

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26620024

研究課題名(和文)有機元素ハイブリッド型多座配位子を活用する異種二核金属錯体触媒の創製と利用

研究課題名(英文) Synthesis and Utilization of Heterobimetallic Complexes Utilizing
Organoelement-Hybrid Multidentate Ligands

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：独自に設計した有機元素ハイブリッド型多座配位子を活用することで、異種二核金属錯体の収束的自在合成法を確立し、その特異な触媒機能を活かした不活性分子変換反応を開発することを目的に研究を行った。
その結果、bis(phosphino)terpyridineをN,P-多座配位子として用いることで、13族金属-パラジウム錯体の系統的かつ効率的合成法を確立した。また、Al-Pd錯体を触媒とすることで、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)を達成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed efficient synthesis and their catalysis of a series of palladium complexes having a group 13 metalloligand (Al, Ga, In) utilizing 6,6"-bis(phosphino)terpyridine as a new scaffold for Pd-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 = 19300-1). This study demonstrated fine tuning of catalyst activity by the rationally designed metalloligand is a promising approach for new catalyst development in synthetic 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

二つの異なる金属同士が直接結合した異種二核金属錯体は、二つの金属の協同作用による特異な電子状態や酸化還元挙動の発現に基づき、ユニークな基質活性化と分子変換能が期待できる魅力的な金属錯体群である。しかし、金属間結合は不安定であり、また異なる二つの金属間での結合形成を選択的かつ効率的に行うことも困難である。そのため、多彩な金属の組み合わせを系統的かつ網羅的に検討し、その機能の探求から利用までを詳細に調査することは難しく、そのような研究はほとんど無かった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、独自に設計した有機元素ハイブリッド型多座配位子を活用することで、従来例のない異種二核金属錯体の収束的自在合成法を確立し、その触媒機能を開拓することである。本法により、多様な金属の組み合わせを系統的に検討することを可能とし、異種金属間の協同作用の探求と理解を進める。また、それらの特異な性質を活用することで、従来の単核金属錯体触媒では実現できなかった不活性分子の効率的分子変換反応を成し遂げる。

3. 研究の方法

多様な金属の組み合わせを検討可能とする錯体合成法として、N-P ハイブリッド型多座配位子をプラットフォームとする位置・順番選択的な金属導入法を開発し、二核金属錯体の収束的自在合成法を確立する。すなわち、独自に設計した N-P 多座配位子に対し、金属 M¹ と金属 M² を順番と位置を制御して導入することで、異種二核金属錯体のライブラリー合成を実現する。こうして合成した二核金属錯体群を元に、多様な金属の組み合わせについてその反応性と機能を評価し、異種金属間に働く協同作用を探求・開拓する。また、その特質を利用することで、二酸化炭素や単純炭化水素などの不活性分子の新しい分子変換反応を実現する。本研究の鍵となるのは、効率的な金属-金属間結合形成と高い反応性の発現を可能とする N,P-多座配位子の精密設計である。有機化学を基盤とし、錯体化学、計算化学などを取り入れ、多角的に研究を推進する。

4. 研究成果

1) N,P-多座配位子の設計と合成

鍵となる N,P-多座配位子として、

6,6''-bis(phosphino)-2,2':6'2''-terpyridine を独自に設計した。本配位子の合成経路について検討した結果、市販の 6,6''-dibromoterpyridine に対してジアリールホスフィンによる S_NAr 反応を行うことで、これを効率的に合成できることを見出した。また、ホスフィン上の置換基を様々に変更した誘導体や、ターピリジン 4' 位に置換基を持つ誘導体の合成経路を確立することにも成功した。

2) 二核錯体合成法の開発

先述の bis(phosphino) terpyridine に対し、13 族金属塩化物 (AlCl₃, GaCl₃, InCl₃) を作用させると、カチオン性 13 族金属-ターピリジン錯体が得られることを見出した。これらを“13 族金属配位子”前駆体として、様々な遷移金属と錯体化を試みたところ、Pd₂(dba)₃ を作用させることで、対応する Al-Pd, Ga-Pd, In-Pd 錯体が効率的に合成できることを見出した。本手法は、その他の 10 族金属や、その他の高周期遷移金属にも適用可能であり、効率的かつ系統的な異種二核金属錯体の合成法を確立することができた。また、得られた錯体については X 線結晶構造解析に成功している。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を実証したものと大きな意義を持つ。

3) 反応開発、ならびに触媒機能の探求

得られた異種二核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 (Al-Pd) 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。さらに検討を進めた結果、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。本反応の詳細な反応機構は不明であるものの、パラジウムヒドライ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、極めて触媒活性が高いことも明らかとなった。X 線結晶構造解析や理論計算の結果、Al 配位子のトランス位にある Pd-Cl 結合が大きく伸長することが明らかとなった。こ

これらの結果は、アルミニウムをパラジウムの配位子として用いることで、極めて高い求核性を持つ後周期遷移金属錯体を創り出すことが可能であることを実証したものととして大きな意義を持つ。これらの結果は、J. Am. Chem. Soc 誌に論文発表した。

以上の結果は、多様な異種二核金属錯体を創製し、その金属間結合の特異な触媒機能を開拓するという本研究の目的を達成するものであり、非常に大きな意義を持つ。

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 1 件)

Jun Takaya, Nobuharu Iwasawa

Synthesis, Structure, and Catalysis of Palladium Complexes Bearing a Group 13 Metalloligand: Remarkable Effect of an Aluminum-Metalloligand in Hydrosilylation of CO₂

Journal of the American Chemical Society, 2017, 139, 6074-6077.

10.1021/jacs.7b02553

査読有り

[学会発表](計 14 件)

齊藤成将, 鷹谷 絢, 岩澤伸治
N,P-多座配位子を利用する異種二核金属錯体の合成
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

齋藤成将, 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)

齋藤成将, 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)

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)

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

九州大学先導物質化学研究所(筑紫地区)(福岡)

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)

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)

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)

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)

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）

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）

齊藤成将, 鷹谷絢, 岩澤伸治

ビスホスフィノターピリジン系 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）

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）

植木加奈子, 齊藤成将, 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）

〔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

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