

B-11

新規な 8 族および 9 族金属シクロトリホスファト錯体の開発

Development of Novel Cyclotriphosphato Complex of Group 8 and 9 Metals

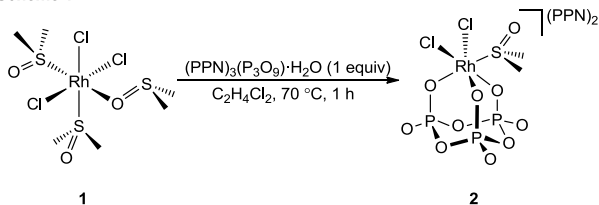
応用化学専攻 坂本 昂弘

SAKAMOTO Takahiro

【緒言】

3 つの四面体型 PO_4 ユニットが酸素原子を共有して環状に連結されたポリ酸イオンであるシクロトリホスファト ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$) は、ドナー性酸素原子が環状に配列した構造から、ヒドロキシアパタイトなどの表面の分子モデルとなる配位子と考えられている。当研究室では、そのような観点から P_3O_9 錯体の合成と反応性を検討しており、Ti, Pd, Pt などの金属の P_3O_9 錯体を新たに合成したほか、Ru(II)- P_3O_9 錯体上で内部アルキンのビニリデン転位が進行することを見出している¹⁾。また、これまでに Klemperer²⁾ らや Cummins³⁾ らによって 5-7 族金属の P_3O_9 錯体の合成もある程度検討されている。しかし、Ru を除く 8, 9 族金属については、比較的未開拓で反応性の研究例も少ない^{4, 6)}。そこで本研究では、新規な 8, 9 族金属 P_3O_9 錯体の合成法を開発し、その反応性について調査することを目的とした。卒業研究では、Rh-dmsO 錯体 **1** から Rh(III) 中心を持つ P_3O_9 錯体 $(\text{PPN})_2[\text{RhCl}_2(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{dmsO-S})]$ (**2**; $\text{PPN} = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$) の合成を行い、その構造を明らかにした (Scheme 1)。

Scheme 1



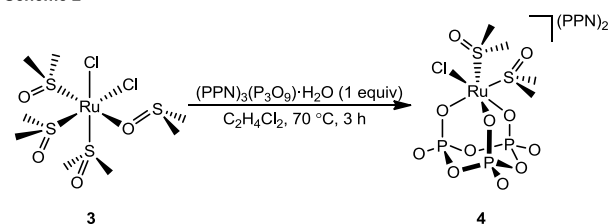
【結果と考察】

Ru- P_3O_9 錯体の合成

Scheme 1 で原料として用いた錯体 **1** の Ru アナログ錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (**3**) から P_3O_9 錯体の合成が可能か検討した。錯体 **3** と $(\text{PPN})_3(\text{P}_3\text{O}_9)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1 equiv) をジクロロエタン中、70 °C で 3 h 反応さ

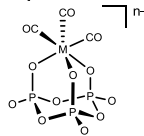
せると、 $(\text{PPN})_2[\text{RuCl}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{dmsO-S})_2]$ (**4**) の生成が確認された (Scheme 2)。錯体 **4** は $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR において δ 20.8 (s, PPN)、-7.1 (t, $J_{\text{PP}} = 23.3$ Hz, P_3O_9)、-10.0 (d, $J_{\text{PP}} = 23.3$ Hz, P_3O_9) にシグナルを積分強度比 4:1:2 で示し、X 線構造解析および元素分析からその構造を確認した。**4** はジアニオン性の八面体形錯体であり、 P_3O_9 は通常の *fac* 配位、dmsO 配位子はともに *S* 配位であった。

Scheme 2

カルボニル錯体 $[\text{M}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{CO})_3]$ の合成

錯体 **2** と CO の反応性について検討した。錯体 **2** はメタノール中 CO 雰囲気下で加熱しても反応しないが、 AgSbF_6 (2 equiv) とメタノール中、室温で 30 min 反応させて AgCl を除き、さらに CO 雰囲気下、室温で 2.5 h 反応させると $[\text{Rh}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{CO})_3]$ (**5**) へ定量的に誘導された。錯体 **5** は $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR シグナルを δ 1.6 (s) に、また CO に由来する IR 吸収を $2066, 1988 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2Cl_2) に示すが、単離結晶化には至っていない。

5 の ν_{CO} 値について、類似構造の Mo(0)、Mn(I)、Re(I) 錯体との比較を Table 1 に示す⁶⁾。**5** は Rh(III) という比較的高原子価でも安定で、また Earley による計算値よりかなり低波数に ν_{CO} を示したことから、 $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ 配位子は想定されるよりも有効な σ -ドナーとなっているものと考えられる。

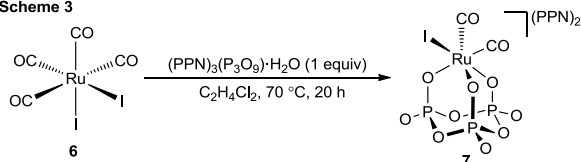
Table 1. Comparison of IR Spectra for $[M(P_3O_9)(CO)_3]$


M = Mo(0); n = 3
Mn(I), Re(I); n = 2
Rh(III); n = 0

		Observed	Calculated	Difference
Mo(0)	A_1	1883	1822	61
	E	1723	1699	24
Mn(I)	A_1	2034	1973	61
	E	1918	1886	32
Re(I)	A_1	2018	1960	58
	E	1885	1848	37
Rh(III)	A_1	2066	2168	-102
	E	1988	2139	-151

また、同様の方法で錯体 **4** から $[Ru(P_3O_9)(CO)_3]$ を合成することを試みたが、未反応の錯体 **4** が回収されるのみであった。そこで、原料に $[Ru_2(CO)_4]$ (**6**) を用いて目的錯体の合成を試みた。錯体 **6** と $(PPN)_3(P_3O_9) \cdot H_2O$ (1 equiv) をジクロロエタン中、70 °C で 20 h 反応させると、 $(PPN)_2[RuI(CO)_2(P_3O_9)]$ (**7**) が生成した (Scheme 3)。7 は IR で 2052, 1977 cm^{-1} に ν_{CO} を、 $^{31}P\{^1H\}$ NMR では δ -9.1 (t, $J_{PP} = 21.0$ Hz)、-11.3 (d, $J_{PP} = 21.0$ Hz) に P_3O_9 のシグナルを示し、ジアニオン性ジカルボニル錯体である。7 からトリカルボニル錯体への変換も検討したが置換不活性であった。

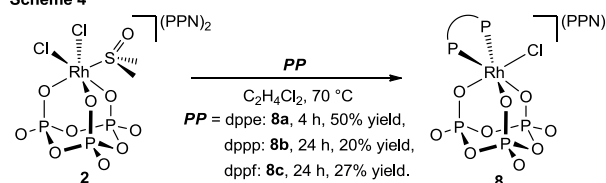
Scheme 3



錯体 **2** とジホスフィン配位子の反応

錯体 **2** とジホスフィン配位子 (1 equiv) をジクロロエタン中、70 °C で反応させると、モノアニオン性ジホスフィン錯体 $(PPN)[RhCl(P_3O_9)(PP)]$ (**8a-8c**) が中程度の収率で生成した (Scheme 4)。dppe 錯体 **8a** は、 $^{31}P\{^1H\}$ NMR において δ 55.3 (d, $J_{RhP} = 126.0$ Hz, dppe)、-11.5 (t, $J_{PP} = 22.2$ Hz, P_3O_9)、-12.5 (d, $J_{PP} = 23.3$ Hz, P_3O_9) にシグナルを積分強度比 2:1:2 で示した。また、**8a** の構造は予備的な X 線構造解析から確認した。

Scheme 4

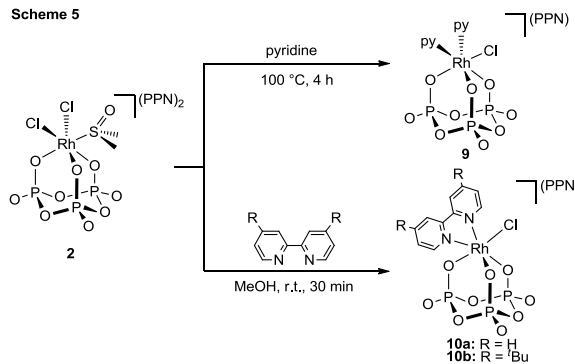


錯体 **2** とピリジン系配位子の反応

錯体 **2** をピリジン中、100 °C で 4 h 反応させると、 $^{31}P\{^1H\}$ NMR で錯体 **2** に由来するシグナルが消失し、 δ -8.4 (s) に新規シグナルを示す錯体が生成した。X 線構造解析により、この錯体はアニオン性ビス (ピリジン) 錯体 $(PPN)[RhCl(P_3O_9)(py)_2]$ (**9**) であることを確認した (Scheme 5a)。

また、錯体 **2** と 2,2'-ビピリジン (bpy) (1 equiv) をメタノール中、室温で 30 min 反応させると、 $(PPN)[RhCl(P_3O_9)(bpy)]$ (**10a**) の生成が確認された (Scheme 5)。錯体 **10a** は $^{31}P\{^1H\}$ NMR において δ 20.8 (s, PPN)、-8.1 (t, $J_{PP} = 23.3$ Hz, P_3O_9)、-8.8 (d, $J_{PP} = 23.3$ Hz, P_3O_9) にシグナルを積分強度比 2:1:2 で示す。**10a** の構造は X 線構造解析により確認した。4,4'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビピリジンからも同様の錯体 **10b** が得られた。

Scheme 5



【結論】

錯体 **2** から、カルボニル錯体 **5**、ジホスフィン錯体 **8a-8c**、ピリジン系錯体 **9, 10** の誘導に成功した。一方錯体 **2** の Ru アナログ錯体 **4** の合成を行ったが、**4** は比較的置換不活性であった。

【参考文献】

- 1) Ishii, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16856.
- 2) Klemperer, W. G. *et al. Organometallics* **1985**, *4*, 564.
- 3) Cummins, C.C. *et al. Dalton Trans.* **2014**, *43*, 1509.
- 4) Cummins, C.C. *et al. Chem. Commun.* **2011**, *47*, 662.
- 5) Kim, K. *et al. Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2597.
- 6) Klemperer, W. G. *et al. Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5821.
- 7) Earley, C. W. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, *114*, 987.

【発表状況】

- 1) 第 63 回錯体化学討論会 口頭