

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750066

研究課題名(和文) セレノおよびテルロカルボニル錯体の新合成法の開発と性質の解明

研究課題名(英文) Practical Synthesis and Properties of Seleno- and Tellurocarbonyl Complexes

研究代表者

武藤 雄一郎 (MUTOH YUICHIRO)

中央大学 理工学部 助教

研究者番号：50453676

研究成果の概要(和文)：

カルボニル錯体の酸素原子を同族のセレンおよびテルルで置き換えた、セレノ(CSe)およびテルロカルボニル(CTe)錯体の合成例はあるものの、これらの化学は未開拓であった。これは、これまでの合成法では、原料として入手困難なCSe₂を用いる、あるいは中間体合成のために有機水銀反応剤を用いるなど、それらの一般性の高い合成法がないためであると考えられる。本研究では、末端カルビド錯体に注目し、単体SeおよびTeとの反応による、CSeおよびCTe錯体の一般性の高い合成法を開発し、一連のカルコゲノカルボニル錯体の性質を系統的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

The first five-coordinate selenocarbonyl complex, [RuCl₂(CSe)(H₂IMes)(PCy₃)] (H₂IMes = 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene), and the tellurocarbonyl complex [RuCl₂(CTe)(H₂IMes)(dmap)₂] (**3-CTe**; dmap = 4-(dimethylamino)pyridine) was obtained by selenium and tellurium atom transfer reaction to the carbido complex [RuCl₂(C)(H₂IMes)(PCy₃)]. Systematic elucidation of the complete series of chalcogenocarbonyl complexes revealed that tellurocarbonyl complex **3-CTe** is a potential tellurium atom transfer reagent.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：セレノカルボニル、テルロカルボニル、カーバイド錯体、アトムトランスファー、チオカルボニル、ルテニウム、カルボニル

1. 研究開始当初の背景

COのセレン同族体であるセレノカルボニル(CSe)は常温では極めて不安定であるが、遷移金属錯体上で配位安定化されたCSeは単離同定が可能である。しかしながらCSeを持つ遷移金属錯体は1980年代までいくつか

合成されているのみで、反応性についての検討はほとんど行われていない。さらに、テルル同族体であるテルロカルボニル(CTe)錯体は、1980年W. R. Roperらによって[OsCl₂(CO)(CTe)(PPh₃)₂]が初めて報告されたが、その反応性や他のCTe錯体の合成、構造、

反応性に関する研究例は全くなく、その性質は未解明といえる。これは、合成にアルキル水銀反応剤が必要なことや、原料となる CSe_2 や CTe_2 が入手困難であり、適切な合成経路がないためであると考えられる。

2001年に Cummins らは $[\text{Mo}=\text{C}(\text{NRAr})_3-(\mu\text{-K})_2]$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$, $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) とセレンやテルルとの反応を検討し、 $[\text{Mo}(\text{NRAr})_3(\text{CE})-(\mu\text{-K})]$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) を合成しているが、単核錯体ではない上に ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR のデータが報告されているのみで、 C-Te の結合や反応性に関しては特に述べられていない。ごく最近、A. F. Hill らも同様の検討をおこない、 $\text{Li}[\text{Tp}^*\text{Mo}=\text{C}(\text{CO})_2]$ ($\text{Tp}^* = \text{hydrottris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borate}$) とセレンやテルルとの反応による $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CE-Li})]$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) の発生を報告しているが、分光学的同定すらされていない。

2. 研究の目的

本研究では、末端カルビドルテニウム錯体と単体 Se および Te との反応による、 CSe および CTe 錯体の一般性の高い合成法を開発し、一連のカルコゲノカルボニル錯体の性質、特に未知である反応性の解明を目指す。

3. 研究の方法

本研究では容易に合成できるルテニウムの末端カルビド錯体を基軸とし、それとセレン、テルル元素供与体との反応により、目的のセレンおよびテルロカルボニル錯体 (CSe 、 CTe 錯体) の合成を行う。得られた錯体は各種スペクトル、X線構造解析、分子軌道計算などにより、その溶液および固体状態の構造を明らかにする。

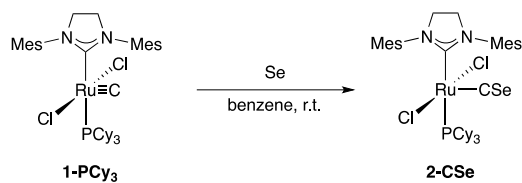
CSe 、 CTe 錯体の反応性についてもその知見はほとんどないが、 CO および CS 錯体は非常に広範囲にわたって性質が調べられており、その知見をもとに反応性について検討する。アミンやホスフィンなどの通常の補助配位子との交換反応、アルキルおよびアリール錯体へと誘導し CSe 、 CTe の移動挿入反応について調べ、一連の CO 、 CS 、 CSe 、 CTe の後周期遷移金属への配位力を明らかにし、有機金属化学および典型元素化学に有益な情報を提供する。

4. 研究成果

(1) CSe 錯体の合成と構造

第一世代グラブス錯体から誘導したカーバイド錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{C})(\text{PCy}_3)_2]$ を出発に用いた場合は、 CSe 錯体の形成を確認できたものの、生成した錯体分解も進行し混合物となった。そこで、 PCy_3 よりも解離しにくい N -ヘテロ環状カルベン配位子である 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-ylidene (H_2IMes) 配位子を持つカーバイド錯体 $[\text{RuCl}_2(=\text{C})-$

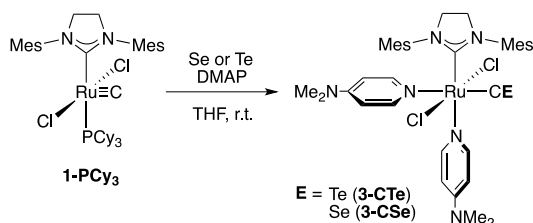
Scheme 1



($\text{H}_2\text{IMes})(\text{PCy}_3)]$ (**1-PCy₃**) とセレンとの反応を検討した (Scheme 1)。その結果、ベンゼン中室温で数日かくはんすることにより、目的の CSe 錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{CSe})(\text{H}_2\text{IMes})(\text{PCy}_3)]$ (**2-CSe**) が橙色粉末として収率 96% で得られた。本錯体は初めての 5 配位 CSe 錯体である。 CSe 配位に帰属される $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR シグナルは δ 287.9 に、IR 吸収は 1150 cm^{-1} に観測された。分子構造は X 線構造解析によっても確認した。本錯体は CSe 配位子を頂点とする少し歪んだ四角錐構造の 16 電子錯体である。**2-CSe** の C-Se 結合長は既知の 6 配位錯体と同程度であり、セレンオケトンの C=Se 結合長より少し短い。 Ru-CSe 結合長は出発のカーバイド錯体よりも長い、第二世代グラブス錯体やビニリデン錯体の Ru-C 結合長よりもかなり短い。これに関連して結合次数は DFT 計算によって 1.5561 (Ru-CSe)、2.0499 (C-Se) と見積もられ、それぞれ多重結合を支持している。すなわち、ルテニウム上の電子は CSe 配位子へと非局在化しており、 Ru=C=Se の極限構造の寄与が重要であることを示している。

(2) CTe 錯体の合成と構造

Scheme 2



同様に **1-PCy₃** と Te との反応を検討したが、反応は進行しなかった。種々の条件を検討した結果、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 存在下の反応で CTe 錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{CTe})(\text{H}_2\text{IMes})(\text{dmap})_2]$ (**3-CTe**) が単離できることがわかった (Scheme 2)。**3-CTe** は CTe 配位に帰属される $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR シグナルを δ 327.9 に、IR 吸収を 1024 cm^{-1} に示す。X 線構造解析により構造を確認し、**3-CTe** は 6 配位 18 電子であり、2 つの DMAP 配位子は CTe と H_2IMes のトランス位にそれぞれ位置している。 H_2IMes 配位子の Mes 基と Te の立体反発のため、 Ru-C-Te 結合角が少し折れ曲がっている。 C-Te 結合長 ($1.952(5)\text{ \AA}$) は過去 2 例と同程度であるが、 η^1 -テルロケトンタングステン錯体 $[\text{W}(\text{CO})_5(\eta^1\text{-}1,1,3,3\text{-tetramethylindantellone})]$ よりもずっと短い。 Ru-CTe 結合 ($1.748(5)\text{ \AA}$) は **2-CSe** と同程度である。これに

対応して、それぞれの結合次数を見積もると多重結合を示す(Ru-C, 1.5453; C-Te, 1.9517)。すなわちCTe配位子はCSe配位子よりもπ酸性であり、**3-CTe**においてはRu=C=Teの極限構造が主に寄与していることが示唆される。

本方法を用いることにより、COからCTeまで一連のカルコゲノカルボニル錯体のX線構造およびスペクトルを系統的に研究することができるようになった。X線構造を詳細に比較したところ、π酸性とトランス影響の序列はCTe > CSe > CS > COであることが明らかになった。

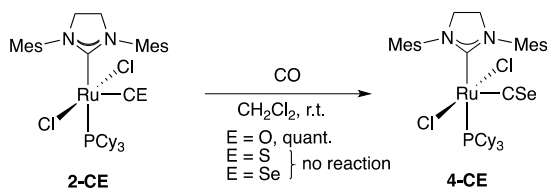
(3)CSeおよびCTe錯体の反応性

一連の5配位錯体[RuCl₂(CE)(H₂IMes)-(PCy₃)] (E = Se, **2-CSe**; E = S, **2-CS**; E = O, **2-CO**) および6配位錯体[RuCl₂(CE)-(H₂IMes)(dmap)₂] (E = Te, **3-CTe**; E = Se, **3-CSe**; E = S, **3-CS**; E = O, **3-CO**)の反応性について系統的に検討した。特にCTeおよびCSe錯体の反応性については、従来ほとんど検討されておらず未解明であった。アミン類を用いる反応は複雑な混合物を与えたが、ホスフィンとの反応ではカルコゲン原子特異性が見られた。

① 5配位錯体**2-CE**とCOの反応

一連の5配位錯体とCOとの反応を行なった(Scheme 3)。**2-CO**はトランスジカルボニル錯体 *trans*-[RuCl₂(CO)₂(H₂IMes)(PCy₃)] (**4-CO**)へと30分に変換されたが、**2-CS**と**2-CSe**は3日経過しても反応しなかった。これは、上述のトランス影響を反映していると言える。

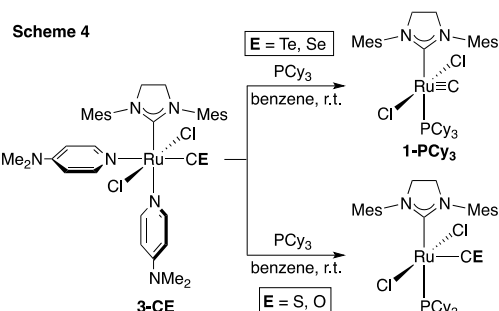
Scheme 3



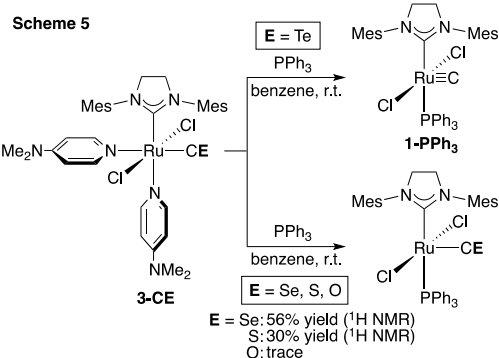
② 6配位錯体**3-CE**とホスフィンとの反応

3-CTeとPCy₃を室温で反応させると、元のカーバイド錯体**1-PCy₃**とTe=PCy₃が生成した(Scheme 4)。**3-CSe**でも同様に**1-PCy₃**とSe=PCy₃が生成した。一方、**3-CS**、**3-CO**の場合には、DMAP配位子とPCy₃との配位子置換反応のみが進行し、[RuCl₂(CE)(H₂IMes)-(PCy₃)] (E = S, O)を与えた。

次に、PPh₃との反応を検討した(Scheme 5)。**3-CTe**とPPh₃を室温で反応させると、Te粉末の析出とともに、カーバイド錯体[RuCl₂(≡C)(H₂IMes)(PPh₃)] (**1-PPh₃**)が生成した。**3-CSe**の反応はPCy₃のときとは異なり、**1-PPh₃**を生成せず、原料の**3-CSe**と配位子置



