

## 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25日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750058

研究課題名（和文） 三方平面型カーバイド錯体の反応性および電子状態の解明

研究課題名（英文） Reactivity and Electronic Structure of Trigonal Planar Carbido Complexes

研究代表者

竹本 真 (TAKEMOTO SHIN)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号：20347511

研究成果の概要（和文）：三方平面型構造を有する初めての遷移金属カーバイド錯体の合成に成功し、多金属中心上での様々な炭素-炭素結合形成反応を見出した。さらに、本カーバイド錯体がカルベン錯体に類似した興味深い電子状態を有することも明らかにした。これらの成果は、金属触媒表面で進行する炭素-炭素結合形成反応の機構解明に役立つと考えられ、また、遷移金属ユニットを置換基とする新しいカルベン化合物の創製につながるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：The first transition metal complexes containing trigonal planar carbide ligand have been synthesized, and their reactivity has been studied. The carbide ligand showed a diverse array of reactivity leading to carbon-carbon bond formation on the multimetallic site. In addition, a carbene-like electronic structure of these carbide complexes has been established. These results contribute to understanding of carbon-carbon bond forming processes on heterogeneous transition metal catalyst surfaces and to future development of new carbene compounds containing transition metal fragments as substituents (the metallocarbenes).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

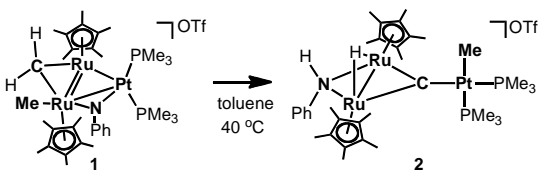
科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：カーバイド錯体、多核錯体、クラスター、メチレン錯体、メチリジン錯体

## 1. 研究開始当初の背景

Fe や Co などの遷移金属触媒を用いて CO と H<sub>2</sub> から炭化水素 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> を合成するプロセスは Fischer-Tropsch (FT) 反応と呼ばれ、高品位な液体燃料の製造方法として注目を集めている。また、FT 反応は無機炭素を起源とした有機物の化学進化を探る上でも重要である。最近の理論化学的研究の結果、金属触媒表面に生成した原子状炭素すなわち表面カーバイドが炭素—炭素結合形成の活性種として有力であることが判明した。このため、表面カーバイドのモデルとなる低配位数のカーバイド配位子を有する遷移金属多核錯体を利用して、カーバイド配位子と炭化水素基との間の炭素—炭素結合形成反応を実験的に解明することが強く望まれていた。

申請者等は金属表面のモデルとなる多核錯体の合成と、それらをプラットフォームとする炭化水素変換反応の開拓に取り組んできた。その過程で、Ru<sub>2</sub>Pt 異種 3 核クラスター **1** がメチレン配位子の C-H 結合切断反応を起こし、三方平面型カーバイド配位子をもつ 3 核錯体 **2** を高収率で与えることを見出した。



カーバイド炭素の近傍にはヒドリドおよびアルキル配位子が結合しており、本錯体は FT 反応の炭素—炭素結合形成において想定される金属表面の状態を再現したモデル系を提供するとも期待された。

錯体 **3** は、三方平面構造のカーバイド配位子を有する初めての遷移金属錯体であり、その構造はカルベン錯体と類似性をもつことが示唆される。錯体の電子状態を解明することにより、炭素—炭素結合形成の反応性に関する根本的な理解が得られるものと期待された。

## 2. 研究の目的

(1) 三方平面型カーバイド錯体におけるカーバイド配位子と炭化水素配位子との炭素—水素および炭素—炭素結合形成反応を明らかにする。

(2) 三方平面型カーバイド錯体の電子状態を解明し、上記の結合形成反応を理解するための理論を構築する。

## 3. 研究の方法

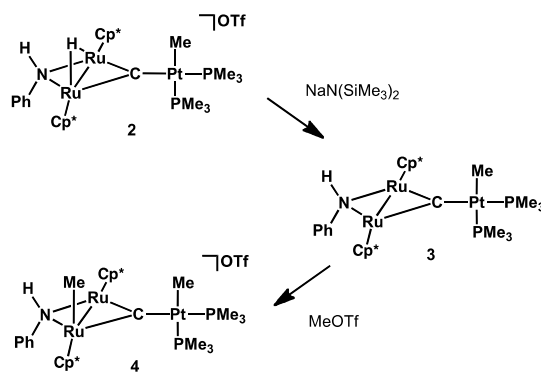
(1) Ru および Pt 上に様々な炭化水素基を導入した誘導体を合成し、C+CH<sub>3</sub>, C+CH<sub>2</sub>, C+CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> など様々な型の新規な炭素—炭素結合形成反応を明らかにする。さらに、熱や CO の配位など、結合形成反応を誘起する要因も解明する。

(2) カーバイド炭素と金属中心との結合状態を X 線構造解析、各種分光法および理論計算により解明する。この結果を踏まえて(1)で見出した結合形成反応を説明するための理論を構築する。

## 4. 研究成果

(1) カーバイド錯体への炭化水素基の導入方法の開発

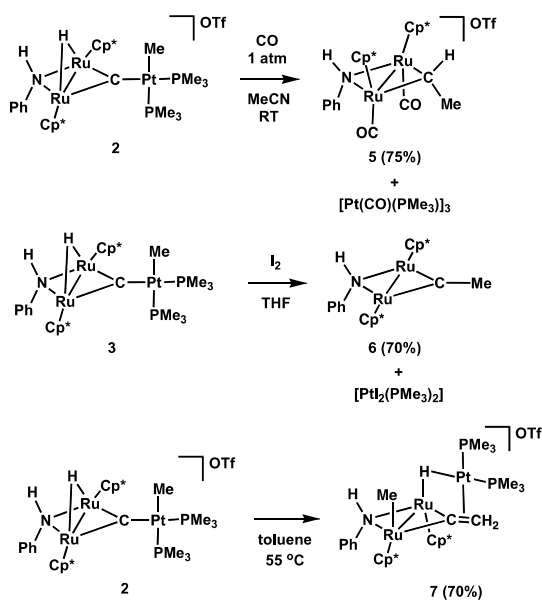
Ru-Ru 間に架橋ヒドリド配位子を有するカチオン性カーバイド錯体 **2** に対して塩基として NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を作用させることにより、ヒドリド配位子がプロトンとして引抜かれた中性のカーバイド錯体 **3** が高収率で得られた。**3** は Ru 上が配位不飽和になっており、メチルトリフラートを作用させることにより Ru 上にメチル基が導入されたカチオン性のカーバイド錯体 **4** が得られた。以上のように、**2** の脱プロトン化とアルキル化によって Ru 上にアルキル基を導入可能なことが分かった。新規カーバイド錯体 **3** および **4** の構造を X 線構造解析により明らかにした。**4** の Ru 上のメチル基は固体状態では一方の Ru に末端配位しているが、溶液中では 2 つの Ru 間を素早く移動している。



(2) カーバイド錯体上での炭素—水素および炭素—炭素結合形成反応

カチオン性のメチル・ヒドリド・カーバイド錯体 **2** に対して 1 気圧の CO ガスを作用させたところ、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間の炭素—水素および炭素—炭素結合形成反応が誘起され、2核 Ru エチリデン錯体 **5** および白金錯体  $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$  が生成した。本反応は、CO の配位によって錯体からの炭素—水素および炭素—炭素結合の還元的脱離が誘起されたものと理解することができる。一方、中性のメチル・カーバイド錯体 **3** に対して酸化剤としてヨウ素を作用させたところ、カーバイド配位子と白金上のメチル配位子との炭素—炭素結合生成を伴う還元的脱離が進行し、エチリジン錯体 **6** が得られた。白金錯体は  $\text{trans-}[\text{PtI}_2(\text{PMe}_3)_2]$  として回収された。また、カチオン性のジメチル・カーバイド **4** を  $55^\circ\text{C}$  に加熱したところ、カーバイド配位子と白金上のメチル配位子との炭素—炭素結合形成に引き続き、 $\beta$  水素脱離が進行し、ヒドリド・ビニリデン錯体 **7** が得られた。



以上の反応では次のような結合形成反応が見出されたことになる。

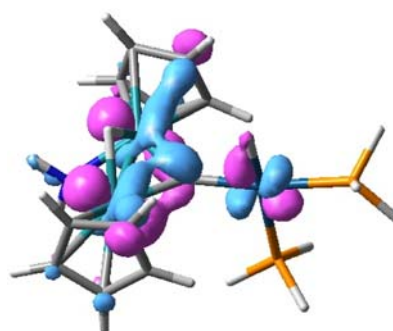
- ①  $\text{C} + \text{H} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CHCH}_3$
- ②  $\text{C} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CCH}_3$
- ③  $\text{C} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}$

これらは、FT 反応の炭素—炭素結合生成段階における素反応として提案されているが、金属表面のモデルとなる有機金属多核錯体上でこれらの結合形成反応が見出されたのは本研究が初めてである。

