

# 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

長崎大学大学院工学研究科  
中村 卓生

【序章】 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。中でも、ピンサー型配位子は金属中心に三座メリディオナル型で配位し、安定なメタラサイクルを形成する。また、近年配位原子として *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)が注目されている。NHC は、強い  $\sigma$ -供与能を持ち、*N* 上の置換基を変えることで電子のおよび立体的性質を調節することが可能である。本論文では、ピンサー型配位子と NHC を組み合わせた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(CNC)を有する錯体を合成し、その反応性の研究を報告する。

## 【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】

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による錯形成反応を試みた。CNC 配位子前駆体と  $\text{Ag}_2\text{O}$  との反応から二核カルベン銀錯体 **1** を合成し、これをカルベントランスファー反応に用いた（図 1）。二核カルベン銀錯体 **1** と  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{BF}_4$  または  $[\text{AuCl}(\text{SC}_4\text{H}_9)]$  との反応からは、それぞれ対応する二核カルベン銅 **2** または金錯体 **3** が得られた。パラジウム錯体の合成では、出発原料に  $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$  を用いると単核のパラジウム錯体 **4** が生成し、 $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  を用いると CNC 配位子で架橋した二核パラジウム錯体 **5** が生成した。また、その二核錯体を  $\text{AgBF}_4$  で処理することで、さらにクロロ配位子で架橋した錯体 **6** が形成することを明らかにした。

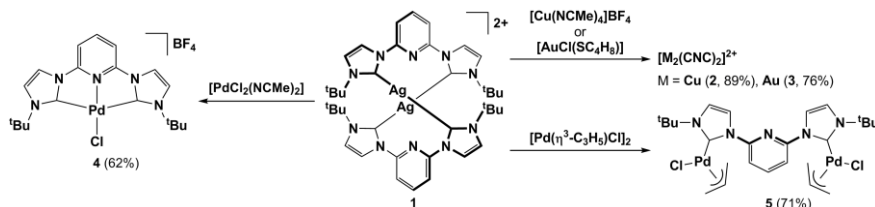


図 1 カルベントランスファーによる銅，金およびパラジウム錯体の合成

## 【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】

金属上の電子密度を高めた錯体は、興味深い反応性が期待できる。そこで、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（図 2）。ビピリジンが配位したルテニウム錯体と CNC 配位子前駆体を反応させ、 $\text{NH}_4\text{PF}_6$  を用いてアニオン交換す

ることにより、クロロ錯体 **1** を合成した。クロロ錯体 **1** のクロリドイオンは脱離が容易なため、 $\text{AgPF}_6$  で処理することで、溶媒分子が配位した MeCN 錯体 **2** および MeOH 錯体 **3** が生成した。さらに、MeOH 錯体 **3** は CO との置換反応が進行し、カルボニル錯体 **4** を形成する。錯体 **1** と  $\text{NH}_4\text{NCS}$  との反応では、チオシアネート錯体 **5** が生成し、結合異性体の関係にある N で配位した **5-N** と S で配位した **5-S** のそれぞれの単離に成功した。

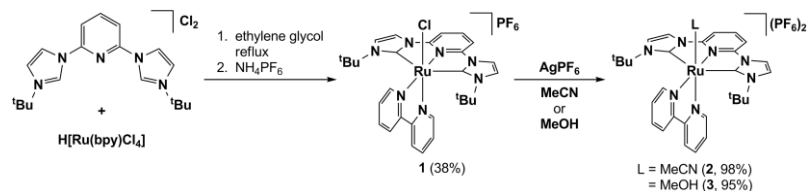


図2 CNC 配位子を有するルテニウム錯体の合成

### 〔第三章 CNC 配位子を有するルテニウム錯体を用いた $\text{CO}_2$ 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〕

クロロ錯体 **1** の反応性を研究している上で、空気中の  $\text{CO}_2$  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 **1** 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 **7** を形成することが明らかになった (図3)。中間体として考えられるメトキシド錯体 **6** を別途合成し、 $\text{CO}_2$  と反応させたところ速やかに反応し、錯体 **7** へと変換された。さらに、メチルカーボネート錯体 **7** 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。

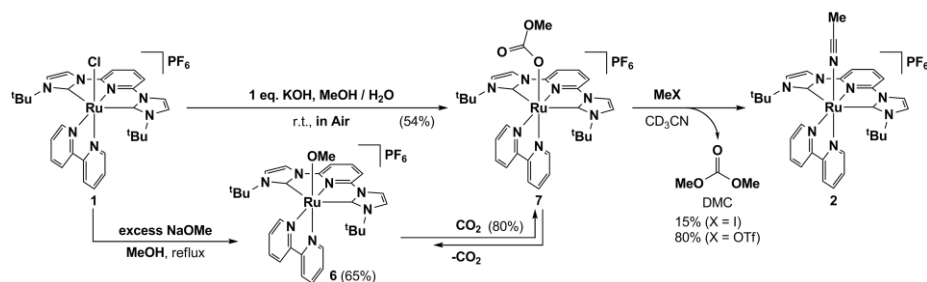


図3  $\text{CO}_2$  の取り込みによるメチルカーボネート錯体の合成とジメチルカーボネートの発生

### 〔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挿入反応〕

メトキシド錯体 **6** は  $\text{CO}_2$  に対して高い反応性を示したため、他の基質（ヘテロアレン類）との反応性を調査した。錯体 **6** と  $\text{CS}_2$  または  $\text{PhNCS}$  と反応させたところ、挿入生成物 **10** と **11** がそれぞれ得られた。

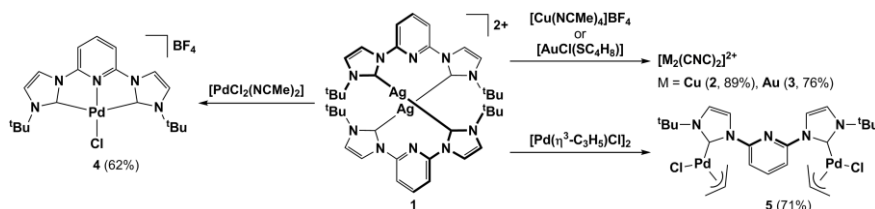
〔第五章 結論〕 CNC 配位子を有するカルベン銀錯体を用いたカルベントランスファー反応は首尾よく進行し、対応する銅および金さらにパラジウム錯体を合成することができた。また、CNC 配位子とビピリジンを有するルテニウム錯体では、空気中の  $\text{CO}_2$  の取り込みによりカーボネート錯体を形成する興味深い反応性を発見した。さらに、そのルテニウム錯体を用いたいくつかの反応性を見いだした。

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

Graduate School of Engineering, Nagasaki University  
Takuo Nakamura

**[Introduction]** Recently, pincer-type ligands, which coordinate to the metal center meridionally, have been attractive great attention, because many tremendous reactions using the pincer complexes have been reported. And, chemistry of NHC (*N*-heterocyclic carbene) has spread explosively, due to the strong  $\sigma$ -donating ability. We are interested in both combination, that is, pincer-type carbene ligands, in particular pyridine-based bis(NHC carbene) (CNC) ligands.

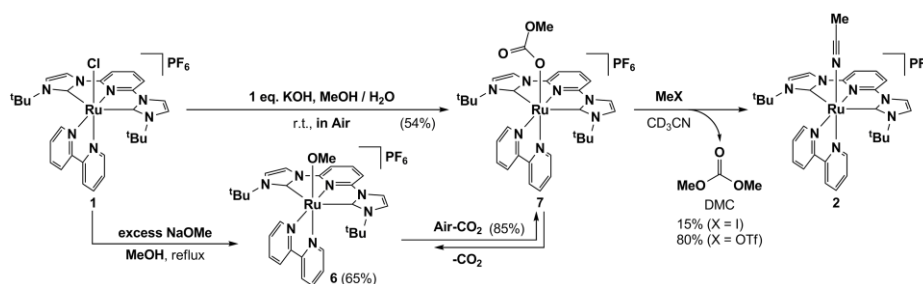
**[Chapter 1]** A silver complex bearing 2,6-bis(imidazol-2-ylidene)pyridine (CNC) ligands was easily prepared from the reaction of the CNC ligand precursor with  $\text{Ag}_2\text{O}$ . The CNC ligand contains relatively bulky substituents, *tert*-butyl, on nitrogen atoms. Use of the silver complex as carbene transfer reagents gave rise to a copper and a gold complexes, completing a series of coinage metal complexes  $[\text{M}_2(\text{CNC})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  (**2**),  $\text{Ag}$  (**1**),  $\text{Au}$  (**3**)). In all the coinage metal complexes, the X-ray crystallographic analyses showed that the two CNC ligand strands are intertwined each other, and around the metal ions in a double helical fashion. Moreover, the carbene transfer reactions afforded a monomeric palladium complex  $[\text{Pd}(\text{CNC})\text{Cl}]\text{BF}_4$  (**4**) and a CNC-bridged dipalladium complex  $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}\}_2(\mu\text{-CNC})]$  (**5**). Facile chloride ligand abstraction of the dipalladium complex yielded a chloride-bridged dipalladium complex  $[\{\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2(\mu\text{-CNC})(\mu\text{-Cl})]\text{BF}_4$  (**6**).



Scheme 1. Syntheses of transition metal complexes having a CNC ligand.

**[Chapter 2 and 3]** Capture of CO<sub>2</sub> is a key step for its utilization. One of transition metal complexes having the ability of CO<sub>2</sub> fixation is alkoxido complex. Herein, we reported the capture of atmospheric CO<sub>2</sub> by a ruthenium complex having a CNC-type pincer ligand to afford an alkyl carbonate complex, and its reactivity.

Complex **1** was allowed to react with 1 eq. KOH in MeOH/H<sub>2</sub>O under air to afford a methyl carbonate complex **7** (54%), which is unambiguously determined by X-ray crystallography. The IR stretching band of **7** at 1649 cm<sup>-1</sup> can be assigned to the C-O stretching mode of a mono-coordinated methyl carbonate ligand. In the <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectrum of **7**, a low-field resonance at  $\delta$  160.1 is assignable to a carbonate carbon. One can consider that the intermediate in this reaction is a methoxido complex **6**, which is prepared by the reaction of complex **1** with excess NaOMe. Actually, complex **6** was reacted with atmospheric CO<sub>2</sub> in MeCN to give **7** in 85% yield. Partial elimination of CO<sub>2</sub> of **7** was observed under Ar bubbling for 2 h or in refluxing MeOH for 2 h, indicating that the CO<sub>2</sub> insertion reaction is reversible. To check the reactivity of **7**, treatments of **7** with MeI or MeOTf as methylating reagents released dimethyl carbonate (DMC) in 15% or 80% yield, respectively.



Scheme 2. Synthesis of a methyl carbonate complex and its reactivity.

**[Chapter 4]** Since the methoxido ruthenium complex **6** showed high reactivity toward CO<sub>2</sub>, and investigated its reactivity. Complex **6** was easily reacted with CS<sub>2</sub> and PhNCS to afford insertion products **8** and **9**, respectively.

**[Chapter 5 Conclusion]** We have obtained the pyridine-based bis(*N*-heterocyclic carbene) (CNC) complex of Ag(I), which serves as good carbene transfer reagents. The carbene transfer reactions yielded Cu(I), Au(I), and Pd(II) complexes. And, the capture of CO<sub>2</sub> from air by ruthenium complexes having a CNC pincer and a bipyridine ligand in KOH–MeOH, resulted in the methyl carbonate complex. Intermediacy of the methoxido complex was confirmed by facile CO<sub>2</sub> uptake of it.