

令和 3 年 6 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15561

研究課題名(和文) C-H結合の1,2-付加を鍵とするアルカン変換

研究課題名(英文) Alkane transformation via 1,2-addition of C-H bonds

研究代表者

中野 遼 (Nakano, Ryo)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：30835731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では前周期金属で知られるアルカンC-Hの金属-ヘテロ原子多重結合への1,2-付加という素反応に着目し、この素反応の中・後周期遷移金属への適用可能性を検証した。まず、 Guanidinium 部位を有する二座・三座配位子を開発し、Fe・Ru・Co・Rh・Pd等の金属錯体を合成した。この内、Rh錯体について詳細な検討を行い、強塩基により Guanidinium を脱プロトン化することで金属配位子協働的なC-H活性化が可能であることが重水素ラベリング実験等により明らかになった。また、 Guanidinium 部位の電子供与性を利用することでRhでは初となる二酸化炭素とエチレンからの触媒的アクリル酸合成を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

C-H結合の直接的変換反応は、従来多段階で行われていた化学変換を1段階で行う効率的な手法であり、広く研究されている。本研究ではその基礎反応であるC-H切断段階に着目した。前周期遷移金属で知られるアルカンC-Hの金属-ヘテロ原子多重結合を1,2-付加を中後周期遷移金属で実現することで、安価で豊富に存在する卑近金属を用いたC-H結合変換反応に繋がる可能性が期待される。また、本研究で扱った強い電子ドナーと後周期遷移金属の組み合わせは比較的未開拓な領域であり、この配位子と金属の電子反発を利用した新たな錯体化学を開拓したことも本研究の学術的意義である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have focused on the elementary reaction of 1,2-addition of alkane C-H to metal-heteroatom multiple bonds, which is known with early metals, and have examined the application of this elementary reaction with middle and late metals. First, we developed bidentate and tridentate ligands bearing guanidine moieties and synthesized metal complexes of Fe, Ru, Co, Rh, and Pd. The Rh complex was investigated in detail, and it was found by deuterium labeling experiments, that the metal ligand cooperative C-H activation is possible by deprotonating the guanidine with a strong base. In addition, the  $\sigma$ -electron-donating nature of the guanidine moiety was utilized for the first rhodium-catalyzed synthesis of acrylates from carbon dioxide and ethylene.

研究分野：有機金属化学

キーワード：金属配位子協働作用 - 供与性配位子

## 1. 研究開始当初の背景

持続的な炭素資源の運用法の確立は21世紀の化学者に与えられた最も重要な課題の一つである。アルカン C-H の官能基化は燃料として用いられて来た炭素資源を化学原料へ変換する方法として注目を集めるが、現在までに報告されている均一系反応は、(1) 希少な Ir を用いた脱水素反応<sup>1)</sup>、(2) ジボランのような高価な反応材を利用する手法<sup>2)</sup>が代表的である。

## 2. 研究の目的

本研究は、特に(1)の手法を卑近金属で行うことを目指し、学術的にはアルカン C-H の金属-ヘテロ原子多重結合への1,2-付加という従来見過ごされてきた素反応に着目した。

黎明期の C-H 結合活性化研究において Bergman と Wolczanski は独立に前周期金属イミド結合(M=NR)へのメタンの可逆的1,2-付加を報告している<sup>3)</sup>。この反応は強い結合エネルギー(104 kcal/mol)を持つメタンを活性化した例として特筆すべき一方、生成する金属-メチル結合の不安定性から後の変換反応への応用が困難であった。

そこで、本研究提案はこの1,2-付加反応をより安定な金属-アルキル結合を形成する中後周期遷移金属に展開できるかという学術的な問いを基点とし、続くアルカン活性化反応の開発を目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究の目的であるアルカン C-H の金属-ヘテロ原子多重結合への1,2-付加を利用する触媒反応の実現には、金属イミド結合の高い反応性を維持しつつ安定な錯体を設計する必要がある。後周期遷移金属は占有 d 電子との電子反発によりイミドの様な4電子ドナーとの結合が不安定であり、またイミドが2価アニオンである点も中心金属酸化数に対する大きな制限となる。

そこでイミドとの等電子性を維持しつつより扱いやすい1価アニオンであるグアニジドの利用に着目した。また、キレート効果による錯体安定性の向上を期待し、グアニジン部位を有する多座配位子について検討を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 新規グアニジン含有多座配位子とそれら金属錯体の合成

本研究で用いるグアニジン含有多座配位子は脱プロトン化によりグアニジドへの変換が可能である必要がある。しかし、このようなN上にプロトンを有するグアニジン含有多座配位子、特にピンサー配位子はこれまでに報告例が無かった。本研究ではまず、Figure 1 に示す配位子の合成経路を検討し、臭化シアンを用いる環化によって効率よく配位子が合成できることを見出した。また、これら配位子と8-10族遷移金属との錯体を系統的に合成した。

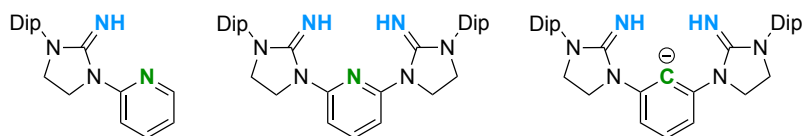


Figure 1. 本研究で開発されたN上にプロトンを有するグアニジン含有多座配位子

### (2) グアニジド部位の協働作用による C-H 活性化

(1)で得られた Rh 錯体を用いて、グアニジドと金属中心の協働による C-H 活性化に関する検討を行った。

BuLi のような強塩基により N 上を脱プロトン化することで、溶媒の C-D 結合が活性化され窒素上の重水素化が定量的に進行することが明らかとなった (Figure 2. 上)。量子化学計算においても、この反応は N 上の脱プロトン化を起点とする金属配位子協働的な経路で進行することが示唆されている。このことは、sp<sup>2</sup> C-H の様な分極の小さい強力な結合に対し後周期遷移金属-配位子協働作用による活性化が適用できることを示す。現在まで sp<sup>3</sup> C-H の活性化を伴う触媒反応の創出には至っていないものの、末端アルケンの脱水素型二量化 (Figure 2. 下) のような sp<sup>2</sup> C-H の触媒的活性化が可能であることを明らかにした。

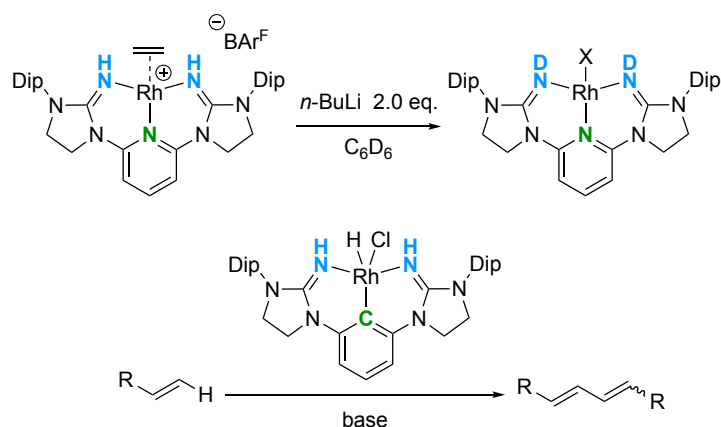


Figure 2. グアニジドとRh中心による協働的C-H活性化

### (3) グアニジンの $\pi$ 電子供与性を利用した反応開発

グアニジンは強い  $\pi$  電子供与性配位子であり上述の  $p\pi-d\pi$  反発が錯体を不安定化することから、後周期遷移金属上の支持配位子としての応用は比較的未開拓である。本研究で開発した多座配位子群はキレート効果により錯体の安定化が図られていることから、グアニジンの特異な電子特性を活用することが期待できる。

