

令和 5 年 5 月 17 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05500

研究課題名(和文) 求核的0価炭素配位子を基盤とした高活性金属錯体の新機能創出

研究課題名(英文) Development of new functional organometallic complexes based on nucleophilic carbon(0) ligands

研究代表者

久保 和幸 (Kubo, Kazuyuki)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・助教

研究者番号：90263665

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)：ピンサー型カルボジホスホラン(CDP)-白金錯体が多くのエ-H結合(E = B, C, N, Si, P)を協働的に活性化する能力を有することを明らかにした。特にSi-H結合活性化反応を触媒反応へ応用し、これを基盤とした様々な有機不飽和化合物(アルキン、アルケン、アルデヒド、カルボン酸等)の触媒的シリル化反応を詳細に検討した。また、E=C=E' (O=C=O, S=C=S, O=C=NPh)との反応によってC=E'結合の切断を伴ってEC-白金錯体が生成することを見出した。さらに、CDP錯体の複核化を検討し、金属塩添加による触媒反応加速効果を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで未開拓であった0価炭素化合物の反応性配位子としての機能に焦点を当て、CDP錯体による協働的基質活性化反応を様々な基質で達成した。得られた知見を基に、CDP錯体を基盤とする触媒的有機合成の進展につながる重要な知見を得ることができた。さらに、CDPに複数の遷移金属中心を導入することによるCDP錯体のさらなる高機能化、高活性化への端緒が得られた。

研究成果の概要(英文)：Pincer-type carbodiphosphorane(CDP)-platinum complexes were shown to undergo a variety of E-H activation reactions (E = B, C, N, Si, P), showing their cooperative reactivity at the metal-carbon(0) bond. The Si-H activation ability of the CDP complexes has been successfully applied to the catalytic silylation reactions of alkynes, alkenes, aldehydes, or carboxylic acids. The CDP complexes also react with E=C=E' (O=C=O, S=C=S, or O=C=NPh) to form EC-Pt complex, where the C=E' bond is activated.

The reactions of the CDP complexes with various metal additives were examined to explore the development of multi-metallic CDP complex, some of which exhibit remarkably high catalytic performance in the hydrosilylation reactions of alkynes.

研究分野：有機金属化学

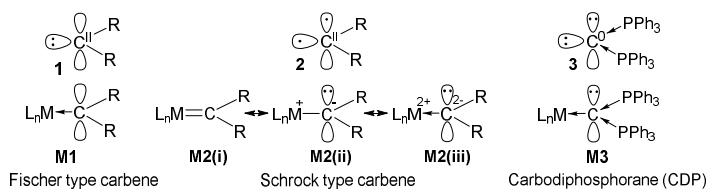
キーワード：0価炭素配位子 カルボジホスホラン 白金錯体 結合活性化 協働反応 複核錯体

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

二配位炭素化合物であるカルベン **1**, **2** は遷移金属に対して配位子として働き、現代の有機金属化学の発展に極めて重要な役割を果たしてきた(Chart 1)。これらの従来型カルベンに加えて、近年“0 価炭素配位化合物(L C⁰ L)”として記述される新たな炭素配位子が注目されている¹。最も典型的な 0 価炭素化合物であるカルボジホスホラン **3** (CDP) の電子構造はジアニオン型 Schrock カルベン錯体 **M2(iii)** 中の炭素原子に類似し、遷移金属に配位してもなお高い求核的反応性を示す。即ちカルボジホスホランは反応性配位子として働き、複核錯体の形成や金属との協働反応性に基づく新規な結合切断反応や分子変換反応への応用が期待できる。これまでに CDP をはじめとする多くの 0 価炭素錯体が報告され、近年これを触媒として用いた物質変換反応の例も次第に増え始めている。しかし現状では、そのほとんどの場合において 0 価炭素配位子は触媒の電子的、立体的な環境を調整する支持配位子として用いられているにすぎない。

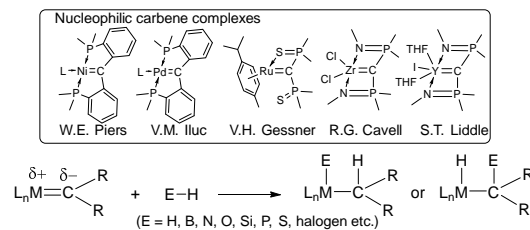


1. 最も典型的な 0 価炭素化合物であるカルボジホスホラン **3** (CDP) の電子構造はジアニオン型 Schrock カルベン錯体 **M2(iii)** 中の炭素原子に類似し、遷移金属に配位してもなお高い求核的反応性を示す。即ちカルボジホスホランは反応性配位子として働き、複核錯体の形成や金属との協働反応性に基づく新規な結合切断反応や分子変換反応への応用が期待できる。これまでに CDP をはじめとする多くの 0 価炭素錯体が報告され、近年これを触媒として用いた物質変換反応の例も次第に増え始めている。しかし現状では、そのほとんどの場合において 0 価炭素配位子は触媒の電子的、立体的な環境を調整する支持配位子として用いられているにすぎない。

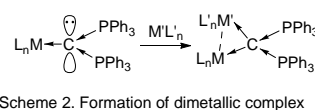
2. 研究の目的

0 価炭素配位子は新しい反応性炭素配位子として従来の有機金属化学を拡張し、未来の有機合成や機能性材料開発に大きく貢献する可能性がある。本研究では、以下に述べる CDP 配位子の特性に基づき、(1)「0 価炭素 - 金属間協働的基質活性化反応の開発」と(2)「0 価炭素架橋複核錯体の機能開発」という 2 つの視点からこの新しい 0 価炭素金属錯体の化学を開拓することを目的としている。

(1) CDP 配位子は中心の 0 価炭素原子が 2 つのローンペアを有し、その電子構造はジアニオン性 Schrock 型カルベン **M2(iii)** に類似している(Chart 1)。これらの配位者に共通する大きな特徴の一つは、遷移金属に配位してもなお炭素上に活性ローンペアを持つ点にある。近年、求核的 Schrock 型カルベン錯体が数多く合成され、これを用いた結合活性化反応が見出されている(Scheme 1)²。これらの反応においてはカルベン炭素が分子内塩基として働き、Lewis 酸性金属と協働して不活性結合の活性化を実現している。CDP はホスフィンに代表される電気的中性二電子供与配位子との互換性を持ち、幅広い有機金属錯体に導入可能である一方、ジアニオン性 Schrock 型カルベン配位子と類似した求核的反応性配位子として協働的な反応関与が期待される。

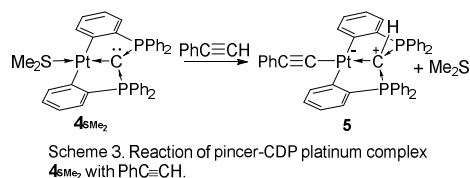


(2) CDP は、炭素上の 2 つのローンペアを使って金属を架橋し、複核錯体を与えることが知られている(Scheme 2)¹。複核錯体には複数の金属中心によって単核では見られない物質変換を達成する金属間協働効果や、金属間結合の切断を伴って配位不飽和活性種を容易に生成する高活性触媒前駆体としての機能を発現する可能性がある。特に CDP 架橋複核錯体においては、強電子供与性 C(0)架橋により接近した 2 つの金属間で強い相互作用(metallophilic interaction)が誘起され、これに起因する特異な反応性や物性が期待できる。



3. 研究の方法

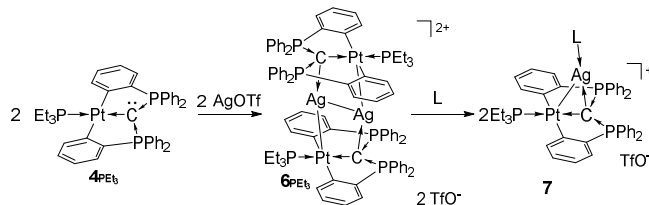
(1) これまでにピンサー型(平面型 3 座配位)骨格によって強固に固定した CDP - 白金錯体 **4_{SM₂}** の合成に成功し³、これがアルキン C-H 結合の活性化を伴って錯体 **5** を与えることを見出している(Scheme 3)。本研究ではこのような結合活性化反応に注目し、**4** を基盤とした各種 E-H 結合 (E = H, B, C, N, O, Si, P, S, halogen etc.) の活性化を調査し、これを不飽和化合物 (C=C, C≡C, C=O etc.) への付加反応や、各種カップリング反応等を達成する触媒的分子変換反応へと発展させることを検討した。また、**4** と O=C=O や S=C=S, PhN=C=O などの不飽和分子との反応を検討した。



(2) これまでに錯体 **4_{PEt₃}** を用いた複核錯体 **6_{PEt₃}** ならびに **7** の合成を報告している(Scheme 4)⁴。本研究ではこれらの複核錯体を用いた触媒反応を検討し、その単量体との反応性の比較を行う

とともに、他の金属塩、基質、共存配位子の反応性への影響などの調査を行った。これを通して、CDP 錯体を用いた触媒反応における複核化の効果（金属塩添加効果）に関する考察を行った。

(3) CDP 配位子の電気化学的、光化学的機能化を目的に、その骨格に遷移金属フラグメントを導入したメタロ CDP の合成を検討した。

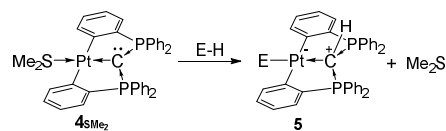


Scheme 4. Formation of Pt/Ag multimetallic complexes

4. 研究成果

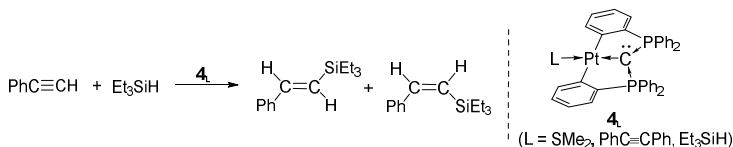
(1) 0 価炭素 - 金属間協働的基質活性化反応の開発

CDP 錯体 4_{SMe_2} を用い、 H_2 、 $\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{H}$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{RO})_2(\text{O})\text{PH}$ などの各種 E-H 結合活性化反応を検討した。その結果、 H_2 との反応は進行しなかったが、 $\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{H}$ との反応では B-H ならびに N-H 結合の活性化を伴い脱水素オリゴマー化が進行した。また $(\text{RO})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{RO})_2(\text{O})\text{PH}$ などでは白金 - CDP 炭素間への E-H 結合付加反応の進行が強く示唆された (Scheme 5)。



Scheme 5. Reactions of pincer-CDP platinum complex 4_{SMe_2} with E-H (E = $(\text{RO})_3\text{SiH}$, $(\text{RO})_2(\text{O})\text{PH}$).

これらの協働的基質活性化反応の中で特に Si-H 結合活性化に注目し、 4_{L} を触媒とした各種有機多重結合へのヒドロシリル化



Scheme 6. Hydrosilylation Reaction of $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ with Et_3SiH .

反応を詳細に検討した (Scheme 6)。 $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ と Et_3SiH を基質として用い、錯体 4_{SMe_2} () を触媒前駆体として用いて反応を検討した結果、中程度の活性が確認された (Figure 1)。反応機構を考察する目的で、 $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ または Et_3SiH と白金錯体との等量反応によって別途合成したアセチレン配位錯体 $4_{\text{PhC}\equiv\text{CPh}}$ ()、ならびに Si-H 配位錯体 $4_{\text{Et}_3\text{SiH}}$ () を触媒前駆体とする反応を検討した。その結果、 $4_{\text{PhC}\equiv\text{CPh}}$ を前駆体として用いた場合に大幅な反応速度の増加が観測された。以上の結果よりこのアセチレン錯体 $4_{\text{PhC}\equiv\text{CPh}}$ が触媒サイクル上の中間状態であり、 4_{SMe_2} や $4_{\text{Et}_3\text{SiH}}$ はその前駆体または触媒休止状態であることが強く示唆された。これに続くヒドロシランの Si-H 活性化反応は求核的カルベン錯体の反応機構と類似した白金中心とこれに隣接するカルボジホスホランの 0 価炭素との間での協働的な活性化反応であると考えている (Chart 2)。

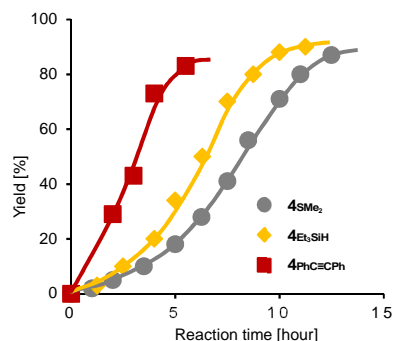


Figure 1. Reaction Profile of Hydrosilylation Reaction of $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ with Et_3SiH . Reaction conditions: $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (0.8 mmol), Et_3SiH (1.0 mmol), CDP-Pt complex (0.01 mmol), toluene (2.0 mL), 50°C .

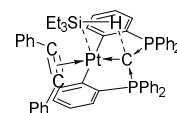
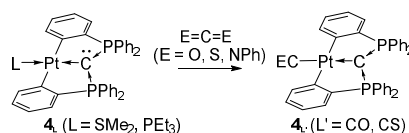


Chart 2. Plausible Si-H activation step.

同様なヒドロシリル化反応はスチレンのようなアルケンでも進行した。しかし反応は遅く、立体的に嵩高いスチルベンではもはや進行しなかった。さらにカルボニル化合物のヒドロシリル化反応を検討したところ、ケトン類では反応が進行しなかったもののアルデヒド類では期待したヒドロシリル化が進行した。また、カルボン酸を基質として用いた場合、ここではカルボニル基のヒドロシリル化ではなく、水酸基の脱水素シリル化が進行した。種々検討したところ、アルデヒドのヒドロシリル化反応ではまずシランの Si-H 活性化が進行し、その後アルデヒドへのケイ素フラグメントと水素の付加が起こるのに対して、カルボン酸との反応ではまずカルボン酸が触媒と反応し、O-H 結合の活性化が先行することが強く示唆された。

以上のように、CDP-白金錯体 4 は多様な有機不飽和化合物のシリル化触媒として機能することが明らかとなった。反応機構の詳細は現時点では明確ではないが、その核心的結合活性化段階は Chart 2 に示されているような CDP が反応性配位子として直接反応に関与する協働的機構で進行しているものと考えている。今後計算化学等によるより詳細な議論が待たれる。

CDP-白金(II)錯体と不飽和小分子との反応を検討する一環として $\text{E}=\text{C}=\text{E}$ (E = O, S, NPh) との反応を検討した (Scheme 7)。 4_{SMe_2} と CO_2 との反応では、 $\text{C}=\text{O}$ 結合の活性化による脱酸素反応が進行し、 CO が白金に配位した 4_{CO} の生成が ESI-MS などの測定によって確認された。しかしこの反応は副生するはずの酸化物が明らかではなく再現性も悪かった。そこでより反応の追跡が容易な CS_2 との反応を検討した。その結果、 4_{PEt_3} を出発に用いて反応を行ったところ、 $\text{C}=\text{S}$ 結合の活性化から期待される 4_{CS} の生成に加えて、ホスフィンが硫化されたホスフィンスルフィド $\text{S}=\text{PEt}_3$ の生成が確認された。また、 PhNCO との反応を検討したところ、ここでは選択的に $\text{C}=\text{N}$ 結合が切断され白



Scheme 7. Reaction of pincer-CDP platinum complex 4_{L} with $\text{E}=\text{C}=\text{E}$.

金カルボニル錯体 4_{Co} が得られた。CE₂ を用いた CE 錯体の合成はこれまでも幾つかの報告例があるが⁵、本反応はカルボジホスホランの強塩基性 0 価炭素が CE₂ を攻撃して進行する特異な活性化機構を經由している可能性がある。今後、反応条件の最適化と反応機構に関する知見を集めることによって、CE₂ を基質とした触媒的カルボニル化反応への進展が期待される。

(2) 0 価炭素架橋複核錯体の機能開発

四核錯体 6_{PEt_3} () を触媒としてトリエチルシランによるジフェニルアセチレンのヒドロシリル化反応を行い、その触媒能を 4_{SMe_2} () ならびに 6_{PEt_3} の原料である 4_{PEt_3} () と比較した (Figure 2)。その結果、単核錯体の活性度は置換活性な SMe_2 を配位子に持つ 4_{SMe_2} の方が 4_{PEt_3} よりも高かった。これに対して、 4_{PEt_3} への銀塩添加によって生成する四核錯体 6_{PEt_3} の触媒能は 4_{PEt_3} よりも大幅に向上し、 4_{SMe_2} の触媒能よりもさらに高かった。 6_{PEt_3} に対して等量のアルキンを反応させても置換反応は全く進行しなかったことから、 6_{PEt_3} のヒドロシリル化反応では、ヒドロシランの活性化が優先して触媒サイクルが進行すると考えられる。その後、中間状態から遊離する PEt_3 を Ag^+ イオンが捕捉することによって続くアルキンの配位を促進し、結果として高い触媒活性を示すものと考えている。このような金属塩の添加による加速効果はホスフィンの補足能が低い Li^+ では観測されなかったが、 Cu^+ や Cu^{2+} では Ag^+ と同等またはそれ以上の加速効果が見られた。金属塩の添加効果は以上のような遊離ホスフィンスカベンジャーとしての機能に加えて、白金上での基質同士の結合形成を促進している可能性があり、このような金属間協動的な効果についても今後精査が必要である。

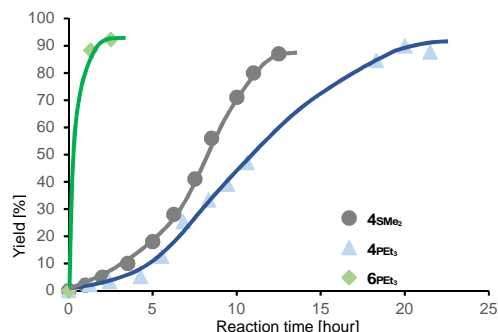
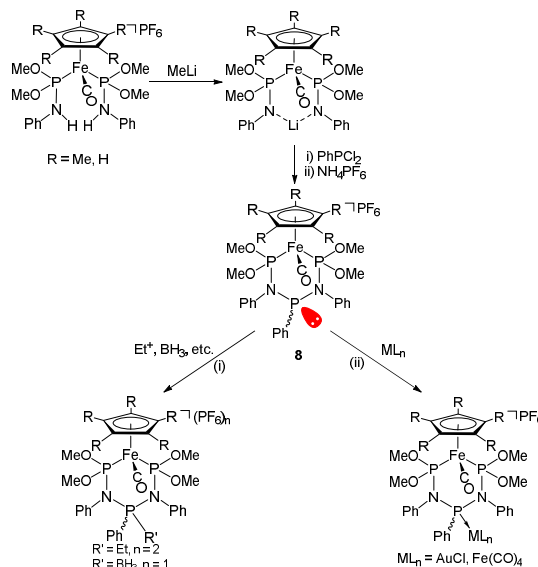


Figure 2. Reaction Profile of Hydrosilylation Reaction of $PhC\equiv CPh$ with Et_3SiH . Reaction conditions: $PhC\equiv CPh$ (0.8 mmol), Et_3SiH (1.0 mmol), CDP-Pt complex (0.01 mmol per Pt center), toluene (2.0 mL), 50 °C.

(3) 含遷移金属 CDP (メタロ CDP) の合成

CDP 配位子の電気化学的、光化学的機能化を目的に、その骨格に遷移金属フラグメントを導入したメタロ CDP の合成を検討した。本研究期間では主としてそのビルディングブロックとなるリン上に $(C_5R_5)FeL_3$ ($R = H, Me$) フラグメントを導入したメタロホスフィンの合成を行った (Scheme 8)。 $(C_5R_5)Fe(CO)$ をテンプレートとすることにより、鉄の配位圏で $\kappa P^1, P^3-P^1NP^2NP^3$ 骨格を有するメタラサイクル **8** を合成した。この P^2 原子がドナーとして機能することを種々の Lewis 酸との反応で確認した (i, ii)。今後メタラ CDP への誘導を検討するとともに、その物性や反応性など、広範囲なキャラクタライズを検討する予定である。



Scheme 8. Preparation and reactions of iron-polyphosphazane metallophosphine

以上のように本研究は、ピンサー型 CDP 白金錯体が多くの E-H 結合を協動的に活性化する能力を有することを明らかにした。さらにこれを応用した様々な有機不飽和化合物の触媒的シリル化反応の検討を通して、CDP 錯体による協動的基質活性化反応を基軸とする触媒的有機合成の進展につながる重要な知見が得られた。これらの知見に加えて、CDP 配位子架橋による多核金属化や CDP 配位子自体を金属化したメタロ CDP の開発などを通して、CDP 錯体のさらなる高機能化、高活性化への端緒が得られた。

References

- (1) 総説として、Petz, W.; Frenking, G. In *Transition Metal Complexes of Neutral η^1 -Carbon Ligands*; Chauvin, R., Canac, Y., Eds.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer: Berlin Heidelberg, 2010; Vol. 30, pp 49–92.
- (2) 例えば、(a) Hsu, Y.-C. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 4622–4626. (b) Shih, W.-C. *et al. Organometallics* **2017**, *36*, 4287–4297. (c) Liberman-Martin, A. L. *et al. Organometallics* **2017**, *36*, 4091–4094. (d) Marcum, J. S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15580–15583. (e) Goldfogel, M. J. *et al. Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4079–4084. (f) Hsu, Y.-C. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2420–2424. (g) Roberts, C. C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6488–6491. (h) Goldfogel, M. J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6227–6230. (i) El-Hellani, A. *et al. Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1865–1870. (j) Corberán, R. *et al. Organometallics* **2009**, *28*, 326–330.

- (3) Kubo, K.; Jones, N. D.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5314–5315.
- (4) Kubo, K.; Okitsu, H.; Miwa, H.; Kume, S.; Cavell, R. G.; Mizuta, T. *Organometallics* **2017**, *36*, 266–274.
- (5) 例えば、(a) Baird, M. C.; Hartwell, G.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2037-2040. (b) Fenster, Ariel E.; Butler, Ian S. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 915-920. (c) Ahrens, Theresia; Schmiedecke, Bastian; Braun, Thomas; Herrmann, Roy; Laubenstein, Reik *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 713-722.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Kubo, Kazuyuki and Yuasa, Takahiro and Yokoichi, Aya and Matsugi, Takeru and Morikawa, Yoshihiko and Kume, Shoko and Mizuta, Tsutomu	4. 巻 39
2. 論文標題 Synthesis and Structures of Iron(II) Metallacycles Based on a PNP Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3010-3020
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.0c00374	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12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井手祐徳・三輪寛人・久保和幸・久米晶子・水田勉
2. 発表標題 CCC-Pincer 型カルボジホスホラン白金()錯体を用いた不飽和炭化水素化合物のヒドロシリル化反応
3. 学会等名 2021日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸山真依・興津寛幸・久保和幸・久米 晶子・水田勉
2. 発表標題 ピンサー型カルボジホスホラン-白金錯体を銀イオンで架橋したPt2Ag2四核錯体の反応性
3. 学会等名 2021日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井手祐徳・三輪寛人・久保和幸・久米晶子・水田勉
2. 発表標題 CCC-Pincer型カルボジホスホラン-白金(II)錯体を用いたアルキンのヒドロシリル化反応
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 阿部朋也・久保和幸・久米晶子・水田 勉
2. 発表標題 第二配位圏にLewisペアを導入した鉄錯体の合成
3. 学会等名 2020日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部朋也・久保和幸・水田勉
2. 発表標題 協働的分子活性化を指向したリンフラグメント置換シクロペンタジエニル-鉄錯体の合成
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋田 隼人, 久保 和幸, 久米 晶子, 水田 勉
2. 発表標題 レドックス応答性カルボジホスホラン配位子を導入したスイッチング触媒の合成
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 松木 大, 久保 和幸, 湯浅 隆寛, 横市 綾, 久米 晶子, 水田 勉
2. 発表標題 メタラサイクル上にLewis塩基性フラグメントを配置したCp鉄錯体のambiphilic性
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 丸山真依, 久保和幸, 井手裕徳, 興津寛幸, 久米晶子, Shang Rong, 水田勉
2. 発表標題 ピンサー型カルボジホスホラン - 白金錯体によるアルキンのヒドロシリル化に及ぼす共存配位子の影響と銀イオンによる加速効果
3. 学会等名 錯体化学会第 72 回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 椛嶋雄大, 久保和幸, 松木大, 湯浅隆寛, 久米晶子, Rong Shang, 水田勉
2. 発表標題 ホスファゼン骨格を基盤とする環状鉄メタロリガンドを利用した二核錯体の合成
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中裕人, 久保和幸, Shang, Rong, 久米晶子, 水田勉
2. 発表標題 ピンサー型カルボジホスホラン白金()錯体による E=C=E' (E, E' = O, S or NR) 分子の活性化反応
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022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
---------	---------