

## 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：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288050

研究課題名(和文)ホスファアルケン系ノンイノセント配位子の開発と触媒反応への応用

研究課題名(英文)Synthesis and Applications of Noninnocent Phosphaalkene 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) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：ピリジンを母核とするPNPピンサー型配位子は、遷移金属錯体上で、塩基の作用により脱プロトン化を起こし、脱芳香族化ピリジン骨格を有する配位子に変化することが知られている。この配位子は強い塩基性を示し、ルイス酸である中心金属との酸-塩基協同作用により種々の結合の不均衡開裂を起こす。本研究では、遷移金属に対して強い受容性を示すホスファアルケン配位子骨格を組み込み、錯体反応性の大幅な向上を試みた。その結果、アンモニアのN-H結合切断や二酸化炭素の触媒的ヒドロシリル化に高い反応性を示す錯体を合成単離することができた。

研究成果の概要(英文)：It has been documented that pyridine-based PNP-pincer ligands coordinated with transition metals undergo deprotonation at the benzylic position. The resulting ligands having a dearomatized pyridine unit act as a strong base, to cause metal-ligand cooperative activation of chemical bonds in a heterolytic manner. In this study, we attempted to improve the reactivity by introducing a phosphaalkene unit possessing strong  $\pi$ -accepting properties toward transition metals into the ligand framework. We succeeded in the synthesis of PNP-pincer type phosphaalkene complexes, which exhibit extremely high reactivity toward N-H bond cleavage of ammonia and catalytic hydrosilylation of carbon dioxide.

研究分野：有機金属化学

キーワード：ホスファアルケン ノンイノセント配位子 ピンサー錯体

### 1. 研究開始当初の背景

錯体触媒反応の速度や選択性は反応中間体である有機金属錯体の性質に依存する。また、有機金属錯体の性質は補助配位子により大きく変化する。従って、多種多様な触媒反応に応じて高活性かつ高選択的な錯体触媒をそれぞれ開発するためには補助配位子についても多様であることが望まれる。

我々は、P=C 二重結合化合物であるホスファアルケンがカルボニル配位子に比べて 2 eV 以上も低いエネルギー準位に  $\pi^*$  軌道を有することに着目し、遷移金属に対して強い  $\pi$  受容性を発揮する特異な補助配位子の開発に取り組んできた。特に最近では、ピリジンを経核とする PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を用いて、従来のホスフィン系錯体には見られない電子構造と幾何構造、さらには特異な反応性について報告してきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、これらの研究知見をもとに、ノンイノセント性を示す PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子の開発に取り組んだ。ピリジンの 2, 6 位に  $R_2PCH_2$  基を有する PNP ピンサー型配位子は塩基的作用により脱プロトン化を起こし、脱芳香族化ピリジン骨格を有する配位子に変化することが Milstein らにより示されている。<sup>[1]</sup> 脱芳香族化配位子は強い塩基性を示し、ルイス酸である中心金属との酸-塩基協同作用により種々の結合を活性化(不均等開裂)する。我々は、遷移金属に対して強い  $\pi$  受容性を示すホスファアルケンを用いて中心金属のルイス酸性を大幅に向上できれば、酸-塩基協同作用による結合活性化に高い反応性を示す錯体を構築できるものと考えた。

### 3. 研究の方法

これまでに合成実績のある 2,6-ビス(ホスファエテニル)ピリジン(BPEP)を原料としてピリジンの 2 位と 6 位にホスファエテニル基とホスファエテニル基を有する非対称配位子(PPEP)を合成し、不活性結合の活性化と触媒反応に応用した。なお、DFT 計算による反応機構解析は、九州大学先端物質化学研究所 田中宏昌博士、吉澤一成博士との共同研究の成果である。

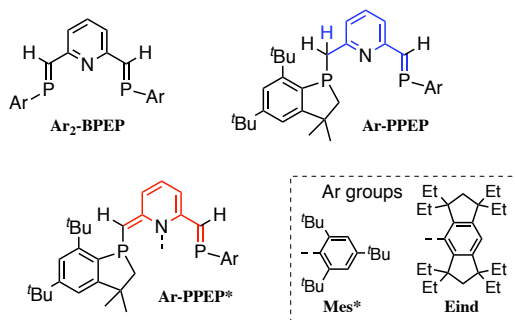


図 1. PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子と立体保護基(Ar)。

### 4. 研究成果

(1) 非対称配位子 Mes\*-PPEP の合成 活性なフロンティア軌道をもつホスファアルケンは反応性をもつため、リン原子に嵩高い置換基(立体保護基: Ar)を導入して速度論的に安定化し単離される。先に我々は、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル基(Mes\*)を立体保護基とする Mes\*<sub>2</sub>-BPEP が、イリジウム錯体上で Mes\*-P=C 基の分子内 C-H 付加環化を起こし非対称配位子 Mes\*-PPEP に変換されることを見出した。また、この配位子が塩基的作用により脱芳香族化ピリジン骨格をもつ Mes\*-PPEP\* に変換され、ノンイノセント配位子として挙動することを示した。

本研究では Mes\*-PPEP の利用拡大を目的にその触媒的な合成と単離を試みた。その結果、白金錯体を触媒に用いて Mes\*-PPEP を合成単離することができた(図 2)。

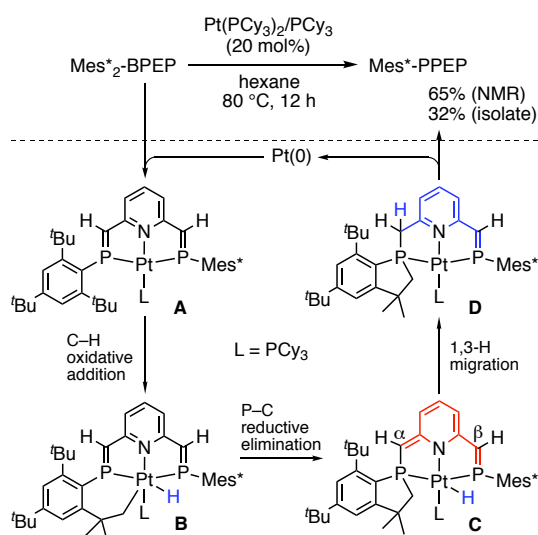


図 2. Mes\*<sub>2</sub>-BPEP から Mes\*-PPEP への触媒的変換反応。

反応溶液の NMR 解析により、白金(0)-BPEP 錯体(A)を中間体とする反応経路が示唆された。錯体 A から 'Bu 基の C-H 結合が白金に酸化的付加し、続く P-C 還元的脱離により脱芳香族化ピリジン骨格を有するヒドリド錯体 C が生成する。中間体 C のヒドリド配位子が PPEP\* 配位子のビニル炭素( $\alpha$ )に 1,3-シフトすると錯体 D が生成し、配位子交換により Mes\*-PPEP が遊離する。一方、中間体 C ではヒドリド配位子が P=C 炭素( $\beta$ )に 1,3-シフトする副反応が存在し、これにより生成するホスフィド白金錯体が安定なため、触媒効率が低下することが分かった。

(2) 非対称配位子 Eind-PPEP の合成 上記の問題を解決するため、玉尾らによって開発された Eind 基(図 1)<sup>[2]</sup>を立体保護基とする Eind-PPEP を合成した(図 3)。

まず、2,6-ピリジンジカルボアルデヒドに Eind 基と Mes\* 基を有する phospho-Wittig 反応剤を順次反応させ、二種類の立体保護基をも

つ E を合成した. 続いて, 白金触媒を用いて Eind-PPEP に変換した. その際, 図 2 の場合と異なり, PPEP 以外の生成物は確認されなかった.

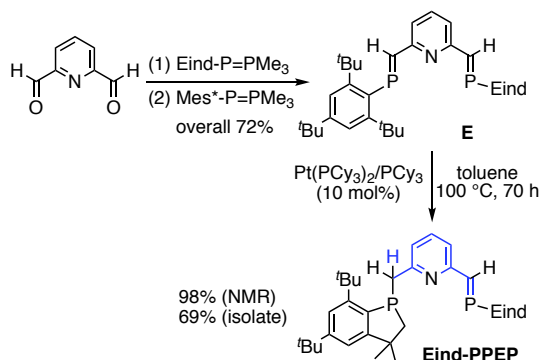


図 3. Eind-PPEP の合成.

(3) Eind-PPEP\* 錯体の合成とアンモニアの活性化 Eind-PPEP は, ルテニウム, コバルト, ロジウム, イリジウム, 銅などの遷移金属と容易に錯体を形成した. ここでは, ロジウム錯体とイリジウム錯体の構造ならびにアンモニアとの反応について記述する(図 4).

Eind-PPEP をもつロジウム(I)錯体( $\mathbf{F}_{Rh}$ )とイリジウム(I)錯体( $\mathbf{F}_{Ir}$ )は,  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ と室

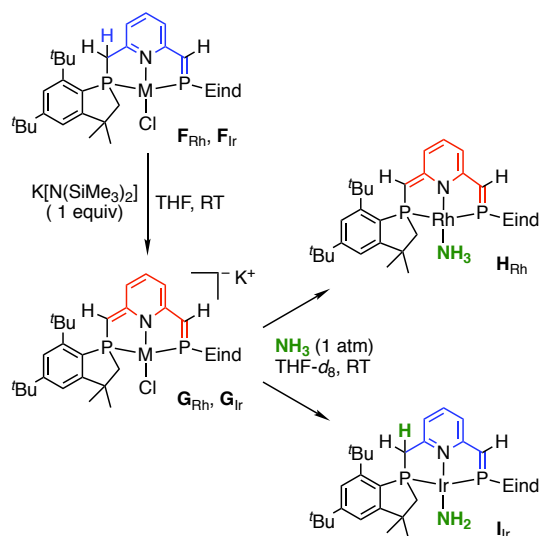


図 4. Eind-PPEP を配位子とするロジウムおよびイリジウム錯体の反応.

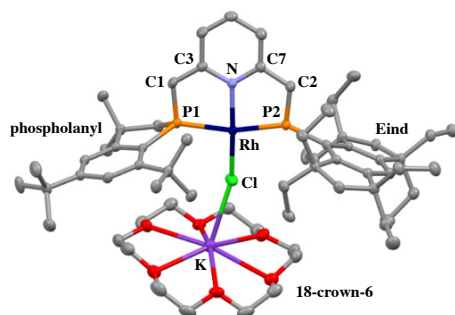


図 5.  $[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{RhCl}(\text{Eind-PPEP}^*)]$  ( $\mathbf{G}_{Rh}$ ) の単結晶 X 線構造 ( $R_1 = 0.047$ ).

温で速やかに反応し, 脱芳香族化ピリジン骨格をもつアニオン性錯体( $\mathbf{G}_{Rh}$ ,  $\mathbf{G}_{Ir}$ )に定量的に変化した. 生成錯体はクラウンエーテルの存在下に結晶として単離され, 単結晶 X 線構造解析により確認された.

図 5 にロジウム錯体( $\mathbf{G}_{Rh}$ )の構造を示す. ホスホニル基側の P1-C1 は 1.751(3) Å, C1-C3 は 1.383(4) Å であり, 芳香環で置換されたリンイリドに典型的な結合距離を示した. すなわち, C1 炭素上に負電荷が存在し, 強い塩基性を示すことが示唆される. 一方, ホスファアルケン側の P2-C2 は 1.673(3) Å, C2-C7 は 1.437(4) Å であり, P=C 二重結合が保持されていることを示している. イリジウム錯体( $\mathbf{G}_{Ir}$ )も極めて似通った構造をもち, 各結合の距離もほぼ一致した.

$\mathbf{G}_{Rh}$  と  $\mathbf{G}_{Ir}$  は, ほぼ同一の構造をもつにも関わらず, アンモニアとの反応において対照的な生成物を与えた. すなわち, ロジウム錯体は配位子交換によりアンミン錯体( $\mathbf{H}_{Rh}$ )を与えた. 一方, イリジウム錯体は金属-配位子協同作用による N-H 結合切断を起こし, アミド錯体( $\mathbf{I}_{Ir}$ )を生成した. 金属による反応性の違いを理解するため DFT 計算を用いて検討した. その結果, 生成物の違いはアンミン錯体とアミド錯体の熱力学的な安定性の差に起因することが示された. ロジウム錯体ではアンミン錯体がアミド錯体に比べて 2.4 kcal/mol ほど安定であり, 逆にイリジウム錯体ではアミド錯体がアンミン錯体に比べて 2.2 kcal/mol ほど安定であった. これは, エネルギー準位の高い d 軌道とエネルギー準位の低い s 軌道をもつイリジウム(5d 金属)が, より強い共有結合を形成するためと考えられる.

(4) PPEP\* 錯体による二酸化炭素の触媒的ヒドロシリル化反応  $\text{Mes}^*\text{-PPEP}^*$  および Eind-PPEP\* を配位子とするロジウムおよびイリジウム錯体は, 常温常圧の穏和な条件で, 二酸化炭素のヒドロシリル化反応を効率的に触媒することが分かった.

表 1 に三種類の PPEP\* 錯体 (0.1 mol%) の触媒活性を比較する. ロジウムに比べてイリジウムの触媒活性が高く, 特に  $\text{Mes}^*\text{-PPEP}^*$  配位子をもつイリジウム錯体の反応は 7 時間でほぼ完結した (entry 3).

表 1. PPEP\* 触媒を用いる  $\text{CO}_2$  のヒドロシリル化

$\text{CO}_2 + \text{HSiMe}_2\text{Ph} \xrightarrow[\text{RT, 7 h}]{\text{catalyst (0.1 mol\%)}} \text{HCO}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$ (1 atm) (neat)		
entry	catalyst	yield (%)
1	$[\text{K}(\text{18c6})][\text{RhCl}(\text{Eind-PPEP}^*)]$	23
2	$[\text{K}(\text{18c6})][\text{IrCl}(\text{Eind-PPEP}^*)]$	89
3	$[\text{K}(\text{18c6})][\text{IrCl}(\text{Mes}^*\text{-PPEP}^*)]$	99

触媒活性の高いイリジウムの  $\text{Mes}^*\text{-PPEP}^*$  錯体を用いて, アミンの one-pot *N*-ホルミル化を高収率で行うことができた(図 6). また,

生成したホルムアミドをシラン還元し、*N*-メチル化生成物に誘導することができた(図 7)。シラン還元は触媒を追加することなく行える。

DFT 計算の結果をもとに図 8 に示す触媒サイクルを推定した。まず、PPEP\* 錯体 **A** 上で金属-配位子協同作用によるヒドロシランの活性化が起こり、中間体 **B** が生成する ( $\Delta G^\ddagger = 20.2 \text{ kcal/mol}$ )。続いてヒドリド配位子が  $\text{CO}_2$

