

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750064

研究課題名(和文)新規ピンサー型金属錯体の合成とアンモニアを用いた触媒反応への応用

研究課題名(英文) Synthesis of novel pincer-type complexes: Their applications to catalytic reactions using ammonia

研究代表者

亀尾 肇 (Kameo, Hajime)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50597218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：EP<sub>3</sub>、PEP型(E = Si, Ge, Sn)配位子を有するロジウムおよびイリジウム錯体を合成した。GeP<sub>3</sub>、SnP<sub>3</sub>、PGeP、PSnP型錯体は、初めての合成例である。一連の錯体を用いて、Eの電子供与能およびトランス影響の評価を評価した。その結果、電子供与能はGe < Si < Snに、トランス影響はSn < Si = Geの順に増加することを明らかにした。さらに、新規錯体触媒を用いて触媒反応の開発に取り組み、新規錯体が水素脱離を伴う脱水素アルコールの触媒として機能することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Rhodium and iridium complexes bearing a EP<sub>3</sub>- or PEP-type ligand (E = Si, Ge, Sn) were prepared. It should be noted that this synthetic method is the first example to prepare GeP<sub>3</sub>, SnP<sub>3</sub>, PGeP, PSnP-type complexes. Systematic investigations using novel complexes enable to evaluate trans influence and electron donating ability of E; electron donating ability of E increases in the order Ge < Si < Sn and trans influence of E increases in the order Ge < Si = Sn. Further, we found that some of novel complexes catalyzed acceptorless dehydrogenation of ethanol.

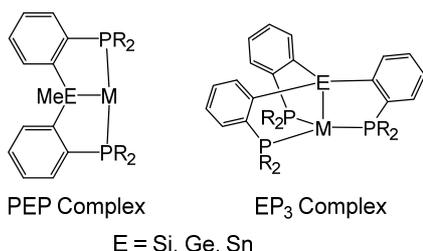
研究分野：無機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体 多座配位子 高電子供与性 ゲルマニウム スズ

### 1. 研究開始当初の背景

高周期 14 族元素 (Si, Ge, Sn) は、高い電子供与性配位子として機能することが期待できる。これまでに PSiP, SiP<sub>3</sub> 系配位子の配位子を有する遷移金属錯体触媒が開発されている。それらの錯体では、Si 配位子が高い電子供与性および強いトランス影響を発現することによって、得がたい機能が金属錯体に付与される。Si 配位子の機能によって、これまでに高活性の触媒や難解な分子変換反応の開発が達成されている。



Si よりも高周期の 14 族元素 Ge, Sn は Si と同等の電気陰性度を有し (Allred-Rochow Electronegativity; Si: 1.74, Ge: 2.02, Sn: 1.72)、Si と同様に高い電子供与性および強い電子供与性配位子として機能することが期待される。その一方で、高周期ほど大きな原子半径を有し、遷移金属に近い性質を有することが認められている。もし、Ge および Sn 原子を有する PEP および EP<sub>3</sub> 型配位子 (E = Ge, Sn) を開発できれば、より多様な分子構造の触媒ライブラリーの構築および分子触媒の精緻な電子状態制御が可能となり、更なる反応開発が可能となる。

反応、機能開発を進める上で、Si, Ge, Sn の支持配位子としての各々の特性を詳細に明らかにすることは欠かせない。そこで、本研究では、PEP および EP<sub>3</sub> 型ロジウムおよびイリジウム錯体を合成したのち、電子供与能およびトランス影響を指標として Si, Ge, Sn の特性を比較した。

### 2. 研究の目的

高周期 14 族元素を含む PEP および EP<sub>3</sub> 型遷移金属錯体の合成法を確立する。それらの配位子としての特性を電子供与能およびトランス影響に注目して比較、評価する。さらに、それらの機能を活かした触媒開発を行う。

Si, Ge, Sn などの強い電子供与性配位子は、中心金属の電子状態を飛躍的に高めることが可能であり、後周期遷移金属錯体で難解なアンモニアの N-H 結合の切断反応 (酸化付加) を強く促進することが期待できる。そのため、アンモニアを用いた触媒反応の開発に新規錯体触媒が適用できるか、特に力を入れて検討する。

