

論文題目 「Synthesis of multinuclear complexes by the use of heavier chalcogen ligands」
(高周期カルコゲン配位子を利用した多核錯体の合成)

氏名 中川 貴文

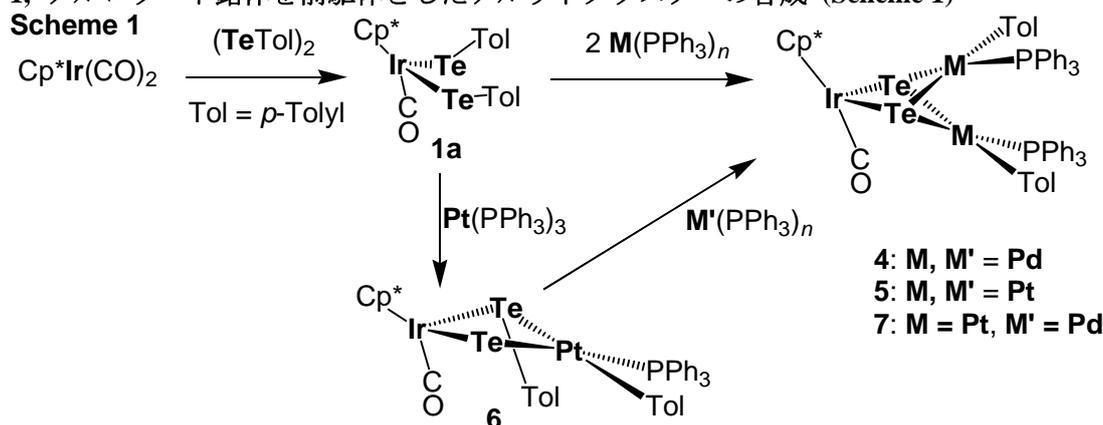
[緒言]

硫黄をはじめとするカルコゲン元素は、金属原子間を架橋して集積させる能力が極めて高い。実際、金属カルコゲニドクラスターは生体内酵素の活性部位や固体触媒の単位骨格に広く見られ、化学変換や電子伝達等の機能を担っている。そのモデルとして複雑なクラスター骨格を合成するためには、小さな前駆体錯体を段階的に集積する方法が合理的である。当研究室では、SH、SeH 錯体を前駆体として段階的にクラスターを合成してきたが、TeH 錯体は Te-H 結合が不安定であるため合成できず、テルリドクラスターは合成できていない。一方、Te-C 結合は Te-H 結合よりも安定であるが、S-C、Se-C 結合と比べて比較的容易に切断できると考えられる。硫黄の同族であるテルルを用いることで、原子半径や金属性、電気陰性度の違いにより反応性が変化することが期待できる。

以上のような背景から、本研究ではまずテルロラート錯体を合成し、それを前駆体として、①0 価 10 族金属錯体との反応から Te-C 結合への挿入反応を利用したテルリドクラスターの合成を検討した。そして、②0 価ではなく 2 価および 3 価の後周期遷移金属との反応からテルロラート架橋多核錯体を合成し、③カルコゲンアナログ錯体における 0 価 10 族金属錯体との反応性の比較を行い、④得られた錯体の反応性を検討した。

[実験と結果]

1, テルロラート錯体を前駆体としたテルリドクラスターの合成 (Scheme 1)



1-1.1aと2当量の0価10族金属錯体との反応

$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ と $(\text{TeTol})_2$ との反応から、新規な単核のビス (テルロラート) 錯体 **1a** を合成した。**1a** に対して2当量の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (**2**) または $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ (**3**) を室温で反応させたところ、両方のテルロラート配位子が架橋テルリドへと変換された三核クラスター**4**および**5**が中程度の収率で得られた。X線解析により明らかになった構造では、Irは3価の三脚ピアノ椅子型構造をとっており、Pd, Ptは2価の平面四配位構造をとっていた。テルロラート配位子由来のトリル基はPd, Pt上に転移しており、トリル基と PPh_3 は IrM_2 平面に対して互いにantiに位置していることが判明した。また、溶液からはトリル基と PPh_3 の位置による異性体と考えられるピークが観測された。

1-2. **1a**と1当量の0価10族金属錯体との反応

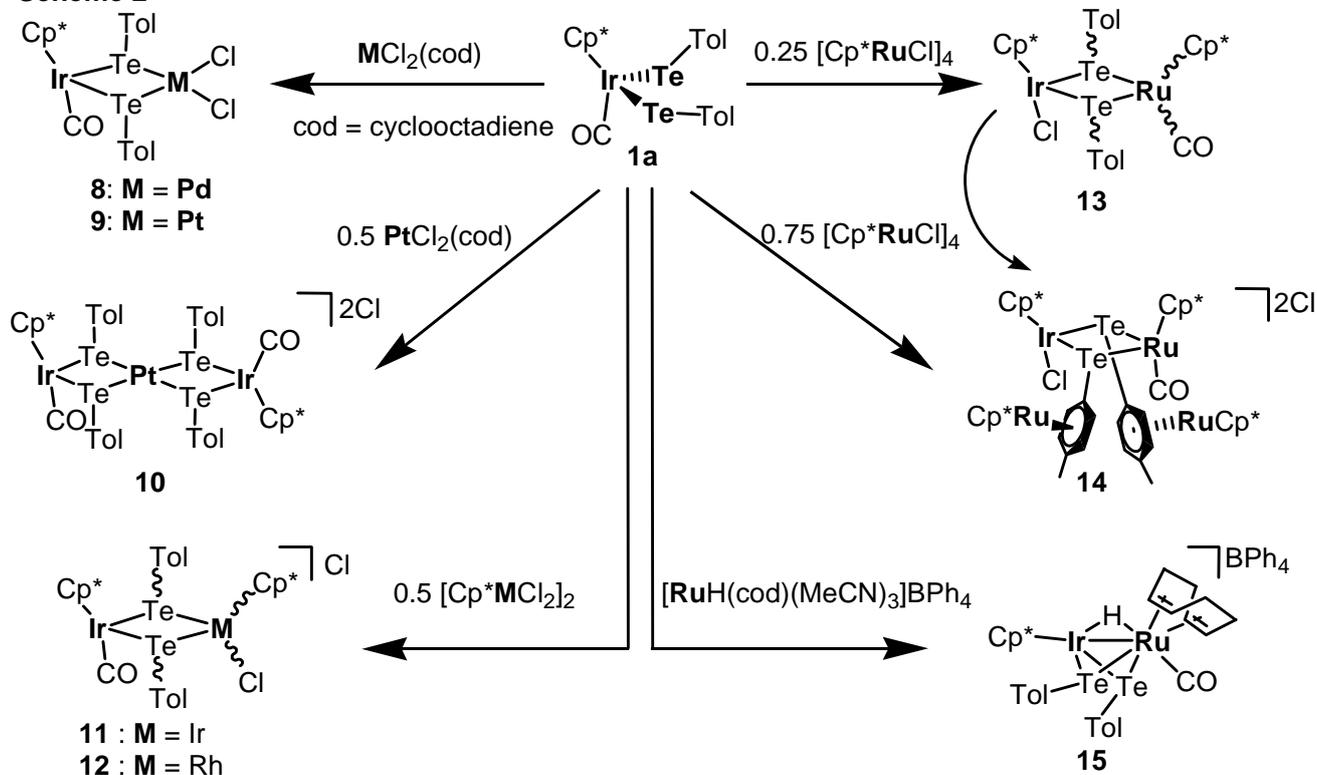
1aと**2**とを1:1のモル比で反応させたところ速やかにクラスター**4**が生成したが、1当量の**3**の反応では、一方のテルロラート配位子のみが架橋テルリドへと変換された二核錯体**6**が単離できた。ここでも異性体と考えられるピークが観測され、同様にトリル基とPPh₃との位置による異性体と考えられる。

1-3. 段階的なテルリドクラスターの合成

6はクラスター**5**へ至る中間体と考えられる。そこで、**6**に対して1当量の**3**を加えると期待したとおり反応が進行し**5**が生成した。次に、**6**に1当量の**2**を加えるとPdが速やかに残りのTe-C結合に挿入し、三種混合金属テルリドクラスター**7**が合成できた。**7**の構造は、**6**のIrPtTe₂コアへのPdの攻撃が立体的に空いているCO側から選択的に進行することを示している。**7**においても異性体が観測されたが、これはPtとPdの位置による異性体ではなく、**4**、**5**と同様にトリル基とPPh₃の位置による異性体であると考えられる。

2. 混合金属テルロラート架橋錯体の合成 (Scheme 2)

Scheme 2



2-1. 10族金属錯体との反応

同じ10族で2価の錯体との反応を検討した。**1a**と1当量のPdCl₂(cod)を反応させると、Te-C結合への挿入反応は進行せず二つのテルロラート配位子が架橋した二核錯体**8**が得られた。一方、1当量のPtCl₂(cod)との反応では類似の二核錯体**9**と三核錯体**10**の混合物が生成したが、0.5当量の白金錯体と反応より**10**が選択的に合成できた。錯体**8**、**9**の金属間に結合的な相互作用はなく、IRよりCOの伸縮振動が原料の**1a**よりも高周波数であった。これはテルロラートを介して電子が10族金属側に流れているためと考えられる。

このことから、**1a**と比較的高原子価の後周期遷移金属錯体との反応から、様々な異種金属テルロラート架橋錯体が合成できると考え検討した。テルロラート配位子で架橋された同種金属錯体の報告は限られており、さらに異種金属錯体の合成例は数例しか報告されていない。

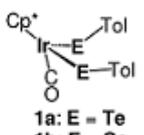
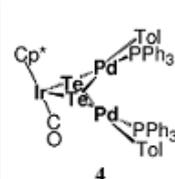
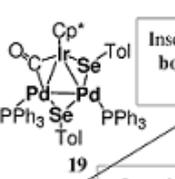
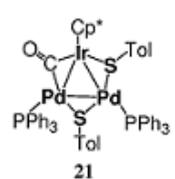
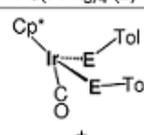
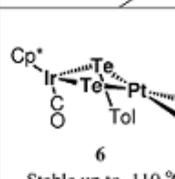
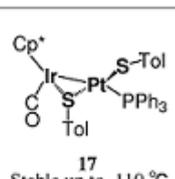
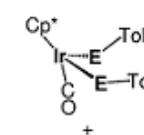
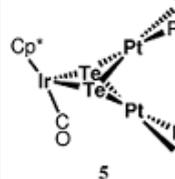
2-2. 9 族金属錯体との反応

1a と 0.5 当量の $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) との反応から、テルロラート架橋二核錯体 **11** および **12** が得られ、各錯体の NMR より 4 種類の立体異性体の混合物と推定された。X 線解析より **11** の cis 体と **12** の cis, trans 体の構造が明らかになった。これらは IrTe_2M 面について 2 つの Cp^* の配向が cis または trans の異性体の関係にあり、結晶中ではトリル基同士は syn であるが、溶液中では anti 体との平衡で存在していると考えられる。

2-3. 8 族金属錯体との反応

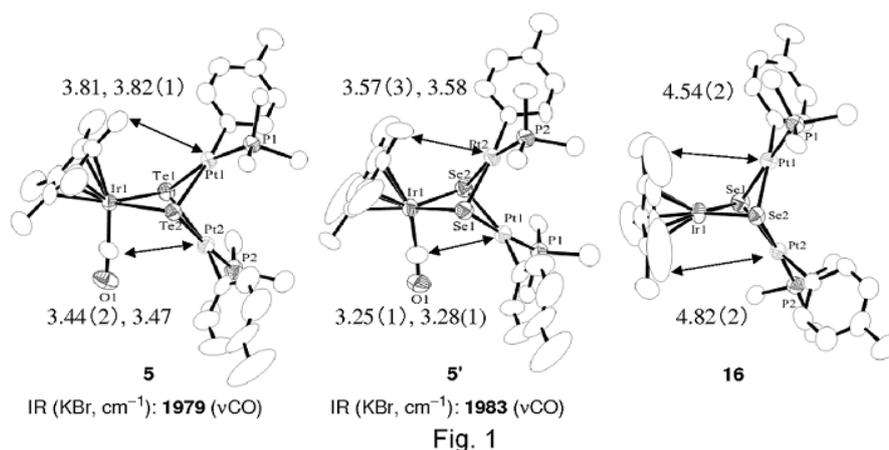
1a と 0.25 当量の $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ との反応からは、**11**, **12** と同様の二核構造を持つ **13** が生成していると推定された。ここで、0.75 当量の $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ と反応させると、架橋テルロラートの Tol 上に Cp^*Ru^+ フラグメントが π 配位した **14** が生成した。NMR および予備的な X 線解析から構造を推定し、IR の CO の伸縮振動から CO 配位子は Ru 上に転移していると考えられる。また、**1a** と 1 当量の $[\text{RuH}(\text{cod})(\text{MeCN})_3]\text{BPh}_4$ を反応させたところ、テルロラートとヒドリドで架橋し CO が Ru 上に転移した **15** が得られた。IR から Ru 上の CO 由来のピークが、NMR からヒドリド由来のピークが観測され、X 線解析から判明した構造では Ir-Ru 間に結合的な相互作用がある。

3, カルコゲノラート錯体と 0 価 10 族金属錯体との反応 (Table 1)

	E = Te	E = Se	E = S
 <p>1a: E = Te 1b: E = Se 1c: E = S</p> <p>1 or 2 equiv. of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2)</p>	 <p>4</p> <p>Insertion into both Te-C bonds</p> <p>110 °C</p> <p>Decomposed</p>	 <p>19</p> <p>Insertion into both Ir-Se bonds</p> <p>110 °C</p> <p>Insertion into both Se-C bonds</p> <p>20</p>	 <p>21</p> <p>Insertion into both Ir-S bonds</p> <p>Stable up to 110 °C</p>
 <p>1 equiv. of $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ (3)</p>	 <p>6</p> <p>Stable up to 110 °C</p> <p>Insertion into one Te-C bond</p>	<p>Complex mixture of uncharacterized compounds at r.t. to 110 °C</p>	 <p>17</p> <p>Stable up to 110 °C</p> <p>Insertion into one Ir-S bond</p>
 <p>2 equiv. of $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ (3)</p>	 <p>5</p> <p>Stable up to 110 °C</p> <p>Insertion into both Te-C bonds</p>	<p>Complex mixture of uncharacterized compounds at r.t.</p> <p>110 °C</p> <p>Insertion into both Se-C bonds</p> <p>16</p>	<p>Only 17 and 1c were observed at r.t.</p> <p>110 °C</p> <p>Insertion into both Ir-S bonds</p> <p>18</p>

3-1. セレノラート錯体 **1b** と **3** との反応

1a のセレンアナログ錯体 **1b** を合成し、1 当量および 2 当量の **3** を室温で反応させたが、複雑な混合物となり生成物の同定には至らなかった。そこで、錯体 **1b** と 2 当量の **3** をトルエン中加熱還流すると両方のセレノラート配位子が架橋セレニド配位子に変換されたクラスター **16** が得られた。**16** はテルリドクラスター **5** と類似の構造だが、CO 配位子が脱離している点で異なる。そこで **16** の溶液を CO 雰囲気下に行くと 1 当量の CO が配位した **5'** が定量的に生成し、**5'** をトルエン中加熱還流すると CO 分子が脱離し **16** が再生することを確認した。テルリドクラスター **5** をトルエン中加熱還流しても CO は脱離しないことから両者のクラスターの安定性に違いが見られる。IR から **5** と **5'** の CO の波数に顕著な差が見られなかったことより (Fig. 1)、**5'** は **5** と比べ立体的に混んでいるため CO 配位子が脱離したと考えられる。



3-2. チオラート錯体 **1c** と **3** との反応

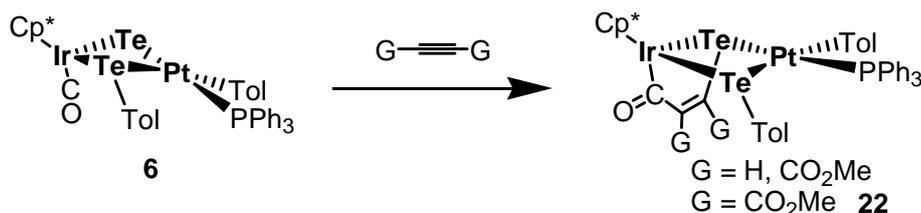
チオラート **1c** と 1 当量の **3** を室温で反応させたところ、一方のチオラート配位子が白金上に転移したモノチオラート架橋二核錯体 **17** が生成した。**17** は形式 Ir 2 価、Pt 1 価 32 電子の電子欠損型錯体であり、金属間に相互作用がある。ここで **1c** と 2 当量の **3** と室温で反応させたが、**17** が生成しこれ以上の反応は進行しなかった。そこで、**1c** と 2 当量の **3** をトルエン中加熱還流したところ、さらにもう 1 分子の白金フラグメントが取り込まれた、チオラート架橋三核クラスター **18** が生成した。このクラスターは形式 Ir 1 価、Pt 1 価 46 電子の電子欠損型錯体で金属間に相互作用があると考えられる。

3-3. セレノラート錯体 **1b** およびチオラート錯体 **1c** と **2** との反応

1b と 1 当量の **2** を反応させたところ、速やかに 2 当量の Pd が反応し、未反応の **1b** と共に **18** のアナログ錯体 **19** を与えた。ここで、**1b** と 2 当量の **2** をトルエン中加熱還流すると、**16** のアナログ錯体 **20** が生成した。次に、**1c** と 1 当量の **2** を反応させたところ、速やかに 2 当量の Pd が反応し、**18** のアナログ錯体 **21** が生成した。同様にトルエン中加熱還流したがそれ以上の反応は進行しなかった。

4. 錯体 **6** の反応性についての検討 (Scheme 3)

Scheme 3



4-1. 錯体 **6** と活性化されたアルキンとの反応

6 に 1 当量の DMAD を反応させたところ、Pt 上ではなくテルリド配位子上で反応が進行し、2 つのアセチレン炭素が架橋テルリドおよび CO 配位子の炭素原子にそれぞれ結合することによって Ir を含む五員環を形成して、錯体 **22** が生成した。また、プロピオール酸メチルとの反応においてもトルエン加熱還流条件下で同様の反応が進行していると考えている。

[結言]

本研究では、単核テルロラート錯体を用い 0 価 10 族金属錯体の挿入反応を利用した段階的なテルリドクラスターの合成法を開発した。また、比較的高原子価の錯体との反応では挿入反応は進行せず、様々な異種金属テルロラート架橋錯体が合成できることを示した。そして、一連のカルコゲンアナログ錯体を 0 価 10 族金属錯体と反応させ比較したところ、Te-C 結合の反応性は極めて高いことが明らかになった。最後に、得られたテルル錯体と有機小分子との反応からテルリド上が反応点になることも見出した。