

ピリジン骨格を土台とするピンサー型ビス（カルベン）配位子を
有する錯体の開発と反応性に関する研究

Syntheses and Reactivity of Transition Metal Complexes
having a Pyridine-Based Bis(carbene) Pincer Ligand

2015 年 12 月

長崎大学大学院工学研究科

中村卓生

目次

序論

1. <i>N</i> -Heterocyclic Carbene (NHC)を有する遷移金属錯体.....	1
2. ピンサー型配位子を有する遷移金属錯体.....	8
3. 本論文の概要.....	11
4. 参考文献.....	12

第一章 カルベントランスファーによる 11 族遷移金属および

パラジウムビス (カルベン) 錯体の合成

1.1. 諸言.....	15
1.2. 11 族遷移金属錯体 $[M_2(CNC)_2](BF_4)_2$ (M = Ag, Cu, Au)の合成.....	17
1.3. カルベントランスファーによるパラジウム錯体の合成.....	20
1.4. まとめ.....	23
1.5. 実験法.....	25
1.6. 参考文献.....	30

第二章 CNC 配位子を有するルテニウム錯体の合成と反応性

2.1. 諸言.....	32
2.2. ピンサー型ビス (カルベン) ルテニウム錯体 $[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF_6$ の合成.....	33
2.3. $AgPF_6$ との反応による $[(CNC)Ru(bpy)L](PF_6)_2$ (L = NCMe, MeOH)の合成と反応性	35
2.4. チオシアネート錯体の合成と結合異性化反応.....	39
2.5. まとめ.....	43
2.6. 実験法.....	43

2.7. 参考文献.....	49
----------------	----

第三章 CNC 配位子を有するルテニウム錯体を用いた CO₂ の取り込みによるアルキル カーボネート錯体の合成とその反応性

3.1. 諸言.....	51
3.2. ビス (カルベン) ルテニウム錯体を用いた CO ₂ の取り込みによるカーボネート錯体 の合成.....	53
3.3. カーボネート錯体とメチル化試薬との反応によるジメチルカーボネートの発生	60
3.4. CO ₂ の取り込みにおける置換基効果について.....	61
3.5. カーボネート錯体とアニリン類との反応.....	63
3.6. まとめ.....	65
3.7. 実験法.....	66
3.8. 参考文献.....	69

第四章 CNC 配位子を有するアルコキシドルテニウム錯体の反応性

4.1. 諸言.....	72
4.2. アルコキシドルテニウム錯体と CS ₂ との反応.....	74
4.3. アルコキシドルテニウム錯体と PhNCX (X = O, S) との反応.....	76
4.4. まとめ.....	79
4.5. 実験法.....	79
4.6. 参考文献.....	81

第五章 結論.....	82
-------------	----

公表論文・謝辞

略号および記号

NHC	<i>N</i> -hetero cyclic carbene	<i>N</i> -ヘテロ環状カルベン
Me	Methyl	メチル
Et	Ethyl	エチル
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -ブチル
Ph	Phenyl	フェニル
<i>p</i> -tol	<i>p</i> -tolyl	<i>p</i> -トリル
Mes	Mesityl	メシチル
imid	imidazole	イミダゾール
bpy	bipyridine	ビピリジン
tpy	terpyridine	ターピリジン
dipp	2,6-diisopropylphenyl	ジイソプロピルフェニル
μ -		架橋配位
IR	Infrared spectrum	赤外スペクトル
NMR	Nuclear magnetic resonance	核磁気共鳴
ESI	Electrospray ionization	エレクトロスプレーイオン化
FAB	Fast atom bombardment	高速原子衝撃
MS	Mass spectrometry	質量分析
EA	Elemental analysis	元素分析

1. N-Heterocyclic Carbene (NHC)を有する遷移金属錯体

カルベン($R_2C:$)は 6 個の価電子しか持たない二価化学種であり、オクテット則を満たしていないため、一般的に不安定かつ非常に反応性が高いことが知られている。このような反応性の高い化学種は、有機化学では反応中間体（活性種）として存在するが、有機金属化学では配位子として働き、安定な錯体を形成する例も多い。典型的なカルベン錯体の例を以下に示す(Figure 1)。

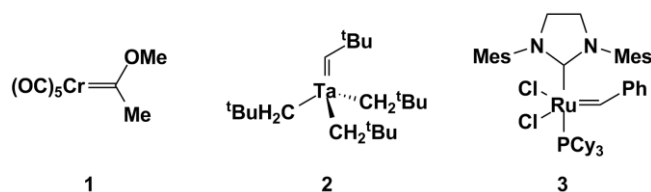


Figure 1. Typical transition metal carbene complexes.

カルベン錯体中のカルベン炭素は、隣接位の置換基によって求電子的にも求核的にもふるまう。電気陰性度の大きい置換基を含むカルベン配位子は求電子的になり、この種のカルベン配位子は電子豊富な低酸化状態の中周期または後周期遷移金属と強く結合する。このようなタイプの錯体は E. O. Fischer によってはじめて合成されたため、Fischer 型カルベン錯体(Figure 1, complex 1)と呼ばれる[1]。このカルベン錯体 1 のカルベン炭素は求電子的であり、求核剤や Lewis 塩基との反応が知られている。一方で、カルベン炭素の隣接位に水素原子やアルキル基を有するカルベン錯体は求核的であり、高原子価前周期または中周期遷移金属と強い結合を形成する。このタイプの錯体は Schrock によって初めて合成されたため、Schrock 型カルベン錯体(Figure 1, complex 2)と呼ばれる[2]。これらの錯体上のカルベン配位子は反応に関与することが多く、カルベン状態として残っていない。しかし、カルベン炭素の隣接位にヘテロ原子が存在する場合、その安定性を高めることができ、特に、隣接位に窒素を有する環状カルベンを N-Heterocyclic Carbene

(NHC)と呼ぶ。NHCは隣接位の窒素とカルベン炭素上のp軌道が共役し、さらに電気陰性度の高い窒素の誘起効果によって安定化されており、なおかつ高いルイス塩基性を有している(Figure 2)。そのため、さまざまな遷移金属と強固な結合を形成することが知られており、補助配位子として用いられることが多い。オレフィンメタセシス反応で優れた触媒活性を示した第二世代 Grubbs 触媒(Figure 1, complex 3)も NHC 配位子を有している[3]。

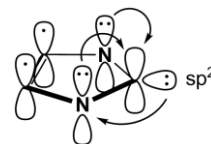


Figure 2. *N*-Heterocyclic Carbene (NHC).

NHCの始まりは1960年、Wanzlicによる報告である[4]。Wanzlicは化合物**4**が、 CHCl_3 の脱離をともなってNHCのダイマー(**5₂**)を形成することを明らかにした(Figure 3)。しかし、そのダイマーの開裂を伴ったNHCの発現にはいたらなかった。1999年にLemalらは、モノマーとダイマー間の平衡をbis(benzimidazol-2-ylidene)を用いて観測している[5]。

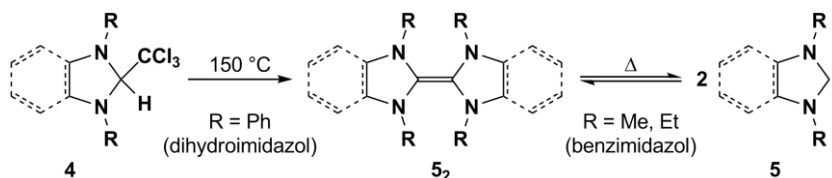


Figure 3. Synthesis of *N*-Heterocyclic Carbene (NHC).

NHC配位子を有する錯体は、NHCの単離よりも以前の1960年代にすでに報告されている(Figure 4)。WanzlickはNHC前駆体であるイミダゾリウム塩と $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ を反応させることでビスカルベン水銀錯体**6**を合成し[6]、Öfeleはカチオンのイミダゾリウムとアニオンの $[\text{HCr}(\text{CO})_5]^-$ からなる塩を加熱することでカルベンクロム錯体**7**を合成した[7]。また、Lappertらはカルベンダイマーと $[\text{PtCl}(\text{PEt}_3)(\mu\text{-Cl})_2]$ をXylene中、加熱することによってカルベン白金錯体**8**が形成することを報告している[8]。

序論

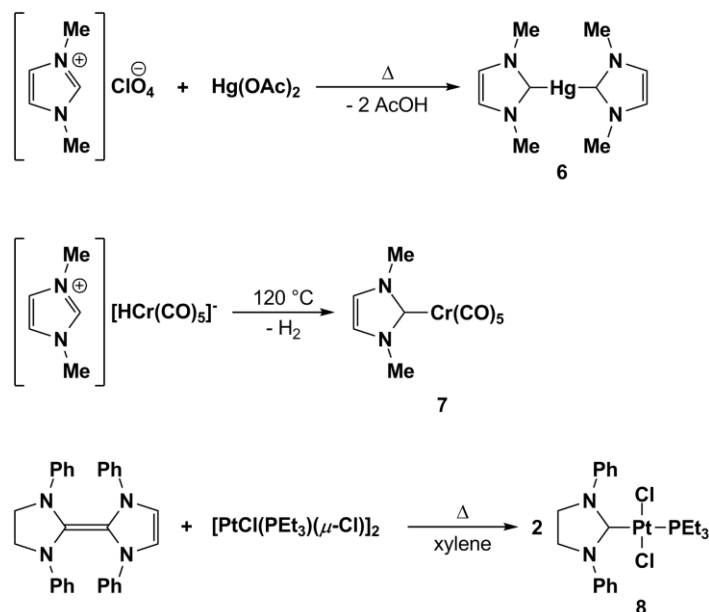


Figure 4. Transition metal NHC complexes.

NHC の研究が始まってからおよそ 30 年後の 1991 年, Arduengo らは初めてフリーカルベンである NHC の単離に成功した(Figure 5) [9]. 嵩高いアダマンチル基を用いることによって **5₂** のようなカルベンダイマーの形成を防いだことが鍵となっている. この報告がブレークスルーになり NHC 配位子を有するさまざまな金属錯体が合成されるようになった. 現在では, NHC だけでなくビス (アミノ) シクロプロペニリデン(BAC)や環状アルキルアミノカルベン(CAAC), アブノーマルカルベン(aNHC)といったカルベン配位子を有する錯体も合成されている (Figure 6)[10].

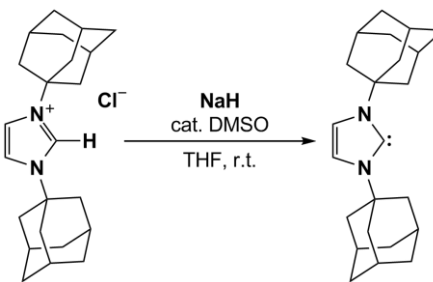


Figure 5. Isolation of free carbene.

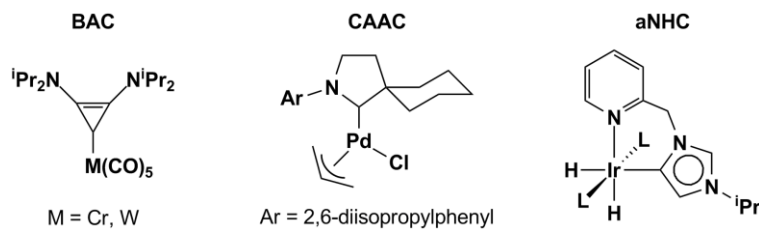
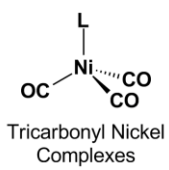


Figure 6. Transition metal complexes having unusual carbene ligands (BAC, CAAC, or aNHC).

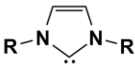
NHC 配位子は強い電子供与性を示すことが知られており、その供与性の強弱はトリカルボニルニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{L})]$ の CO 伸縮振動をベースとした Tolman electronic parameter (TEP)を用いて調査されている[11]. NHC 配位子は、一般的なホスフィン配位子よりも中心金属の電子密度を高めるため、CO 配位子へのバックドネーションが大きくなり、CO 伸縮振動は低波数側に観測される(Table 1).



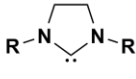
Tricarbonyl Nickel Complexes

Ligand (L)	TEP ($\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$)
PPh ₃	2068.9
PCy ₃	2056.2
SIPr	2052.3
SIMes	2051.5
IMes	2050.7
ItBu	2050.1

TEP = Tolman's electronic parameter



Imidazolylidene
IMes: R = Mes
ItBu: R = ^tBu



Imidazolinylidene
SIMes: R = Mes
SIPr: R = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃

Table 1. Comparison of TEP values for several NHCs.

また、N 上の置換基の高さによって金属中心周りを覆うことができ、その程度によって錯体の反応性や安定性が変化することも報告されている[12]. 金属-NHC 結合についての詳細は総説にまとめられている[13].

NHC 配位子が大きく発展した要因は、その優れた構造的および電子的特徴と、それらが容易に調整可能であること、さらに、さまざまな合成法が確立されたためである. NHC を有する遷移金属錯体の合成法を下記に示す(Figure 7).

序論

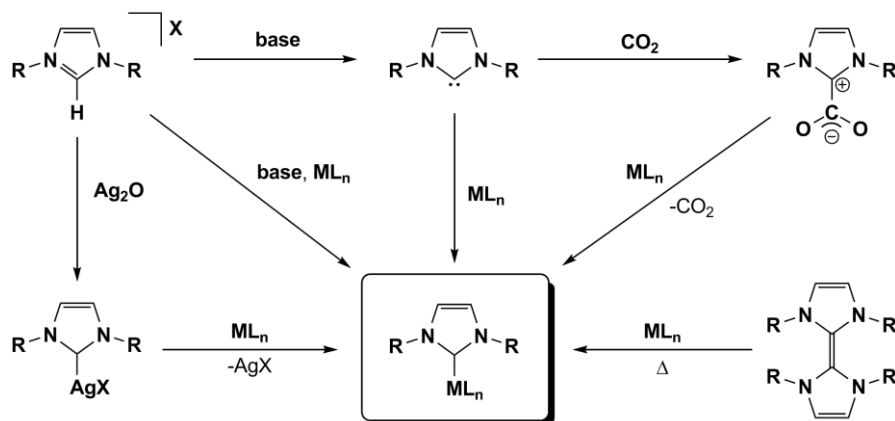


Figure 7. Synthetic routes of NHC complexes.

一つ目は、単離したフリーカルベン配位子と遷移金属の錯形成反応である。出発錯体としてさまざまな遷移金属錯体を用いることが可能であるが、強塩基を反応に用いるため、官能基の許容範囲は限定される。また、フリーカルベン配位子はカルベンのダイマー化や、空気や水に敏感であるため、単離が困難な場合もある。二つ目は、金属上の配位子や対アニオンが塩基として働く錯形成反応である。穏和な条件で NHC 遷移金属錯体が合成可能であり、高収率で得られることが多い。また、強塩基を用いる必要がないため、フリーカルベンを用いた合成では困難な官能基を用いることができる。三つ目は、カルベン銀錯体を用いたカルベントランスファー反応である。カルベン銀錯体は、NHC 前駆体となるイミダゾリウム塩を Ag_2O と反応させることで簡単に合成でき、さらにこの反応は空気中で行うことができる場合もあるため広く用いられている。また、 Cu_2O を用いたカルベン銅錯体のトランスファー反応も報告されている[14]。このほか、カルベントランスファー反応は銀や銅と言ったカルベン遷移金属錯体だけでなく、 CO_2 付加体($\text{C}_{\text{NHC}}=\text{CO}_2$) [15]やホウ素付加体($\text{C}_{\text{NHC}}=\text{BR}_2$) [16]などがカルベン移動剤として機能することが報告されている。

複数の NHC 部位を有する多座配位子も数多く報告されている。いくつかの三脚型配位子の例を挙げると、トリス(ピラゾリル)ボラト配位子と同様の配位様式のトリス(カルベン)ボラト配位子(L1) [17]、キシリレン骨格(L2) [18]あるいは窒素(L3) [19]をリンク

一としたトリカルベン配位子が報告されている(Figure 8).

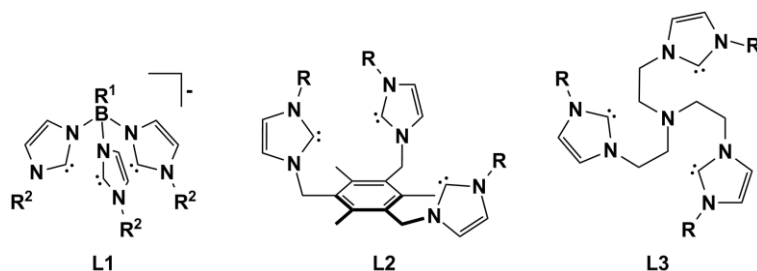


Figure 8. Examples of tricarbene ligands.

他にも、ピンサー型や大環状のポリカルベン配位子などが報告されている[23]. これらの配位子は高原子価の錯体や、配位不飽和種を安定化することができるため、反応中間体の検出や小分子活性化への応用が期待できる.

実際に、Smith らは **L1** 配位子を有する鉄錯体を合成し、非常に珍しい Fe^{V} を中心金属に有するニトリド鉄錯体 **9** を合成し、その構造解析に成功している[17a] (Figure 9). また、Meyer らは **L2** 配位子をもつタリウム錯体 **10** と、**L3** 配位子をもつニトリドマンガン錯体 **11** を合成し、それぞれ構造を明らかにしている[18, 19a]. 特に、錯体 **11** は Mn^{V} からなるニトリド錯体の初めての報告例である.

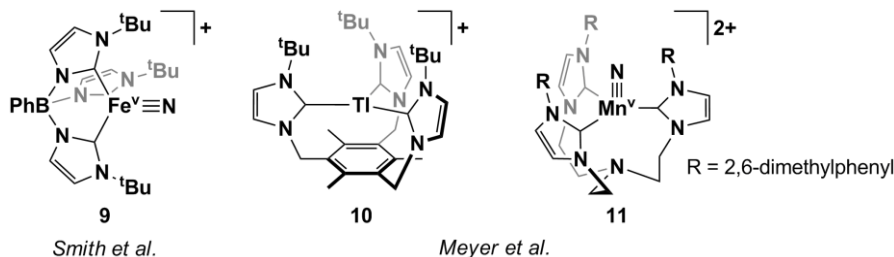


Figure 9. Examples of transition metal complexes having a tricarbene ligand.

また、**L3** 配位子を有する配位不飽和なコバルト錯体 **12** では、 O_2 との反応から O_2 が η^2 -結合様式で配位した錯体 **13** が形成し、さらに、錯体 **13** から benzoyl chloride への酸

素移動反応が報告されている[19b] (Figure 10).

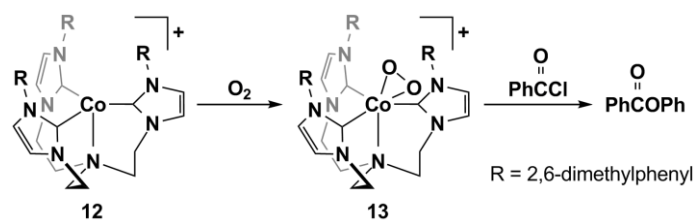


Figure 10. Reaction of complex **12** with O_2 .

2. ピンサー型配位子を有する遷移金属錯体

ピンサー型配位子は、中心金属に三座配位しメタラサイクルを形成するため、錯体の安定性を高めることができる。また、その配位子の設計多様性から、ピリジン類やホスフィン類などを組み合わせたピンサー型配位子の調製が可能であり、さまざまな目的に応じた錯体の合成が可能である。特に、ピンサー型配位子を用いた高活性な触媒や小分子活性化の報告は注目をあつめている。ここでは、いくつかの例を紹介する。ピンサー型配位子をもつ遷移金属錯体については総説があり[20]、特に、ルテニウム錯体については Gunanathan と Milstein の総説がある[20a]。

2009年、山下、野崎らは PNP ピンサー型三座配位子を有するトリヒドリドイリジウム錯体を CO_2 の水素化反応に用いて、非常に効率的なギ酸塩の合成を報告している[21] (Figure 11)。その TOF は $150,000 \text{ h}^{-1}$ 、TON は 3,500,000 に達し、世界で最も高活性な CO_2 の水素化触媒のひとつとなっている。

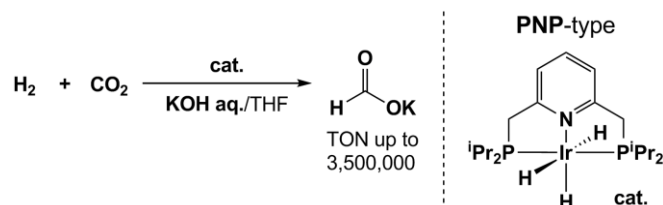
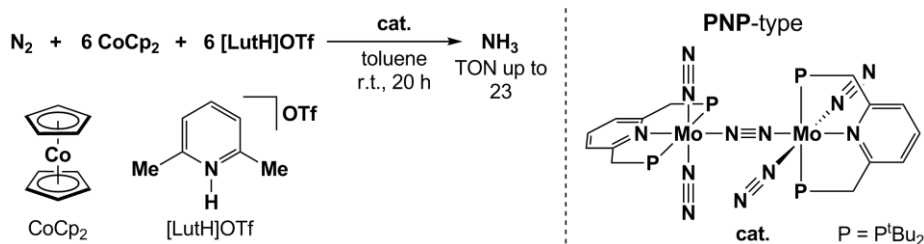
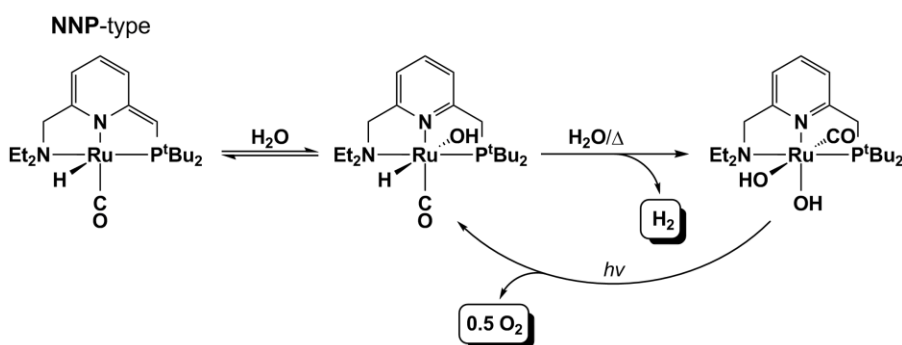


Figure 11. Hydrogenation of CO_2 by a PNP iridium pincer complex.

2011年、西林らは PNP ピンサー型配位子を有する N_2 架橋二核モリブデン錯体を用いて、温和な条件での N_2 から NH_3 への触媒的変換を達成している[22a] (Figure 12)。その TON は 23 に達し、2003年に Schrock らによって報告されたモリブデン錯体(TON = 8)を大きく上回った[22b]。さらに、2015年には PPP ピンサー型配位子を有する単核のモリブデン錯体を用いて、現段階で最も高い TON = 63 を達成している[22c]。

Figure 12. Catalytic reduction of N_2 to NH_3 by a PNP molybdenum pincer complex.

2009年, Milstein らは非対称 NNP ピンサー型配位子を有するヒドリドルテニウム錯体を用いて, H_2O の H_2 と O_2 への変換を報告している[23]. この反応では, まず加熱によって H_2 が生じ, 次に光照射によって O_2 の放出が起こる(Figure 13).

Figure 13. Thermal H_2 and light-induced O_2 evolution from water by an NNP ruthenium pincer complex.

2013年, Parvez らは PCP ピンサー型配位子を有するニッケル錯体を用いて, 水やアンモニアなどの小分子の活性化を達成している[24]. ニッケル中心と PCP 配位子が協奏的に働くことで, H-H や N-H , C-H 結合を切断している(Figure 14). 金属中心とピンサー型配位子が協奏的に働くことで基質を活性化することは知られており, 電子豊富な金属-炭素結合やピンサー型配位子の側鎖が反応に関与することが多い.

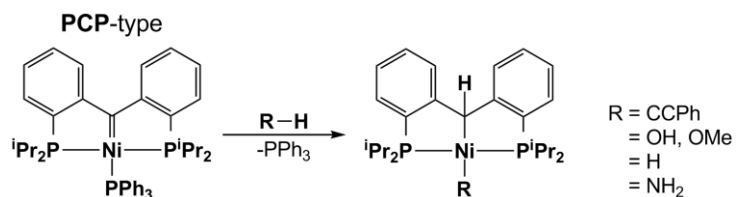


Figure 14. Small molecular activation by a PCP nickel pincer complex.

これらの他に、NHC 配位子を有するピンサー型配位子も合成され、様々な金属との錯形成反応が報告されている。NHC 配位子とピンサー型配位子の特徴を組み合わせることによって、錯体の安定性や反応性の向上が期待できる。実際に、Milstein と Song によって合成された CNN ピンサー型配位子を有するルテニウム錯体では、エステルの水素化反応の触媒として高い活性を示している(Figure 15) [25].

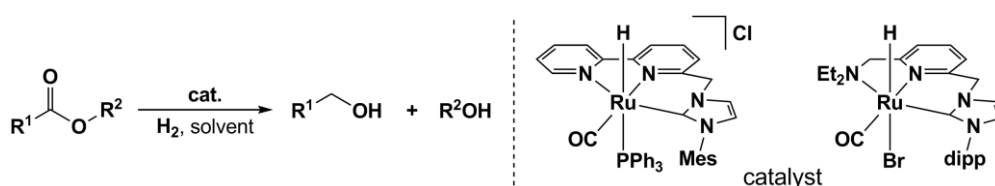


Figure 15. Hydrogenolysis of esters by CNN ruthenium pincer complexes.

また、Patrick らは CNC ピンサー型配位子を有する単核パラジウム錯体が、電気的な CO_2 から CO への還元反応の触媒として機能することを明らかにしており(Figure 16) [26], 今後この分野でのさらなる発展が期待される。さらに、Chirik らは、CNC 配位子を有するコバルト錯体において、CNC 配位子が酸化還元活性をもつ可能性があることを提案しており、ノンイノセント配位子としても非常に興味深い(Figure 17) [27].

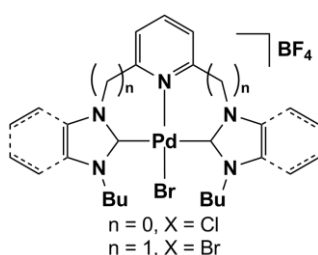


Figure 16. CNC palladium pincer complexes.

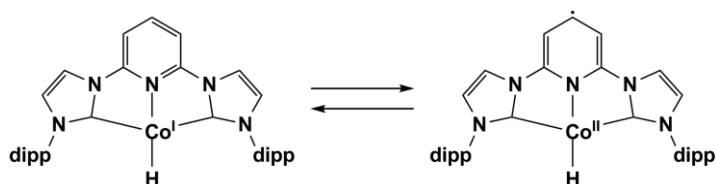


Figure 17. Redox-active CNC pincer ligand.

3. 本論文の概要

本論文は、ピリジン骨格に二つの NHC 部位を有する 2,6-Bis(*t*-butylimidazol-2-ylidene)pyridine (CNC 配位子) を持つ錯体の合成とその反応性を基にした研究であり、全五章から構成され、大きく二つに分けることができる。まず、第一章は、CNC 配位子を有する 11 族遷移金属およびパラジウム錯体である。第二章から第四章は、CNC 配位子をもつルテニウム錯体の合成とその反応性について調査した。第五章は、本研究の結論である。

第一章は、カルベン錯体の合成において、非常に有効な手段であるカルベントランスファー法による錯形成反応を行った。CNC 配位子前駆体と Ag₂O との反応から二核カルベン銀錯体を合成し、これを用いてカルベントランスファー反応を行った。二核カルベン銀錯体と [Cu(NCMe)₄]BF₄ または [AuCl(SC₄H₈)] との反応からは、それぞれ対応する二核カルベン銅または金錯体が得られた。パラジウム錯体の合成では、出発原料に [PdCl₂(NCMe)₂] を用いると単核のパラジウム錯体が生成し、[Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂ を用いると CNC 配位子で架橋した二核パラジウム錯体が生成した。また、その二核パラジウム錯体を AgBF₄ で処理することで、さらにクロロ配位子で架橋した二核錯体が形成することを明らかにした。

第二章は、CNC およびビピリジン配位子を有するルテニウム錯体の合成を行った。ビピリジンが配位したルテニウム錯体と CNC 配位子前駆体との反応から、クロロ錯体を合成した。クロロ錯体のクロリドイオンは脱離が容易なため、AgPF₆ で処理することで、溶媒分子が配位した MeCN 錯体および MeOH 錯体を合成した。さらに、MeOH 錯体は CO との置換反応が進行し、カルボニル錯体が形成する。クロロ錯体と NH₄NCS との反応では、チオシアネート錯体が生成し、二つの結合異性体の単離および構造解析に成功した。

第三章では、クロロ錯体の反応性を研究している上で、空気中の CO₂ を選択的に取り

込むという興味深い反応を見いだした。クロロ錯体を空気下，MeOH 中で KOH と反応させたところ，メチルカーボネート錯体が形成することを明らかにした。また，中間体として考えられるメトキシド錯体を別途合成し，CO₂ と反応させたところ速やかに反応し，メチルカーボネート錯体へと変換された。さらに，メチルカーボネート錯体はメチル化試薬と反応させることにより，ジメチルカーボネート(DMC)の発生に成功した。

第四章では，第三章で CO₂ に対して高い反応性を示したメトキシド錯体の反応性を調査した。ヘテロアレン類との反応性を検討したところ，CS₂ との反応ではジチオカーボネート錯体が，PhNCS との反応からは S で配位した生成物が得られた。

4. 参考文献

- [1] Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1-32.
- [2] Schrock, R. R.; Parshall, G. W. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 243-268.
- [3] Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [4] Wanzlick, H. W.; Schikora, E. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [5] Liu, Y.; Lindner, P. E.; Lemal, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10626-10627.
- [6] Wanzlick, H. W.; Schoenherr, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141-142.
- [7] Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42-43.
- [8] Cetinkaya, B.; Dixneuf, P.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 206-206.
- [9] Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [10] Hahn, F.E.; Jahnke, M.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [11] (a) Gusev, D. G.; Peris, E. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7359-7364. (b) Drgöe, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940-6952. (c) Gusev, D. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 6458-6461.

- [12] Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759-1766.
- [13] Jacobsena, H.; Correab, A.; Poaterb, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687-703.
- [14] (a) Landers, B.; Navarro, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2980-2982. (b) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Kleinhenz, S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Eastham, G. *Organometallics* **2001**, 20, 2027-2031.
- [15] Voutchkova, A. M.; Appelhans, L. N.; Chianese, A. R.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17624-17625.
- [16] Yamaguchi, Y.; Kashiwabara, T.; Ogata, K.; Miura, Y.; Nakamura, Y.; Kobayashi, K.; Ito, T. *Chem. Commun.* **2004**, 2160-2161.
- [17] (a) Scepaniak, J. J.; Vogel, C. S.; Khusniyarov, M. M.; Heinemann, F. W.; Meyer, K.; Smith, J. M. *Science* **2011**, 331, 1049-1052. (b) Forshaw, A. P.; Bontchev, R. P.; Smith, J. M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3792-3794. (c) Frnäkel, R.; Birg, C.; Kernbach, U.; Habereeder, T.; Nöth, H.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1961-1964.
- [18] Nakai, H.; Tang, Y.-J.; Gantzel, P.; Meyer, K. *Chem. Commun.* **2003**, 24-25.
- [19] (a) Kropp, F.; King, A. E.; Khusniyarov, M. M.; Heinemann, F. W.; Lancaster, K. M.; DeBeer, S.; Bill E.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15538-15544. (b) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13464-13473.
- [20] (a) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12024-12087. (b) Morales-Morales, D.; Jensen, C.M. *The Chemistry of Pincer Compounds*, 2007.
- [21] Tanaka, R.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168-14169.
- [22] (a) Arashiba, K., Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 120-125. (b) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, 301, 76-78. (c) Arashiba, K.; Kinoshita,

- E.; Kuriyama, S.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5666-5669.
- [23] Kohl, S. W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.; Konstantinovski, L.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Iron, M. A.; Milstein, D. *Science* **2009**, *324*, 74-77.
- [24] Gutsulyak, D. V.; Piers, W. E.; Borau-Garcia, J.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11776-11779.
- [25] (a) Fogler, E.; Balaraman, E.; Ben-David, Y.; Leitun, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2011**, *30*, 3826-3833. (b) Sun, Y. S.; Koehler, C.; Tan, R. Y.; Annibale, V. T.; Song, D. T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8349-8351.
- [26] Therrien, J. A.; Wolf, M. O.; Patrick, B. O. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12962-12972.
- [27] Yu, R. P.; Darmon, J. M.; Milsman, C.; Margulieux, G. W.; Stieber, S. C. E.; DeBeer, S.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13168-13184.

カルベントランスファーによる 11 族遷移金属および
パラジウムビス (カルベン) 錯体の合成

1.1. 諸言

ピンサー型配位子は、中心金属に三座配位しメタラサイクルを形成するため錯体の安定性を高めることができるため、さまざまなピンサー型配位子とその錯形成反応が報告されている。近年は NHC を含むピンサー型配位子も合成されており、その一つであるピリジン骨格を土台とする CNC ピンサー型配位子を有する遷移金属錯体も多く報告されている。CNC ピンサー型配位子は配位する金属イオンによって多様な構造をとり、Pd^{II}[1]、Ni^{II}[2]や Pt^{II}[3]の d⁸ 金属イオンではピンサー型配位をするが、Kemp らによる三核ニッケル錯体のように CNC 配位子がピンサー型配位し、かつ異なるニッケル中心をつなぐ架橋配位子となる構造もある(Figure 1) [2c].

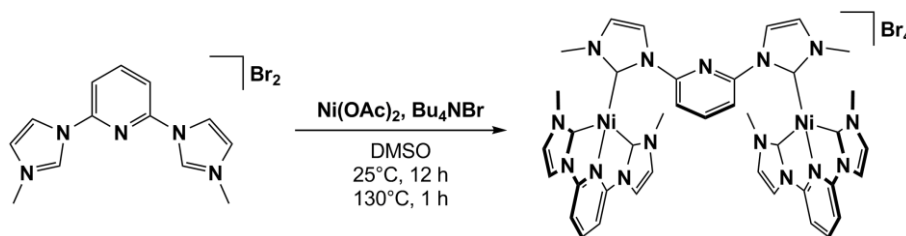


Figure 1. An example of trinuclear nickel complex having a CNC ligand.

一般的に、構造的に柔軟性のないピンサー型配位子は三座配位する。しかしながら、11 族遷移金属錯体において、Cu^I、Ag^I、Au^Iは直線形の構造を好むため、配位子の結合様式は単座あるいは二座配位と限定される。そのため、ピンサー型の配位子とは、二核や三核といった多核錯体を形成する傾向にあることが知られている。CNC ピンサー型配位子の場合、Cu^I、Ag^I、Au^Iは CNC の二つの NHC 部位にそれぞれ結合する(Figure 2) [4-6]. これらの錯体において、ピリジン窒素は金属中心との結合に関与していない。また、ア

ルキル鎖やキシリル骨格でつながった CNC 配位子でも二核および四核銀錯体の合成が報告されている[7].

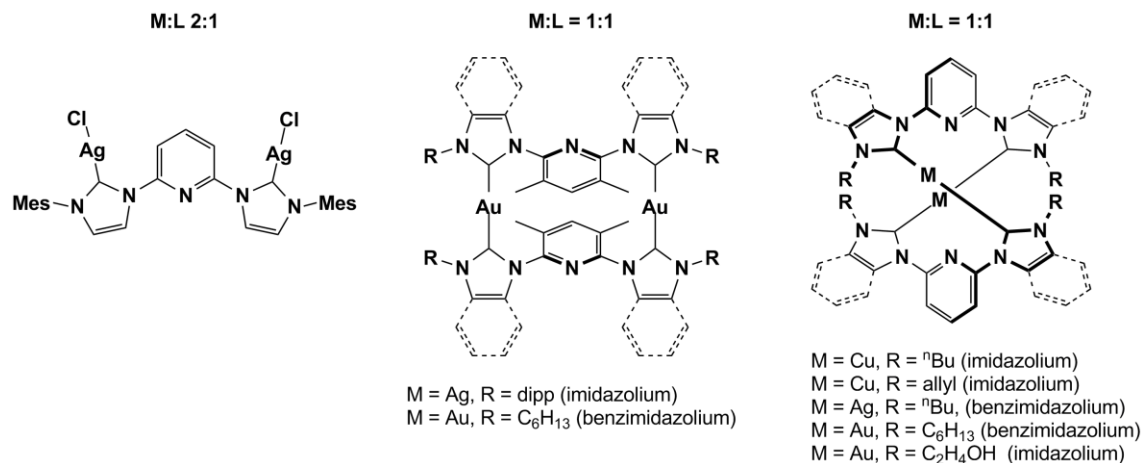


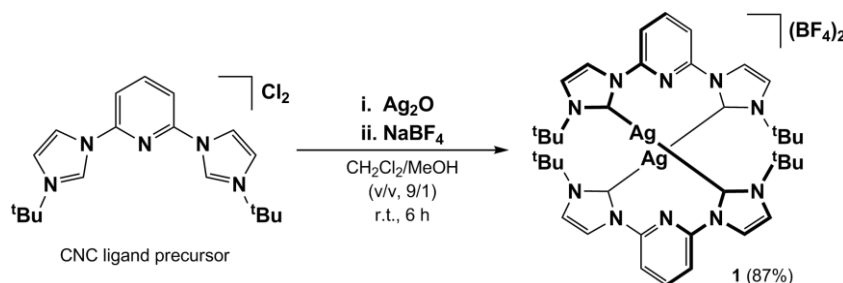
Figure 2. Group 11 transition metal complexes having a CNC ligand.

CNC 配位子を用いた最初の錯形成反応が Lin らによって報告されて以降[1d], NHC 部位の N 上の置換基が異なる CNC 配位子を用いた多くの錯形成反応が報告されているが, 嵩高い ^tBu 基を有する CNC 配位子を用いた報告例は少ない[8]. 本章では, ^tBu 基をもつ CNC 配位子と 11 族遷移金属およびパラジウムとの錯形成反応を行った. 具体的には, CNC 配位子前駆体と Ag₂O との反応からカルベン銀錯体を合成し, これを用いたカルベントランスファー反応によって, 銅および金, さらにパラジウム錯体を合成した. パラジウム錯体は原料錯体を変えることで単核と二核種が生成した.

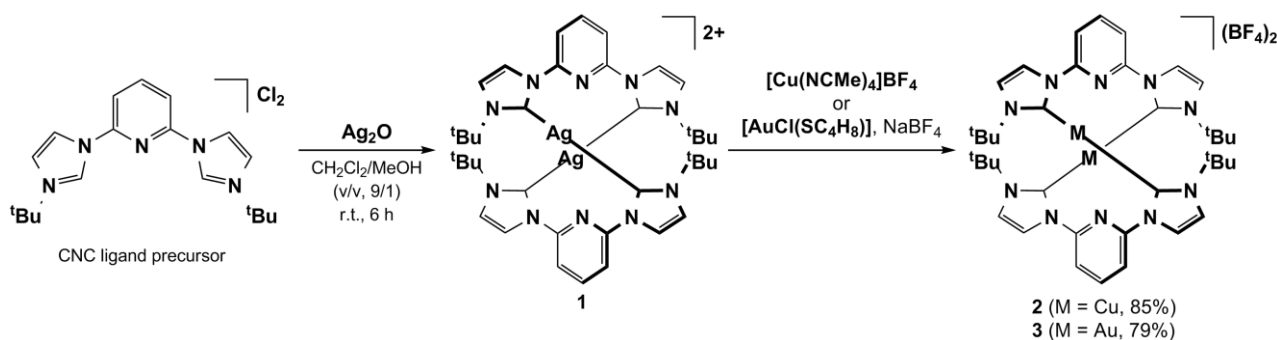
1.2. 11 族遷移金属錯体[M₂(CNC)₂](BF₄)₂ (M = Ag, Cu, Au)の合成

カルベン錯体の合成において、カルベン銀錯体を用いるカルベントランスファー反応は非常に有効な手段である。なぜなら、温和な条件で Ag₂O との反応から容易にカルベン銀錯体が合成でき、不安定なフリーカルベンを単離する必要がないからである。そこで、まずカルベン銀錯体の合成を試みた。

CNC 配位子前駆体である 2,6-Bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride と Ag₂O を MeOH/CH₂Cl₂ (v/v, 1/9)の混合溶媒中、6 時間室温で反応させた。反応後、NaBF₄ で処理することで、白色固体として二核カルベン銀錯体[Ag₂(CNC)₂](BF₄)₂ (**1**, 87%)を単離することができた(Scheme 1)。錯体 **1** の ESI-MS スペクトルでは、*m/z* 861.5 に[**1**-BF₄]⁺, 430.3 に[**1**-(BF₄)₂]²⁺の分子イオンピークを観測した。¹H NMR スペクトルでは、カルベン炭素 C_{NHC} 上のプロトンピークが消えており、イミダゾール部位(NCH=CH)のプロトンに帰属される δ 7.81 と 7.50 のピークは ¹H-^{107/109}Ag カップリング(⁴*J*(¹H-^{107/109}Ag) = 1.5, 2.1 Hz)を示した。¹³C{¹H} NMR スペクトルも同様に、カルベン炭素 C_{NHC} の δ 181.2 のピークが ¹³C-^{107/109}Ag カップリングを示し、C_{NHC} は ¹⁰⁷Ag (190 Hz)または ¹⁰⁹Ag (220 Hz)とそれぞれカップリングした二つのダブレットとして観測された。また、イミダゾール部位(NCH=CH)の炭素は δ 122.7 と 119.5 にピークを示し、³*J*(¹³C-^{107/109}Ag)は 6.8 Hz と 5.1 Hz であった。

Scheme 1. Synthesis of carbene silver complex **1**.

次に、二核カルベン銀錯体 **1** を用いたカルベントランスファー反応による銅および金錯体の合成を試みた。系中で発生させた銀錯体 $[\text{Ag}_2(\text{CNC})_2]^{2+}$ (**1**) と $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$ を MeCN 中で反応させることで、二核カルベン銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{CNC})_2](\text{BF}_4)_2$ (**2**) を 85% の収率で得た (Scheme 2)。 ^1H NMR では、カルベン炭素 C_{NHC} に結合したプロトンピークの消失を観測し、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR は δ 178.3 に C_{NHC} のピークを示した。ESI-MS スペクトルは、 m/z 861.5 に $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$ と m/z 387.3 に $[\text{M}-(\text{BF}_4)_2]^{2+}$ の分子イオンピークを示した。



Scheme 2. Syntheses of carbene copper and gold complexes.

金錯体の合成も錯体 **2** と同様に行い、系中で発生させた銀錯体 $[\text{Ag}_2(\text{CNC})_2]^{2+}$ (**1**) と $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ を CH_2Cl_2 中で反応させることで、二核カルベン金錯体 $[\text{Au}_2(\text{CNC})_2](\text{BF}_4)_2$ (**3**, 79%) を合成した (Scheme 2)。 ^1H NMR では、カルベン炭素 C_{NHC} に結合したプロトンピークの消失を観測し、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルは δ 181.8 に C_{NHC} のピークを示した。ESI-MS スペクトルは、 m/z 1127.3 に $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$ と m/z 520.3 に $[\text{M}-(\text{BF}_4)_2]^{2+}$ の分子イオンピークを示した。

錯体 **1-3** は X 線結晶構造解析によってその構造を明らかにしている (Figure 3)。いずれの錯体も、二つの CNC 配位子が二つの金属中心を架橋した二重らせん構造をとっており、中心のピリジン環に対して NHC 部位はねじれている (torsion angles ($\text{C}_{\text{NHC}}-\text{N}-\text{C}-\text{N1}$), 18.9(16), 23.7(15) (**1**); -21.2(5), -21.1(5) (**2**); 22.9(6), 18.9(6) (**3**))。錯体 **1-3** の金属- C_{NHC} 結合距離は、同様の構造を有する錯体とほぼ同じ距離であり、銅錯体 **2** から金錯体 **3**、銀錯体 **1** の順に長くなっている ($\text{Cu (av. } 1.910 \text{ \AA)} < \text{Au (av. } 2.021 \text{ \AA)} < \text{Ag (av. } 2.105 \text{ \AA)}$)。 C_{NHC} -

M–C_{NHC} 結合角(169.3(5)° (**1**), 163.03(16)° (**2**), 172.57(18)° (**3**))は直線から少し曲がっており, おそらく金属–金属間相互作用によるものだと考えられる. 実際に, 銀錯体 **1** の Ag•••Ag 距離は 3.0251(14) Å であり, 銀イオンの van der Waals 半径の和 (およそ 3.44 Å) よりも短く, 相互作用の存在を示唆する[9, 10]. この距離は類似のらせん型 CNC 銀錯体と比較して短い(3.1585(9) Å [5a]と 3.7848(2) Å [5b]). 銅錯体 **2** の Cu•••Cu 距離(2.9431(8) Å)もまた金属間相互作用を示唆し[9, 11], 以前報告されているらせん型 CNC 銅錯体と同等である(3.031(1)と 2.807(1) Å) [4]. 錯体 **3** の Au•••Au 距離は 3.2563(5) Å であり, 金属間相互作用の範囲内であった[9, 12]. そのような金属間相互作用は, 構造決定された類似のらせん型 CNC 金錯体でも観測されている[6].

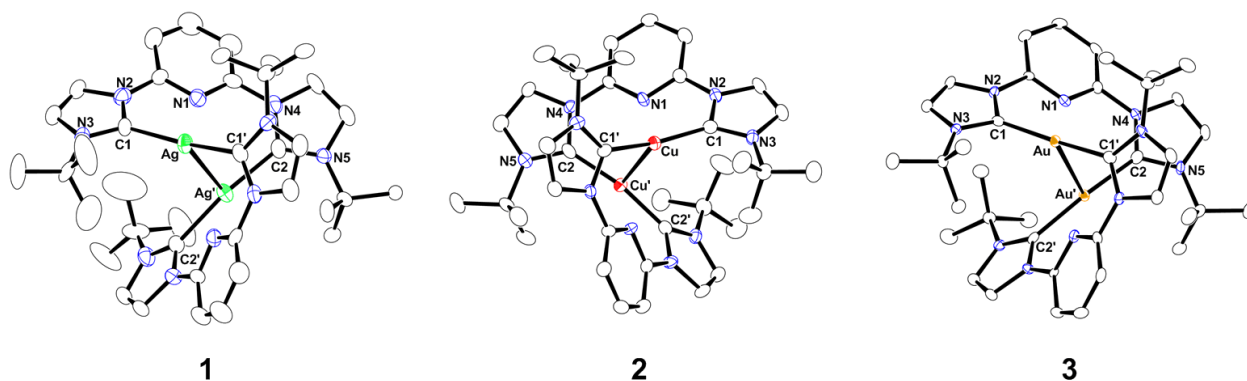


Figure 3. Molecular structures of cation part of complexes **1-3**.

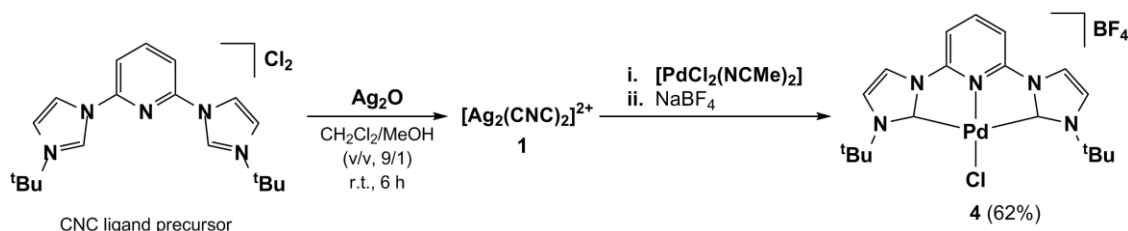
Selected bond distances [Å] and angles [°] of [M₂(CNC)₂]²⁺ (**1-3**)

Complex	[Ag ₂ (CNC) ₂] ²⁺ (1)	[Cu ₂ (CNC) ₂] ²⁺ (2)	[Au ₂ (CNC) ₂] ²⁺ (3)
M–C1	2.111(11)	1.910(4)	2.023(5)
M–C1'	2.098(11)	1.909(4)	2.018(5)
M–N1	2.922(10)	2.720(3)	2.977(3)
M•••M	3.0251(14)	2.9431(8)	3.2563(5)
C1–M–C1'	169.3(5)°	163.03(16)°	172.57(18)°

CNC 配位子上のピリジン窒素の孤立電子対は $M \cdots M$ 線の中点の方向に向いている。興味深いことに、銅錯体 **2** では二つの銅(I)イオンと二つのピリジン窒素がひし形を形作っている。そのひし形の角度は $65.70(7)^\circ$ と $114.49(9)^\circ$ であり、 $Cu \cdots N_{py}$ 距離は $2.720(3) \text{ \AA}$ であった。そのため、銅(I)イオンとピリジン窒素間には非常に弱い相互作用があるかもしれない。しかしながら、銀錯体 **1** と金錯体 **3** の $Cu \cdots N_{py}$ 距離 ($2.922(10) \text{ \AA}$ (**1**), $2.977(3) \text{ \AA}$ (**3**)) は、かなり長く、相互作用はないと考えている。

1.3. カルベントランスファーによるパラジウム錯体の合成

二核カルベン銀錯体 **1** を用いたカルベントランスファー反応による、パラジウム錯体の合成を試みた。単核カルベンパラジウム錯体 $[Pd(CNC)Cl]BF_4$ (**4**) は銀錯体 **1** と $[PdCl_2(NCMe)_2]$ との反応から得られた (収率 62%) (Scheme 3)。 1H NMR スペクトルは、 δ 7.86 と 7.72 にイミダゾール ($NCH=CH$) 部位のピークを示し、 $^{13}C\{^1H\}$ NMR スペクトルは、 δ 166.4 に C_{NHC} のピークを示した。ESI-MS では、 m/z 466.2 に $[M-BF_4]^+$ のピークを観測している。X線結晶構造解析より、錯体 **4** は歪んだ平面四角形構造であった (Figure 4)。類似の CNC 配位子を有する単核カルベンパラジウム錯体はいくつか報告されており、これらと比べて $Pd-C_{NHC}$ と $Pd-N$ 結合の距離は同程度であった [4]。しかし、配位した Cl イオンは理想的な分子平面からかなり歪んでいた ($N1-Pd1-Cl1$ $167.24(11)^\circ$)。



Scheme 3. Synthesis of carbene palladium complex **4**.

$\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ (7.0544(8) Å)の分子間相互作用はないため、嵩高い二つの ^tBu 基が歪みの原因だと考えている。興味深いことに、類似の ^tBu 基を有する $[\text{Pd}(\text{CNC})(\text{Me})]^+$ は単離に成功していない[13]。これは ^tBu 基と配位した Me 配位子の立体反発によるものだと考えられる。

Selected bond distances [Å] and angles [°] of **4**

Pd–C1	2.061(5)
Pd–C2	2.064(5)
Pd–N1	1.970(4)
Pd–Cl	2.2879(12)
C1–Pd–C2	157.93(18)
N1–Pd–Cl	167.24(11)

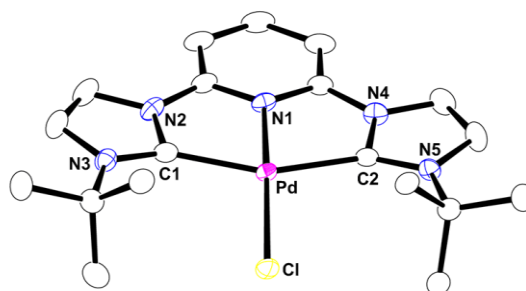
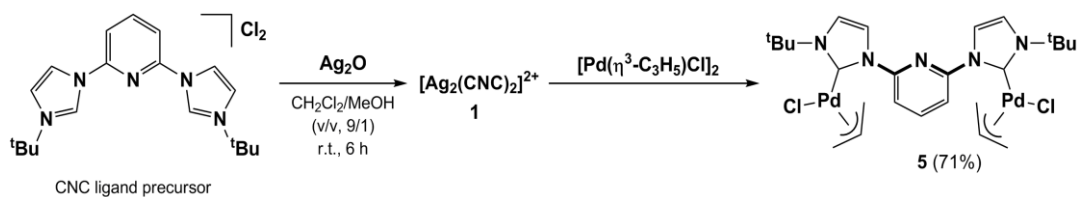


Figure 4. ORTEP drawing of cation part of **4**.

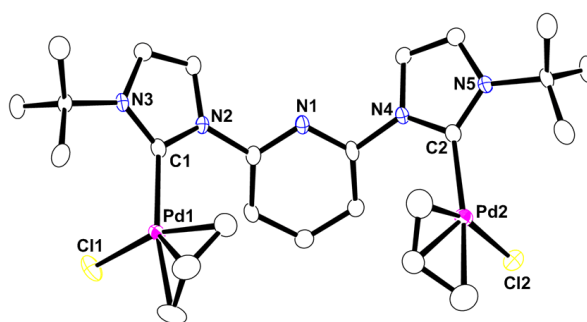
次に、原料錯体に $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ を用いたカルベントランスファー反応を行った。銀錯体 **1** と 0.5 当量の $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ との反応から得られた生成物の ^1H NMR スペクトルは、原料である銀錯体 **1** と新たな種類のピークを 1 対 1 の比で観測した。そこで 1 当量の $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ と反応させたところ、単一の生成物のみが得られた (Scheme 4)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルは、 δ 180.7 に C_{NHC} のピークを示した。FAB-MS は、一つの CNC 配位子に対して二つのパラジウム中心が存在する二核カルベンパラジウム錯体 $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-CNC})]$ (**5**) を示唆した (収率 71%)。



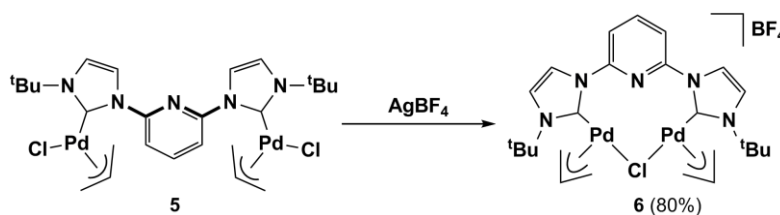
Scheme 4. Synthesis of palladium complex **5**.

X線結晶構造解析により，CNC配位子で架橋した二核カルベンパラジウム錯体の構造を明らかにした(Figure 5)．ピリジン窒素はどちらのパラジウム中心にも配位していない．二つの金属中心を CNC配位子が架橋した構造は，三核ニッケル錯体の例が報告されている[2c]．錯体 **4** の反応と異なり，脱離しにくいアリル配位子が配位しているため，二核錯体を形成したと予想される．

Selected bond distances [Å] of 5	
Pd1–C1	2.046(4)
Pd2–C2	2.061(4)
Pd–Cl1	2.4001(10)
Pd–Cl2	2.3935(11)
Pd1–Pd2	4.0851(8)

Figure 5. ORTEP drawing of **5**.

錯体 **5** は AgBF_4 で処理することで，クロロ架橋錯体 $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-CNC})(\mu\text{-Cl})]\text{BF}_4$ (**6**) を形成する (収率 80%) (Scheme 5)． $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルは， C_{NHC} を δ 181.8 に示し，ESI-MS では m/z 654.2 に $[\text{M-BF}_4]^+$ のピークを観測した．

Scheme 5. Synthesis of chloro-bridged palladium complex **6**.

X線結晶構造解析によって明らかになった錯体 **6** の構造は，クロロ配位子で架橋することで $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 間は短くなり (3.5505(7) Å)， $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-N-C-N1}$ のねじれ角 (33.7(6) と 28.1(6) °) は錯体 **5** と比較して小さくなった (Figure 6)． Pd-C_{NHC} 結合距離は 2.059(5) および 2.075(5)

Å であり，錯体 **5** とほぼ同等の長さである。

Selected bond distances [Å] and angle [°] of **6**

Pd1–C1	2.059(5)
Pd2–C2	2.075(5)
Pd1–N1	2.774(4)
Pd2–N1	2.691(4)
Pd1–Cl	2.4312(12)
Pd2–Cl	2.4295(12)
<hr/>	
Pd1–Cl–Pd2	93.85(4)

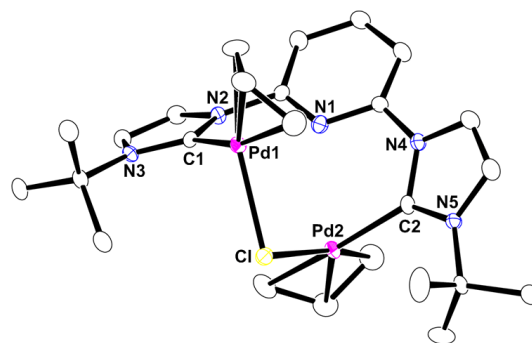


Figure 6. ORTEP drawing of cation part of **6**.

1.4. まとめ

第一章では，CNC 配位子を有する二核カルベン銀錯体 $[\text{Ag}_2(\text{CNC})_2](\text{BF}_4)_2$ (**1**)の合成と，それを用いたカルベントランスファー反応による $[\text{M}_2(\text{CNC})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$ (**2**), Au (**3**)) および単核カルベンパラジウム錯体 $[\text{Pd}(\text{CNC})\text{Cl}]\text{BF}_4$ (**4**)と二核カルベンパラジウム錯体 $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-CNC})]$ (**5**)の合成に成功した．さらに，錯体 **5** と AgBF_4 との反応からクロロ架橋錯体 $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-CNC})(\mu\text{-Cl})]\text{BF}_4$ (**6**)が形成することを明らかにした．11族遷移金属錯体 **1-3** は二重らせん構造をとっており，それぞれの二つの中心金属は金属間相互作用が可能な範囲であった．錯体 **1** および **3** はピリジン窒素と金属との結合はないと考えているが，錯体 **2** のみ非常に弱い相互作用があるかもしれない．単核パラジウム錯体 **4** は，歪んだ平面四角形構造であり，クロロ配位子が分子平面からかなり歪んでいた．これはイミダゾール部位の N 上の嵩高い ^tBu 基との立体的な反発に起因している．二核パラジウム錯体 **5** では，CNC 配位子が二つの金属中心をつなぐ架橋配位子となった．

ピリジン窒素とパラジウム間に結合はなく，金属間相互作用もなかった．錯体 **6** は，クロロ架橋することで Pd••Pd 間(3.5505(7) Å)は錯体 **5** よりも短くなったが，金属間相互作用の範囲ではなかった．

1.5. 実験法

実験の一般的事項

ほとんどの反応とその後の処理は、空気下で行った。二核カルベン銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{CNC})_2](\text{BF}_4)_2$ (**2**)の合成は、不活性ガス雰囲気で行った。1-*tert*-butylimidazole [14], $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$ [15], $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_8)]$ [16], $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$ [17], $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ [18]は報告されている実験法をもとに合成した。IR スペクトルは、KBr ディスクを用いて JASCO FT-IR 4100 スペクトルメーターで測定した。NMR は、Varian Gemini-300 および JEOL JNM-AL-400 スペクトルメーターを用いて測定した。 ^1H および $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルは、それぞれ TMS と溶媒のシグナルを基準とした。ESI-MS は Waters ACQUITY SQD MS system で測定した。元素分析(C, H, N)は、Perkin Elemer 2400II elemental analyzer を用いて測定した。

2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride の合成

2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride は文献の実験法を参考に行った [19]。耐圧容器に 2,6-dichloropyridine (1.5 g, 10 mmol)と 1-*tert*-butylimidazole (5.0 g, 40 mmol)を入れ、150 °C で3日間加熱攪拌した。室温まで冷却し、反応混合物を MeOH (5 mL) に溶かしたあと、大量の diethyl ether を加えると黄土色の沈殿が析出した。ろ過し、析出物を acetone (20 mL)で洗浄後、乾燥させることでオフホワイト固体として 2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride (68%)を得た。

^1H NMR (CD_3CN): δ 10.37 (brs, 2H, NCHN), 8.97 (brs, 2H, imid), 8.58 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, 4-py), 8.46 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, 3,5-py), 8.36 (brs, 2H, imid), 1.72 (s, 18H, ^tBu). ESI-MS (m/z): 360.4 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

二核カルベン銀錯体[Ag₂(CNC)₂](BF₄)₂ (1)の合成

2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride (80.0 mg, 0.202 mmol)と Ag₂O (48.0 mg, 0.207 mmol)を MeOH/CH₂Cl₂ (v/v, 1/9) (10 mL)中, 室温で6時間反応させた. 反応溶液をろ過したあと, ろ液を1 mL程度まで濃縮し, NaBF₄ (110 mg, 1.00 mmol)を溶かした H₂O (10 mL)を加えると白色固体が生じた. 溶液をろ過し, 固体を少量の水で洗浄後, 乾燥させることで白色固体として[Ag₂(CNC)₂](BF₄)₂ (1) (90.6 mg, 87%)を得た.

1: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{BF})$ 1084 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 8.29 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H, 4-py), 7.81 (dd, $J = 2.0, 1.5$ Hz, 4H, imid), 7.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, 3,5-py), 7.50 (t, $J = 2.1$ Hz, 4H, imid), 1.30 (s, 36H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN): δ 181.2 (d \times 2, $J = 190, 220$ Hz, C_{NHC}), 150.5 (2,6-py), 144.8 (4-py), 122.7 (d, $J = 6.8$ Hz, imid), 119.5 (d, $J = 5.1$ Hz, imid), 115.7 (3,5-py), 59.3 (CMe₃), 31.0 (CMe₃). ESI-MS (m/z): 949.3 [M-BF₄]⁺, 430.3 [M-(BF₄)₂]²⁺. Elemental analysis (%) calcd for C₃₈H₅₀N₁₀Ag₂B₂F₈: C, 44.05; H, 4.86; N, 13.52; found: C, 43.46; H, 4.96; N, 13.34.

二核カルベン銅錯体[Cu₂(CNC)₂](BF₄)₂ (2)の合成

2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride (79.3 mg, 0.200 mmol)と Ag₂O (49.2 mg, 212 mmol)を MeOH/CH₂Cl₂ (v/v, 1/9) (10 mL)中, 室温で6時間反応させた. 反応溶液をろ過したあと, ろ液を乾固した. その固体を乾燥させてからグローブボックスに入れ, [Cu(NCMe)₄]BF₄ (63 mg, 0.20 mmol)と脱水 MeCN 中, 室温で12時間反応させた. 反応溶液をろ過し, ろ液を乾固させた. その粗生成物から MeCN/diethyl ether 気相拡散によって黄色結晶として[Cu₂(CNC)₂](BF₄)₂ (2) (81 mg, 85%)を得た.

2: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{BF})$ 1063 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 8.31 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H, 4-py), 7.78 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H, imid), 7.72 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, 3,5-py), 7.43 (d, $J = 2.1$ Hz, 4H, imid), 1.24 (s, 36H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN): δ 178.3 (C_{NHC}), 150.6 (2,6-py), 145.1 (4-py), 122.6 (imid), 118.7 (imid), 115.1 (3,5-py), 59.1 (CMe₃), 30.8 (CMe₃). ESI-MS (m/z): 861.5

$[M-BF_4]^+$, 387.3 $[M-(BF_4)_2]^{2+}$. Elemental analysis (%) calcd for $C_{38}H_{50}N_{10}Cu_2B_2F_8$: C, 48.17; H, 5.32; N, 14.78; found: C, 47.66; H, 5.72; N, 14.46.

二核カルベン金錯体 $[Au_2(CNC)_2](BF_4)_2$ (3)の合成

2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride (80.2 mg, 0.202 mmol)と Ag_2O (47.9 mg, 0.207 mmol)を MeOH/ CH_2Cl_2 (v/v, 1/9) (10 mL)中, 室温で 6 時間反応させた. 反応溶液をろ過したあと, ろ液を乾固した. その固体と $[AuCl(SC_4H_8)]$ (64.2 mg, 0.200 mmol)を CH_2Cl_2 (10 mL)中で 2 時間反応させた. 反応溶液を乾固後, MeOH (2 mL)に溶かし, $NaBF_4$ (110 mg, 1.00 mmol)を溶解させた H_2O (10 mL)を加えたあと, 濃縮すると白色固体が生じた. 溶液をろ過し, 固体を少量の H_2O で洗い, 乾燥させることで白色粉末として $[Au_2(CNC)_2](BF_4)_2$ (3) (96.0 mg, 78%)を得た.

3: IR (KBr, pellet): $\nu(BF)$ 1084 (s) cm^{-1} . 1H NMR (CD_3CN): δ 8.27 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H, 4-py), 7.78 (d, $J = 2.3$ Hz, 4H, imid), 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, 3,5-py), 7.47 (d, $J = 2.3$ Hz, 4H, imid), 1.41 (s, 36H, tBu). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (CD_3CN): δ 181.8 (C_{NHC}), 149.6 (2,6-py), 144.3 (4-py), 122.4 (imid), 119.1 (imid), 115.8 (3,5-py), 60.3 (CMe_3), 30.8 (CMe_3). ESI-MS (m/z): 1127.3 $[M-BF_4]^+$, 520.3 $[M-(BF_4)_2]^{2+}$. Elemental analysis (%) calcd for $C_{38}H_{50}N_{10}Au_2B_2F_8$: C, 37.58; H, 4.15; N, 11.53; found: C, 37.04; H, 3.71; N, 11.36.

単核カルベンパラジウム錯体 $[Pd(CNC)Cl]BF_4$ (4)の合成

2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride (80.4 mg, 0.203 mmol)と Ag_2O (48.3 mg, 0.208 mmol)を MeOH/ CH_2Cl_2 (v/v, 1/9) (10 mL)中, 室温で 6 時間反応させた. 反応溶液をろ過したあと, ろ液を乾固した. その固体と $[PdCl_2(NCMe)_2]$ (52.3 mg, 0.202 mmol)を CH_2Cl_2 (10 mL)中で 2 時間反応させた. 反応溶液を乾固後, MeOH (2 mL)に溶かし, $NaBF_4$ (110 mg, 1.00 mmol)を溶解させた H_2O (10 mL)を加えたあと, 濃縮すると白色固体

が生じた。溶液をろ過し、固体を少量の H_2O で洗い、乾燥させることで黄色固体として $[\text{Pd}(\text{CNC})\text{Cl}]\text{BF}_4$ (**4**) (69.6 mg, 62%)を得た。

4: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{BF})$ 1083 (s) cm^{-1} . ^1H NMR (CD_3CN): δ 8.35 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H, 4-py), 7.86 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 7.72 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, 3,5-py), 7.53 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 1.87 (s, 18H, ^tBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN): δ 166.4 (C_{NHC}), 151.7 (2,6-py), 147.1 (4-py), 123.0 (imid), 117.1 (imid), 109.6 (3,5-py), 62.6 (CMe_3), 31.2 (CMe_3). ESI-MS (m/z): 466.2 $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$. Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{PdClBF}_4$: C, 41.33; H, 4.56; N, 12.68; Found: C, 41.20; H, 4.11; N, 12.70.

二核カルベンパラジウム錯体 $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-CNC})]$ (**5**)の合成

2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride (79.4 mg, 0.200 mmol)と Ag_2O (47.0 mg, 0.203 mmol)を $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (v/v, 1/9) (10 mL)中、室温で6時間反応させた。反応溶液をろ過したあと、ろ液を乾固した。その固体と $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (73.2 mg, 0.200 mmol)を CH_2Cl_2 (10 mL)中で2時間反応させた。反応溶液をろ過し、ろ液を乾固後、benzeneで洗浄した。その粗生成物から $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{diethyl ether}$ 気相拡散によって薄黄色結晶として $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-CNC})]$ (**5**) (97.2 mg, 71%)を得た。下記に NMR スペクトルを示すが、錯体 **5** の $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ の完全な帰属には至っていない。

5: ^1H NMR (CDCl_3): δ 9.00 (br, 2H, 3,5-py), 8.02 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, 4-py), 7.83 (brs, 2H, imid), 7.35 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H, imid), 5.05 (br, CH_{allyl}), 4.18 (br, CH_{allyl}), 3.06 (br, CH_{allyl}), 1.87 (s, 18H, ^tBu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 180.7 (C_{NHC}), 151.3 (2,6-py), 140.3 (4-py), 120.3 (imid), 120.1 (imid), 59.3 (CMe_3), 50.1, 31.6 (CMe_3). FAB-MS (m/z): 654.1 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 429.2 $[\text{Pd}(\text{CNC})]^+$. Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Pd}_2$: C, 43.56; H, 5.12; N, 10.16; found: C, 43.19; H, 5.30; N, 9.76.

[[Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂(μ -CNC)] (5) と AgBF₄ との反応

[[Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂(μ -CNC)] (5) (69.3 mg, 0.101 mmol) と AgPF₆ (26.3 mg, 0.104 mmol) を acetone (10 mL) 中, 室温で一時間反応させた. 反応溶液をろ過し, ろ液を乾固後, CHCl₃ で抽出した. 抽出した溶液をろ過し, 乾固させることで薄黄色固体として [[Pd(η^3 -C₃H₅)₂(μ -CNC)(μ -Cl)]BF₄ (6) (60.2 mg, 80%) を得た. 下記に NMR スペクトルを示すが, 錯体 6 の η^3 -C₃H₅ の完全な帰属には至っていない.

6: ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.29 (t, J = 7.9 Hz, 1H, 4-py), 7.89 (d, J = 2.1 Hz, 2H, imid), 7.82 (br, 2H, 3,5-py), 7.45 (brs, 2H, imid), 5.10 (br, CH_{allyl}), 3.61 (br, CH_{allyl}), 3.30 (br, CH_{allyl}), 2.23 (br, CH_{allyl}), 1.80 (s, 18H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 181.8 (Pd-C_{NHC}), 150.2 (2,6-py), 143.7 (4-py), 121.3 (imid), 119.5 (imid), 115.3 (3,5-py), 59.3 (CMe₃), 31.3 (CMe₃); we couldn't assign the carbon signals of the η^3 -C₃H₅. ESI-MS (m/z): 654.2 [M-BF₄]⁺. Elemental analysis (%) calcd for C₂₅H₃₅N₅Pd₂ClBF₄·H₂O: C, 39.58; H, 4.92; N, 9.23; found: C, 39.26; H, 5.45; N, 9.02.

1.6. 参考文献

- [1] (a) Therrien, J. A.; Wolf, M. O.; Patrick, B. O. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12962-12972. (b) Tu, T.; Feng, X.; Wang, Z.; Liu, X. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10598-10600. (c) Peris, E.; Mata, J.; Loch, J. A.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 201-202. (d) Chen, J. C. C.; Lin, I. J. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 839-840.
- [2] (a) Brown, D. H.; Skelton, B. W. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8849-8858. (b) Tu, T.; Mao, H.; Herbert, C.; Xu, M.; Doetz, K. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7796-7798. (c) Mrutu, A.; Goldberg, K. I.; Kemp, R. A. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 115-119.
- [3] (a) Leung, S. Y.-L.; Lam, E. S.-H.; Lam, W. H.; Wong, K. M.-C.; Wong, W.-T.; Yam, V. W.-W. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10360-10369. (b) Cao, P.; Cabrera, J.; Padilla, R.; Serra, D.; Rominger, F.; Limbach, M. *Organometallics* **2012**, *31*, 921-929. (c) Lee, C.-S.; Sabiah, S.; Wang, J.-C.; Hwang, W.-S.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **2010**, *29*, 286-289.
- [4] (a) Lake, B. R. M.; Willans, C. E. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16780-16790. (b) Liu, B.; Ma, X.; Wu, F.; Chen, W. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1836-1844.
- [5] (a) Caballero, A.; Díez-Barra, E.; Jalón, F.A.; Merino, S.; Rodríguez, A. M.; Tejada, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 263-264. (b) Brown, D. H.; Nealon, G. L.; Simpson, P. V.; Skelton, B. W.; Wang, Z. *Organometallics*, **2009**, *28*, 1965-1968.
- [6] (a) Jean-Baptiste dit Dominique, F.; Gornitzka, H.; Sournia-Saquet, A.; Hemmert, C. *Dalton Trans.* **2009**, *2*, 340-352. (b) Herbst, A.; Bronner, C.; Dechambenoit, P.; Wenger, O. S. *Organometallics* **2013**, *326*, 1807-1814.
- [7] Radloff, C.; Gong, H.-Y.; Schulte to Brinke, C.; Pape, T.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Hahn, F. E. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13077-13081.
- [8] (a) Frey, G.D.; Rentsch, C.F.; von Preysing, D.; Scherg, T.; Mühlhofer, M.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5725-5738. (b) Liu, Y.; Harlang, T.; Canton, S. E.; Chabera, P.; Suarez-Alcantara, K.; Fleckhaus, A.; Vithanage, D. A.;

- Goransson, E.; Corani, A.; Lomoth, R.; Sundstrom, V.; Warnmark, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6412-6414.
- [9] (a) Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098-1110. (b) Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
- [10] Schmidbaur, H.; Schier, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 746-784.
- [11] (a) Dinda, S.; Samuelson, A. G. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3032-3042. (b) Woidy, P.; Karttunen, A. J.; Widenmeyer, M.; Niewa, R.; Kraus, F. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3290-3303.
- [12] (a) Peris, E.; Loch, J. A.; Mata, J.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 201-202. (b) Loch, J. A.; Albrecht, M.; Peris, E.; Mata, J.; Faller, J. W.; Crabtree, R.H. *Organometallics*, **2002**, *21*, 700-706.
- [13] Nielsen, D. J.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1855-1869.
- [14] Cowley, R.E.; Bontchev, R.P.; Duesler, E.N.; Smith, J.M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9771-9779.
- [15] Tang, X.; Woodward, S.; Krause, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2836-2844.
- [16] Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Briggs, D.A.; Murray, H.H.; Fackler, J.P. *in: Inorganic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.* **2007**, 85-91.
- [17] Wimmer, F.L.; Wimmer, S.; Castan, P.; Puddephatt, R. J. *in: Inorganic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.* **2007**, 185-187.
- [18] Dent, W. T.; Long, R.; Wilkinson, A. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585-1588.
- [19] Inamoto, K.; Kuroda, J.; Hiroya, K.; Noda, Y.; Watanabe, M.; Sakamoto, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 3095-3098.

第二章

CNC 配位子を有するルテニウム錯体の合成と反応性

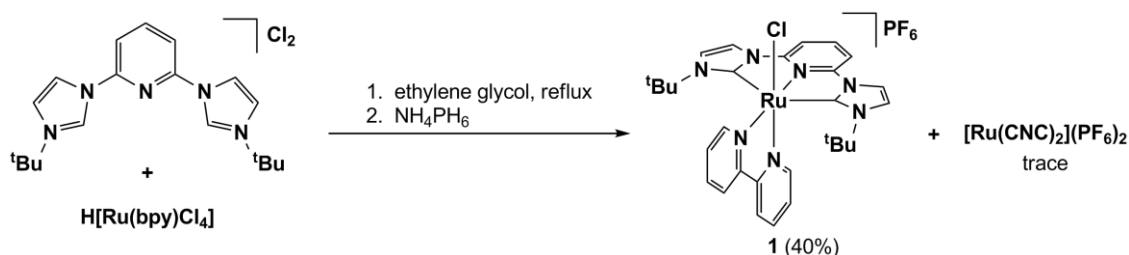
2.1. 諸言

遷移金属錯体の合成において、配位子の選択は錯体の安定性や反応性を制御する重要な要素である。例えば、嵩高い配位子は高活性な配位不飽和種を安定化させ、強い σ -供与性をもつ配位子は金属中心の電子密度を上げることで反応性を高めることができる。また、多座配位子はキレート効果によって単座よりも安定な錯体の形成や、選択的な反応場の構築が可能であり、有用な補助配位子として働く。六配位八面体型構造をとるルテニウム錯体において、ピンサー型配位子を有する錯体は数多く報告されており、多くの触媒反応で利用されている[1]。

本章では、CNC ピンサー型配位子とビピリジンからなるルテニウム錯体の合成を試みた。CNC 配位子が金属中心に三座メリディオナル型配位することによるメタラサイクル形成と、NHC からの強い σ -供与性によって、安定でかつ反応性が高い錯体の合成ができる。また、CNC 配位子とビピリジンが五つの配座を占めることで、選択的な反応場を構築し、小分子の活性化に適した配位環境を期待した。

2.2. ピンサー型ビス（カルベン）ルテニウム錯体[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆の合成

CNC 配位子を有するクロロ錯体[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**)は Wong らの報告をもとに合成した[2]. CNC 配位子前駆体となるピリジン架橋イミダゾリウムジクロリドと H[RuCl₄(bpy)]をエチレングリコール中, 90 分間, 還流条件で反応させることで 40%の収率で得られた(Scheme 1). このとき僅かだがビス（ピンサー）型ルテニウム錯体 [Ru(CNC)₂](PF₆)₂ も得ている.

Scheme 1. Synthesis of [(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**)

錯体 **1** の ¹H NMR スペクトルは, δ 10.02 にビピリジンに由来する特徴的なピークを示し, ESI-MS では, *m/z* 616.4 に[M-PF₆]⁺のピークを観測した. ¹³C{¹H} NMR スペクトルは, δ 191.8 に C_{NHC} のピークを示し, これは Wong らによって合成された類似の錯体とほぼ同等の値である[2]. X線結晶構造解析によって明らかとなった錯体 **1** の構造は, CNC 配位子とビピリジン, クロリドからなる歪んだ八面体構造であり, C_{NHC}-N-C_{NHC} のなす角度は 155.00(8)°, Ru-C_{NHC} 結合距離は 2.1190(19)と 2.1201(18) Å であった(Figure 1). また, [Ru(CNC)₂](PF₆)₂ は Chung らの報告に従って別途合成し[3], 収率 28%で得られた. X線結晶構造解析によって明らかとなった[Ru(CNC)₂](PF₆)₂ の構造は, 一つのルテニウム中心に二つの CNC 配位子がメリディオナルに配位した歪んだ八面体構造であった. Ru-C_{NHC} 結合距離は 2.134(5)と 2.124(4) Å, C_{NHC}-Ru-C_{NHC} 結合角は 153.80(17)であり類似の錯体とほぼ同等であった[3].

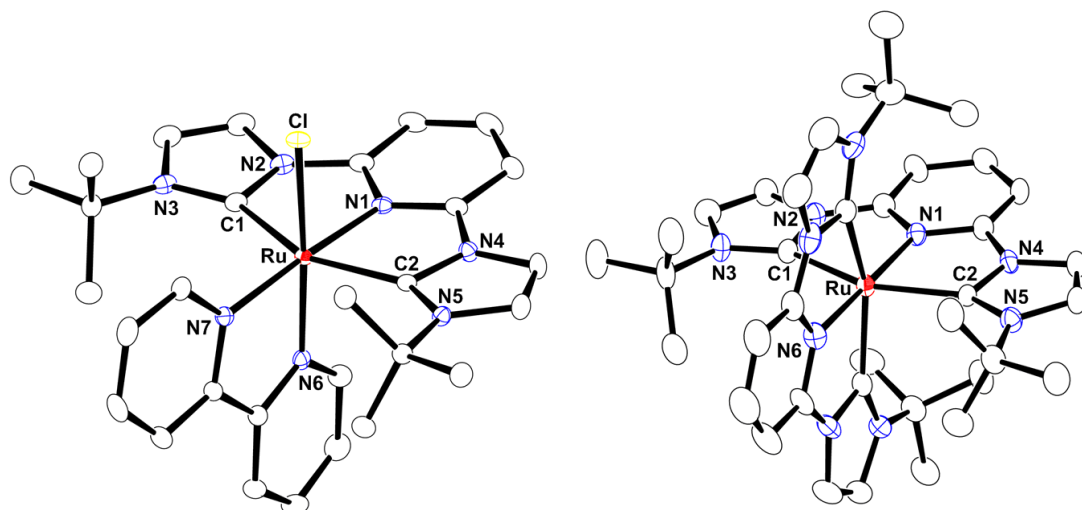


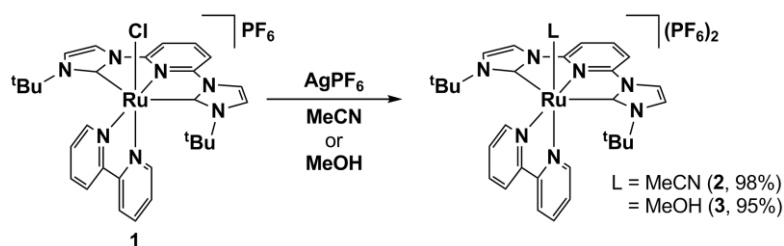
Figure 1. ORTEP drawing of cation part of **1** (left) and dication part of $[\text{Ru}(\text{CNC})_2](\text{PF}_6)_2$ (right).

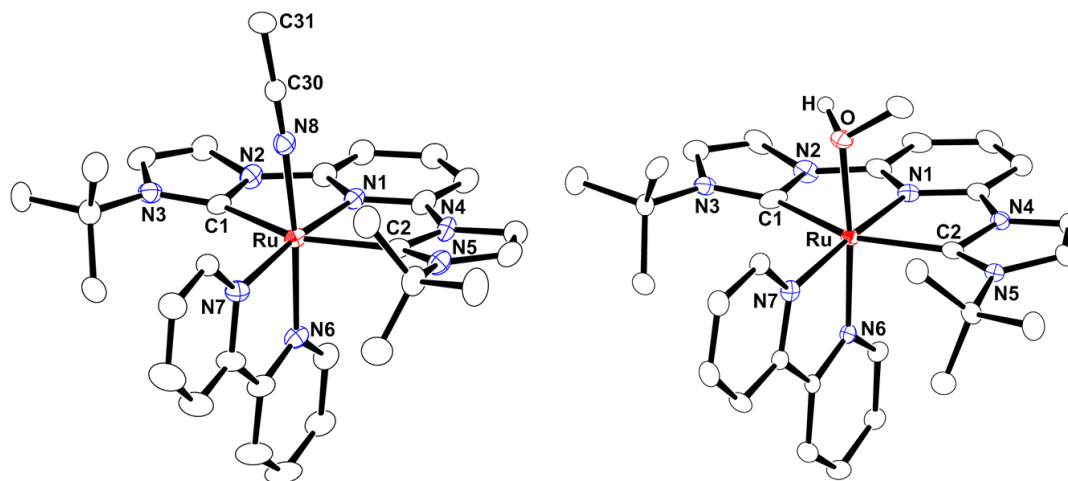
Selected bond distances [\AA] and angles [$^\circ$] of **1** and $[\text{Ru}(\text{CNC})_2](\text{PF}_6)_2$

Complex	$[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (1)	$[\text{Ru}(\text{CNC})_2](\text{PF}_6)_2$
Ru–Cl	2.4310(6)	-
Ru–N1	2.0046(17)	2.028(4)
Ru–N6	2.0402(16)	-
Ru–N7	2.0640(17)	-
Ru–C1	2.1190(19)	2.134(5)
Ru–C2	2.1201(18)	2.124(4)
C1–Ru–C2	155.00(8)	153.80(17)
N1–Ru–N6		179.57(17)

2.3. AgPF₆ との反応による[(CNC)Ru(bpy)L](PF₆)₂ (L = NCMe, MeOH)の合成と反応性

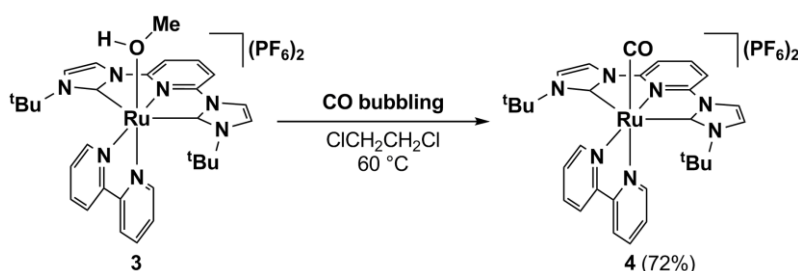
クロロ錯体[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**)は、MeCN や MeOH といった配位性の溶媒中、AgPF₆と反応させることで、MeCN 錯体[(CNC)Ru(bpy)(NCMe)](PF₆)₂ (**2**, 98%)や MeOH 錯体[(CNC)Ru(bpy)(MeOH)](PF₆)₂ (**3**, 95%)が得られた(Scheme 2). ¹H NMR では、錯体 **1** と比較して錯体 **2** と **3** の特徴的なビピリジンのピークがそれぞれ高磁場にシフトしたことを観測した. 錯体 **2** の配位メタノールの OH プロトンは観測できていない. ESI-MS では、*m/z* 311.2 に[**2**-(PF₆)₂]²⁺と *m/z* 306.6 に[**3**-(PF₆)₂]²⁺のピークをそれぞれ観測した. 錯体 **2** および **3** は X 線結晶構造解析によって構造を明らかにしている(Figure 2). 錯体 **2** と **3** はともに歪んだ八面体構造であり、錯体 **2** の C_{NHC}-N-C_{NHC} のなす角度は 154.9(2)°, Ru-C_{NHC} 結合距離は 2.128(5)と 2.134(5)Å, 錯体 **3** の C_{NHC}-N-C_{NHC} の結合角は 155.2(13)°, Ru-C_{NHC} 結合距離は 2.125(4)と 2.124(4)Å であった.

Scheme 2. Reactions of complex **1** with AgPF₆.

Figure 2. ORTEP drawing of dication part of **2** (left) and **3** (right).Selected bond distances [\AA] and angles [$^\circ$] of **2** and **3**

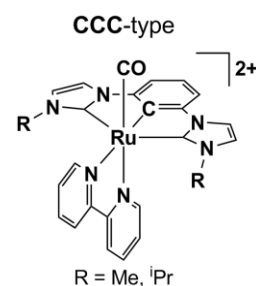
Complex	[Ru]–NCMe (2)	[Ru]–MeOH (3)
Ru–N1	2.019(5)	2.013(3)
Ru–N6	2.057(4)	2.040(3)
Ru–N7	2.081(5)	2.061(3)
Ru–N8	2.027(4)	-
Ru–C1	2.128(5)	2.125(4)
Ru–C2	2.134(5)	2.124(4)
Ru–O	-	2.161(3)
N8–C30	1.140(6)	-
C30–C31	1.464(6)	-
O–C30	-	1.445(6)
C1–Ru–C2	154.9(2)	155.2(13)

MeOH 錯体 **3** は MeOH の配位能が弱いため容易に他の分子と置換する. 例えば, MeOH 錯体 **3** は MeCN 中で MeCN 錯体 **2** へと変換される. そこで, 錯体 **3** と CO との反応を試みた. ClCH₂CH₂Cl 中, 錯体 **3** を 60 °C で加熱しながら CO バブリングを行うとカルボニル錯体[(CNC)Ru(bpy)(CO)](PF₆)₂ (**4**, 72%)が得られた. 興味深いことに, MeCN 錯体 **2** と CO では反応が進行しなかった.

Scheme 3. Reaction of **3** with CO.

¹H NMR スペクトルでは, ビピリジンの特徴的なピークをδ 9.63 に観測した. ESI-MS スペクトルでは, *m/z* 754.2 [M-PF₆]⁺と 304.7 [M-(PF₆)₂]²⁺に分子イオンピークを観測した. IR では, 1982 cm⁻¹に CO 伸縮振動を観測している. カルボニル錯体 **4** の CO 伸縮振動(1982 cm⁻¹)を, 類似のピンサー型配位子とビピリジンからなるカルボニル錯体と比較すると, tpy 配位子より低波数であり[4a], CCC 配位子より高波数であった[4b]. 電子供与性は tpy 配位子よりも強い.

Complex	$\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	Reference
[<i>cis</i> -Ru(bpy) ₂ (CO) ₂]	2091, 2039	[4a]
[Ru(tpy)(bpy)(CO)] ²⁺	2004	[4a]
[Ru(^t Bu CNC)(bpy)(CO)] ²⁺ (4)	1982	This report
[Ru(ⁱ Pr CCC)(bpy)(CO)] ⁺	1937	Our lab.
[Ru(^{Me} CCC)(bpy)(CO)] ⁺	1931	[4b]



X線結晶構造解析によって明らかになった錯体 **4** の構造は歪んだ八面体構造であり、 $C_{\text{NHC}}\text{-N-C}_{\text{NHC}}$ のなす結合角は $154.80(12)^\circ$ 、 Ru-C_{NHC} 結合距離は $2.138(4)$ と $2.147(4)$ Å であり、錯体 **1-3** と比較してわずかに伸長していた(Figure 3)。これは CO の配位によって金属中心の電子密度が低くなり、カルベン炭素へのバックドネーションが減少したためだと考えられる。

Selected bond distances [Å] and angle [°] of **4**

Ru-N1	2.027(3)
Ru-N6	2.118(3)
Ru-N7	2.093(3)
Ru-C1	2.138(4)
Ru-C2	2.147(4)
Ru-C30	1.852(4)
C30-O	1.150(4)
<hr/>	
C1-Ru-C2	154.80(12)

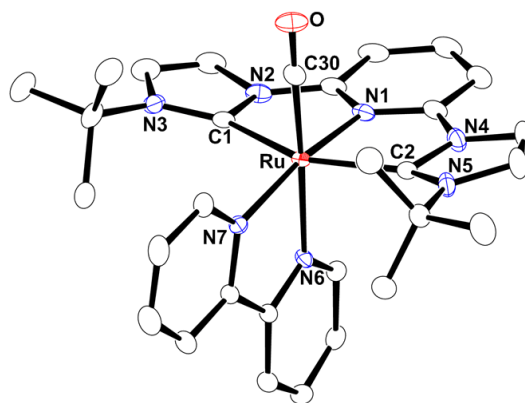
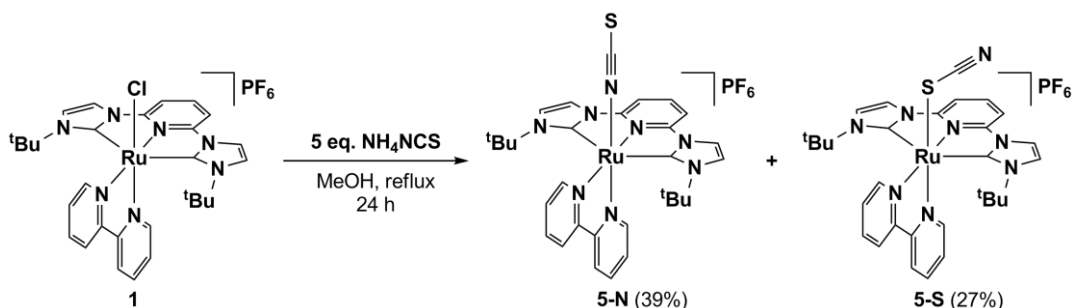


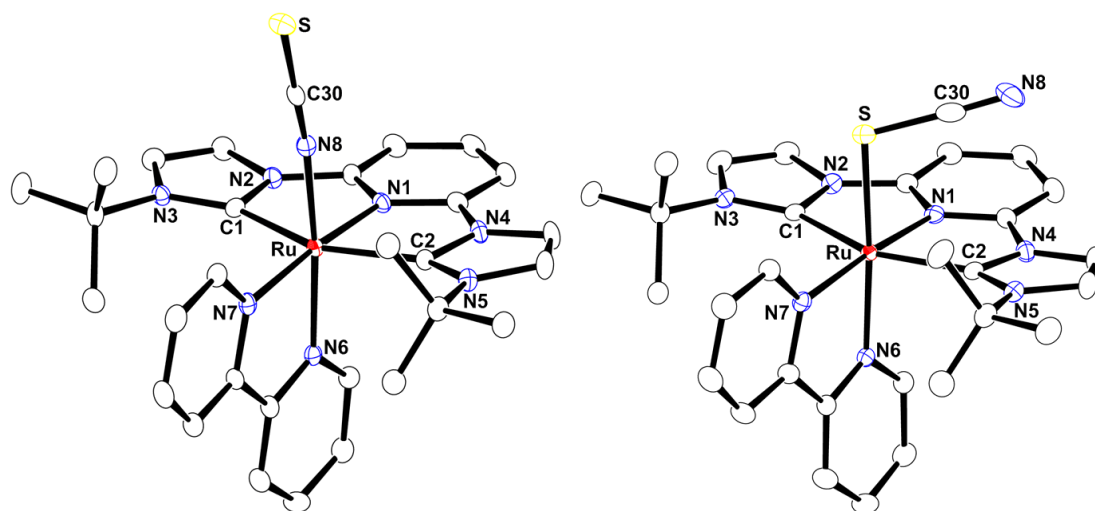
Figure 3. ORTEP drawing of dication part of **4**.

2.4. チオシアネート錯体の合成と結合異性化反応

チオシアネート錯体 **5** の合成を目的として、クロロ錯体 **1** と過剰量の NH_4NCS を MeOH 中、還流条件で反応させた (Scheme 4). 生成物の ^1H NMR スペクトルは、クロロ錯体 **1** とは異なる 2 種類ピークを示し、ESI-MS では一種類のチオシアネート錯体由来のピーク $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$ を m/z 639.1 に観測したため、結合異性体の形成を示唆した. この 2 つの生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離が可能であり、二つのチオシアネート錯体 **5-N** (39%) と **5-S** (27%) をそれぞれ単離することができた.

Scheme 4. Synthesis of thiocyanato complexes **5**.

これら二つの結合異性体 **5** は、X線結晶構造解析によってそれぞれ構造を明らかにしている (Figure 4). チオシアネート錯体 **5-N** の構造は、NCS 配位子が N で配位した構造をとっており、 $\text{Ru}-\text{N}-\text{C}$ 結合角は $168.94(19)^\circ$ とほぼ直線状に配位している. 一方で、錯体 **5-S** の構造は、NCS 配位子が S で配位しており、 $\text{Ru}-\text{S}-\text{C}$ 結合角は $104.76(8)^\circ$ と折れ曲がる形で配位していた. また、錯体 **5-N** と **5-S** の $\text{N}\equiv\text{C}$ 結合距離は、それぞれ $1.160(4)$ と $1.162(3)$ Å であり、ともに三重結合に近い値である. この結果は IR スペクトルからも支持されており、錯体 **5-N** と **5-S** の $\text{N}\equiv\text{C}$ 伸縮振動 (**5-N**; 2119 cm^{-1} , **5-S**; 2099 cm^{-1}) が観測された. NCS 配位子の結合異性体は数多く報告されているが、錯体 **5** のように結合異性体のそれぞれを単離に成功した例は珍しく、これまで二例しか報告がない (Figure 5) [5].

Figure 4. ORTEP drawing of dication part of **5-N** (left) and **5-S** (right).Selected bond distances [\AA] and angles [$^\circ$] of **5-N** and **5-S**

complex	5-N	5-S
Ru–N1	2.013(2)	2.007(13)
Ru–N6	2.055(2)	2.0599(16)
Ru–N7	2.081(5)	2.081(3)
Ru–N8	2.043(4)	-
Ru–C1	2.128(5)	2.128(3)
Ru–C2	2.124(2)	2.128(2)
Ru–S	-	2.4248(6)
N8–C30	1.160(4)	1.162(3)
S–C30	1.642(3)	1.681(2)
C1–Ru–C2	154.9(2)	154.81(11)
Ru–N8–C30	168.94(19)	-
Ru–S–C30	-	104.76(8)

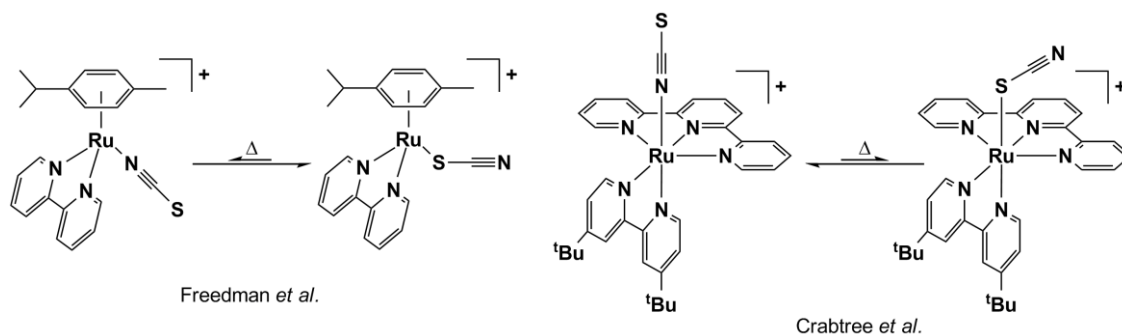
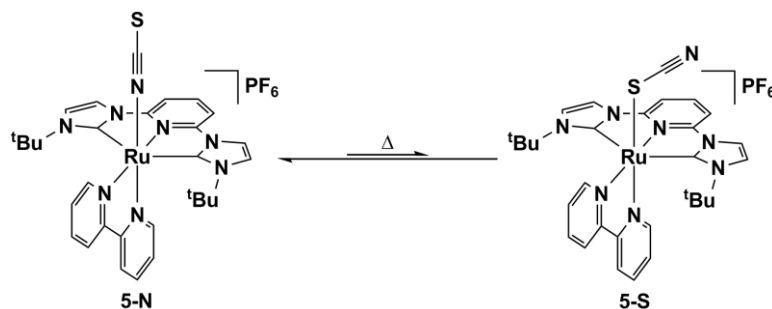


Figure 5. Examples of thiocyanato complexes.

チオシアネート錯体の NCS 配位子は、N または S で配位した結合異性体間に平衡が存在し、加熱によって異性化が起こることが報告されている (Figure 5) [5]. Freedman らは、*p*-cymene とビピリジン配位子からなるチオシアネートルテニウム錯体の結合異性化反応を報告している [5a]. その錯体では、S で配位した錯体の形成がより有利である. 一方で、Crabtree らは、NNN 型ピンサー配位子であるターピリジン配位子とビピリジン配位子からなるチオシアネート錯体を報告しており、その錯体では N で配位した錯体の形成がより有利である [5b]. 本研究で合成および結合異性体の単離に成功したチオシアネート錯体 **5** は、Crabtree らの錯体と同様の骨格をもつため、異性化反応を起こすことが考えられた.

チオシアネート錯体 **5-N** と **5-S** は加熱によって結合異性化反応が進行した (Scheme 5). 錯体 **5-N** を重 DMSO 中に溶解させ、100 °C から 120 °C の範囲で 2 時間加熱後、室温に戻し ¹H NMR スペクトルを測定した.

Scheme 5. Linkage isomerism of thiocyanato complexes **5**.

このとき、錯体 **5-N** から錯体 **5-S** への異性化を観測し、さらに2時間加熱してもスペクトルに変化が見られなかったことから、平衡状態に達したことを確認している。

$^1\text{H NMR}$ スペクトルをもとに Van't Hoff Plot 作成した (実験項参照)。標準エンタルピー変化は $\Delta H^\circ = -4.98 \text{ kcal/mol}$ となり、 $[\text{Ru}]\text{-SCN}$ (**5-S**) よりも $[\text{Ru}]\text{-NCS}$ (**5-N**) の方がより熱力学的に安定である。標準エントロピー変化は $\Delta S^\circ = -8.65 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$ であった。この結果について、HSAB 則から考えると、ルイス酸として中間に位置する Ru^{2+} イオンは、NCS 配位子の N (硬い塩基) と S (軟らかい塩基) どちらも結合を形成することができ、すでに報告されている例と比較しても、どちらの配位が有利か断言することは難しい。錯体 **5** の場合では、NCS が折れ曲がって配位した錯体 **5-S** よりも **5-N** の方がより N 上の ^tBu 基との立体障害が少ないため、この立体的な寄与が安定性の違いに効いていると考えている。また、錯体 **5** の混合物を重 DMSO 中で光照射したときは、異性化反応は進行せず、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルは、新たな生成物の単一のピークを示し、ESI-MS スペクトルから、NCS 配位子が脱離し重 DMSO が配位した錯体の生成を示唆する結果を得ている。

2.5. まとめ

第二章では、CNC 配位子とビピリジンからなるクロロ錯体[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**)を合成し、クロロ配位子を置換することで、溶媒分子が配位した[(CNC)Ru(bpy)L](PF₆)₂ (L = NCMe (**2**), MeOH (**3**))およびチオシアネート錯体 **5** を合成した。MeOH 錯体 **3** では、MeOH の弱い配位能により、さらに小分子との置換が可能であり、CO との反応からカルボニル錯体[(CNC)Ru(bpy)(CO)]PF₆ (**4**)が生成した。また、チオシアネート錯体 **5** は、N で配位した[(CNC)Ru(bpy)(NCS)]PF₆ (**5-N**)と、S で配位した[(CNC)Ru(bpy)(SCN)]PF₆ (**5-S**)のそれぞれの単離に成功した。錯体 **5-N** と **5-S** は加熱によって異性化することを明らかにし、錯体 **5-N** の方が熱力学的に安定であることがわかった。

2.6. 実験法

特に記載がない限り、すべての反応は不活性ガス雰囲気下で行った。その後の処理は、空気下で行った。IR スペクトルは KBr ディスクを用いて JASCO FT-IR 4100 スペクトルメーターで測定した。NMR は、Varian Gemini-300 および JEOL JNM-AL-400 スペクトルメーターを用いて測定した。¹H および ¹³C{¹H} NMR スペクトルは、それぞれ TMS と溶媒のシグナルを基準とした。ESI-MS は、Waters ACQUITY SQD MS system で測定した。元素分析(C, H, N)は、Perkin Elemer 2400II elemental analyzer を用いて測定した。

クロロ錯体[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**)の合成

この錯体の合成は Wong らによって報告されている実験法を参考に行った[2]。Ar 下、H[Ru(bpy)(Cl)₄] (300 mg, 0.750 mmol) と 2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)-pyridine dichloride (327 mg, 0.825 mmol)を、20 分間 Ar バブリングした ethylene glycol (15 mL)中、190 °C で 90 分間反応させた。反応溶液を濃縮し、NH₄PF₆ (489 mg, 3.00 mmol)を溶解させた H₂O (10 mL)を加えた。生じた茶色固体をろ過し、H₂O で洗い乾燥させた。茶色固体を展開溶媒に CH₂Cl₂/MeOH (v/v, 30/1)を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィー

で分離し，得られた赤茶色固体を少量の MeOH で洗浄することによって [(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**) (230 mg, 40%)を得た．また，このとき僅かにビス（ピンサー）型錯体[(CNC)₂Ru](PF₆)₂ も得られた．

1: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{PF})$ 847 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 10.02 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, bpy), 8.40 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, bpy), 8.19 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, bpy), 8.10 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, 4-py), 8.03 (ddd, $J = 8.11, 7.6, 1.5$ Hz, 1H, bpy), 7.99 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 7.79-7.74 (m, 3H, 3,5-py + bpy), 7.59 (ddd, $J = 8.1, 7.5, 1.4$ Hz, 1H, bpy), 7.32 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 7.26 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, bpy), 6.89 (ddd, $J = 7.4, 5.9, 1.5$ Hz, 1H, bpy), 1.07 (s, 18H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN): δ 191.8 (Ru-C_{NHC}), 158.9 (bpy), 158.7 (bpy), 155.6 (bpy), 155.1 (2,6-py), 152.7 (bpy), 139.2 (4-py), 135.9 (bpy), 134.9 (bpy), 126.2 (bpy), 126.2 (bpy), 123.7 (bpy), 123.7 (bpy), 122.3 (imid), 116.5 (imid), 107.0 (3,5-py), 58.8 (CMe₃), 31.5 (CMe₃). ESI-MS (m/z): 616.2 [M-PF₆]⁺. Elemental analysis (%) calcd for C₂₉H₃₃N₇ClRuPF₆: C 45.76; H 4.37, N 12.88; Found: C 45.60; H 4.20, N 12.78.

ビス（ピンサー）型錯体[(CNC)₂Ru](PF₆)₂ の合成

この錯体の合成は Chung らによって報告されている実験法を参考に行った[3]. Ar 下, H[RuCl₄(bpy)] (100 mg, 0.250 mmol) と 2,6-bis(3-*tert*-butylimidazolium-1-yl)pyridine dichloride (219 mg, 0.553 mmol)を, Ar バブリングした ethylene glycol (5 mL)に溶解させ, 190°C で 4 時間反応させた. 4 当量の NH₄PF₆ (329 mg, 2.02 mmol)を H₂O (10 mL)に溶かした溶液を加えると黄土色固体が析出した. 桐山ロートを用いてろ過し, 得られた黄土色固体を H₂O (5 mL)で洗浄し, 乾燥させた. 展開溶媒に CH₂Cl₂/MeOH (20/1)を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより黄色固体を得た. MeOH/ether 気相拡散により淡黄色結晶として[(CNC)₂Ru](PF₆)₂ (77 mg, 28%)を得た.

[(CNC)₂Ru](PF₆)₂: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{PF})$ 844 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 8.27 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H, 4-py), 8.04 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H, imid), 7.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, 3,5-py), 7.34 (d, $J = 2.4$,

4H, imid), 0.71 (s, 36H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN): δ 185.4 (Ru–C_{NHC}), 153.2 (2,6-py), 139.7 (4-py), 124.2 (imid), 116.5 (imid), 108.2 (3,5-py), 58.7 (CMe₃), 30.1 (CMe₃). ESI-MS (*m/z*): 893.2 [M–PF₆]⁺, 374.1 [M–(PF₆)₂]²⁺. Elemental analysis (%) calcd for C₃₈H₅₀N₁₀RuP₂F₁₂·C₄H₁₀O: C 45.36; H 5.44, N 12.60; Found: C 45.31; H 5.39, N 12.85.

MeCN 錯体[(CNC)Ru(bpy)(NCMe)](PF₆)₂ (2)の合成

[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (1) (38.1 mg, 0.050 mmol)と AgPF₆ (15.2 mg, 0.060 mmol)を MeCN (20 mL)中で 3 時間還流して反応させた。室温まで冷却したあと、溶液をろ過し、ろ液を乾固した。MeCN/ether 気相拡散によって橙色結晶として[(CNC)Ru(bpy)(NCMe)](PF₆)₂ (4) (44.8 mg, 98%)を得た。

4: IR (KBr, pellet): ν(PF) 845 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 9.49 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, bpy), 8.47 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, bpy), 8.32-8.28 (m, 2H, 4-py + bpy), 8.14 (ddd, *J* = 8.2, 7.7, 1.4 Hz, 1H, bpy), 8.08 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H, imid), 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 3,5-py), 7.83 (ddd, *J* = 7.4, 5.9, 1.5 Hz, 1H, bpy), 7.76 (ddd, *J* = 8.2, 7.5, 1.5 Hz, 1H, bpy), 7.40 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H, imid), 7.13 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, bpy), 7.06 (ddd, *J* = 7.4, 5.9, 1.4 Hz, 1H, bpy), 2.08 (s, 3H, NCMe), 1.08 (s, 18H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN): δ 186.7 (Ru–C_{NHC}), 158.0 (bpy), 157.2 (bpy), 155.5 (bpy), 154.9 (2,6-py), 151.6 (bpy), 142.2 (4-py), 137.6 (bpy), 137.2 (bpy), 127.2 (bpy), 127.2 (bpy), 124.8 (bpy), 124.2 (bpy), 123.0 (imid), 117.5 (imid), 108.4 (3,5-py), 59.2 (CMe₃), 31.3 (NCMe), 31.1 (CMe₃), 4.6 (NCMe). ESI-MS (*m/z*): 767.3 [M–PF₆]⁺, 311.2 [M–(PF₆)₂]²⁺. Elemental analysis (%) calcd for C₃₁H₃₆N₈RuP₂F₁₂: C 40.84; H 3.98, N 12.29; Found: C 40.97; H 4.01, N 12.09.

MeOH 錯体[(CNC)Ru(bpy)(MeOH)](PF₆)₂ (3)の合成

Ar 下, [(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (1) (38.2 mg, 0.0502 mmol)と AgPF₆ (15.6 mg, 0.0617 mmol)を MeOH/H₂O (3/1, v/v) (4 mL)中, 60 °C で加熱攪拌し, 3 時間反応させた。溶液をろ過し,

1 mL 程度まで濃縮し, KPF_6 (82.5 mg, 0.506 mmol) を H_2O (1 mL) に溶かした水溶液を加えた. 析出した橙色固体をろ過し, 少量の H_2O と diethyl ether で洗浄した. 脱水された MeOH/ether を用いた気相拡散により橙色結晶として $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{MeOH})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) (42.9 mg, 95%) を得た.

3: ^1H NMR (CD_3OD): δ 9.50 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, bpy), 8.70 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, bpy), 8.43 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, bpy), 8.37 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 8.37-8.32 (m, 1H, 4-py), 8.24 (td, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 1H, bpy), 8.12 (d, $J = 8.1, 2\text{H}, 3, 5\text{-py}$), 7.98 (m, 1H, bpy), 7.72 (td, $J = 7.8, 1.3, 1\text{H}, \text{bpy}$), 7.61 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 7.25 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, bpy), 7.02 (m, 1H, bpy), 1.13 (s, 18H, ^tBu).

カルボニル錯体 $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})](\text{PF}_6)_2$ (**4**) の合成

$[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{MeOH})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) (18.6 mg, 0.0206 mmol) を $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (20 mL) に溶かし, 60°C で加熱しながら 12 時間 CO バブリングを行った. このとき溶液は橙色から薄黄色へと変化した. 乾固し, MeOH/ether 気相拡散から薄黄色結晶として $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})](\text{PF}_6)_2$ (**4**) (13.4 mg, 72%) を得た.

4: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{CO})$ 1982 cm^{-1} , $\nu(\text{PF})$ 842 (s) cm^{-1} . ^1H NMR (CD_3OD): δ 9.63 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, bpy), 8.78 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, bpy), 8.70 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, bpy), 8.57 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, 4-py), 8.35 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 8.34-8.31 (m, 1H, bpy), 8.16 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H, 3, 5-py), 8.15 (td, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1H, bpy), 7.97 (m, 1H, bpy), 7.68 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, imid), 7.26 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, bpy), 1.21 (s, 18H, ^tBu). ESI-MS (m/z): 754.2 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 304.7 $[\text{M}-(\text{PF}_6)_2]^{2+}$.

イソシアネート錯体 $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{NCS})]\text{PF}_6$ (**5**) の合成

Ar 下, $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (**1**) (38.3 mg, 0.0503 mmol) と 5 当量の NH_4NCS を MeOH 中, 還流条件で 24 時間反応させた. 乾固した後, CH_2Cl_2 で抽出を行い, その溶液を乾固させた. 得られた赤橙色固体を, 展開溶媒に $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (v/v, 30/1) を用いたシリカゲル

カラムクロマトグラフィーで分離した。MeCN/ether 気相拡散により赤色固体として [(CNC)Ru(bpy)(NCS)]PF₆ (**5-N**) (15.3 mg, 39%), 橙色結晶として [(CNC)Ru(bpy)(SCN)]PF₆ (**5-S**) (11.3 mg, 27%)を得た。

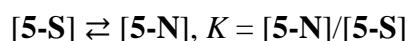
5-N: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{CN})$ 2119 (s) cm⁻¹, $\nu(\text{PF})$ 849 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 9.49 (d, J = 5.7 Hz, 1H, bpy), 8.47 (d, J = 7.9 Hz, 1H, bpy), 8.32-8.28 (m, 2H, 4-py + bpy), 8.14 (ddd, J = 8.2, 7.7, 1.4 Hz, 1H, bpy), 8.08 (d, J = 2.4 Hz, 2H, imid), 7.90 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 3,5-py), 7.83 (ddd, J = 7.4, 5.9, 1.5 Hz, 1H, bpy), 7.76 (ddd, J = 8.2, 7.5, 1.5 Hz, 1H, bpy), 7.40 (d, J = 2.4 Hz, 2H, imid), 7.13 (d, J = 5.8 Hz, 1H, bpy), 7.06 (ddd, J = 7.4, 5.9, 1.4 Hz, 1H, bpy), 1.08 (s, 18H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN): δ 186.7 (Ru-C_{NHC}), 158.0 (bpy), 157.2 (bpy), 155.5 (bpy), 154.9 (2,6-py), 151.6 (bpy), 142.2 (4-py), 137.6 (bpy), 137.2 (bpy), 127.2 (bpy), 127.2 (bpy), 124.8 (bpy), 124.2 (bpy), 123.0 (imid), 117.5 (imid), 108.4 (3,5-py), 59.2 (CMe₃), 31.1 (CMe₃), 4.6 (NCMe). ESI-MS (m/z): 639.01 [M-PF₆]⁺.

5-S: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{CN})$ 2099 (s) cm⁻¹, $\nu(\text{PF})$ 844 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 9.49 (d, J = 5.7 Hz, 1H, bpy), 8.47 (d, J = 7.9 Hz, 1H, bpy), 8.32-8.28 (m, 2H, 4-py + bpy), 8.14 (ddd, J = 8.2, 7.7, 1.4 Hz, 1H, bpy), 8.08 (d, J = 2.4 Hz, 2H, imid), 7.90 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 3,5-py), 7.83 (ddd, J = 7.4, 5.9, 1.5 Hz, 1H, bpy), 7.76 (ddd, J = 8.2, 7.5, 1.5 Hz, 1H, bpy), 7.40 (d, J = 2.4 Hz, 2H, imid), 7.13 (d, J = 5.8 Hz, 1H, bpy), 7.06 (ddd, J = 7.4, 5.9, 1.4 Hz, 1H, bpy), 2.08 (s, 3H, NCMe), 1.08 (s, 18H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN): δ 186.7 (Ru-C_{NHC}), 158.0 (bpy), 157.2 (bpy), 155.5 (bpy), 154.9 (2,6-py), 151.6 (bpy), 142.2 (4-py), 137.6 (bpy), 137.2 (bpy), 127.2 (bpy), 127.2 (bpy), 124.8 (bpy), 124.2 (bpy), 123.0 (imid), 117.5 (imid), 108.4 (3,5-py), 59.2 (CMe₃), 31.3 (NCMe), 31.1 (CMe₃), 4.6 (NCMe). ESI-MS (m/z): 639.01 [M-PF₆]⁺.

イソシアネート錯体 **5** の加熱による異性化反応

J. Young NMR tube に [(CNC)Ru(bpy)(NCS)]PF₆ (**5-N**) 5.0 mg (0.0064 mmol) と重 DMSO (0.5 mL) を入れ, 100 °C から 120 °C の範囲で 2 時間加熱した。その後, 室温にまで戻し,

$^1\text{H NMR}$ を測定した。このとき、加熱時間を延長しても $^1\text{H NMR}$ スペクトルに変化がないことを確認している。下記に、それぞれの温度における $^1\text{H NMR}$ スペクトルの積分比と、それらの値から求めた平衡定数 K を示す。



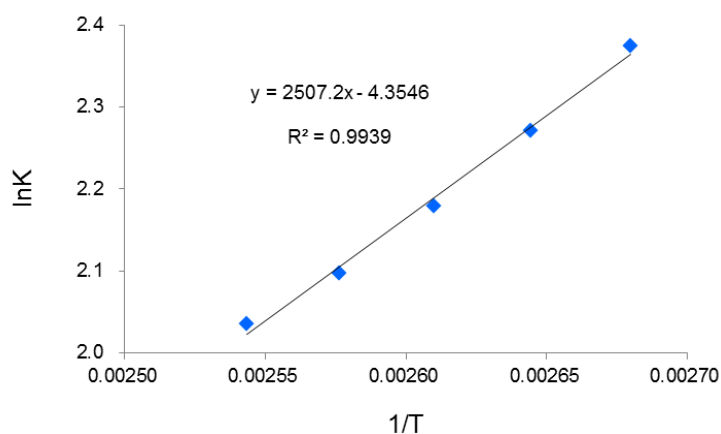
temperature (°C)	1/T	integration (2.5 h)		K	[lnK]
		[Ru]-NCS	[Ru]-SCN		
120	0.00254	7.6537	1	7.6537	2.0352
115	0.00258	8.1413	1	8.1413	2.0969
110	0.00261	8.8364	1	8.8364	2.1789
105	0.00264	9.6915	1	9.6915	2.2712
100	0.00268	10.7483	1	10.7483	2.3747

次に、平衡定数の対数と温度の逆数から Van't Hoff Plot 作成した。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$



Van't Hoff Plot

気体定数 $R = 1.987 \text{ cal/K/mol}$ より、標準エンタルピー変化は $\Delta H^\circ = -4.98 \text{ kcal/mol}$ となり、[Ru]-SCN よりも [Ru]-NCS の方がより熱力学的に安定である。標準エントロピー変化は $\Delta S^\circ = -8.65 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$ であることがわかった。

2.7. 参考文献

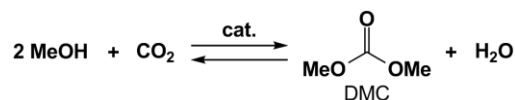
- [1] Gunanathan, C.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-12087.
- [2] Chung, L.-H.; Cho, K.-S.; England, J.; Chan, S.-C.; Wieghardt, K.; Wong, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9885-9896.
- [3] Son, S. U.; Park, K. H.; Lee, Y.-S.; Kim, B. Y.; Choi, C. H.; Lah, M. S.; Jang, Y. H.; Jang, D.-J.; Chung, Y. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6896-6898.
- [4] (a) Nagao, H.; Mizukawa, T.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3415-3420. (b) Naziruddin, A. R.; Huang, Z.-J.; Lai, W.-C.; Lina, W.-J.; Hwang, W.-S. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13161-13171.
- [5] (a) Vandenberg, L.; Buck, M. R.; Freedman, D. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9134-9136. (b) Brewster, T. P.; Ding, W.; Schley, N. D.; Hazari, N.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11938-11946.

第三章

CNC 配位子を有するルテニウム錯体を用いた CO₂ の取り込みによる
アルキルカーボネート錯体の合成とその反応性

3.1. 諸言

増加の一途をたどる CO₂ の削減および利用は重要な課題であり、その取り組みの一つとして、CO₂ を原料に用いる合成反応が研究されている



Scheme 1. Catalytic synthesis of DMC.

[1]. その中でも、アルキルカーボネートの合成は注目されており、特にジメチルカーボネート(DMC)は、工業的に有用なポリカーボネートの原料や、リチウムイオン二次電池の電解液として幅広く利用される重要な標的化合物の一つである[2]. さらに、CO₂ とメタノールとの反応による DMC の合成は、副生成物が水のみであり、環境への負担が小さい(Scheme 1). しかし、この反応は熱力学的に不利な反応であるため、触媒を必要とする.

均一系触媒では、Aresta らによってニオブ錯体を用いた触媒反応が報告されているが、反応効率は低く[2a], 唯一、Sakakura らによるスズ触媒を用いた反応で DMC を高収率で得ている(Figure 1) [2b]. この反応では脱水剤としてアセタールを用い、酸触媒の添加によって反応を促進させることで、アセタールを基準として 40%の収率で DMC を得ている.

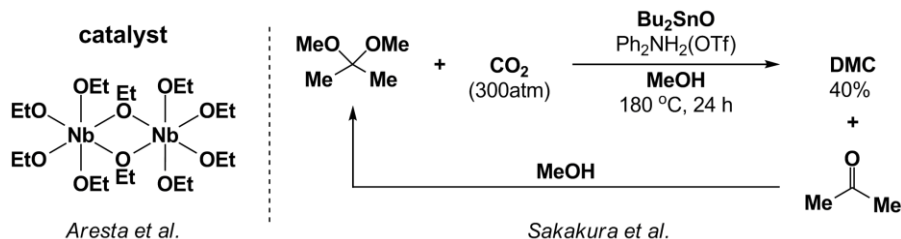


Figure 1. Examples of catalytic DMC synthesis.

この他に, Vahrenkamp らはトリス (ピラゾリル) ボラト配位子を有する亜鉛錯体を用いてジエチルカーボネート(DEC)の合成を[3], He らはコバルト錯体を用いてジフェニルカーボネート(DPC)の合成を報告している(Figure 2) [4]. しかし, どちらも反応効率は非常に低く, また, すべての反応が高温・高圧条件を必要とするため, より高活性な触媒系の開発が求められている.

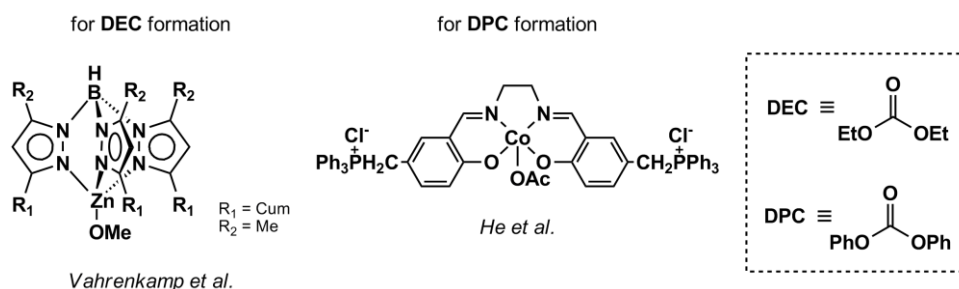


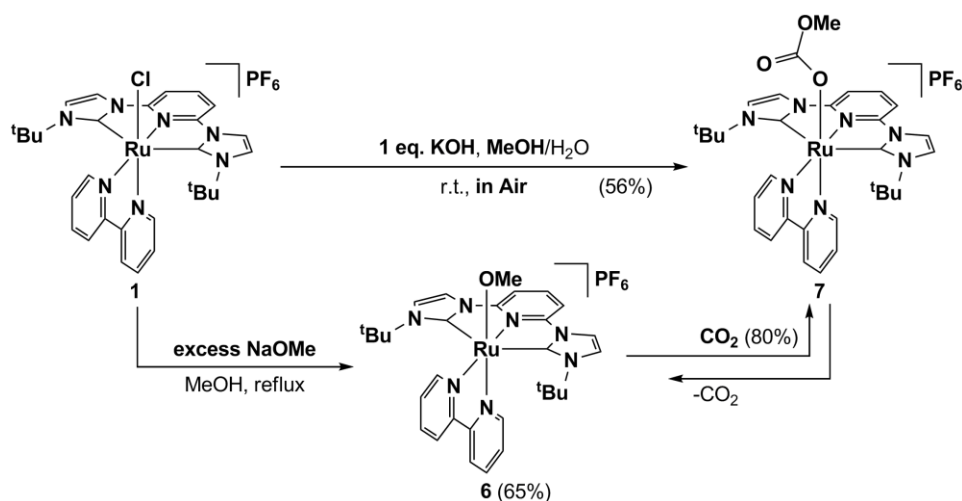
Figure 2. Catalysts for DEC or DPC synthesis.

このような反応を可能にする高活性な触媒の開発を目的として, これまで我々の研究室では, CNC 型ピンサー配位子を有する錯体の合成および反応性の調査を行ってきた. 合成した CNC 配位子を有するルテニウム錯体の反応性を検討していたところ, 空気中の CO_2 を選択的に取り込んだアルキルカーボネート錯体が得られた. 本章では, その詳細について述べる.

3.2. ビス(カルベン)ルテニウム錯体を用いたCO₂の取り込みによるカーボネート錯体の合成

まず、ヒドリド錯体の合成を目的として、クロロ錯体[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**)とNaBH₄との反応をN₂下、MeOH中還流条件で行った。24時間後の反応生成物の¹H NMRスペクトルは、未反応の錯体**1**と新たな錯体の2種類のピークを観測したが、金属上のヒドリド配位子に由来するピークはみられなかった。ESI-MSスペクトルでは、メトキシド錯体[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (**6**)と原料錯体**1**に由来する分子イオンピークが観測された。これらの結果から、メトキシド錯体**6**の生成が支持されたため、その合成を試みた。

MeOH中、錯体**1**をKOHと空气中で反応させると赤茶色固体が得られた(Scheme 2)。しかし、この固体の¹H NMRスペクトルは錯体**6**と異なり、さらに新たな錯体の形成を示唆した。ESI-MSスペクトルにおいて観測された*m/z* 654.4の分子イオンピークは、メチルカーボネート錯体[(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (**7**)の生成を支持する結果となった。IRスペクトルは、1649 cm⁻¹にカーボネート部位のC=O伸縮振動を示し、¹³C{¹H} NMRスペクトルはδ 191.5と160.1にカルベン炭素およびカーボネートの炭素に帰属されるピークを示した。この値は、以前報告されているカーボネート錯体に相当する[5]。



Scheme 2. Synthesis of methyl carbonato complex **7**.

また、この反応は MeOH/H₂O (v/v, 9/1)混合溶媒中で行ったとき最も効率よく進行し、錯体 **7** を収率 56% で得た。錯体 **7** の構造は X 線構造解析によって決定している (Figure 3)。CNC 配位子とピピリジンは金属中心に対して八面体構造をつくり、メチルカーボネート配位子は κ^1 -配位していた。Ru–O1 結合は 2.116(4) Å, O1–O30 および O2–C30 結合距離は 1.258(6) および 1.227(7) Å であり、他のアルキルカーボネートルテニウム錯体の値と同等であった[5]。また、アルキルカーボネート部位は平面であった。

Selected bond distances [Å] of 7		Selected bond angles [°] of 7	
Ru–O1	2.116(4)	C1–Ru–C2	154.80(12)
Ru–N1	2.007(5)	O1–C30–O2	130.1(5)
Ru–N6	2.048(4)	O1–C30–O3	115.9(5)
Ru–N7	2.064(4)	O2–C30–O3	114.1(5)
Ru–C1	2.128(5)		
Ru–C2	2.131(6)		
O1–C30	1.258(6)		
O2–C30	1.227(7)		
O3–C30	1.358(7)		
O3–C31	1.420(11)		

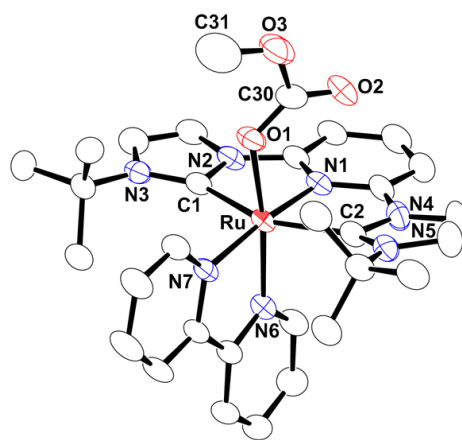


Figure 3. ORTEP drawing of cation part of **7**.

中間体として考えられるメトキシド錯体 **6** はクロロ錯体 **1** と過剰の NaOMe を反応させることで得られた (Scheme 2)。¹H NMR スペクトルでは、特徴的なピリジン由来のピークを δ 9.77 に、OMe 配位子のピークを δ 2.38 に観測した。¹³C{¹H} NMR スペクトルにおいても、OMe 配位子のピークを δ 60.5 に観測している。ESI-MS スペクトルは、 m/z 612.3

に分子イオンピークが見られた。X線結晶構造解析によって明らかとなったメトキシド錯体 **6** の構造は、歪んだ八面体構造であった(Figure 4)。錯体 **6** の Ru–O 結合(2.121(3) Å) は、他のメトキシドルテニウム錯体とほぼ同じ距離であり[6]、またメチルカーボネート錯体 **7** (2.116(4) Å)とほぼ同じ値である。

Selected bond distances [Å] and angles [°] of **6**

Ru–O	2.121(3)
Ru–N1	2.006(3)
Ru–N6	2.056(4)
Ru–N7	2.066(3)
Ru–C1	2.142(4)
Ru–C2	2.116(4)
O1–C30	1.313(7)
C1–Ru–C2	155.15(15)
O–Ru–N6	170.78(12)

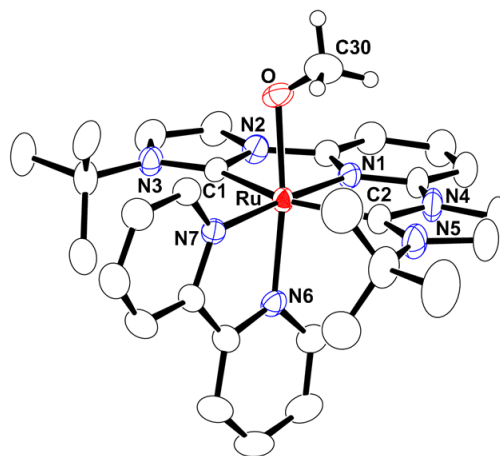
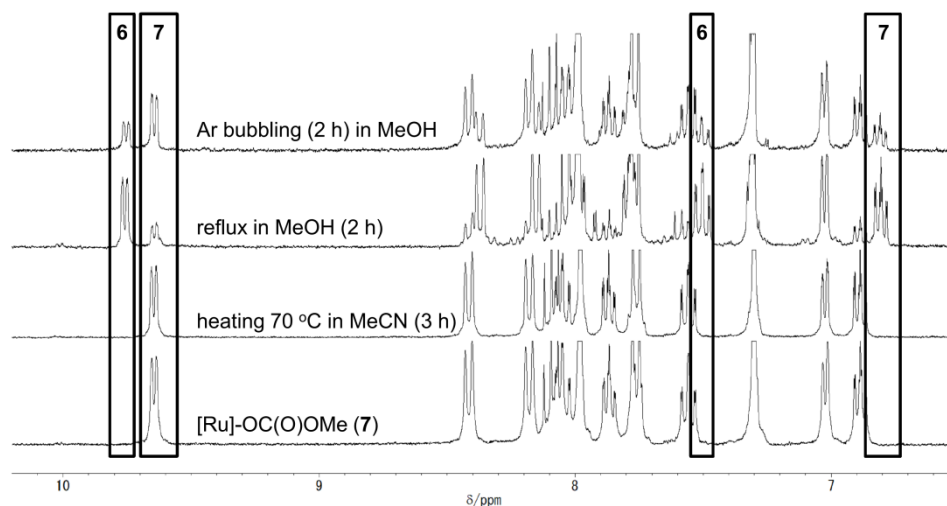
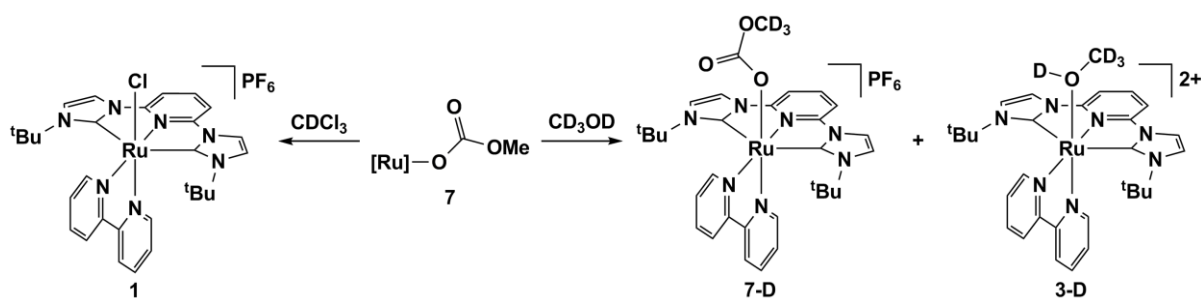


Figure 4. ORTEP drawing of cation part of **6**.

メトキシド錯体 **6** は CO_2 に対して高い反応性を示し、MeCN 中で CO_2 バブリングもしくは空気下で攪拌すると、メチルカーボネート錯体 **7** を形成する。メトキシド錯体 **6** が CO_2 の取り込みによりメチルカーボネート錯体 **7** を形成する反応は可逆であり、メチルカーボネート錯体 **7** を MeOH 中で Ar バブリング、または還流条件下にすると CO_2 の放出が起こり、メトキシド錯体 **6** へと変換することを $^1\text{H NMR}$ で観測している(Figure 5)。一方で、 CD_3CN 中のメチルカーボネート錯体 **7** は比較的安定であり、70 °C で 3 時間加熱しても、 CO_2 の放出によるメトキシド錯体 **6** の形成は観測されなかった。

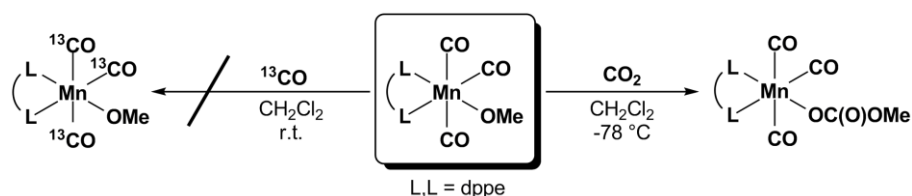
Figure 5. ^1H NMR spectra of complex **7** under Ar bubbling or heating.

溶媒中のメチルカーボネート錯体 **7** の安定性の違いの原因は明らかになっていないが、一つの手がかりは錯体 **7** の溶媒中の挙動にあると考えている。CD₃OD 中の錯体 **7** の ^1H NMR スペクトルは、錯体 **7** ともう一種類の新しいピークを示した。このピークは MeOH 錯体 **3** に非常に似ており、CD₃OD 中の錯体 **7** は、一部メチルカーボネートアニオンの脱離が起こり、CD₃OD 錯体が生成すると考えている。その結果、不安定なメチルカーボネートアニオンが分解し、CO₂ の放出が起こると推測している。また、一晩静置することによって MeO 部位が CD₃O へと交換し、錯体 **7-D** が生成することを ^1H NMR で観測した。CHCl₃ に対しても僅かに反応性を示し、錯体 **7** は CDCl₃ 中で静置すると、ゆっくりと分解し錯体 **1** を生成する(Scheme 3)。

Scheme 3. Reactions of complex **7** with CDCl₃ or CD₃OD.

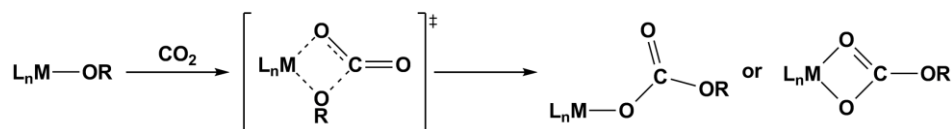
空気中で、錯体 **1** と KOH/MeOH との反応からカーボネート種を形成する反応は、Ru-OMe 結合への CO₂ の挿入反応である。一般的な挿入反応は、外部から加えられた基質が一度金属上に配位し、その基質に対して他の配位子が移動する挿入反応であるため、反応には最低でも二つの配位座を必要とする。しかし、錯体 **1** は CNC 配位子とピピリジン配位子が五つの配位座を占めており、これらは室温で脱離しないため、クロロ配位子が脱離しても一つの配位座しか反応に用いることができない。

このような一つの配位座のみのアルコキシド錯体への CO₂ 挿入反応は、Guidry らによって報告されている[7]。室温でアルコキシドマンガン錯体の CO 配位子は、室温でラベリングした ¹³CO と置換しないが、CO₂ とは -78 °C でも反応し、対応するカーボネート錯体を形成する(Scheme 4)。この結果は、アルコキシド錯体への CO₂ 挿入反応に、CO₂ が配位するための空配位座が必要ないことを証明している。



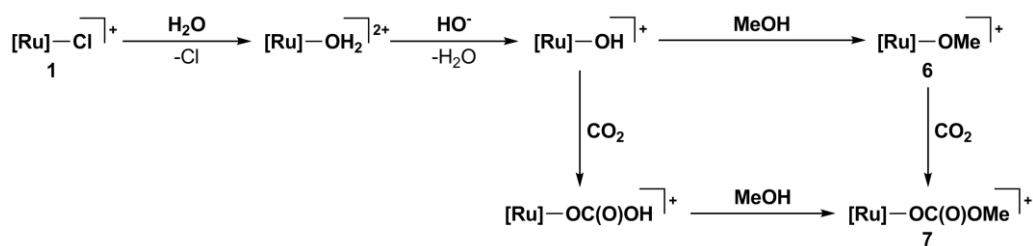
Scheme 4. Insertion reaction of an alkoxido Mn complexes.

そのため、M-O 結合への CO₂ 挿入反応の機構は、M-O 結合と CO₂ が四員環中間体を形成して進行すると考えられている(Scheme 5)。



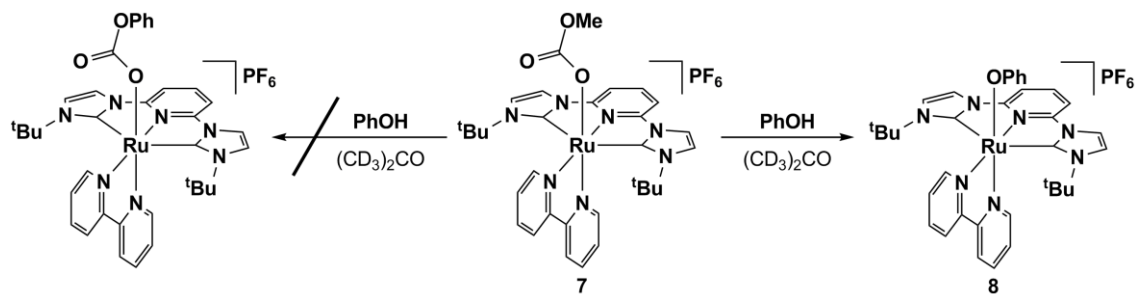
Scheme 5. Proposed mechanism of CO₂ insertion reaction of M-O bond.

これらの結果から推定される反応機構を下記に示す(Scheme 6). まず, クロロ配位子の脱離から始まる. 溶媒に MeOH のみを用いたときよりも, MeOH/H₂O (v/v, 9/1)のとき反応が効率的に進行したことから, 溶媒の極性が上がったことによって, クロロ配位子が脱離し, OH₂が配位したジカチオン種の生成が有利になったと考えられる(脱水 MeOH を用いるとほとんど反応が進行しない). 次に, 塩基が作用することによってヒドロキシド錯体, あるいはさらに MeOH と交換しアルコキシド錯体 **6** へと変化する. その後, それらの錯体に CO₂ が挿入することによって, カーボネート種が生成する. このとき生じるヒドロカーボネート錯体は, MeOH 中でメチルカーボネート錯体 **7** へと変換することができる.



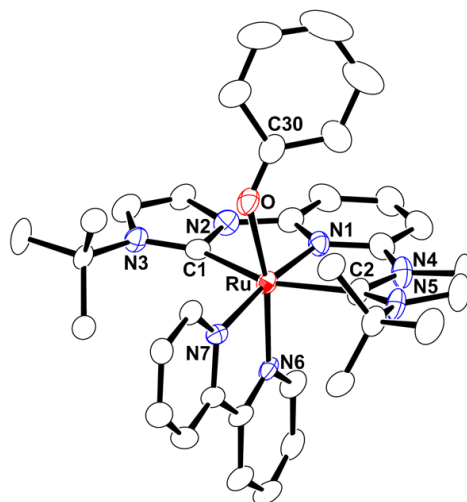
Scheme 6. Proposed mechanism for formation of carbonato complex **7**.

次に, 錯体 **7** の CD₃OD 中での挙動 (OMe と OCD₃ の交換) から, PhOH との反応を検討した. (CD₃)₂CO 中, 錯体 **7** と PhOH との反応からフェニルカーボネート錯体の形成を期待したが, 目的とする生成物は得られず, フェノキシド錯体[(CNC)Ru(bpy)(OPh)]PF₆ (**8**)が得られた(Scheme 7). 生成したフェノキシド錯体 **8** の単離には至っていないが, その構造は X 線結晶構造解析によって明らかにしている(Figure 6).



Scheme 7. Reaction of complex 7 with PhOH.

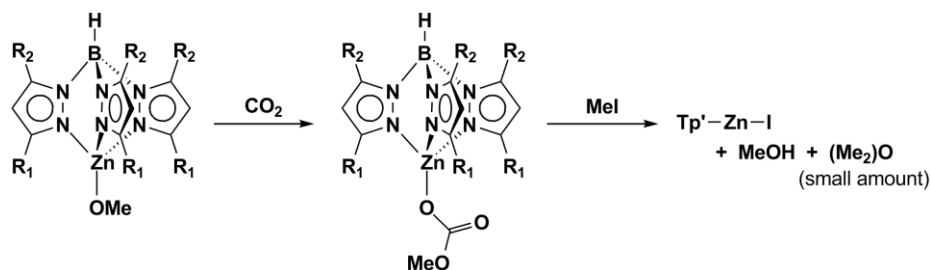
Selected bond distances [\AA] of 8		Selected bond angles [$^\circ$] of 8	
Ru–O	2.117(6)	C1–Ru–C2	155.15(15)
Ru–N1	2.019(7)	O–Ru–N6	169.8(3)
Ru–N6	2.045(7)		
Ru–N7	2.055(7)		
Ru–C1	2.113(8)		
Ru–C2	2.111(9)		
O–C30	1.332(12)		

Figure 6. ORTEP drawing of cation part of **8**.

また、このフェノキシド錯体と CO_2 との反応も検討したが、反応は進行せずカーボネート種は形成されなかった。フェノキシド錯体への CO_2 の挿入反応は、唯一、Nolan らによって報告されている[8]。報告された反応において、 Ir^+ の中心金属イオンは軟らかい酸であり、 Ru-O 結合よりも Ir-O 結合は不安定で反応性が高いと考えられる。

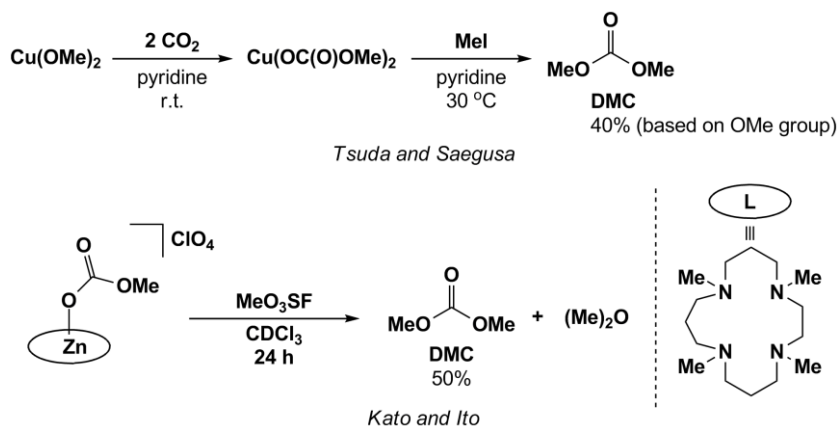
3.3. カーボネート錯体とメチル化試薬との反応によるジメチルカーボネートの発生

メチルカーボネート錯体とメチル化試薬との反応はいくつか報告されており、トリス(ピラゾリル)ボラト配位子を有するニッケル錯体と MeI との反応では、メチルカーボネート錯体が分解し、MeOH と少量のジメチルエーテル(Me)₂O を生じる(Scheme 8) [9a].



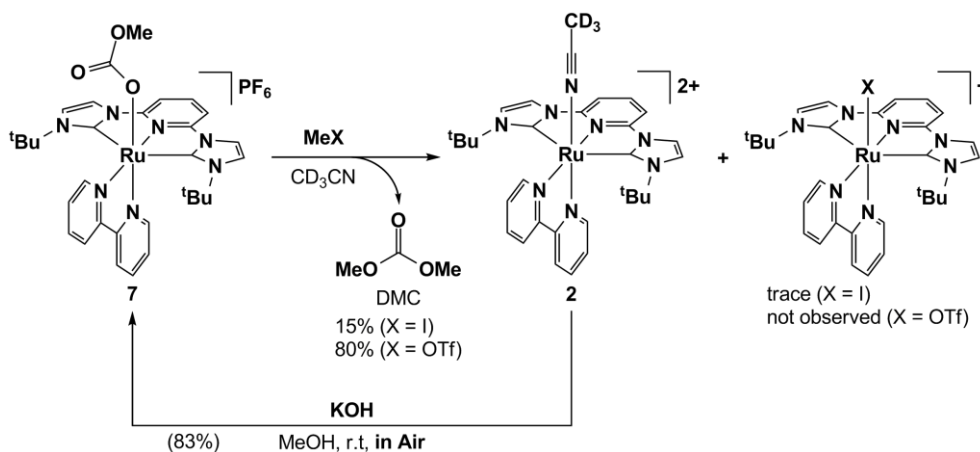
Scheme 8. An example of reaction of carbonato Zn complex with MeI.

一方で、Saegusa らの銅錯体は MeI との反応から 40%の収率でジメチルカーボネート(DMC)を生じ[9b], Ito らの環状テトラアミン配位子をもつ亜鉛錯体では、MeO₃SF との反応から 50%の収率で DMC を生成することが報告されている[9c] (Scheme 9).



Scheme 9. Examples of reactions of carbonato complexes with methylating reagents.

そこで、メチルカーボネート錯体[(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (**7**)とメチル化試薬との反応からジメチルカーボネート(DMC)の発生を試みた(Scheme 10).

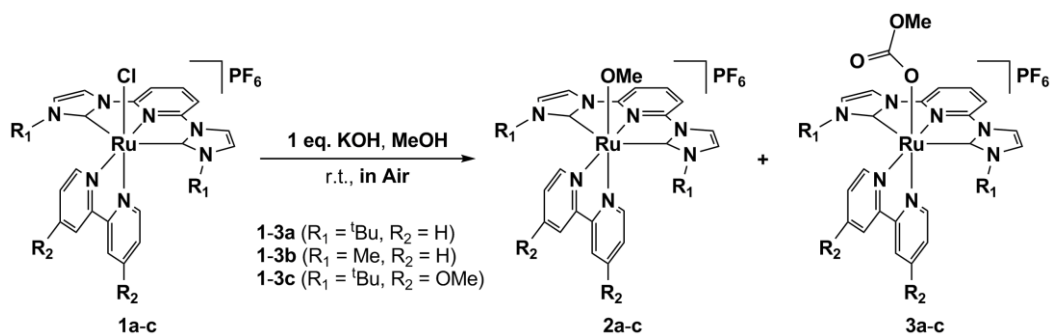
Scheme 10. Reactions of complex **7** with methylating reagents.

CD_3CN 中、錯体 **7** と MeI との反応を $^1\text{H NMR}$ で追跡すると、反応はゆっくりと進行し、錯体 **7** の減少に伴って DMC の発生(15%)と $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{NCCD}_3)]^{2+}$ (**2**) の形成を観測した。また、このとき僅かにヨージド錯体 $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})\text{I}]^+$ も観測された。さらに MeOTf との反応もまた、 MeI の反応と同様の条件で速やかに進行した。15 分後の $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは、錯体 **7** のピークは消え、DMC の発生と錯体 **2** の形成を明らかにした。DMC は錯体 **7** のピークを基準として 80% の収率で得られた。この時、トリフレート錯体は観測されなかった。このとき生成する MeCN 錯体 **2** は、空気下 MeOH 中で KOH と反応させることで錯体 **7** に変換できる。これらの結果から KOH と CO_2 (空気中)、 MeOH 、メチル化試薬から DMC を段階的に合成するサイクルの構築に成功した(Scheme 10)。

3.4. CO_2 の取り込みにおける置換基効果について

クロロ錯体 **1a** は、 CO_2 の取り込みによりメチルカーボネート錯体 **7** を形成する興味深い反応性を示した。そこで、 CNC 配位子やビピリジン上の置換基を変えることによって、反応性にどのような影響を与えるか検討した。 CNC 配位子の N 上の置換基をかさ高い ^tBu 基から立体障害の小さい Me 基へと変換した錯体 **1b** と、ビピリジンに電子供与性の MeO 基を導入した錯体 **1c** を用いて調査した。空気下、錯体 **1b** または **1c** と KOH を MeOH

中室温で反応させ、それぞれの生成物の¹H NMR を測定した(Scheme 11).



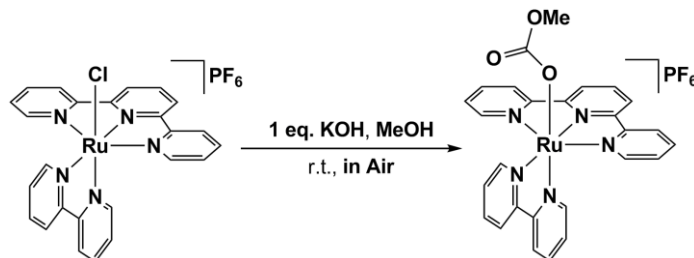
Scheme 11. Reactions of complex **1a-c** with KOH in MeOH under air.

Complex	Product ratio (reaction time 24 h)		
	[Ru]-Cl	[Ru]-OMe	[Ru]-OC(O)OMe
	(1a-c)	(2a-c)	(3a-c)
1a (R ₁ = ^t Bu, R ₂ = H)	1	-	0.8
1b (R ₁ = Me, R ₂ = H)	1	1.2	0.9
1c (R ₁ = ^t Bu, R ₂ = OMe)	1	-	3.0

錯体 **1b** の場合、未反応の錯体 **1b** とメチルカーボネート錯体 **3b**、さらに錯体 **1a** のときには見られなかったメトキシド錯体 **2b** のピークを観測した。生成物の比は **1b:2b:3b** = 1:1.2:0.9 となり、立体障害が小さい Me 基に変えたことで、反応性が増加した。中間体である **2b** が観測された原因は、むき出しになったカーボネート部位から CO₂ の脱離が容易になったことなどが考えられるが、詳細はわかっていない。錯体 **1c** の場合、メトキシド種のピークはなく、メチルカーボネート錯体 **3c** のみを観測した。生成物の比は **1c:3c** = 1:3.0 となった。**1b** と比較してもかなり反応性が増加し、ビピリジン部位への MeO 基の導入が、効果的に金属中心の電子密度を高め、それにより反応性を高めることが可能であることがわかった。

また、CNC 配位子の潜在的な能力を調査するために、NNN ピンサー型配位子である

ターピリジン配位子を有する錯体 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ ($\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$)との比較を行った。 $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ を同様の条件で KOH と反応させた(Scheme 12).



Scheme 12. Reaction of $[(\text{NNN})\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ with KOH in MeOH under air.

Product ratio (reaction time 24 h)			
Complex	$[\text{Ru}]\text{-Cl}$	$[\text{Ru}]\text{-OC(O)OMe}$	Reaction time [h]
$[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	1	-	24
	1	0.5	108

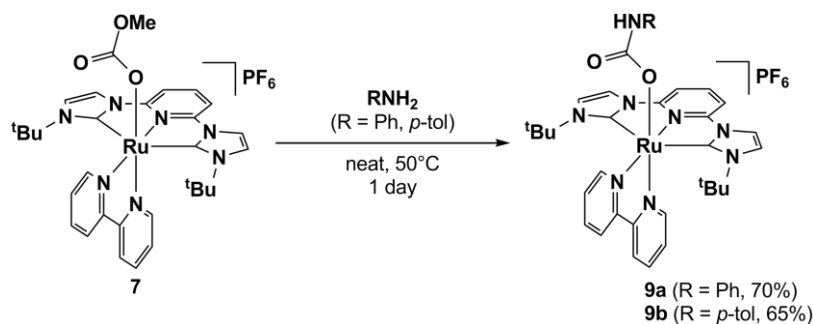
その反応生成物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは、108 時間後非常にゆっくりと新たな生成物のピークを示した。このとき ESI-MS スペクトルでは、 m/z 566.1 にメチルカーボネート種に由来する分子イオンピークを観測した。108 時間後の生成物の比は、 $[\text{Ru}]\text{-Cl}:[\text{Ru}]\text{-OC(O)OMe} = 1:0.5$ となり、錯体 **1** と同様の反応が進行するものの、その速度は非常に遅い。この結果から、 tpy 配位子と比較して、二つの NHC 部位を有する CNC 配位子が、金属中心の反応性を高めていることが明らかになった。

3.5. カーボネート錯体とアニリン類との反応

CO_2 とアミンとの反応によるカルバメート錯体の合成は、Nolan らのイリジウムヒドロキシド錯体で報告されている[8]。その反応では、まずヒドロキシド錯体とアミンとの反応からアミド錯体を形成し、次にアミド錯体が CO_2 と反応することで、対応するカル

バメート錯体が生成する。そこで、アルコキシド錯体 **7** とアミンを反応させたが期待する反応は進行せず、アミド錯体の合成にはいたらなかった。しかし、メチルカーボネート錯体 **7** とアニリン類との反応は進行し、カルバメート錯体を形成することがわかった。

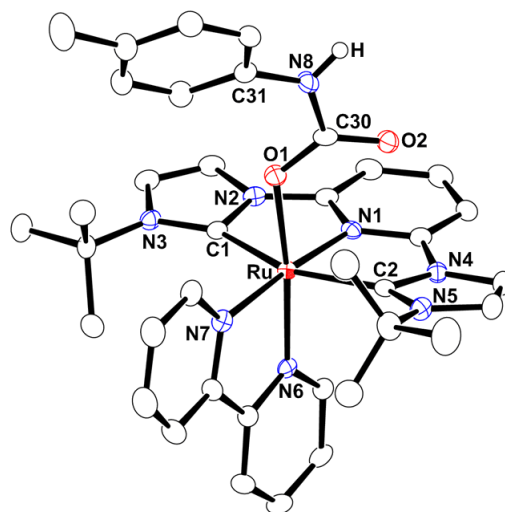
錯体 **7** とアニリン類（アニリンまたはトルイジン）を、無溶媒条件(neat)で 24 時間加熱(50 °C)して反応させると、対応するカルバメート錯体[(CNC)Ru(bpy){OC(O)NHR}]PF₆ (R = Ph (**9a**, 70%), R = *p*-tol, (**9b**, 65%))がそれぞれ生成した(Scheme 13)。



Scheme 13. Reactions of methyl carbonato complex **7** with H₂NR (R = Ph, *p*-tol)

ESI-MS スペクトルでは、分子イオンピークを m/z 717.1 [**9a**-PF₆]⁺または 731.2 [**9b**-PF₆]⁺にそれぞれ観測した。錯体 **9b** は X 線結晶構造解析によって構造を明らかにしている (Figure 7)。ルテニウムではこのようなカルバメート錯体の報告例はないが、Ni[10]や Nb[11], Re[12], Ir[13], Pt[14], U[15]で X 線構造解析された例が報告されている。また、カルバメート錯体合成の多くがイソシアネートからの反応であり、アニリン類を用いた合成例は少ない。

Selected bond distances [Å] of 9b		Selected bond angles [°] of 9b	
Ru–O1	2.1151(15)	C1–Ru–C2	155.12(8)
Ru–N1	2.0049(16)	O1–Ru–N6	170.43(6)
Ru–N6	2.0349(18)	O1–C30–O2	127.13(19)
Ru–N7	2.0638(18)	O1–C30–N8	116.07(19)
Ru–C1	2.101(2)	O2–C30–N8	116.8(2)
Ru–C2	2.130(2)		
O1–C30	1.284(3)		
O2–C30	1.247(3)		
N8–C30	1.389(3)		
N8–C31	1.407(3)		

Figure 7. ORTEP drawing of cation part of **9b**.

3.6. まとめ

第三章では、MeOH 中、クロロ錯体[(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**)と KOH を空气中で反応させると、空气中的 CO₂ を選択的に取り込んだメチルカーボネート錯体 [(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (**7**)が生成することを明らかにした。この反応の中間体の一つと考えられるメトキシド錯体[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (**6**)を別途合成し、この錯体 **6** が CO₂ に対して高い反応性をもつことも明らかにしている。また、メチルカーボネート錯体 **7** は、MeCN 中、メチル化試薬(MeI または MeOTf)と反応し、ジメチルカーボネート(DMC)の発生と MeCN 錯体 **2** が生成することを明らかにした。生成した MeCN 錯体 **2**

は、クロロ錯体 **1** と同様にメチルカーボネート錯体 **7** を形成することができる。これらの結果から、段階的ではあるが、KOH と MeOH, CO₂ (空气中), メチル化試薬から DMC を合成するサイクルを達成した。また、メチルカーボネート錯体 **7** とアニリン類との反応から、対応するカルバメート錯体が形成することも明らかにしている。

3.7. 実験法

特に記載がない限り、すべての反応は不活性ガス雰囲気下で行った。その後の処理は、空気下で行った。IR スペクトルは、KBr ディスクを用いて JASCO FT-IR 4100 スペクトルメーターで測定した。NMR は、Varian Gemini-300 および JEOL JNM-AL-400 スペクトルメーターを用いて測定した。¹H, ¹³C{¹H} NMR スペクトルは、TMS と溶媒のシグナルを基準とした。ESI-MS は、Waters ACQUITY SQD MS system で測定した。元素分析(C, H, N)は、Perkin Elemer 2400II elemental analyzer を用いて測定した。

メトキシド錯体[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (**6**)の合成

Ar 下, [(CNC)Ru(bpy)Cl]PF₆ (**1**) (38.7 mg, 0.0508 mmol)を MeOH (10 mL)に溶解させた。NaOMe 溶液(4.0 mL, 2.0 mmol; 0.5 M in MeOH)を加え, 24 時間還流条件で反応させた。反応溶液を乾固させ, 得られた茶色固体をグローボックスに入れた。MeCN で抽出し, その溶液を乾固させた。MeCN/ether の気相拡散から暗茶色結晶として [(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (**6**) (25 mg, 65%)を得た。

6: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{PF})$ 845 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 9.77 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, bpy), 8.36 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, bpy), 8.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, bpy), 8.04-7.96 (m, 2H, 4-py + bpy), 7.99 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, imid), 7.79 (ddd, $J = 7.4, 5.8, 1.5$ Hz, 1H, bpy), 7.77 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, 3,5-py), 7.49 (ddd, $J = 8.1, 7.5, 1.4$ Hz, 1H, bpy), 7.31 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, imid), 6.99 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, bpy), 6.80 (ddd, $J = 7.4, 5.8, 1.5$ Hz, 1H, bpy), 2.38 (s, 3H, OMe), 1.06 (s, 18H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN): δ 192.7 (Ru- C_{NHC}), 158.6 (bpy), 158.3 (bpy), 154.9 (2,6-py), 153.3 (bpy), 151.8 (bpy), 136.3 (4-py), 135.3 (bpy), 133.8 (bpy), 126.0 (bpy), 125.4 (bpy), 123.5 (bpy), 123.3 (bpy), 121.8 (imid), 116.0 (imid), 106.4 (3,5-py), 60.5 (OMe), 58.5 (CMe_3), 31.4 (CMe_3).
ESI-MS (m/z): 612.3 [M-PF_6] $^+$. Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{ORuPF}_6$: C 47.62; H 4.80, N 12.96; Found: C 47.20; H 5.06, N 12.57.

メチルカーボネート錯体[(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (7)の合成

錯体 **1** からの合成： 空気下，錯体 **1** を MeOH/H₂O (v/v, 9/1, 20 mL)に溶かし，KOH 溶液(0.5 mL, 0.05 mmol; 0.1 M in MeOH)を加えた。24 時間攪拌後，溶液を乾固させた。MeCN で抽出し，その溶液を乾固後，MeCN/ether の気相拡散から暗赤色結晶として [(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (**7**) (22.3 mg, 56%)を得た。

錯体 **6** からの合成 (CO₂ バブリング)： [(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (**6**) (19.0 mg, 0.0251 mmol)を MeCN に溶かし，20 分間 CO₂ バブリングを行った。このとき溶液は赤茶色から赤橙色へと変化した。反応溶液を乾固し，MeCN/ether の気相拡散から暗赤色結晶として錯体 **7** (16.1 mg, 80%)を得た。

錯体 **6** からの合成 (空気下)： [(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (**6**) (19.0 mg, 0.0251 mmol)を MeCN に溶かし，空気中で 1 時間攪拌した。このとき溶液は赤茶色から赤橙色へと変化した。反応溶液を乾固し，MeCN/ether の気相拡散をすることで暗赤色結晶として錯体 **7** (17.9 mg, 85%)を得た。

錯体 **4** からの合成： [(CNC)Ru(bpy)(NCMe)](PF₆)₂ (**4**) (22.8 mg, 0.025 mmol)を MeOH (20 mL)に溶かし，KOH 溶液(0.5 mL, 0.05 mmol; 0.1 M in MeOH)を加え，空気下，41 時間室温で攪拌した。反応溶液を乾固後，MeCN で抽出を行い，その溶液をろ過し，ろ液を再び乾固した。MeOH/ether の気相拡散をすることで暗赤色固体として錯体 **7** (19.3 mg, 96%)を得た。

7: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{PF})$ 847 (s), $\nu(\text{CO})$ 1649 (s) cm^{-1} . ^1H NMR (CD_3CN): δ 9.65 (d, $J = 5.2$

Hz, 1H, bpy), 8.42 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, bpy), 8.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, bpy), 8.09 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, 4-py), 8.05 (ddd, $J = 7.8, 7.8, 1.3$ Hz, 1H, bpy), 7.98 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, imid), 7.87 (ddd, $J = 7.3, 5.9, 1.3$ Hz, 1H, bpy), 7.76 (d, 8.2 Hz, 2H, 3,5-py), 7.59-7.53 (m, 1H, bpy), 7.30 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 7.02 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, bpy), 6.89 (ddd, $J = 7.4, 5.9, 1.4$ Hz, 1H, bpy), 3.05 (s, 3H, OMe), 1.05 (s, 18H, ^tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN): δ 191.5 (Ru-C_{NHC}), 160.1 (OCO), 158.7 (bpy), 158.2 (bpy), 155.6 (2,6-py), 153.2 (bpy), 152.3 (bpy), 138.8 (4-py), 136.0 (bpy), 134.5 (bpy), 126.3 (bpy), 126.3 (bpy), 123.9 (bpy), 123.6 (bpy), 122.0 (imid), 116.5 (imid), 106.7 (3,5-py), 58.6 (CMe₃), 53.0 (OMe), 31.2 (CMe₃). ESI-MS (m/z): 656.4 [M-PF₆]⁺. Elemental analysis (%) calcd for C₃₁H₃₆N₇O₃RuPF₆: C 46.50, H 4.53, N 12.25; Found: C 46.05, H 4.38, N 11.77.

メチルカーボネート錯体[(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (7)とメチル化試薬との反応

MeI との反応： J. Young NMR tube に[(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (7) (8.0 mg, 0.010 mmol)と内部基準として ferrocene (ca. 0.2 mg), CD₃CN (0.6 mL)を入れ, MeI (12.5 μ L, 0.20 mmol)を加えた. 反応は室温でゆっくりと進行し, 15 日後に錯体 7 がすべて消費された.

¹H NMR スペクトルは, ジメチルカーボネート (15%) の発生と CD₃CN 錯体 [(CNC)Ru(bpy)(NCCD₃)]²⁺ および, 僅かにヨージド錯体 [(CNC)Ru(bpy)I]⁺ の形成を明らかにした.

MeOTf との反応： J. Young NMR tube に[(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (7) (8.1 mg, 0.010 mmol)と内部基準として hexamethylbenzene を含む CD₃CN (0.6 mL)を入れ, MeOTf (5.5 μ L, 0.050 mmol)を加えた. 反応は速やかに進行し, ¹H NMR スペクトルは, ジメチルカーボネート (82%) の発生と CD₃CN 錯体 [(CNC)Ru(bpy)(NCCD₃)]²⁺ の形成を明らかにした.

メチルカーボネート錯体 **7** とアニリンとの反応

空気下, 2 mL サンプル管に[(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (**7**) (8.2 mg, 0.010 mmol)と aniline (0.2 mL)を入れ, 50 °C で 24 時間反応させた. 室温まで冷却し, 過剰の diethyl ether を加えると茶色固体が析出した. MeCN/ether の気相拡散をすることで赤色結晶として [(CNC)Ru(bpy){OC(O)NHPH}]PF₆ (**9a**) (6.0 mg, 70%)を得た.

9a: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{PF})$ 845 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 9.97 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H, bpy), 8.72 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, bpy), 8.49 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, bpy), 8.32 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, imid), 8.21-8.16 (m, 2H, 4-py + bpy), 8.04 (d, 8.3 Hz, 2H, 3,5-py), 7.93 (t, $J = 6.7$, 1H, bpy), 7.69 (t, $J = 7.2$, 1H, bpy), 7.47 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, imid), 7.25-7.10 (m, 2H, NPh), 7.25 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, bpy), 7.21 (brs, 1H, NH), 7.06 (t, 6.6 Hz, 1H, bpy), 6.97 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, NPh), 6.25 (t, 7.3 Hz, 2H, NPh), 1.15 (s, 18H, ¹Bu). ESI-MS (m/z): 717.2 [M-PF₆]⁺.

メチルカーボネート錯体 **7** とトルイジンとの反応

空気下, 2 mL サンプル管に[(CNC)Ru(bpy){OC(O)OMe}]PF₆ (**7**) (8.3 mg, 0.010 mmol)と *p*-toluidine (0.2 mL)を入れ, 50 °C で 24 時間反応させた. 室温まで冷却し, 過剰の diethyl ether を加えると赤茶色固体が析出した. MeCN/ether 気相拡散することで赤色結晶として [(CNC)Ru(bpy){OC(O)NH(*p*-tol)}]PF₆ (**9b**) (5.7 mg, 65%)を得た.

9b: IR (KBr, pellet): $\nu(\text{PF})$ 846 (s) cm⁻¹. ¹H NMR (CD₃CN): δ 9.95 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, bpy), 8.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, bpy), 8.49 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, bpy), 8.34 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H, imid), 8.21-8.15 (m, 2H, 4-py + bpy), 8.03 (d, 7.9 Hz, 2H, 3,5-py), 7.92 (t, $J = 6.7$, 1H, bpy), 7.69 (t, $J = 7.7$, 1H, bpy), 7.47 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 7.07-7.02 (m, 2H, bpy + NH), 7.23 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H, bpy), 7.00 (d, 8.5 Hz, 2H, NC₆H₄Me), 6.79 (d, 8.3 Hz, 2H, NC₆H₄Me), 2.11 (s, 3H, Me), 1.15 (s, 18H, ¹Bu). ESI-MS (m/z): 731.2 [M-PF₆]⁺.

3.8. 参考文献

- [1] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1384-1405.
- [2] (a) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Pastore, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3256-3261. (b) Sakakura, T.; K, Kohno. *Chem. Commun.* **2009**, 1312-1330.
- [3] Ruf, M.; Schell, F. A.; Vahrenkamp, K. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 101-104.
- [4] Fan, G.; He, L. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1138-1141.
- [5] (a) Rodolphe, F. R.; Jazzar, R. F. R.; Whittlesey, M. K. *Organometallics* **2003**, *22*, 670-683. (b) Brombacher, H.; Vahrenkamp, H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6042-6049.
- [6] (a) Baratta, W.; Baldino, S.; Calhorda, M. J.; Costa, P. J.; Esposito, G.; Herdtweck, E.; Magnolia, S.; Mealli, C.; Messaoudi, A.; Mason, S. A.; Veiros, L. F. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1360-13617. (b) Tseng, K.-N. T.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5468-5485.
- [7] Darensberg, D. J.; Lee, W. Z.; Phelps, A. L.; Guidry, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 5585-5588.
- [8] Truscott, B. J.; Nelson, D. J.; Slawina, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 286-288.
- [9] (a) Brombacher, H.; Vahrenkamp, H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6042-6049. (b) Tsuda, T.; Saegusa, T. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2561-2563. (c) Kato, M.; Ito, T. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 504-508.
- [10] (a) Hao, J.; Vabre, B.; Mougang-Soume, B.; Zargarian, D. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12544-12552. (b) Vo, T. T.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1963-1968. (c) Lozan, V.; Holldorf, J.; Kersting, B. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 793-798.
- [11] (a) Xu, X.-P.; Qi, R.-P.; Xu, B.; Yao, Y.-M.; Nie, K.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Polyhedron* **2009**, *28*, 574-578. (b) Blacque, O.; Brunner, H.; Kubicki, M. M.; Leblanc, J.-C.; Meier, W.; Moise, C.; Mugnier, Y.; Sadorge, A.; Wachter, J.; Zabel, M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 47-54.

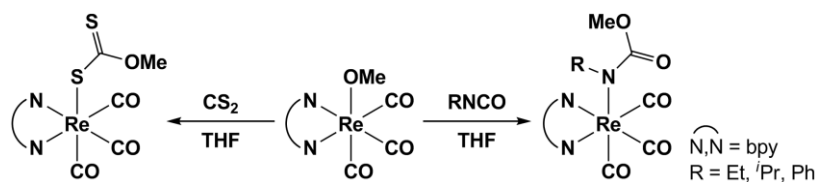
- [12] (a) Cuesta, L.; Gerbino, D. C.; Hevia, E.; Morales, D.; Clemente, M. E. N.; Perez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; del Rio, I.; García-Granda, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1765-1777.
- [13] (a) Dobereiner, G. E.; Wu, J.; Manas, M. G.; Schley, N. D.; Takase, M. K.; Crabtree, R. H.; Hazari, N.; Maseras, F.; Nova, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9683-9693. (b) Dobereiner, G. E.; Wu, J.; Manas, M. G.; Schley, N. D.; Takase, M. K.; Crabtree, R. H.; Hazari, N.; Maseras, F.; Nova, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9683-9693.
- [14] (a) Awuah, S. G.; Zheng, Y.-R.; Bruno, P. M.; Hemann, M. T.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14854-14857. (b) Brockman, A. H.; Oller, H. R.; Moreau, B. t; Kriksciukaite, K.; Bilodeau, M. T. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 1420-1425. (c) Zheng, Y.-R.; Suntharalingam, K.; Johnstone, T. C.; Yoo, H.; Lin, W.; Brooks, J. G.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8790-8798. (d) Pichler, V.; Goeschl, S.; Meier, S. M.; Roller, A.; Jakupec, M. A.; Galanski, M.; Keppler, B. K. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8151-8162. (e) Wilson, J. J.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3103-3115.
- [15] (a) Schmidt, A.-C.; Heinemann, F. W.; Maron, L.; Meyer, K. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13142-13153. (b) Matson, E. M.; Fanwick, P. E.; Bart, S. C. *Organometallics* **2011**, *30*, 5753-5762. (c) Bart, S. C.; Anthon, C.; Heinemann, F. W.; Bill, E.; Edelstein, N. M.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12536-12546.

第四章

CNC 配位子を有するアルコキシドレニウム錯体の反応性

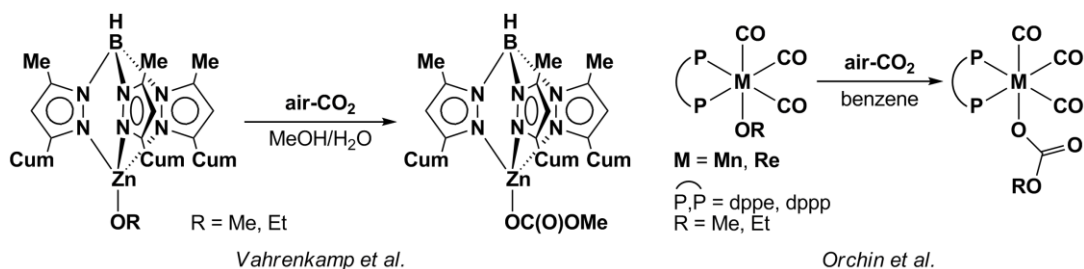
4.1. 諸言

遷移金属アルコキシド錯体はすべての遷移金属元素で合成されている。前周期遷移金属-アルコキシド結合は非常に強く、その M-O 結合は他のアニオン性配位子よりも反応性が低い傾向にあり、前周期遷移金属錯体においては補助配位子として振る舞うことが多い[1]。対照的に、後周期遷移金属-アルコキシド結合は、HSAB 則から予測できるように、その M-O 結合は前周期遷移金属より弱く、反応性が高い傾向にある。そのため、多くの触媒反応における反応中間体となっていることが明らかにされている[2]。M-O 結合への挿入反応もまた数多く報告されており、Miguel らはアルコキシドレニウム錯体が CS₂ やイソシアネートと反応し、それぞれ挿入生成物を与えることを報告している (Scheme 1)[3]。



Scheme 1. Insertion reactions of methoxido rhenium complex.

また、Vahrenkamp らの亜鉛錯体[4a]や、Orchin らのマンガンおよびレニウム錯体[4b]では、空気中の CO₂ と反応し、それぞれ対応するアルキルカーボネート錯体が形成することを明らかにしている (Scheme 2)。

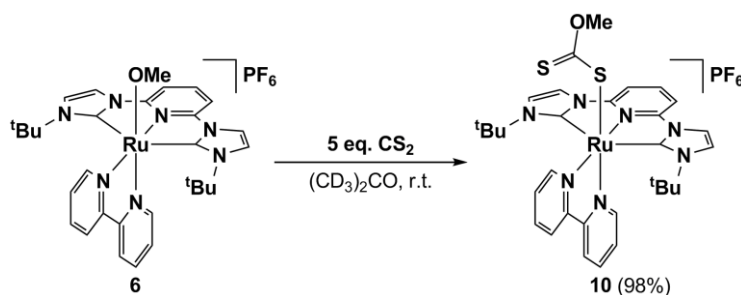


Scheme 2. Examples of reaction of transition metal alkoxido complexes with air-CO₂.

メトキシド錯体[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (**6**)は、CNC 配位子とビピリジンが六配座のうち五配座を占めており、β 水素脱離による分解を防ぐことができる。三章では、クロロ錯体 **1** からメチルカーボネート錯体 **7** を形成する過程で、メトキシド種 **6** が反応中間体であることが示唆された。実際に、別途合成したメトキシド錯体 **6** が、空気中の CO₂ と反応するほどの高い反応性をもつことを明らかにした。本章では、メトキシド錯体 **6** のさらなる反応性の調査を目的とした。メトキシド錯体 **6** と CS₂ との反応からはジチオカーボネート錯体が生成し、PhNCX (X = O, S) との反応からもそれぞれ挿入生成物を得ている。以下、その詳細について述べる。

4.2. アルコキシドルテニウム錯体と CS₂ との反応

メトキシド錯体[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (**6**)と CS₂ との反応は、(CD₃)₂CO 中、室温で速やかに進行した(Scheme 3). 反応生成物の ¹H NMR スペクトルは、錯体 **6** の MeO 基のプロトンに帰属される δ 2.53 のピークが δ 3.40 へシフトし、定量的にジチオカーボネート錯体[(CNC)Ru(bpy){SC(S)OMe}]PF₆ (**10**)へ変換されたことを示唆した.

Scheme 3. Reaction of methoxido complex **6** with CS₂.

ESI-MS スペクトルは m/z 688.1 に分子イオン[M-PF₆]⁺のピークを示し、IR では 1620 cm⁻¹ に C=S の伸縮振動を観測した. C=S 伸縮振動の値は類似の錯体と同等である. また、錯体 **10** の構造は X 線結晶構造解析によって決定した(Figure 1).

CNC 配位子とビピリジンは金属中心に対して八面体構造をつくり、ジチオカーボネート配位子は κ^1 -配位していた. Ru-S1 結合は 2.3776(6) Å, S1-C30 および S2-C30 結合距離は 1.7148(16) および 1.669(2) Å であった. また、ジチオカーボネート部位は平面であった.

Selected bond distances [Å] of 10		Selected bond angles [°] of 10	
Ru–S1	2.3776(6)	C1–Ru–C2	155.31(7)
Ru–N1	2.0022(15)	S1–C30–S2	121.34(13)
Ru–N6	2.0814(17)	S1–C30–O1	115.19(13)
Ru–N7	2.0879(15)	S2–C30–O1	123.46(12)
Ru–C1	2.1278(19)		
Ru–C2	2.1026(19)		
S1–C30	1.7148(16)		
S2–C30	1.669(2)		
O1–C30	1.338(3)		
O1–C31	1.445(3)		

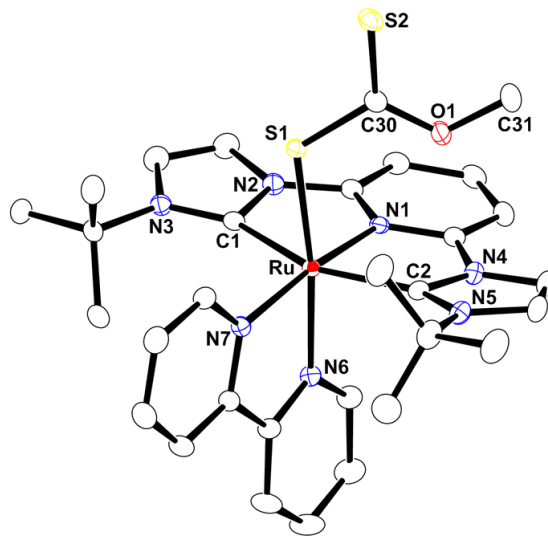
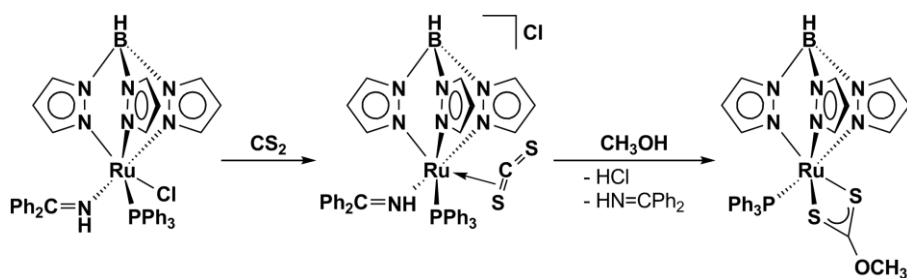


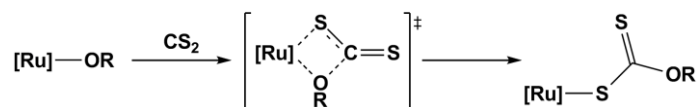
Figure 1. ORTEP drawing of cation part of **10**.

CS₂との反応によるジチオカーボネートルテニウム錯体の合成は、Loらによって報告されている(Scheme 4) [5]. しかし、この反応ではトリス(ピラゾリル)ボラト配位子を有するクロロルテニウム錯体が、クロリド配位子の脱離を伴ってCS₂が配位した中間体を形成した後、MeOHと反応することでジチオカーボネート錯体が生成する. この点は、錯体**6**とCS₂との反応と異なるため興味深い.



Scheme 4. Synthesis of dithiocarbonato complex.

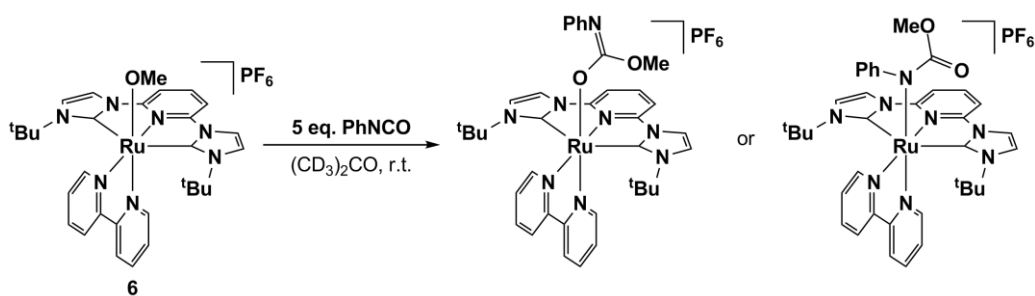
Loらと同様にクロロ錯体 **1** から錯体 **10** の合成も試みたが、中間体である CS₂ 付加体は観測されず、反応は進行しなかった。錯体 **6** から錯体 **10** の形成は、Ru–O 結合と CS₂ が四員環中間体を経て進行すると考えている(Scheme 5).



Scheme 5. Proposed mechanism of CS₂ insertion reaction of M–O bond.

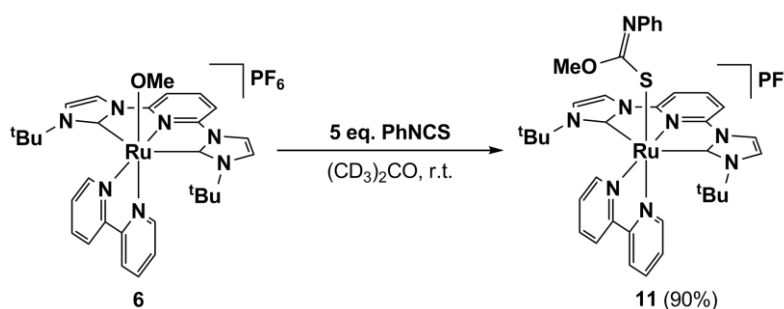
4.3. アルコキシドルテニウム錯体と PhNCX (X = O, S)との反応

N₂ 下、メトキシド錯体 **6** と PhNCO を(CD₃)₂CO 中、室温で反応させた(Scheme 6). 反応生成物の ¹H NMR スペクトルは、錯体 **6** がほぼ定量的に新たな錯体へと変換されたことを明らかにし、挿入生成物由来の PhN 部位のプロトンピークを δ 6.56-6.54 と δ 5.89-5.85 に観測した。しかし、生成物は空气中で不安定であり、他のスペクトルの測定および構造決定にはいたっていない。二つの構造が予想されるが、ルテニウムアルコキシド錯体の例では N で配位した構造をとっており、今回の生成物もおそらく同様の構造をもつと考えている。



Scheme 6. Reaction of methoxido complex **6** with PhNCO.

PhNCO との反応と同様に、錯体 **6** と PhNCS との反応を行った(Scheme 7). 生成物の $^1\text{H NMR}$ は原料である錯体 **6** とは異なる新たな種類のピークを示し、挿入生成物由来の PhN 部位のプロトンピークを δ 7.13-6.62 に、MeO 部位を δ 3.03 に観測した. PhNCO との生成物と異なり、PhNCS との反応生成物は空气中で安定であった. ESI-MS スペクトルは m/z 747.3 に分子イオン $[\text{M-PF}_6]^+$ のピークを示した.

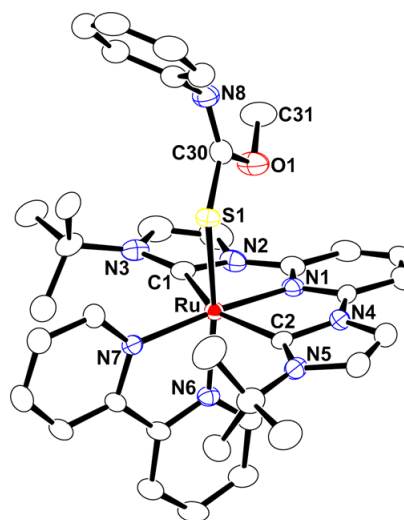


Scheme 7. Reaction of methoxido complex **6** with PhNCS.

挿入生成物の構造は二つ考えられるが、X 線結晶構造解析の結果、S で配位した錯体 **11** の構造であることがわかった(Figure 2). N8-C30 結合距離は 1.285(6) Å であり、炭素-窒素二重結合に相当する.

また、メトキシド錯体 **6** と $^t\text{BuNCX}$ ($X = \text{O}, \text{S}$) との反応を試みた. $^t\text{BuNCO}$ との反応は進行せず、PhNCO と比較して嵩高い ^tBu 基の立体障害が反応に大きく影響を与えることがわかった. $^t\text{BuNCS}$ との反応は進行するもの、反応混合物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは非常に複雑となり、生成物の同定には至っていない.

Selected bond distances [\AA] of 11		Selected bond angles [$^\circ$] of 11	
Ru–S1	2.4279(11)	C1–Ru–C2	154.75(8)
Ru–N1	2.010(4)	Ru–S1–C30	112.78(15)
Ru–N6	2.067(4)	S1–C30–O1	112.6(3)
Ru–N7	2.081(3)	O1–C30–N8	117.4(4)
Ru–C1	2.127(4)	S1–C30–N8	130.0(4)
Ru–C2	2.135(4)		
S1–C30	1.741(4)		
O1–C30	1.357(5)		
N8–C30	1.285(6)		

Figure 2. ORTEP drawing of cation part of **11**.

4.4. まとめ

第四章では、三章において CO_2 に対して高い反応性を示したメトキシド錯体 $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{OMe})]\text{PF}_6$ (**6**)の反応性を調査した。錯体 **6** と CS_2 との反応では、ジチオカーボネート錯体 $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})\{\text{SC}(\text{S})\text{OMe}\}]\text{PF}_6$ (**10**)が生成した。 PhNCX ($X = \text{O}, \text{S}$)との反応では、それぞれ定量的に挿入生成物を得ているが、 PhNCO との反応生成物の構造決定にはいたっていない。錯体 **6** と PhNCS との反応では、 S で配位した錯体 **11** の構造をもつことを明らかにしている。

4.5. 実験法

特に記載がない限り、すべての反応は不活性ガス雰囲気下で行った。その後の処理は、空気下で行った。IR スペクトルは、KBr ディスクを用いて JASCO FT-IR 4100 スペクトルメーターで測定した。NMR は、Varian Gemini-300 および JEOL JNM-AL-400 スペクトルメーターを用いて測定した。 ^1H および $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルは、TMS と溶媒のシグナルを基準とした。ESI-MS は、Waters ACQUITY SQD MS system で測定した。元素分析(C, H, N)は、Perkin Elemer 2400II elemental analyzer を用いて測定した。

ジチオカーボネート錯体 $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})\{\text{SC}(\text{S})\text{OMe}\}]\text{PF}_6$ (**10**)の合成

J. Young Valve NMR tube に $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})(\text{OMe})]\text{PF}_6$ (**6**) (15 mg, 0.02 mmol) と $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (0.6 mL) を入れ、5 当量の CS_2 (6.0 μL , 0.10 mmol) を加えた。反応は速やかに進行し、溶液は暗茶色から赤橙色へと変化した。1 時間後、溶液を乾固し、acetone/ether の気相拡散によって赤色結晶として $[(\text{CNC})\text{Ru}(\text{bpy})\{\text{SC}(\text{S})\text{OMe}\}]\text{PF}_6$ (**10**) (14 mg, 95%) を得た。

10: IR (KBr): $\nu(\text{PF})$ 846 cm^{-1} , $\nu(\text{SO})$ 1620 cm^{-1} . ^1H NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 10.00 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, bpy), 8.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, bpy), 8.36 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, bpy), 8.24 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, 4-py), 8.17-8.12 (m, 1H, bpy), 8.12 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 7.93-7.88 (m, 1H, bpy) 7.88 (d, $J =$

8.2, 2H, 3, 5-py), 7.84-7.79 (m, 1H, bpy), 7.44 (d, $J = 2.4$, 2H, imid), 7.33 (d, $J = 5.6$, 1H, bpy), 7.14 (ddd, $J = 7.3, 5.9, 1.2$ Hz, 1H, bpy), 3.40 (s, 3H, OMe), 1.14 (s, 18H, ^tBu). ESI-MS (m/z): 688.1 $[M-PF_6]^+$. Elemental analysis (%) calcd for $C_{31}H_{36}N_7OS_2RuPF_6 \cdot C_4H_{10}O$: C 46.35; H 5.11, N 10.81; Found: C 46.32; H 5.23, N 10.95.

メトキシド錯体[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (6)と PhNCO との反応

J. Young Valve NMR tube に[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (6) (15 mg, 0.02 mmol)と(CD₃)₂CO (0.6 mL)を入れ, 5 当量の PhNCO (11 μL, 0.10 mmol)を加えた. 溶液は暗茶色から赤橙色へと変化した. 1 時間後, 溶液を乾固し, MeCN/ether の気相拡散によって赤橙色固体(16 mg)を得た (目的物であれば収率 90%) .

¹H NMR ((CD₃)₂CO): δ 9.98 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, bpy), 8.65 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, bpy), 8.49 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, bpy), 8.15-8.10 (m, 1H, bpy), 8.12 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 8.03 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H, 4-py), 7.82 (ddd, $J = 7.4, 6.0, 1.4$ Hz, 1H, bpy), 7.76 (d, $J = 8.2$, 2H, 3, 5-py), 7.71 (ddd, $J = 8.1, 7.6, 1.3$ Hz, 1H, bpy), 7.46 (d, $J = 2.4$, 2H, imid), 7.42 (d, $J = 5.7$, 1H, bpy), 6.95 (ddd, $J = 7.4, 5.9, 1.4$ Hz, 1H, bpy), 6.56-6.54 (m, 3H, *NPh*), 5.89-5.85 (m, 2H, *NPh*), 3.08 (s, 3H, OMe), 1.12 (s, 18H, ^tBu).

メトキシド錯体[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (6)と PhNCS との反応

J. Young Valve NMR tube に[(CNC)Ru(bpy)(OMe)]PF₆ (6) (15 mg, 0.02 mmol)と(CD₃)₂CO (0.6 mL)を入れ, 5 当量の PhNCS (12 μL, 0.10 mmol)を加えた. 溶液は暗茶色から赤橙色へと変化した. 1 時間後, 溶液を乾固し, acetone/ether の気相拡散から赤色結晶として [(CNC)Ru(bpy){SC(*NPh*)OMe}]PF₆ (11) (16 mg, 90%)を得た.

11: ¹H NMR ((CD₃)₂CO): δ 10.02 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, bpy), 8.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, bpy), 8.53 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, bpy), 8.37 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 8.25-8.20 (m, 1H, 4-py), 8.13 (td, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 1H, bpy), 8.07 (d, $J = 7.9$, 2H, 3, 5-py), 7.84-7.74 (m, 2H, bpy), 7.52-7.49 (m, 1H, bpy),

7.51 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, imid), 7.13 (m, 2H, *NPh*), 7.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, bpy), 6.62 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, *NPh*) 3.03 (s, 3H, *OMe*) 1.06 (s, 18H, ^tBu). ESI-MS (m/z): 747.3 [M-PF₆]⁺

4.6. 参考文献

- [1] Chisholm, M. H. *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1992**, *4*, 273-301.
- [2] Robin Fulton, J.; Holland, A. W.; Fox, D. J.; Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 44-56
- [3] Hevia, E.; Perez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Rio, I. d.; Garcia-Granda, S.; Miguel, D. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4510-4521.
- [4] (a) Ruf, M.; Schell, F. A.; Vahrenkamp, K. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 101-104. (b) Mandal, S. K.; Ho, D. M.; Orchin, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 1714-1719.
- [5] (a) Huang, W.-L.; Hung, G.-J.; Lo, Y.-H. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *767*, 120-124. (b) Lo, Y.-H.; Fong, Y.-H.; Tong, H.-C.; Liang, Y.-R.; Kuo, T.-S.; Huang, C.-C. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 331-333.

1. CNC 配位子を有する 11 族遷移金属錯体とパラジウム錯体の合成

NHC の N 上に嵩高い ^tBu 基を有する CNC 配位子をもつ二核カルベン銀錯体を合成した。それを用いたカルベントランスファー反応は首尾よく進行し、二核カルベン銅および金錯体の合成と、単核または二核カルベンパラジウム錯体の合成に成功した。二核カルベン 11 族遷移金属錯体は二重らせん構造をとっており、それぞれの金属間距離は金属-金属間相互作用が可能な範囲であった。CNC 配位子のピリジン窒素ほどの錯体においても金属中心に配位していないが、銅錯体はわずかだが相互作用があるかもしれない。

2. CNC 配位子を有するルテニウム錯体の合成

CNC 配位子とビピリジン配位子が五座を占めるルテニウム錯体を合成し、置換可能な残りの配座の配位子を変えることで、溶媒分子が配位した錯体や、CO が配位した錯体の合成に成功した。また、チオシアネート錯体では、NCS 配位子が N または S で配位した結合異性体のそれぞれの単離に成功し、加熱によって結合異性化反応が進行することを明らかにした。

3. CNC 配位子を有するルテニウム錯体を用いた CO₂ の取り込みによるアルキルカーボネート錯体の合成とその反応性

MeOH 中、CNC 配位子を有するルテニウム錯体と KOH を反応させると、空気中の CO₂ を取り込み、アルキルカーボネート錯体が生成することを明らかにした。中間体として考えられるアルコキシド錯体を合成し、その錯体が CO₂ に対して高い反応性をもつこともわかった。さらに、アルキルカーボネート錯体とアルキル化試薬との反応から、ジアアルキルカーボネートの生成にも成功した。また、アルキルカーボネート錯体とアニリン

類との反応から、カルバメート錯体を合成した。

4. CNC 配位子を有するアルコキシドルテニウム錯体の挿入反応

CNC 配位子を有するメトキシドルテニウム錯体の反応性を調査した。メトキシド錯体と CS_2 との反応では、ジチオカーボネート錯体が生成した。PhNCX (X = O, S) との反応では、それぞれ定量的に挿入生成物を得ているが、PhNCO との反応生成物の構造決定にはいたっていない。PhNCS との反応で得られた挿入生成物は、S で配位した構造をもつことが明らかになった。

公表論文

第一章

“Preparations of a Series of Coinage Metal Complexes with Pyridine-based Bis(N-heterocyclic carbene) Ligands including Transmetalation to Palladium Complexes”

T. Nakamura, S. Ogushi, Y. Arikawa, K. Umakoshi

J. Organomet. Chem. **2015**, *803*, 67-72.

第二章・第三章

“Fixation of Atmospheric Carbon Dioxide by Ruthenium Complexes bearing an NHC-based Pincer Ligand: Formation of a Methylcarbonato Complex and its Methylation”

Y. Arikawa, T. Nakamura, S. Ogushi, K. Eguchi, K. Umakoshi

Dalton Trans. **2015**, *44*, 5303-5305.

第四章

“Insertion Reactions into a Ruthenium Alkoxide Bond of a Pincer-type Bis(carbene) Ruthenium Complex”

T. Nakamura, Y. Arikawa, K. Umakoshi

投稿準備中

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導・御鞭撻を賜りました、大西正義名誉教授、馬越教授、有川准教授、作田准教授、堀内助教、長岡技術専門職員、鳥巢事務補佐員、機器分析に際し便宜を図っていただいた大濱技官、津田技官、稲田技官、山口技官、地福技官、また講義でお世話になった先生各位ありがとうございました。また、研究に必要な知識や技術を教えていただいた諸先輩方、切磋琢磨した同期、優秀な後輩達に囲まれ、実験のみならず学生生活も楽しいものとなりました。重ねてお礼を申し上げます。