

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550091

研究課題名（和文） 二核アリルおよびプロパルギル錯体を利用した新規触媒反応の開発

研究課題名（英文） Research in novel catalyses using dinuclear allyl and propargyl complexes

研究代表者

塚田 直史 (TSUKADA NAOFUMI)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：70292240

研究成果の概要（和文）：新たに設計した様々なキレート架橋配位子を用いて二核アリルパラジウム錯体および白金錯体を合成し、これを触媒として用い新規有機合成反応の開発を目指した。その結果、フェニルホウ酸とアリル化合物のクロスカップリング反応において二核錯体が単核錯体と異なる位置選択性を示すことを見出すことができた。また、二脱離基を有するイソブテンとカルボニル化合物からテトラヒドロフラン環を構築する合成を開発することに成功した。

研究成果の概要（英文）：Several new allyl palladium and platinum complexes having chelate bridging ligands were synthesized and utilized as catalyst for novel transformation of organic compounds. We found that the dinuclear allyl complexes exhibited different selectivity from mononuclear complexes in the cross-coupling of phenylboric acid and allyl compounds, and developed a novel method for preparation of tetrahydrofuranes from carbonyl compounds and isobutenes having two leaving groups.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究代表者の専門分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

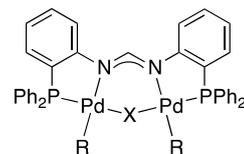
キーワード：パラジウム、白金、二核錯体、アリル化合物、プロパルギル化合物

1. 研究開始当初の背景

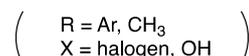
遷移金属錯体を用いた触媒反応は、現代の有機合成に欠かせないものとなってきている。その反応の多くは単一の金属中心で進行するが、固体触媒や生体触媒に見られる多金属中心の相乗効果を錯体触媒に利用することができれば、その機能性・多様性はさらに向上する。さらに、単核錯体では不可能な触媒作用も期待される。

これまでに錯体化学の分野では様々な複核錯体が合成されているものの、有機合成反

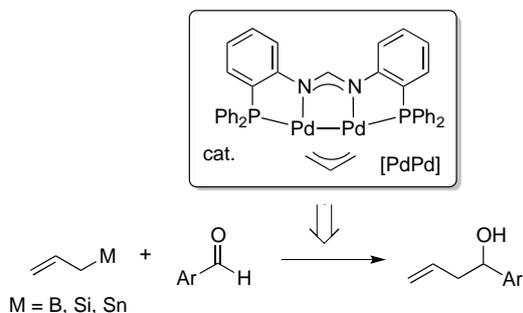
応の触媒としての利用を前提に設計されたものは少なく、単核錯体では不可能な新しい触媒作用を示す例はごくわずかであった。本研究者は、有機合成化学的観点から独自に新規二核錯体を設計し、その合成および触媒機能について研究を行ってきた。その中で、A型二核パ



A-frame dinuclear complexes



ラジウム錯体が単核錯体では不可能な触媒作用（例えば、C-H結合活性化を経るアルキンのヒドロアリル化）を示すことを報告していた（JACS 2003, 125, 12102等）。A型二核錯体の他にも様々な二核錯体を合成しているが、申請当初、パラジウム間に結合を有する二核アリルパラジウム錯体が、アリル試薬によるアルデヒドのアリル化反応の触媒として働くことを見いだしていた。



2. 研究の目的

二核遷移金属錯体は、二金属中心の協働作用により単核錯体では不可能な特異な触媒作用を示すことが期待されてきた。しかし、その実例を示した報告は極めて少ない。本研究者は、独自のアプローチで新規二核錯体を設計・合成し、それらの二核錯体が単核錯体では不可能な化学変換を行うことを明らかにしてきた。

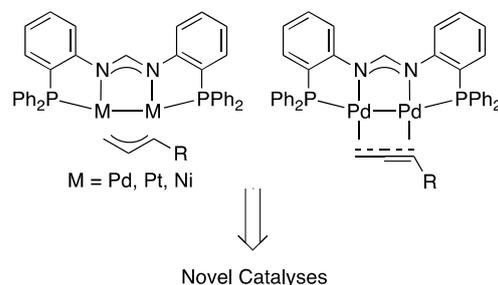
本研究では、アリル試薬によるアルデヒドのアリル化反応において、触媒である二核アリルパラジウム錯体の二つの金属中心がどのように働くかを明らかにし、さらに、その知見を基にアリル化合物等を用いた新規触媒反応を開発することを目的とした。具体的には、下記について検討することを計画した。

(1) 予備実験により、二核アリルパラジウム錯体がアリル試薬によるアルデヒドのアリル化反応の触媒として機能することを既に見いだしている。まず、この反応の詳細について明らかにする。どのようなアリル試薬が利用可能であるか、アリル基が置換基を有する場合、生成物の位置選択性および立体選択性はどのように制御されるか等を調査する。また、量論反応の検討等によりこの反応の反応機構を考察し、二つのパラジウム中心の協働作用について明らかにする。

(2) 上記反応をイミンやケトンのアリル化にも拡張する。また、二核アリルニッケル錯体や二核アリル白金錯体も合成し、その触媒作用について検討する。

(3) これまでに類似の二核プロパルギルパ

ラジウム錯体も合成しているが、これを用い、類似のプロパルギル/アレニル化反応を行い、その詳細を明らかにする。得られた知見を基に、アリルおよびプロパルギル/アレニル化合物を用いた新規触媒反応の開発に繋げる。



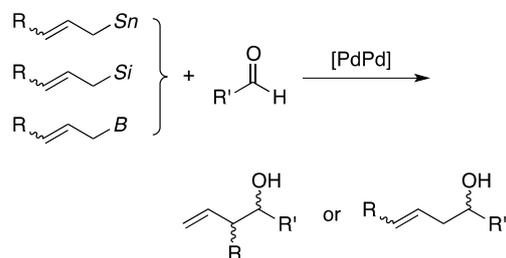
3. 研究の方法

(1) アルデヒドのアリル化反応

① 各種アリル試薬の検討

アリルスズ試薬の他に、毒性の低いアリルホウ素試薬やアリルケイ素試薬の反応を検討する。また、アリル試薬の多様性を増大させるために、アリルアルコール等を直接使用できる反応系も構築する。

様々な置換基を有するアリル試薬の反応を検討する。化学選択性や位置選択性、立体選択性等を調査し、単核パラジウム錯体を触媒に用いた反応との差異を明らかにする。



② 反応機構の解明

二核アリルパラジウム錯体とアルデヒドとの量論反応を行い、生成する錯体を単離しX線結晶構造解析により分子構造を決定する。単離が不可能な場合には、各種NMRで構造を決定する。多種の錯体が生成する等で解析が困難な場合には、GC-MS、NMR等により生成した有機化合物の分析を行う。以上の知見から反応機構を考察する。

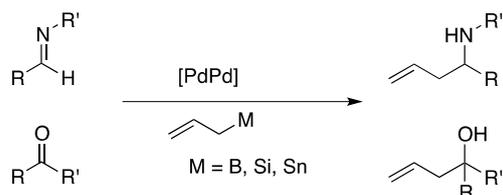
上記方法で知見が得られない場合は、次年度以降で検討予定である二核アリルニッケルおよび白金錯体の合成を前倒して、それらの錯体について同様の解析を行う。

(2) アリル化反応の展開

① イミン、ケトン等への展開

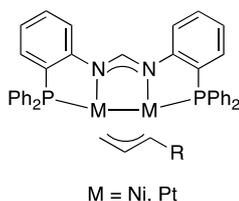
前年度に検討したアリル化反応をイミン

やケトン等の反応に展開する。反応が困難な場合には、基質への活性化置換基の導入や少量のルイス酸等の添加も検討する。



②二核アリルニッケルおよび白金錯体の合成と触媒機能の評価

パラジウム錯体と同様の手法を用い、ニッケルおよび白金錯体を合成する。ヘテロ金属二核錯体の合成も検討する。合成した錯体を、上記アリル化反応に触媒として用い、その触媒活性を調べ、より高活性、高選択的な触媒を探る。



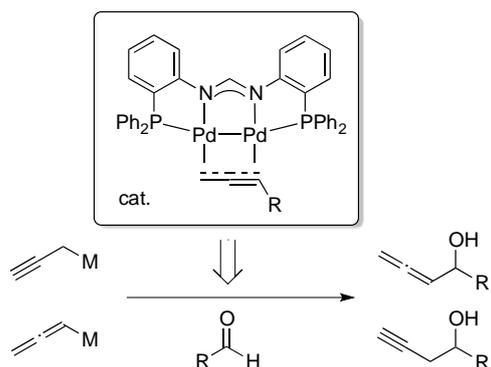
(3)新規触媒反応

①二核プロパルギルパラジウム錯体を触媒に用いたプロパルギル/アレニル化反応

これまでにアリル錯体と関連した構造を有するプロパルギル錯体を合成している。この錯体を用い、プロパルギルまたはアレニル試薬を用いたアルデヒド類のプロパルギル/アレニル化反応を検討する。

②新規触媒反応の開発

二核錯体と有機化合物の量論反応から、アリル化可能な基質を見だし、新規触媒反応に展開する。

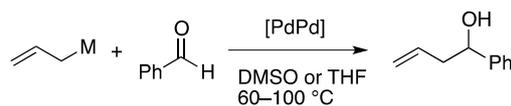


4. 研究成果

(1)アルデヒドのアリル化反応

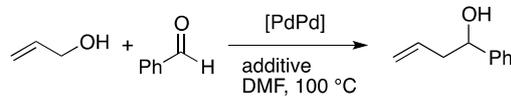
二核アリルパラジウム錯体[PdPd]を触媒として用い、各種のアリル化試薬とベンズアルデヒドの反応について詳細に検討した。ト

リブチルアリルズを用いると反応は進行したが、反応条件の最適化を行ってもホモアリルアルコールの収率は50%を超えることはなかった。また、トリメトキシアリルシランについて検討したが、反応はほとんど進行せず、フッ化物イオンを含む塩を添加した場合のみ低収率でホモアリルアルコールが得られた。次に、カリウムアリルトリフルオロボラートを用いたところ反応は速やかに進行し、添加剤を加えずとも収率80%でホモアリルアルコールを得ることができた。



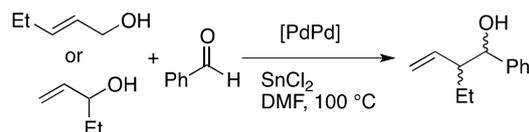
M	yield
SnBu ₃	47%
Si(OMe) ₃ (with KF)	14%
BF ₃ K	80%

アリルホウ素反応剤が適していることが確認できたが、トリフルオロボラートの調整が煩雑でありアリル部位への置換基の導入が困難と考えられた。そこで、入手容易なアリル化合物とホウ素添加剤の組み合わせで代替できないか検討した。種々の組み合わせを検討したところ、ジボロン酸を添加することによりアリルアルコールでも同様の反応が進行した。また、塩化スズの添加はより効果的であった。



additive	yield
[B(OH) ₂] ₂	31%
SnCl ₂	76%

入手容易なアリルアルコール類で反応が可能になったので、置換基を持つアリルアルコールを用い位置選択性および立体選択性について検討した。2-ペンテン-1-オールおよび3-ペンテン-2-オールの反応を行ったところ、立体選択性は低かったものの、どちらの基質からも高い位置選択性で分枝体が得られた。

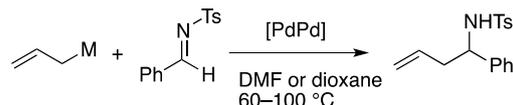


上記反応の反応機構に関する知見を得るために、二核アリルパラジウム錯体とベンズアルデヒドの量論反応を行い、NMRで追跡した。50°Cで錯体上のアリル基のピークは消失しホモアリルアルコールのピークが観

測された。しかし、錯体に関しては、多数のピークが現れてしまったため同定することはできなかった。詳細な反応機構の解明は今後の課題である

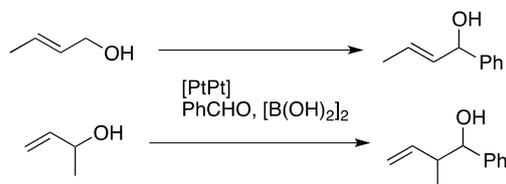
(2)アリル化反応の展開

イミンと上記のアリル金属試薬との反応を行ったトシルイミンはアルデヒドより高い反応性を示し、アリルシランの反応以外では高収率でホモアリルアミンが得られることがわかった。ケトンおよびケチミンの反応も検討したが、残念ながら生成物は痕跡量しか得られなかった。



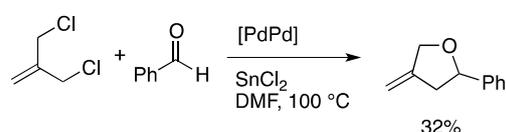
M	yield
SnBu ₃	80%
BF ₃ K	66%

パラジウムと同族であるニッケルおよび白金錯体の合成を検討した。ニッケル錯体の合成は達成できなかったが、二核アリル白金錯体の合成に成功した。アリル化反応での触媒活性を調べたところ、ジボロン酸を添加する反応ではパラジウムを上回る触媒活性を示した。また、置換基を有するアリルアルコールの反応では、パラジウム触媒を用いた時と異なり、分枝体からは分枝体生成物、直鎖体からは直鎖体生成物が高い位置選択性で得られた。



(3)新規触媒反応

上記の知見を基に、新規触媒反応の探索を行った。アルデヒドやイミンと反応することは、二核錯体のアリル配位子が求核性を持つことを示しているが、パラジウム上のアリル配位子は一般的に求電子性を示すことが多い。これらを組み合わせると連続反応により環化反応が可能となると考察した。様々な二つの脱離基を有するアリル化合物を用い、ベンズアルデヒドとの反応を検討したところ、ジクロロイソブテンを塩化スズ存在下で用



いるとテトラヒドロフラン環が生成するこ

とを見出した。類似の反応はTroostらにより報告されているが、調製に手間のかかる反応剤を用いる必要があった。これに対し、今回用いたジクロロイソブテンは市販されている化合物であり、その有用性は明らかである。

(4)その他

中間体としてアリル錯体を經由するクロスカップリング反応での触媒能についても調査した。辻-Trost反応やアリル化合物を用いた鈴木-宮浦カップリングの触媒として利用できた。また、その中で、炭酸クロチルとフェニルホウ酸の反応において分枝体が優先的に得られることを見出した。単核パラジウム錯体を触媒に用いた反応では直鎖体が得られており、二核錯体の特異性を示すことができた。

5. 主な発表論文等

(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2件)

- ① Naofumi Tsukada, Atsushi Takahashi, Yoshio Inoue, Hydrocarboxylation of unactivated internal alkynes with carboxylic acids catalyzed by dinuclear palladium complexes, *Tetrahedron Letters*, Vol. 52, No. 2, 2011, 248-250, 査読有
- ② Naofumi Tsukada, Makiko Wada, Naoki Takahashi, Yoshio Inoue, Synthesis of dinuclear palladium complexes having two parallel isocyanide ligands, and their application as catalysts to pyrrole formation from tert-butylisocyanide and alkynes, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 694, No. 9-10, 2009, 1333-1338, 査読有

〔学会発表〕(計7件)

- ① 大田哲平、塚田直史、菌頭カップリング反応におけるパラジウム銅複核錯体の触媒作用、日本化学会第91春季年会、3PA-183P、2011年3月28日、神奈川大学横浜キャンパス
- ② 中根宇之、塚田直史、新規架橋配位子を用いた銅触媒によるアリールハライドのエーテル化反応、日本化学会第91春季年会、3PA-187P、2011年3月28日、神奈川大学横浜キャンパス
- ③ 佐藤俊介、塚田直史、パラジウム触媒によるシリルアセチレンとアルキルアセチレンの酸化的カップリング反応、日本化学会

第90春季年会、3F2-29A、2010年3月28日、近畿大学東大阪キャンパス

- ④ 山口優、塚田直史、新規架橋配位子による二核 π -アリルパラジウム錯体の合成とその触媒作用、日本化学会第90春季年会、3PA-022P、2010年3月28日、近畿大学東大阪キャンパス
- ⑤ 塚田直史、高橋総子、大西希、松本直樹、井上祥雄、パラジウム銅二核錯体触媒を用いたヨウ化アリーのアミノ化反応、第56回有機金属化学討論会、P2A-07、2009年9月10日、同志社大学今出川キャンパス
- ⑥ 大西希、松本直樹、塚田直史、井上祥雄、銅パラジウム二核錯体触媒によるアリールハライドのアミノ化反応、日本化学会第89回春季年会、4F1-44A、2009年3月30日、日本大学理工学部船橋キャンパス
- ⑦ 青山淑未、塚田直史、井上祥雄、二核パラジウム錯体触媒を用いた末端アルキンによるエンインの環化反応、日本化学会第89回春季年会、3F1-28A、2009年3月29日、日本大学理工学部船橋キャンパス

[その他]

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~sntsuka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚田 直史 (TSUKADA NAOFUMI)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：70292240