

令和 6 年 5 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02732

研究課題名(和文) 遷移金属協働作用系触媒の機能開拓

研究課題名(英文) Development of Multimetallic Catalysts Composed of Redox-Active Transition Metals

研究代表者

鷹谷 絢 (Takaya, Jun)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：60401535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：6,6''-bis(phosphino)-2,2':6',2''-terpyridine誘導体をN,P-多座配位子として用いることで、Ru-Pd二核錯体の合成と構造解析に成功した。また本錯体が光化学的二氧化碳固定化反応において、外部からの光増感剤の添加を必要としない単一錯体触媒として機能することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2つの異なる遷移金属からなる異種金属二核錯体の効率的合成手法を確立すると共に、有機合成反応開発における触媒としての有用性と実用性を実証したものと大きな意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：New Ru-Pd heterobimetallic complexes were synthesized and structurally characterized utilizing 6,6''-bis(phosphino)-2,2':6',2''-terpyridine as a scaffold for the metal-metal bond. The dicationic Ru-Pd complex was found to exhibit high catalytic activity as a photocatalyst for photochemical re-reduction of CO₂ to CO under visible light irradiation. This study established a new design of transition metal catalysts that tune photoredox catalysis with metalloligands.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機合成化学

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バルクケミカル合成を担うナノ粒子や金属間化合物などの不均一系金属触媒では、金属表面の金属-金属間結合を介して複数の遷移金属が協働的に働くことで、炭化水素の不活性 C-H 結合の活性化や酸化などの官能基化が効率的に行われる。一方、均一系遷移金属触媒を用いる精密有機合成において、このような金属間の協働作用を戦略的に利用した例は極めて少なかった。これは、通常不安定な金属間結合を選択的かつ効率的に形成するための“合成法の欠如”と、触媒としての安定性と反応性を兼ね備えた多核金属錯体の“分子設計の欠如”に起因すると思われる。

一方申請者は近年、6,6''-bis(phosphino)terpyridine や(2-pyridyl)cyclopentadiene 誘導体を銻型配位子として用いることで、13 族金属-遷移金属間結合を持つ様々な二核錯体触媒を創出し、その特異な触媒機能を明らかにしてきた (*JACS*, **2017**, *136*, 6074., *ACIE*, **2019**, *58*, 9998., *ACIE*, **2019**, *Accepted*. DOI: 10.1002/anie.201910197)。これらの結果は、二核金属錯体の効率的合成手法を確立すると共に、有機合成反応開発における触媒としての有用性と実用性を実証したものであるとして大きな意義を持つ。

2. 研究の目的

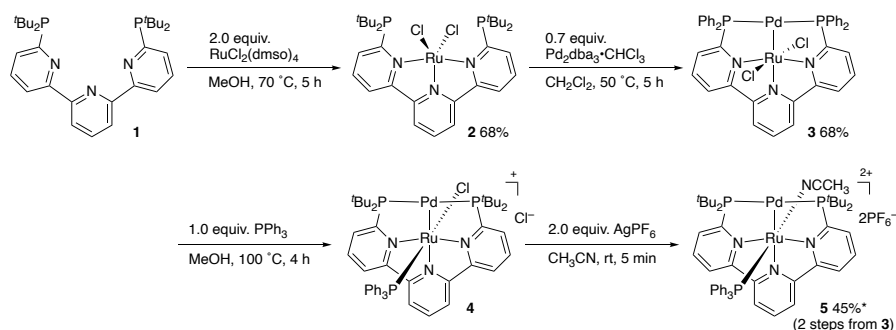
以上の背景に基づき本研究では、上述の触媒設計をさらに拡張し、13 族金属に代わり酸化還元や結合切断・結合形成を担うことができる“遷移金属”を導入した多核遷移金属錯体触媒の創出と機能開拓に取り組んだ。具体的には、単純飽和炭化水素の効率的変換反応や、二酸化炭素・水・窒素といった普遍小分子を合成素子とする新反応など、従来の単核錯体触媒では実現困難な高難度精密有機合成反応の開発を目標とした。これにより将来的には、異なる素反応過程を別々の遷移金属に役割分担させ、それらを金属-金属結合を介して協働的に行う、新しい金属間協働作用系触媒の確立を目指した。

3. 研究の方法

多核遷移金属錯体触媒ライブラリーの創出、普遍小分子 (CO₂, H₂O, N₂) の酸化・還元的カップリング反応の開発、飽和炭化水素の sp³C-H 結合変換反応の開発、の 3 つのステージに大別して研究を進めた。本研究で鍵となるのは、「多核遷移金属触媒の精密分子設計」と「遷移金属間協働作用の理解・深化」であり、有機合成化学的手法に限らず、錯体化学、分光分析、理論計算などを駆使して、合理的かつ多角的に研究を進めた。

