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethane}$) を合成することに成功している。

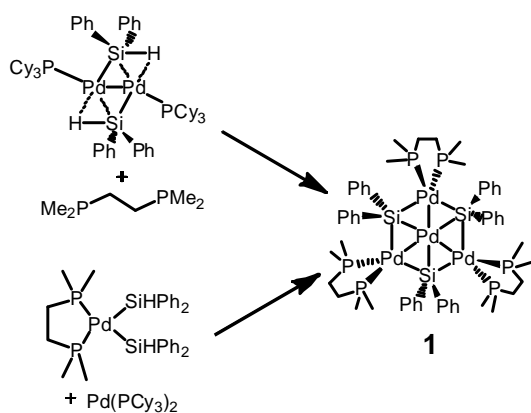


Figure 1 錯体 1 の生成反応

Scheme 1 に示すように、シリル架橋二核パラジウム錯体または単核シリルパラジウム錯体のホスフィン配位子との反応による合成反応を最適化し、これに基づいて各種錯体の合成反応を開発する。得られる多数の新規の錯体のキャラクタリゼーションには、単結晶 X 線構造解析、各種 NMR による固体状態、溶液状態での構造決定に加えて、分子軌道計算による結合解析も用いた。錯体の反応の熱力学、動力学的解析を十分に行い、反応の機構を理論、実験の両面から考察した。

4. 研究成果

(1) 新規平面四核錯体の合成

Figure 1 に示す四核錯体 **1** の合成反応を徹底的に最適化した。その結果、二核パラジウム一価錯体、単核パラジウム二価錯体のいずれを用いても、適切な反応条件を選ぶことによって四核パラジウムケイ素錯体が収率よく生成した。ここでは、合成反応

の過程で Pd-Si 素結合や Si-H 結合の開裂および生成が高い反応性で可逆におこるため、温和な条件下で錯体が生成し、検討により、目的物がほぼ定量的に生成する条件がわかった。さらに、 $\text{Pd}(\text{GeHPh}_2)_2(\text{dmpe})$ と PCy_3 との反応によって、 $\{(\text{dmpe})\text{Pd}\}_3\text{Pd}(\mu\text{-GePh}_2)_3$ (**2**) が生成した。

(2) 新規平面四核錯体の構造

錯体 **2** の X 線結晶構造解析による分子構造を Figure 2 に示す。

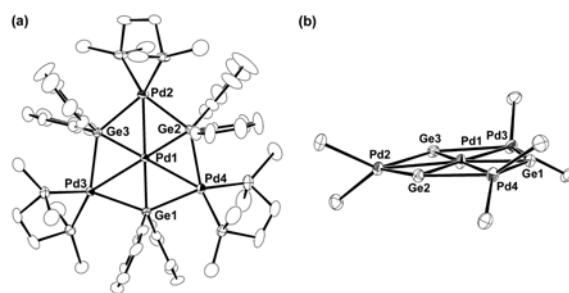


Figure 2 錯体 2 の分子構造

生成四核錯体は平面状の Pd_4Ge_3 コアを有している。このタイプの平面四核錯体は金属中心、配位原子の種類を問わず例がない。**2** の単結晶 X 線構造解析の結果では、金属とケイ素がすべて同一平面に含まれた新しい構造を有することが確かめられる一方、ケイ素原子と中心の金属との結合が外側の金属との距離よりも短いことがわかった。Figure 3 には 2 つの錯体の分子構造を比較した。後述する理論計算の結果もあわせて、この構造については、四個のパラジウム 0 価中心と橋かけシリレンからなることがわかった。すなわち、シリレンの sp^2 由来の軌道が中心のパラジウムに強く配位する一方、シリ

