

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23850001

研究課題名（和文）多点固定化による金属錯体の構造制御と触媒機能

研究課題名（英文）Multipoint-Immobilized Ligands for Controlling Structures of Metal Complexes and Their Catalytic Performances

研究代表者

岩井 智弘（IWAI TOMOHIRO）

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：30610729

研究成果の概要（和文）：高活性な不均一系遷移金属錯体触媒の開発を目的とし、シリカ三脚担持型トリアリールホスフィン（Silica-3p-TPP）を設計・合成した。ホスフィン分子はシリカゲル上への三点固定により運動性が抑制され、固体表面の立体障害を受けることなく、金属-リン 1：1 錯体の選択的形成が可能である。Silica-3p-TPP 配位子は、遷移金属触媒による種々の不活性結合変換反応において、対応する均一系配位子よりも高い活性を示す。

研究成果の概要（英文）：A silica-tripod-supported triarylphosphine (Silica-3p-TPP) was synthesized and characterized structurally using solid-state NMR analysis. The tripod immobilization constrained the mobility of the phosphine molecule efficiently, directing its P lone pair upward. This resulted in selective formation of a 1:1 metal-phosphine species that was free from unfavorable steric repulsions caused by the surface. The silica-supported tripod phosphine showed excellent ligand performances for transition metal catalyzed transformations of unreactive bonds.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：触媒有機化学、多点固定化、シリカゲル、ホスフィン、遷移金属錯体触媒、不活性結合活性化、有機ホウ素化合物、カップリング反応

1. 研究開始当初の背景

不均一系触媒はろ過法による反応混合物からの簡便な分離・回収に加え、再利用性に優れていることから、環境調和型有機合成手法として有用である。そのため、古くから盛んに研究されてきた分野であり、工業スケ-

ルの物質生産に直結した実践的な触媒技術といえる。しかし、構造不明瞭な固体表面環境の制御や修飾の困難さから、精密有機合成への利用には未だ問題が多い。例えば、担体が立体障害として作用するため、対応する均一系触媒と比較して活性や選択性が低下す

ることが知られている。そのため、不均一系触媒の優れた実用性と均一系触媒の分子レベルでの精密制御を協奏的に融合し、高度に設計された担持触媒にのみ発現する高活性かつ高選択的なハイブリッド触媒の開発が望まれている。

2. 研究の目的

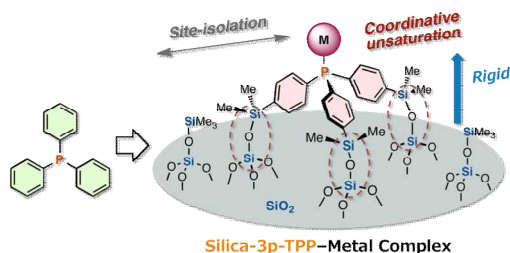
研究者は固体表面を反応場とする高活性遷移金属錯体触媒の新発生手法を開発すべく、配位子の多点固定化に基づく金属錯体の構造制御と触媒機能の創出に取り組んだ。

3. 研究の方法

研究者は、配位子ユニットとして遷移金属触媒に汎用されるトリフェニルホスフィン (PPh₃) を構造モチーフとし、多点固定化による運動性の抑制と配位方向の厳密な制御が可能であると考えた (Fig. 1)。担体として、安価で入手容易かつ化学的・物理的安定性に優れたシリカゲルを選択した。さらに、シリカゲルの表面シラノールの化学修飾により、活性中心金属近傍に特異な環境を付与することも期待できる。

このようにして得られるシリカ三脚担持型トリアリールホスフィン (Silica-3p-TPP) は、固相担持による配位中心の空間的孤立化に加え、リン原子の孤立電子対が担体表面と反対方向を向くため、立体障害を受けることなく、金属-リン 1 : 1 錯体の選択的形が可能であると考えられる。さらに、この高度に配位不飽和な金属錯体は、C-H 結合に代表される不活性結合の直接官能化反応に対して高い触媒活性を示すことが期待される。

Fig. 1

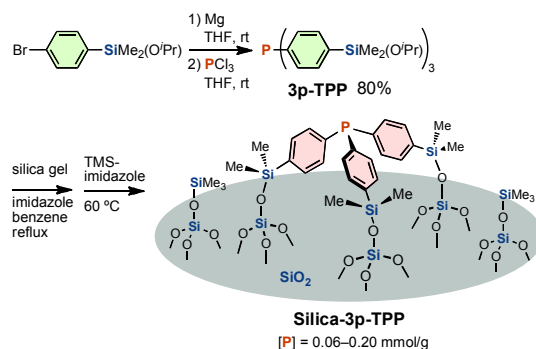


4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

①シリカ三脚担持型トリアリールホスフィンの合成・構造解析：研究者は、シリカゲル表面とのシランカップリングにより、安定なシロキサン結合を介して担持可能なアルコキシシラン部位を有する担持前駆体 (3p-TPP) を短段階かつ高収率で合成した (Fig. 2)。この化合物は、通常シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製可能であった。

Fig. 2



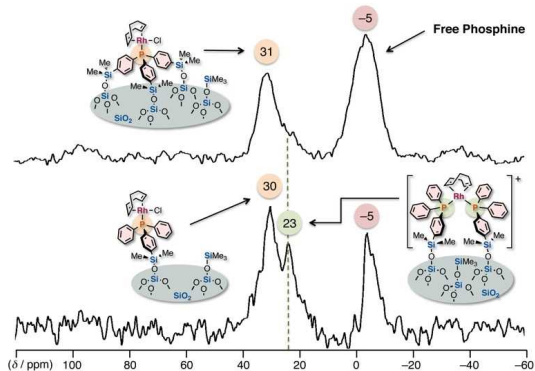
この担持前駆体 3p-TPP と市販のアモルファスシリカゲルとの混合物に対し、添加剤としてイミダゾールを用い、ベンゼン中加熱攪拌することで、シランカップリングが効率良く進行し、シリカゲル上への有機基の導入に成功した。続いて、未反応のシラノール残基を TMS エンドキャッピングすることで、目的とするシリカ三脚担持型トリアリールホスフィン Silica-3p-TPP を得た。ホスフィンの導入量は反応剤の量を変えることで調整可能である ([P] 0.06–0.20 mmol/g)。

固体 NMR 測定を用い、シリカ三脚担持型ホスフィンの構造解析を行った。その結果、³¹P, ²⁹Si, ¹³C CP/MAS NMR 測定のいずれからも、配位子ユニットが期待する三脚固定化様式を取っていることを確認した。興味深いことに、シリカ三脚担持型ホスフィンとは、従来の一点固定化ホスフィンに比べ、高い空気酸化耐性を獲得することが明らかとなった。

②遷移金属錯体への錯化挙動：シリカ三脚担持型ホスフィンと種々の遷移金属錯体との錯化実験を行ったところ、本配位子は金属-リン 1 : 1 錯体の選択的形を有していることが明らかとなった。すなわち、過剰のホスフィン存在下、[RhCl(cod)]₂ との反応では、未反応の Silica-3p-TPP (−5 ppm) に加え、対応するモノホスフィン Rh 錯体 RhCl(cod)(Silica-3p-TPP) (31 ppm) の生成を ³¹P CP/MAS NMR 測定より確認した (Fig. 3a)。

一方、従来の一点固定化トリアリールホスフィン (Silica-1p-TPP) を用いて同様の反応を行ったところ、モノホスフィン Rh 錯体 (30 ppm) に加え、ビスホスフィン Rh 錯体 [Rh(cod)(Silica-1p-TPP)₂]⁺ (23 ppm) が生成した (Fig. 3b) これは、柔軟で自由度の高いリンカーを有する一点固定化配位子では、近接に位置するホスフィン同士のキレート配位を十分抑制できなかったためと考えられる。以上のことから、配位子の多点固定化が金属錯体の配位数の制御に有効であることが明らかとなった。

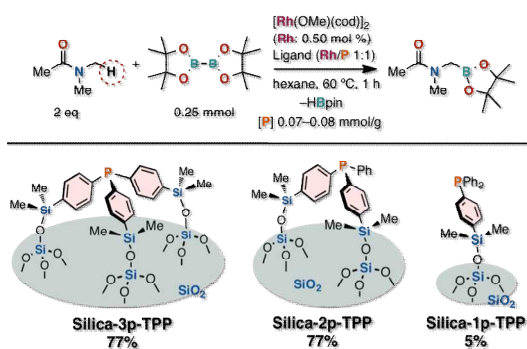
Fig. 3



③Rh および Ir 触媒による $C(sp^3)-H$ 結合直接ホウ素化反応：遷移金属触媒による $C(sp^3)-H$ 結合の直接ホウ素化反応は、入手容易な基質から様々なアルキルホウ素化合物を得る有用な手法である。研究者はすでに、シリカ担持かご型ホスフィン（Silica-SMAP, Silica-TRIP）を用いることで、Rh 触媒によるアミドやウレア、アミノピリジン類の窒素隣接位 $C(sp^3)-H$ 結合ホウ素化、ならびに Ir 触媒による 2-アルキルピリジン類の不活性 $C(sp^3)-H$ 結合ホウ素化反応を報告している。いずれの反応において重要なことは、高度に配位不飽和な金属-リン 1 : 1 錯体を形成することである。そこで、本研究にて開発したシリカ三脚担持型トリアリールホスフィンが配位不飽和金属錯体の選択的に形成に有効であることに着目し、これらの触媒反応に対して高い活性を示すことが期待される。

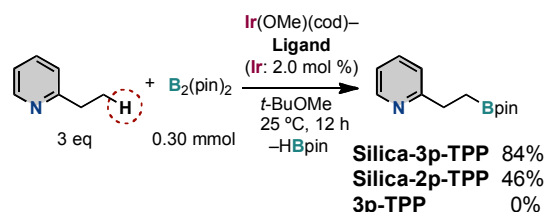
実際に Silica-3p-TPP-Rh 触媒系は、*N,N*-ジメチルアセトアミドの窒素隣接位 $C(sp^3)-H$ 結合直接ホウ素化反応に有効であることを見出し、対応する α -アミノホウ素化合物を良好な収率で与えた (Fig. 4)。興味深いことに、二点固定化配位子 (Silica-2p-TPP) でも同様に高い活性を示した。しかし、従来の一点固定化配位子 (Silica-1p-TPP) では反応はほとんど進行しなかった。

Fig. 4.



さらに、シリカ三脚担持型トリアリールホスフィンは 2-エチルピリジンを基質とした Ir 触媒による $C(sp^3)-H$ 結合直接ホウ素化反応にも適用することが可能である (Fig. 5)。この反応では、二点固定化配位子では活性が大きく低下し、対応する均一系配位子 (3p-TPP) ではホウ素化生成物は全く得られない。

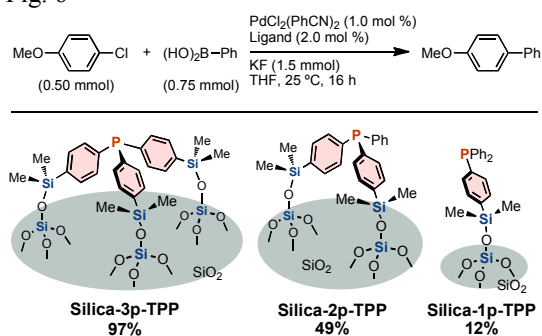
Fig. 5



④Pd 触媒による塩化アリール類のクロスカップリング反応：Pd 触媒によるクロスカップリング反応は、炭素-炭素および炭素-ヘテロ元素結合形成に有用な手法である。近年では、反応剤として安価で入手容易な塩化アリール類の利用が望まれているが、対応する臭化物やヨウ化物に比べて反応性が乏しいことが問題である。そのため、塩化アリール類の活性化には電子豊富かつ立体的に嵩高い配位子の利用が有効であることが知られている。一方、中程度の電子供与能を有するトリアリールホスフィン配位子として、塩化アリールの活性化に成功した例は少ない。研究者は、単純な PPh_3 骨格を有するシリカ三脚担持型トリアリールホスフィンが、高活性なモノホスフィン金属種を選択的に形成可能であることに着目し、Pd 触媒による塩化アリール類のクロスカップリング反応に有効であると考えた。

種々検討を行った結果、Silica-3p-TPP-Pd 触媒系は、電子的に不活性化されている 4-クロロアニソールを基質とした鈴木-宮浦カップリング反応を室温条件下にて効率良く進行させることを見出した (Fig. 6)。本反応における配位子効果は以下のようになる；1) 電子供与能の乏しいトリアリールホスフィン配位子として用いても、固相担持することで塩化アリールの活性化が円滑に促進される、2) シリカ三脚担持型ホスフィンの方が、対応する二点および一点固定化配位子よりも有効である。なお、Silica-3p-TPP-Pd 触媒系の回収・再利用性を検討したところ、大きな活性の低下を伴うことなく 5 回までの繰り返し利用が可能であった。

Fig. 6



(2) 研究成果の位置づけと今後の展望

本研究では、配位子の多点固体化に基づき設計・合成されたシリカ三脚担持型トリアリールホスフィンを用いて、遷移金属錯体の構造制御と高活性触媒の創成に取り組み、対応する均一系触媒を凌駕する不均一系触媒の開発に成功した。回収・再利用等の操作性を重視した従来の不均一系触媒とは異なり、本研究成果は固体表面環境の精密な制御によってのみ達成されるハイブリッド触媒として、物質生産を担う有機合成化学に役立つものである。

多点固定化による高活性な不均一系触媒の創成は、学術面のみならず固体触媒が多用される産業面からも注目を集めるものであり、今後の触媒設計に与える影響は極めて大きい。そのシンプルかつ多様性に優れた配位子群を提供する本方法論の応用例の一つとして、固相担持キラル配位子への展開とエナンチオ選択的な触媒的分子変換反応の開発などが考えられる。

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 10 件)

- ①. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2947–2950 (2013), Synthesis of Primary and Secondary Alkylboronates through Site-Selective C(sp³)-H Activation with Silica-Supported Monophosphine-Ir Catalysts; Soichiro Kawamorita, Ryo Murakami, Tomohiro Iwai, Masaya, Sawamura. DOI: 10.1021/ja3126239 査読有
- ②. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 4239–4242 (2013), Construction of Eight-Membered Carbocycles via Gold Catalysis with Acetylene-Tethered Silyl Enol Ethers; Tomohiro Iwai, Hiori Okochi, Hideto Ito, Masaya Sawamura. DOI: 10.1002/anie.201300265 査読有
- ③. *Adv. Synth. Catal.*, 354, 3440–3444 (2012), Conjugate Reduction of α,β -Unsaturated

Carbonyl and Carboxyl Compounds with Poly(methylhydrosiloxane) Catalyzed by a Silica-Supported Compact Phosphane-Copper Complex; Soichiro Kawamorita, Kenji Yamazaki, Hirohisa Ohmiya, Tomohiro Iwai, Masaya Sawamura DOI: 10.1002/adsc.201200555 査読有

- ④. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 12924–12927 (2012), Rh-Catalyzed Borylation of N-Adjacent C(sp³)-H Bonds with a Silica-Supported Triarylphosphine Ligands; Soichiro Kawamorita, Tatsuya Miyazaki, Tomohiro Iwai, Hirohisa Ohmiya, Masaya, Sawamura. DOI: 10.1021/ja305694r 査読有
- ⑤. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19310–19313 (2011), Rh-Catalyzed *Ortho*-Selective C-H Borylation of N-Functionalized Arenes with Silica-Supported Bridgehead Monophosphine Ligand; Soichiro Kawamorita, Tatsuya Miyazaki, Hirohisa Ohmiya, Tomohiro Iwai, Masaya, Sawamura. DOI: 10.1021/ja208364a 査読有
- ⑥. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 8363–8366 (2011), Palladium-Catalyzed Borylation of Sterically Demanding Aryl Halides with Silica-Supported Compact Phosphane Ligand; Soichiro Kawamorita, Hirohisa Ohmiya, Tomohiro Iwai, Masaya Sawamura. DOI: 10.1002/anie.201103224 査読有

[学会発表] (計 25 件)

- ①. 日本化学会第 93 春季年会, 2013.3.22–25, 立命館大学, 草津市, シリカ三脚担持型ホスフィンの合成と構造解析; 岩井智弘、田中遼太郎、原田友哉、澤村正也
- ②. *IKCOC-12*, 2012.11.12–16, Rihga Royal Hotel, Kyoto, Silica-Supported Tripod Triarylphosphines: Synthesis and Use for Preparation of Highly Active Pd Catalysts Enabling Room Temperature Cross-Coupling Reactions of Chloroarenes; Tomohiro Iwai, Ryotaro Tanaka, Tomoya Harada, Masaya Sawamura
- ③. *GOLD 2012*, 2012.9.5–8, Keio Plaza Hotel, Tokyo, Construction of Medium-Sized Rings through Gold-Catalyzed Cyclizations of Acetylenic Silyl Enol Ethers: Impact of Ligand Cavity Sizes; Tomohiro Iwai, Hiori Okochi, Hideto Ito, Masaya Sawamura
- ④. *Reaxys PhD Prize 2012 Symposium*, 2012.8.19–20, Philadelphia, USA, Iridium-Catalyzed Additions of Acid Chlorides to Alkynes without

- Decarbonylation; Tomohiro Iwai
- ⑤. *The 5th GCOE International Symposium ~Catalysis as the Basis for the Innovation in Materials Science~, 2012.2.21-22, Hokkaido University, Sapporo, C-H/C-Cl Borylation Catalyzed by Transition-Metal Complexes with Silica-Supported Caged Phosphines; Tomohiro Iwai, Soichiro Kawamorita, Tatsuya Miyazaki, Hirohisa Ohmiya, Masaya Sawamura*
- ⑥. 若手研究者のための有機化学札幌セミナー, 2011.11.28, 北海道大学, 札幌市, 遷移金属錯体による触媒的官能基化—高効率分子変換を目指して, 岩井智弘

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 有機高分子三点架橋型ホスフィン、それを配位子とする遷移金属錯体および触媒
発明者: 澤村正也、岩井智弘、原田友哉
権利者: 国立大学法人北海道大学
種類: 特許
番号: 特願 2013-045650
出願年月日: 平成 25 年 3 月 7 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~orgmet/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩井 智弘 (IWAI TOMOHIRO)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号: 30610729

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし