

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03019

研究課題名(和文) 金属元素を配位子として活用する新触媒・新反応の開発

研究課題名(英文) Development of precisely designed metalloligands for new transition metal catalysis

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) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：「アルミニウムなどの金属を配位子として用いる」という発想のもと、独自に設計した鏑型配位子を用いることで、13族金属(Al, Ga, In)と10族や9族(Pd, Ir, Rh)金属間結合を持つ二核錯体の効率的かつ系統的な合成法を確立した。また、これら13族金属配位子が発揮する特異な触媒機能を探求した結果、Al-Pd錯体が不活性分子である二酸化炭素のヒドロシリル化反応において世界最高の触媒活性(TOF = 19300 h⁻¹, rt, 1 atm)を示すことや、Ga-Rh錯体がニトリルの効率的かつ化学選択的ヒドロシリル化反応を起こすことなどを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、独自に開発した遷移金属二核錯体が、二酸化炭素の超効率的固定化反応などにおける超効率的触媒として機能することを明らかにした。これは、省資源・省エネルギー型の有用物質合成を実現するものとして大きな意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：We have successfully synthesized a series of palladium complexes having a Z-type, group 13 metalloligand utilizing 6,6''-bis(phosphino)-2,2':6',2''-terpyridine derivatives as an efficient scaffold for M-E bonds (E = Al, Ga, In). Systematic investigation revealed unique characteristics of the Al-metalloligand in both structure and reactivity, which exhibited the highest catalytic activity for hydrosilylation of CO₂ ever reported (TOF = 19300 h⁻¹). We have also achieved synthesis of an Ir complex having a pincer-type gallylene ligand through the complexation-induced reduction of Ga(III) by Ir(I) utilizing the N,P-multidentate ligand. The pincer-type structure enabled various reactions at Ir with keeping the gallylene ligand intact. Furthermore, we also demonstrated that the Ga-Rh complex can be an efficient catalyst for hydrosilylation of nitriles to imine oxidation level. This is a highly useful method for the synthesis of oximes from nitriles.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機合成化学 有機金属化学 錯体化学

1. 研究開始当初の背景

一般に、パラジウムやロジウムに代表される後周期遷移金属錯体は、その金属—炭素結合の分極が小さく、求核性や塩基性が低い。これは、後周期遷移金属反応剤が、有機リチウムやマグネシウムなどの典型金属反応剤と反応性が大きく異なる理由の一つである。従って、例えば近年、後周期遷移金属触媒による単純炭化水素の C-H 結合活性化を介した分子変換反応が数多く報告されているものの、生じた炭素—金属結合を分子間求核反応に用いる反応例は数少ない。そのような反応には、古典的ながらも等モル量の典型金属反応剤を用いる直接メタル化反応が有用であり、未だに広く利用されているのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究では、アルミニウムなどの金属を配位子として活用することで、「後周期遷移金属でありながら極めて高いイオン結合性・求核性を持つ有機遷移金属錯体の創製と、それを活性種とする高難度分子変換反応の実現」を目指す。すなわち、後周期遷移金属錯体としての反応性（酸化的付加、挿入、C-H 結合活性化など）と、典型金属反応剤・前周期遷移金属（有機リチウム、マグネシウム、ランタノイドなど）に匹敵する高反応性（求核性、メタセシス活性など）を兼ね備えた革新的遷移金属錯体を創り出し、従来の触媒では実現不可能な単純炭化水素化合物と二酸化炭素や窒素分子など不活性小分子の効率的分子変換を実現する。

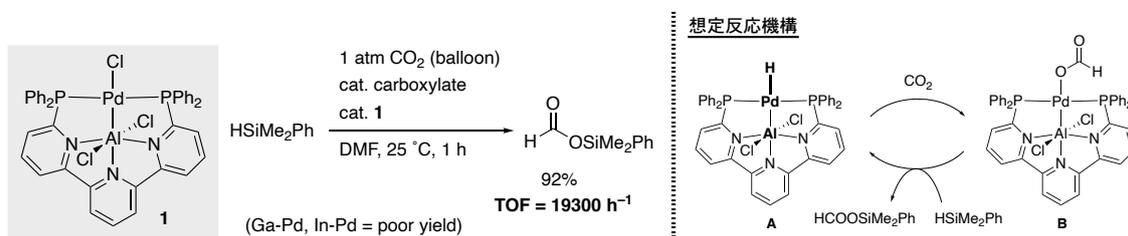
3. 研究の方法

アルミニウム-パラジウム錯体を用いる高難度分子変換反応の開発（触媒反応開発）、アルミニウム配位子の特異な触媒機能の解明（機構解析、理論計算）、アルミニウム以外の様々な“金属配位子”の創出に基づく新機能・新触媒反応の開拓（新領域開拓）、の3つに大別して研究を展開する。通じて、「錯体分子の精密設計による反応制御」と「多様な金属錯体の創出」が鍵であり、合成化学、錯体化学、理論計算などを駆使して、合理的かつ多角的なアプローチで研究を推進する。

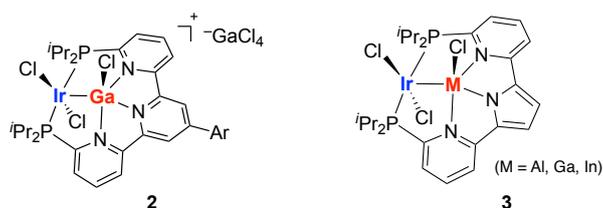
4. 研究成果

6,6'-bis(phosphino)-2,2':6'2"-terpyridine を配位子として用いることで、13 族金属—パラジウム間結合を持つ異種二核金属錯体の合成と構造解析に成功した。これらの金属錯体について触媒反応への利用を検討した結果、アルミニウムを配位子として持つパラジウム錯体 **1** 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、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。本反応の反応機構として、パラジウムヒドリド錯体が二酸化炭素と反応することでホルメート錯体となり、これがシランとトランスメタル化して触媒活性種が再生するものと考えている。また、他の 13 族金属（ガリウム、インジウム）と比較検討した結果、支持配位子をアルミニウムとした時だけ、そのトランス配位子との結合が大きく伸長し、高いイオン結合

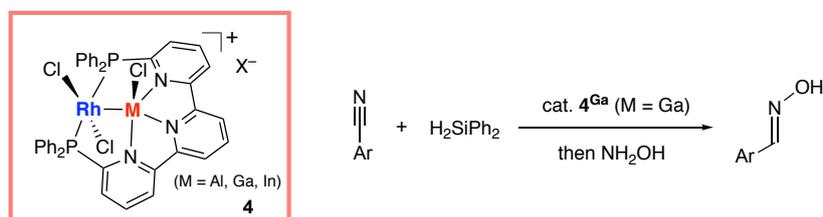
性を持つことが、X線結晶構造解析や理論計算から明らかとなった。これらの結果は、適切に設計した *N,P*-ハイブリッド型多座配位子をプラットフォームとして利用することで、様々な新規異種二核金属錯体の収束的ライブラリー合成が可能であること、ならびにこのような金属を配位子に持つ後周期遷移金属触媒が、従来の単核錯体にはない高い求核性をもち、不活性分子活性化反応の有望な触媒となることを実証したものとして大きな意義を持つ。



本反応系をパラジウムに代わり 9 族金属錯体へと適用して検討を進めた結果、6,6'-bis(phosphino)terpyridine を銑型配位子として用いることで、Ga-Ir 二核錯体 **2** の合成に成功した。構造解析と理論計算、ならびに様々な錯体反応から、本錯体がこれまで例のない中性 1 価ガリウム (ガリレン) をピンサー型配位子とするイリジウム錯体であることを明らかにした。また、本錯体を 2 電子還元することで 2 つのガリウム配位子を持つ低原子価イリジウム錯体へと変換できることや、シランとの反応によりイリジウムヒドリド錯体が生成することなどを見出し、本ガリレン配位子が高い電子供与能と安定性を持つ有望なメタロリガンドとして機能することを明らかとした。さらに、5-bis(6-phosphino-2-pyridyl)pyrrolide 誘導体を新しい銑型配位子として用いることで、アニオン性 1 価 13 族金属を配位子に持つイリジウム錯体 **3** の合成と構造解析、錯体反応の開発にも成功した。



また、本研究をロジウム錯体へと展開した結果、中性 1 価 13 族金属をメタロリガンドとして持つ M-Rh 二核錯体 **4** (M = Al, Ga, In) の合成と構造解析に成功した。これらの触媒機能について検討した結果、Ga-Rh 二核錯体 **4^{Ga}** を触媒として用いると低反応性分子であるニトリルの化学選択的ヒドロシリル化反応が円滑に進行することを見出し、オキシム誘導体の効率的合成法を開発することに成功した。通常のリジウム触媒を用いると、そもそも反応性が低いことに加え、過剰反応によりアミンが主生成物となる。本結果は、ガリウムを配位子に持つロジウム錯体の高い求核性、ならびに特異な化学選択性を実証したものとして大きな意義を持つ。



以上の結果は、金属-金属結合を介して 13 族金属が電子受容性配位子として機能し、後周期遷移金属の酸化数を形式的に +2 変化させることで、通常の単核錯体とは全く異なる反応性を実現できることを示している。構造解析や理論計算の結果、13 族金属配位子の効果により Pd-H や Rh-H 中間体が、通常の単核錯体と比較して極めて高いイオン結合性を持つ超求核的活性種として働き、不活性な極性二重結合化合物の還元を効率的に起こしていることも明らかとした。本基盤研究 B で得た成果は、金属-金属結合の効率的合成法を確立し、その精密有機合成化学における有用性を実証したのものとして大きな意義を持つ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Fukuda Kazuishi, Iwasawa Nobuharu, Takaya Jun | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Ruthenium-Catalyzed ortho C-H Borylation of Arylphosphines | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 2850 ~ 2853 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201813278 | 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 Takaya Jun, Iwasawa Nobuharu | 4. 巻 2018 |
| 2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Reactivity of a Mononuclear 2-(Ge-H)palladium(0) Complex Bearing a PGeP-Pincer-Type Germyl Ligand: Reactivity Differences between Silicon and Germanium | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 5012 ~ 5018 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201801257 | 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 Imayoshi Ryuji, Nakajima Kazunari, Takaya Jun, Iwasawa Nobuharu, Nishibayashi Yoshiaki | 4. 巻 2017 |
| 2. 論文標題 Synthesis and Reactivity of Iron- and Cobalt-Dinitrogen Complexes Bearing PSiP-Type Pincer Ligands toward Nitrogen Fixation | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry | 6. 最初と最後の頁 3769 ~ 3778 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201700569 | 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 Takaya Jun, Iwasawa Nobuharu | 4. 巻 139 |
| 2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Catalysis of Palladium Complexes Bearing a Group 13 Metalloligand: Remarkable Effect of an Aluminum-Metalloligand in Hydrosilylation of CO ₂ | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 6074 ~ 6077 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b02553 | 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 Saito Narumasa, Takaya Jun, Iwasawa Nobuharu | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Stabilized Gallylene in a Pincer Type Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity of PGa I P Ir Complexes | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 9998 ~ 10002 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201904968 | 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 Takaya Jun, Hoshino Mayuko, Ueki Kanako, Saito Narumasa, Iwasawa Nobuharu | 4. 巻 48 |
| 2. 論文標題 Synthesis, structure, and reactivity of pincer-type iridium complexes having gallyl- and indyl- metalloligands utilizing 2,5-bis(6-phosphino-2-pyridyl)pyrrolide as a new scaffold for metal- metal bonds | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Dalton Transactions | 6. 最初と最後の頁 14606 ~ 14610 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt03443a | 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 Takaya Jun, Ogawa Koki, Nakaya Ryota, Iwasawa Nobuharu | 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 Catalysis | 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 Yamada Ryosuke, Iwasawa Nobuharu, Takaya Jun | 4. 巻 58 |
| 2. 論文標題 Rhodium Catalyzed C-H Activation Enabled by an Indium Metalloligand | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition | 6. 最初と最後の頁 17251 ~ 17254 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201910197 | 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 - |

[学会発表] 計20件(うち招待講演 7件/うち国際学会 9件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kazuishi Fukuda, Ryosuke Yamada, Nobuharu Iwasawa, Jun Takaya |
| 2. 発表標題 Ru-Catalyzed C-H Borylation of Arylphosphines: A Powerful Tool for Modification of Phosphine Ligands |
| 3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Jun Takaya |
| 2. 発表標題 Exploring New Transition Metal Catalysis Utilizing Rationally Designed Metalloligands |
| 3. 学会等名 FHI-JST Joint Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryota Nakaya, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa |
| 2. 発表標題 PSiP-Platinum Complexes-Promoted C-H Bond Activation and Transformation of Benzene |
| 3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Jun Takaya |
| 2. 発表標題 Exploring New Transition Metal Catalysis Utilizing Rationally Designed Group 13 Metalloligands |
| 3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Jun Takaya |
| 2. 発表標題 Exploring New Transition Metal Catalysis Utilizing Rationally Designed Group 13 Metalloligands |
| 3. 学会等名 4th International Conference on Organometallic and Catalysis 2018 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Jun Takaya |
| 2. 発表標題 Exploring New Transition Metal Catalysis Utilizing Rationally Designed Metalloligands |
| 3. 学会等名 The 1st Sino-Japanese Symposium on Catalysis for Precision Synthesis (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryosuke Yamada, Nobuharu Iwasawa, Jun Takaya |
| 2. 発表標題 13 族金属を配位子とする Cp ロジウムならびにイリジウム錯体の合成と反応 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Mayuko Hoshino, Kanako Ueki, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa |
| 2. 発表標題 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 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kai Takizawa, Norio Miura, Tatsuyoshi Ito, Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa |
| 2. 発表標題 高周期 14 族元素含有ピンスー型配位子を持つ鉄-亜鉛複核錯体の合成と反応 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kazuishi Fukuda, Nobuharu Iwasawa, Jun Takaya |
| 2. 発表標題 ルテニウム触媒によるアリールホスフィンのオルト位 C-H 結合ホウ素化反応 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Jun Takaya |
| 2. 発表標題 金属ハイブリッド触媒 ~どう作るか? 何ができるか? ~ |
| 3. 学会等名 第8回 CSJ化学フェスタ2018 コラボレーション企画 「1+1は3?」ハイブリッド触媒が紡ぎ出す新反応化学(招待講演) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kazuishi Fukuda, Ryosuke Yamada, Nobuharu Iwasawa, Jun Takaya |
| 2. 発表標題 Ruthenium-Catalyzed C-H Borylation of Aryl Phosphines |
| 3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Jun Takaya, Akira Shiozuka, Narumasa Saito, Nobuharu Iwasawa |
| 2. 発表標題 Highly Efficient Hydrosilylation Reactions Catalyzed by Al-Pd Bimetallic Complexes |
| 3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 斎藤 成将・鷹谷 絢・岩澤 伸治 |
| 2. 発表標題 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 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 |
| 3. 学会等名 第 64 回 有機金属化学討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Jun Takaya and Nobuharu Iwasawa |
| 2. 発表標題 Synthesis, Structure, and Catalysis of Palladium Complexes Bearing a Group 13 Metalloligand: Remarkable Effect of an Al-Metalloligand in Hydrosilylation of CO ₂ |
| 3. 学会等名 Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS19) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Narimasa Saito, Jun Takaya, and Nobuharu Iwasawa |
| 2. 発表標題 Synthesis, Structure and Reactivity of Iridium Complexes Having a Gallium-Containing Pincer Type Ligand |
| 3. 学会等名 Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS19) (国際学会) |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Jun Takaya |
| 2. 発表標題 Exploring New Transition Metal Catalysis Utilizing Rationally Designed Multifunctional Ligands |
| 3. 学会等名 The 2nd Base Metal Catalysis Symposium ~After Discussion~ (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 村上桃香・杉本忠大・鷹谷 絢・岩澤伸治 |
| 2. 発表標題 PGeP-ピンス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 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中屋良太・鷹谷 絢・岩澤伸治 |
| 2. 発表標題 高周期 14 族元素含有ピンスー型配位子を持つ白金錯体の合成と反応 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 塩塚 朗・斉藤成将・鷹谷 絢・岩澤伸治 |
| 2. 発表標題 Al-Pd 二核錯体を触媒とするヒドロシリル化反応の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 |
| 4. 発表年 2018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 |
|---------|---------|
|---------|---------|