

## 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

Catalytic Carbon Dioxide Fixation Reactions Based on Transition Metal Complexes and Their Systems



岩澤伸治氏は、遷移金属錯体反応場・反応系の創出に基づいて、二酸化炭素と有機分子との触媒的結合生成反応を次々と開発した。その研究は、単に新反応の開発に留まらず、反応機構を錯体化学的、分光化学的、理論科学的手法を駆使して詳細に解明した点で一貫しており、研究成果が関連研究分野に大きな影響を与えた点が特筆される。以下に同氏の主な業績を紹介する。

### 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化反応への利用

岩澤氏は、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化反応を世界に先駆けて開発した。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。さらに中間体の単離・同定、理論科学的解析などを駆使し、反応機構の詳細な解明を行い、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、*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。

さらに岩澤氏は、*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 (*PNNNP* 型) の多座配位子を用いることで、様々な金属-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いだした。

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

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。この課題に対し岩澤氏は、一価ロジウム種の炭素-水素結合活性化能とアリーロロジウム種の求核性を利用することで、芳香族炭素-水素結合の直接カルボキシ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 *o*-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成功した。

### 3. Ni および 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良く合成することができれば、そのインパクトは大きい。岩澤氏はこの課題に対し、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。

さらに本反応について次項で述べる光エネルギーを利用する検討を行い、エチレンと 2 分子の二酸化炭素とが反応したメチルマロン酸塩が触媒的に得られる反応を見いだした。錯体を光励起することで誘起される構造歪みが触媒反応の促進に大きな影響を及ぼすことを明らかにし、励起状態の反応化学に関する新たな指針を得た。

### 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。岩澤氏は、世界に先駆けて可視光エネルギーを利用する還元手法を用いて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いだした。さらにパラジウム触媒を用いるハロゲン化アリーのカルボキシ化反応に展開し、汎用的なカルボキシ化反応を実現した。

これら Rh-Ru および 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代えてアミンを用い、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、その後現在に至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。

以上のように、岩澤伸治氏は、独自に設計した錯体反応場、錯体反応系の創出に基づき、二酸化炭素と有機分子との触媒的結合生成反応を開発し、当該分野の世界的潮流を創出し、先導し続けてきた。これらの研究成果は、有機合成化学、有機金属化学の新分野を切り開いた点で基礎科学的に重要であるだけでなく、二酸化炭素の炭素資源としての利用の観点からも意義深い。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。