

平成22年 4月27日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19550066

研究課題名（和文） 高機能性遷移金属錯体の構築を目指した新型炭素系配位子の開発

研究課題名（英文） Development of a New Class of Carbon-donor Ligands for High-functional Transition-metal Complexes

研究代表者

久保 和幸 (KUBO KAZUYUKI)

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：90263665

研究代表者の専門分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：カルボジホスホラン・キレート配位・ピンサー配位・炭素配位子・C-H活性化・P-C活性化・遷移金属触媒・光学活性配位子

## 1. 研究計画の概要

本研究は、申請者が近年開発した新型炭素系配位子を用いた遷移金属錯体の構築とその機能開発を目的としている。均一系触媒に代表される高機能性遷移金属錯体の構築にはその支持配位子の選択が重要な鍵を握っている。カルベン様炭素配位子であるカルボジホスホラン ( $R_3P=C=PR_3$ ) は触媒種の活性化と保護、反応の立体制御といった、支持配位子として求められる機能を高い次元で達成できると期待できる。具体的な研究計画は以下の通りである。

(1) 【ピンサー構造によって安定化された種々のカルボジホスホラン錯体の構造や金属中心との軌道相互作用の詳細を実験と計算の両面から検討し、新型炭素系配位子としてのカルボジホスホランの性質を深く理解する】

①「機能化カルボジホスホランの新規合成法開拓と、そのピンサー型錯体への誘導ストラテジーの確立」ピンサー型カルボジホスホラン錯体の合成に関しては、すでにダブルオルトメタレーション法を開発している。本研究では遷移金属中心の立体的、電子的チューニングによって、オルトメタル化を自在に制御し、目的とする配位様式を有するカルボジホスホラン錯体を得るための合成法を確立する。

さらに、近年盛んに開発されている BINAP のようなキレート型不斉リン化合物をカルボジホスホランのリンフラグメントとして導入することによって、容易に炭素原子周りにキラリティーを持たせることも可能と考えられる。このようにして得られるキラルな

カルボジホスホランは新規な不斉合成触媒への応用が期待される。

②「ピンサー型カルボジホスホラン錯体の構造と、その金属-炭素間結合の電子状態の解明」カルボジホスホランと遷移金属との結合性については、これまで基本的知見すら満足に得られていない。本研究では、このようなカルボジホスホラン錯体の金属-炭素結合における軌道間相互作用の詳細を構造解析や計算化学を通して解明し、その理解から化合物の安定性、反応性の予測へと展開する。

(2) 【カルボジホスホラン錯体の反応性の検討と、触媒反応への展開】従来のカルベン錯体やピンサー型錯体の反応性（例えばアルケン重合、Heck 反応、Sonogashira 反応、水素化反応など）とも比較しながらカルボジホスホラン配位子の個性を把握し、これを新規な機能開発につなげてゆく。

(3) 【遷移金属上でのカルボジホスホラン自身の反応性の検討】カルボジホスホランを新規な炭素供給源としてとらえ、種々の炭素結合性配位子（カーバイド、アルキリジン、カルベン、カルボニルなど）へと誘導する。この反応は様々な有機金属錯体の合成ストラテジーに新しい道を開く意味でも重要である。ここでは従来のリンイリドの P-C 結合活性化の手法が適用可能であると考えられる。

## 2. 研究の進捗状況

(1)  $Ph_3P=C=PPh_3$  と 10 族金属である Pd 錯体との反応によって、カルボジホスホランの単座配位錯体ならびに、フェニル基のオルトメタル化を伴った 2 座（キレート型）、3 座（ピ

ンサー型)で配位した錯体を合成することに成功した。この研究によって、種々の配位様式のカルボジホスホラン錯体を選択的に合成するための指針を得ることができた。さらにこの成果を Rh 錯体に発展させ、中心金属上の支持配位子の電子的、立体的影響を詳細に検討することによって、最終的にカルボジホスホランの配位様式の自在制御に成功した。ここで得られた種々のカルボジホスホランのスペクトル的、構造的知見から、遷移金属-カルボジホスホランの結合について詳細な議論が可能となった。また、本研究の一環として、P-C-P 骨格炭素を遷移金属で置換した P-M-P 骨格を有する新規な金属配位子を開発し、これを基にした複核金属錯体の合成にも成功した。

