

# 研究報告書

## 「ホスファアルケン系配位子を持つ鉄錯体を触媒とする二酸化炭素の高効率光還元反応」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 中島 裕美子

### 1. 研究のねらい

近年、低コストで環境調和性に優れた化学合成プロセス開発の鍵として、安価で低毒性の鉄錯体に多くの注目が集められている。一方、鉄錯体はその取り扱いが困難であることから、これを合成的に有用な反応の触媒として応用した例は、貴金属錯体のそれに比べると未だ極めて少ない。鉄錯体を利用した二酸化炭素光還元を試みも例外ではなく、すでにポルフィリンやフタロシアニンなどを支持配位子とする鉄錯体触媒が数例報告されているものの、反応機構において不明な点が多く、反応効率に改善の余地が大きく残されているのが現状といえる。

鉄錯体の取扱いが困難な理由は、鉄錯体が容易にスピン反転を起こして反磁性と常磁性の二つの磁性状態をすばやく行き来することから、しばしば反応性に劇的な変化が起こり、その制御が極めて難しいためである。そこで本研究ではPNPピンサー型ホスファアルケン系配位子であるビス(ホスファエテニル)ピリジン配位子(BPEP)を支持配位子として鉄錯体を合成し、これを用いて二酸化炭素の光還元反応に取り組んだ。炭素-リン間に二重結合を有するホスファアルケン系配位子は、リン原子上に存在する孤立電子対によりホスフィンに匹敵する $\sigma$  供与性を示すとともに、P=C結合上に極めてエネルギー準位の低い $\pi^*$ 軌道を持つため遷移金属に対して強い $\pi$  受容性を示す。また、BPEPは強固なピンサー骨格を有し、不安定化合物の適度な安定化にも有用であることが期待される。したがって、このような柔軟な電子的特徴を有するホスファアルケン配位子を巧みに操ることにより、well-definedな二酸化炭素還元触媒を構築すれば、鉄中心のレドックスを含む二酸化炭素還元サイクルにおいて発生する、種々の反応中間体を安定に取り出し、反応メカニズムの詳細を議論することが可能となると考えた。

本研究ではまず、鉄電子状態が二酸化炭素還元および影響を体系的に理解することを第一の目的とし、ホスファアルケン系配位子を用いて鉄中心に多様な電子配置を構築し、それらと二酸化炭素の反応を精査した。さらに、well-definedな鉄錯体二酸化炭素還元触媒の構築と、反応機構解明の取り組みから、最終的には二酸化炭素の高効率光還元反応達成の糸口を見出すことで、発展途上であった鉄錯体を用いた二酸化炭素還元の取り組みにブレイクスルーをもたらすことを目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、PNPピンサー型ホスファアルケン系配位子であるビス(ホスファエテニル)ピリジン(BPEP)を用いて、種々の鉄(II)、鉄(I)、鉄(0)錯体を合成した。特に、二酸化炭素還元において有用な低酸化状態にある鉄(I)および鉄(0)錯体については、高スピンおよび低スピント、可能なすべての電子状態を再現することに成功した。得られた錯体については、各種スペクトル測定および

び理論計算により電子構造を明らかにし、これらがBPEPの $\pi$ 受容性によって適度に安定化を受けていることを明らかにした。さらに、得られた錯体と二酸化炭素の反応を系統的に検討した。また、強い還元力を有し、二酸化炭素の還元により有効と期待される鉄(0)錯体については、BPEPの窒素類縁体であるビス(イミノ)ピリジン(PDI)配位子を持つ鉄(0)錯体 $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{PDI})]$ を用いても、その反応性解明に取り組んだ。その結果、強固なピンサー骨格により適度に安定化を受けながらも、配位不飽和鉄(0)種前駆体として働く $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{PDI})]$ を用いることで、well-definedな二酸化炭素の還元サイクルを構築することに成功した。

詳細な機構解析により、 $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{PDI})]$ による二酸化炭素の還元過程では、一分子の二酸化炭素が一酸化炭素および酸素イオンへと変換( $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$ )されることを明らかにした。また、反応で生成する酸素原子を $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ との反応によりシリルエーテルにまで分子変換することにも成功した。さらに、還元剤として $\text{Na}/\text{Hg}$ を用いることにより、TON 2.4 と極めて低いながら触媒的に反応が進行することを見出した。本反応は、二分子の二酸化炭素が不均化するにより進行し、副生成物として炭酸イオンが生成する、従来の機構( $\text{CO}_2 \rightarrow 1/2 \text{CO} + 1/2 \text{CO}_3^{2-}$ )と比べると、一分子の二酸化炭素から等モル量の一酸化炭素が生成するため、原子変換効率が高い。このような反応は、これまでにない全く新しい二酸化炭素還元手法であり、今後反応条件の検討や反応場設計することにより、更なる発展が期待される。

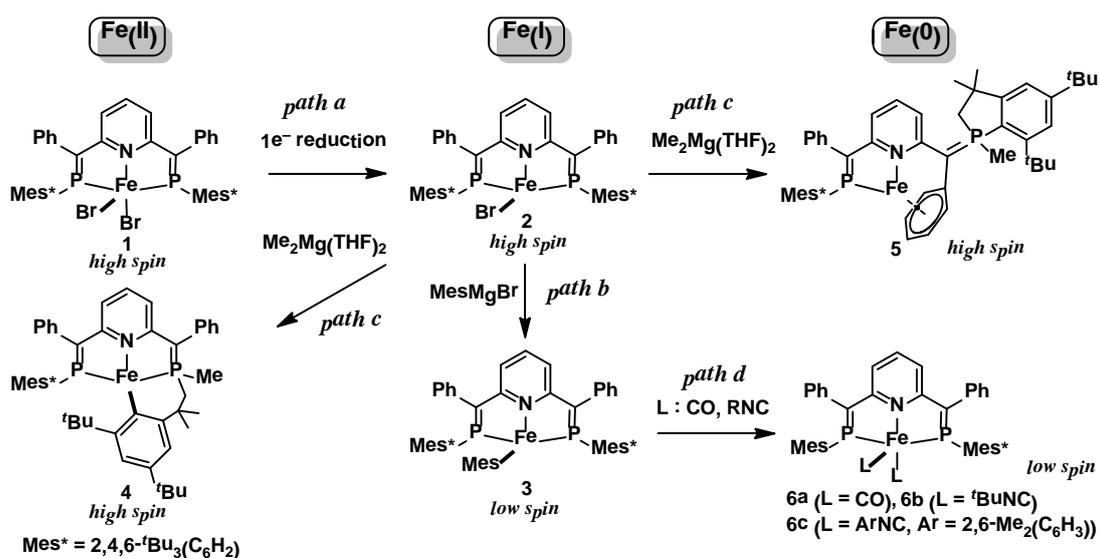
## (2) 詳細

研究テーマ A 「PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子を有する鉄錯体の合成、電子構造」

PNPピンサー型ホスファアルケン配位子であるビス(ホスファエテニル)ピリジン(BPEP)配位子と臭化鉄(II)から得られる鉄(II)錯体 $[\text{FeBr}_2(\text{BPEP})]$  (1) を出発原料とし、様々な電子状態を有する鉄錯体の合成に成功した。錯体 1 は、 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  や $\text{KC}_8$ などの還元剤と容易に反応し、一電子還元により配位不飽和な 15 電子錯体  $[\text{FeBr}(\text{BPEP})]$  (2) が単一錯体として得られた (Scheme 1, path a)。錯体 1 は $\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$  によっても一電子還元を受け、錯体 2 を中間体として経て、鉄(I)錯体 3 へと変換された (Scheme 1, path b)。鉄(I)錯体種は、ヒドロゲナーゼやニトロゲナーゼなどの生体酵素において重要な役割を担うことが知られており、その反応性について、有機金属化学分野だけでなく、生物無機化学の観点からも多くの注目を集めてきた。しかしながら、鉄(I)錯体は、鉄としては極めて珍しい酸化状態にあり、不安定で取扱いが困難であるために、配位不飽和な鉄(I)錯体を合成・単離に成功した例は、これまで数例が知られているのみである。錯体 2 および 3 は、鉄中心とBPEPの $\pi^*$ 軌道との結合性相互作用に基づく分子全体に広がる非局在化軌道を有することにより安定化されていることを各種スペクトルおよびDFT計算によって明らかにした(論文発表 1、4)。

錯体 2 と $\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ との反応では鉄(II)錯体4に加えて、新たに鉄(0)錯体 5 が得られた (Scheme 1, path c)。さらに、錯体 3 と種々の $\pi$ 受容性配位子との反応では、鉄(0)錯体 6 が得られた (Scheme 1, path d)。錯体 2 および 5 は高スピン、錯体 3 および 6 は低スピン状態であり、これらを持って、BPEPを支持配位子として用いることで、二酸化炭素還元には有用と期待される低酸化状態の鉄(I)および鉄(0)錯体を取り得る全ての電子配置を構築することができた。

本研究テーマでは、以上の取り組みに加え、取扱いが容易な銅、ルテニウム、イリジウムを用いても BPEP を有する種々の錯体を合成し、これらをモデル錯体として用いることによっても、鉄錯体の電子状態および反応性の解明に取り組んだ(論文発表 3、5)。



Scheme 1. BPEP を有する種々の鉄錯体の合成

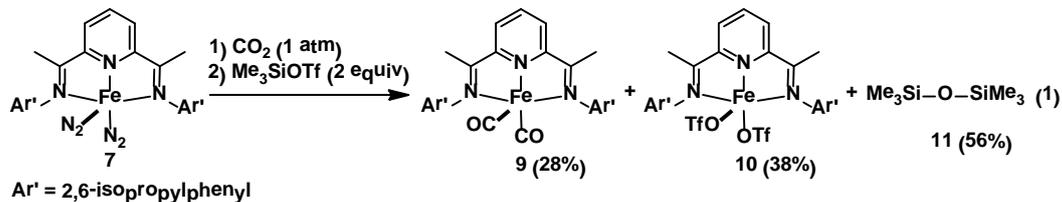
研究テーマ B「ピンサー型ホスファアルケン配位子を有する鉄(0)錯体による二酸化炭素の還元」

二酸化炭素は一電子還元を受けると不安定な $\text{CO}_2^{\cdot-}$ へと変換される。これに対し、二酸化炭素の多電子還元は、安定な一酸化炭素やギ酸が生成するため、一電子還元に比べると大幅に容易に進行する。このような理由から、高効率二酸化炭素還元の実現には、二酸化炭素への速やかな多段階電子移動を可能とする、より低酸化状態にある鉄錯体反応場の構築と反応性解明が必要不可欠といえる。そこで、本取り組みでは、研究テーマAで合成した種々の低酸化状態にある錯体 1-6 に加え、BPEPの窒素類縁体であるビス(イミノ)ピリジン(PDI)を持つ鉄(0)錯体  $[\text{Fe}(\text{N}_2)_2(\text{PDI})]$  (7) と二酸化炭素との反応にも取り組んだ。PDIは、BPEPと同様に $\sigma$ 供与性に加えて空の $\pi^*$ 軌道に起因して強い $\pi$ 受容性を示す。また、錯体 7 はPDIの強固なピンサー骨格により適度な安定化を受けながらも、容易に窒素を放出することで反応活性な配位不飽和種の前駆錯体となることが知られているため、鉄(0)錯体の反応性解明には適しているものと期待した。

錯体 1 は室温で二酸化炭素と徐々に反応し、一部 $[\text{BPEP-H}]^+[\text{FeBr}_4]^-$  (8) へと変換された。化合物 8 は鉄(III)中心を有することから、錯体 1 の一電子酸化を伴う反応であることが示唆された。次に、鉄(I)および鉄(0)錯体の反応性解明に取り組んだ。配位不飽和性の高い錯体 2 および 5 は室温で速やかに二酸化炭素と反応することを明らかにした。しかしながら、これら反応は極めて複雑であり、さらに生成物が不安定であるために、中間体の同定や反応機構の詳細解析には至らなかった。錯体 5 の反応については、おそらく、BPEPの強固なピンサー骨格が保持されていないことが生成物の不安定性に起因しているものと考えた。一方、鉄(0)錯体 6 はBPEPのピンサー骨格を保持しているものの、配位飽和であるため二酸化炭素に活性を示さなかった。これに対し、ピンサー配位子を有し、さらに配位不飽和前駆錯体として機能する錯体 7 は、速やかに二酸化炭素と反応することを見出した。

