

Development of multi-centered reactivity among metal and main-group Lewis acids and bases

(金属および典型元素 Lewis ペアを用いた多活性中心反応の究明)

有機典型元素化学研究グループ 大石拓実

Chapter 1. σ -Accepting Z type ligand (General Introduction.)

遷移金属錯体の反応性が金属と配位子の協同性によって発現することは広く知られている。小分子との結合開裂(2つの活性中心による不均一結合開裂)及び結合形成を伴う触媒反応機構では、主に2電子供与性L型配位子、及び1電子供与性X型配位子を有する金属錯体が調査されてきた(金属中心: Lewis酸、配位子: Lewis塩基、Fig. 1a)。一方で、1960年代より上記の金属-配位子間の極性を反転させ、電子豊富な遷移金属中心をLewis塩基、Lewis酸性典型元素化合物を2電子受容性Z型配位子として用い、M→Z相互作用の観測の試みが続けられてきた(Fig. 1b)。しかし、Z型配位子と金属中心が協同的に小分子を活性化し、触媒反応を示すM/Z分子間ペアの研究例は少ない。本研究ではまず実験的に入手容易なM/Z分子間ペアを検討した。また、3つの活性中心をもつ化合物を開発し、反応性検討を行ったところ、3つ目の活性中心が機能した新規反応性を見出した。

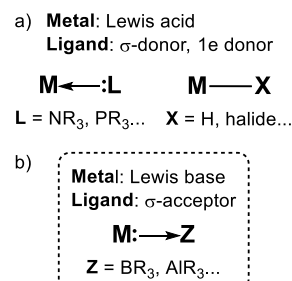
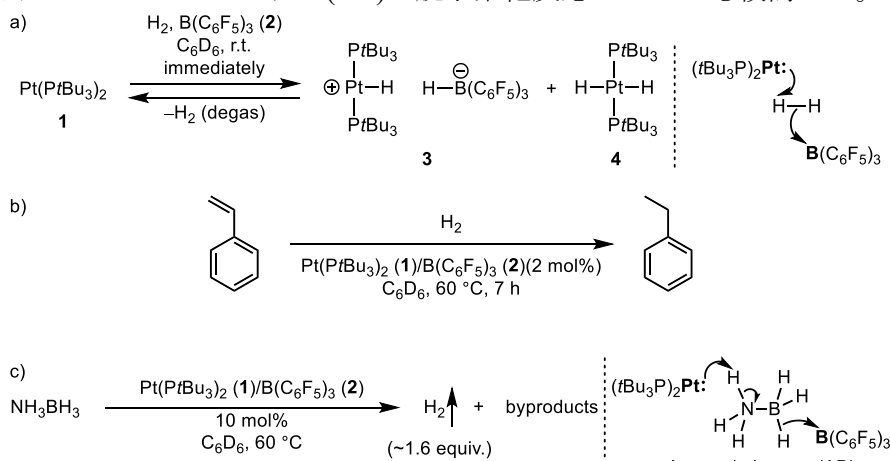


Fig. 1. L, X, Z type ligands.

Chapter 2. Catalytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrogen activation by metal base/Lewis acid [Pt(0)(PtBu₃)₂/B(C₆F₅)₃] Lewis pair

【目的、作業仮説】本研究では過去の研究例によりLewis塩基として作用することが知られている白金(0)錯体を用いて、ホウ素Lewis酸との触媒反応を検討した。本研究はZeng教授(南京大学;計算)との共同研究である。これまでに実験的に報告されたPt/B Lewisペアでは水素活性化能に乏しく、アンモニアボラン(AB)と反応しないことが知られている。市販化合物Pt(PtBu)₂(1)及びB(C₆F₅)₃(2)を高反応性Lewisペアとして用い、水素活性化反応の調査を行った。加えてアンモニアボラン(AB)の脱水素化反応についても検討した。

【結果】白金中心は塩基として水素ガスもしくはABのプロトンに攻撃し、ボランはヒドリドを受け取ることで[(tBu₃P)₂Pt-H]⁺[H-B(C₆F₅)₃]⁻(3)を形成すると計算化学により予想された。加えて3より再度水素ガスが脱離する可能性があることが示され、水素化触媒及びABの脱水素化触媒として利用可能であることが推定された。そこで、1及び2の混合溶液に水素ガスを加えると即座に反応し、3及び4が³¹P{¹H} NMR測定によって観測された(Scheme 1a)。その後、水素ガスを脱気することで1が再生した。



Scheme 1. a) H₂ activation by 1/2 and dehydrogenation of 3 and 4. b) Hydrogenation of styrene. c) Catalytic dehydrogenation by 1/2.

水素化及び脱水素化反応を観測したことから、1及び2を触媒として用い、オレフィンの水素化反応を検討した。結果、スチレンの水素化が進行し、ほぼすべてのスチレンがエチルベンゼンへと変換された(Scheme 1b)。加えて、1及び2を用い、ABの触媒的脱水素化反応を試みた結果、水素が約1.6当量生成した(Scheme 1c)。上記の実験結果は理論計算の予測と良い一致を示した。

【結論】分子間LewisペアPt(PtBu)₂(1)及びB(C₆F₅)₃(2)はオレフィンの水素化触媒及びアンモニアボランの脱水素化触媒として作用した(公表論文1)。一方、アンモニアボランの脱水素化反応では理論計算で予測されていない副生成物が得られた。また、生成した水素ガス量も予測より少なかった。分子間Lewisペアでは化学量論を制御することができず、予期しない反応が進行したためであると考え、分子中に2つのZ型配位子が存在するBPB配位子を合成し(Fig. 2)、金属中心と2つのボランによる協同的な反応性を検討することとした。

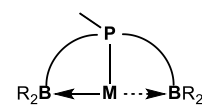
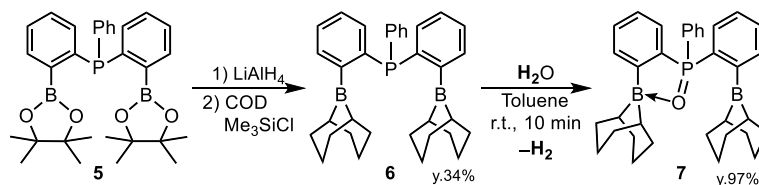


Fig. 2. The desired complex.

Chapter 3: Development of bisborane phosphine as ambiphilic ligand to metal complexes and its metal free reactivity as a frustrated Lewis pair

【目的、作業仮説】新たにデザインした2つのボランとホスフィンを有するBPB配位子(6)は遷移金属を含まないFrustrated Lewis Pair (FLP)として小分子と反応することを期待した。FLPでは酸塩基同士が接近できず、酸塩基双方の性質が保持され、2つの活性中心として作用する。既存のFLPでは主に2つの活性中心を用いて小分子への協同的な反応性が報告されている。一方で3つ以上の活性中心の協同的な反応性の研究例は限られている。新たにデザインしたBPB配位子(6)は3つの活性中心を有するFLPとして捉えることができるため、既存のFLPでは観測されない反応性が発現することを期待した。

【結果】多段階合成により、化合物5を経て2つの9-BBN (9-borabicyclo[3.3.1]nonane)部を有する新規化合物6を合成した(Scheme 2)。FLP 6と水との反応では、水の還元が進行し、水素ガス及びホスフィンオキシド7が定量的に生成した。また、重水との反応では、D₂のみが生成した。加えて、低温における³¹P NMR測定よりホスホニウム中間体を観測した。反応機構をDFT計算によって精査したところ、最初にリンと1つのホウ素により水のH-OH結合が活性化された後に、近接した3つの活性中心の協同作用により超原子価リン遷移状態を経由し、プロトンがヒドリドへと極性変換された。



Scheme 2. Synthesis of 6 and its stoichiometric reduction of water.

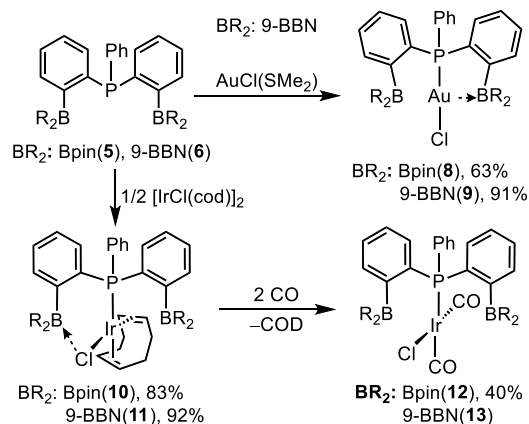
計算により、3つ目の活性中心(ホウ素)が極性変換に大きな役割を果たしていることがわかった。この結果は、多くの報告が行われてきているFLP研究の中で初めての例であり、新規反応性を実験及び理論の両面から証明したことになった(公表論文2)。Jimenez-Halla教授(グアナファト大学;計算)との共同研究である。

【結論】3つの活性中心を有するFLP 6は、既存のFLPとは異なり、水を還元して水素ガスを発生した。計算により、3つ目の活性中心(ホウ素)が極性変換に大きな役割を果たしていることがわかった。この結果は、多くの報告が行われてきているFLP研究の中で初めての例であり、新規反応性を実験及び理論の両面から証明したことになった(公表論文2)。Jimenez-Halla教授(グアナファト大学;計算)との共同研究である。

Chapter 4: Complexation of the bisborane phosphine ligand to late transition metals and their preliminary reactivity studies

【目的、作業仮説】Chapter 3では3つの活性中心が協同的に働く新規反応性が確認された。続いて、電子豊富な金属中心及び2つのボランとの協同的な反応性についても検討するため、上記で合成に成功したBPB配位子(5, 6)に対し、電子豊富な後期遷移金属元素であるイリジウム、白金、金前駆体を反応させて錯体化を行った。得られた錯体における金属-ホウ素間距離といった構造的な特徴を比較し、反応性を調査した。

【結果】最初に配位子6と白金前駆体(Pt(cod)₂, Pt(PCy₃)₂, Pt(cod)Cl₂)との錯体化反応を試みたが、合成することはできなかった。これは配位子6の立体障害が大きく、白金前駆体が近づくことができなかつたためである。金前駆体(AuCl(SMe₂))との反応では、金錯体8及び9が得られた(Scheme 3)。9は小分子(アンモニアボラン、一酸化炭素、水)との反応性を示さなかつた。X線結晶構造解析より、9の9-BBN部は8のBpin部よりも嵩高いにも関わらず、9における金-ホウ素間距離は8に比べて短いことが明らかになった。これは9-BBN部の相対的に高いLewis酸性度により、金中心の電子が引き付けられたためであると考えられる。また、配位子5、6とイリジウム前駆体([IrCl(cod)₂])との錯形成反応が進行し10及び11を形成した(Scheme 3)。また、10及び11は一酸化炭素と反応し、配位子交換がおこる。12の構造はX線結晶構造解析によって同定し、現在、13の再結晶条件を検討している。



Scheme 3. Synthesis of gold and iridium complexes.

【結論】BPB配位子と白金前駆体の錯形成反応は進行しなかつた。一方で、BPB配位子を有する金及びイリジウム錯体の合成に成功した。特に金錯体ではボランのLewis酸性度によって構造に差異が生まれた。

公表論文(1) Zhang, L.; Oishi, T.; Gao, L.; Hu, S.; Yang, L.; Li, W.; Wu, S.; Shang, R.; Yamamoto, Y.; Li, S.; Wang, W.; Zeng G. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 2573–2578. (Chapter 2)

(2) Oishi, T.; Lugo-Fuentes, L. I.; Jing, Y.; Jimenez-Halla, J. O. C.; Barroso-Flores, J.; Nakamoto, M.; Yamamoto, Y.; Tsumoji, N.; Shang R. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 15603–15608. (Chapter 3)