

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14485

研究課題名(和文) PNPピンサー型ホスファアルケン錯体をルイス酸としたFLP型酸・塩基触媒の開発

研究課題名(英文) Development of FLP-type acid/base catalysts using PNP-pincer type phosphalkene complexes as a Lewis acid

研究代表者

竹内 勝彦 (Takeuchi, Katsuhiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：90724097

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、中心金属のルイス酸性の向上させるPNPピンサー型ホスファアルケン配位子(BPEP)を用いて、遷移金属をルイス酸とするFLPの構築と触媒反応への応用を目的として研究を行った。

その結果、かさ高く剛直な縮環構造を持ったEind基を立体保護基として導入したEind2-BPEPの開発に至り、これを配位子としたカチオン性銅(I)錯体がヒューニッヒ塩基とFLPを形成し、水素分子およびフェニルアセチレンの結合活性化反応を起こすこと、CO₂の水素化およびヒドロシリル化触媒として機能す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

本研究は、PNPピンサー型ホスファアルケン配位子という高い受容性と柔軟な電子構造を有する特色ある配位子に着目し、これに嵩高いEind基を導入することで、これまで困難とされてきた後期遷移金属錯体をルイス酸としたFLPの構築とその触媒反応への応用を実現した。さらに、後期遷移金属のソフトなルイス酸性と挿入反応を利用した新規化学変換プロセスによって、典型元素化合物を用いたFLPでは困難であったCO₂の水素化を達成し、基礎分野および応用分野の両面で学術的に意義のある成果となった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried the development of FLP using the metal complex of the PNP pincer-type phosphalkene ligand (BPEP), which improve the Lewis acidity of the coordinated metal, and their application to catalytic reactions.

As a result, we have developed the Eind2-BPEP, which has bulky and ring-fused Eind groups as a steric protection group. Then, we found that the cationic Cu(I) complex with the Eind2-BPEP ligand with a H₂N ligand's base acts as FLPs and activate hydrogen and phenylacetylene, catalyzes the hydrogenation and hydrosilylation of CO₂.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ホスファアルケン FLP ピンサー型錯体 二酸化炭素 ルイス酸

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ルイス酸とルイス塩基にそれぞれ嵩高い置換基を導入すると、立体障害によって錯形成が阻害され、酸・塩基としての性質を維持したまま混合物を作ることができる。このようなルイス酸・ルイス塩基ペアはフラストレイティドルイスペア(FLP)と呼称され、酸・塩基協同作用によって水素等の小分子を不均等開裂させることができることから、触媒反応への応用も進んでいる[1,2]。

FLPの化学は、これまで嵩高い置換基を導入したボラン・ホスフィンを組み合わせたものを中心に典型元素化合物について研究が進められてきたが、最近ではこのFLPの概念は遷移金属錯体にまで拡張されつつある[3]。遷移金属錯体を用いたFLPは、挿入反応等の遷移金属特有の反応と小分子の不均等開裂を組み合わせることができるため、これまでの典型元素化合物からなるFLPとは異なる新たな反応性が期待されている。しかしながら、現在のところ遷移金属錯体を用いたFLPの例は、3族のスカンジウムや4族のジルコニウム等、比較的ルイス酸性の高い前期遷移金属のカチオン性錯体に限られている。また、触媒反応への応用についてもあまり報告例はないが、ジルコノセン-ホスフィノアリアルオキサイド錯体をFLP触媒として用いることで、 Me_2NHBH_3 の脱水素反応が低温でも高効率に進むことが報告されており[4]、遷移金属錯体を用いたFLPの潜在能力は非常に高いと言える。

一方、後期遷移金属は前期遷移金属や一般にFLPに用いられるボラン誘導体と異なるソフトなルイス酸であり、挿入反応にも活性が高いことから、FLPとして機能した際に典型元素化合物を用いたFLPとより差別化ができると考えられる。しかしながら、後期遷移金属錯体ではそのルイス酸性の低さから明確にFLPと言える系は報告されていなかった

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では後期遷移金属をルイス酸としたFLPを構築し、そのソフトなルイス酸性や遷移金属特有の挿入反応等を活かした新たな酸・塩基協同触媒の開発を目的とする。具体的には、我々が従来から研究してきたピリジンを経典としたPNPピンサー型ホスファアルケン配位子BPEPを種々の後期遷移金属カチオン性錯体に適用し、ホスファアルケンの強い π 受容性による金属中心のルイス酸性の向上、柔軟な電子構造とメリディオナル配位による錯体の安定化、嵩高い置換基と三座配位子による適度な立体障害を持った反応場の構築を図り、高性能なFLP型の酸・塩基協同触媒として展開する(図1)。本研究の重点課題は以下の2項目である。

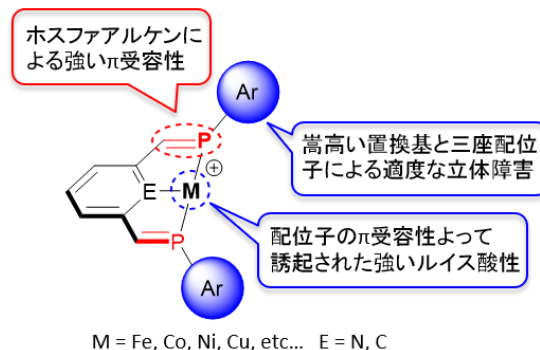


図1. ピンサー型ホスファアルケン配位子を有する後期遷移金属カチオン錯体

- ①BPEP配位子を有する後期遷移金属カチオン性錯体をルイス酸としたFLPの構築
- ②上記のFLPを用いた酸・塩基協同触媒反応の開発

3. 研究の方法

上記の研究目標を達成するにあたり、(1)錯体の合成、(2)結合活性化反応の検討、(3)触媒反応の検討の3項目に整理して研究を行った。(1)については、これまでに研究を行ってきたPNPピンサー型ホスファアルケン配位子BPEPに、より嵩高い置換基を導入した新規配位子を開発し、これを導入した各種遷移金属錯体を合成することで、ルイス酸性と金属中心の嵩高さを両立した錯体の合成を目指した。(2)については、既存のFLPの知見をもとに、(1)の錯体と組み合わせ

ルイス塩基を探索しつつ小分子の活性化反応を検討した。(3)については、(2)で得られた知見をもとに小分子の活性化に高活性な後期遷移金属 FLP を選別し、ソフトなルイス酸性や挿入反応などといった後期遷移金属錯体の特性を活かした触媒反応を検討した。

4. 研究成果

(1) Eind 基を立体保護基とする PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子 Eind₂-BPEP の開発

FLP を構築するためには塩基との相互作用を妨げる立体障害の導入が不可欠である。そこで、これまでに PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子 BPEP の立体保護基として用いてきた Mes* 基 (2,4,6-*t*-Bu₃C₆H₂ 基) よりも

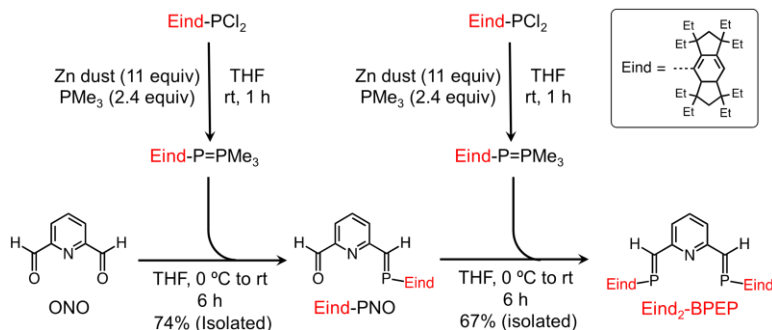


図2. Eind₂-BPEPの合成

より立体障害の大きい Eind 基 (1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacen-4-yl 基) の導入を試みた。種々の検討の結果、Mes* 基を持った BPEP の合成にこれまで用いられていたシリルホスフィノリチウムを用いる phospho-Peterson 反応は Eind 基の導入には適用できないが、ホスホラニリデンホスフィン (Eind-P=PMe₃) を用いた phospho-Wittig 反応を段階的に行うことで Eind 基を立体保護基とする新規ホスファアルケン配位子 Eind₂-BPEP が合成できることを見出した (図2)。

(2) Eind₂-BPEP 配位子を有するカチオン性銅(I)錯体の合成と FLP 型結合活性化反応への適用

Eind₂-BPEP を有する新規カチオン性銅(I)錯体[Cu(Eind₂-BPEP)]PF₆ (**1**)を合成し、嵩の低い Mes* 基を持つ類似錯体[Cu(Mes*₂-BPEP)]PF₆ (**2**)との比較と FLP 型結合活性化反応への適用を検討した (図3)。まず、Gutmann-

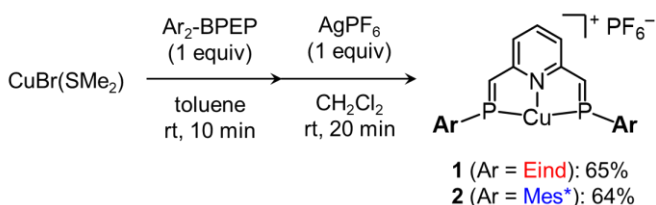


図3. カチオン性銅(I)錯体の合成

Beckett 法によるルイス酸性の評価を行い、Eind₂-BPEP 錯体 **1** が FLP に典型的に用いられるルイス酸である B(C₆F₅)₃ に匹敵するルイス酸性を有することを明らかにした。また、Eind₂-BPEP 錯体 **1** は Mes*₂-BPEP 錯体 **2** よりもより高いルイス酸性を示したが、モデル化合物の DFT 計算によってリン上の置換基の立体障害の大きさに起因する LUMO 準位の低下によってそのルイス酸性の差を説明できることを見出した。さらに、嵩高いアミンであるヒューニツヒ塩基と混合した場合、Eind₂-BPEP 錯体 **1** のみが FLP として機能し、水素分子の H-H 結合とフェニルアセチレンの C-H 結合の不均等開裂を起こすことも明らかにした (図4)。

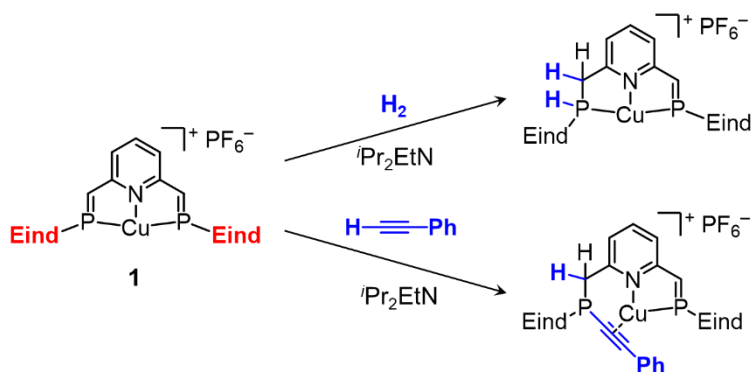


図4. カチオン性銅(I)錯体を用いたFLP型結合活性化反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Taguchi Hiro omi、Tanigawa Ippei、Takeuchi Katsuhiko、Ozawa Fumiyuki	4. 巻 24
2. 論文標題 On the Geometrical Stability of Square Planar Platinum(0) Complexes That Bear a PNP Pincer Type Phosphaalkene Ligand (Eind 2 BPEP)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 17055 ~ 17061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201803097	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 竹内勝彦	4. 巻 41
2. 論文標題 Frustrated Lewis Pairの基礎と最新動向	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ペトロテック = Petrotech : 石油学会情報誌	6. 最初と最後の頁 953-957
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takeuchi Katsuhiko、Tanaka Yuto、Tanigawa Ippei、Ozawa Fumiyuki、Choi Jun-Chul	4. 巻 49
2. 論文標題 Cu(I) complex bearing a PNP-pincer-type phosphaalkene ligand with a bulky fused-ring Eind group: properties and applications to FLP-type bond activation and catalytic CO ₂ reduction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 3630 ~ 3637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt00276c	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中裕人・竹内勝彦・小澤文幸
2. 発表標題 PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を有するカチオン性銅錯体の合成と CO ₂ のヒドロシリル化及び水素化触媒への応用
3. 学会等名 第21回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	田口 廣臣 (Taguchi Hiroomi)		
研究協力者	谷川 一平 (Tanigawa Ippei)		
研究協力者	田中 裕人 (Tanaka Yuto)		