

平成 21 年 5 月 12 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550030
 研究課題名（和文） 小分子の活性化を指向した新規ポリカルコゲノエーテル配位子の開発とその応用
 研究課題名（英文） Synthesis of New Polychalcogenoether Ligands for the Activation of Small Molecules and Their Application
 研究代表者
 武田 亘弘（TAKEDA NOBUHIRO）
 群馬大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：80304731

研究成果の概要：

新規三脚型四座配位子 $[\sigma\text{-RSC}_6\text{H}_4]_3\text{P}$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) を用いて二価 10 族金属 (Ni, Pd, Pt) 錯体を合成し、置換基 R および金属の違いが錯体の構造に与える影響を明らかにした。さらに、新規三脚型四座配位子 $(\sigma\text{-RSCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Si}^-$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) を有する Ir (III) および Pt (II) 錯体の合成と構造決定に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：三脚型配位子，スルフィド，ホスフィン，ケイ素，10族金属，イリジウム，錯体，三方両錐型構造

1. 研究開始当初の背景

チオエーテル配位子は弱い σ -ドナー性の配位子であり、中心金属の状態に適応してその硫黄-金属間結合の状態を柔軟に変化させることが知られている。このようなチオエーテル配位子の特徴を活用することにより、環状ポリチオエーテル配位子を用いて単核の Pd(III) や Rh(II) 錯体等の通常不安定な酸化状態の金属錯体や擬 6 配位 Pd(II) 錯体等の通常不安定な配位状態の錯体が安定な化合物として合成・単離されている¹。しかしながら、より柔軟な構造を持つと考えられる鎖状ポリチオエーテル配位子を有する遷移金属錯体に関する研究は、その配位能の弱さのた

めに、これまで殆ど行われていなかった。

一方申請者らは、極めてかさ高い置換基である 2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl (Tbt) 基を両末端に有する鎖状テトラチオエーテル配位子 **1** を開発し、その塩化パラジウム錯体 **2** の合成に成功している (Chart 1)²。さらに **2** の X 線結晶構造解析を行い、配位子 **1** の末端の硫黄原子と Pd(II) 原子との間に弱い相互作用が存在し、Pd(II) 上が擬 6 配位となっていることを明らかにした²。Pd(II) は通常平面 4 配位構造を有することが知られており、この結果は極めて興味深い。しかしながら、配位子 **1** はそのチオエーテル

部分の配位能の低さのため、Pd(II)やRh(III)以外の金属とは錯体を作りにくいことが明らかになった。

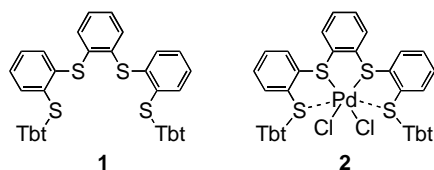
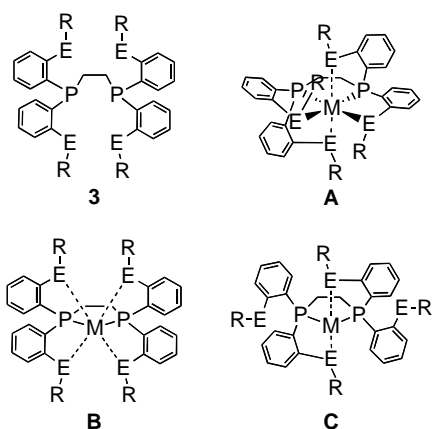


Chart 1

2. 研究の目的

本研究において申請者は、配位子1を改良した配位子3を設計した (Chart 2)。配位子3では、2つのリン原子が金属上に強く配位することにより様々な金属と容易に錯形成が可能になるものと期待される。さらに、弱いσ-ドナー性配位子であるカルコゲニド部位が中心金属の状態に応じて金属と柔軟に相互作用し、中心金属を安定化すると考えられる。この際、Rとしてかさ高い置換基を用いることにより、Aのような八面体型構造が不安定化し、リン原子のトランス位が空配座となったB、Cのような構造をとることが期待される (Chart 2)。



E = S, Se, Te; R = alkyl, aryl, CH(SiMe₃)₂, etc.

Chart 2

B、Cのような空配位座を有する金属錯体は極めて高い反応性を有することが期待され、N₂、CO₂、O₂などの小分子の活性化に有効であると考えられる。このような小分子の活性化は穏やかな条件下での窒素分子のアンモニアなどの有用物質への変換やCO₂を原料とした有用な有機化合物合成の鍵段階であり、きわめて重要と考えられる。さらに、配位子3は中心金属の酸化状態や配位環境に応じて柔軟に配位状態を変化させることが可能であると考えられるため、活性化された小分子の分子変換における遷移状態をも安定化し、分子変換を容易にするものと期待される。

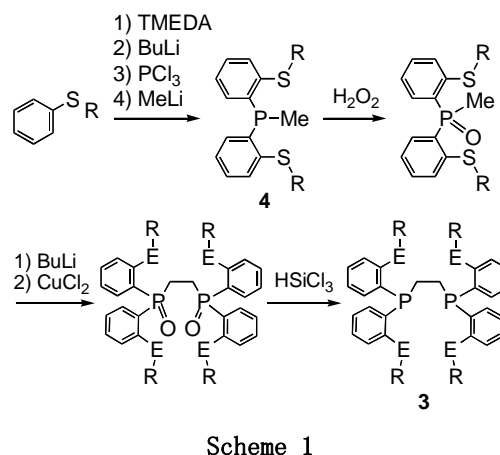
本研究では、配位子3の合成と3を用いた

遷移金属錯体の合成およびその反応性、小分子の活性化能、触媒活性などの解明を目的として、研究を行った。

3, 4. 研究の方法, 研究成果

(1) 配位子の合成検討

配位子3の合成について下記のScheme 1に従って検討を行った。まず、イソプロピルフェニルスルフィドをオキシ化した後、PCl₃と反応させ、MeLiで処理したところ、目的のホスフィン4は得られず、原料のスルフィドとイソプロピルチオフェニル基がリン上に3つ導入されたトリス(イソプロピルチオフェニル)ホスフィン(5a)が得られた (Chart 3)。次に、置換基Rをtert-ブチル基に交換して同様の反応を行ったところ、反応混合物の¹H NMRから目的のホスフィン4が一部生成していることが示唆された。しかしながら、分離精製が困難であり、4の単離には至らなかった。この反応でもtert-ブチルチオフェニル基がリン上に3つ導入されたトリス(tert-ブチルチオフェニル)ホスフィン(5b)の生成が確認された。



Scheme 1

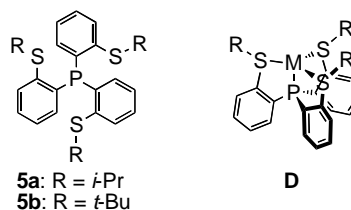


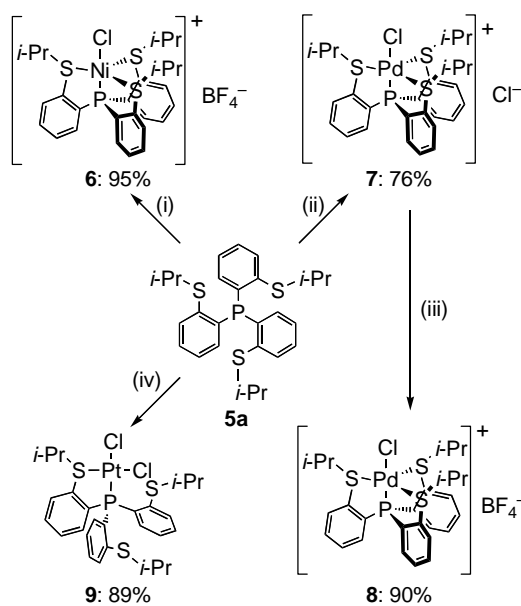
Chart 3

上記反応で得られたホスフィン5を配位子として用いた場合には、配位子3と同様にホスフィン部位が金属上に強く配位すると同時に、弱いσ-ドナー性配位子であるスルフィド部位が中心金属の状態に応じて金属と柔軟に相互作用し、中心金属を安定化すると考えられる。そして、配位子5を有する金属錯体はDのような空配位座を有する構造を有し、小分子の活性化に有効であることが期待

される。そこで、この配位子 **5** を用いた 10 族金属錯体の合成について検討を行った。

(2) ホスフィンおよびスルフィド部位を有する三脚型四座配位子 **5** を利用した 10 族金属錯体の合成

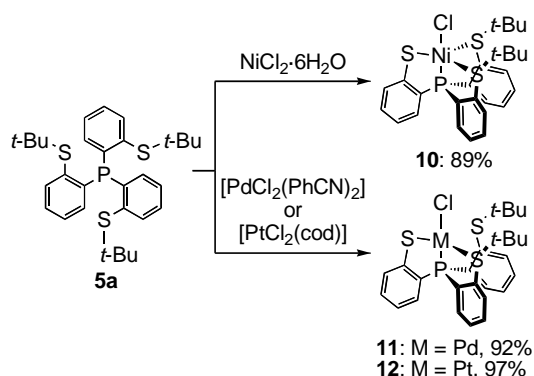
配位子 **5a** を NaBF_4 存在下、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と反応させたところ、ニッケル錯体 **6** が得られた。また、配位子 **5a** を $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ および $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ と反応させたところ、対応するパラジウム錯体 **7** および白金錯体 **9** が生成した。さらにパラジウム錯体 **7** の NaBF_4 を用いた対アニオン交換反応により、錯体 **8** が得られた。これらの錯体の構造は各種 NMR、元素分析、X線結晶構造解析により決定され、ニッケルおよびパラジウム錯体 **6-8** が三方両錐型五配位構造、白金錯体 **9** が平面四配位構造を有することが明らかになった。パラジウム(II)錯体は通常平面四配位構造を有することが知られており、三方両錐型五配位構造を有するパラジウム(II)錯体の構造解析例は数例に限られていることから、この結果は非常に興味深いものと考えている。また、今回の結果は、「Ni(II) > Pd(II) > Pt(II) の順に三方両錐型五配位構造をとりやすい」という傾向に一致している。



Scheme 2. (i) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaBF_4 , CH_2Cl_2 , reflux, 72 h; (ii) $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, CH_2Cl_2 , 25°C , 72 h; (iii) NaBF_4 , C_6H_6 , 25°C , 24 h; (iv) $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$, CH_2Cl_2 , 25°C , 48 h

次に、配位子 **5b** を有する 10 族金属錯体の合成について検討を行った。配位子 **5b** と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ とを反応させたところ、一つの *t*-ブチル基の脱離反応が進行し、対応するニッケル錯体 **10**、パラジウム錯体 **11**、白金錯体 **12** が得られた (Scheme 3)。これらの錯体 **10-12** の構造は各

種 NMR、元素分析、X線結晶構造解析により決定され、ニッケル錯体 **10** が三方両錐型五配位構造、パラジウム錯体 **11** および白金錯体 **12** が歪んだ平面四配位構造を有することが明らかになった。



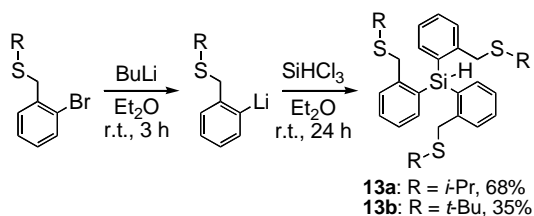
Scheme 3

アリール (*t*-ブチル) スルフィドの *t*-Bu-SAr 結合がルイス酸共存下で *t*-Bu⁺ と SAr⁻ に解離することが知られており³、本反応でも、Ni(II)、Pd(II)、Pt(II) がルイス酸として働き、*t*-Bu-SAr 結合が解裂したものと考えられる。

(3) シリルおよびスルフィド部位を有する三脚型四座配位子を利用した遷移金属錯体の合成

三脚型四座シリル配位子に関しては、一つのシリル部位と三つのホスフィン部位を有する配位子に関する研究が報告されている⁴ものの、その他の配位子に関してはほとんど報告されていない。本研究では、一つのシリル部位と三つのスルフィド部位を有する新規三脚型四座配位子を有する金属錯体の合成について検討を行った。

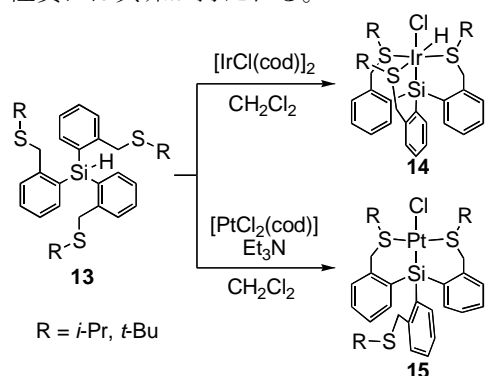
まず、Scheme 4 に示すように、*o*-アルキルチオメチルフェニルリチウムと SiHCl_3 との反応により、シラン **13** を合成した。



Scheme 4

シラン **13** と $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ とを反応させたところ、Si-H への酸化的付加反応が進行し、六配位錯体 **14** が得られた。また、 Et_3N 存在下での $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ との反応では、脱 HCl が進行して、歪んだ平面四配位構造を有する白金錯体 **15** が得られた (Scheme 5)。錯体 **14**, **15**

の構造に関しては、各種NMR、X線結晶構造解析により決定した。1つのシリル部位と3つのスルフィド部位を有する三脚型四座配位子はこれまでに報告例はなく、錯体 **14**、**15** の性質には興味を持たれる。



Scheme 5

(4) まとめ

本研究において、新規な三脚型四座配位子 $[\sigma\text{-RSC}_6\text{H}_4]_3\text{P}$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) (**5**) および $(\sigma\text{-RSC}_6\text{H}_4)_3\text{SiH}$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) (**13**) を開発し、**5** を有する二価 10 族金属 (Ni, Pd, Pt) 錯体、および **13** を有する Ir(III) および Pt(II) 錯体の合成に成功した。今後は、本研究において合成した錯体を用いて反応活性錯体を合成し、小分子の活性化や種々の合成反応の触媒としての利用などへの応用を検討する予定である。

References

- For reviews, see: S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 141-146 (1988); A. J. Blake and M. Schröder, *Adv. Inorg. Chem.*, **35**, 1-80 (1990); W. Levason and G. Reid, In *Comprehensive Coordination Chemistry II, from Biology to Nanotechnology*; A. B. P. Lever, Ed.; Elsevier Ltd.: Oxford, U.K., 2004; Vol. 1, pp 399-410.
- N. Takeda, D. Shimizu, and N. Tokitoh, *Inorg. Chem.*, **44**, 8561-8568 (2005).
- T. Yamamura, M. Tadokoro, K. Tanaka, R. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1984-1990 (1993).
- R. A. Gossage, G. D. McLennan, and S. R. Stobart, *Inorg. Chem.*, **35**, 1729-1732 (1996); M. T. Whited, N. P. Mankad, Y. Lee, P. F. Oblad, and J. C. Peters, *Inorg. Chem.*, **48**, 2507-2517 (2009).
- S. Kondo, N. Takeda, and M. Unno, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press. 査読有
- Intramolecular Si-C and C-H Bond Activation in a Platinum Complex Leading to the Formation of the Platinacycles, N. Tokitoh, M. Kawai, N. Takeda, and T. Sasamori, *Heterocycles*, in press. 査読有
- Syntheses and structures of overcrowded silanedichalcogenols and their applications to the syntheses of silanedichalcogenolato complexes, T. Tanabe, Y. Mizuhata, N. Takeda, and N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 353-365 (2009). 査読有
- Synthesis of Stable *cis*-Dichloro- and *cis*-Dimethylplatinum(II) Complexes Bearing Bulky Primary Phosphines and Introduction of an Alkyl Group on the Primary Phosphine Ligand, T. Sasamori, M. Kawai, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **37**, 1192-1193 (2008).. 査読有
- Synthesis of Octacarboxy Spherosilicate, H. Liu, S. Kondo, N. Takeda, and M. Unno, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10074-10075 (2008). 査読有
- Syntheses and Structures of Platinum Siloxides Bridged by a Sulfur or Selenium Atom and a Unique 1,3-Aryl Migration from Silicon to Platinum through the Si-O-Pt Linkages, T. Tanabe, Y. Mizuhata, N. Takeda, N. Tokitoh, *Organometallics*, **27**, 2156-2158 (2008). 査読有
- Synthesis and Characterization of the First Stable Stannanetellone, N. Tokitoh, T. Tajima, N. Takeda, T. Sasamori, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **183**, 948-955 (2008). 査読無
- Synthesis of Alkali Metal Salts of Borylsilyl Anions Utilizing Highly Crowded Silylboranes and Their Properties, T. Kajiwara, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics*, **27**, 880-893 (2008). 査読有
- Dichlorido[1,2-Bis(phenylseleno)benzene]palladium(II), N. Takeda, T. Isobe, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Acta Cryst. E*, **63**, m2546 (2007). 査読有
- Synthesis and Properties of a Kinetically Stabilized 9-Silaphenanthrene, N. Tokitoh, A. Shinohara, T. Matsumoto, T. Sasamori, N. Takeda, and Y. Furukawa, *Organometallics*, **26**, 4048-4053 (2007). 査読有
- Efficient Approach to Monophenyl-Functionalized Octasilsesquioxanes, H. Liu,

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

- Efficient Approach to Monophenyl-Functionalized Octasilsesquioxanes, H. Liu,

11. Synthesis and Properties of a Rhodium Complex Having a Novel σ -Ketophosphenato Ligand, a Heavier Congener of a σ -Ketoiminato Ligand, T. Sasamori, T. Matsumoto, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Organometallics*, **26**, 3621-3623 (2007). 査読有
12. Synthesis of an Acyclic Diselenodithioether Ligand Tethered with Bulky Substituents and Its Application to the Synthesis of a Distorted Octahedral Palladium(II) Complex, N. Takeda, T. Isobe, and N. Tokitoh, *Heteroatom Chem.*, **18**, 549-556 (2007). 査読有
13. Synthesis and Structure of a Kinetically Stabilized Stannanethione, T. Tajima, T. Sasamori, N. Takeda and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1202-1204 (2007). (Selected Paper) 査読有
14. Synthesis of Mono- and Trinuclear Palladium(II) Complexes via Oxidative Addition of a Bulky Hexathioether Containing a Disulfide Bond to Palladium(0), D. Shimizu, N. Takeda, and N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 2716-2728 (2007). 査読有
15. First Structural Characterization of Silandithiol and Its Application toward the Synthesis of Silanedithiolato Complexes, T. Tanabe, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1225-1228. 査読有
16. Coordination Chemistry of a Kinetically Stabilized Germabenzene: Synthesis and Properties of Stable H^{δ} -Germabenzene Complexes Coordinated with Transition Metals, N. Tokitoh, N. Nakata, A. Shinohara, N. Takeda, and T. Sasamori, *Chem. Eur. J.*, **13**, 1856-1862 (2007). 査読有
17. Nucleophilic Attack toward Group 4 Metal Complexes Bearing Reactive 1-Aza-1,3-butadienyl and Imido Moieties, H. Hamaki, N. Takeda, and N. Tokitoh, *Inorg. Chem.*, **46**, 1795-1802 (2007). 査読有
18. Synthesis and Properties of Alkaline Metal Complexes with New Overcrowded σ -Diketiminato Ligands, H. Hamaki, N. Takeda, T. Yamasaki, T. Sasamori, and N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 44-54 (2007). 査読有
19. A Bulky Silylene Generated under Mild Conditions: Its Application to the Synthesis of Organosilicon Compounds,

N. Takeda, N. Tokitoh, *Synlett*, **2007**, 2483-2491 (Accounts). 査読有

[学会発表] (計 22 件)

1. スルフィド部位とシリル部位を有する新規三脚型四座配位子を用いた遷移金属錯体の合成, 渡邊大亮・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月 30 日.
2. 3つのエーテル部位を有する三脚型四座ホスフィン配位子を用いた遷移金属錯体の合成, 田川朋徳・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月 29 日.
3. 分子内にスルフィド部位を有するジヒドロシランの反応性の解明, 今村文香・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月 28 日.
4. トリス(2-アルキルチオフェニル)ホスフィン配位子を有する 10 族金属錯体の合成と性質, 田中雄介・武田亘弘・海野雅史, 第 35 回有機典型元素化学討論会, 八王子, 2008 年 12 月 12 日.
5. 3つのエーテル部位を有する三脚型四座ホスフィン配位子の合成と性質, 田川朋徳・武田亘弘・海野雅史, 第 35 回有機典型元素化学討論会, 八王子, 2008 年 12 月 11 日.
6. 1つのホスフィンと3つのスルフィド部位を有する新規トリポッド型四座配位子を用いた 10 族金属錯体の合成とその構造, 武田亘弘・田中雄介・海野雅史, 第 55 回有機金属化学討論会, 堺, 2008 年 9 月 30 日.
7. シリル部位とスルフィド部位を有する新規四座配位子の合成, 渡邊大亮・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 2 回関東支部大会, 桐生, 2008 年 9 月 19 日 (ポスター賞受賞).
8. 分子内にカルコゲニド部位を有するジヒドロシランの合成と性質, 今村文香・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 2 回関東支部大会, 桐生, 2008 年 9 月 18 日.
9. ホスフィンおよびスルフィド部位を有する新規多座配位子を用いた 10 族金属錯体の合成, 田中雄介・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 2 回関東支部大会, 桐生, 2008 年 9 月 18 日 (ポスター賞受賞).
10. カルコゲンの分子内配位によって安定化されたシリレンの合成研究, 中村哲・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 2 回関東支部大会, 桐生, 2008 年 9 月 18 日.
11. Synthesis of New Silyl Ligand Bearing Sulfide Moieties and Their Metal Complexes, D. Watanabe, N. Takeda, and M. Unno, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Jeju, Korea, June 3, 2008.

12. Elucidation of Reactivity of Dihydrosilane Bearing Sulfide Moieties, A. Imamura, N. Takeda, and M. Unno, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Jeju, Korea, June 3, 2008.
 13. Synthesis of Silylenes Stabilized by Intramolecular Coordination of Sulfurs, T. Nakamura, N. Takeda and M. Unno, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Jeju, Korea, June 3, 2008.
 14. ホスフィンおよびスルフィド部位を有する新規多座配位子の合成とその遷移金属錯体合成への応用, 田中雄介・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月 27 日.
 15. スルフィドの分子内配位によって安定化されたシリレンの合成とその反応性, 中村哲・武田亘弘・田中陵二・海野雅史, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月 27 日.
 16. 新規なPOSSの合成と機能化, L. Hongzhi・近藤慎一・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 88 春季年会, 東京, 2008 年 3 月 26 日.
 17. Synthesis of Multidentate Ligands Bearing Phosphine and Sulfide Moieties, Y. Tanaka, N. Takeda, and M. Unno, The Third International Symposium on Development of Silicon-based Functional Materials, Kiryu, November 30, 2007.
 18. New Dibromosilanes as Precursors of Intramolecularly Sulfur-Coordinated Silylenes, T. Nakamura, N. Takeda, R. Tanaka, and M. Unno, The Third International Symposium on Development of Silicon-based Functional Materials, Kiryu, November 30, 2007.
 19. Synthesis of Silylenes Stabilized by the Intramolecular Coordination of Sulfide Moieties, T. Nakamura, N. Takeda, R. Tanaka, and M. Unno, The First Asian Silicon Symposium, Zao, November 1, 2007.
 20. かさ高い置換基を利用したケイ素, 16 族元素を含む環状金属錯体および β -ケトホスフェナト錯体の合成とその性質の解明, 武田亘弘・田邊太郎・松本晃幸・笹森貴裕・時任宣博, 第 57 回錯体化学討論会シンポジウム-新しい結合が切り拓く無機金属化学-, 名古屋, 2007 年 9 月 25-27 日 (依頼講演).
 21. Synthesis of Silylenes Stabilized by Coordination of Sulfur, T. Nakamura, N. Takeda, R. Tanaka, and M. Unno, 4th European Silicon Days, Bath, UK, September 9-11, 2007.
 22. Synthesis of Silylenes Stabilized by Coordination of Sulfur, T. Nakamura, N. Takeda, R. Tanaka, and M. Unno, The 2nd Gunma International Symposium on Chemistry, Kiryu, July 21, 2007.
- 〔図書〕 (計 1 件)
1. The Compounds Between Si, Ge, and Sn and Chalcogens (S, Se, and Te) Having Both a Single and Double Bond (Heavy Ketones), N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, In *Handbook of Chalcogen Chemistry -New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, (Ed. F. A. Devillanova), RSC Publishing, Cambridge, 195-222 (2007).
- 6. 研究組織**
- (1) 研究代表者
 武田 亘弘 (TAKEDA NOBUHIRO)
 群馬大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号 : 80304731