

令和元年5月29日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2015～2018

課題番号：15KT0059

研究課題名(和文) 遷移状態制御を基盤とする多金属協同作用系触媒の理論設計

研究課題名(英文) Development of Rationally Designed Multimetallic Catalysts

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) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：異種二核金属錯体触媒の精密設計と理論計算による遷移状態制御・反応経路制御を通して、様々な金属-金属結合が発揮する金属間協同作用を鍵とする新しい不活性分子変換反応の開発に取り組んだ。その結果、高周期14族元素-遷移金属間結合、ならびに高周期13族金属-遷移金属間結合を持つ様々な遷移金属触媒を創製し、理論計算などによる遷移状態制御を通してそれらの触媒機能を活用することで、二酸化炭素をはじめとする不活性分子の効率的分子変換反応を開発することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、高周期14族・13族元素を配位子とする異種二核遷移金属錯体の合成法を確立し、二酸化炭素などの不活性分子変換反応におけるそれらの触媒機能を明らかにした。これらの結果は、金属錯体触媒の新しい分子設計を確立し、次世代の物質合成法開発の嚆矢となる効率的分子変換反応を実現したものであり、遷移状態制御による反応開発の有用性を実証したものとして意義深い。

研究成果の概要(英文)：We have rationally designed and synthesized multimetallic complexes having a metal-metal bond. We also demonstrated these complexes can catalyze efficient reactions of unreactive molecules such as carbon dioxide and clarified their unique catalysis through theoretical calculations.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機合成化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高機能性遷移金属錯体の創製に基づく合成反応の開発は、触媒設計の新指針を提示すると共に、新しい分子変換反応の開拓につながる重要な基礎研究である。特に、不活性分子の活性化反応に代表される極めて困難で挑戦的な分子変換を実現するには、錯体触媒の精密設計と触媒機能の探求に基づき、反応経路・遷移状態を高度に制御する合理的かつ戦略的アプローチが求められる。しかし、そのようなアプローチによる金属触媒開発と合成反応開発は、未だ発展途上であった。

2. 研究の目的

本申請課題では、異種二核金属錯体触媒の精密設計と理論計算による遷移状態制御・反応経路制御を通して、様々な金属-金属結合が発揮する金属間協同作用を鍵とする新しい不活性分子変換反応の開発を目指す。特に、高周期14族元素-遷移金属間結合、ならびに様々な金属元素-遷移金属間結合に着目し、その効率的合成手法の開発と触媒機能の開拓、さらにはその特徴を活かした合成反応の開発に取り組む。

3. 研究の方法

①多様な金属-金属間結合を持つ異種二核金属錯体の創出、②理論計算を活用した触媒機能の探求、③不活性分子の触媒的変換反応の開発の3つに大別し研究を展開する。特に、応募者がこれまでに取り組んできた高周期14族含有ピンサー型錯体の触媒機能の深化と、新たな異種二核金属錯体の創出と機能開拓、の二通りのアプローチで研究を展開する。後者に関して、独自に設計した有機元素ハイブリッド多座配位子を活用することで、多様な金属-金属間結合を効率的に創出し、それらの触媒機能について、理論計算、錯体化学的検討、合成化学的検討により広く検討していく。

4. 研究成果

1) 高周期14族含有ピンサー型錯体の触媒機能に関する研究結果

これまで申請者が開発してきた PSiP-ピンサー型配位子を持つパラジウム錯体に代わり、ゲルマニウムを中心を持つ PGeP-ピンサー型パラジウム錯体を開発し、その触媒反応への利用を試みた。その結果、PGeP-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とすることで、ギ酸塩を二酸化炭素源かつ還元剤とするアレンのヒドロカルボキシル化反応が進行することを見出した。本反応は、従来の PSiP-パラジウム錯体を用いる反応系と比較して、強力な金属還元剤 (AlEt_3) と過剰量の二酸化炭素 (1 atm) を必要としないことから、合成化学的有用性が極めて高い、二酸化炭素固定化反応として有用である。また本反応の配位子上置換基をアルキル基へと変更することで、スチレンやアクリル酸エステルなどのアルケン類のヒドロカルボキシル化反応が進行することも見出した。本手法は、医薬品の部分構造としてよく見られる α -アリーールカルボン酸の効率的合成手法として意義深い。また、このようなゲルマニウム配位子の特異な触媒機能について説明すべく、錯体反応と理論計算による反応機構解析を行った。その結果、従来のケイ素配位子と比較して、ゲルマニウム配位子の場合には鍵中間体である $\eta^2(\text{E-H})\text{Pd}(0)$ 配位錯体 (E = Si, Ge) が不安定化し、逆に求核付加を起こす中間体であるアルキルパラジウム(II)錯体が安定化されていることを明らかとした。これらの結果は、配位子の元素の違いによって錯体の反応性が大きく異なる事を明らかとし、遷移状態制御による反応開発の有用性を実証したものとして意義深い。

また、非対称な PSiN-ピンサー型配位子をもつ白金錯体を開発し、その触媒反応への利用を試みた。その結果、本錯体を触媒として用い、ビスピナコラートジボロンをホウ素源として用いることで、フルオロアレンをはじめとする電子不足アレン類の炭素-水素結合の直接ホウ素化反応が進行することを見出した。本反応は、白金錯体を触媒とする炭素-水素結合ホウ素化反応を実現した極めて希な例である。また興味深いことに、現在汎用されているイリジウム触媒を用いる反応系とは、そのホウ素化の位置選択性がことなることも明らかとなった。この特徴を利用することで、これまでホウ素化が困難だった、立体的に混み合ったアレン類のホウ素化反応が可能となった。

2) 様々な金属元素-遷移金属間結合の触媒機能に関する研究結果

独自に開発した 6,6''-bis(phosphino)terpyridine を N,P-多座配位子として用いることで、高周期13族金属 (Al, Ga, In) と 8-10 族の後周期遷移金属との結合を持つ多様な金属錯体群の創出に成功した。また、そのほとんどの構造を X線結晶構造解析により明らかにすることも成功した。そこで、計算化学的手法も用いながら、これらの錯体の反応性について調査した結果、13族金属-パラジウム二核錯体の中でも、ガリウム、インジウムと比較してとりわけアルミニウム-パラジウム錯体の構造が特徴的であること、ならびにこれがシランの活性化反応に極めて高い触媒活性を示すことを見出した。すなわち、アルミニウム配位子の場合だけ、そのトランス置換基が大きく不安定化されていることが構造解析や計算化学的検討から明らかになった。また、これに起因して様々なカルボニル化合物のヒドロシリル化反応や、アルコールの脱水素シリル化反応が円滑に進行することがわかった。特に、低反応性分子である二酸化炭素のヒドロシリル化において、従来の報告を凌駕する世界最高の触媒活性 (TON = 19300/h, 室温, 常圧) を示すことを明らかにした。また、遷移状態探索支援ソフトウェアを使用し、これ

らの反応の遷移状態の探索や反応機構について検討した結果、その反応機構を明らかにするとともに、アルミニウム配位子の特異な反応性の起源を明らかにすることもできた。これらの知見は、異種二核金属錯体の特異な触媒機能を実証し、合成化学における有用性を示したものとして大きな意義を持つ。

また、6,6''-bis(phosphino)terpyridine を N,P-多座配位子として用いた 13 族金属-イリジウム錯体の合成と反応性についても検討を行った。その結果、ガリレン（中性一価のガリウム）含有ピンサー型配位子を持つ三価イリジウム錯体の合成に成功し、その構造を X 線結晶構造解析により明らかとした。本錯体は、ガリレンを持つピンサー型錯体の初めての合成例である。本錯体はそのピンサー型構造に起因し、ガリレン部位を保ったまま様々な錯体反応を起こすことを明らかとした。例えば、 KC_8 による還元により、ガリレン配位子と塩化ガリウムを Z 型配位子として持つ珍しい一価イリジウム錯体を合成することができた。またこの錯体が、CO 配位子の配位や、シランの酸化的付加を起こし、新たなイリジウム錯体へと変換できることを明らかにした。また、これらの錯体の構造解析や反応性の検討から、本ガリレン配位子が極めて強力な電子供与性配位子であることがわかった。これらの結果は、13 族金属を配位子とする遷移金属錯体の合成と反応について新たな可能性を示す大変重要なものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. J. Takaya and N. Iwasawa

Synthesis, Structure, and Reactivity of a Mononuclear η^2 -(Ge-H)palladium(0) Complex Bearing a PGeP-Pincer Type Germyl Ligand: Reactivity Differences Between Silicon and Germanium

Eur. J. Inorg. Chem., 2018, 5012 (2018). 査読あり

10.1002/ejic.201801257

2. J. Takaya and N. Iwasawa

Synthesis, Structure, and Catalysis of Palladium Complexes Bearing a Group 13 Metalloligand: Remarkable Effect of an Aluminum-Metalloligand in Hydrosilylation of CO_2

J. Am. Chem. Soc., 136, 6074 (2017). 査読あり

10.1021/jacs.7b02553

3. J. Takaya, K. Miyama, C. Zhu, N. Iwasawa

Metallic reductant-free synthesis of α -substituted propionic acid derivatives through hydrocarboxylation of alkenes with a formate salt

Chem. Commun., 53, 3982 (2017). 査読あり

10.1039/c7cc01377a

4. R. Imayoshi, K. Nakajima, J. Takaya, N. Iwasawa and Y. Nishibayashi

Synthesis and Reactivity of Iron- and Cobalt-Dinitrogen Complexes Bearing PSiP-Type Pincer Ligands toward Nitrogen Fixation

Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3769 (2017). 査読あり

10.1002/ejic.201700569

5. J. Takaya, S. Ito, H. Nomoto, N. Saito, N. Kirai, N. Iwasawa

Fluorine-controlled C-H borylation of arenes catalyzed by a PSiN-pincer platinum complex

Chem. Commun., 51, 17662 (2015). 査読あり

10.1039/c5cc07263h

6. C. Zhu, J. Takaya, N. Iwasawa

Use of Formate Salts as a Hydride and a CO₂ Source in PGeP -Palladium
Complex-Catalyzed Hydrocarboxylation of Allenes

Org. Lett., 17, 1814 (2015). 査読あり

10.1021/acs.orglett.5b00692

[学会発表] (計 24 件)

- ① Kai Takizawa, Norio Miura, Tatsuyoshi Ito, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa
高周期 14 族元素含有ピンサー型配位子を持つ鉄-亜鉛複核錯体の合成と反応
日本化学会第 99 春季年会
2019/03/18
甲南大学 (神戸)
- ② Mayuko Hoshino, Kanako Ueki, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa
低原子価 13 族金属含有ピンサー型配位子を持つ 9 族金属ヒドリド錯体の合成と反応
日本化学会第 99 春季年会
2019/03/18
甲南大学 (神戸)
- ③ Jun Takaya, Akira Shiozuka, Narumasa Saito, Nobuharu Iwasawa
Highly Efficient Hydrosilylation Reactions Catalyzed by Al-Pd Bimetallic Complexes
第 65 回有機金属化学討論会
2018/09/19
同志社大学 (京都)
- ④ Jun Takaya
Exploring New Transition Metal Catalysis Utilizing Rationally Designed Group 13
Metalloligands
4th International Conference on Organometallic and Catalysis 2018
2018/06/24
Taipei (台湾)
- ⑤ 村上桃香・杉本忠大・鷹谷 絢・岩澤伸治
PGeP-ピンサー型配位子を有するレニウム錯体によるアレンのヒドロホウ素化反応
日本化学会第 98 春季年会
2018 年 3 月 21 日
日本大学理工学部 (千葉)
- ⑥ 中屋良太・鷹谷 絢・岩澤伸治
高周期 14 族元素含有ピンサー型配位子を持つ白金錯体の合成 と反応
日本化学会第 98 春季年会
2018 年 3 月 22 日
日本大学理工学部 (千葉)
- ⑦ 塩塚 朗・齊藤成将・鷹谷 絢・岩澤伸治
Al-Pd 二核錯体を触媒とするヒドロシリル化反応の開発
日本化学会第 98 春季年会
2018 年 3 月 22 日
日本大学理工学部 (千葉)
- ⑧ 齊藤 成将・鷹谷 絢・岩澤 伸治
13 族金属含有ピンサー型配位子を持つイリジウム錯体の合成とその構造と反応性
第 64 回 有機金属化学討論会
2017 年 9 月 8 日
東北大学 (宮城)
- ⑨ Jun Takaya* and Nobuharu Iwasawa
Synthesis, Structure, and Catalysis of Palladium Complexes Bearing a Group 13
Metalloligand: Remarkable Effect of an Al-Metalloligand in Hydrosilylation of CO₂
Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS19)
2017 年 7 月 28 日

Jeju, Korea

- ⑩ Narumasa Saito, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa
Synthesis, Structure and Reactivity of Iridium Complexes Having a Gallium-Containing Pincer Type Ligand
Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS19)
2017年7月28日
Jeju, Korea
- ⑪ 鷹谷 絢
配位子の精密設計を基盤とする新しい金属触媒機能の開拓
日本化学会第97春季年会 特別企画「有機合成化学を起点とするものづくり戦略」
2017年3月16日
慶応大学（神奈川）
- ⑫ 鷹谷 絢
Synthesis, Structure, and Catalysis of Newly Designed Palladium Complexes Having a Heavier Group 13 Metalloligand
日本化学会第97春季年会 「アジア国際シンポジウム」
2017年3月18日
慶応大学（神奈川）
- ⑬ 植木加奈子, 斉藤成将, 鷹谷 絢, 岩澤伸治
新規高周期 13 族金属-ロジウム二核錯体の合成・構造・反応性 -Al, Ga, In 配位子の機能評価-
日本化学会第97春季年会
2017年3月16日-19日
慶応大学（神奈川）
- ⑭ 鷹谷 絢
配位子の精密設計を基盤とする新しい金属触媒機能の開拓
分子研研究会 「若い世代が創る次世代型分子触媒の開発とその展望」
2016年11月10日-11日
分子科学研究所（岡崎）
- ⑮ Jun Takaya
Exploring New Transition Metal Catalysis Utilizing Rationally Designed Multifunctional Ligands
第7回大津会議
2016年10月17日-18日
大津プリンスホテル（滋賀）
- ⑯ Jun Takaya
Exploring New Transition Metal Catalysis Utilizing Rationally Designed Multifunctional Ligands
第7回大津会議
2016年10月17日-18日
大津プリンスホテル（滋賀）
- ⑰ 鷹谷 絢
新しいピンサー型錯体の創製と利用 -触媒設計に基づく合成反応開発の面白さ-
有機元素化学セミナー
2016年9月17日
中央大学（東京）
- ⑱ 鷹谷 絢, 岩澤伸治
Synthesis, Structure, and Catalysis of Newly Designed Palladium Complexes Having a Heavier Group 13 Element as a Supporting Ligand
錯体化学会 第66回討論会
2016年9月10日-12日
福岡大学 七隈キャンパス（福岡市城南区）（福岡）
- ⑲ 斉藤成将, 鷹谷 絢, 岩澤伸治

ビスホスフィノターピリジンを N,P-多座配位子として利用するガリウム-イリジウム二核
金属錯体の合成と反応
錯体化学会 第 66 回 討論会
2016 年 9 月 10 日-12 日
福岡大学 七隈キャンパス (福岡市城南区) (福岡)

- ⑳ 植木加奈子, 齊藤成将, 鷹谷 絢, 岩澤伸治
新規 PGaP-ピンサー型配位子をもつロジウム錯体の合成と反応
錯体化学会 第 66 回 討論会
2016 年 9 月 10 日-12 日
福岡大学 七隈キャンパス (福岡市城南区) (福岡)

- 21 鷹谷 絢
配位子の精密設計を基盤とする新しい金属触媒機能の開拓
先端物質化学講演会 - 有機化学のフロンティア -
2016 年 8 月 30 日
九州大学先端物質化学研究所 (筑紫地区) (福岡)

- 22 鷹谷 絢
Synthesis, Structure, and Catalysis of New Transition Metal Complexes Having a Heavier
Group 13 Element as a Supporting Ligand
the 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis
2016年7月10日-15日
京都テルサ (京都)

- 23 齊藤成将, 鷹谷 絢, 岩澤伸治
Synthesis, Structure, and Reactivity of Gallium-Iridium Heterobimetallic Complexes
Utilizing an N,P-Multidentate Ligand
日本化学会第96春季年会(2016)
2016年3月24日
同志社大学 京田辺キャンパス (京都)

- 24 齊藤成将, 鷹谷 絢, 岩澤伸治
Synthesis, Structure, and Reactivity of Gallium-Late Transition Metal
Heterobimetallic Complexes
IKCOC-13,
2015年11月11日リーガロイヤルホテル (京都)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

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

6. 研究組織