

## 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15日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550064

研究課題名（和文）配位不飽和低原子価貴金属イミドおよびホスフィニデンクラスターの創製と反応性

研究課題名（英文）Preparation and Reactivity of Coordinatively Unsaturated Low Valent Noble Metal Clusters with Imido and Phosphinidene Ligand

研究代表者

松坂 裕之（MATSUZAKA HIROYUKI）

大阪府立大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：50221586

研究成果の概要（和文）：金属-配位原子間に容易に多重結合を形成し、かつ中心金属の電子状態に呼応して供与する電子密度を柔軟に変化させ得るイミド及びホスフィニデン配位子を導入したルテニウム、コバルト、白金などから成る金属クラスター反応場を新たに構築した。さらにそれらの金属クラスター上で CO、イソニトリル、アルキンなどの基質分子の変換反応（炭素-炭素結合形成、炭素-窒素結合形成、炭素-水素結合切断など）が穏和な条件下で選択的・効率的に進行することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Novel homo- and heterometallic clusters of ruthenium, cobalt, and platinum containing bridging imido- or phosphinidene ligands were prepared and both spectroscopically and crystallographically characterized. Unique transformation of substrate molecules including CO, CNR, and alkynes on the cluster readily proceeded on the clusters to give a series of new type of ligand sets via C-C, C-N, and C-H bond formation and C-H bond cleavage.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
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・無機化学

キーワード：有機金属化学

## 1. 研究開始当初の背景

## 2. 研究の目的

本研究では、金属-配位原子間に容易に多重結合を形成し、かつ中心金属の電子状態に呼応して供与する電子密度を柔軟に変化させ

得るといふイミド及びホスフィニデン配位子の特長と、複数の金属中心が隣接することで基質分子の多中心的な活性化が可能であり、かつ多電子の出入りを伴うプロセスが容易であるという金属クラスター反応場の特

長とを融合させた新しい化学反応場を構築してその機能を解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

平成 21 年度は、本研究の準備段階で合成したイミド架橋配位不飽和 2 核 Ru(II) および Rh(II) 錯体上での基質分子の変換反応について、不飽和有機分子や各種求核剤とイミド配位子との結合形性および新たな有機金属フラグメントの導入による高次クラスター骨格の構築を軸に研究を進めた。平成 22 年度以降は、上記の研究をさらに推進することに加え、ホスフィニデン架橋配位不飽和 2 核 Ru(II) および Co(II) 錯体の合成と反応性の解明にとりくむ。さらにこれら Pt フラグメントを導入した混合金属系にも新たに展開した。

### 4. 研究成果

(1) 平成 21 年度においては、本研究の準備段階で合成したイミド架橋 Ru<sub>2</sub>Pt 異種金属 3 核クラスター [ {(Cp\**RuMe*) (μ<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (RuCp\*)} - (μ<sub>3</sub>-NPh) {Pt (PPMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} ] OTf (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, OTf = OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) をトルエン中 50°C に加熱することにより、三方平面型カーバイド配位子を有する Ru<sub>2</sub>Pt 異種金属 3 核クラスター [ {(Cp\**Ru*)<sub>2</sub> (μ<sub>2</sub>-NHPh) (μ<sub>2</sub>-H) } (μ<sub>3</sub>-C) - {PtMe (PPMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} ] OTf (1) がほぼ定量的に得られることを見出し、X線解析と分子軌道計算によりその構造の詳細と電子状態とを明らかにした。さらに、Fischer-Tropsch 反応の鍵中間体の一つとされる表面カーバイド種のモデル錯体として 1 の化学反応性を詳細に検討した。その結果、1 を 1 気圧の CO と反応させると、カーバイド配位子と隣接するヒドリドおよびメチル配位子との間の C-H および C-C 結合形成反応がクラスター上で進行し、架橋エチリジン錯体 [ {Cp\**Ru*(CO)}<sub>2</sub> (μ<sub>2</sub>-CHMe) (μ<sub>2</sub>-NHPh) ] OTf (2) が生成することを見出した。温和な条件下において、Fischer-Tropsch 反応において提唱されている表面カーバイド種と表面ヒドリド種、メチル種との間での C-H および C-C 結合形成反応に対応する反応が、Fischer-Tropsch 反応の基質分子である CO との反応により多核サイト上で選択的・効率的に進行することを錯体化学的に明らかにすることができた。

(2) 平成 22 年度においては 2 つの (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ru フラグメント間を反応性イミド配位子と有機配位子とが架橋した一連の 2 核錯体 [ (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub> (μ-NPh) (μ-L) ] (3; L = CO, CNBu<sup>t</sup>, CH<sub>2</sub>, C=CH<sub>2</sub>, CR (R = H, CH<sub>3</sub>)) を選択的・効率的に合成できることを見出し、それらの構造と化学反応性を明らかにした。X線解析の結果、3 は Ru-N 間、Ru-C (架橋

配位子) 間、および Ru-Ru 間に多重結合性を有する異種多重結合集積型構造を有する分子であり、これらにより配位不飽和構造が安定化されていることが判明した。3 は配位不飽和性を反映して CO, CNBu<sup>t</sup>, PMe<sub>3</sub> 等の基質分子を容易に 2 核サイト上にとりこむばかりでなく、架橋イミド配位子、架橋有機配位子およびアルキンなどの基質分子との間での選択的な炭素-炭素および炭素-窒素結合形成反応が 2 核サイト上で穏和な条件下で進行し、新たな含窒素有機配位子を有する 2 核ルテニウム錯体が得られることも明らかにした。これらは Ru-N 間、Ru-C (架橋配位子) 間のいずれにも多重結合性を有する分子構造に起因する特異な反応性であると理解できる。

(3) 平成 23 年度においては、ヒドリド配位子を有する新規な 2 核ルテニウムイミド錯体 Cp\**Ru*(μ<sub>2</sub>-NAr) (μ<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>RuCp\* (4a, Ar = Ph; 4b, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4; 4c, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-2,6; Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) を合成し、これらの錯体が N-H 結合の還元的脱離により、アミド・ヒドリド錯体という新たな 2 核配位不飽和種を与えることも明らかにした。4a, 4b はトルエン中で容易に N-H 結合の還元的脱離を起こし、アミド・ヒドリド錯体 Cp\**Ru*(μ<sub>2</sub>-NHAr) (μ<sub>2</sub>-H) (μ<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)RuCp\* (5a, Ar = Ph; 5b, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4) を与えた。本反応は配位不飽和中間体 Cp\**Ru*(μ<sub>2</sub>-NAr) (μ<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>-RuCp\* (A) を経由して進行することが速度論的実験により示唆された。5a は容易にトルエンを解離して、A の 2 量体である 4 核錯体を可逆的に与える。さらに、A の 2 核サイトに CO、アルケン、アルキンなどの不飽和分子を取り込んだ一連の錯体を単離・同定した。一方 5a と Ph<sub>3</sub>SnH との反応では、Sn-H 結合および Sn-C 結合の切断反応が進行し、スタニレン配位子を有する新規なイミド錯体が得られることも明らかにした。

### 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 4 件)

- ① Recent Advances in the Chemistry of Ruthenium Carbido Complexes  
Takemoto, S. and Matsuzaka, H. Coord. Chem. Rev. 2012, 256, 574-588. (査読あり)  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2011.10.025>
- ② Synthesis and Reactivity of Coordinatively Unsaturated Dinuclear Ruthenium Bridging Imido Complexes  
Takemoto, S.; Kobayashi, T.; Ito, T.; Inui, A.; Karitani, K.; Katagiri, S.; Masuhara, Y.;

- Matsuzaka, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 2160-2172. (査読あり)  
DOI: 10.1021/om1011227
- ③ Dinuclear Cp\*Co Amido and Alkoxo Complexes: Synthesis, Structures, and Reactivity  
Takemoto, S.; Honma, T.; Matsuzaka, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 1013-1020. (査読あり)  
DOI: 10.1021/om101065z
- ④ A Bimetallic Ru<sub>2</sub>Pt Complex Containing a Trigonal-Planar  $\mu_3$ -Carbido Ligand: Formation, Structure, and Reactivity Relevant to The Fischer-Tropsch Process  
Takemoto, S.; Morita, H.; Karitani, K.; Fujiwara, H.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18026-18027. (査読あり)
- [学会発表] (計 29 件)
- ① 藤原裕美・竹本 真・松坂裕之  
2核ルテニウムイミド錯体と有機リチウム試薬との反応  
日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶応大学
- ② 湯本純弘・竹本 真・松坂裕之  
末端アミド配位子を有するアニオン性 Cp\*Ru 錯体の合成と反応性  
日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶応大学
- ③ 吉井 要・竹本 真・松坂裕之  
2核ルテニウムアミド錯体と2価スズ化合物との反応によるスタニレンおよびスタニリン錯体の合成  
日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶応大学
- ④ 松坂裕之  
A Bimetallic Ru<sub>2</sub>Pt Complexes Containing a Trigonal-Planar  $\mu_3$ -Carbido Ligand: Formation, Structure, and Reactivity Relevant to The Fischer-Tropsch Process  
International Symposium on Nano Science and Functional Materials: Post-symposium of International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC2011)、2011年12月10日、首都大学東京
- ⑤ 湯本純弘・竹本 真・松坂裕之  
アニオン性 Ru アミド錯体の合成と性質  
第61回錯体化学会討論会、2011年9月18日、岡山理科大学
- ⑥ 大下雅樹・久川善寛・竹本 真・松坂裕之  
2核ルテニウム錯体上での直鎖状炭素鎖成長反応  
第61回錯体化学会討論会、2011年9月17日、岡山理科大学
- ⑦ 大島 潤・竹本 真・松坂裕之  
架橋 NH<sub>2</sub> 配位子を利用したパラジウムおよび白金多核錯体の選択的合成  
第61回錯体化学会討論会、2011年9月17日、岡山理科大学
- ⑧ 吉井 要・竹本 真・松坂裕之  
分子内水素結合によって保持された異種金属間結合の形成  
第61回錯体化学会討論会、2011年9月17日、岡山理科大学
- ⑨ 竹本 真・山崎祐亮・松坂裕之  
2核ルテニウムイミドジヒドリド錯体の合成および N-H 結合形成反応  
第58回有機金属化学討論会、2011年9月7日、名古屋大学
- ⑩ 松坂裕之、竹本 真  
A Bimetallic Ru<sub>2</sub>Pt Complex Containing a Trigonal-Planar  $\mu_3$ -Carbido Ligand: Formation, Structure, and Reactivity Relevant to The Fischer-Tropsch Process  
14th Asian Chemical Congress、2011年9月6日、バンコク
- ⑪ 竹本 真、荻谷賢二、森田英伸、松坂裕之  
Formation and Reactivity of a Bimetallic Ruthenium Platinum Carbido Complex  
PACIFICCHEM 2010、2010年12月17日、ホノルル
- ⑫ 大川智博、大槻尚平、竹本 真、松坂裕之  
Synthesis and Reactivity of Dinuclear Cp\*Rh Amido and Imido Complexes  
PACIFICCHEM 2010、2010年12月18日、ホノルル
- ⑬ 山崎祐亮・井本良平・竹本 真・松坂裕之  
架橋スズ配位子を有する2核 Ru アミドおよびイミド錯体の合成と反応性  
第60回錯体化学討論会、2010年9月30日、大阪
- ⑭ 田中 淳・竹本 真・藤原秀紀・松坂裕之  
架橋メチリジン配位子を有する Ru<sub>2</sub>Au 異種3核錯体の合成と反応性  
第60回錯体化学討論会、2010年9月30日、大阪
- ⑮ 竹本 真・荻谷賢二・大島 潤・吉井 要・松坂裕之  
三方平面型 Ru<sub>2</sub>Pt カーバイド錯体における炭素-炭素結合形成反応  
第57回有機金属化学討論会、2010年9月16日、中央大学
- ⑯ 竹本 真、森田英伸、荻谷賢二、藤原秀紀、松坂裕之  
A Bimetallic Ru<sub>2</sub>Pt Complexes Containing a Trigonal-Planar  $\mu_3$ -Carbido Ligand: Formation, Structure, and Reactivity Relevant to The Fischer-Tropsch Process  
XXIV International Conference on Organometallic Chemistry -ICOMC2010、2010年7月20日、台北
- ⑰ 田中 淳・荻谷賢二・本間崇志・竹本 真・藤原秀紀・松坂裕之  
2核 Ru イミド・メチリジン錯体への異種

金属導入反応

日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 29 日、近畿大学

- ⑱ 山崎祐亮・竹本 真・藤原秀紀・松坂裕之  
架橋スズ配位子を有する 2 核 Ru アミド  
およびイミド錯体の合成

日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 29 日、近畿大学

- ⑲ 竹本 真、荻谷賢二、森田英伸、松坂裕之  
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、2010 年 3 月 28 日、近畿大学

- ⑳ 井本良平・竹本 真・藤原秀紀・松坂裕之  
2 核 Ru アザメタラサイクル錯体の合成と  
ヨウ素による酸化反応

日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 29 日、近畿大学

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松坂 裕之 (MATSUZAKA HIROYUKI)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：50221586

### (2) 研究分担者

竹本 真 (TAKEMOTO SHIN)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：20347511

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：