

機関番号：15301
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20550064
 研究課題名（和文） 新規な遷移金属ニトリド／イミド錯体の合成とその窒素原子転移反応の機構解明
 研究課題名（英文） Studies on Syntheses of Novel Transition-Metal Nitrido or Imido Complexes and Mechanism of their Nitrogen-Atom Transfer Reactions
 研究代表者
 鈴木 孝義（SUZUKI TAKAYOSHI）
 岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
 研究者番号：80249953

研究成果の概要（和文）：イリジウム(III)-アジド錯体の光反応を起点とし、アジドに由来する窒素原子を有機配位子骨格に組み込んだ新規なイリジウム錯体を合成した。また、生成錯体と種々の有機物との反応を検討し、新たな含窒素有機物の開発とともに、アジド由来の窒素原子をイミノ化し、金属イオンから転移させることにも成功した。別種の錯体系では、アジド錯体の光反応により得られるテトラゾラトを配位子に用いて、多数の同種および異種金属多核錯体を得た。これらの分子構造と溶液内挙動の系統的な調査から、機能性金属錯体の合成に関する分子設計の指針を見出すことができた。

研究成果の概要（英文）：In this research we have succeeded to synthesize new iridium complexes bearing bidentate organic ligands with an N-atom in their chelate framework, which resulted from N-atom insertion reaction initiated by photolysis of iridium(III)-azido complexes. Also, the investigation of their chemical reactivities toward nucleophiles and/or electrophiles revealed the formation of new N-containing organic compounds, as well as the alkylation of the inserted N-atom followed by the complete transfer of the imino group from the metal center. Furthermore, photolysis of the related azido complexes afforded tetrazolate ligands, which could bridge two metal centers giving homo- and heterodinuclear metal complexes. The systematic investigation of their molecular structures in the solid states and in solution led to guide principles for molecular design of functional materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：金属錯体化学・窒素原子転移反応・窒素原子挿入反応・高原子価錯体・ニトリド錯体・イミノ錯体・

1. 研究開始当初の背景

分子間での1原子単位の自在な移動を伴う化学反応は、究極の物質変換であり合成化学者の夢である。有機分子への水素および酸素原子の導入は、遷移金属ヒドリドおよびオキソ錯体の合成と反応性に関する研究の成果として、高い原子効率と立体選択性を伴った反応が実現している。これに対し、窒素原子およびイミノ基転移反応は、反応分子に窒素官能基を導入する最も直接的な方法であるが、その鍵となるニトリドおよびイミド錯体の生成と反応性に関する研究が充分ではなかったため、これまであまり発展していなかった。

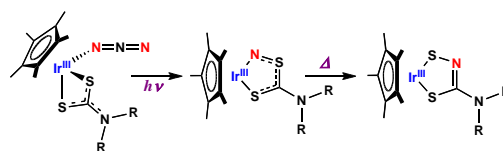
転移能を有するニトリド/イミド錯体に関する研究は1980年代から行われていたが、注目すべき新たな進展が報告されたのは2000年以降である。そこでは、金属中心の還元とニトリド窒素原子への求核剤の攻撃をカップルさせることにより、配位窒素原子を活性化することに成功した。さらに最近では、電子供与性が強く立体的に嵩高い補助配位子を利用することで、配位不飽和かつ高原子価の後周期遷移金属イミド錯体を合成し、その錯体からイミド基転移を実現することにも成功している。しかし、これらのイミド錯体は低配位数の金属中心を活性点として用いているため、反応の立体選択性をあまり期待できないことが問題点であった。

2. 研究の目的

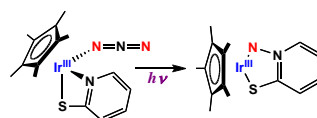
反応の立体選択性も兼備えた窒素原子またはイミノ基転移反応を実現するためには、特異な電子状態を有するニトリドおよびイミド錯体を適切に分子設計することが必要である。そこで我々は、金属-窒素原子間に二重結合性が予想される d^4 電子配置を有する金属イオンの八面体型ニトリド錯体に着目した。

