

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2016

課題番号：24685006

研究課題名(和文)高周期14族元素-遷移金属間結合の触媒機能の開拓

研究課題名(英文)Development of new transition metal catalysts having a heavier group 14 element as a supporting ligand

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) 19,400,000円

研究成果の概要(和文)：独自の分子設計に基づいて「高周期14族元素含有ピンサー型錯体」を創製・利用することで、二酸化炭素や不飽和炭化水素の新しい分子変換反応を種々開発することに成功した。また、これらの遷移金属-高周期14族元素結合が持つ特異な触媒機能を解明し、その独自性と有用性を実証することで金属触媒設計の新指針を確立した。これらの成果は、合成化学分野における反応開発の新手法を開拓したものとしても大きな意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized new transition metal complexes bearing a group 14 element-centered pincer type ligand and successfully developed useful synthetic reactions of unreactive molecules such as carbon dioxide and unsaturated hydrocarbons utilizing these complexes as a catalyst. We also clarified unprecedented non-innocent behavior of the group 14 elements as a supporting ligand, which enabled new reaction mechanisms for bond activation and formation. These findings provide useful insights for designing transition metal catalysts in organometallic and synthetic organic chemistry.

研究分野：有機化学

キーワード：合成化学

## 1. 研究開始当初の背景

高周期 14 族元素化合物はユニークな反応性を示し、現代有機化学において非常に重要な反応剤として利用され研究されている。一方、高周期 14 族元素配位子を持つ遷移金属錯体に関する研究は、錯体の性質や反応性を調べる基礎研究がほとんどであり、触媒反応開発へと利用した例はほぼ皆無であった。

申請者は近年、中心元素にケイ素を持つピンサー型パラジウム錯体の錯体反応と触媒機能を報告した。これは、「通常高反応性部位として反応してしまう **Si-Pd** 結合が、その強固なピンサー型構造により反応に関与せず、一支持配位子として機能する」ことを期待して申請者が独自に設計したものである。実際、これを触媒として用いることで、「1,2-, 1,3-ジエンのヒドロカルボキシル化反応（二酸化炭素の還元的アリル化）」や「アルケンの脱水素ボリル化反応」といった新反応の開発に成功した。本申請課題は、このモデル検討における錯体設計を基とし、14 族元素、遷移金属、配位子構造についてより広範囲に徹底的に検討することで、「高周期 14 族元素—遷移金属結合の触媒機能」の探求と一般化を図るとともに、その特異な触媒機能を活用することで、新しい不活性結合・不活性分子変換反応を開発するものである。

## 2. 研究の目的

14 族元素、遷移金属、配位子構造についてより広範囲に徹底的に検討することで、「高周期 14 族元素—遷移金属結合の触媒機能」の探求と一般化を図るとともに、その特異な触媒機能を活用することで、新しい不活性結合・不活性分子変換反応を開発する。具体的な高周期 14 族元素—遷移金属結合の触媒機能として、「トランス影響」、「動的共有結合性」に着目し、これらを総合して発揮する錯体触媒を開発する。前者により金属錯体を高活性化し、後者により金属中心の酸化状態と構造を自在に制御することで、不活性結合・不活性分子活性化のための新手法を実現する。具体的な分子変換反応として、1) 不活性分子である二酸化炭素の新分子変換、2) 単純アルケンを用いる還元的アルキル化反応、3) 炭素—水素結合活性化反応、などの実現を目指す。

## 3. 研究の方法

モデル錯体の錯体構造と触媒反応を基に、他の高周期 14 族元素と遷移金属の組み合わせへ展開し、新触媒開発と高機能化を行う有機元素・錯体化学的検討 (①)、還元的アルキル化と脱水素カップリングによるアルケンの新変換反応開発 (②)、ならびに C-H 結合活性化の実現 (③)、に大別して研究を展開する。また、反応機構解析を通して、④高周期 14 族元素配位子の特異な触媒機能を解明する。錯体触媒の精密設計と高機能化を基盤とし、有機化学、錯体化学、反応機構解析、

計算化学的手法を駆使し、多角的に研究を展開する。

## 4. 研究成果

14 族元素、遷移金属、配位子構造について改良した新触媒を用いることで、目標として掲げた、1) 不活性分子である二酸化炭素の新分子変換、2) 単純アルケンを用いる還元的アルキル化反応、3) 炭素—水素結合活性化反応、を達成した。また反応機構について詳細に検討した結果、4) 高周期 14 族元素配位子が持つ特異な触媒機能を解明し、その有用性と独自性を実証することにも成功した。これらの成果について、以下簡潔に述べる。

## 1) 二酸化炭素の新分子変換

高周期 14 族元素として、ケイ素に代えてゲルマニウムを有するピンサー型パラジウム錯体を開発・利用することで、ギ酸塩を還元剤かつ二酸化炭素源として用いるアルケンのヒドロカルボキシル化反応を実現することに成功した。本反応は、反応系中で触媒量発生する低反応性の二酸化炭素を、触媒的に発生する炭素求核剤で捕捉する、極めて珍しい形式の二酸化炭素固定化反応である。過剰の二酸化炭素と、金属還元剤を必要としない、合成化学的に極めて有用かつ実用的なカルボン酸合成法として大きな意義を持つ。

## 2) アルケンを用いる還元的アルキル化反応

リン原子上にアルキル置換基を持つ PGeP-ピンサー型パラジウム錯体を新たに設計・開発することで、アルケン類のヒドロカルボキシル化反応（二酸化炭素のアルキル化反応）を実現することに成功した。スチレン類や、電子不足アルケン類に対して進行し、対応する  $\alpha$ -置換プロピオン酸誘導体が高収率で得られる。本反応もギ酸塩を二酸化炭素源かつ還元剤として進行する、極めて合成化学的有用性の高い反応である。対応するケイ素、スズ配位子錯体では全く反応が進行せず、高周期 14 族元素配位子の特異な効果を実証することができた。

## 3) 炭素—水素結合活性化反応

側鎖配位子として窒素原子、中心金属として白金を持つ、PSiN-ピンサー型白金錯体 **1** を新たに設計・合成することで、不活性結合活性化反応の開発を試みた。その結果、本錯体を触媒として用いることで、フッ素置換アレーン類の  $sp^2$  炭素-水素結合ボリル化反応が進行し、フッ素置換芳香族ボロン酸エステル誘導体が高収率で得られることを見出した。本反応は白金触媒を用いて芳香族炭素—水素結合のボリル化を実現した初めての例である。また、基質のフルオロ基が、反応性の向上ならびに位置選択性の制御の 2 点で大きな効果を持つという、従来のイリジウム触媒系とは異なる興味深い特徴を明らかにすることもできた。

4) 高周期 14 族元素配位子が持つ特異な触媒機能の解明

PSiP-配位子が持つ特異な触媒機能の解明に取り組んだ結果、「ケイ素配位子の動的挙動」に基づき、上述の触媒反応の鍵中間体として  $\eta^2\text{-(Si-H)Pd(0)}$  錯体が存在することを明らかとし、その単離・構造解析に成功した。さらにこの  $\eta^2\text{-(Si-H)Pd(0)}$  錯体を鍵活性種とすることで、5配位遷移状態を経由するヒドロメタル化/ $\beta$ -水素脱離や、ジボロンとの可逆な  $\sigma$ 結合メタセシスによる B-Pd 結合形成が進行することを見出し、上述の触媒反応の鍵段階を明らかとした。同様の機構が、ゲルマニウム配位子においても進行していること、ならびにその中間体の安定性がケイ素配位子の場合と大きく異なることも明らかとした。これらの反応機構は、配位子の中心元素が強固に配位した通常のピンサー型錯体では実現不可能な結合形成・結合切断機構であり、“高周期 14 族元素配位子”という新しい配位子群の独自性と有用性を明確に示している。

以上の成果は、高周期 14 族元素配位子の動的挙動に基づく新しい結合活性化機構を解明し、触媒反応開発におけるその有用性を実証したものであり、金属触媒設計の新指針を提示する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 9 件)

1. Metallic reductant-free synthesis of alpha-substituted propionic acid derivatives through hydrocarboxylation of alkenes with a formate salt  
J. Takaya, K. Miyama, C. Zhu, N. Iwasawa, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 3982-3985. 10.1039/c7cc01377a, 査読あり
2. Fluorine-controlled C-H borylation of arenes catalyzed by a PSiN-pincer platinum complex  
J. Takaya, S. Ito, H. Nomoto, N. Saito, N. Kirai, N. Iwasawa, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 17662. 10.1039/c5cc07263h, 査読あり
3. Use of Formate Salts as a Hydride and a CO<sub>2</sub> Source in PGeP-Palladium Complex-Catalyzed Hydrocarboxylation of Allenes  
C. Zhu, J. Takaya, N. Iwasawa, *Org. Lett.*, **2015**, 17, 1814. 10.1021/acs.orglett.5b00692, 査読あり
4. Silyl Ligand-Mediated Reversible  $\beta$ -Hydrogen Elimination and Hydrometallation at Palladium  
J. Takaya, N. Iwasawa, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 11812. 10.1002/chem.201403220, 査読あり

5. Mechanistic Studies on the Stereoisomerization between Two Stereoisomeric, Isolable Five-Coordinate Borylpalladium(II) Complexes Bearing a Phenylene-Bridged PSiP-Pincer Type Ligand  
J. Takaya, N. Kirai, N. Iwasawa, *Organometallics*, **2014**, 33, 1499. 10.1021/om401004c, 査読あり
6. Two Reversible sigma-Bond Metathesis Pathways for Boron-Palladium Bond Formation: Selective Synthesis of Isomeric Five-Coordinate Borylpalladium Complexes  
N. Kirai, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 2493. 10.1021/ja400294m, 査読あり
7. PSiP-Pincer Type Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Borylation of Alkenes and 1,3-Dienes  
N. Kirai, S. Iguchi, T. Ito, J. Takaya, N. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, 86, 784. 10.1246/bcsj.20130004, 査読あり
8. Development of new catalytic synthetic reactions utilizing palladium complexes bearing a PSiP-pincer type ligand  
J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **2013**, 71. org/10.5059/yukigoseikyokaishi.71.417, 査読あり
9. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of Palladium Complexes Bearing a Tridentate PXP-Pincer Ligand of Heavier Group 14 Element (X = Ge, Sn)  
J. Takaya, S. Nakamura, N. Iwasawa, *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 967. org/10.1246/cl.2012.967, 査読あり