(2)カルボジホスホランを反応性配位子としてとらえ、その新規な骨格変換反応を検討した。配位不飽和種を容易に生成する 9 族、10 族金属錯体を用い  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$  との反応を検討した。その結果幾つかの反応において、カルボジホスホランの中心イリド炭素-遷移金属結合を保持したまま P=C 結合を切断し、直接これを新たな配位子骨格へ誘導することに成功した。すなわちカルボジホスホラン配位子は、新規な炭素供給源として機能すると期待でき、金属-炭素結合を有する有機金属錯体の合成ストラテジーに新しい道を開く意味でも興味深い。また、P-Ph 結合についても新規な切断反応が進行することを見出した。この反応は遷移金属中心への P-Ph 結合の酸化的付加によって進行すると考えられ、新たに M-P ならびに M-Ph 結合が生成する。さらにある系においては、この Ph 基が金属からカルボジホスホラン炭素へ転位することを見出した。この反応はカルベン錯体における金属からカルベン炭素へのアルキル転位と類似しており、カルボジホスホランとカルベンの構造的類似性だけでなく反応性の比較の点で重要である。

### 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)

これまでの研究によって、カルボジホスホラン錯体の合成法を確立し、その多彩な配位様式の制御を行えるようになった。さらに金属上でカルボジホスホラン配位子の骨格変換が進行し、その反応パターンの幾つかを見出すことができた。これらの成果はカルボジホスホラン錯体の新規な反応性や触媒能の開発のベースとなる知見であり、最終年度において、この新規な化合物の化学を実用面へ発展させる鍵となる。これまでの進捗は当初の予定をおおむね達成しているといえる。

### 4. 今後の研究の推進方策

最終年度は主として、カルボジホスホラン錯体の反応性の検討と、触媒反応への展開を検討する。近年、カルベン錯体やピンサー型錯体の触媒としての重要性が広く認知されている。本研究ではカルベンと類似した構造を有するカルボジホスホランを支持配位子として用いた新規な高機能触媒の開発を目指す。ここではこれまでに開発した単座、二座(キレート)、三座(ピンサー)型錯体を用い、カルベン錯体とも比較しながら、新規な機能開発につなげてゆく。また、BINAP に代表されるキレート型不斉リン化合物をカルボジホスホランのリンフラグメントとして導入し、キラルなカルボジホスホランを開発する。さらにこれを使って、新規な不斉合成触媒の開発を行う。

### 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 6 件)

① Mizuta, Tsutomu; Miyaji, Chihiro; Katayama, Takafumi; Ushio, Jun-ichi; Kubo, Kazuyuki; Miyoshi, Katsuhiko; 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, 2009, 28, 539-546, 査読有

② Kubo, Kazuyuki; Akimoto, Takashi; Mizuta, Tsutomu; Miyoshi, Katsuhiko; Synthesis of a hetero-bimetallic complex with an inorganic cyclic framework using a bis(iminophosphorane)iron complex as a chelating ligand, Chemistry Letters, 2008, 37, 166-167, 査読有

[学会発表] (計 23 件)

① 神野 弘, 久保和幸, 水田 勉, 三吉克彦, 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 26 日, 長崎大学 (長崎)

② 吉田明美, 久保和幸, 水田 勉, 三吉克彦, 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 57 回錯体化学討論会, 2008 年 9 月 20 日, 金沢大学 (金沢)

③ 音成洋彰, 久保和幸, 水田 勉, 三吉克彦, カルボジホスホラン  $\text{Ph}_3\text{C}=\text{PPh}_3$  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 日, 名古屋工業大学 (名古屋)