

低原子価コバルト触媒による C–H 結合活性化反応の反応機構研究 Mechanistic Study on C–H Activation Reactions with Low-Valent Cobalt Catalysts

吉戒 直彦^a, Pin Sheng Lee^a, Wengang Xu^a, 中村 正治^b, 岩本 貴寛^b,
磯崎 勝弘^b, 仲嶋 翔^b, 吉田 亮太^b, 高谷 光^b
Naohiko Yoshikai^a, Pin Sheng Lee^a, Wengang Xu^a, Masaharu Nakamura^b, Takahiro Iwamoto^b,
Katsuhiko Isozaki^b, Sho Nakajima^b, Ryota Yoshida^b, Hikaru Takaya^b

^a南洋理工大学, ^b京都大学

^aNanyang Technological University, ^bKyoto University

芳香族炭素–水素(C–H)結合の活性化に触媒活性を有する低原子価コバルト化学種の酸化状態、配位構造等に関する知見を得るべく XAFS 解析を行った。コバルト(II)塩、配位子、有機マグネシウム反応剤から調製される触媒溶液について Co K-edge の XANES および EXAFS 測定を行ったところ、有機マグネシウム反応剤の添加に伴ってコバルトの還元が起こり、最終的に Co(0)まで還元されることが示唆された。

キーワード： コバルト錯体, 均一系触媒反応, XAFS

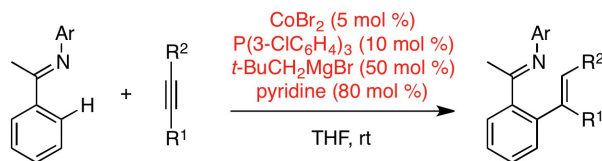
背景と研究目的：

吉戒らの Nanyang Technological University(NTU)グループでは、ロジウム・ルテニウム等の 4d 遷移金属に比べて地殻含有量の高いコバルトを触媒とする炭素–水素(C–H)結合活性化反応の開発に取り組んでおり、これまでにコバルト塩、ホスフィン配位子、および有機マグネシウム反応剤から調製される低原子価コバルト種を用いた種々の芳香族 C–H 結合変換反応の開発に成功している[1]。NTU グループではコバルト触媒のさらなる効率・選択性向上に資するべく反応機構研究を行っているが、コバルト触媒活性種は一般に常磁性でありかつ酸素、水分、熱に対して不安定であり、NMR などの一般的分析手法の適用が困難である。一方、高谷・中村らの京大グループは鉄錯体触媒を用いるクロスカップリング反応における常磁性鉄化学種の構造・電子状態を、SPRING-8 における放射光を用いた X 線吸収微細構造解析(XAFS; X-ray Absorption Fine Structure)により明らかにする中で、常磁性化学種を含む均一系溶液触媒反応の解析手法・技術を蓄積している[2]。以上の背景から、本課題では NTU・京大グループが共同で低原子価コバルト化学種の構造・電子状態を明らかにすることを目的に XAFS 測定実験を行った。

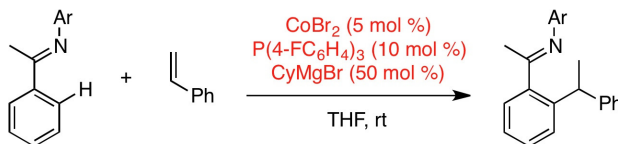
実験：

これまでに NTU グループによって開発されたコバルト塩、配位子、有機マグネシウム反応剤の組み合わせからなる触媒系のうち、芳香族イミンのアルキン、スチレン、あるいはビニルシランへの付加反応を促進するもの(図 1)[3][4][5]について触媒活性種の同定を試みるべく実験を行った。臭化コバルト、トリアリールホスフィン(あるいはフェナントロリン)、および臭化ネオペンチルマグネシウム(あるいは臭化シクロヘキシルマグネシウム)からなる触媒のテトラヒドロフラン(THF)溶液を、BL02B1 付設のグローブボックスを用いてアルゴン雰囲気下のもとで調製した。これを京大グループが開発した 1 mm 厚の石英セル(0.02 mm テフロン窓材)に封入し、BL14B2 ビームラインにてイオンチャンバーを用いた透過法によって Co K-edge(7.709 keV)の XANES および EXAFS 測定を行った。また、一部の試料については Br K-edge(13.5 keV)の測定も行った。なお、試料の調製および測定はすべて室温下で行った。

(1) アルキンへの付加 (J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 17283)



(2) スチレンへの付加 (Chem. Lett. 2013, 42, 1140)



(3) ビニルシランへの付加 (Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 6888)

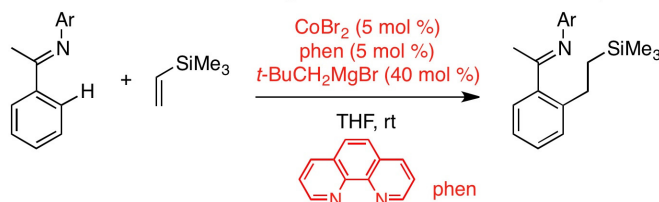


図 1. 本課題で対象としたコバルト触媒 C-H 結合活性化反応

結果および考察：

対象サンプルとしてコバルトの酸化状態の明確な Co foil, CoO pellet, Co₃O₄ pellet に加えて CoBr₂, CoCl(PPh₃)₃ の THF 溶液の XAFS 測定をまず行い、引き続き CoBr₂ とホスフィン(あるいはフェナントロリン)配位子の 1:2(あるいは 1:1)混合物に有機マグネシウム反応剤を加えて調製した THF 溶液の XAFS 測定を行った。コバルト(II)の還元過程を追跡するため、有機マグネシウム反応剤の当量は 1 当量, 2 当量, 4 当量, 10 当量と順次変化させたサンプルをそれぞれ調製した。その結果, XANES スペクトルにおいては有機マグネシウム反応剤の添加に伴って pre-edge ピークの明らかな低原子価側へのシフトが観測された(図 2)。Co foil, CoCl(PPh₃)₃ のスペクトルとの比較から、過剰量の有機マグネシウム反応剤によって生成するコバルト化学種が形式的に 0 価の酸化状態を有することが示唆された。EXAFS スペクトルにおいても、有機マグネシウム反応剤の添加に伴って顕著な変化が観測され、コバルト周辺の配位構造が大きく変化していることが示唆された。

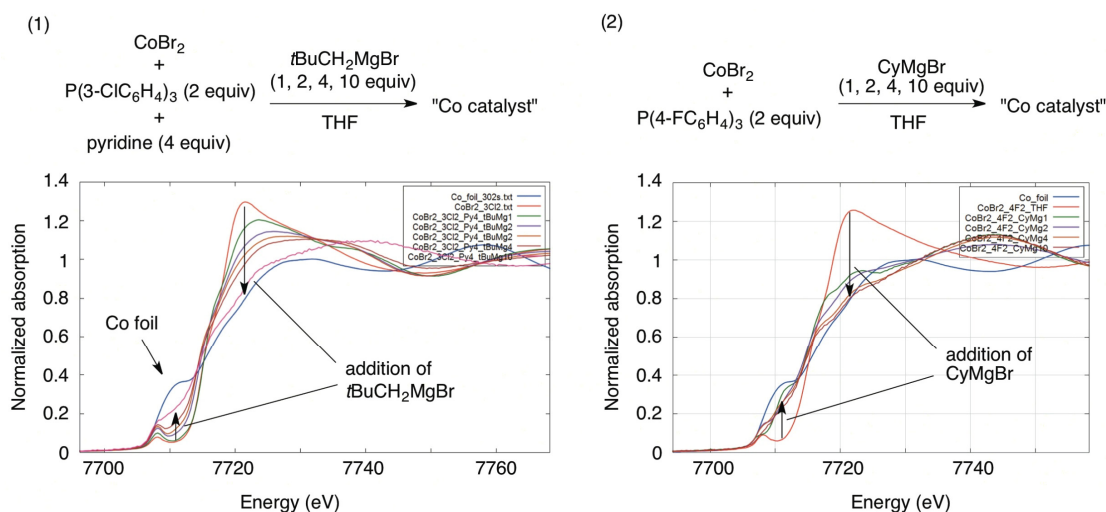


図 2. (1) CoBr₂-P(3-ClC₆H₄)₃-pyridine-*t*BuCH₂MgBr 系の XANES スペクトル
(2) CoBr₂-P(4-FC₆H₄)₃-CyMgBr 系の XANES スペクトル

有機マグネシウム反応剤の添加に伴うコバルト化学種の変化については、図3に示す還元過程を想定している。コバルト(II)錯体 L_nCoBr_2 (L: ホスフィンまたはピリジン配位子) と 1 当量の $RMgBr$ の金属交換によりアルキルコバルト(II)錯体 $L_nCo(R)Br$ が生成する。これがさらに 1 当量の $RMgBr$ との金属交換によりジアルキルコバルト(II)錯体を与え、引き続き還元的脱離によりコバルト(0)錯体を生成する。あるいは、 $L_nCo(R)Br$ が分子間での金属交換、還元的脱離を起こすことによりコバルト(I)錯体 L_nCoBr を与える経路も考えられる。コバルト(I)錯体はさらに $RMgBr$ との金属交換、分子間での還元的脱離を経てコバルト(0)錯体を与える。なお、 β -水素を有する有機マグネシウム反応剤が用いられる場合、アルキルコバルト錯体が $R-R$ の還元的脱離ではなく β -水素脱離を経てコバルト(0)錯体に至るものと考えられる。

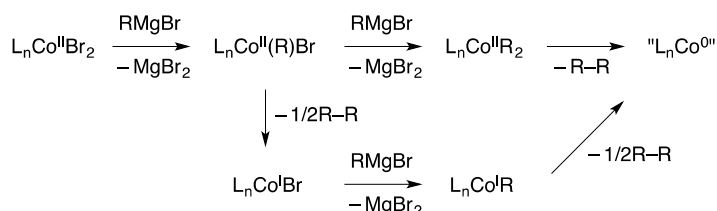


図3. コバルト(II)錯体の有機マグネシウム反応剤による還元の見積り経路

今後の課題：

上記の測定結果について、現在理論計算を用いて低原子価コバルト錯体の各種モデル構造の計算を行っており、それを用いたフィッティングによってより詳細な解析を行っていく予定である。また、上記の測定結果に発想を得て、最近有機マグネシウム反応剤に依らずに触媒活性のある低原子価コバルト種を調製する方法を見出した。これについても今後の XASF 解析により詳細を明らかにしたいと考えている。

参考文献：

- [1] K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **47**, 1208 (2014).
- [2] H. Takaya et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 410 (2015); BL14B2: 2014A1565, 2013B1855, 2013B1717, 2013A1601, 2013A1798, 2012B1737, 2012A1595, 2011B1945, and 2009B1462; 12 BL27Su: 2014A1740, 2013B1115, 2013A1685, and 2012B1797; BL02B1 2013A1661 and 2013B1126; BL40XU: 2014A1717, 2013B1736, 2013A1705, 2012B1815, 2012A1625, and 2011B1545.
- [3] P.-S. Lee, T. Fujita, N. Yoshikai, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17283 (2011).
- [4] J. Dong, P.-S. Lee, N. Yoshikai, *Chem. Lett.* **42**, 1140 (2013).
- [5] K. Gao, N. Yoshikai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 6888 (2011).