

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05458

研究課題名(和文) 電子受容性配位子を鍵とする革新的触媒反応の開発

研究課題名(英文) Development of Catalytic Reactions using sigma Electron Acceptor Ligand

研究代表者

亀尾 肇 (Kameo, Hajime)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50597218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、電子受容性(Z型)に分類される配位子に注目して、その特性および機能の解明に取り組んだ。さらに、それらの知見を基に触媒反応の開発を検討した。その結果、(1)トリフルオロボランのB-F結合の活性化が、Z型相互作用を鍵として実現されていることを見出した。また、(2)Z型相互作用を基盤とするSi-F結合、Ge-F結合およびSn-F結合の切断反応を開発した。さらに、(3)それらの切断反応の触媒化を実現した。本研究課題の成果は、ケイ素、ゲルマニウム、スズ化合物の新しい合成指針を与えるものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：Main purpose of this research project is to gain deep understanding of properties and functions concerning electron acceptor (Z-type) ligands. Three important results are described here. (1) Roles of Z-type (Pt-B) interaction in B-F bond activation of BF₃ were revealed. (2) E-F (E = Si, Ge, Sn) bond activation was achieved by forming Z-type interaction. (3) E-F bond cleavage reactions were expanded to catalytic reactions. These findings may provide a novel strategy for the synthesis of heavier Group 14 compounds.

研究分野：無機化学

キーワード：無機化学 錯体化学 有機金属化学 電子受容性配位子 シラン ボラン フッ素 結合切断

1. 研究開始当初の背景

新しいタイプの遷移金属-配位子相互作用を創製することは、触媒などの機能性材料を開発する上で、極めて重要な課題となる。遷移金属-配位子間の相互作用は、その様式から L 型 (2 電子供与)、X 型 (1 電子供与)、X 型 (0 電子供与) のものに大別できる。しかしながら、これまでの研究は L 型、X 型の配位子が主な研究の対象となっており、Z 型についての研究は極めて限られていた。

2. 研究の目的

σ 電子受容性 (Z 型) 配位子の特性および機能を明らかにすることで、その学理を極める。さらには、その知見を基に、革新的な触媒反応を創製する。

3. 研究の方法

Z 型配位子を有する新規錯体を創製して、その分子構造を X 線構造解析により明らかにする。また、Density Functional Theory (DFT) 計算を用いて、錯体の電子構造を理論的に考察する。さらに、反応性や物性を調査して、それらと電子構造とを結びつけことで、Z 型配位子の特性および機能を明らかにする。その知見を基に触媒反応の開発に取り組む。

4. 研究成果

Z 型相互作用を基盤とする B-F 結合の活性化

遷移金属-配位子間に Z 型の相互作用が形成されると、その配位子は、中心金属から 2 電子を受容するために求核性が向上するものと考えられる。そのため、Z 型相互作用の形成は、続く分子変換を可能にするものと考えた。

この仮定を検証するために、Braunschweig が報告した BF₃ の B-F 結合活性化反応 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10457) に注目した (図 1)。彼らは、BF₃ の白金ビスホスフィン錯体 **1** への付加により、Z 型の 5d(Pt)→2p(B) 相互作用を有する中間体 **Int¹** が生成したのち、協奏的な *cis*-型酸化的付加によって B-F 結合が切断されるものと提案していた。しかしながら、強固な B-F 結合が均等開裂するかは検証すべき課題であると考えられた。

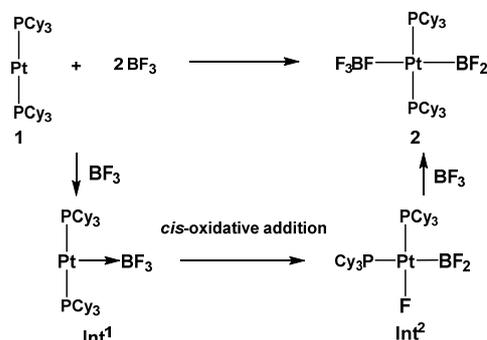


図 1

そこで、BF₃ の Pt 中心への配位ののち協奏的な *trans*-型および *cis*-型酸化的付加によって切断が進行しうるか検討した。その結果、それらの活性化 Gibbs エネルギーはそれぞれ 56.3、38.9 kcal/mol と見積もられ、これらの機構では反応は進行しないことが支持された。

