

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究（研究課題提案型）

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20200049

研究課題名（和文）ピンサー型異種二核金属錯体の創製に基づく二酸化炭素、メタンの触媒的固定化反応開発

研究課題名（英文）Catalytic Fixation of Carbon Dioxide and Methane Based on Design and Synthesis of Pincer-Type Heterobimetallic Transition Metal Complexes

研究代表者

鷹谷 絢（TAKAYA JUN）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：60401535

研究成果の概要（和文）：ピンサー型金属錯体触媒の精密設計に基づき、二酸化炭素固定化反応ならびにメタンの炭素-水素結合活性化反応の開発に取り組んだ。その結果、新しい形式の二酸化炭素固定化反応として、アレンや1,3-ジエンといった単純不飽和炭化水素を原料とするヒドロカルボキシル化反応の開発に成功した。また、新しい形式の炭素-水素結合活性化反応として、ロジウム触媒を用いる芳香族炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応の開発にも成功した。

研究成果の概要（英文）：We have developed hydrocarboxylation reaction of simple unsaturated hydrocarbons such as allenes and 1,3-dienes with CO<sub>2</sub> catalyzed by newly designed PSiP-pincer type palladium complex, giving synthetically useful beta, gamma-unsaturated carboxylic acid derivatives in high yield and regioselectivity. Moreover, the first example of direct carboxylation of non-activated sp<sup>2</sup>-C-H bond of arenes has been developed by the use of rhodium catalyst.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2009年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
年度			
年度			
総計	23,900,000	7,170,000	31,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・複合化学，有機化学・合成化学

キーワード：合成有機化学，錯体・有機金属化学，錯体化学

## 1. 研究開始当初の背景

現代社会の持続的発展のために21世紀の物質生産に課される制約条件は、省エネルギー、省資源、環境調和の3点であり、これらを満たす物質生産法の開発が我々化学者に急務として課されている。このような要望に対し、二酸化炭素やメタンといった豊富に存在する気体小分子を有用な1炭素資源としてとらえ、これらを有用有機化合物へと変換する触媒的合成反応を開発することは一つの有望なアプローチである。しかしなが

ら、これら小分子は化学的に不活性であり、その効率的活性化と（特に炭素原子との）触媒的結合形成反応を効率的に行う分子変換反応はほとんど報告されていなかった。

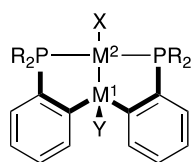
## 2. 研究の目的

二酸化炭素やメタンといった不活性小分子を活性化する挑戦的分子変換反応を実現するには、既存の錯体触媒を用いる通常的合成反応開発手法では対応不可能であり、錯体触媒の構造を精密かつ斬新に設計・合成し、

その機能を理解し合理的に利用する戦略的アプローチが必要であると考えられる。そこで筆者は、二酸化炭素の炭素-酸素二重結合やメタンの炭素-水素結合を二つの金属による協同作用により活性化することが可能な新規異種二核金属錯体としてピンサー型二核金属錯体を提案し、これを触媒とする二酸化炭素、メタンの触媒的固定化反応の実現を目指した。本研究で鍵となるのは、(1)金属間結合に起因する強力な電子供与性、電子求引性の発現、(2)二酸化炭素およびメタンの二重活性化、(3)酸化状態の自在調節機能といった、異種二核金属錯体が発揮する「異種金属間協同作用」であり、新規異種二核金属錯体の「設計・合成」に基づいて、その「理解」と「利用」を目指すことで、研究を多角的に推進することを考えた。

### 3. 研究の方法

二つの金属原子により二酸化炭素やメタンを活性化し基質分子との結合形成を行うには、(1)二つの金属を強固に連結し、反応系中での解離を抑制する配位子設計が求められる。また、二つの金属の組み合わせを広範囲にわたって系統的に検討するには、(2)汎用的かつ収束的合成経路の開発が望ましい。そこで筆者は、*o*-ホスフィノアリール基を連結配位子の基本構造とする新規異種二核金属錯体(下図参照)を考案した。本錯体はいわば、三座配位子の中心に金属原子を配置した「金属含有ピンサー型錯体」であり、その強固なピンサー型構造に起因し金属間結合が高い安定性を持つ一方、金属  $M^2$  は十分な空の配位場を有し、金属間協同作用を生かした触媒機能の発現が十分期待できる。一方、本ピンサー型二核金属錯体は、金属  $M^1$  を含むピンサー型配位子部位を合成した後、金属  $M^2$  と連結させるという収束的合成経路による合成が可能であり、典型金属から遷移金属までを包括する多様な異種二核金属錯体をライブラリー的に合成できる。これにより、ユニークな金属原子間協同効果を発揮する二核金属系の探索を推進することとした。



### 4. 研究成果

(1)アレンや1,3-ジエンのヒドロカルボキシル化反応

ピンサー型錯体として、 $M1$ にケイ素、 $M2$ にパラジウムを持つシリルピンサー型パラジウム錯体を合成し、その触媒としての利用を種々検討した。その結果、1気圧の二酸化炭素

雰囲気下、種々のアレンに対し触媒量の本錯体を  $AlEt_3$  または  $ZnEt_2$  存在下作用させると、酸処理後、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸が高収率で得られることを見いだした。本反応ではまず、系中で平衡的に生じるシリルピンサー型ヒドリド錯体とアレンとのヒドロメタル化により  $\alpha$ -アリルパラジウム錯体が生成し、これが二酸化炭素へ求核付加することでパラジウムカルボキシレート錯体となる。続いて、 $AlEt_3$  または  $ZnEt_2$  とのトランスメタル化ならびに  $\beta$ -水素脱離を起こすことで、触媒活性種であるヒドリド錯体が再生するとともに、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸塩を与えたものと考えられる。二酸化炭素への求核付加は多置換炭素上で進行し、1,1-二置換アレンとの反応により 1位に4級炭素を持つ  $\alpha$ -不飽和カルボン酸を高選択的に与える。本反応は、室温下わずか1 mol%の触媒でも進行する高効率的二酸化炭素固定化反応である。

さらに本反応を汎用性の高い合成反応へと展開することを目指し、原料としてより入手容易な1,3-ジエン類を用いる実用的かつ高効率なヒドロカルボキシル化反応について検討を行った。その結果、イソプレンに対し、THF中、1気圧の二酸化炭素雰囲気下、触媒量のパラジウム錯体をトリエチルアルミニウムとともに作用させると、ヒドロカルボキシル化反応が進行し、2,3-ジメチル-3-ブテン酸がほぼ単一の生成物として高収率で得られることを見出した。このときカルボキシル化における位置異性体は全く生成せず、なおかつ触媒回転数(TON)は274にまで達することが明らかとなった。本反応は鍵活性種として生じるピンサー型ヒドリドパラジウム錯体のジエンとの位置選択的なヒドロメタル化、ならびに生じる  $\alpha$ -アリルパラジウム錯体の多置換炭素上での位置選択的求核付加によって進行しているものと考えている。さらに本反応は、1,3-ブタジエンにも適用可能であり、2重結合の異性化を起こした(*E*)-2-メチル-2-ブテン酸が主生成物となるものの、カルボキシル化体をTON 524で得ることができた。さらに多様な置換ジエン誘導体のヒドロカルボキシル化にも成功しており、PSiPピンサー型パラジウム錯体を触媒とする、より反応性の高い高効率的二酸化炭素の還元的アルキル化反応の開発に成功した。これらの成果は、単純な不飽和炭化水素を原料として用いる実用的二酸化炭素固定化反応を初めて実現したものであり、非常に大きな意義を持つ。

(2)芳香族炭化水素の $sp^2$ -炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応

メタンの炭素-水素結合活性化反応開発に取り込む過程で、より直載的な二酸化炭素固定化反応である「芳香族炭化水素分子の $sp^2$ 炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応」を