4. 研究成果

従来の 13 族金属に代わり様々な遷移金属の導入を検討した結果、6,6''-bis(phosphino)-2,2':6',2''-terpyridine 誘導体 **1** に対し RuCl₂(dmsO)₄ をメタノール中加熱条件で作用させることで、テルピリジン部位にルテニウムが導入された単核ルテニウム錯体 **2** を合成することに成功した (Scheme 1)。続いてこれに Pd₂(dba)₃ をジクロロメタン中 50 °C で作用させると、ルテニウム-パラジウム結合を有する Ru-Pd 二核錯体 **3** が収率 68% で得られることを見いだした。一般に含窒素芳香環を配位子とするカチオン性ルテニウム錯体は、優れた光増感剤として機能することが知られている。そこで、Ru-Pd 二核錯体 **3** にそのような光反応性を付与すべく、ルテニウム上の 2 つの塩素配位子を置換してジカチオン性 Ru-Pd 錯体へと誘導化することを試みた。種々検討した結果、錯体 **3** に対して等モル量の PPh₃ 配位子を添加し、メタノール中加熱条件で反応させると、1 つの塩素配位子が置換されたモノカチオン性錯体 **4** が得られることを見出した。また、**4** に対して 2 倍モル量の AgPF₆ を MeCN 中室温で作用させることで、ルテニウム上にホスフィン配位子と MeCN 配位子を持つジカチオン性 Ru-Pd 錯体 **5** を得ることに成功した。なお、同様の手法を用いることで他のホスフィン配位子や DMAP 配位子を有するジカチオン性錯体誘導体の合成にも成功した。



Scheme 1. Ru-Pd 二核錯体の合成

これらの二核錯体の構造はすべて X 線結晶構造解析によって明らかとした。いずれの場合も Ru-Pd 結合長がそれぞれの共有結合半径の和よりも小さいことから、2つの金属の間には結合が形成されているものと判断した (Figure 1)。さらに NBO 解析の結果、Ru-Pd 結合は電子豊富な Pd から Ru へのドナー・アクセプター相互作用によって成り立っていることがわかった。

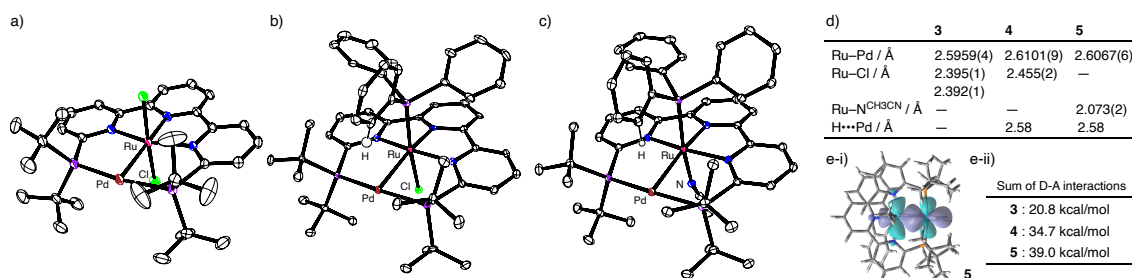


Figure 1. Ru-Pd 二核錯体の構造解析

合成したジカチオン性 Ru-Pd 二核錯体が光増感機能と二酸化炭素還元能を併せ持つ単一錯体触媒として機能することを期待し、これを触媒とする二酸化炭素の光化学的還元反応を検討した。その結果、1気圧の二酸化炭素雰囲気下、DMA 溶媒中で触媒として PPh₃ 配位錯体 **5**、犠牲還元剤として約 1300 倍モル量の 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を用い 425 nm の光を室温で 2 時間照射すると、二酸化炭素の 2 電子還元生成物である一酸化炭素が触媒回転数 (TON) = 469, 触媒回転頻度 (TOF) = 235 で生成することを見出した (Entry 1, Table 1)。またこの時、二酸化炭素のもう 1 つの 2 電子還元生成物であるギ酸の生成は少量にとどまり (<2%), 高い一酸化炭素選択性で反応が進行することが明らかとなった。なお、生成した一酸化炭素は、RID 検出器を用いた GC によって定量し、ギ酸はイオン排除カラムを用いた HPLC によって定量した。また Ru-Pd 二核錯体 **1** を最適触媒として反応時間を 6 h まで延長したところ、一酸化炭素生成の TON が 849 まで向上することもわかった。これらの触媒活性は、単一錯体触媒を用いた二酸化炭素から一酸化炭素への選択的光還元反応において、これまでに報告されたなかでも最高レベルである。興味深いことに、本反応は少量の水が存在すると著しく阻害され、より長波長の光では反応効率が低下した (Entry 3)。またジカチオン性 Ru-Pd 錯体 **5** の代わりに、単核ルテニウム錯体 **2** や (Entry 5), 中性あるいはモノカチオン性の Ru-Pd 錯体 **3**, **4** では触媒活性が低かった (Entries 6 and 7)。以上の結果は、ジカチオン性 Ru-Pd 二核錯体が光増感機能と二酸化炭素還元能を併せ持った複合機能触媒として非常に有望であることを示しており、人工光合成反応開発における新たな触媒分子設計を提示するものとして大きな意義を持つ。

