

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410038

研究課題名(和文)キャビティ型配位子を活用した効率的な二酸化炭素固定化反応の開発

研究課題名(英文)Development of an Efficient Carbon Dioxide Fixation Reaction by Taking Advantage of Cavity-shaped Ligand

研究代表者

佐瀬 祥平 (Sase, Shohei)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：90515165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素取り込み反応で生成したキャビティ型カルベン配位子を有するPd(II)ペルオキシカルボネート錯体が、ホスフィンに対して酸素原子移動反応を起こし、対応するPd(II)カルボネート錯体とホスフィンオキシドを与えることを見出した。また、ホスフィンへの酸素移動反応は塩化リチウムにより劇的に加速されることがわかった。塩化リチウムは、錯体からペルオキシカルボネート部位を遊離する役割を担っている。さらに、ペルオキシカルボネート錯体はスルホキシドに対しても酸素原子移動反応を起こし、Pd(II)カルボネートとスルホンを与えることを示した。

研究成果の概要(英文)：It was found that a Pd(II) peroxocarbonate complex bearing cavity-shaped carbene ligands, which is formed through carbon dioxide capture, undergo oxygen-atom transfer reaction toward a phosphine to afford a Pd(II) carbonate complex and the corresponding phosphine oxide. The oxygen-atom-transfer reaction was dramatically accelerated by lithium chloride, which plays a role of releasing the peroxocarbonate moiety from the Pd complex. In addition, it was shown that the peroxocarbonate complex reacts with a sulfoxide to form the Pd carbonate complex and a sulfone.

研究分野：有機典型元素化学

キーワード：キャビティ型配位子 二酸化炭素 N-複素環カルベン

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素は、広汎かつ豊富に存在する安価な分子であり、これを C1 源として活用するための手法が盛んに開発されてきた。近年になり、遷移金属触媒を活用することで、二酸化炭素を効率的に有機分子へ取り込ませる反応がめざましい発展を遂げている。しかし、自然界の光合成で実現されているような、空気中にわずかしか存在しない二酸化炭素を固定化できるような合成手法は未だ極めて少ないのが現状である。一方、これまでに我々は、分子全体としてのかさ高さを有しつつ、配位金属周辺に基質との反応空間を確保するという、従来にない立体的特性をもつキャビティ型カルベン配位子を独自に開発し、その遷移金属錯体の合成・反応について研究を行ってきた。その途上において、キャビティ型カルベン配位子を有する 0 価パラジウム錯体が、固体状態で空気中の酸素、および二酸化炭素をとりこみ、ペルオキシカルボナート Pd(II) 錯体に定量的に変換される、という興味深い反応性を見出した。この二酸化炭素取り込み反応は、配位金属周辺がより混雑した既存のカルベン配位子では全く進行せず、キャビティ型カルベンの立体的特性に起因した特色あるものである。ペルオキシカルボナート、CO₂ 部位は O-Pd-O 部位により活性化されているとみなすことができ、活性化された CO₂ 部位を有機分子に取り込ませることができれば、従来困難であった空気中に存在する二酸化炭素の取り込み反応が実現できると考えられる。

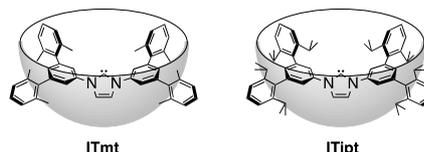
2. 研究の目的

本研究の目的は、キャビティ型カルベン配位子を有する遷移金属錯体を活用することで、空気中に存在する二酸化炭素を効率良く有機分子に取り込む反応の実現である。第一の目標は、Pd(0) 錯体が二酸化炭素および酸素を取り込んで生成するペルオキシカルボナート錯体を鍵化合物として用い、アルケンを酸化的にカルボキシル化することで効率的に環状カルボナートへと変換する量論反応の開発である。第二の目標は、量論反応で得られた知見を元に、空気中の二酸化炭素を活用した触媒的なアルケンの酸化的カルボキシル化反応を開発することである。

