

有機金属化学①：最新論文からのトピックス

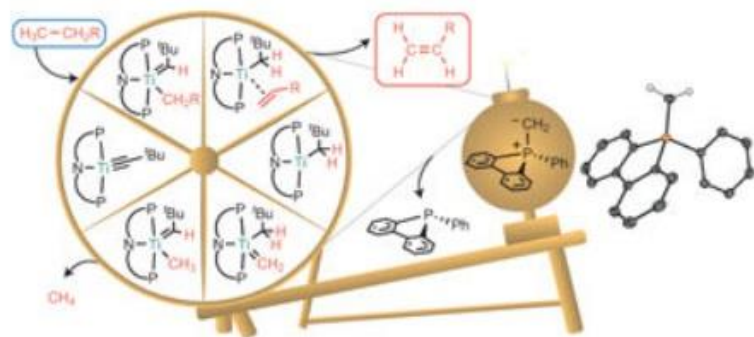
A new and selective cycle for dehydrogenation of linear and cyclic alkanes under mild conditions using a base metal pp1126 - 1132

Douglas P. Solowey, Manoj V. Mane, Takashi Kurogi, Patrick J. Carroll, Brian C. Manor, Mu-Hyun Baik & Daniel J. Mindiola

doi:10.1038/nchem.2795



Prof. Daniel J. Mindiola



タイトルとグラフィックアブストラクトから読み取れること

- ・ 碑金属を利用した温和な条件での直鎖ならびに環状アルカンの脱水素化反応を達成。
- ・ 新規、選択的な触媒サイクルを提案
- ・ リンイリドをチタンカルベン種の発生に利用

The direct, selective conversion of linear alkanes to α -olefins — without isomerization — is an important reaction in the field of catalysis from both a fundamental and industrial perspective. Now, a detailed pathway has been described for how a base metal can promote such a reaction with several turnovers, in a non-oxidative set of C–H activation reactions, thus preventing olefin isomerization.

- ・ 異性化を伴わない直鎖アルカンから α -オレフィンへの直接的、選択的な変換反応は重要
- ・ 卑金属触媒による非酸化的なC–H結合の活性化による反応について、この論文では述べる。

本文のアブストラクト

- ・ 直鎖アルカンから α -オレフィンへの変換反応の重要性について述べている。アルカンが資源的に豊富であり、生成物の α -オレフィンも合成化学において重要な原料である。
- ・ アルカンの触媒的脱水素反応は貴金属触媒によって実施されてきた。
- ・ アルキリデン錯体ではC–H活性化の量論反応が知られている。
- ・ 筆者らは、水素受容体としてホスフィンイリドとアルキリデン錯体を組み合わせることによって、温和な条件での触媒的アルカン類の脱水素反応を達成した。
- ・ 環状アルカン、C4–C8直鎖アルカンに適用可能。
- ・ 卑金属であるチタンを使用したアルカンの触媒的脱水素化反応の最初の例である。
- ・ 炭化水素類の脱水素化反応の新しい反応機構を実験、計算科学より提案した。

Introduction 1

イントロを読むときの注意点

- (1) 参考文献は精読しなくても良いので、そのabstractと絵だけでも見て流れを掴め
- (2) まとまった本や総説(review)は何のトピックに関する内容なのかだけわかれば良い

石油の接触分解について

C-C結合のラジカル開裂により、オレフィン、炭化水素類の混合物を与える。(ref1-4)

欠点：混合物を与える点、エネルギー消費型、800 °C以上の高温条件を必要とする点。

メタンの生成に伴うCO₂の生成

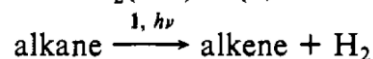
均一系触媒を利用したアルカンの脱水素化反応(ref5-7)

ロジウム触媒(ref8-10), ルテニウム触媒(ref 11-13)、イリジウム触媒(ref 14-17)

レニウム触媒(ref 18,19)、オスミウム触媒(ref 20)

Ref 9

trans-RhP₂(CO)Cl (1, P = PMe₃)



水素受容体非存在下での光反応

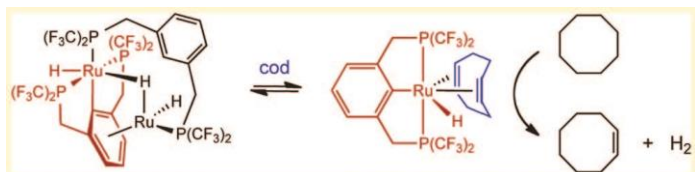
(>320nm)、量子収率10%、

TOF=5000, k_H/k_D = 5.3

COの脱離により反応が開始する。

J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 7088

Ref 13



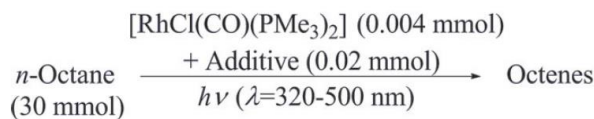
受容体TBE無しでTON 10

TBEの添加によりTOF向上

TON 164 (150°C), 186 (200 °C)

Organometallics **2011**, *30*, 5133

Ref 10



4,4'-ビピリジンの添加が有効

TON=489, up to 1518

Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 6477

Ref 18

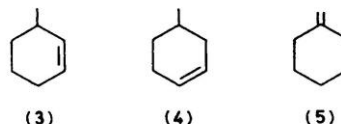


Table 1. Proportions of olefins formed in the dehydrogenation of methylcyclohexane by L₂ReH₇ (1) and Bu⁺-CH=CH₂ (2) at 80 °C.

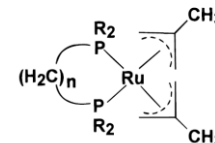
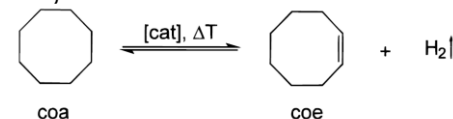
Re触媒(Ph₃P)₂ReH₅ + TBE

3:4:5 = 38:63:9 比較的低温での反応。

J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1983**, 788

Ref 19: n-アルカンとの反応によりジエン錯体が生成

Ref 11,12

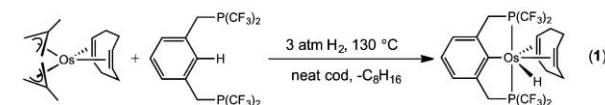


TON = 5, *Organometallics* **1999**, *18*, 3316

[(p-FC₆H₄)₃P]₃RuH₄ TON = 45-55

(150 °C, 7 d) *TL* **1984**, *25*, 1279

Ref 20



Os触媒。Ref13のRu触媒の続報。

TBE存在下での活性：TOF 1520 h⁻¹

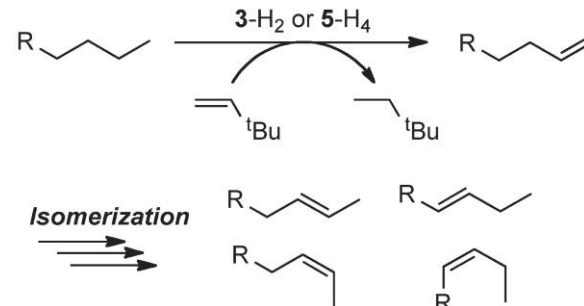
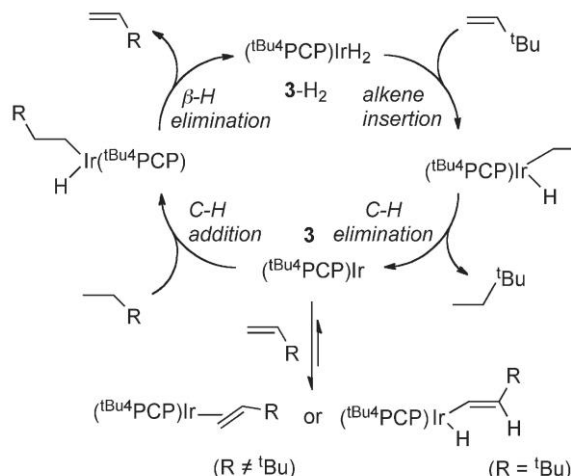
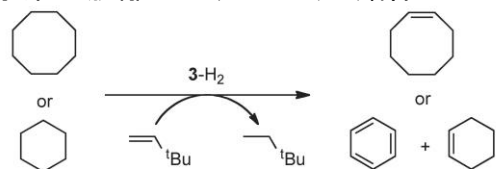
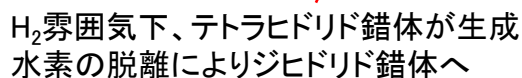
(10 min) TON 610 (200 °C)。初速は

Ruよりも遅いが、耐久性が向上。

繰り返し利用可能。

Organometallics **2013**, *32*, 6468

Ref 14; Ir触媒の総説 *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761



J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 4086. (6)

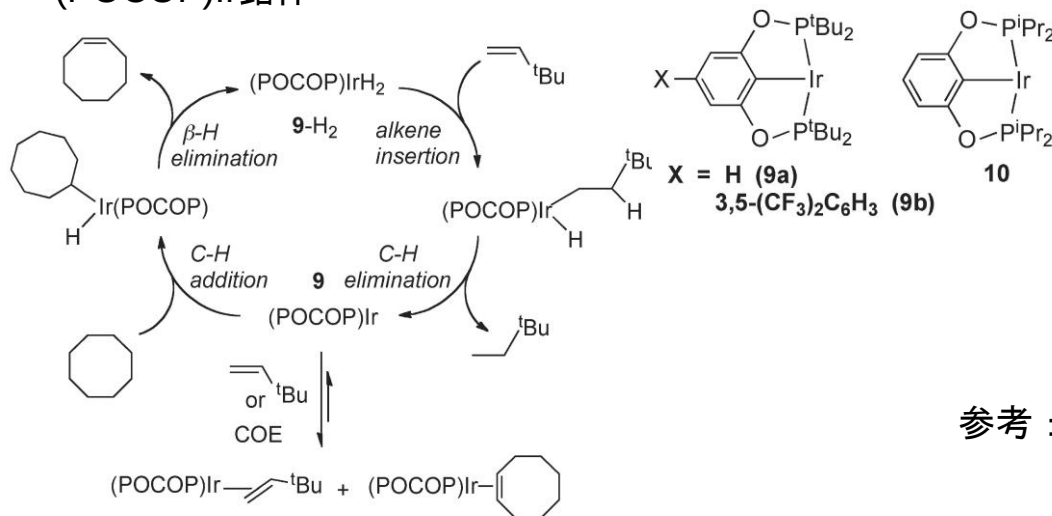
水素受容体としてTBEを利用。
高いTBE濃度では平衡がビニル錯体に偏り、 β 水素脱離が律速となる。
TBEなしの条件では水素の還元脱離が律速。
配位子の立体的な影響を強く受ける。

Ref 15, 16: first PCP-Ir complexes; Kasak and Jensen

Chem. Commun. **1996**, 2083, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 840-

Ref 17: Acceptorless dehydrogenation catalyzed by PCP-Ir complexes. *Chem. Commun.* 1997, 2273

(POCOP)Ir錯体

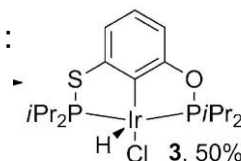


J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 9330.

PCP錯体と異なり、アルケン錯体がresting stateになる。

POCOP錯体の方がPCP錯体よりもヒドリドへの挿入が速い (**9b-H₂**, -75 °C, **3-H₂**, 55 °C)
POCOP-Irの方がPCP-Irよりも金属中心の立体障害が小さい。

参考：



Cyclooctane, TON=5901
(200 °C, 900 min)
Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, 1390

Introduction 3 : Ir触媒によるアルカンの変換反応

Ref 21 Ir触媒によるアルカンメタセシス

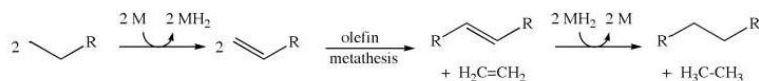


Fig. 1. Alkane metathesis via tandem transfer dehydrogenation–olefin metathesis illustrated with the formation and metathesis of two molecules of 1-alkene. M, active catalyst in the transfer dehydrogenation cycle [e.g., (pincer)Ir].

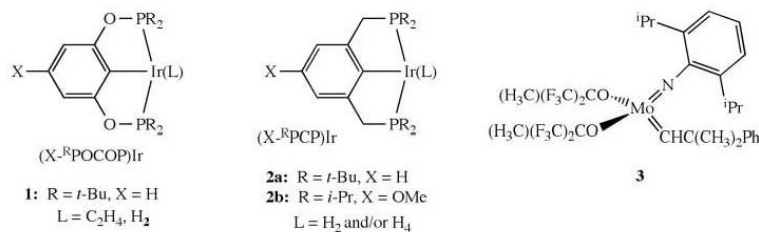
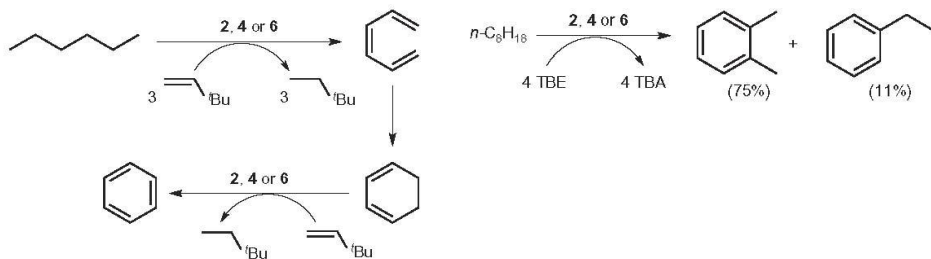


Fig. 2. Dehydrogenation catalysts **1** and **2** and Schrock-type metathesis catalyst **3**.

Science **2006**, *312*, 257

Ref 22 脱水素芳香族化



BTX合成に関連。

触媒 **2**, **4**, **6** の活性が高い。n-Hexaneからbenzene (44% yield, 165 °C, 120 h, hexane (1.53 M), TBE (6.13 M), cat (5 mM)。TBEが高濃度の条件。
n-Octaneからo-xylene, ethylbenzeneが生成 (up to 86% yield, o-xylene:ethylbenzene=7:1)。

Nat. Chem. **2011**, *3*, 167

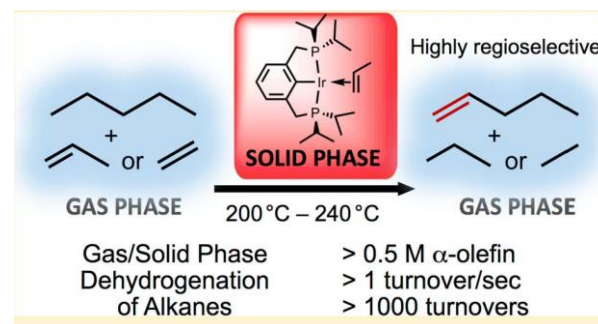
C9~C20のアルカンはdieselエンジンの燃料として有用 (gasolineエンジンよりも30%程度効率が高い)

Fischer-Tropschプロセス(COとH₂の還元的オリゴマー化)により低分子量のアルカンを合成できる。アルカンメタセシスは高分子量のアルカンを与える有望なプロセス。

n-hexaneからC₂-C₂₁のアルカン混合物を合成(125 °C, 1 d)。

不均一系触媒 Re₂O₇/Al₂O₃ (175 °C)による高温での反応。

Ref 23 固相触媒



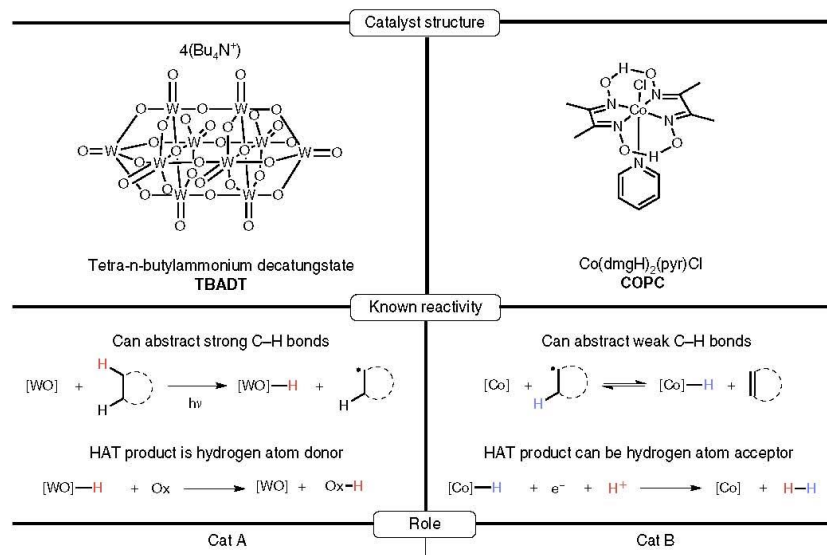
気相—固相反応

プロピレン、エチレンを水素受容体として利用できる。

J. Am. Chem. Soc. **2015**, *137*, 9894

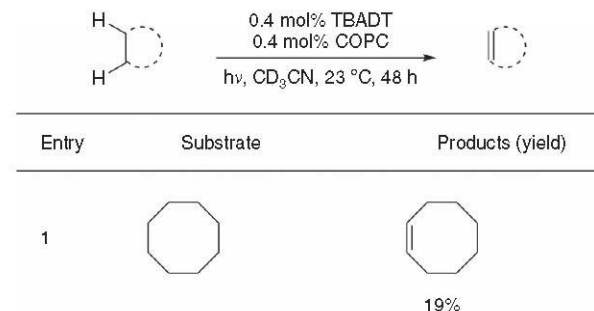
Introduction 4 : 卑金属(base metal)によるC-H結合活性化、官能基化について

Ref 24



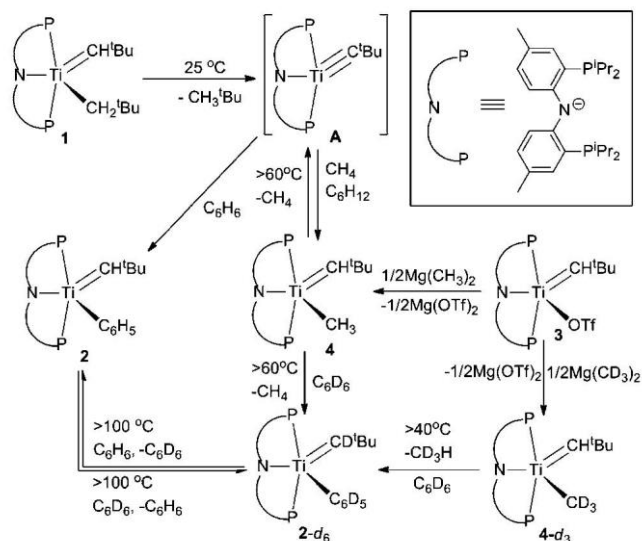
2種類の触媒による共同効果を利用したシクロオクタンの脱水素化反応。

TON = 48 (光照射下、23 °C, 48 h)



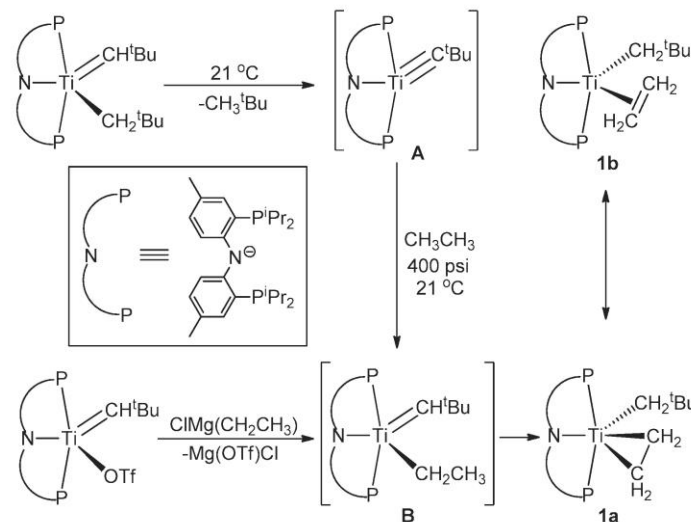
Nat. Commun. **2015**, 6, 1

Ref 25 Alkylidyne 錯体：著者らの先行研究



Ref 27, 28 : Alkylidyne 錯体によるエタン、アルカンの脱水素反応。

室温の温和な条件で進行するが、量論反応。

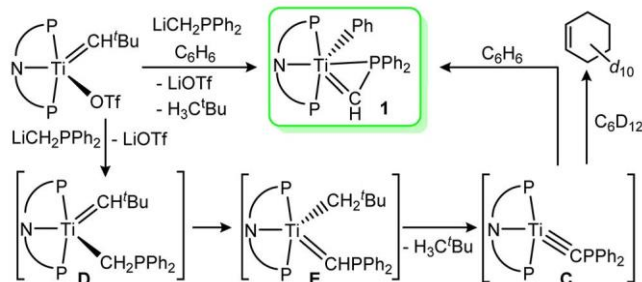


Ref 26 メタン活性化の総説

Chem. Sci. **2011**, 2, 1457

J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 10700, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14754

Ref 30
著者らの
先行研究



シクロヘキサン中でのエチレン錯体とイリド H_2CPh_3 との反応によりシクロヘキセンが生成。
量論反応
ベンゼン中ではPhosphino-alkylidene錯体が生成。

Fig 1. Alkylidene-alkyl錯体によるアルカンの脱水素反応

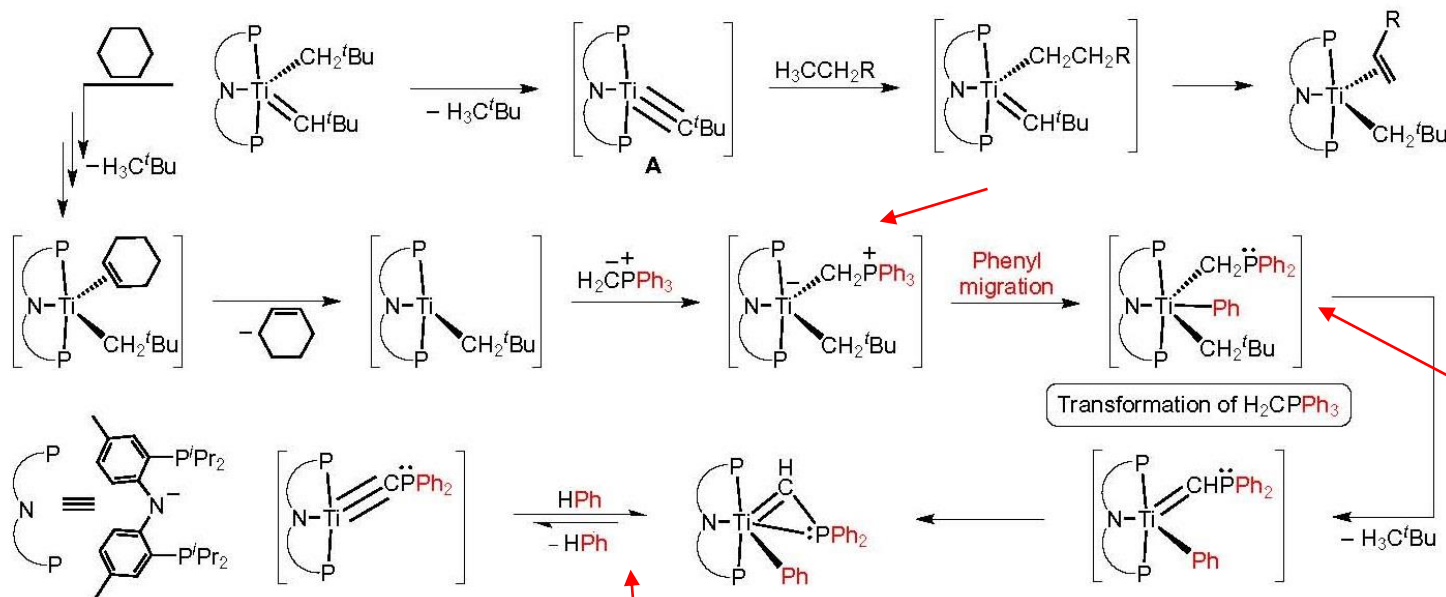
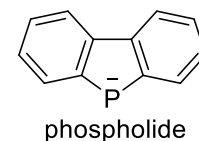


Figure 1 | Dehydrogenation of cyclohexane using the alkylidyne precursor (PNP)Ti=CH^tBu(CH₂^tBu), along with a proposed mode for the decomposition of the phosphorus ylide H₂CPPh₃. Proposed pathway (from the top) describing how (PNP)Ti=CH^tBu(CH₂^tBu) can eliminate H₃C^tBu and form alkylidyne

- ・ Phosphino-alkylidene錯体はPhosphino-alkylidyne錯体を経由してベンゼンを交換
- ・ アルカン中、Phosphino-alkylidene錯体と過剰量のイリド $\text{H}_2\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ との反応は複雑。Phospholide $[\text{PC}_{12}\text{H}_8]^-$ が生成。アルキリデン錯体がキレート構造(C,P配位)で安定であり、ベンゼンの脱離が遅い。



This work : Ti錯体による触媒的アルカンの脱水素反応

Fig 2

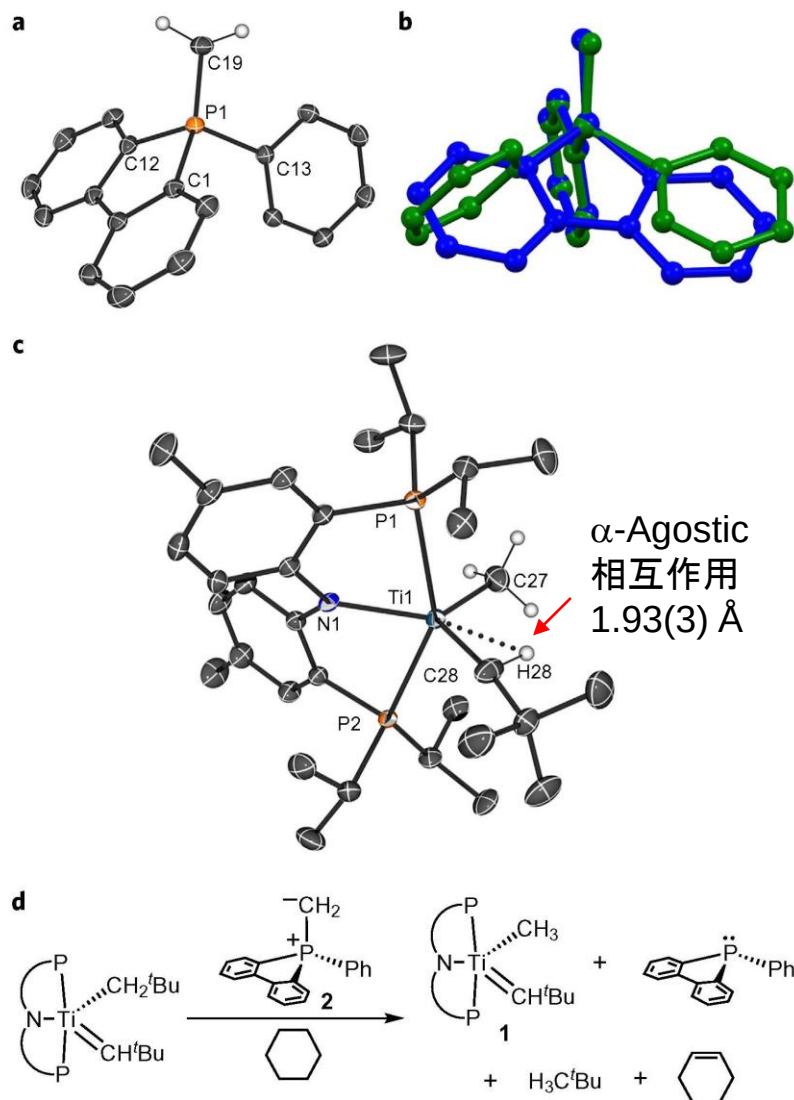


Figure 2 | Crystal structures of the phosphorus ylide **2** and catalyst **1** along with reactivity of (PNP)Ti=CH^tBu(CH₂^tBu) with **2** and cyclohexane. a,

本論文ではphenyldibenzophospholemethylen ylide, H₂CP(C₁₂H₈)Ph (**2**)に着目。

イリド **2**

Phosonium塩 [[H₃CP(C₁₂H₈)Ph][I]とNa[N(SiMe₃)₂]の反応により合成。オレンジがかった黄色固体。熱に安定、水と空気に不安定。

結晶構造はH₂CPPH₃と類似 (Fig 2a, 2b)

少し歪んだ四面体構造 ($\tau_4 = 0.85$), H₂PPh₃ ($\tau_4 = 0.93$)

$\tau_4 = (360^\circ - (\alpha + \beta))/141^\circ$ (T_d : $\tau_4 = 1.0$, D_{4h} $\tau_4 = 0.0$)

P-C_{methylene} = 1.6789(11) ÅはH₂CPPH₃ (1.662(8) Å)と同程度。

DFT: Natural bond orbital charge: C -0.604, P +0.810。

Alkylidene-alkyl錯体とイリド **2**の量論反応 (Fig 2d)

メチル錯体(PNP)Ti=CHtBu(CH₃) (**1**) が生成 (23 °C, 2 d)

錯体**1**はCH₄を放出して、alkylidyne錯体**A**を与える ($\Delta H^\ddagger = 29.5$ kcal mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger = 4.6$ calmol⁻¹K⁻¹)

触媒化の可能性を示す結果。しかし、加熱条件が必要。
($\Delta G^\ddagger \approx 28.1$ kcal mol⁻¹ at 25 °Cと見積もられるため)

錯体**1**の構造 (Fig 2c)

Ti-C27 2.136(2) Å, Ti-C28 1.870(2) Å

(PNP)Ti=CHtBu(CH₂tBu): Ti=C 1.790(5) Å, Ti-C 2.206(5) Å

(PNP)Ti=CHtBu(Ph): Ti=C 1.873(5) Å, Ti-Ph 2.141(5) Å

シクロヘキサン-d₁₂とAlkylidene-alkyl錯体、イリド **2**の量論反応ではシクロヘキセン-d₁₀, (PNP)Ti=CDtBu(CH₂D)が生成。

This work : 推定反応機構

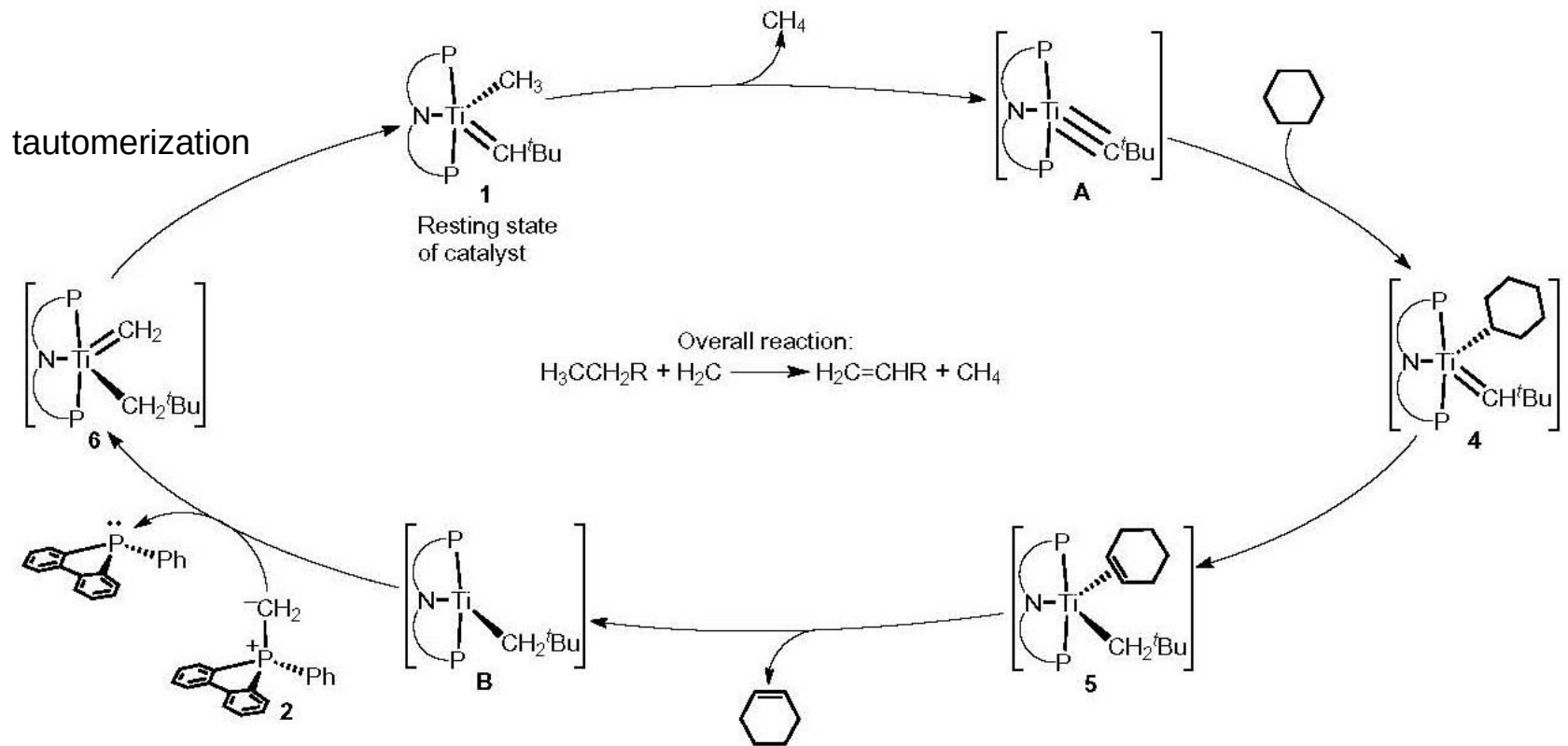


Figure 3 | Proposed catalytic transfer dehydrogenation cycle using the resting state of the catalyst, namely complex 1. The cycle shows how **1** eliminates

4 族、5 族遷移金属におけるメチリデンの移動反応の例

Ref 34 金属－炭素多重結合に関する総説

Ref 35 Ta錯体とイリドとの反応によるアルキリデン錯体の合成

Ref 36 Zr錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ とイリド $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ との反応によるメチリデン錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(=\text{CH}_2)(\text{PPh}_2\text{Me})$ の合成

Ref 37 $\text{Cp}^*_2\text{Ta}(\text{H})(=\text{C}=\text{CH}_2)$ と $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ との反応による $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{H})(=\text{C}=\text{CHMe})$ の生成

Ref 38 $\text{Cp}^*_2\text{TaCl}(\text{thf})$ と $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ との反応による $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{Cl})(=\text{CH}_2)$ の生成

Ref 39 $\text{CpV}(\text{NAr})(\text{L})(\text{PMe}_3)$ と $\text{CHPh}=\text{PPh}_3$ との反応による $\text{CpV}(\text{NAr})(=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)$ の生成。初のV(V)アルキリデン錯体の例

This work : DFT

β -水素引抜。水素は2つの炭素の間に位置。三角両錐形構造。

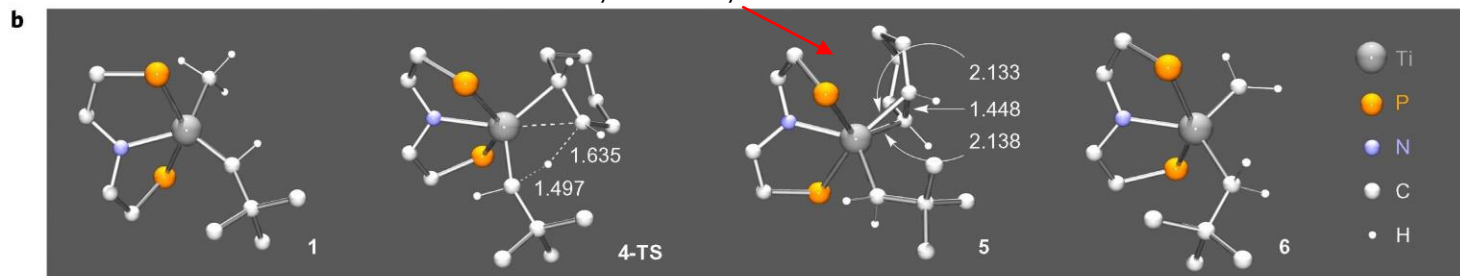
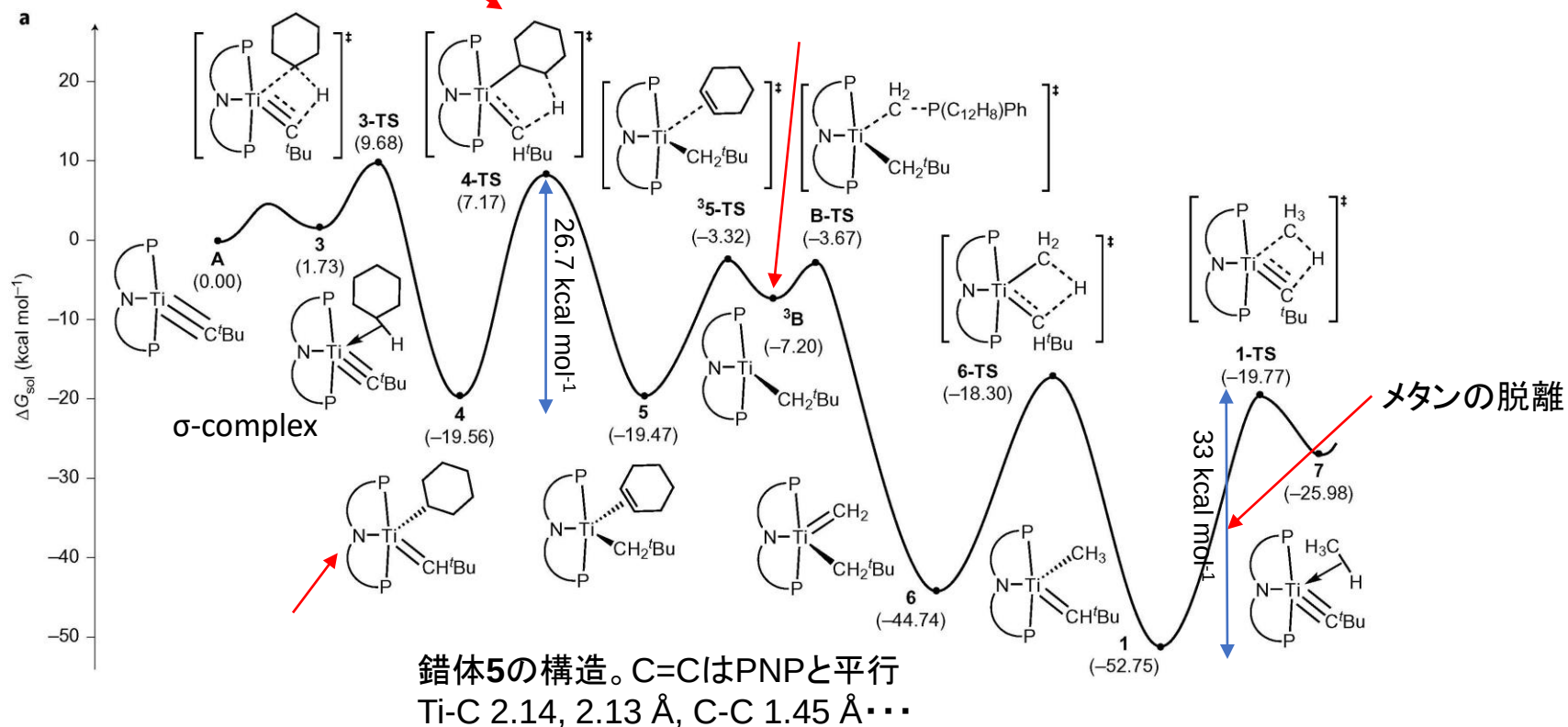
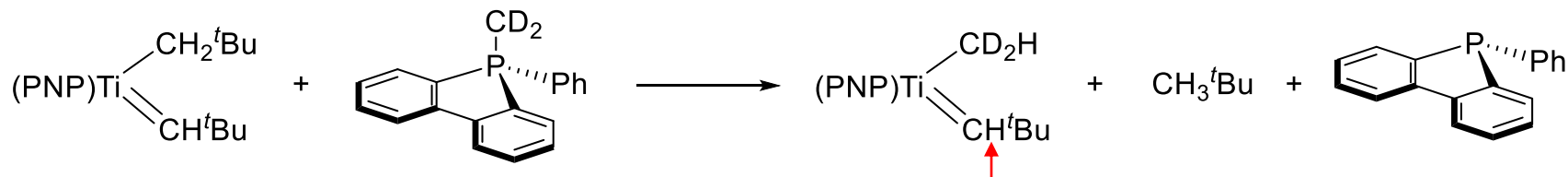


Figure 4 | Computed Gibbs free energy profile for the dehydrogenation of cyclohexane along with optimized structures. **a**, Free energy profile for the

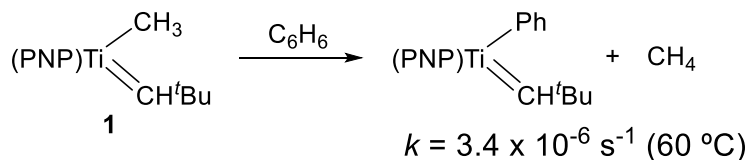
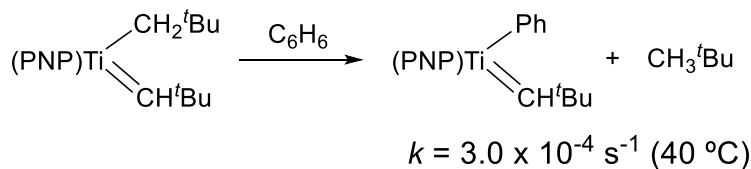
This work : 反応機構に関する実験

同位体ラベル実験

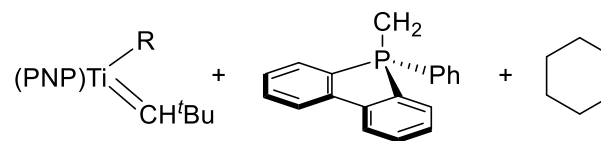


アルキリデンの水素(δ 8.30 ppm)は重水素化されない

反応速度の比較



メチル錯体**1**の方が遅い



R = CH₂tBu 90% conversion
R = CH₃ <1% of cyclohexene phosphine

アルキル-アルキリデン錯体によるベンゼンのC-H活性化(Ref 41)
 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.03(7)$, $\Delta H^{\ddagger} = 24(7) \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^{\ddagger} = -2(3) \text{ cal/mol K}$

Ref 28

アルカンの活性化

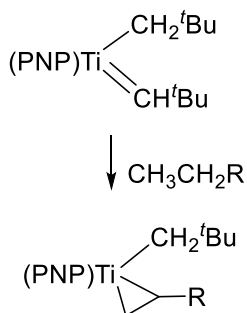


Table 3. Summary of Alkane Dehydrogenation Kinetics

entry	substrate	T (°C)	conv. (%)	$k \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$
1	pentane	29.7	90	6.0
2	pentane- <i>d</i> ₁₂	29.8	90	5.6
3	hexane	29.7	83	5.48
4	pentane:hexane (1:1)	29.6	79	5.115
5	heptane	29.65	82	5.0
6	octane	29.7	74	4.0
7	cyclohexane	29.6	89	4.97
8	cyclohexane- <i>d</i> ₁₂	28.9	88	4.2
9	methylcyclohexane	29.7	84	5.0
10	1-hexene	29.9	88	5.7

アルキリデン錯体の反応性
ベンゼン

$6.5(4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} (27 \text{ }^{\circ}\text{C})$

メタン

$7.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} (31 \text{ }^{\circ}\text{C})$

シクロヘキサン

$5.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} (31 \text{ }^{\circ}\text{C})$

This work : 触媒反応

Table 1 | Catalytic dehydrogenation of various alkanes using 1 and phosphorus ylide 2.



Entry	Alkane	Alkene	TON*
1			2.8(2)
2			2.5(2) (cis)
3			1.5(7)
4			3.2(8)
5			3.0(2)
6			2.7(2)
7	in C ₆ H ₁₂		0.2 [†]

*Turnover numbers were determined in reference to an internal standard of ferrocene in toluene (in a capillary tube). Each experiment (with the exception of entry 7) was performed at least twice to ensure consistency. TONs are reported as an average, with the number in parenthesis corresponding to the margin of error of experiments. [†]The formation of 1-butene is accompanied by the formation of cyclohexene, which is used as the solvent medium (see Supplementary Section 'Dehydrogenation of 'butane' for more details).

アルカン、イリド2の当量はTONに影響しない
高温(75 °C)にすると収率低下

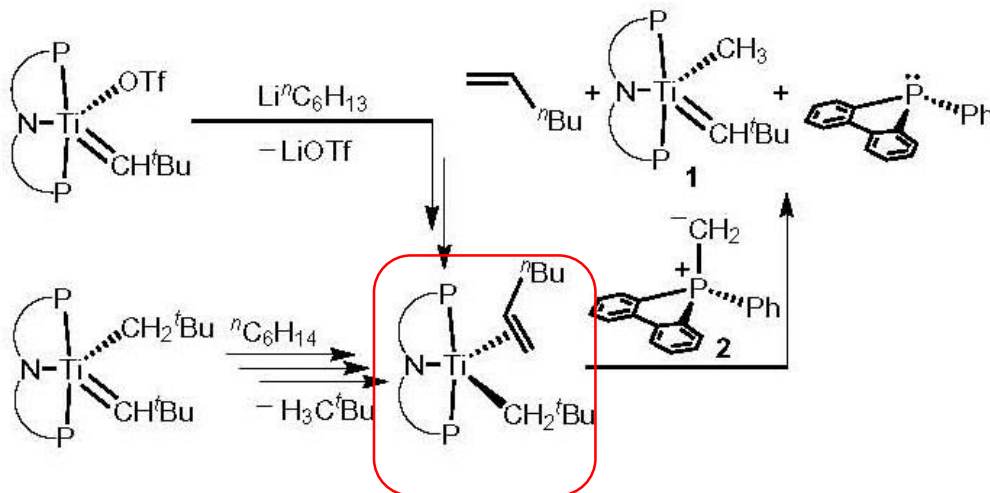
錯体1とアルカンの反応 (2の非存在下)
...錯体の分解と量論量のアルカンの生成
1の非存在下で反応
...イリド2の分解のみ。オレフィンの生成無し。

直鎖アルカンでは、α-オレフィンが生成
TON ~ 3
オレフィンの異性化は進行せず

ブタン: 変換が困難な基質の1つ
8.5 atm in ヘキサン
...TON 0.2 (ヘキサンの脱水素が競合)

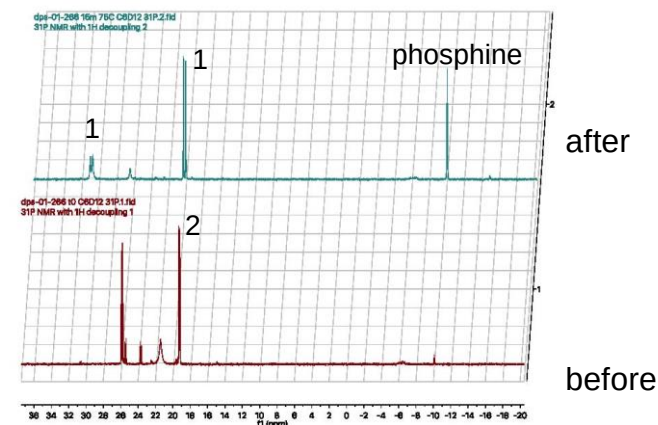
This work : オレフィン錯体についての検討

オレフィン錯体の合成 (Ref 28, 41)



オレフィン錯体とイリド**2**との反応
(15 min, 75 °C)
1-ヘキセン、ホスフィンが生成。

➡ 2からのTi中心へのメチレン移動
オレフィンの脱離は律速ではない。



Supplementary Fig. 33

Figure 5 | Scheme showing how phosphorus ylide **2 can react with stable titanium 1-hexene adduct $(\text{PNP})\text{Ti}(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^n\text{Bu})$ to form catalyst **1**, free phosphine $\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{Ph}$ and release the α -olefin 1-hexene.** This reaction suggests that an olefin adduct such as $(\text{PNP})\text{Ti}(\text{CH}_2^t\text{Bu})(\text{H}_2\text{C}=\text{CHR})$ is probably formed under our catalytic conditions and also demonstrates that carbene transfer (from the phosphorus ylide) and tautomerization steps (invoking $(\text{PNP})\text{Ti}=\text{CH}_2(\text{CH}_2^t\text{Bu})$) leading to **1** are probably not the slowest steps in the catalytic cycle.

結論

- ・ アルカンの脱水素により生じるTi(II)錯体**B**がイリド**2**によって酸化され、メチリデン錯体が生じ、異性化によりネオペンチリデン-メチル錯体**1**が生成する。
- ・ 直鎖アルカンから α -オレフィンへの選択的な脱水素化、環状アルカンの脱水素化の新しい変換反応を提案した。
- ・ 酸化的なC-H結合の活性化を含まないので、1-アルケンの異性化を防ぐことができる。
- ・ イリド**2**の溶解性、**1**から**A**への α -水素脱離の高いエネルギー障壁、オレフィン脱離段階のスピנקロスオーバーが低活性の要因か。

Other Experiments and Next Approach

他の実験で何がわかるか？

次のアプローチはどうするべきか？ そのために何を調べてみる？

次の宿題

Kimura, N.; Kochi, T.; Kakiuchi, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14849-14852.

