

ポリピラゾリルボラト及び関連の第15族原子配位ユニットを含む ルテニウム並びにパラジウム錯体の合成と性質

Syntheses and Characterizations of Ruthenium and Palladium Complexes
with Polypyrazolylborato and Related Units Ligating via Group-15 Donor-Atoms

生産科学研究科 山口 護

序章

ポリピラゾリルボラト配位子は、近年多くの遷移金属イオンの錯体合成に用いられている。通常、八面体などの錯体では、三座配位子として、また平面正方形錯体では二座配位子として、金属イオンと結合する。前者は、三座で負1価であることよりシクロペンタジエニル基(Cp またはそのパーメチル置換体の Cp*)と、また後者は、二座の負1価としてアセチルアセトナトとしばしば比較される。序章では、ポリピラゾリルボラト負イオン及びその置換体のアルカリ金属塩の調製法、ポリピラゾリルボラトの構造化学的特徴付け並びに電気化学的特徴付け等を概説すると共に、溶液中のポリピラゾリルボラト錯体でしばしば観測される立体化学的にノンリジッドな挙動についても整理し記述する。本研究では、主にルテニウムとパラジウムのポリピラゾリルボラト錯体に注目する。ルテニウムは様々な酸化状態を取り得ることに基づく活性な化学反応性の発現を期待できるので、ポリピラゾリルボラト及びその置換体を取りあげ、ルテニウム錯体の活性で多様な化学反応性の発現とその制御への期待をまとめる。そして、本論文の目的と構成を記す。

第一章 (ポリピラゾリルボラト)(ピラゾラト)(ピラゾール)ルテニウム錯体の合成と性質に関する研究

モノ(κ^3 -ポリピラゾリルボラト)ルテニウムでベンゾニトリル配位子を含む錯体[Ru{B(pz)₄}Cl(PhCN)₂] (pz = 1-pyrazolyl) に等モルの 3,5-ジメチル置換のポリピラゾリルボラト塩を作用させると、置換ポリピラゾリルボラト塩が分解し、(ピラゾラト)(ピラゾール)錯体[Ru{B(pz)₄}(3,5-Me₂pz)(3,5-Me₂pzH)₂] が得られた。これに当モルの HBF₄を加えると、トリス(ピラゾール)錯体に変換された。トリス(ピラゾール)錯体にハロゲン負イオンを加えると、トリス(ピラゾール)部分の 3 個の NH 上にそれとの水素結合によるハロゲン負イオンの捕捉が、IR と ¹H-NMR により観測された。

第二章 (ポリピラゾリルボラト)(ベンゾニトリル)ルテニウム錯体の 1-アルキンへの反応性に関する研究

モノ(κ^3 -ポリピラゾリルボラト)(ベンゾニトリル)ルテニウム錯体[Ru{B(pz)₄}Cl(PhCN)₂]とフェニルアセチレンの反応からベンジル(カルボニル)錯体[Ru{B(pz)₄}(CH₂Ph)(CO)(PhCN)]の生成を確認したが、

空気中では不安定で単離できなかった。しかし置換ポリピラゾリルボラトを用いると、類似のベンジル(カルボニル)錯体を安定錯体として単離でき、これら錯体の性質を検討した。ベンジル(カルボニル)錯体の生成は、中間体の(ビニリデン)ルテニウム錯体種への水和を経ていると考えられる。また他に、OH 置換のアセチレン類も試み、これらの研究成果もまとめた。

第三章 含窒素複素環および三級ホスフィン等の第 15 族原子配位ユニットを含む(ニトロシル)ルテニウム錯体と 1-アルキンの反応

(κ^3 -ポリピラゾリルボラト)ルテニウムと 1-アルキンの反応からの(ベンジル等のアルキル)(カルボニル)錯体の単離(第二章)、また、最近の(ニトロシル)ルテニウム錯体への関心の高まりに刺激されて、ポリピラゾリルボラトと同様な窒素配位原子の複素環類の、また窒素原子ではないが、同族の第 15 族のリン配位原子のホスフィン等の配位ユニット(L)_nを含む(ニトロシル)ルテニウム錯体[RuCl₃(NO)(L)₂] (NO; ニトロシル)に注目し、1-アルキン類との反応性を調べた。ホスフィン L の錯体[RuCl₃(NO)(L)₂]との反応からは、予想されたオリゴ(アルキニル)錯体ではなく、ビニリデン錯体[RuCl(NO)(L)₂(=C=CHR)]が得られた。さらに、このビニリデン錯体と内部アルキン類との反応から、数種の 6 配位(ルテナシクロブテン)ルテニウム錯体を単離し、その性質を研究した。L が窒素系、つまり、ビス(ピラゾリル)メタン C(Me)₂(pz)₂、ピリジン、N-メチルピラゾール等の錯体[RuCl₃(NO)(L)₂]でも 1-アルキンとの反応を試みたが、純粋な錯体を単離することはできなかった。

第四章 {テトラキス(3-tert-ブチルピラゾリル)ボラト}パラジウム錯体の動的挙動に関する研究

ポリピラゾリルボラト配位子は、Pd(II), Pt(II), Rh(I)などの d^8 遷移金属イオンに対して通常二座で配位するが、このようなポリピラゾリルボラト錯体では、温度依存性の立体化学的にノンリジッドな動的挙動がいくつか知られている。上記タイトル錯体の温度可変 NMR スペクトル及び単結晶構造解析データの整理より、新しい立体化学的にノンリジッドな動的挙動を発見し、ピラゾリル基の 3 位に導入した 3-t-Bu 置換基がそのノンリジッドな動的挙動に及ぼす影響を解析した。

第五章 総括

パラジウムに結合した κ^2 -置換ポリピラゾリルボラト配位子が示す新しい動的挙動は、ピラゾリル基に導入した置換基の立体的な効果により制限されていることがわかった。また、 κ^3 -ポリピラゾリルボラト配位子を含むカチオン性トリス(ピラゾール)錯体は、Cl や Br などのハロゲン負イオンを水素結合により捕捉することができた。ハーフサンドイッチ型(κ^3 -ポリピラゾリルボラト)ルテニウム錯体と 1-アルキンとの反応では、ベンジル(カルボニル)錯体が生成した。また、ビス(ホスフィン)(ニトロシル)ルテニウム錯体と 1-アルキンとの反応から安定なビニリデン錯体を得た。全体として本研究では、立体化学的に柔軟な挙動を示すポリピラゾリルボラト配位子や、電子的に柔軟な性質をもつニトロシル配位子を用いることにより、ルテニウムとパラジウムの新しい錯体合成、新規反応の発見、新しい錯体のダイナミックな挙動の知見の獲得等ができた。