

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月14日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550034

研究課題名（和文）小分子の活性化を指向した新規三脚型配位子とその金属錯体の合成に関する系統的研究

研究課題名（英文）Systematic Studies on the Synthesis of New Tripodal Ligands and Their Metal Complexes for the Activation of Small Molecules

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（和文）：新規三脚型四座配位子 $E[C_6H_4(2-YR)]_3$ [$\mathbf{1}_{EYR}$: E = P, Si⁻; Y = O, S, Se, CH₂S (mS); R = *i*-Pr (Pr), *t*-Bu (Bu)] を有する二価 10 族金属錯体を合成し、その性質を系統的に明らかにした。さらに、ジメチルパラジウム錯体 [PdMe₂($\mathbf{1}_{PSPr}$)] および空配位座を有するカチオン性イリジウム錯体 [IrH($\mathbf{1}_{SimSbu}$)]ClO₄ の合成に成功した。これらの錯体は、反応活性であることが期待され、N₂, CO₂ などの小分子との反応性に興味を持たれる。

研究成果の概要（英文）：Group 10 metal(II) complexes bearing a new tripodal tetradentate ligand, $E[C_6H_4(2-YR)]_3$ ($\mathbf{1}_{EYR}$: E = P, Si⁻; Y = O, S, Se, CH₂S (mS); R = *i*-Pr (Pr), *t*-Bu (Bu)), were synthesized, and their properties were systematically elucidated. In addition, we succeeded in the synthesis of dimethylpalladium complex, [PdMe₂($\mathbf{1}_{PSPr}$)], and cationic iridium complex having vacant coordination site, [IrH($\mathbf{1}_{SimSbu}$)]ClO₄. These complexes are expected to be highly reactive to small molecules such as N₂ and CO₂.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：有機元素化学・有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：三脚型四座配位子，金属錯体，カルコゲノエーテル配位子，シリル配位子

1. 研究開始当初の背景

近年、三脚型四座配位子を有する遷移金属錯体の特異な構造や性質に興味を持たれ、多くの研究が行われている。例えば最近、1つのアミン部位と3つのアミド部位を持つ三脚型四座配位子を有するMo錯体がN₂の活性化に有効であることが報告されている¹。しかしながら、カルコゲノエーテル部位を有する三脚型四座配位子に関する研究は比較的

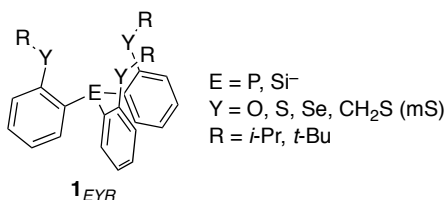
少ない。1つのホスフィンと3つのカルコゲノエーテル部位を持つ三脚型四座配位子に関しては、トリス(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2-メチルチオフェニル)ホスフィンなどの配位子が報告されている²が、その他の配位子に関しては殆ど研究が行われていない。また、1つのシリル基と3つのカルコゲノエーテル部位を持つ三脚型四座配位子に関する研究は我々が知る限

り全く報告されていない。

一方申請者は既に、1つのホスフィン部位と3つのチオエーテル部位を有する配位子 $P[C_6H_4(2-SR)]_3$ (1_{PSR}) および1つのシリル部位と3つのチオエーテル部位を有する配位子 $HSi[C_6H_4(2-CH_2SR)]_3$ ($1_{SiMSR-H}$)を開発している。そしてさらに、配位子 1_{PSPr} を有する10族金属錯体 $[MCl(1_{PSPr})]BF_4$ ($M = Ni, Pd, Pt$), 1_{SiMSR} を有するイリジウム(III)錯体 $[IrHCl(1_{SiMSR})]$ および白金(II)錯体 $[PtCl(1_{SiMSR})]$ の合成に成功している。

