

論文の内容の要旨

論文題目 Novel Transformation of Nitriles on Transition
Metal Complexes
(遷移金属錯体上でのニトリルの新規化学変換)

氏 名 田 辺 資 明

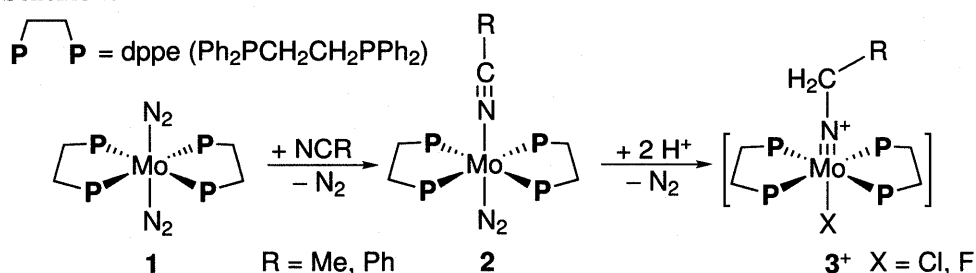
【1】緒言 高原子価金属へ配位したニトリルは、シアノ基が σ -ドナーとして機能し、より求核攻撃を受けることが知られている。一方で、電子豊富な低原子価錯体に配位したニトリルはシアノ基が π -アクセプターとして機能し、金属側からの強い逆供与を受ける結果、遊離ニトリルや高原子価ニトリル錯体とは異なった反応性が期待される。しかしながら低原子価ニトリル錯体は例も少なく、そのような錯体上でのニトリルの反応は十分な研究がなされてこなかった。

一方ニトリルの配位型式は通常末端窒素での *end-on* 配位であり、ニトリルを架橋配位子とする錯体に関する研究のほとんどはポリニトリルを配位子として利用するものであった。これに対しシアナミド NCNH_2 およびそのアニオン (NCNH^- , NCN^{2-}) は、金属原子を含む共役系を形成できる点、両末端の窒素原子がともに配位原子となつて多様な配位構造を取りうる点など、多核錯体を構築する場合の架橋配位子として一般のニトリルとは異なった特徴を持つと考えられる。しかしその多核錯体の合成研究はこれまで非常に限られており、その反応性もほとんど未知である。

以上のような背景から本研究では、有機合成化学、錯体化学のいずれにおいても重要な化合物群であるニトリルに着目し、反応基質としてのニトリル、および架橋配位子としてのニトリルの二つの観点から遷移金属錯体上でのニトリルの配位挙動と化学変換に関する研究を行った。

【2】ニトリルのシアノ炭素のプロトン化反応 Mo(0)窒素錯体 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (1) から配位子交換によって合成できる Mo(0)ニトリル錯体 $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCR})(\text{dppe})_2]$ (2: R = Me, Ph) は、HCl や HBF_4 との反応で、従来求電子剤に対して不活性であると考えられてきたニトリル配位子のシアノ炭素への2度のプロトン化が進行し、対応する Mo(IV)カチオン性イミド錯体 $[\text{MoX}(\text{NCH}_2\text{R})(\text{dppe})_2]^+$ (3^+ : X = Cl, F) を与えた (Scheme 1). 同様の反応は W(0) 上でも進行した. また α,β -不飽和ニトリルの錯体 $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCCH}=\text{CHR})(\text{dppe})_2]$ (R = Me, Ph) ではシアノ炭素と β -炭素へのプロトン化が進行して Mo(IV)カチオン性アルケニルイミド錯体 $[\text{MoX}(\text{NCH}=\text{CHCH}_2\text{R})(\text{dppe})_2]^+$ (X = Cl, F) が生成した. プロトン化が2度まで起こることは Mo, W の強い電子供与能を反映したものであり、ニトリルの化学変換として他に例を見ない.

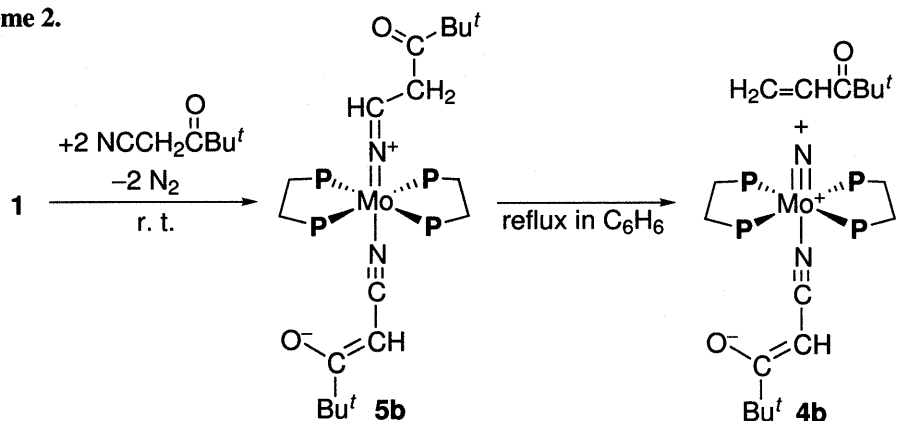
Scheme 1.



【3】ニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 三重結合の解裂反応 1 とプロトン性の CH 基を有するニトリルである NCCH_2COPh の反応を室温下で検討したところ、ニトリル $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の解裂によるビニルケトン $\text{PhCOCH}=\text{CH}_2$ の生成を伴いながら、Mo(IV)(ニトリド)(ニトリルエノラート) 錯体 $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCHCOPh})(\text{dppe})_2]$ (4a) が生成することを見出した. 一方 1 に対し 2 倍モルの $\text{NCCH}_2\text{COBu}^t$ を室温で反応させたところ、Mo(II)(アルキリデンアミド)(ニトリルエノラート) 錯体 $[\text{Mo}(\text{NCHCH}_2\text{COBu}^t)(\text{NCCHCOBu}^t)(\text{dppe})_2]$ (5b) が生成した. 5b をベンゼン中還流させると、 $[\text{Mo}(\text{N})(\text{NCCHCOBu}^t)(\text{dppe})_2]$ (4b)

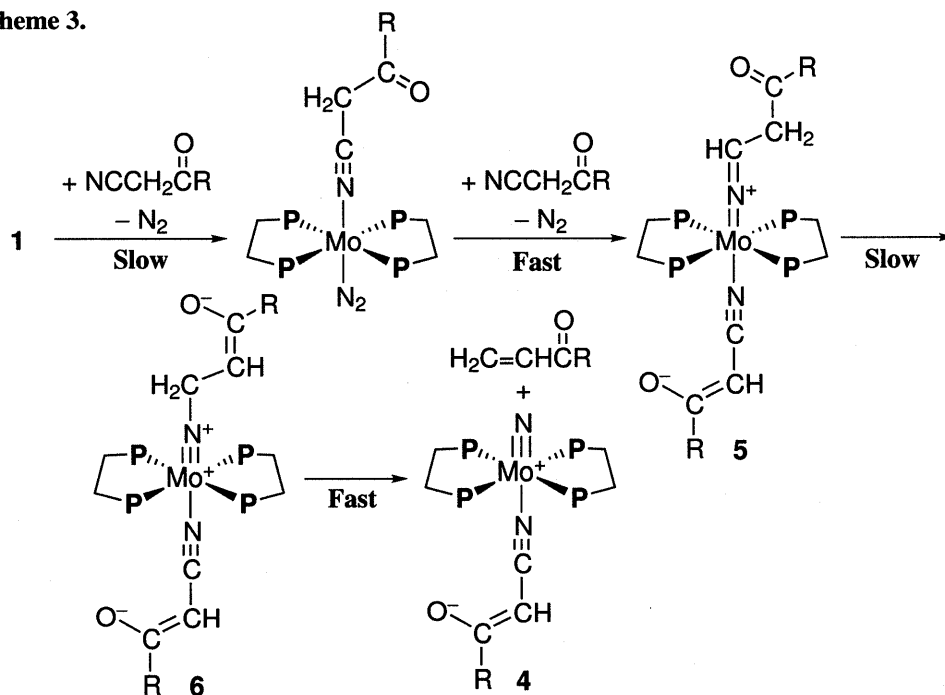
が得られ、同時に $\text{Bu}^t\text{COCH}=\text{CH}_2$ が生成することも確認された。4b は 1 とニトリルを直接ベンゼン中還流下で反応させることでも得られることから、5b は $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合解裂反応における中間体であることが示された (Scheme 2)。

Scheme 2.



1 と種々の β -ケトニトリル NCCH_2COR ($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{C}_6\text{H}_4\text{X-}p; \text{X} = \text{OMe}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{COOMe}$) に関して ^1H NMR と ^{31}P NMR により詳細に反応を追跡した結果、いずれも対応するアルキリデンアミド錯体と考えられる中間体 (**5a,b** およびその置換体) を経

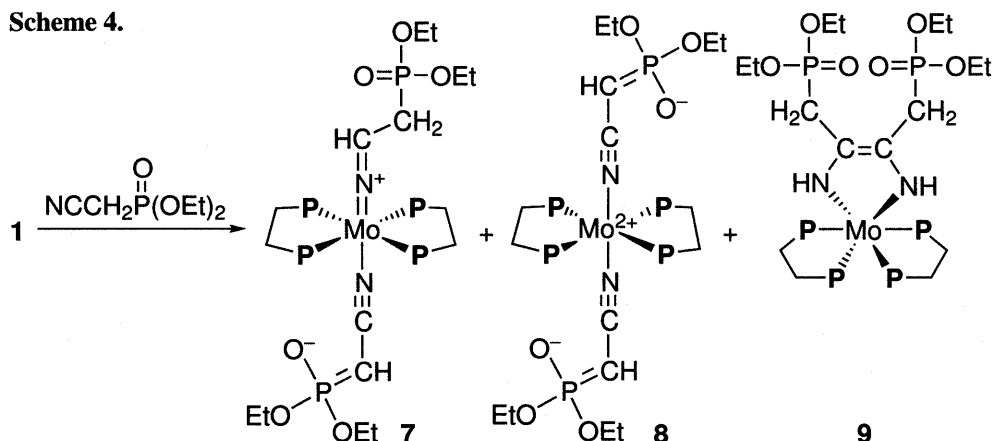
Scheme 3.



て反応が進行していることが分かった。同時に $1 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 4$ の各反応が各々の出発錯体の濃度に対して 1 次であること、および $5 \rightarrow 4$ の反応における 1 次同位体効果 ($k_H/k_D = 2.7$ for $R = \text{Bu}^t$) や反応速度のニトリルの芳香環置換基に関するハメット則依存性 ($\rho = 1.42$) も確認された。以上からニトリル $\text{C}\equiv\text{N}$ の切断は、(1) $\text{Mo}(0)$ 錯体上で求電子攻撃に対し強く活性化された配位ニトリルのシアノ炭素が、第 2 のニトリル分子の α -水素によりプロトン化を受けて **5** を生成する段階、(2) **5** の分子内のアルキリデンアミド配位子上でプロトンシフトにより **6** を生成し、その後 $\text{C}-\text{N}$ 結合が切断されてビニルケトンと **4** を生成する段階、の 2 段階の反応機構で進行しているものと結論づけられた (Scheme 3)。このような室温でのニトリル $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の解裂反応は前例のないものであり、低原子価ニトリル錯体の特徴があらわれたものとして興味深い。

【4】ビス(ニトリルエノラート)錯体の合成とニトリルの水素化カップリング プロトン性の CH 基を有するニトリルである $\text{NCCH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ を過剰量、**1** とトルエン中還流させると、 $\text{Mo}(\text{II})$ (アルキリデンアミド)(ニトリルエノラート)錯体 $[\text{Mo}\{\text{NCCHPO}(\text{OEt})_2\}\{\text{NCHCH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2\}(\text{dppe})_2]$ (**7**) が選択的に得られた。一方 **1** と 2 倍モルのニトリルを室温下で反応させた場合には、主生成物として常磁性の $\text{Mo}(\text{II})$ ビス(ニトリルエノラート)錯体 $[\text{Mo}\{\text{NCCHPO}(\text{OEt})_2\}_2(\text{dppe})_2]$ (**8**) が、副生成物として 5 員環メタラサイクル構造の常磁性 $\text{Mo}(\text{II})$ エンジアミド錯体 $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{NHCR}=\text{CR})\text{NH}](\text{dppe})_2]$ (**9**; $\text{R} = \text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$) が単離された (Scheme 4)。**9** はニトリル 2 分子が水素化カップリングした生成物と見なせることから、**8** と **9** の両錯体の生成はニトリル配位子間で

Scheme 4.



