

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02730

研究課題名(和文)リンラジカル配位金属錯体：リン半占有軌道と金属軌道の相互作用制御と機能開拓

研究課題名(英文)Transition Metal Complexes Having Phosphinyl Radicals as Ligands: Functions Based on Orbital Interactions

研究代表者

石田 真太郎 (Ishida, Shintaro)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：90436080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：リンラジカルを配位子に持つ遷移金属錯体を合成し、両者の間の軌道間相互作用に立脚する機能性開拓に取り組んだ。今回合成に成功したリンラジカルが一つ配位したペンタフルオロフェニル-11族金属(金、銀、銅)錯体はいずれもリン上にスピンの局在化しているものの、中心金属の違いによって性質が異なることを明らかにした。リンラジカル配位の2配位銅錯体は溶媒依存性の可逆なサーモクロミズム(温度による色の変化)を示すことを見出し、その原因が低温で溶媒配位や二量化によるものであることを突き止めた。特に二量化は開殻閉殻のスピンの多重度の変化も伴うため、温度に応じた反応性の変化などに適応可能であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、ラジカル配位子や、ノンイノセント配位子(電子授受性を持つ配位子)を持つ遷移金属錯体が、従来の閉殻系錯体と異なる高い反応性や、配位子も触媒反応に直接関与する協働作用性、外部環境に応じた応答を示す物質群として注目を集めている。本研究課題の成果はそれらに貢献する内容となっている。今回合成したリンラジカル配位11族金属錯体の性質の金属依存性はこれまで未知であり、基礎的な情報として極めて重要である。また、リンラジカル銅錯体が示したスピン多重度の変化を伴う溶媒依存性サーモクロミズムは、機能性材料としての応用が期待できるのみならず、外部環境に応じて反応性が極端に変化する錯体の創製にもつながる。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized transition metal complexes with a phosphinyl radical as a ligand, and we have investigated their functionalities based on the orbital interactions between the radical ligand and the transition metals center. The properties of the pentafluorophenyl-group 11 element (Au, Ag, and Cu) complexes with one phosphinyl radical depend on the central metal, although their spins are mainly localized on the phosphorus atom. In particular, we found that the copper complex with phosphorus radical exhibits solvent-dependent thermochromism, which we attributed to the coordination of the solvent and the dimerization at low temperatures. On the other hand, the corresponding gold complex does not show thermochromism in solution. These results would contribute to the development of the open-shell transition metal complexes and their functionalities.

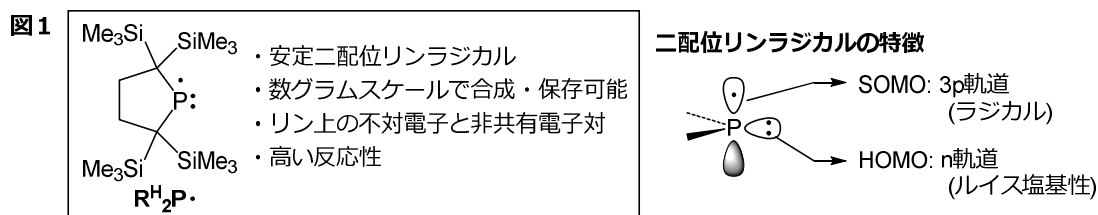
研究分野：有機典型元素化学

キーワード：リンラジカル 速度論的安定化 遷移金属錯体 開殻種 サーモクロミズム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、ラジカル配位子や、ノイノセント配位子(電子授受性を持つ配位子)を持つ遷移金属錯体が、従来の単純な閉殻系錯体と異なる高い反応性や、配位子も触媒反応に直接関与する協働作用性、外部環境に応じた応答を示す物質群として注目を集めている(Chirik および Wiegardt による perspective, *Science* **2005**; Crabtree らの総説, *Chem. Soc. Rev.* **2013**)。これまで我々は安定二配位リンラジカル $R^H_2P\cdot$ (図 1) を二つ配位子に持つパラジウム錯体や二核鉄錯体の合成に成功しており、ラジカル $R^H_2P\cdot$ が金属中心への配位子となることを実証した(鉄錯体については九州大学永島研究室(当時)との共同研究)。そしてこれらの錯体は金属中心の酸化数が明確ではなく、可視領域の吸収帯を持つなどの特徴がある事がわかった。これは中心金属元素とリンの間に π 型の軌道間相互作用が存在しており、リンラジカル部位がノイノセント性を持つためである。以上のことから、「リンラジカル配位子を持つ金属錯体は、他には無い電子的特徴に基づく高い発展性を持つにも関わらず、その性質や反応性は整理されていない状況にある。従って、安定リンラジカル $R^H_2P\cdot$ を用いることで、これを配位子に持つ金属錯体の化学を飛躍的に発展させることができるのではないか?」と考えた。

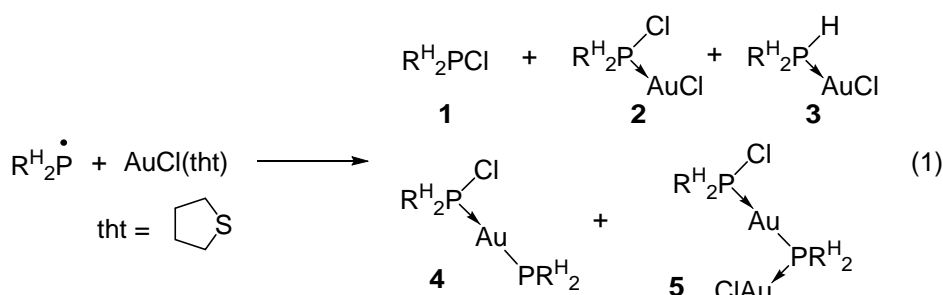


2. 研究の目的

本研究課題では、我々が開発した安定リンラジカル $R^H_2P\cdot$ あるいは性質を微調整した類縁体を用いる事で、これまでほとんど未開拓であるリンラジカルの配位した後周期(主に 9-11 族)金属錯体の合成と開殻性由来する特異な物性の解明を行う。リンラジカルは中性開殻種であり、これが奇数個配位した金属錯体は開殻種となる。またリンラジカル金属錯体では、リン上の半占有軌道と金属軌道との π 型軌道間相互作用に由来する性質とリンラジカル配位子が電子授受に関与する性質(ノイノセント性)を併せ持つ。この特徴は従来のラジカル配位子、ノイノセント配位子にはないリンラジカル配位子独自のものである。従って、リンラジカル金属錯体は一般的な配位子であるホスフィンや N-ヘテロ環状カルベンが配位した錯体に匹敵する化合物群になる可能性を秘めている。系統的な合成を行う事で、リンラジカルの配位子としての性質を理解し、得られる金属錯体の電子的性質を解明し、そしてそれらを基盤にした機能性を開拓する。具体的には、温度や溶媒など、外部環境に応じて電子状態が鋭敏に変化する錯体の創成、従来の触媒サイクルとは事なるメカニズムで進行する新規触媒反応の開発、などを目指す。

3. 研究の方法

$R^H_2P\cdot$ が配位した 11 族錯体の合成を検討した。 $R^H_2P\cdot$ に対して塩化金(I)テトラヒドロチオフェン(tht)錯体を作用させたところ、クロロホスフィン 1、塩化金錯体 2 および 3 に加え、(クロロホスフィン)ホスフィド金錯体 4 および 5 が得られた(式 1)。生成物 2 および 3 の構造は対応するクロロホスフィンおよびヒドロホスフィンから金(I)錯体を別途合成することにより確認し、4 および 5 については再結晶を複数回行い単離することにより決定した。また、錯体 2 および 4 についてはエックス線結晶構造解析を行い、分子構造に関わるデータを得た(次ページ図 2)。NMR および EPR 分光法による反応追跡を行った結果から、この反応では最初に目的の錯体 ($R^H_2P\cdot$)AuCl が生成するものの、塩素の転位を伴い複雑に分解することが示唆された。生成物の多様さと、塩素の転位を抑制することが難しいことから、 $R^H_2P\cdot$ が配位した 11 族錯体の合成に塩化金(I)は不向きであると判断した。



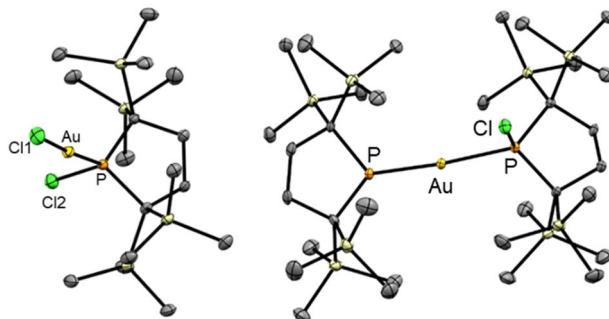
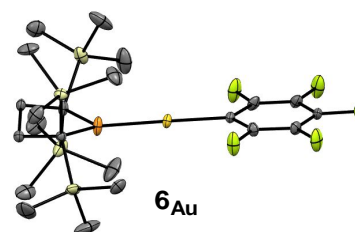
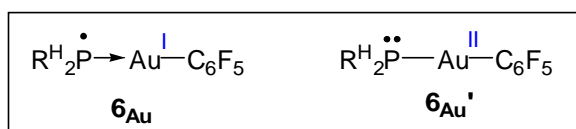
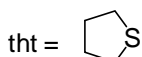
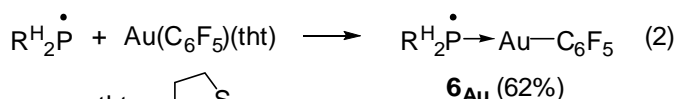


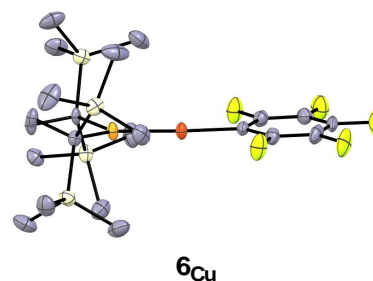
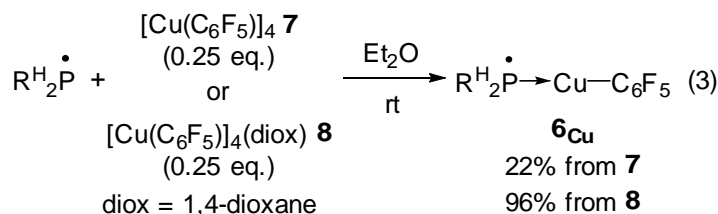
図 2. 化合物 2 および 4 の分子構造.

そこで転位能が低く安定な金(I)錯体として、ペンタフルオロフェニル金(I)錯体[Au(C₆F₅)(tht)]を新たな前駆体として用いることとした。R^H₂P[•]と Au(C₆F₅)(tht)との反応を行うと、期待した錯体[R^H₂P Au(C₆F₅)] **6**_{Au}が62%の収率で得られた(式2)。錯体 **6**_{Au}の構造は最終的に単結晶エックス線結晶構造解析により決定した。結晶中 **6**_{Au}は単核錯体であり、顕著な分子間相互作用は確認されなかった。P–Au 結合距離は 2.2510(6) Å であり、一般的な P–Au 結合距離と同程度であった。また、リン周りの結合角の和は 358.43°と 360°に近く、リン原子はほぼ平面三配位構造をとっていることが分かった。このことから、**6**_{Au}において不対電子はほぼリン原子上に局在化していると考えられる。

6_{Au}の溶液中の電子状態について知見を得るため、室温、2-MeTHF 溶液中で ESR スペクトルの測定を行った。g 値 2.0021 にダブルレットが観測され、これは ³¹P 核 (I=1/2, 天然存在比 100%)との超微細結合定数(以下 hfcc)に由来する。その値 [a(³¹P)=15.7 mT]は配位前のラジカル R^H₂P[•]の値 [a(³¹P)=9.07 mT]より大きかった。これは金への配位によりリン上の不対電子の収容されている軌道の s 性が増加したことが原因と考えられる。理論計算による解析においては、**6**_{Au}の不対電子は 92%リン上に局在化していることがわかった。この錯体ではホスフィニルラジカル金(I)錯体 **6**_{Au}と、ホスフィド金(II)錯体 **6**_{Au}'の両方の電子状態が考えられるが、構造、分光学的性質、および理論計算から **6**_{Au}はホスフィニルラジカル金(I)錯体であるということが示された。錯体 **6**_{Au}については再結晶を複数回繰り返し、純度を十分高めたサンプルを用いて温度可変紫外可視吸収スペクトルを測定したが、吸収に大きな温度依存性はなかった。



以上の知見を参考に、**6**_{Au}に対応する銅錯体 **6**_{Cu}の合成を行った。R^H₂P[•]に対し、0.25 当量の [Cu(C₆F₅)₄] (**7**)を反応させたのち Et₂O から再結晶することで **6**_{Cu}を収率 22%で得ることに成功した(式3)。この反応は収率に問題があったが、前駆体を **8**に変更することで収率が著しく向上した(収率 96%)。化合物 **6**_{Cu}の構造は最終的に単結晶 X 線結晶構造解析より決定し、金錯体 **6**_{Au}と同様の構造上の特徴を持つことを明らかにした。理論計算の結果からも、この錯体はホスフィニルラジカル配位の銅(I)錯体であることが支持された。



興味深いことに、金錯体と異なり 6_{Cu} の溶液は溶媒依存性のサーモクロミズム（温度による色の変化）が観測された。 6_{Cu} の 3-メチルペンタン(3-MP)溶液は室温で淡黄色であるが、約 150 K 以下の温度では青色を呈した。一方 2-メチル THF (2-MTHF) 溶液の色は低温において橙色に変化した（図 3）。温度可変 EPR スペクトルを測定したところ、 6_{Cu} の 3-メチルペンタン(3-MP)溶液は低温側で EPR シグナルが消失することが分かった。この結果は低温で常磁性錯体 6_{Cu} は二量化して反磁性錯体 $[6_{Cu}]_2$ になっていることを強く示唆している。想定されるいくつかの二量体の構造について、TD-DFT 計算により電子遷移を求めたところ、ホスフィニルラジカルが架橋した構造が長波長側の吸収帯を良く再現したため、この構造の二量体が低温で生じていると判断した（スキーム 1）。また、2-MeTHF 中における橙色へのサーモクロミズムについても同様に解析することで、低温側では 2-MTHF が 6_{Cu} に配位した錯体 $6_{Cu}(2-MTHF)$ が生じていると考えられる。

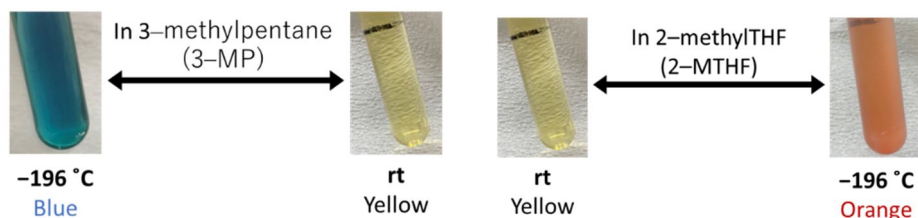
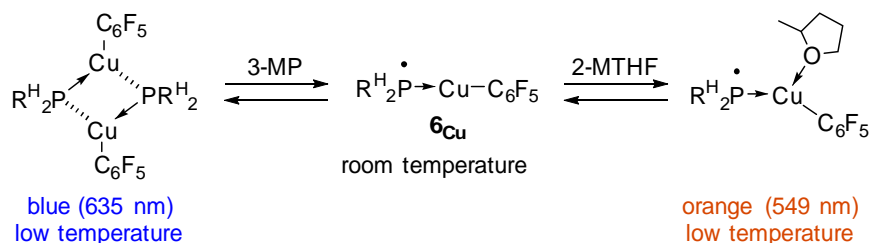
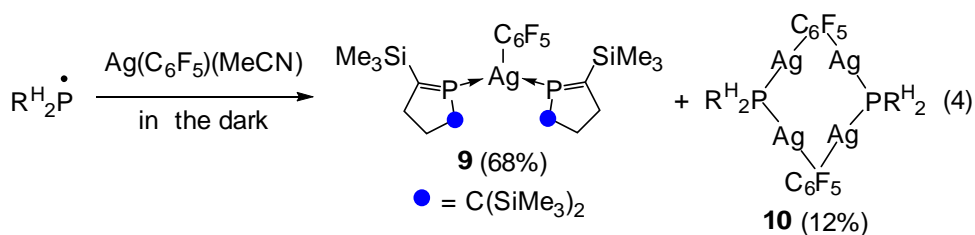


図 3. 錯体 6_{Cu} の溶媒依存性サーモクロミズム.

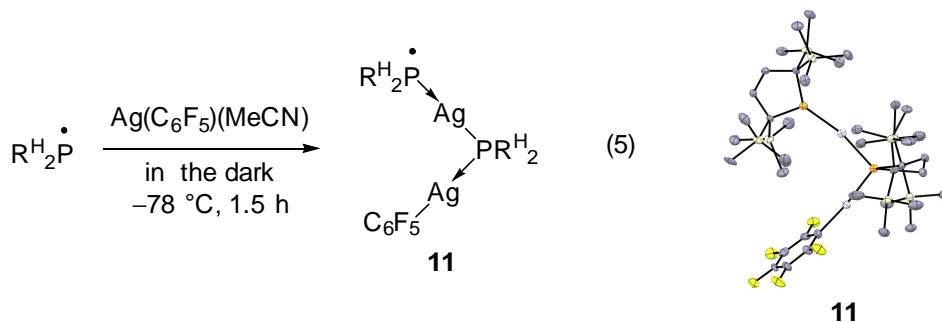
Scheme 1



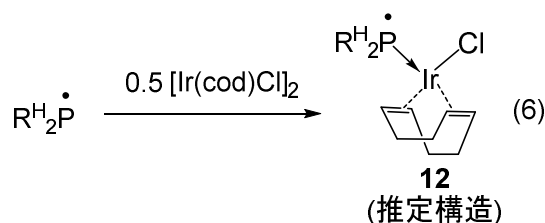
ラジカル $R^{H_2}P\cdot$ と $Ag(C_6F_5)(MeCN)$ を反応させて銀錯体 6_{Ag} の合成を検討した（式 4）。反応溶液の EPR スペクトルからは 6_{Ag} の生成が示唆されるものの、そのシグナルは時間経過とともに減少し、同時に金属銀の黒色沈殿が生じた。主な生成物はホスファアルケン銀錯体 **9** であり、同時に銀 4 核錯体 **10** も低収率で生成していることがわかった。単結晶エックス線結晶構造解析により、錯体 **10** はホスフィドおよびペンタフルオロフェニル基いずれもそれぞれ二つの銀原子に架橋することで 4 核錯体を形成していることが判明した。



低温で反応および単離操作を行うことで 6_{Ag} を初期生成物として得ようとしたが、実際に得られたのは銀二核錯体 **11** であった（式 5）。以上のことから 6_{Ag} は配位子交換反応により生成するものの、低温であっても速やかに分解してしまうと考えられる。このように $R^{H_2}P\cdot M(C_6F_5)$ ($M = Cu, Ag, Au$) 錯体はその中心金属に応じて大きく異なる性質を持つことがわかった。



ホスフィニルラジカルが配位した 9 族錯体の合成を検討した。 $R^H_2P\cdot$ とイリジウム錯体 $[(cod)IrCl]_2$ ($cod =$ シクロオクタジエン) との反応を行った (式 6)。反応混合物の EPR スペクトルは $R^H_2P\cdot$ 由来のシグナルのほかに、もう一種類のシグナル [$g = 2.0070$, $a(^{31}P) = 16.1$ mT] が観測された。新たなシグナルの特徴が 6_{Au} に類似していることから、目的の錯体 $R^H_2P\cdot Ir(cod)Cl$ (**12**) が生成したと判断した。この錯体は徐々に分解し、対応するクロロホスフィンおよびそのイリジウム錯体を与えた。



溶媒依存性のサーモクロミズムなど、ホスフィニルラジカルが配位した金属錯体の性質は置換基サイズによって制御しようと考えられたため、置換基をより嵩高くしたリンラジカル **13** の合成について新たに取り組んだ。併せて、リンの酸化数による性質の変化と、リンと硫黄による多座配位子となることを期待し、ホスホリルラジカル類 **14E** ($E = O, S, Se, Te$) の合成を検討した (図 4)。ラジカル **13** については単離に成功して構造を確定した。**14E** については現在検討中である。この研究の途上で得られたシリルアルキル基を持つクロロホスフィン類は穏やかな加熱により容易にクロロシランの脱離が起こり、対応するホスファアルケン **15** およびホスファアルケンスルフィド **16S** を与えることを見出した。これは新しいホスファアルケン類の合成法になりうる。これらの酸化還元反応による開殻化と遷移金属錯体との錯形成を現在検討している。

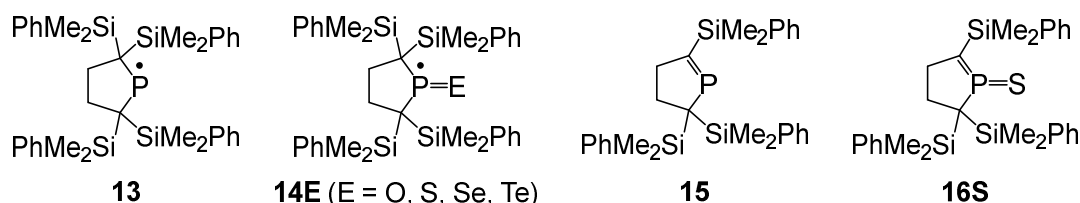


図 4. 置換基をより嵩高くしたリン中心ラジカル **13** および関連化合物。

4. 研究成果

配位子交換反応によりホスフィニルラジカルが配位した 11 族金属元素錯体 $R^H_2P\cdot M(C_6F_5)$ ($M = Cu, Ag, Au$) 錯体の合成を行い、金および銅錯体については単離に成功し、その性質を明らかにした。銀錯体は生成するものの、容易に金属銀の析出を伴い分解することがわかった。銅錯体 6_{Cu} は溶媒依存性のサーモクロミズムを示すことを見出し、その原因が二量化あるいは溶媒の配位によるものであることを解明した。今回観測された銅錯体の二量化は、温度に伴い常磁性単核錯体と反磁性二核錯体のスイッチと捉えることもできる。このようにホスフィニルラジカルが配位した 11 族錯体は、中心金属に応じて溶液中の挙動が大きく異なることを実験的に示すことができた。

以上の結果は本研究課題のコンセプトを実証した点で重要であるとともに、今後研究を他の金属錯体に広げるうえで有用な情報である。ホスフィニルラジカル銅錯体の溶媒依存性サーモクロミズムは当初掲げていた「外部環境に応じて電子状態が鋭敏に変化する錯体の創成」を実証したことになり、今後さらなる研究が期待できる。例えば複雑なスピン状態を持つ多核錯体の構築に展開できる。錯体の合成には至っていないものの、置換基開発の途上見出した穏やかな条件で実施できるホスファアルケン類の合成法は、今後様々なホスファアルケン類、例えばホスファアルケンスルフィド ($R_2C=PR'S$) やより高周期元素の類縁体の合成にも適応できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fumiya Hirakawa, Hiroshi Nakagawa, Shunya Honda, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto	4. 巻 85
2. 論文標題 Trialkylphosphines Having a Bulky Phosphacyclopentane Backbone: Structural and Redox Properties Depending on the Exocyclic Alkyl Groups and EPR Observation of a Persistent Trialkylphosphine Radical Cation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14634-14642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c01393	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 Abe Takashi, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki	4. 巻 95
2. 論文標題 A Thermally Robust Cyclic Dialkylsilylene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 175 ~ 177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210399	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 Yanagisawa Daichi, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki	4. 巻 52
2. 論文標題 Silacyclopropenylsilylene-NHC Complex: Synthesis by (1+2) Retro-cycloaddition, Dynamic Behavior in Solution, and Ring-expansion Reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 124 ~ 127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220528	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 Ishida Shintaro, Sakamoto Kengo, Kobayashi Ryo, Iwamoto Takeaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Coordination Induced Migration of Aryl Groups in the Reactions of a Dialkylsilanone with a Series of Triarylboranes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 e20230030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202300307	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 Honda Shunya, Sugawara Ryutarō, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki	4. 巻 143
2. 論文標題 A Spiropentasiladiene Radical Cation: Spin and Positive Charge Delocalization across Two Perpendicular Si=Si Bonds and UV-vis-NIR Absorption in the IR-B Region	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2649 ~ 2653
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c12426	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 Koike Taichi, Osawa Raiki, Ishida Shintaro, Iwamoto Takeaki	4. 巻 61
2. 論文標題 Synthesis, Structure and Electronic Properties of a Stable Type 3 Electron 2 Center Bonded Species: A Silicon Analogue of a Bicyclo[1.1.0]butane Radical Anion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202117584
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202117584	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2件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 石田真太郎
2. 発表標題 ケイ素多重結合を相互作用ユニットとして用いた分子系の構築
3. 学会等名 ケイ素化学協会Web講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shintaro Ishida
2. 発表標題 Benzodisilacyclobutadiene and related compounds: Formal cyclic 4n ⁻ -electron systems incorporating Si=Si units
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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
--	---------------------------	-----------------------	----

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