2. 研究の目的

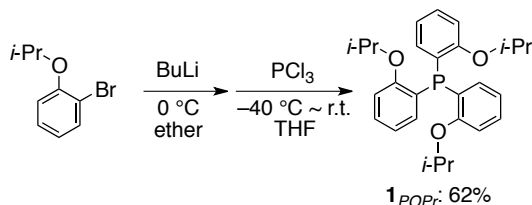
本研究では、上記の研究をさらに発展させ、新規三脚型四座配位子 $E[C_6H_4(2-YR)]_3$ [1_{EYR} : $E = P, Si$; $Y = O, S, Se, CH_2S$ (mS); $R = i-Pr$ (Pr), $t-Bu$ (Bu)] およびこれらの配位子を有する遷移金属錯体の合成とその構造、性質、小分子の活性化能、触媒活性を系統的に解明することを目的とする。



3. 4. 研究の方法, 研究成果

(1) PO_3 型配位子 1_{POPr} を有する10族金属錯体の合成

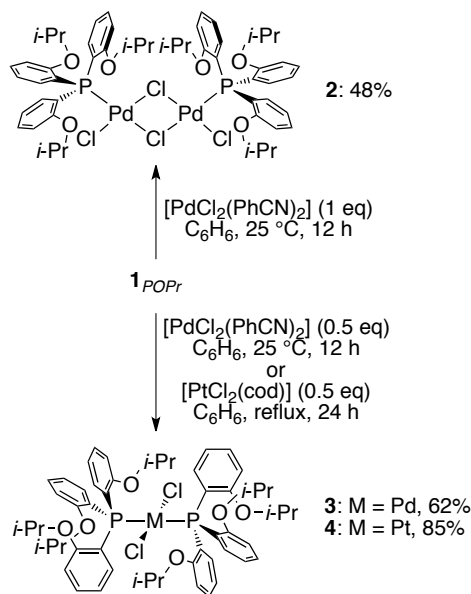
配位子 1_{POPr} は Scheme 1 に示すように、2-イソプロポキシフェニルリチウムをエーテル中 $0^\circ C$ で発生させた後に、THF に溶媒交換を行い $-40^\circ C$ で PCl_3 と反応させることにより合成した。配位子 1_{POPr} は空气中室温で不安定であり、徐々に空気酸化されて、対応するホスフィンオキシド ($2-i-PrOC_6H_4$) $_3P=O$ を与えた。



Scheme 1

配位子 1_{POPr} と1当量の $[PdCl_2(PhCN)_2]$ とを反応させたところ、パラジウム二核錯体 **2** が生成した (Scheme 2)。また、0.5当量の $[PdCl_2(PhCN)_2]$ および $[PtCl_2(cod)]$ と反応させた場合には、配位子:金属=2:1の錯体 **3** および **4** が得られた。錯体 **2-4** の構造は各種スペクトルおよび X 線結晶構造解析により明らかにした。錯体 **2-4** においては、酸素原子はパラジウム原子上に配位しておらず、ハ

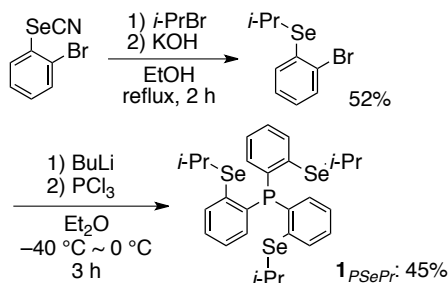
ードな酸素原子とソフトなパラジウムおよび白金原子の間の結合の弱さを反映した結果と考えられる。



Scheme 2

(2) PSe_3 型配位子 1_{PSePr} を有する10族金属錯体の合成

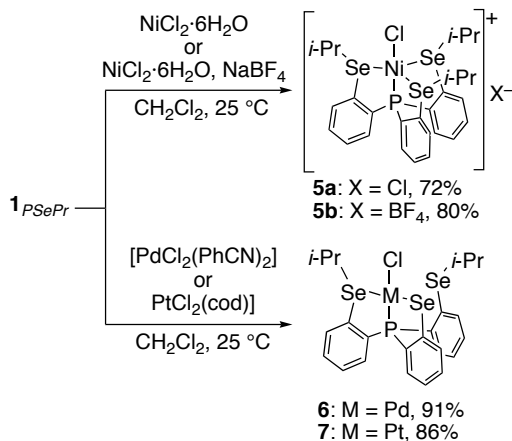
配位子 1_{PSePr} の合成は Scheme 3 に示すように、2-ブロモフェニルセレノシアネートを出発原料としてセレニドを合成し、リチオ化した後に PCl_3 と反応させることにより行った。