Table 1. Ru-Pd 二核錯体を触媒とする二酸化炭素の光化学的還元反応

| Entry | Deviation | Time | CO production ^a | |
|-------|------------------------------|------|----------------------------|-----------------------|
| | | | TON | TOF / h ⁻¹ |
| 1 | — | 2 h | 469 ± 21 ^b | 235 ± 10 ^b |
| 2 | — | 6 h | 849 ± 38 | 142 ± 6 |
| 3 | DMA with 1% H ₂ O | 2 h | 83 ± 4 | 42 ± 2 |
| 4 | 470 nm <i>hν</i> | 2 h | 48 ± 2 | 24 ± 1 |
| 5 | 2 instead of 5 | 2 h | 31 ± 1 | 15 ± 0.5 |
| 6 | 3 instead of 5 | 2 h | 157 ± 5 | 78 ± 2 |
| 7 | 4 instead of 5 | 2 h | 150 ± 5 | 75 ± 2 |

^a >98% selectivity over HCOOH. ^b Average of four experiments.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 K. Hirai, Y. Homma, T. Ito, N. Iwasawa, J. Takaya* | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Photo-promoted Skeletal Rearrangement of o-Anisylidimesitylborane Involving C-H/C-O/C-B Bond Cleavage | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.220106 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Fukuda Kazuishi, Harada Takuma, Iwasawa Nobuharu, Takaya Jun | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Facile Synthesis and Utilization of Bis(o-phosphinophenyl)zinc as Isolable PZnP-pincer Ligands Enabled by Boron-Zinc Double Transmetalation | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Dalton Transactions | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2DT01222G | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 鷹谷 絢, 岩澤伸治 | 4. 巻 37 |
| 2. 論文標題 ピンサー型錯体を用いる有機合成反応の新展開 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 カレントレビュー「高機能性金属錯体が拓く触媒科学」 | 6. 最初と最後の頁 40-52 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Tatsuyoshi Ito, Nobuharu Iwasawa, Jun Takaya | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 Photo-Promoted Skeletal Rearrangement of Phosphine-Borane Frustrated Lewis Pairs Involving Cleavage of Unstrained C-C -Bonds | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed. | 6. 最初と最後の頁 11913-11917 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/anie.202004444. | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Yuki Homma, Kazuishi Fukuda, Nobuharu Iwasawa, Jun Takaya | 4. 巻 56 |
| 2. 論文標題 Ruthenium-catalyzed regio- and site-selective ortho C-H borylation of phenol derivatives | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chem. Commun. | 6. 最初と最後の頁 10710-10713 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc02889d | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Jun Takaya, Koki Ogawa, Ryota Nakaya, Nobuharu Iwasawa | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Rhodium-Catalyzed Chemoselective Hydrosilylation of Nitriles to an Imine Oxidation Level Enabled by a Pincer-type Group 13 Metallylene Ligand | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Catal. | 6. 最初と最後の頁 12223-12228 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c02779 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Jun Takaya | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Catalysis of Transition Metal Complexes Featuring Main Group Metal and Metalloid Compounds as Supporting Ligands. | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chem. Sci. | 6. 最初と最後の頁 1964-1981 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC04238B | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計9件(うち招待講演 3件/うち国際学会 0件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 黒木 海都, 伊藤 龍好, 岩澤 伸治, 鷹谷 絢 |
| 2. 発表標題 Ambiphilicホスフィン-ボロン化合物の光/熱による可逆な芳香環分解反応 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 森田 悠斗, 伊藤 龍好, 岩澤 伸治, 鷹谷 絢 |
| 2. 発表標題 複数のケイ素配位子をもつCpレニウムヒドリド錯体の合成・構造・反応性 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 藤巻 友樹, 岩澤 伸治, 鷹谷 絢 |
| 2. 発表標題 アリールケトンの炭素-炭素sigma-結合ホウ素化反応 |
| 3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 鷹谷絢 |
| 2. 発表標題 金属複合触媒の創製と機能開拓 |
| 3. 学会等名 第48回オルガノメタリックセミナー「効率的分子変換のフロンティア」(招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊藤龍好, 平井宏典, 本間優生, 岩澤伸治, 鷹谷絢 |
| 2. 発表標題 フラストレイテッドルイスペアの光骨格転位反応 |
| 3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 楊 斯騰, 小川功喜, 鷹谷絢, 岩澤伸治 |
| 2. 発表標題 ルテニウム-パラジウム二核錯体を光触媒とするを用いた二酸化炭素の光還元反応 |
| 3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊藤龍好, 平井宏典, 本間優生, 岩澤伸治, 鷹谷絢 |
| 2. 発表標題 Ambiphilicホスフィン-ボラン化合物の光骨格転位反応による1,4-ホスファポリン誘導体の効率的合成 |
| 3. 学会等名 第 118 回有機合成シンポジウム |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鷹谷絢 |
| 2. 発表標題 金属 - 金属結合の触媒機能の開拓 |
| 3. 学会等名 オンライン公開シンポジウム -革新的触媒と反応制御の今後- (招待講演) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 鷹谷絢 |
| 2. 発表標題 メタロリガンド ~どう作るか?何ができるか?~ |
| 3. 学会等名 第126回フロンティア材料研究所学術講演会 「有機・錯体・無機材料の構造と機能」(招待講演) |
| 4. 発表年 2020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 |
|---------|---------|
|---------|---------|