

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550084

研究課題名(和文)多核錯体の一次元連結手法の開発と利用

研究課題名(英文)Development and application of linear linking methods of multinuclear complexes

研究代表者

石井 洋一 (Ishii, Youichi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：40193263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ソフトで立体的に小さく、かつ多様な配位様式を取ることのできるシアナミドアニオンに着目し、これらを配位子とする二～三核の小クラスターを連結して高次構造化する反応の開発を行った。その結果、二核ルテニウム錯体からはシアナミド末端の連結による四核クラスターへのコア拡張と、シアナミド配位様式の可逆的変換が見い出された。一方、パラジウム錯体の検討では、四核錯体から三核および五核クラスターへの変換反応を見出した。

研究成果の概要(英文)：Cyanamide ions are soft and sterically less demanding anions and act as versatile bridging ligands with a variety of coordination modes. This study aimed at development of novel cluster core expansion reactions of cyanamido-bridged small clusters to construct clusters with three-dimensional higher-order structures. The novel findings obtained in this study include (1) core expansion reaction of dinuclear ruthenium complex by linking terminal nitrogen atoms of cyanamido ligands, (2) observation of reversible coordination mode change between N,N- and N,N'-cyanamido ligands, and (3) cluster core transformation reactions from a tetranuclear palladium complex to tri- and pentanuclear clusters.

研究分野：有機金属化学、錯体化学

キーワード：クラスター シアナミド 高次構造化 ルテニウム パラジウム

1. 研究開始当初の背景

遷移金属多核錯体・クラスターには、複数の金属中心間の強い相互作用に基づく多電子・多段階の酸化還元特性や、特徴ある磁気特性など、ユニークな物性を示すものが多い。しかし、従来それらは主にセルフアセンブリにより合成されてきたため、熱力学的に不利な構造や、多種類の金属原子を特定の配列に並べた構造を選択的に合成することは困難だった。とりわけ、多様な酸化状態・スピン構造を取ると期待される後周期遷移金属の窒素ドナー架橋多核錯体の例は限られている。そこで、本研究では、アミド・イミド配位子としては比較的ソフトで、かつ立体的に小さく、多様な架橋構造が期待されるシアナミド配位子(NCNH^- , NCN^{2-})に着目した。すなわち、シアナミドは多彩な配位様式を持つ興味深い架橋配位子であるが、これまでシアナミドを利用した多核錯体、とりわけ三核以上の錯体の合成法は確立されておらず、Schmidbaur (Au) らや You (Cu) らなどにより少数例のシアナミド多核錯体が報告されているのみである¹⁾。本研究では、まず当研究室でのこれまでの Ir(III)シアナミド錯体などに関する研究成果を踏まえ²⁾、 d^6 および d^8 の電子配置を有する金属錯体を主に利用して、シアナミド多核錯体の構築と高次構造化の手法開発を立案した。

2. 研究の目的

上記のようなシアナミド配位子の特性を念頭に、シアナミド架橋の反応性を補助配位子で自在に調整しながら、構成単位となる金属フラグメントを連結させていく手法で、分子ワイヤに代表される新規なクラスター構造の合成方法を開発する。同時に、一次元共役系を形成すると考えられるそれら分子ワイヤの物性開拓を行うことを目指す。

具体的には、まずシアナミド多核錯体の連結・高次構造化のための手法開発をまず行う。たとえば、予備的な検討で、潜在的に配位不飽和な2核錯体にホスフィンを配位させることにより、シアナミド架橋の非配位末端の求核性が大きく向上することが示された。どのような配位子を補助配位子として利用し、どのような反応により多核錯体を連結するのが有効なのか、いくつかのシアナミド架橋多核錯体系で検討し、多核錯体の連結のための手法として完成させることとした。