Scheme 3

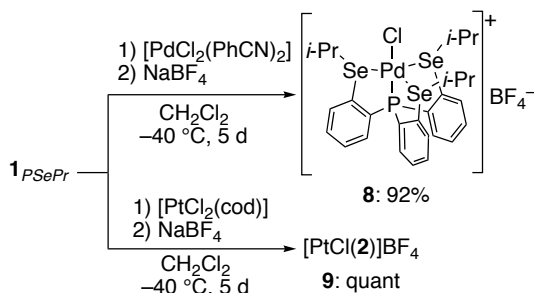
配位子 1_{PSePr} と $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ の反応を $NaBF_4$ 共存下で行ったところ、対応する五配位ニッケル錯体 **5** が生成した (Scheme 4)。一方、室温で配位子 1_{PSePr} と $[PdCl_2(PhCN)_2]$ および $[PtCl_2(cod)]$ との反応を行ったところ、いずれの場合にも1つのイソプロピル基の脱離反応が進行し、4配位錯体 **6, 7** が得られた。硫黄類縁体 ($2-i-PrSC_6H_4$) $_3P$ (1_{PSPr}) の10族金属錯体では、室温ではイソプロピル基の脱離反応は進行しないことが判っており、この結果は興味深い。

次にこれらの反応を $NaBF_4$ 存在下 $-40^\circ C$ で行なったところ、いずれの場合にもイソプロピル基の脱離反応は進行せず、対応するパラ



Scheme 4

ジウムおよび白金錯体 **8**, **9** が生成した (Scheme 5)。X線結晶解析により、Pt 錯体 **9** は単結晶中 2 分子独立であり、一方が 4 配位構造を、もう一方が 5 配位構造を有していることが明らかになった (Figure 1)。5 配位の Pt^{II} 錯体は例が少なく、この結果は興味深い。



Scheme 5

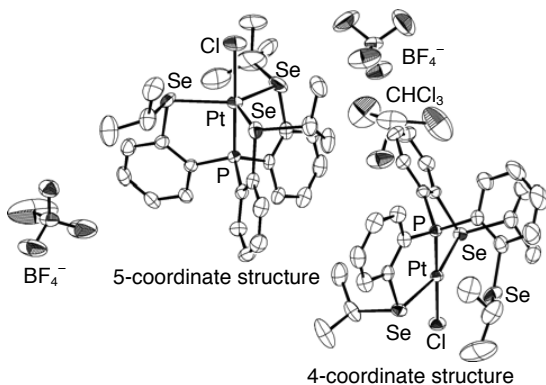
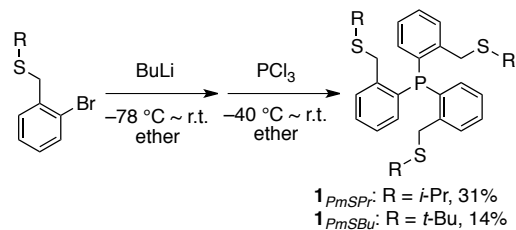


Figure 1

(3) PmS_3 型配位子 1_{PmSR} を有する 10 族金属錯体の合成

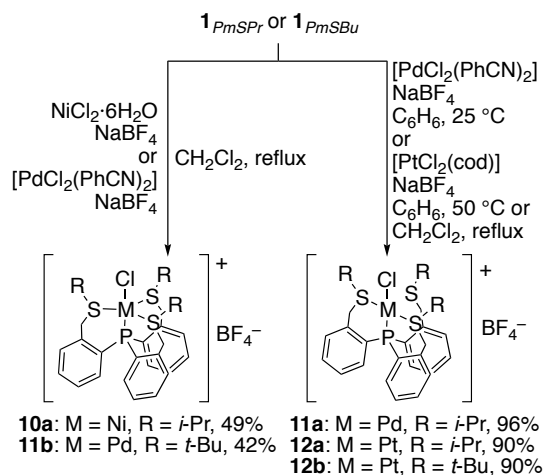
配位子 1_{PmSR} は 2-アルキルチオメチルフェニルリチウムと PCl_3 との反応により、合成した (Scheme 6)。

次に、配位子 1_{PmSR} と $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ との反応を NaBF_4 存在下で行ったところ、いずれの場合にも対応する 10 族金属錯体が得られた (Scheme 7)。配



Scheme 6

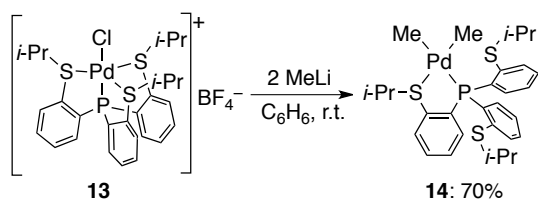
位子 1_{PSBu} とこれらの 10 族金属錯体との反応では、 $t\text{-BuCl}$ の脱離反応が進行したのに対し、配位子 1_{PmSBu} の場合には $t\text{-Bu}$ 基の脱離反応が進行しなかったことは興味深い。この結果はアリールチオアニオンとアリールメチルチオアニオンの安定性の違いに起因すると考えられる。X線結晶構造解析により、結晶中では、ニッケル錯体 **10a** およびパラジウム錯体 **11b** は五配位錯体であり、パラジウム錯体 **11a** および白金錯体 **12a,b** は平面四配位錯体であることが明らかになった。しかしながら、 ^1H NMR スペクトルにおいては、いずれの場合にもメチレンプロトンが AB スピン系のスペクトルとして観測され、溶液中、錯体 **10-12** が五配位錯体として存在していることが示唆された。



Scheme 7

(4) PS_3 型配位子 1_{PSPr} を有するジメチルパラジウム錯体の合成

PS_3 型配位子 1_{PSPr} を有するカチオン性クロロパラジウム錯体 **13** に 2 当量の MeLi を作用させたところ、ジメチルパラジウム錯体 **14** が得られた (Scheme 8)。ジメチルパラジウム

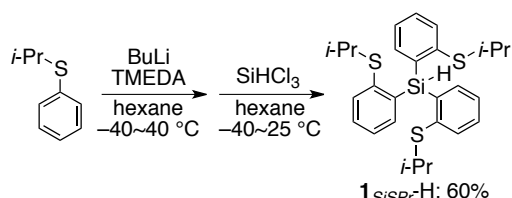


Scheme 8

錯体 **14** の加熱による 0 価パラジウム錯体の発生と、発生した 0 価パラジウム錯体による N₂, CO₂ などの小分子の活性化が期待される。

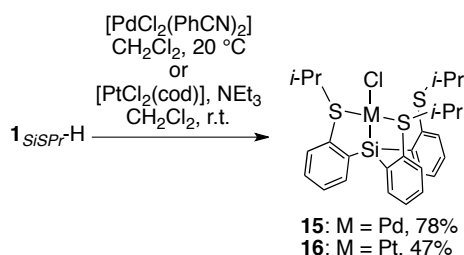
(5) SiS₃ 型配位子 **1_{SiSPr}** を有する 10 族金属錯体の合成

ヒドロシラン **1_{SiSPr}-H** は、Scheme 9 に示すように、イソプロピルフェニルスルフィドをリチオ化した後に、SiHCl₃ と反応させることにより合成した。



Scheme 9

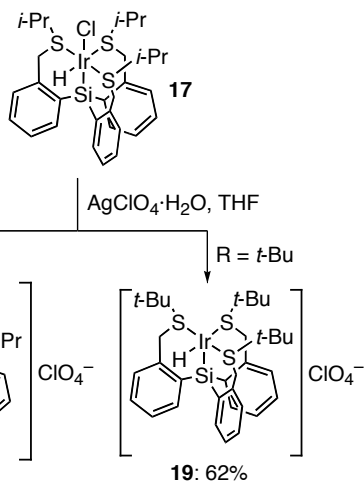
ヒドロシラン **1_{SiSPr}-H** と [PdCl₂(PhCN)₂] を 20 °C で反応させたところ、対応する平面四配位パラジウム錯体 **15** が得られた (Scheme 10)。また、**1_{SiSPr}-H** と [PtCl₂(cod)] を NEt₃ 共存下で反応させた場合にも、対応する平面四配位白金錯体 **16** が得られた。