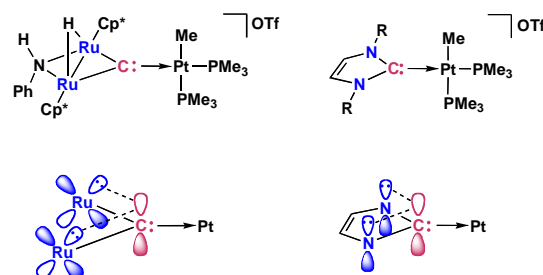
### (3) カーバイド錯体の電子状態の解明

カーバイド錯体 **2-4** のカーバイド配位子は  $\text{sp}^2$  炭素に特徴的な三方平面構造を取って

る。カーバイド錯体 **2** を簡略化したモデル  $[(\text{CpRu}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-NH}_2)(\mu_3\text{-C})\text{PtH}(\text{PH}_3)_2]^+$  (**2'**) について DFT 計算を行なったところ、三方平面に垂直な炭素の 2p 軌道が 2 つの Ru の d 軌道と  $\pi$  結合を形成しているのに対し、Pt と炭素との間にはそのような  $\pi$  結合が形成されていないことが分かった。すなわち、カーバイド炭素は Ru とは  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合からなる多重結合を形成しているのに対し、Pt とは主に  $\sigma$  結合を形成していることが分かった。これは錯体 **2** の  $\text{Ru}_2\text{C}$  ユニットが N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) に類似した結合状態を有しており、白金に対して  $\sigma$  供与性配位子として働いていることを示している。前項で示した炭素—炭素結合形成反応は、 $\text{Ru}_2\text{C}$  メタロカルベンの Pt-Me 結合への挿入反応として理解することができる。



錯体 **2'** の HOMO-5



### (4) メタロカルベン錯体の創製に向けた成果

錯体 **2** 中の  $\text{Ru}_2\text{C}$  部位は NHC に類似した電子状態を有している。このメタロカルベンといえる部位が白金以外の遷移金属に配位した錯体の合成を検討した。2核 Ru メチリジン錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-CH})][\text{BF}_4]$  (**8**) への 11 族金属の導入と脱プロトン化を検討した。**8** と  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{BF}_4)]$  との反応では  $\text{Ru}_2(\mu\text{-CH})$  部位に  $\text{Au}(\text{PPh}_3)^+$  フラグメントが付加したジカチオン性  $\text{Ru}_2\text{Au}$  異種 3 核錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu_3\text{-CH})\text{Au}(\text{PPh}_3)][\text{BF}_4]_2$  (**9**) が得られた。また、**8** と 11 族金属のジオーダアニオン  $\text{MI}_2^-$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) との反応では中性の  $\text{Ru}_2\text{Au}$  異種 3 核錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu_3\text{-CH})\text{MI}_2]$  (**10**,  $\text{M} = \text{Cu}$ ;

11, M = Ag; 12, M = Au) が得られた。錯体 8 を KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> で脱プロトン化したところ、Ru<sub>2</sub>Au 異種 3 核カーバイド錯体と帰属されるシグナルを <sup>13</sup>C NMR において確認した。これらの結果は、メチリジン錯体 8 を前駆体とした様々なメタロカルベン錯体の合成の可能性に道を拓くものである。

#### 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 3 件)

(1) S. Takemoto and H. Matsuzaka: "Recent Advances in the Chemistry of Ruthenium Carbido Complexes" *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 574-588. (doi: 10.1016/j.ccr.2011.10.025) 査読有り

(2) S. Takemoto, T. Kobayashi, T. Ito, A. Inui, K. Karitani, S. Katagiri, Y. Masuhara, H. Matsuzaka: "Synthesis and Reactivity of Coordinatively Unsaturated Dinuclear Ruthenium Bridging Imido Complexes" *Organometallics* **2011**, *30*, 2160-2172. (doi: 10.1021/om1011227) 査読有り

(3) S. Takemoto, T. Honma, H. Matsuzaka: "Dinuclear Cp\*Co Amido and Alkoxo Complexes: Synthesis, Structures, and Reactivity" *Organometallics* **2011**, *30*, 1013-1020. (doi: 10.1021/om101065z) 査読有り

[学会発表] (計 19 件)

(1) S. Takemoto, K. Karitani, H. Morita, H. Matsuzaka: "Synthesis and Reactivity of Trigonal Planar Ru<sub>2</sub>Pt  $\mu_3$ -Carbide Complexes That Contain A Dimetallacarbene Structural Motif" 1st International Symposium on Molecular Activation (2011 年 11 月 9 日) 淡路夢舞台国際会議場

(2) 大島潤・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" 錯体化学会第 61 回討論会 (2011 年 9 月 17 日) 岡山理科大学

(3) 大島潤・竹本真・松坂裕之: "2 核 Ru イミド・アレン錯体の合成および反応性" 日本化学会第 91 春季年会 (2011 年 3 月 28 日) 神

奈川大学

(4) S. Takemoto, K. Karitani, H. Morita, H. Matsuzaka: "Formation and Reactivity of a Bimetallic Ruthenium Platinum Carbido Complex" 環太平洋国際化学会議, Pacificchem 2010 (2010 年 12 月 17 日) 米国ハワイ州ホノルル市

(5) 田中淳・竹本真・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" 錯体化学会第 60 回討論会 (2010 年 9 月 30 日) 大阪国際交流センター

(6) 竹本真・苅谷賢二・大島潤・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

#### 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・准教授

研究者番号: 20347511