3. 研究の方法

窒素上に *m*-テルフェニル基をもつキャビティ型カルベン配位子を有する遷移金属ペルオキシカルボナート錯体を用いる。具体的には、テルフェニルユニットの末端芳香環上に Me, *i*-Pr 基を配し、かさ高さを変えたキャビティ型カルベン配位子 ITmt, ITipt を活用する。これらのカルベン配位子を有する遷移金属ペルオキシカルボナート錯体とアルケン・アルキンとの反応をおこなう。また、ペルオキシカルボナート錯体の性質をより深く理解することを目的として、ホスフィン、

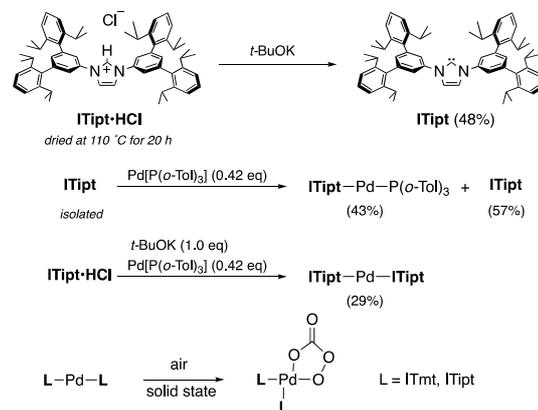
スルホキシドなど種々の反応剤との量論反応を精査する。これらの量論反応で得られた知見を踏まえて酸化的カルボキシル化反応へと展開する。



4. 研究成果

(A) Pd(II)ペルオキシカルボナート錯体の合成

末端芳香環にイソプロピル基を有するキャビティ型カルベン配位子 ITipt はこれまで合成が報告されていたものの、(1)カルベン ITipt の単離が困難、(2)ビスカルベン Pd(0) 錯体の収率が低い、という問題があった。そこで、まず ITipt の合成法の改良を検討した。種々検討した結果、前駆体であるイミダゾリウム塩の乾燥が重要であることがわかった。すなわち、イミダゾリウム塩 ITipt·HCl を 110 °C で 20 時間乾燥させた後、*t*-BuOK を作用させると ITipt が単離収率 48% で得られた。次に、単離した ITipt と Pd[P(*o*-Tol)₃]₂ との反応では、目的とする ITipt₂Pd(0) は得られず、モノカルベン錯体 ITiptPd[P(*o*-Tol)₃] と未反応の ITipt の混合物がおよそ 1:1 の比で得られた。一方、ITipt·HCl を Pd[P(*o*-Tol)₃]₂ 共存下で *t*-BuOK と反応させると、ITipt₂Pd(0) が単離収率 29% で得られた。系中に存在する *t*-BuOK、あるいはその脱プロトン化で生じたアルコールが置換反応を促進している可能性がある。Pd(II)ペルオキシカルボナート錯体は、キャビティ型カルベン配位子を有する Pd(0) 錯体に対し、酸素、二酸化炭素を作用させることで定量的に得られた。

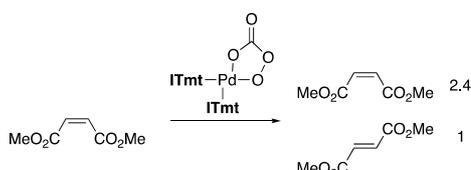


(B) Pd(II)ペルオキシカルボナート錯体と炭素-炭素不飽和化合物との反応

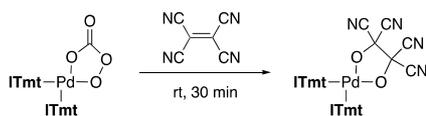
(B-1) アルケン

これまでに、Rh(III)ペルオキシカルボナート錯体がスチレンを酸化することが知られている。そこで、Pd(II)ペルオキシカルボナート錯体も同様にオレフィンに対して酸

化剤として機能することを期待し、種々のオレフィンとの反応を検討した。ITmt を有する Pd(II) ペルオキシカルボナート錯体に対し、スチレン、エチレン、ノルボルネン、ビニルエーテルなど種々のアルケンとの反応をおこなったが、反応は進行しなかった。アルカリ金属塩共存下でも反応は進行しなかった。一方、興味深いことにマレイン酸ジメチルとの反応を行ったところ、ペルオキシカルボナート錯体に変化は見られなかったものの、アルケンの *cis-trans* 異性化が進行し、マレイン酸ジメチルとフマル酸ジメチルの混合物が得られた。なお、フマル酸ジメチルとペルオキシカルボナート錯体との反応では変化は見られなかった。

