

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：32503

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15286

研究課題名(和文)カルベン配位子を基盤とする異種二核金属錯体触媒の開発

研究課題名(英文)Development of Carbene-Based Bimetallic Complex Catalysts

研究代表者

原口 亮介 (Ryosuke, Haraguchi)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80781369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、トリアゾール系カルベンを配位子とする異種二核金属錯体の開発とその触媒機能探索を目的とし研究を進めた。具体的には、メトキシカルボニル基を有するトリアゾリウム塩に対して、*t*-BuOKを作用させることでジアニオンを発生させ、これと遷移金属塩とのトランスメタル化を行うことで異種二核金属錯体の合成に取り組んだが、二核錯体が不安定なためか合成には至らなかった。一方で、本研究を進める過程で、トリアゾリウム環が置換したエステルが-50℃でもアミンと反応する極めて高い反応性を有することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属触媒による炭素水素結合の直接官能基化はポストクロスカップリングとして近年目覚ましい発展を遂げている。本研究では、この分子変換の有用性をさらに拡大すべく、位置選択的な炭素水素結合を官能基化するための新規異種二核金属錯体触媒の開発を目指した。本研究を通じて、錯体の不安定性のためか、異種二核金属錯体の開発には至らなかったが、異種二核金属錯体の前駆体の調製に成功した。本研究の成果によって、異種二核金属錯体の安定性に関する知見が得られ、今後は適切な金属の組み合わせを検討することで、異種二核金属錯体の開発を目指す。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop heterobimetallic complexes with triazole-based carbenes as ligands and explore their catalytic functions. Specifically, we attempted to synthesize heterobimetallic complexes by generating dianions from triazolium salts with methoxycarbonyl groups through the action of *t*-BuOK, and then transmetallating these with transition metal salts. However, we were unable to achieve synthesis, possibly due to the instability of the bimetallic complexes. On the other hand, during the course of this study, we discovered that esters substituted with a triazolium ring exhibit extremely high reactivity, even reacting with amines at -50℃.

研究分野：有機合成化学

キーワード：カルベン 遷移金属錯体 二核錯体 異種二核金属錯体

1. 研究開始当初の背景

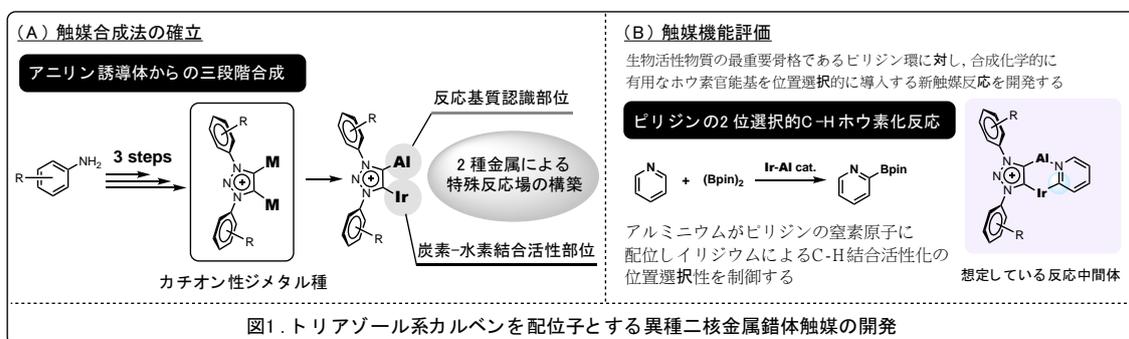
遷移金属触媒による炭素-水素(C-H)結合の直接官能基化はポストクロスカップリングとして近年目覚ましい発展を遂げている。例えば、天然物や医薬品などの多官能性分子の短工程合成を実現する合成戦略として、また、タンパク質や糖などの機能性分子の構造多様化を指向した化学修飾法として、従来法ではアクセス困難な分子の迅速合成を可能にしつつある。このような複雑分子には多数の C-H 結合が存在するため、単一の生成物を得るためには特定の結合を選択的に活性化する「仕掛け」が必要となる。この選択性発現の方法として、基質コントロールによる手法がこれまで主に用いられてきた。即ち、反応基質中の最も立体的に空いている C-H 結合や金属と相互作用可能な配向基近傍の C-H 結合など、基質の本来持つ反応性を利用する方法が選択的な C-H 結合活性化法の主流であった。

一方、従来の基質コントロールとは異なる位置での官能基導入を目指し、触媒構造の精密な設計に基づく位置選択性の制御法(触媒コントロール)の開発が注目されている。かかる触媒では、反応基質を認識する部位と炭素-水素結合を活性化する部位を適切な位置に配置することでこれらが協働的に作用し、金属単独による触媒作用とは異なる位置選択的な官能基化が期待できる。このためには、新規の機能性配位子開発が最も重要である。

このような背景のもと我々は、C-H 結合官能基化の位置選択性を制御する方法として、異種二核金属錯体に着目した。異種二核金属錯体は、二種類の金属が基質認識と活性化を協働的に行うユニークな遷移状態制御により、卓越した触媒活性や通常見られない選択性が発現する可能性から、近年活発に研究され始めている。これまでリン系や窒素系の配位子が主に用いられてきたが、クロスカップリングやオレフィンメタセシス反応で高活性を示すカルベン配位子に関しては、その異種二核金属錯体の合成法すら殆どなく、その触媒作用については未開拓である。

2. 研究の目的

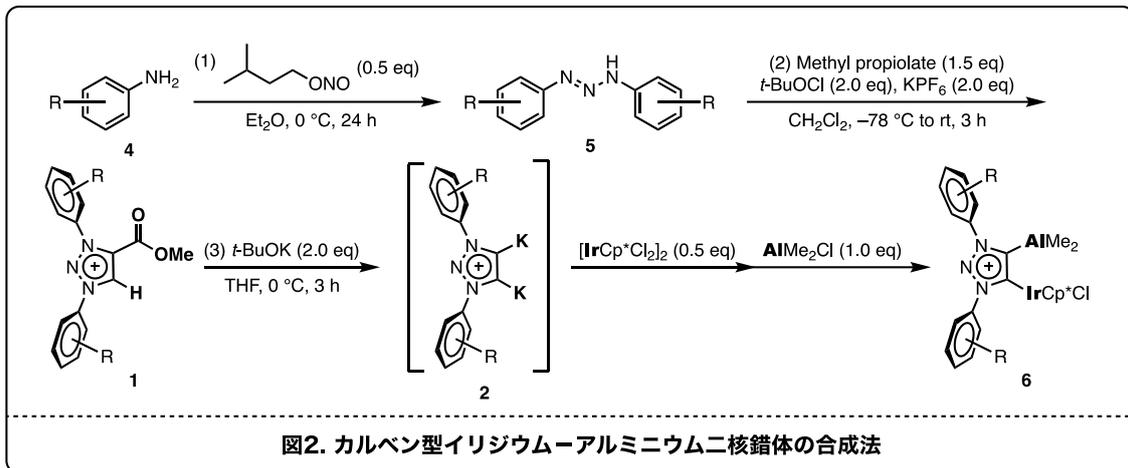
本研究では、トリアゾール系カルベンを配位子とする異種二核金属錯体の開発とその触媒機能探索を目的とした。具体的には、新規カチオン性ジメタル種の発生法をもとに、様々な異種二核金属錯体の合成法を確立し、ピリジンの C-H 結合官能基化をモデルとした触媒活性評価に取り組むことを計画した(図 1)。



