

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24655081

研究課題名（和文） 「金属近接」渡環による C-H 活性化制御と飽和炭化水素の選択的変換反応への応用

研究課題名（英文） Control of C-H activation by proximal metal-ligand interaction and its application to selective transformation reaction of saturated hydrocarbons

研究代表者

直田 健 (TAKESHI NAOTA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：20164113

研究成果の概要（和文）：

炭素鎖が配位平面の金属上空「すれすれ」を通過して渡環構造を形成する「金属超接近」渡環型の金属錯体を創成した。金属に近接した特定のリンカー水素が d 軌道と構造特異的な分子内 M-H 相互作用を起こして安定化する新現象を明らかにした。メチレン鎖長や配位子の遠隔部分を変更することによって、これまでにない C-H 活性化部位の遠隔操作が行えることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Transition metal complexes with “picnic basket” shaped structures bearing bridged polymethylene unit were prepared. Regioselective intramolecular CH-metal (d orbital) interaction was observed. Remote controlling of the position of C-H activation can be performed by tuning of methylene spacer length and the structure of ligands.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：渡環型錯体、金属水素相互作用、分子内 C-H 活性化

1. 研究開始当初の背景

sp^3 C-H 活性化とそれによる変換反応は、残された挑戦的な課題の一つである。現代化学は sp^3 C-H 活性化が起こること自体を探す段階にあり、長いアルキル基の望みの位置にエナンチオ選択的に C-H 活性化を施し、官能基変換する手法は、将来の有機合成の夢として語られるレベルにとどまる。

2. 研究の目的

本研究は、これまで検討されたことのない

炭素鎖が配位平面の金属上空「すれすれ」を通過して渡環構造を形成する「金属超接近」渡環型の金属錯体を創成し、d 軌道近接で生じる新しい分子内 C-H 活性化の分子構造との関連を究明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、2 座配位子をアルキル基等でリンクした 4 座配位子が、平面 4 配位を形成する金属に trans 配位し、金属に近接した特定のリンカー水素が d 軌道と構造特異的な分子

内 M-H 相互作用を起こして安定化する新現象を明らかにするために、d 軌道に近接する渡環構造を有する平面 4 配位錯体を合成し、その特異的な分子内 M-H 相互作用に関する基礎的知見を得る。具体的には、d 軌道の近接上空をポリアルキル鎖や PEG 鎖で渡環する新型平面 4 配位錯体を、中心金属に 2 価 Pt を用い、配位部位にはフェノキシイミノ、フェニルイミノ、ピロールイミノ等の種々の 2 座配位プラットフォームを用いて創成する。イミノ部位をイミダゾール、アミノ、カルベンを始め数多くのヘテロ環やアミノ基で代替することで、フェノキシメチルアミノ錯体やカルベン含有錯体などその多様な組み合わせによる構造上の変化に富む多数の金属近接渡環型錯体を合成する。上記の種々の金属近接渡環型平面錯体に関して、この位置特異的 C-H 活性化と構造との関連に関する基礎知見を獲得する。

4. 研究成果

(1) 「金属超近接渡環」型白金錯体の合成

渡環鎖と金属が近接して相互作用する分子の創製を目的として、各種スペーサ長を有するビス(フェノキシアルジミン)、ビス(フェノキシケチミン)、およびビス(フェノキシ NHC) (NHC = *N*-ヘテロサイクリックカルベン) 配位子と $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ を反応させることで、対応する金属超近接渡環型白金錯体 **1**、**2**、**3** を合成した。単結晶 X 線構造解析によりこれらの錯体の構造を確認した (図 1)。

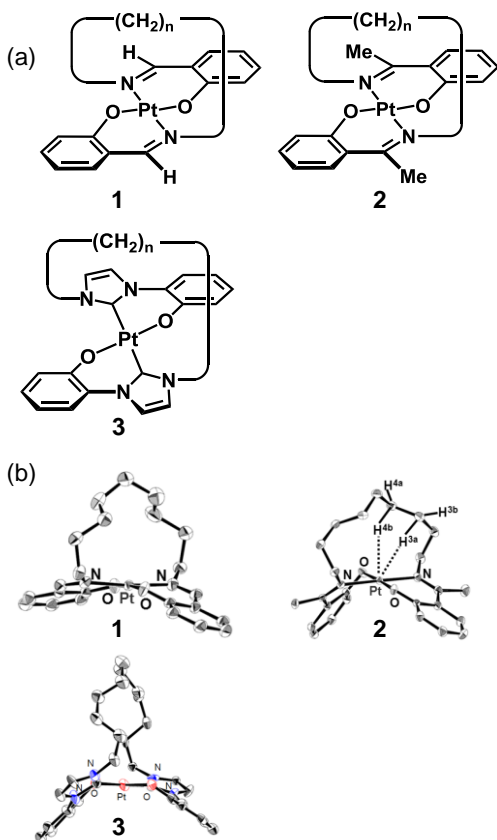


図 1. 渡環型 *trans*-ビス(フェノキシアルジミン)白金錯体 **1** 及び *trans*-ビス(フェノキシケチミン)白金錯体 **2**. (a) 分子構造. (b) 結晶構造 ($n=9$ for **1** and **2**; $n=12$ for **3**).

エノキシケチミン)、およびビス(フェノキシ NHC) (NHC = *N*-ヘテロサイクリックカルベン) 配位子と $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ を反応させることで、対応する金属超近接渡環型白金錯体 **1**、**2**、**3** を合成した。単結晶 X 線構造解析によりこれらの錯体の構造を確認した (図 1)。

(2) 遠隔 C-H 活性化とその遠隔操作に関する基礎研究

上記錯体 **1** ($n=12$) の溶液構造を ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) で検討した結果、金属に近接した特定のリンカー水素が d 軌道と構造特異的な分子内 M-H 相互作用を起こすことを見出した (図 2)。イミン窒素から 2 番目のメチレン水素は、通用のメチレンプロトンから予想される化学シフトに比べて約 1 ppm もの大きな低磁場シフトを示す。このような低磁場シフトは、この相互作用が、水素結合性であることを示唆している。

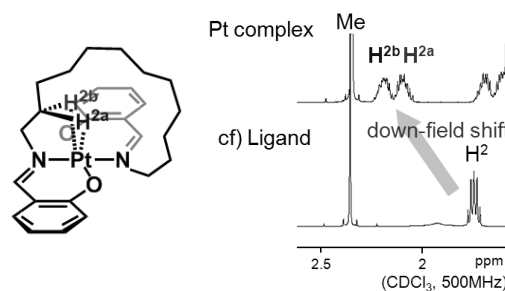


図 2. 位置特異的 Pt-H 相互作用

同様の低磁場シフトは錯体 **1** のメチレン鎖長が異なるものでも観測されるが、そのシフト量は鎖長によって変化する。 $n=7-12$ の錯体の中では、鎖長が短いほど Pt-H 相互作用が強い傾向が見られた。

いくつかの錯体について単結晶 X 線構造解析の結果、溶液中で低磁場シフトした水素と同じ位置に相当する水素が白金から 2.7-3.0 Å の近い距離に位置し、Pt-H 相互作用を示すことが明らかとなった。

(3) 遠隔 C-H 活性化の遠隔操作

メチレン鎖長や配位子の遠隔部分を変更することによって、これまでにない C-H 活性化部位の遠隔操作が行えることが明らかとなった。例えばこの遠隔 C-H 活性化では、イミン部位の水素 (錯体 **1**) をメチル基に置き換えるきわめて微小な構造変化 (錯体 **2**) によって配位平面の折れ曲がり誘発され、C2 位から C3, C4 位の特定水素の活性化へ劇的に変わることを見出した (図 3)。すなわち、

アルジミン由来の錯体 **1** では C2 位の水素が活性化されるが、ケチミン由来の **2** では配位平面が折り曲がることで、メチレン鎖が白金 d 軌道にさらに近接することで、活性化部位は C4 位に移る (図 4)。その酸性度は、シグナルの異常な低磁場シフトからも明らかのように、カルボニル 2 つに挟まれたメチレン程度に強いという並外れたものである。

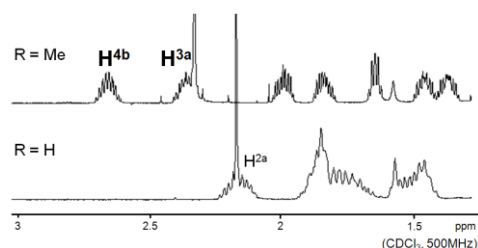


図 3. 錯体 **1**, **2** の ^1H NMR スペクトラ (メチレン領域)

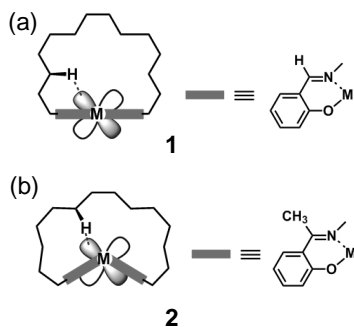


図 4. 遠隔部位の微小変化に伴う折れ曲がり
と C-H 活性化の位置特異性の変化

本研究は、d 軌道と関与するほどの金属近接上空を通過する炭素鎖渡環型トランス配位錯体である点、それが Pt-H 相互作用を持ち、その相互作用ポイントを配位子の遠隔位置で制御できる点が特に重要性が高い。今後、アルキル基の任意の C-H 結合への官能基化という新しい有機合成手法の開拓のための端緒となると考えられる。

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 6 件)

① Naruyoshi Komiya, Minoru Okada, Kanako Fukumoto, Kenji Kaneta, Atsushi Yoshida, and Takeshi Naota, Vaulted *trans*-Bis(salicylaldiminato)platinum(II) Crystals: Heat-Resistant, Chromatically Sensitive Platforms for Solid-State

Phosphorescence at Ambient Temperature, 査読あり, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 4798–4811.

② Naruyoshi Komiya, Atsushi Yoshida, and Takeshi Naota, Synthesis and structure of vaulted *trans*-Bis[1-(2-phenoxy)imidazol-2-ylidene- C^2 , O]platinum(II) complex, 査読あり, *Inorg. Chem. Commun.* 27 (2013) 122–126.

③ Naruyoshi Komiya, Takeharu Kageyama, Masaya Naito, and Takeshi Naota, A Clothe-Peg-Shaped Binuclear *trans*-Bis(2-amino-troponato)palladium(II) Complex Bearing Pentamethylene Spacers, 査読あり, *Acta Cryst. C* 69 (2013) 503–505.

④ Naruyoshi Komiya, Takashi Kashiwabara, Shotaro Iwata, and Takeshi Naota, Synthesis, Structure, and Solid-state Phosphorescence of Heteroleptic Platinum(II) Complexes Bearing Iminophenyl and Iminophenoxy Ligands, 査読あり, *J. Organomet. Chem.* 738 (2013) 66–75.

⑤ Yasushi Imada, Takahiro Kitagawa, Han-Kun Wang, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, Flavin-Catalyzed Aerobic Oxidation of Sulfides in Aqueous Media, 査読あり, *Tetrahedron Lett.* 54 (2013) 621–624.

⑥ Yasushi Imada, Masamitsu Takagishi, Naruyoshi Komiya, and Takeshi Naota, Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Vitamin B₂ Derivatives, 査読あり, *Synth. Commun.*, in press.

[学会発表] (計 14 件)

① 吉田篤史, 小宮成義, 直田 健, “渡環構造を有するトランス-ビス[1-(2-フェノキシ)-イミダゾール-2-イリデン]白金 (II) 錯体の合成と構造”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013. 3. 24, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

② 堀寛知, 小宮成義, 直田 健, “渡環構造を有するトランス-(アルキルアミン)クロロサリチルアルジミナト白金 (II) 錯体の合成と構造”, 2013. 3. 24, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

③ 内藤順也, 小宮成義, 直田 健, “メタキシレン鎖を有する環状 2 核白金錯体の合成と固体発光特性”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013. 3. 23, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

④ 今田泰嗣, 鈴木陽加, 小宮成義, 直田

健, "Alloxan 置換フラビン化合物の発光特性", 日本化学会第 93 春季年会, 2013. 3. 23, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

⑤吉田篤史, 星野 誠, 高橋功一, 小宮成義, 直田 健, "ポリメチレン鎖渡環トランス-ビス (イミノピロレート) 白金錯体 (II) の合成と発光特性", 日本化学会第93春季年会, 2013. 3. 23, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

⑥伊丹菜緒, 小宮成義, 直田 健, "長鎖アルキル基を有するトランス-ビス (サリチルアルジミナト) 白金錯体の発光特性", 2013. 3. 23, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

⑦今田泰嗣, 前田宗輝, 岸本誠之, 菅野義則, 沖田千明, 金城弘幸, 西田有里, 小宮成義, 直田 健, "環状ニトロンの環拡大メタセシス反応 (1)", 2013. 3. 23, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

⑧今田泰嗣, 前田宗輝, 岸本誠之, 菅野義則, 沖田千明, 金城弘幸, 西田有里, 小宮成義, 直田 健, "環状ニトロンの環拡大メタセシス反応 (2)", 2013. 3. 23, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

⑨星野 誠, 遠藤 修, 小宮成義, 直田 健, "サリチルアルジミンの光塩素化反応", 2013. 3. 22, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

⑩今田泰嗣, 高岸将充, 小宮成義, 直田 健, "ビタミン B2 誘導体触媒によるスルフィドの過酸化水素酸化", 2013. 3. 22, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

⑪今田泰嗣, 前田宗輝, 岸本誠之, 菅野義則, 沖田千明, 金城弘幸, 西田有里, 直田 健, "環状ニトロンの環拡大メタセシス反応", 第 42 回複素環化学討論会, 2012. 10. 11, 京都テルサ

⑫吉田篤史, 小宮成義, 直田 健, "ビス (N-ヘテロ環状カルベン) 配位子を有するメチレン鎖渡環型白金 (II) 錯体の合成と構造", 錯体化学会第 62 回討論会, 2012. 9. 22, 富山大学 五福キャンパス (富山市)

⑬星野 誠, 岡田 稔, 小宮成義, 直田 健, "ジエチルアミノ基を有する渡環型ビス (サリチルアルジミナト) 白金錯体の固相発光特性", 錯体化学会第 62 回討論会,

2012. 9. 22, 富山大学 五福キャンパス

⑭柏原隆志, 小宮成義, 直田 健, "o-イミノフェニルおよび o-イミノフェノキシ配位子を有する非対称型白金 (II) 錯体の固相発光制御", 錯体化学会第 62 回討論会, 2012. 9. 22, 富山大学 五福キャンパス

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称: 発光材料
発明者: 直田 健, 小宮 成義
権利者: 大阪大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-271485 号
出願年月日: 平成 24 年 12 月 12 日
国内外の別: 国内

名称: Preparation of organo-platinum complexes as light-emitting materials
発明者: Takeshi Naota, Naruyoshi Komiya, and Minoru Okada
権利者: Osaka University
種類: Patent
番号: KR 2012-7023972
出願年月日: 平成 24 年 9 月 13 日
国内外の別: 国外

名称: Preparation of organo-platinum complexes as light-emitting materials
発明者: Takeshi Naota, Naruyoshi Komiya, and Minoru Okada
権利者: Osaka University
種類: Patent
番号: US 2012-583153
出願年月日: 平成 24 年 9 月 6 日
国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等
<http://www.soc.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

直田 健 (TAKESHI NAOTA)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 20164113