

平成 31 年 4 月 17 日

## 海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 29

受付番号 526

氏 名

黒木 亮

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

## 記

1. 用務地（派遣先国名）用務地： ペンシルバニア大学 （国名： アメリカ合衆国 ）

2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと違わないように記載すること。

前周期遷移金属-配位子多重結合反応場によるメタンの脱水素カップリング触媒開発3. 派遣期間：平成 29 年 4 月 1 日 ～ 平成 31 年 3 月 31 日

4. 受入機関名及び部局名

Department of Chemistry, University of Pennsylvania5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入也可)**

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1～4 に記入の上、併せて提出すること。

メタン ( $\text{CH}_4$ ) は天然ガスの主成分であるにも関わらず、極めて安定な分子であるため化学的修飾による有用な化合物への変換手法は限られている。数少ない工業プロセス以外の用途は燃料としての利用に限られているが、原油採掘現場ではその輸送コストの採算が取れないことによりその場で燃やされ大気中に放出されている。そこで本研究では、メタン同士もしくは他の基質との脱水素カップリングによって得られるエチレンなどのオレフィン類をメタンを原料として合成する触媒反応開発を目的とした。オレフィン類はポリマー合成の原料となり、工業的に有用な材料であるため、利用方法の限られたメタンの新規利用法の開発が望める。メタンの脱水素カップリング触媒開発に際して、これまでペンシルバニア大学の Daniel J. Mindiola 教授のもとで培ってきた前周期金属-炭素多重結合種によるアルカン類の活性化手法に関する経験をもとにメタンなどの不活性分子との反応性に関する研究を行った。前周期金属-炭素多重結合種によるメタンの脱水素カップリングに関する反応機構は不均一系触媒において提案されているが、固体表面上の反応のためその明確な構造決定は達成されておらず、分子性の化合物での構造決定により『構造の明確な反応場』として反応機構の解明を目指した。触媒開発において、Mindiola 教授のもとでこれまでに用いてきた剛直で安定な[PNP]型ピンサー配位子を骨格とし、前周期遷移金属錯体の合成、構造決定、反応性の評価、得られた反応機構の解明の段階的な手法を取った。本研究に関連し、論文として学会誌へ報告した主要な成果を以下に示した。

### i) アルカンの脱水素触媒反応開発

メタンはアルカンの中でも最も反応性が低いため、より反応性の高い鎖状アルカンを用いることで、前周期金属-炭素多重結合種とアルカンとの反応検討、反応機構の解明、反応中間体単離などが容易となると考え、鎖状アルカンの脱水素触媒開発を行った。アルカンの脱水素反応に際して、チタンを中心金属に持ちチタン-炭素三重結合を持つアルキリジン種 $[(PNP)Ti\equiv C^tBu]$ を触媒開発の活性種に定めた。このチタンのアルキリジン種は各種アルカン ( $CH_3CH_2R$ ) を活性化し、アルカンの脱水素反応が進行しチタン錯体のオレフィン付加体 $[(PNP)Ti(CH_2^tBu)(\eta^2-CH_2CHR)]$ が生成する。このオレフィン付加体に水素受容体としてリンイリドを作用させることで、活性種であるアルキリジン種 $[(PNP)Ti\equiv C^tBu]$ を再生し、触媒的なアルカン( $CH_3CH_2R$ ) の脱水素による末端アルケン ( $H_2C=CHR$ ) の合成サイクルを構築した。これまでに均一系の触媒を用いて達成されたアルカンの触媒的脱水素反応はロジウムやイリジウムなどの非常に高価な貴金属を用いた錯体で報告されており、今回、地球上に豊富に存在する卑金属のチタンを用いたアルカンの脱水素触媒反応開発として初の例となる。また、触媒反応構築後、KAIST (韓国) の Baik 教授の研究グループとの共同研究により、DFT 計算を用いた触媒反応の機構の解明、触媒活性のための次なる課題を明らかにした。この結果は、論文として投稿し、『Nature Chemistry』誌に掲載された。

### ii) キノリン、イソキノリン、ピリジンの開環、カップリング反応

上記のアルカンの脱水素触媒反応サイクル構築の際、触媒サイクルの中間体として生成するオレフィン付加体 $[(PNP)Ti(CH_2^tBu)(\eta^2-CH_2CHR)]$ は金属-炭素多重結合を持たないが、非常に高活性化化合物であると判明した。そこで、この高活性化オレフィン付加体 $[(PNP)Ti(CH_2^tBu)(\eta^2-CH_2CHR)]$ を用いた、ピリジン類の活性化反応を検討した。特にピリジンにベンゼン環が縮環したキノリンやイソキノリンは原油内の含窒素不純物として存在し、脱窒素過程による精製により燃焼時に窒素酸化物の大気中への放出を抑えられる。今回得られたオレフィン付加体 $[(PNP)Ti(CH_2^tBu)(\eta^2-CH_2CHR)]$ をピリジン類に作用させると、ピリジン類の C-H 結合活性化、C-N 結合開裂を伴った開環反応、C-C 結合によるピリジン類のカップリング反応が進行することを明らかにした。この反応は安定な化合物であるキノリンの脱窒素過程における C-N 結合開裂の段階において重要であると考えられる。また、反応過程において錯体の電子スピン状態が一重項と三重項の混在した反応機構によって進行することが考えられ、上記の Baik 教授の研究グループとの共同研究を行うことで DFT 計算による詳細な反応機構を解明した。この結果は、論文として、『Journal of the American Chemical Society』誌に投稿、掲載された。

### iii) ジルコニウムおよび低原子価チタンアルキリデン錯体の反応性研究

金属-炭素多重結合種の中心金属の種類、酸化状態の違いが与える反応性への影響を調べるため、チタンと同族であるジルコニウムを用いた金属-炭素二重結合種 (アルキリデン)、これまで用いてきた+4 価のチタンのアルキリデン種とは違った酸化状態を持つ+3 価のチタン-アルキリデン種を合成し、その反応性に関する知見を得た。

+4 価のジルコニウムのメチリデン錯体 $[(PNP)Zr=CH_2(OAr)]$ は、通常のアルキリデン種と同様にケトン類に対する Wittig 型の反応によりカルボニル基のメチレン化が進行するだけでなく、芳香環の

C-H 結合活性化および C-C 結合形成が進行することが明らかとなった。また、クロロホルムに対しても C-Cl 結合の活性化が 2 段階進行することで、メチレン化によりクロロエチレン ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ) が生成し、メチリデン錯体合成の原料であるクロリド錯体[(PNP)ZrCl<sub>2</sub>(OAr)]が再生した。

これまでに用いている+4 価のチタンから 1 電子還元した+3 価のチタンのアルキリデン種 [(PNP)Ti=CH<sup>t</sup>Bu]の反応性を検討した。+4 価のチタンのアルキリデン化合物[(PNP)Ti=CH<sup>t</sup>Bu(OTf)]に対して KC<sub>8</sub> を作用させことで+3 価のチタンのアルキリデン種[(PNP)Ti=CH<sup>t</sup>Bu]が発生する。ピリジン存在下で反応させることで、ピリジンの C-H 結合活性化反応が進行する。しかし、同じ芳香族化合物であってもベンゼンとは反応せず、+4 価から+3 価へチタンの酸化数を低下させたことで Ti-C 結合の分極が小さくなり、反応性が低下したと考えられる。

これらの研究はこれらの結果は、『Angewandte Chemie / Angewandte Chemie International Edition』誌、『Organometallics』誌にそれぞれ掲載された。

#### iv) チタン-炭素多重結合種を用いた室温でのメタンのオレフィン化

前述のチタンのアルキリジン種[(PNP)Ti≡C<sup>t</sup>Bu]は、直鎖アルカンだけでなくメタンに対しても室温で活性を示し、メチル-アルキリデン錯体[(PNP)Ti(=CH<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>3</sub>)]を生成する。しかし、メタンの場合は他のアルカン類とは違って、さらなる C-H 結合の活性化反応による脱水素反応は進行せず、上記の脱水素のような触媒反応は容易に構築できず、メタンの脱離を伴って分解する。そこで、メタン活性化後の生成物であるメチル-アルキリデン錯体[(PNP)Ti(=CH<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>3</sub>)]からのメチル基の修飾に焦点を合わせ、反応性の検討を行った。不均一系触媒におけるメタンの脱水素機構では、メタン活性化後のアルキリデン部位(M=CH<sub>2</sub>) とメチル部位 (M-CH<sub>3</sub>) のカップリング反応が提唱されている。今回、得られたメチル-アルキリデン錯体[(PNP)Ti(=CH<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>3</sub>)]に対して、電子受容性の酸化還元活性配位子であるケトン類やビピリジンを用いると、その酸化還元活性挙動によりこれまでに提唱されていたアルキリデン部位とメチル部位のカップリング反応が促進され、最終的にアルキリデン部位とメタン由来の部位のカップリング生成物である 3,3-ジメチル-1-ブテン (<sup>t</sup>BuHC=CH<sub>2</sub>) が生成した。この反応では、Baik 教授のグループとの DFT 計算を用いた反応機構に関する共同研究により、ケトン類やビピリジンがチタン-アルキリデン部位[Ti=CH<sup>t</sup>Bu]から 1 電子を受け取ることで、電子不足なチタン-アルキリデン種が発生し、メチル配位子の転位を促進していることが明らかとなった。また、NMR 測定、X 線結晶構造解析により、チタン錯体の生成物の構造も明らかとし、反応系中でチタンのヒドリド種[(PNP)TiH]が発生していることが分かった。また、これら一連のメタン活性化、C-C 結合形成、オレフィンの脱離反応は室温で進行し、本研究において主題とする温和な条件によるメタンの脱水素反応によるオレフィン化を化学量論ではあるが達成した。この結果は、『Chemical Science』誌に投稿、掲載された。また、『日本化学会第 98 春季年会』において、口頭発表による成果報告を行った。

#### v) 金属ヒドリド錯体の合成と反応

メタンのオレフィン化反応の際、金属ヒドリド種が生成することが上記の結果により明らかとなった。メタンのオレフィン化、脱水素カップリング触媒系構築には生成する金属ヒドリド種からの金属-炭素多重結合種の再生が鍵となる。そこで、同じ PNP 型の配位子を用いた前周期遷移金属ヒ

ドリド錯体を別途合成し、単離、構造決定を行った。用いる金属としてはチタンと同族のジルコニウム、ハフニウム、同じ 3d 金属であるがより前周期の金属であるスカンジウムを用いた。メタン活性化による錯体を模して、メチル錯体  $[(PNP)M(CH_3)_n]$  ( $M = Sc, n = 2; M = Zr, Hf, n = 3$ ) を前駆体として用いた。それぞれのメチル錯体 $[(PNP)M(CH_3)_n]$ に水素 ( $H_2$ ) を作用させると、二核および三核のヒドリドクラスター $[(PNP)M(H)]_2(\mu-H)_4$ 、 $[(PNP)M]_3(\mu-H)_4(\mu^3-H)_2$  が生成した。特に、ジルコニウムを用いた場合では、反応中間体としてメチリデン配位子 ( $H_2C^2-$ ) が架橋した二核錯体  $[(PNP)Zr(CH_3)]_2(\mu-H)_2(\mu-CH_2)$  の結晶構造解析に成功し、その詳細な構造を明らかとした。このメチル錯体からメチリデン錯体の生成は、不均一系触媒において提唱されている金属-炭素多重結合種生成の段階と非常に類似しており、触媒反応構築において重要なステップと言える。これらの結果は、『Israel Journal of Chemistry』誌に投稿、Robert G. Bergman 教授の Wolf Prize 受賞の Special Issue として掲載された。

#### vi) ニオブ-メチリジン錯体の反応性研究

これまでに反応活性であるチタン-炭素三重結合種 (アルキリジン) は反応性が高く、反応系中で発生させ、触媒反応に用いてきた。以前に Mindiola 教授のもとで合成した、単離可能なアルキリジン種、ニオブのメチリジン錯体 $[(PNP)Nb\equiv CH(OAr)]$ を用いて、構造の明確な前周期遷移金属アルキリジン錯体の反応性研究を行った。メチリジン錯体 $[(PNP)Nb\equiv CH(OAr)]$ は金属-炭素の三重結合を持つため、アルキン類との反応によりメタセシス反応が進行すると期待される。そこで、末端アルキンを作用させたが、生成物として複雑な混合物が得られた。そこで、末端アルキンのカーボンコピーとして知られるホスファアルキン ( $R-C\equiv P$ ) を反応させると、予想されたメタセシス反応によりアルキン ( $R-C\equiv C-H$ ) の生成、ホスファアルキンのリン部位の切り出し反応が進行したが、同時に支持配位子として用いた PNP 配位子との P-P 結合が形成した。また、イソシアネート ( $R-N=C=O$ ) を用いた場合、オキシ部位の切り出しとイミノケテニル配位子が生成することで二重結合種においてもメタセシス反応が進行することを見出した。また、メチリジン錯体 $[(PNP)Nb\equiv CH(OAr)]$ に対してエチレン、2-ノルボルネンなどのオレフィン類を作用させることで、オレフィンの重合反応の触媒としても作用することも見出した。これらの結果は、論文として、『Organometallics』誌に投稿、掲載された。

本研究の2年間において、新規前周期金属-炭素多重結合種の合成、単離と得られた錯体の様々な不活性化化合物との反応を行い、金属中心の種類、酸化状態、電子状態の与える反応性への効果を結晶構造解析や DFT 計算による反応機構解析により詳細に検討した。これらの研究の中で、アルカンから末端アルケンへの選択的脱水素触媒開発を達成し、その成果を論文として報告した。また、本研究の目的とする温和な条件におけるメタンの活性化、メタンのオレフィン化を化学量論ではあるが達成した。メタンのオレフィン化の触媒反応は構築できなかったが、関連した化学種の新規反応系の構築、研究について多くの成果を出せたと判断している。