

論文の内容の要旨

論文題目 **Studies on Transition Metal Complexes Relating to Hydrodesulfurization Catalysts**
(水素化脱硫触媒に関連する遷移金属錯体に関する研究)

氏名 岩佐 健太郎

[緒言]

水素化脱硫は原油中の硫黄分を除去するために必須なプロセスであり、工業的な規模においては、アルミナに担持されたモリブデン sulfid やタングステン sulfid に対してコバルトやニッケルをドープしたものを触媒として用いて、高温、高水素圧下に反応が行われている。しかしながら、環境問題の視点から水素化脱硫の高効率化といった要請があるものの、固体触媒上での反応であるため反応機構は未だ解明されていないことや、6 族金属 sulfid とコバルト、ニッケルはそれぞれ単独では触媒活性が低いにもかかわらず、それらを混合することで触媒活性が飛躍的に上昇するという興味深い性質についても知見がないことなど、未知な部分が多い。このような背景から後周期金属錯体による C-S 結合切断反応や、6 族金属と後周期金属を含む混合金属 sulfid 錯体の合成といった、有機金属錯体を用いた水素化脱硫触媒モデルの構築が検討されてきた。本研究ではコバルトと同族のイリジウムを用いて、カチオン性イリジウム錯体による 2-メトキシチオフェンの C-S 結合切断反応と、低原子価の 6 族ヒドロ sulfid 錯体を出発原料とする 6 族-9 族混合金属 sulfid 錯体の合成について検討した。

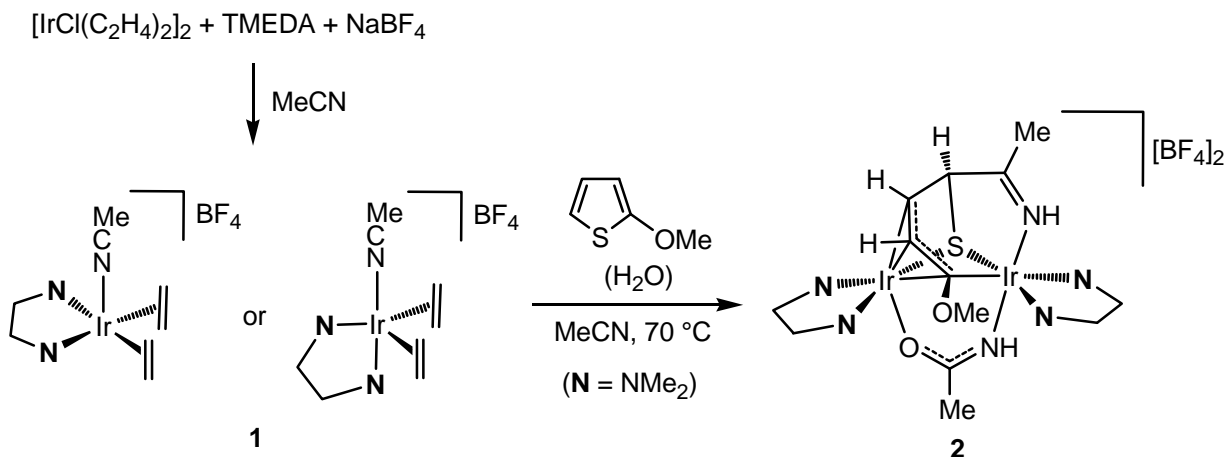
[結果と考察]

I. イリジウム-TMEDA 錯体による 2-メトキシチオフェンの C-S 結合切断反応

チオフェンとその類縁体は芳香族性の安定な骨格を持ち、水素化脱硫の重要な素反応である C-S 結合の切断は他の含硫黄有機物と比較して難しい。9 族金属錯体によるチオフェンの C-S 結合切断反応は、ホスフィンなどの P ドナー性の配位子やシクロペンタジエニル系の配位子を補助配位子とする錯体において多く検討されてきたが、N ドナー性の配位子を有する錯体の反応例は少ない。そこで新たな N ドナー性の配位子として TMEDA (TMEDA = *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine) を用いたイリジウム錯体において、チオフェンの C-S 結合切断反応を検討した。