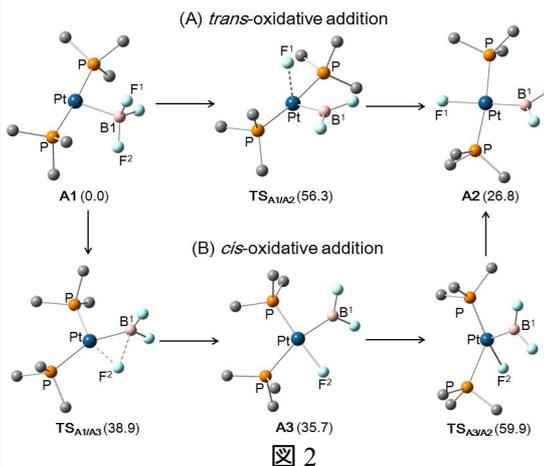


図 2

そこで、Pt 中心に配位した BF₃ が電子豊富な状態になっていることを考慮して、その BF₃ に対してもう一分子の BF₃ が Lewis 酸として作用して F の受容体となる機構を考えた。その結果、反応は *trans*-型の酸化的付加で速やかに進行すること ($\Delta G^\ddagger = 7.3$ kcal/mol) が示された。

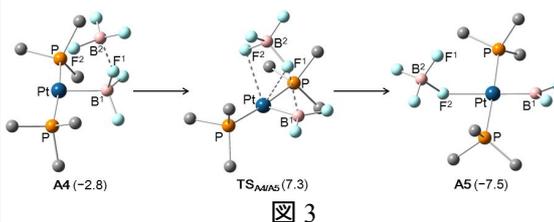


図 3

また、NBO 解析から、もう一分子の BF₃ への電子移動が反応を速度論的かつ熱力学的にも促進するための駆動力となっていることを明らかにした。さらに、BF₃ の代わりに BCl₃、BBr₃ を反応基質としても、同様の機構で B-Cl および B-Br 結合が切断されることを明らかにした。これらの BX₃ (X = F, Cl, Br) の反応性は、遷移金属に Z 型様式で配位することによって、その特性が大きく変わることを示すものであった。

Z 型相互作用を基盤とする Si-F 結合の活性化

本研究をケイ素化合物の変換反応へと展開することを考えた。Si-F 結合は、ケイ素が形成する最も強固な結合であり、ケイ素を含む全ての結合は Si-F 結合に変換することが可能である。そのため Si-F 結合を自在に変換できれば、機能性ケイ素化合物の新しい合成戦略が提案できる。フルオロシラン類はボラン配位子と同様に 電子受容性配位子と

して機能することが報告されており、それらはキレート効果により Z 型 ($M \sigma^*(Si-F)$) 相互作用が誘起されている。そこで、本研究では、ホスフィン配位子のキレート効果を用いて、Z 型 ($M \sigma^*(Si-F)$) 相互作用を誘起したのち、続く切断反応へと展開することを計画した。

二つのホスフィン部位を有するジフルオロシラン **3** を反応基質として様々な遷移金属錯体との反応を検討したところ、イリジウムヒドライド錯体 **4** が **3** の二つの Si-F 結合の一つを切断して、シリル錯体 **5** と HF を与えることを見出した (図 4)。本反応は、四配位フルオロシランの Si-F 結合を遷移金属によって切断した初めての反応例である。

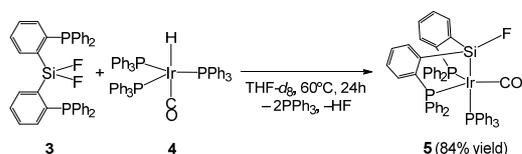


図 4

反応機構の詳細を DFT 計算によって検討した。その結果、Z 型の相互作用を有する重要中間体が生成したのち、協奏的な酸化付加ではなく、結合メタセシスを経て切断が実現されていることが示された (図 5)。

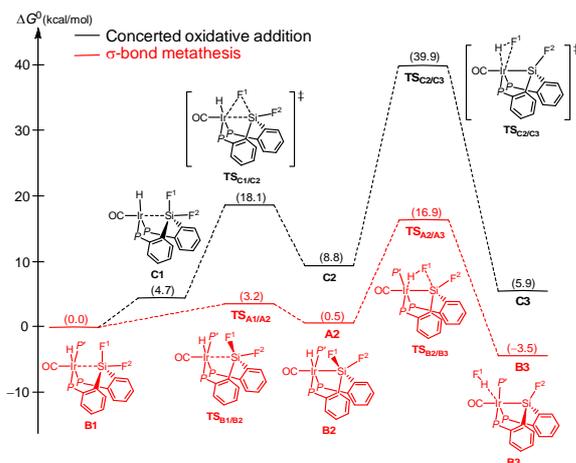


図 5

さらに、NBO 計算により 結合メタセシスにおける電子移動を調査したところ、Z 型相互作用によって電子豊富になったフルオロシランのフッ素部位に、Lewis 塩基性の低下したヒドライド配位子が求電子的に付加していることが明らかになった (図 6)。このような電子移動は、一般的な 結合メタセシスで見られる電子移動とは逆の流れを伴っており、その電子移動が強固な Si-F 結合切断の鍵となっていることが示唆された。

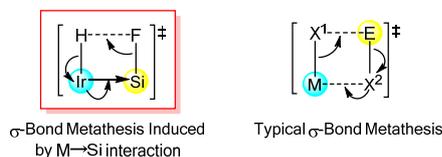


図 6

Z 型相互作用を基盤とする Ge-F 結合の活性化

次に Si-F 結合の 結合メタセシスで見られた電子移動の重要性を検証するため、**3** と類似の骨格を有するフルオロゲルマン **6** の Ge-F 結合の切断反応を調査した。研究代表者の先行研究において、フルオロシランよりもフルオロゲルマンの方が強い電子受容性配位子として機能することが明らかになっていた (Organometallics, 2015, 34, 1440)。そのため、切断過程の電子移動が重要であれば、Ge-F 結合の切断反応は加速されるものと考えた。**6** とイリジウムヒドライド錯体 **4** との反応では、Si-F 結合の切断と同様にゲルミル錯体 **7** と HF を与えることを見出した (図 7)。本反応は、強固なフルオロゲルマンの Ge-F 結合を遷移金属錯体によって初めて切断した例である。DFT 計算によって、切断過程の Gibbs 活性化エネルギーは、Si-F 結合の切断反応よりもかなり低いことを明らかにした。また NBO 計算から、切断過程において Si-F 結合切断反応よりも大きな電子移動が誘起されていることを確認した。

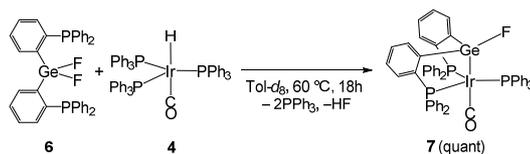


図 7

興味深いことに Ge-Ph と Ge-F 結合を有するフルオロゲルマン **8** を反応基質としたとき、Ge-Ph 結合よりも強固な Ge-F 結合が選択的に切断されることを見出した (図 8)。このような選択性は Si-F 結合の切断反応では観察されていない。Ge-F 結合切断を誘起する電子移動が強化された結果、特異的な選択性が発現したものと考えられる。

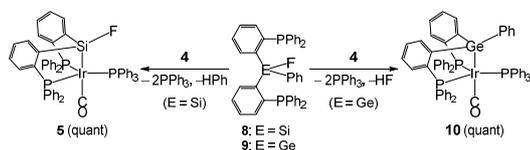


図 8

Z 型相互作用を基盤とする Sn-F 結合の活性化

Si-F および Ge-F 結合の切断反応になら

い、Sn-F 結合の切断反応を検討した。三つのホスフィン部位を有するフルオロスタナン **11-F** との反応で、Sn-F 結合の切断とともにスタニル錯体 **12** と HF が生成することを見出した。また、クロロスタナン **11-Cl** との反応でも同様に Sn-Cl 結合の切断によって、スタニル錯体 **12** と [HPPH₃][Cl] が生成することを明らかにした。

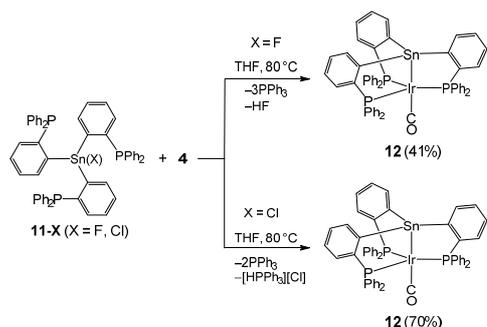


図 9

DFT 計算から、これらの切断反応では **13-X** (X = F, Cl) のようなスタナン錯体が反応の中間体として存在することが支持された。そこで、**12** に HCl を添加して逆反応を検討したところ、反応中間体である Z 型の配位様式を有するクロロスタナン錯体 **13-Cl** が得られることを見出した (図 10)。さらに、錯体 **13-Cl** はプレンスレド塩基存在下で、スタニル錯体 **12** を与え、可逆的に X 型スタニルと Z 型スタナンが相互変換することを見出した。このような X 型と Z 型のスイッチングはアンチモン配位子では知られていたが、スズ配位子では初めての例であった。

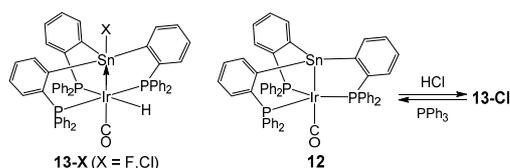


図 10

総括

Z 型の配位様式を鍵とすることで、これまで遷移金属では切断できなかった結合群の活性化を実現した。最近では、Si-F 結合、Ge-F 結合、Sn-F 結合の切断反応の触媒化も達成し、Z 型の相互作用を鍵とすることで、従来では実現できなかった結合群の変換が可能になってきている。本研究課題の成果は、ケイ素、ゲルマニウム、スズ化合物の新しい合成指針を与えるものと期待している。

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 7 件)

Hajime Kameo, Shigeyoshi Sakaki,

Activation of Strong Boron-Fluorine and Silicon-Fluorine σ -Bonds: Theoretical Understanding and Prediction, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 21, 2015, pp. 13588-13597
DOI: 10.1002/chem.201502197

Hajime Kameo, Tatsuya Kawamoto, Shigeyoshi Sakaki, Didier Bourissou, Hiroshi Nakazawa, Transition-Metal-Mediated Cleavage of Fluoro-Silanes under Mild Conditions, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 22, 2016, pp. 2370-2375
DOI: 10.1002/chem.201504455

Hajime Kameo, Koki Ikeda, Didier Bourissou, Shigeyoshi Sakaki, Shin Takemoto, Hiroshi Nakazawa, Hiroyuki Matsuzaka, Transition Metal-Mediated Ge-F Activation: Inverse Electron Flow in σ Bond Metathesis, *Organometallics*, 査読有, 35, 2016, pp. 713-719
DOI: 10.1021/acs.organomet.5b01000

Hajime Kameo, Koki Ikeda, Shigeyoshi Sakaki, Shin Takemoto, Hiroshi Nakazawa, Hiroyuki Matsuzaka, Experimental and Theoretical Study of Si-Cl and Ge-Cl σ -Bond Activation Reactions by Iridium-Hydride, *Dalton Trans.*, 査読有, 45, 2016, pp. 7570-7580
DOI: 10.1039/C6DT00003G

Hajime Kameo, Hiroshi Nakazawa, Saturated Heavier Group 14 Compounds as σ -Electron Acceptor (Z-type) Ligands, *Chem. Rec.*, 査読有, 17, 2017, pp. 268-286
DOI: 10.1002/tcr.201600061

Wei Guan, Guixiang Zeng, Hajime Kameo, Yoshiaki Nakao, Shigeyoshi Sakaki, Cooperative Catalysis of a Combined System of Transition Metal Complex with the Lewis Acid: Theoretical Understanding, *Chem. Rec.*, 査読有, 16, 2016, pp. 2405-2425
DOI: 10.1002/tcr.201600086

Hajime Kameo, Yuki Baba, Shigeyoshi Sakaki, Didier Bourissou, Hiroshi Nakazawa, Hiroyuki Matsuzaka, Iridium-Hydride-Mediated Stannane-Fluorine and -Chlorine σ -Bond Activation: Reversible Switching between X-type Stannyl and Z-type Stannane Ligands, *Organometallics*, 査読有, 36, 2017, pp. 2096-2106
DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00137

[学会発表](計 16 件)

亀尾 肇、川本達也、松坂裕之、中沢 浩、三つのホスフィンドナーを有する七配位

スズ化合物の合成、第 61 回有機金属化学討論会、2015 年 9 月 7 日、関西大学千里山キャンパス

池田耕己、亀尾 肇、中沢 浩、松坂裕之、遷移金属錯体による E-X 結合 (E = Si, Ge; X = halogen) の切断とその反応機構の研究、錯体化学会第 65 回討論会、2015 年 9 月 21 日、奈良女子大学

馬場 祐希、亀尾 肇、松坂裕之、後周期遷移金属錯体によるフルオロボレートの B-F 結合活性化、錯体化学会第 65 回討論会、2015 年 9 月 21 日、奈良女子大学

Kazuki Kinoshita、Tatsuya Kawamoto、Hajime Kameo、Hiroshi Nakazawa、Hiroyuki Matsuzaka、Synthesis of Palladium Complexes Bearing A σ -Electron Acceptor Ligand of Silane, Germane, Stannane、第 96 回日本化学会春季年会、2016 年 3 月 24 日、同支社大学京田辺キャンパス

馬場祐希、亀尾 肇、松坂裕之、パラジウム錯体と Lewis 酸の協同作用による Sn-F 結合の活性化、第 96 回日本化学会春季年会、2016 年 3 月 24 日、同支社大学京田辺キャンパス

山本 潤、石倉有梨、亀尾 肇、松坂裕之、電子受容性ボラン配位子を有する Rh(-I) 錯体の合成とその反応性、第 96 回日本化学会春季年会、2016 年 3 月 24 日、同支社大学京田辺キャンパス

山本 潤、亀尾 肇、松坂裕之、ロジウム(-I) ボラン錯体によるフルオロピリジンの C-F 結合切断反応、錯体化学会第 66 回討論会、2015 年 9 月 10 日、福岡大学

馬場祐希、亀尾 肇、松坂裕之、後周期遷移金属錯体による触媒的 Sn-F 結合活性化とその反応機構の研究、錯体化学会第 66 回討論会、2015 年 9 月 10 日、福岡大学

亀尾 肇、榊 茂好、中沢 浩、松坂裕之、イリジウムヒドライド錯体による Si-F および Ge-F 結合切断反応に関する実験および理論的研究、第 63 回有機金属化学討論会、2016 年 9 月 14 日、早稲田大学西早稲田キャンパス

井笹智仁、亀尾 肇、松坂裕之、パラジウム錯体を用いた Ge-F 結合の切断を鍵とする触媒反応の開発、第 97 回日本化学会春季年会、2017 年 3 月 16 日、慶応大学日吉キャンパス

亀尾 肇、イリジウムヒドライドを利用した 14 族-ハロゲン結合の活性化、錯体化学若手の会(招待講演) 2017 年 6 月 3 日、大阪市立大学杉本キャンパス

亀尾 肇、山本 潤、松坂裕之、(M \rightarrow B)¹⁰ 電子配置の四配位ロジウム、パラジウム、銀錯体：平面四角形あるいは三方両錘構造?、第 64 回有機金属化学討論会、2017 年 9 月 8 日、東北大学仙台キャンパス

山本 潤、亀尾 肇、松坂裕之、アニオン性パラジウム(0)ポロヒドライド錯体の合成と反応性、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年 9 月 16 日、北海道大学

Hajime Kameo、Palladium-Catalyzed Arylation of Silicon-Fluorine Bonds in Fluorosilane、錯体化学会第 67 回討論会(招待講演) 2017 年 9 月 16 日、北海道大学

亀尾 肇、馬場祐希、松坂裕之、HCl 着脱による X 型スタニル-Z 型スタナン配位子の可逆的スイッチング、第 44 回典型元素化学討論会、2017 年 12 月 9 日、東京工業大学大岡山キャンパス

井笹智仁、亀尾 肇、松坂裕之、ニッケル錯体を用いた Si-F 結合の触媒的変換、第 98 回日本化学会春季年会、2017 年 3 月 20 日、日本大学船橋キャンパス

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
なし

〔その他〕
ホームページ
<http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~matuzaka/cluster/j-group.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀尾 肇 (KAMEO, Hajime)
大阪府立大学・理学系研究科・准教授
研究者番号：505971218

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

中沢 浩 (NAKAZAWA, Hiroshi)
榊 茂好 (SAKAKI, Shigeyoshi)
BOURISSOU, Didier