

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 10 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655056

研究課題名（和文） 鉄錯体を触媒とする不飽和炭化水素へのヒドロリン化反応の開発

研究課題名（英文） Development of hydrophosphination of unsaturated hydrocarbons catalyzed by iron complex

研究代表者

中沢 浩 (NAKAZAWA HIROSHI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00172297

研究成果の概要（和文）：ヒドロホスフィンのP-H結合がアルキンのC-C不飽和結合に対して2回付加するダブルヒドロリン化反応が、鉄錯体を触媒に用いることにより進行することを見出した。この反応は種々の二級アリールホスフィンと末端アルキンに対して幾何選択的に進行し、効率よく1,2-ビスホスフィン誘導体が生成する。遷移金属錯体を触媒とするダブルヒドロリン化反応は本研究が初めての例である。

研究成果の概要（英文）：The first catalytic double hydrophosphination of alkynes was achieved by reaction with diarylphosphines in the presence of an iron catalyst. The double hydrophosphination proceeded regioselectively and effectively for various secondary aryl phosphines and terminal alkynes to give 1,2-bisphosphinoethane derivatives.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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：ヒドロリン化反応、触媒反応、鉄錯体

1. 研究開始当初の背景

炭素-炭素不飽和結合への B-H 結合の付加はヒドロホウ素化反応、また Si-H 結合の付加はヒドロシリル化反応として広く知られている。これに対して、P-H 結合の付加であるヒドロリン化反応はほとんど知られていない。

2. 研究の目的

C-C 不飽和結合への E-H 付加反応には、遷移金属錯体触媒が必要である。HBR₂ や HSiR₃ 中には孤立電子対が存在しないのに対して、HPR₂ はリン原子上に孤立電子対を有する。そのため遷移金属触媒活性種（配位不飽和錯

体）に対して、この孤立電子対が配位することにより、触媒活性種の触媒能を阻害してしまう。つまり、HPR₂ は反応基質として働く前に触媒毒となってしまうために、ヒドロリン化反応が上手く進行しない。

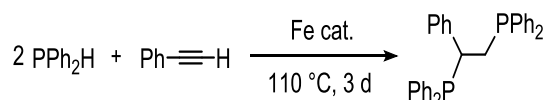
本研究では、我々が既に得ている知見に基づき、鉄錯体を触媒として C-C 不飽和結合へのヒドロリン化反応の実現を試みる。本研究では安価で安定的供給が可能な鉄に着目しており、また反応において不要物が副生しないためアトムエコノミーの観点からも注目に値する。

3. 研究の方法

鉄メチル錯体である $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ を触媒前駆体として用いて、P-H 結合を1つもつホスフィン (2級ホスフィン) とアルキンとの反応を検討する。また、反応の ^{31}P NMR スペクトルで追跡することにより、反応系中で生成する化合物をモニターし、触媒サイクルを推定する。

4. 研究成果

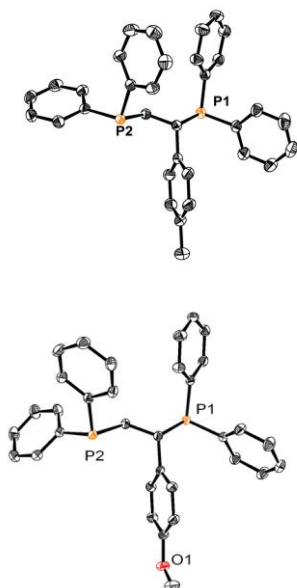
(1) 触媒量 (5 モル%) の $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ 共存下で PPh_2H と $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ を 2 : 1 のモル比で反応させたところ、ダブルヒドロリン化反応生成物が 87% の収率で生成した。



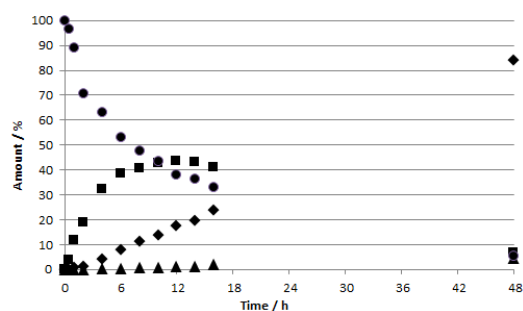
(2) $p\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-}^n\text{Bu-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-F-C}_6\text{H}_4$, 3-pyridyl, 3-thiophenyl の置換基をもつ 1-アセチレンに対してもダブルヒドロリン化反応が触媒的に進行することが分かった。

(3) 種々の 2級ホスフィンについて検討をおこない、ジアリールホスフィンではヒドロリン化反応を起こすが、ジアルキルホスフィンはアセチレン誘導体と反応しないことが分かった。

(4) 2種のダブルヒドロリン化反応生成物の X線構造解析を行い、幾何選択的に反応が進行していることを明らかにした。



(5) 0.1 当量の $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ 共存下、2 当量の PPh_2H と 1 当量の $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ の反応を ^{31}P NMR で追跡した。その結果、 $(\text{Ph}_2\text{P})(\text{H})_2\text{C}-\text{C}(\text{H})\text{Ph}(\text{PPh}_2)$ が生成し、時間経過とともにその量は増加し、 PPh_2H は減少した。さらに、 $\text{cis Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{PPh}_2)$ が一旦ある程度の量生成し、時間経過とともに減少して最後には消失した。反応開始後から極めて微量の $\text{trans Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{PPh}_2)$ が観測されたが、最終的には消失した。



◆ = $(\text{Ph}_2\text{P})(\text{H})_2\text{C}-\text{C}(\text{H})\text{Ph}(\text{PPh}_2)$, ■ = $\text{cis Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{PPh}_2)$, ▲ = $\text{trans Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{PPh}_2)$, ● = PPh_2H

(6) 鉄錯体を触媒としたダブルヒドロリン化反応の触媒サイクルを提案した。まず $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ において CO 挿入反応が起こり、空いた配位座に PPh_2H が配位して $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{PPh}_2\text{H})\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}$ が生成し、その後 $\text{HC}(\text{O})\text{Me}$ が脱離して 16 電子錯体 $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{PPh}_2)$ が生成する。この錯体が真の活性種として作用する。この錯体にアセチレンが π 配位した後 $\text{Fe}-\text{PPh}_2$ 結合に挿入して $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{CPh}=\text{C}(\text{H})\text{PPh}_2)$ が生成し、この錯体に PPh_2H が配位して $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{PPh}_2\text{H})(\text{CPh}=\text{C}(\text{H})\text{PPh}_2)$ となる。続いて、この錯体から $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{PPh}_2$ が脱離するとともに触媒活性種である $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}(\text{PPh}_2)$ が再生する。同様の反応がアルケンに対しても進行して、最終的にダブルヒドロリン化反応が進行する。

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 21 件)

- (1) Regioselective Double Hydrophosphination of Terminal Arylacetylenes Catalyzed by an Iron Complex. M. Kamitani, M. Itazaki, C. Tamiya, and H. Nakazawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 11932-11935. DOI: 10.1021/ja304818c. 査読有
- (2) Synthesis of Iridaboratranes Bearing Phosphine-Tethered Borane: Reversible CO/ PR_3 (R = Me, OMe, and OEt) Substitution Reaction

Induced by σ -Electron Acceptor Borane Ligand. H. Kameo, Y. Hashimoto, and H. Nakazawa. *Organometallics*, **2012**, *31*, 4251-4258. DOI: 10.1021/om300216g. 査読有

(3) Catalytic Hydrosilylation of Alkenes by Iron Complexes Containing Terpyridine Derivatives as Ancillary Ligands. K. Kamata, A. Suzuki, Y. Nakai, and H. Nakazawa. *Organometallics*, **2012**, *31*, 3825-3828. DOI: 10.1021/om300279t. 査読有

(4) Catalytic Synthesis of Cyclic and Linear Germoxanes Mediated by Iron Complex. M. Kamitani, K. Fukumoto, R. Tada, M. Itazaki, and H. Nakazawa. *Organometallics*, **2012**, *31*, 2957-2960. DOI: 10.1021/om3001845. 査読有

(5) Desulfurization of N,N-dimethylthioformamide by Hydrosilane with the Help of an Iron Complex. Isolation and Characterization of an Iron-carbene Complex as an Intermediate of C=S Double Bond Cleavage. K. Fukumoto, A. Sakai, T. Oya, and H. Nakazawa. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3809-3811. (Back cover picture). DOI: 10.1039/c2cc17163e. 査読有

(6) O-CN Bond Cleavage of Cyanates by a Transition-Metal Complex. K. Fukumoto, A. A. Dahy, T. Oya, K. Hayasaka, M. Itazaki, N. Koga, and H. Nakazawa. *Organometallics*, **2012**, *31*, 787-790. DOI: 10.1021/om201257h. 査読有

(7) Selective Dehydrogenative Silylation-Hydrogenation Reaction of Divinyldisiloxane with Hydrosilane Catalyzed by an Iron Complex. R. Naumov, M. Itazaki, M. Kamitani, and H. Nakazawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 804-807. DOI: 10.1021/ja209436s. 査読有

(8) Dehydrogenative Coupling of Thiol with Hydrosilane Catalyzed by an Iron Complex. K. Fukumoto, M. Kasa, T. Oya, M. Itazaki, and H. Nakazawa. *Organometallics*, **2011**, *30*, 3461-3463. DOI: 10.1021/om200377e. 査読有

(9) *Trans*-Selective Hydrogermylation of Alkynes Promoted by Methyliron and Bis(germyl)hydridoiron Complexes as a Catalyst Precursor. M. Itazaki, M. Kamitani, and H. Nakazawa. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 7854-7856. DOI: 10.1039/c1cc12530c. 査読有

(10) Synthesis of Silyl-molybdenum Complexes Connected by a 1,1'-Metalloacylene Unit and Their Electrochemical Properties. M. Itazaki, A. Ichimura, and H. Nakazawa. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5496-5501. (Cover picture). DOI: 10.1002/ejic.201100867. 査読有

[学会発表] (計 64 件)

①鉄錯体を用いたチオ尿素の脱水素脱硫反応によりカルボジイミド形成、早坂和将、福

本晃造、中沢 浩、第 39 回有機典型元素化学討論会、2012 年 12 月 6 日-8 日、盛岡

②Hydrosilylation of Alkenes Catalyzed by Iron Complexes Bearing a Terpyridine Derivative. H. Nakazawa, K. Kamata, A. Suzuki. 4th Asian Silicon Symposium. 2012, 10, 21-24. Tsukuba, Japan.

③新規ヒドリド/ヒドロシリル二官能性鉄触媒の合成およびアルコールとの反応性、神谷昌宏、板崎真澄、中沢 浩、錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 9 月 21 日-23 日、富山

④Exclusive Si-C Bond Cleavage Induced by a Rhodium Hydride: Comparison of Si-C(sp²) and Si-C(sp³) Activation. 亀尾 肇、石井 翔、中沢 浩、第 59 回有機金属化学討論会、2012 年 9 月 13 日-15 日、大阪

⑤ Silyl-Migration-Induced Reaction in Coordination Sphere: RO-CN Bond Cleavage. H. Nakazawa, K. Fukumoto, K. Hayasaka, M. Itazaki, N. Koga. 40 International Conference on Coordination Chemistry. 2012, 9, 9-13. Valencia, Spain.

⑥ Desulfurization of Thioamide with Hydrosilane Catalyzed by an Iron Complex. K. Fukumoto, A. Kakai, H. Nakazawa. 40 International Conference on Coordination Chemistry. 2012, 9, 9-13. Valencia, Spain.

⑦Dehydrogenative Desulfurization of Thioureas to Give Carbodiimides Using Silane and Transition-Metal Complex. K. Hayasaka, K. Fukumoto, H. Nakazawa. 40 International Conference on Coordination Chemistry. 2012, 9, 9-13. Valencia, Spain.

⑧ A New Type of Hydrosilylation of Divinyldisiloxane Caused by an Iron Catalyst. H. Nakazawa. XXV International Conference on Organometallic Chemistry. 2012, 9, 2-7. Lisbon, Portugal.

⑨Hydrogermylation of Alkyne Promoted by an Iron Catalyst. M. Kamitani, M. Itazaki, H. Nakazawa. XXV International Conference on Organometallic Chemistry. 2012, 9, 2-7. Lisbon, Portugal.

⑩Molybdenum-Catalyzed C=E (E = O, S) Bond Cleavage of Isocyanates and Isothiocyanates with Hydrosilanes. M. Hayasaka, K. Fukumoto, H. Nakazawa. XXV International Conference on Organometallic Chemistry. 2012, 9, 2-7. Lisbon, Portugal.

⑪Synthesis of Rhodium and Iridium Complexes Bearing Phosphine-Tethered Borane. H. Kameo, Y. Hashimoto, H. Nakazawa. XXV International Conference on Organometallic Chemistry. 2012, 9, 2-7. Lisbon, Portugal.

⑫Double Hydrophosphination of Alkynes with Secondary Phosphines Promoted by Iron Catalyst. H. Nakazawa, M. Kamitani, M. Itazaki,

C. Tamiya. 19th International Conference on Phosphorus Chemistry. 2012, 7, 8-12. Rotterdam, The Netherlands.

⑬ Reactivity of Molybdenum Complexes Bearing both Acyl and Phosphite Ligands with a Lewis Acid. K. Fukumoto, K. Nito, K. Hayasaka, H. Nakazawa. 19th International Conference on Phosphorus Chemistry. 2012, 7, 8-12. Rotterdam, The Netherlands.

⑭ Selective Synthesis of Cyclic and Linear Germoxanes Catalyzed by an Iron Complex. H. Nakazawa, M. Kamitani, R. Tada, K. Fukumoto, and M. Itazaki. The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry. 2012, 5, 21-25. Uji.

⑮ Synthesis of Rhodaboratrans Bearing Phosphine-Tethered Boranes: Evaluation of the Metal-Boron Interaction. H. Kameo, Y. Hashimoto, and H. Nakazawa. The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry. 2012, 5, 21-25. Uji.

⑯ Conversion of Isothiocyanates (R-NCS) into Isocyanides (R-NC) with C=S Bond Cleavage Mediated by a Molybdenum Complex. K. Hayasaka, K. Fukumoto, and H. Nakazawa. The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry. 2012, 5, 21-25. Uji.

⑰ C-CN and N-CN Bond Breaking Promoted by Silyl Migration in Coordination Sphere. H. Nakazawa. 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry. 2011, 10, 17-20. New Delhi, India.

⑱ Synthesis and Catalytic Reactivity of Iron(IV) Complex Bearing Two Heavier Group 14 Element Ligands. M. Kamitani, M. Itazaki, K. Ueda, and H. Nakazawa. 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry. 2011, 10, 17-20. New Delhi, India.

⑲ Selective Formation of Cyclic and Linear Germoxanes from Hydrogermane and Amide Catalyzed by an Iron Complex. H. Nakazawa, M. Kamitani, R. Tada, and M. Itazaki. The 3rd Latinoamerican Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry. 2011, 7, 26-29. La Serena, Chile.

⑳ Strong Bond Cleavage Promoted by Silyl Group Migration in a Coordination Sphere. H. Nakazawa. First International Conference on Sustainable Chemistry. 2011, 7, 6-8. Antwerp, Belgium.

[図書] (計 2 件)

① Fe-H Complexes in Catalysis. H. Nakazawa and M. Itazaki, Topics in Organometallic Chemistry Vol. 33 "Iron Catalysis: Fundamentals and Applications" Ed. by B. Plietker, **2011**, Springer, 27-81.

② Strong Bond Cleavage Promoted by Silyl Group Migration in a Coordination Sphere. H. Nakazawa. WIT Transaction on Ecology and the Environment, Vol. 154, "Sustainable Chemistry", Ed. by G. Reniers and C. A. Brebbia, **2011**, WIT Press, 117-128.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/cc/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中沢 浩 (NAKAZAWA HIROSHI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00172297

(2) 研究分担者

板崎 真澄 (ITAZAKI MASUMI)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：60382032

亀尾 肇 (KAMEO HAJIME)

大阪市立大学・大学院理学研究科・

特任講師

研究者番号：50597218

(3) 連携研究者

なし