

分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

目次

・研究紹介

「二金属ハイブリッド触媒の創製を基盤とする sp^3 炭素-水素結合変換反応の開発」

A01 東京工業大学 理学院
准教授・鷹谷 絢

「金属-金属結合活性種を用いたアルケン類のオンデマンド合成」

A01 東京工業大学物質理工学院応用化学系
教授・村橋 哲郎

・トピックス

- 1) 学会開催報告
- 2) 業績、報道、活動などの紹介

 研究紹介

二金属ハイブリッド触媒の創製を基盤とする sp^3 炭素-水素結合変換反応の開発

東京工業大学 理学院 ・ 准教授
A01 鷹谷 絢takavajun@chem.titech.ac.jp

1. はじめに

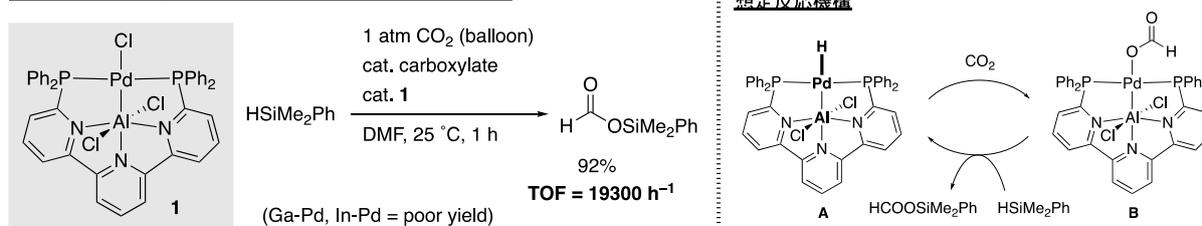
遷移金属触媒による炭素-水素結合活性化反応は、効率的有機合成のための直接的分子変換手法の一つとして、近年大きく発展を遂げてきた。しかし、飽和炭化水素鎖中の sp^3C-H 結合変換反応に関しては、反応位置が限られていたり、反応効率や選択性が不十分であったりなど、有機合成反応として利用するには未だ問題点が多い。これらの課題を解決するためには、不活性な sp^3C-H 結合の効率的切断から、他分子との反応による官能基化に至るまでの、多様な複数の素反応過程に対応できる斬新な金属触媒の創出が必要である。一方最近申請者は、独自の分子設計に基づき開発した Al-Pd 二核金属錯体触媒が、不活性分子である二酸化炭素の還元反応において世界最高の触媒活性を示すことを報告した。本研究の意義は、金属-金属間結合を持つ「二金属ハイブリッド触媒」が、従来の単核触媒系には無い触媒機能を持つことを実証した点にある。そこで本領域研究では、新たな二金属ハイブリッド触媒系の創出に取り組み、従来困難だった sp^3C-H 結合の新しい効率的分子変換反応の実現を目指す。これにより、普遍的な結合である sp^3C-H 結合を、必要な時に、効率的かつ位置選択的に、多様に官能基化できる効率的有機合成手法の確立を目指す。

2. 二金属ハイブリッド触媒による不活性分子活性化反応

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¹。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、ならびにそのような二金属ハイブリッド触媒が従来の単核錯体にはない反応性をもち、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。以上の知見に基づき、現在その他の金属との組み合わせを持つ様々な二金属ハイブリッド触媒の創製と、単純アルカンなどの低反応性分子との反応開発に取り組んでいる。

