

平成22年5月31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

研究成果の概要（和文）：高周期典型元素は拡がりの大きなs軌道とp軌道をもち、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について追求した。特に、低配位リン配位子と遷移金属間に生ずる強いdπ-pπ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関して種々の知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：It has been recognized that heavier main-group elements have fundamental difference in electronic properties from their lighter congeners. This viewpoint should be true for coordination chemistry using heavier element ligands as well. In this study, we examined structures and reactivities of group 8–10 metal complexes bearing heavier element ligands. A particular interest has been focused on applications of low-coordinate phosphorus ligands to catalytic reactions and functional molecule synthesis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	48,400,000	0	48,400,000
2007年度	10,200,000	0	10,200,000
2008年度	10,200,000	0	10,200,000
2009年度	10,200,000	0	10,200,000
年度			
総計	79,000,000	0	79,000,000

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、dπ-pπ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

## 1. 研究開始当初の背景

有機ヘテロ元素化学の大幅な進展に伴い、ケイ素・リン・イオウなどの周期表第三周期以降の典型元素が、炭素・窒素・酸素などの第二周期元素には見られない特異な性質を

示すことが明らかとなってきた。これは、高周期典型元素と総称される第三周期以降の典型元素が、第二周期元素に比べて電気的に陽性で軌道準位が高いこと、さらには、s軌道に比べてp軌道のサイズが大きいため、第

二周期元素において一般的に観測される軌道混成が起こりにくいことなどの理由による。一方、高周期典型元素を配位原子とする遷移金属錯体が従来から多数合成されてきたが、それらの研究の多くは高周期典型元素の特性を特に意識したものではなかったように思われる。

我々は、特定領域研究「インターエレメント結合の化学」への参加を契機として高周期典型元素の特異な性質に興味をもち、それらの特性を活かした新たな遷移金属錯体の創成をめざして研究を進めてきた。またその過程で、P-C 二重結合化合物であるホスファアルケン類を補助配位子として用いることに、従来になく高活性な錯体触媒を調製できることを、世界に先駆けて明らかにしてきた。本研究では、以上の研究背景と研究実績をもとに、遷移金属と高周期典型元素の複合化によって現れる相乗的機能について検討した。特に、低配位リン配位子と遷移金属間に生ずる強い  $d\pi-p\pi$  相互作用の錯体化学的解明と応用に取り組んだ。

## 2. 研究の目的

(1) 8~10 族の遷移金属と高周期典型元素との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) 低配位リン配位子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) 以上の研究のほか、A03 班宮浦グループと共同して  $\pi$  共役系ポリマー合成のための高選択的クロスカップリング触媒反応の開発に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

NMR、IR、UV-vis 等の分光学的方法、サイクリックボルタンメトリーおよび単結晶 X 線構造解析等の実験化学的手法、さらには DFT 計算を用いた理論化学的手法を組み合わせる総合的な観点から高周期典型元素錯体の構造と特性を解析し、遷移金属/高周期典型元素複合系に発現する元素相乗効果について定量的なデータを収集した。また、反応機構の解析においては動力学的手法を利用して確度の高い情報を集めた。

## 4. 研究成果

(1) ホスファアルケン系二座配位子である

1,2-ジフェニル-3,4-ジホスフィニデンシクロブテン(DPCB-Y; Y は 1,2-ジフェニル基のフェニル基上のパラ位の置換基)を補助配位子に用いて、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  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DPCB-Y})]$  錯体を開発した。また、高い触媒活性の発現理由について錯体分子レベルの検討を行い、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  $\sigma$  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-Y 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)  $[\text{Rh}(\mu\text{-CO})(\text{DPCB-H})_2]$  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二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。この結果は、DPCB-H 配位子が  $\sigma$  供与体としても  $\pi$  受容体としても機能し得る電子的に極めて柔軟な補助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ンメトリー、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  $\pi$  軌道が共役し、極めて平面性の高い、拡張  $\pi$  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 の置換基の電子的性質に鋭敏であり、置換基を変化することにより可視光領域の幅広い範囲で変化できることを示した。また、DPCB-Y 配位子の置換基 Y が電子求引的であるほど吸収が長波長シフトするという通常とは逆の変化を示すことから、アセチレンと DPCB-Y 配位子間に白金を介した push-pull 型の電子的作用が存在するものと推定した。

(4) アセチレンの代わりに電子供与性の強いアレーンジチオラート類を  $\pi$  供与体として用いることにより、さらに HOMO-LUMO ギャップの小さな  $\pi$  共役系白金錯体を合成できることを示した。

(5)  $[\text{PtX}_2(\text{DPCB-Y})]$  型錯体の  $^{31}\text{P}$  NMR 化学シフトが Pt-P 結合距離に比例して直線的に変化することを見いだした。通常ホスフィン錯体と異なり、DPCB-Y の NMR シグナルは錯体化により高磁場シフトを起こす。この現象は、白金-低配位リン原子間に強い  $d\pi-p\pi$  相互作用が存在することを示すものである。

(6) 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 = CF<sub>3</sub> 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。

(7) ホスファアルケン部位を有する PNP ピンサー型配位子である 2,6-ビス(ホスファエチニル)ピリジン(BPEP)を開発した。また、そのロジウム錯体である[Rh(MeCN)(BPEP)]OTfが $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンに対するカルバミン酸ベンジルの共役付加反応に対して良好な触媒活性を示すことを示した。

(8) BPEP を補助配位子に用いて、4 配位 Fe(I) 錯体である[FeBr(BPEP)]を安定に合成単離できることを見いだした。また、この新奇な 15 電子錯体が極めて歪んだ三角錐構造をもつことを単結晶 X 線構造解析により明らかにした。さらに、この特異な立体構造と電子構造が鉄-BPEP 配位子間に存在する効果的な d $\pi$ -p $\pi$  相互作用による安定化効果に起因するものであることを DFT 計算により示した。

(9) 高周期典型元素配位子は、様々な触媒反応の鍵となる還元的脱離反応に対して高い反応性を示す。本研究では、パラジウム触媒反応においてしばしば問題となるホスフィン配位子と炭素配位子との P-C 還元的脱離反応についてスチリルパラジウム錯体を用いて速度論的検討を行った。その結果、ホスフィン配位子の解離を伴う解離経路と会合を伴う会合経路の 2 種類の反応経路により還元的脱離が進行することが分かった。また、後者の経路に及ぼす配位子の電子的効果について詳しく検討し、5 配位ホスホラン中間体を経由する反応機構を提案した。

(10) 上記の P-C 還元的脱離反応が、スチリルブロミドを反応基質とする鈴木-宮浦型クロスカップリング反応の副反応となるホモカップリング反応を誘発することを見いだした。また、速度論的手法を用いてホモカップリング反応機構を解明した。さらに、反応機構に関する以上の知見をもとに高選択的なクロスカップリング触媒系を開発した。

#### 5. 主な発表論文等

(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 26 件)

- (1) 中島裕美子, 小澤文幸, 他 4 名(②③④⑤), Electronic Structure of Four-coordinate Iron(I) Complex Supported by a Bis(phosphaethenyl)pyridine Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, accepted (2010).(査読有)
- (2) 脇岡正幸, 小澤文幸, Substituent Effects on P-C Reductive Elimination from

Styrylpalladium (II) Phosphine Complexes, *Organometallics*, **29**, accepted (2010).(査読有)

- (3) 中島裕美子, 滝田 良, 岡崎雅明, 小澤文幸, 他 3 名(②③④), Synthesis and Structures of Platinum Diphenylacetylene and Dithiolate Complexes Bearing Diphosphinidene-cyclobutene ligands (DPCB-Y), *New J. Chem.*, **34**, accepted (2010).(査読有)
- (4) 脇岡正幸, 武藤雄一郎, 滝田 良, 小澤文幸, A Highly Selective Catalytic System for the Cross-Coupling of (*E*)-Styryl Bromide with Benzeneboronic Acid: Application to the Synthesis of All-trans Poly(arylene- vinylene)s, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1292- 1298 (2009).(査読有)
- (5) 岡崎雅明, 吉村健一, 高野正人, 小澤文幸, Redox-Active Phosphorus Ligands Bearing a [4Fe-4C] Core Substituent, *Organometallics*, **28**, 7055-7058 (2009).(査読有)
- (6) 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作用, *有合化*, **67**, 529-539 (2009).(査読有)
- (7) 脇岡正幸, 中島裕美子, 小澤文幸, Mechanism of C-P Reductive Elimination from *trans*-[Pd(CH=CHPh)Br(PMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], *Organometallics*, **28**, 2527-2534 (2009).(査読有)
- (8) 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)
- (9) 岡崎雅明, 林 昭人, 小澤文幸, 他 2 名(③④), Synthesis, Structures, and Reactions of Dirhodium Complexes Bearing 1,2-Diphenyl-3,4-diphosphinidene-cyclobutene Ligand, *Organometallics*, **28**, 902-908 (2009).(査読有)
- (10) 滝田 良, 高田有子, Rader, S. Jensen, 岡崎雅明, 小澤文幸, Synthesis and Ligand Properties of 1-Phosphaethenyl-2-phosphanylferrocenes, *Organometallics*, **27**, 6279-6285 (2008).(査読有)
- (11) 林 昭人, 吉富隆彦, 梅田和俊, 岡崎雅明, 小澤文幸, Synthesis and Reactions of Diphosphinidene-cyclobutene Ruthenium Complexes Relevant to Catalytic Hydrosilylation of Terminal Alkynes, *Organometallics*, **27**, 2321-2327 (2008).(査読有)
- (12) 林 恭平, 中谷充晴, 林 昭人, 岡崎雅明, 小澤文幸, 他 3 名(④⑤⑥), Synthesis and Structures of Platinum(0) Alkyne Complexes with Extended  $\pi$ -Conjugated

- Systems, *Organometallics*, **27**, 1970-1972 (2008). (査読有)
- (13) 脇岡正幸, 長尾将人, 小澤文幸, Reaction of *trans*-[Pd(styryl)Br(PMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] with Styryl Bromide Affording 1,4-Diphenylbutadiene. An Unexpected Homocoupling Process Induced by P-C Reductive Elimination, *Organometallics*, **27**, 602-608 (2008). (査読有)
- (14) 林 昭人, 岡崎雅明, 小澤文幸, 田中里佳, Synthesis, Structures, and Catalytic Properties of Late-Transition-Metal 2,6-Bis-(2-phosphaethenyl)pyridine Complexes, *Organometallics*, **26**, 5246-5249 (2007). (査読有)
- (15) 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)
- (16) Rader S. Jensen, 梅田和俊, 岡崎雅明, 小澤文幸, 吉藤正明, Synthesis and Catalytic Properties of Cationic Palladium(II) and Rhodium(I) Complexes Bearing Diphosphinidenecyclobutene Ligands, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 286-294 (2007). (査読有)
- (17) 片山博之, 長尾将人, 小澤文幸, 池上和志, 新井達郎, Stereoselective Synthesis of *cis*- and *trans*-Oligo(phenylenevinylene)s via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, *J. Org. Chem.*, **71**, 2699-2705 (2006). (査読有)
- (18) 村上博美, 松井佑紀男, 小澤文幸, 吉藤正明, Cyclodehydration of *cis*-2-Butene-1,4-diol with Active Methylene Compounds Catalyzed by a Diphosphinidenecyclobutene-coordinated Palladium Complex, *J. Organomet. Chem.*, **691**, 3151-3156 (2006). (査読有)
- (19) 小澤文幸, 吉藤正明, Catalytic Applications of Transition Metal Complexes Bearing Diphosphinidenecyclobutenes (DPCB), *Dalton Trans. (Perspective)*, 4987-4995 (2006). (査読有)

[学会発表] (計 58 件)

- (1) 小澤文幸, Synthesis, Structures, and Properties of Phosphaalkene Complexes, Visiting Scholar Program, 2010 年 3 月 18 日, 香港中文大学.(招待講演)
- (2) 小澤文幸, 脇岡正幸, 中島裕美子, P-C Reductive Elimination from Palladium(II) Phosphine Complexes, 2009 Workshop on Organometallic Chemistry, 2009 年 10 月 28 日, 九州大学.(依頼講演)
- (3) 小澤文幸, 中島裕美子, Synthesis and

Properties of Bis(phosphaethenyl)pyridine Iron Complexes, The 14th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2009 年 10 月 9 日, 名古屋大学.(招待講演)

- (4) 脇岡正幸, 小澤文幸, P-C Reductive Elimination from [Pd(styryl)Br(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Complexes, China-Japan Joint Workshop on Organometallic Chemistry, 2008 年 10 月 9 日, 北京大学.(依頼講演)
- (5) 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)
- (6) 小澤文幸, [RuCl( $\mu$ -Cl)(CO)(DPCB-OMe)]<sub>2</sub>: 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)
- (7) 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)
- (8) 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)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権] (計 0 件)

[その他]

ホームページ

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

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

岡崎 雅明 (OKAZAKI MASAOKI)  
弘前大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 20292203  
滝田 良 (TAKITA RYO)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号: 50452321  
中島 裕美子 (NAKAJIMA YUMIKO)  
京都大学・化学研究所・助教  
研究者番号: 80462711 (H20→H21)