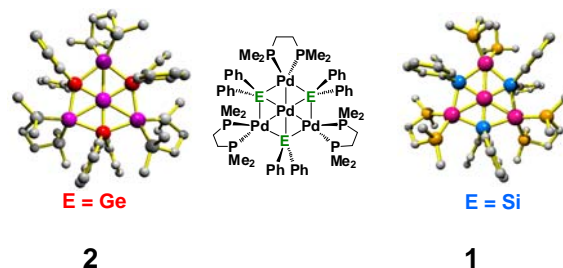


Figure 3 錯体 1, 2 の分子構造の比較

レンのアピカル方向の p 軌道部分が外側のパラジウムと結合し、金属間には弱い相互作用が作用している。ゲルマニウム橋かけ配位子を有する四核錯体

2の構造や電子状態も1と基本的に同じであり、これらの錯体を基本とする系統的な研究が可能であることがわかった。

錯体1に代表される平面型四核錯体の結合や構造を明確に理解するために、DFT計算をおこなった。X線構造解析の結果に基づき、すべての原子を含めた最適化をおこなった。

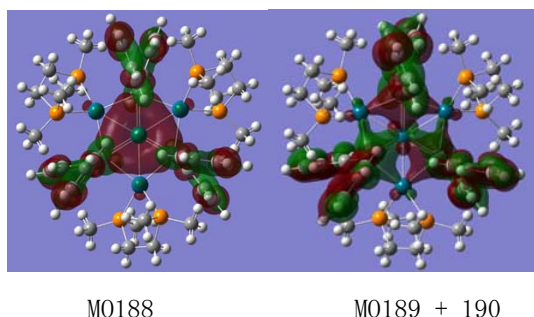


Figure 4

錯体の安定化に大きく影響している2つのMOをFigure 4に図示する。M0188の軌道は平面上のパラジウム、ケイ素に大きく広がっており、これによって一種の二次元共役系が錯体全体に広がっていることが明確にわかる。M0189とM0190を組み合わせた軌道はシリレン配位子が中心パラジウムに対して強い相互作用を持つことを示している。この結果から、本錯体では0価パラジウムに対して三方両錘構造のシリレンが配位していることが明確になった。特に、中心の金属に、シリレンが強く結合し、シリレンケイ素の三方両錘構造のアピカル位の軌道を外側のパラジウムの軌道との相互作用は比較的弱いことがわかった。同様にジフェニルゲルミル配位子を有する平面四核錯体についても軌道計算を行い、配位子の違いによる結合、構造の違いについて考察した。本質的にはゲルマニウム配位子を用いても同じ電子構造をもっており、この平面構造をもつ四核錯体の構造の一般性が確かめられた。

X線構造解析、各種NMRスペクトル、分子軌道計算などを総合して、平面四核錯体は四個の0価のパラジウム中心と3個の橋かけシリレン配位子を含んでいることがわかった。Pd(0)は d^0 電子配置を有し、置換活性である。このため、複数の化学種が平衡に存在する反応系にこの四核錯体が関与し、化合物の量論によって単離が可能になる

ことがわかった。

(3) 含ゲルマニウム平面四核錯体の生成反応機構
有機ゲルマニウム配位子を有する四核錯体の生成機構の詳細を明らかにした。すなわち、反応の初期に生成する二核パラジウム錯体3を単離し、これがさらに0価パラジウム錯体と反応して四核構造を生じることを実験的に証明した (Figure 5)。ここでは、錯体3の二核構造が最初に生成した後、そのGe-Ge結合に新たなPd(0)化学種が挿入し、三核構造を形成する。

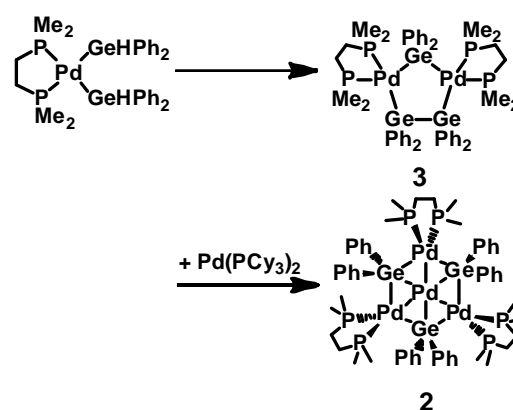


Figure 5

さらに、これに対してPd(0)錯体が反応し、四核錯体を生成する。各種の反応結果からわかるように、この四核錯体は熱力学的に安定であり、平衡が存在する反応系から単離される。

(4) 含Si素平面四核錯体二量体(八核錯体)の合成

1, 2に代表される四核錯体を構成単位とする多核錯体の合成についてはさらに研究をすすめており、2つの単位構造からなる八核錯体の合成に成功している。モノフェニルシリル基を橋かけ配位子とする二核パラジウム錯体、 $\text{Pd}_2(\mu\text{-SiH}_2\text{Ph})_2(\text{PCy}_3)_2$ とdmpeとの反応をおこなうと、Figure 6に示す八核パラジウム錯体4が生成した。錯体1, 2でみられた平面四核錯体二分子の中央のパラジウムをdmpeが橋かけ配位することによって全体が安定化している。X線結晶構造解析の結果では、それぞれの四核部分の平面性はややくずれ、中央のパラジウムが橋かけ配位子によって引っ張られた構造をとっている。このことから、四核平面構造のパラジウム中心構造も柔軟であると理解される。