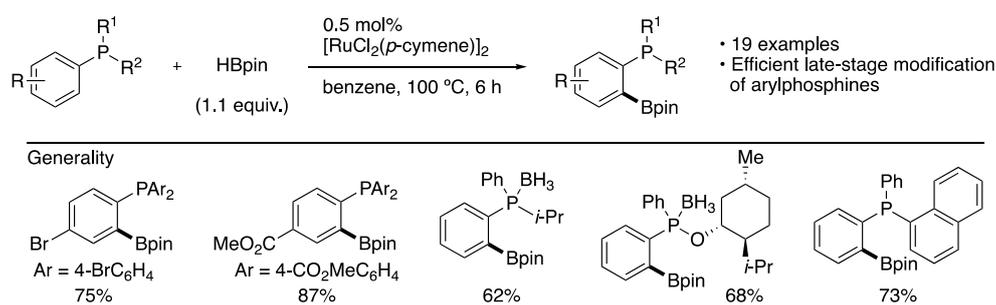
二金属ハイブリッド触媒の創製と不活性分子活性化



3. ホウ素含有ホスフィン配位子の効率的合成法を起点とするハイブリッド触媒の創製

最近我々は、[RuCl₂(*p*-cymene)]₂を触媒として用いることで、アリールホスフィンのオルト位 C-H 結合ホウ素化反応が HBpin 存在下で円滑に進行することを見出した²。本反応は、トリアリールホスフィンに限らず様々な置換基を持つアリールホスフィンに対して適用可能であり、様々な(σ -ボリルフェニル)ホスフィン誘導体を高収率で合成することができる。これは、ホウ素化に限らず、リン原子オルト位での C-H 結合官能基化を実現した初めての例であり、ホスフィンの直接官能基化を可能にする新しい合成手法として大きなインパクトを持つ。これらの生成物は、ルイス塩基性のリン原子とルイス酸性のホウ素原子を併せ持つ Ambiphilic ホスフィン配位子として利用価値が極めて高い。そこで現在、これらの新規 Ambiphilic ホスフィンライブラリーを用いたハイブリッド遷移金属触媒の開発と、単純アルカンなどの効率的分子変換反応の開発に取り組んでいる。

Ambiphilic phosphine-boronate の効率的合成法の開発と利用



4. 参考文献

- (1) Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6074.
- (2) Fukuda, K.; Iwasawa, N.; Takaya, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, doi.org/10.1002/anie.201813278



金属-金属結合活性種を用いたアルケン類のオンデマンド合成

東京工業大学物質理工学院応用化学系・教授
 A01 村橋 哲郎

mura@apc.titech.ac.jp

1. 熱反応条件におけるアルケンのアップヒル型 $E \rightarrow Z$ 異性化反応の確立

アルケンは、天然物や有機工業製品に広く含まれる重要な構造部位であり、その E/Z 幾何異性を制御することは合成化学における長年の課題となっている。アルケンの幾何異性体は、通常、 E 体が熱力学的に安定であり、選択的に Z -アルケンを合成するためには、 Z -アルケンを速度論的に優先して構築する方法がとられる。しかし、ひとたび E -アルケンが生じた場合、これを Z -アルケンに変換する手法は限定されており、課題が多い。熱力学的に不利な $E \rightarrow Z$ 異性化を進行させる方法として、光反応が用いられるが、光定常状態において必ずしも Z 選択的にならない等、制限を抱えている。もし、熱反応条件（暗所）下で、 $E \rightarrow Z$ 異性化を高選択的に実現する手法を開発することができれば、アルケンのオンデマンド型合成に向けて、基盤的な方法のひとつを与えると期待される。しかしながら、これまで、 $E \rightarrow Z$ 異性化を熱反応条件で選択的に進行させるための合理的な反応機構が欠如しており、これを実現することは困難とされてきた。本研究では、金属-金属結合をもつ二核金属種を活用した新しいアルケン異性化機構を解明し、 $E \rightarrow Z$ 異性化を熱反応として選択的に進行させることを目指して研究をおこなっている（図1）。

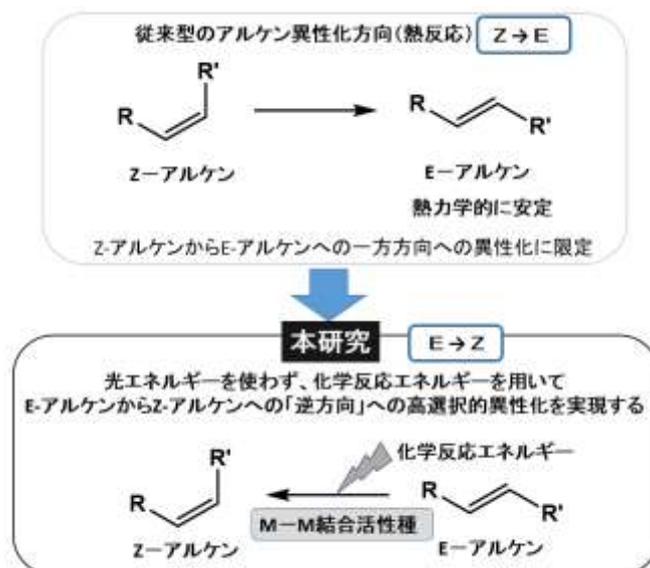


図1. $Z \rightarrow E$ アルケン異性化を熱反応として進行させるための新たな反応機構を解明する

2. 新しいアルケン異性化機構～二核遷移金属錯体を活用する

熱反応条件において、単核遷移金属活性種がアルケンの異性化を促進することがよく知られている。たとえば、単核金属ヒドリド種（M-H種）が代表的な活性種のひとつであり、E/Z平衡混合物を与える。ここでは、ほとんどの場合E体が主生成物となる。この単核異性化機構では、M-H結合に対するアルケンの移動挿入によってアルキル金属中間体が生じ、その際にC=C二重結合がC-C単結合となり結合回転が可能になる。その後、逆反応であるβ-水素脱離が起こり、アルケンが再生する。このβ-水素脱離の際に、2つのβ-水素原子を区別し、片方だけを速度論的に優先して金属中心へ移動させることができれば、原理的にはE→Z異性化が可能である。しかし実際には、よく似た化学的環境にある2つのβ-水素原子を区別することは極めて困難である。さらに、移動挿入とβ-水素脱離は可逆的であるために、通常、E/Z比は熱力学的支配のもとに決まってしまう。

これに対して、我々は、M-M結合をもつ二核錯体を用いた新たなアルケン異性化機構を解明し、これを活用してE→Z異性化を熱反応で実現することを目指して現在研究を進めている。我々は、配位子交換活性な架橋配位座をもつPd-Pd結合二核錯体を開発してきている（図2）¹⁾。このPd二核錯体を用いると、熱反応条件でE→Z異性化を進行させることが原理的に可能であることに着目した。即ち、Pd-Pd結合種がE-アルケンに対してsyn型で1,2-付加を起こすと、ジメタル化種が生じる²⁾。このときC=C二重結合はC-C単結合となり結合回転が可能になる。その後、このジメタル化中間体のsp³-炭素中心を立体反転させることができれば、続くsyn型の二核脱離によりZ-アルケンが生成し、E→Z異性化を実現することができる。現在までに1,3-ジエンを用いて研究を進めており、この作業仮説が正しいことが判明しつつある。今後、成果発表もおこなっていく予定である。

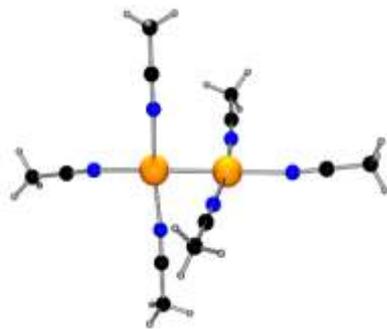


図2. E→Z異性化を媒介するPd-Pd結合錯体[Pd₂(CH₃CN)₆]²⁺の分子構造

4. References

- (1) Murahashi, T.; Nagai, T.; Okuno, T.; Matsutani, T.; Kurosawa, H. *Chem. Commun.* **2000**, 1689.
- (2) (a) Murahashi, T.; Nakashima, H.; Nagai, T.; Mino, Y.; Okuno, T.; Jalil, M. A.; Kurosawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4377. (b) Murahashi, T.; Nagai, T.; Nakashima, H.; Tomiyasu, T.; Kurosawa, H. *Chem. Lett.* **2006**, 754. (c) Murahashi, T.; Takase, K.; Oka, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14908.

 **トピックス****1) 学会開催報告****【第2回公開シンポジウムおよび総括班会議開催報告】**

平成31年1月25日に東北大学大学院理学系研究科青葉サイエンスホールにおいて第2回公開シンポジウムを開催しました。総括班、計画班、公募班、文科省学術調査官を含めた約150人が参加し、班員の最新の研究成果や今後の課題に関して密度の高い議論が行われました。

その後、総括班、計画班、公募班、文科省学術調査官による非公開の総括班会議が開催され、中間評価に向けた情報交換や今後の予定の確認などを行いました。



《プログラム》

10:30-10:40 領域代表挨拶

10:40~11:20 ケイ素置換ケトン・イミンの光反応を活用する新規分子変換手法
草間博之 (学習院大理)11:20~12:00 カルボン酸およびカルボン酸誘導体の触媒的脱カルボニル型分子変換
鳶巢守 (阪大院工)

12:00~13:30 昼食休憩・班会議

13:30~14:10 キラルリン酸触媒によるエナンチオ制御機構の解明
寺田 眞浩 (東北大院理)

14:10~14:50 有機合成と高分子合成のハイブリッド

侯召民 (理研)

14:50~15:30 光化学的刺激/電気化学的刺激による小分子変換

正岡重行 (分子研)

15:30~16:00 コーヒーブレイク

16:00~16:40 触媒配位子による基質認識を利用する位置選択的な C-H 結合変換反応の開発

國信洋一郎 (九大先導研)

16:40~17:20 ハイブリッド触媒を用いるケトンと α, β -不飽和アルデヒドの不斉マイケル反応

林雄二郎 (東北大院理)

17:20~17:30 終わりに 金井求

17:30~19:30 情報交換会

【第3回リトリート報告】

平成31年1月26-27日に仙台ロイヤルパークホテルにおいて、第3回リトリートを開催しました(非公開内容のため、プログラム詳細および写真については割愛)。金井領域代表の挨拶の後、班員34名全員が持ち時間各15分でこれまでの成果および今後の方針が発表され、本領域ならではの成果が生まれつつある熱気を感じられる有意義な機会となりました。リトリートの最後には福山透 評価委員、北泰行 評価委員、丸岡 A03 班長から講評を頂きました。今まで不可能とされてきた革新的触媒反応を世界に1つでも2つでもいいので本領域から発信すること、ロードマップを描いて欠けているところを明確にしつつ5年後のゴールを見据えつつ取り組むこと、若手の育成及び大きな研究へのチャレンジを何より大切にすること、などを訓示頂きました。リトリート初日の後には、同ホテルにて情報交換会が開催され、研究に関する意見交換が活発に行われました。

2) 業績、報道、活動などの紹介

【受賞・表彰】

- ・侯召民 主任研究員 (理研・A03) が、[第71回日本化学会賞](#)を受賞しました。
- ・近藤梓 助教 (東北大院理・A02 協力) が、[第68回日本化学会進歩賞](#)を受賞しました。
- ・石田直樹 講師 (京大院工・A01)、生長幸之助 講師 (東大院薬・A01 協力)、西形孝司 准教授 (山口大工・A02)、長友優典 講師 (東大院薬・A03 協力) が [Thieme Chemistry Journals](#)

[Award 2019](#) を受賞しました。

【プレスリリース】

・金井求 教授（東大院薬・A01）・三ツ沼治信 助教（東大院薬・A01 協力）・大久保敬 教授（阪大高等共創研・A01）らによる共同研究成果が[プレスリリース](#)されました。

・金井求教授（東大院薬・A01）・畑中美穂 特任准教授（奈良先端大・A01）らによる共同研究成果が[プレスリリース](#)されました。

【表紙掲載、メディア・学会誌・二次媒体でのハイライト記事】

・正岡重行 准教授（分子研・A01）・近藤美欧 助教（分子研・A01 協力）らの研究成果が「化学と工業」1月号にハイライトされました。

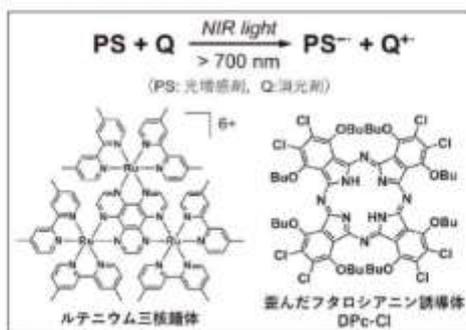
近赤外光を駆動力とする光誘起電子移動反応

Photoinduced Electron Transfer Reaction Driven by Near-infrared Light

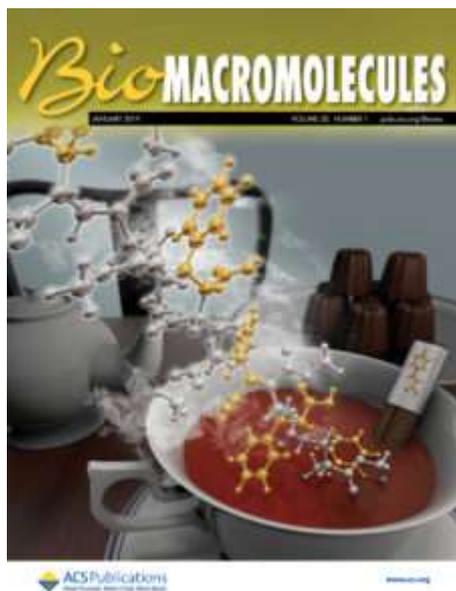
地球上に降り注ぐ太陽光エネルギーのうち、近赤外領域の光が占める割合は40%を超える。太陽光の高効率利用が求められる中、近赤外光のエネルギーを化学エネルギーへと変換する光誘起電子移動系の開発に注目が集まっている。

最近、ルテニウム三核錯体を近赤外光増感剤として用いた光水素発生反応系が報告された¹⁾。この系では、増感色素に多核構造を採用し、近赤外光の吸収強度の向上に成功している。また、多核錯体の大きな正電荷(6+)を利用し、犠牲還元剤であるアスコルビン酸アニオンとイオンペアを形成させることで、効率的な動的消光を達成した。

一方、重んだフタロシアニン化合物を増感色素として用いることで、動的消光過程を経由して進行する近赤外光誘起電子移動反応についても、最近、これが初めて達成された²⁾。ここで用いている近赤外増感色素DPc-Clは、重んだフタロシアニン骨格に由来する強い近赤外吸収と長寿命の励起状態を有している。また、クロロ基による水分子シヤルチューニングによって、非常に高い光安定性を実現した。DPc-Clと犠牲還元剤であるSiHの混合溶液に750nm以上の近赤外光を照射すると光誘起電子移動が進行し、DPc-Clのアニオンラジカルが生成する。動的消光を経由する光反応系は系の自由度が高く、様々な化学反応への応用が可能であるため、今後の展開が期待される。



・上垣外正己教授（名大院工・A03）らによる研究論文（*Biomacromolecules* **2019**, 20, 192）が Supplementary Cover に採択されました。



・金井求 教授 (東大院薬・A01)・生長幸之助 講師 (東大院薬・A01 協力) の研究成果が *Synfacts* 誌 (*Synfacts* **2019**, *15*, 201) にハイライトされました。

・吉野達彦 講師 (北大院薬・A02) の研究成果が *Synfacts* 誌 (*Synfacts* **2018**, *14*, 1232) にハイライトされました。

発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」<http://hybridcatalysis.jp/>
連絡先 領域代表 金井 求 (hybrid_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp)