

## 遷移金属錯体反応場・反応系の構築に基づく触媒的二酸化炭素固定化反応の開発

(東工大) ○岩澤伸治

Catalytic Carbon Dioxide Fixation Reactions Based on Transition Metal Complexes and Their Systems (*Tokyo Institute of Technology*) ○Nobuharu Iwasawa

Development of transition metal-catalyzed carboxylation reactions is important not only from the standpoint of scientific issue for using carbon dioxide, a less reactive molecule, in catalytic reactions but also from that of global issue for using carbon dioxide as an abundant carbon resource. We have developed several new catalytic carbon dioxide fixation reactions based on the design and construction of transition metal complexes and their systems. In this presentation, outline of our research will be presented focusing on what we have considered during the research, and some recent results will also be presented.

**Keywords :** Carbon Dioxide; Carboxylation; Transition Metal Catalyst; Visible-Light Energy;

遷移金属錯体触媒を用いて有機化合物と二酸化炭素を反応させ、カルボン酸あるいはその誘導体を得る反応の開発は、低反応性分子である二酸化炭素をいかに反応剤として利用するかという学術的な観点からのみならず、二酸化炭素の炭素資源としての利用の観点からも重要な研究課題である。我々はこの課題に対し、新たな遷移金属錯体反応場・反応系を設計・構築するというアプローチでさまざまな検討を行い、いくつかの新しい触媒的な二酸化炭素固定化反応を開発することができた。本講演では、どのようなことを考え研究を行ってきたかについて焦点をあて、これらの研究成果についてその概要を述べるとともに、最近のいくつかの成果について紹介する。以下に研究成果の概要を記す。

### 1. 多座配位子の創製に基づく遷移金属錯体反応場の構築とカルボキシル化反応への利用

独自に設計・合成した *PSiP*-ピンサー配位子を持つパラジウム錯体を用いることにより、アレンや 1,3-ジエンなどの触媒的ヒドロカルボキシル化反応を開発した。反応の鍵は、中間に生成するアリルパラジウム種がピンサー型配位子の構造的制約により  $\pi$  型（求電子的）ではなく  $\sigma$  型（求核的）をとること、そしてケイ素の強力なトランス影響・電子供与能によりアリルパラジウムの求核性が増大することである。さらにシランの Si-H 結合が  $\sigma$  配位した 0 価パラジウム錯体の単離構造決定に初めて成功するとともに、これら各種の反応中間体の単離・同定、反応速度解析、理論科学的解析などを駆使して反応機構の詳細な解明を行い、*PSiP*-ピンサー型パラジウム錯体の歪み構造に由来する動的挙動を明らかにした。

さらに *PSiP*-ピンサー型錯体を用いた触媒反応開発を発展させ、独自の配位子設計に基づいた金属-金属間結合を有する金属錯体反応場の構築とその利用を実現した。すなわち、6,6''-ビスホスフィノテルピリジン型 (*PNNP* 型) の多座配位子を用いることで、さまざまな金属-金属結合を持つ異種二核金属錯体の合成法を確立した。また、この多座配位子を利用して合成したアルミニウム-パラジウム錯体を触媒として

用いることにより、二酸化炭素のヒドロシリル化反応が世界最高の触媒回転頻度で進行することを見出した。

## 2. Rh 及び Pd 触媒を用いる炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応

反応基質の炭素-水素結合を活性化し直接カルボキシル化反応につなげることができれば、原子効率の観点から理想的である。この課題に対し、一価ロジウム種の炭素-水素結合活性化能とアリールロジウム(I)種の求核性を利用することで、配向性官能基を持つ芳香族炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応を可能とする触媒系を実現した。さらにこの反応を展開し、ベンゼンと二酸化炭素から触媒的に安息香酸を合成することにも成功した。これらの成果は、炭素-水素結合活性化により、求核性の高い金属種を発生させた例として重要な成果である。また、パラジウム触媒を用いるアルケンの炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応により、合成中間体として有用なクマリン誘導体を  $\alpha$ -アルケニルフェノールから合成する簡便な手法の開発にも成功した。

## 3. Ni 及び Ru 触媒を用いるアクリル酸合成

アクリル酸は、吸水性樹脂やアクリル樹脂の原料として重要な基幹化合物であり、これをエチレンと二酸化炭素から効率よく合成することができれば、そのインパクトは大きい。この課題に対し、従来ほとんど利用例のなかった、側鎖にホスフィノ基を有する *N*-ヘテロ環カルベン配位子を用い、アクリル酸合成において世界最高の触媒回転数を達成した。また新たに、4座ホスフィン配位子を持つ錯体反応場の高い電子供与能と熱的安定性を利用して、ルテニウム錯体を用いて初めて触媒的アクリル酸合成を実現した。

## 4. 二種金属触媒系の構築に基づく可視光エネルギーを利用するカルボキシル化反応

二酸化炭素をカルボン酸誘導体に触媒的に変換するためには、中間体であるカルボキシラート金属種から、活性な低原子価金属種やヒドリド金属種を再生させる必要がある。我々は、世界に先駆けて可視光エネルギーを利用してこれら活性種の再生を可能とする触媒反応を実現した。すなわち、ロジウム触媒を用いるヒドロカルボキシル化反応に注目し、鍵となるロジウムカルボキシラートからロジウムヒドリドへの変換を、可視光照射下、ルテニウム光酸化還元触媒を用いることにより達成できることを見出し二元触媒系による触媒反応を実現した。さらにパラジウム触媒を用いるハロゲン化アリールのカルボキシル化反応に展開し、汎用的なカルボキシル化反応として確立した。

これら Rh-Ru 及び Pd-Ir 複合触媒系の構築に基づく反応は、電子源として化学量論量の金属還元剤にかえアミンを用い、二種の遷移金属触媒を巧みに組み合わせた二元触媒系を新たに構築することにより、可視光エネルギーを利用した二酸化炭素固定化を実現したものであり、その後現在に到るまで世界中で激しい競争が行われている光酸化還元触媒を用いた可視光エネルギーを利用する二酸化炭素固定化反応の開発に先鞭を付けたものである。