

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 26 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550039

研究課題名(和文)新規三脚型配位子を有する反応活性金属錯体の合成とその小分子活性化への応用

研究課題名(英文) Synthesis of Reactive Metal Complexes Bearing New Tripodal Ligand and Their Application to the Activation of Small Molecules

研究代表者

武田 亘弘 (Takeda, Nobuhiro)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：80304731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規三脚型四座ホスフィン配位子 $P[C_6H_4-2-S(i-Pr)]_3$ (1) を有するジメチルパラジウム錯体、11族金属錯体、ルテニウム錯体および新規三脚型四座シリル配位子 $-Si(C_6H_4-2-SR)_3$ (2) ($R = i-Pr, t-Bu$) を有するパラジウムおよび白金錯体合成し、これらの錯体の構造、反応性を明らかにした。特に、ホスフィン配位子(1)を有する過塩素酸銀錯体および金トリフラート錯体がアルコールとヒドロシランとの反応によるシリルエーテルの合成において、シリル配位子(2)を有する白金錯体がアルケンのヒドロシリル化反応において高い触媒活性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We synthesized dimethylpalladium complex, group 11 metal complexes and dichlororuthenium complex bearing a new tripodal tetradentate phosphine ligand, $P[C_6H_4-2-S(i-Pr)]_3$ (1). Palladium and platinum complexes bearing a new tripodal tetradentate silyl ligand, $-Si(C_6H_4-2-SR)_3$ (2), were also synthesized. Their structures and reactivities were elucidated and catalytic reactions of $PhCH_2CH_2OH$ with $HSiEt_3$ using $[Ag_2(1)_2]_2(ClO_4)$ or $[Au_2(1)_2]_2(OTf)$, catalytic oxidation of and catalytic hydrosilylation of 4-phenyl-1-butene with $HSi(OEt)_3$ using $[PtCl(2)]$ were found.

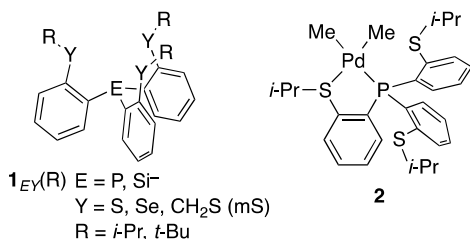
研究分野：有機元素化学

キーワード：三脚型四座配位子 遷移金属錯体 チオエーテル配位子 シリル配位子 リン配位子 酸化反応 ヒドロシリル化反応

1. 研究開始当初の背景

近年、三脚型四座配位子を有する遷移金属錯体の特異な構造や性質に興味を持たれ、多くの研究が行われている。例えば最近、1つのアミン部位と3つのアミド部位を持つ NN₃型の三脚型四座配位子を有する Mo 錯体¹や1つのシリル部位と3つのホスフィン部位を持つ SiP₃型の三脚型四座配位子を有する Fe 錯体²が N₂の活性化に有効であることが報告されている。しかしながら、カルコゲノエーテル部位を有する三脚型四座配位子に関する研究は比較的少ない。1つのホスフィンと3つのカルコゲノエーテル部位を持つ三脚型四座配位子に関しては、EO₃型の配位子やトリス(2-メチルチオフェニル)ホスフィンなどの配位子が報告されている³が、その他の配位子に関しては殆ど研究が行われていない。また上述の様に、ごく最近、SiP₃型の三脚型四座配位子を有する Fe 錯体が N₂の活性化に有効であることが示唆され、三脚型四座シリル配位子が注目されている⁴が、1つのシリル基と3つのカルコゲノエーテル部位を持つ三脚型四座配位子に関する研究は、殆ど報告されていない⁵。

一方申請者は、1つのホスフィン部位と3つのチオエーテル部位を有する配位子 P(*o*-C₆H₄YR)₃ (Y = S (**1_{PS}**), Se (**1_{PSe}**), CH₂S (**1_{PmS}**)) および1つのシリル部位と3つのチオエーテル部位を有する配位子 HSi(*o*-C₆H₄YR)₃ (Y = S (**1_{Sis-H}**), CH₂S (**1_{SimS-H}**))を開発し、配位子 **1_{PS}**, **1_{PSe}**, **1_{PmS}** を有する Pd および Pt 錯体⁶, **1_{Sis}**, **1_{SimS}** を有する Ir および Pt 錯体⁷の合成に成功した。さらに、**1_{PS}** (R = *i*-Pr)を有するジメチルパラジウム錯体 **2** などの高い反応性を有すると期待される錯体を合成している。



2. 研究の目的

本研究では、1つのホスフィンまたはシリル部位と3つのカルコゲノエーテル部位を持つ新規三脚型四座配位子 E(*o*-C₆H₄YR)₃ (**1_{EY}**: E = P or Si⁻; Y = S, Se, CH₂S (mS); R = *i*-Pr, *t*-Bu) を有する反応活性金属錯体を合成して、その構造や性質を明らかにし、N₂, CO₂, O₂, CO, エチレンなどの小分子の活性化へと応用することを目的とする。

3. 研究の方法

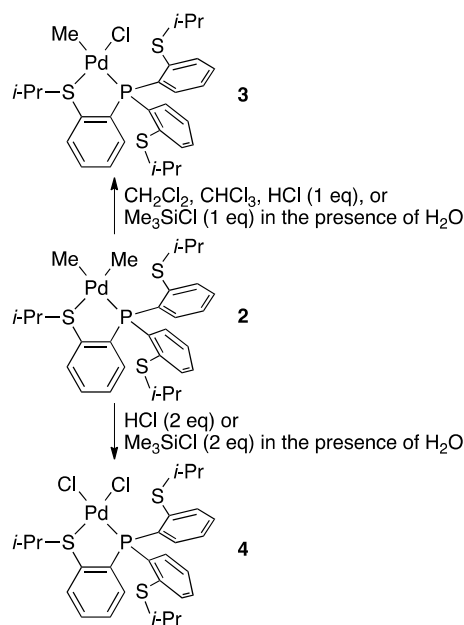
既に合成に成功しているジメチルパラジウム錯体 **2** の反応性、PS₃型配位子 **1_{PS}** を用いたルテニウムおよび10族金属錯体の合成、SiS₃配位子 **1_{Sis}** を有する10族金属錯体の合

成、および合成した錯体の反応性について検討を行った。

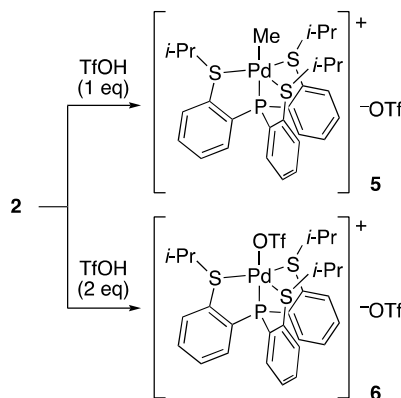
4. 研究成果

(1) PS₃型配位子 **1_{PS}** を有するジメチルパラジウム錯体 **2** の反応

既に合成に成功しているジメチルパラジウム錯体 **2** と過剰量の CH₂Cl₂ または CHCl₃ との反応により、対応するクロロメチルパラジウム錯体 **3** がほぼ定量的に生成することを明らかにした (Scheme 1)。また、少量の H₂O 共存下でのジメチルパラジウム錯体 **2** と 1 当量の Me₃SiCl との反応では、クロロメチルパラジウム錯体 **3** が、同様の条件下での 2 当量以上の Me₃SiCl との反応ではジクロロパラジウム錯体 **4** が得られることを明らかにした。さらに、ジメチルパラジウム錯体 **2** は 1 当量の HCl との反応では **3** を、2 当量の HCl との反応では **4** をほぼ定量的に与えた。無水条件下での **2** と 2 当量の Me₃SiCl との反応では、相当量の **2** が回収されたことから、**2** と Me₃SiCl との反応では、Me₃SiCl と H₂O の反応により生成した HCl が **2** と反応したものと考えられる。



Scheme 1

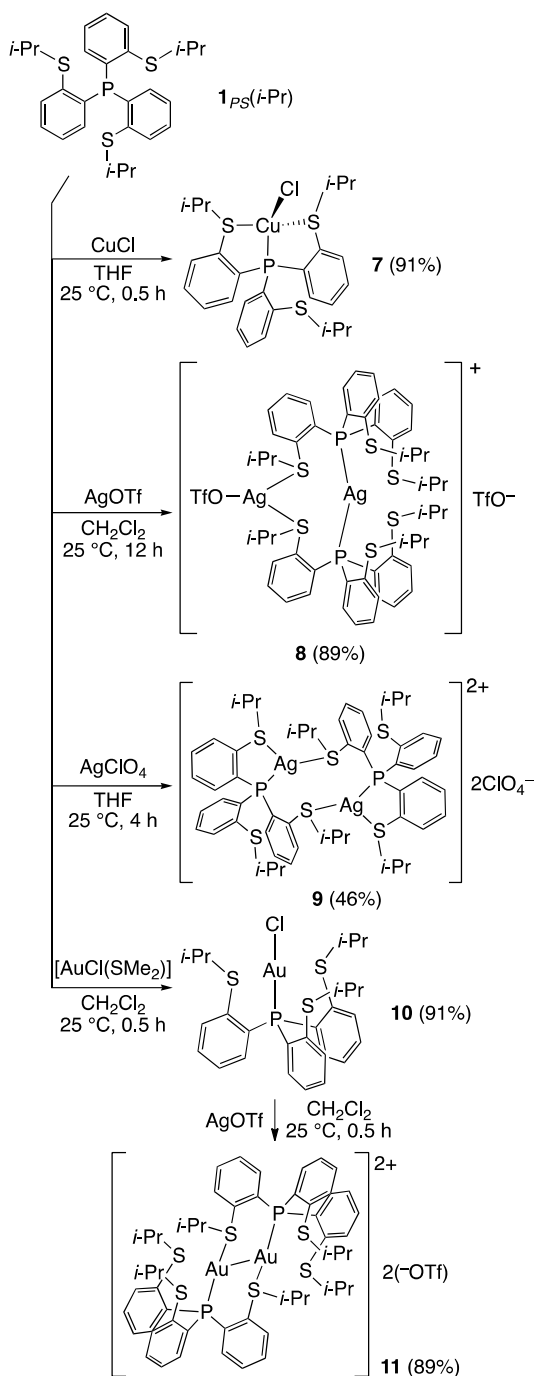


Scheme 2

ジメチルパラジウム錯体2と1当量のTfOH (Tf = CF₃SO₂) の反応によりモノトリフラート錯体5が、2当量のTfOHとの反応によりビストリフラート錯体6が生成することを明らかにした(Scheme 2)。これらの錯体5, 6はいずれもカチオン性錯体であることがX線結晶構造解析によりわかっており、高いルイス酸性を示すことが期待される。

(2) PS₃型配位子 1_{PS} を有する 1 1 族金属錯体の合成と反応

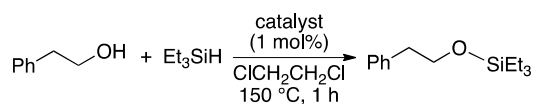
PS₃型配位子 1_{PS}(*i*-Pr)と CuCl とを THF 中 25 °C で 30 分間反応させたところ、塩化銅(I)錯体7が空气中安定な結晶として収率91%で生成した (Scheme 3)。X線結晶構造解析によ



Scheme 3

り、錯体7において、銅(I)は四配位四面体型構造を有しており、3つのチオエーテル部位のうち2つが銅に配位していることが明らかになった。配位子 1_{PS}(*i*-Pr)と AgOTfおよび AgClO₄との反応では、カチオン性二核銀(I)錯体8およびジカチオン性二核銀(I)錯体9が得られた。つぎに、配位子 1_{PS}(*i*-Pr)と [AuCl(SMe₂)]とを CH₂Cl₂中 25 °C で 30 分間反応させたところ、二配位直線構造を有する塩化金(I)錯体10が収率91%で得られた。さらに、錯体10と AgOTfとの反応を行ったところ、アニオン交換反応が進行し、金二核ジカチオン性錯体11が得られた。

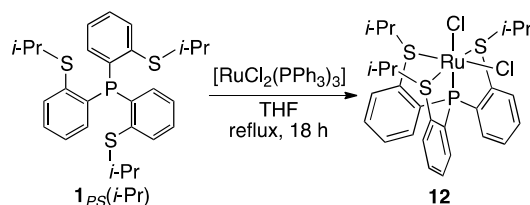
錯体7-11を触媒としてアルコールとヒドロシランとの反応によるシリルエーテルの合成をマイクロ波反応装置を用いて検討したところ、過塩素酸銀錯体9および金トリフラート錯体11を用いた時に高い活性を示すことが明らかになった (Scheme 4)。



Scheme 4

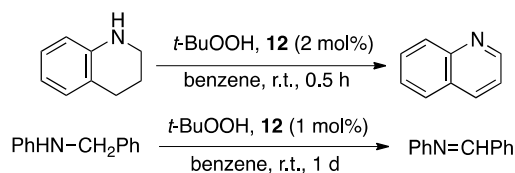
(3) PS₃型配位子 1_{PS} を有するルテニウム錯体の合成と反応

PS₃型配位子 1_{PS}(*i*-Pr)に対して、[RuCl₂(PPh₃)₃]をTHF還流下で反応させたところ、6配位八面体構造を有するルテニウム錯体12が橙色結晶として得られた (Scheme 5)。



Scheme 5

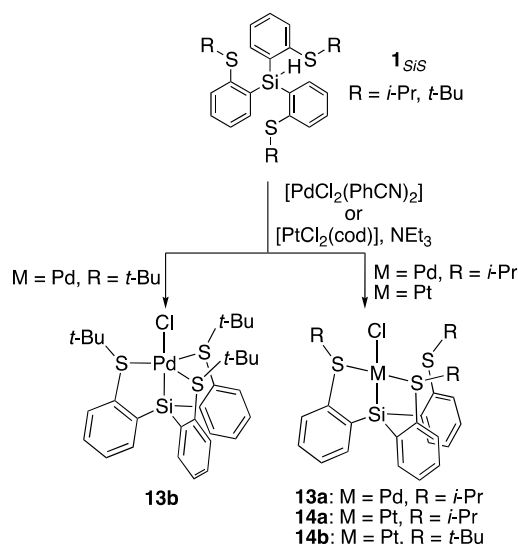
ルテニウム錯体12の触媒活性について検討したところ、錯体12が1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの *tert*-ブチルヒドロペルオキシドを用いた酸化反応の触媒として働き、キノリンを与えることを見出した (Scheme 6)。また、ベンジルアミンの酸化反応の触媒としても働き、対応するイミンを与えることを明らかにした。



Scheme 6

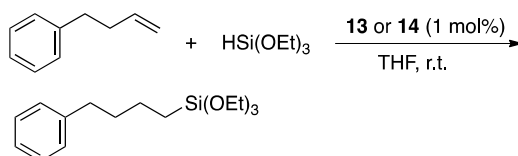
(4) SiS_3 型配位子 1_{SIS} を有する10族金属錯体の合成と反応

SiS_3 型配位子 1_{SIS} と $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ および $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ との反応により、対応するパラジウム錯体**13a,b**および白金錯体**14a,b**が得られた (Scheme 7)。X線結晶構造解析により、*tert*-ブチル基を有するパラジウム錯体**13b**は結晶中五配位構造を、錯体**13a**, **14a,b**は平面四配位構造を有することが明らかになった。*tert*-ブチル基を有する PS_3 型配位子 $1_{\text{PS}}(t\text{-Bu})$ と $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ および $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ との反応では、*tert*-ブチル基の脱離反応が進行して対応する10族金属錯体が得られないことがわかっており、錯体**13b**, **14b**が安定な化合物として得られたことは興味深い。



Scheme 7

つぎに、**13,14**のヒドロシリル化反応に対する触媒活性を調べるために、触媒量の**13, 14**存在下で、4-フェニル-1-ブテンとトリエトキシシランとの反応を行ったところ、白金錯体**14a**と**14b**が触媒として有効に働き、1-トリエトキシシリル-4-フェニルブタンが選択的に高収率で生成することを明らかにした (Scheme 8)。白金触媒を用いたヒドロシリル化反応においては、硫黄化合物がしばしば触媒毒として働くことが知られており、この反応が効率的に進行したことは興味深い。



Scheme 8

また、**13, 14**と AgOTf とのアニオン交換反応により、対応するトリフラート錯体を合成した。これらの錯体は高いLewis酸性を示すことが期待され、その反応性に興味を持たれる。

References:

1. D. V. Yandulov and R. R. Schrock, *Science*, **301**, 76-78 (2003).
2. Y. Lee, N. P. Mankad, and J. C. Peters, *Nature Chemistry*, **2**, 558-565 (2010).
3. J. S. Sun, C. E. Uzelmeier, D. L. Ward and K. R. Dunbar, *Polyhedron*, **17**, 2049-2063 (1998); Y. Yamamoto, K. Sugawara and X. H. Han, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 195-211; G. Dyer and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **4**, 1398-1402 (1965); L. P. Haugen and R. Eisenber, *Inorg. Chem.*, **8**, 1072-1078 (1969).
4. C. Tsay, N. P. Mankad, and J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13975-13977 (2010); Y. Lee and J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4438-4446 (2011).
5. M. S. Balakrishna, P. Chandrasekaran, and P. P. George, *Coord. Chem. Rev.*, **241**, 87-117 (2003).
6. N. Takeda, Y. Tanaka, F. Sakakibara and M. Unno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 157-164 (2010).
7. N. Takeda, D. Watanabe, T. Nakamura, and M. Unno, *Organometallics*, **29**, 2839-2841 (2010).

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 5 件)

1. Synthesis, Reactivities, and Coordination Chemistry of Tris(2-isopropoxyphenyl)phosphine, N. Takeda, T. Tagawa and M. Unno, *Heteroatom Chem.*, **25**, 628-635 (2014). 査読有, DOI: 10.1002/hc.21174.
2. Synthesis and Structures of Extended Cyclic Siloxanes, M. Unno, H. Endo and N. Takeda, *Heteroatom Chem.*, **25**, 525-532 (2014). 査読有, DOI: 10.1002/hc.21198.
3. Synthesis and Properties of Phenylsilsesquioxanes with Ladder and Double-Decker Structures, H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, *Organometallics*, **33**, 4148-4151 (2014). 査読有, DOI: 10.1021/om500010y.
4. Synthesis and Photophysical Properties of 2,2'-Binaphthalene-based Receptor Bearing Trimethylsilyl Groups to Improve the Solubility, S. Kondo, N. Watanabe, F. Takahashi, N. Takeda, and M. Unno, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **75**, 31-38 (2013). 査読有, DOI: 10.1007/s10847-012-0142-8
5. Catalytic Activities for Olefin Polymerization: Titanium(III), Titanium(IV), Zirconium(IV), and Hafnium(IV) β -Diketiminato, 1-Aza-1,3-butadienyl-Imido, and 1-Aza-2-butenyl-Imido Complexes Bearing an Extremely Bulky Substituent, the Tbt Group (Tbt = 2,4,6-[(Me_3Si) $_2\text{CH}$] $_3\text{C}_6\text{H}_2$), H. Hamaki,

N. Takeda, M. Nabika, and N. Tokitoh, *Macromolecules*, **45**, 1758-1769 (2012). 査読有, DOI: 10.1021/ma2024107.

〔学会発表〕(計 36 件)

1. 新規な PS_3 型三脚型四座配位子を有する 11 族金属錯体の合成とその触媒反応への応用, 武田亘弘・富澤由紀・土屋賢人・海野雅史, 第 41 回有機典型元素化学討論会, 宇部市, 2014 年 11 月 27-29 日.
2. 新規な SiS_3 型三脚型四座配位子を用いた 8-10 族金属錯体の合成とその性質, 武田亘弘・米田裕・小林史明・坂本祥一・海野雅史, 錯体化学第 64 回討論会, 東京都, 2014 年 9 月 18-20 日.
3. Synthesis and Properties of Group 8-10 Metal Complexes Bearing New SiS_3 -type Tripodal Tetradentate Ligand, Nobuhiro Takeda, Daisuke Watanabe, Takeshi Ueda, Takahiro Tomiuka, Runa Shioya, Yutaka Komeda, Shoichi Sakamoto, Fumiaki Kobayashi, and Masafumi Unno, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS XVII), Berlin, Germany, August 3-8, 2014.
4. Synthesis and Properties of Group 10 Metal Complexes with new SiS_3 -type Tripodal Tetradentate Ligands, Yutaka Komeda, Takahiro Tomiuka, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, 26th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26), Istanbul, Turkey, August 24-29, 2014.
5. Oxidation Catalyzed by Ruthenium Complex with New PS_3 -type Tripodal Tetradentate Ligand, Ryo Mimar, Natsuko Uekusa, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), Sapporo, Japan, July 13-18, 2014.
6. Synthesis and Properties of Palladium Complexes Bearing PS_3 -type Tripodal Tetradentate Ligand, Rin Oma, Yuki Kogure, Fumiaki Sakakibara, Yusuke Tanaka, Nobuhiro Takeda, and Masafumi Unno, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), Sapporo, Japan, July 13-18, 2014.
7. Synthesis of Group 11 Metal Complexes Bearing New PS_3 -type Tripodal Tetradentate Ligand and Their Application to Catalytic Reactions, Nobuhiro Takeda, Yuki Tomizawa, Kento Tsuchiya and Masafumi Unno, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), Sapporo, Japan, July 13-18, 2014.
8. 8 つのチオエーテル部位を持つかご状および環状シロキサン錯体の合成と性質, 大舘晶裕・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 28 日.
9. 新規 PS_3 型三脚型四座配位子を有するルテニウム錯体の合成と反応, 武田亘弘・三丸涼・植草奈津子・海野雅史, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 東大阪, 2013 年 12 月 5 日.
10. PS_3 型三脚型四座配位子を有する 11 族金属錯体の合成と性質, 武田亘弘・土屋賢人・海野雅史, 錯体化学会第 63 回討論会, 沖縄, 2013 年 11 月 2 日.
11. Synthesis and Properties of New Halosilanes Tethered with Three Thioether Moieties, Rie Ootaki, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, The 2nd International Symposium on Applied Silicon Chemistry, Seoul, KOREA, August 24, 2013.
12. Synthesis of Cubic and Cyclic Siloxanes Tethered with Eight Thioether Moieties, Masahiro Otsuki, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, 45th Silicon Symposium, Lubbock, Texas, USA, May 22, 2013.
13. PS_3 型三脚型四座配位子を有する 11 族金属錯体の合成, 土屋賢人・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 24 日.
14. PS_3 型三脚型四座配位子を有するジメチルパラジウム錯体の反応性の解明, 小暮祐輝・武田亘弘・海野雅史, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 2013 年 3 月 25 日.
15. Synthetic Studies on New Silyl Anion Tethered with Three Thioether Moieties, Rie Ootaki, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, The 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), Tsukuba, Ibaraki, Japan, October 22, 2012.
16. Synthetic Studies of Octasilsesquioxanes with Eight Alkylthiopropyl Groups, Masahiro Otsuki, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, The 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), Tsukuba, Ibaraki, Japan, October 22, 2012.
17. Cleavage of Si-C Bonds of Arylsilanes Bearing Thioether Moieties by Using Palladium Complexes, Nobuhiro Takeda, Takeshi Ueda, Masafumi Unno, The 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), Tsukuba, Ibaraki, Japan, October 22, 2012.
18. Synthesis and Properties of Transition Metal Complexes with New SiS_3 - and PE_3 (E = S, Se)-type Tripodal Tetradentate Ligands, Nobuhiro Takeda, 2nd International Symposium on Element Innovation, Kiryu, Gunma, October 19-20, 2012 (依頼講演).
19. PS_3 型三脚型四座配位子を有するジメチルパラジウム錯体の合成と性質, 武田亘弘・小暮祐輝・榊原史顕・海野雅史, 錯体化学会第 62 回討論会, 富山, 2012 年 9 月 22 日.
20. 新規 PSe_3 型三脚型四座配位子を有する 10 族金属錯体の合成とその性質, 武田亘弘・町井美香・海野雅史, 第 59 回有機金属化学討論会, 大阪, 2012 年 9 月 13 日.
21. Synthesis and Properties of Group 10 Metal Complexes with New PSe_3 -type Tripodal Tetradentate Ligand, Nobuhiro Takeda, Mika

Machii, Masafumi Unno, 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), Uji, Kyoto, Japan, May 21, 2012.

22. Synthesis and Reactivity of Dialkylpalladium Complex Bearing PS₃-type Tripodal Tetradentate Ligand, Yuki Kogure, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno, 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), Uji, Kyoto, Japan, May 21, 2012.

ほか 13 件

〔図書〕(計 1 件)

Compounds Having Both a Single Bond and a Double Bond (Heavy Ketones) between Si, Ge, or Sn and Chalcogens (S, Se, and Te), N. Takeda and N. Tokitoh, In *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium, 2nd Edition, Vol.1*, (Ed. by Francesco Antonio Devillanova and Wolf-Walther du Mont), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Chapter 3, pp. 160-190 (2013).

〔その他〕

ホームページ等

<http://element.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/%7Etakeda/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

武田 巨弘 (TAKEDA NOBUHIRO)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：80304731