

平成 21 年 4 月 22 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064001

研究課題名（和文） 高効率分子変換における遷移金属-典型元素複合系

研究課題名（英文） Metal-catalyzed reaction of main group elements

研究代表者

宮浦 憲夫 (MIYAURA NORIO)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10002049

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ホウ素化学、合成化学、触媒・化学プロセス、構造・機能化学

1. 研究計画の概要

ホウ素基を有機分子に直接導入する方法は意外に少なく、利用できるホウ素源もまた限られている。代表的な合成法は、不飽和炭化水素のヒドロホウ素化反応とホウ酸エステルまたはハロボランと有機金属試薬のトランスメタル化反応である。我々は、ホウ素化合物のトランスメタル化反応あるいは酸化付加反応を基軸とするホウ素化合物の触媒的合成法を中心に調査し、ジボロンやピナコールボランを用いる有機ハロゲン化物のホウ素化、芳香族 C-H 結合の直接ホウ素化反応などの開発に成功した。これら触媒サイクルには遷移金属-ホウ素結合錯体が鍵中間体として含まれる。本研究課題では、これら遷移金属-ホウ素錯体の特性を利用した反応開発、反応機構を精査する。特に非金属元素であるホウ素、ケイ素化合物の B-C、B-B、Si-C、Si-Si 結合の遷移金属錯体に対するトランスメタル化あるいは酸化的付加反応、およびこれら反応で生成する金属錯体の化学的調査を行う。

2. 研究の進捗状況

(1) トランスメタル化を経由する遷移金属-ホウ素錯体の形成

この研究に関連して我々は、アルキンのシス選択的ヒドロホウ素化反応、有機ハロゲン化物のホウ素化反応、B-B 化合物の共役付加反応などを報告している。鍵中間体である Pd-B や Rh-B 錯体を調整して付加・カップリング反応に対する化学的調査を行った。特に末端アルキンのシス選択的ヒドロホウ素化反応は他に例を見ないピニリデン錯体を経由するヒドロメタル化法であることを報告

している。機構的調査により Rh-B 錯体が生成していることがわかった。

(2) トランスメタル化反応を経由する遷移金属-炭素錯体の形成

金属-炭素結合の化学は、有機合成を目的とした触媒サイクルに極めて重要であることから、Cu, Pd, Rh 錯体に対する B-C 結合のトランスメタル化反応に関する調査を行った。特にカチオン性パラジウム錯体へのトランスメタル化に関してクロスカップリング反応や共役付加反応の機構的調査を実施した。また環状トリオールボレート塩を開発し Pd, Cu 錯体を用いた反応に適用し、トランスメタル化の機構的調査を実施した。

(3) 酸化付加反応を経由する遷移金属-ホウ素錯体の形成

元素間結合の低原子価金属錯体に対する酸化付加反応は最も汎用性の高い金属-典型元素結合の形成法である。B-B、Si-Si 結合の C-H 結合の直接ホウ素化、ケイ素化反応に応用し、ビニル位、芳香族ケトン、エステルのオルト位メタル化を達成した。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由)

トランスメタル化および酸化付加を経由する遷移金属-ホウ素錯体、遷移金属-炭素錯体として Cu-B, Pd-B, Rh-B, Ir-B による付加・カップリング反応および C-H 結合直接ホウ素化などの新規な反応を開発した。また、カチオン性パラジウム錯体やトリオールボレート塩を利用したトランスメタル化反応

の機構的調査に初めて成功した。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 酸化付加反応を経由する遷移金属-ホウ素錯体の形成

Ir-B, Rh-B 錯体の化学的調査を行い関連するアルケン C-H、アリル C-H、およびアルキン C-H ホウ素化反応に発展させる。

(2) 遷移金属-ケイ素、スズ、ビスマス錯体の形成

遷移金属-Si, Sn, Bi 結合錯体の合成を行い、挿入反応や C-H 酸化付加反応に対する速度論的調査を実施する。

(3) 遷移金属-典型元素(B, Si, Sn, Bi)間結合化合物の触媒反応

アルカンや芳香族 C-H 結合の触媒的シリル化やスタニル化反応を重点課題とする。また、S, P, N などのヘテロ原子導入法も検討する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

S. Takada, Y. Yamamoto, N. Miyaaura, γ -Selective Cross-Coupling Reactions of Potassium Allyltrifluoroborates with Haloarenes Catalyzed by a Pd(0)/D-t-BPF or Pd(0)/Josiphos ((R,S)-CyPF-t-Bu) Complex: Mechanistic Studies on Transmetalation and Enantioselection *Organometallics*, 28, 152-160 (2009). (査読有)

N. Miyaaura, Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic acids and Esters, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 81, 1535-1553 (2008). (査読有)

Y. Yamamoto, M. Takizawa, X.-Q. Yu, N. Miyaaura, Cyclic Triolborates: Air- and Water-Stable Ate Complexes of Organoboronic Acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 928-931 (2008). (査読有)

T. Kikuchi, J. Takagi, H. Isou, T. Ishiyama, N. Miyaaura, Vinylic C-H Borylation of Cyclic Vinyl Ethers with Bis(pinacolato)diboron Catalyzed by an Iridium(I)-dtbpy Complex, *Chem. Asian J.*, 3, 2082-2090 (2008). (査読有)

Y. Yamamoto, T. Nishikata, N. Miyaaura, 1,4-Addition of Arylboron, -silicon, and -bismuth Compounds to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by Dicationic Palladium(II) Complexes, *Pure and Appl. Chem.*, 80, 807-817 (2008). (査読有)

[学会発表](計6件)

宮浦憲夫、「クロスカップリング反応にお

けるプロセス化学の新展開」, 日本プロセス化学会 2008 ウィンターシンポジウム (2008,12,1) 東京

宮浦憲夫、「有機ボロン酸を用いる触媒的結合形成反応」, 日本化学会第 88 春季年会 (2008,3,27) 東京

宮浦憲夫、「ホウ素化合物の触媒的有機合成化学」, 第 92 回有機合成シンポジウム (2007,11,9) 東京

宮浦憲夫、「有機ボロン酸を用いる触媒的不斉炭素 炭素結合形成機構」, 第 57 回有機反応化学討論会 (2007,9,30) 広島

N. Miyaaura, "Metal-Catalyzed Reactions of Organoboronic Acids and Esters for Organic Synthesis", OMCOS 14 (2007, 8, 5), Nara, Japan

山本靖典、「有機ホウ素化合物を用いる遷移金属触媒反応」, 北海道支部 2007 年冬季研究発表会 (2007,2,6) 札幌

[図書](計1件)

N. Miyaaura, Y. Yamamoto, Chapter 9.05 Boron, *Comprehensive Organometallic Chemistry III* vol. 9 (Eds. by R. H. Crabtree, M. P. Mingos, P. Knochel), Elsevier, 145-244 (2006).

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: ピナコールボランの製造方法
発明者: 宮浦憲夫、山本靖典
権利者: 北海道大学、広栄化学株式会社
種類: 特許権
番号: 特願 2008-034083
出願年月日: 2008,2,15
国内外の別: 国内

取得状況(計2件)

名称: 有機トリオールボレート塩を含んでなる有機合成用試薬
発明者: 宮浦憲夫、山本靖典
権利者: 北海道大学
種類: 特許権
番号: WO 2008/093637
取得年月日: 2008,8,7
国内外の別: 国外

名称: 有機ケイ素化合物の製造方法
発明者: 宮浦憲夫、石山竜生、齋木文章
権利者: 東レ・ダウコーニング(株)
種類: 特許権
番号: 特開 2008-24607
取得年月日: 2008,2,7
国内外の別: 国内

[その他] 該当なし