

研究報告書

「金属-配位子協働作用によるアルカン官能基化反応開発」

研究タイプ: 通常型

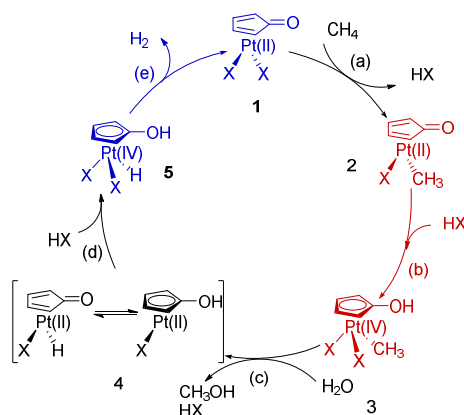
研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者: 楠本 周平

1. 研究のねらい

金属配位子協働作用によるアルカンの sp^3 炭素-水素結合の官能基化、とくに炭素水素結合を炭素酸素結合へと変換する触媒反応の開発を目的とした。これまでに報告されているメタンの直接的選択的酸化反応は主に発煙硫酸や 4 価白金塩、亜酸化窒素などの強力な犠牲酸化剤を用いたものに限られる。もしメタンと水から脱水素型でメタノール誘導体を生産することができれば、炭素資源としてだけでなく水素生産も同時に可能になり理想的な資源活用となる。目的達成のため、金属と配位子、特に白金中心とシクロペンタジエノン配位子との間での電子授受を介した結合切断・形成反応に焦点を当てて触媒サイクルを設計した。金属錯体のうち sp^3C-O 結合の還元的脱離が知られている白金錯体と、配位子のプロトン化を介した水素分子の還元的脱離が知られているシクロペンタジエノン配位子を組み合わせた。まずメタンの $C-H$ 結合切断とシクロペンタジエノン配位子のプロトン化を伴って形式的なメタンの酸化的付加(1 to 3, step a/b)がおこり、つづいて白金上で活性化されたメチル基と水との $C-O$ 還元的脱離が進行する(3 to 4, step c)。再びシクロペンタジエノン配位子のプロトン化を介した水素分子の還元的脱離が進行することで触媒的変換が可能となる。熱力学的に不利な反応であるが、水素分子を系外に除く、もしくは一時的な水素アクセプターへ付加させることで達成可能であると考えた。しかしながら、シクロペンタジエノン白金錯体の合成、プロトン化による酸化還元、 $C-H$ 結合切断に対する反応性の全てが知られていなかったため、合成法の確立から素反応の観測のすべてが必要であると考えられた。そこでこの目的とする触媒的変換反応を達成するため、特に鍵となる新規素反応『メタン $C-H$ 結合の不均等酸化的付加』(上図 a,b)の開発を中心に検討することとした。

Proposed catalytic cycle



2. 研究成果

(1) 概要

新規シクロペンタジエノン白金錯体を合成し、構造解析を行った。シクロペンタジエノン白金(II)ジメチル錯体が種々プロトン酸との反応により、金属中心と配位子との電子授受を経てヒドロキシシクロペンタジエニル白金(IV)ジメチル錯体を与えることを明らかにした。

生成したヒドロキシシクロペンタジエニル白金ジメチル錯体は過剰量のカルボン酸存在下加

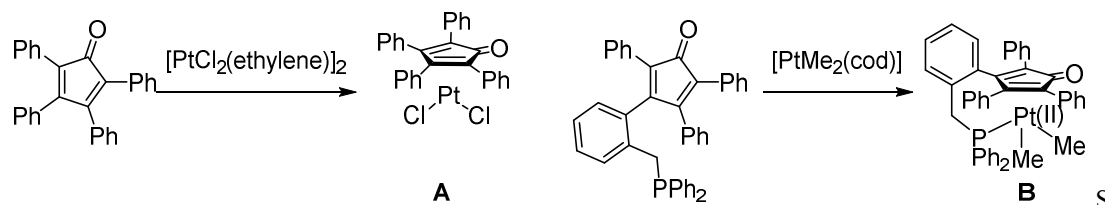
熱することで白金上のメチル基とプロトンとの金属配位子協働的不均等還元的脱離が進行し、白金二価錯体を与えた。理論計算及び速度論解析により、カルボキシラートアニオンとプロトンが配位子と金属上メチル基を橋渡しする、外圏での協奏的炭素水素結合還元的脱離が示唆されている。これは、炭素水素結合の金属による結合切断/形成における新しい素反応の発見といえる。

同様にヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム(III)ジメチル錯体からの金属-配位子協働的不均等還元的脱離も観測した。

(2) 詳細

(2-a) シクロペンタジエノン白金(II)錯体の合成

シクロペンタジエノン配位子と二価白金前駆体との錯形成によりシクロペンタジエノン白金(II)錯体 A 及び B を合成し、単結晶構造解析により構造を確認した。(Scheme 1) どちらの錯体もシクロペンタジエノン配位子は η^4 配位形式をとり、炭素酸素結合は2重結合であった。錯体Aは平面4角形、Bは歪んだ四角錐型の配位構造をとっている。(Figure 1)



cheme 1 Synthesis of cyclopentadienone platinum(II) complexes.

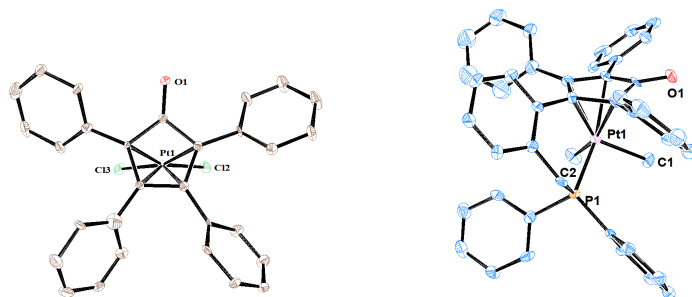
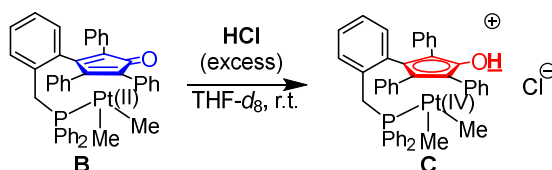


Figure 1 X-ray structures of cyclopentadienone platinum complexes A(left) and B(right).

(2-b) シクロペンタジエノン白金錯体のプロトン化による金属中心の酸化

錯体 AB と種々のプロトン酸との反応を行ったところ、錯体 A はプロトン化による構造変化が観測されなかったが、錯体 B は配位子のプロトン化による白金(II)錯体 B と白金(IV)錯体 C との平衡が観測された。(Scheme 2) また錯体 C は溶液中でも常温で安定であり、単結晶 X 線構造解析による構造解析にも成功した。(Figure 2) 錯体 C では酸素原子のプロトン化により配位子がヒドロキシシクロペンタジエニル配位子として η^5 で配位し、白金中心は六配位の四価錯体であると考えられる。通常白金ジメチル錯体とプロトン酸との反応は、白金中心のプロトン化による白金(IV)ヒドリドジメチル錯体を経由し速やかに3中心での炭素水素還元的脱離が進行するのは対照的である。



Scheme 2 Oxidation of **B** with Brønsted acid.

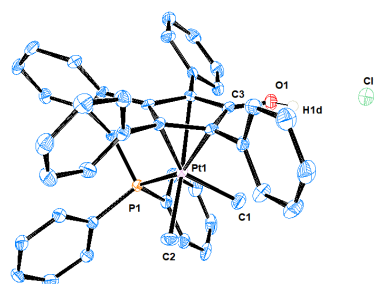
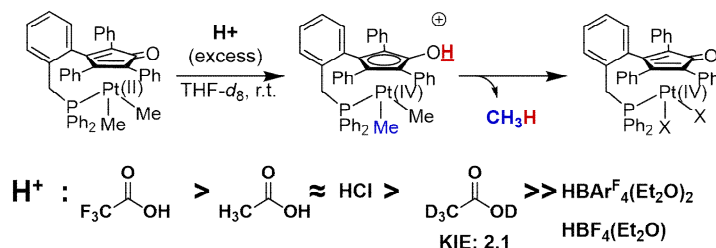


Figure 2 Structure of **C**

(2-c) ヒドロキシシクロペンタジエニル白金錯体からの金属-配位子協働的 C-H 還元的脱離

錯体 **C** を過剰量の酸存在下で加熱するとメタンの生成が確認された。(Scheme 3) また、トリフルオロ酢酸存在下で反応させたのちの生成物が白金とメチル基の結合にシクロペンタジエノン配位子が挿入した π アリル白金(II)錯体であることが確認された。すなわちヒドロキシシクロペンタジエニル白金ジメチルからの炭素水素結合の還元的脱離が進行した。



Scheme 3 reductive elimination of C-H bonds from hydroxycyclopentadienyl complex.

2-b で示した錯体 **B** のプロトン化による錯体 **C** の生成は酢酸、トリフルオロ酢酸、テトラフルオロホウ酸、Brookhart's acid ($\text{HBAr}_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$)のいずれでも進行する。しかし、続く炭素水素結合の還元的脱離は上記のうち酢酸、トリフルオロ酢酸、塩化水素酸存在下でしか進行しない。また速度論解析により、高濃度のトリフルオロ酢酸存在下でも大きな負の活性化エントロピー ($-43.9 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$)を示すことが分かった。(Figure 3, right)これらの実験結果より、加えた酸の対アニオンが還元的脱離の遷移状態に関与する機構が示唆され、DFT を用いた理論計算により、Figure 3 に示す“外圏での金属-配位子協働的不均等還元的脱離”が進行していることが示唆された。(J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, 2247.; 有機金属討論会・錯体討論会(招待講演)・ISCHA-4・IFOC-9・Gordon research conference, Inorganic Reaction Mechanism にて学会発表済み、日本化学会春季年会にて発表予定)

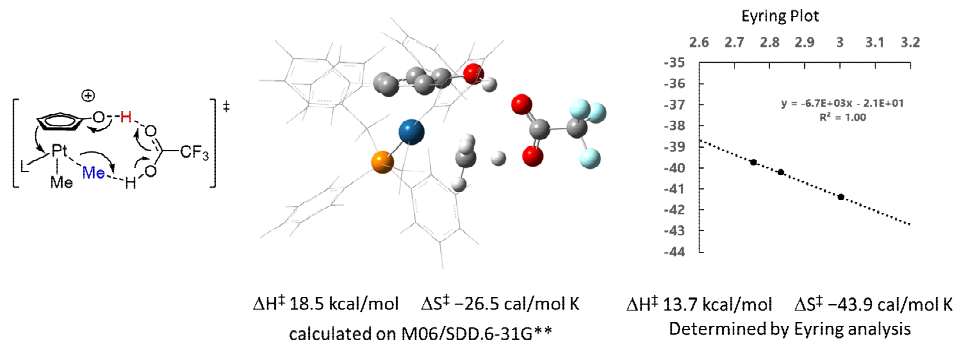


Figure 3 Proposed transition state, calculated and experimental $\square H^\ddagger$ and $\square S^\ddagger$

(2-d) ヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム錯体からの金属-配位子協働的 C-H 還元的脱離

2-c と同様に白金四価ではなくイリジウム三価錯体からの sp^3C-H 結合還元的脱離反応も観測した。イリジウム錯体を用いた際は、酢酸低濃度条件では反応速度が酢酸の濃度と錯体の濃度に 1 次であったが、酢酸高濃度域では酢酸濃度に擬 0 次となった。この時活性化エントロピーは小さく(calcd: +7.7 cal/molK, expl: -9.8 cal/molK)、錯体と酢酸との 1:1 会合体形成、続くエントロピー変化を伴わない還元的脱離であることが示唆された。この結果はイリジウム錯体でも白金錯体と同様の金属配位子協働的な C-H 還元的脱離が起きていることを示唆している。

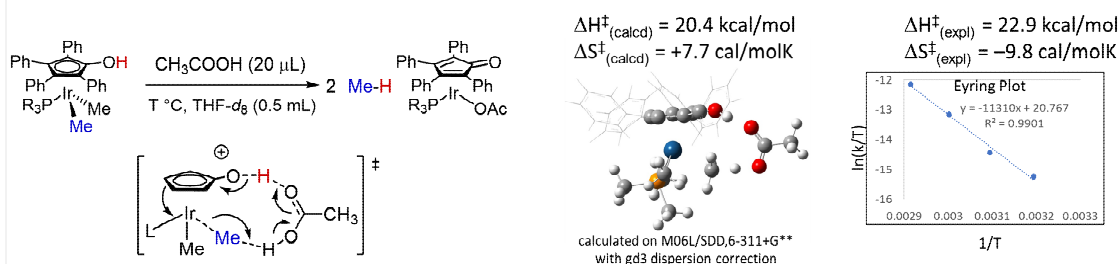


Figure 4 Reductive elimination of C-H bond from hydroxycyclopentadienyl iridium complex.

3. 今後の展開

今回開発した新規炭素水素結合形成/切断反応を用いた C-H 結合の官能基化反応の開発が期待される。特に炭素アニオンと水素カチオンへの不均等開裂を活かしたカルボニル化合物などの極性の高い結合への付加反応など、アルカンを直接原料とする有機合成化学への発展が望まれる

4. 自己評価

本研究で目的としたシクロペンタジエノン白金錯体の酸化的付加還元的脱離に関して新規素反応を世に出すことができた。有機金属化学・有機化学・触媒化学における基礎をなす研究であり、今後の当該分野での数多くの新規反応開発の足掛かりとなると期待される。しかしながら、研究期間内には当初の目的の炭素-ヘテロ元素結合形成まで含めた触媒的官能基化には至らなかった。今後、当研究で開発した素反応を利用し、単純アルカンの炭素-水素結合切断という素反応への理解を深め、アルカン活性化後の反応性を研究することで天然ガス資源の新たな利活用法の開発につながると期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Takuya Higashi, Hideaki Ando, Shuhei Kusumoto, Kyoko Nozaki, Metal-Ligand Cooperative C-H Bond Formation by the Reductive Elimination from Hydroxycyclopentadienyl Platinum Complexes, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2019 , <i>141</i> , 2247–2250. |
| |
| |

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 京都大学大学院人間・環境学研究科相関環境学専攻分子環境相関論分野スプリングセミナー
『シクロペンタジエノン金属錯体による結合切断・形成』
(招待講演 2019/4/2 京都大学吉田キャンパス)
2. The 67th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry
S5 Exploration of Relatively Uncharted Reactivities of Transition Metal Complexes for Challenging Organic Transformations
Synthesis and Reactivity of Cyclopentadienone Group 9 and Group 10 Metals
(invited lecture, S5-01, 2017/9/16, Sapporo, Japan)
3. Metal-Ligand Cooperative C-H Bond Formation and Cleavage by Cyclopentadienone

Platinum Complexes. Takuya Higashi, Hideaki Ando, Shuhei Kusumoto, Kyoko Nozaki,
The Fourth International Symposium on C-H activation (ISCHA-4), Keio University,
Yokohama, Japan, 2018/8/30-9/2, P40 (Poster)

4. シクロペンタジエノン 9 族 10 族金属錯体による金属-配位子協働的結合開裂・形成反
応 楠本 周平・東 拓也・谷口 諒・野崎 京子 第 65 回有機金属化学討論会 同志社大
学室町キャンパス 京都 2018 年 9 月 19-21 日 P3-70 (ポスター)
5. MIT special inorganic seminar, Shuhei KUSUMOTO, Metal-Ligand Cooperative Bond
Formation and Cleavage, (Invited lecture, Sep 5th 2018)

他 国際/国内学会発表