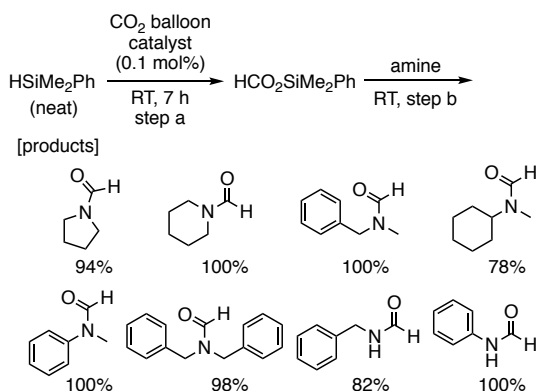


図 6.  $\text{CO}_2$  のヒドロシリル化反応を用いたアミンの one-pot *N*-ホルミル化。

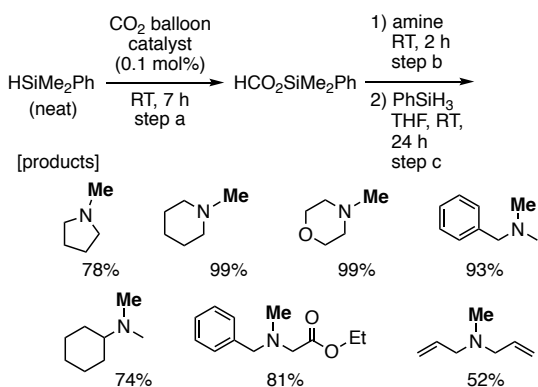


図 7.  $\text{CO}_2$  のヒドロシリル化反応を用いたアミンの one-pot *N*-メチル化。

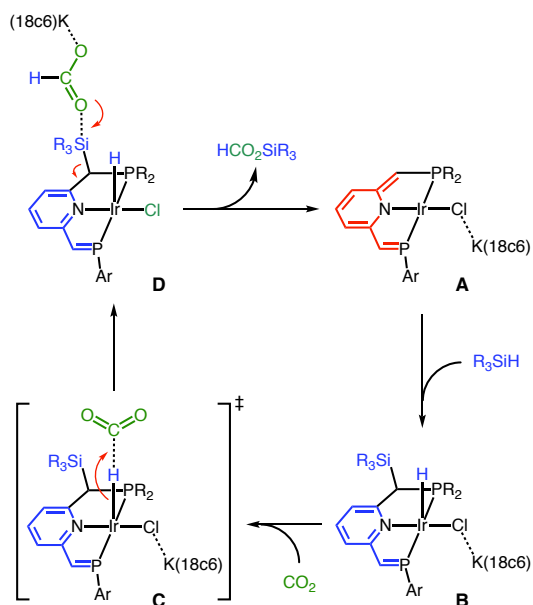


図 8.  $\text{CO}_2$  のヒドロシリル化触媒サイクル。

に外圈的に求核付加し、 $\text{HCO}_2^-$  イオンが発生する ( $\Delta G^\ddagger = 8.4 \text{ kcal/mol}$ )。最後に  $\text{HCO}_2^-$  イオンが中間体 **D** のベンジル位にあるシリル基を攻撃し、ギ酸シリルと **A** が生成する ( $\Delta G^\ddagger = 14.6 \text{ kcal/mol}$ )。なお、錯体 **A** に  $\text{HSiR}_3$  が酸化的付加して生成する  $[\text{Ir}(\text{H})(\text{SiR}_3)(\text{PPEP}^*)]$  に、触媒活性は認められなかった。

(5) アルコールによるアミンの触媒的 *N*-アルキル化反応  $[\text{Ir}(\text{L})(\text{Mes}^*\text{-PPEP}^*)]$  型錯体を触媒としてアルコールとアミンの脱水縮合反応が進行した。反応は中性条件で進行し、**L** が *t*-BuNC の場合にアミンが(図 9)、**L** が  $\text{PPh}_3$  の場合にイミンが主生成物(図 10)として得られた。

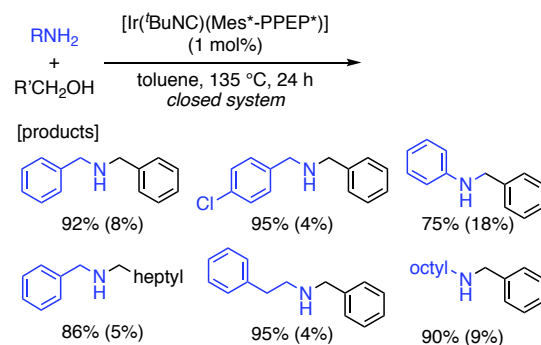


図 9. アルコールとアミンの縮合によるアミンの合成 (カッコ内の数字はイミンの副生量)。

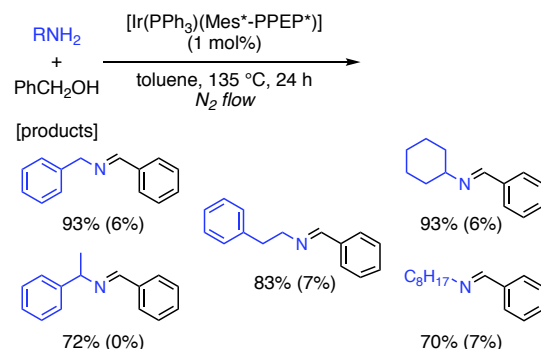


図 10. アルコールとアミンの縮合によるイミンの合成 (カッコ内の数字はアミンの副生量)。

<引用文献>

- [1] J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236-12273.
- [2] T. Matsuo, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1201-1220.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① 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
- ② 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
- ③ Y. Nakajima, T. Tsuchimoto, Y. Chang, K. Takeuchi, F. Ozawa, Reactions of [Cu(X)-(BPEP-Ph)] (X = PF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) with Silyl Compounds. Cooperative Bond Activation Involving Non-coordinating Anions, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2079-2084, 査読有.  
DOI: 10.1039/c5dt03166d
- ④ 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
- ⑤ Y. Chang, K. Takeuchi, M. Wakioka, 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
- ⑥ 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
- ⑦ Y. Lin, N. Ichihara, 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
- ⑧ 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
- ⑨ Y. Lin, Y. Nakajima, F. Ozawa, Reduction of an Fe(I) Mesityl Complex Induced by  $\pi$ -Acid Ligands, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9032-9037, 査読有.  
DOI: 10.1039/c4dt00170b
- [学会発表] (計 21 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 CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>の触媒的ヒドロシル化反応, 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 佐々木大智, 田中裕人, 田口廣臣, 竹内勝彦, 辻本祥太, 松尾 司, 小澤文幸, 日本化学会第 96 春季年会, 2016/3/24-27, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺.
- ④ 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)
- ⑤ 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)
- ⑥ Y. Chang, K. Takeuchi, F. Ozawa, Catalytic Hydrosilylation of CO<sub>2</sub> Using an Iridium(I) Complex Bearing Unsymmetrical PNP-Pincer Type Phosphaalkene Ligands, Pacificchem2015, 2015/12/15-20, Honolulu, Hawaii, USA.
- ⑦ 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.
- ⑧ 佐々木大智, 田口廣臣, 竹内勝彦, 辻本祥太, 松尾 司, 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配位子 Rind-PPEP の合成と触媒反応への応用, 第 116 回触媒討論会, 2015/9/16-18, 三重大学, 津.
- ⑨ 田口廣臣, 佐々木大智, 竹内勝彦, 辻本祥太, 松尾 司, 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配位子 Rind-PPEP を有する遷移金属錯体の合成・構造および反応性, 第 62 回有機金属化学討論会, 2015/9/7-9, 関西大学千里山キャンパス, 吹田.
- ⑩ 田口廣臣, 佐々木大智, 張 永宏, 竹内勝彦, 辻本祥太, 松尾 司, 小澤文幸, Rind 基を有する非対称 PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子の合成とロジウムおよびイリジウム錯体への適用, 日本化学会第 95 春季年会, 2015/3/26-29, 日本大学船橋キャンパス, 船橋.
- ⑪ 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)

- ⑬ 張 永宏, 竹内勝彦, 小澤文幸, PNP ピンサー型ホスファアルケンイリジウム錯体を用いる二酸化炭素の触媒的ヒドロシリル化反応, 第 18 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2014/10/17-18, ラフォーレ那須, 那須.
- ⑭ 張 永宏, 竹内勝彦, 小澤文幸, ピンサー型ホスファアルケンイリジウム錯体を用いる二酸化炭素の触媒的ヒドロシリル化反応, 第 61 回有機金属化学討論会, 2014/9/23-25, 九州大学病院キャンパス, 福岡.
- ⑮ 田口廣臣, 張 永宏, 竹内勝彦, 小澤文幸, 非対称性 PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を含む遷移金属錯体の合成と反応, 第 64 回錯体化学討論会, 2014/9/18-20, 中央大学後楽園キャンパス, 東京.
- ⑯ 谷川一平, 張 永宏, 竹内勝彦, 小澤文幸, PNP ピンサー型ホスファアルケンイリジウム錯体を用いるアミンの触媒的 *N*-アルキル化反応, 第 64 回錯体化学討論会, 2014/9/18-20, 中央大学後楽園キャンパス, 東京.
- ⑰ 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.
- ⑱ 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.
- ⑲ 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.
- ⑳ 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.
- ㉑ 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)
- ㉒ 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.

[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

竹内 勝彦 (TAKEUCHI, Katsuhiko)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：90724097