

## 二酸化炭素資源化反応の新展開

### Development of Carbon Dioxide Fixation Reactions

課題番号：17H06143

岩澤 伸治（IWASAWA, NOBUHARU）

東京工業大学・理学院・教授



#### 研究の概要

本研究は、炭素-炭素結合の生成を伴いつつ二酸化炭素を有機化合物へ取り込む触媒反応の拡大と深化、そして新たな展開をもたらすことを目的とする。その手法として、金属-金属間相互作用や金属錯体間の協働作用に着目して独自の機能性遷移金属錯体を設計・合成し、これを用いて効率の良い優れた二酸化炭素資源化反応の開発を行う。

研究分野：有機化学

キーワード：有機合成化学、有機金属錯体、触媒設計

#### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素を炭素源として利用する触媒反応の開発は、炭素資源枯渇の問題とも関連する重要な研究課題である。しかし遷移金属触媒を用いて、炭素-炭素結合生成を伴いつつ二酸化炭素を有機化合物中に取り込む反応の開発は、二酸化炭素の還元反応などと比べて研究の発展が大幅に遅れていた。このような状況の中、我々は Rh や Cu 触媒を用いるボロン酸エステルのカルボキシル化反応、Rh 触媒を用いる芳香族炭化水素の C-H 結合カルボキシル化反応、PSiP-ピンサー型 Pd 触媒を用いるヒドロカルボキシル化反応などを世界に先駆ける形で開発してきた。

#### 2. 研究の目的

本研究は我々が先導的に研究開発を行っている炭素-炭素結合の生成を伴いつつ二酸化炭素を有機化合物へ取り込む触媒反応開発に関するこれまでの成果を踏まえ、その拡大と深化、そして新たな展開を目指してこれを強力に、かつ多面的に推進し、二酸化炭素を炭素資源として利用する新手法を開発することを目的とする。具体的には、独創的な金属錯体の創出を鍵として、1) 不飽和炭化水素のヒドロカルボキシル化反応、2) 炭素-水素結合活性化を契機とするカルボキシル化反応、3) アルケンと二酸化炭素の酸化的環化・β水素脱離を利用する触媒的不飽和カルボン酸合成、4) 光エネルギーを駆動力として利用する反応、5) 新概念に基づく二酸化炭素固定化反応等の実現を目指す。

#### 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するための基本的なア

プローチとして、特に金属-金属間相互作用や金属錯体間の協働作用に着目して、独自のさまざまな機能性遷移金属錯体を設計・合成し、これを用いて二酸化炭素を効率良く有機分子中に取り込むことのできる優れた触媒反応の開発を目指す。その際、可視光エネルギーの利用を積極的に推進する。具体的には、金属-金属結合を持つ異種二核錯体の合成法の確立と、これを用いたさまざまな基質に適用可能な効率的ヒドロカルボキシル化反応や炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応の実現、メタラクトンを鍵中間体とする効率的な触媒反応の開発、光励起された電子の還元力を利用する触媒系の構築や光励起状態を活性種として利用する反応の開発、さらには有用カルボン酸の合成を可能とする新しい反応形式の二酸化炭素固定化反応の実現を目指す。

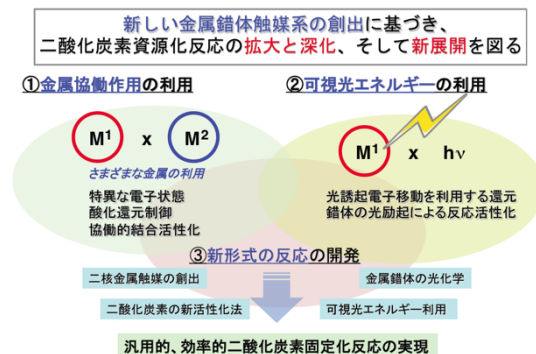


図1 本研究の目的と方法

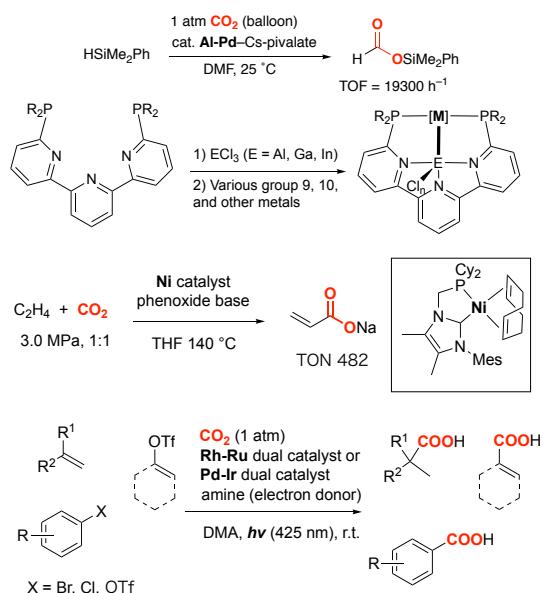
#### 4. これまでの成果

まず我々が最近着手した 6,6'-ビスホスフィノテルピリジン型配位子を用いた金属-金属結合を持つ異種二核金属錯体の合成と利用について、二酸化炭素資源化反応への展開を目指して検討を行った。多数の錯体の合成に成功し、異種二核金属錯体の化学の確立に向けた基礎的知見を集積することができた。また、Al-Pd 錯体がシランによる高い二酸化炭素還元活性を持つことを確認した。

炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応に関しては、配向性官能基を持つアルケンの炭素-水素結合のカルボキシル化反応を開発し、さらにその生成物を用いて有用な化合物への変換反応の開発を行った。

エチレンと二酸化炭素からのアクリル酸合成に取り組み、側鎖にホスフィノメチル基を有する N-ヘテロ環カルベン配位子(NHC-P 配位子)を持つニッケル錯体を用いて、ニッケル錯体としては世界最高の触媒回転数を達成した。さらに新たな触媒の探索を行い、4座ホスフィン配位子を持つ 0 価ルテニウム錯体が本反応に触媒活性を持つことを見出した。また、この反応の反応機構に関し詳細な検討を行い、ルテナラクトン中間体の開裂段階に関し、今後の効率の向上を目指した検討に重要な指針を与える興味深い知見を得た。

可視光エネルギーを利用する還元手法に関しては、世界中で激しい競争が行われてきた。我々は、光酸化還元触媒とカルボキシル化触媒を組み合わせ用いることで、スチレン類や電子不足アルケン類のヒドロカルボキシル化反応、およびハロゲン化アリール、アリールトリフラート、アルケニルトリフラート類を基質とするカルボキシル化反応が効率良く進行することを世界に先駆けて明らかにした。これらの反応はアミンを電子源として二種の遷移金属触媒を組み合わせ用いるこ



とにより可視光エネルギーを利用することに成功したものであり、化学量論量の金属還元剤を必要としない有用性の高い優れた反応である。

#### 5. 今後の計画

各種の異種二核金属錯体の合成とその性質、反応性の解明を継続するとともに、さまざまな錯体を用いてアルケンやアルキン類のヒドロカルボキシル化反応の検討、また、還元条件下でのヒドリド錯体や低原子価錯体の生成とこれを利用した二酸化炭素との反応を検討し、炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応や汎用的で高活性なヒドロカルボキシル化反応の実現を目指す。また、エチレンと二酸化炭素からのアクリル酸合成に関してはルテニウム錯体を用いた反応の効率化、光エネルギーの利用などを検討する。また、有機光増感剤を用いて基質を還元するカルボキシル化反応の検討を行う。さらに金属ヒドリドを活性種とする、光エネルギーを利用した炭素-水素結合直接カルボキシル化反応の実現を目指す。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. K. Takahashi, Y. Hirataka, T. Ito and N. Iwasawa, Mechanistic Investigations of the Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Acrylate Salt from Ethylene and CO<sub>2</sub>, *Organometallics*, in press, DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00659.
2. K. Shimomaki, T. Nakajima, J. Caner, N. Toriumi, and N. Iwasawa, Palladium-Catalyzed Visible Light-Driven Carboxylation of Aryl and Alkenyl Triflates by Using Photoredox Catalysts, *Org. Lett.*, **21**, 4486-4489 (2019).
3. K. Takahashi, K. Cho, A. Iwai, T. Ito, and N. Iwasawa, Development of N-Phosphinomethyl-substituted NHC-Nickel(0) Complexes as Robust Catalysts for Acrylate Salt Synthesis from Ethylene and CO<sub>2</sub>, *Chem. Eur. J.*, **25**, 13504-13508 (2019).
4. K. Murata, N. Numasawa, K. Shimomaki, J. Takaya and N. Iwasawa, Improved Conditions for the Visible-Light Driven Hydrocarboxylation by Rh(I) and Photoredox Dual Catalysts based on the Mechanistic Analyses, *Frontiers in Chemistry*, **7**, 371 (2019).
5. N. Saito, J. Takaya, and N. Iwasawa, Stabilized Gallylene in a Pincer-Type Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity of PGa<sup>I</sup>P-Ir Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 9998-10002 (2019).
6. K. Shimomaki, K. Murata, R. Martin and \*N. Iwasawa, Visible Light-Driven Carboxylation of Aryl Halides by the Combined Use of Palladium and Photoredox Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 9467-9470 (2017).

#### 7. ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~iwasawa/index.html>