

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550082

研究課題名(和文) セレノおよびテルロニトロシル錯体の合成法確立と性質の解明

研究課題名(英文) Development of synthetic method for seleno and telluronitrosyl complexes

研究代表者

武藤 雄一郎 (Mutoh, Yuichiro)

東京理科大学・理学部・助教

研究者番号：50453676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ニトリドレニウム錯体とセレンとの反応からセレノニトロシル(NSe)錯体が得られた。最終的に構造は予備的ではあるがX線構造解析によって確認した。ジチオカルバマト配位子をもつ求核性のニトリドモリブデン錯体とセレンとの反応では、ジチオカルバマト配位子の分解が起こる、あるいは、溶媒にもちいた二硫化炭素(CS₂)が反応し、チオニトロシル(NS)錯体やイソチオシアナト(NCS)錯体を生成した。後者の反応は、金属錯体によってCS₂が還元的不均化で形式的にSとCSを生成する珍しい系である。一方、テトラアニオン配位子をもつ求電子性のニトリドルテニウム錯体とイオウとの反応では、対応するNS錯体が速やかに生成した。

研究成果の概要(英文)：When a nitridorhenium complex was treated with elemental selenium, the corresponding selenonitrosyl (NSe) complex was obtained. The molecular structure was determined by a preliminary X-ray study to confirm the linear NSe ligand. Reaction of nitridomolybdenum complex bearing three dithiocarbamate ligands, in which the nitrido ligand has a nucleophilic character, with selenium led to decomposition of the dithiocarbamate ligand leading to thionitrosyl (NS) complex. Using CS₂ as a solvent in the reaction afforded the NS complex and isothiocyanato complex. It should be mentioned that S and CS were generated by reductive comproportionation of CS₂ in a metal complex, demonstrating a very rare example. Reaction of nitridoruthenium complex having a rigid tetraanion-type ligand, in which the nitrido is electrophilic ligand, with sulfur took place smoothly to give the corresponding NS complex, providing the third example of crystallographically characterized ruthenium NS complex.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：セレノニトロシル チオニトロシル ニトリド錯体 カルコゲン ルテニウム モリブデン

1. 研究開始当初の背景

一酸化窒素(ニトロシル, NO)は室温でも安定な気体として存在し、遷移金属化学における配位子として、また生体系においても重要な化学種であることから NO 配位子を持つ遷移金属錯体の性質は広く研究されている。NO と等電子であるチオニトロシル(NS)は、NO とは大きく異なり、室温で容易に多量化するが、NS は遷移金属に配位することにより安定化される。1974 年に初めての NS 錯体 [Mo(NS)(S₂CNMe₂)₃]が合成されて以来、NS 錯体は広く研究されてきた。最近でも NS 錯体に関する研究が報告されており、活発な研究分野の一つである。NO のセレン同族体であるセレノニトロシル(NSe)も不安定なため、遷移金属に配位すれば NSe 錯体として単離できると期待される。しかし NSe 錯体は 1998 年になってようやく合成されたものの低収率であり、それ以降合成も反応性も検討されていない。Mayer らはテルロニトロシル(NTe)錯体の合成も試みたものの、反応は進行しなかったと述べている。すなわち、NTe 自身の性質はおろか NTe 錯体も未解明と言える。第三周期以降の典型元素の性質は、第二周期以前の化合物とは大きく異なるため、重い元素の化学は近年非常に注目を集めているにもかかわらず、NSe, NTe の化学は大きく立ち遅れているといえる。

通常、NS 錯体は三塩化トリチアジル((SNCI₃)₃)、チイラン、Na₂S₂O₃などを用いて合成されるが、そのセレン、テルル同族体は入手が困難である。NSe そのものは [WCl₄(NSeCl)]₂ の合成において発生していると提案されているに過ぎないため、利用できない。Mayer らは [Os N]とイオウやセレンとの反応から低または中程度の収率で NS, NSe 錯体を合成しているが、テルルとの反応から NTe 錯体は合成できていない。中心金属が高価で毒性も懸念されるオスミウムであるため一般には非常に適用しにくく、これ以後の研究グループからも NSe, NTe 錯体の報告はなかった(2013年にSchneiderらも報告)。このように NSe, NTe 錯体の化学が未開拓であるのはそれらの適切な合成法がなかったためであり、NSe, NTe 錯体の合成法の開発が必要なることは明らかであった。

2. 研究の目的

NSe, NTe 錯体の合成法を開発し、一連のカルコゲノニトロシル配位子(NO, NS, NSe, NTe)の配位力や反応性を系統的に明らかにするとともに、新たな化学種の発生へと展開することを目的とした。

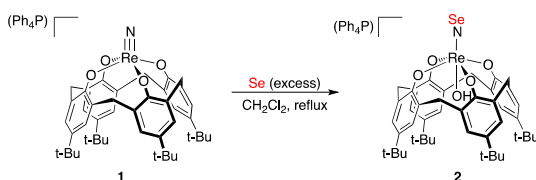
3. 研究の方法

本研究では容易に合成できる高原子価ニトリド錯体を基軸とし、それとセレン、テルル元素供与体との反応により、目的のセレノおよびテルロニトロシル錯体(NSe, NTe 錯体)の合成を行う。ニトリド錯体自体は古くから

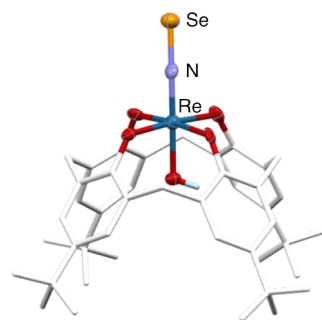
知られており、近年では窒素固定の中間体としても提案されている錯体であるなど、多彩な配位子系を持つ錯体が利用できる状況である。得られた錯体は各種スペクトル、X線構造解析、分子軌道計算などにより、その溶液および固体状態の構造を明らかにする。つづいて一連のカルコゲノニトロシル配位子の反応性を系統的に比較検討する。

4. 研究成果

(1) レニウム NSe 錯体の合成



ReN-Se	1.708(12) Å
Re-NSe	1.761(11) Å
Re-OH	1.969(9) Å
Re-N-Se	175.4(8)°

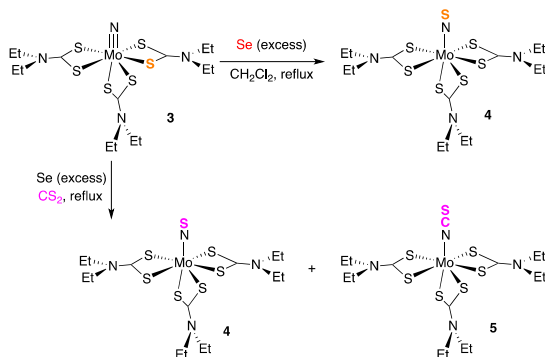


ニトリド Re(VI)カリックスアレーン錯体 (Ph₄P)[ReN{*p*-t-Bucalix[4]-(O)₄}](1) と灰色セレンとの反応を検討した。ジクロロメタン中、6日の反応後、ベンゼンで抽出し、赤褐色の粉末を得た。この粉末のIRでは1164 cm⁻¹にNSeに帰属できる吸収を示し、¹H NMRでは芳香環メタ位に帰属できるシグナルが1種類、メチレンに帰属できる二重線を2種類、*t*-Bu基に帰属できる一重線が1種類観測されたことから、C_{4v}対称の錯体の生成が示唆された。最終的に構造は予備的ではあるがX線構造解析によって確認し、(PPh₄)[Re(NSe)(OH){*p*-t-Bucalix[4]-(O)₄}](2)であると決定した。本錯体は八面体構造を持ち、Re-O結合長(1.969(9) Å)は、単結合の範囲であることから、NSe配位子のトランス位はヒドロキソ(OH)配位子であると決定した。これに対応して、単結晶のIR(3423 cm⁻¹)および¹H NMR(10.37 ppm)でもOH配位子に帰属できるシグナルが観測される。NSe結合長(1.708(12) Å)は、Mayerらの錯体 [TpOs(NSe)Cl₂]におけるReN-Se結合長(1.629(10) Å)より少し長い、これはOH配位子のトランス影響のためである。Re-NSe結合長(1.761(11) Å)は、類似のヒドロキソジアゼニド錯体 (PPh₄)[Re(N=NPh)(OH){*p*-t-Bucalix[4]-(O)₄}]のRe-N結合長(1.817(8) Å)よりも短い。さらにRe-N-Seの結合角(175.4(8)°)がほぼ180°であることから、本錯体におけるNSe配位子は、直線型であり、それに基づくと金属中心は形式16電子Re(III)と見なせる。

(2) モリブデン錯体と Se との反応

Chatt, Mayer らは Mo(VI)、Os(VI) のニトリド錯体からそれぞれ $[\text{MoNS}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]$ 、 $[\text{TpOs}(\text{NSe})\text{Cl}_2]$ を合成している。金属の形式酸化数は、反応前後で 6 価から 2 価へと 4 電子還元されている。このことから、高原子価のニトリド錯体を用いた方が反応に有利であると考えた。そこで求核性のニトリド配位子をもつ Mo(VI) 錯体 $[\text{MoN}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ (**3**) をもちいて反応を検討した。

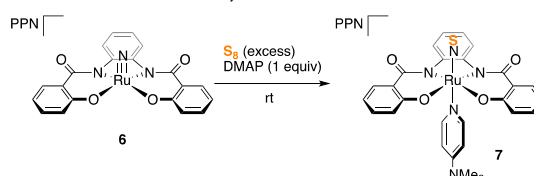
まず CH_2Cl_2 中、**3** と灰色セレン (10 equiv) を室温で反応させたが、NSe 錯体の生成は確認できなかった。次に灰色セレンより反応性が高いと考えられる赤色セレンを用いる反応の検討を行った。還元条件下で反応させたところ、黒黄色懸濁液から黒褐色懸濁液に変化した。反応溶液を処理し $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ で再結晶することで橙色結晶を得た。この結晶の IR、 $^1\text{H NMR}$ 、X 線構造解析より、NSe 錯体ではなく、NS 錯体 $[\text{Mo}(\text{NS})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ (**4**) が生成したことがわかった。すなわち、反応中に 1 のジチオカルバマト配位子が分解することによりイオウ源となり、もう一分子のニトリド錯体 **3** と反応したと考えられる。



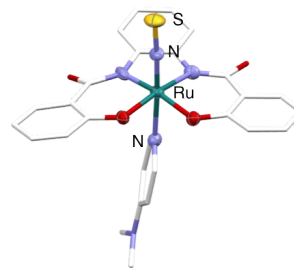
赤色セレンは二硫化炭素にわずかに可溶であることから、次に二硫化炭素中での反応を検討した。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ 中、**3** と赤色セレン (10 equiv) を 50 °C で反応させたところ、イソチオシアナート (NCS) 錯体 $[\text{Mo}(\text{NCS})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ (**5**) と NS 錯体 **4** の生成が示唆された。本反応ではまずニトリド配位子と CS_2 から $[(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3\text{Mo}^+ - \text{NCS}_2^-]$ が生成した後、もう一分子の **3** が S を引き抜くことによって、**4** と **5** がそれぞれ形成されたと考えられる。金属錯体によって CS_2 が還元的不均化で形式的に S と CS を生成する珍しい系である。実際、**3** と CS_2 のみの反応を行ない、反応混合物をゲルカラム (Sephadex LH-20) により分離・精製し、橙色粉末と黒色結晶を得た。橙色粉末は $^1\text{H NMR}$ 、IR より **4** であると同定した (収率 31%)。一方、黒色結晶の $^1\text{H NMR}$ は常磁性錯体の生成を示し、IR では NCS に帰属できる吸収を 2065 cm^{-1} に一本のみ示した。さらに元素分析も一致したことから、NCS 錯体 **5** であると同定した (収率 18%)

(3) ルテニウム錯体とイオウの反応

以上の成果を元に配位子の分解が起こりにくく、高原子価かつ求電子性のニトリド配位子をもつルテニウム錯体をもちいることとした。そのようなニトリド Ru(VI) 錯体として剛直なテトラアニオン性のビス (ヒドロキシベンズアミダト) ベンゼン配位子をもつ $[\text{RuN}(\text{hybeb})]$ をもちいれればよいと考え、まず、錯体とイオウとの反応により、NS 錯体が得られるかどうか検討した。ルテニウムの NS 錯体は 2 例しかないものの、NSe 錯体よりも容易に生成すると考えた。その結果、イオウの反応は進行しなかったが、1 当量の DMAP 存在下、 $(\text{PPN})[\text{RuN}(\text{hybeb})]$ (**6**) とイオウをアセトニトリル/トルエン混合溶媒中で反応させると、オレンジ色が黒色へと変化した。黒茶色結晶の X 線構造解析によってチオニトロシル錯体 $(\text{PPN})[\text{Ru}(\text{NS})(\text{hybeb})(\text{dmap})]$ であることを確認した。これはルテニウムのチオニトロシル錯体として 3 例目の合成・構造解析例である。NS 結合長 (1.514(10) Å) は、Kläui 配位子をもつ錯体 $[\text{LRu}(\text{NS})\text{Cl}_2]$ (L = $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{=O})(\text{OEt})_2\}_3\}^-]$; 1.405(8) Å, NS 部分のディスオーダーのため正確な値ではない) よりも長く、 $(\text{PPh}_4)[\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{OH}_2)]$ (1.504(4) Å) と同程度である。Ru-NS 結合長 (1.738(9) Å) も同様に、 $[\text{LRu}(\text{NS})\text{Cl}_2]$ (1.608(8) Å) よりも長く、 $(\text{PPh}_4)[\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{OH}_2)]$ (1.729(4) Å) と同程度である。**7** における結合長の伸長はルテニウムから NS 配位子への逆供与のためであると考えられる。Ru-N-S 結合角 ($176.9(6)^\circ$) は本質的に直線であることから、本錯体における NS 配位子は直線型であり、それに基づくと金属中心は形式 18 電子 Ru(II) と見なせる。



Ru-N-S	1.514(10) Å
Ru-NS	1.738(9) Å
Ru-N(dmap)	2.173(9) Å
Re-N-S	$176.9(6)^\circ$



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 14 件)

Synthesis of Rotacatenanes by the Combination of Cu-Mediated Threading Reaction and Template Method: The Dual Role of One Ligand. Hayashi, R.; Wakatsuki, K.; Yamasaki, R. Mutoh, Y.; Kasama, T.; Saito, S. *Chem. Commun.* 2014, 50, 204-206.

Redox-active Porous Framework Based on Ru Complex as a Building Block on an ITO electrode. Shinomiya, T.; Ozawa, H.; Mutoh, Y.; Haga, M.-a. *Dalton Trans.* 2013, 42, 16166-16175.

Reactivities of Indenylruthenium Complex toward Internal Alkynes: Formation of Disubstituted Vinylidene Complexes and Indenyl-Alkyne Coupling. Ikeda, Y.; Mutoh, Y.; Imai, K.; Tsuchida, N.; Takano, K.; Ishii, Y. *Organometallics* 2013, 32, 4353-4358.

Synthesis of [2]Rotaxanes by the Copper-Mediated Threading Reactions of Aryl Iodides with Alkynes. Ugajin, K.; Takahashi, E.; Yamasaki, R.; Mutoh, Y.; Kasama, T.; Saito, S. *Org. Lett.* 2013, 15, 2684-2687.

Synthesis of Large [2]Rotaxanes. The Relationship between the Size of the Blocking Group and the Stability of the Rotaxane. Saito, S.; Takahashi, E.; Wakatsuki, K.; Inoue, K.; Orikasa, T.; Sakai, K.; Yamasaki, R.; Mutoh, Y.; Kasama, T. *J. Org. Chem.* 2013, 78, 3553-3560.

Formation of (Alkenylphosphonio)phenyl ruthenium Complexes from Diphenylacetylene and a [CpRu(dppm)] Cation: Experimental Evidence for the Equilibrium between 1-Disubstituted Vinylidene and 2-Internal Alkyne. Mutoh, Y.; Kimura, Y.; Ikeda, Y.; Tsuchida, N.; Takano, K.; Ishii, Y. *Organometallics* 2012, 31, 5150-5158.

DFT Study of Internal Alkyne-to-Disubstituted Vinylidenelomerization in [CpRu(PhC CAr)(dppe)]⁺. Otsuka, M.; Tsuchida, N.; Ikeda, Y.; Kimura, Y.; Mutoh, Y.; Ishii, Y.; Takano, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 17746-17756.

Thioamides and Thioformamides for Sequential Reactions with Organolithium and Grignard Reagents. Murai, T.; Mutoh, Y. *Chem. Lett.* 2012, 41, 2-8.

Recent Developments in Chemistry of Seleno- and Tellurocarbonyl Complexes. Mutoh, Y.; Kozono, N.; Ikenaga, K.; Ishii, Y. *Coord. Chem. Rev.* 2012, 256, 589-605.

[学会発表](計40件)

新井隆弘、池永幸太、小園直輝、武藤雄一郎、石井洋一「Cp配位子を持つセレンおよ

びテルロカルボニル錯体の合成と性質」錯体化学会第63回討論会、PD-001、2013年11月2日、沖縄県西原町

新井隆弘、池永幸太、小園直輝、武藤雄一郎、石井洋一「新井隆弘 Cp配位子を持つルテニウムテルロカルボニル錯体の合成」日本化学会第93春季年会、4B6-13、2013年3月25日、立命館大学くさつ・びわこキャンパス

新井隆弘、池永幸太、小園直輝、武藤雄一郎、石井洋一「Cp配位子を持つルテニウムセレンカルボニル錯体の合成と構造」第62回錯体化学討論会、2D-02、2012年9月22日、富山市

先川原将宏・新山一平・武藤雄一郎・石井洋一「チオアミド錯体の脱硫によるキュバン型クラスターの合成と反応性」第62回錯体化学討論会、1PD-09、2012年9月21日富山市

池永幸太・武藤雄一郎・石井洋一「セレンおよびテルロカルボニル錯体と CNXy および DMAP の反応」第59回有機金属化学討論会、PC2-15、2012年9月14日、吹田市

Masahiro Sakigawara, Ippei Niiyama, Yuichiro Mutoh, Youichi Ishii, "Synthesis of Rhodium Sulfido Clusters by Desulfurization of Thioamide Complexes (with Flash Presentation, F4.9)" 25th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2012), Sep 6, 2012, Lisbon, Portugal

Kota Ikenaga, Yuichiro Mutoh, Youichi Ishii, "Formation of Five-Coordinate Seleno- and Tellurocarbonyl Complexes and Their Reactivities (with Flash Presentation, F4.7)" 25th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2012), Sep 6, 2012, Lisbon, Portugal

武藤雄一郎「8族金属錯体上での内部アルキン-二置換ピリデン異性化」平成24年度4学科合同新任教員講演会2012年6月16日、東京

池永幸太・小園直輝・武藤雄一郎・石井洋一「セレンおよびテルロカルボニル錯体とホウ素化合物の反応による5配位16電子錯体の合成とその反応性」日本化学会第92回春季年会、2B1-13、2012年3月26日、日吉

先川原将宏・新山一平・武藤雄一郎・「ロジウムチオアミド錯体の脱硫によるキュバン型クラスターの生成」日本化学会第92回春季年会、1B1-03、2012年3月25日、日吉

先川原将宏・新山一平・武藤雄一郎・石井洋一「9 族金属錯体上での第一級チオアミドの脱硫とキューバン類似クラスターの生成」第 61 回錯体化学討論会、2Da-10、2011 年 9 月 18 日、岡山

池永幸太・小園直輝・武藤雄一郎・石井洋一「イソシアニド配位子を持つテルロカルボニル錯体の合成と反応性」第 58 回有機金属化学討論会、P2A-16、2011 年 9 月 7 日、名古屋

Masahiro Sakigawara, Ippei Niiyama, Yuichiro Mutoh, Youichi Ishii, "Desulfurization of Thioamides at a Cp*Rh complex" 19th EuChemS Conference of Organometallic Chemistry (EuCOMC 2011), P191, Jul 4, 2011, Toulouse, France

〔図書〕(計 1 件)

Yuichiro Mutoh, Coordination chemistry of organoselenium and organotellurium compounds in The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Volume 4; ed by Z. Rapoport, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, pp. 1433-1499.

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 雄一郎 (MUTOH, Yuichiro)
東京理科大学・理学部・助教
研究者番号：50453676

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

石井 洋一 (ISHII, Youichi)
中央大学・理工学部・教授
研究者番号：40193263