

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064010

研究課題名（和文） 遷移金属／典型元素相乗系錯体の創製と機能

研究課題名（英文） Functional Transition Metal Complexes with Heavier Element Ligands

研究代表者

小澤 文幸 (OZAWA FUMIYUKI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：40134837

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：459（元素相乗系）

キーワード：元素相乗系錯体、低配位リン配位子、拡張 π 共役系錯体、 $d\pi-p\pi$ 相互作用、ヒドロシリル化、 σ 結合メタセシス、P-C 還元的脱離、トランスメタル化

1. 研究計画の概要

(1) 高周期典型元素は広がりの大きな s 軌道と p 軌道を持ち、遷移金属との間に電子的に柔軟で反応性に優れた結合を形成する。本研究では、8～10 族の遷移金属とホウ素あるいは 14 族～16 族の高周期典型元素間に直接的あるいは間接的な結合をもつ錯体を系統的に合成し、それらの構造と反応性に関する詳細な検討を通して元素の複合化によって現れる相乗的機能を追求する。

(2) これまでに研究の蓄積があるヒドロシリル化等の触媒反応の中間体錯体あるいはその前駆錯体を精査し、高効率触媒を開発するための情報を錯体分子レベルで収集する。

(3) 低配位リン化合物であるジホスフィニデンシクロブテン配位子 (DPCB-Y) と遷移金属との間に生ずる強い $d\pi-p\pi$ 相互作用の錯体化学的解明とその触媒反応および機能物質合成への応用に取り組む。

(4) A03 班宮浦グループと共同してホウ素－遷移金属間のトランスメタル化反応について研究を行う。

(5) 重点研究テーマは以下の通りである。

- ① インターエレメント結合の触媒的活性反応の高効率化
- ② 強い $d\pi-p\pi$ 相互作用を利用した拡張 π 共役系錯体の創製と機能
- ③ トランスメタル化反応の効率化

2. 研究の進捗状況

(1) 末端アルキンの (Z)-選択的ヒドロシリル

化反応に対して従来になく高い活性と選択性を示す $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{DPCB}]$ 錯体の触媒機能の発現理由について検討し、触媒中間体であるシリルルテニウム錯体が、スチリル錯体中間体とヒドロシランとの C-H 結合形成を伴う σ 結合メタセシス反応によって生成することを明らかにした。また、この反応が C-Si 結合形成反応との競争過程にあること、さらには、従来のホスフィン系触媒と比べて、DPCB 触媒が C-H 結合形成に特に有利な立体・電子構造をもつことを示した。

(2) $[\text{Rh}(\mu\text{-CO})(\text{DPCB})_2]$ 錯体がそれぞれ平面四角形と四面体形の幾何構造をもつ 2 つのロジウム中心を有する特異な混合原子価状態にあることを見いだした。DPCB が σ 供与体としても π 受容体としても機能し得る電子的に極めて柔軟な配位子であることを示している。

(3) DPCB-Y/白金/アセチレンからなる一連の白金(0)錯体の立体構造と電子構造について、各種分光法、サイクリックボルタメトリー、単結晶 X 線構造解析ならびに DFT 計算をもちいて検討し、白金の $d\pi$ 軌道を介してアセチレンおよび DPCB-Y 配位子の π 軌道が共役し、極めて平面性の高い、拡張 π 共役電子系が形成されることを明らかにした。 $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく錯体の光吸収はアセチレンおよび DPCB-Y の置換基に鋭敏であり、可視光領域の幅広い範囲で変化できることを示した。

(4) アセチレンの代わりにアレーンジオオラート類を π 供与体に用いることによ

り、さらに HOMO-LUMO ギャップの小さな π 共役系白金錯体を合成できることを示した。

(5) DPCB-Y 配位子を用いてビス(2-ピリジルフェニル)イリジウム(III)錯体の HOMO 準位と発光波長を大きく変化できることを見いだした。Y = CF₃ の錯体は青緑色の発光 ($\lambda_{em} = 492$ nm) を示し、熱安定性にも優れている。

(6) スチリルプロミドを反応基質とする鈴木-宮浦反応機構の研究において、スチリルパラジウム錯体の P-C 還元的脱離を伴う特異なホモカップリング反応機構を見いだした。また、速度論的手法を用いて P-C 還元的脱離機構を解明した。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している。
(理由)

低配位リン配位子をもつ種々の拡張 π 共役系錯体を創製するとともに、それらの立体・電子構造について系統的な知見を収集できた。また、ルテニウム触媒ヒドロシリル化反応やパラジウム触媒カップリング反応について、素反応機構と触媒反応機構の精密解析に成功した。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 遷移金属-低配位リン配位子間の効果的な $d\pi-p\pi$ 相互作用に基づく錯体安定化効果を利用して、鉄やコバルト等の 3d 遷移金属錯体の原子価制御に取り組む。また、それらの知見をもとに、新たなホスファアルケン系配位子と触媒反応の開発を進める。

(2) 単座の低配位リン配位子を開発し、それらの遷移金属錯体を合成するとともに、C-H 結合を含む不活性結合の触媒の活性化反応の開発に取り組む。

(3) A03 班宮浦グループにおいて最近開発された、ルテニウム触媒によるアリールボロン酸のアルデヒドへの付加反応機構を解明する。特に、トランスメタル化機構の解明に重点を置く。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① 小澤文幸, ジホスフィニデンシクロブテン錯体の構造と触媒機能, *有合化*, **67**, 印刷中 (2009). (査読有)
- ② 脇岡正幸, 中島裕美子, 小澤文幸, The Mechanism of C-P Reductive Elimination from *trans*-[Pd(CH=CHPh)Br(PMePh₂)₂], *Organometallics*, **28**, 2527-2534 (2009).

(査読有)

- ③ 岡崎雅明, 高野正人, 小澤文幸, Redox-responsive Recombination of Carbon-Carbon Bonds on Flexible Tetrairon Cores, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1684-1685 (2009). (査読有)
- ④ 林昭人, 吉富隆彦, 梅田和俊, 岡崎雅明, 小澤文幸, Synthesis and Reactions of Diphosphinidenecyclobutene Ruthenium Complexes Relevant to Catalytic Hydrosilylation of Terminal Alkynes, *Organometallics*, **27**, 2321-2327 (2008). (査読有)
- ⑤ 林恭平, 中谷光晴, 林昭人, 高野正人, 岡崎雅明, 豊田耕三, 吉藤正明, 小澤文幸, Synthesis and Structures of Platinum(0) Alkyne Complexes with Extended π -Conjugated Systems, *Organometallics*, **27**, 1970-1972 (2008). (査読有)
- ⑥ 林昭人, 石山武, 岡崎雅明, 小澤文幸, Cationic Iridium(III) Complexes Bearing Phosphaalkene and 2-Pyridylphenyl Ligands, *Organometallics*, **26**, 3708-3712 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 33 件)

- ① 脇岡正幸, 小澤文幸, P-C Reductive Elimination from [Pd(styryl)Br(PR₃)₂] Complexes, China-Japan Joint Workshop on Organometallic Chemistry, 2008 年 10 月 9 日, 北京大学. (依頼講演)
- ② 小澤文幸, Catalytic Applications of Transition Metal Complexes Bearing Diphosphinidenecyclobutenes (DPCB-Y), International Symposium on Chemistry of Concerto Catalysis Based on Synergy of Elements, 2008 年 7 月 12 日, フランス・レンヌ大学. (招待講演)
- ③ 小澤文幸, [RuCl(μ -Cl)(CO)(DPCB-OMe)₂]: A Highly Efficient Catalyst for (Z)-Selective Hydrosilylation of Terminal Alkynes, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 2008 年 6 月 4 日, 韓国・済州島. (一般講演)
- ④ 小澤文幸, 低配位リン化合物が創る新しい遷移金属錯体反応場, 日本化学会第 88 春季年会, 2007 年 3 月 27 日, 関西大学. (特別講演)
- ⑤ 小澤文幸, Highly Active Catalysts Bearing Diphosphinidenecyclobutene Ligands (DPCB), The Chemistry Research Promotion Center Lectureship, 2006 年 11 月 8 日, 国立台湾大学. (招待講演)

[その他]

ホームページ

<http://om.kuicr.kyoto-u.ac.jp>