

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15559

研究課題名(和文) 求核的金属と求電子的配位子部位の協働作用による不活性分子の触媒的変換反応の開発

研究課題名(英文) Development of catalytic reactions utilizing metal-ligand cooperation on a nucleophilic metal center and an electrophilic ligand

研究代表者

高橋 講平 (Takahashi, Kohei)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：00756108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では求核的な金属中心と求電子的な配位子との協働作用を生かした新規素反応過程ならびに触媒反応の開発を目指し、検討を行った。今回、カルベン炭素が求電子部位として作用することを期待し、ピンサー型アルコキシカルベン配位子を有するイリジウム錯体を新たに合成、その反応性を探索し、2,6-ビス(ヒドロキシピリジン)から生じるアルコキシドがカルベン中心に付加することを見出した。また、さらに高い求電子性を期待してピロール骨格を有するピンサー型カルベン配位子を有するロジウム錯体を新たに合成しその反応性を調べたところ、光照射下でジメトキシエタンのC-O結合活性化を進行させることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回新たに設計・合成した錯体上で、カルベン中心が求電子的に作用し、アルコールが付加することを観測できた。また、カルベン中心がより高い求電子性を有すると期待される新たな錯体を利用することで、C-O結合の活性化に成功した。求電子的配位子中心を活用した結合活性化の前例は少なくこれを達成できたことは意義深い。今後、本素反応過程の適用範囲や触媒反応等への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, metal-ligand cooperative reaction of transition metal complexes bearing nucleophilic metal centers and electrophilic ligand centers were investigated. First, it was revealed that an iridium complex bearing a pincer-type alkoxy carbene ligand reacts with 2,6-bis(hydroxymethyl)pyridine via addition of its alkoxide to the carbene center. Also, a new rhodium complex bearing a pincer-type carbene ligand with pyrrole backbone was prepared and its reactivity was investigated. Then it was revealed that this complex can activate C-O bond of dimethoxy ethane under photo-irradiation condition.

研究分野：有機化学、有機金属化学

キーワード：カルベン 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

遷移金属錯体上での金属と配位子の協働作用による基質の活性化は特異な触媒反応へとつながるため重要であるが、そのほとんどが配位子上の求「核」的な反応点を利用している。最も多く見られるのは配位子上の炭素、窒素または酸素原子が求核的に作用するものであった。また、求電子的反応点を有していてもルイス酸部位として金属と独立して働くものが殆どであった。一方で、配位子の求「電子」的な反応点を利用した金属-配位子協働作用による基質の活性化・触媒反応の例は少なく、新たな発見が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、ピンサー型配位子で固定化された求「電子」的な反応部位を持つ錯体を新たに設計し、これを利用した触媒反応の開発を目指した。一般に配位子上で求電子的な反応が起こる際には配位子の解離が起こってしまうが、ピンサー型構造でこれを固定化することで金属-配位子協働作用部位として活用できると考えた。具体的には、求核的な金属中心と求電子的な配位子部位の協働作用により、C-F、C-N、C-O などの不活性結合を活性化し、生じた炭素金属種を利用した炭素-炭素結合形成などの触媒反応への応用を目指した。

3. 研究の方法

配位子上の求電子部位としては、アルコキシカルベン、 π -アルケン、 π -アリルを用いることとした。これらの配位子は求電子性を示すことが知られているが、反応後に中心金属から解離することが一般的であり、金属-配位子協働作用部位として活用された例は少ない。そこで Figure 1 に示すように、これらの配位子をピンサー型構造で固定化した錯体を新たに設計した。

さらには合成した錯体を不活性結合を有する種々の基質と反応させ、その結合活性化について検討を行うこととした。具体的には、Figure 2 に示したように、C-X (X = OR, NR₂, F) が中心金属と配位子の求電子部位と協奏的に相互作用することで結合活性化が進行することを期待し、検討を行った。

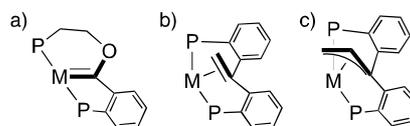


Figure 1. 錯体設計 a) アルコキシカルベン b) アルケン、c) アリルアニオン錯体

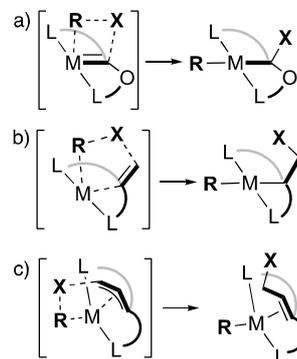


Figure 2. 協働的な不活性結合の切断

4. 研究成果

・錯体合成

まず、Figure 1 に示した各種錯体の合成について検討した。ピンサー型アルコキシカルベン錯体については Figure 3 に示したように、対応するビスホスフィン配位子から C-H 結合の活性化を二回経て水素分子を脱離させることで合成することができた。特に、金属前駆体としてカチオン性錯体である [Ir(cod)₂]SbF₆ を用いるとより円滑に反応が進行し、中心金属がイリジウムであり、リン原子上の置換基 R が Cy (シクロヘキシル) 基、Ph 基のものについて対応する錯体を合成することができた。

また、ピンサー型アルケン錯体については、リン上にフェニル基を有する配位子を新たに合成し、種々の前駆体を用いることでロジウム、パラジウム、ニッケル、イリジウム、ルテニウムを中心金属とする錯体を合成することができた (Figure 4)。また、ピンサー型アリル錯体については Figure 5 に示すように、中心金属としてロジウムを有するピンサー型アルケン錯体に追加の配位子を添加し塩基を作用させることで脱プロトン化が起こり、合成することができた。

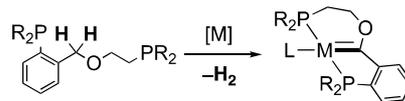


Figure 3. ピンサー型アルコキシカルベン錯体の合成

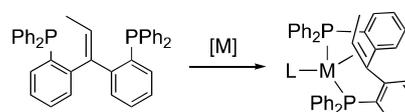


Figure 4. ピンサー型π錯アルケン錯体の合成

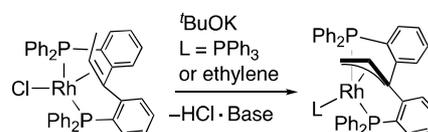


Figure 5. ピンサー型π錯アリル錯体の合成

・錯体の反応性探

ピンサー型アルコキシカルベン錯体と求核剤との反応性の探索を行った結果、Figure 6 に示すように、カルベン炭素が求電子性を示すことを支持する結果を得た。すなわち、中心金属としてイリジウム、配位子のリン原子上に Ph 基を有する錯体と 2,6-ビス(ヒドロキシメチル)ピリジンとの反応を行うと、その二つのヒドロキシ基のうちの片方の水素原子がイリジウムに付加し、酸素原子がカルベン炭素に付加した錯体が生じた (Figure 6)。これは形式的にはアルコキ

シドがカルベン炭素に付加したことに相当し、カルベン炭素が求電子性を示した結果である。

また、カルベン錯体の新たな反応性としてアルケンの可逆的な活性化を見いだすことができた(Figure 7)。この反応は形式上、アルケンの C2 位の C-H 結合の選択的な活性化に相当し、意義深い。本反応におけるカルベンの求電子性の重要性について詳細は明らかではないが、イリジウム上に電子吸引性の CO 配位子がある場合にのみこの反応が進行したことから、より電子不足であり、カルベンの求電子性が高いことが必要であると考えられる。

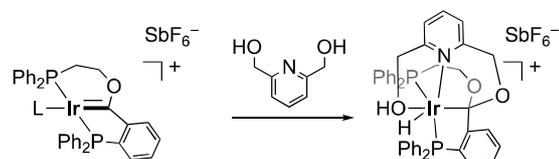


Figure 6. ピンサー型アルコキシカルベン錯体の反応性

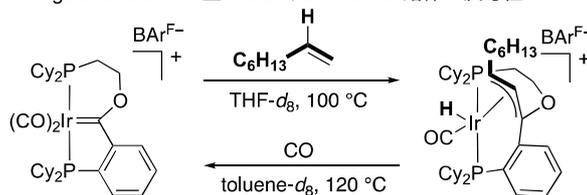


Figure 7. ピンサー型アルコキシカルベン錯体とアルケンの反応

一方、ピンサー型 アルケン錯体についても種々の求核剤との反応を行った。その結果、ベンゼン溶媒中で強塩基である ^tBuOK を反応させると、配位子への付加は進行しない一方、ベンゼンの C-H 結合の活性化が進行し、フェニルロジウム錯体が生じることが明らかとなった(Figure 8)。反応機構解析の結果、まず ^tBuOK により配位子のアリル位の脱プロトン化が起こり、ピンサー型 アリル錯体が中間体として生じ、これが活性種となってベンゼンの C-H 結合が活性化されていることが支持された。

本素反応過程は通常の酸化的付加とは異なり、形式的なベンゼンの脱プロトン化によるフェニルロジウム種の生成である。一価フェニルロジウム錯体は高い求核性を有することが知られており、本素過程は触媒的なベンゼンの直接変換反応へと繋がる重要な結果である。

そこで、触媒反応への展開を目指して検討を行った結果、Figure 9 に示すように、ヨウ化銅の共存化で上記のフェニルロジウム錯体とアリルカーボネートの反応を行うと、対応するアリル化生成物が得られることが明らかとなった。

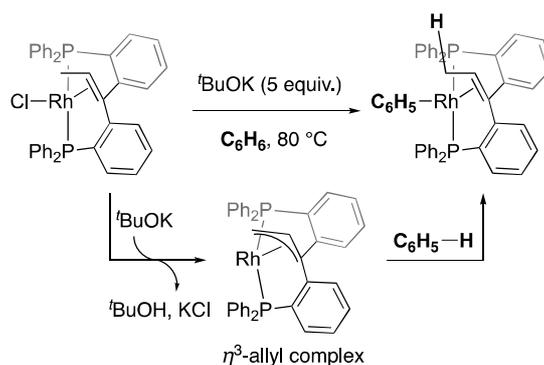


Figure 8. ピンサー型πアルケン錯体上でのベンゼンの活性化

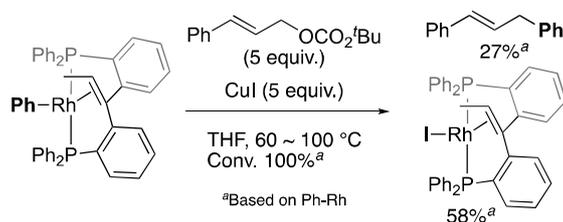


Figure 9. フェニルロジウム錯体の反応性

以上の錯体では、期待した不活性結合の活性化には成功していない。そこで、カルベン炭素の求電子性をさらに高めた錯体を新たに設計し、合成した(Figure 10)。この錯体は、ピロールの窒素原子がカルベン炭素に直接置換しており、その誘起効果によってカルベン炭素がよりカルベン炭素から電子を吸引する一方、窒素上の非共有電子対はピロールの共役系に取り込まれるため、カルベン炭素への共鳴効果は小さく、結果的にカルベン炭素を効果的に電子不足にすると期待される。この錯体の反応性について検討したところ、Figure 11 に示すようにジメトキシエタンの C-O 結合の活性化が起こり CO 錯体が生じることが明らかとなった。興味深いことに本反応は光照射によって促進され、錯体の何らかの励起状態が反応に関与しているものと推測されるが詳細は明らかではない。これは求電子的な配位子中心を有する錯体が C-O 結合活性化に有効であることを実証した結果であり、本研究課題の目的に沿う重要な結果である。今後、他の不活性結合(C-NR₂、C-F)の活性化、さらには触媒反応への展開が期待される。

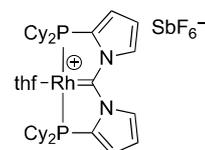


Figure 10

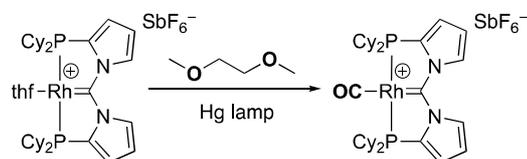


Figure 11. ピンサー型カルベン錯体上でのC-O結合活性化

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 高橋講平
2. 発表標題 ピンサー型アルコキシカルベン配位子を有するイリジウム錯体とアルケンおよびアルキンとの反応
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年～2020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
---------	---------