

平成 22 年 6 月 3 日現在

研究種目: 基盤研究(B)

研究期間: 2007~2009

課題番号: 19350032

研究課題名(和文) 多様なメタロホスフィンキレートの合成法の開発と配位子としての機能の解明

研究課題名(英文) Synthesis of a Variety of Metallophosphine Chelates and Elucidation and Their Functionality as Ligands

研究代表者

水田 勉 (MIZUTA TSUTOMU)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 70221603

研究成果の概要(和文):

キレート骨格に遷移金属錯体が入ったメタロキレートリン配位子には、有機合成のための新しい金属錯体触媒を開発するための補助配位子として大きな期待が掛かっている。本研究では、1) キレート鎖に 4 族金属錯体を組み込んだジホスフィンキレートを合成し、これを Pd に配位させた金属錯体を用いて、多重結合への P-H 結合付加触媒反応をおこなった。2) フェロセンをキレート骨格に組み込んだ大環状リン配位子の合成を行った。

研究成果の概要(英文):

Metallochelate-type phosphorus ligands, in which a transition-metal complex is incorporated in a chelate-backbone, are expected to be a useful auxiliary ligand for a development of a new metal-catalyst. In this project, two following systems are investigated: 1) new diphosphine chelates bearing a group 4 metal in a chelate-backbone were prepared, and their Pd complexes were found to exhibit high catalytic activities for addition reaction of a P-H bond to C-C triple bonds, 2) several phosphamacrocycles having ferrocene units as chelate-chains were synthesized, and their functionalities were explored.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	14,200,000	4,260,000	18,460,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	16,000,000	4,800,000	20,800,000

研究分野: 化学

科研費の分科・細目: 基礎化学・無機化学

キーワード: メタロリガンド, ヘテロ 2 核錯体, ヒドロホスフィニレーション, 大環状リン配位子, フェロセン, パラダサイクル

## 1. 研究開始当初の背景

リン配位子は有機合成における金属錯体触

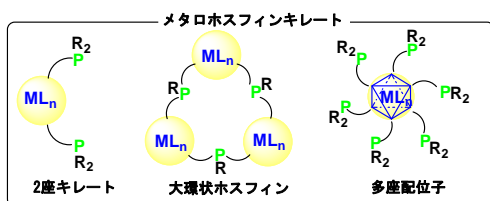
媒の補助配位子として重要な位置を占めている。新たな触媒反応の開発が、新たな機能を

もつリン配位子の開発があつてはじめて実現したという例は数多く知られている。たとえば配位座に関しては、単座配位子から多座配位子へ、光学活性配位子に関しては、不斉中心に加えて軸不斉や面不斉をもつ配位子の開発などである。このように新たな反応を目指したリン配位子の機能化はより多様性を持つ方向へ進んでいる。近年、多数の金属中心を集積した構造に多くの関心が集まっており、典型元素のみから成っていたキレートに遷移金属を組み込むことで新しいカテゴリーを形成することが試みられている。これにより、キレート骨格がテトラヘドロンからポリヘドロンへと展開され、自由度が大幅に拡張される。また、遷移金属は複数の酸化状態を取りうることも、典型元素では実現困難な点である。このような観点から、キレート骨格に遷移金属が入ったメタロキレートは注目を集めているが、大部分がNとOが配位原子となったキレート配位子であり、リンが配位原子となったものは圧倒的に少ないのが現状である。

## 2. 研究の目的

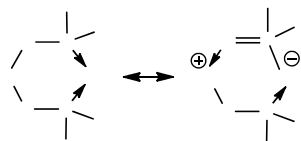
本研究では、メタロホスフィンキレートの潜在的な触媒補助配位子としての能力と研究例の少なさに鑑み、次に示したような単純なキレートタイプから大環状化合物および多座配位子まで幅広い構造的特徴をもつメタロキレートホスフィンを研究の対象とする。

## 3. 研究の方法

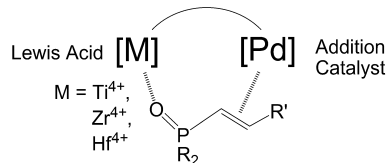


### (1) 2座キレート型メタロセン

申請者は、最近チタノセンに2つのOPPh<sub>2</sub>を結合させて得られるジホスフィンキレートを、Pd錯体の補助配位子としたEHLB錯体を合成し、その触媒作用を検討した。この錯体の特徴は、ハードなTi(IV)とソフトなPd(II)にハード・ソフトの結合サイトをもつ O-PPh<sub>2</sub>が架橋しており、さらにこれが基質としても反応に関与するところにある。さらにリンには3価と5価の原子化状態が可能である。この原子価の2面性をメタロキレートに応用すると左のようにキレートが配位結合性配位子としてだけでなく、右の共有結合性配位子としても働かう。このような多様性は、金属とリン



配位子の特徴が相まって実現される。そこでこのような特徴を利用して、HP(O)Ph<sub>2</sub>のアルケンへのヒドロホスフィニレーション反応を行う。通常この反応では、一段階目の付加で反応が停止するが、下図に示したような相互作用により触媒に効率的に取り込まれ、2段階目の付加も進行すると期待する。



### (2) 大環状ホスフィノフェロセン

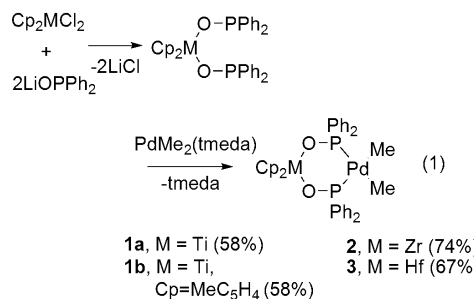
フェロセンは、熱的に極めて安定で、円筒状の他に類のない立体環境を有するだけでなく、redoxによるスイッチング機能や共役系をとおした導電物性も有しており、盛んに研究の対象とされてきた。このフェロセンをキレート骨格としてその上下のシクロペンタジエニル環(Cp環)にそれぞれPh<sub>2</sub>P基をつけたものは、dppfと略され、Pd触媒の補助配位子として広く用いられている。このことは、メタロキレート骨格としてフェロセンが有用であることを示すものである。従って、このユニットを大環状配位子に組み込めば、配位能の向上や配位構造に機能性をもたせられると期待できる。申請者は既にリン架橋[1]フェロセノファンが光照射により多量化することを見出している。そこで、生成するオリゴマー混合物から環状多量体を単離する。この反応で得られる大環状ホスフィンには、複数のフェロセンがキレート骨格となっており、ホスフィンのみならず大環状アミンやエーテルなどの化合物群にも全く例の無い配位子である。

## 4. 研究成果

### (1) 2座キレート型メタロセン

#### 2核錯体の合成

2核錯体 **1**, **2**, **3** は eq 1 に従って合成した。

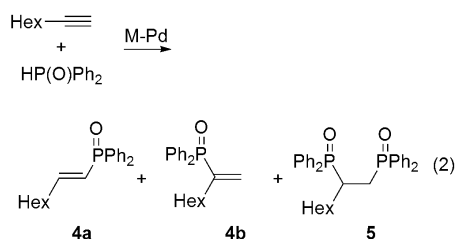


4族メタロセンジクロライドとLiOPPh<sub>2</sub>との反応により、まずメタロセンジホスフィンキレートを合成した。Cp<sub>2</sub>Ti(OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>では、

Ti 上でのリガンドカップリングにより、 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$  が脱離する分解反応が、室温でも進行した。このため、 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OPPh}_2)_2$  を調製後、直ちに  $\text{PdMe}_2(\text{tmeda})$  と反応させることで、**1a** を合成した。**1b** についても同様である。一方、Zr および Hf 錯体配位子  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OPPh}_2)_2$  (M = Zr, Hf) は室温で安定であり、収率良く対応するヘテロ 2 核錯体 **2** と **3** を与えた。

#### ダブルヒドロホスフィニレーション反応

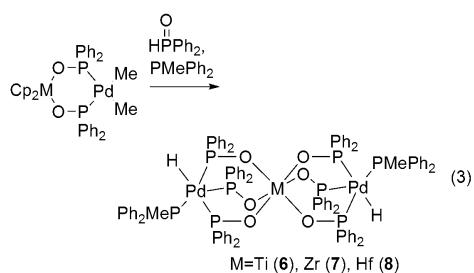
2 核錯体 **1-3** を触媒として用いて eq 2 に示した反応を行った。この反応において、Ti-Pd 錯体 **1** は溶解度が低く、殆ど生成物は得られ



なかったが、Zr や Hf の錯体 **2** と **3** では、それぞれ 27% と 36% と低収率ながら 2 付加体 **5** が主生成物として得られた。この結果より 2 核錯体触媒を用いると、40°C 程度の温和な条件で 1 付加体 **4** にさらに付加させ 2 付加体 **5** とする手がかりが得られた。種々検討を重ねた結果、反応系中へ  $\text{PMePh}_2$  などのホスフィンを追加することにより格段に 2 付加体 **5** の収率が向上するとともに、反応時間が短くなることがわかった。

#### 触媒能をもつ 3 核錯体

このダブルヒドロホスフィニレーション反応の反応機構を明らかにすることを目的として、反応の遅い Ti-Pd 錯体触媒 **1a** を用いた系について  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR で反応を追跡した。その結果、Ti と Pd が 1:2 の 3 核錯体であることが明らかとなった。この錯体において、中心の Ti には 6 つの  $\text{OPPh}_2$  基が O を介して結合しており、Ti 周りで正八面体型の

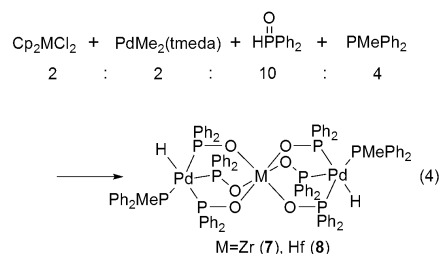


配位環境を形成していた。6 つの  $\text{OPPh}_2$  基は、左右で 3 つずつが 3 座配位子として Pd

に結合しており、各々の Pd 上には、さらに  $\text{PMePh}_2$  とヒドリドが配位して 5 配位構造を形成していた。Zr および Hf の類似体 **7** と **8** の合成も試みると、**6** と同様のスペクトルの特徴をもったものが、期待どおり得られた。

このようにして得られた 3 核錯体のうち、Zr と Hf を含む錯体 **7** と **8** を用いて、触媒反応を行うと、対応する 2 核錯体の反応性とほぼ同じ触媒活性を示した。このことより、反応に触媒として加えられたヘテロ 2 核錯体は、反応系中で上記の 3 核錯体に変換され、触媒活性を発揮するものと考えられる。

ところで、eq 3 の出発錯体は eq 1 によって合成される。そこで、 $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  と  $\text{PdMe}_2(\text{tmeda})$  から直接 3 核錯体 が得られると考え、eq 4 の反応を試した。その結果、期待どおり、**7** および **8** が生成することが確認さ

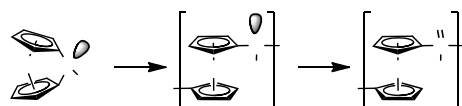


れた。この結果を基に、触媒を 2 核錯体から原料錯体である  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  と  $\text{PdMe}_2(\text{tmeda})$  の 1:1 混合物に変えて反応を行うと、Zr の場合は **5** が 88%、Hf の場合は 94% で得られ、2 核錯体を予め合成して用いる場合に匹敵する収率が得られた。この結果により、ダブルヒドロホスフィニレーション反応を、より簡便で実用的な方法とすることに成功した。

#### (2) 大環状ホスフィノフェロセン

##### 大環状 3 座ホスフィノフェロセン

式(5)に示したようにエーテル中でリン架橋 [1]フェロセノファン **9** に UV 光照射すると、大環状ポリホスフィノフェロセンの混合物が得られる。2 量体の単離については、単離および構造決定に成功している。3 量体についても生成した混合物中に含まれていると



考えられるので、単離を試みた。**9** に光照射して、環化反応を行った後、溶解度の低い anti 2 量体、syn 2 量体、および polymer を

ろ過により除去した。この後、空気中での取り扱いを容易にするため、この混合物に硫黄を加えサルファイドとした。得られたサルファイドの GPC による分離を行った。その結果二種類の三量体の生成を確認することができた。これらは C<sub>3</sub> 対称体と C<sub>s</sub> 対称体でそれぞれ収率 5.3%12.1%であった。

### 2つの金属を内包可能な大環状配位子

2つのリン配位子をフェロセンで2重に架橋したリン架橋[1.1]フェロセノファンを用い、このユニット同士をビスフェノールAをリンカーとして環状に結ぶことにより内包空間が大きな大環状フェロセノホスフィンを合成した。得られた大環状配位子に対する金属の配位様式を明らかにするために Ag(I) を用いて錯形成反応を行った。その結果、期待どおり2つの Ag フラグメントが互いに向かい合って P 原子に配位していることが確かめられた。また、2つの Ag イオンで挟まれた空間には、溶媒として用いたアセトニトリルが4分子取り込まれていた。次に、触媒に多用されている Pt 錯体との反応を試みた。Pt(II)フラグメントとして PtCl<sub>2</sub>(cod)を用いた反応では、不溶性の沈殿が生成した。そこで、拡散法により配位子と PtCl<sub>2</sub>(cod)を徐々に反応させると良好な単結晶が得られた。この結晶構造を調べると期待どおり2つの PtCl<sub>2</sub> フラグメントが環内に取り込まれていた。さらに、Pt(0)錯体として Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> や Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PhC≡CPh)などを用いて大環状配位子との反応を行っても、Pt(L) (L= PPh<sub>3</sub>, PhC≡CPh)が2ユニット取り込まれた生成物が得られた。PhC≡CPh が配位したものの X 線結晶構造解析の結果、各々の P-P キレート配位平面が互いに傾けるように、配位子の構造が変化することで、嵩高いジフェニルアセチレンを含む Pt フラグメントでも大環状配位子の空間に収容できることが確かめられた。このことから、今回合成に成功した大環状リン配位子は、フェロセンユニットの嵩高さの割には、その構造を変化させるだけの柔軟性を持っていることが明らかになった。

### (3)P(V)-メタラサイクルからなるメタロリガンド配位子

[Pd{κ<sup>2</sup>P,C-μ<sub>2</sub>-PE- P(=E)(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)(naph)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] を合成した。この生成物において、P(V)-メタラサイクルは、メタロリガンドとして、Eを介して、Pdに配位し、2量体構造を形成していた。また、このメタラサイクルのリン中心は

、不斉であるので、2量体にはメソ体とラセミ体が存在したが、熱力学的には、2枚貝に似た構造をもつラセミ体が安定であった。Pdに配位したE配位子は、dppeを加えると容易に解離し、単核の錯体を与えた。一方、単座のリン配位子を加えた場合は、E配位子はPdから解離せず、2核構造を保持したまま、PPh<sub>3</sub>のみの交換が起こった。このようにして得られたいくつかの2枚貝構造の開口角は、Pdに結合した単座リン配位子の立体的嵩高さに応じて変化した。最も嵩高いPCy<sub>3</sub>では、最大となり、最も小さなPMe<sub>3</sub>では、開口部が閉じて、Pd-Pd結合が生じるほど接近した。

一連の P(V)-メタラサイクルのうち、PPh<sub>3</sub>の結合したものについては、スチレンと PhI との Heck 反応に対する触媒活性も調べた。その結果、約90時間後に触媒に対して7万当量の PhCH=CHPh を与え、既報の触媒に比べて中程度の活性が見られた。水銀テストによりこの反応の活性種は、パラダサイクルから生じた Pd ナノ粒子であることが示唆された。

### 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 5 件)

1 T. Mizuta, Y. Inami, K. Kubo, K. Miyoshi  
Synthesis of Binuclear Complexes Bound in an Enlarged Tetraphosphamacrocyclic: Two Diphosphine Metal Units Linked in Front-to-Front Style

T. Mizuta, Y. Inami, K. Kubo, K. Miyoshi  
*Inorg. Chem.*, **48**, 7534-7536, (2009). 査読有

2. T. Mizuta, N. Tanaka, Y. Iwakuni, K. Kubo, K. Miyoshi,  
Synthesis and Reactivity of Five-membered P(V)-Phosphapalladacycles,  
*Organometallics*, **28**, 2009, 2808-2817. 査読有

3. T. Mizuta, C. Miyaji, T. Katayama, J. Ushio, K. Kubo, K. Miyoshi,  
Bi- and Trinuclear Complexes of Group 4 Metal and Palladium Bridged by OPPh<sub>2</sub> Groups: Synthesis and High Catalytic Activities in Double Hydrophosphinylation of 1-Octyne.  
*Organometallics*, **28**, 2009, 539-546. 査読有

4. T. Mizuta, T. Aotani, Y. Imamura, K. Kubo, K. Miyoshi,  
Structure and Properties of the Macrocyclic Tridentate Ferrocenylphosphine Ligand (PhPC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.  
*Organometallics*, **27**, 2008, 2457-2463, 査読有

5. K. Kubo, T. Akimoto, T. Mizuta, K. Miyoshi, Synthesis of a hetero-bimetallic complex with an inorganic cyclic framework using a bis(iminophosphorane)iron complex as a chelating ligand. *Chemistry Letters*, **37**, 2008 166- 167, 査読有

[学会発表] (計 31 件)

1. 水田 勉, 0価鉄錯体による1,2-diphosphacacenaphtheneの安定なP-P結合切断反応, 日本化学会第90春季年会(2010) (2010年3月26-29日, 大阪) (一般講演)

2. 水田 勉, Front-to-Front型の大環状4座ホスフィン2核白金錯体の合成と水素分子との反応, 日本化学会第90春季年会(2010) (2010年3月26-29日, 大阪) (ポスター)

3. 水田 勉, リン上に種々の置換基を導入した鉄-ホスフィノボラン錯体の合成とP=B二重結合性, 第59回錯体化学討論会 (2009年9月25-27日, 長崎) (一般講演)

4. 水田 勉, 鉄とホスフィンイミド配位子の協同作用による有機不飽和分子の取り込み反応, 第59回錯体化学討論会 (2009年9月25-27日, 長崎) (一般講演)

5. 水田 勉, Zr-Pd二核錯体を触媒とした $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ への $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ のヒドロホスフィニレーション反応, 第59回錯体化学討論会 (2009年9月25-27日, 長崎) (一般講演)

6. 水田 勉, リンと窒素からなる環状無機骨格を有する鉄-ロジウム二核錯体の合成と性質, 第59回錯体化学討論会 (2009年9月25-27日, 長崎) (ポスター)

7. 水田 勉, リン架橋[1.1]フェロセノファンへの様々な置換基の導入法の開発と環状4座リン配位子合成への応用, 第59回錯体化学討論会 (2009年9月25-27日, 長崎) (ポスター)

8. 水田 勉, ヘキサフェニルカルボジホスホランのオルトメタル化に対するロジウム錯体上の支持配位子の影響, 第59回錯体化学討論会 (2009年9月25-27日, 長崎) (ポスター)

9. 水田 勉, 2つのジホスフィン金属ユニットがfront-to-front型で繋がれた大環状P4二核錯体の合成, 第56回有機金属化学討論会 (2009年9月9-11日, 京都) (ポスター)

10. 水田 勉, 嵩高いリン架橋[1.1]フェロセノファンを配位子にもつ四面体型鉄ジアルキル錯体の合成と臭化アルキルとの反応, 日本化

学会第89春季年会(2009) (2009年3月27-30日, 千葉) (一般講演)

11. 水田 勉, ホスフィンイミドで架橋された鉄-ロジウム二核メタラサイクルの合成とその構造的特徴, 日本化学会第89春季年会(2009) (2009年3月27-30日, 千葉) (一般講演)

12. 水田 勉, イソシアニドを配位子に持つ鉄-ホスフィンイミド錯体の合成とヒドロホウ素化反応を利用した分子内環化反応, 日本化学会第89春季年会(2009) (2009年3月27-30日, 千葉) (ポスター)

13. 水田 勉, 2つの[1.1]フェロセノファンを組み込んだ大環状リン化合物の合成とその配位子としての機能, 第58回錯体化学討論会 (2008年9月20-22日, 金沢) (一般講演)

14. 水田 勉, 鉄のビス-ホスフィンイミド錯体をメタロリガンドとして用いた遷移金属-典型金属二核錯体の合成と構造, 第58回錯体化学討論会 (2008年9月20-22日, 金沢) (ポスター)

15. 水田 勉, Binaphthyl 架橋を有するキラルな環状カルボジホスホランとこれを配位子として用いた遷移金属錯体の合成, 第58回錯体化学討論会 (2008年9月20-22日, 金沢) (ポスター)

16. 水田 勉, P(V)-Pd 共有結合を組み込んだ5員環リンパラダサイクルの合成と反応性, 第55回有機金属化学討論会 (2008年9月20-22日, 大阪) (ポスター)

17. T. Mizuta, Structures and Properties of Bidentate and Tridentate Macrocyclic Ferrocenylphosphine Ligands  
The 23rd International Conference on Organometallic Chemistry, (July 13-18, 2008, Rennes, France) (ポスター)

18. 水田 勉, ホスフィンイミドと鉄とのビス錯体を新規なメタロリガンドとして用いた鉄-アルミニウム二核金属錯体の合成, 日本化学会第88春季年会(2008) (2008年3月26-30日, 東京) (一般講演)

19. 水田 勉, BINAP骨格を有するカルボジホスホランとそれを配位子にもつ白金錯体の合成, 日本化学会第88春季年会(2008) (2008年3月26-30日, 東京) (一般講演)

20. T. Mizuta, Utility of Bis(iminophosphorane)iron Complexes as Chelating Ligands.

The 1<sup>st</sup> International Symposium on Synergy of Elements (Nov. 12-13, 2007, Tokyo, Japan) (ポスター)

21. 水田 勉, 種々の置換基をもつリン架橋 [1.1]フェロセノファン配位子を補助配位子としたパラジウム錯体の合成と触媒能, 2007年日本化学会西日本大会 (2007年11月10-11日, 岡山) (一般講演)

22. 水田 勉, 2級ホスフィンオキサイドとアルキンとのダブルホスフィニレーション反応に及ぼす4族と10族の金属中心の共同効果, 第54回有機金属化学討論会 (2007年10月27-28日, 広島) (一般講演)

23. 水田 勉, ホスフィンボランを配位子とする鉄錯体の合成と構造および反応性, 第54回有機金属化学討論会 (2007年10月27-28日, 広島) (ポスター)

24. 水田 勉, メタロホスフィンキレート of 合成と配位子としての機能, 第57回錯体化学討論会 (2007年9月25-27日, 名古屋) (依頼講演)

25. 水田 勉, カルボジホスホラン $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$  とパラジウム錯体の反応におけるC-HならびにP-C活性化反応, 第57回錯体化学討論会 (2007年9月25-27日, 名古屋) (一般講演)

26. 水田 勉, 4族メタロセンからのCp環脱離反応を利用した6座メタラホスフィン配位子の合成, 第57回錯体化学討論会 (2007年9月25-27日, 名古屋) (一般講演)

27. 水田 勉, 大環状ホスフィンフェロセンにおける空間を介した<sup>31</sup>Pスピン-スピンカップリング現象, 第57回錯体化学討論会 (2007年9月25-27日, 名古屋) (ポスター)

28. 水田 勉, 2つの[1.1]フェロセノファンを組み込んだ大環状リン配位子の合成~2つの金属を内包可能な骨格の構築~, 第57回錯体化学討論会 (2007年9月25-27日, 名古屋) (ポスター)

29. T. Mizuta, Synthesis of  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OPPh}_2)_2\text{-PdMe}_2$  (M=Ti, Zr, Hf) and Catalytic Activity in Double-Hydrophosphinylation Reaction. 14<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS14) (Aug.2-6, 2007, Nara, Japan)(ポスター)

30. T. Mizuta, Steric Inversion of a Phosphorus Center Induced by Coordination to a Metal

Fragment —Regulation of Configuration on Macrocyclic Poly-phosphinoferoenes—.

1<sup>st</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC) 2007 (July 29-Aug. 2, 2007, Okazaki, Japan) (一般講演)

31. T. Mizuta, Synthesis of Bis-iminophosphorane Complexes and Their Utility as Metallochelates.

1<sup>st</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC) 2007 (July 29-Aug. 2, 2007, Okazaki, Japan) (ポスター)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水田 勉 (MIZUTA TSUTOMU)  
広島大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：70221603

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：