[学会発表] (計 16 件)

1. 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)
2. 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)

3. 鷹谷 絢

新しいピンサー型錯体の創製と利用 ー触媒設計に基づく合成反応開発の面白さー  
有機元素化学セミナー  
2016年9月17日  
中央大学 (東京)

4. 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 (東京)

5. Jun Takaya

Hydrocarboxylation of unsaturated hydrocarbons with CO<sub>2</sub> catalyzed by a palladium complex bearing a PGeP-pincer type ligand  
International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016)  
2016年10月25日-27日  
姫路商工会議所 (姫路)

6. 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)

7. 鷹谷 絢

金属錯体触媒の精密設計に基づく不飽和炭化水素のホウ素化反応の開発  
日本プロセス化学会 2016 ウィンターシンポジウム  
2016年11月11日  
タワーホール船橋 (東京)

8. 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)

9. 鷹谷 絢

高周期14族元素配位子の感応性挙動を鍵とする不活性分子変換反応の開発  
第26回万有仙台シンポジウム  
2015年6月6日  
仙台国際センター (宮城県)

10. 鷹谷 絢

高周期14族元素含有ピンサー型錯体の創製に基づく不飽和炭化水素の新分子変換反応の開発  
第31回有機合成化学セミナー  
9月18日  
休暇村 志賀島

11. 鷹谷 絢

Carboxylation of Unsaturated Hydrocarbons with CO<sub>2</sub> Catalyzed by Palladium Complexes Bearing a Group 14 Element-based Pincer Type Ligand  
日本化学会第95春季年会(2015)  
3月27日  
日本大学理工学部 船橋キャンパス

12. Jun Takaya, Naohiro Kirai, and Nobuharu Iwasawa,  
Synthesis, Structure, Reactivity, and Synthetic Application of Borylpalladium(II) Complexes with a PSiP-Pincer Ligand, 15<sup>th</sup> Asian Chemical Congress 2013, 2013/8/23, Resorts World Sentosa, Singapore

13. 鷹谷 絢

ケイ素配位子の動的挙動を鍵とする新触媒・新反応の開発, 第2回卓越拠点有機若手ワークショップ, 2013年11月18日, 京都大学

14. 鷹谷 絢

求核的遷移金属錯体の創製に基づく二酸化炭素固定化反応の開発, 次世代エネルギー物質科学の基盤構築, 2013年11月29日, 長崎大学

15. Jun Takaya

Hydrocarboxylation Reaction of Unsaturated Hydrocarbons with CO<sub>2</sub> Utilizing Group 14 Element-Containing Pincer Type Metal Complexes, ACT-C I2CNER Joint workshop, 2014/1/31, 九州大学

16. 鷹谷 絢

ケイ素配位子の動的挙動を鍵とする新触媒・新分子変換反応の開発, 研究会「金属新機能場の開発を目指して」, 2014年2月3日, 大阪大学

[図書] (計 6 件)

1. Heavier Group 14 Elements-Based Pincer Complexes in Catalytic Synthetic Transformations of Unsaturated Hydrocarbons  
Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, In *Pincer and Pincer-type Complexes; Application in*

*Organic Synthesis and Catalysis*,  
Wiley-VCH publishers, **2014**, 229-247.

2. Addition of CO<sub>2</sub> to Alkenes and Other Unsaturated Hydrocarbons

Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, In *Science of Synthesis –C-1 Building Blocks–*, Thieme-Chemistry. 1.1.8, **2014**, 281-308.

3. Carboxylation of Organometallic Reagents

Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa, In *Science of Synthesis –C-1 Building Blocks–*, Thieme-Chemistry, 2.5.4, **2014**, 263-288.

4. 「遷移金属触媒を用いる二酸化炭素固定化反応」

鷹谷 絢, 岩澤伸治, ファインケミカル, **42**, 11-30 (2013).

5. 「CO<sub>2</sub>原料からのカルボン酸合成技術」

鷹谷 絢, 岩澤伸治, 二酸化炭素の直接利用最新技術, 131-140 (2013).

6. 「芳香族炭化水素の触媒的カルボキシル化反応 –二酸化炭素とベンゼンからの安息香酸合成を目指す–」

鷹谷 絢, 岩澤 伸治, ペトロテック, **35**, 403-408 (2012).

[その他]

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

6. 研究組織

(1) 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