

氏名	はやし 林 昭 人
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2941号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Studies of Late Transition Metal Complexes Bearing Phosphaalkene Ligands (ホスファアルケン配位子を有する後周期遷移金属錯体の研究)
論文調査委員	(主査) 教授 小澤文幸 教授 辻康之 教授 中村正治

### 論 文 内 容 の 要 旨

リン-炭素二重結合を有するホスファアルケン類は、極めてエネルギー準位の低い $\pi^*$ 軌道と、ホスフィンに匹敵するエネルギー準位の孤立電子対を併せ持つ特異なリン化合物である。そのため、 $\sigma$ 供与/ $\pi$ 逆供与相互作用により遷移金属に強く配位するとともに、 $d\pi-p\pi$ 相互作用に基づく特異な電子系を形成することが期待される。本論文は、ホスフィンなど従来の配位子系には見られないこの特徴を有機遷移金属化学に有効に活用すべく、1,2-ジアリール-3,4-ジホスフィニデンシクロブテン(DPCB-Y; Yは1,2-ジフェニル基の*p*-置換基)をはじめとする種々のホスファアルケン類を配位子として後周期遷移金属錯体を合成し、それらの構造、反応および物性に関する検討を通して、錯体機能に及ぼすホスファアルケン配位子の電子的・立体的効果について研究した結果をまとめたものであり、序論および本論5章から構成されている。

序論では、研究の背景と目的、および本論文の概要が述べられている。

第1章では、末端アルキンの(Z)-選択的ヒドロシリル化反応の触媒前駆体として高い効率を示す[RuCl( $\mu$ -Cl)(CO)(DPCB-OMe)]<sub>2</sub>について検討している。まず、この錯体が水およびヒドロシランとの反応によって触媒中間体であるヒドリド錯体に変換されることを示し、その過程で生成するアクア錯体の構造を単結晶X線構造解析により明らかにしている。続いて、ヒドリド錯体とフェニルアセチレンおよびヒドロシランとの反応について検討し、スチリル錯体を中間体とするヒドロシリル化触媒反応の初期過程の観測に成功している。また、理論計算を用いたスチリル錯体中間体の分子構造に関する検討、ならびに1,2-ジフェニルホスフィノエタンを有する類似のルテニウム錯体との触媒活性の比較により、DPCB-OMe錯体が示す高い触媒活性の要因を明らかにしている。

第2章では、DPCBを有するヒドロキソ架橋ロジウム二核錯体[Rh( $\mu$ -OH)(DPCB)]<sub>2</sub>とヒドロシランおよびギ酸との反応により、2種類のヒドリド錯体([Rh<sub>2</sub>( $\mu$ -H)( $\mu$ -OH)(DPCB)]<sub>2</sub>)および[Rh( $\mu$ -H)(DPCB)]<sub>2</sub>をそれぞれ選択的に合成できることを示している。また、ヒドロキソ架橋二核錯体と一酸化炭素との反応により2種類の低原子価ロジウム錯体([Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>( $\mu$ - $\kappa$ (P,P)- $\kappa$ (P,C)-DPCB)]および[Rh<sub>2</sub>( $\mu$ -CO)<sub>2</sub>(DPCB)]<sub>2</sub>)を合成分離し、単結晶X線結晶構造解析によりDPCBの電子的および立体的性質を反映した特異な構造を明らかにしている。特に、後者は2つのロジウム中心がそれぞれ平面四角形構造と四面体構造である特異な二核錯体であり、DPCBが中心金属の電子状態の変化に柔軟に対応できる配位子であることを示す顕著な結果として興味深い。

第3章では、金属中心のd軌道エネルギー準位に及ぼすホスファアルケン類の $\pi$ 受容性の効果を調べるため、一連のDPCB-Yを有するイリジウム錯体[Ir(ppy)<sub>2</sub>(DPCB-Y)]OTf(ppy: 2-ピリジルフェニル基, Y=CF<sub>3</sub>, H, OMe)の酸化・還元電位、紫外・可視吸収スペクトルならびに発光スペクトルについて検討している。サイクリックボルタンメトリーの結果から、YをOMeからCF<sub>3</sub>へと変化させると、錯体の酸化電位が0.45 V増大し、DPCB配位子上の置換基Yによってイリジウム中心の充填d軌道レベルが顕著に変化することを明らかにしている。また、YがCF<sub>3</sub>の錯体の発光波長が492nmであり、ホスファアルケン配位子が発光色の浅色化に有効であることを示している。

第4章では、ジホスフィニデンシクロブタ[1]フェナントレン配位子 (DPCB-phen) を有するアルキン白金錯体 [Pt (alkyne) (DPCB-phen)] の立体構造と電子構造について検討している。合成された錯体は、従来のアルキン白金錯体には見られない鮮やかな色を呈し、またアルキンの種類により吸収波長が顕著に変化する。この現象について、X線結晶構造解析、サイクリックボルタンメトリーならびに分子軌道計算を用いて検討し、白金を介してアルキン配位子からDPCB-phen配位子にまで広がった、極めて平面性の高い、幅広い $\pi$ 共役電子系の形成を明らかにしている。また、その発現理由について考察し、DPCB-phenの強い $\pi$ 受容性により、 $d^{10}$ 錯体では通常起こりにくい金属-アルキン配位子間の $d\pi-p\pi$ 相互作用が効果的に誘起されている可能性を指摘している。

第5章では、これまで錯体化学に用いられることのなかった2,6-ビス(2-ホスファエテニル)ピリジン (PNP) の配位化学について検討し、ロジウム、銅および銀錯体の単結晶X線結晶構造解析結果から、PNPが中心金属の種類により二座および三座配位子として機能することを示している。また、カルボニルロジウム錯体 [Rh(CO)(PNP)]<sup>+</sup>の赤外吸収スペクトルを類似のホスフィン錯体と比較検討し、PNP配位子がロジウム中心に対して良好な $\pi$ 受容性を示すことを明らかにしている。

### 論文審査の結果の要旨

リン-炭素二重結合を有するホスファアルケン類は、低い $\pi^*$ 軌道準位に起因する強い $\pi$ 受容性と、ホスフィンと同等の $\sigma$ 供与性を併せ持つ特異なリン化合物である。本論文は、この特性を有機金属化学に有効に活用すべく、1,2-ジアリール-3,4-ジホスフィニデンシクロブテン (DPCB-Y; Yは1,2-ジフェニル基の*p*-置換基) をはじめとする種々のホスファアルケン配位子を用いて後周期遷移金属錯体を合成し、それらの構造、反応、物性について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 末端アルキンの (Z)-選択的ヒドロシリル化反応の触媒前駆体として高い効率を示す [RuCl( $\mu$ -Cl)(CO)(DPCB-OMe)]<sub>2</sub>が、触媒中間体であるヒドリド錯体に変換される過程を解明した。また、理論計算を用いたスチリル錯体中間体の分子構造に関する検討、ならびに1,2-ジフェニルホスフィノエタンを有するルテニウム錯体との触媒活性の比較により、DPCB-OMe錯体が示す高い触媒活性の要因を明らかにした。

2. ヒドロキソ架橋ロジウム二核錯体 [Rh( $\mu$ -OH)(DPCB)]<sub>2</sub>と一酸化炭素との反応により合成した2種類の低原子価のロジウム二核錯体 ([Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>( $\mu$ - $\kappa$ (P,P)- $\kappa$ (P,C)-DPCB)] および [Rh<sub>2</sub>( $\mu$ -CO)<sub>2</sub>(DPCB)<sub>2</sub>]) についてX線結晶構造解析により検討し、DPCB配位子に特徴的な錯体構造を見いだした。

3. 一連のDPCB-Yを有するイリジウム錯体 [Ir(ppy)<sub>2</sub>(DPCB-Y)]OTf(ppy: 2-ピリジルフェニル基) の酸化電位、紫外・可視吸収スペクトルならびに発光スペクトルについて検討し、置換基Yの種類によりイリジウム中心の充填d軌道準位が顕著に変化することを示した。

4. ジホスフィニデンシクロブタ[1]フェナントレン配位子 (DPCB-phen) を有するアルキン白金(0)錯体 [Pt (alkyne) (DPCB-phen)] の紫外・可視吸収スペクトル、酸化電位ならびにX線結晶構造について検討し、分子全体に広がった幅広い $\pi$ 共役系の形成を明らかにした。

5. 2,6-ビス(2-ホスファエテニル)ピリジン (PNP) を配位子とするRh(I)、Cu(I) およびAg(I) 錯体について検討し、中心金属の種類によりPNPが二座および三座配位子として機能することを示した。

以上、要するに、本論文は、ホスファアルケン配位子が後周期遷移金属錯体の構造および性質に及ぼす立体的・電子的効果について解析したものであり、今後の機能性遷移金属錯体の設計指針となる重要な新知見を含むもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものとして認める。また、平成20年2月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。