

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23550079

研究課題名(和文) Non-Innocentな高周期典型元素配位子を機軸とした、協奏的分子変換反応

研究課題名(英文) Development of new molecular transformations based on cooperative activity of transition-metal complexes having non-innocent heavy main group ligands

研究代表者

久保 和幸 (Kubo, Kazuyuki)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90263665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題においては、高周期典型元素化合物の特異な反応性を機軸とした新しい協奏反応型遷移金属錯体の構築を検討した。ターゲット分子として、高いアンホテリック性(両性)を示すホスフィノボラン、リン安定化0価炭素化合物であるカルボジホスホラン、ならびに分子内Lewis塩基性PRフラグメントを有する環状ホスファゼン骨格を導入した遷移金属錯体に注目した。本研究により、新規な反応性配位子を有する遷移金属錯体が創出されるとともに、これらを用いた分子変換触媒の開発につながる貴重な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：The present study investigated the syntheses and applications of new reactive transition-metal complexes based on heavy main group ligands that exhibit unprecedented metal-ligand cooperative behaviors. Prominent targets contain phosphinoboranes with highly amphoteric character, carbodiphosphorane having a P-C(0)-P framework or cyclophosphazanes with a Lewis basic phosphorus center. This work demonstrated the new synthetic approaches toward transition-metal complexes having novel reactive ligands and provided valuable fundamental insights into the properties of the molecules that may lead to promising catalysts for molecular transformations.

研究分野：有機金属化学

キーワード：反応性配位子 高周期典型元素 遷移金属錯体 ホスフィノボラン カルボジホスホラン ホスフィン
イミド ホスファゼン

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は、機能性材料や生体関連物質、有機合成・重合触媒など、現在の我々の文明には不可欠な化合物群である。そして、その新しい機能の創出や、高度な反応制御を達成するための分子設計の鍵は、金属に結合している配位子の開発にあるとあってよい。通常、配位子のチューニングは、ドナー原子の電子供与性や、配位子全体の立体的効果を考慮して行われ、反応中にその構造や性質を変えない安定性が求められる。即ち、現在の配位子設計の主流においては、金属上の配位子は、直接的には反応に関与しない”innocent”なフラグメントとして位置づけられる。これに対して、生体内に存在する金属酵素の中には、活性中心付近の補助因子が積極的に反応に関与し、金属中心をアシストしながら、協奏的な機構で高度な分子変換を行うものがある¹。近年、このような金属酵素の巧妙な反応機序にも関連する新しいコンセプトとして、”non-innocent”な配位子を用いた遷移金属錯体の研究に大きな注目が集まっている^{2,3}。このアプローチは、物質変換の場を金属上に限定するのではなく、配位子上での結合の生成や切断といったダイナミックな骨格変化を利用し、新規な反応の発現や加速効果、高度な立体制御を達成しようとするものである。

これまで研究代表者は、超原子価や多重結合を有する様々な高周期典型元素配位子の開発と、その遷移金属錯体の研究を行ってきた。そして、その反応性を詳細に検討する中で、この遷移金属と高周期典型元素配位子との間の結合は、極めて柔軟な電子の授受が可能であることを見出してきた。このことは遷移金属と高周期典型元素との間の密接な相互作用を意味し、それゆえ、その反応性においては、大きな相乗効果を伴った新しい協働的・協奏的な反応が発現する可能性がある。(図1)

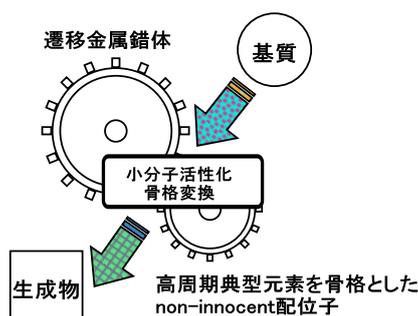


図1. 協奏反応型遷移金属錯体.

【参考文献】

1. 例えば hydrogenase や galactose oxidase に関して: a) F. Gloaguen, T. B. Rauchfuss, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100; b) C. Tard, C. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245; c) N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87.

2. 例えば a) 文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究 「協奏機能触媒」(2006-2009); b) 文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究 「元素相乗系化合物の化学」(2006-2009)

3. 例えば J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832.

2. 研究の目的

本研究課題においては、高周期典型元素化合物を non-innocent 配位子として用い、その多彩な反応性と、立体的、電子的な柔軟性といった特性を引き出すことによって、新しい協奏反応型遷移金属錯体の構築を目指す。このような、新規な配位子設計戦略は革新的な高機能触媒の開発に繋がる可能性がある。第三周期以降の高周期典型元素化合物には、同族の第二周期の化合物には見られない、以下のような数多くの特徴がある。

- i. オクテット則を超える超原子価状態が安定に存在できる
- ii. 容易な結合切断、擬回転に見られるような構造的な柔軟性
- iii. 低い反結合性軌道を用いた電子受容性
- iv. 高いアンホテリック性をもつ、反応活性な多重結合

このような特徴は、反応のトリガーとなるだけではなく、反応中間体のような過渡的な化学種の安定化にも重要な役割をはたし、高周期典型元素化合物の特異な反応性を発現させる要因となる。その反応の中には、酸化的付加や還元的脱離 (ligand coupling) といった、遷移金属と類似した反応性も見出されており、それゆえ高周期典型元素化合物を配位子とする遷移金属錯体には、複核金属錯体にも似た協奏的反応性が期待できる。このような特徴を鑑み、本研究課題においては、第二周期元素では構築できない超原子価や、反応活性な結合 (σ および π 結合) を有する高周期典型元素化合物を non-innocent 配位子として用い、新規な協奏反応型遷移金属錯体を創出する。特に、配位子中の活性部位を遷移金属中心に接近させることによって、遷移金属との間での基質の容易な転位や挿入を可能にし、さらに、金属との柔軟な電子の授受によって互いに相乗的な反応性の向上を期待する。最終的に、ここで得られた協奏反応型遷移金属錯体を用いて、小分子の活性化や触媒的変換反応へ展開する。

3. 研究の方法

本研究では、大きく分極した活性 P=X 結合を有するリン配位子 (X = B, C, N) に注目し (図2)、その高い反応性を機軸とした協奏反

配型遷移金属錯体の構築と新規な反応性の開拓を行った。

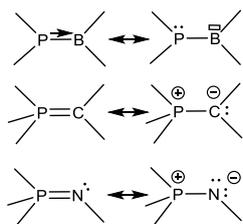


図2. Highly Polar P=X Bonds.

一般に高周期典型元素を含む多重結合は炭素-炭素多重結合よりもはるかに活性であり、付加・メタセシス反応や分子間縮合による多量化などを容易に起こす。この高い活性の原因の一つは、高周期典型元素の軌道が拡散しているため有効な π 軌道の重なりができないことによる。そのためこの π 結合は大きく分極し、その結果として単一分子でありながら求核的な部位と求電子的な部位の両方を併せ持つアンホテリックな性質が生まれる。

本研究では(1)形式的に $P=B$ 結合を有するホスフィノボラン配位子、ならびに(2) $P=C$ 結合を有するカルボジホスホラン配位子に注目した。さらに、(3)申請時まで合成に成功している $P=N$ 結合を有するホスフィンイミド配位子の研究を進展させ、2つのホスフィンイミドを Lewis 塩基性 PR フラグメントで架橋したホスファゼン骨格を有する環状遷移金属錯体について研究した。この化合物は Lewis 酸性金属中心と分子内 Lewis 塩基との協働作用により、新たな分子活性化触媒として機能する可能性がある。

さらに本研究では、高周期典型元素化合物に特徴的な活性 σ 結合を有する反応性配位子に注目し、その開裂を伴う配位子内骨格変換反応の開発を模索した。

(1)メタラホスフィノボラン

リン原子を骨格とする多重結合性化合物の中でも $P=B$ 二重結合を有するホスフィノボランは、 $P=C$ や $P=N$ 化合物とは対照的に、リンが Lewis 塩基として、またホウ素が Lewis 酸として働く。そのため、ホスフィノボラン配位子には、特異な反応系の構築が可能であると期待される。特に近年ホスフィノボランは、Frustrated Lewis Pair として、水素分子のヘテロリティックな開裂反応を引き起こすことが報告された¹。この反応は、強いアンホテリック性を駆動力とすることによって、不活性 σ 結合までも活性化することが可能であることを示しており、これまで遷移金属に頼っていた水素分子の活性化などの結合切断反応を配位子上で達成できる可能性を示唆する。即ち、ホスフィノボランを配位子として遷移金属に導入することによって、基質の切断反応を配位子上で行い、新たな結合生成を金属上で行うという、これまでに無い反応系が構築できる可能性がある。本研究では、メタラホスフィノボランの合成法の確立と、

構造や分子軌道の詳細を実験的、計算化学的に検討した(図3)。さらに、この錯体を用いて不飽和化合物の水素化など、新規な反応の構築を検討した。

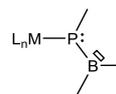


図3. Metallaphosphinoborane

(2)カルボジホスホラン

リンイリド $R_3P=CR_2$ は $P=C$ 結合の大きな分極のために炭素原子が強い求核性を有する。このイリド結合を2つつカルボジホスホラン R_3PCPR_3 は、その電子豊富な炭素上の価電子が2つのローンペアを形成しており、それゆえ0価の炭素化合物 ($R_3P \rightarrow C \leftarrow PR_3$) とみなすことができる。本研究ではこのカルボジホスホランを配位子として有する遷移金属錯体を構築し、その反応性を多方面から検討した(図4)。カルボジホスホランは金属錯体化してもなお炭素上にローンペアを有し、その金属に隣接した炭素原子の Lewis 塩基性を利用した新たな反応性が期待できる。

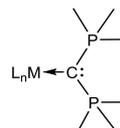


図4. Carbodiphosphorane Complex.

(3)環状ホスファゼン

研究代表者は以前、 $P=N$ 結合からなるホスフィンイミドを配位子として有するメタラホスフィンイミドの合成に成功した。さらにこのホスフィンイミド配位子を2つ導入したビス錯体では、その2つのイミノ窒素の間に様々な典型元素や遷移金属化合物を取り込み、メタラサイクルを与えることを明らかにしてきた。本研究では、このビス錯体を出発化合物として用い、イミノ窒素を PR フラグメントで架橋することによって環状メタラホスファゼンを構築した(図5)。PR フラグメントは分子内 Lewis 塩基として機能し、6員環構造によって Lewis 酸性遷移金属中心近傍に固定されるために、これらの中に Frustrated Lewis Pair 的な分子活性化能が発現する可能性がある。

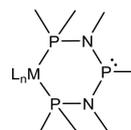


図5. Cyclometallaphosphazene.

【参考文献】

1. S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12632–12633.

4. 研究成果

(1) メタラホスフィノボランの合成、構造ならびに反応性

本研究では、これまでに極めて合成例が限られていたメタラホスフィノボランの合成を検討し、その有効な合成法の一つを確立した。一連の新規メタラホスフィノボランの構造解析やDFT計算を通して、遷移金属フラグメントやリン上の置換基がP=B結合に対して、どのような影響を及ぼすのかを詳細に検討した。さらにここで得られた知見を基に、メタラホスフィノボランの水素化触媒としての機能開発を検討した。

① 鉄ならびにルテニウムホスフィノボラン錯体の合成と構造

配位子としてLiP(R)BMes₂を用い、これに鉄・またはルテニウム・クロロ錯体を反応させることによって、メタラホスフィノボランの合成に成功した(図6)。この方法をもとに、ホスフィノボランフラグメントに及ぼすリン上の置換基ならびに遷移金属上の配位子の影響を調べる目的で、様々なArならびにL, Rを系統的に導入した多数のメタラホスフィノボランの合成を検討した。そのX線構造解析やDFT計算によって、リン上の置換基や遷移金属フラグメントがP=B結合に及ぼす立体的、電子的効果を多角的に評価した。

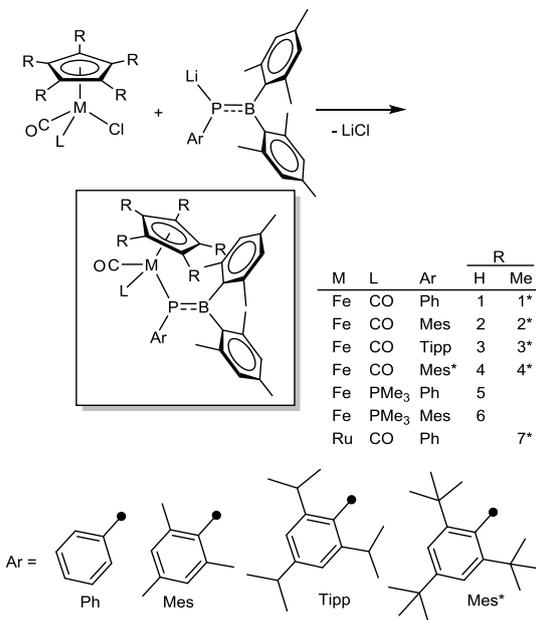


図6. Syntheses of Metallaphosphinoboranes.

・ 構造的特徴

いずれの錯体においてもリン原子は平面性が高く、さらにP=B間の結合距離は一般的なP-B単結合距離(1.90~2.00Å)に比べてかなり短いことから強いP=B二重結合性が示唆された。リン周りの結合角を詳細に検討すると、Ph基を有する錯体1, 1*ではリンがややピラミッド化しており、この傾向は錯体1(R=H)の方が顕著であった。このピラミッド化の原

因は、リン周りでの置換基間反発が軽減されるためであると考えられ、このピラミッド化によるリンの塩基性(軌道の張り出し)の増大のために反応性が向上すると期待される。

金属上の置換基の影響を調べる目的で錯体2, 2*ならびに6の構造を比較した。その結果、錯体2(R=H)と錯体2*(R=Me)の構造に大きな違いは見られなかったが、鉄上に電子供与性が強いPMe₃基を導入した錯体6はリンの平面性の向上と短いP=B結合を有することがわかった。これはPMe₃からの電子供与によってホスフィノボランのリン原子上の電子密度も増大し、これによりP=B二重結合性が増大したものと考えられる。

鉄錯体1*とルテニウム錯体7*を比較すると、若干ではあるがルテニウム体の金属—リン間の結合は伸長し、それに伴ってリンがピラミッド化する傾向が見られた。

・ DFT計算

錯体1, 1*, 2, 2*ならびに7*について、DFT計算を行った。いずれの場合もHOMOはリン側に大きく分極したP-B間π結合性軌道であることが確認された(図7)。また、その軌道エネルギーは、一般的な有機ホスフィノボランよりもメタラホスフィノボランの方が高いことから、遷移金属フラグメントはホスフィノボランの塩基性を高め、その反応性を向上させることが期待された。また、リンがピラミッド化するほど、HOMO軌道成分がリン上で増加する傾向が見られ、リン原子のLewis塩基性の増大が示唆された。

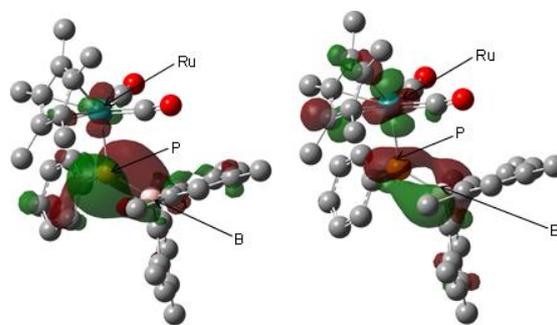


図7. HOMO (R) and LUMO (L) of 7*.

以上の結果より、ホスフィノボランに及ぼすリン上の置換基ならびに遷移金属フラグメントの電子的、立体的傾向が明らかとなった。ここで得られた知見から、メタラホスフィノボランの分子設計上で重要な基礎的情報が得られた。

② ビス白金ホスフィノボラン錯体の合成、構造、反応性

これまでに得られた知見を基に、数多くの触媒反応が報告されている平面型四配位白金(II)錯体を基盤とした新規メタラホスフィノボランを構築し、その構造と反応性について検討した(図8)。

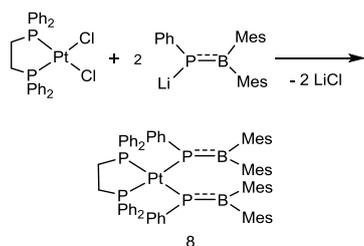


図8. Synthesis of a bis(phosphinoborane)platinum complex.

(dppe)PtCl₂と2当量のLiP(Ph)BMes₂の反応によって、ビス錯体**8**を合成することに成功した。この錯体の反応性を検討するために、水素との反応を試みた(図9)。その結果、³¹P NMRにおいて遊離PH₂Phに帰属されるピークが新たに出現した。残りの錯体フラグメントに由来する副生成物の同定には至っていないが、新たにP-H結合が形成していることから、H-H結合切断反応の進行が期待される。そこで次に、水素補足剤として過剰量のシクロヘキセンを共存させて反応を行ったところ、反応溶液のマスマスペクトルから水素化生成物であるシクロヘキサンが確認された。予備的な検討から、この反応が触媒的に進行していることが明らかとなったが(TON = 10)、反応機構や触媒効率等の詳細は検討中である。同様の条件下ではモノ白金錯体**9**ならびに関連する非遷移金属体Ph(H)PB(Mes)₂は活性を示さないことから、ビス錯体**8**の高い塩基性もしくは、近接する2つのホスフィノボラン配位子の協働効果でこの水素化活性が発現しているものと考えられる。

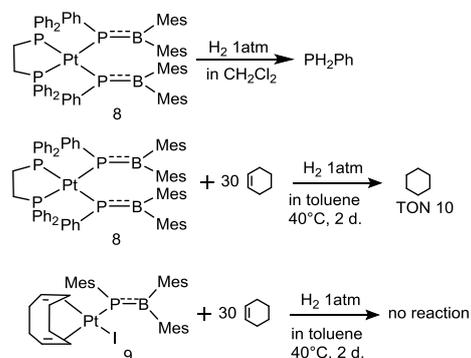


図9. Reactions of Metallaphosphinoboranes with H₂.

以上の検討から、メタラホスフィノボランの水素化触媒としての機能を見出した。今後は水素化以外の触媒反応を開発するとともに、その反応機構の解明や触媒効率の向上が課題である。

(2) ピンサー型カルボジホスホラン白金錯体による金属-炭素(0)協働反応

本研究では、代表者が以前報告しているCCC-ピンサー型カルボジホスホラン白金錯体を用いて、遷移金属中心と隣接する0価炭素による協働反応の構築を多方面から検討した。以下にアルキンのC-H活性化反応につい

て報告する(図10)。

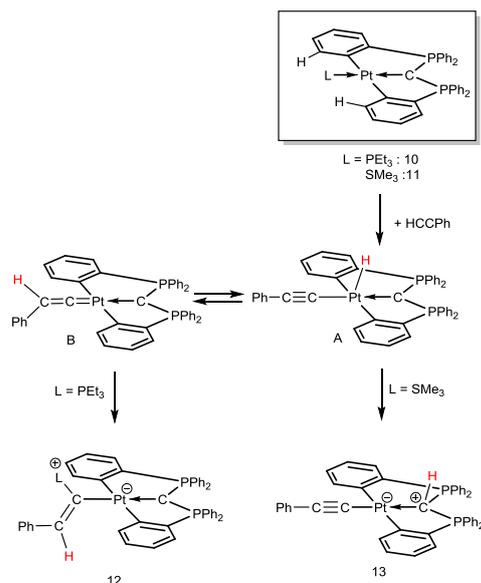


図10. Reactions of Pincer Carbodiphosphorane Platinum Complexes with HC≡CPh.

白金上にPEt₃基を有する錯体**10**とフェニルアセチレンとの反応では、プロトン転位とPEt₃のアルキン炭素への求核攻撃を伴って、白金-アルケニル錯体**12**が生成した。これに対して、SMe₂を配位にもつカルボジホスホラン白金錯体**11**とフェニルアセチレンを反応させると、アセチレンC-H結合の切断とプロトンのカルボジホスホラン炭素への転位を伴って錯体**13**が生成する。これらの反応機構と選択性の原因は現時点では明らかではないが以下のように考えている。まずLの脱離を伴ってアセチレンC-H結合が白金に酸化的付加する。この時生成するアルキニル-ヒドリド錯体**A**はプロトン転位を伴ってビニリデン錯体**B**へ異性化し、平衡混合物となる。ここで、遊離した配位子Lの求核性が高い場合(L = PEt₃)にはLがビニリデン炭素を攻撃しアルケニル錯体**12**が生成する。これに対してLの求核性が低い場合(L = SMe₂)はアルキンへの求核攻撃が起こらず、プロトンのカルボジホスホラン炭素への転位が進行し、錯体**13**が生成するものと考えられる。

この反応は、白金中心によるC-H活性化を伴う基質の骨格変換反応において、カルボジホスホラン配位子がプロトンリザーバーとして機能する可能性を示唆する。今後、プロトン転位反応の可逆性の有無等について明らかにするとともに、カルボジホスホラン錯体のヒドロホスフィニレーション反応触媒への展開など、カルボジホスホラン配位子が介在する金属-配位子協働反応への応用を検討する。

(3) 環状メタラホスファゼンの合成と反応性

本研究では環状メタラホスファゼンを構築し、そのLewis酸性金属とこれに近接するLewis塩基性リン原子によるLewis Pair的分子活性化反応の開発を検討した(図11)。

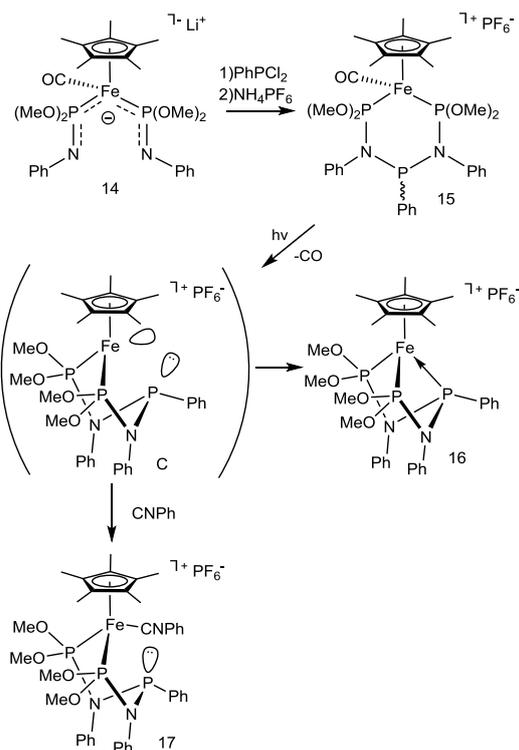


図11. Preparation and Decarbonylation of a Cyclometallophosphazane.

アニオン性ビス(ホスフィンイミド)鉄錯体 **14** の2つのイミド基を PPh フラグメントで架橋することによって環状メタラホスファゼン **15** の合成に成功した。次に、金属中心の Lewis 酸性を発現させるため、紫外光による脱カルボニル化反応を行った。その結果、ここでは、PR フラグメントが鉄に配位した渡環生成物 **16** が生成し、期待した配位不飽和種 **C** はスペクトル的にも観測されなかった。しかし、この反応をイソシアニド存在下で行ったところ、先の生成物とともに、イソシアニドが鉄に配位した置換生成物 **17** も得られた。このことは中間体として期待される配位不飽和種 **C** が、外部基質(イソシアニド)と反応できる程度の寿命を有することを示唆する。

そこで次に、このホスファゼンリン原子の直接配位を阻害する目的で、塩基性リン原子に嵩高い置換基を導入したメタラホスファゼンの合成を検討した。^tBu 基や ⁱPr 基等を導入した錯体の合成を検討したが、目的の錯体を得ることができなかった。そこで立体的、電子的なチューニングが容易と期待される、NEt₂ 基を導入した錯体 **18** を合成しその脱カルボニル化反応を検討した(図12)。その結果、ここでも渡環生成物 **20** が生成し配位不飽和種を得ることができなかった。しかし興味深いことに、この脱カルボニル反応では反応直後に中間体と思われる過渡的生成物が ³¹P NMR によって観測された。この中間体の構造の詳細は現時点では明らかではないが、カルボニルが脱離した配位不飽和鉄中心がアミノ基の弱い配位によって安定化されている錯体 **19** であると考えている。

現在、このアミノ基を有するメタラホスフ

ァゼン **19** ならびに **20** と小分子との反応を検討し、Lewis Pair としての分子変換反応の機能評価を検討している。

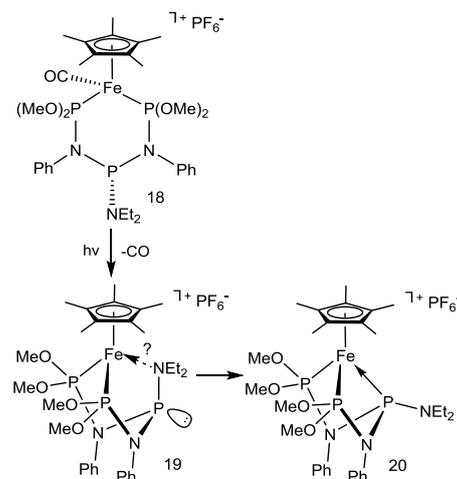


図12. Reaction of a Cyclometallophosphazane Having a NEt₂ Group on the Lewis Basic Phosphorus Atom.

本研究課題においては以上の検討に加えて、高周期典型元素化合物に特徴的な活性σ結合を含む反応性配位子の骨格変換反応や、上述の反応性配位子をビルディングブロックとして用いた多核金属クラスターの合成など広範囲な検討を行った。本研究により、多彩な反応性配位子を有する遷移金属錯体が創出されるとともに、これらを用いた分子変換触媒の開発につながる貴重な知見が得られた。今後、より詳細な反応性の評価と応用範囲の開拓に繋がると期待される

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Kubo, Kazuyuki; Kawanaka, Tomohiro; Tomioka, Masao; Mizuta, Tsutomu “Synthesis and Crystal Structures of P-Iron-Substituted Phosphinoborane Monomers” *Organometallics* **2012**, *31*, 2026-2034 (DOI: 10.1021/om201287s) 査読有。 他

[学会発表] (計 3 5 件)

1. 正木千鈴・久保和幸・水田勉、モノならびにビス型ホスフィンボラン白金錯体の合成と構造、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 9 月 18 日、中央大学(東京都)。 他

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 和幸 (KUBO KAZUYUKI)

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：90263665