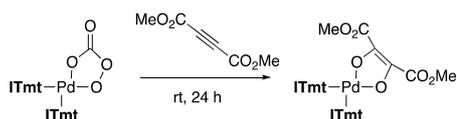


電子不足アルケンであるテトラシアノエチレン (TCNE) との反応を行ったところ、反応は速やかに進行し、二酸化炭素が脱離するとともに TCNE が 1 分子挿入した 5 員環パラダサイクルが定量的に得られた。その構造は各種スペクトル (NMR, IR) および元素分析により決定した。¹H NMR スペクトルから、対称性の高い構造であることが示唆され、¹³C NMR ではシアノ基由来のシグナルが 116.1 ppm、シアノ基が置換した炭素が 81.9 ppm に観測された。また、IR ではペルオキシカルボナート錯体のカルボニル由来の伸縮振動が消失し、ニトリル由来の伸縮振動 (2197 cm⁻¹) が観測されたことからその構造が支持された。



(B-2) アルキン

Pd(II) ペルオキシカルボナート錯体と電子不足アルキンであるアセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) との反応について検討した。室温で 24 h 反応させると、5 員環パラダサイクルが定量的に得られた。パラダサイクルは、先の TCNE の場合と同様に、二酸化炭素が脱離してアルキンが挿入して生成した化合物である。以上のように、電子不足アルケン・アルキンとの反応では、当初目的としていた炭素-炭素多重結合の酸化的カルボキシル化よりも、ペルオキシカルボナート錯体からの二酸化炭素脱離の方が優先することが明らかとなった。

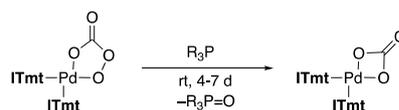


(C) Pd(II) ペルオキシカルボナート錯体と各種反応剤との反応

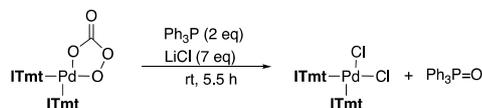
Pd(II) ペルオキシカルボナート錯体の基本的な反応性を明らかにすることを目的として、各種求核剤との反応を検討した。

(C-1) ホスフィン

これまでに、Rh(III) ペルオキシカルボナート錯体がホスフィンと反応し、ホスフィンオキシドとともにカルボナート錯体を与えることが知られている。ITmt を有するペルオキシカルボナート錯体とトリフェニルホスフィンとの反応をおこなったところ、反応は遅いものの 7 日後に Pd(II) カルボナート錯体が収率 24% で得られた。このことは、Pd(II) ペルオキシカルボナート錯体も Rh(III) 錯体と同様ホスフィンに対し酸化剤としてふるまうことを示している。求核性のより高いトリブチルホスフィンとの反応では反応時間がやや短縮され、4 日後に収率 34% でカルボナート錯体得られた。Pd(II) カルボナート錯体の構造は X 線構造解析により決定した。Pd 原子は、Pd(II) に典型的な平面 4 配位構造をとっており、Pd に対し 2 つの ITmt 配位子が *cis* 型に、カルボナートは η² 型に配位していた。ITipt を有するペルオキシカルボナート錯体に対しても同条件でホスフィンとの反応を行ったが、反応は全く進行しなかった。これは、ITipt のかさ高さに起因するものと考えられる。

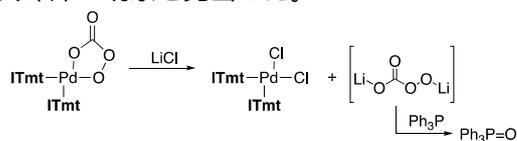


酸素移動反応を促進するべく種々検討を行ったところ、塩化リチウムを加えるとホスフィンの酸化が著しく加速されることがわかった。すなわち、Pd(II) ペルオキシカルボナートに対し、塩化リチウム存在下でトリフェニルホスフィンを作用させると、反応は 5.5 時間で完結し、対応するホスフィンオキシドが収率 75% で得られるとともに、*cis*-Pd(II) ジクロリド錯体が収率 96% で得られた。ジクロリド錯体の構造は X 線構造解析により決定した。



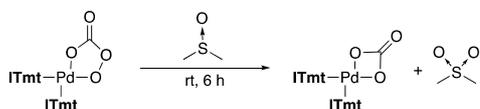
反応機構について明らかにするべく、対照実験としてペルオキシカルボナート錯体と塩化リチウムのみを反応させたところ、反応は速やかに進行し、定量的に *cis*-Pd(II) ジクロリド錯体が生成した。このことから、ジクロリド錯体の生成にホスフィンが関与していないことが示唆された。また、塩化リチウム存在下におけるトリフェニルホスフィンとの反応を ¹H NMR で追跡すると、ジクロリド錯体の生成に伴いほぼ同量のホスフィンオキシドが生成していることが明らかとなっ

た。以上の結果から、この反応は塩化物イオンが Pd 上で置換反応を起こすことでジクロリド錯体が生成し、それに伴い錯体から脱離したペルオキシカルボナート部位がホスフィンを速やかに酸化する、という経路で進行していると考えられる。ホスフィンのみでの反応に比べて、塩化リチウムを添加した場合に反応が加速されたのは、ペルオキシカルボナート錯体と塩化リチウムの反応が速やかに進行することに加えて、塩化リチウムの作用により脱離したペルオキシカルボナート部位の方が、近傍に ITmt 基が存在するペルオキシカルボナート錯体の同部位に比べ立体障害が大きく低減されているためであるとされる。以上のように、塩化リチウムが Pd(II)ペルオキシカルボナートからペルオキシカルボナートの遊離を促進するという興味深い現象を見出した。



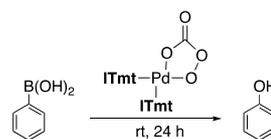
(C-2) スルフィド・スルホキシド

ホスフィンと同様の反応性を示すことを期待して、Pd(II)ペルオキシカルボナート錯体と硫黄反応剤との反応を検討した。メチルフェニルスルフィドとの反応を検討したところ、複雑な混合物が得られ、スルフィドの酸化体の生成は確認できなかった。その一方で、過剰量のジメチルスルホキシドを作用させたところ、興味深いことに Pd(II)カルボナート錯体が収率良く得られた。GC-MS によりジメチルスルホンが検出されたことから、この反応は Pd(II)ペルオキシカルボナートからスルホキシドへ酸素原子が移動することで進行したことが示された。ジフェニルスルホキシドとの反応も検討したが反応は進行しなかった。これは、二つのフェニル基による立体障害が要因であると考えられる。また、同条件下で Pd(II)ペルオキシ錯体とジメチルスルホキシドとの反応は進行しなかったことから、スルホキシドに対する反応性はペルオキシカルボナート錯体の方が、ペルオキシ錯体よりも高いことがわかった。



(C-3) ホウ素化合物

Pd(II)ペルオキシカルボナート錯体とフェニルボロン酸との反応を行ったところ、フェノールが収率 48%で生成することがわかった。反応機構は明らかにできていないが、この反応ではホスフィン、スルホキシドの場合とは対照的に、Pd(II)ペルオキシカルボナート錯体が求核的な酸化剤としてふるまっていると考えられる。



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 2 件)

Shohei Sase, Yuriko Ikehara, Kei Goto “Crystal structure of {3-[3,5-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,2-phenylene]-1-(2,6,2',6'-tetramethyl-1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)imidazole-2-ylidene}chloride(h6-p-cymene)ruthenium(II)benzene solvate” *Acta Crystallographica Section E, Crystallographic Communications*, **2014**, m934. (査読有)

Shohei Sase, Maki Hashimoto, Kei Goto “Oxygen-atom-transfer Reaction of a Palladium(II) Peroxocarbonate Complex” *Chemistry Letters* **2015**, **44**, 157-159. (査読有)

〔学会発表〕(計 2 件)

池原由里子・佐瀬祥平・後藤敬 “ピンサー型三座配位子を有する遷移金属錯体と N₂O との反応” 日本化学会第 95 春季年会、2015.3.26, 千葉

佐瀬祥平・石原充裕・阿部憲明・木村龍太郎・後藤敬 “Stabilization of a Primary-alkyl-substituted Sulfenic Acid and Its Anion by Utilizing a Cavity-shaped Molecular Framework” 27th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, 2016. 7.26, Jena, Germany.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐瀬 祥平 (Sase Shohei)
東京工業大学・理学院・助教
研究者番号：90515165