3. 研究の方法

シアナミド錯体合成の出発物質であるルテニウム錯体 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (1)およびパラジウム錯体 $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P})]$ ($n = 2$ (dppe), $n = 3$ (dppp), 4 (dppb)); $\text{P} = \text{PPh}_2$)は通常の方法に従って合成し、反応に用いた。溶媒のうち、エタノールはマグネシウムで、またアセトンは硫酸カルシウムで乾燥し、窒素下で蒸留して用い、その他の溶媒は市販の脱水溶媒を窒素置換して用いた。その他の試薬は市販品を

そのまま使用した。すべての反応はシュレンク管中、窒素下で行い、生成物の同定は¹H NMR (JEOL ECA-500 核磁気共鳴分光装置)、IR (JASCO FT/IR-410 または FT/IR-4200 赤外分光装置)、元素分析 (Perkin Elmer 2400 series II 元素分析装置) および X 線結晶構造解析によって行った。X 線結晶

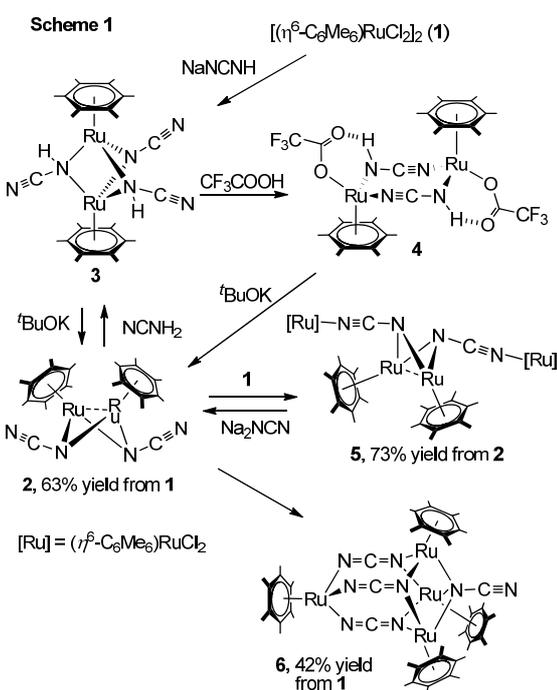
構造解析はリガク Mercury CCD 検出器を用いて Mo $K\alpha$ 線により測定し、CrystalStructure 結晶解析ソフトウェアにより解析した。水素原子以外の原子は原則として非等方性温度因子で、水素原子はライディング原子としてそれぞれ取り扱った。

4. 研究成果

4-1. ルテニウム錯体の系

4-1-1. ルテニウム・シアナミド二核錯体の合成

まず、 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (1) から $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-NCN-}N,N)]_2$ (2) の合成を検討した³⁾。(1) と 4 倍モルの NaNCNH を THF 中で反応させると、 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-NHCN-}N,N)]_2(\mu_2\text{-NCN-}N,N)$ (3) が得られた。その後、溶媒を塩化メチレンに変え、小過剰量の $t\text{BuOK}$ で処理することにより、2 が 2 段階の合計収率 63% で得られることがわかった (Scheme 1, Figure 1)。3 はトリフルオロ酢酸との反応により $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-NHCN-}N,N)(\text{OCOCF}_3)]_2$ (4) へと変換された。興味深いことに、 $3 \rightarrow 4 \rightarrow 2$ の変換の過程で、シアナミドの配位様式が $\mu_2\text{-}N,N$ から $\mu_2\text{-}N,N'$ へと変化していた。このような構造変化は従来観測されたことがないものであるが、シアナミド架橋の柔軟な特性を示すものといえる。また、2 は小過剰量の NCNH_2 との反応で 3 を生成し、2 と 3 の変換は可逆であることが確認できた。



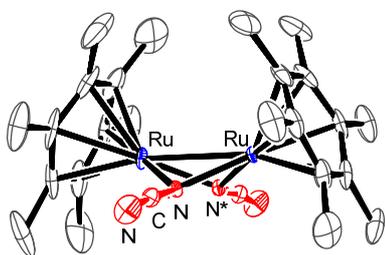


Figure 1. Molecular Structure of 2.