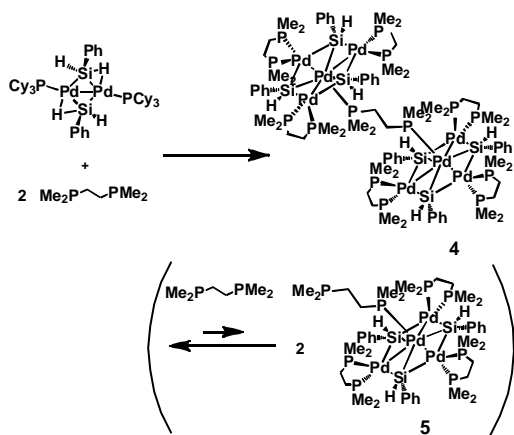


Figure 6

NMRスペクトルから、この錯体は溶液においても八核構造を保つことがわかった。すなわち、この錯体の溶液に等モル量の dmpe を添加すると、4 の橋かけ配位結合が開裂し、四核錯体の中央パラジウムにホスフィンが単に配位した錯体 5 が生成する。したがって、四核平面構造は安定であるが、立体的な理由などによって、この平面上下への付加も可能であることがわかった。

(5) 含 Si、Ge 平面四核錯体とルイス酸との反応

錯体 1, 2 のそれぞれに、銅一価、銀一価などのルイス酸が付加した新規異種金属五核錯体の合成に成功している。Figure 7 にはヨウ化銅の付加反応を示した。平面四核コアの1つのパラジウム-パラジウム結合に銅が付加し、これによって全体の平面性が一部くずれる。

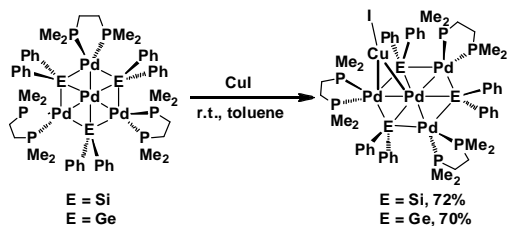


Figure 7

ヨウ化銅との反応による五核錯体について、DFT計算を用いて電子状態の解明を試みた。HOMOにおいては、外側のパラジウムと銅との間に軌道が広がっており、両者の相互作用が確認された。X線結晶構造解析の結果もこれと整合する。即ち、外側のパラジウムと銅との距離(2.450(1) Å)は内側との距離(2.609(1) Å)よりもかなり短い。Wiberg bond index matrixによる計算の値も銅と

外側のパラジウムとの強い相互作用が確認された。さらに、外側のパラジウムと一方のケイ素との結合は四核錯体 1a とほとんど変わらないのに対し、もう一方の結合は大きく弱められて四核パラジウム部分の非対称性が増加している。これには、支持配位子である dmpe の配位方向も関係している。

上記五核錯体の溶液内挙動を NMR スペクトルで解析した。Figure 8 には温度による ¹H NMR スペク

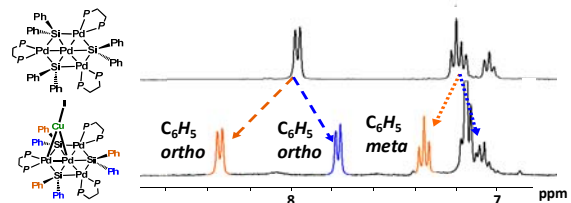


Figure 8

トルの変化を示す。さらに、条件を詳細に変化させて検討を行ったところ、0 °Cにおいてはシリレン配位子のオルト水素のシグナルが2種類のみ観測される。さらに低温では一方のオルト水素のシグナルのみが広幅化し、-70 °C以下ではふたつのシグナルへと変化した。0 °Cにおいては、配位平面上銅と同じ側に配向しているフェニル基のオルト水素と逆側に配向しているフェニル基の水素とが別々のシグナルとしてあらわれ

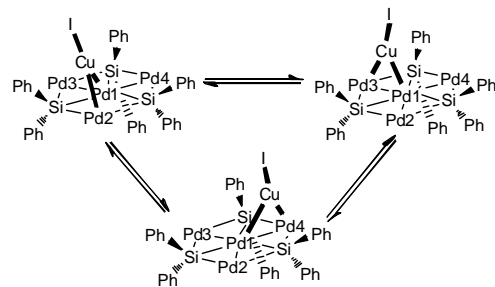


Figure 9

るが、同じ側の3つのフェニル水素は等価に観測され、温度を下げると銅側の水素が区別される、と理解できる。以上に基づいて、この錯体では、Figure 9 に示すように銅が平面と結合を保ちながらの旋回運動がNMRタイムスケールでおこる。

一方、ヨウ化銅が結合したパラジウム-ケイ素四核錯体の溶液を 60 °C以上に加熱するとヨウ化銅が解離し、平面型四核錯体 1 が再生した。NM

Rによりこの反応を追跡すると副生成物のない定量的な反応であることがわかった。熱的な解離反応の活性化パラメーターは $\Delta H^\ddagger = 99.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 109.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -31.5 \text{ J mol}^{-1}\text{deg}^{-1}$ であり、活性化エントロピーが負の値をもつことから、新たな中間体を経由すると理解される。

(6) 含 Ge 平面四核錯体とチオールとの反応

(4) (5) で示した八核錯体生成、五核錯体生成のいずれにおいても錯体の構造変化は本質的に可逆であり、反応の条件や外場の状況を調整することによって、系中における主生成物の構造や生成物分布を自在に変化できる。上記の平面四核錯体と Brønsted 酸との反応についても系統的な研究をおこなっている。チオールとの反応では多核骨格が大きく変化することを見出し、さらにこの生成物と平面錯体との関係は温度によって大きく変化する (Figure 10)。

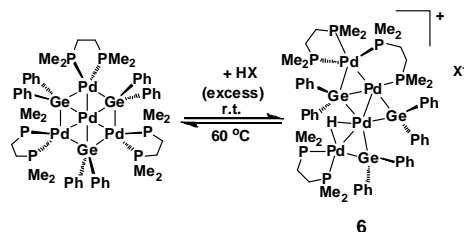


Figure 10

ここでは、プロトンの付加により、四個の金属からなる骨格が変化して錯体 **6** が生成する。この可逆性は高く、反応に要するエネルギーは比較的小さい。

平面四核コアが大きい Pd_4Ge_3 型錯体とチオールとのヘキサンを分散媒とする不均一系の反応では、

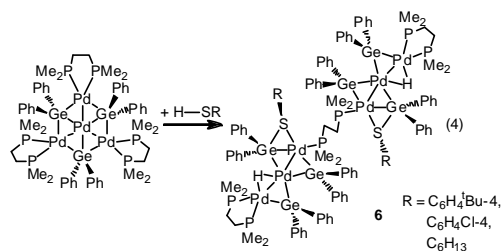


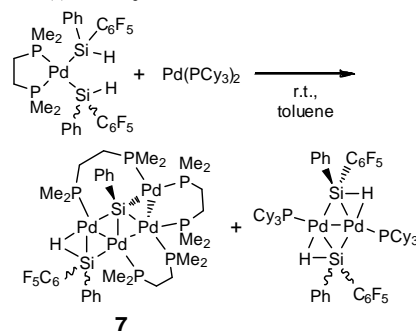
Figure 11

原料の錯体は、定量的にパラジウム六核錯体 **7** へと変化した (Figure 11)。生成物の X 線構造解析によって、チオールの硫黄原子がパラジウムとゲルマニウムとに橋かけ結合して安定化し、パラジウムは三核の直線部分が DMP E 配位子によって

二量化していることがわかった。同様な反応を溶解性の高い溶媒中に行うと、反応は短時間で完結するものの、多種類の単核、二核錯体を生成した。

(7) 非平面四核錯体の合成

ケイ素配位子ソースとして、フルオロシリル基を用いると Figure 12 に示す非平面型の四核パラジウム錯体が生成した。



この反応では、温和な条件下で金属による C-Si 結合活性化が多核錯体形成の過程でおきている。上記平面四核錯体は一般性が高い一方、シリル基によっては、新構造の多核錯体を不可生成する。

(8) 研究成果のまとめ

本研究によって平面四核構造を有し、橋かけケイ素およびゲルマニウム配位子を構成要素とするパラジウムおよび白金錯体を多数合成できた。これらの合成においては、可逆な反応が円滑に進行し、安定な平面錯体が生成する。さらに一般的化して多彩な平面多核錯体を合成することも可能で、今後の発展が期待される。本研究で得られた多核錯体は新しい電子状態に対応して広範囲な反応性を示し、新しい研究対象としての期待が大きい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 19 件、いずれも査読有)

① K. Osakada, “1,4-Hydrosilylation of Pyridine by Ru Catalyst. A New Reaction and Mechanism” *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, in press.

② M. Tanabe, T. Deguchi, K. Osakada “Chemical Properties of Tetragermapl原因acyclopentane. Insertion of an Alkyne into a Pt-Ge Bond and Silylation Caused by H_2SiPh_2 ,” *Organometallics*. **2011**, in press.

