

## 論文内容の要旨

論文題目            Studies on Functions and Chemical Transformations of Nitrosyl Ligands in Sulfur-Ligated Mono- and Dinuclear Complexes

(硫黄配位子を持つ単核あるいは二核錯体上におけるニトロシル配位子の機能と化学変換に関する研究)

氏名    松川 将治

### 【緒言】

ニトロシル配位子（以下、NO 配位子）は3電子供与の直線型 (NO<sup>+</sup>) と1電子の屈曲型 (NO<sup>-</sup>) の二つの配位様式をとり分けることによって様々な電子状態・配位環境にある錯体を安定化することが可能である。また、直線型から屈曲型への異性化に伴って金属上に空いた配位座が発生することから、ニトロシル錯体の反応性には大変興味を持たれる。特に、近傍に位置する複数の金属中心上に NO 配位子を導入した多核錯体においては、NO 配位子が多核金属中心の電子制御を柔軟に行うことで多様な構造、反応性を賦与し、通常の単核、多核錯体とは異なった基質分子の活性化が実現できる可能性がある。また一方で、NO 配位子自体が多核反応場上で特異な活性化、化学変換を受けることも期待される。しかし、NO 配位子の持つ特性に焦点を当て、多核ニトロシル錯体の合成と反応性の開発を行った研究例はほとんどない。

以上のような背景をもとに本研究は、金属架橋配位子として効果的であることが知られている硫黄配位子をニトロシル錯体上に導入することで、得られる単核あるいは多核錯体の構造・反応性が NO 配位子によってどのように制御されるのか、また多核反応場に取り込まれた NO 配位子がどのような反応性を示すのかを解明することを目的とする。

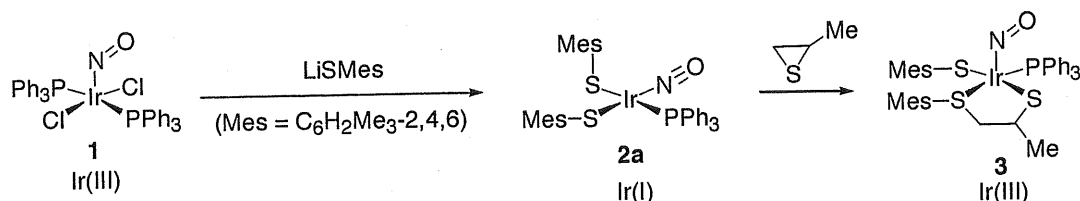
### 【結果】

#### 1. NO 配位子を持つイリジウム-チオラート錯体の合成、構造、及び反応性

まず、屈曲型 NO 配位子を持つ Ir<sup>III</sup> 錯体 [IrCl<sub>2</sub>(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) を例にとり、チオラート配位子の導入による構造と反応性の変化を調べることにした。**1** とメシチレンチオラートアニオンとを反応させたところ、単核のビスチオラート錯体 [Ir(SMes)<sub>2</sub>(NO)(PPh<sub>3</sub>)] (**2a**; Mes = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>-2,4,6) が生成した (Scheme 1)。NO 配位子は直

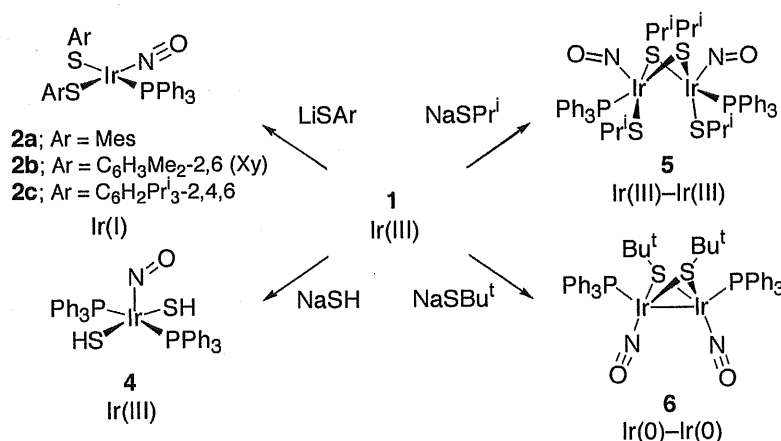
線型 NO<sup>+</sup> へと変化しており、これに伴って Ir 中心は形式 1 価となっている。

Scheme 1



続いて **2a** をプロピレンスルフィドで処理したところ、NO 配位子が屈曲型へと異性化することで発生する配位座にプロピレンスルフィドが開環を伴って取り込まれ、Ir<sup>III</sup> 五配位錯体 **3** を与えた。このように、得られるニトロシル-チオラート錯体が NO 配位子の異性化に伴う潜在的な反応サイトを持つことが明らかとなったことから、さらに **1** と多様な種類の置換基 R を持つチオラートアニオンとの反応を検討した (Scheme 2)。

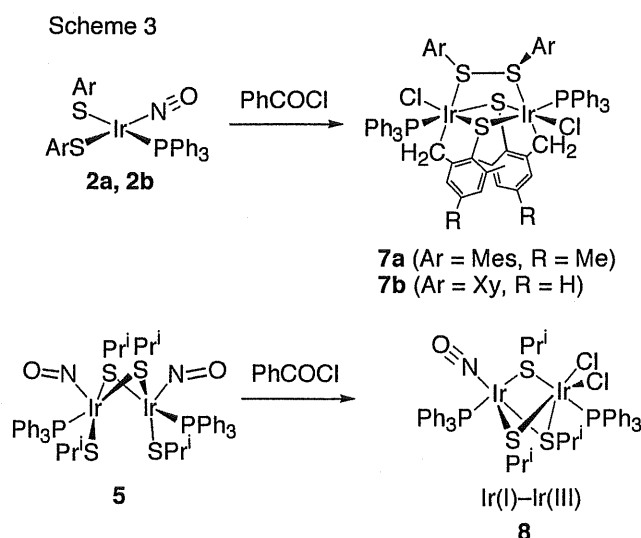
Scheme 2



その結果、ヒドロスルフィドアニオン (R = H) との反応では単純な置換反応が進行して **4** が得られる一方、R = Pr<sup>i</sup> の場合にはチオラート配位子が架橋配位した Ir<sup>III</sup> 二核錯体 **5** が生成した。さらに還元力の強いチオラートアニオン (R = Bu<sup>t</sup>) を作用させた際には金属中心の還元及び NO 配位子の直線型への異性化を伴って Ir<sup>0</sup> 二核錯体 **6** が得られ、嵩高いアレーンチオラートアニオンとの反応ではチオラート配位子が立体反発のため架橋構造を取れないことから、NO 配位子が直線型へと異性化し Ir<sup>I</sup> 単核錯体 **2** が生成する。このように、反応試剤に応じて NO 配位子が柔軟にその配位様式を変化させることで金属中心の電子状態を制御し、幅広い形式酸化数と多様な構造を持つ錯体を与えるという興味深い結果を得ることができた。

錯体 **2** は、塩化ベンゾイルで処理することで NO 配位子が Ir 上から失われ、さら

にチオラート配位子のオルト位のメチル C-H 結合の切断，チオラート配位子のカップリングによるジアリールジスルフィド配位子の形成を伴って，二核錯体 **7** へと誘導できる (Scheme 3). また，**5** の同様の反応からは，チオラート配位子一つとニトロシル配位子一つが塩素配位子へと置換された Ir<sup>I</sup>-Ir<sup>III</sup> 錯体 **8** が生成した. これらの反応では，当初注目していた NO 配位子が失われているが，かわって置換活性な塩素配位子あるいはジアリールジスルフィド配位子が二核錯体上へ導入されており，反応場を持つ多核錯体へと誘導する手法として有効である.

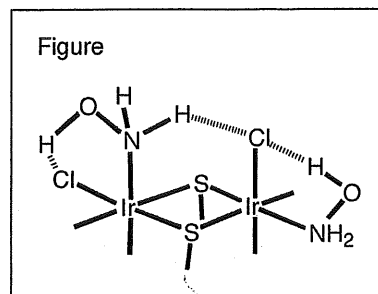
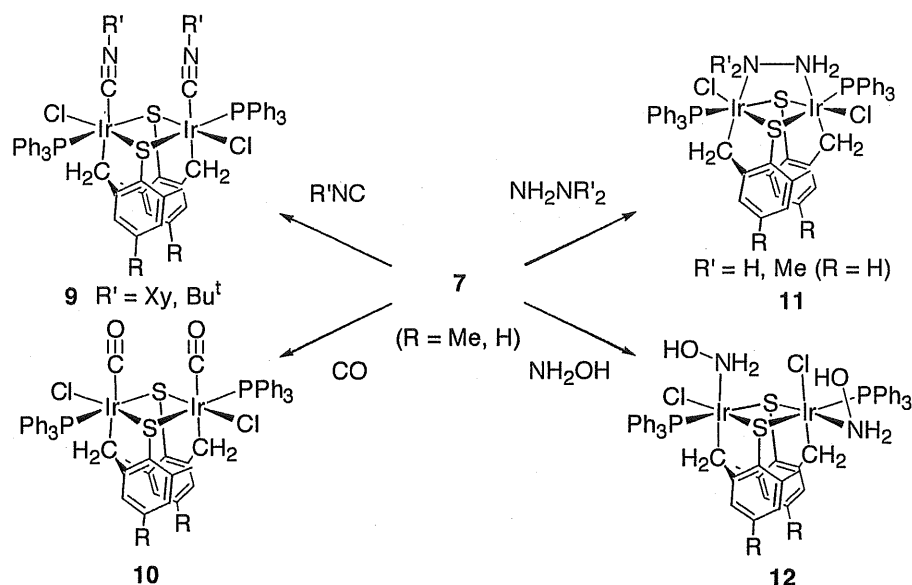


