

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月30日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750091

研究課題名（和文）アルキンの配位による可変性を利用した共役系配位子の機能および反応性制御

研究課題名（英文）Control of Function and Reactivity of Conjugated Ligands by Using Versatile Coordination of Alkynes

研究代表者

岡本 和紘（OKAMOTO KAZUHIRO）

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30552658

研究成果の概要（和文）：

過去に全く例のない配位子である，アルキンを一つの配位部位として持つ多座配位子を合成し，その遷移金属に対するキレート配位を確認した．主にアルキンとホスフィン二つで配位するようなアルキン含有三座配位子について研究を進めた結果，ロジウム(I)錯体，ルテニウム(II)錯体についてアルキン部位が屈曲構造をとって η^2 配位した錯体の単離，構造決定に成功した．期待した通りアルキンの屈曲角はトランス位の配位子によって変化することが確認された．また，白金(II)錯体前駆体とアルキン含有三座配位子を反応させると，炭素-白金結合を含むピンサー型錯体の形成が確認された．

研究成果の概要（英文）：

We have synthesized alkyne-coordinating tridentate ligands bearing two supporting phosphine ligands and their transition metal complexes. The structure of rhodium(I) and ruthenium(II) complexes of the alkyne-coordinating tridentate ligands were determined by NMR and X-ray analyses, and the alkyne moieties were found to coordinate to the metal in the bending fashion. Expectedly, the bent back angles of the alkyne moieties are varied by changing the metal or trans ligands. Complexation of the ligands with platinum(II) gave the pincer-type complex.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：有機金属化学，有機合成化学

科研費の分科・細目：合成化学

キーワード：アルキン，ロジウム，ルテニウム， π 配位

1. 研究開始当初の背景

π 電子で配位するアルキンやアルケンはその配位状態について古くから研究がなされており，関連する遷移金属錯体も多数知られている．触媒反応の分野においてはこれらの

π 配位子を触媒系に導入することで触媒活性や選択性が向上するという知見がいくつも得られている．そこでそれらの配位子を積極的に多座配位子に組み込み，その機能や反応性について詳細に研究する必要が生じてお

り、実際に不斉配位子としてのオレフィン配位子の活用が報告されている。

そこで、機能および反応性の両面に着目すると、新しい配位子群としてアルキンのような π 配位子を含むキレート配位子が考えられる。しかしながらこのような配位子についての研究例はほとんどなく、適切な位置に配位座を持つ配位子の設計、合成そのものがほとんど報告されていない。 π 配位したアルキンが配位により屈曲構造をとりうる配位子ならば、金属中心や置換基の種類による電子的調節を施すことによりその錯体の幾何学構造を可変的に制御できると考えられる。また、このような配位子は剛直性を保ちつつ可変的な配位環境をそなえているという点で極めて特異であり、新しい触媒系の構築や機能性材料への応用が期待できる。しかしながら以上のような考えに基づく配位子はほとんど知られていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究課題においては可変的な配位環境を有するアルキン含有三座配位子の新規合成と、得られる遷移金属錯体の機能性、および反応性の自在制御を目的とする。具体的には、アルキン含有三座配位子配位子からアルキン屈曲型錯体を合成し、アルキンの屈曲度が様々な変化（中心金属の種類および価数、芳香環上の置換基、溶媒や温度など物理的環境）に対する応答を調べる。

3. 研究の方法

アルキンの両末端にリンの配位部位を含む配位子を設計、合成し、その後周期遷移金属錯体の構造を決定した。また、アルキン部位が活性化されることによる錯体の反応性についても詳細に調査した。

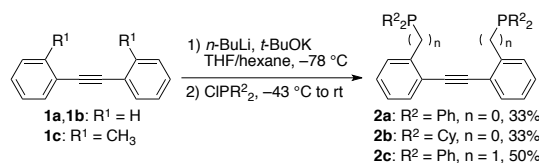
4. 研究成果

(1) 配位子 **2** の合成

ホスフィンを支持配位子として持つアルキン含有三座配位子 **2a-c** は、Scheme 1 のような方法で一段階で合成可能である。ジアリールアセチレンのオルト位または α 位を脱プロトン化した後、 ClPPh_2 または ClPCy_2 と反応

させることで配位子 **2a-c** がそれぞれ中程度の収率で得られた。

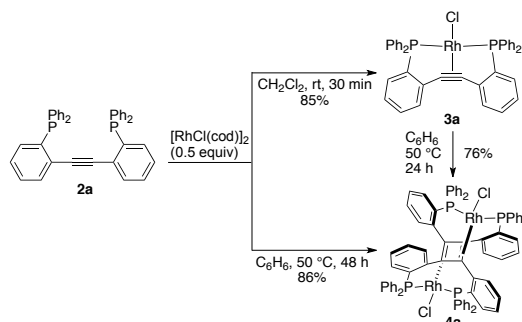
Scheme 1



(2) 配位子 **2** を含むロジウム錯体の合成

配位子 **2a** と 0.5 当量 (ロジウムあたり 1 当量) のロジウム(I)錯体前駆体 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ を塩化メチレン中、室温で反応させた後、ヘキサンで再結晶を行うことでアルキン屈曲型ロジウム(I)錯体 **3a** が収率 85% で得られた (Scheme 2)。また、同様の配位子、錯体前駆体をベンゼン中、 50°C で反応させると、シクロブタジエンロジウム(I)二核錯体 **4a** が得られた。錯体 **3a**, **4a** の構造を X 線結晶構造解析により明らかにした (Figure 1, 2)。X 線結晶構造解析から、**3a** はアルキン部分が約 20° 屈曲した構造をとり、炭素-炭素結合距離は 1.24 \AA と、一般的な C-C 三重結合よりやや長くなっていることがわかった。また、**4a** はわずかに歪んだシクロブタジエン構造をとり、シクロブタジエン環の結合距離は一般的な C-C 単結合に近いことがわかった。なお、単離した **3a** をベンゼン中、 50°C で反応させることによってもやはり **4a** が生成した。このことから、**3a** の自己二量化により **4a** が得られているものと考えられる。

Scheme 2



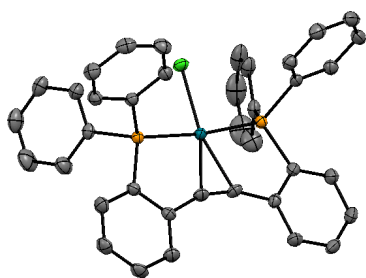


Figure 1

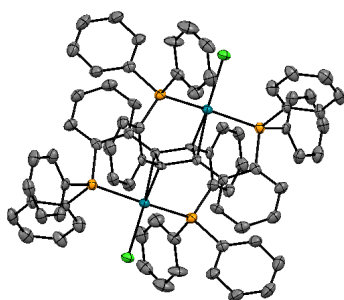
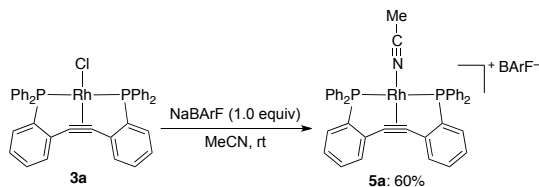


Figure 2

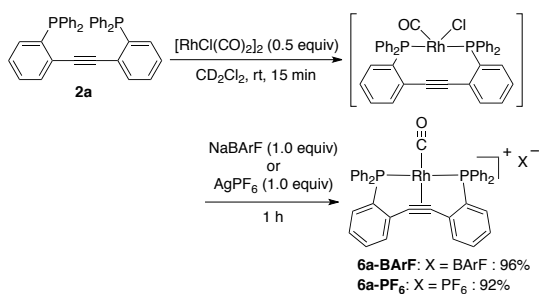
単離した **3a** と等量の NaBArF をアセトニトリル中室温で反応させると、カチオン性錯体 **5a** と見られる化合物が得られた (Scheme 3).

Scheme 3



一方、前駆体として $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ を用い、配位子 **2a** との錯形成の後、1 当量の NaBArF または AgPF_6 を加えることにより、カチオン性のカルボニル錯体 **6a-BArF**, **6a-PF₆** がそれぞれほぼ定量的に得られた (Scheme 4).

Scheme 4



得られたカチオン性カルボニル錯体 **6a** と、アセトニトリルが配位したカチオン性のロジウム錯体 **5a** の NMR データを比較した (Table 1). トランス影響の強いカルボニル配位子により、アルキン-ロジウム間の結合が弱められていることが ^{13}C NMR の解析結果から示唆される. また、カルボニル配位子は π 逆供与が支配的であるので、ロジウム上の電子密度が低下し、リン-ロジウムの結合定数が低下しているものと考えられる.

Table 1. NMR analyses of cationic Rh-alkyne complexes.

L, Y =	CH_3CN , BArF (5a)	CO , BArF (6a-BArF)	CO , PF_6^- (6a-PF₆)	
^{31}P NMR	δ (ppm)	53.2	57.3	57.2
	$J_{\text{P-Rh}}$ (Hz)	116	104	104
^{13}C NMR (alkyne)	δ (ppm)	99.2	106.3	106.3
	$J_{\text{C-Rh}}$ (Hz)	9.3	5.8	5.8
IR (nujol)	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	-	2028.3	2016.2

(CD_2Cl_2 , 25 °C)

また、カルボニル錯体 **6a** の IR スペクトルにおいて観測される C-O 伸縮振動から、アルキン配位子のトランス影響についても考察した. 対アニオンの種類によって、**6a-BArF**, **6a-PF₆** はそれぞれ、2028 cm^{-1} , 2016 cm^{-1} に C-O 伸縮振動が観測された. これらの値は類似の三座配位構造を有する Rh-CO 錯体にくらべてやや高波数である. これは、アルキン配位子が他の配位子に比較して電子供与能が弱いことに起因していると考えられるが、配位子の骨格やリン配位子の影響などを考慮すると、今後さらに詳細な研究が必要である.

ヘキサフルオロリン酸イオンを対アニオンに有する錯体 **6a-PF₆** は、X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした (Figure 3). この錯体は、ロジウムを中心とする平面四配位構造をとっており、アルキンの C-C 結合距離は 1.26 Å と通常の C-C 三重結合よりもやや長く、アルキンの両末端は 16.7 ° 屈曲していることが明らかになった. 対応する Rh-Cl 錯体 **3a** の構造 (Figure 1) と比較すると、**6a-PF₆** におけるアルキンの屈曲角は 3 ° ほど浅く、ロジウム-アルキン間の結合距離は約 0.1 Å 長くなっており、 ^{13}C NMR の結果から

示唆されていた通り **6a-PF₆** ではロジウムに対するアルキンの配位が弱まっていることが示された。

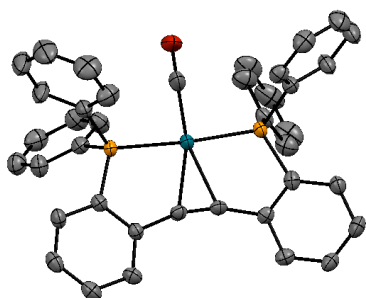
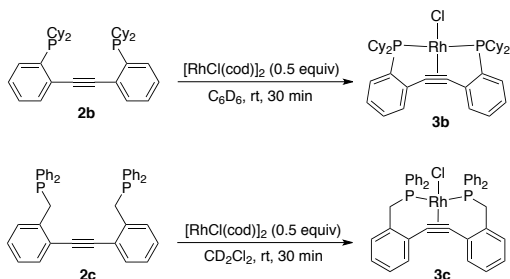


Figure 3

配位子 **2b** と 0.5 当量のロジウム(I)錯体前駆体 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ を benzene-*d*₆ 中室温で反応させ、³¹P NMR により経時変化を確認すると、30 分経過時点で原料配位子が消費され、アルキン屈曲型ロジウム(I)錯体 **3b** と見られるピークが観測された(Scheme 5)。また、配位子 **2c** と 0.5 当量のロジウム(I)錯体前駆体 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ を塩化メチレン-*d*₂ 中、室温で反応させ、³¹P NMR により経時変化を確認すると、30 分経過時点で原料配位子が消費され、アルキン屈曲型ロジウム(I)錯体 **3c** と見られるピークが観測された。

Scheme 5



(3) 配位子 **2a** を含むルテニウム錯体の合成

配位子 **2a** と 1 当量のルテニウム錯体前駆体 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ を重ベンゼン中、50 °C で反応させたところ、³¹P NMR からは期待した通りの配位子交換が観測され、三座配位子に由来すると考えられる二重線、配位したトリフェニルホスフィンに由来すると考えられる三重線、及び遊離したトリフェニルホスフィンのピークがそれぞれ観測された(Scheme 6)。

錯体 **7a** の構造は X 線結晶構造解析により明らかにした(Figure 4)。構造解析の結果、アルキンの C-C 三重結合距離は 1.26 Å、屈曲角は 21.4 °であった。Xantphos を用いた類似の錯体では、 PPh_3 配位子は O 原子のトランス位を占めることが報告されているが、この錯体の PPh_3 配位子はアルキンのトランス位ではなくシス位を占めており、 PPh_3 配位子からの立体反発によってアルキン配位子はやや湾曲した構造をとっていることが明らかになった。

Scheme 6

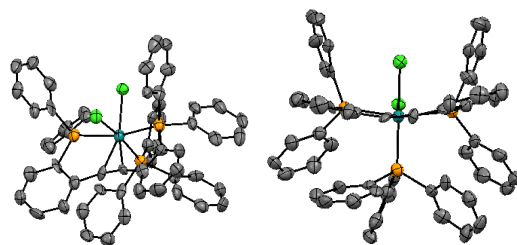
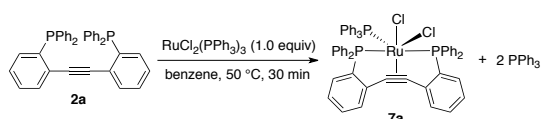
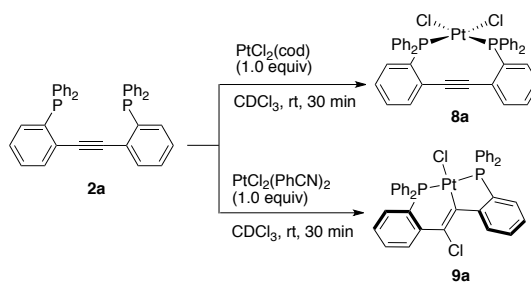


Figure 4

(4) 配位子 **2a** を含む白金錯体の合成

配位子 **2a** と等量の白金(II)錯体前駆体 $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ をクロロホルム中、室温で反応させると、配位子 **2a** の 2 つのリン原子が白金にシス配位した構造を持つ白金(II)錯体 **8a** が得られた(Scheme 6)。また、白金(II)錯体前駆体を $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2$ に変えると、*trans*-クロロプラチネーションが起こり、2 つのリン原子が白金にトランス配位した構造を持つ白金(II)ピンサー型錯体 **9a** が得られた(Scheme 7)。錯体 **8a**、および **9a** の構造は X 線結晶構造解析により明らかになった(Figure 5,6)。

Scheme 7



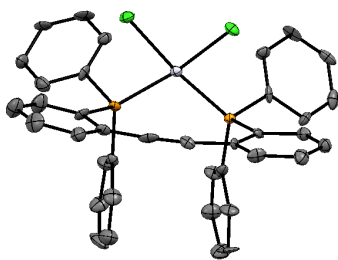


Figure 5

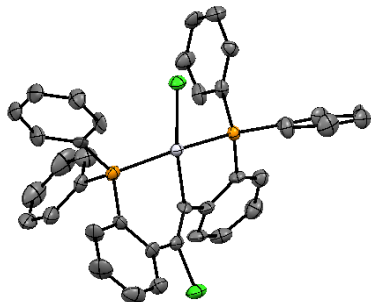


Figure 6

(5) まとめ

本研究では、アルキンと二つのリンの配位座を含む配位子を設計、合成し、それらの後周期遷移金属への配位挙動について調べた。その結果、ロジウム (I) およびルテニウム (II) 錯体については X 線結晶構造解析によりアルキンが π 配位した錯体の同定に成功した。期待した通りアルキンの屈曲角は錯体の電子状態を反映して変化していることが明らかとなった。また、白金との錯形成においてはピンサー型錯体の形成が確認された。今後、これらの全く新しい錯体の挙動を解明することにより機能性錯体や高機能触媒への応用が強く期待される。

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 3 件)

1. “Palladium-Catalyzed Decarboxylative Intramolecular Aziridination from 4*H*-Isoxazol-5-ones Leading to 1-Azabicyclo[3.1.0]hex-2-enes,” Kazuhiro Okamoto, Tomohiro Oda, Sho Kohigashi, and Kouichi Ohe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11470. DOI: 10.1002/anie.201105153. 査読有

2. “Practical Synthesis of Aromatic Nitriles via Gallium-catalysed Electrophilic Cyanation of Aromatic C–H Bonds,” Kazuhiro Okamoto, Masahito Watanabe, Masahito Murai, Ryo Hatano, and Kouichi Ohe, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3127. DOI: 10.1039/c2cc18008a. 査読有
3. “An Unexpected Disproportional Reaction of 2*H*-Azirines Giving (1*E*,3*Z*)-2-Aza-1,3-dienes and Aromatic Nitriles in the Presence of Nickel Catalysts,” Kazuhiro Okamoto, Ayano Mashida, Masahito Watanabe, and Kouichi Ohe, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3554. DOI: 10.1039/c2cc30745f. 査読有

[学会発表] (計 11 件)

1. 「アルキン屈曲型三座配位子の合成とそのロジウム錯体の構造」, 岡本和紘・○尾本勇祐・大江浩一, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 神奈川大学
2. 「パラジウム触媒による 4*H*-イソオキサゾール-5-オン類からの脱炭酸を経る分子内アジリジン化反応」, 岡本和紘・○小田智博・小東 祥・大江浩一, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011 年 3 月 28 日, 神奈川大学
3. 「パラジウム触媒による 4*H*-イソオキサゾール-5-オン類をナイトレン前駆体とする含窒素複素環合成」, ○岡本和紘・小東祥・小田智博・大江浩一, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011 年 3 月 28 日, 神奈川大学
4. 「ニッケル触媒による 2*H*-アジリン類の 2-アザジエン類への変換反応」, 岡本和紘・○増田彩乃・大江浩一, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011 年 3 月 29 日, 神奈川大学
5. “Palladium-Catalyzed Decarboxylative Intramolecular Aziridination from 4*H*-Isoxazol-5-ones Leading to 1-Azabicyclo[3.1.0]hex-2-enes,” Kazuhiro Okamoto, Tomohiro Oda, Sho Kohigashi, and Kouichi Ohe, OMCOS-16, 2011 年 7 月 25 日, Shanghai, China
6. 「パラジウム触媒による 4*H*-イソオキサゾール-5-オン類の脱炭酸を伴う変換反応」, ○岡本和紘・小田智博・小東 祥・大江浩一, 第 5 8 回有機金属化学討論会, 2011 年 9 月 9 日, 名古屋大学

7. 「アルキン含有三座配位子の合成とその後周期遷移金属との錯形成」, ○岡本和紘・尾本勇祐・佐野隼人・大江浩一, 錯体化学会第61回討論会, 2011年9月17日, 岡山理科大学
8. 「アルキン含有三座配位子を有するロジウムおよびルテニウム錯体の合成」, 岡本和紘・尾本勇祐・○佐野隼人・大江浩一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日, 慶応義塾大学
9. 「パラジウム触媒による4*H*-イソオキサゾール-5-オン類と一酸化炭素との反応」, 岡本和紘・○小田智博・大江浩一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日, 慶応義塾大学
10. 「ルイス酸触媒によるスチレン類のβ-シリルエノンへの共役付加反応」, 岡本和紘・○田村英佑・大江浩一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日, 慶応義塾大学
11. 「ガリウム触媒による芳香族化合物の求電子的シアノ化反応」, 岡本和紘・○渡部昌仁・村井征仁・波多野諒・大江浩一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月28日, 慶応義塾大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 和紘 (OKAMOTO KAZUHIRO)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 30552658