Scheme 10

(6) SimS₃ 型配位子 **1_{SimS}** を有するカチオン性イリジウム錯体の合成

六配位イリジウム (III) 錯体 **17** と AgClO₄·H₂O との反応を検討したところ、ア

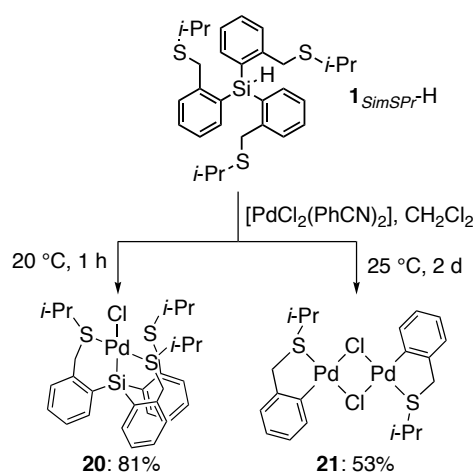


Scheme 11

ニオン交換反応が進行し、R = *i*-Pr の場合にはアクア錯体 **18** が、R = *t*-Bu の場合には空配位座を有する 5 配位錯体 **19** が得られた (Scheme 11)。19 は、かさ高い *t*-Bu 基の立体障害のために、イリジウム上に H₂O が配位出来なかったため生成したものと考えられる。19 の空配位座による小分子の活性化が期待され、19 の反応性に興味を持たれる。

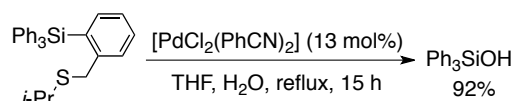
(7) ヒドロシラン **1_{SimSPr}-H** とパラジウム錯体の反応

ヒドロシラン **1_{SimSPr}-H** と [PdCl₂(PhCN)₂] とを 20 °C で反応させたところ、対応するパラジウム錯体 **20** が得られた (Scheme 12)。一方、この反応を 25 °C で行ったところ、Si-C 結合の切断反応が進行し、パラジウム二核錯体 **21** が生成することが明らかになった。



Scheme 12

この Si-C 結合の切断反応の反応機構を明らかにするとともに、この反応をもとにして Scheme 13 に示すパラジウム錯体触媒による脱アリルヒドロキシ化反応を開発した。



Scheme 13

References

1. D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76-78.
2. J. S. Sun, C. E. Uzelmeier, D. L. Ward and K. R. Dunbar, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2049-2063; Y. Yamamoto, K. Sugawara and X. H. Han, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 195-211; G. Dyer, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1398-1402; L. P. Haugen, R. Eisenber, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1072-1078.

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 9 件)

1. Catalytic Activities for Olefin Polymerization: Titanium(III), Titanium(IV), Zirconium(IV), and Hafnium(IV) β -Diketiminato, 1-Aza-1,3-butadienyl-Imido, and 1-Aza-2-butenyl-Imido Complexes Bearing an Extremely Bulky Substituent, the Tbt Group (Tbt = 2,4,6-[(Me₂Si)₂CH]₃C₆H₂), H. Hamaki, N. Takeda, M. Nabika, and N. Tokitoh, *Macromolecules*, **45**, 1758-1769 (2012). 査読有
2. Synthesis and Characterization of Octakis-(3-propylethanethioate)octasilsesquioxane, V. Ervithayasuporn, T. Tomeechai, N. Takeda, M. Unno, A. Chaiyanurakkul, R. Hamkool, and T. Osotchan, *Organometallics*, **30**, 4475-4478 (2011). 査読有
3. Synthesis and Reactivities of Dihydrosilanes Tethered with Two Thioether Moieties, N. Takeda, T. Nakamura, A. Imamura, and M. Unno, *Heteroatom Chem.*, **22**, 438-445 (2011). 査読有
4. Synthesis and Complexation of a New Tripodal Tetradentate Ligand, a Silyl Ligand Tethered with Three Thioether Moieties, N. Takeda, D. Watanabe, T. Nakamura, and M. Unno, *Organometallics*, **29**, 2839-2841 (2010). 査読有
5. Synthesis and Properties of Group 9 Metal Complexes Bearing a β -Ketophosphinato Ligand, T. Matsumoto, T. Sasamori, N. Takeda, and N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.*, **695**, 1019-1025 (2010). 査読有
6. Synthesis and Structure of Group 10 Metal Complexes with New Tripodal Tetradentate Ligand Bearing One Phosphine and Three Thioether Moieties, N. Takeda, Y. Tanaka, F. Sakakibara and M. Unno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 157-164 (2010). 査読有
7. An Efficient Approach to Monophenyl-Functionalized Octasilsesquioxanes, H. Liu, S. Kondo, N. Takeda, and M. Unno, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1317-1319. 査読有
8. 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*, **79**, 311-318 (2009). 査読有
9. 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

[学会発表] (計 5 2 件)

1. PS₃型三脚型四座配位子を有するジメチルPd錯体の合成と反応, 小暮祐輝・武田亘弘・海野 雅史, 日本化学会第 9 2 春季年会, 横浜, 2012年3月28日.
2. 3つのカルコゲノ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 10 族金属の合成とその性質, 武田亘弘・町井美香・田中雄介・榊原史顕・海野雅史, 第 3 8 回有機典型元素化学討論会, 金沢, 2011年12月7日.
3. 新規な三脚型四座シリル配位子を有するパラジウム錯体の反応性と触媒活性, 上田岳志・渡邊大亮・武田亘弘・海野雅史, 第 1 5 回ケイ素化学協会シンポジウム, 神戸, 2011年10月21日.
4. SiS₃型三脚型四座配位子を有する 10 族金属錯体の合成と反応, 武田亘弘・上田岳志・富宇加剛広・渡邊大亮・海野雅史, 錯体化学会第 6 1 回討論会, 岡山, 2011年9月18日.
5. Pd触媒を用いたテトラアリアルシランの選択的脱アリアルヒドロキシ化反応, 武田亘弘・上田岳志・海野雅史, 第 5 8 回有機金属化学討論会, 名古屋, 2011年9月9日.
6. Synthesis of Group 9 and 10 Metal Complexes with New Silyl Ligands Tethered with Three Thioether Moieties, N. Takeda, D. Watanabe, T. Tomiuka, M. Unno, The 16th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVI), Hamilton, Ontario, Canada, August 17, 2011.
7. Selective Dearylhydroxylation of 2-(Alkylthiomethyl)phenylsilane Derivatives Catalyzed by a Palladium Complex, T. Ueda, N. Takeda, M. Unno, The 16th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVI), Hamilton, Ontario, Canada, August 16, 2011.
8. 新規三脚型四座配位子であるトリス(2-アルキルチオメチルフェニル)ホスフィン配位子を用いた10族金属錯体の合成とその性質, 佐原真治・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 9 1 春季年会, 横浜, 2011年3月26日.
9. Synthesis and Property of Group 6 Metal Complexes with Tris(2-alkylthiophenyl)phosphine Ligands, Y. Yamamoto, N. Takeda, M. Unno, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM-2010), Honolulu, Hawaii, USA, December 16, 2010.
10. Synthesis of Group 10 Metal Complexes Bearing a New Phosphine Ligand Tethered with Three Thioether Moieties, Tris(2-isopropylthiomethylphenyl)phosphine, S. Sahara, N. Takeda, M. Unno, The International

- Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), Honolulu, Hawaii, USA, December 16, 2010.
11. Synthetic Studies on Sulfur-coordinated Silylenes, H. Mitsui, N. Takeda, M. Unno, The 6th International Symposium on Silicon Science (ISSS2010), Kiryu, Japan, December 9, 2010.
 12. Cleavage of Silicon-Carbon Bond in 2-(Alkylthiomethyl)phenylsilane Derivatives by Palladium Complex, Takeshi Ueda, D. Watanabe, N. Takeda, M. Unno, The 6th International Symposium on Silicon Science (ISSS2010), Kiryu, Japan, December 9, 2010.
 13. Synthesis of Group 10 Metal Complexes with New Tripodal Tetradentate Silyl Ligand Tethered with Three Thioether Moieties, T. Tomiuka, N. Takeda, M. Unno, The 6th International Symposium on Silicon Science (ISSS2010), Kiryu, Japan, December 9, 2010.
 14. 3つのカルコゲノエーテル部位と1つのホスフィン部位を有する三脚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・佐原真治・田川朋徳・海野雅史, 第37回有機典型元素化学討論会, 室蘭, 2010年11月26日.
 15. Pd錯体を用いた2-(アルキルチオメチル)フェニル基を有するケイ素化合物のケイ素-炭素結合切断反応, 武田亘弘・上田岳志・渡邊大亮・海野雅史, 第14回ケイ素化学協会シンポジウム, 熱海市, 2010年11月19日.
 16. Synthetic Studies on Dialkylsilylene Stabilized by Coordination of Thioether Moieties, H. Mitsui, N. Takeda, M. Unno, The 3rd Asian Silicon Symposium (ASiS-III), Hangzhou, China, October 18, 2010.
 17. 3つのチオエーテル部位と1つのホスフィン部位を有する三脚型四座配位子を用いた10族金属錯体の合成とその性質, 武田亘弘・田中雄介・田川朋徳・榊原史顕・佐原真治・町井美香・海野雅史, 第60回錯体化学討論会, 大阪, 2010年9月28日.
 18. 3つのチオエーテル部位を有する新規三脚型四座シリル配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその性質, 武田亘弘・渡邊大亮・上田岳志・富宇加剛広・海野雅史, 第57回有機金属化学討論会, 八王子, 2010年9月16日.
 19. 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9族および10族金属錯体の合成とその性質, 田川朋徳・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第90春季年会, 東大阪, 2010年3月28日.
 20. 複数のチオエーテル部位を有する新規シリル配位子およびその遷移金属錯体の合成, 武田亘弘・渡邊大亮・今村文香・海野雅史, 第36回有機典型元素化学討論会, 鳥取, 2009年12月11日.
 21. Synthesis and Reactivities of Dialkylsilylene Stabilized by Coordination of Sulfur Atom, H. Mitsui, N. Takeda, M. Unno, The 5th International Symposium on Silicon Science (ISSS2009), Kiryu, Japan, December 10, 2009.
 22. 3つのチオエーテル部位を有する新規なシリル配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその構造, 武田亘弘・渡邊大亮・海野雅史, 第13回ケイ素化学協会シンポジウム, 唐津, 2009年10月30日.
 23. 3つのチオエーテ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とその構造, 武田亘弘・田中雄介・中村哲・今村文香・田川朋徳・渡邊大亮・山本陽子・海野雅史, 第20回基礎有機化学討論会, 桐生, 2009年9月28日.
 24. 新規三脚型四座配位子, トリス(アルキルチオメチルフェニル)シリル配位子を用いた遷移金属錯体の合成, 武田亘弘・渡邊大亮・海野雅史, 第56回有機金属化学討論会, 京都, 2009年9月11日.
 25. Synthesis and Coordination Chemistry of New Phosphine Ligands Tethered with Three Sulfide Moieties, N. Takeda, Y. Tanaka, and M. Unno, 9th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9), Oviedo, Spain, July 2, 2009.
 26. Synthesis of Transition Metal Complexes with Tripodal Tetradentate Phosphine Ligand Tethered with Three Ether Moieties, T. Tagawa, N. Takeda, and M. Unno, 9th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9), Oviedo, Spain, July 1-2, 2009.
 27. Synthesis of Transition Metal Complexes with New Silyl Ligand Tethered with Three Sulfide Moieties, D. Watanabe, N. Takeda, and M. Unno, 9th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-9), Oviedo, Spain, July 1-2, 2009.
- ほか25件
- [その他]
ホームページ等
<http://www.chem-bio.gunma-u.ac.jp/%7Entakeda/index.html>
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