

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15299

研究課題名(和文)キノリンを母骨格とした二核錯体合成とその触媒化学的応用

研究課題名(英文)Studies on synthesis of dinuclear metal complex bearing quinoline-based multidentate ligand directed toward catalytic application

研究代表者

新林 卓也(Shimbayashi, Takuya)

京都大学・人間・環境学研究所・助教

研究者番号：90824938

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機合成上有用な、特異な触媒活性を有する二核金属錯体を選択的に合成するための新しい配位子設計として、キノリンを母骨格に有する多座配位ホスフィン配位子を合成し、種々の遷移金属との錯形成反応を検討した。白金との錯形成は白金上の置換基の高さによって制御することが可能であり、単核錯体と二核錯体を選択的に合成できることを見出した。X線結晶構造解析と量子化学計算により、配位子設計の有効性を確かめた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現代の豊かさを支える分子合成手法の開発に大きく貢献可能な遷移金属錯体触媒の開発は、適切な配位子の設計に依るところが極めて大きい。単純な単核錯体と異なり、二核以上の錯体を選択的に合成するための配位子設計として、本研究ではホスフィン部位を2つ有するキノリン分子の構造に由来する特異な配位性が有効であることを示した。有用な触媒反応開発には至らなかったが、新しく有効な配位子設計指針を示すことに成功しており、この知見を元にさらに精密な錯体合成法の開発、および新規錯体触媒開発につながる一助になると期待される。

研究成果の概要(英文)：A newly designed quinoline-based multidentate phosphine ligand was synthesized and examined for complexation with various transition metal species directed toward selective formation of a dinuclear metal complex with metal-metal bonding, which could be potentially useful catalyst in organic synthesis. Complexation of the ligand with platinum(II) was well-controlled by modifying substituent on the platinum center to afford mononuclear and dinuclear complex selectively. X-ray crystallographic structure analysis and computational studies based on quantum chemistry disclosed the working hypothesis of the design of the new ligand.

研究分野：錯体化学

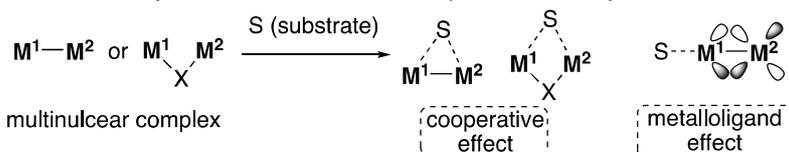
キーワード：キノリン ホスフィン 多座配位子 白金 二核錯体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体を触媒として利用する有機合成手法は、ここ半世紀で飛躍的に発展し、有機合成化学者が日常的に用いる方法となってきた。触媒性能を向上させるために精緻に設計された配位子を基盤とする錯体が数多く生み出されてきているが、大半は単一の金属中心を有する単核錯体である。一方、複数の金属中心を有し、金属同士が直接的に相互作用できるような、金属-金属結合を有する(M¹-M²)錯体の触媒化学は単核の場合と比べて未だ限定的である。複核錯体触媒では、反応過程において複数の金属中心が協働的に作用することにより単核錯体ではなし得ない分子変換が可能になる。あるいは、金属原子が他の金属中心に対する配位子(メタロリガンド)として振る舞い、金属中心の電子状態に大きな摂動を加えることが可能になる (Scheme 1).^{1,2}

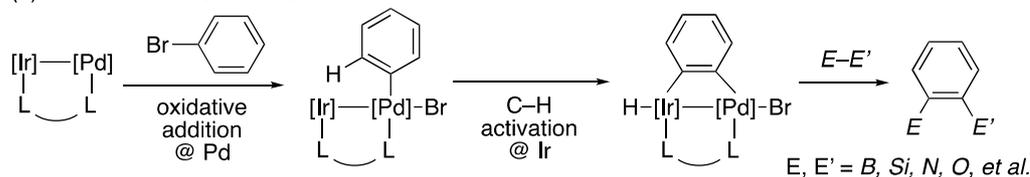
Scheme 1. Key feature of multinuclear complex on reactivity.



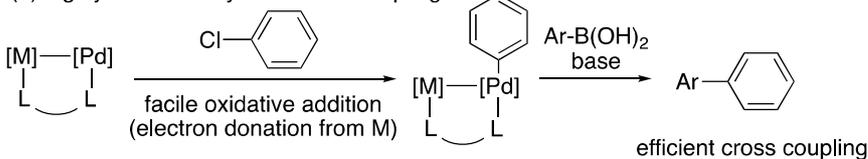
典型金属-遷移金属の組み合わせが近年精力的に研究されているが、多様な電子状態の変化を許容し、またそれぞれの金属に特異的な触媒性能を示す、遷移金属-遷移金属の組み合わせは未だ未開拓な所が多い。複核錯体の反応性を系統的に調査することにより、例えば一つの反応基質に対し、各金属に得意な活性化の複合による多反応点活性化を介した多官能基化(Scheme 2a)や、酸化還元電位の摂動による触媒性能の向上など、単核錯体では達成できない触媒的分子変換が可能になると期待される(Scheme 2b)。例としてアレーン類の1,2-二官能基化や、低反応性塩化アリールを用いたクロスカップリングなどが挙げられる。

Scheme 2. Examples for challenging transformation enabled by multimetallic catalyst.

(a) arene multifunctionalization

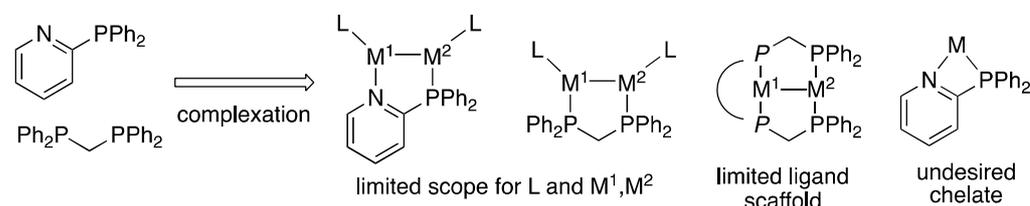


(b) highly active catalyst for cross coupling



一般的には、二つの配位原子がジェミナル位に存在する(間に一原子隔てて位置する)配位子を利用すると比較的容易に金属-金属結合を有する二核錯体の形成を実現することができる(Scheme 3)。例えば、2-ピリジルホスフィン配位子や、ビスホスフィノメタン構造を基盤とする配位子を用いた遷移金属-遷移金属二核錯体の形成が報告されている。しかしながら、これらの配位子は、やや歪みを伴うものの一つの金属原子への二座キレート配位も可能であるため、複核錯体形成には金属上の他の配位子の制限がかかるような課題がある。汎用性が高く金属原子や配位子毎の反応性を系統的に調査可能な配位子の設計ができれば、複核錯体化学の理解の進展が期待され、Scheme 2のような高難度物質変換の実現に近づく。

Scheme 3. Problems to be improved for geminal bidentate ligands.



2. 研究の目的

本研究では、一般性の高い複核錯体形成手法のための配位子設計として、キノリンを基盤とした多座配位子を考案し、その立体構造に基づく構造規定によって二核錯体の合成を試みる。錯体合

成が実現可能であることを確認後、多種類の金属中心との錯形成を系統的に検討し、普遍的な複核錯体合成手法へと展開する。さらに、錯体の構造解析、理論化学計算、分光分析から性質を精査する。

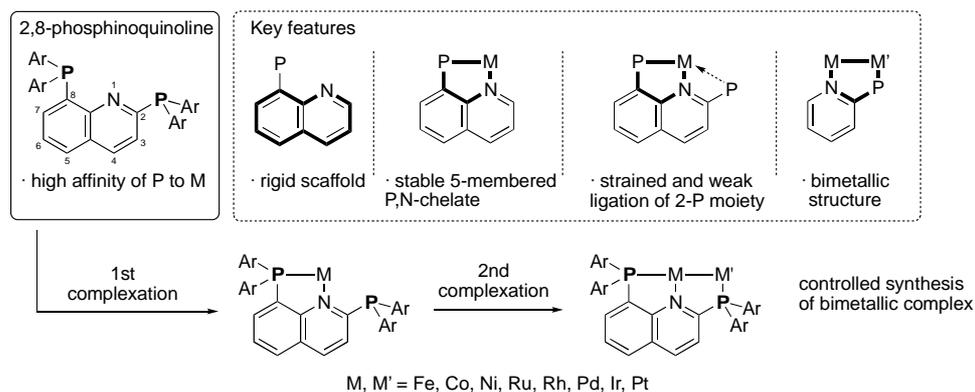
3. 研究の方法

一般性の高い二核錯体合成のための配位子設計として、2,8-bisphosphinoquinoline を考案し、その合成および種々の遷移金属錯体との錯体形成を検討した (Scheme 4)。

8-phosphinoquinoline は、安定な五員環 P,N-キレート配位が可能な配位子であり、これを用いた錯体合成例が多数報告されている。³⁻⁵ この配位子の、2 位に phosphino 基を導入することにより、遊離しやすい配位部位を有するキレート配位子となることで、二核錯体が効率良く合成できるのではないかと考えた。つまり、2 位の phosphino 基が五員環 P,N-キレート錯体の金属中心に配位する際には、大きな歪みを生じる構造変化が必要であるために、この配位結合は 8 位の P 原子のそれと比べて弱くなることが期待される。

錯体の分析は、NMR、X 線結晶構造解析、量子化学計算で行いその性質を精査した。

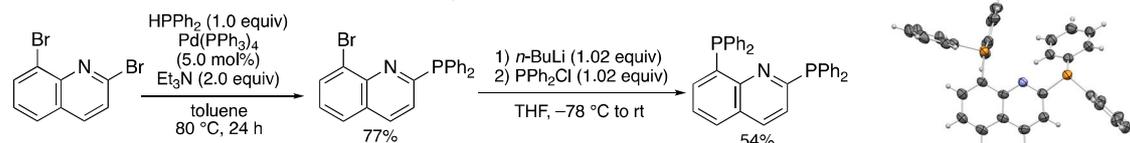
Scheme 4. 2,8-Bisphosphinoquinoline ligand for bimetallic complexes.



4. 研究成果

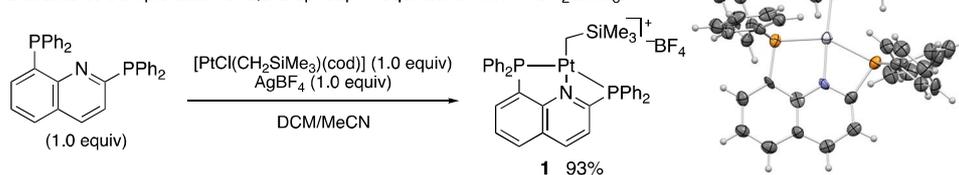
2,8-bis(diphenylphosphino)quinoline 配位子は、既知化合物の 2,8-dibromoquinoline から二段階で合成することに成功した (Scheme 5)。一段階目に、Pd 触媒による C-P カップリング反応で 2 位に diphenylphosphino 基を導入した。続いて、リチオ化と続く chlorodiphenylphosphine との反応により、目的化合物が得られた。構造は X 線結晶構造解析により決定された。

Scheme 5. Synthesis of 2,8-Bisphosphinoquinoline ligand.



2,8-bis(diphenylphosphino)quinoline 配位子に対して、嵩高い CH_2SiMe_3 配位子を有する白金錯体を AgBF_4 の存在下で作用させると、カチオン性の PNP ピンサー錯体 **1** が得られた (Scheme 6)。この際、 AgBF_4 を加えなかった場合には、複雑な混合物を与えた。錯体 **1** は X 線結晶構造解析により構造を決定した。本錯体の構造的な特徴として、2 位の P 原子が Pt 中心に配位することによって、P-C2-N1 の結合角 ($97.3(6)^\circ$) が遊離の配位子 ($113.0(2)^\circ$) と比較して有意に小さくなっていることが挙げられ、予想通り歪みを伴っていることが実証された。類似の η^2 -PN キレート 2-pyridylphosphine-Pt(II) 錯体⁶ の PCN 角度 ($104(1)^\circ$) と比較しても有意に小さいため 8 位に phosphino 基を導入した本配位子の特徴的な性質と言える。Pt-P の二つの結合長を比較すると、8 位の P 原子と Pt の結合長 ($2.249(2) \text{ \AA}$) と比べて、2 位の P 原子と Pt の結合長 ($2.377(2) \text{ \AA}$) は有意に長くなっており、結合が弱いことが示唆される。結晶構造を元に、DFT 計算 (B3PW91-D3BJ/SDD for Pt, 6-311+G(d) for others) により構造最適化された白金錯体において、結合次数 (Wiberg Bond Index: WBI) を評価すると、8 位 P 原子と Pt 間では 0.5452 であるのに対して、2 位 P 原子と Pt 間では 0.4158 と算出され、やはり結合が弱いことが示唆された。³¹P NMR では、P 原子同士のカップリングと、Pt 原子とのサテライトカップリングが観測された。サテライトカップリングの分裂定数は 2 位の P 原子の場合、2365 Hz であるのに対して、8 位の P 原子の場合は 3826 Hz であり、このことも 2 位の P 原子と Pt 原子の結合は 8 位のそれと比べて弱いことが示唆された。これらの知見を踏まえると、2 位の phosphino 基は 8 位と比べて容易に金属中心から乖離し、二つ目の金属原子への配位を容易にすることで、効率的に二核錯体を形成できることが期待される。

Scheme 6. Complexation of 2,8-Bisphosphinoquinoline with Pt-CH₂SiMe₃.



CH₂SiMe₃ 配位子と比較して、嵩の低い Me 配位子を有する白金錯体を 2,8-bis(diphenylphosphino)quinoline 配位子に対して、AgBF₄ の存在下で作用させることにより、Pt-Pt 結合を有する二核錯体 **2** の合成に成功した (Scheme 7)。構造は X 線結晶構造解析により同定した。8 位の P 原子とキノリン N 原子で一つの Pt 原子にキレート配位しており、2 位の P 原子で互いにもう一つの Pt 原子に配位することで二核錯体を形成している。単核 PNP ピンサー錯体 **1** の場合とは異なり、錯体 **2** のキノリン環 2 位の P-C2-N1 の結合角(115.2(4)°)は遊離の配位子(113.0(2)°)と比較して、大きな変化は見られなかった。すなわち、配位子の歪みを伴う大きな構造変化をすることなく、二核錯体が形成されていると考えられる。また、それぞれの Pt 中心周りの立体構造としては、歪んだ平面四配位構造(distorted square planar structure)をとっていた。四配位錯体の geometry index^{7,8} を計算すると、 $\tau_4 = 0.26$, $\tau'_4 = 0.22$ であり、平面型とシーソー型の中間的な構造であることが示唆された。Pt-Pt 間距離は 2.8646(6) Å であり、Pt(II)-Pt(II)錯体としては平均的な距離である。³¹P NMR では、興味深いことに、化学的に非等価な 2 種類の P 原子の化学シフトはほとんど同じ(31.8 ppm)となり、P 原子同士のカップリングは見られなかった。一方、P-Pt 間のサテライトカップリングは観測され、P-Pt-Pt の遠隔サテライトカップリングを伴っていた。DFT 計算を行うと、X 線構造をよく再現することができた。HOMO は、d⁸-d⁸ 二核錯体に特徴的な、二つの d_{z²} 軌道からなる σ^* 軌道を中心に広がっており、Pt-Pt 結合軸上の外側に大きな広がりを示していた(Figure 1)。LUMO は、主としてキノリン環上に広がっていた。Pt-Pt 結合の結合次数(WBI)は、d⁸-d⁸ 二核錯体に特徴的な反結合性 σ^* 軌道への電子の充填を反映してかなり小さく、0.0421 であった。

Scheme 7. Complexation of 2,8-Bisphosphinoquinoline with Pt-Me.

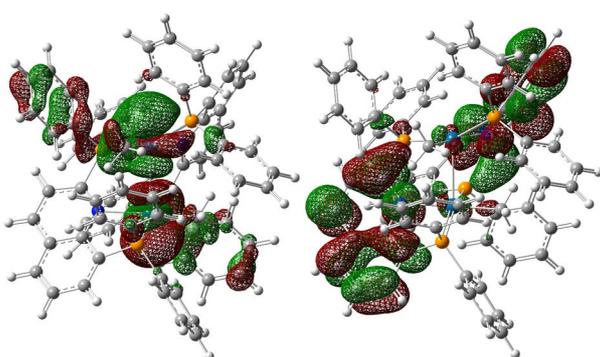
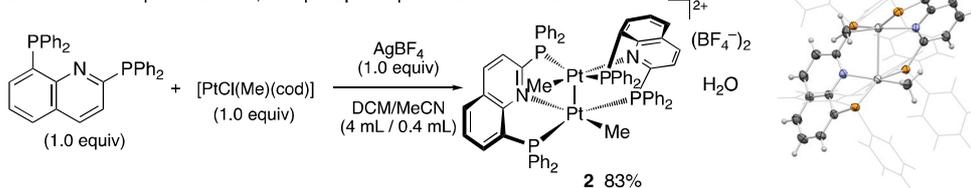


Figure 1. HOMO (left) and LUMO (right) of Pt-Pt complex (isovalue = 0.02).

PCP ピンサー錯体 **1** に対して MeOH 中で HBF₄ を加えたところ、SiMe₃ が脱離し、二核錯体 **2** が生成した。この結果から、Me 白金錯体の場合もまず単核錯体を生成し、続いて速やかに二核化が進行することが示唆される。PCP ピンサー錯体 **1** を溶液中で加熱しても二核錯体の生成は見られず、分解が進行して同定できない混合物を与えるのみであった。錯体の二核化による反応ギブズエネルギー(ΔG)を量子化学計算により予想すると、**2** の生成では、-51.6 kcal/mol であるのに対して、**1** から対応する二核錯体の生成では-30.7 kcal/mol となり、安定化は小さくなった。実際には、傘高い錯体 **1** の場合は、二核化の活性化エネルギーが増大し、速度論的に起こらなくなったと考えられる。二核錯体の生成には、2,8-bis(diphenylphosphino)quinoline と適切な嵩高さの配位子を有する金属錯体前駆体との組み合わせが鍵であることが示唆される。触媒としての応用を狙って、二核錯体に対して、TfOH や HBF₄ などの強酸を作用させることで Me 基を取り除く試みを実施したが、反応は起こらなかった。HOMO は Pt 上に広がっており、

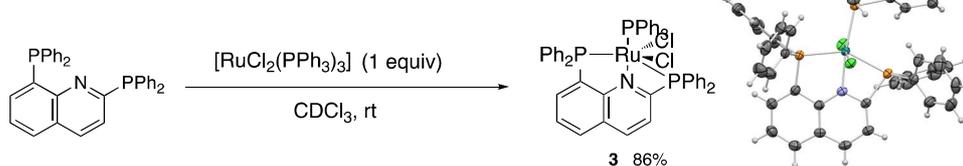
錯体のプロトン化は、原理上は可能であると考えられるが、周辺にある PPh₂ 基の高さのため、あるいは、ジカチオン性錯体であるために、プロトンとの反応性が低いことが、反応が進まなかった原因と考えられる。

このように、2,8-bis(diphenylphosphino)quinoline 配位子と白金錯体との錯形成反応は白金上の配位子の高さに応じて、単核錯体と二核錯体を選択的に合成できることを明らかにした。単核ピンサー型錯体では、狙い通り、2位のリン原子の配位は構造の歪みのために弱くなっており、二核錯体形成のために乖離して、二つ目の金属原子に配位することを示すことができた。以上の白金錯体に関する結果をまとめた学術論文を投稿準備中である。

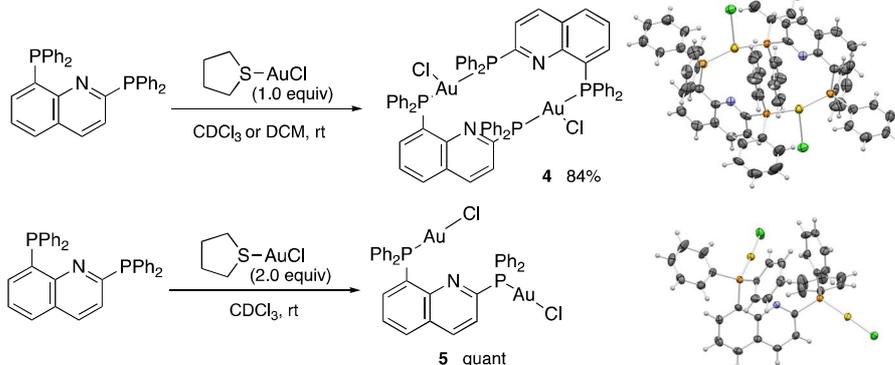
その他の金属錯体との錯形成を検討したところ、白金と同族のパラジウムやニッケルでは、NMR 分析により類似の錯形成反応が進行したと考えられるが、単離可能な安定錯体の生成には至らなかった。ルテニウム(II)錯体との錯形成は高選択的に進行し、単一の生成物として、PNP ピンサー配位型の錯体 **3** を与えた(Scheme 8)。白金錯体と同様に、2位の P 原子が Ru 中心に配位することに伴って、P-C2-N1 の結合角(99.3(1)°)は、遊離の配位子と比較して小さくなり、歪みが生じていた。また、金(I)錯体との錯形成も良好に進行し、配位子と金の量論関係に応じて、二種類の錯体種 **4, 5** が選択的に合成できた(Scheme 9)。リン原子が金中心に単座配位しており、キレート配位子としては機能していない。錯体 **4, 5** はいずれも二つの金原子を含む二核錯体ではあるが、金属原子間の距離は 5.7316(5) Å, 6.9959(8) Å と長く、原子間に相互作用は見られなかった。これらを用いた触媒反応の検討も種々行ったが、錯体に特有な触媒活性を見出すには至らなかった。

これら、白金錯体以外の結果をまとめた学術論文を投稿準備中である。

Scheme 8. Complexation of 2,8-Bisphosphinoquinoline with RuCl₂-PPh₃.



Scheme 9. Complexation of 2,8-Bisphosphinoquinoline with AuCl.



参考文献

1. Uyeda, C. *et al.* *ACS Catal.* **2016**, 7, 936.
2. Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2014**, 115, 28.
3. Gunnoe, T. B.; Ess, D. H. *et al.* *J. Organomet. Chem.* **2015**, 793, 248.
4. Suzuki, T. *et al.* *Acta Cryst.* **2015**, E71, 447.
5. Suzuki, T. *et al.* *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 18225.
6. Jain, V. K. *et al.* *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 417.
7. Houser, R. P. *et al.* *Dalton Trans.* **2007**, 955.
8. Okuniewski, A. *et al.* *Polyhedron* **2015**, 90, 47.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------