

有機スズ配位子を有するパラジウム錯体・クラスターの合成

(中央大理工¹・東大生研²・JST さきがけ³) ○西浦理佐¹・砂田祐輔^{2,3}

Synthesis and characterization of palladium complexes and clusters supported by organotin ligands (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, ³*JST PRESTO*) ○Risa Nishiura,¹ Yusuke Sunada,^{2,3}

Group 14 element-based ligands contribute to generate the coordinatively unsaturated metal complexes and clusters because they effectively donate the electron(s) into metal centers and shows high trans-influence. We have recently synthesized a series of late transition metal complexes and clusters supported by organosilyl ligands. In this presentation, we focused on the use of organotin ligands instead of organosilyl groups, and it was found that mononuclear palladium complexes as well as palladium clusters supported by organotin ligands could be synthesized by the reactions of low valent palladium species such as $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ and organotin reagents.

The reaction of $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ with *in situ* generated $^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ afforded pentanuclear- and dinuclear palladium clusters, respectively, depending on the molar ratio of palladium precursor and $^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$. Single-crystal XRD analysis revealed that these clusters have a planar structure that includes bridging stannylene ligands.

Keywords : Palladium; Clusters; Organotin Compounds

14 族元素化合物は遷移金属に対する配位子として活用した場合、強い電子供与性と高いトランス影響を示すため、配位不飽和で高い反応性を示す錯体・クラスターの構築に寄与する。当研究室では、シリレンやシリル配位子などの有機ケイ素配位子を有する後周期遷移金属錯体・クラスターの合成と触媒機能開発に関する研究を行ってきた。本研究では、ケイ素と同族であり、高い電子供与性を示すスズ化合物を配位子として活用することに注目し、低原子価パラジウム前駆体と、有機スズ試薬との反応から、有機スズ配位子を持つ Pd 錯体・クラスターの合成と機能開拓を指向した研究を行った。

パラジウム前駆体として $[\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2]_3$ を用い、系中で発生させた $^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ と反応させることで、Pd 前駆体と $^t\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ の化学量論比に依存して、Pd₅ 核クラスターまたは Pd₂ 核クラスターが生成することを見いだした。単結晶 X 線構造解析の結果、いずれのクラスターも Pd および Sn が高度に平面状に配列された構造を有することが明らかとなった。