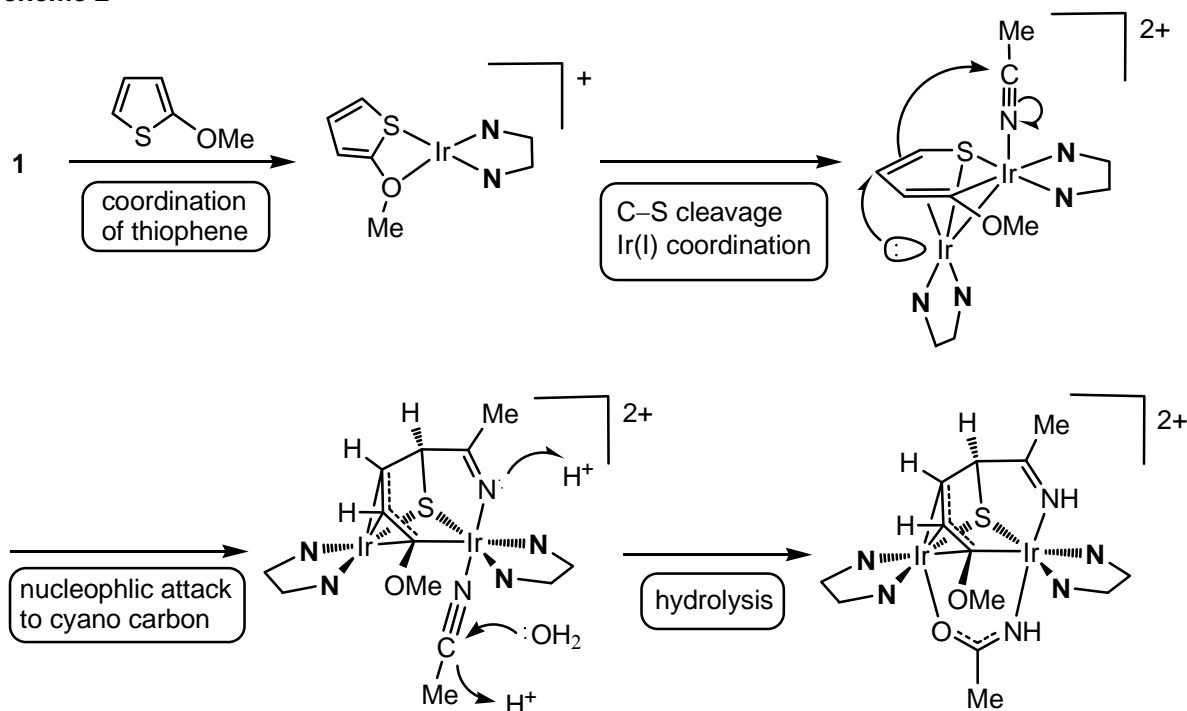
$[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ と 2 当量の TMEDA および NaBF_4 をアセトニトリル中、室温で反応させたところ、イリジウム単核錯体 $[\text{Ir}(\text{TMEDA})(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{MeCN})][\text{BF}_4]$ (**1**) が生成した。**1** は空気下不安定であり単離できなかったため、系中で発生させた **1** と過剰の 2-メトキシチオフェンを 70°C で反応させたところ、イリダチアシクロヘキセニル骨格を有する 2 核錯体 $[\text{Ir}_2(\text{TMEDA})_2\{\text{C}(\text{OMe})\text{CHCHCHS}(\text{CMe}=\text{NH})\}(\text{MeCONH})][\text{BF}_4]_2$ (**2**) を得た。**2** は各種測定とアニオン交換した錯体の予備的な X 線結晶構造解析の結果から、イリジウム 2 原子分に対して、2 分子の TMEDA、1 分子の 2-メトキシチオフェン、2 分子のアセトニトリルおよび 1 分子の水が反応して得られた錯体であることが判明し、イリジウムに対して約 0.5 当量の水を加えて反応を再検討したところ収率が向上した (Scheme 1)。反応機構は Scheme 2 に示すように、 $[\text{Ir}(\text{TMEDA})]^+$ フラグメントに対して 2-メトキシチオフェンが $\kappa^2\text{-O,S}$ 型で配位した後、イリジウムが 2 位の C-S 結合に選択的に挿入しながら 2 核錯体を形成する。次に 1 価イリジウム中心からの π 供与を受けて活性化された 5 位由来の炭素が、もう一方のイリジウム上に配位したアセトニトリルのシアノ炭素へ求核攻撃することで新たな C-C 結合とイリダチアシクロヘキセニル骨格を形成する。最後に 2 分子