次に、2 への金属錯体フラグメントの取り込みによるクラスターコアの拡張反応を検討した。2 と 0.75 モルの $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ との反応では、2 の末端窒素への配位が進行して、 $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}]_2(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2\}_2$ (5) が得られた。また、5 は過剰量の Na_2NCN との反応で 2 を再生した。この 2 と 5 の間での相互変換は、イリジウム錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu_3\text{-NCN-}N,N)]_2$ と $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')_2(\text{IrCp}^*\text{Cl}_2)_2]$ の間にも見られるものである^{2e)}。一方、2 をトルエン中、100 °C で加熱すると二量化が進行し、引き伸ばされたキュバン型錯体 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')_3\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}\}_3(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N)]$ (6) が得られた。 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu_3\text{-NCN-}N,N)]_2$ を加熱処理した場合にキュバン型錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N)]_4$ が得られることは対照的である^{2b)}。これは、 C_6Me_6 配位子が Cp^* に比べて立体的に大きく、キュバン型へのコア変換が不利なためであると考えられる。

4-1-2. ルテニウム - シアナミド多核錯体の連結反応

塩化メチレン中、2 と 1 モルの dppm を 0.5 時間反応させたところ、予想通り $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-NCN-}N,N)]_2(\mu_2\text{-dppm})\}$ (2-dppm) が収率 98% で得られた。X 線構造解析により、2-dppm の NCN 配位子はシアノイミド型の架橋構造をとっていることが明らかとなったが、本錯体は IR で 2019 cm^{-1} という比較的低波数の領域に ν_{NCN} を示した。従来、 2020 cm^{-1} 付近に ν_{NCN} を示す錯体はカルボジイミド型の架橋構造をとるのが一般的であることから、2-dppm においてもカルボジイミド構造の寄与が示唆される。また、2-dppm はメタノール中で、 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ と NaNCNH および dppm を反応させることにより、低収率ではあるが、1 段階で合成することもできた (Scheme 2)。

次に、2-dppm を塩化メチレン中で攪拌し、ゲルカラム (Sephadex LH-20) により分離・精製したところ、メチレンビスカルボジイミド架橋を持つ $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-NCN-}N,N)]_2(\mu_2\text{-dppm})\}_2\text{CH}_2(\text{Cl})_2$ (7) が得られた。7 は IR において 2033 cm^{-1} に 2-dppm よりも 14 cm^{-1} 高波数にシフトした ν_{NCN} を示した。また $^1\text{H NMR}$ では $\delta 4.76$ に新たに $\text{N-CH}_2\text{-N}$ に帰属されるシグナルを示した。最終的に 7 の分子

構造は X 線構造解析により決定した (Figure 2)。 CH_2 に結合している NCN 部分は N-C 間の結合距離が $1.221(10)$, $1.239(10)\text{ \AA}$ とほぼ等しく、 $\mu_2\text{-}N,N$ -カルボジイミド型で 2 つの Ru を架橋している。一方、末端窒素がフリーな NCN 配位子は $1.280(10)$, $1.190(11)\text{ \AA}$ と結合長に差があることから、シアノイミド型である。2-dppm が CH_2Cl_2 と求核反応を行うことは、2 が CH_2Cl_2 と反応しないことと対照的である。この理由は、dppm の配位によりカルボジイミド型の寄与が増大し、シアナミド配位子の末端窒素原子の求核性が増したためと推測される。

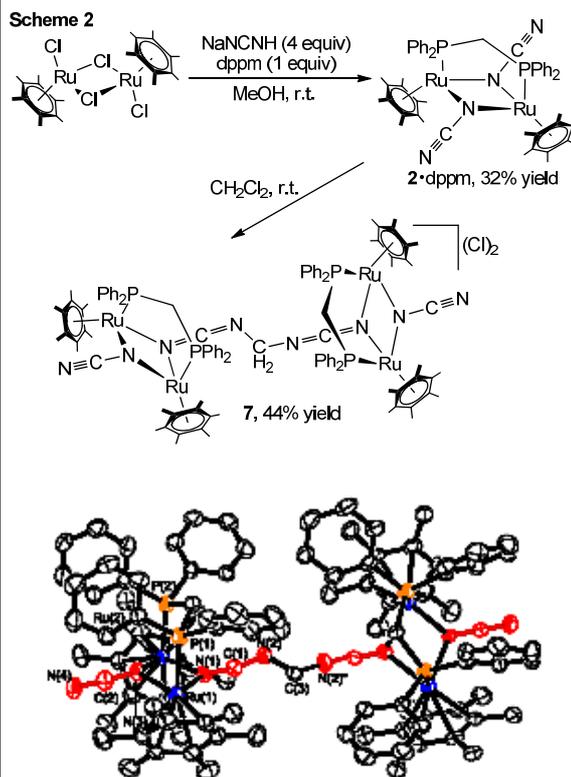


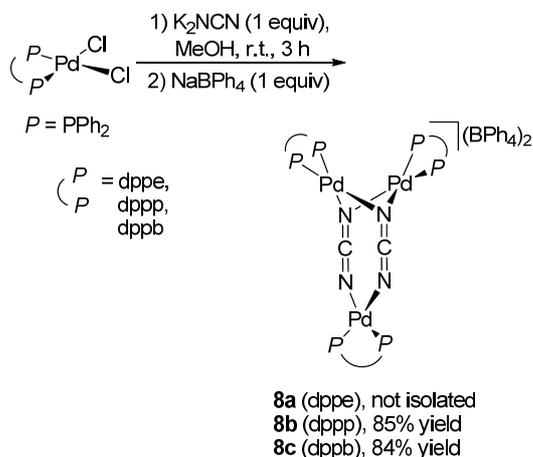
Figure 2. Molecular Structure of 7.

4-2. パラジウム錯体の系

4-2-1. パラジウム - シアナミド三核錯体の合成

次に、 d^8 錯体についての知見を得るべく、Pd(II) 錯体系について検討を行った。 $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ の場合は、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR から $\{[\text{Pd}(\text{dppe})]_3(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')_2\}[\text{BPh}_4]_2$ (8a) と考えられる生成物を確認したが (IR, 2002 cm^{-1})、錯体 8a は後述のように後続反応を起こすため、完全な単離、同定には至っていない。一方、メタノール溶媒中で、 $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P})]$ ($n = 3$ (dppp), 4 (dppb); $\text{P} = \text{PPh}_2$) と K_2NCN (1 equiv) を室温で 3 h 反応させた後、 NaBPh_4 (1 equiv) で処理したところ、ジカチオン性の三核クラスター錯体 $\{[\text{Pd}(\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P})]_3(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')_2\}[\text{BPh}_4]_2$ ($n = 3$ (8b), 85% yield; $n = 4$ (8c), 84% yield) が橙色結晶として得られた (Scheme 3)。

Scheme 3

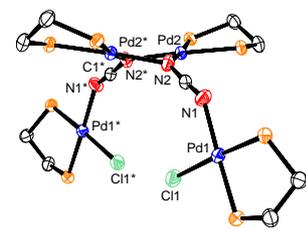
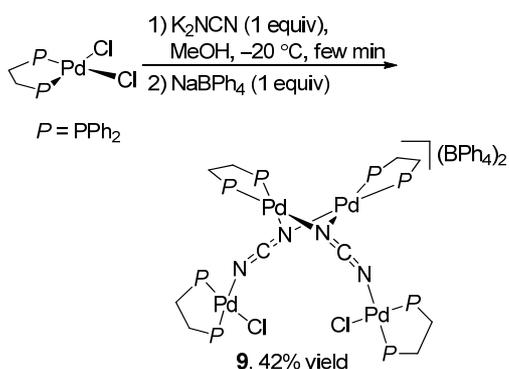


錯体 **8b** は IR で 2003 cm^{-1} にカルボジイミド型 NCN 配位に帰属される吸収を示した。また $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では積分比 1 : 2 で 2 種類のシグナルが δ 9.10 (pseudo quint, 2P, $^6J_{\text{PP}} = 9.2 \text{ Hz}$), 7.10 (pseudo t, 4P, $^6J_{\text{PP}} = 9.2 \text{ Hz}$) に観測された。錯体 **8b** の構造は、塩化メチレン-酢酸エチルから再結晶して得られた赤橙色結晶の X 線構造解析により確認した。錯体 **8b** は 3 つの Pd(dppp) ユニットが 2 つの NCN 配位子により N,N,N' -架橋されたジカチオン錯体であり、結晶構造からも架橋部がカルボジイミド(2-)型であることが確認された。

4-2-2. パラジウム - シアナミド三核錯体の連結反応

三核クラスター錯体に至る反応の過程を詳細に調べるため、低温条件下で検討を行った。メタノール溶液中、 $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ と K_2NCN

Scheme 4

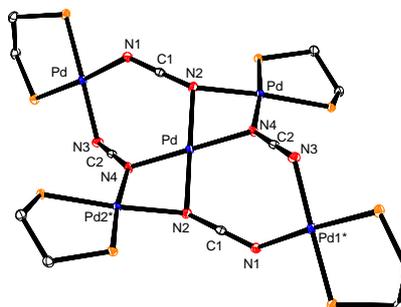
Figure 3. Molecular structure of **9**.

(1 equiv) を -20°C で数分間反応させた後、 NaBPh_4 (1 equiv) で処理し、塩化メチレン/酢酸エチルから再結晶したところ、ジカチオン性のパラジウム四核クラスター錯体 $[\{\text{PdCl}(\text{dppe})\}_2\{\text{Pd}(\text{dppe})\}_2(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')_2][\text{BPh}_4]_2$ (**9** 42% yield) が橙色結晶として得られた (Scheme 4)。

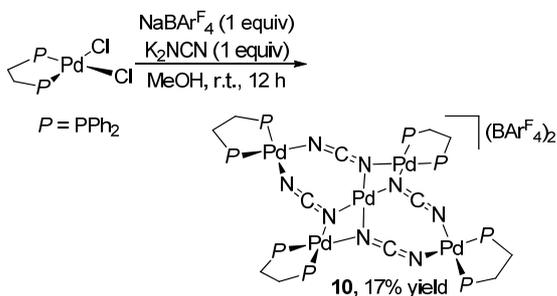
錯体 **9** は IR で 2012 cm^{-1} にカルボジイミド型 NCN 配位に帰属される吸収を示した。錯体 **9** の構造はアセトニトリル/ジエチルエーテルから再結晶して得られた黄色結晶の X 線構造解析により確認した (Figure 3)。錯体 **9** は、2 つの Pd(dppe) ユニットと 2 つの PdCl(dppe) ユニットが 2 つのカルボジイミド型の NCN 配位子で N,N,N' -架橋された四核ジカチオン錯体であった。また、錯体 **9** の結晶は有機溶媒に難溶であるが、室温で塩化メチレン中に懸濁すると、三核クラスター錯体 **9a** および $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ が生成することが $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR により観測されたため、錯体 **9** は錯体 **8a** の生成中間体と見られる。

次に、**8** の生成反応において、メタノール溶液中での反応時間を延長したところ、さらに新規構造を有する錯体へと変換されることがわかった。 NaBAR_4 存在下、メタノール溶液中、 $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ と K_2NCN (1 equiv) を室温で 12 h 反応させた後、エタノール/ヘキサンから再結晶を行ったところ、ジカチオン性のパラジウム五核クラスター錯体 $[\text{Pd}\{\text{Pd}(\text{dppe})\}_4(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')_4][\text{BAR}_4]_2$ (**10** 17% yield) が黒赤色結晶として得られた (Scheme 5)。

錯体 **10** は IR で 2022 cm^{-1} にカルボジイミド配位に帰属される吸収を示し、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では積分比 1 : 1 で 2 種類のシグナルを δ 58.5 (s, 4P), 56.0 (s, 4P) に観測した。錯体 **10** の構造は、酢酸エチル/トルエンから再結晶して得られた赤色結晶の X 線構造解析により確認した (Figure 4)。**10** は Pd(dppe) ユニットとカルボジイミド型の NCN 配位で構成される $\text{Pd}_4(\text{NCN})_4$ マクロサイクルの中心に第 5 のパラジウム原子が配位した構造の五核ジカチオン錯体であった。5 つのパラジウム原子は全て同一平面上に位置しているが、NCN 架橋部は平面上には存在せず、ねじれた構造をとっている。錯体 **10** の構造は分子状のシアナミド架橋クラスターとして類例のないものである。

Figure 4. Molecular structure of **10**.

Scheme 5



4-3. その他の系

Pt(II) の系については、シアノイミド (2-) 型の NCN 架橋をもつ二核ジホスフィン錯体 $[\text{Pt}(\mu_2\text{-NCN-}N,N)(\text{dppe})_2]$ の選択的な合成法を見出したが、白金のみの系ではパラジウムのようなコア拡張反応は進行しなかった。一方、前周期金属として V(V) の系を検討し、四核～八核のオキソクラスターの合成と骨格変換を見出したが、シアナミド架橋錯体の単離同定には至らなかった。

以上のように、本研究では、二核～三核のルテニウムおよびパラジウムクラスターの高次構造化により、より複雑で、かつ従来にない構造のクラスターへと拡張できること、特にルテニウムでは一次元での連結も可能であることを見出した。これらはクラスターの骨格変換反応として新規なものであり、機能性クラスターの設計合成のための手法として有用であるといえる。

References

- 1) a) Schmidbaur, H. *et. al.* *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1996**, 51, 801. b) You, X. *Z. et. al. Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, 13, 109.
- 2) a) Ishii, Y. *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6528. b) Ishii, Y. *et. al. Organometallics* **2005**, 24, 2251. c) Ishii, Y. *et. al. J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 208. d) Ishii, Y. *et. al. Dalton Trans.* **2007**, 4701. e) Ishii, Y. *et. al. Inorg. Chem.* **2009**, 48, 773.
- 3) Nogami, T; Ishii, Y. *et. al. Chem. Lett.* **2011**, 40, 1167.

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 2 件)

- S. Kodama, N. Taya, and Y. Ishii "A Novel Octanuclear Vanadium(V) Oxide Cluster Complex Having an Unprecedented Neutral V_8O_{20} Core Functionalized with 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine" *Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 53, 2014, pp. 2754-2756.
 Y. Ikeda, K. Tanano, S. Kodama, and Y. Ishii "1,4-Metal Migration in a $\text{Cp}^*\text{Rh(III)}$

Complex" *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 49, 2013, pp. 11104-11106.

〔学会発表〕(計 3 件)

M. Suzuki, A. Shima, S. Kodama, and Y. Ishii, "Synthesis and Structures of Polynuclear Palladium (II) and Platinum(II) Cyanamido Complexes," 41th International Conference on Coordination Chemistry, 2014 年 7 月 23 日、シンガポール (シンガポール)
 鈴木将人、小玉晋太郎、石井洋一 「 d^8 金属中心を有するシアナミド架橋パラジウム多核クラスターの合成」錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 4 日、琉球大学(沖縄県西原町)
 島暁、野上忠彦、尾田健太、川鍋幸祐、石井洋一、小玉晋太郎、武藤雄一郎 「シアナミド架橋白金二核錯体を用いた異種金属クラスター錯体の合成」錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 9 月 23 日、富山大学(富山県富山市)

〔図書〕(計 1 件)

新藤斎(編)、石井洋一、他 中央大学出版部、「ナノスケール・ミクロスケールから見えるビックな世界」2013 年、総ページ数 359 (pp.281-300)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 洋一 (ISHII, YOUICHI)
 中央大学・理工学部・教授
 研究者番号：4 0 1 9 3 2 6 3

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：