

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05151

研究課題名(和文) 電子受容性ボラン配位子の多電子移動能を鍵とする二酸化炭素変換

研究課題名(英文) Transformation of carbon dioxide enabled by multi-electron transfer originating from 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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子受容性(Z型)配位子の更なる機能探索とその特徴を活かした触媒反応の開発へと研究を展開した。例えば、Z型ボラン配位子を有するニッケル錯体を合成し、それらが二酸化炭素の還元反応に触媒活性を示すことを見出した。加えて、新しいタイプの金属-配位子協同効果の発現と、それを鍵要素とする触媒反応の開発に取り組み、既存と異なる反応機構を基盤とするカップリング反応を実現した。さらには、Z型配位子として作用する反応基質の電子状態に注目して、逆供与を軸とする求核的な活性化法を鍵要素とする、高周期14族元素化合物を用いたカップリング反応を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子受容性配位子を鍵とする、新しい機構に基づくカップリング反応を提案できた。この新機構では、求核的な触媒活性種による効率的な基質の活性化が期待できることに加えて、結合形成過程が分子内形式で進行するため、難解な結合形成反応への展開も期待できる。カップリング反応の新しい展開が可能となる結果である。また、逆供与を軸とする求核的な活性化法により、強固な Si-F や Ge-F 結合の切断を軸とする初めての触媒を実現することができた。これらの成果は、有機ケイ素化合物、ゲルマニウム化合物の新しい合成法を提案するのみならず、その知見はケイ素化合物のリサイクル技術の発展にも寄与するものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：Functions of sigma-electron acceptor (Z-type) ligand have been studied, and their applications including the catalysis have been also developed. Firstly, a novel nickel catalysts bearing a Z-type borane ligand was found to show the catalytic activity for the CO₂ reduction leading to methanol. In addition, a new type of metal-ligand cooperation was developed by utilizing a Z-type borane ligand, enabling palladium cross coupling reactions based on an unprecedented reaction mechanism. Further, the cross coupling reactions of fluorosilanes and fluorogermanes were achieved, where the cleavage processes of strong Si-F and Ge-F bonds proceeded through the nucleophilic activation by the sigma-back donation.

研究分野：無機化学

キーワード：有機金属錯体 配位子 触媒化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、電子受容性 (Z 型) 配位子を鍵要素とする触媒開発が盛んになりつつある。例えば、Z 型配位子が作り出す中心金属の電子状態に着目して、鉄錯体を用いた初めての窒素固定反応が実現された¹。また、アルキンのヒドロアミノ化を始めとする触媒反応に高い活性を示す求電子的な金触媒が創製されている²。我々のグループにおいても、電子受容性 (Z 型) 配位子の機能開拓とそれらを活かした触媒反応の開発に関する研究を展開してきた³⁻⁴。例えば、電子受容性 (Z 型) 配位子が多様な酸化状態の錯体を安定化し、多電子移動の機能を有することを見出してきた。また、電子受容性 (Z 型) 配位子として作用する反応基質が求核的に活性化されていることに注目して、強固なケイ素-フッ素結合やホウ素-フッ素結合の切断反応を化学量論反応で開発してきた⁴。

2. 研究の目的

本研究では、1. 研究開始当初の背景で述べた状況を踏まえて、電子受容性 (Z 型) 配位子の更なる機能探索とその特徴を活かした触媒反応の開発へと研究を展開した。触媒反応としては、二酸化炭素をメタノールへと高効率に変換する技術が特に求められていることを考慮して、まず二酸化炭素の還元反応の開発に取り組んだ。

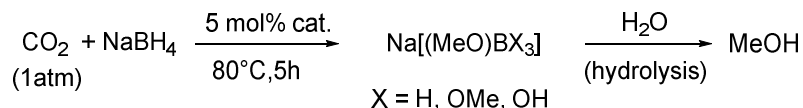
3. 研究の方法

電子受容性 (Z 型) ボラン配位子を有する金属錯体の二酸化炭素の還元能を調査するために、Z 型配位子を有する第 10 族遷移金属錯体の合成法を確立した。さらに、それらの錯体を用いて、二酸化炭素ボランの触媒的な還元を検討した。また、Z 型配位子の化学の更なる展開を実現すべく、新しいタイプの金属-配位子協同効果の発現と、それを鍵要素とする触媒反応の開発に取り組んだ。具体的には、Z 型ボラン配位子を求核剤の受容体とすることで、既存と異なる反応機構を基盤とする反応設計を検討した。さらには、Z 型配位子として作用する反応基質の電子状態に着目して、逆供与を軸とする求核的な活性化法を鍵要素とする、高周期 14 族元素化合物を用いたカップリング反応を開発した。

4. 研究成果

(1) 二酸化炭素還元反応の検討

電子受容性 (Z 型) ボラン配位子を有するニッケル **1** および白金錯体 **2** を Ni(COD)₂ もしくは (COD)PtCl₂ との反応で合成した。これらの二酸化炭素の還元能を評価するために、水素化ホウ素ナトリウム NaBH₄ を還元剤とする、二酸化炭素の触媒的な還元反応を検討した。具体的には、1 気圧の二酸化炭素の雰囲気下で、5 mol% の錯体触媒存在下、水素化ホウ素ナトリウム NaBH₄ との反応を実施した後、生成したメトキシ基を含むボレートを水で加水分解して、メタノールを定量した (Scheme 1)。錯体 **1** および **2** を触媒とした際に、それぞれ 13% および 8% の収率でメタノールが得られた。興味深いことに、第一遷移系列のニッケルを有する錯体 **1** がより高い触媒活性を示した。錯体触媒が存在せずとも微量のメタノール (3% 以下) が観測されたが、錯体 **1** および **2** は確かに触媒作用を示すことが明らかになった。また、反応機構に関する検討を行い、配位した二酸化炭素に 3 つのプロトンが付加したのち、C-O 結合の切断が誘起され、ホルムアルデヒド H₂C=O とヒドロキシル基を生成する機構が妥当であることを明らかにした。



Scheme 1. NaBH₄ を用いた二酸化炭素の還元反応とメトキシボレートのメタノールへの変換

(2) Z 型ボラン配位子を鍵要素とする新しい金属-配位子間協同効果

Z 型配位子を鍵とする反応設計がいくつか報告されてきたが、Z 型配位子を鍵として求核的な活性種を発生させる分子設計については、これまでほとんど検討されていなかった。そこで、Z 型ボラン配位子に求核剤を付加させることで、求電子的な触媒活性種を発生させる新しい触媒機構を着想した (Figure 1)。その反応機構では、求核的なアニオン種による結合活性化が期待できるだけでなく、触媒前駆体の安定化や効率的な分子内の結合形成も可能になる。

鍵となるアニオン性活性種 **3** の合成を、水素化カリウムを [2.2.2] クリプタンド存在下で反応させることで達成した。錯体 **3** の構造解析を実現し、アニオン性 Pd(0) 種の初めての構造解析を達成した。さらに、錯体 **3** は塩化アレーン類と速やかに反応し、脱ハロゲン化合物を与えることを見出した。それらの結果を踏まえて、錯体 **3** を用いて、塩化アレーン類の脱ハロゲン重水素化を開発した。 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, Selected as Hot paper and Inside cover picture)

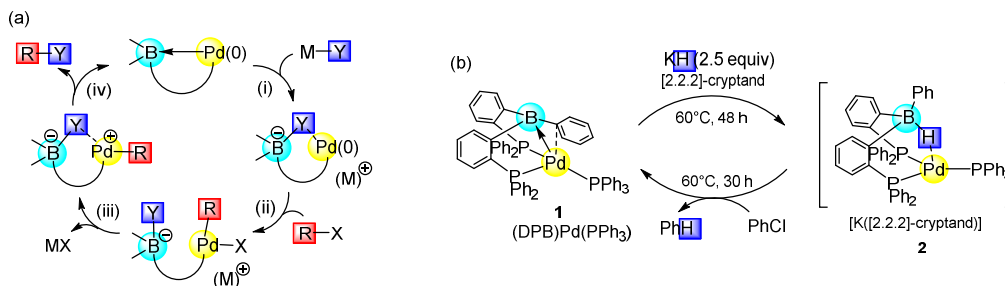


Figure 1. (a) アニオン性 Pd(0) 化学種を鍵とする新しい機構に基づくカップリング反応
(b) アニオン性 Pd(0) 錯体の合成とクロロベンゼンに対する反応性

(3) 逆供与を鍵要素とする触媒の変換反応の開発

(i) フルオロシランを用いた根岸カップリング反応の開発

逆供与を鍵とする求電子的な活性化により、Si-F 結合などの強固な結合変換を実現してきた知見を基に、触媒反応への展開を図ることにした。リン部位を配向基とするフルオロシランを用いて、根岸カップリング反応の条件下に付したところ、ルイス酸の存在下で目的のカップリング反応が進行することを見出した (Figure 2)。OMe, F, Cl などの置換基を有するアレンは問題なく導入することができた。二つのホスフィン配位子を有する反応基質を用いて、化学量論反応を通して反応中間体を探索した。その結果、電子受容性シラン錯体の生成により、確かにフルオロシランが求核的に活性化されている中間体を単離することができた。さらに、シラン錯体は速やかにルイス酸と反応して、Si-F 結合の切断を経てシリル錯体へと変換されることも見出した。シリル錯体は、トランスメタル化および還元的脱離を経て、アリール化生成物を与えることを確認し、触媒サイクルの素過程が確認できることも明らかにした。理論計算を用いた結合切断反応の解析を用いて、パラジウム 4d 軌道から Si-F 反結合性軌道への電子移動により、Si-F 結合の切断が実現されることも明らかにしている。本成果は、フルオロシランの触媒的カップリング反応を世界で初めて実現したものであり、ケイ素材料のリサイクルを実現する基礎技術として高く評価された (*J. Am. Chem. Soc.*, Selected as Supplementary Cover Picture)。

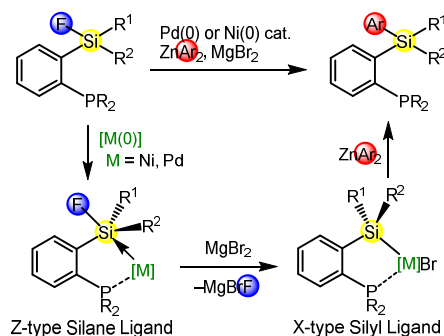


Figure 2 フルオロシランを用いた根岸型カップリング反応

(ii) フルオロゲルマニウムを用いた鈴木カップリング反応の開発

有機ゲルマニウム化合物は、その電子的、工学的な特性に注目が集まっているばかりでなく、トランスメタル化剤としても有用な化合物群である。フルオロシランのカップリング反応の開発で得た知見を基に、フルオロゲルマンを用いた新しいタイプのカップリング反応の開発に取り組んだ (Figure 3)。具体的には、官能基供与性の高い鈴木-宮浦型カップリング型反応がフルオロゲルマンに適応できるか検討した。その結果、BAr₃ または BF₃ と K[RBF₃] (R = aryl, benzyl) の組み合わせで、鈴木型のカップリング反応が Ni 触媒により良好に進行することを見出した。さらに、本触媒反応が高い官能基許容性を有することを確認した。反応中間体を探索して、確かに求核的に活性化されたフルオロゲルマンにボランを作用させることで、Ge-F 結合の切断を経てゲルミル錯体を得られることを明らかにした。また、興味深いことに、一般的の求核試薬に対して、フルオロゲルマンより高い反応性を示すクロロゲルマンは、本触媒条件下で未反応であることを確認した。この知見は、有機ゲルマニウム化合物を用いた触媒反応において、特異な化学選択性を実現できる可能性を示すものである。

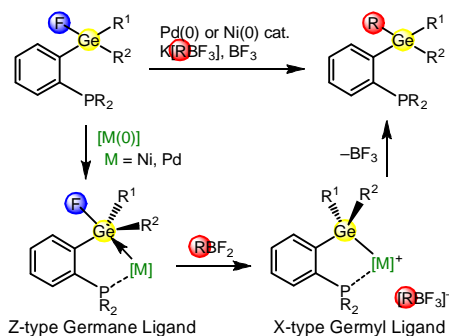


Figure 3 フルオロゲルマンを用いた鈴木型カップリング反応

<引用文献>

- J. S. Anderson, J. Tittle, J. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84.
 H. Yang, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13425.
 H. Kameo, H. Nakazawa, *Chem. Asian. J.* **2013**, *8*, 1720.
 H. Kameo, H. Nakazawa, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 268-286.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kameo Hajime, Kawamoto Tatsuya, Sakaki Shigeyoshi, Bourissou Didier, Nakazawa Hiroshi	4. 巻 none
2. 論文標題 Heptacoordinate Structures of Organotin Halides with Three Phosphine Donors: Halogen-Substituent Effect on Geometry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3045 ~ 3052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201900524	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ito Jun-ichi, Ishihara Takahiro, Fukuoka Takaki, Binti Mat Napi Siti Rokiah, Kameo Hajime, Nishiyama Hisao	4. 巻 55
2. 論文標題 Modulation of the coordination geometries of NCN and NCNC Rh complexes for ambidextrous chiral catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12765 ~ 12768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc06520b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kameo Hajime, Yamamoto Jun, Asada Ayaka, Nakazawa Hiroshi, Matsuzaka Hiroyuki, Bourissou Didier	4. 巻 58
2. 論文標題 Palladium-Borane Cooperation: Evidence for an Anionic Pathway and Its Application to Catalytic Hydro /Deutero dechlorination	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 18783 ~ 18787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201909675	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kameo Hajime, Baba Yuki, Sakaki Shigeyoshi, Tanaka Yudai, Matsuzaka Hiroyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Investigation of an SN2-type Pathway for Borate-Fluorine Bond Cleavage by Electron-Rich Late-Transition Metal Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4282 ~ 4291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b03053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kameo Hajime, Yamamoto Hiroki, Ikeda Koki, Isasa Tomohito, Sakaki Shigeyoshi, Matsuzaka Hiroyuki, Garc?a-Rodeja Yago, Miqueu Karinne, Bourissou Didier	4. 巻 142
2. 論文標題 Fluorosilane Activation by Pd/Ni Si-F Lewis Acid Interaction: An Entry to Catalytic Sila-Negishi Coupling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14039 ~ 14044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c04690	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kameo Hajime, Sakaki Shigeyoshi, Ohki Yasuhiro, Uehara Naoki, Kosukegawa Takuya, Suzuki Hiroharu, Takao Toshiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Four-Electron Reduction of Dioxygen on a Metal Surface: Models of Dissociative and Associative Mechanisms in a Homogeneous System	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1550 ~ 1560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02936	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Shoi, Ishida Yutaka, Kameo Hajime, Sakaki Shigeyoshi, Kawaguchi Hiroyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Counterion Dependence of Dinitrogen Activation and Functionalization by a Diniobium Hydride Anion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13444 ~ 13450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202006039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 亀尾 肇
2. 発表標題 電子受容性 (Z型) 配位子を鍵とする反応開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hajime Kameo, Jun Yamamoto, Hiroyuki Matsuzaka
2. 発表標題 Anionic Rh(-I) Borane Complexes Featuring Seesaw Geometry
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北村功樹、亀尾 肇、松坂裕之
2. 発表標題 パラジウム錯体を用いたケイ素-酸素結合の触媒的アリール化反応の開発
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中悠大、亀尾 肇、松坂裕之
2. 発表標題 アニオン性ロジウム(-I)ボラン錯体を用いた脱フッ素化反応
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 亀尾 肇
2. 発表標題 電子受容性 (Z 型) 配位子を鍵とする反応開発
3. 学会等名 東京大学化学生命工学専攻 談話会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kameo, H.; Nakazawa, H.; Matsuzaka, H.
2. 発表標題 Ir(I)-Mediated Bond Activation of E-F Bond (E = Si, Ge, Sn): A Key Intermediate Bearing a Z-type Interaction
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kameo, H.; Yamamoto, J.; Matsuzaka, H.
2. 発表標題 Geometry of Tetracoordinate Rhodium Complex bearing (Rh B)10 Electron Configuration
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kameo, H.; Yamamoto, J.; Matsuzaka, H.
2. 発表標題 Palladium-Borane Cooperation: Anionic Palladium(0)-Mediated Bond Activation and Intramolecular Nucleophile Transfer from Borane to Carbon Ligand
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 亀尾 肇・山本潤・浅田彩花・松坂裕之
2. 発表標題 パラジウム ボラン協同効果を鍵とするアニオン性活性種の創成とカップリング反応の開発
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅田彩花・亀尾 肇・松坂裕之
2. 発表標題 パラジウム - ボロン協同効果を鍵とするクロロアレーン類の脱ハロゲン化反応
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井笹智仁・亀尾 肇・松坂裕之
2. 発表標題 パラジウムおよびニッケル錯体を用いたSi-F結合の触媒的変換反応の開発
3. 学会等名 第45回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akiyama, T.; Kameo, H.; Matsuzaka, H.
2. 発表標題 Catalytic Si-F Bond Activation of Fluorosilanes by Group 10 Transition Metal Complexes
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北村功樹・亀尾 肇・松坂裕之
2. 発表標題 パラジウム錯体を用いたケイ素-酸素結合の切断反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪府立大学 松坂研究室
<http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~matuzaka/cluster/j-group.htm>

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
---------	---------