Scheme 1



目のアセトニトリルが配位、水和により架橋アセタミドを与える。同様の反応は 2-アセチルチオフェンを用いた場合にも観測されたが、チエニル基の C-H 結合切断も同時に進行し、また 2-メチルチオフェンを用いた場合には C-H 結合の切断のみが観測された。

Scheme 2



II. モノスルフィド-dppe 架橋 6 族-9 族混合金属 2 核錯体の合成

硫黄架橋 6 族-9 族混合金属多核錯体は、モリブデンスルフィド-コバルト系の水素化脱硫触媒モデルとしての機能が期待されるが、低原子価の 6 族モノヒドロスルフィド錯体を前駆体とする 6 族-9 族混合金属多核錯体の合成法は未知である。そこでまず 2 価の 6 族金属単核前駆体の合成を検討した。

$[\text{Cp}'\text{MH}(\text{CO})_3]$ ($\text{Cp}' = \text{Cp} (= \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, $\text{Cp}^* (= \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) と 1/8 当量の S_8 を反応させ、系中で $[\text{Cp}'\text{M}(\text{SH})(\text{CO})_3]$ を発生させた後、小過剰の dppe (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) を加えて紫外光照射することにより、6 族モノヒドロスルフィド錯体 $[\text{Cp}'\text{M}(\text{SH})(\text{CO})(\text{dppe})]$ (3, $\text{Cp}' = \text{Cp}$, $\text{M} = \text{Mo}$;

4, Cp' = Cp*, M = Mo; **5**, Cp' = Cp, M = W; **6**, Cp' = Cp*, M = W) を得た (Scheme 3)。¹H NMR では SH プロトンがリンとのカップリングを伴ってダブルダブレットとして観測され、IR においては 1820-1829 cm⁻¹ に CO の強い吸収を 1 本示す。**5** および **6** の X 線結晶構造解析から、6 族金属まわりは歪んだ 4 脚ピアノ椅子構造をとり、dppe はシスに 2 座配位していることが判明した (Fig. 1)。次に **3**、**4** と 9 族金属錯体の反応による 2 核錯体の合成を検討した。

塩基存在下、**3** および **4** と [RhCl(PPh₃)₃] を低温から反応させたところ、モノスルフィド-dppe 架橋 2 核錯体 [CpM(CO)(μ₂-S)(μ₂-dppe)Rh(PPh₃)] (**7**, M = Mo; **8**, M = W) を得た。構造は X 線結晶構造解析により決定した (Fig. 2)。2 核錯体の形成に伴い、**3** および **4** において 6 族金属に 2 座配位していた dppe の一方のリンがロジウムへと移り金属間を架橋することにより、6 族金属まわりは 3 脚ピアノ椅子構造、ロジウムまわりは歪んだ平面 4 配位構造となっている。6 族金属まわりの配位数の減少に伴い、IR で CO の吸収波数は 150 cm⁻¹ 程度高波数シフトして観測された。また Mo-C(6)-O(1) および W-C(6)-O(1) の成す角度は約 152-155° であり、CO 配位子はロジウムの反対側へ屈曲し、ロジウムと CO の π 電子との間での相互作用が推定される。さらに、**7** および **8** は形式 30 電子の電子欠損性の錯体であり、Mo-Rh、W-Rh 間距離は他のスルフィド架橋錯体と比較して短く、金属間の多重結合性が示唆される。イリジウムアナログ [CpM(CO)(μ₂-S)(μ₂-dppe)Ir(PPh₃)] (**9**, M = Mo; **10**, M = W) は [IrCl(coe)₂]₂ (coe = *cis*-cyclooctene) と PPh₃ を Ir:P = 1:1 の条件で反応させ、**3** および **4** と強塩基で処理することで生成が確認された。これらの 2 核錯体は 6 族金属と 9 族金属の間に水素化脱硫の反応点を有する場合の構造モデルである。

Scheme 3

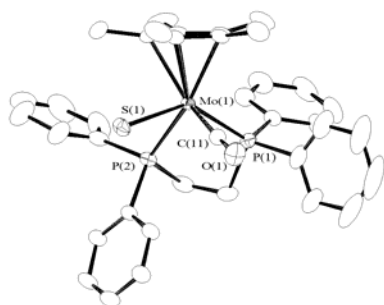
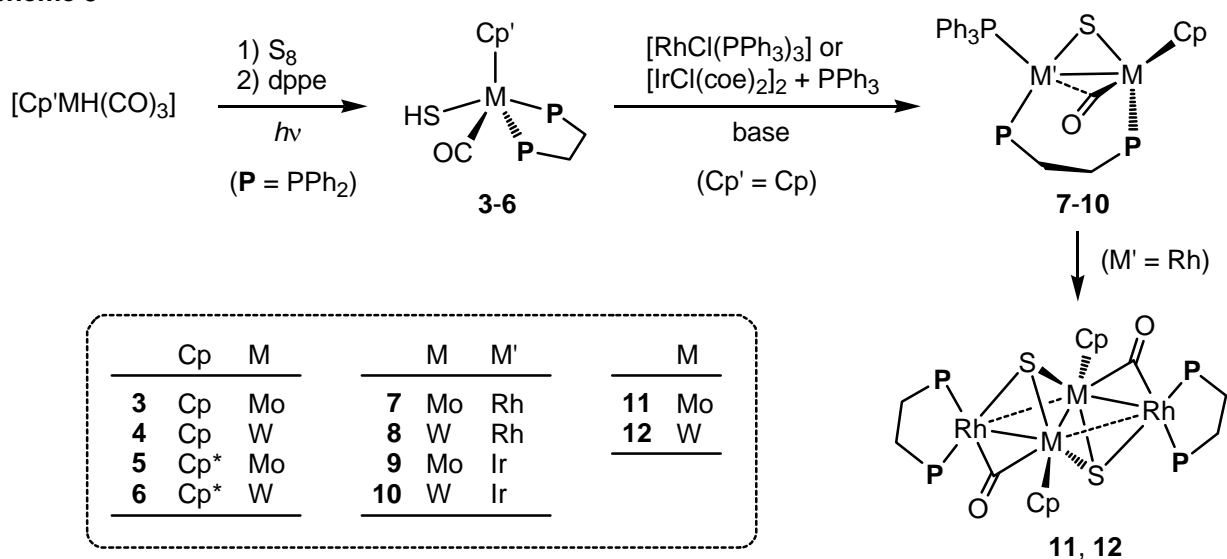


Fig. 1. ORTEP drawing of **5**.

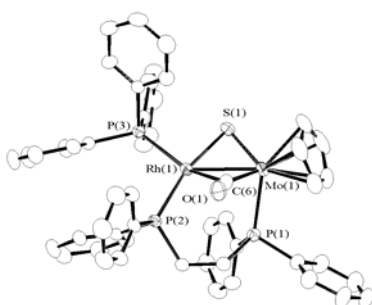


Fig. 2. ORTEP drawing of **7**.

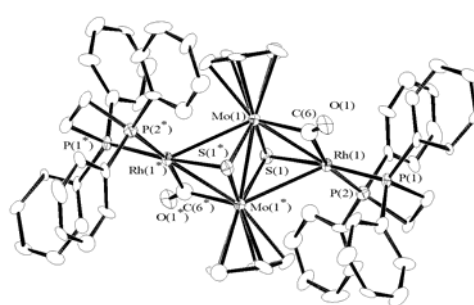


Fig. 3. ORTEP drawing of **11**.

7 および 8 は PPh_3 の解離によって縮合反応が進行し、ラフト型の 4 核スルフィドクラスター $[(\text{CpM})\{\text{Rh}(\text{dppe})\}(\mu_2\text{-CO})(\mu_3\text{-S})_2]$ (**11**, $\text{M} = \text{Mo}$; **12**, $\text{M} = \text{W}$) を与えた。構造の詳細は **11** の X 線結晶解析によって決定した (Fig. 3)。dppe はロジウムに 2 座配位し、CO は典型的な架橋カルボニルの構造をとることで、ロジウムまわりの平面 4 配位構造は 2 核錯体に見られた歪みを解消している。 Mo_2Rh_2 中心は平面であり μ_3 -スルフィドは 2 つのモリブデンと 1 つのロジウムをそれぞれ架橋し、平面を挟んで反対に位置している。また、反応前後で金属の形式酸化数に変化は見られなかった。

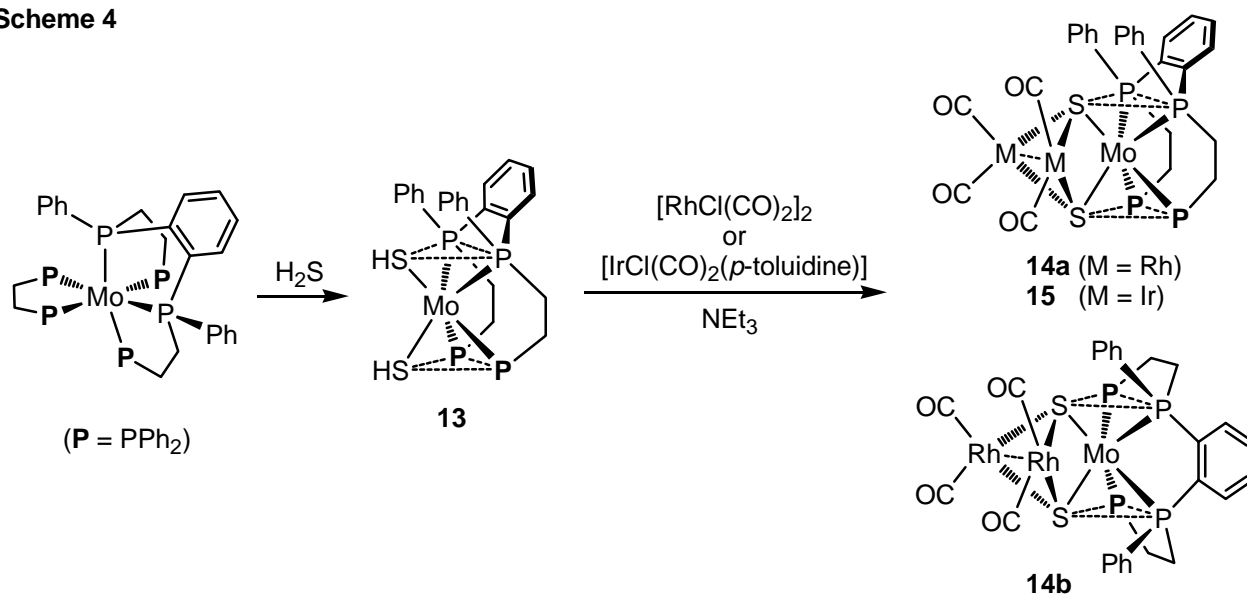
III. 4 座ホスフィン配位子を有するビススルフィド架橋モリブデン-9 族金属 3 核錯体の合成

水素化脱硫の反応場が 6 族スルフィドに配列した複数の 9 族金属上という場合のモデル構築を目的とし、直鎖状 4 座ホスフィン配位子 **P4** ($\text{P4} = \text{meso-}o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPhCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$) を有する単核モリブデンビスヒドロスルフィド錯体の合成と、9 族金属錯体との反応によるスルフィド架橋 3 核錯体の合成を検討した。**P4** 配位子の特異な立体効果は、モリブデンまわりが 6 配位の構造をとった場合に残り 2 つの配位座を隣接しやすくするという性質を持つため、まず単核ビスヒドロスルフィド錯体の合成を検討した。

$[\text{Mo}(\text{P4})(\text{dppe})]$ は H_2S と反応し、ビスヒドロスルフィド錯体 $[\text{Mo}(\text{P4})(\text{SH})_2]$ (**13**) を与えた (Scheme 4)。固体状態では **13** は S-P(末端)-P(末端)、S-P(内部)-P(内部)で構成される 2 つの三角形を底面とする三角柱構造をとり、2 つのヒドロスルフィド基は隣接しているが (Fig. 4)、 $^1\text{H NMR}$ では等価な SH プロトンを観測し、溶液中での動的挙動が示唆された。次に **13** へ 9 族カルボニル錯体の集積を検討した。

塩基存在下、**13** と 1 当量の $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ を低温から反応させたところ、スルフィド架橋 3 核錯体 $[\text{Mo}(\text{P4})(\mu_3\text{-S})_2\{\text{Rh}(\text{CO})_2\}_2]$ (**14**) を得た。再結晶により 2 種類の結晶が得られ、それぞれの X 線結晶構造解析から、モリブデンまわりは三角柱構造であるが、底面の三角形を構成する原子が異なる異性体と判明した。すなわち、三角形 S-P(末端)-P(末端)、S-P(内部)-P(内部) を 2 つの底面とし、**13** の立体を保持している **14a** (Fig. 5(a))、および 2 つの三角形 S-P(末端)-P(内部) を底面とし、**P4** 配位子の配向が異なる **14b** (Fig. 5(b))である。ロジウムまわりはいずれも平面 4 配位構造であり、2 つのロジウム間には弱い相互作用が存在する。**14a**、**14b** はスペクトル的に同一であり、構造の違いは結晶のパッキングに起因する。また、イリジウムアナログ $[\text{Mo}(\text{P4})(\mu_3\text{-S})_2\{\text{Ir}(\text{CO})_2\}_2]$ (**15**) は 2 当量の $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(p\text{-toluidine})]$ を用いることで得られたが、X 線結晶構造解析から **15** は **14a** と同じ構造のみを選択的にとることが判明した。

Scheme 4



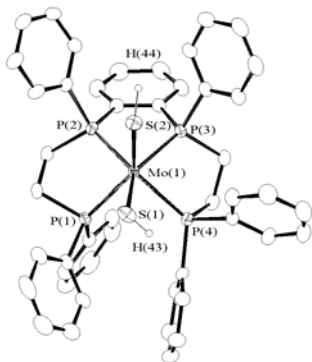


Fig. 4. ORTEP drawing of **13**.

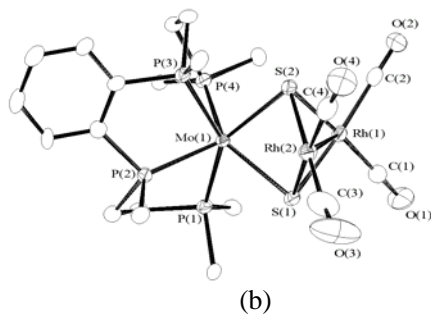
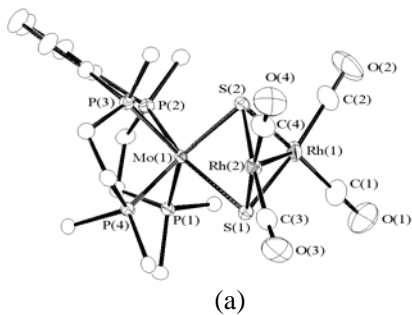


Fig. 5. ORTEP drawings of **14a** (a) and **14b** (b).

Ph groups except for ipso carbons are omitted for clarity.

13-15 の温度可変 NMR スペクトルにおいては、**P4** の擬似回転による動的挙動が観測され、**13** の ^1H NMR では 20°C において観測される SH プロトンの等価な 5 重線は -10°C でブロード化し、 -70°C においてはコアレスして観測される。また、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR においてもピークのブロード化のみが観測された。一方、**14**、**15** の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では、 -70°C において 2 種類のブロードなシグナルへと分裂した。**14** と **15** では **14** の方で早くピークのブロード化が起きており、相対的な回転速度の順は $14 < 15 < 13$ となる。推定される異性化の機構は Scheme 5 に示すような 8 面体型の中間体を経由する機構である。MoS₂ 部位を固定した場合、**13**、**14a** および **15** に見られる **P4** 配位子の配向は、**P4** が 1/4 回転することにより **14b** に見られる配向となる。さらに 1/4 回転すると、錯体分子の C_s 対称性から元の錯体と等価になる。

Scheme 5

