

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05490

研究課題名(和文) ケイ素支持配位子で活性化された金属中心を持つ触媒の創製とC-H結合変換への利用

研究課題名(英文) Development of Catalysts Bearing Metal Centers Activated by Silicon-Based Supporting Ligands and Their Use for Transformation of C-H Bonds

研究代表者

小室 貴士 (Komuro, Takashi)

東北大学・理学研究科・講師

研究者番号：20396419

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)：本研究では、中心金属の反応性を向上させる作用を示すケイ素配位子(シリル配位子)をもつ、金属錯体触媒を開発した。特に、当該錯体での化学結合を切断する能力を向上させるため、「高い電子供与性」や「2つの金属を保持する機能」を付与した新しいシリル多座配位子をもつ錯体を設計・合成して、それらの触媒活性を調べた。さらに、ニトリルのC-N三重結合をヒドロボウ素化する鉄触媒や、リン化合物のアルキル基の強固なC-H結合を触媒的に開裂させて重水素化するイリジウム触媒の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、独自に設計したシリル多座配位子をもつ金属錯体を合成する手法を確立し、それらの錯体が化学結合を切断し組み換える触媒として機能することを実証できた。特に、安価で資源豊富な鉄を当該錯体触媒の中心金属として利用できることや、切断困難な脂肪族C-H結合の活性化に当該触媒が有用であることを見出した。これらの成果は、学術的な新規性が高いだけでなく、開発した触媒を用いて有用物質を従来法よりも高効率に合成する応用研究へと今後つながる可能性があるため、社会の持続可能な発展にも将来活用できると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed metal complex catalysts bearing silicon-based ligands (silyl ligands), which were expected to enhance the reactivity of the metal centers. Specifically, to improve the activity of such complexes toward cleavage of chemical bonds, we designed and synthesized metal complexes supported by new silyl multidentate ligands possessing “high electron donating property” or “function to hold two metal centers”, and we also investigated their catalytic activity. Moreover, we succeeded in developing an iron catalyst for hydroboration of a C-N triple bond of nitrile and an iridium catalyst for deuteration via cleavage of robust alkyl C-H bonds of a phosphorus compound.

研究分野：有機金属化学，金属錯体化学

キーワード：ケイ素配位子 金属錯体 多座配位子 配位子設計 二核錯体 触媒 結合活性化 金属-配位子協働作用

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は、均一系触媒として働き、多様な有用物質の合成に利用されている。特に、金属錯体触媒を用いて有機化合物中に遍在する炭素-水素(C-H)結合を直接組み替える反応は、医薬品や機能性材料などの化成品を従来よりも少ないステップ数で効率よく合成する手法として、有機合成化学の分野で注目されている。このような状況下、金属錯体触媒の開発が活発に行われており、触媒性能(活性・選択性)の向上や新しい反応の発見がなされている。この開発のため、金属に結合させる支持配位子の配位元素や骨格を適切に選択し設計することで、金属の反応性を向上させ、そこでの結合の切断を容易にさせることが有効な手段となる。

金属錯体触媒の支持配位子の選択肢の一つとして、資源豊富元素であり電気陽性なケイ素(Paulingの電気陰性度:1.90)で金属に結合するシリル配位子(-SiR₃)を組み込んだ多座配位子が最近活用されつつある^①。シリル配位子は電子供与性(σ-供与性)が強く、トランス影響も大きいため、この配位子をもつ錯体では、金属中心が電子豊富となるとともに、金属上に反応サイトをもつ配位不飽和種が発生しやすい(図1a)。これらの特長により、シリル配位子をもつ錯体は、反応性の低い結合(例:C-H結合)の金属への酸化的付加による開裂を経る反応に対し、高活性な触媒として働くことが期待される。また、従来の単座のシリル配位子は金属から解離しやすい性質を示すため、支持配位子として利用する際の障害となっていたが、多座配位子骨格内部にシリル配位部位を組み込むことでキレート効果により解離が抑制され、この障害を克服できる。実際、研究代表者らはこれまでに、独自のシリル多座配位子をもつ錯体が、強固な芳香環C(sp²)-H結合を温和な条件下(室温~40 °C)で組み換える反応(H/D交換、シリル化およびボリル化)の高活性な触媒として働くことを見出してきた。

