

平成21年 6月 1日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750043
 研究課題名(和文) 直鎖三核白金を含む有機リン化合物を新しいメタラリガンドとして用いる多核錯体合成
 研究課題名(英文) Preparation of Multinuclear Complexes Containing the Linear Triplatinum Core with P-Ligands as New Metallaligands
 研究代表者 田邊 真 (TANABE MAKOTO)
 東京工業大学・資源化学研究所・助教
 研究者番号：80376962

研究成果の概要：本研究の目的は、遷移金属錯体に必要な新しい配位子として、複数の遷移金属を含む錯体配位子(メタラリガンド)の合成である。具体的には、基質配位点としてのリン原子を持つ三核白金錯体の合成と機能発現を探索し、合成反応条件の確立やメタラリガンドとしての有用性を見出した。金属骨格周辺に嵩高い配位子を持つ多核錯体は、特異的なリン原子の環境が創出され、全く新しい構造をもつ多核錯体が見出された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

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：白金, メタラリガンド, 有機リン化合物, 多核錯体, 分子軌道計算

1. 研究開始当初の背景

メタラリガンドは配位可能な陰性原子を有する金属錯体であって、他の遷移金属との配位結合を形成することによって複核、多核遷移金属錯体を生じる。例えば、チオラト(SR)、ホスフィド(PR₂)配位子は、一つの遷移金属への配位、二つの遷移金属への橋かけ配位と共に安定であるので、これらの配位子は他の遷移金属との反応によって新しい異種混合(または同種)金属多核錯体へと変換される

場合が知られている。このような概念に基づく錯体の合成は、単結合配位から橋かけ配位への単純な変換であり、複核錯体合成反応を設計するためには都合がよい方法である。

本研究では、単核および複核白金錯体の合成、反応性に関する研究を過去に報告し(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1288-1290. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3957-3962), その研究過程で示す全く新しい構造を有する屈曲型三核白金錯体1を得た。この錯体の結晶構造

解析の結果から、3つの白金と結合したホスフィニジン配位子(PR)がローンペアを有しており、これが他の遷移金属、ルイス酸化合物と新しい配位結合を形成する可能性が示唆される。

カルベン、シリレンなどの不飽和化学種が遷移金属へ配位結合した化学種はそれぞれ特徴的な構造、反応性を示すことが知られており、特にカルベン錯体の反応はメタセシス触媒反応にまで発展した。一方、ホスフィニジン配位子は不飽和度が高い配位子であり、これが金属錯体上で固定化されたことの意義は大きく、錯体の結合、電子状態、構造についての基礎的な知見を本研究が集積することは大変意義のあることである。

2. 研究の目的

本研究で取り扱うホスフィニジン配位子を持つ三核錯体の類似例はなく、白金錯体 **1** 及びその類縁体の構造、電子状態を明らかにすることと、これをメタラリガンドに用いて新しい複核遷移金属錯体合成へのルートを開発すること、その反応性を明らかにすることにある。また、このような不飽和化学種の反応についても新しい成果が期待される。実際、この錯体のリン原子の非共有電子対は遷移金属と配位結合形成可能であるが、結合形成と同時に新しい結合開裂、形成をおこす可能性もあり、単純なメタラリガンドとしてのみならず、新しい反応挙動を示すメタラリガンドとしての高い可能性を有することが期待され、これらを総合的に評価する。

(1) 新しい三核白金錯体の合成と同定

研究初期において、単核白金—二級ホスフィン錯体 $cis\text{-[PtPh}_2\text{(PH}^t\text{Bu)}_2\text{]}$ を出発原料とする熱反応によって三核錯体 **1** を低収率で得ることができた。様々な反応条件を検討し、単離収率が高い **1** の合成反応の開発、およびリン原子上に他の置換基を有するホスフィン白金錯体を原料とする反応や類似のパラジウム錯体を用いる三核錯体の合成をあわせておこなう。ホスフィン(PR₃)、ホスフィド

(PR₂)、ホスフィニジン(PR)と異なるリン配位子が同一錯体に存在することは珍しく、³¹P核 NMR シグナルの化学シフトや結合定数の妥当性を議論する。

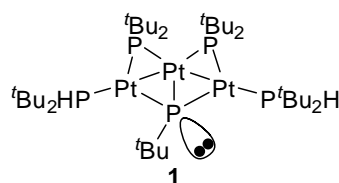
(2) 三核白金錯体をメタラリガンドとして利用する複核遷移金属錯体の合成

三核錯体 **1** および類似の白金およびパラジウム錯体はホスフィニジン配位子上にローンペアを有しており、他の遷移金属錯体への配位により新しい複核錯体を生成し、錯体配位子として機能することが可能である。有機リン配位子との親和性が高い後期遷移金属を主な対象として混合複核錯体の生成を図る。直線二配位から正四面体四配位まで多様な配位構造が可能な d^{10} 電子配置を有する Cu(I), Ag(I)錯体、安定な平面四配位構造をもつ d^8 電子配置を有する Pd(II), Rh(I)錯体をそれぞれ選択して多核錯体を合成する。

3. 研究の方法

(1) 屈曲型三核錯体の合成経路を確立させる。

錯体 **1**(**図 1**)の合成は単核白金錯体の熱分解反応より得られるため、その過程は数段階の結合の形成と解離を伴う。その反応経路を考察するため、単核錯体の熱分解反応の速度の算出、中心の Pt と両翼の Pt では、その配位環境が異なるため、二種類の単核錯体の混合反応から目的とする三核錯体の合成反応の開発を検討する。また、配位不飽和度の高いホスフィニジンの配位子は、周囲の嵩高い配位子の立体的要因に強く影響されることが予想される。嵩高い脂肪族リン配位子だけでなく、芳香族リン配位子を用いて、メタラリガンドとして有用な多核錯体の合成を検討する。



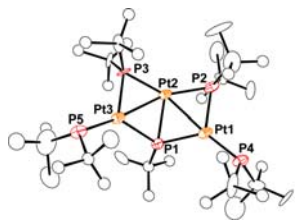


図1 屈曲型三核白金錯体1の構造

(2) 合成した種々の錯体を多核メタラリガンドとしての適用性を評価する。

d^{10} 電子構造をもつ Cu(I), Pd(0)錯体等は図 2a) に示すような Pt_3P 骨格を維持した三核構造を与える, 一方, 逆供与配位結合が強い d^8 電子構造の Pt(II), Rh(I)錯体等を用いると, 1つの Pt-P 結合が切断され, 図 2b) に示す鎖状型三核白金錯体へ骨格変換することが期待される. 特に, 後者は金属(M')がホスフィニジンへの配位と同時に空配位座が提供される.

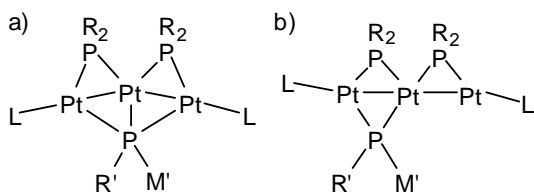


図2 メタラリガンド錯体の骨格構造

分子内に配位不飽和度の高い金属が複数存在することから, 溶液中において金属結合の形成と解離の構造変換を伴う動的挙動を示すことが期待される. これらの挙動を明確にすることは, 多核メタラリガンドの性質を理解するうえで極めて重要である. 温度可変 NMR スペクトルの精査により活性化パラメーターの算出を行う.

4. 研究成果

(1) リン原子が橋架けする多核錯体の合成

本研究の中核にあたる配位不飽和ホスフィニジン配位子をもつ白金三核錯体の合成が確立された. 様々な合成条件の検討の結果, 得られた生成物(図 3)は, 図 1 の構造と少し異なるが, 三級ホスフィンが末端に配位すること

で多核錯体の安定性を高めていると考えられる.

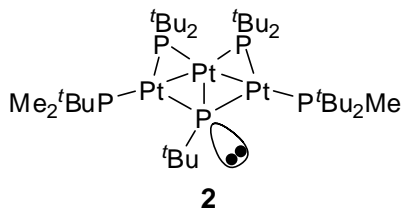


図3 新しい三核白金錯体2の構造

生成物の ^{31}P 核 NMR スペクトルは, ホスフィニジン, ホスフィド, ホスフィンの三種類のシグナルが特徴的に観測された. ホスフィニジンに帰属される ^{31}P 核 NMR のシグナルは, 複雑なカップリングパターンを示した. 本反応は高温の厳しい反応条件下で反応が進行するため, いくつもの反応が併発して進行するが, 数時間後には目的とする生成物を優位に与えた. よって, 三核錯体の形成は熱力学支配によって進行する. 嵩高い脂肪族リン配位子を用いた場合, 三核錯体を優位に生成するが, 芳香族リン配位子をもつ白金錯体の加熱反応は, 白金にホスフィド配位子が連続的に橋架けしたメタロポリマー 3 を与えた. この高分子錯体は有機溶媒に不溶な化合物であるが, 固体 NMR スペクトル, 元素分析の結果により図 4 に示す構造単位を有することがわかった.

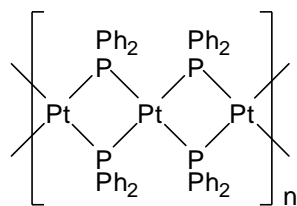


図4 メタロポリマー3の構造

(2) メタラリガンドとしての性質

ホスフィニジン配位子の反応性を調査するために, ルイス酸化合物であるボラン, 後周期金属錯体との反応を検討した. その結果, 幾つかの銅錯体との反応では, メタラリガンドとして機能する $CuPt_3$ 錯体を与えることがわかった. 電子豊富な白金と相互作用するホ

スフィニジン配位子はP-C結合も活性化する。単離した三核錯体 **1** を更なる高温下 (200 °C) で加熱反応を検討すると、星型五核クラスター**4** を与える反応が見出された。中心の位置にするリン原子はこれまでに前例がない平面五配位構造を形成する。結晶構造解析、分子軌道計算の結果から中心リン原子が五核平面構造からわずかにずれた位置の存在することが明らかになった(図5)。中央に位置するリン原子の上下には分子配位サイトが存在し、これをメタラリガンドとして利用することも可能である。

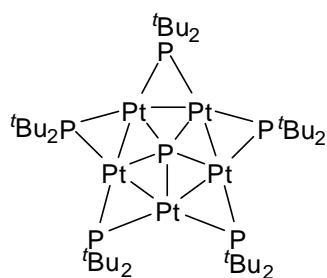


図5 星型白金クラスター4の構造

本研究を遂行することで、嵩高いリン配位子により安定化された多核錯体は、特異な構造を形成することが明らかになった。このような研究成果は、前例になく国内外における波及効果は大きい。特に、ホスフィニジン配位子や五核錯体の中央に位置するリン原子の配位不飽和度は高く、特徴ある反応性を示すことが期待される。今後の研究成果により、多核メタラリガンドとして発展することが期待される。

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 7 件)

① 山田哲行, 馬渡あかね, 田邊真, 小坂田耕太郎, 棚瀬知明.
論文名: **Planar Tetranuclear and Dumbbell-shaped Octanuclear Pd Complexes with Bridging Silylene Ligands**
Angew. Chem. Int. Ed. 48, 568-571 (2009).
査読有

② 掛谷正輝, 田邊真, 中村義之, 小坂田耕

太郎.
論文名: **Dialkyl- and diaryl-platinum(II) complexes with secondary phosphines. Preparation, structure and thermal reaction giving the metallopolymer**
J. Organomet. Chem. 694, 2270-2278 (2009).
査読有

③ 田邊真, 伊藤大輔, 小坂田耕太郎.
論文名: **Ligand Exchange of Diplatinum Complexes with Bridging Silyl Ligands Involving Si-H Bond Cleavage and Formation**
Organometallics 28, 2258-2267 (2008).
査読有

④ 田邊真, 石川尚子, 半沢公也, 小坂田耕太郎.
論文名: **Mono- and Dinuclear Gernapalladacycles Obtained via the Ge-Ge Bond Forming Reactions Promoted by Pd Complexes**
Organometallics 27, 5152-5158 (2008).
査読有

⑤ Neli Mintcheva, 田邊真, 小坂田耕太郎.
論文名: **Arylpalladium Complexes with a Silsesquioxanate Ligand. Preparation and Structures in Solid State and in Solution**
掲載誌名: *Organometallics* 26, 1402-1410 (2007).
査読有

⑥ 田邊真, 馬渡あかね, 小坂田耕太郎.
論文名: **Dipalladium Complex with Bridging Silylene Ligands, [Pd(dmpe)]₂(μ-SiPh₂)₂, Formed via Dimerization of Bis(silyl)palladium Complex**
Organometallics 26, 2937-2940 (2007).
査読有

⑦ 田邊真, 武藤康二, Neli Mintcheva, 小坂田耕太郎.
論文名: **Preparation and NMR Studies of Palladium Complexes with a Silsesquioxanate Ligand**
Organometallics 27, 182-183 (2007).
査読有

[学会発表] (計 7 件)

① 田邊真, 星野剛, 小坂田耕太郎.
発表標題: **平面型四核パラジウムクラスターに橋架けするケイ素配位子の置換基効果**
学会名: 日本化学会第89春季年会 2009年3月27-30日, 日本大学理工学部.

② 田邊真, 半沢公也, 石川尚子, 小坂田耕太郎.
発表標題: **単核及び二核ゲルマパラダサイク**

ルの合成とその生成機構の考察

学会名：第55回有機金属討論会 2008年9月28-30日，大阪府立大学.

③ 田邊真，馬渡あかね，石川尚子，小坂田耕太郎.

発表標題：**Synthesis and Rearrangement of Tetrapalladium Clusters with Bridging Silylene or Germylene Ligands**

学会名：Dalton Discussion 11: The Renaissance of Main Group Chemistry 2008年6月23-25日，University of California Berkeley.

④ 田邊真，馬渡あかね，伊藤大輔，小坂田耕太郎.

発表標題：**Mutinucler Platinum and Palladium Complexes with Bridging Si-ligands . New Bridging Structures and Chemical Properties**

学会名：The 15th Internatinoal Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOS XV), 2008年6月1-5日，Jeju, Korea.

⑤ 田邊真，林真実，小坂田耕太郎.

発表標題：**アザフェロセンを配位子とする銅・パラジウム錯体の合成とその電気化学的性質**

学会名：日本化学会第 88 春季年会 2008 年 3 月 26-30 日，立教大学.

⑥ 田邊真，馬渡あかね，小坂田耕太郎.

発表標題：**Preparation and Butterfly-type Structure of Tetranuclear Palladium Clusters Containing Bridging Silylene and Thiolato Groups**

学会名：1st Asian Silicon Symposium, 2007 年 11 月 1-3 日，蔵王ハイツ.

⑦ 田邊真，石川尚子，馬渡あかね，小坂田耕太郎.

発表 標 題：**Hexagonal Tetrapalladium Clusters with Bridging Silylene or Germylene Ligands**

学 会 名：XVII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry (COMC-17), 2007 年 9 月 1-5 日，Sofia Bulgaria.

[図書] (計 1 件)

① 田邊真，小坂田耕太郎 出版社名：シーエムシー出版，書名：「シルセスキオキサンの合成と応用展開」発行年：2007 年，総ページ数：301-311.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田邊 真 (TANABE MAKOTO)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：8 0 3 7 6 9 6 2

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし