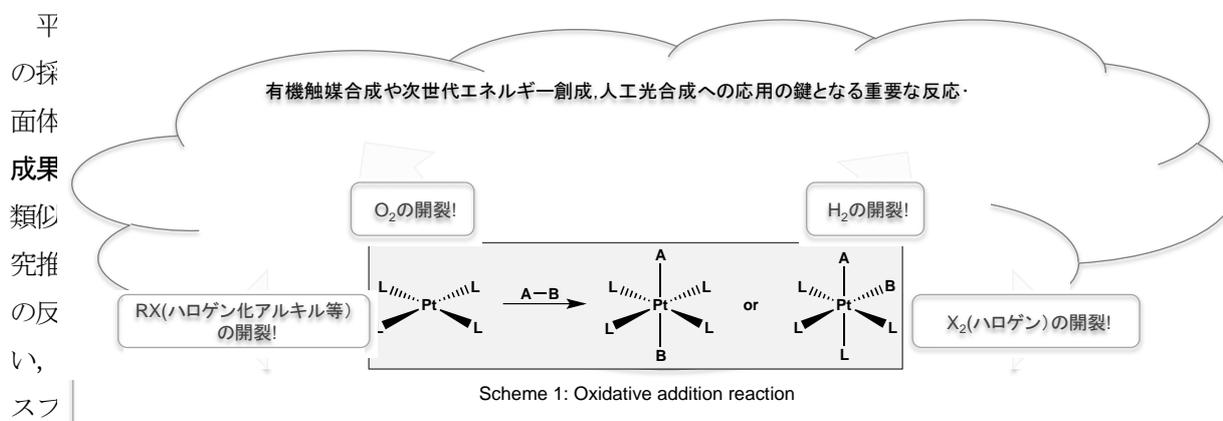


2. 研究の詳細

プロジェクト名	第 15 族元素を配位原子に持つ六配位八面体型白金(II)錯体		
プロジェクト期間	平成 30 年度		
申請代表者 (所属講座等)	長澤 五十六 (理科教育講座)	共同研究者 (所属講座等)	

1. 研究の目的

配位不飽和な金属錯体（四配位平面型錯体は代表的な例である）に対する、酸化的付加反応の進行は、金属錯体から基質となる化合物への電子流入に基づいて起こる。基質となる物質はハロゲンや有機ハロゲン化物だけでなく、分子状水素や酸素なども含まれ、そのメカニズムは二酸化炭素の oxidative coupling 反応まで関係する。まさに、酸化的付加反応とは次世代のエネルギー創成や人工光合成の鍵となる反応を意味する。(Scheme 1)¹⁾



見を得た。

平成 30 年度は、平成 29 年度までに得られた知見を基に、種々の三級ホスフィン系配位子を合成し、それを有する白金(II)錯体の合成を目標として研究を行った。また、それだけではなく、金属錯体を持つどの分子軌道が酸化的付加反応の進行に関与するかを検証するため、酸化的付加反応のモデル錯体、[Pt(dmpe)₂(κ¹-I₂)]I₃ の量子化学的理論計算をおこなった。得られた知見を以下に示す。

2. 研究の内容と計画

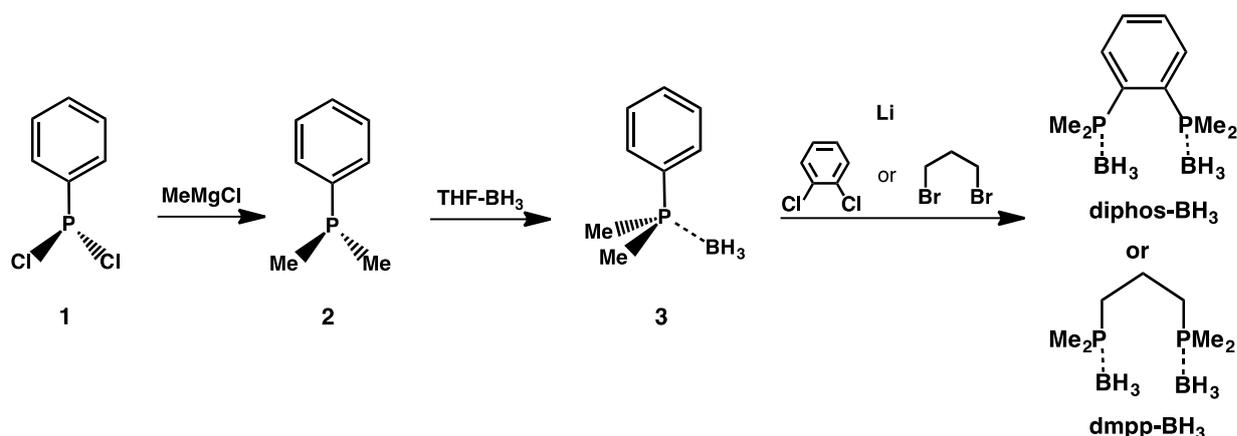
平成 29 年度のプロジェクトで得た知見を基に、下記 Scheme 2 に示す合成計画を立案し、メチル基を置換基に有するホスフィン系配位子の合成に取り組んだ。また、異なる骨格構造を有するホスフィン系配位子を合成するため、Scheme 3 に示す新規ホスフィン系 pincer 型配位子の合成にも着手した。

さらに、量子化学計算プログラムパッケージ、GAUSSIAN 03 を用い、酸化的付加反応の重要な中間体モデルである、[Pt(dmpe)₂(κ¹-I₂)]I₃ の理論計算をおこなうことを計画し、実行した。

3. 実施体制

本研究を進めるにあたり、平成 30 年度に本学長澤研究室に在籍した、学部 4 年生 3 名と研究チームを組織し、研究の実施にあたった。

4. 平成 30 年度実施による研究成果



Scheme 2

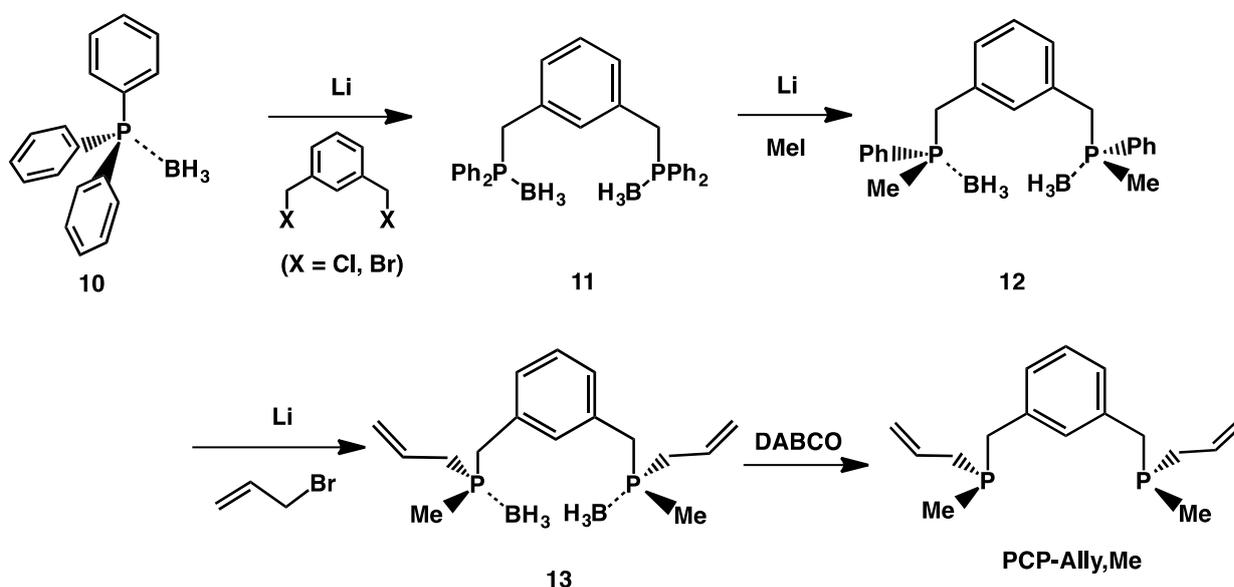
上記 Scheme 2 に示す合成計画を立案し、目的とする三級ホスフィン配位子、diphos や dmpp の合成に取り組んだ。本合成計画は、フェニル基を有するホスフィンを出発物質として用い、金属リチウムを用いて、リン-フェニル基間の結合を開裂させ、新たな C-P 結合を形成させようとするものである。

平成 29 年度の研究成果では、本合成方法での diphos-BH₃ や dmpp-BH₃ の生成は確認されたが、その収率の低さから、合成条件や生成条件の検討が必要であるという課題が残っていた。平成 30 年度はこれら条件を精査し、満足できる収率を達成できる合成・精製方法の確立を目指した。

まず注目したのは反応時における温度設定である。Scheme 2 における 1 から 2 への反応は、大きく発熱する反応であるので、生成物が熱で壊れないようにするために、できるだけゆっくりと反応させることが望ましい。29 年度までは氷浴中で反応させることで、反応速度を小さくするよう試みていたが、30 年度はアイスメタノールバスを用い、温度を -80 °C 程度まで冷やすことで、さらなる反応速度の低下を試みた。結果として得られた収率は、約 47% と大きく改善した。また、2 から 3 への反応に関しては、これまで反応試薬である THF-BH₃ の合成に関する収率が低かったことにより、2 のボラン化にかなり時間がかかっていた。30 年度は THF-BH₃ の合成時における反応温度を 0 °C から -80 °C へ変更することで、THF-BH₃ の収率が大きく改善した。このことにより、2 のボラン化を効率よく行うことができ、合成方法の改善に成功した。

また、金属 Li による 3 のリン-フェニル基間結合の開裂反応も、反応条件を精査することにより、反応がスムーズに進行し、diphos-BH₃ 及び dmpp-BH₃ の合成まで順調に進行した。diphos-BH₃ 及び dmpp-BH₃ の収率は、それぞれ約 17 %、7 % であった。この値は満足できるものではないが、平成 29 年度の結果では、NMR で確認できるに十分な量を得ることには成功していたが、次の段階の合成に進めるだけの収量を確保するには極めて少ない収率であった。今回、合成方法の改善で得られた収率は、次の合成に必要な収量を確保できるだけの収率を実現しており、昨年度の結果に比べ大きく改善したと考えている。

次は、これら diphos-BH₃ 及び dmpp-BH₃ の脱ボラン化をおこなわなければならない。脱ボラン化には DABCO などのアミン類を用いておこなう方法が一般的である。本研究でも DABCO を用いた脱ボラン化に取り組んだ



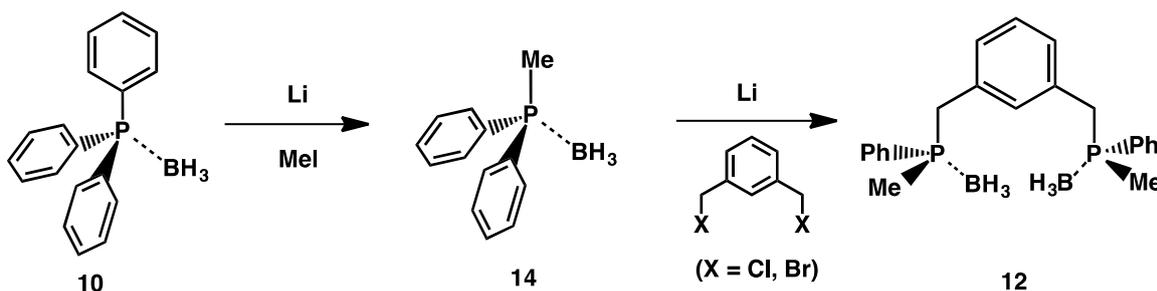
Scheme 3

が、現在のところ望むべき結果を得ていない。この原因に関しては特定できていないが、脱ボラン化後の diphos 及び dmpp は空気に対して不安定であり、厳密な不活性ガス気流下での取り扱いが満足でないことに一因があると考えられる。また、メタノールとモレキュラーシーブを用いた脱ボラン化法に関する報告もあり、この方法はアミン類を用いた方法に比べ、簡便な方法であると判断できるので、今後検討したいと考えている。

また、Scheme 3 に示す新規ホスフィン系 pincer 型配位子の合成についても報告する。出発物質である **10** はトリフェニルホスフィンと THF-BH₃ を反応させることにより得られる化合物である。上述のように、THF-BH₃ の合成時における反応温度を 0 °C から -80 °C へ変更することで、THF-BH₃ の収率が大きく改善した。このことにより、**10** の合成に関しても大きく改善に成功しており、トリフェニルホスフィン溶液と、THF-BH₃ 溶液の反応を数回繰り返すことにより、ほぼ 100% ボラン化に成功した。

金属 Li による **10** のリン-フェニル基間結合の開裂反応も、反応がスムーズに進行し、**11** の合成まで順調に進行した。しかし、同様に金属 Li による **11** のリン-フェニル基間結合の開裂反応を試みたところ、予想した **12** の合成には至らなかった。これは、**11** にヨウ化メチルではなくアリルブロマイドを反応させたときも同様に反応が進行しなかった。このことは、**11** のリン-フェニル基間結合の開裂が進行していないことを推察させる。

現在この原因に関して明確な解答を得ていないが、**11** のリン周りの立体的環境がかなりバルキーであり、金属 Li が目的のリン-フェニル基間結合に攻撃を与える空間が奪われているためではないかという、仮説を持って



Scheme 4

いる。今後、この仮説が正しいかどうかを検証するために、Scheme 4 に示したような順序での合成を試みることを計画している。

酸化的付加反応の重要な中間体モデルである、 $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ の電子状態に関する情報を得るため分子軌道を理論計算で求めた。計算により得られた $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ のいくつかの軌道準位を Table 1 に示す。また、得られたいくつかの重要な分子軌道の図を Fig. 1 に示す。

$[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ において、HOMO 付近の軌道はカウンターアニオンとして存在する、 I_3^- イオン固有であった。錯体部位に関する分子軌道は Table 1 に示した 5 番目の軌道以下のものであるため、この軌道を重要な軌道ととらえ、MO start と名付ける。MO start における、各原子からの軌道の寄与は、主に白金に配位した I_2 分子からのものと考えられる。白金と結合したヨウ素からの主な寄与は、重みの値から判断して、 $4p_y$ 軌道の-0.28343、 I_2 における末端のヨウ素

Table 1. $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ の分子軌道エネルギー (eV)

1	-6.8060	11 (LUMO)	-4.1085
2	-6.7668	12 (LUMO +1)	-3.3762
3	-6.4710	13 (LUMO +2)	-2.6333
4 (MO start-1)	6.4612	14	-0.89419
5 (MO start)	-6.3807	15	-0.78643
6	-5.8315	16	-0.38451
7	-5.7548	17	-0.33879
8 (HOMO -2)	-5.4695	18	0.072112
9 (HOMO -1)	-5.3937	19	0.10694
10 (HOMO)	-5.3602	20	0.21089

からの主な寄与は $4p_y$ 軌道の-0.32324 となった。このように末端のヨウ素からの寄与が大きいことは、HOMO の電子が末端のヨウ素に存在する確率が高いことを示唆している。ヨウ素分子上の軌道における位相は反結合的であり、ヨウ素分子における I-I 間距離の伸長に結びつく結果であると考えられる。この結果は $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ の X 線構造解析の結果と矛盾しない。また、MO start において、末端のヨウ素原子上に電子が高い確率で存在することは、酸化的付加反応の進行時に、求電子剤が攻撃しやすい箇所となっていることが示唆される。これは当研究室で予想した酸化的付加反応のメカニズムを支持する結果である。

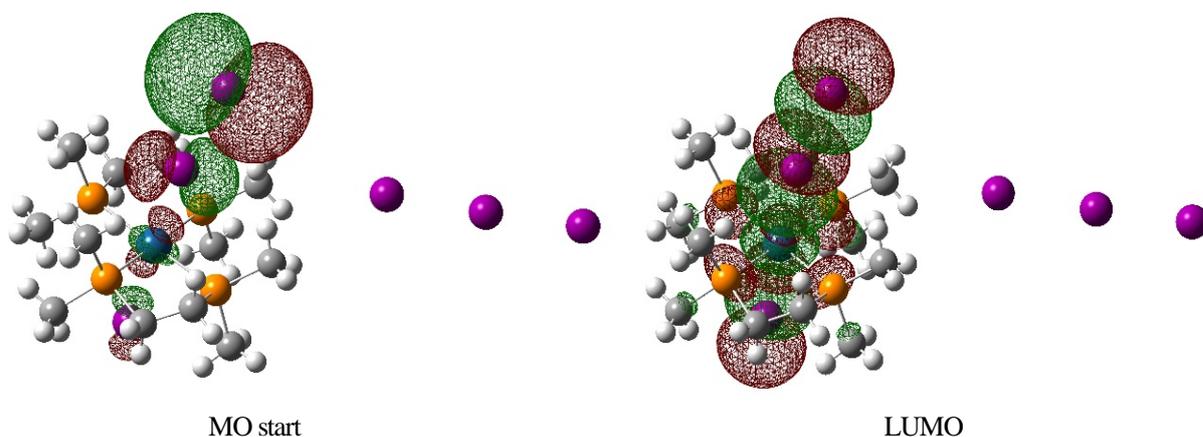


Fig. 1

5. 研究の今後の展望と予想される成果

今回の研究結果により、キレート型三級ホスフィン配位子、及び PCP pincer 型配位子の合成に関して、簡便な合成経路の確保に対する平成 29 年度研究成果からの改善が見られ、一定の成果を得た。今後は、これら配位子を有する白金(II)、パラジウム(II)錯体を合成した後、ヨウ素や SO_2 との反応により、六配位八面体型白金(II)、パラジウム(II)錯体の合成が可能かを検証し、酸化的付加反応のモデル錯体としての有用性を特定することが課題となる。また、酸化的付加反応の中間体モデルである、 $[\text{Pt}(\text{dmpe})_2(\kappa^1\text{-I}_2)]\text{I}_3$ の電子状態に関する情報を理論計算で求めることに成功した。今後は理論計算の対象を拡張し、アルシン系配位子を有する反応中間体モデル、

[PtI(diars)₂(κ¹-I₂)]I₃等の電子状態に関する情報をもとめ、酸化付加反応の反応機構解明に重要な情報を得たい。

6. 主な学会発表及び論文

本研究内容の一部は、平成31年9月に行われる専門領域の学会（錯体化学会第69回討論会）で報告予定である。さらに、「5. 研究の今後の展望」で述べたような研究を実行し、期待する成果を生みだしたうえで、平成32年度の国内学会、及び国際誌に論文を投稿する予定である。

REFERENCES

- 1) J. A. Labinger, *Organometall.*, 2015, **34**, 4784–4795.