本研究においては 2 電子酸化還元を含む反応として二酸化炭素とエチレンを原料とするアクリル酸合成に着目した。この反応は温室効果ガスである二酸化炭素を化学原料とする反応として産業界からも注目を集めている。これまで、Ni, Pd, Ru 等の中心金属とホスフィン、N-ヘテロ環状カルベンのような強い  $\sigma$  供与性配位子を組み合わせた系が知られる。一方、鍵段階であるメタララクトン形成について Hoberg らは  $\pi$  供与性配位子である DBU と Ni の組み合わせが有効であることを報告している<sup>4)</sup>。そこで、本研究では強い  $\pi$  供与性配位子を用いることで、これまでに報告例のない 9 族金属による触媒的アクリル酸合成に成功した。量子化学計算によりグアニジン配位子の効果を検証した結果、グアニジンの  $\pi$  電子供与がメタララクトン形成を熱力学的に促進していることが明らかとなった。

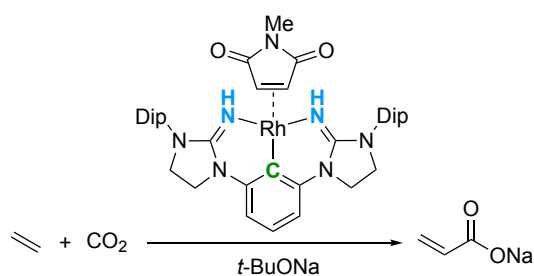


Figure 3. Rh錯体による触媒的アクリル酸合成

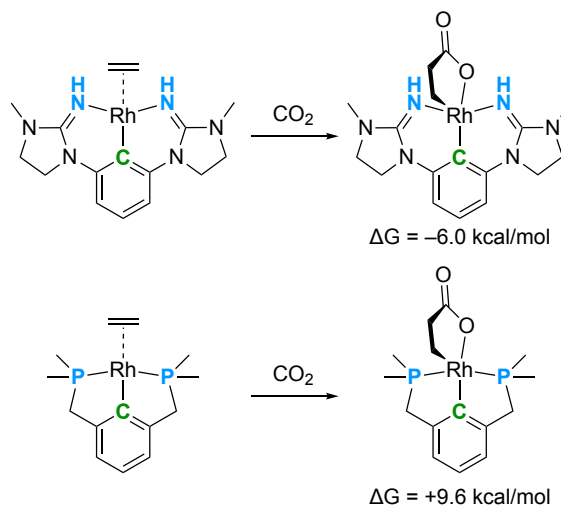


Figure 4. グアニジン部位によるメタララクトン形成の促進効果

### 参考文献

- (1) Kumar, A.; Bhatti, T. M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357.
- (2) Mkhaliid, I. A. I. *et al. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890.
- (3) Wolczanski, P. T. *Organometallics* **2018**, *37*, 505.
- (4) Hoberg, H.; Peres, Y.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 771.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Ming Min Lee, Ryo Nakano, Makoto Yamashita
2. 発表標題 Ligation Behavior of a Pyridine-Tethered Cyclic Guanidine to Late Transition Metals
3. 学会等名 7th Asian Conference of Coordination Chemistry (ACCC7) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ming Min Lee, Ryo Nakano, Makoto Yamashita
2. 発表標題 Synthesis and Application of Cyclic Guanidine-based NCN Pincer Complex
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shinnosuke Takegasa, Ryo Nakano, Makoto Yamashita
2. 発表標題 Synthesis and reactivity of rhodium and ruthenium complexes bearing a guanidine-based pincer ligand
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinnosuke Takegasa, Ryo Nakano, Makoto Yamashita
2. 発表標題 Acrylate formation from CO <sub>2</sub> and ethylene by using rhodium complexes bearing a guanidine-based pincer ligand
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------