研究代表者らはこれまでに、このターゲッ

ト化合物の1つであるニトリドイリジウム(V)錯体の創成を目指した合成研究を行っており、ジチオカルバマトや2-ピリジンチオラトを共存したイリジウム(III)-アジド錯体の光反応において、特異な窒素原子挿入反応を見出すことに成功している (Schemes 1, 2)。さらに、Ir-S 結合間に窒素原子挿入が起こった錯体では、熱的に N, S 交換が起こる極めて珍しい反応も見出している (Scheme 1)。



Scheme 1 ジチオカルバマトを共存するイリジウム(III)-アジド錯体の光反応による窒素原子のIr-S結合への挿入と、後続熱反応による N, S 交換



Scheme 2 2-ピリジンチオラトを共存するイリジウム(III)-アジド錯体の光反応による窒素原子挿入

そこで本研究では、(1) Scheme 1に示した特異な反応である N, S 原子交換の反応機構を解明すること、(2) その結果を参考に、配位窒素原子の高い転移反応性が期待される新規ニトリドまたはイミド錯体の設計指針を確立すること、(3) その指針に基づいた錯体合成を行い、単離した化合物の分光学的性質や反応性を多角的に調査し、金属-窒素原子間に予想される二重結合性に起因する錯体の特徴を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、まず Scheme 1 中の N, S 交換反応の機構を実験的および計算化学的手法を用いて明らかにする。実験研究では、挿入した N 原子への置換基導入による反応促進もしくは抑制効果を確認す

る。生成が予想されるイミド錯体について、分子構造の帰属や分光学的性質、化学反応性の解明を行う（担当：鈴木）。また、同位体交換やクロス反応を含めた反応の速度論的解析を行うとともに、密度汎関数法を用いた理論化学計算も駆使して、N, S 交換反応の機構を明らかにする（担当：鈴木、高木）。

新規なニトリド錯体の創成を目指した合成研究は、ルテニウム(IV)、ロジウム(V)、イリジウム(V) をターゲットとし、対応するルテニウム(II)、ロジウム(III)、イリジウム(III) アジド錯体の合成と光反応性の調査を、共存配位子の効果に着目しながら系統的に行う。合成および物性、反応性の調査は、これまでに行ってきた研究手法を継続する（担当：鈴木）。

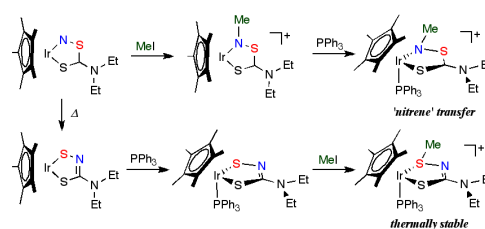
共存配位子や導入する置換基に光学活性を導入することは比較的容易であり、このことから生成するイミド錯体やその窒素原子転移反応に立体選択性を導入することも可能である。光学活性錯体の合成、および CD スペクトルなどを用いた反応解析を駆使して、窒素原子転移反応の立体選択性についても調査する（担当：小島）。

本研究では、ターゲット化合物としている遷移金属ニトリド錯体の合成法の1つとして、アジド錯体の光反応に着目している。この反応では、アジドとアルケンおよびニトリルの環化付加により、トリアゾールやテトラゾール類が生成することも予想される。この環化付加反応は、環境負荷の少ない有機合成法であるクリック反応の一例として、近年注目度が高い。錯体化学的見地からも、反応により生成するテトラゾール類の配位化学は、多核金属錯体の架橋構造のコントロールを基軸とした複合機能性化合物の創製という点から興味深い。そのため、アジド錯体の光反応生成物については、多面的にその構造と物性、反応性に関する調査研究を進める。

4. 研究成果

Scheme 1 に示した2種の窒素原子挿入型錯体について、種々の求核剤および親電子剤との反応性を調査し、生成物の同定を行った。

光反応により生成した Ir-N-S-C(NR₂)-S 型5員キレート環骨格を持つ錯体は、配位子のπ供与性が強いため求核剤とは反応しないが、親電子剤とは速やかに反応し N-アルキル化した。アルキル化は、二座キレート配位子のπ供与性の減少を伴い、そのため生成錯体は求核剤とも容易に反応するようになり、化合物 [Cp*Ir{R'NSC(NR₂)S}(PPh₃)₂]X を生成した (Scheme 3)。この生成物は熱的に不安定であり、NR基を失い、ジチオカルバマト錯体を再生した。すなわち、一連の反応により、アジド配位子から窒素原子を発生し、アルキル化剤との反応により挿入窒素原子イミド化した後、そのイミド基を金属イオンから転移させることに成功したと言える。



Scheme 3 窒素原子挿入型錯体と親電子剤 (MeI) または求核剤 (PPh₃) との反応

一方、熱的に N, S 交換を起こした Ir-S-N=C(NR₂)-S 骨格を持つ錯体は、親電子剤とは反応せず、求核剤と速やかに反応した。N, S 交換反応の前後で、このような反応性の明白な違いが観測されたことは特に興味深い。さらに、求核剤が配位結合した後は、親電子剤とも反応するようになり、安定な S-アルキル化錯体, [Cp*Ir{R'SN=C(NR₂)S}(PPh₃)₂]X が生成した (Scheme 3)。この発見は、配位子のπ供与性が錯体の反応性に大きな影響を与えることを示す例として特に意義深い。また、上記した2種の反応生成物が構造異性体の関係にあることに注目すると、反応試薬を加える順序によりその選択的合成が可能である点と、生成する異性体間で反応性に顕著な違いが観測された点は特筆すべきである。これらの含窒素多座配位子は、アジド錯体の光反応をトリガーとする一連の反応を駆使して合成に成功した新規化合物群である。

新たな反応活性錯体の開拓をめざした研究

では、多数のイリジウム(III)、ロジウム(III)、ルテニウム(II)-アジド錯体を合成し、その結晶構造および分光学的性質を明らかにすることができた。さらに、これらのアジド錯体の光反応も系統的に調査した。ここでは、合成ターゲットとしていたニトリド錯体の単離には成功しなかったが、種々のテトラゾラト錯体を合成・単離することに成功した。特に、共存配位子の違いによってテトラゾラトの架橋様式が異なる二核錯体が合成、単離されたことは、機能性多核錯体の分子設計という点からも高く評価された(図1)。

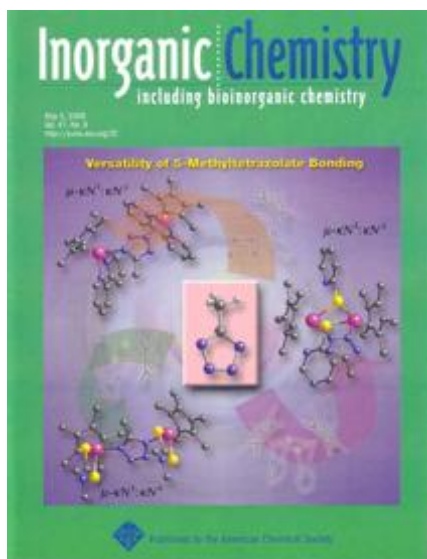


図1 テトラゾラト架橋錯体の論文内容が、掲載された学術雑誌の表紙として紹介された。

このテトラゾラト配位子の発生およびその架橋型多核錯体の構造制御に関する研究は、異種金属多核錯体の選択的な合成や、ホスフィン-テトラゾラト型キレート配位子を用いた多核錯体の構築に関する研究として発展させることができた。特に、テトラゾラト架橋配位子を用いて多核構造の制御と機能発現の相関を明らかにする研究は、今後更なる発展が期待できる課題であり、現在も継続して研究を続けている。

アジド錯体の反応性に及ぼす共存配位子の効果を明らかにする研究では、8-キノリルホスフィン類を含む金属錯体の特異な性質を発見することができた。すなわち、この配位子を含むイリジウム(III)錯体では、メタノール

からヒドリド錯体が生成する珍しい現象を見出した。この発見を契機として、8-キノリルホスフィン類に由来する立体的および電子の特徴を反映した、新たな機能性金属錯体の開発を目指す研究にも着手することができた。この研究では、新規な構造的特徴を持つ錯体や興味深い可逆的な物性変換を示す錯体を多数合成することに成功した。

本研究では、当初目標としていた金属-窒素間に二重結合性を有するニトリド錯体の合成や、特異な N, S 交換反応の機構の解明には完全には成功していない。前者については、多くの合成過程を試みたが、そのいずれもが安定に単離できる錯体を高収率で生成せず、反応混合物からの目的物の単離が極めて困難であった。化合物の単離可能な安定性と高い反応活性は相反する性質であり、その両者を持つ金属ニトリド錯体を得ることが困難であることは当初から予想されていた。しかし、この困難に対する挑戦から、テトラゾラト架橋二核錯体や 8-キノリルホスフィン錯体など物性化学的に興味深い錯体の合成に研究を発展できた点は意義深い。また、N, S 交換反応の機構解明に取り組んだ結果、多数の含窒素有機配位子を新たに合成できたこと、配位子の π 供与性が錯体の反応性に与える影響を明らかにできたこと、反応性の異なる構造異性体を選択的に合成できたことは大きな成果であった。本研究により、活性ニトリド錯体の単離は困難であることがわかったが、合成ターゲットとしていたニトリド/イミド錯体が反応中間体として生成する窒素原子転移反応は十分に可能性が高いこともわかった。今後は、本研究の成果を基に新規な機能性物質や原子転移反応系の開拓を目指した研究を継続していきたい。

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)

(1) [雑誌論文] (計 22 件)

① Takayoshi Suzuki, Hiroshi Yamaguchi, Akira Hashimoto, Koichi Nozaki, Mototsugu Doi,

- Naoya Inazumi, Noriaki Ikeda, Satoshi Kawata, Masaaki Kojima, Hideo D. Takagi: Orange and Yellow Crystals of Copper(I) Complexes Bearing 8-(Diphenylphosphino)quinoline. A Pair of Distortion Isomers of an Intrinsic Tetrahedral Complex, *Inorg. Chem.* 査読有, **2011**, *50*, 3891–3987.
- ② Mai Kotera, Takayoshi Suzuki: Syntheses and crystal structures of mononuclear and dinuclear (pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) complexes containing 2-mercaptobenzimidazole, *Inorg. Chim. Acta* 査読有, **2010**, *363*, 3602–3605.
- ③ Yukinari Sunatsuki, Ryohei Kawamoto, Kunihiro Fujita, Hisashi Maruyama, Takayoshi Suzuki, Hiroyuki Ishida, Masaaki Kojima, Seiichiro Iijima, Naohide Matsumoto: Structures and spin states of mono- and dinuclear iron(II) complexes of imidazole-4-carbaldehyde azine and its derivatives, *Coord. Chem. Rev.* 査読有, **2010**, *254*, 1871–1881.
- ④ Akira Hashimoto, Hiroshi Yamaguchi, Takayoshi Suzuki, Kazuo Kashiwabara, Masaaki Kojima, Hideo D. Takagi: Preparation, Crystal Structures, and Spectroscopic and Redox Properties of Nickel(II) Complexes Containing Phosphane-(Amine or Quinoline)-Type Hybrid Ligands and a Nickel(I) Complex Bearing 8-(Diphenylphosphanyl)quinoline, *Eur. J. Inorg. Chem.* 査読有, **2010**, 39–47.
- ⑤ Yukinari Sunatsuki, Ryohei Kawamoto, Kunihiro Fujita, Hisashi Maruyama, Takayoshi Suzuki, Hiroyuki Ishida, Masaaki Kojima, Seiichiro Iijima, Naohide Matsumoto: Mononuclear bis(tridentate)-type and dinuclear triple helicate iron(II) complexes containing 2-ethyl-5-methylimidazole-4-carbaldehyde azine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有, **2009**, *82*, 1497–1505.
- ⑥ Yukinari Sunatsuki, Ryohei Kawamoto, Kunihiro Fujita, Hisashi Maruyama, Takayoshi Suzuki, Hiroyuki Ishida, Masaaki Kojima, Seiichiro Iijima, Naohide Matsumoto: Structures and Spin States of Bis(tridentate)-Type Mononuclear and Triple Helicate Dinuclear Iron(II) Complexes of Imidazole-4-carbaldehyde azine, *Inorg. Chem.* 査読有, **2009**, *48*, 8784–8795.
- ⑦ Yusuke Sekioka, Takayoshi Suzuki: Bis[μ -2-(aminosulfanyl)pyridine(1-)]bis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)] diiodide, *Acta Cryst., Sect. E* 査読有, **2009**, *65*, m1229–m1230.
- ⑧ Takayoshi Suzuki, Mai Kotera, Asuka Takayama, Masaaki Kojima: Crystal structures of (azido)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) complexes containing various types of bidentate ligands, *Polyhedron* 査読有, **2009**, *28*, 2287–2293.
- ⑨ Mai Kotera, Yusuke Sekioka, Takayoshi Suzuki: Structural Versatility of 5-Methyltetrazolato Complexes of (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) Incorporating 2,2'-Bipyridine, *N,N*-Dimethyldithiocarbamate or 2-Pyridinethiolate Ligands, *Inorg. Chem.* 査読有, **2008**, *47*, 3498–3508.
- ⑩ Mai Kotera, Yusuke Sekioka, Takayoshi Suzuki: Structural comparison of (pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) azido complexes containing potentially *N,S*-bidentate *N*-heterocyclic thiolates: 2- or 8-quinolinethiolate and benzimidazole-2-thiolate, *Inorg. Chim. Acta* 査読有, **2008**, *361*, 1479–1484.
- (2) [学会発表] (計 36 件)
- ① Takayoshi Suzuki: Orange and yellow crystals of copper(I) complexes bearing 8-diphenylphosphinoquinoline. A pair of distortion isomers of intrinsically tetrahedral complex, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (pacifichem2010), 2010, 12, 15–20, Honolulu, HI, U.S.A.
- ② Asuka Takayama: Crystal structures and isomerization reactions of dinuclear Ir(III)–Rh(III) complexes bridged by 5-methyltetrazolate, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

- (pacificchem2010), 2010, 12, 15–20, Honolulu, HI, U.S.A.
- ③ Go Nakamura: Synthesis and reaction of ruthenium(II) azido complexes bearing 2-pyridinethiolate, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (pacificchem2010), 2010, 12, 15–20, Honolulu, HI, U.S.A.
- ④ 高山明日香: 5-メチルテトラゾラト架橋 Ir–Rh二核錯体の結晶および溶存構造に与える共存配位子の影響, 第60回錯体化学討論会, 平成22年9月27–30日, 大阪.
- ⑤ Takayoshi Suzuki, Hideo D. Takagi: Novel Structural Modification of 8-(Diphenylphosphino)quinoline Complexes, 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, Japan, 2010, 9, 27–30. Osaka.
- ⑥ 有吉慧太, 鈴木孝義: Reactivities of Iridium(III) NSC(NR₂)S²⁻ Complexes Generated by Photolysis of Azido-dithiocarbamate Complexes, 第57回有機金属化学討論会, 平成22年9月16–18日, 八王子.
- ⑦ Takayoshi Suzuki: Nitrogen Atom Insertion Initiated by Photolysis of Iridium(III) Azido Complexes, 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2010, 7, 4–9. Sapporo, Japan.
- ⑧ Keita Ariyoshi: Reactivities of Nitrogen Atom-inserted Products Generated by Photolysis of Iridium(III) Azido-dithiocarbamate Complexes, 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2010, 7, 4–9. Sapporo, Japan.
- ⑨ 高山明日香: 5-メチルテトラゾラトが架橋した異種金属二核錯体の特異な異性化反応メカニズム, 第59回錯体化学討論会, 平成21年9月25–27日, 長崎.
- ⑩ 木原恵子: 2-シアノエチルホスフィン類を含むCo(III)錯体の構造、性質および反応: テトラゾラト/ホスフィン型キレート錯体の生成, 第59回錯体化学討論会, 平成21年9月25–27日, 長崎.
- ⑪ Takayoshi Suzuki: Structural Versatility of 5-Methyltetrazolato Complexes of (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) Incorporating 2,2'-Bipyridine, *N,N*-Dimethyldithiocarbamate, or 2-Pyridinethiolate Ligands, 38th International Conference on Coordination Chemistry, 2008, 7, 20–25, Jerusalem, Israel.
- ⑫ 有吉慧太: 8-(ジフェニルホスフィノ)キノリンを含むイリジウム(III)ヒドリド錯体の生成, 日本化学会第89春季年会, 平成21年3月27–30日, 船橋.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 孝義 (SUZUKI TAKAYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 80249953

(2) 研究分担者

高木 秀夫 (TAKAGI . HIDEO)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・准教授

研究者番号: 70242807

小島 正明 (KOJIMA MASA AKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 20022725

(H20–21 年度: H22 退職により辞退)