の形式的な水素移動による不均化が進行した結果と考えられる。

【5】 **Mo(I) ビス(ニトリル) 錯体の合成** 以上のニトリルの反応性は, Mo(0) 中心上へのニトリルの配位活性化に由来する. 低原子価 Mo 錯体としては Mo(I) 錯体も考えられるが, その合成法はほとんど未開拓であった. これに対し本研究では, **1** を過剰のアセトニトリル存在下, 1 倍モルの $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{OTf}]$ で酸化することにより, 常磁性の Mo(I) ビス(ニトリル) 錯体 $[\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2]^+$ (**10⁺**) が得られることを見出した. 置換ベンゾニトリル $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{X-}p$ でも類似の錯体が単離された. 一連の Mo(I) ビス(ニトリル) 錯体の CV 測定では, 2 つの可逆な酸化波と 1 つの可逆な還元波 ($E_{1/2}/\text{V} = -1.22, -0.09, +0.86$ for **11⁺**) が観測されており, Mo(0)/Mo(I)/Mo(II)/Mo(III) のほぼ同じ構造を持つ錯体の存在が示唆される

(Figure 1). 実際 **10⁺** を $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{OTf}]$ でさらに酸化することで Mo(II) ビス(ニトリル) 錯体 $[\text{Mo}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ (**11²⁺**) が得られた (Scheme 5). 単核の錯体で中心金属の酸化還元に基づく 3 段階の可逆な酸化還元が起きるのは珍しく, σ -ドナー, π -アクセプター両方の性質を兼ね備え, 低原子価錯体, 高原子価錯体のいずれをも安定化できるニトリル配位子の特徴が現れたものと考えられる.

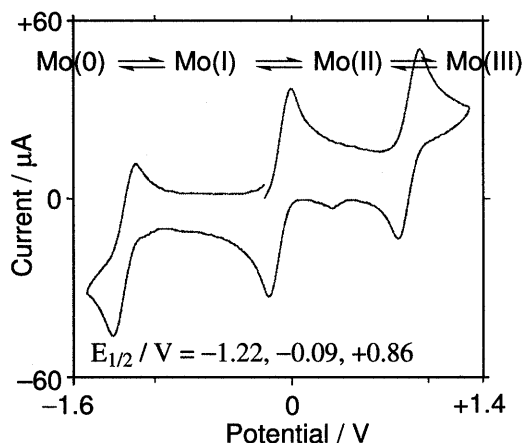
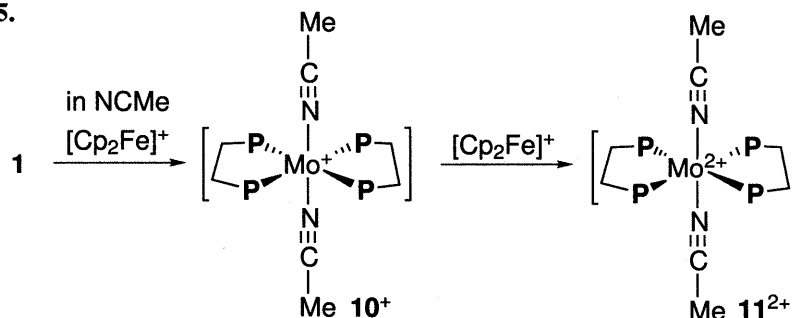
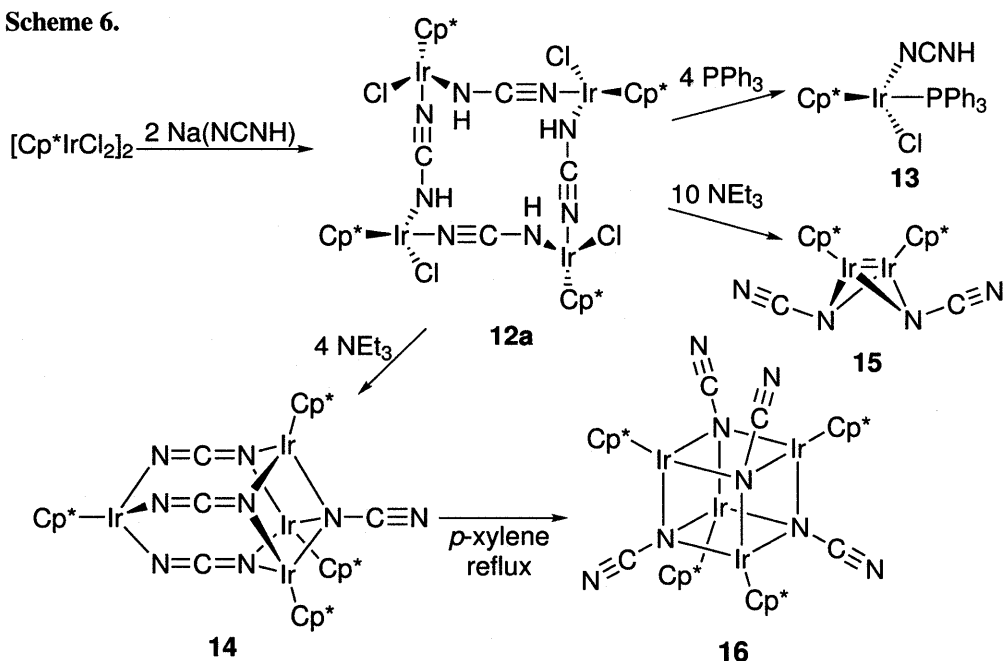


Figure 1. Cyclic Voltammogram for **10⁺**. Values relative to SCE, measured at a Pt electrode, in 0.2 mol/L $(\text{NBu}_4)(\text{BF}_4) / \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Scheme 5.



【6】シアナミド架橋4核イリジウム錯体の合成 シアナミド架橋多核錯体については後周期金属, とりわけ Ir についてその合成を検討した. Ir(III) 2核錯体 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ と2倍モルの $\text{Na}(\text{NCNH})$ を反応させると, 4つの NCNH 配位子が4つの Ir 間を架橋した4核16員環錯体 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\mu_2\text{-NCNH-}N,N')_4]_4$ (**12a**) が得られた. その構造の詳細は, **12a** のヨウ素アナログ $[\text{Cp}^*\text{IrI}(\mu_2\text{-NCNH-}N,N')_4]_4$ (**12b**) のX線解析により明らかにしたが, 架橋 NCNH 配位子の構造はカルボジイミド (1-) 型 ($\text{N}^-\text{=C=NH}$) よりもシアナミド (1-) 型 ($\text{N}\equiv\text{C-N}^-\text{H}$) の極限構造の寄与が大きいといえる. **12a** は4倍モルの PPh_3 で処理することにより, 単核 NCNH 錯体 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(\text{NCNH})(\text{PPh}_3)]$ (**13**) へ変換された. また **12a** を4倍モルの NEt_3 で処理することにより, NCNH 配位子の脱プロトン化が進行し, カルボジイミド (2-) 型の架橋配位子 ($\text{N}^-\text{=C=N}^-$) 3つとシアノイミド (2-) 型の架橋配位子 ($\text{N}\equiv\text{C-N}^{2-}$) 1つからなる, C_3 対称に引き伸ばされた Ir 4核キューバン状錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N')_3(\text{IrCp}^*)_3(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N)]$ (**14**) が得られた. 一方 **12a** を10倍モルの NEt_3 で処理した場合は, **14** とともに Ir 間金属結合を有する2核錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu_2\text{-NCN-}N,N)]_2$ (**15**) が生成した. **14** はさらにキシレン中還流により骨格変換が進行し, Ir 4核キューバン状錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu_3\text{-NCN-}N,N,N)]_4$ (**16**) を与えた (Scheme 6). 4核錯体 **14**, **16** のCV測定ではそれぞれ2つ ($E_{1/2}/V = +0.30, +0.66$), 1つ ($E_{1/2}/V = +0.63$) の可逆な酸化波が観測された. これらの多様な構造の錯体群はいずれも類例



構造のない新規のものであり, またこれらの構造間での特異な骨格変換も明らかとなった. このことはシアナミドの配位化学の発展の可能性を明らかにした点で意義深い.