

機関番号：15401

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

研究成果の概要（和文）：

0価炭素配位子として機能するヘキサフェニルカルボジホスホラン（以下、CDP）を基本骨格とする、種々の単座、二座、三座配位錯体の合成に成功した。そして、金属上の支持配位子の選択により、このCDPの多座配位様式を制御することに成功した。また、CDPの機能化についても種々検討し、新規な光学活性CDPと、その遷移金属錯体の開発に成功した。さらに、CDPのリーン炭素結合の開裂を伴った骨格変換反応を見出し、有機金属錯体合成における新規なC1供給源としてのCDPの可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：

The present study revealed that hexaphenylcarbodiphosphorane (CDP) can serve as a mono-, di-, or tri-dentate carbon(0) ligand for a variety of transition-metal complexes. Detailed studies demonstrated that the coordination modes of CDP can be controlled by the appropriate choice of the ancillary ligands on the metal center. A novel CDP bearing a chiral scaffold was also synthesized, and its transition-metal complexes were successfully isolated. In addition, unprecedented transformations proceeding via P-C bond cleavage were observed in several CDP complexes, indicating that CDP can be a valuable C1 source in synthetic organometallic chemistry.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：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・多座配位・ピンサー配位・炭素配位子・C-H活性化・P-C活性化・遷移金属錯体・光学活性配位子

1. 研究開始当初の背景

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。それゆえ、新しい配位子の創生は従来の有機合成化学や高分子

化学に大きなブレイク・スルーをもたらす可能性がある。例えば、Arduengoカルベンとして知られる安定な含窒素ヘテロ環カルベン(N-Heterocyclic Carbene、以下NHC)の登場以来、これまで不安定種と考えられてきたカル

ベンが新しい炭素系配位子として注目され、新たな高機能・高活性触媒が数多く開発されている。

近年、この NHC との類似性から、カルボジホスホランに注目が集まっている。カルボジホスホランは、リン安定化 0 価炭素 ($R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$) として記述される。この中心炭素は大きな負の部分電荷をもっており、そこから張り出した電子がローンペアとして遷移金属へ配位する。即ち、カルボジホスホランには以下の様な機能が期待される。

(i) 強い σ ドナー性

(ii) カルベン類似構造からもたらされる金属周りの適度な空間と大きな立体保護

(iii) π -ドナーとしても働くことによって、遷移金属上の $d\pi$ 軌道レベルを上げて金属中心を活性化する。

このように、カルボジホスホラン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優れた機能を高い次元で達成できる可能性が高く、今後の有機金属化学に新たなインパクトを与えることが期待される。

本研究代表者は近年、ヘキサフェニルカルボジホスホランと幾つかの金属錯体との反応において、リン原子上のフェニル基がオルトメタル化することによって、カルボジホスホランが強固に金属中心に固定されることを見出した。特に触媒として利用価値の高い Rh ならびに Pt 錯体に対しては 2 つのリンフラグメントの両方でオルトメタル化が進行し、新規なピンサー型錯体への誘導に成功している。これらの多座配位カルボジホスホラン錯体においては、高い安定性と、特異な反応性が期待された。

2. 研究の目的

本研究では、カルボジホスホラン錯体の構造や反応性を詳細に検討し、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ことを目的とする。特に多座配位型カルボジホスホランは特異な電子構造と反応性を示すことが期待でき、本研究の中心的な位置をしめる。ここで得られた知見は、カルボジホスホランを導入した高機能触媒の開発への重要な素地となる。具体的には以下の検討を行う。

- (1) ヘキサフェニルカルボジホスホランの配位様式 (単座、二座キレート、三座ピンサー配位) の制御を検討し、種々の多座配位カルボジホスホランの選択的合成指針を確立する。
- (2) 得られた錯体の構造的、スペクトルの特徴を詳細に検討し、さらに理論計算等も含め、カルボジホスホランの配位子としての性質を多面的に調べる。
- (3) カルボジホスホラン骨格への活性置換基

や光学活性部位の導入など、更なる機能化を図る。

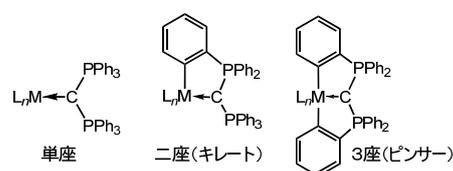
さらに、カルボジホスホランは、ホスフィンで安定化された裸の炭素原子とみなすことができることから、カルボジホスホランの P-C 結合を活性化 (切断) できれば遷移金属フラグメントに対して新規な炭素供給源として働く可能性がある。そこで本研究では上記目的に加えて、

(4) 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を行う。

3. 研究の方法

上記の研究目的に対して、以下のような方法でのアプローチを試みる。

(1) 遷移金属に対するヘキサフェニルカルボジホスホランの配位様式制御



すでにオルトメタレーションを経由した、種々の多座配位型カルボジホスホラン錯体の生成反応を見出している。本研究では、カルボジホスホランのオルトメタル化に及ぼす、金属中心の電子的、立体的影響を詳細に検討し、単座、二座 (キレート)、三座 (ピンサー) 配位錯体を選択的に合成するための合成指針を確立する。この反応では出発錯体として (i) 金属周りでの立体障害が少なく、(ii) 配位座を容易に空けることができ、(iii) オルトメタル化 (C-H 酸化的付加) が進行しやすいように低原子価で電子リッチなものが良いと考えられる。そこで、平面型 9 族、10 族金属錯体を出発に用い、その立体的、電子的なチューニングによって、カルボジホスホランの配位様式の制御を検討する。

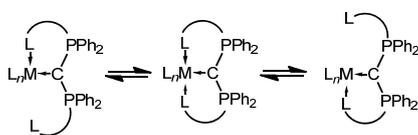
(2) 種々のカルボジホスホラン錯体の構造的、スペクトルの特徴

上記 1 によって得られた種々のカルボジホスホラン錯体の構造解析を行い、遷移金属とカルボジホスホラン炭素との間の結合に及ぼす多座配位構造の影響や、炭素-リン結合に及ぼす遷移金属フラグメントの影響、さらにカルボジホスホラン配位子が遷移金属フラグメントに及ぼす影響など、詳細に検討する。また、NMR や IR といったスペクトルの考察、さらには分子軌道計算等によって、カルボジホスホランの配位子としての性質を明らかにする。

(3) 機能化カルボジホスホランの開発

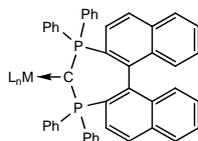
片方または両方のリン上に、配位性置換基

を導入したカルボジホスホランの合成を検討する。この新規なカルボジホスホランはオルトメタレーションを起こしにくい金属に対しても多座配位を可能にするだけでなく、ヘミラビールな動的配位挙動を發揮できる可能性がある。



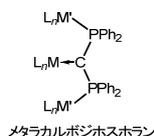
ヘミラビールカルボジホスホラン

さらに、光学活性なフラグメントをカルボジホスホラン骨格に導入する。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。



光学活性カルボジホスホラン

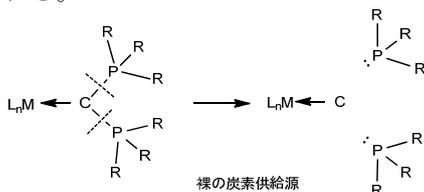
また、リン上の置換基として金属錯体フラグメントを導入した、メタラカルボジホスホランの合成を検討する。金属錯体フラグメントの導入によって、カルボジホスホラン炭素の配位能などに影響を及ぼすだけではなく、多核遷移金属錯体特有の、金属間協奏反応等にも応用が期待できる。



メタラカルボジホスホラン

(4) 遷移金属上でのカルボジホスホランの反応性の検討

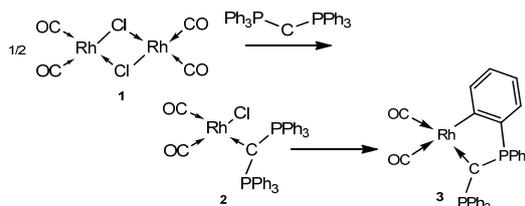
リン安定化 0 価炭素であるカルボジホスホランから、リンフラグメントを脱離させることができれば、その中心炭素原子を新たな C1 ビルディングブロックとして利用することが可能となる。この反応は有機金属錯体の合成戦略に新しい道を開く意味で重要である。ここでは従来のリンイリドの P-C 結合活性化の手法が応用可能であると考えられる。例えば、遷移金属から炭素への強い逆供与によって P-C 間結合を弱める。さらに、Wittig 反応に見られるように、リンの酸化反応による安定な P=O 結合の生成を反応の駆動力とした開裂反応なども有効であると考えられる。



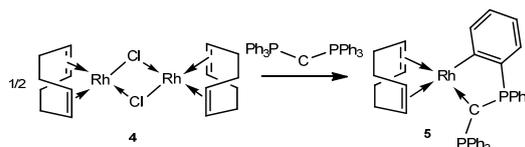
裸の炭素供給源

4. 研究成果

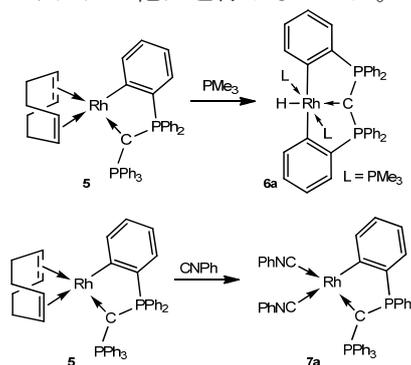
(1) 9 族金属である Rh 錯体を用い、カルボジホスホランの配位様式の自在制御を目的に、このオルトメタレーションに対する金属上の支持配位子の電子的、立体的影響を詳細に検討した。出発錯体には電子吸引力が高いカルボニル配位子を有する錯体 **1** を用い、ヘキサフェニルカルボジホスホランとの反応を検討した。その結果、単座配位錯体 **2** の生成が確認され、さらにこれは、加熱によってオルトメタレーションを経て二座配位錯体 **3** へ誘導された。



これに対して、支持配位子として 1,5-シクロオクタジエン(COD)を有する錯体 **4** は、直接二座配位錯体 **5** を与え、その過程において単座配位錯体は観測されない。このことから、電子吸引的な支持配位子(CO)がカルボジホスホランのオルトメタレーションを抑制することが示唆された。

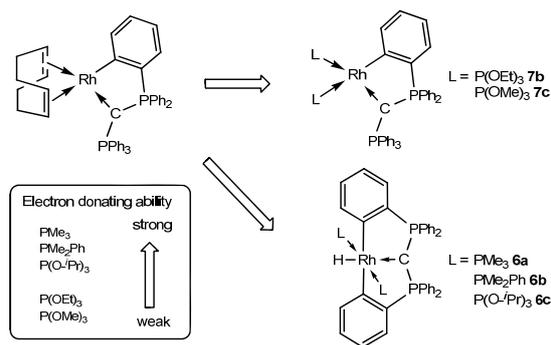


また、錯体 **5** と電子供与性が強い PMe_3 との反応では、COD と PMe_3 との置換反応を伴って速やかに 2 段目のオルトメタレーションが進行し、三座配位錯体 **6a** を与えるのに対して、 PMe_3 よりも電子供与性の小さな PhNC との反応では、単なる置換体 **7a** を生成し、更なるオルトメタレーションは進行しなかった。



さらに、電子供与性の異なる種々のリン配位子と **5** との反応についても詳細に検討した。その結果、期待通り、電子供与性が低いリン配位子は COD との置換反応が進行するだけであったが、逆に、電子供与的な配位子はカルボジホスホランのオルトメタレーションを促進する傾向が見られた。以上の結果から、オル

トメタル化には支持配位子の電子供与性が重要であることが示唆された。

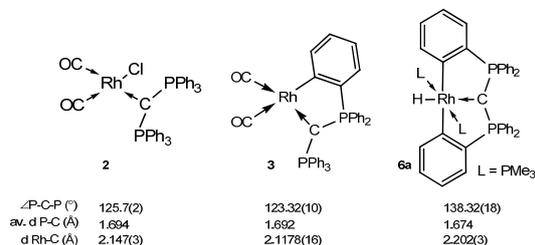


以上の研究から、遷移金属上の支持配位子の電子供与性を考慮した反応設計によって、種々の配位様式のカルボジホスホラン錯体を選択的に合成することが可能となった。この支持配位子の効果は、以下のように説明される。即ち、オルトメタル化は C-H 結合の酸化的付加反応で進行すると考えられる。このとき、電子供与的な支持配位子は金属上の d 軌道エネルギーを高め、このオルトメタル化過程に重要な、C-H 結合の反結合性軌道への電子の流れ込みを増大させる。その結果、C-H 結合の開裂が促進されるものと考えられる。

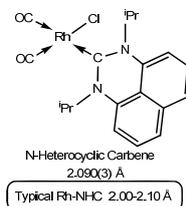
以上のように、カルボジホスホランのオルトメタル化は、金属上の電子密度の微妙なバランスによって制御可能であることがわかる。この結果を考慮すると、一旦オルトメタル化したフェニル環を、支持配位子の置換によって、逆に還元的脱離させることも可能であると期待される。このような、単座配位⇌二座配位⇌三座配位間での動的な変換が容易に達成できる条件下においては、カルボジホスホランが *actor ligand* として機能する、新規な反応性が発現する可能性がある。

(2) 種々のカルボジホスホラン錯体の構造的、スペクトルの特徴を詳細に検討した。その結果、単座配位や二座配位錯体にくらべて、三座配位錯体で P-C-P 角が大きく広がることがわかった。この原因は、2つのリンフラグメントがオルトメタル化による小員環の形成によって、金属中心側に引き寄せられるからであると考えられる。しかし、三座配位錯体の P-C 結合長は、他の配位形式よりむしろ若干短く、小員環形成による結合の不安定化は構造面では観測されなかった。この結果は、P-C-P 骨格が角度変化に対してかなりの柔軟性を有しており、配位構造変化においても、配位子全体の安定性を損なうことなく、柔軟に対応できることを示唆する。近年、Frenking¹らは、種々のカルボジホスホランに対して、P-C-P 角度変化に対するポテンシャルエネルギー変化を、理論計算により検討した。それ

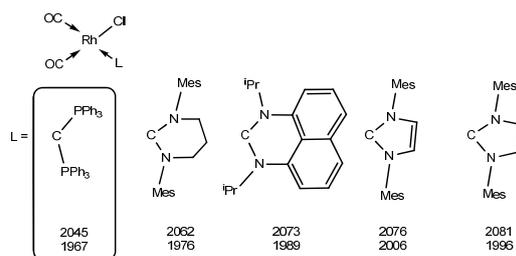
によると、カルボジホスホランのポテンシャルエネルギーの P-C-P 角度依存性は非常に小さく、この分子が P-C-P のベンディングに対して柔軟であることが示された。従って、本研究の結果は、このようなカルボジホスホランの特性を、実際の構造的視点から支持する結果としても興味深い。



また、今回得られたカルボジホスホラン錯体は、同種金属(Rh)フラグメントを有するカルベン錯体と比較して、若干長い金属-炭素結合を示した。中でも、3座配位錯体 **6a** における Rh-C 結合は特に長かった。これは、カルボジホスホランが極めて嵩高いことに加えて、錯体 **6a** 中の Rh が高配位であることや、ヒドリド配位子のトランス影響が原因であると考えられる。また、この錯体は大きな P-C-P 角を取ることから、炭素上のローンペアの金属中心方向への張り出しが小さくなっている可能性もある。今後、分子軌道計算等を用いて、さらに検討が必要である。



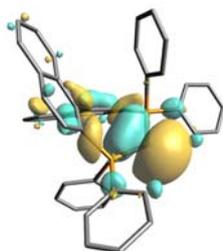
カルボニルを有するカルボジホスホラン錯体 **2** の IR スペクトルを、同じ金属フラグメントを有する種々のカルベン錯体と比較した。その結果、カルボジホスホラン錯体のカルボニルは、カルベン錯体よりも低波数側に観測されることから、カルボジホスホランはカルベンよりも電子供与性が強いことが示された。これはカルボジホスホランの中心炭素が形式的に 0 価（炭素上にはローンペアが 2 対）であり、2 価のカルベン炭素（炭素上にはローンペアと空軌道）よりも、より電子リッチであるためであると考えられる。



以上の結果から、多座配位カルボジホスホランは、構造の多様性や電子供与性の強さから、金属触媒の支持配位子として有望であると期待される。

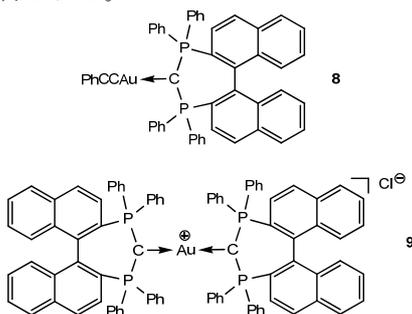
(3) リン原子上を修飾した、新規な機能化カルボジホスホランの合成を試みた。

①光学活性カルボジホスホランと、その遷移金属錯体の合成を検討した。軸不斉を有する2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP)を導入した光学活性なカルボジホスホランの開発に成功した。この化合物は、ヘキサフェニル体と比べて極めて反応性が高く、現在のところ単離には至っていない。DFT計算から求めた最適化構造から、BINAP体のP-C-P角(115.7°)は、ヘキサフェニル体(av. 135.2°)に比べて非常に小さいことが明らかとなった。

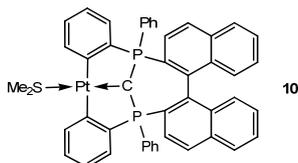


BINAP 体の最適化構造とHOMO-1 (σ ローンペア)軌道
Gaussian03 B3LYP/6-31+G(d, p)

さらにこれを使って、AuならびにPt錯体の合成に成功し、その構造解析に成功した。 $[(\text{PhC}\equiv\text{C})\text{Au}]_n$ とBINAPカルボジホスホランとの反応では単座配位錯体 **8** が生成した。また、 $\text{ClAu}(\text{tht})$ ($\text{tht} = \text{tetrahydrothiophene}$)との反応では、単座配位のビス錯体 **9** が主生成物として得られた。



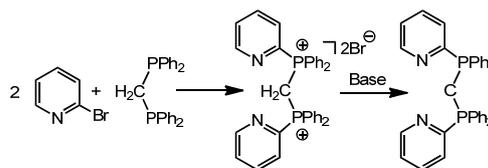
$[\text{Me}_2\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)]$ との反応では、BINAPカルボジホスホランが三座配位した、ピンサー型白金錯体 **10** が得られた。



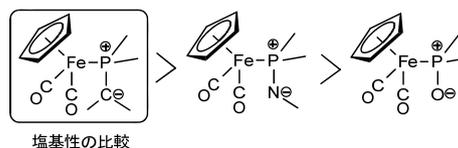
これらの錯体においては、BINAP骨格の軸不斉がリン上のフェニル基の配向を規制し

ており、金属中心周りに不斉な反応場を提供している。今後これらの光学活性錯体を用いた、触媒反応の開発に興味を持たれる。

②リン上に2-ピリジル基を導入したヘミラビール性カルボジホスホランの合成を検討した。ここでは、前駆体であるジカチオン体の生成がスペクトル的に強く示唆されたが、非常に加水分解しやすいために、現在のところ単離には至っていない。そこで、この反応溶液に直接塩基を反応させたところ、目的のカルボジホスホランの生成を強く示唆するシグナルが得られた。現在この前駆体とカルボジホスホランの単離を検討している。



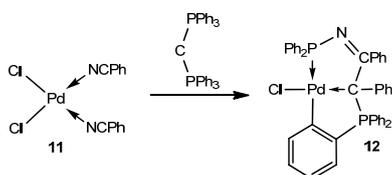
③メタラカルボジホスホランの合成を目的に、予備的な検討として、リン上を遷移金属化する合成指針の確立と、遷移金属が構造や反応性に及ぼす効果を、より単純化した系を用いて検討した。カルボジホスホラン中のP-C結合に関連する広範囲なP-Y (Y = B, C, N, O etc.)結合を有する単核ならびに複核錯体(Fe, Pd, Ti, Zr, etc.)を合成し、遷移金属フラグメントがP-Y間の分極結合に及ぼす効果を詳細に検討した。鉄フラグメントを有する一連の錯体を比較すると、 $\text{Fe-P-C} > \text{Fe-P-N} > \text{Fe-P-O}$ の順でYの塩基性が高く、その程度も遷移金属体の方が対応する有機物よりも大きいことが示唆された。以上の結果より、鉄フラグメントの強い電子供与性によって、Y原子上の電子密度が増大し、その塩基性や配位能が向上することがわかった。このことはM-P-Y結合間での柔軟な電子の授受が可能であることを示唆する。以上の結果は、メタラカルボジホスホランのM-P-C-P-M骨格においても、中心炭素の高い配位能と、金属原子間での新規な反応性が発現することを期待させる。これらの結果を素地として、今後メタラカルボジホスホランの合成をさらに検討する予定である。



(4) 幾つかのカルボジホスホラン錯体において、P-C結合の開裂を伴う、新規な骨格変換反応を見出した。

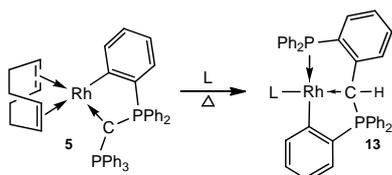
Pd錯体 **11** とカルボジホスホランとの反応

においては、オルトメタル化 (C-H 活性化) に加えて、P-C 結合が開裂し、そこにニトリルが挿入した化合物 **12** が生成した。ここではさらに、リン上の1つのフェニル基がカルボジホスホラン由来の炭素に転位している。



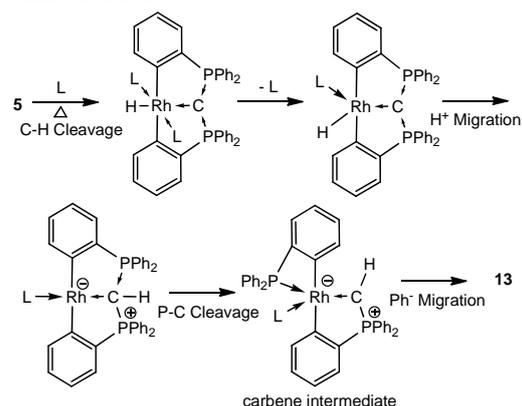
ここで、カルボジホスホランが、ホスフィンで安定化された 0 価炭素化合物 ($R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$) として記述されることを考えると、P-C 結合の開裂反応は、カルボジホスホランが新たな C_1 炭素源として働きうることを示唆している。そこで、この P-C 開裂反応を、Pd 以外の金属錯体についても検討した。

二座配位型錯体 **5** を、立体的に嵩高く、配位力が弱いリン配位子 L とともに加熱すると、期待された三座配位錯体 (CCC ピンサー錯体) は観測されず、1つのリン-炭素結合の開裂を伴って、新たな PCC ピンサー錯体 **13** が生成した。



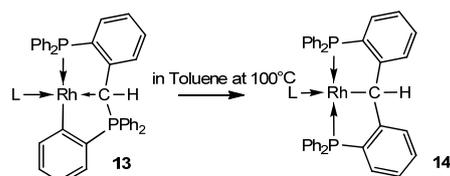
種々の検討から、この反応は、CCC ピンサー型錯体を経由して、カルボジホスホラン炭素への速やかな H 転位と、そこからのホスフィンの脱離 (P-C 結合開裂) を経て進行するものと考えられる。

Plausible Mechanism



この結果を基に、さらに反応条件を検討することによって、もう一方のリン-炭素結合を開裂させることにも成功し、新規な PCP ピンサー錯体 **14** を単離することに成功した。

本研究で見出された骨格変換反応は、カルボジホスホランを 0 価炭素の供給源として利用した、新たな有機金属錯体の合成指針に道を開くものと期待される。



参考文献

(1) Tonner, R.; Frenking, G. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 3260-3272.

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 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 $OPPh_2$ 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 31 件)

① 神野弘、久保和幸、水田勉、Cavell, Ronald G.、三吉克彦

ロジウム錯体におけるヘキサフェニルカルボジホスホランのオルトメタル化とそれに続く骨格変換反応の制御

第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 29 日、大阪国際交流センター (大阪市)

② Nishiwaki, Kazuho、Yoshida, Akemi、Kubo, Kazuyuki、Mizuta, Tsutomu、Cavell, Ronald, G.、Miyoshi, Katsuhiko

Syntheses and Structures of Platinum and Gold Complexes Having a Chiral Carbodiphosphorane Ligand

60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, JAPAN、2010 年 9 月 28 日、大阪国際交流センター (大阪市)

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：