

中央図書館



多様なリン配位子架橋を利用した
反応性多核金属錯体の創製

(研究課題番号 15350035)

平成15年度～平成18年度科学研究費補助金 [基盤研究(B)]

研究成果報告書



平成19年3月
研究代表者 三吉克彦
(広島大学大学院理学研究科・教授)

は し が き

本研究報告書は、平成 15 年度から平成 18 年度にわたって文部科学省科学研究補助金（基盤研究(B)、研究課題番号 15350035）の交付を受けて、広島大学大学院理学研究科化学専攻分子構造化学講座錯体化学研究グループにて行った「多様なリン配位子架橋を利用した反応性多核金属錯体の創製」に関する研究をまとめたものである。本研究は、水田勉助教授、久保和幸助手、大学院生、ならびに学部学生諸君の多大な協力のもとに進められたものである。ここに深く感謝の意を表す次第である。

研究組織

研究代表者 三吉克彦（広島大学大学院・理学研究科・教授）

研究分担者 水田 勉（広島大学大学院・理学研究科・助教授）

研究分担者 久保和幸（広島大学大学院・理学研究科・助手）

交付決定額（配分額）

	直接経費	間接経費	合計
平成 15 年度	9,400 千円	0 千円	9,400 千円
平成 16 年度	2,200 千円	0 千円	2,200 千円
平成 17 年度	2,200 千円	0 千円	2,200 千円
平成 18 年度	1,500 千円	0 千円	1,500 千円
総計	15,300 千円	0 千円	15,300 千円

研究発表

発表論文

- 1) T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi and H. Nakazawa,
Formation of Novel Phosphide Dichloride Zr Complex from Trichloride Zr
Complex with a Secondary Phosphine-pendant Cyclopentadienyl Ligand:
Structure of [$\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{PMes-}\kappa\text{P}\}\text{ZrCl}_2(\text{N-methylimidazole})_2$](Mes =
2,4,6Trimethylphenyl),
Chem. Lett., **32**, 70-71(2003).
- 2) T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi and H. Nakazawa,
Synthesis and Characterization of Some Zr and Hf Complexes with a Phosphide-
Pendant Cyclopentadienyl Ligand,
Organometallics, **22**, 1096-1105 (2003).
- 3) T. Mizuta, Y. Imamura and K. Miyoshi,
Ring-Opening Reaction of Phosphorus-Bridged [1]ferrocenophane via Ring
Slippage from η^5 - to η^1 -Cp,
J. Am. Chem. Soc., **125**, 2068-2069 (2003).
- 4) T. Mizuta, S. Kunikata, K. Miyoshi,
Synthesis and molecular structures of dinuclear complexes with 1,2-dihydro-1,2-
diphenyl-naphtho[1,8-c,d]1,2-diphosphole as a bridging ligand,
J. Organomet. Chem., **689**, 2624-2632 (2004).
- 5) K. Kubo, I. Kanemitsu, E. Murakami, T. Mizuta, H. Nakazawa, K. Miyoshi,
Synthesis of a transition-metalated phosphinoborane dimer,
J. Organomet. Chem., **689**, 2425-2428 (2004).
- 6) T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, H. Yorimitsu, K. Oshima,
Phosphorus-Bridged [1.1]Ferrocenophane with *syn* and *anti* Conformations,
Organometallics, **24**, 990-996 (2005).

- 7) K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell,
Chelate and Pincer Carbene Complexes of Rhodium and Platinum Derived from
Hexaphenylcarbodiphosphorane, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$.
J. Am. Chem. Soc., **127**(15), 5314-5315 (2005).
- 8) Y. Imamura, T. Mizuta, and K. Miyoshi,
Stereoselective Synthesis and Coordination Behavior of Phosphorus-Bridged
[1.1]Ferrocenophanes,
Organometallics, **25**, 882-886 (2006).
- 9) Y. Imamura, K. Kubo, T. Mizuta, and K. Miyoshi,
Reactions of Ring-Slipped Iron Complexes Derived from P(:S)Ph-Bridged
[1]Ferrocenophane: Synthesis of Bis(half-sandwich) Heterodinuclear Complexes,
Organometallics, **25**, 2301-2307 (2006).
- 10) K. Kubo, T. Baba, T. Mizuta, and K. Miyoshi,
Trapping of Unsaturated Small Molecules through Cyclization with Iron-
Iminophosphorane Complexes,
Organometallics, **25**, 3238-3244 (2006).
- 11) H. Nakazawa, Y. Miyoshi, T. Katayama, T. Mizuta, K. Miyoshi, N. Tsuchida, A.
Ono, K. Takano,
Syntheses, Structures, and DFT Calculations of Phosphenium Phosphite
Complexes of Molybdenum: Preference of Non-bridging Form to Bridging Form
of a Donor Group,
Organometallics, **25**, 5913-5921 (2006).
- 12) W. Affo, H. Ohmiya, T. Fujioka, Y. Ikeda, T. Nakamura, H. Yorimitsu, K.
Oshima, Y. Imamura, T. Mizuta, and K. Miyoshi,
Cobalt-Catalyzed Trimethylsilylmethylmagnesium-Promoted Radical
Alkenylation of Alkyl Halides: A Complement to the Heck Reaction,
J. Am. Chem. Soc., **128**, 8068-8077 (2006).

- 13) Y. Imamura, T. Mizuta, K. Miyoshi, H. Yorimitsu, and K. Oshima,
Synthesis of coordinatively unsaturated cobalt(II)-alkyl complexes bearing
phosphorus-bridged [1.1]ferrocenophanes,
Chem. Lett., **2006**, 35, 260-261 (2006).
- 14) T. Mizuta, Y. Iwakuni, T. Nakazono, K. Kubo and K. Miyoshi,
Preparation and reaction of phosphorus peri-bridged naphthalenes and their
adducts with Lewis acids,
J. Organometal. Chem., **692**(1-3), 184-193 (2007).

学会発表

- 1) ビス-リンイリド、 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ のダブルオルトメタル化による新規な C-C-C ピンサー型遷移金属錯体の合成とその構造
久保和幸・カベールロナルド
第 50 回有機金属化学討論会 A107 大阪大学 2003 年 9 月

- 2) アルコキシメチル基とホスファイトをもつ W 錯体とルイス酸との反応-OR 引き抜き反応の選択性-
中沢浩・村上江梨・大庭正春・水田勉・三吉克彦
第 50 回有機金属化学討論会 PA237 大阪大学 2003 年 9 月

- 3) 遷移金属-ホスフィンイミド錯体 $\text{L}_n\text{M}\{\text{P}(\text{OMe})_2(\text{NPh})\}_m$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}$) の合成と、それらを窒素ドナー型多座配位子として用いた二核金属錯体の合成
秋本貴志・久保和幸・稲垣裕靖・水田勉・三吉克彦
第 50 回有機金属化学討論会 PA309 大阪大学 2003 年 9 月

- 4) 2 つのフェロセンをキレート鎖にもつジホスフィン配位子の合成とその金属錯体のエチレン重合
今村友紀・水田勉・三吉克彦
第 50 回有機金属化学討論会 PA329 大阪大学 2003 年 9 月

- 5) Mo-P-C 三員環内に Mo=C 二重結合をもつモリブデナホスファシクロプロペンの合成と反応性
中沢浩・飯盛将史・宝田明日香・水田勉・三吉克彦
第 53 回錯体化学討論会 1Aa15 山形 2003 年 9 月

- 6) 1,2-diphospha-acenaphthene を新規な架橋配位子とした二核錯体の合成と構造
水田勉・國方智・三吉克彦
第 53 回錯体化学討論会 2Aa02 山形 2003 年 9 月

- 7) 鉄ホスフィンイミド錯体を N-結合性配位子として用いた遷移金属複核錯体の合成とその反応性
飯田恭介・久保和幸・三吉克彦
第53回錯体化学討論会 1Aa06 山形 2003年9月
- 8) 鉄-カルボニル-ホスホネート錯体の P=O 二重結合に注目した種々のジルコ
ノセン錯体との反応
濱村弘明・久保和幸・水田勉・三吉克彦
第53回錯体化学討論会 2Ab08 山形 2003年9月
- 9) リン架橋[1]フェロセノファン配位子の光開環反応, —フェロセン骨格をも
つリン多座配位子の合成—
水田 勉
2003年日本化学会西日本大会 2D03 東広島 2003年10月
- 10) 四員環リンヘテロサイクル配位子およびそのルイス酸との錯体の合成とリ
ン原子の π 受容性
岩國由紀子・水田勉・中園透・三吉克彦
2003年日本化学会西日本大会 2D05 東広島 2003年10月
- 11) ホスフェニウムとホスファイトを配位子とする Mo 錯体の合成とその構造
三好康敬・片山貴文・水田 勉・三吉克彦・中沢 浩
2003年日本化学会西日本大会 2D06 東広島 2003年10月
- 12) アシルーホスホネート-鉄錯体を配位子として用いた鉄-アルミニウム二
核錯体の合成と反応性
浦垣充朗・久保和幸・岡田一正・水田勉・三吉克彦
2003年日本化学会西日本大会 2D13 東広島 2003年10月
- 13) ジアミノ置換ホスファイトで安定化されたモリブデンボリル錯体の合成と
構造
大庭正春・水田 勉・三吉克彦・中沢 浩

2003年日本化学会西日本大会 2D14 東広島 2003年10月

- 14) チタナジホスフィンキレートとその金属錯体の合成、構造、および反応性
水田 勉、潮 純一、片山貴文、三吉克彦
第30回ヘテロ原子科学討論会 O-46 富山 2003年12月
- 15) リン架橋[2]Ferrocenophane配位子およびその金属錯体の合成
石津 優子・今村 友紀・水田 勉・三吉 克彦
日本化学会第84春季年会 1B7-51 関西学院大学 2004年3月
- 16) 環状ホスフィノボラン会合体を骨格にもつ新規二核錯体の合成とその構造
久保 和幸・金光 郁恵・村上 江梨・水田 勉・中沢 浩・三吉 克彦
日本化学会第84春季年会 2B7-01 関西学院大学 2004年3月
- 17) フェロセン2重架橋ジホスフィン配位子の新規な合成法の開発とその金属
錯体の合成および構造
今村 友紀・水田 勉・三吉 克彦
日本化学会第84春季年会 3B7-25 関西学院大学 2004年3月
- 18) ピリジンアームを持つリン架橋 [1]ferrocenophane 配位子の合成とその
P-C結合への金属挿入による多核化
阿萬 正明・水田 勉・三吉 克彦
日本化学会第84春季年会 3B7-48 関西学院大学 2004年3月
- 19) チタナジホスフィンキレートをもつPd錯体の合成と、これを用いたアル
キンのヒドロホスフィニレーション
片山 貴文・潮 純一・水田 勉・三吉 克彦
日本化学会第84春季年会 4B7-03 関西学院大学 2004年3月
- 20) リン架橋[1.1]フェロセノファンをもつ常磁性コバルトアルキル錯体の合
成と構造
今村友紀・水田勉・三吉克彦・依光英樹・大寫幸一郎

第 51 回有機金属化学討論会 PA216 学習院大学 2004 年 10 月

- 21) アニオン性ビスホスフィンイミド錯体を新規なメタラキレート配位子として用いた二核金属錯体の合成

浦垣充朗・久保和幸・秋本貴志・三吉克彦

第 51 回有機金属化学討論会 PA125 学習院大学 2004 年 10 月

- 22) 高歪リン配位子の合成およびその開環反応を利用した錯体合成

水田 勉

第 54 回錯体化学討論会 S4-06 熊本 2004 年 9 月

- 23) リン架橋[1.1]フェロセノファンの立体異性化と安定性

今村 友紀・水田 勉・三吉 克彦

第 54 回錯体化学討論会 2C07 熊本 2004 年 9 月

- 24) 9-BBN, BH_3 を用いたホスホネート並びにホスフィンイミド-カルボニ錯体の CO 還元反応

飯田恭介・久保和幸・田川真也・中沢浩・三吉克彦

第 54 回錯体化学討論会 2Ac12 熊本 2004 年 9 月

- 25) E (E = O, NR) の配位能に注目した $Cp^*(CO)_2Fe\{P(=E)(OMe)_2\}$ と前周期金属錯体との反応

濱村弘明・久保和幸・三吉克彦

第 54 回錯体化学討論会 1PA038 熊本 2004 年 9 月

- 26) 分子内転位反応を利用した種々のホスホネートならびにホスフィンイミド修飾 Cp 鉄錯体の合成

田中祐介・久保和幸・中沢浩・三吉克彦

第 54 回錯体化学討論会 1PA043 熊本 2004 年 9 月

- 27) 長鎖アルキルで結ばれた 2 座ホスフィンを有するコバルト(II)錯体の結晶構造

水田勉・今村友紀・三吉克彦・依光英樹・大嶋幸一郎

第1回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム 2D4b 東広島 2004年11月

- 28) リン-リン結合が架橋した[2]フェロセノファン およびそのクロム錯体の合成と反応性
谷本祥一・石津優子・水田勉・三吉克彦
日本化学会第85春季年会 3C4-02 神奈川大学 2005年3月
- 29) Ph-P 架橋[1.1]フェロセノファンをもつパラジウム錯体を触媒としたHeck反応
武濤航太・今村友紀・水田勉・三吉克彦
日本化学会第85春季年会 2PB-167 神奈川大学 2005年3月
- 30) コバルトジホスフィンアルキル錯体の合成、構造および反応性
今村友紀・水田勉・三吉克彦・依光英樹・大嶋幸一郎
日本化学会第85春季年会 3C4-16 神奈川大学 2005年3月
- 31) Pd(II)およびPt(II)とedge-share型2核骨格を構築可能な3座架橋配位子の開発
飯盛将史・水田勉・三吉克彦
日本化学会第85春季年会 2C4-09 神奈川大学 2005年3月
- 32) 環状ポリフェロセンの合成、構造、機能
今村友紀・青田朋之・水田勉・三吉克彦
第55回錯体化学討論会 13A-07 新潟 2005年9月
- 33) ホスフィンイミド配位子の金属-Cp炭素間転移/逆転移反応
田中祐介・久保和幸・中沢浩・三吉克彦
第55回錯体化学討論会 13A-16 新潟 2005年9月
- 34) 5価のリンをもつパラダサイクル錯体の合成とHeck反応触媒の活性

田中 宣志・岩国 由紀子・水田 勉・三吉 克彦
第 55 回錯体化学討論会 14A-20 新潟 2005 年 9 月

- 35) Diphospha[2]ferrocenophane配位子およびその金属錯体の立体的歪と反応性

谷本祥一・石津優子・水田 勉・三吉 克彦
第 55 回錯体化学討論会 PA-040 新潟 2005 年 9 月

- 36) 水素化ホウ素試薬を用いた鉄上でのCO還元による籠型ホルミル錯体の合成

田川真也・久保和幸・飯田恭介・中沢浩・三吉克彦
第 55 回錯体化学討論会 PA-198 新潟 2005 年 9 月

- 37) ジホスフィンを支持配位子としてもつ配位不飽和なコバルトアルキル錯体の合成と性質

今村 友紀・水田 勉・三吉 克彦・依光 英樹・大畠 幸一郎
第51回有機金属化学討論会 A107 同志社大学 2004年10月

- 38) CC ならびにNC三重結合性化合物の取り込みによる鉄-ホスフィンイミド錯体の環化反応

馬場 敬之・久保 和幸・三宅 智之・中沢 浩・三吉 克彦
第51回有機金属化学討論会 PA216 同志社大学 2004年10月

- 39) Ph-P架橋[1.1]フェロセノファンをもつ10族金属錯体の触媒反応-Heck型反応およびその副反応-

武涛 航太、今村 友紀、水田 勉、三吉 克彦
日本化学会西日本大会 (2005年10月、宇部)

- 40) 溶媒効果を利用した大環状ポリホスフィノフェロセンの合成収率の向上

青谷朋之・今村友紀・水田勉・三吉克彦
第 2 回ナノ・バイオ・インフォ化学シンポジウム 2B3b 東広島 2005 年 11 月

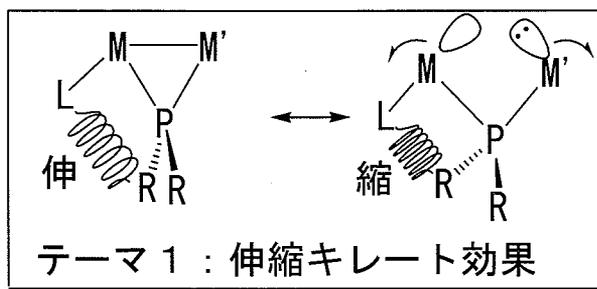
- 41) Addition of Tetraalkyldiphosphine monooxide to Titanocene Carbene, Preparation of Titanadiphosphine Chelate and its Transition Metal Complex.
T. Mizuta, H. Murakami, J. Ushio, T. Katayama, C. Miyaji, K. Miyoshi
PACIFICHEM2005 (Dec., 2005, Honolulu, USA)
- 42) Formation of a 1-pallada-2-phosphaacenaphthene framework and its catalytic activity for Heck reaction.
N. Tanaka, T. Nakazono, Y. Iwakuni, T. Mizuta, K. Miyoshi
PACIFICHEM2005 (Dec., 2005, Honolulu, USA)
- 43) Trapping of Unsaturated Organic Small Molecules by Iron-Phosphineimide Complexes.
T. Baba, K. Kubo, T. Miyake, H. Nakazawa, K. Miyoshi
PACIFICHEM2005 (Dec., 2005, Honolulu, USA)
- 44) 大環状フェロセノホスフィン配位子の合成と構造
水田勉
名古屋大学21世紀COE無機化学若手研究会 (2006年1月名古屋)
- 45) ホスフィンイミド錯体とニトリルとの環化反応による P-N キレート骨格の形成とその反応性
馬場敬之・久保和幸・三吉克彦
第 56 回錯体化学討論会 3Aa18 広島 2006 年 9 月
- 46) 大環状ポリホスフィノフェロセンの合成および配位子としての機能
青谷朋之・今村友紀・水田 勉・三吉克彦
第 56 回錯体化学討論会 1PA096 広島 2006 年 9 月
- 47) ホスファパラダサイクル錯体の P-Pd 結合への酸素の挿入
田中宣志・岩國由紀子・水田 勉・三吉克彦
第 56 回錯体化学討論会 2PA1238 広島 2006 年 9 月

- 48) チタナジホスフィンキレート配位子を用いた Ti-Pd ヘテロ 2 核錯体触媒の
合成
宮地ちひろ・片山貴文・潮 純一・水田 勉・三吉克彦
第 3 3 回有機典型元素化学討論会 P-59 福岡大学 2006 年 1 2 月
- 49) カルボジホスホランを配位子としたパラジウム錯体の合成とオルトメタル
化
音成洋彰, 久保和幸, 水田勉, 三吉克彦
2006年日本化学会西日本大会、1G10、沖縄 2006年11月
- 50) 鉄-ホスフィノボランの合成, 構造, および反応性
富岡正雄, 久保和幸, 村上江梨, 金光郁恵, 水田勉, 三吉克彦
2006年日本化学会西日本大会、1G11、沖縄 2006年11月

1. はじめに

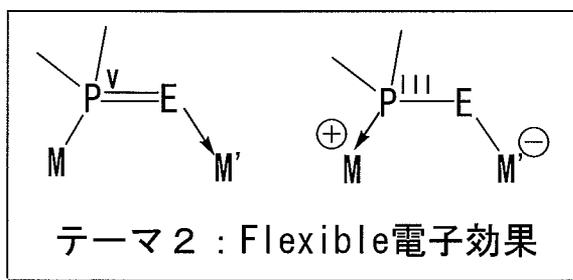
有機遷移金属錯体を用いた反応は、現代の合成化学の重要な位置を占めている。近年、この反応は、単核の錯体から複合化あるいは組織化された錯体へと展開されている。これは、多核遷移金属錯体には、単核錯体にはない複合的反応性が期待できるためである。すなわち、1) 複数金属による基質の協同的活性化、2) 複数基質の同時活性化、3) 複数金属による基質の連続的活性化などである。このような反応に実際に関与する多核錯体は、一般に架橋配位子によって骨格が維持されている。架橋の形式は、a) 単原子による架橋、b) 2原子による架橋、c) キレート多座配位子による架橋等がある。多核錯体の合成と反応性の開発には、このような架橋配位子の選択は重要である。したがって、新規な架橋配位子の創製は多核錯体の発展に欠くことの出来ない課題である。

本研究では、以下の3つのテーマについて新たな架橋配位子の開発を行った。
テーマ1：aのタイプの構造では、架橋リン配位子をフレキシブルなキレート鎖に組み込むことにより、メタル上に活性な反応サイトを発現させる。伸縮自



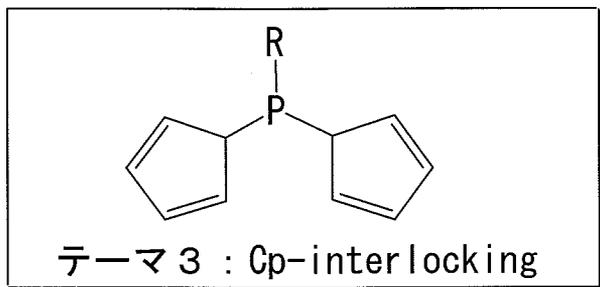
在なキレートを用いて活性を制御する点がテーマ1の独創的な点である。

テーマ2：bのタイプの架橋配位子の開発では、 $P=E$ ($E=O$ または NR) の2重結



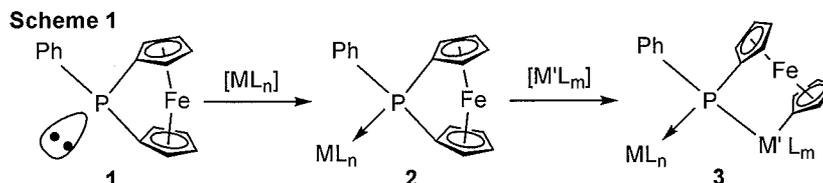
合を架橋に用いる。リンには3価と5価の酸化数が存在するため、式に示したような結合交代が可能である。そこで、この機能を巧みに利用することにより電子的なフレキシビリティをもつ新規な架橋構造を実現できる。

テーマ3：キレート型の架橋様式として下図に示した2つのCp環がリンで結ばれたものの開発も進める。CR₂やSiR₂が、2つのCp間を繋いだものについてはこの種の架橋配位子が知られているがリンで繋いだものは、殆どない。



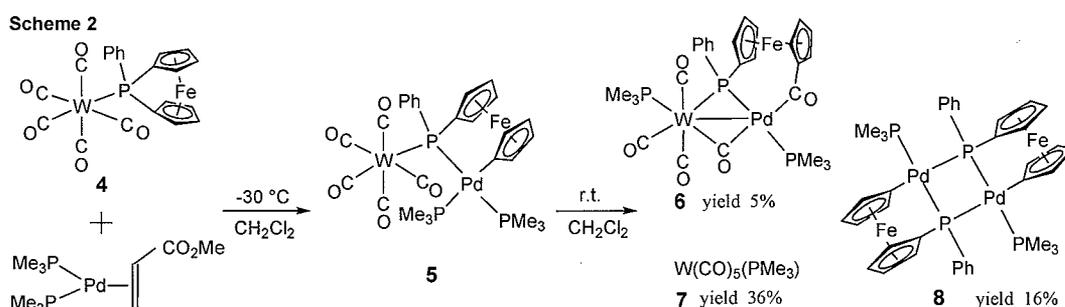
2. ホスフィド架橋のフェロセンユニットによるキレート化

異核2核錯体には、2種の金属による協同効果が期待できるため、その構造や反応性に興味を持たれている。リン架橋[1]ferrocenophane 配位子 **1** は P 上にローンペアをもつため、これを配位子にもつ遷移金属錯体 **2** を合成することができる。また分子

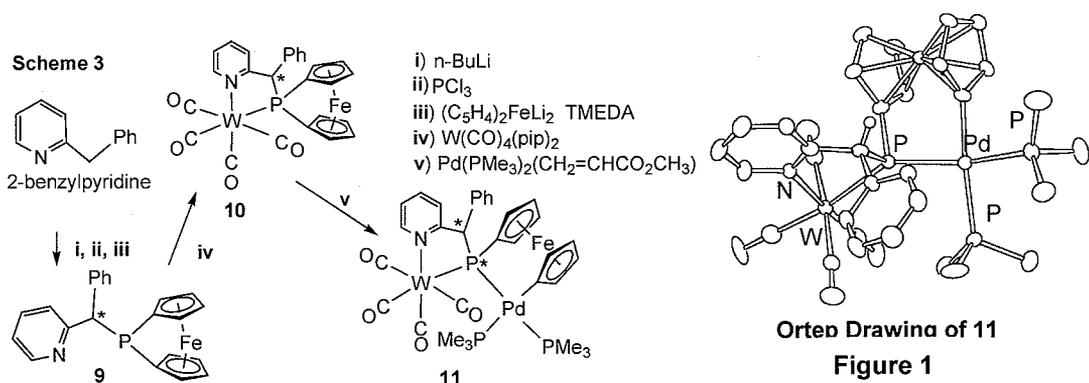


内に大きな歪みを持つために P-Cp 結合間に金属が挿入することで異核2核錯体 **3** を合成することができる。当研究室ではこれまでにこの配位子を用いて W-Pt₂核錯体の合成を行ってきた。本研究では、置換、付加、脱離反応を起こしやすいために合成例が比較的限られている Pd を含んだ異核2核錯体の合成に応用することを考えた。

配位子 **1** が P で結合した W 錯体 **4** に 0 価の Pd 錯体を -30°C で反応させると、異核2核錯体 **5** がほぼ定量的に生成した。低温で析出した結晶を用いた X 線解析の結果、期待どおり Pd と W を P が架橋した構造をしていた。



しかしながらこの錯体は熱的に不安定で、単離した錯体 **5** を CH₂Cl₂ 中、室温で 1.5 時間攪拌すると、W と Pd が P と CO によって架橋された異核2核錯体 **6** の他に、W 上のリン配位子が PMe₃ に置き換わった単核錯体 **7** 及び Pd の 2 核錯体 **8** などの W-架橋 P 結合が切れて生成したものが観測された。錯体 **5** ~ **8** は各種 NMR スペクトルによって同定し、錯体 **6** については X 線結晶構造解析によって構造を決定した。この反応を詳しく検討した結果、この反応は PMe₃ が Pd から外れることで誘発されることが判った。**5** の Pd が Pt となった錯体の場合は熱を加えても全く反応を示さなかったことを考慮すると、この結果は Pd と配位子との結合が Pt の場合に比べて弱いという一般的な傾向を反映している。



Pd 骨格が保持されるように、配位子 **1** の Ph に代えて 2-benzylpyridine を用いることにより、N と P を配位原子とする 2 座配位子 **9** の合成を試みた (**Scheme 3**)。2-

benzylpyridine を出発として、新規な [1]

ferrocenophane 配位子 **9** を合成した。これを $\text{W}(\text{CO})_4$ (NBD) と反応させ W 錯体 **10** を得た (iv)。次に錯体 **10** と Pd 錯体を反応させ、目的の 2 核錯体 **11** を得た(v)。 **9**、**10**、**11** は各種 NMR スペクトルによって同定し、錯体 **10**、**11** については X 線結晶構造解析により構造を決定した。錯体 **11** は期待通り錯体 **5** よりも安定であり、室温でも 2 核構造を維持することができることが判った。

Figure 2 に示しているように錯体 **10** への Pd 錯体の挿入 (**Scheme 3** の v) には二つの反応経路が考えられる。 ^{31}P -NMR スペクトルと X 線結晶構造解析より、Pd 錯体は立体反発の少ない H 側から近づくのではなく、Ph 基側から近づく反応がメジャーとなっていて、通常考えられる立体選択性とは逆転していることがわかった。これは系中で発生した Pd の活性種がキレート配位子 **9** の Ph 基とフェロセンの Cp 環に π 配位した遷移状態を一旦経て、その後錯体 **11** が得られるからだと解釈している。

得られた錯体 **11** の構造について見てみると W-P-Pd 結合角が 145.0° となっている。錯体 **5** の対応する W-P-Pd 結合角 118.9° と比べると錯体 **11** はかなり広がっており、これは P 上の Ph 基が Pd 上の PMe_3 や W 上の CO と近接しているために立体的に非常に込み合っていることを示している。そこで錯体 **11** と立体的に細長い形をした $t\text{-Bu-NC}$ を -30°C で反応させると、Pd 上の PMe_3 の一つが $t\text{-Bu-NC}$ と交換する反応が起こり、錯体 **12** を得ることに成功した (**Scheme 4**)。錯体 **12**

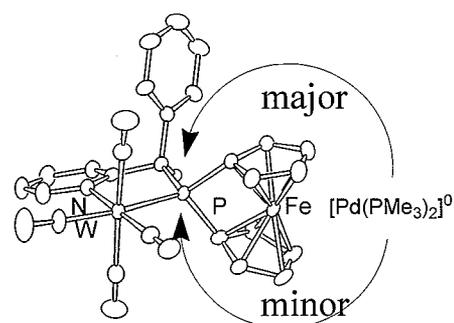


Figure 2 Orten Drawing of 10

は各種 NMR スペクトル、X 線結晶構造解析により構造を決定した (Figure 3)。予想どおり錯体 12 の W-P-Pd は 109.0° となっており、P 周りの歪みが解消されている事がわかった。つまり錯体 11 の立体的な込み合いを利用して t-Bu-NC を Pd と W に挟まれた空間内に取り込ませることに成功したと言える。

Scheme 5

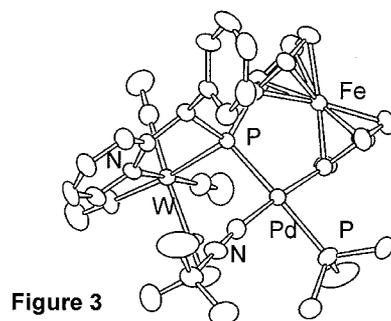
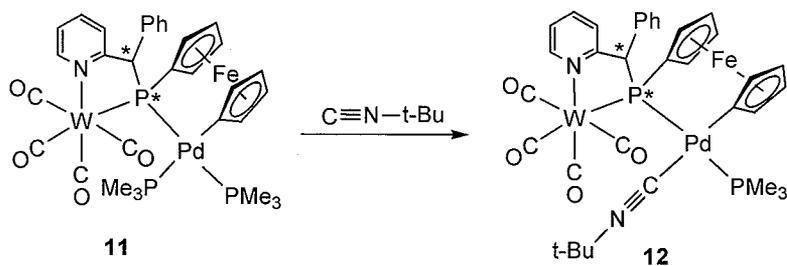
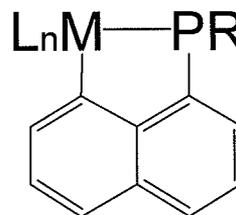


Figure 3

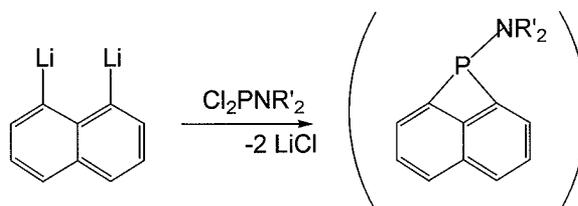
3. P=E 架橋によるメタラリンヘテロ環の二核化と触媒能

図に示したのはナフタレンの 1,8 位がメタルとリンによって架橋された骨格である。この骨格では、M-P 結合がナフタレン骨格によって強固に固定されているので、このような化学種は、熱的に安定な化学種として触媒化学へ応用可能であると期待される。また、リン上にはローンペアが残っている



多核化も期待できる。このような 5 員環リンメタラサイクル骨格を構築するために、ナフタレン骨格をもつ 4 員環リンヘテロサイクルを合成し、小員環の環ひずみを利用して P-C 結合へ M を挿入する手法を取ることにした。

目的のリン化合物は、ジリチオナフタレンに対してリン上に電子供与性のアミド基が導入されたジクロロフォスフィン反応させることで得た。

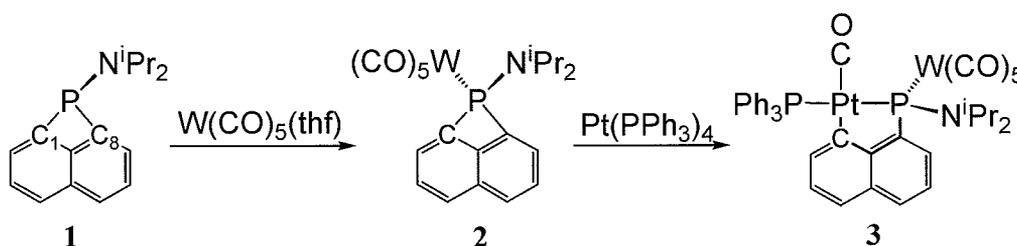


その結果、反応溶液の ^{31}P NMR スペクトルから表に示す値が得られた。また、 ^1H NMR スペクトルで積分値を比較したところ、ナフタレンフラグメント 1 つに

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (ppm)

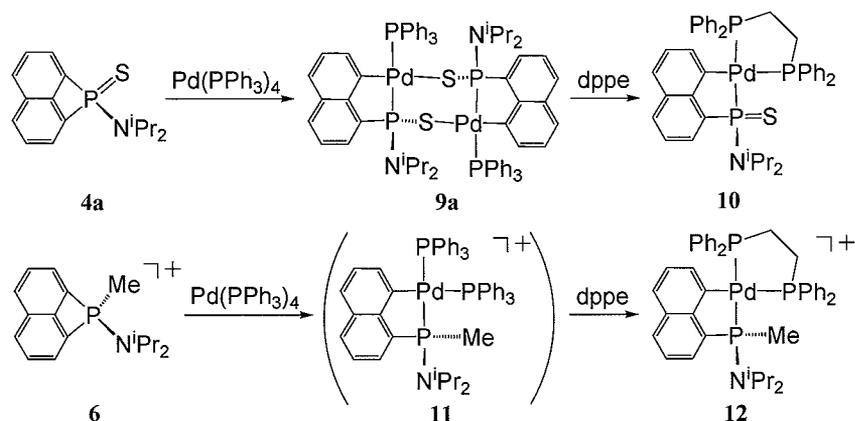
R	NEt_2	N^iPr_2	N^nBu_2
Cl_2PR (ppm)	170	163	158
Main Product (ppm)	115	94	118

付きリンフラグメントが 1 つ導入されていることが分かり、目的の骨格をもつ生成物であることを確認できた。



このようにして得たリン配位子を $W(CO)_5$ に配位させ、錯体 **2** を合成した。この配位子 **1** とルイス酸との反応で得られる付加物 **2** は、低エネルギーの C-P σ^* 軌道を持ち、しかも大きく歪んだ四員環を持つという特徴がある。そこで **2** に $Pt(PPh_3)_4$ を反応させてみると、Pt が C-P 挿入し、Pt 上に P,C キレートを持つメタラサイクル錯体 **3** が容易に合成できた。この P,C キレート骨格は安定な五員環を有しているため、通常のカレートに比べて、より安定かつ立体的に強固であるという特徴を持っている。そこで、他の付加物についてもメタルフラグメントを攻撃させることで、開環反応を起こし、メタラサイクル形成反応を行うことを試みた。

1 に硫黄を結合させた **4** を、 $Pd(PPh_3)_4$ と反応させたところ、二核錯体 **9** が得られた。**9** は C-P 結合に Pd フラグメントが挿入した構造をとっており、Pd 上には PPh_3 と S が配位している。これは PPh_3 が立体的にかさ高く Pd 上に二つ配位することが不可能であるため、一方の PPh_3 が外れ、その空いたサイトにもう一分子のリン上の硫黄が配位したものと考えられる。得られた二核錯体 **9** は熱

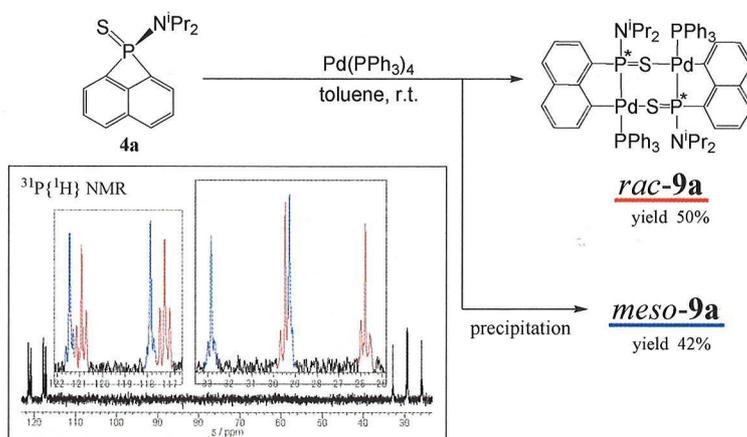


的には安定であるが、配位力の強い *dppe* (= *d*iphenylphosphinoethane) 存在下では、*dppe* が配位した構造を持つ単核錯体 **10** へ誘導される。一方、**1** と MeOTf を反応させて得られた **6** を $Pd(PPh_3)_4$ と反応させると、 $^{31}P\{^1H\}$ NMR スペクトルでは **11** の構造を示唆するシグナルが得られた。このとき、Pd に配位した PPh_3 と遊離した PPh_3 間に平衡があるため、シグナルはブロード化されていた。しかしこれに *dppe* を加えると、より立体的に安定な **12** が瞬時に得られた。

メタルをリンとナフタレンで強固にキレートした骨格では、メタルが外れにくいいため、熱的に分解しにくい触媒種として近年注目されている。そこで上記の反応で合成されるパラダサイクル錯体 **9a** を触媒として利用することにした。

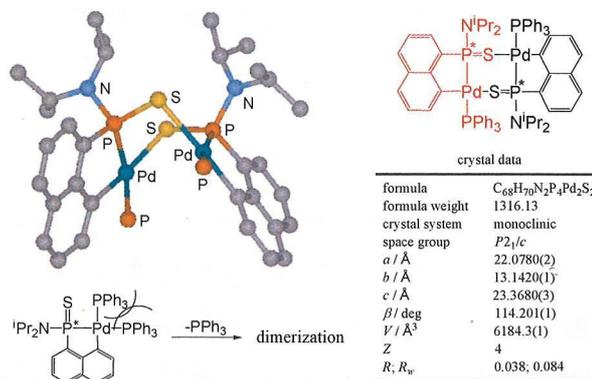
9a の生成経路を詳しく調べることを目的として、反応を ^{31}P NMR のスペクトルで追跡した。図に示したのは反応を開始してから約 1 時間後の反応溶液の ^{31}P NMR のスペクトルである。ここに色分けしたように、類似したカップリングパターンを持つ一対の化合物の生成が確認できる。この錯体は 2 つの不斉リン中心をもつために、ラセミ・メソの一対のジアステレオマーとなりうる。攪拌を続けると、一方の異性体のみが沈殿し、これらは容易に分離できた。

ラセミ体 **9a** については良好な単結晶が得られたので、X線解析で構造を確認した。この図において、見やすくするために、トリフェニルホスフィンのリン上のフェニル基は省略してある。このように二量化した構造をとるのは、 PPh_3 が立体的にかさ高く Pd 上に二つ配位することが困難であるため、一方の PPh_3 が外れ、その空いたサイトにもう一分子の硫黄が配位したためであることがこ



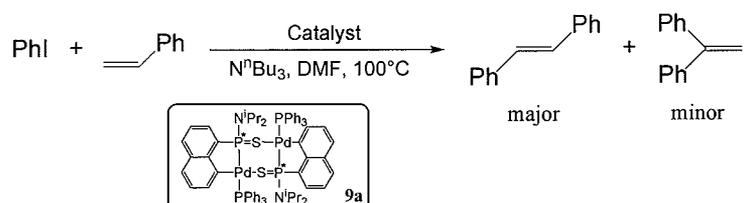
の構造から推察できる。

ここで興味深いことに、単離したメソ体はラセミ体へと変化することがわ



かった。すなわち、メソ体 **9a** をクロロホルムに溶かし、60 度で加熱したところ、メソ体やその他のシグナルが消失していきラセミ体のシグナルのみとなった。このことより、メソ体から熱力学的に安定と考えられるラセミ体への異性化が存在することがわかった。このような異性化が起きるためには一度二核構造を解消し、単核種へととなった後に再結合する過程が必要である。すなわち、Pd 上に空いた配位座を作り出せることがわかった。

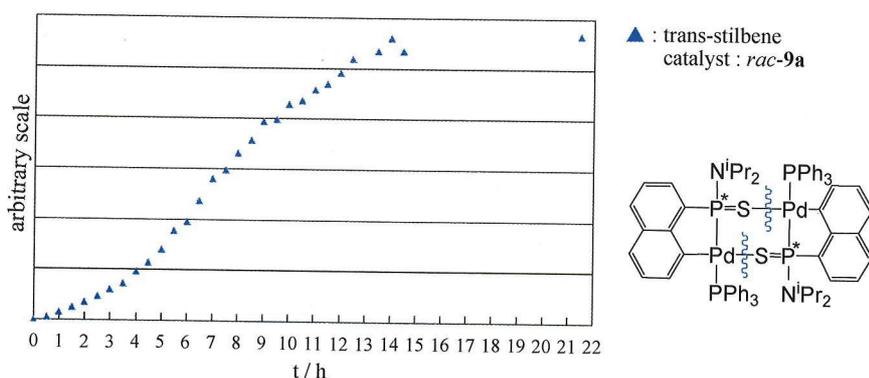
このようにして得た錯体 **9a** のラセミ体・メソ体のそれぞれを触媒として用い、Mizoroki-Heck 反応を試みた。Mizoroki-Heck 反応はハロゲン化アリールとオレフィンとの間の C-C 単結合形成反応として広く知られている。これまでに Mizoroki-Heck 反応の触媒として、3 価のリン配位子が配位したパラジウム錯体が数多く報告されているが、5 価のリンをもつ錯体についてはあまり報告されていない。さらに、パラダサイクルに 5 価のリンを組み込んだ触媒としては、我々が知る限りでは例がない。実際の反応では、基質にはヨードベンゼンとスチレン、塩基としてトリブチルアミン、溶媒には DMF を用いた。窒素気流下 100 度で加熱した。結果を下表に示す。いずれのエントリーにおいても主生成物はトランススチルベン、副生成物は 1,1-ジフェ



Entry	PhI / styrene (mmol / mmol)	Catalyst (mmol)	Time	Yield (major) (%) (TON / TOF)	Yield (minor) (%) (TON / TOF)
1	5 / 6.3	<i>rac</i> - 9a (10×10^{-4})	9h	88 (4400 / 490)	9 (450 / 50)
2	5 / 6.3	<i>rac</i> - 9a (2×10^{-4})	45h	90 (22500 / 500)	8 (2000 / 40)
3	5 / 6.3	<i>rac</i> - 9a (10^{-4})	64h	86 (43000 / 670)	7 (3500 / 60)
4	5 / 6.3	<i>rac</i> - 9a (0.5×10^{-4})	89h	72 (72000 / 810)	6 (6000 / 70)
5	5 / 6.3	<i>meso</i> - 9a (10×10^{-4})	10h	89 (4450 / 450)	10 (500 / 50)

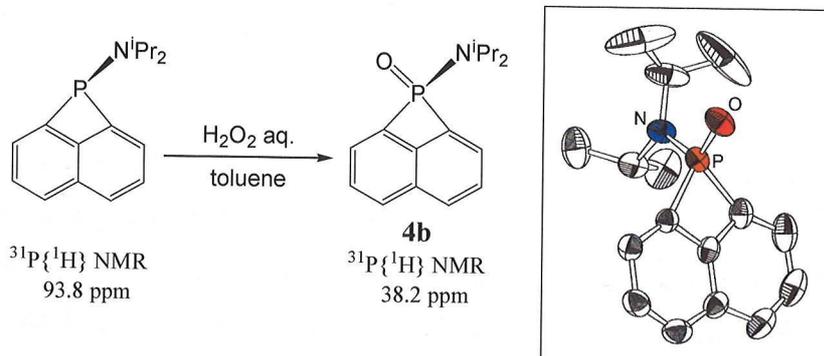
ニルエチレンであった。エントリー 1 および 5 の結果より、ラセミ体とメソ体にはほぼ同等の活性があることがわかった。この結果は活性種が単核種であることを支持している。またエントリー 4 に示したように、触媒サイクルは今のところ最高で 72,000 回回り、このような 5 価のリンを持つパラダサイクル錯体でも適度な活性を持つこともわかった。

ここで、さらに活性を上げるための手がかりを得るために、GCMSを用いて反応の時間変化を追跡した。下に示したグラフは横軸に時間、縦軸はトランススチルベンの生成量を示している。このグラフからわかるように、反応の初期では速度が遅く、時間が経過するにつれて徐々に速度が増していることがわかる。この現象を説明する仮説として、二核錯体から活性種と考えられる単核錯体への変化に時間を要しているのではないかと考えた。

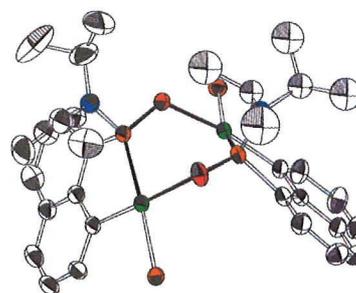
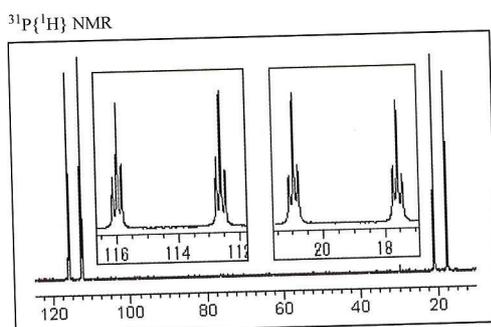


そこで、活性を向上させるための手段として、リン上の原子を硫黄から同族の酸素へと代えることを検討した。よりハードな酸素であれば、Pdとの結合が硫黄の場合に比べて弱くなると考えられ、より容易に単核種が生成するのではないかと期待した。

酸素類似錯体を合成では、出発のリン化合物と過酸化水素水を反応させることで、ホスフィンオキサイド配位子 **4b** を得た。配位子 **4b** についても良好な単結晶が得られたのでX線構造解析を行った。この構造は先の硫黄をもつ配位子と酷似しており、先ほどと同様に Pd フラグメントが P-C 結合に挿入しやすいと期待できる。



先ほどと同様にして、**4b** と 0 価の Pd 錯体を反応させ酸素錯体の合成を試みたが、反応は室温ではなかなか進行しなかった。そこで加熱したところ、その反応溶液の各種 NMR 解析より、酸素類似錯体 **9b** の生成が確認できた。硫黄錯体 **4a** の場合と異なる点としては、一対のジアステレオマーとして生成せずにラセミ体 **9b** のみが生成したことである。これは加熱条件下で反応を行ったことで錯体の生成と熱的に安定な異性体への異性化が同時に起こったのだと考えられる。



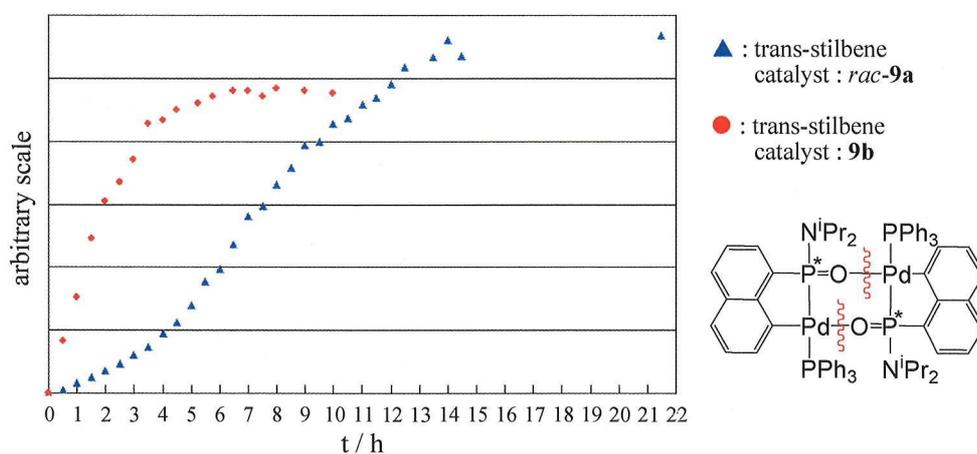
得られた酸素錯体 **9b** を触媒として先ほどと同条件で Heck 反応を試みた。上段が硫黄錯体、下段は酸素錯体を用いた場合の結果を表に示す。反応が完

Entry	PhI / styrene (mmol / mmol)	Catalyst (mmol)	Time	Yield (%) (TON / TOF)	
				(major)	(minor)
1	5 / 6.3	<i>rac-9a</i> (10×10^{-4})	9h	88 (4400 / 490)	9 (450 / 50)
2	5 / 6.3	<i>rac-9a</i> (2×10^{-4})	45h	90 (22500 / 500)	8 (2000 / 40)
3	5 / 6.3	<i>rac-9a</i> (1×10^{-4})	64h	86 (43000 / 670)	7 (3500 / 60)
4	5 / 6.3	<i>rac-9a</i> (0.5×10^{-4})	89h	72 (72000 / 810)	6 (6000 / 70)
1	5 / 6.3	<i>rac-9b</i> (10×10^{-4})	4h	86 (4300 / 1100)	10 (500 / 130)
2	5 / 6.3	<i>rac-9b</i> (2×10^{-4})	25h	86 (21500 / 860)	9 (2250 / 90)
3	5 / 6.3	<i>rac-9b</i> (1×10^{-4})	48h	86 (43000 / 900)	10 (5000 / 100)
4	5 / 6.3	<i>rac-9b</i> (0.5×10^{-4})	100h	71 (71000 / 710)	6 (6000 / 60)

結するのに要した時間に着目すると、反応がほぼ完結したと思われる、エントリー1~3 では、反応時間が短くなり明らかに速くなっていることがわかる。

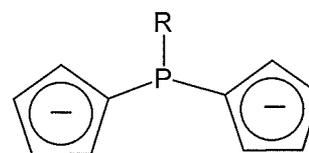
一方、触媒量が少なくなると、収率が低下し酸素に変えた効果がなくなっていることがわかる。

反応追跡の結果を先に示した硫黄錯体のデータと併せて示す。青い三角印が硫黄錯体 **9a** を用いて反応を行った時の結果で、赤い丸印が酸素錯体 **9b** を用いて行った場合である。両者の挙動は明らかに異なっており、酸素錯体では反応の開始時点から大きな活性を持つている。この原因については、電子的な影響など他の要因による寄与も含まれていると考えられるが、Pd と酸素原子の結合の弱さ故に、活性種と考える単核種ができやすいためであると解釈できる。



4. BisCp ホスフィン架橋配位子

シクロペンタジエニル配位子 (Cp) は、金属に配位し、サンドイッチ型およびオープンサンドイッチ型錯体を形成する。この配位子は、形式的には3座6電子供与配位子として金属と結合するため、前周期高酸化数金属から、後周期の低酸化数



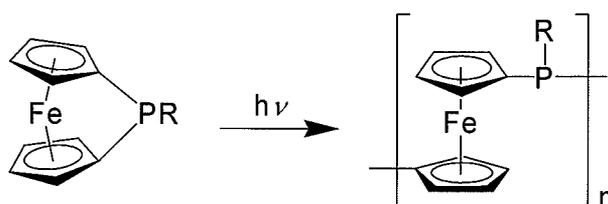
金属まで幅広い種類の金属と強い結合を形成できる。したがって、Cpをアンカーとした架橋配位子は、2つの金属中心を安定に架橋する目的に適している。この観点から、2つのCpを14族の炭素やケイ素原子で連結したものが、数多く報告されてきた。一方、連結部を15族のリンとしたものの例は、きわめて限られている。しかしながら、リンは配位原子として第3の金属原子へ結合することができるため、架橋構造の多様性をさらに高められると期待できる。このような観点から図に示した架橋配位子を本プロジェクトの研究課題とした。

リン架橋[1]フェロセノファンの開環反応

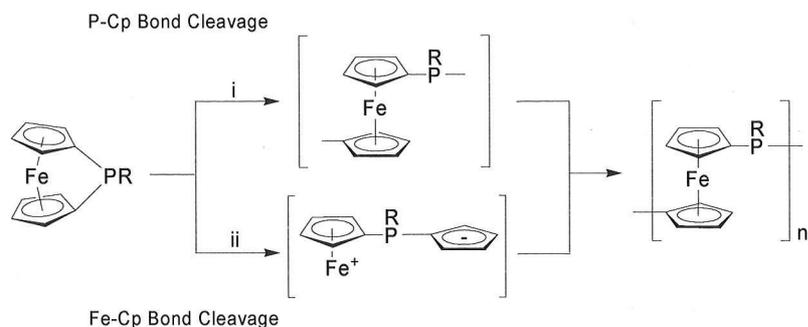
リン上にCpを2つもつホスフィンは、不安定で単離が難しいことが報告されている。そこで、分子内に大きな立体歪を有するリン架橋[1]フェロセノファンを開環させることにより目的の架橋構造を構築することを検討した。

フェロセンのFe-Cp結合エネルギーは、約380kJ/molと見積もられており、Fe-Cp結合は、熱的に安定な結合である。しかしながら、限られた例ではあるがFe-Cp結合が解裂する反応も知られている。たとえば、アシル置換基をもつフェロセンやホウ素架橋[1]フェロセノファンは、光照射によりFe-Cp結合が解裂すると報告されている。

一方、我々の研究グループでも、リン架橋[1]フェロセノファンを光照射する

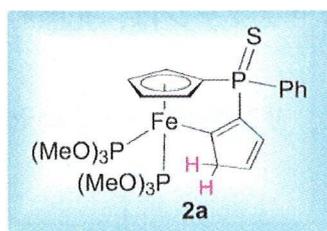
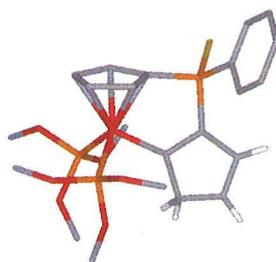
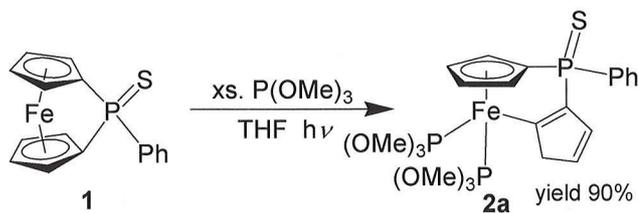


と重合反応が起こることを報告している。この反応の機構として、P-Cp結合が解裂して重合する機構とFe-Cp結合が解裂して重合する機構の2通りがある。この反応が光照射によって進行することを考慮すると後者の機構で進行する可



能性が高い。そこで、このことを明らかにするために、反応中間体をトラップすることにした。Cp環が鉄から外れると鉄上に空いた配位座が生じるので、そこへ適切な配位子を結合させることで錯体を安定化し、単離することにした。

リン上のローンペアをSで保護し、中間体を安定化する配位子としてP(OMe)₃を共存させて光照射を行うと、下式のような反応が進行しCp環がη⁵

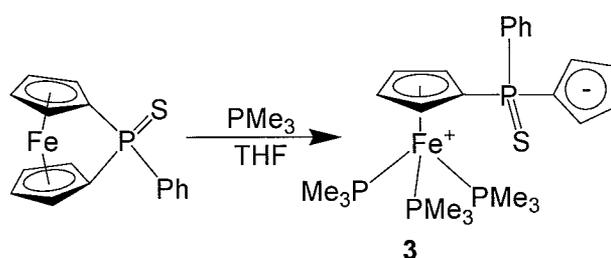


Crystal Data	
2a	
formula	C ₂₂ H ₁₁ FeO ₃ P ₃ S
crystal system	orthorhombic
space group	Fdd2
a, Å	14.6900(1)
b, Å	60.5050(7)
c, Å	11.7620(1)
V, Å ³	10454.3(2)
Z	16
GOF	1.32
R/Rw	0.038/0.067

からη¹へスリッページした生成物が得られた。生成物の構造は、X線構造解析によって決定した。この生成物の溶液中でのNMRスペクトルを調べると、³¹P{¹H} NMRでは、2つのCpを架橋しているリン中心が33.9ppmに観測された。鉄中心に結合している2つのP(OMe)₃は、架橋のリンが不斉中心であるため、186.1ppmと194.4ppmにジアステレオトピックなシグナルとして観測された。これらは、J=151Hzで互いにカップリングしたダブルットとなっている。

これらのスペクトル的データは、溶液中においても上記の構造が保持されていることを支持している。

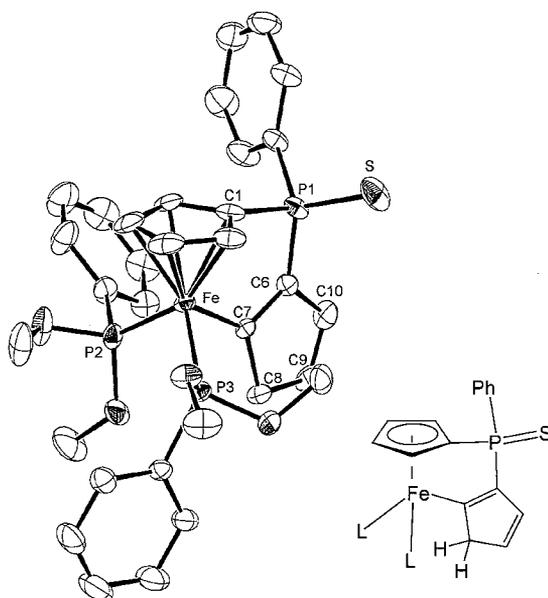
ここで、配位するホスフィンをも $\text{P}(\text{OMe})_3$ からさらに配位力の強い PMe_3 に代えて同様の反応を行うと、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR において上記とは異なるスペクトルパターンが観測された。すなわち、架橋のリンは、上記と同様に 26.0ppm に観測されたものの、鉄中心に結合した PMe_3 は、上記のように互いにカップリングしたダブルレットではなく、シングレットとなっていた。 ^1H NMR により、 PMe_3 の Me 基の積分強度を調べると、27H と見積もられ、鉄には、 PMe_3 が 3 分子配位していることが明らかとなった。このことは、鉄周りには Cp が η^1 で配位する余地のないことを示しており、結果として、Cp アニオンとして遊離していることを示唆している。確認のため、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR を測定すると、遊離している Cp の 5 つの炭素は、114.6, 109.9, および 88.7ppm に観測され、これらはリンに結合している Cp アニオンの文献値に近い値となっていた。このことから、配位力の強い配位子の共存下では、Cp 環は η^5 から η^1 へスリッページを起こした後、遊離することがわかった。



これら、2つのホスフィンの電子的および立体的な影響が、上記の反応パターンを左右していると考えられるので、この点をさらに明らかにする目的で、 $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$ を用いた実験を行うことにした。 $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, および PMe_3 のコーンアングルと共役酸の pKa は、順に 120° 107° 118° および 2.6, 2.6, 8.65 となっており、 $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$ は、 $\text{P}(\text{OMe})_3$ と同じ塩基性をもつものの立体的には $\text{P}(\text{OMe})_3$ よりも嵩高い PMe_3 に近いという特徴を有している。

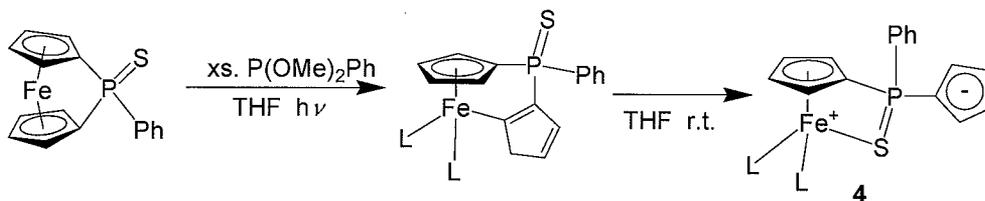
$\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$ を共存させて、反応を行ったところ、反応溶液の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR において 208.8 と 30.6ppm にメジャーな生成物のシグナルが観測された。さらに、これに加えて、205.8 と 204.1ppm に一對のダブルレット ($J=124\text{Hz}$) と 28.5ppm にマイナー生成物に由来するシグナルも観測された。興味深いことに、この溶液を放置すると、メジャー生成物のシグナルは徐々に減少し、代わりにマイナー生成物のシグナルが増大した。メジャーからマイナーへの変化は、溶媒を

THF からエーテルに変えることにより防ぐことができた。その結果得られたメジャー生成物の X 線構造解析の結果を図に示す。この構造より、Cp 環が η^5 から η^1 へスリッページしていることがわかる。すなわち、メジャー生成物は、リン配位子が $\text{P}(\text{OMe})_3$ であったときの生成物に対応する化合物 **2b** であることが明らかとなった。



An ORTEP drawing of **2b** with 50% thermal ellipsoids. The selected bond distances (Å) and angles (°) are Fe-C7 1.9791(16), Fe-C1 2.0886(17), Fe-P2 2.1392(5), Fe-P3 2.1530(5), S-P1 1.9602(7), P1-C6 1.7627(18), P1-C1 1.8063(19), C6-C10 1.466(2), C6-C7 1.378(2), C7-C8 1.527(2), C8-C9 1.504(3), C9-C10 1.335(3), P2-Fe-P3 101.02(2), C7-Fe-P2 88.87(5), C7-Fe-P3 93.60(5), C6-P1-C1 98.38(8), P1-C1-Fe 115.15(9), C7-C6-P1 117.69(13), C7-C6-C10 112.31(16), C10-C6-P1 129.10(14), C6-C7-Fe 122.89(12), C8-C7-Fe1 132.78(12), C6-C7-C8 104.33(14).

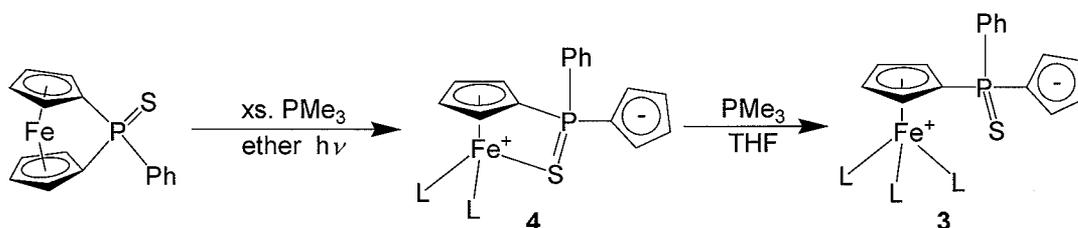
一方、マイナーな生成物は、メジャーな生成物を THF 中で放置することにより単離した。この生成物の注目すべきスペクトルの特徴は、1) η^1 配位の Cp 環に由来する CH_2 のシグナルが観測されないこと、2) オレフィン領域のプロトンの積分値が 4H あること、3) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR において遊離した Cp アニオンを示す 105.2, 88.7, 127ppm にシグナルが観測されること、および 4) $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Ph}$ は、2 分子結合していることである。これらの事実を、下式に示す



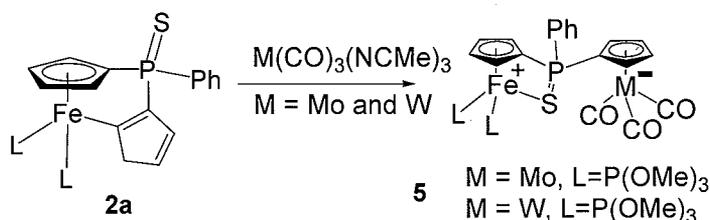
ように、 η^1 配位の Cp 環が鉄中心から遊離していることを示している。空いた配位座は、P=S 二重結合の S がペンダント配位していると推定される。このような配位形式は、後に示すヘテロ二核錯体において実際に X 線解析により構造を確認している。Cp 環に様々なペンダント基をつけることが試みられているが、下式の例は、P=S が金属にペンダント配位した初めての例である。

P(OMe)₃ が配位した錯体では、Cp 環が η^1 配位で安定であったのに対し、P(OMe)₂Ph の錯体においては Cp 環が遊離した原因は、両リン配位子間で電子供与性には大きな違いがないことから、おそらく立体的因子によるものと考えられる。実際に、 η^1 配位した Cp 環を持つ構造を比較すると、リン—鉄—リン角が、P(OMe)₃ が配位した錯体では、95.67° であるのに対し、P(OMe)₂Ph の配位した錯体では、101.02° と大きく広がっている。この大きくなった立体障害のため η^1 配位した Cp 環が鉄から外れやすくなっているものと理解される。

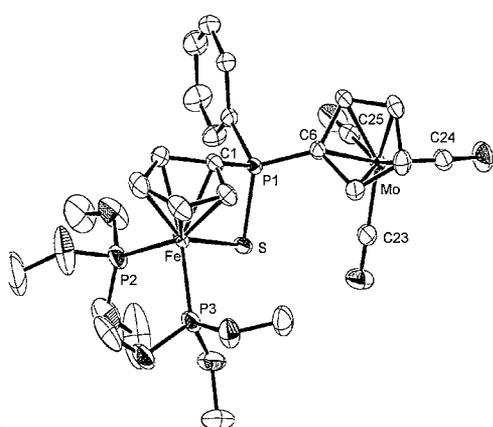
さらに、PMe₃ を配位子として用いた場合にも、溶媒をエーテルに代えると P=S がペンダント配位したものの溶解度が低いため、この状態を単離することが可能であった。したがって、THF 中での反応においても P=S が配位した状態を経由するものの、過剰の PMe₃ が共存するため、置換が起こったものと考えられる。



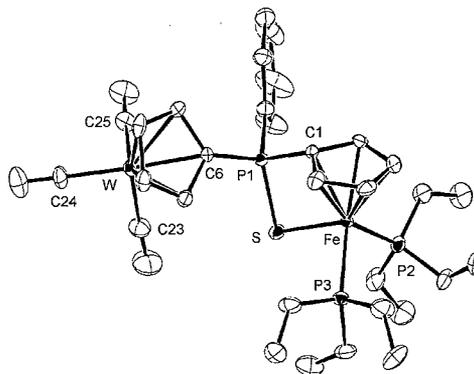
リン架橋[1]フェロセノファンから Cp 環がリングスリッページを起こした錯体は、第 2 の金属が配位可能な Cp 環を有している。そこで、ここへ金属フラグメントを結合させることで、2 つの Cp 環がリンで連結された架橋構造を構築することを試みた (下式)。



あらかじめスリッページを起こさせた後に $M(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3$ ($M=\text{Mo}, \text{W}$)と反応させると2核錯体が得られた。X線構造解析により構造を確認すると、下図のように新たにアニオンの3脚ピアノ椅子型モリブデンあるいはタングステンフラグメントが形成されたことが判った。カチオンユニットとしては、上図に示したように、鉄周りが挙げられるが、 $\text{P}=\text{S}$ 2重結合が開いて鉄中心は中性、架橋のリン中心がカチオンとなった異性体も可能である。そこで、 $\text{P}=\text{S}$ 結合距離に着目すると、 $\text{Fe}-\text{Mo}$ 錯体では $2.0075(9)\text{\AA}$ で $\text{Fe}-\text{W}$ 錯体では $1.999(2)\text{\AA}$ となっており、単にスリッページを起こしただけの錯体の $1.9637(13)\text{\AA}$ よりも長くなっているが、依然2重結合とみなせる範囲にある。したがって、カチオン



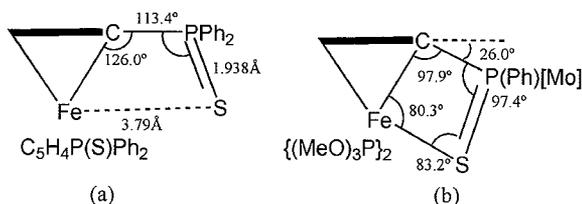
An ORTEP drawing of 5-Mo with 50% thermal ellipsoids. The selected bond distances (\AA) and angles ($^\circ$) are Mo-C23 1.933(3), Mo-C24 1.945(3), Mo-C25 1.945(3), Fe-C1 2.060(3), Fe-P3 2.1415(8), Fe-P2 2.1501(9), Fe-S 2.3646(8), S-P1 2.0075(9), P1-C6 1.756(3), P1-C1 1.797(3), P1-C11 1.801(3), P3-Fe-P2 94.34(3), P3-Fe-S 93.66(3), P2-Fe-S 94.29(3), P1-S-Fe 83.20(3), C6-P1-C1 111.89(13), C6-P1-S 113.41(9), C1-P1-S 97.42(9).



An ORTEP drawing of 5-W with 50% thermal ellipsoids. The selected bond distances (\AA) and angles ($^\circ$) are W-C24 1.947(6), W-C25 1.964(6), W-C23 1.970(7), Fe-C1 2.058(6), Fe-P3 2.1431(16), Fe-P2 2.1446(17), Fe-S 2.3820(17), S-P1 1.999(2), P1-C6 1.758(6), P1-C1 1.787(6), P1-C11 1.793(6), P3-Fe-S 93.24(7), P2-Fe-S 95.22(7), P1-S-Fe 83.40(7), C6-P1-C1 109.2(3), C6-P1-S 114.5(2), C1-P1-S 97.78(19).

中心は鉄であると推定できる。

ここで、ペンダント配位している $\text{P}=\text{S}$ 付近の構造を抜き出すと $\text{P}=\text{S}-\text{Fe}-\text{C}(\text{Cp})$ からなる4員環構造が描ける。下図にまとめたように、この構造では、リン原子は、 Cp 環と同一平面状になく、 S が鉄中心に結合出来るように Cp 平面と $\text{P}-\text{C}$ 結合は 26° の角度をなしていた。

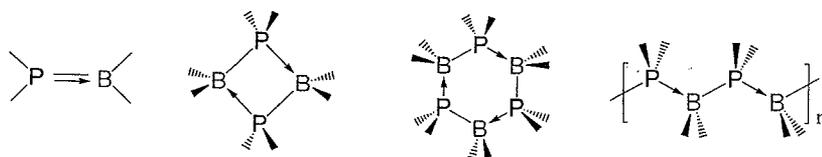


Geometrical parameters relevant to the $\text{P}=\text{S}$ pendant group in dppfS_2 (a) and 5-Mo (b).

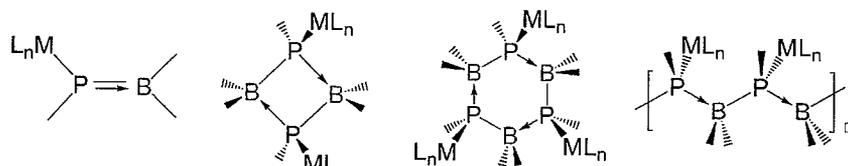
この歪んだ4員環構造は、その立体ひずみのため、容易に開環すると思われる。実際にこれらの錯体をアセトニトリルに溶かすと、ペンダントS配位子は、徐々に Fe から解離し、代わりに、アセトニトリルが配位することがわかった。

5. メタラホスフィノボランの合成

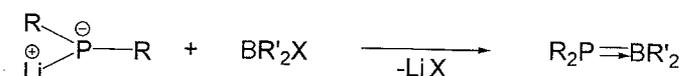
ホスフィノボランはリン-ホウ素間に共有結合を有する化合物で、ホウ素とリンとの間に π 結合をもつ単量体から、複数の分子が会合したオリゴマーやポリマーなどバラエティーに富んだ構造が知られている。このホスフィンボランの構造は、置換基の立体的ならびに電子的性質の両方に大きく依存しており、これまでに多くに研究がなされてきた。しかしながら、遷移金属錯体を置換基としてもつメタラホスフィンボランは、合成例すら殆どなく、いわんやその性質については全く未知である。そこで、本研究では、リン上に遷移金属フラグメントを置換基として導入したメタラホスフィノボランの新規な合成を検討した。



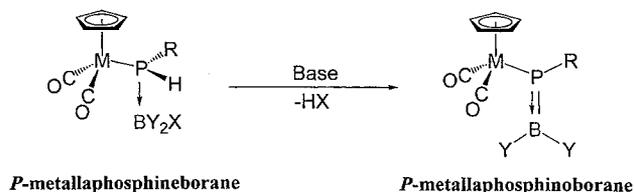
マーなどバラエティーに富んだ構造が知られている。このホスフィンボランの構造は、置換基の立体的ならびに電子的性質の両方に大きく依存しており、これまでに多くに研究がなされてきた。しかしながら、遷移金属錯体を置換基としてもつメタラホスフィンボランは、合成例すら殆どなく、いわんやその性質については全く未知である。そこで、本研究では、リン上に遷移金属フラグメントを置換基として導入したメタラホスフィノボランの新規な合成を検討した。



一般に有機ホスフィノボランは、ハロゲン化ボランとリチオ化したホスフィンとを反応させることによって合成される。しかし、リン上に遷移金属錯体を導



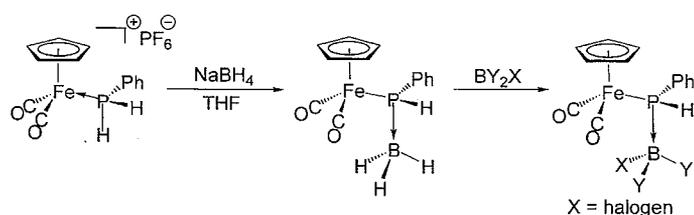
入した図のようなアニオン種は不安定であり、この合成法を適用するのは困難である。そこで、本研究ではメタラホスフィノボランを合成するために、次のような新たな反応を検討した。まず、リン上に1つの水素、ホウ素上にハロゲンをもった図のようなメタラホスフィンボランを合成する。これに、塩基を反



応させることによって脱 HX 化するというものである。この反応を行うにあた

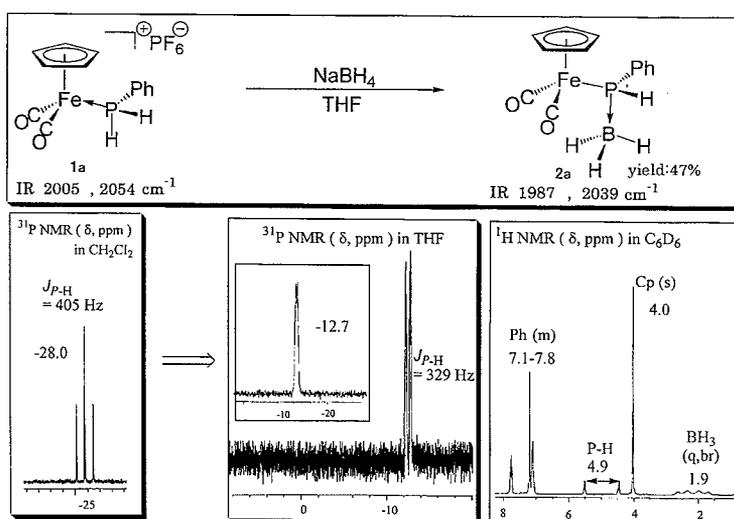
り、まずその出発錯体となるメタラホスフィンボランの新規な合成法の開発から研究に着手した。

一般に、メタラホスフィンボランは、図に示したホスファイド錯体を合成し、これにボランを反応させて合成する。しかしながら、従来法では、リン上にプロトンを導入したホスファイド錯体を合成することが困難であった。そこで本研究では、新規なメタラホスフィンボランの合成法を検討した結果、まず、リ



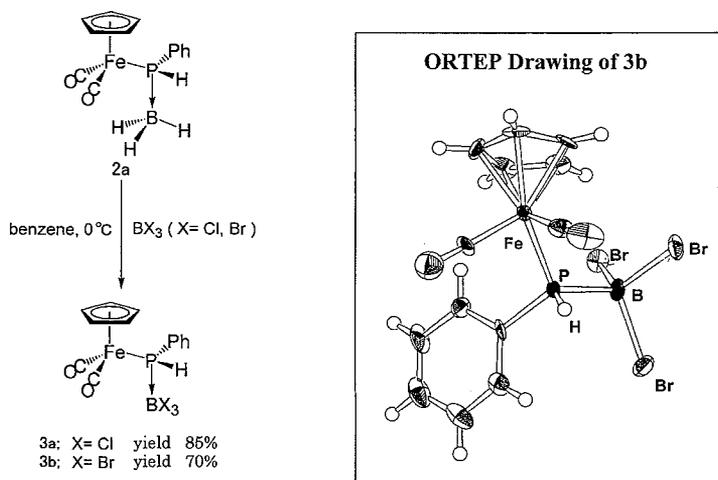
ン上にプロトンを2つもつカチオン性のホスフィン錯体を出発錯体を選ぶことにした。このプロトンは高い酸性度を有していることが期待されるので、このプロトンに対してヒドリド試剤である BH_4^- アニオンを反応させることによりプロトンの引き抜きとボランの付加をワンポットで行うことを計画した。このようにして、一旦 BH_3 付加体を合成した後で、 BH_3 フラグメントを希望のボラン化合物と置換する。まず、 BCl_3 、 BBr_3 付加体の合成から述べる。

まず、リン上にプロトンを2つもつカチオン性ホスフィン錯体 **1a** を合成した。次に、この錯体に THF 中で NaBH_4 を反応させたところ、リンの NMR のケミカルシフトは -28.0 ppm から -12.7 ppm へと低磁場シフトし、プロトンを照射しない



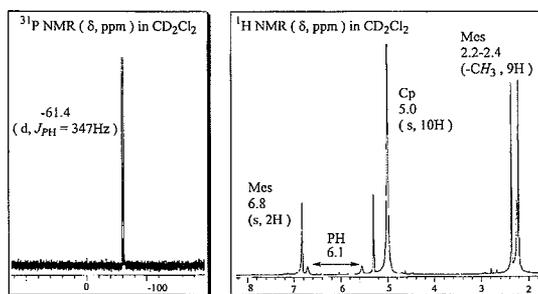
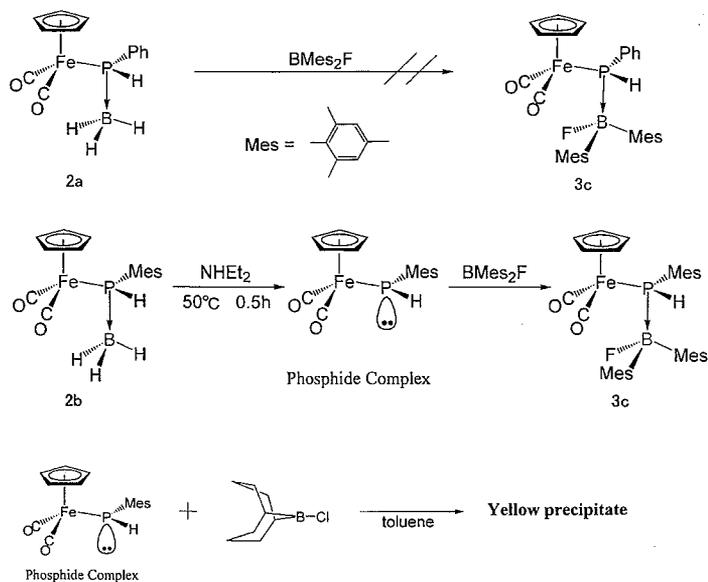
場合、このシグナルは、ダブレットとして観測された。このことからリン上には、1つのプロトンしかないことがわかる。また¹H NMRにおいては、ブロードなボランフラグメントのほかに Cp 環、P-H、Ph 基のシグナルが観測された。また、リンについているプロトンは、リンとのカップリングだけでなくホウ素についている3つのプロトンとカップリングしてダブレット・オブ・カルテットに分裂していた。これらのことから目的のメタラホスフィンボラン前駆体 **2a** が生成したことがわかった。反応はスペクトル的には、ほぼ定量的に進行した。次に、この錯体のリン上の BH₃フラグメントのハロゲン化ホウ素への置換を試みた。

錯体 **2a** に BCl₃ や BBr₃ を反応させたところ、各種スペクトルにより、期待どおり BH₃ が BCl₃ や BBr₃ に置換された錯体 **3a** と **3b** が定量的に生成することがわかった。また、錯体 **3b** については、X線結晶構造解析で立体構造を確認することができた。

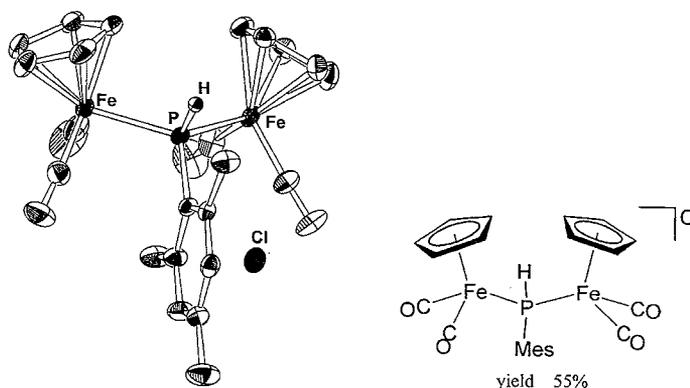


次に置換基の立体的効果を考察するため、ホウ素上にかさ高い Mes 基を導入することを検討した。まず、先の錯体と同じように錯体 **2a** に BMes₂F を反応させてみたが、この反応では、BH₃ フラグメントの交換反応は進行しなかった。そこで、錯体 **2a** からアミンで BH₃ を引き抜き、一旦ホスファイド錯体を経由して、BMes₂F を反応させることを検討し、ここでも期待どおり **3c** を得ることが出来た。なお、この反応においては、中間のホスファイド錯体を安定化するためにリン上にも Mes 基を導入している。

同様に、ホウ素上にかさ高い置換基をもつ錯体を作る目的で、次に 9-Cl-BBN 付加体の合成を検討しました。この場合も錯体 **2a** との反応で置換反応が進行しなかったために一旦ホスファイド錯体を経由する反応を検討した。



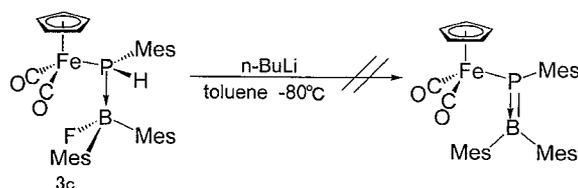
ホスファイド錯体のトルエン溶液に 9-Cl-BBN を滴下した結果、直ちに黄色沈殿が生じた。この生成物の ^{11}B NMR では、シグナルが観測されずホウ素フラグメントが存在しないことがわかった。また、 ^1H NMR における積分比から、Mes 基 1 つに対して 2 つの Cp 環が存在することが示唆された。この生成物については、X 線構造解析により分子構造が明らかになった。



X線構造解析の結果、この生成物はホスファイドフラグメントが二つの鉄を架橋した2核錯体**5**であることがわかった。**9-Cl-BBN**の場合になぜこのような反応が進行するのかについては、まだ明らかにはなっていないが、一旦目的のホスフィンボラン錯体が生成した後、クロライド錯体が遊離し、系中の未反応ホスファイド錯体と反応することによって錯体**5**が生成するものと考えられる。

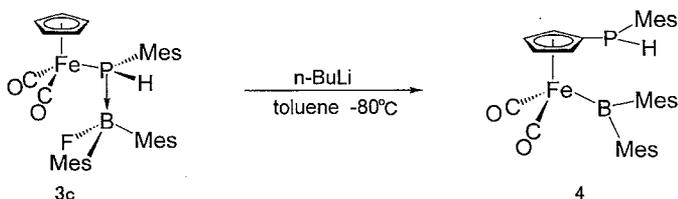
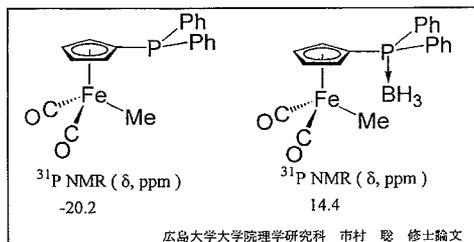
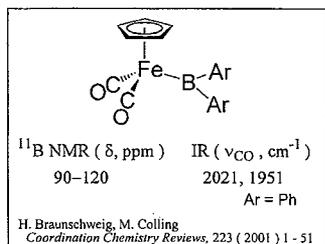
以上のように今回新規に開発したメタラホスフィンボランの合成法は、ボランの種類によって多少の制限はあるものの総じて収率も良く簡便である上に、様々な金属錯体へも応用可能であると期待できる。

次に、得られたホスフィンボラン錯体と塩基との反応によるホスフィノボラン錯体への誘導について述べる。まず、**3c**と*n*-BuLiとの反応を検討した。その結果反応は定量的に進行し、新たに³¹P NMRで-48.7ppm、¹¹B NMRで90ppm



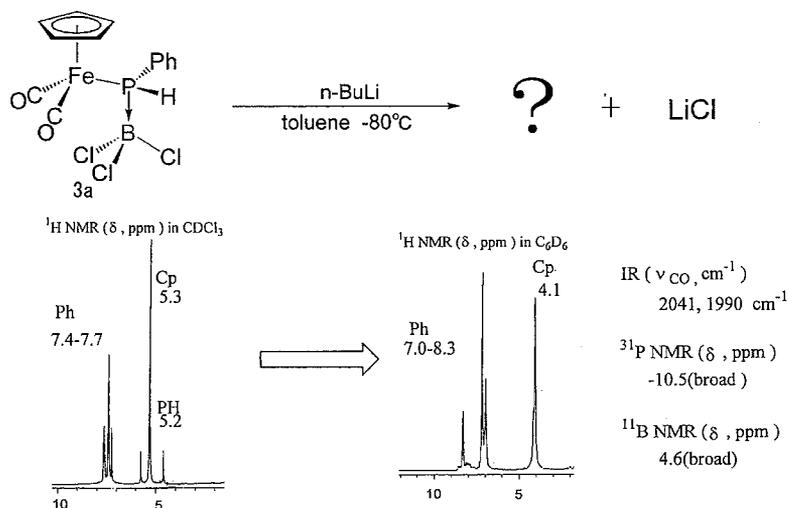
に生成物のシグナルが観測された。このリンのケミカルシフトは、出発錯体のもよりも大きく低磁場シフトしており、鉄—リン間結合が無いことを示唆している。また、この生成物の¹¹B NMRのケミカルシフト値は、かなり低磁場に観測され、ホウ素周りが4配位ではなく、3配位であることが示唆された。さらに、PHのカップリングが観測されたことから、ここではリン上のプロトンの引抜が起こっていないことがわかった。

得られた生成物は不安定なため、完全な単離にはいたっていないが、得られたスペクトルを既知化合物と比較することによって、生成物の構造を推定した。まず、ホウ素の置換基がアリール基である、鉄—ボリル錯体の¹¹B NMRの値は90-120ppmであることが報告されている。今回の生成物の値は、この範囲内にあることから、生成物はボリル錯体であることが強く示唆される。また、³¹P-NMRの値から、リンフラグメントは鉄原子ではなくCp環に結合していることが示唆される。このとき、リンのローンペアがホウ素フラグメントに配位した場合³¹P NMRのケミカルシフトはさらに低磁場へシフトすることから、今回の生成物では、リン—ホウ素間に相互作用は無いことが示唆される。以上のことから、今回得られた生成物は図に示したような錯体であると考えられる。

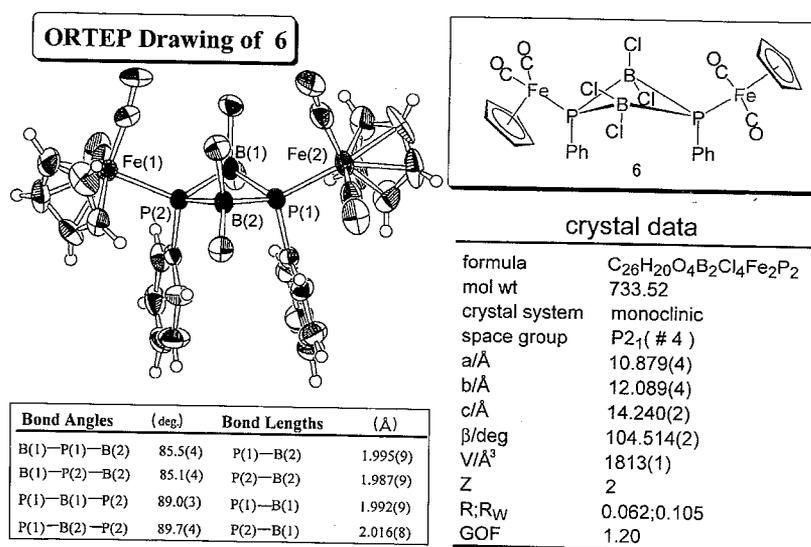


この反応機構について考えてみると、これまでに我々は、ホスフィンボラン錯体と塩基との反応によってリンフラグメントが鉄から Cp 環へ転移する反応を見出している。**3c** と *n*-BuLi との反応においても同様にまず、PH のプロトンではなく、Cp 環上のプロトンが引き抜かれ、そこへホスフィンボランフラグメントが転移する。次に、鉄上のローンペアがホウ素を攻撃することにより、今回の生成物が得られたと考えられる。以上のことから、**3c** においては、リン周りがかかなり立体的にかさ高く、またホウ素フラグメントの電子吸引力が低いためリン上のプロトンが引き抜かれにくくなっていることが示唆された。

そこで、リン周りの置換基がより小さく、ホウ素フラグメントの Lewis 酸性が高い **3a** との反応を試みた。その結果 *n*-BuLi の滴下とともに LiCl と思われる白



色沈殿が生成した。また、反応溶液中の生成物をカラムクロマトグラフィーにより単離することに成功したので³¹P-NMRを測定したところ10ppmほど高磁場シフトしたブロードなシグナルをもつ生成物が観測され、さらにPHカップリングが見当たらないことから、期待どおりリン上のプロトンが引き抜かれていることが示唆された。また、11B-NMRにおいては4.6ppmにシグナルが見られ、このケミカルシフト値は、ホウ素周りが4配位であることを示している。この生成物については、良好な単結晶が得られたのでX線構造解析を行った。



その結果、この生成物は、メタラホスフィノボランが2分子会合した2核錯体**6**であることが確認された。これまでにメタラホスフィノボランの合成例は極めて限られており、今回合成に成功した錯体**6**は、その2量体としての初めての例である。ここで、2つの鉄フラグメントはPB原子からなる折れ曲がった4員環に対して、共にエクアトリアル方向に位置している。これは、鉄フラグメント同士、ならびにホウ素上のCl基との立体反発を避けた結果であると考えられる。また、これら2つのPh基の面間距離は焼く3.5Åであった。これは、一般的な芳香族環のπ-πスタッキング相互作用による面間距離の範囲内であることから、このダイマーにおいてもスタッキング相互作用が働いている可能性があり、この相互作用も構造を安定化させている一因だと考えられる。なお単離収率は約50%であった。

以上をまとめると本章では、まずメタラホスフィノボランを合成するため出発錯体であるメタラホスフィノボラン錯体の2量体を始めて合成し、また完全などうていを行うことに成功した。本研究によりメタラホスフィノボランの合

成が可能であることがわかったので、今後遷移金属フラグメントやリンならびにホウ素上の置換基を検討することによって、単量体からポリマーまで種々のメタラホスフィノボランを合成する道が開けた。