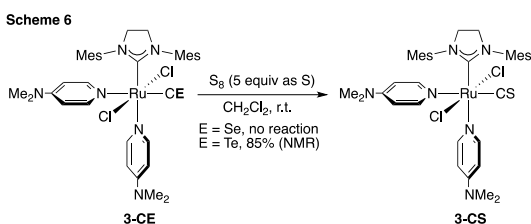
換生成物 [RuCl₂(CSe)(H₂IMes)(PPh₃)]の平衡混合物となった(¹H NMRより56%生成)。**3-CS**の場合も平衡混合物となり、[RuCl₂(CS)(H₂IMes)(PPh₃)]が30%生成した。これに対して、**3-CO**はPPh₃とほとんど反応しなかった。



これらの結果は、炭素-カルコゲン原子の結合エネルギーの差が反映されている。**3-CSe**の反応においては、ホスフィン違いによって異なる生成物が得られたが、これは用いるホスフィンの塩基性によるものであると考えられる。PPh₃を用いる配位子置換反応(Scheme 5, 下)に注目すると、PPh₃配位錯体はCSe > CS > COの順に生成しやすい傾向にあった。これはCE配位子のトランス位にあるDMAPが解離する速度に比例すると考えられ、トランス効果の強さはCSe > CS > COの順であると解釈できる。

④テルル-イオウ交換反応

CSe錯体**3-CSe**はイオウと反応しなかったが、CTe錯体**3-CTe**とイオウをCH₂Cl₂中ではかはんすると、テルルとイオウの交換が起こり、テルル粉末の析出とともに、**3-CS**が生成した(Scheme 6)。**3-CTe**は各種有機溶媒に溶かすだけで徐々にテルルを放出し、分解していくことから、本反応ではテルルが脱離した後、すみやかにイオウが反応することによりCS錯体が生成したと考えられる。



この結果は、CTe 錯体が分子性テルル原子供与体として働き得ることを示しており、従来合理的合成が限られていた、テルル化合物の合成への応用が期待できる。

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 1 件)

- ① Yuichiro Mutoh, Naoki Kozono, Miho Araki, Noriko Tsuchida, Keiko Takano, Youichi Ishii “Ruthenium Seleno- and Tellurocarbonyl Complexes: Selenium and Tellurium Atom Transfer to a Terminal Carbide Ligand” *Organometallics* **2010**, *29*, 519–522.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 小園直輝「イソシアニド配位子を持つテルロカルボニル錯体の合成と反応」日本化学会 91 春季年会, 2011 年 3 月 28 日.
- ② Naoki Kozono “Reactivities of ruthenium seleno- and tellurocarbonyl complexes” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), December 16, 2010, Honolulu.
- ③ Yuichiro Mutoh “Synthesis and properties of ruthenium seleno- and tellurocarbonyl complexes” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), December 16, 2010, Honolulu.
- ④ Yuichiro Mutoh “Ruthenium Seleno- and Tellurocarbonyl Complexes: Selenium and Tellurium Atom Transfer to a Terminal Carbido Ligand” 24th IUPAC International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2010), July 20, 2010, Taipei.
- ⑤ 小園直輝「ルテニウムセレンおよびテルロカルボニル錯体とホスフィンの反応」日本化学会 90 春季年会, 2010 年 3 月 29 日, 大阪.
- ⑥ Naoki Kozono “Synthesis and Reactivities of Ruthenium Seleno- and Tellurocarbonyl Complexes” 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11), November 10, 2009, Kyoto.
- ⑦ 武藤雄一郎「末端カーバイド配位子へのセレンおよびテルル原子トランスファーによるセレンおよびテルロカルボニル錯体の合成と性質」第 56 回有機金属化学討論会, 2009 年 9 月 11 日, 京都.

- ⑧ 武藤雄一郎「セレンおよびテルロカルボニル配位子を持つルテニウム錯体の合成と性質」特定領域研究「元素相乗系化合物の化学」第 5 回若手コロキウム, 高崎, 2009 年 4 月 16 日.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~orgmet/top.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 雄一郎 (MUTOH YUICHIRO)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号 : 50453676

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :