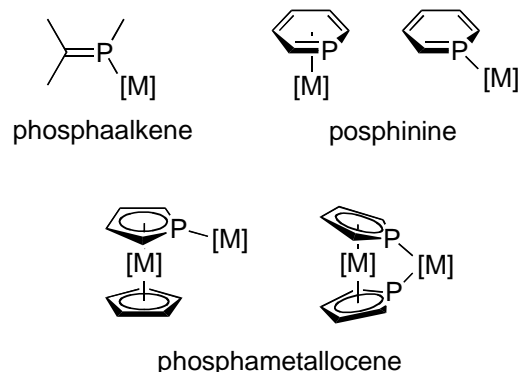


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-1. 有機金属錯体触媒
小項目	2-1-8. 低配位リン配位錯体の触媒機能

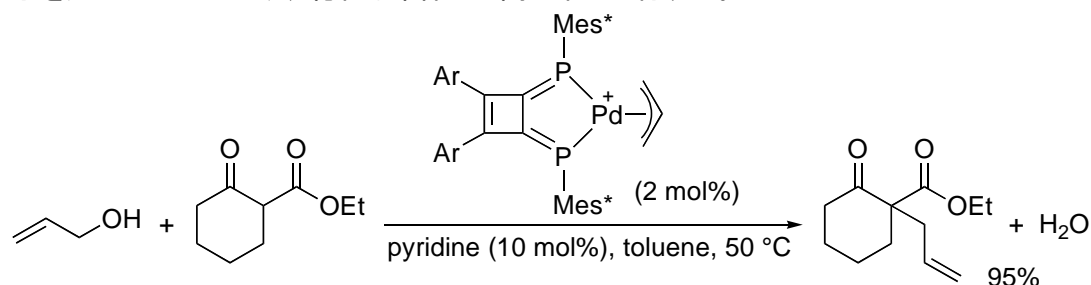
概要（200字以内）

三配位・3価のリン化合物であるホスフィンは、遷移金属錯体触媒の補助配位子として古くから良く知られた化合物である。一方、最近になって、ホスファアルケン、ホスフィニン、ホスファミタロセンなど、3価のリン原子に置換基を二つしか持たない「低配位リン化合物」を補助配位子とする遷移金属錯体が合成され、その特異な触媒機能が注目を集めている。有機金属化学に新たな可能性を拓く配位子として期待される。



現状と最前線

三配位・3価のリン化合物であるホスフィン、遷移金属錯体触媒の補助配位子として古くから良く知られた化合物である。最近、二配位のリン化合物であるホスファアルケン、ホスフィニン、ホスファミタロセンを、遷移金属錯体触媒の補助配位子として利用する試みが増えてきた。低配位リン化合物とよばれるこれらの化合物には、 σ 電子供与性の不対電子とともに、 $P=C$ 結合の存在に起因して極めて低いエネルギー準位の π^* 軌道が存在し、遷移金属に対して強い π 受容性を示す。この性質を利用することにより、いくつかの触媒反応について、従来の補助配位子を凌駕する高活性と高選択性が達成されている。一例として、ジホスフィニデンシクロブテン配位子（DPCB）を持つパラジウム触媒による、アリルアルコールと β -ケトエステルとの脱水縮合反応（脱水アリル化反応）を示す。この反応は、形式的に炭素求核剤によるアルコールの求核置換反応と見做すことができ、有機化学的には困難な反応であるが、DPCB配位子を用いることにより、穏和な条件下に高収率で進行する。



$P=C$ 二重結合を持つ低配位リン化合物は σ 供与/ π 逆供与相互作用によって遷移金属に配

位する。リンは窒素と同族のヘテロ元素であるが、周期表の第3周期に位置する高周期元素であり、その電気陰性度 (2.1) は炭素の 2.5 よりも低い。そのため、P=C 結合の π^* 軌道のエネルギー準位は CO 配位子に比べて 2 eV 以上も低く、また拡がりの大きな 3p 軌道の関与にも起因してリン原子上に大きく分布している。この状況は π 逆供与相互作用に好適であり、遷移金属に対して強い π 受容性を発揮する。

言うまでもなく、錯体触媒反応の速度と選択性は反応中間体である有機金属錯体の性質に依存する。また、有機金属錯体の性質は金属の種類とともに補助配位子の特性によって大きく変化する。したがって、多種多様な触媒反応に応じて高活性・高選択的な錯体触媒をそれぞれ獲得するためには、補助配位子の種類についても多様であることが望まれる。有機金属化学に利用される補助配位子は σ 供与性配位子と π 受容性配位子とに大別され、前者としてはピリジンなどの窒素系配位子、ホスフィン、シクロペンタジエニル基誘導体などが挙げられる。いずれも置換基の導入などの方法により電子状態と立体構造の制御が可能であり、種々の遷移金属と組み合わせて様々な触媒反応に利用されている。一方、低配位リン化合物と同様に、強い π 受容性を示す配位子として一酸化炭素や電子求引性置換基を持つオレフィンを挙げるができるが、これらはしばしば有機金属錯体に反応性を示し、また置換基の導入による立体構造と電子状態の制御が困難である。以上の観点からも、低配位リン化合物は特異な補助配位子であり、更なる利用法の開拓が期待される。

低配位リン化合物に見られる「高周期元素化学」は、研究の質・量ともに我が国が世界をリードする研究分野である。これは、玉尾皓平教授の「インターエレメント結合の化学」以来、過去 10 年間に特定領域研究 3 件、中核的研究拠点形成プログラム 1 件、学術創製研究 1 件などの大型研究プロジェクトがこの学問分野を中心として次々と実施されてきたことから明らかである。そこには遷移金属錯体化学の研究材料として魅力的な化合物が多数存在する。今後、若手を中心に多くの研究者がこの新しい境界領域に参入し、名実ともに世界をリードする学問分野に発展することを願うものである。

[総説] P. Le Floch, Coord. Chem. Rev., **250**, 627 (2006).

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
高周期元素の特性を活かした新たな遷移金属錯体の創製
不斉触媒をはじめとする高機能触媒の開拓
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
高周期元素化学／遷移金属化学融合研究領域の実現
高周期典型元素／遷移金属相乗系機能物質群の創製

キーワード

遷移金属錯体化学、高周期典型元素化学、低配位リン化合物、有機金属錯体触媒

(執筆者：小澤文幸)