

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24109010

研究課題名(和文)低配位高周期元素の配位子特性に基づく感応性金属錯体の創製と触媒機能

研究課題名(英文) Synthesis and Catalytic Properties of Stimuli-Responsive Transition Metal Complexes Bearing Low-Coordinate Phosphorus Ligands

研究代表者

小澤 文幸(Ozawa, Fumiyuki)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：40134837

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 67,000,000円

研究成果の概要(和文)：P=C二重結合を有するホスファアルケンは、極めてエネルギー準位の低い*軌道を持ち、遷移金属に対して強い受容性を発揮する。我々は、この特異な配位子特性を用いて、(1)低酸化状態にある鉄、ニッケル、銅などの配位不飽和錯体を効果的に安定化できることを見出した。(2)前例のない平面四角形構造をもつ白金(0)錯体の合成単離に成功した。(3)ノンイノセントなPNPピンサー型ホスファアルケン配位子を開発し、金属-配位子協同作用によるアンモニアのN-H結合やアセトニトリルのC-H結合の活性化に成功した。また、(4)常温常圧で二酸化炭素のヒドロシリル化を触媒する高活性錯体を開発した。

研究成果の概要(英文)：Phosphaalkenes with a P=C double bond possesses an extremely low-lying * orbital, thereby serving as strong π -acceptors towards transition metals. We have found that this particular ligand property is useful in organometallic chemistry, leading to the following results. (1) PNP-pincer type phosphaalkene ligands effectively stabilize coordinatively unsaturated complexes of iron, nickel, and copper in low oxidation states. (2) A bis(phosphaethenyl)pyridine ligand forms very unusual platinum(0) complexes with a square planar configuration. (3) Noninnocent PNP-pincer type phosphaalkene complexes of iridium(I) rapidly cleave the N-H of ammonia and the C-H bond of acetonitrile at room temperature via metal-ligand cooperation. (4) The same iridium(I) complexes effectively catalyze hydrosilylation of carbon dioxide at room temperature under normal pressure.

研究分野：有機金属化学

キーワード：感応性金属錯体 低配位リン化合物 配位子制御 結合活性化 触媒機能

1. 研究開始当初の背景

周期表第三周期以降の高周期典型元素は同族の第二周期元素に比べて広がりが大きくエネルギー準位の高い p 軌道をもつため、それらの不飽和化合物には古典的な結合概念を超えた特徴がある。P=C 二重結合をもつホスファアルケンはその代表例である。一酸化炭素に比べて 2 eV 以上も低いエネルギー準位に π^* 軌道もち、遷移金属との間に極めて効果的な π 逆供与を起こす。そのため、ホスファアルケンは低酸化状態の錯体を効果的に安定化し、金属中心のルイス酸性を大幅に向上するものと期待される。我々は以上の観点に立ち、二座あるいは三座キレート型低配位リン配位子を開発し、それらの遷移金属錯体の構造と性質について実験と理論の両面から系統的な研究を続けてきた。また、合成した錯体が種々の有機変換反応に高い触媒活性を示すことを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

本研究では、上記の研究蓄積をもとに、新たなアイデアを盛り込んだホスファアルケン系配位子を開発し、感応性金属錯体の創製と触媒機能の開拓に取り組んだ。具体的には、PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を開発し、特に以下の2点を重点課題として研究を推進した。① 配位不飽和錯体の立体電子制御法の開拓。② ノンイノセント配位子を用いた不活性結合の活性化と触媒的変換反応への応用。

3. 研究の方法

新学術領域の特長である多彩な研究分野が融合した創造的な研究環境のもとで、他班の研究者との共同研究のメリットを最大限に享受しながら研究を進めた。具体的には、ホスファアルケン系配位子の分子デザイン法について A01 班・松尾との共同研究を実施した。また、反応機構解析などについて A04 班・吉澤から理論的サポートを仰いだ。

4. 研究成果

(1) 成果の概要 上記の重点課題のうち①については、8 族~11 族の遷移金属を用いて検討を行い、鉄錯体、白金錯体、銅錯体の研究において前例のない構造や反応を見出すことができた。一方、②においては、金属-配位子協同作用による結合の不均等開裂に高活性な

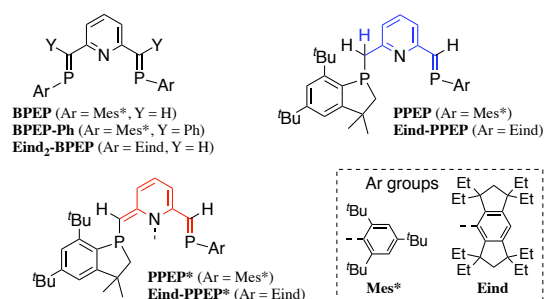


図 1. PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子

錯体を発見し、触媒反応へと応用した。図 1 に本研究に用いた PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子の構造と略号を記載する。

(2) 15 電子鉄(I)錯体の還元挙動 三角錐構造を有する価電子数 15 の [Fe(Mes)(BPEP-Ph)] 錯体 (1) は、 π 酸配位子 (L = CO, RNC) の存在下、室温で速やかに鉄(0)錯体 (4) に還元された (図 2)。錯体の 1 電子還元は、L の配位とそれに続く Mes 基の鉄からリンへの分子内転位によって生成する錯体 3 から、P-Mes* 結合の均等開裂を伴って進行する。これらの過程のうち、2 から 3 への Mes 基転移については DFT 計算により、3 からの Mes* の脱離については TEMPO を用いたラジカル捕捉実験により、それぞれ検証された。また、2 から 3 の過程において、PNP 配位子が中性配位子 (BPEP) から脱芳香族化ピリジン骨格をもつアニオン性配位子に変化することが、DFT 計算を用いた結合次数解析により示された。 π 酸配位子により 1 電子還元が誘発される現象は、[Fe(Br)(BPEP-Ph)] 錯体でも確認された。

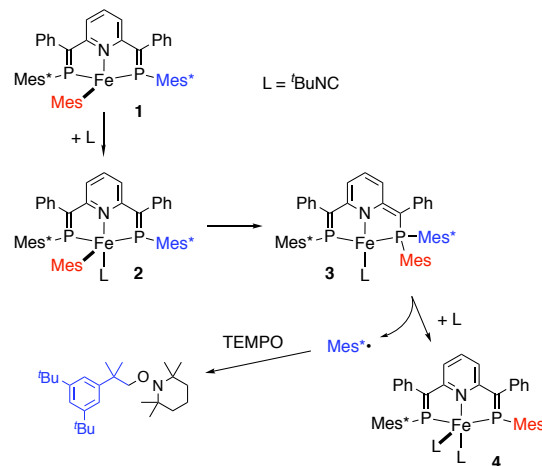


図 2. メシチル鉄(I)錯体の還元過程

(3) T 字形銅(I)錯体による結合活性化 BPEP 配位子をもつカチオン性銅(I)錯体 (5) の銅中心は強いルイス酸性を示す。本研究では、錯体 5 と非配位性アニオンである PF_6^- や SbF_6^- とを組み合わせて、酸-塩基協同作用による炭素-ケイ素結合や炭素-窒素結合の切断が起こることを見出した。以下に Me_3SiCN との反応を示す。

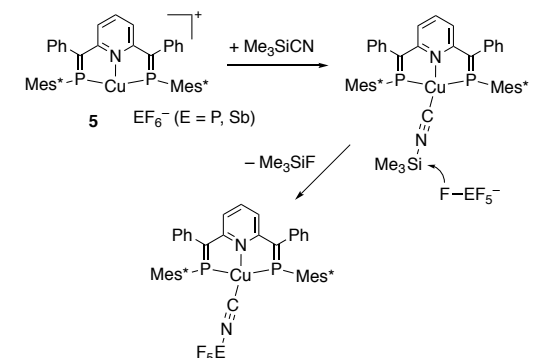


図 3. T 字形銅(I)錯体による炭素-ケイ素結合切断

(4) 平面四角形構造をもつ白金(0)錯体 一般に、 d^{10} 金属の四配位錯体は四面体形構造をとる。これは、 d^{10} 電子配置に配位子場安定化エネルギーに起因する構造特異性がなく、立体障害が最小となるように四つの配位子が配列するためである。これに対して、PNP ピンサー型ホスファールケン配位子である Eind₂-BPEP を用いて、形式 d^{10} 錯体としては前例のない平面四角形構造を有する白金(0)錯体(6)を合成できることを見出した(図4, 5)。白金周りの四つの結合角の和($\Sigma(\text{Pt})$)は 359° である。一方、錯体6と同じ配位子を有する同族のパラジウム(7)とニッケル(8)の錯体は d^{10} 金属のピンサー型錯体に一般的な歪んだ四面体形構造を示した [$\Sigma(\text{Pd}) = 370^\circ$, $\Sigma(\text{Ni}) = 370^\circ$]。すなわち、錯体6の特異な構造は白金の元素特性に基づき発現しているもの推定された。また、L を CO, ^tBuNC, PMe₃, DMAP と変更しても白金錯体は平面性の高い配位構造を維持した。

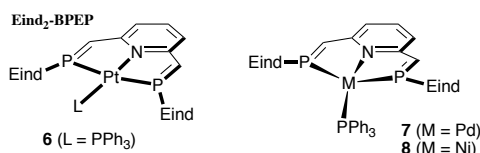


図4. 10族金属の Eind₂-BPEP 錯体

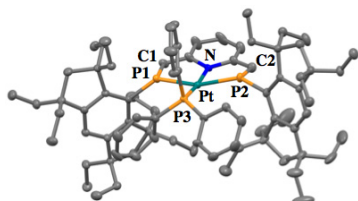


図5. [Pt(PPh₃)(Eind₂-BPEP)] の X 線構造

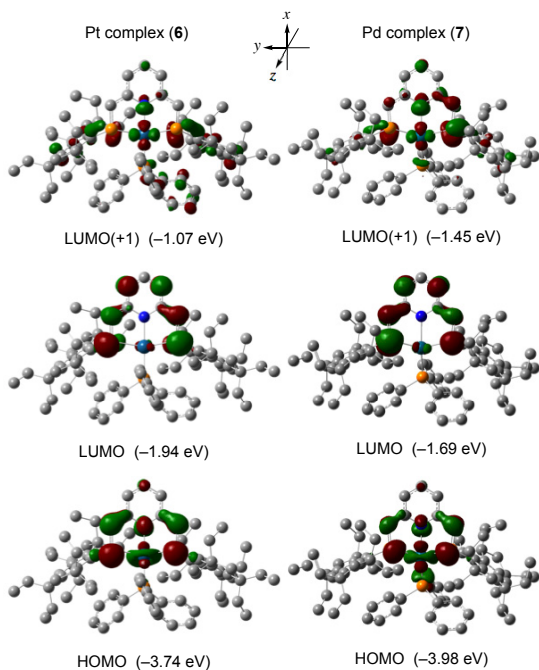


図6. 白金錯体6とパラジウム錯体7のフロンティア軌道

錯体6-8に見られる金属の種類による幾何構造の違いは、DFT 計算により忠実に再現された。図6に白金錯体とパラジウム錯体のフロンティア軌道を示す。Eind₂-BPEP の π^* 軌道の要素が HOMO に顕著に存在することが分かる。また、LUMO(+1)には、 d^{10} 錯体において本来充填軌道であるはずの $d_{x^2-y^2}$ の要素が存在している。しかし、中心金属の natural atomic charge は 0.18 (Pt), 0.20 (Pd) と差がなく、いずれの錯体もほぼ 10 個の価電子を有していることが分かった。

一方、中心金属の電子配置に明らかな差が認められた。錯体6の電子配置は $[6s(0.62) + 5d(9.15)]$ であり、錯体7 $[5s(0.39) + 4d(9.37)]$ と比較して d 軌道の占有率が低下していた。これは、重い原子核をもつ白金に相対論効果に基づく顕著な s-d 混成が起こるためである。これにより $d_{x^2-y^2}$ 軌道と配位子軌道との結合性相互作用が効果的となり、平面四角形構造が安定化するものと考察された。

(5) ノンイノセント配位子を用いた不活性結合の活性化 [Ir(Cl)(BPEP)] 錯体(9)をトルエン中 70°C で加熱すると、Mes^{*}-P=CH 基の分子内 C-H 付加環化が起こり、ピリジンの2位と6位にホスホラニルメチル基とホスファエチル基を有する錯体10が定量的に生成することを見出した(図7)。錯体10の非対称配位子 PPEP は塩基(^tBuOK)の存在下に脱プロトン化し、脱芳香族化ピリジン骨格を有する PPEP* に変換された。生成錯体 K[11] は 18-crown-6 を用いて捕捉単離された(図8)。

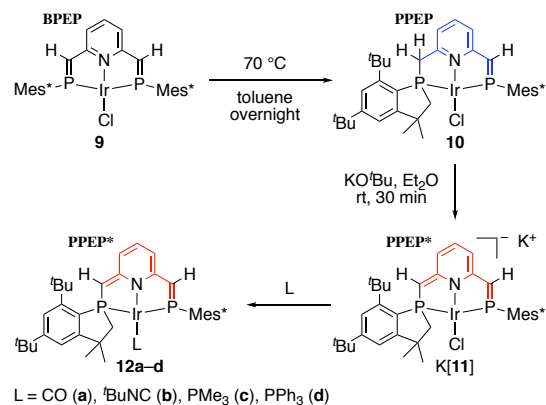


図7. ノンイノセント PNP ピンサー型ホスファールケン配位子を有するイリジウム錯体の合成

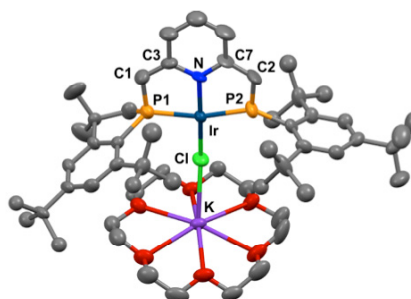


図8. [K(18c6)][Ir(Cl)(PPEP*)] (11) の X 線構造

PPEP* を有するイリジウム錯体(K[11])は、金属-配位子協同作用による N-H 結合切断に極めて高い反応性を示し、アンモニアを含む種々のアミンと室温で速やかに反応した。アンモニアとの反応の活性化エネルギーは DFT 計算により 19.6 kcal/mol と算出された。この極めて高い反応性の発現には強い電子受容性をもつ P=C 結合の寄与が重要であり、ホスファルケンにホスフィンに変えると活性化エネルギーは 38.2 kcal/mol にまで増加した。また、図 10 に示すように、PPEP* 錯体はアセトニトリルの C-H 結合切断にも高い反応性を示した。

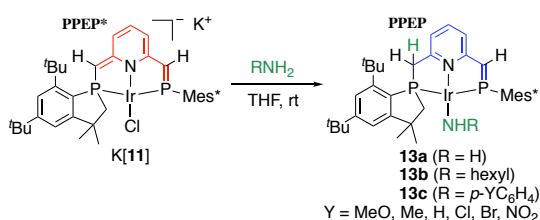


図 9. K[11] による N-H 結合活性化

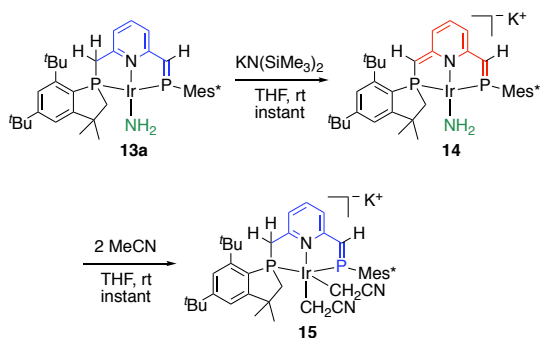


図 10. PPEP* 錯体による C-H 結合活性化

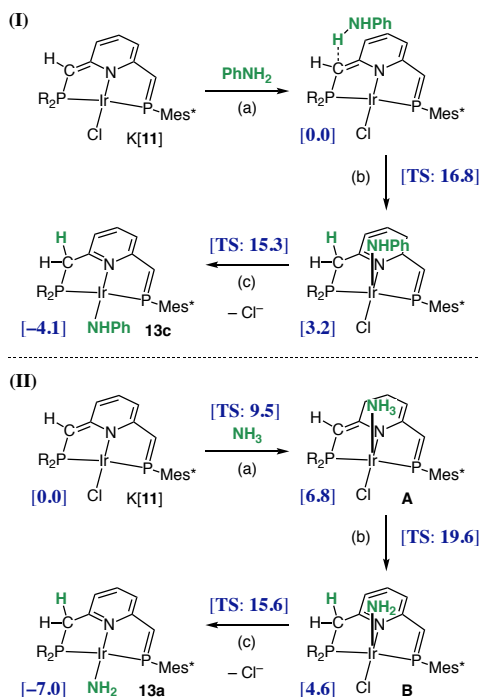


図 11. K[11] による N-H 結合活性化機構

反応速度論と DFT 計算による検討結果から、K[11] とアミンとの反応には、図 11 に示す二つの形式が存在することが分かった。すなわち、アニリンなどの比較的酸性度の高い基質の反応では、N-H 結合が塩基性点である PPEP* 配位子のベンジル炭素と水素結合を形成し、これにより生じるアミドイオンがイリジウム中心に配位する(形式 I)。これに対して、酸性度の低いアンモニアは、まずルイス酸点であるイリジウムに配位して活性化され、酸性度が向上した N-H 基から水素がプロトンとしてベンジル位に転移する(形式 II)。

(6) ノンノイセント配位子を用いた触媒反応 PPEP* 錯体([K(18-crown-6)][11])は、CO₂ のヒドロシリル化に対して極めて高い触媒活性を示した(表 1)。0.1 mol% の錯体を触媒に用いた反応は室温 7 時間で完結し、ほぼ定量的にギ酸シリルを与えた(entry 1)。反応は触媒量を 0.01 mol% まで落としも進行し(entry 2)、[K(18-crown-6)]Cl を添加すると活性が高くなった(entry 3)。40 °C に加熱すると TON は 5100 まで向上した(entry 4)。

表 1. CO₂ のヒドロシリル化反応

entry	[K(18c6)][11] (mol%)	[K(18c6)]Cl (mol%)	temp (°C)	time (h)	TON
1	0.1	0	RT	7	990
2	0.01	0	RT	24	1500
3	0.01	0.1	RT	24	3100
4	0.01	0.1	40	24	5100

PPEP* 錯体は、アミンとアルコールの脱水縮合反応に対して触媒活性を示した。反応は中性条件で進行し、CO あるいは ^tBuNC を配位子とする錯体 12a と 12b を用いるとアミンの、PPh₃ 配位子をもつ 12d を用いるとイミンの生成比が高くなった。イミンの収率は、反応を窒素気流下で行うことにより 93% まで向上した(entry 6)。

表 2. PhCH₂NH₂ と PhCH₂OH の脱水縮合反応

entry	complex (L)	conv. (%)	amine (%)	imine (%)
1	K[11] (Cl ⁻)	99	60	30
2	12a (CO)	100	92	8
3	12b (^t BuNC)	100	92	8
4	12c (PMe ₃)	85	45	39
5	12d (PPh ₃)	74	13	60
6 ^a	12d (PPh ₃)	99	6	93

^aThe reaction was examined under a nitrogen-gas flow.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① K. Takeuchi, H. Taguchi, I. Tanigawa, S. Tsujimoto, T. Matsuo, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, A Square Planar Complex of Platinum(0), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15347-15350, 査読有.
DOI: 10.1002/anie.201609515s
- ② F. Ozawa, Y. Nakajima, PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Late Transition Metals, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2314-2323, 査読有.
DOI: 10.1002/tcr.201600054
- ③ H. Taguchi, D. Sasaki, K. Takeuchi, S. Tsujimoto, T. Matsuo, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands Protected by a Fused-Ring Bulky Eind Group: Synthesis and Applications to Rh(I) and Ir(I) Complexes, *Organometallics* **2016**, *35*, 1526-1533, 査読有.
DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00113
- ④ Y. Nakajima, T. Tsuchimoto, Y. Chang, K. Takeuchi, F. Ozawa, Reactions of [Cu(X)-(BPEP-Ph)] (X = PF₆, SbF₆) with Silyl Compounds. Cooperative Bond Activation Involving Non-coordinating Anions, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2079-2084, 査読有.
DOI: 10.1039/c5dt03166d
- ⑤ Y. Chang, I. Tanigawa, H. Taguchi, K. Takeuchi, F. Ozawa, Iridium(I) Complexes Bearing a Noninnocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand: Catalytic Application to Base-Free *N*-Alkylation of Amines with Alcohols, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 754-760, 査読有.
DOI: 10.1002/ejic.201500900
- ⑥ Y. Chang, K. Takeuchi, M. Wakioa, F. Ozawa, C-H Bond Cleavage of Acetonitrile by Iridium Complexes Bearing PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands, *Organometallics* **2015**, *34*, 1957-1962, 査読有.
DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00207
- ⑦ H. Taguchi, Y. Chang, K. Takeuchi, F. Ozawa, Catalytic Synthesis of an Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand, *Organometallics* **2015**, *34*, 1589-1596, 査読有.
DOI: 10.1021/acs.organomet.5b00195
- ⑧ Y. Lin, N. Ichikawa, Y. Nakajima, F. Ozawa, Disproportionation of Bis(phosphaethenyl)pyridine Iron(I) Bromide Induced by *t*BuNC, *Organometallics* **2014**, *33*, 6700-6703, 査読有.
DOI: 10.1021/om500901a
- ⑨ K. Takeuchi, A. Minami, Y. Nakajima, F. Ozawa, Synthesis and Structures of Nickel Complexes with a PN-Chelate Phosphaalkene Ligand, *Organometallics* **2014**, *33*, 5365-5370, 査読有.
DOI: 10.1021/om500685x
- ⑩ Y. Lin, Y. Nakajima, F. Ozawa, Reduction of an Fe(I) Mesityl Complex Induced by π -Acid Ligands, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9032-9037, 査読有.
DOI: 10.1039/c4dt00170b
- ⑪ Y. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, Mechanism of N-H Bond Cleavage of Aniline by a Dearomatized PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complex of Iridium(I), *Organometallics* **2014**, *33*, 715-721, 査読有.
DOI: 10.1021/om401053j
- ⑫ Y. Chang, Y. Nakajiam, H. Tanaka, K. Yoshizawa, F. Ozawa, Facile N-H Bond Cleavage of Ammonia by an Iridium Complex Bearing a Non-innocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11791-11794, 査読有.
DOI: 10.1021/ja407163z
- ⑬ Y. Nakajima, Y. Okamoto, Y. Chang, F. Ozawa, Synthesis, Structures, and Reactivity of Ruthenium Complexes with PNP-pincer Type Phosphaalkene Ligands, *Organometallics* **2013**, *32*, 2918-2925, 査読有.
DOI: 10.1021/om400126v
- ⑭ Y. Chang, Y. Nakajima, F. Ozawa, A Bis(phosphaethenyl)pyridine Complex of Iridium(I): Synthesis and Catalytic Application to *N*-Alkylation of Amines with Alcohols, *Organometallics* **2013**, *32*, 2210-2215, 査読有.
DOI: 10.1021/om4000743

[学会発表] (計 48 件)

- ① H. Taguchi, K. Takeuchi, D. Sasaki, S. Tsujimoto, T. Matsuo, F. Ozawa, Synthesis of Ir(I) and Rh(I) Complexes Bearing a Noninnocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand (Eind-PPEP) and Their Application for Catalytic Hydrosilylation of CO₂, 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC20), 2016/7/10-16, Kyoto. (Poster Prize ISHC20)
- ② 田口廣臣, 竹内勝彦, 田中宏昌, 吉澤一成, 小澤文幸, ノンイノセント PNP ピンサー型ホスファアルケンイリジウム(I)錯体による CO₂の触媒的ヒドロシリル化反応, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, 2016/6/2-3, ANA クラウンプラザホテル, 神戸. (ポスター賞)
- ③ F. Ozawa, Non-innocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands: A Powerful Tool for Metal-Ligand Cooperative Activation of Inert Molecules, Pacificchem2015, 2015/12/15-20, Honolulu, Hawaii, USA. (Invited Lecture)
- ④ Y. Nakajima, Y. Lin, N. Ichihara, F. Ozawa, Reduction Behavior of Fe(I) Complexes

- Bearing a PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand, *Pacificchem2015*, 2015/12/15-20, Honolulu, Hawaii, USA. (Invited Lecture)
- ⑤ Y. Chang, K. Takeuchi, F. Ozawa, Catalytic Hydrosilylation of CO₂ Using an Iridium(I) Complex Bearing Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands, *Pacificchem2015*, 2015/12/15-20, Honolulu, Hawaii, USA. (Oral Presentation)
- ⑥ H. Taguchi, D. Sasaki, Y. Chang, K. Takeuchi, S. Tsujimoto, T. Matsuo, F. Ozawa, Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands with Rind Groups: Synthesis and Application to Rhodium(I) and Iridium(I) complexes, *Pacificchem2015*, 2015/12/15-20, Honolulu, Hawaii, USA. (Poster Presentation)
- ⑦ F. Ozawa, Synthesis and Reactions of PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Iridium(I): A Remarkable Enhancement of Reactivity by a P=C Double Bond, The 16th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2014/10/23-24, Sendai. (Invited Lecture)
- ⑧ F. Ozawa, Y. Chang, Y. Nakajima, H. Tanaka, K. Yoshizawa, PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Iridium: A Remarkable Enhancement of Reactivity by a P=C Double Bond, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), 2014/7/13-18, Sapporo. (Oral Presentation)
- ⑨ K. Takeuchi, A. Minami, Y. Nakajima, F. Ozawa, Synthesis, Structures, and Reactions of Nickel Complexes with a PN-Chelate Phosphaalkene Ligand, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), 2014/7/13-18, Sapporo. (Poster Presentation)
- ⑩ Y. Chang, F. Ozawa, C-H Bond Cleavage of Acetonitrile by Iridium Complexes Bearing a Noninnocent PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), 2014/7/13-18, Sapporo. (Poster Presentation)
- ⑪ H. Taguchi, K. Takeuchi, F. Ozawa, Catalytic Synthesis of an Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligand, The 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), 2014/7/13-18, Sapporo. (Poster Presentation)
- ⑫ F. Ozawa, PNP-Pincer Type Phosphaalkene Complexes of Ir(I): A Remarkable Enhancement of Reactivity by a P=C Bond, The 20th International Congress on Phosphorus Chemistry (ICPC2014), 2014/6/28-7/2, Dublin, Ireland. (Invited Lecture)
- ⑬ K. Takeuchi, A. Minami, Y. Nakajima, F. Ozawa, Synthesis, Structures and Reactions of Nickel Complexes with a PN-Chelate Phosphaalkene Ligand, The 20th International Congress on Phosphorus Chemistry (ICPC2014), 2014/6/28-7/2, Dublin, Ireland. (Oral Presentation)
- ⑭ Y. Chang, Y. Nakajima, F. Ozawa, N-H Bond Cleavage of Amines by Iridium(I) Complexes with Non-innocent PNP Pincer-Type Phosphaalkene Ligands, The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), 2013/8/4-9, Sapporo. (Poster Presentation)
- ⑮ 小澤文幸, ホスファアルケン配位錯体の構造と反応, 分子科学研究所研究会, 2013/3/13, 分子科学研究所, 岡崎. (招待講演)
- ⑯ Y. Nakajima, Y. Chang, Y. Shiraishi, T. Tsuchimoto, F. Ozawa, Highly Electrophilic Cu(I) Complexes Supported by a Bis(phosphaethenyl)pyridine Ligand, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2012), 2012/9/2-7, Lisbon, Portugal. (Oral Presentation).
- ⑰ Y. Chang, Y. Nakajima, F. Ozawa, N-Alkylation of Primary and Secondary Amines with Alcohols Catalyzed by Bis(phosphaethenyl)pyridine Iridium(I) Complexes, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2012), 2012/9/2-7, Lisbon, Portugal. (Poster Presentation)
- ⑱ Y. Lin, Y. Nakajima, F. Ozawa, Synthesis and Properties of Organoiron(I) Complexes Bearing a Bis(phosphaethenyl)pyridine Ligand, The 25th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-2012), 2012/9/2-7, Lisbon, Portugal. (Poster Presentation)

[その他]

ホームページ等

<http://om.kuicr.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤 文幸 (OZAWA, Fumiyuki)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：40134837

(3) 連携研究者 (H25年3月31日迄)

中島 裕美子 (NAKAJIMA, Yumiko)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：80462711