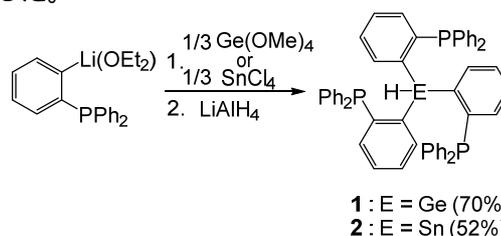
### 3. 研究の方法

1) EP<sub>3</sub>, PEP 型 (E = Si, Ge, Sn) ロジウムおよびイリジウム錯体触媒の合成、2) 合成した

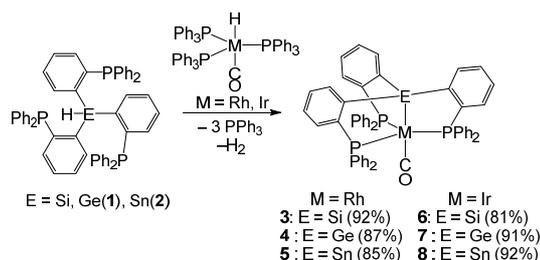
錯体を用いた、E の電子供与能、トランス効果の評価、3) 新規錯体触媒を用いた反応開発の順に取り組んだ。

### 4. 研究成果

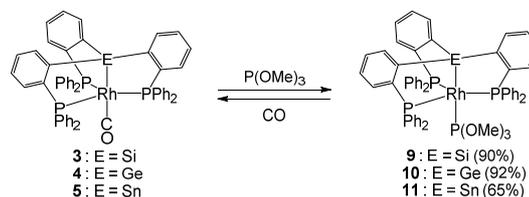
EP<sub>3</sub>, PEP 配位子を有する錯体触媒の合成を達成した。GeP<sub>3</sub> 型配位子前駆体 {(o-Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}Ge(H) (1) は Ge(OMe)<sub>4</sub> と 3 当量の {(o-Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}Li(OEt<sub>2</sub>) との反応によって {(o-Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}Ge(OMe) を合成した後、LiAlH<sub>4</sub> による水素化還元によって合成した。SnP<sub>3</sub> 型配位子前駆体 {(o-Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}Sn(H) (2) は Ge(OMe)<sub>4</sub> の代わりに SnCl<sub>4</sub> を用いることで、1 とほぼ同様の手法によって合成した。



EP<sub>3</sub> 型配位子前駆体とロジウムまたはイリジウムカルボニルヒドライド錯体 M(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> との反応から、リン配位子の交換と脱水素を伴う E-M 結合形成によって EP<sub>3</sub> 型ロジウム 3-5 およびイリジウム錯体 6-8 の合成を達成した。本合成反応は GeP<sub>3</sub> および SnP<sub>3</sub> 型錯体の初めての合成法である。



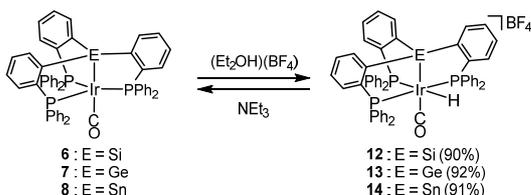
またロジウム錯体 3-5 の CO/P(OMe)<sub>3</sub> 交換反応が可逆的に進行することを見出し、ホスファイト錯体 9-11 を得た。中性 Rh(I) 錯体からのモノカルボニル配位子の脱離は極めて起こりにくいことが知られており、高周期 14 族元素の強いトランス効果によって、CO 配位子の脱離が強く促進されることがわかった。



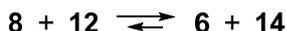
次に 3-11 の構造解析によって、E のトランス影響を評価した。具体的には E のトランス位に位置する M-CO および M-P 結合の距離を比較した。その結果、3-5 の Rh-CO 結合は Sn < Ge < Si の順に伸長したのに対

して、6-8 の Ir-CO 結合は Sn < Si < Ge の順に伸長していることがわかった。また 9-11 の Rh-P 結合は Sn < Ge < Si の順に伸長していた。これらの結果から、トランス影響の強さは Sn < Si ≈ Ge の順であることがわかった。

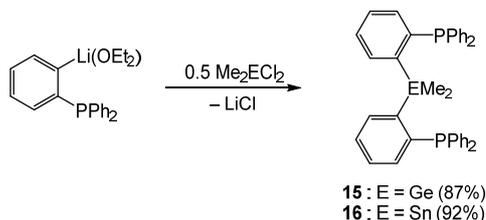
支持配位子の電子供与能は、分子触媒の設計において最も重要な指針の1つとなる。そこで、EP<sub>3</sub> 配位子における Si, Ge, Sn の電子供与能を比較評価することにした。まずカチオン性イリジウム錯体 12-14 を 6-8 の (Et<sub>2</sub>OH)(BF<sub>4</sub>) を用いたプロトン化反応によって合成した。



錯体 6 と 13 を反応させると、6 : 13 : 7 : 12 = 0.33 : 0.33 : 0.67 : 0.67 の混合物が得られた。一方、錯体 8 と 12 の反応では、6 : 13 : 7 : 12 = 0.41 : 0.41 : 0.59 : 0.59 の混合物が得られた。これらの結果は 7 < 6 < 8 の順にイリジウム中心の Brønsted 塩基性が増加していることを示している。つまり、Ge < Si < Sn の順に 14 族元素 E の電子供与能が増加している。

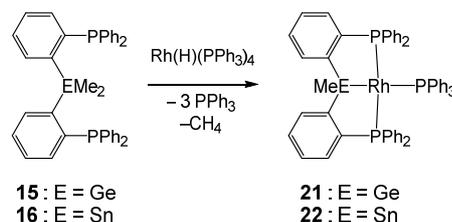
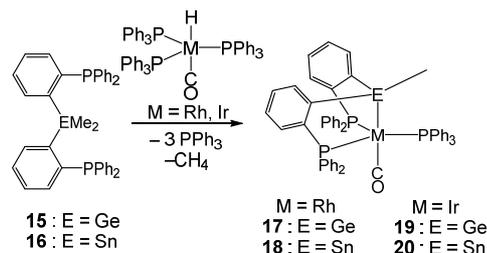


触媒反応への応用を考慮すると、四座配位子 EP<sub>3</sub> 系では金属周りの配位空間が少なく、効率的な触媒反応を開発するには不向きに思われた。そこで、三座配位子 PGeP および PSnP を有する金属錯体の合成に取り組んだ。PSiP 配位子を有する錯体触媒は、Si-H 結合の切断を経て合成されていた。しかしながら、Ge, Sn 化合物は購入可能な原料が Si 化合物に比べてはるかに少なく、Ge-H および Sn-H 結合を有する配位子前駆体を合成するには多段階の合成プロセスを練る必要があった。そこで、効率的な PEP 型ロジウムおよびイリジウム錯体の合成法を確立するため、E-C<sub>Me</sub> 結合切断を経る合成法の開発に取り組んだ。E-C<sub>Me</sub> 結合を有する配位子前駆体 15 および 16 は Me<sub>2</sub>ECl<sub>2</sub> (E = Ge, Sn) と 2 当量の {(o-Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}Li(Et<sub>2</sub>O) との反応から 1 段階高収率で合成した。

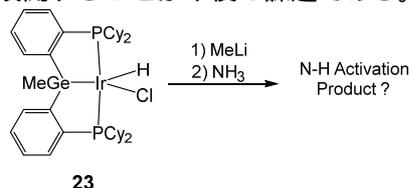


さらに、ヒドリド配位子を有する錯体前駆

体との反応で、化学的に安定なメタンの発生を駆動力とすることで、PEP 型ロジウムおよびイリジウム錯体が見出された。具体的には、M(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> と 15 もしくは 16 との反応で、E-C<sub>Me</sub> 結合の切断とメタンの発生を伴い、PEP 型ロジウム 17-18 およびイリジウム錯体 19-20 を得た。E-C<sub>Me</sub> 結合切断を経る合成反応は、平面四配位構造を有するロジウム錯体 21-22 の合成にも応用できることを見出した。



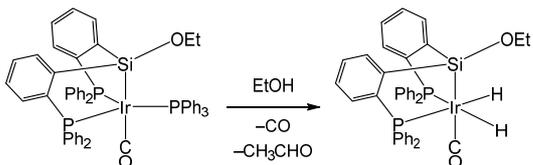
PGeP 型配位子を有する錯体 23 を合成し、アンモニアとの反応を検討したところ、室温でも速やかに反応が進行することがわかった。アンモニアの活性化が達成された可能性を示すが、現在ではその生成物の同定には至っていない。配位子の置換基を修飾、もしくは変更することによって、生成物を安定化して、その同定を行う。さらにその知見を活かし、アンモニアを用いた触媒反応の開発へと研究を展開することが今後の課題である。



触媒開発への応用を指向して、水素受容体なしのアルコールの脱水素反応 (Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: AAD) を検討した。近年、AAD 反応は、カルボニル化合物の合成法として注目されている。またエタノールを用いた AAD 反応はバイオマスからの水素発生技術に関連して、重要な課題と捉えられている。これまで PCP 配位子が効率的なアルコール類の脱水素触媒と機能することが明らかにされている。しかしながら、アルコールの脱カルボニル化によって生じる安定なカルボニル錯体の生成はしばしば触媒を失活させる。C よりも強いトランス効果を示す Si, Ge, Sn 配位子を用いれば、CO 配位子の脱離を促進させることで、失活した錯体触媒を再生できるものと考えた。

そこで、CO を有する PEP 型イリジウム錯

体を用いてエタノールとの反応を検討した。その結果、SiOEt 部位を有するイリジウム錯体 **24** を用いた場合に CO の脱離とエタノールの脱水素を伴って、ジヒドリド錯体 **25** とアルデヒド (錯体に対して10当量) が生成することがわかった。触媒活性は低いものの、カルボニル配位子の脱離を経たのち、エタノールの脱水素反応が触媒的に進行しており、高周期 14 族元素を鍵とする触媒設計の高いポテンシャルが示されている。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

Hajime Kameo, Chemistry of Transition Metal Complex Containing Sigma Electron Acceptor (Z-type) Ligand, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **58**, 33-35 (2011). 査読有

Hajime Kameo, Sho Ishii, Hiroshi Nakazawa, Structures and Reactivities of Rhodium Complexes Bearing [E(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] Type Tetradentate Ligand (E = Si, Ge, Sn), *Organometallics*, **31**, 2212-2218 (2012). 査読有

Hajime Kameo, Yasuhiro Hashimoto, Hiroshi Nakazawa, Synthesis of Rhodaboratranes Bearing Phosphine-Tethered Borane: Evaluation of Metal-Borane Interaction, *Organometallics*, **31**, 3155-3162 (2012). 査読有

Hajime Kameo, Sho Ishii, Hiroshi Nakazawa, Synthesis of Iridium Complexes Bearing {(*o*-Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}<sub>3</sub>E Type (E = Si, Ge, and Sn) Ligand and Evaluation of Electron Donating Ability of Group 14 Elements E, *Dalton Trans.*, **41**, 8290-8296 (2012).

Hajime Kameo, Yasuhiro Hashimoto, Hiroshi Nakazawa, Synthesis of Iridaboratranes Bearing Phosphine-Tethered Borane: Reversible CO/PR<sub>3</sub> (R = Me, OMe, and OEt) Substitution Reaction Induced by  $\sigma$ -Electron Acceptor Borane Ligand, *Organometallics*, **31**, 4251-4258 (2012). 査読有

Hajime Kameo, Sho Ishii, Hiroshi Nakazawa, Facile Synthesis of Rhodium and Iridium Complexes

Bearing a [PEP]-Type Ligand (E = Ge or Sn) via E-C Bond Cleavage, *Dalton Trans.*, **41**, 11386-11392 (2012). 査読有

Hajime Kameo, Hiroshi Nakazawa, Synthesis of a Rhodium Complex Featuring the Rh-H-B Linkage via a Hydride Migration from Rhodium to Borane: Study on the Electronic Deviation Induced by the Presence of the Boron Moiety, *Organometallics*, **31**, 7476-7484 (2012). 査読有

Hajime Kameo, Sho Ishii, Hiroshi Nakazawa, Si-C Bond Cleavage by Hydride Complexes of Rhodium and Iridium: Comparison of Si-C(sp<sup>2</sup>) and Si-C(sp<sup>3</sup>) Activation, *Dalton Trans.*, **42**, 4663-4669 (2013). 査読有

Hajime Kameo, Hiroshi Nakazawa, Recent Developments in the Coordination Chemistry of Multidentate Ligands Featuring a Boron Moiety, *Chem. Asian J.* **8**, 1720-1734 (2013). 査読有

Hajime Kameo, Hiroshi Nakazawa, Rolfe H. Herber, Crystal Structure and Metal Atom Dynamics of the Dimethyl Stannane complex: {*o*-(Ph<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}<sub>2</sub>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *J. Mol. Struct.*, **1054-1055**, 321-325 (2013). 査読有

[学会発表](計 19 件)

亀尾肇、橋本康弘、中沢浩、ホスフィンテザー型ボランを有するロジウムおよびイリジウム錯体の合成と金属-ホウ素相互作用の評価、有機金属化学討論会、2011年9月7日、名古屋大学

石井翔、亀尾肇、中沢浩、四座配位子[E(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (E = Si, Ge, Sn) を有するロジウム錯体の合成と E の電子供与能の評価、錯体化学討論会、2011年9月17日、岡山理科大学

亀尾肇、 $\sigma$ -電子受容性(Z-型)配位子を有する遷移金属錯体の化学、第8回有機元素化学セミナー(招待講演)、2011年11月22日、京都大学

石井翔、亀尾肇、中沢浩、ロジウム錯体 Rh(CO)[E(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (E = Si, Ge, Sn) における 14 族元素の電子供与能とトランス影響の評価、錯体化学討論会、2011年11月22日、京都大学

亀尾肇、濱口智行、中沢浩、ホスフィンテザー型ボランを有するロジウムおよびイリジウム錯体の合成とホウ素配位子の配位圏での挙動、日本化学会第91回春季年会、2012年3月25日、慶応大学

石井翔、亀尾肇、中沢浩、[E(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

(E = Si, Ge, Sn) 型 4 座配位子を有するロジウム錯体の酸化反応、日本化学会第 91 回春季年会、2012 年 3 月 25 日、慶応大学

Hajime Kameo、Yasuhiro Hashimoto、Hiroshi Nakazawa、The 10<sup>th</sup> International Conference on Heteroatom Chemistry、2012 年 5 月 20-25 日、京都大学

亀尾肇、石井翔、中沢浩、ロジウムヒドリド錯体による選択的 Si-C 結合の切断: Si-C(sp<sup>2</sup>) および Si-C(sp<sup>3</sup>) 結合活性化の比較、有機金属化学討論会、2012 年 9 月 13-15 日、大阪大学

石井翔、亀尾肇、中沢浩、EP<sub>3</sub> 型配位子 (E = Si, Ge, Sn) 型配位子を有する 9 族遷移金属錯体の合成と E の電子供与能およびトランス影響の評価、錯体化学討論会、2012 年 9 月 21-23 日、富山大学  
Hajime Kameo、Hiroshi Nakazawa、Property and Reactivity of Rhodium and Iridium Complexes bearing a sigma-acceptor (Z-type) Borane Ligand、錯体化学討論会、2012 年 9 月 21-23 日、富山大学

Sho Ishii、Hajime Kameo、Hiroshi Nakazawa、Synthesis of Group 9 transition Metal Complexes Bearing an EP<sub>3</sub>-type Ligand (E = Si, Ge, Sn): Evaluation of Electron Donor Ability of E、The 4<sup>th</sup> Asian Silicon Symposium、2012 年 10 月 21-24 日、Tsukuba International Congress Center  
Hajime Kameo、Sho Ishii、Hiroshi Nakazawa、Si-C(sp<sup>2</sup>) and Si-C(sp<sup>3</sup>) Activation Induced by Hydride Complexes of Rhodium and Iridium、The 4<sup>th</sup> Asian Silicon Symposium、2012 年 10 月 21-24 日、Tsukuba International Congress Center

亀尾肇、石井翔、中沢浩、ロジウムおよびイリジウムヒドリド錯体による Si-E (E = C, O) 結合活性化、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 22-25 日、立命館大学

亀尾肇、川本達也、中沢浩、電子受容性ゲルマン配位子を有する金属錯体の合成、日本化学会第 93 回春季年会、2013 年 3 月 22-25 日、立命館大学

亀尾肇、川本達也、中沢浩、イリジウムヒドリド錯体による Si-F 結合活性化、有機金属化学討論会、2013 年 9 月 12-14 日、学習院大学

亀尾肇、石井翔、中沢浩、ゲルミルおよびスタニル Rh(II) 錯体による B-X (X = F, C) 結合切断、ケイ素化学シンポジウム、2013 年 10 月 25-26 日、箱根湯本  
川本達也、亀尾肇、中沢浩、P→E (E = Si, Ge, Sn) 相互作用を有する 7 配位 14 族元素化合物の合成と構造、ケイ素化学

シンポジウム、2013 年 10 月 25-26 日、箱根湯本

Hajime Kameo、Hiroshi Nakazawa、Synthesis of a Rhodium Complex Featuring the Rh-H-B Linkage via a Hydride Migration from Rhodium to Borane: Study on the Electronic Deviation Induced by the Boron Moiety、錯体化学討論会、2013 年 11 月 2-4 日、琉球大学

川本達也、亀尾肇、中沢浩、4 級 14 族元素化合物 (SiR<sub>4</sub>, GeR<sub>4</sub>, SnR<sub>4</sub>) と Cu, Ag, Au との相互作用、錯体化学討論会、2013 年 11 月 2-4 日、琉球大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
なし

〔その他〕  
なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

亀尾肇 (KAMEO HAJIME)

大阪府立大学・理学系研究科・テニユラトラック助教

研究者番号：50597218

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし