均一系触媒によるメタンの C-H 直接官能基化

神谷 昌宏

Direct C-H Functionalization of Methane by Homogeneous Catalysis

Masahiro Kamitani

Methane is one of the most unreactive hydrocarbons because of its physical and chemical properties. The uses of natural gas (consisting primarily of methane) are limited to the combustion or the reforming process to produce heavier hydrocarbons. From the effective use of natural resources, the direct functionalization of methane via C-H bond activation has been attracted much attention recently. This review described recent developments of C-H bond functionalization of methane by homogeneous catalysis.

はじめに

天然ガスの主成分であるメタンは、その物理的、化学的性質から最も活性化の難しい炭化水素化合物の1つである。これまで、天然ガスは燃焼により生じるエネルギーの利用や改質法による合成ガスを経由した化成品への応用(図1, 上段)が主として行われてきた。近年は天然ガス有効活用の観点から、メタンを含む低級アルカンを直接化成品へと変換する反応に注目が集まっている(図1, 下段)¹⁾。アルカンのC-H結合活性化に関する研究例は増加傾向にあるものの、いまだ挑戦的課題の1つであり、特に難度の高いメタンへの展開は限定的である²⁾。

Fig. 1 Reforming process and direct functionalization of methane.

均一系触媒によるメタンのC-H結合活性化が難しい最大の要因は大きく3つある。1つ目はメタンのC-H結合エネルギーが他のアルカン類よりも大きい点、2つ目はメタンが室温以上ではいかなる高圧下でも液化しないため無溶媒条件下で反応を行えない点、最後は官能基化後のメチル化合物CH₃Xが出発物質であるメタンよりも一般的に反応活性なC-H結合を有する点である。以上の理由から、より反応活性な生成物や多量の溶媒分子存在下、強固なメタンのC-H結合を選択的に活性化することは困難とされてきた。

本稿では、均一系触媒によるC-H結合活性化を利用したメタンの直接官能基化について、近年発表された代表的論文を紹介する。

1. メタンのC-Hボリル化

均一系遷移金属触媒を用いたC-H活性化による炭化水素化合物のボリル化は、有機合成上有用なボリル化合物の直接的な合成法として汎用されている。C-H結合ボリル化は、芳香族化合物をはじめ飽和炭化水素類にも適応可能であることが知られるが、メタンなどの低級アルカンについては限定的な反応例が知られるのみであった。ボリル化にはピナコールボロン(HBpin)、ビスピナコラートジボロン(B₂pin₂)がしばしば用いられるが、後者を用いた反応が熱力学的には有利であることが知られる。例えば、メタンの活性化における結合解離エンタルピーを例に挙げると以下ようになる(図2)³⁾。

Fig. 2 Thermodynamics of methane borylation with HB(OR)₂ or B₂(OR)₄.

近年、イリジウム、ロジウム、ルテニウム触媒を用いたC-H結合活性化によるメタンのボリル化が相次いで達成された。

Sanfordらは、これまでの触媒的C-H結合ボリル化反応に関する研究例や関連する計算化学によるアプローチを参考に、イリジウム、ロジウム、ルテニウムの3種類の触媒を選定し⁴⁾、いずれの触媒を用いた場合でもボリル化が進行することを報告している(スキーム1)⁵⁾。論文では、各種錯体を用いた際の基質変換率および反応生成物の選択性の発現について詳細な議論がなされており、メタンの高選択的な官能基化を達成している。

Mindiola, Baik, Smithらによる報告では、イリジウム触

Scheme 1 C-H borylation of methane promoted by 1-3.

媒と2座配位子を組み合わせた反応系に注目し、各種配位子存在下でのボリル化により効率的かつ選択的なボリル化を達成している(スキーム2)⁶⁾。また、DFT計算による反応機構解析を行っており、律速段階がC-H結合の酸化的付加過程[Ir(III)→Ir(V)]であると推定している。

Scheme 2 C-H bond borylation of methane catalyzed by [(COD)IrX]₂.

いずれの報告でもシクロヘキサンが溶媒として用いられているが、これはシクロヘキサンが2級炭素のみで構成されることから、立体的な嵩高さにより溶媒のC-Hボリル化による副生成物を抑えられるためである⁷⁾。

2. C-H結合アリール化反応

Shaoらは、シリリウムカチオンとカルボランからなる触媒⁸⁾により、フルオロ(トリメチルシリル)アレーンを基質としてアリール基を炭化水素化合物に導入する反応を報告している⁹⁾。本触媒系はアレーン、鎖状、環状アルカンなど多様な炭化水素化合物のアリール化に適応可能であり、高圧のメタンガスを利用することで低収率ながらメタンのアリール化が進行することも示されている(スキーム3)。

Scheme 3 C-H arylation of methane catalyzed by a silylium cation.

反応の鍵はケイ素のβ効果によるカチオン安定化を利用した点であり、これによりアレニウムイオン種の発生が促進されていると考察している(図3)。重水素化実

験による反応機構解析の結果、フェニルカチオンに対するC-H結合挿入段階が律速段階ではないことがわかっているものの、詳細については明らかになっていない。比較的穏和な条件下でメタンのC-H官能基化が進行する点からも優れた反応といえる。

Fig. 3 Proposed mechanism of C-H arylation of methane.

おわりに

近年、メタンの直接官能基化は天然ガス等の資源有効活用の観点から注目を集めている分野である。今回紹介した反応例をはじめ、均一系触媒の利用により反応のコントロールが可能となってきた。しかし、反応効率、生成物の選択性、副生成物の低減はいまだ十分とはいえず、改善点は多く残されている。今後のさらなる発展が望まれる。

文 献

- (a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **95**, 987(1995); (b) H. Schwarz, P. González-Navarrete, J. Li, M. Schlagen, X. Sun, T. Weiske, S. Zhou, *Organometallics*, **36**, 8(2017)
- V. N. Cavaliere, D. J. Mindiola, *Chem. Sci.*, **3**, 3356(2012)
- I. A. I. Mkhali, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.*, **110**, 890(2010)
- J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2538(2005)
- A. K. Cook, S. D. Schimler, A. J. Matzger, M. S. Sanford, *Science*, **351**, 1421(2016)
- K. T. Smith, S. Berritt, M. González-Moreiras, S. Ahn, M. R. Smith, III, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *Science*, **351**, 1424(2016)
- J. Yeston, *Science*, **351**, 1411(2015)
- S. Duttwyler, C. Douvris, N. L. P. Fackler, F. S. Tham, C. A. Reed, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 7519(2010)
- B. Shao, A. L. Bagdasarian, S. Popov, H. M. Nelson, *Science*, **355**, 1403(2017)

(2017年7月31日受理)

神谷昌宏 北里大学理学部化学科・助教 博士(理学)

〔経歴〕2013年大阪市立大学大学院理学研究科後期博士課程修了(中沢浩教授)。2012-13年日本学術振興会特別研究員 2013-14年ペンシルバニア大学博士研究員(Daniel J. Mindiola教授) 2015年より現職。〔受賞等〕2015年井上研究奨励賞受賞ほか。〔研究テーマと抱負〕錯体化学、有機金属化学。革新的鉄触媒の開発。〔連絡先〕e-mail: kamitani@kitasato-u.ac.jp