

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05873

研究課題名(和文) 低活性共有結合の切断を基軸とする低原子価9族元素アート錯体の触媒機能の開発

研究課題名(英文) Development of catalytic functions of low valence art complexes of group 9 elements through the cleavage of low active covalent bonds

研究代表者

佐藤 徹雄 (Sato, Tetsuo)

仙台高等専門学校・総合工学科・准教授

研究者番号：70369924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：空気中で取り扱うことのできる1価ロジウムおよびイリジウムジチオラート錯体の合成法を確立し、これらのアート錯体の構造決定と理論計算による特性評価を達成した。さらに、合成した1価9族元素ジチオラート錯体による低活性共有結合の切断を経る分子変換反応の開発に取り組んだ。ロジウムジチオラート錯体を触媒とする電子不足アルキンのヒドロシリル化反応においては、他のロジウム錯体とは異なる選択性で反応が進行することを見出した。一方、新規イリジウムジチオラート錯体は、ヒドロシランからのジシロキサン合成において高い触媒活性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1価9族元素アート錯体の合成および触媒反応への展開は極めて限られており、これらのアート錯体に特有の触媒機能が見出された例はこれまでにない。本研究において、特にロジウムジチオラート錯体が他のロジウム錯体とは異なる触媒機能を有することを実証したことは、アート錯体触媒を用いる新たな分子変換反応の方法論を提案するものであり、学術的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have established methods to synthesize monovalent group 9 element dithiolate complexes that can be handled in air, and have achieved structural determination and theoretical characterization of these art complexes. Furthermore, we have developed molecular transformation reaction via the cleavage of less reactive covalent bonds by the art complexes. In the hydrosilylation of electron-deficient alkynes catalyzed by the rhodium ate complex, the reaction proceeded with different selectivity than other rhodium complexes. On the other hand, the iridium ate complex showed high catalytic activity in the synthesis of disiloxanes.

研究分野：有機金属化学

キーワード：9族元素アート錯体 ジチオラート配位子 均一触媒 触媒機能 ヒドロシリル化反応 ジシロキサン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

産業、医療、農業において、高機能性材料や医薬品を迅速、安価且つ低環境負荷に生産することは最重要課題である。これらの課題に対する鍵のひとつが、新規機能性触媒の創成を伴う革新的な分子変換反応の創出である。

アート錯体は、金属上に負電荷を有するアニオン性の金属種であり、電子受容性の有機基に対して強力且つ特異的に反応して新たな分子骨格の形成に寄与する有機合成上有用な化学種である。しかし、ギルマン試薬  $R_2CuLi$  に代表される典型的なアート錯体では、反応過程で金属上の負電荷の解消を伴うため、反応は量論反応となる。ここで、アート錯体が関与する反応を触媒反応に展開できれば、その有機合成的利用価値は飛躍的に向上する。このような試みとして、中性錯体とカルポアニオン等価体による系内でのアニオン性錯体活性種の形成を経る先駆的な触媒的クロスカップリング反応が報告されているが<sup>1,2</sup>、未だ発展途上の研究領域である。

一方、申請者らは、ジチオラート配位子を有する 1 価ロジウムアート錯体とイリジウム錯体を合成している。これらの新規アート錯体は、いずれも空気下で安定に取り扱えることができる特徴を備えるものの、その特徴的な触媒機能の発現には至っていなかった。そこで、この新規ロジウムおよびイリジウムアート錯体を用いて穏和な条件下で低活性共有結合を切断できれば、新たなアニオン性錯体活性種の発生法となり、アート錯体を利用する従来にはない分子変換反応へと展開できるのではないかと予想した。

### References:

- (1) Terao, J.; Watanabe, H.; Ikumi, A.; Kambe, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4222–4223.
- (2) Iwasaki, T.; Miyata, Y.; Akimoto, R.; Fujii, Y.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9260–9263.

### 2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究課題では、新規のジチオラート配位子を有する 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体の触媒機能の解明を目的として、新規 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体の構造決定と特性評価、新規アート錯体による低活性な共有結合切断を基軸とするアニオン性錯体活性種の発生方法の検討と続く触媒反応への展開を目指した。各目標の具体的な検討事項を以下にまとめる。

#### 新規 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体の構造決定と特性評価

新規アート錯体の各種スペクトル解析や X 線結晶構造解析による実験的手法と DFT 計算による計算的手法により、錯体の構造決定と構成元素および結合の電子状態の評価を試みる。

新規 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体による低活性な共有結合切断を基軸とするアニオン性錯体活性種の発生方法の検討と触媒反応への展開

新規アート錯体の各種共有結合に対する切断能を検討し、新たなアニオン性錯体活性種の発生手法としての評価を試みる。触媒反応への応用については、予想されるアニオン性錯体活性種に対する分極した多重結合化合物への付加反応や電子受容化合物との置換反応が挙げられる。

本研究課題では、空気中でも安定に取り扱うことのできる新規の 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体について、共有結合切断能とその機構を明らかにし、そこから未知の触媒機能を導き出すことが目的であり、この研究課題の達成は、これまでほとんど検討されてこなかった低原子価金属アート錯体を触媒とする分子変換反応の開拓につながる。

### 3. 研究の方法

本研究課題は、新規 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体の構造決定と特性評価と、

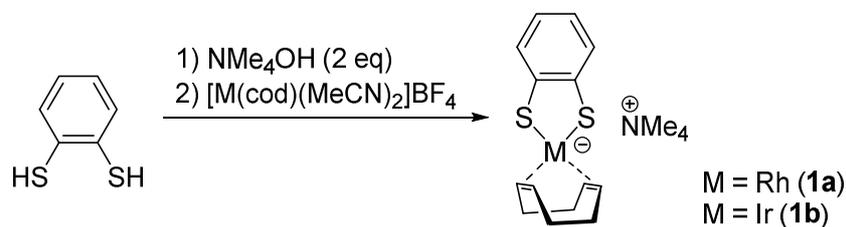
新規 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体による低活性な共有結合切断を基軸とするアニオン性錯体活性種の発生方法の検討と触媒反応への展開の 2 段階の過程に大別して検討をすすめる。申請者が新たに合成したジチオラート配位子を有する 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体に関して、実験と理論計算の両面から構造決定ならびに電子状態の特性解析を実施し、それらの特徴を明らかにする。さらに、これらの新規アート錯体の触媒機能の解明に向けて、低活性共有結合の切断と、続く分極した多重結合化合物への付加反応および、電子受容化合物に対する置換反応に関する研究を展開する。見出した触媒反応については、量論反応を中心とする実験的手法と理論計算による手法の両面から反応機構の解明に向けた検討を進める。

### 4. 研究成果

ジチオラート配位子を有する 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体の構造決定と特性評価

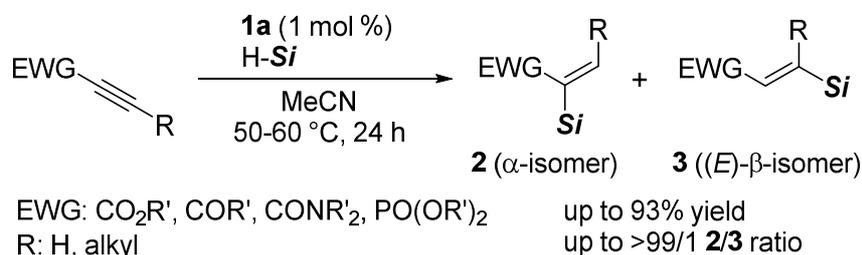
これまでに申請者が合成してきた新規のジチオラート配位子を有する 1 価ロジウムアート錯体 **1a** およびイリジウムアート錯体 **1b** の NMR, IR スペクトル, HRMS 測定の結果を踏まえて、単結晶 X 線構造解析による構造決定を行った。この結果、いずれの錯体も 2 本の金属 硫黄結合を含む 16 電子平面四角形構造であることを明らかにした。さらに、ジチオラート配位子のトランス位に位置する 1,5-シクロオクタジエン(cod)配位子の二重結合炭素の  $^{13}C$  NMR スペクトルシフト値や、金属 cod 二重結合炭素結合長から、ジチオラート配位子の強力なトランス効果が示唆された。一方、両アート錯体の NBO 解析から、中心

金属は、類似のチオラート配位子をもつ中性錯体に比べて高い電荷密度を有することを明らかにした。



新規 1 価ロジウムおよびイリジウムアート錯体による低活性な共有結合切断を基軸とする  
アニオン性錯体活性種の発生方法の検討と触媒反応への展開

新規アート錯体 **1a** および **1b** による水素 ケイ素結合の切断を経る触媒反応の検討を行ったところ、1 価ロジウムアート錯体 **1a** を触媒とする電子不足型のアルキンの 位選択的ヒドロシリル化反応を見出した。本反応では、直接炭素 炭素三重結合にカルボニル基、エステル基などの電子求引性基が結合した末端および内部アルキンに対して、高 選択的 ( $\sim >99\%$ ) 且つ中程度から高収率 ( $\sim 95\%$  yield) でヒドロシリル化体 **2** が得られた。他のロジウム中性錯体やカチオン錯体では、選択的か選択性を示さず低収率にとどまることから、本反応は 1 価ロジウムアート錯体 **1a** に特有の触媒機能を引き出している点でも意義深い。本反応の反応機構の解明を目的とした重水素化ヒドロシランを用いた標識実験では、水素 - ケイ素結合の切断が律速であることが示唆され、さらに **1a** とヒドロシランの量論反応では、**1a** による水素 ケイ素結合の切断が可逆的であることが示された。



一方、1 価イリジウムアート錯体 **1b** とヒドロシランの量論反応では、**1b** へのヒドロシランの二分子付加体の生成を確認し、これは 5 価イリジウム錯体と推定された。1 価イリジウムアート錯体 **1b** は、ヒドロシランの酸化的ジシロキサン合成に対して、他のイリジウム錯体や既知のルイス酸触媒に対して優位な触媒活性を示すことが明らかとなった。本反応は、有機電子材料として活用される芳香族系環状ジシロキサンの合成にも適用できることから、現在その類縁化合物の合成を検討中である。

本研究課題では、これまでに触媒機能がほぼ未解明であった低原子価 9 族元素アート錯体について、低活性共有結合の開裂によるアニオン性錯体活性種の形成を起点とする触媒反応の開発を目指して検討を進めた。この結果、ロジウムアート錯体 **1a** およびイリジウムアート錯体 **1b** とともに、水素 ケイ素結合の開裂を伴う触媒機能を有することを実証した。このことは、有機合成反応において安定なアート錯体を触媒とする新たな触媒反応設計指針を示すことができたという点で大きな意義を持つ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤徹雄, 大井秀一
2. 発表標題 1 価ロジウムジチオラート錯体の触媒機能の解明：電子不足アルキンの -選択的ヒドロシリル化反応
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

〔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
研究分担者	大井 秀一  (Oi Shuichi)  (00241547)	東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授   (11301)	