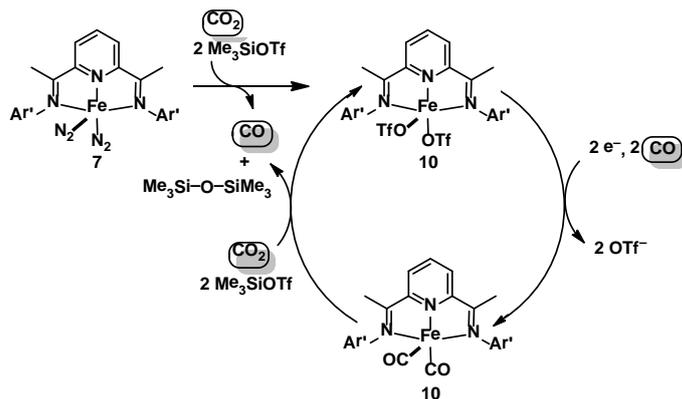
錯体 7 は二酸化炭素と室温で瞬時に反応し、溶媒に不溶な無機塩および遊離の配位子へと変換された。一方、本反応を過剰量の $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ 存在下で行うと、鉄(0)ジカルボニル錯体

[Fe(CO)<sub>2</sub>(PDI)] (9) が 28%の収率で得られたのに加え、鉄(II)錯体[Fe(OTf)<sub>2</sub>(PDI)] (10) (38%) および Me<sub>3</sub>Si-O-SiMe<sub>3</sub> (11) (56%) の生成を確認した(式 1)。



本反応では、化合物 11 が一酸化炭素のほぼ等モル量生成したことから、一分子の二酸化炭素が形式的に一酸化炭素および酸素イオンへと変換された ( $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$ ) ことが示唆された。これまで、錯体を用いた二酸化炭素からの一酸化炭素生成は、二分子の二酸化炭素が不均化することにより進行し、副生成物として炭酸イオンが生成することが知られている。これに対し、本反応では一分子の二酸化炭素と等モル量の一酸化炭素が生成するため、原子変換効率の高い反応として極めて興味深い。このような二酸化炭素の還元的C-O結合切断は、配位不飽和鉄錯体を用いた反応がこれまでに二例のみ報告されている。一方で、熱力学的に安定な生成物を与えるこれらの報告と異なり、本反応で生成する錯体 9 のカルボニル配位子は置換活性であり、さらに二酸化炭素と反応することが可能であった。また、錯体 10

は還元剤との反応により鉄(0)錯体を再生可能であったことから、本錯体を用いて二酸化炭素還元サイクルが達成された(Scheme 2)。そこで、還元剤としてNa/Hg存在下、錯体 7 と二酸化炭素(一気圧)および Me<sub>3</sub>SiOTf (20倍モル量) の反応を行うと、錯体 9 が錯体 7 に対して 55% の収率で生成したのに加え、遊離の一酸化炭素 (1.3 倍モル量) が生成した。この結果、一酸化炭素は錯体 8 に対して 2.4 (= 0.55 × 2 + 1.3) 倍モル量生成したこととなり、極わずかながら触媒的に反応が進行したことが明らかとなった。



Scheme 2. 錯体 8 による二酸化炭素の還元サイクル

### 3. 今後の展開

本研究では、強固なピンサー配位子を用いて配位不飽和性の高い鉄(0)錯体反応場を用いて well-defined な反応系を構築し、原子変換効率の高い新しい二酸化炭素還元機構に基づく、二酸化炭素還元サイクルを構築することに成功した。このような二酸化炭素の還元的 C-O 結合切断は、すでに配位不飽和鉄錯体を用いた反応が二例のみ知られていたものの、本機構に基づき新しい触媒サイクルを構築した本研究の意義は極めて大きい。さらに、切断片である酸素原子の分子変換を達成した点も特筆に値する。本反応を基軸として、今後反応の詳細理解と新たな反応設計を行えば、二酸化炭素の高効率還元による一酸化炭素合成のみならず、切断片である酸素原子の分子変換技術を利用することで、二酸化炭素と有機基質からの有用

化合物の直接合成など、高次の合成プロセスが達成されることも期待されるなど、これまでの二酸化炭素還元の様式を超えた、全く新しい触媒反応の開発にも発展するつながることが期待される。また、鉄錯体還元段階における光エネルギーの利用も、今後の大きな課題の一つである。

#### 4. 自己評価

鉄錯体の電子状態理解に基づく反応理解という新しい試みにより、well-definedな二酸化炭素還元サイクルを構築し、鉄錯体の有用性を示すことが出来た点は、鉄錯体化学という学術的観点から極めて意義深い。また、新しい二酸化炭素還元機構を実証し、さらにこれを用いて触媒反応にまで展開したことから、二酸化炭素還元化学の発展に大きく貢献したといえる。一方で、鉄錯体の電子状態が反応に与える影響や二酸化炭素と鉄中心との相互作用など、鉄錯体による二酸化炭素還元反応の電子レベルにおける系統理解は未だ不十分である。また、機構解析に適した well-defined な反応系の構築に成功したものの、光還元反応を展開するまでに至らなかった点において、本研究の最終目標とする高効率二酸化炭素還元反応の達成には、現時点でようやくスタート地点に立った段階といえる。

#### 5. 研究総括の見解

中島博士は、有機金属化学、金属錯体の合成とキャラクタリゼーション領域における研究実績を基礎に、人工光合成系構築の基本単位となり得る二酸化炭素還元反応を鉄錯体で進行させようとする意欲的な研究提案を行い採択された。鉄錯体の配位子としてホスファアルケンに着目した独創的な取り組みを行い、還元状態にある複数の鉄錯体の合成とキャラクタリゼーションに成功した。二酸化炭素との反応に挑戦し、期待通り一部の錯体で二酸化炭素との反応性を有することを見出したが、現象が非常に複雑であり、残念ながらさきかけ研究期間内には反応の全容解明には至っていない。しかしながら、臨機応変に配位子を窒素類縁体に展開し、二酸化炭素の一酸化炭素への還元反応が進行することを見出している。還元剤を共存させることにより触媒サイクルを有する反応系構築の手掛かりも得ることができた。着実な研究努力の結果、所期の目的である鉄錯体による二酸化炭素の還元を展望する手掛かりを得る段階までに展開したことは評価したい。残念ながら、光化学反応を組み入れた還元系の構築には至らなかったが、今後の取り組みを大いに期待したい。

#### 6. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. Nakajima, Y.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Tamada, Y.; Ono, T.; Ozawa, F. "Electronic Structure of Four-Coordinate Iron(I) Complex Supported by a Bis(phosphaethenyl)pyridine Ligand" J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 9934-9936.

2. Nakajima, Y.; Nakatani, M.; Hayashi, K.; Shiraishi, Y.; Takita, R.; Okazaki, M.; Ozawa, F. "Synthesis and Structures of Platinum Diphenylacetylene and Dithiolate Complexes Bearing Diphosphinidene-cyclobutene Ligands (DPCB-Y)" New J. Chem. 2010, 34, 1713-1722.

3. Nakajima, Y.; Shiraishi, Y.; Tsuchimoto, T.; Ozawa, F. "Synthesis and Coordination Behavior



of Cu <sup>I</sup> Bis(phosphaethenyl)pyridine Complexes” Chem. Commun. 2011, 47, 6332–6334.
4. Nakajima, Y.; Ozawa, F. “Redox Chemistry of Bis(phosphaethenyl)pyridine Iron Complexes” Organometallics 2012, 31, 2009–2015.
5. Chang, Y.-H.; Nakajima, Y.; Ozawa, F. “Bis(phosphaethenyl)pyridine Complex of Iridium(I): Synthesis and Catalytic Application in <i>N</i> -Alkylation of Amines with Alcohols” Organometallics in press.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1) 「Synthesis and Properties of Bis(phosphaethenyl)pyridine Iron Complexes」Yumiko Nakajima, Ozawa Fumiyuki, NSYU-KU Bilateral Symposium on Materials Chemistry, Kaohsiung, Taiwan, 2009. 9.

2) 「 Electronic Structures of Iron and Cobalt Complexes Bearing a Bis(phosphaethenyl)pyridine Ligand」 Yumiko Nakajima, 5<sup>th</sup> Pacific Symposium on Radical Chemistry, Wakayama, (2011.9).

3) 「低配位リン配位子(BPEP)を有する 3d 金属錯体の合成、構造および反応」, 中島裕美子, 小澤文幸, 日本化学会第 92 春季年会 特別企画「遷移金属と典型元素のマリアージュ」, 神奈川, (2012.3).

4) 「ビス(ホスファエテニル)ピリジン配位子を有する 3d 金属錯体の創製」, 中島裕美子, 静岡大学, 静岡大学サイエンス月間 ワークショップ, 静岡, (2010.3).