

令和元年6月20日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05459

研究課題名(和文) 分子性多核金属反応場でのN-H還元的脱離反応の開拓と機構解明

研究課題名(英文) N-H Reductive Elimination on the Well-defined Polynuclear Transition Metal Complexes

研究代表者

松坂 裕之 (Matsuzaka, Hiroyuki)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50221586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：トルエン中で2核ルテニウム錯体 $[(Cp^*Ru)_2(\mu-NPh)(\mu-H)_2]$ (2, $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) がN-H還元的脱離を起こし、アミドヒドリド錯体 $[(Cp^*Ru)_2(\mu-NHPh)(\mu-H)(\mu-\eta^2:\eta^2-C_7H_8)]$ (3) が生成することを見出した。反応速度解析と同位体効果の検討結果から、本反応は初期段階でのN-H還元的脱離が律速段階であることが判明した。さらにDFT計算を行い、本反応が活性化エネルギーのほぼ等しい2種類の遷移状態を経由して進行すると考えられることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

N-H結合の還元的脱離は、アンモニア合成に代表される、金属サイト上で進行するN-H結合形成反応および逆反応であるN-H結合開裂反応を理解するうえで決定的に重要な素反応過程であるが、固体状態および溶液中での分子構造の詳細を解明可能な均一系有機金属錯体を用いた研究は極めて限られていた。本研究では、2核ルテニウム錯体上でN-H還元的脱離が進行することを見出し、速度論解析と理論計算とにより詳細な反応機構を解明することにより、金属触媒上でのN-H結合形成および開裂に関する実験面からの分子レベルの理解をより深めることができた。

研究成果の概要(英文)：N-H reductive elimination readily proceeded on diruthenium complex $[(Cp^*Ru)_2(\mu-NPh)(\mu-H)_2]$ (2, $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) in toluene to give amido/hydrido complex $[(Cp^*Ru)_2(\mu-NHPh)(\mu-H)(\mu-\eta^2:\eta^2-C_7H_8)]$ (3), which has been defined by X-ray crystallography. The rate and kinetic isotope effect for this reaction is consistent with a mechanism involving initial rate-determining reductive elimination of an N-H bond to produce the coordinatively unsaturated amido hydride species $\{(Cp^*Ru)_2(\mu-NHAr)(\mu-H)\}$ (A) followed by rapid trapping of this species by toluene. DFT calculations provide structures of A and transition states for the N-H reductive elimination. Two distinct reaction pathways are found for the N-H reductive elimination, one of which involves direct migration of a μ -hydride to the μ -NAr ligand, and the other involves formation of a transient terminal hydride species.

研究分野：有機金属化学

キーワード：N-H還元的脱離 2核ルテニウム イミド アミド ヒドリド

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) N-H 結合の還元的脱離 (N-H 還元的脱離) は、アンモニア合成に代表される、金属サイト上で進行する N-H 結合形成反応およびその逆反応である N-H 結合開裂反応を理解するうえで決定的に重要な素反応過程である。近年の計算化学の進展に伴い、金属上での N-H 結合形成機構に関する描像が理論面から提案されてきた。その一方で、均一系有機金属錯体種を用いた研究は、N-H 還元的脱離に関する有益な分子論的知見を与えると期待されるものの、極めて限られていた。

(2) 有機金属錯体種を用いた N-H 還元的脱離に関する研究は、これまでに主として単核の高周期遷移金属アミドヒドリド錯体を対象として行われており、反応機構に関する知見も得られつつあるが、金属触媒表面と深い関連のある「多中心金属サイト」における N-H 還元的脱離に関する詳細な研究が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が独自に見出したイミド架橋配位不飽和ルテニウム錯体上での N-H 還元的脱離反応に関する知見を基盤として、多核金属サイト上での N-H 還元的脱離とその逆反応である N-H 酸化的付加を系統的に検討するとともに、速度論解析と理論計算とによりそれらの詳細な反応機構を解明することにより、金属触媒上での N-H 結合形成および開裂に関する実験面からの分子レベルの理解を深化させ、より高活性かつ高選択性を有する新触媒の設計に資することを目的とした。

3. 研究の方法

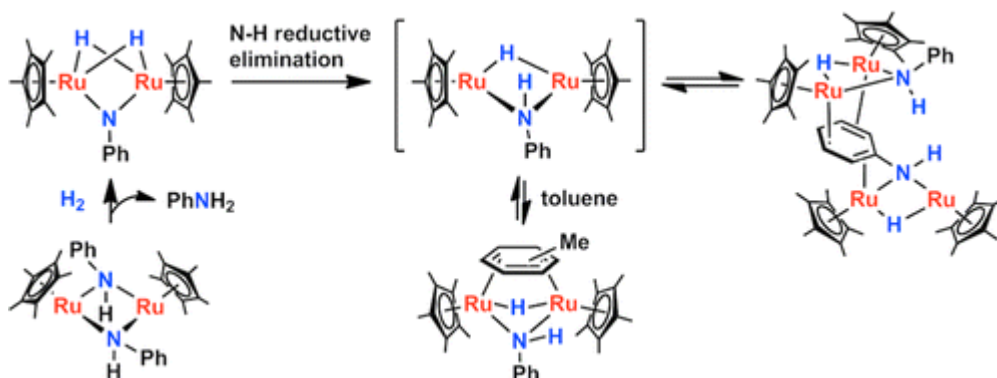
(1) これまで申請者が独自に合成してきたイミド架橋 2 核鉄、ルテニウム、ロジウム錯体およびイミド架橋 Ru₂Pt₃ 核錯体をはじめとする一連の後周期金属イミドクラスター錯体への水素分子の酸化的付加によりイミドヒドリドクラスター錯体を合成する。水素源としてプロトンないしヒドリド供与体を用いたイミドヒドリドクラスター錯体の合成も併せて検討する。

(2) イミドヒドリドクラスター錯体からの N-H 還元的脱離を系統的に追跡する。生成物の構造の詳細を X 線解析で明らかにするとともに、速度論解析および理論計算により分子性多核金属反応場における N-H 還元的脱離の反応機構の詳細を解明する。これらを通して、中心金属や支持配位子が多核金属サイト上での N-H 還元的脱離に及ぼす効果に関する分子レベルでの知見を得る。イミドクラスター錯体に加え、アミドクラスター錯体からの N-H 還元的脱離についても検討する。

4. 研究成果

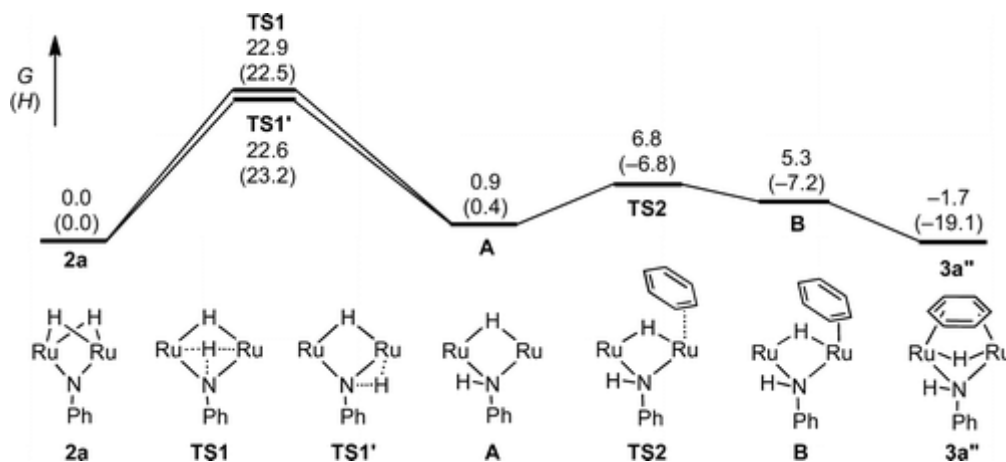
(1) 結果を Scheme 1 にまとめた。2 核ルテニウムビスアニリド錯体 [Cp*₂Ru(μ-Ph)]₂ (1, Cp* = η⁵-C₅Me₅) を 1 気圧の水素ガスと反応させると、アニリンの脱離を伴ってイミドヒドリド錯体 [(Cp*₂Ru)₂(μ-NPh)(μ-H)₂] (2) が生成した。(2) はトルエン中で 2 核サイト上からの N-H 還元的脱離を起こし、配位子トルエン配位子を有するアミドヒドリド錯体 [(Cp*₂Ru)₂(μ-NHPh)(μ-H)(μ-η²:η²-C₇H₈)] (3) を与えた。速度論解析と同位体効果を検討した結果、(1) から (3) への変換では、初期段階での 2 核サイト上での N-H 還元的脱離の過程が律速段階であり、その結果生じる配位不飽和中間体[(Cp*₂Ru)₂(μ-NHPh)(μ-H)] (A) が溶媒であるトルエンにトラップされることにより進行することが示唆された。さらにアミドヒドリド錯体 (3) は THF 中で配位不飽和中間体 (A) の 2 量体である [(Cp*₂Ru)₄(μ₄-NHPh)(μ-NHPh)(μ-H)₂] (4) を与えた。(4) をトルエンに溶解させると (3) が再生した。このように (3) と (4) とが変換可能であることから、配位不飽和中間体(A) の存在が支持された。(3) と (4) はいずれも X 線解析により構造の詳細を明らかにした。

Scheme 1



(2) DFT 計算の結果、配位不飽和中間体 (A) の構造および N-H 還元的脱離過程の遷移状態が得られた (Scheme 2)。N-H 還元的脱離には 2 種類の異なる経路が示された。一方は架橋ヒドリド配位子が直接架橋アニリド配位子の窒素原子上へと移動する経路であり、他方は架橋ヒドリド配位子が末端ヒドリド配位子へと変化した後に窒素原子上へと移動する経路であった。これら 2 種類の経路は、Ru(0001)面上で進行する NH ユニットと H ユニットとの N-H 還元的脱離に関して理論計算により提案されている反応経路とよく対応していることは興味深い。

Scheme 2



5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

- (1) Bis(bipyridine) Ruthenium(II) Bis(phosphido) Metalloligand: Synthesis of Heterometallic Complexes and Application to Catalytic (E)-Selective Alkyne Semi-hydrogenation
Takemoto, S.; Kitamura, M.; Saruwatari, S.; Isono, A.; Takada, Y.; Nishimori, R.; Tsujiwaki, M.; Sakaue, N.; Matsuzaka, H. *Dalton Trans.* 2019, 48, 1161-1165.
DOI: 10.1039/c8dt04646h (査読有)
- (2) An Anionic Trinuclear Iridium(I) Oxo Complex: Synthesis and Reactivity as a Metal-Centered σ -Donor Ligand to Gold(I) and Silver(I)
Takemoto, S.; Tsujimoto, T.; Matsuzaka, H. *Organometallics* **2018**, 37, 1591-1597.
DOI: 10.1021/acs.organomet.8b00159 (査読有)
- (3) Recent Topics on Catalytic Transformations of Aromatic Molecules via η^6 -Arene Transition Metal Complexes
Takemoto, S.; Matsuzaka, H. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 697-703.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.01.036> (査読有)
- (4) Diruthenium Carbido Complexes as *N*-Heterocyclic Carbene-Like *C*-donor Ligands to Group 11 Metals
Takemoto, S.; Tsujita, M.; Matsuzaka, H. *Organometallics* **2017**, 36, 3686-3691.
DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00229 (査読有)
- (5) Iridium-Hydride-Mediated Stannane-Fluorine and -Chloride σ -Bond Activation: Reversible Switching between X-type Stannyl and Z-type Stannane Ligands
Kameo, H.; Baba, Y.; Sakaki, S.; Burissou, D.; Nakazawa, H.; Matsuzaka, H. *Organometallics* **2017**, 36, 2096-2106.
DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00137 (査読有)
- (6) Ruthenium Sulfonamide-Catalyzed Direct Dehydrative Condensation of Benzylic C-H Bonds with Aromatic Aldehydes
Takemoto, S.; Shibata, E.; Nakajima, M.; Yumoto, Y.; Shimamoto, M.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14836-14839.
DOI: 10.1021/jacs.6b08863 (査読有)

- (7) Experimental and Theoretical Study of Si-Cl and Ge-Cl s-Bond Activation Reactions by Iridium Hydride
Kameo, I.; Ikeda, K.; Sakaki, S.; Takemoto, S.; Nakazawa, H.; Matsuzaka, H. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 7570-7580.
DOI: 10.1039/C6DT00003G (査読有)
- (8) Transition Metal-Mediated Ge-F Activation: Inverse Electron Flow in s-Bond Metathesis
Kameo, H.; Ikeda, K.; Bourissou, D.; Sakaki, S.; Takemoto, S.; Nakazawa, H.; Matsuzaka, H. *Organometallics* **2016**, 35, 713-719.
DOI: 10.1021/acs.organomet.5b01000 (査読有)
- (9) Aminolysis of [Cp**Ru*(μ-OEt)]₂ (Cp* = η⁵-C₅Me₅) with Sulfonamides: Synthesis of Neutral, Zwitterionic, and Anionic Cp**Ru* Terminal Sulfonamido Complexes
Takemoto, S.; Yumoto, Y.; Matsuzaka, H. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 808, 97-103.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.02.029> (査読有)
- (10) Metal-ligand Cooperative Activation of Element-Hydrogen Bonds (Element = C, N, O, Cl, B) on a Dinuclear Ruthenium Bridging Imido Complex
Takemoto, S.; Ito, T.; Yamazaki, Y.; Tsujita, M.; Matsuzaka, H. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 812, 158-166.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.10.020> (査読有)
- (11) Synthesis of Dinuclear Cp**Ru* tert-Butylamido and Cyclometallated Bis(trimethylsilyl)amido Complexes
Takemoto, S.; Oshimo, M.; Matsuzaka, H. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 797, 60-66.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.07.042> (査読有)

[学会発表] (計 26 件)

- (1) 松坂裕之、「パラジウムおよびニッケル錯体を用いた Si-F 結合の触媒的変換反応の開発」、第 45 回有機典型元素化学討論会 (2018)
- (2) 松坂裕之、「パラジウム - ボラン協同効果を鍵とするクロロアレーン類の脱ハロゲン化反応」、第 45 回有機典型元素化学討論会 (2018)
- (3) 松坂裕之、「2 核ルテニウム錯体上への連続的なメチレンユニットの導入による直鎖上炭化水素鎖の選択的生成」、第 122 回触媒討論会 (2018)
- (4) 松坂裕之、「パラジウム ボラン協同効果を鍵とするアニオン性活性種の創成とカップリング反応の開発」、第 65 回有機金属化学討論会 (2018)
- (5) 松坂裕之、「CpRu オキソクラスターの合成と反応性」、第 65 回有機金属化学討論会 (2018)
- (6) 松坂裕之、「A Diruthenium Carbido Complex That Shows Singlet Carbene-Like Reactivity」、第 43 回配位化学国際会議 (2018)
- (7) 松坂裕之、「Palladium-Borane Cooperation: Anionic Palladium(0)-Mediated Bond Activation and Intramolecular Nucleophile Transfer from Borane to Carbon Ligand」、第 43 回配位化学国際会議 (2018)
- (8) 松坂裕之、「Geometry of Tetracoordinate Rhodium Complex bearing (Rh B)¹⁰ Electron Configuration」、第 43 回配位化学国際会議 (2018)
- (9) 松坂裕之、「Mechanisms of the Conversion of Bridging Carbide into Linear Hydrocarbon Chains on Imido-Bridged Diruthenium Complexes」、錯体化学会第 67 回討論会 (2017)
- (10) 松坂裕之、「アニオン性パラジウム(0)ボロヒドリド錯体の合成と反応性」、錯体化学会第 67 回討論会 (2017)
- (11) 松坂裕之、「アニオン性 3 核イリジウム錯体の合成と反応性」、第 120 回触媒討論会 (2017)
- (12) 松坂裕之、「メタロホスフィン *cis*-[(bpy)₂Ru(PPh₂)X] (X = Cl, PPh₂) を配位子とする Rh、

Ir 錯体の合成と触媒作用」、第 64 回有機金属化学討論会 (2017)

- (13) 松坂裕之、「 $(M\ B)^{10}$ 電子配置の四配位ロジウム、パラジウム、銀錯体：平面四角形あるいは三方両錘構造?」、第 64 回有機金属化学討論会 (2017)
- (14) 松坂裕之、「ルテニウム錯体とスルホンアミドアニオンの協働触媒作用によるベンジル位 C-H 結合の活性化と 共役分子の合成への応用」、第 118 回触媒討論会 (2016)
- (15) 松坂裕之、「ルテニウムアレーン錯体とスルホンアミドアニオンの協働触媒作用による *p*-キシレンのベンジル位 C-H 結合活性化と *p*-ジスチリルベンゼン類の合成」、第 63 回有機金属化学討論会 (2016)
- (16) 松坂裕之、「イリジウムヒドリド錯体による Si-F および Ge-F 結合切断反応に関する実験および理論的研究」、第 63 回有機金属化学討論会 (2016)
- (17) 松坂裕之、「後周期遷移金属錯体による触媒的 Sn-F 結合活性化とその反応機構の研究」、錯体化学会第 66 回討論会 (2016)
- (18) 松坂裕之、「ロジウム(-I)ボラン錯体によるフルオロピリジンの C-F 結合切断反応」、錯体化学会第 66 回討論会 (2016)
- (19) 松坂裕之、「ジルテノカルベンを配位子とする銅錯体の合成と構造及び反応性」、錯体化学会第 66 回討論会 (2016)
- (20) 松坂裕之、「ホスフィドで架橋された $(bpy)_2Ru-M$ (M= Pd, Rh, Ir) 異種二核錯体の合成と可視光駆動型触媒反応の開発」、錯体化学会第 66 回討論会 (2016)
- (21) 松坂裕之、「Synthesis and Structure of Dinuclear Ruthenium Plumbylene Complexes」、錯体化学会第 65 回討論会 (2015)
- (22) 松坂裕之、「後周期遷移金属錯体によるフルオロボレートの B-F 結合活性化」、錯体化学会第 65 回討論会 (2015)
- (23) 松坂裕之、「遷移金属錯体による E-X 結合 (E = Si, Ge; X = halogen) の切断とその反応機構の研究」、錯体化学会第 65 回討論会 (2015)
- (24) 松坂裕之、「2 核 Cp*Ru-t-ブチルアミド及びシクロメタル化ビストリメチルシリルアミド錯体の合成」、第 116 回触媒討論会 (2015)
- (25) 松坂裕之、「ホスフィド架橋 2 核ルテニウムメチリジン錯体の合成およびポリレン錯体への変換」、第 62 回有機金属化学討論会 (2015)
- (26) 松坂裕之、「三つのホスフィンドナーを有する七配位スズ化合物の合成」、第 62 回有機金属化学討論会 (2015)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。