

新規 PS₃S₃ 型七座配位子の合成と性質

(群馬大院理工) ○中島 知也・武田 亘弘・海野 雅史

Synthesis and Properties of Novel PS₃S₃-type Heptadentate Ligand (¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University) ○Tomoya Nakajima, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno

The chemistry of metal-metal bonds has attracted much attention from the viewpoint of not only their structure and properties but also the chemistry of clusters. Recently, binuclear complexes bearing double-decker ligands (Figure 1) has been synthesized¹⁾. It has been reported that these complexes show unique reactivity such as catalytic silylation of N₂ using a dicobalt complex bearing a NN₃P₃-type ligand²⁾. In this study, for the purpose of the synthesis of binuclear complexes containing metal-metal bonds, we synthesized a novel PS₃S₃-type heptadentate ligand bearing one phosphine and six thioether moieties, P(C₆H₄-2-SC(Me)₂-SPh)₃ (**1**). Ligand **1** is obtained in 5% yields by *o*-lithiation of dithioacetal **2** using BuLi-TMEDA and subsequent reaction with PCl₃. Further studies about improvement of yields of ligand **1** and synthesis of its transition metal complexes are in progress.

Keywords : Metal-Metal bonds; Binuclear Complex; Phosphine Ligand; Thioether Ligand; Heptadentate Ligand

金属-金属結合の化学に関しては、その構造や性質に興味を持たれるだけでなく、クラスター化学の見地からも注目され、多くの研究が行われている。また、近年、Double-decker ligand (Figure 1)と呼ばれる配位子を有する種々の二核錯体の合成が報告されている¹⁾。これらの錯体に関しては、NN₃P₃型配位子を有するジコバルト錯体が、窒素分子のシリルアミンへの触媒的変換反応に触媒活性を示すなど、特異な反応性を示すことが報告されている²⁾。本研究では、金属-金属結合を有する二核錯体の合成を目的として、1つのホスフィン部位と6つのチオエーテル部位を有する新規PS₃S₃型七座配位子**1**を合成した。

配位子 **1** は、ジチオアセタール **2** の BuLi-TMEDA による *o*-リチオ化、それに続く PCl₃ との反応によって 5%収率で得られた。現在、配位子 **1** の収率向上と、その遷移金属錯体の合成について検討中であるので、併せて報告する。

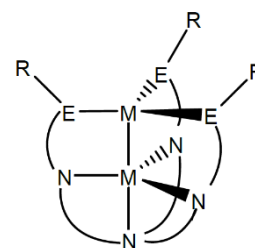
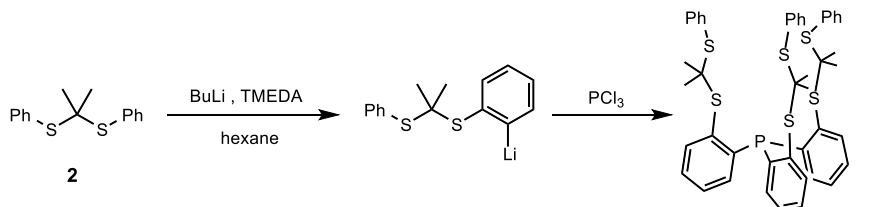


Figure1. Double decker ligands



Scheme1. Synthesis of PS₃S₃-type heptadentate ligand **1**

1) R. J. Eisenhart, L. J. Clouston, C. C. Lou, Acc. Chem. Res. 2015, 48, 2885-2894

2) R. B. Siedschlag, V. Bernales, K. D. Vogiatzis, N. Planas, L. J. Clouston, E. Bill, L. Gagliardi, C. C. Lu, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 4638-4641