

論文の内容の要旨

論文題目 「Studies on Organometallic Complexes with Cyclophosphato
and Cyclophosphimato Ligands」

(シクロホスファトおよびシクロホスフィマト配位子
を有する有機金属錯体の研究)

氏名 上村 聡

【1】緒言

表面酸素原子上に担持された金属化学種が高い触媒活性を示すことから、O ドナー配位子を利用した固体触媒の均一系モデル錯体合成の試みが、近年活発になされている。実際、Si-O 結合を構成単位とし、シリカの部分構造とも見なせるシルセスキオキサンや、それ自身触媒活性も示すヘテロポリ酸などを O ドナー配位子として持つ金属錯体の合成研究が盛んに行なわれている。一方、このような酸素表面モデルとしての興味に加えて、これらの O ドナー配位子を基盤とする有機金属錯体は新しい無機材料合成のためのシングルソースプレカーサとしても期待されている。すなわち、あらかじめ構造と組成とが厳密に制御された Si-O-M (M = metal) などの骨格要素を有する有機金属錯体をまず調整した後に、これを焼成することで内部構造の均一な無機化合物を得ようとする考え方である。

以上の背景のもと、本研究では上記の酸化物担持触媒モデルと無機材料合成の前駆体の両面から期待される O ドナー配位子としてシクロホスファト (P_nO_{3n})ⁿ⁻ に注目した。本配位子は、配位可能な末端酸素原子が環状骨格上に配列されていることから特徴的な配位挙動が期待される。そこで本研究では、シクロホスファトが有機金属錯体合成においてどのような配位挙動を取り、どのような構造的特徴を持った錯体を与えるのかを前周期、後周期遷移金属のそれぞれについて明らかとすることを目的とした。さらに、シクロホスファトのアミド類縁体として知られるシクロホスフィマトに関してもその錯形成能を探るとともに、両者の配位挙動の違いを明らかとすることも併せて検討した。

【2】Pd(II), Pt(II), Pt(IV) を含むシクロトリホスファト錯体の合成、構造とその溶液内挙動

[PdCl₂(PPh₃)₂] と (PPN)₃(P₃O₉) [PPN = (PPh₃)₂N⁺] との反応から、**1a** を得た (Scheme 1)。**1a** は固体状態において 2 つのホスフィンとイス形構造の P₃O₉ 配位子の 2 つの末端酸素原子がパラジウムへ配位した平面四配位構造を取り、P₃O₉ の第 3 のアキシャル末端酸素原子 (O(3)) とパラジウムとの間には弱い相互作用が存在する。また、この末端酸素原子とホスフィンのオルト CH 水素は O(3) 原子と C-H...O 水素結合の形成を示唆する極めて近い距離に位置していた。錯体 **1a** はその ³¹P{¹H} NMR スペクトルから、金属周りの擬回転運動に起因したフラクショナルな錯体であることが判明したが、低温測定においてもそのスペクトルに変化は観測されなかった。

一方、同様の反応から、ホスフィンの種類が異なるパラジウム錯体 **1b** ならびに白金錯体 **2a** - **2d** を得た。これらの錯体の ³¹P{¹H} NMR の低温測定においては、白金錯体 **2a** および **2b** では -60 °C 付近でシグナルのブロードニングが、また白金錯体 **2c** および **2d** では、-50 °C 以下でシグナルの分裂が観測され、特に

キレートホスフィンを有するこの 2 つの錯体においては配位酸素原子の交換が遅くなっていることが判明した。

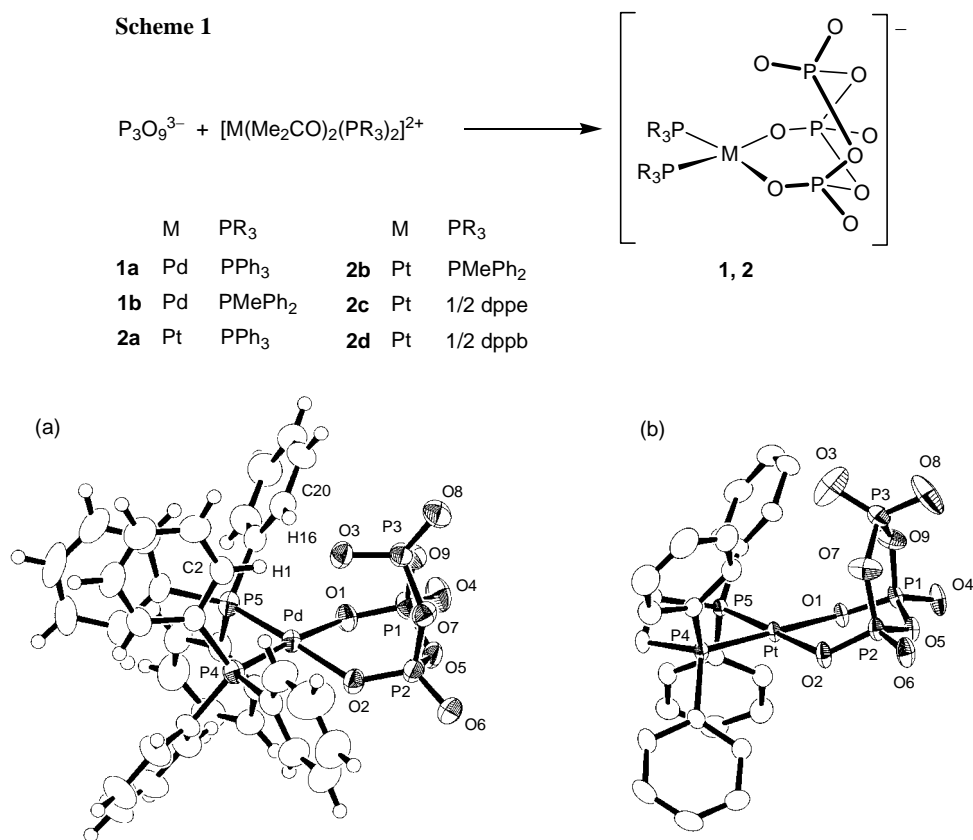


Fig. 1. Ortep drawings of the anionic parts in **1a** (a) and **2c** (b). Hydrogen atoms of **2c** are omitted for clarity.

一連の白金錯体について X 線結晶構造解析を行ったところ, **2a** および **2b** はパラジウム錯体 **1a** とその構造において大きな差異はなく, P_3O_9 配位子のコンホメーションはいずれもイス形となっていたが, dppe 錯体 **2c** [Fig. 1 (b)] においては P_3O_9 配位子は P(1)O(9)P(3)O(7)P(2) がほぼ平面をなす特徴的な配座となり, Pt...O(3) 間の相互作用はなくなっていた. このことから **2c** のコアレス温度が他に比べて高かったのは, P_3O_9 配位子のコンホメーション変化に伴って O(3) が Pt から離れ, 擬回転運動の 5 配位中間体をとりにくくなったためであると理解できる. 一方, イス型の P_3O_9 配位子を有する **2d** に関しては, dppb 配位子の架橋メチレン鎖の反転過程が阻害要因として働き, 結果として **2d** のコアレス温度が他に比べて上昇したものと考察された. また, dppb 錯体 **2d** の擬回転運動に関して熱力学的な解析を試みたところ, $\Delta G_{233}^\ddagger = 42 \pm 2$ kJ·mol⁻¹, $\Delta H^\ddagger = 45 \pm 1$ kJ·mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger = 10 \pm 6$ J·mol⁻¹·K⁻¹ と各パラメータが算出された.

【3】Rh(I), Ir(I), Ru(II), Pd(II) を含むシクロテトラホスファト錯体の合成

八員環構造のシクロテトラホスファト ($P_4O_{12}^{4-}$) に関してはこれを用いた有機金属錯体の合成例はなく, その配位挙動は未知である. そこでまず後周期遷移金属の P_4O_{12} 錯体について検討を行った.

(PPN)₄(P₄O₁₂) に等モルの [M(cod)Cl]₂ (M = Rh, Ir; cod = 1,5-cyclooctadiene) を反応させたところ, 二核錯体 (PPN)₂[{M(cod)}₂(P₄O₁₂)] [M = Rh (**3a**), Ir (**3b**)] を得た. **3** は固体状態において 2 つの金属原子が環の上下に 1 つずつ結合した *trans* 構造を取っていた. 一方, 室温の ³¹P{¹H} NMR では P₄O₁₂ に帰属されるシグナルが 2

種類観測されたことから [3a: δ -18.4, -18.5 (s, 1:8); 3b: δ -16.4, -16.9 (s, 1:3)], 異性体の存在が示唆された。この 2 種のシグナルは温度によってその強度比が変化し, 室温と -60°C とではメジャーな化学種が異なっていた。また, 3a と 3b 間で金属フラグメントのスクランプリングは観測されなかった。以上のことから 3 は溶液中において分子内転位による *trans/cis* の平衡混合物として存在しているものと推定された (Scheme 2, Fig. 2)。

一方, 4 当量の $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{MeCN})_x]^+$ と $(\text{PPN})_4(\text{P}_4\text{O}_{12})$ との反応を試みたところ無電荷のロジウム四核錯体 $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})]$ (5) が得られた (Fig. 3)。X 線結晶構造解析から 5 は P_4O_4 環の上下に 2 つずつのロジウム原子が交互に結合した特異な構造を取っていることが分かった。3a の *cis* 体に対応する部分骨格を含む 5 は, 3 が溶液中において *cis/trans* 異性体混合物として存在していることを間接的に支持している。

この他, ルテニウムならびにパラジウム錯体に関しても二核錯体 $[\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2\}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})]$ (6) および $(\text{PPN})_2[\{\text{Pd}(\pi\text{-allyl})\}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})]$ (7) が得られた。

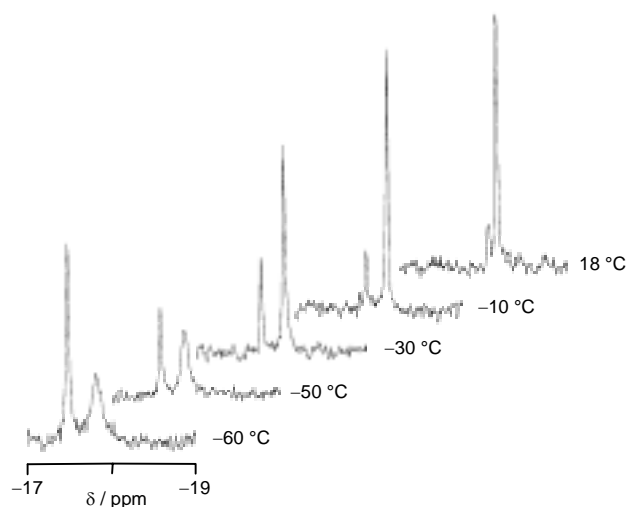


Fig. 2. Variable temperature $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) spectra of 3a.

Scheme 2

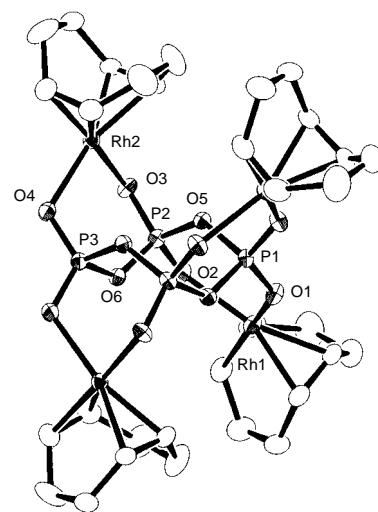
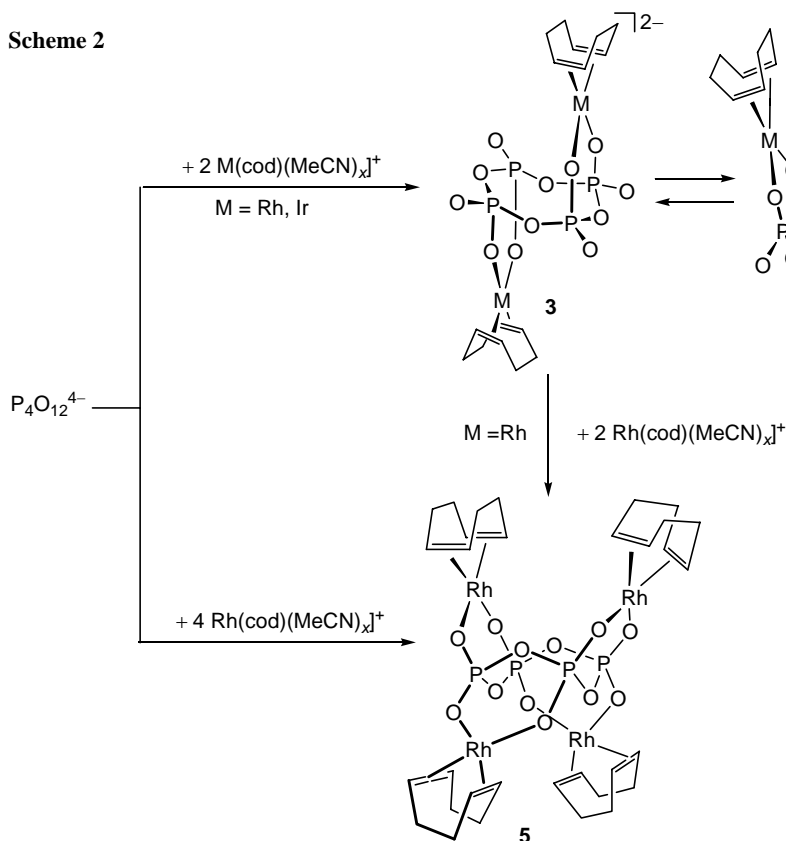


Fig. 3. Ortep drawing of 5. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

【 4 】 Ti(IV) を含むシクロホスファト錯体の合成

次に、単核～三核のチタン錯体のシクロホスファト配位子上への集積を試みることにした。

(PPN)₄(P₄O₁₂) と Cp*TiCl₃ (Cp* = C₅Me₅) との反応からは、チタン二核錯体 **8** を得た [Scheme 3, Fig. 4(a)]。固体状態において本錯体はサドル形 P₄O₁₂ 配位子 2 分子が 2 つの Cp*Ti フラグメントを介して張り合わされた箱型の構造で、その内部には細長い空孔が存在している。一方、オキソ架橋三核錯体 [Cp*TiCl(μ-O)]₃ と等モルの (PPN)₄(P₄O₁₂) との反応からは、クラウン形コンホメーションの P₄O₁₂ 配位子をもつ **9** が得られた **9** は P₄O₁₂ 配位子と Ti₃O₃ ユニットの相対的な回転運動に起因するフラクショナルな挙動を示すことが、その NMR 測定により確認された。

またシクロトリホスファトに関しては、二核錯体 [Cp*TiCl₂(μ-O)]₂、三核錯体 [Cp*TiCl(μ-O)]₃ と (PPN)₃(P₃O₉) との反応から、それぞれ **10** ならびに **11** が得られた [Scheme 3, Fig. 4(b)]。

Scheme 3

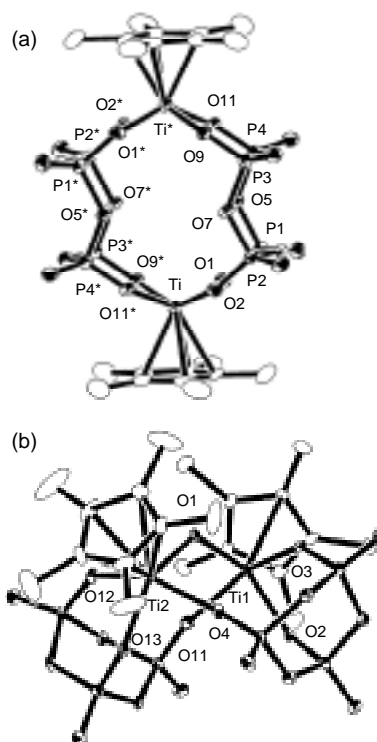
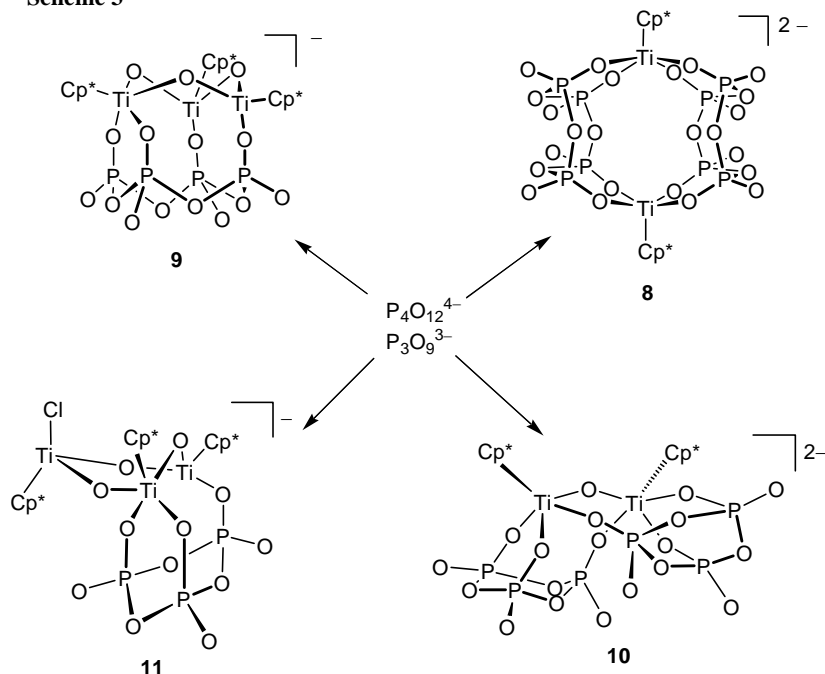


Fig. 4. Ortep drawings of the anionic parts in **8** (a) and **10** (b). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

【 5 】 シクロトリホスフィマト錯体の合成

次に、P₃O₉³⁻ の架橋 O 原子が NH により置換された類縁化合物であるシクロトリホスフィマト P₃(NH)₃O₆³⁻ に着目し、両配位子の有機金属錯体における配位挙動の比較を行なうこととした。

三核錯体 [Cp*TiCl(μ-O)]₃ との反応からは、柱状構造の無電荷錯体 [(Cp*Ti(μ-O))₃(P₃(NH)₃O₆)] (**12**) が得られた (Scheme 4)。(PPN)₃(P₃O₉) との反応からは前項で示したように、1 つの塩素原子を未反応のまま残したアニオン性錯体 **11** が生成していることと対照的である。このような錯形成挙動の差異は二つの配位子の電子供与性ならびに立体的なサイズの違いを反映したものと考えられる。

また、この無電荷錯体 **12** はメタノールに溶解することで Ti₃O₃ の 6 員環部分が開環し、チタン上へ

MeO 配位子が入った錯体 **13** を与えた (Scheme 4, Fig. 5). また **13** はメタノール溶媒中でのみ存在でき, 重アセトン中に溶解すると閉環構造の錯体 **12** を再生する. おそらく微量に含まれる系中の水との反応により脱メタノールが進行したものと考えられる. 原料に用いた三核錯体 $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-O})_3]$ ではメタノールとの反応は認められないことから, 今回見出した **12** および **13** の相互変換反応は本来メタノールに対して不活性であった $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\mu\text{-O})_3]$ 中のチタン中心が $[\text{P}_3(\text{NH})_3\text{O}_6]$ 配位子との錯形成によってその反応性を高めたと見ることも出来る.

Scheme 4

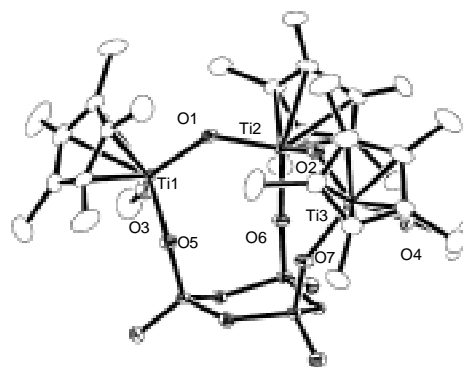
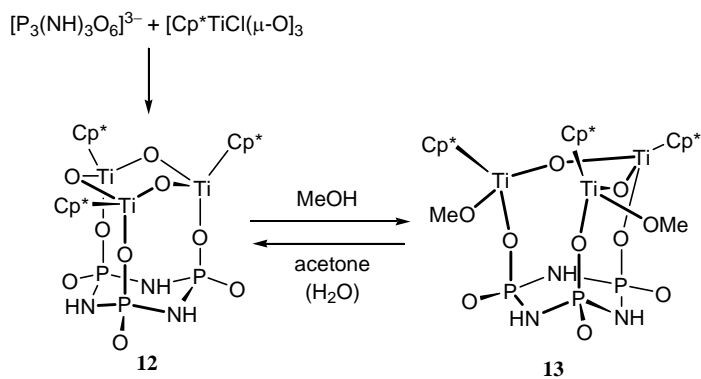


Fig. 5. Ortep drawing of **13**. Hydrogen atoms are omitted for clarity.