## 2. 架橋ジアリールジスルフィド配位子の置換による二核イリジウム錯体上での小分子の配位挙動

錯体 **7** は，ジアリールジスルフィド配位子を解離することで方向のそろった二核反応場を与えることが予想され，隣接した複数の金属上への基質分子の配位と活性化が期待できる. そこで，**7** のジアリールジスルフィド配位子の置換反応による，二核 Ir コア上への基質分子の取り込みを検討した.

まず，**7** をイソシアニドあるいは CO で処理したところ，ArSSAr 配位子の置換反応が進行し，錯体 **9, 10** が生成した (Scheme 4). これに対してヒドラジンとの反応は，一分子のヒドラジンが金属間を架橋した錯体 **11** を与えた. ヒドロキシルアミンとの反応では二分子のヒドロキシルアミンが二核 Ir 上に配位した錯体 **12** が得られるが，本錯体では二つのヒドロキシルアミン配位子のうち一方は二核コアのエカトリアル平面内に取り込まれていた. この非対称な構造は，アキシアル位の配位子間での水素結合を含む水素結合ネットワーク形成による安定化に起因すると考えられる (Figure).

Scheme 4

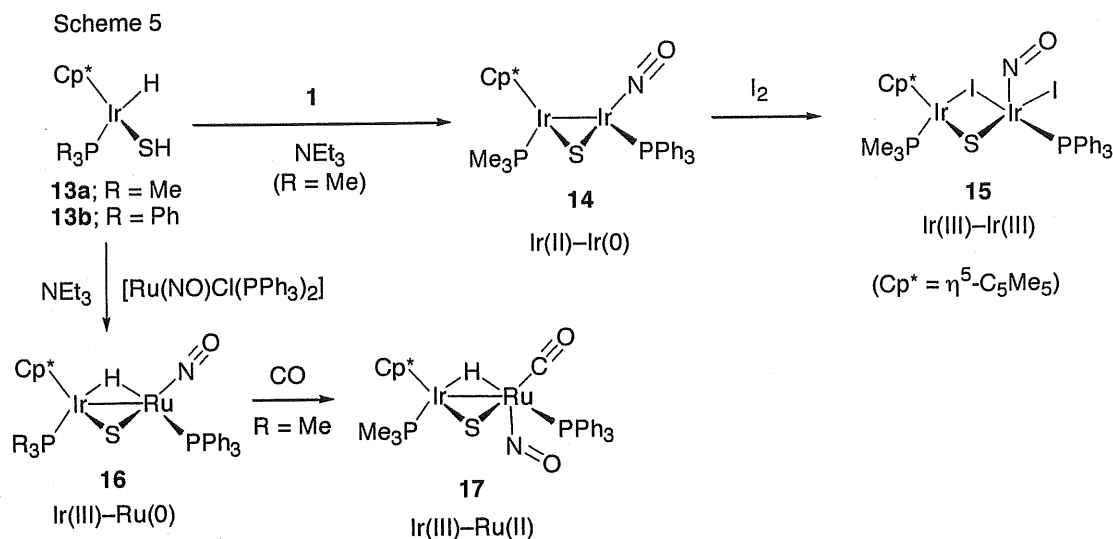


### 3. NO 配位子を持つ非対称な後周期遷移金属モノスルフィド架橋二核錯体の合成と反応性

異なる性質を持った複数の金属中心を同一分子内に含む多核錯体は、対称な多核錯体には見られない反応性を示すものと期待される。本研究では、メタラチオールと見なすことのできるヒドロスルフィド (SH) 錯体を利用することで NO 配位子を持つ非対称二核錯体を合成し、その反応性を検討することとした。

錯体 **1** と Ir の SH 錯体 [Cp\*IrH(SH)(PMe<sub>3</sub>)] (**13a**; Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) を塩基存在下反応させることで、非対称なモノ (スルフィド) 架橋二核錯体 [Cp\*Ir(PMe<sub>3</sub>)(μ-S)-Ir(NO)(PPh<sub>3</sub>)] (**14**) を得た (Scheme 5)。 **14** は Ir 錯体としては大変珍しい Ir<sup>II</sup>-Ir<sup>0</sup> 混合原子価状態をとっている。 Cp\*Ir フラグメントはホスフィン及びスルフィド配位子のみを配位子として持つ一方、NO 側の Ir は、スルフィド、ニトロシル、ホスフィンの三つのみが配位する T 字型構造をとっており、金属間には広い空間が存在する点が特徴である。錯体 **14** は I<sub>2</sub> の酸化的付加反応により Ir<sup>III</sup><sub>2</sub> ジヨード錯体 **15** へと誘導することができた。本錯体は架橋及び末端ヨード配位子を一つずつ持ち、NO 配位子は屈曲型で配位している。

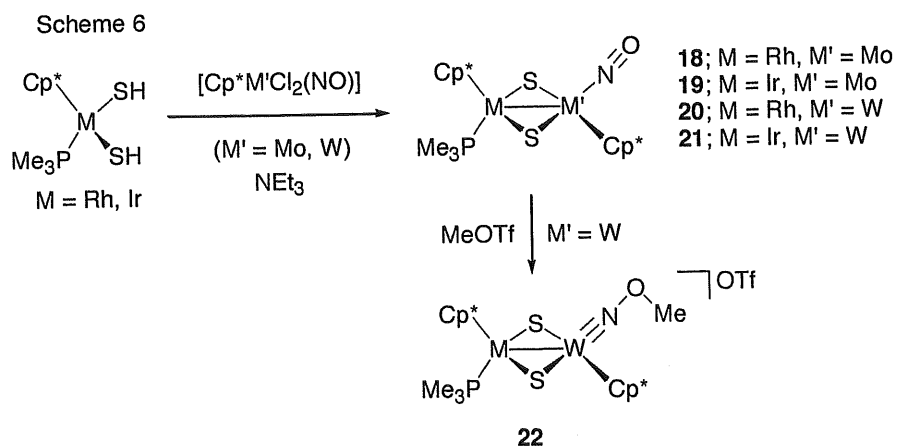
次に Ru を含む異種金属錯体の合成を目的に、錯体 **13** と Ru 錯体 [RuCl(NO)(PPh<sub>3</sub>)] とを反応させたところ、Ru<sup>0</sup>-Ir<sup>III</sup> 錯体 [Cp\*Ir(PR<sub>3</sub>)(μ-H)(μ-S)Ru(NO)(PPh<sub>3</sub>)] (**16**) (R = Me, Ph) が生成した (Scheme 5)。 Ru 中心は 16 電子平面四配位構造をとっているが、これは Ru 錯体としては非常に珍しい構造である。錯体 **16** は CO で処理することにより、その NO 配位子が屈曲型へと変化し、Ru 上に CO 配位子が取り込まれた **17** へと誘導される。



以上のように、モノ(スルフィド)架橋二核錯体では、NO配位子によってT字型 Ir 中心、平面四配位の Ru 中心という異例な配位構造の金属中心が安定化されており、また酸化的付加や配位子の取り込みに伴う直線型ニトロシル配位子の屈曲型への異性化が観測された。

#### 4. ビス(スルフィド)架橋6族-9族混合金属二核錯体上のNO配位子の反応性

次に、大きく性質の異なる前周期金属と後周期金属とを分子内に持つ二核錯体の合成へと展開した。9族金属 SH 錯体  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{SH})_2(\text{PMe}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) と6族金属ニトロシル錯体  $[\text{Cp}^*\text{M}'(\text{NO})\text{Cl}_2]$  ( $\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$ ) とを塩基存在下で反応させたところ、ビス(スルフィド)架橋錯体  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-S})_2\text{M}'(\text{NO})\text{Cp}^*]$  (**18-21**) を得ることが出来た (Scheme 6)。9族金属から6族金属への供与結合が存在し、Cp\*配位子とM'の結合のうち、NO配位子のトランス方向にある二つの炭素原子と金属間の距離は約 2.5 Å と長く伸びている。さらに赤外スペクトルでは、直線型 NO 配位子の吸収が極めて低波数領域に現れる。これらの事実は、9族金属からの電子供与によって6族金属が非常に電子豊富になっていることを示すものである。



そこで次に求電子剤として MeOTf との反応を行ったところ，NO 配位子の酸素原子のメチル化が進行しメトキシイミド錯体 **22** が生成した (Scheme 6). 末端ニトロシル配位子の酸素原子への求電子反応はほとんど未知であり，本反応のような直接的メチル化反応は前例を見ない. 生体内での脱窒過程に含まれる一酸化窒素還元酵素の反応メカニズムとも関連した重要な結果であり，また電子不足な前周期金属・電子豊富な後周期金属という性質の大きく異なる金属を組み合わせることで NO 配位子の新しい反応性を引き出したことは意義深い.