開発することに成功した。すなわち、メチルアルミニウム反応剤存在下， $[RhCl(\text{coe})_2]_2/P(\text{Cy})_3$ を触媒とすることで、フェニルピリジン誘導体の $o$ -位C-H結合の直接カルボキシル化が、1気圧の二酸化炭素雰囲気下で進行することを見いだした。本反応では、メチルロジウム種により、ピリジン環を配向性官能基とするC-H結合活性化が進行した後、メタンが還元的脱離することで一価アリールロジウム錯体が生成する。続いてこれが二酸化炭素と反応することでカルボキシル化が進行するとともに、メチルアルミニウムとのトランスメタリ化により触媒活性種であるメチルロジウム種が再生する。高い単座ホスフィン配位子の選択と、メチル化とメタンの還元的脱離との組み合わせにより高い求核力を持つ一価アリールロジウム種が生成する触媒サイクルを構築した点が成功の鍵である。本反応は種々のフェニルピリジン誘導体に適用可能であり、フェニル基上にエステルやビニル基、フッ素などが存在してもこれらが損なわれることなく炭素-水素結合のカルボキシル化が円滑に進行するのに加え、フランやベンゾフランといった複素芳香環にも適用可能である。配位性官能基として、ピリジン以外にピラゾールも利用可能であった。本反応は、活性化されていない芳香族C-H結合を切断し二酸化炭素と触媒的に反応させた初めての例であり、「単純炭化水素C-H結合の直接カルボキシル化」の実現に向けた嚆矢たるものとして大変重要である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

- Efficient Synthesis of Diborylalkenes from Alkenes and Diboron by a New P*Si*P-Pincer Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation, Takaya, J.; Kirai, N.; Iwasawa, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12980-12983. 査読有り
- Reaction of Bis( $o$ -phosphinophenyl)silane with  $M(\text{PPh}_3)_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ): Synthesis and Structural Analysis of  $\sigma^2$ -(Si-H) Metal(0) and Pentacoordinate Silyl Metal(II) Hydride Complexes of the Ni Triad Bearing a P*Si*P-Pincer Ligand, Takaya, J.; Iwasawa, N. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8814-8821. 査読有り
- [3+2] Cycloaddition of Metal-Containing Azomethine Ylides for Highly Efficient Synthesis of Mitosene Skeleton, Takaya, J.; Miyashita, Y.; Kusama, H.; Iwasawa, N.; *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4455-4466. 査読有り
- Efficient One-to-One Coupling of Easily Available 1,3-Dienes with Carbon Dioxide, Takaya, J.; Sasano, K.; Iwasawa, N.; *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1698-1701. 査読有り
- Rhodium(I)-Catalyzed Direct Carboxylation of Arenes with  $\text{CO}_2$  via Chelation-Assisted C-H Bond Activation., Mizuno, H.; Takaya, J.; Iwasawa, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1251-1253. 査読有り
- [4+2] Cycloaddition Reaction of Cyclic Alkyne -  $\{\text{Co}_2(\text{CO})_6\}$  Complexes with Dienes., Iwasawa, N.; Ooi, I.; Inaba, K.; Takaya, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7534-7537. 査読有り
- Molybdenum(0)-Promoted Carbonylative Cyclization of  $o$ -Haloaryl and  $\sigma$ -Haloalkenylimine Derivatives by Oxidative Addition of a Carbon( $\text{sp}^2$ )-Halogen Bond: Preparation of Two Types of  $\sigma$ -Lactams., Takaya, J.; Sangu, K.; Iwasawa, N.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7090-7093. 査読有り
- Bis( $o$ -phosphinophenyl)silane as a Scaffold for Dynamic Behavior of H-Si and C-Si Bonds with Palladium(0)., Takaya, J.; Iwasawa, N. *Organometallics* **2009**, *28*, 6636-6638. 査読有り
- New Route to  $N$ -fused Tricyclic Indoles via Tandem [1,2]-Stevens-type. Rearrangement/1,2-Alkyl Migration of Metal-Containing Ammonium Ylide., Takaya, J.; Udagawa, S.; Kusama, H.; Iwasawa, N.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4906-4909. 査読有り
- Hydrocarboxylation of Allenes with  $\text{CO}_2$  Catalyzed by Silyl Pincer-Type Palladium Complex., Takaya, J.; Iwasawa, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15254-15255. 査読有り
- Copper (I)-Catalyzed Carboxylation of Aryl- and Alkenylboronic Esters., Takaya, J.; Tadami, S.; Ukai, K.; Iwasawa, N.; *Org. Lett.* **2008**, *10*,

## 〔学会発表〕(計 32 件)

1. 光学活性 *PSiP*-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするエナンチオ選択的カルボキシル化反応の開発, 伊藤 龍好・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012/03/26, 慶応大学
2. 光異性化能を有するピンサー型マンガントリカルボニル錯体の合成, 石河 智之・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012/03/26, 慶応大学
3. プロトン化を契機とするアルキン-コバルトカルボニル錯体からのアシルコバルト種の生成とそのアルケン類との反応, 大井 勲・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012/03/26, 慶応大学
4. *PSiP*-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とする非対称ジボロン合成, 喜来直裕・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012/03/28, 慶応大学
5. Chemistry of Borylpalladium(II) Complex with *PSiP*-Pincer Ligand: Synthesis, Structure, Reactivity and Synthetic Application, 鷹谷 絢, ISOMC 2011, 2011/11/11, 大阪大学
6. シリルピンサー型パラジウムヒドリド錯体によるエチレンのヒドロメタル化反応: ケイ素-水素結合の動的挙動と二つの反応経路, 鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 2 春季年会, 2012/03/28, 慶応大学
7. *PSiP*-ピンサー型パラジウム錯体を触媒とするアルケン類の脱水素ボリル化ジボリルアルケンの効率的合成, 鷹谷 絢, 第 2 回分子活性化若手セミナー, 2011/9/23, 洞爺サンパレス
8. *PSiP*-ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成と反応, 喜来直裕・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 錯体化学会第 6 1 回討論会, 2011/9/18, 岡山理科大学
9. ロジウム触媒を用いるキレート形成を利用したアレーン類の直接カルボキシル化反応, 水野肇・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 第 58 回有機金属化学討論会, 2011/9/8, 名古屋大学
10. プロトン化を契機とするアルキン-コバルトカルボニル錯体からのアシルコバルト種の生成とその反応, 大井勲・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 第 58 回有機金属化学討論会, 2011/9/8, 名古屋大学
11. シリルピンサー型錯体の化学-錯体反応から触媒反応開発まで-, 鷹谷 絢, 有機金属若手研究者の会, 2011/9/6, 名古屋大学
12. Palladium-Catalyzed Oxidative Coupling Reaction of Terminal Alkyne-Dicobalthexacarbonyl Complexes, 菅拓也・藤田晶子・鷹谷 絢・岩澤 伸治, OMCOS-16, 2011/07/26, Shanghai, CHINA
13. Efficient Synthesis of Diborylalkenes from Alkenes and Diboron by *PSiP*-Pincer Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation, 鷹谷 絢・喜来直裕・岩澤 伸治, OMCOS-16, 2011/07/26, Shanghai, CHINA
14. Rhodium(I)-Catalyzed Direct Carboxylation of Arenes with CO<sub>2</sub> via Chelation-Assisted C-H Bond Activation, 水野肇・鷹谷 絢・岩澤 伸治, OMCOS-16, 2011/07/26, Shanghai, CHINA
15. ロジウム触媒を用いるアリールボロン酸エステルカルボキシル化反応: 高活性触媒の開発と反応機構に関する考察, 山本 弘樹・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011/03/26, 神奈川大学
16. 新規 1 4 族元素含有ピンサー型パラジウム錯体の合成と反応, 中村修平・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011/03/26, 神奈川大学
17. *PSiP*-ピンサー型配位子を有するボリルパラジウム錯体の合成と反応, 喜来直裕・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011/03/27, 神奈川大学
18. イソベンゾチオフィン-ジコバルトヘキサカルボニル錯体の合成と反応, 菅拓也・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011/03/27, 神奈川大学
19. ロジウム触媒を用いるキレート形成を利用した sp<sup>2</sup>炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応, 水野肇・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 日本化学会第 9 1 春季年会, 2011/03/27, 神奈川大学
20. 新規な金属錯体触媒の精密設計に基づく不飽和炭化水素の分子変換, 鷹谷 絢, 分子活性化 若手セミナー, 2010/12/10, 分子科学研究所
21. *PSiP*-ピンサー型パラジウム( )錯体を触媒とするアルケンの形式的 C-H ボリル化反応, 喜来直裕・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 第 57 回有機金属化学討論会, 2010/9/18, 中央大学
22. *PSiP* ピンサー型パラジウム錯体を触媒とする 1,3-ジエン類のヒドロカルボキシル化反応, 佐々野浩太・鷹谷 絢・岩澤 伸治, 第 57 回有機金属化学討論会, 2010/9/18,

- 中央大学
23. P*Si*Pピンサー型パラジウム錯体を触媒とする1,3-ジエン類のヒドロカルボキシル化反応, 佐々野浩太・鷹谷 絢・岩澤伸治, 日本化学会第90春季年会, 2010/03/27, 近畿大学本部キャンパス
  24. PNPピンサー型レニウムカルボニル錯体の光異性化反応に基づく機能性金属錯体の創製, 金子将土・鷹谷 絢・岩澤伸治, 日本化学会第90春季年会, 2010/03/27, 近畿大学本部キャンパス
  25. ホウ酸エステルを経由するアレーン類のワンポットカルボキシル化反応, 只見聡・鶴飼和利・鷹谷 絢・岩澤伸治, 日本化学会第90春季年会, 2010/03/26, 近畿大学本部キャンパス
  26. *PSiP*ピンサー型金属錯体を触媒とする二酸化炭素固定化反応の開発, 鷹谷 絢, 大学院教育プログラム 院生企画シンポジウム, 2010/03/06, 九州大学
  27. One-pot Protocol for Carboxylation of Arenes via their Boronic Esters, 只見聡・鶴飼和利・鷹谷 絢・岩澤伸治, IKCOC-11, 2009/11/12, リーガロイヤルホテル京都
  28. P*Si*Pピンサー型ニッケルならびにパラジウム錯体を用いる求核的カルボキシル化反応, 佐々野浩太・鷹谷 絢・岩澤伸治, 有機合成化学セミナー, 2009/09/16, 群馬県前橋市中央公民館
  29. 環状アルキン-コバルトカルボニル錯体の[4+2]付加環化反応, 大井 勲・稲葉健一・鷹谷 絢・岩澤伸治, 第56回有機金属化学討論会, 2009/09/10, 同志社大学今出川キャンパス
  30. Hydrocarboxylation of Allenes with CO<sub>2</sub> Catalyzed by Silyl Pincer-Type Palladium Complex, 鷹谷 絢・岩澤伸治, OMCOS-15, 2009/07/28, Glasgow, UK
  31. シリルピンサー型ニッケルならびに白金ヒドリド錯体の合成研究, 鷹谷 絢・岩澤伸治, 日本化学会第89春季年会, 2009/03/29, 日本大学理工学部船橋キャンパス
  32. Pd触媒を用いる末端アルキン-ジコバルトヘキサカルボニル錯体のカップリング反応, 藤田晶子・鷹谷 絢・岩澤伸治, 日本化学会第89春季年会, 2009/03/28, 日本大学理工学部船橋キャンパス

〔図書〕(計3件)

1. 「二酸化炭素固定化の新展開」  
鷹谷 絢・岩澤伸治、不活性結合・不活性分子の活性化、日本化学会、2011,

152-166.

2. 「遷移金属触媒を用いる求核的カルボキシル化反応」  
岩澤伸治, 鷹谷 絢、*触媒年鑑*, 触媒学会, 2011, 40.
3. 「二酸化炭素固定化の開発」  
岩澤伸治, 鷹谷 絢、*触媒*, 触媒学会, 2009, 51, 325.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鷹谷 絢 (TAKAYA JUN)

東京工業大学大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 60401535