3. 研究の方法

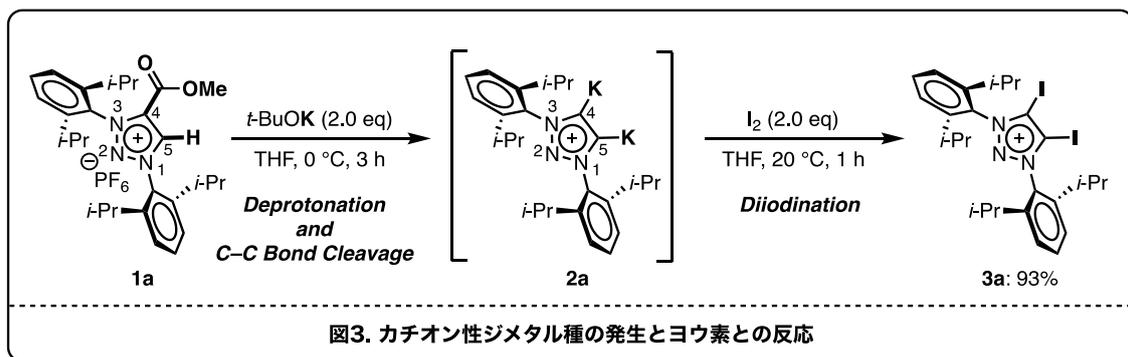
図 2 に、異種二核金属錯体合成の一例としてカルベン型イリジウム-アルミニウム二核錯体の三段階による合成法を示す。アニリン類 **4** と亜硝酸イソアミルとの反応によりトリアゼン **5** へ変換した後、プロピオール酸メチルとの酸化的[3+2]環化付加反応によりトリアゾリウム塩 **1** を得る。次に、2 当量の *t*-BuOK との反応によりトリアゾリウムジメタル種 **2** を系中で発生させ、一当量のイリジウム塩とアルミニウム塩を順に加えて反応させることで、イリジウム-アルミニウム二核金属錯体 **6** を得る。合成した錯体 **6** について X 線単結晶構造解析を行い、結合長や結合角などの構造に関する情報を明らかにする。

さらに、図 2 の合成法にて様々な置換基 R を有するカルベン型イリジウム-アルミニウム二核金属錯体を合成し、構造多様性に富んだ錯体 **6** のライブラリーを構築する。また、イリジウムやアルミニウム以外の金属の組み合わせにも展開し、カルベン配位子を基盤とする異種二核金属錯体の合成法の確立を目指す。



4. 研究成果

図3に示すように、エステル部位を有するトリアゾリウム塩 **1a** に2当量の強塩基を加えると、5位炭素上での脱プロトン化と隣接位の炭素-炭素結合切断が進行し、カチオン性ジメタル種 **2a** が発生することを見いだした。**2a** について炭素-カリウム結合が存在するか炭素アニオン種として存在するかは現在のところ定かではないが、**2a** と2当量のヨウ素を反応させると、ジヨードトリアゾリウム塩 **3a** が高収率で得られた。**3a** の構造については¹H NMR, ¹³C NMR, ESI マスで同定しており、これらの結果から、**2a** のようなジアニオン種が系中で発生していることが示唆された。



そこで、このジメタル種と様々な遷移金属塩とのトランスメタル化を検討したが、対応する二核金属錯体の合成には至らなかった。これは、生成物の安定性が低いためであると考えられる。現在、トリアゾリウム環上の窒素上置換基をより高高くすることで、目的の異種二核金属錯体が得られないか検討を進めている。

一方で、エステル部位を有するトリアゾリウム塩に対して、塩基としてブチルアミンを作用させたときに、予想に反してアミド化反応が進行することを見出した。一般的にアミド化反応は、高温条件や触媒・活性化剤を必要とするが、トリアゾリウム環が置換したエステルは室温・無触媒条件でも進行することがわかった。さらに、反応温度を検討したところ、 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ でもトリアゾリウム環が置換したエステルはブチルアミンとの反応が定量的に進行することを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐久間 正彬, 早川 峻輔, 原口亮介
2. 発表標題 カチオン性ヘテロ芳香環が置換したエステルの特異な反応性解明
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 澤口 大輝, 早川 峻輔, 佐久間 正彬, 原口 亮介
2. 発表標題 トリアゼンとアルキンの酸化的[3+2]環化付加による構造多様なトリアゾリウム塩の合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------