しかし、シリル多座配位子をもつ錯体をC-H結合に代表されるような強固な結合の変換反応の触媒として適用した例は限られており、例えば、当該錯体を、芳香環C(sp²)-H結合よりも活性化が困難な脂肪族化合物のC(sp³)-H結合を変換する反応の触媒として用いた例は、当時報告されていなかった。また、従来の金属-シリル錯体を触媒としたC-H結合の組み換え反応では、高温での加熱が必要(通常80 °C以上)な場合が多く、触媒性能の改善が求められていた。

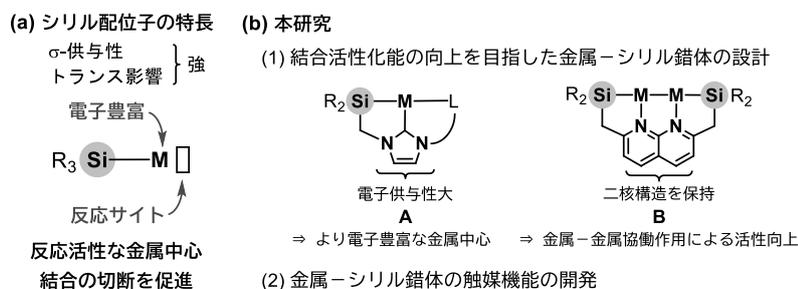


図1 シリル配位子の特長と本研究での課題

2. 研究の目的

上記背景に基づき、本研究では、研究代表者らのこれまでの研究を進展させて、金属-シリル錯体の中心金属での化学結合を切断する能力を増強することを目的として、以下の(1)および(2)に示す2種類の新規配位子をもつ錯体A、Bを開発対象とした(図1b)。

(1) 共に電子供与性の大きなシリル配位子とN-複素環式カルベン(NHC)とを配位部位として含む多座配位子をもつ、錯体Aの開発を目指した。Aでは、従来錯体よりもさらに電子豊富となった金属上で、C-Hなどの強固な結合の酸化的付加がより温和な条件下で進行すると期待した。

(2) 2つの金属を近接した位置に保持する1,8-ナフチリジンとシリル配位部位とを連結させた新規配位子を開発し、二核錯体Bへと誘導することを目指した。Bでは、シリル配位子の効果だけでなく、2つの金属同士の協働作用のため、反応する基質分子の捕捉と結合活性化がより容易に起こると期待した。シリル錯体を触媒として用いる研究を二核錯体へと発展させた例はほとんどなく、未開拓の部分が多いため、学問的にも新しい知見が得られると考えた。

錯体A、Bおよび従来研究で開発した錯体を触媒として用い、強固な結合(例:C-H結合)を温和な条件下で切断し組み換える反応の開発を目指した。

3. 研究の方法

研究目的を達成するため、以下の(1)~(3)の手順で研究を行った。

(1) シリル-NHC多座配位子およびシリル-ナフチリジン多座配位子の前駆体となる、ヒドロシリル基をもつ有機ケイ素化合物を合成した。

(2) (1)で得られた前駆体と低原子価の金属錯体とのSi-H酸化的付加を経る反応により、目的のシリル多座配位子をもつ錯体A、Bを合成・単離し、それらの合成手法を確立した。錯体の分子構造や基本的性質(溶液中での動的挙動、金属中心の電子状態など)を、X線結晶構造解析やスペクトル測定により明らかにした。

(3) (2)で合成した錯体A、Bおよび従来研究で合成したシリル錯体について、反応性を明らかにするとともに、それらの錯体を触媒として用い、強固な結合を切断し組み換える反応を開発した。特に、有機合成での利用価値が高いC-H官能基化反応を開発目標とした。

4. 研究成果

(1) シリル-NHC複素環式カルベン(NHC)多座配位子をもつ金属錯体の合成と触媒機能開発

シリル配位子と NHC がメチレン鎖(-CH₂-)で連結された SiCSi, SiCN および SiC 型の新規多座配位子の前駆体を合成し、それぞれがキレート配位したルテニウム錯体 **1a-c** (M = Ru) へと誘導した(図 2 a). さらに、一部の配位子前駆体から、鉄やイリジウムを中心金属とする錯体も合成できることを、X線結晶構造解析およびスペクトル解析により明らかにした. 本研究で開発した合成手法は、今後様々な金属をもつシリル-NHC キレート錯体の開発に利用できるという、汎用性をもつと期待される.

SiC 型のシリル-NHC 二座配位子をもつ鉄およびルテニウム錯体 **2** が、ニトリルの強固な C≡N 三重結合を二重ヒドロホウ素化してビス(ボリル)アミンを与える反応の触媒となることを見出した(図 2 b). 本反応は、中圧水銀灯を用いた光照射条件下($\lambda > 300$ nm)で進行し、鉄錯体の触媒活性のほうが高い. これは、鉄錯体のほうがその紫外可視吸収スペクトルの吸収帯が長波長側にシフトしており、光吸収の効率が向上し、より短時間で多くの触媒活性種が反応系中で生じることに起因している. 鉄触媒 **2** (M = Fe)を用いた場合、従来例よりも少ない触媒量(0.5 mol%)で反応が進行し、その触媒回転数(TON)は約 170 であった. 今回の結果を端緒として、今後、**2** (M = Fe)のような資源量豊富な 3d 遷移金属を中心金属とするシリル-NHC キレート錯体触媒を開発する研究へと展開する予定である. 豊富元素を用いた触媒の開発は、持続可能な開発目標(SDGs)の達成に貢献するため、その意義が大きい.

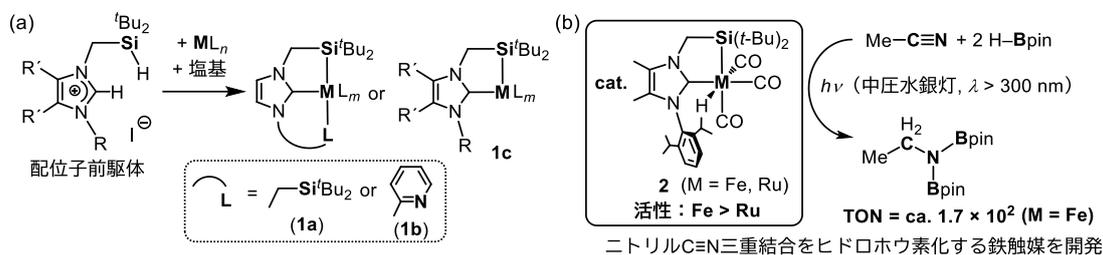


図 2 シリル-NHC多座配位子をもつ錯体の合成およびその触媒作用

(2) ビス(シリル)-ナフチリジン多座配位子をもつ二核錯体の合成および触媒作用

1,8-ナフチリジンの 2,7-位に 2つのシリル配位部位がメチレン鎖で連結された SiNNSi 型配位子の前駆体(ビス(ヒドロシラン))を合成し、Si-H 酸化的付加を経る反応により、ルテニウム二核錯体 **3** へと誘導した(図 3 a). 触媒量の錯体 **3** 存在下でアルキンと第三級シランとを反応させると、C≡C 三重結合のヒドロシリル化が進行したのに対し、**3** を触媒としたアルキンと第二級シランとの反応では、C≡C 結合が部分水素化されてアルケンが生成した(図 3 b). これらの結果から、錯体 **3** が Si-H 結合を触媒的に活性化することがわかった. アルキンの部分水素化反応は、第二級シランの代わりに二水素を用いても進行した. このことから、第二級シランを用いた場合の反応では、シランの脱水素カップリングが系中で起こり、生じる二水素が部分水素化に利用されることが示唆された. 今後、図 3 b の触媒反応の進行に 2つの金属の協働作用が寄与することを検証するとともに、触媒 **3** を Si-H 結合よりも強固な結合(C-H など)を組み換える反応に利用することを目指して、実験的研究をさらに進める予定である.

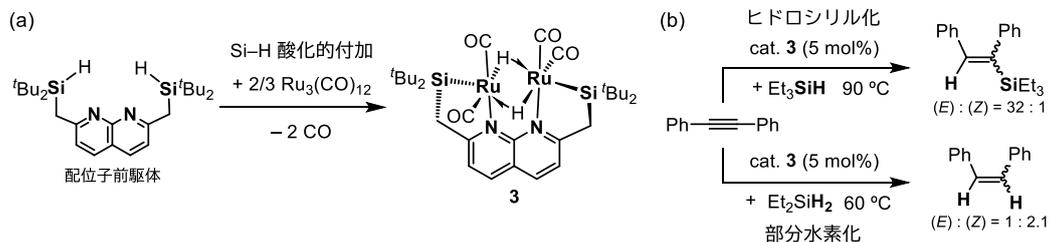


図 3 ビス(シリル)-1,8-ナフチリジン多座配位子をもつ二核ルテニウム錯体の合成と触媒作用

(3) シリル-ナフチリジン配位子をもつ錯体：金属-配位子協働作用を利用した小分子の捕捉・活性化と触媒への応用

(2)の研究と関連する配位子として、1つのシリル配位部位のみを 1,8-ナフチリジンの 2 位にメチレン鎖で連結した多座配位子を開発し、9 族金属(ロジウムおよびイリジウム)の単核錯体 **4, 5** (図 4)を合成した. 錯体 **4, 5** は、トランス影響が強いシリル配位部位のトランス位の金属上に空配位座を有し、その近傍に非配位のナフチリジン窒素の孤立電子対が存在するため、金属-配位子(窒素の孤立電子対)間での協働作用に基づく結合活性化ができると期待される.

そこで、得られた錯体 **4, 5** の反応性を調べた. まず、ロジウム錯体 **4** にボラン付加体 BH₃・SMe₂ を反応させたところ、ナフチリジン窒素が BH₃ のホウ素に結合するとともに、2つの B-H 結合が金属に配位した錯体が得られ、金属と配位子の両方が反応に関与し、BH₃ が捕捉されることが示

された(図4a)．次に、イリジウム錯体 **5** の反応性および触媒作用を調べた結果、**5** が室温かつ 1 気圧の水素雰囲気下という温和な条件下でアルケンを水素化する高活性な触媒として働くことを見出した(図4b)．本触媒反応の円滑な進行に、金属と窒素の孤立電子対との協働作用が寄与していると考えられる．この仮説を検証するため、非配位の窒素部位をもたない類縁錯体を合成し、その触媒活性を比較した．その結果、触媒活性の低下が見られたことから、窒素の孤立電子対の効果が支持された．したがって本研究により、シリル配位子の特長を利用して、金属-配位子協働作用に基づく結合活性化を起こす錯体触媒を分子設計できた．

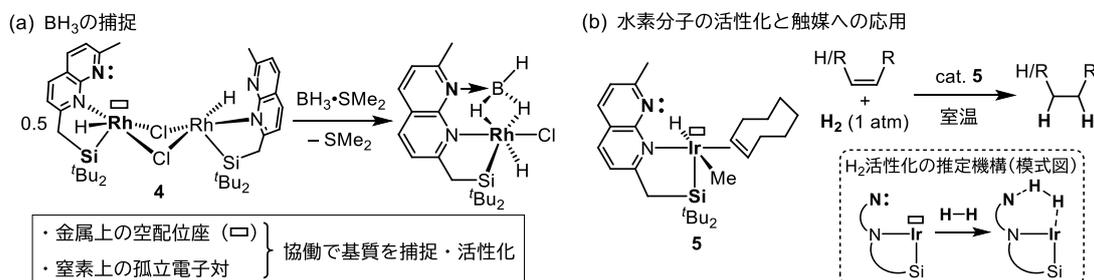
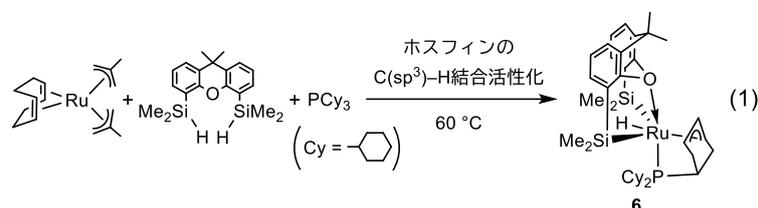


図4 シリル-1,8-ナフチリジン配位子をもつ錯体の金属-配位子協働作用に基づく反応性・触媒作用

(4) ビス(シリル)キレート錯体を触媒としたトリアルキルホスフィンの位置選択的な C(sp³)-H 重水素化反応の開発

研究代表者が従来から対象としてきた、「キサンテン骨格で連結されたビス(シリル)キレート配位子」をもつルテニウム錯体の新しい合成経路を開発するため、ビス(アリル)錯体、ビス(ヒドロシリル)キサンテン、およびトリアルキルホスフィンとの反応を行った(式1)．



その結果、 π -アリル配位部位をもつビス(シリル)錯体 **6** が得られた．この反応では、系中で生じたビス(シリル)錯体中間体で、ホスフィンの C(sp³)-H 結合の切断が起こったと考えられる．

式1の結果と関連するホスフィンの C(sp³)-H 結合活性化が、イリジウム錯体の系でも起こることを見出し、さらにその結果を応用し、触媒的にホスフィンの C(sp³)-H を重水素化できることがわかった．ビス(シリル)イリジウム錯体 **7** (研究代表者らの以前の研究で合成)^② を触媒前駆体として用いることで、トリシクロヘキシルホスフィン PCy₃ の 3, 5-エクアトリアル位および 4-アキシアル位の C(sp³)-H を、過剰量のベンゼン-d₆ との H/D 交換により位置および立体選択的に重水素化する反応の開発に成功した(図5)．この反応は、金属錯体を用いてトリアルキルホスフィンの C(sp³)-H の重水素化を触媒的に進行させた初めての例である．

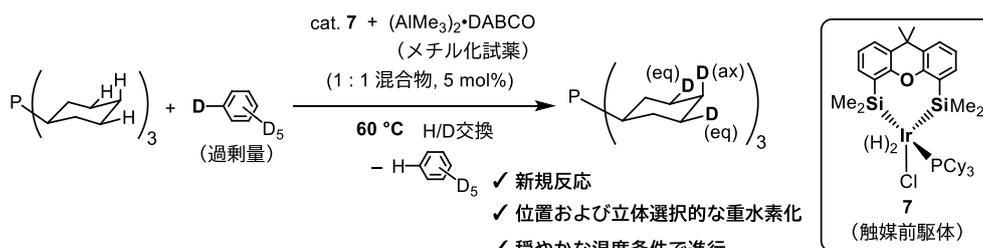


図5 ビス(シリル)イリジウム錯体を触媒としたホスフィンのアルキル基の C(sp³)-H 重水素化

一般に C(sp³)-H の触媒的変換反応には 100 °C 以上の高温条件が必要となるのに対して、本反応では 60 °C という温和な条件下で進行したことは注目に値する．研究背景で述べたシリル配位子の特長(電子供与性とトランス影響が共に強い)が、触媒反応の円滑な進行に寄与しているといえる．本研究により、シリル多座配位子をもつ金属錯体が、極めて強固な C(sp³)-H 結合を温和な条件下で組み換える触媒として働くことを示した先駆的な成果が得られた．

<引用文献>

- ① (a) J. Takaya, *Chem. Sci.*, **12**, 1964–1981 (2021); (b) Y. Sunada, H. Nagashima, *Dalton Trans.*, **46**, 7644–7655 (2017)
- ② T. Komuro, K. Furuyama, T. Kitano, H. Tobita, *J. Organomet. Chem.*, **751**, 686–694 (2014)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Komuro Takashi , Asagami Junpei , Higashi Hironori , Sato Keita , Hashimoto Hisako , Tobita Hiromi	4. 巻 40
2. 論文標題 Catalysts for Regio- and Stereoselective C(sp ³)-H Deuteration of Tricyclohexylphosphine with Benzene-d ₆ Generated via Dehydrochlorination of Chlorido(dihydrido)iridium Complexes Containing a Xanthene-Based Bis(silyl) Chelate Ligand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3113 ~ 3123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.1c00359	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 Kitano Takeo , Komuro Takashi , Sato Keita , Tobita Hiromi	4. 巻 919
2. 論文標題 Synthesis of ruthenium-bis(silyl) chelate complexes without carbonyl ligands by reactions of a bis(allyl)ruthenium(II) complex with bis(hydrosilyl)xanthene and phosphines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 121316 ~ 121316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem.2020.121316	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 Sato Keita , Komuro Takashi , Hashimoto Hisako , Tobita Hiromi	4. 巻 49
2. 論文標題 Bifunctional Rhodium Complex Featuring a Silyl-1,8-naphthyridine Si,N-Chelate Ligand: Cooperation of Metal and Pendant Base for Capture and Bond-weakening of BH ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1431 ~ 1434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200489	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10件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Sato Keita , Komuro Takashi , Tobita Hiromi , Hashimoto Hisako
2. 発表標題 Group 9 metal complexes bearing silyl-1,8-naphthyridine Si,N-chelate ligands: synthesis and reactivity based on cooperation of metal and pendant nitrogen base
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 早坂光平, 小室貴士, 橋本久子
2. 発表標題 Iron and ruthenium complexes bearing a silyl(N-heterocyclic carbene) chelate ligand: synthesis and catalysis for double hydroboration of nitriles
3. 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤啓太, 小室貴士, 橋本久子, 飛田博実
2. 発表標題 シリル(1,8-ナフチリジン)ロジウム錯体のボラン付加体の反応性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小室貴士
2. 発表標題 シリルキレート錯体の配位子設計に基づく特異な触媒機能の開発
3. 学会等名 錯体化学若手の会 第5回ウェブ勉強会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤啓太, 小室貴士, 橋本久子, 飛田博実
2. 発表標題 シリル(1,8-ナフチリジン)イリジウム錯体を触媒としたアルケンの水素化: 金属-塩基性窒素協働作用による活性向上
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤啓太, 小室貴士, 橋本久子, 飛田博実
2. 発表標題 A Silyl-1,8-Naphthyridine Iridium Catalyst: Hydrogenation of Alkenes via Metal-Ligand Cooperation
3. 学会等名 令和2年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤啓太, 小室貴士, 大沢智博, 橋本久子, 飛田博実
2. 発表標題 シリル(1,8-ナフチリジン)二座配位子を持つ9族遷移金属錯体: 金属-配位子協働作用に基づく反応性
3. 学会等名 第24回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東周論, 小室貴士, 飛田博実
2. 発表標題 キサンテンを基本骨格としたピス(シリル)キレート配位子を持つポリヒドリドレニウム錯体の合成と反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤啓太, 小室貴士, 飛田博実
2. 発表標題 シリル(1,8-ナフチリジン)多座配位子を持つイリジウムおよびロジウム錯体の合成, 構造および反応
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 東周論, 小室貴士, 飛田博実
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Rhenium Complexes Bearing a Bis(silyl)xanthene Ligand
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学大学院理学研究科化学専攻 無機化学研究室ホームページ
<https://www.tohokuinorgchem.com/>

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