

平成22年5月25日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750050
 研究課題名（和文）三配位カーバイド配位子をもつ遷移金属錯体の合成と構造および反応性
 研究課題名（英文）Synthesis, Structures, and Reactivity of Transition Metal Complexes Containing a Three-Coordinate Carbido Ligand
 研究代表者
 竹本 真（TAKEMOTO SHIN）
 大阪府立大学・理学系研究科・講師
 研究者番号：20347511

研究成果の概要（和文）：平面三配位構造の炭素原子はグラファイトや種々の有機物中に普遍的に見られる構造であるが、3つの遷移金属に結合した三配位炭素の観測例はなかった。本研究ではこの特異な構造を特徴とする三配位カーバイド錯体の合成と構造決定に初めて成功するとともに、その炭素原子が遷移金属のd軌道と π 結合を形成していることを明らかにした。さらに、この三配位カーバイド錯体が、固体触媒表面に生成した原子上炭素種の挙動を解明するためのモデルとして利用できることも見出した。

研究成果の概要（英文）：Despite the universal occurrence of planar three-coordinate carbon atoms in covalent substances, there has been no example of such carbon atoms bound to three transition metal centers. In this study, we have for the first time synthesized and characterized a transition metal carbido complex that features the unique trigonal planar geometry of the carbido carbon atom. We have found that the three-coordinate carbido ligand forms π -bonds with transition metal d orbitals and can act as a useful molecular model of surface carbide species generated on heterogeneous transition metal catalyst surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：カーバイド錯体、クラスター、フィッシャー・トロプシュ反応、メチレン錯体、メチリジン錯体、表面カーバイド

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は、本研究の開始当初までにイミド配位子で保持された配位不飽和な Ru_2Pt 異種多核金属骨格の上に、反応基質としてメチレン配位子を有する3核クラスター錯体の合成と反応性に関する研究を行ってきた。その過程で、メチレン配位子の2つのC-H結合がクラスター上で切断され、カーバイド配位子が生成することを見出した。得られた錯体はカーバイド炭素原子が sp^2 混成の三方平面型構造を有する初めての錯体であり、構造的に非常に興味を持たれた。さらに、隣接する金属中心にはヒドリドやアルキル配位子が存在しており、これらの配位子とカーバイド炭素との結合形成反応を明らかにすることは、不均一系金属触媒の表面で進行する炭化水素の生成反応（Fischer-Tropsch反応）の反応機構解明に寄与するものと期待された。

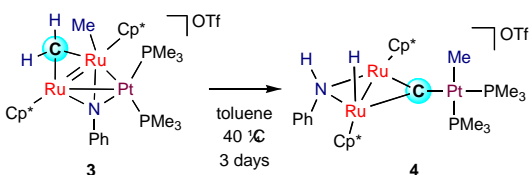
2. 研究の目的

- (1) メチレン配位子からカーバイド配位子へと至る反応過程の解明と三配位カーバイド錯体の一般的合成ルートの確立
- (2) 三配位カーバイド配位子の構造および電子的特徴の解明：具体的には、
 - ①アルケン、カルボカチオン、安定カルボアニオンなどの有機 sp^2 炭素種との比較
 - ②代表者がこれまでに合成してきた2核アルキリジン錯体との比較
 - ③含窒素複素環カルベン錯体との比較

以上により、三配位カーバイド錯体の合成法と構造化学的特徴を解明することを目的とした。

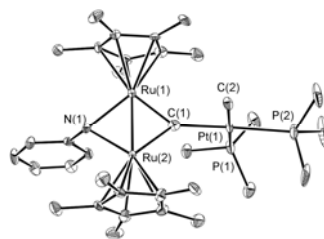
3. 研究の方法

(1) 三配位カーバイドの生成機構の解明



メチレン配位子を有する Ru_2Pt 異種3核クラスター錯体 **3** を加熱すると三配位カーバイド錯体 **4** が得られることがすでに分かっている。メチレン炭素を ^{13}C で同位体標識した **3** を用いて本反応を NMR により追跡し、メチレンから三配位カーバイド配位子が生成する機構をあきらかにする。

(2) 三配位カーバイドの結合様式の解明

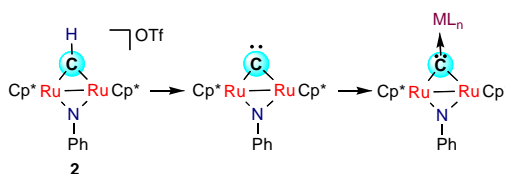


三配位カーバイド錯体 **4** の結晶構造をすでに明らかにしている。本研究では密度汎関数法による構造最適化と分子軌道計算を行うことにより、三配位カーバイドと遷移金属との結合様式を明らかにする。

(3) 三配位カーバイドの反応性の解明

上記の錯体 **4** に含まれる三配位カーバイド配位子と隣接する金属上のヒドリドおよびメチル配位子とのC-HおよびC-C結合形成反応を検討し、Fischer-Tropsch 反応の素反応に対するモデル反応を構築する。

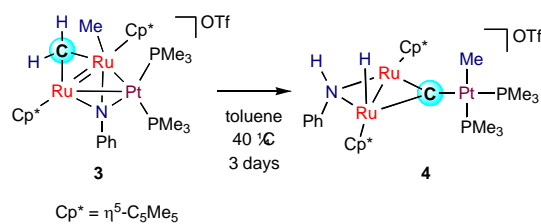
(4) ジメタラカルベン配位子の創出



代表者の所属研究室で合成に成功した2核ルテニウムメチリジン錯体 **2** に対する第3の金属フラグメントの付加およびメチリジン炭素からの脱プロトン化により様々な三配位カーバイド錯体を合成する。2核ルテニウムカーバイドユニットのジメタラカルベンとしての合成化学的利用を検討する。

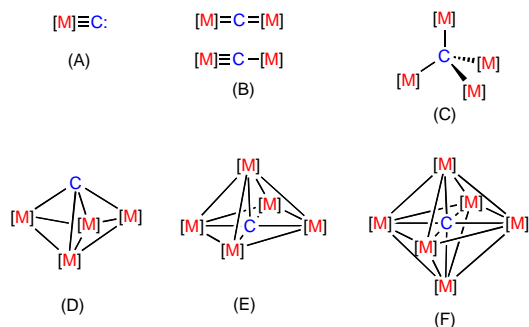
4. 研究成果

3核 Ru_2Pt クラスター **3** がメチレン配位子のC-H結合切断反応を起こし、カーバイド錯体 **4** を高収率（93%）で与えることを見出した（Scheme 1）。単結晶X線構造解析の結果、カーバイド配位子が3つの遷移金属中心を架橋し、 sp^2 炭素に特徴的な平面三配位構造を形成していることが明らかとなった。



遷移金属カーバイド錯体は固体触媒上でのCO水素化や炭化水素変換反応の鍵中間体として注目され、下図に示す様々な配位様式

の化合物が単離・同定されてきた。² しかしながら、それらの多くは、カーバイド炭素が金属骨格の内側に埋め込まれた **E** または **F** のタイプの化合物であり、低配位数のカーバイド炭素をもつ錯体の例は限られている。代表者らが単離した錯体 **3** は、3 配位のカーバイド配位子をもつ遷移金属錯体のはじめての合成例である。



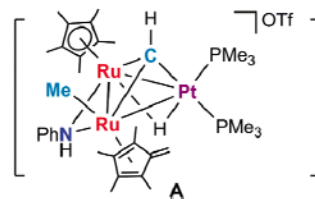
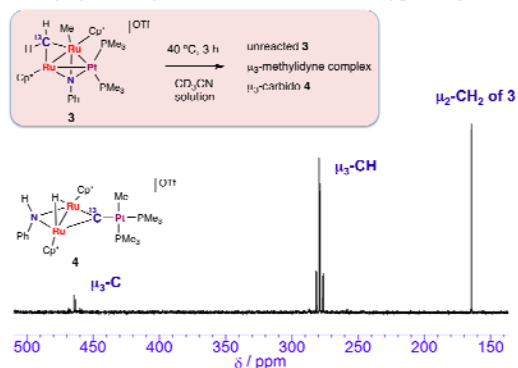
X 線構造解析により得られたカーバイド錯体 **4** の分子構造をもとに、密度汎関数法 (DFT) による構造最適化と Fenske-Hall 法による分子軌道計算を行った。HOMO-5 は 2 つ



HOMO-5

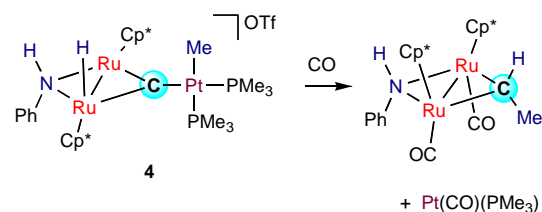
のルテニウムとカーバイド炭素原子間の π 結合相互作用の存在を示しているが、カーバイドと白金の結合に関して π 反結合的であることがわかった。すなわち、錯体 **4** のカーバイド配位子は、2 つのルテニウム中心とは $d\pi$ - π 相互作用による多重結合を形成しているが、白金フラグメント $\{MePt(PMe_3)_2\}^+$ に対しては σ 供与性 2 電子配位子として結合していることがわかった。これは、錯体 **4** に含まれる 2 核ルテニウムカーバイドユニットが *N*-複素環カルベン配位子に類似した電子構造をもつジメタラカルベン配位子として機能していることを示唆する結果である。

¹³C(¹H) NMR Spectrum: Observation of a μ_3 -CH Species



カーバイド錯体 **4** の生成機構を解明するために、¹³C で同位体標識したメチレン錯体 **3** を用いて NMR により反応を追跡した。その結果、反応の途中でメチリジン炭素 ($\delta_c = 279$ ppm) に由来するシグナルが観測された。¹H および ³¹P NMR とあわせて詳細な解析を行った結果、このメチリジン種がフルベン配位子をもつヒドリド・メチリジン錯体 **A** であることが判明した。A と未反応の **3** を主成分として含む反応混合物をさらに加熱すると、カーバイド錯体 **4** が高収率で得られたことから、メチリジン錯体 **A** がカーバイド錯体生成の中間体であると考えられる。

カーバイド錯体 **4** の反応性を解明を目的として一酸化炭素との反応を行った。その結果、カーバイド炭素がヒドリドおよびメチル配位子と結合を形成したエチリデン錯体が見られることが分かった。



CO と H₂ を鉄やコバルトなどの不均一金属触媒上で反応させて鎖状の炭化水素をつくる Fischer-Tropsch 反応では、触媒表面への CO の解離吸着により生成した表面カーバイドが重要な中間体であると考えられている。表面カーバイドは可逆的に水素化を受け、表面に結合したメチリジン、メチレン、およびメチルを与えるが、近年の理論化学計算によれば、メチレンは逆反応によりメチリジンやカーバイドへと戻りやすく、表面上に存在する C1 種の大部分はメチリジンとカーバイドであると推定されている。また、これらの不飽和な C1 種は C-C 結合形成においてもエネルギー的に比較的に有利な反応経路を与えることが示唆されている。本研究の成果は、金属表面のモデルとみなせる多核金属サイトに結合したメチレンが、メチリジンを経てカーバイドへと至る過程を実験的に再現したものといえる。さらに、生成したカーバイド炭素が近傍のアルキル基と C-C 結合を形成することも見出した。これらの成果は、近年の理論化学的研究とともに金属表面上での C1 種の挙動を理解する上での有用な知見を与えるものである。

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 2 件)

(1) S. Takemoto, H. Morita, K. Karitani, H. Fujiwara, H. Matsuzaka: "A Bimetallic Ru₂Pt Complex Containing a Trigonal-Planar μ_3 -Carbido Ligand: Formation, Structure, and Reactivity Relevant to The Fischer-Tropsch Process" *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18026-18027 (2009)、査読有
(<http://dx.doi.org/10.1021/ja907387w>)

(2) S. Takemoto, S. Otsuki, Y. Hashimoto, K. Kamikawa, H. Matsuzaka: "Divalent Dirhodium Imido Complexes: Formation, Structure, and Alkyne Cycloaddition Reactivity" *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8904-8905 (2008)、査読有
(<http://dx.doi.org/10.1021/ja8033922>)

[学会発表] (計 3 件)

(1) S. Takemoto, K. Karitani, H. Morita, H. Matsuzaka: "Ruthenium-Platinum Carbido Complex via C-H Bond Activation of a Bridging Methylene Ligand" 日本化学会第 90 春季年会アジア国際シンポジウム無機化学ディビジョン/錯体化学・有機金属化学ディビジョン (2010 年 3 月 28 日) 近畿大学

(2) 苺谷賢二・竹本真・藤原秀紀・松坂裕之: "三方平面型カーバイド配位子を有する Ru₂Pt 異種 3 核錯体の合成と反応性" 第 56 回有機金属化学討論会 (2009 年 9 月 11 日) 同志社大学

(3) 竹本真・苺谷賢二・神川憲・松坂裕之: "三方平面型カーバイド配位子を有する異種遷移金属錯体の合成と構造" 第 58 回錯体化学討論会 (2008 年 9 月 21 日) 金沢大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹本真 (TAKEMOTO SHIN)

大阪府立大学・理学系研究科・講師

研究者番号: 20347511