③ N. Mintcheva, M. Tanabe, K. Osakada “Synthesis and Characterization of Platinasilsesquioxane Complexes and their Reaction with Arylboronic Acid”

Organometallics, **2011**, *30*, 187-190.

④ M. Tanabe, K. Osakada, "Silica- and Germanometallics of Late Transition Metals" *Organometallics* **2010**, *29*, 4702-4710.

⑤ M. Tanabe, M. Hanzawa, K. Osakada "Preparation and Thermal Reaction of Tetraastanna-palladium-dicyclopentane. Sn-Sn Bond Formation and Cleavage" *Organometallics*, **2010**, *29*, 3535-3540.

⑥ M. Tanabe, M. Hanzawa, N. Ishikawa, K. Osakada, "Formation and Ring Expansion of Germanoplatinacycles via Dehydrogenative Ge-Ge and Ge-Pt Bond-forming Reaction" *Organometallics* **2009**, *28*, 6014-6019.

⑦ M. Minato, G. Kikutsuji, M. Kakeya, K. Osakada, M. Yamasaki, "Reaction of Isocyanides with a Molybdenum Complex Containing a Tridentate Silyl Ligand" *Dalton Trans.* **2009**, 7684-7687.

⑧ T. Yamada, A. Mawatari, M. Tanabe, K. Osakada, T. Tanase, "Planar Tetranuclear and Dumbbell-shaped Octanuclear Pd Complexes with Bridging Silylene Ligands" *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 568-571.

⑨ M. Tanabe, N. Ishikawa, M. Hanzawa, K. Osakada, "Mono- and Dinuclear Germanopalladacycles Obtained via the Ge-Ge Bond Forming Reactions Promoted by Pd Complexes" *Organometallics* **2008**, *27*, 5152-5158.

⑩ M. Tanabe, D. Ito, K. Osakada, "Ligand Exchange of Diplatinum Complexes with Bridging Silyl Ligands Involving Si-H Bond Cleavage and Formation" *Organometallics* **2008**, *27*, 2258-2267.

⑪ M. Tanabe, K. Mutou, N. Mintcheva, K. Osakada, "Preparation and NMR Studies of Palladium Complexes with a Silsesquioxanate Ligand" *Organometallics* **2008**, *27*, 519-523.

⑫ M. Tanabe, A. Mawatari, K. Osakada, "Dipalladium Complex with Bridging Silylene Ligands, $[\{Pd(dmpe)\}_2(\mu-SiPh_2)_2]$, Formed via Dimerization of Bis(silyl)Pd Complex" *Organometallics* **2007**, *26*, 2937-2940.

⑬ N. Mintcheva, M. Tanabe, K. Osakada, "Arylpalladium Complexes with a Silsesquioxanate Ligand. Preparation and Structures in Solid State and Solution" *Organometallics* **2007**, *26*, 1402-1410.

[学会発表] (計 42 件)

① 田邊真、湯本遼平、小坂田耕太郎、Preparation and Structure of Planar Hexagonal Pd-Pt Complexes with Bridging Silylene Ligands、The 3rd Asian Silicon Symposium、2010 年 10 月 19 日 (中国杭州)

② 田邊真、福田智子、湯本遼平、千葉舞、小坂田耕太郎、14 族元素—遷移金属で構成される新構造多核錯体の合成と元素配列変換、第 57 回有機金属討論会、2010 年 9 月 16 日 (東京、首都大)

③ 小坂田耕太郎、田邊真、Tetrapalladium Complexes with Bridging Silylene Ligands. New Structures and Properties、43rd Silicon Symposium 2010 年 5 月 22 日 (招待講演) (米国、セントルイス)

④ 小坂田耕太郎、有機 Si、Ge 配位子をもつ有機遷移金属錯体、日本化学会第 2 回関東支部大会 (招待講演)、2008 年 9 月 18 日 (桐生、群馬大学)

⑤ 田邊真、石川尚子、馬渡あかね、小坂田耕太郎、Hexagonal Tetrapalladium Clusters with Bridging Silylene or Germylene Ligands、XVIII EuChemS Conference on Organometallic Chemistry 2007 年 9 月 3 日 (ブルガリア、ソフィア)

[図書] (計 2 件)

「有機金属化学」(錯体化学会選書 6)、中沢、小坂田編、pp 223-280 三共出版 (2010 年 10 月)

[その他]

ホームページ

<http://www.res.titech.ac.jp/~shinkin/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小坂田 耕太郎 (OSAKADA Kohtarō)

東京工業大学・資源化学研究所・教授

研究者番号：00152445