

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750084

研究課題名(和文) 炭素 窒素系多座配位子を有する不斉金属触媒による炭素骨格構築法の開発

研究課題名(英文) Study for synthesis of organic molecules based on chiral organometallic catalysts containing C,N-polydentate ligands

研究代表者

伊藤 淳一 (Ito, Jun-ichi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：20402480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：炭素・窒素複合型の多座不斉補助配位子を備えた新規金属触媒を用いた分子変換反応の開発を検討した。結果、フェニルオキサゾリンを基本骨格として、アミノ基やN-ヘテロ環状カルベンを組み合わせた多座配位子と、種々のピンサー型錯体の合成に成功した。これらの触媒では、 α,β -不飽和エステルの不斉共役還元反応や、直接的な不斉アルキニル化反応に対して触媒活性を示した。また、ピンサー型イリジウム錯体がベンゼン誘導体のC-H結合切断反応に有効であり、ジボランを用いたベンゼン類の触媒的C-Hボリルが進行することを見出した。さらに、イリジウム錯体は化学的に不活性なアルカン類のC-H活性化に有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we elucidated the development of new transition metal catalyst containing carbon-nitrogen based chiral polydentate ligands. As a result, we have successfully synthesized new polydentate ligands containing oxazoline and N-heterocyclic carbene fragments and their transition metal complexes having rhodium, iridium, cobalt and ruthenium. In those catalysts, we developed several types of asymmetric transformations, namely asymmetric conjugate reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds, direct asymmetric alkynylation of aldehydes. In addition, we also found that pincer type iridium complexes exhibited C-H activation reaction of benzene derivatives and they served as a catalyst on borylation reaction of aromatic compounds. Furthermore, the iridium complex was successfully applied to C-H activation of unactivated alkanes, giving the corresponding alkyl complexes.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：不斉金属触媒 多座配位子 ピンサー型錯体 オキサゾリン配位子 カルベン配位子

1. 研究開始当初の背景

金属触媒は微量で機能することから、大量合成に適した触媒系である。このような変換反応に利用される金属触媒の反応性や選択性は、活性な金属中心を保護する配位子の影響を大きく受ける。これまで均一系不斉金属触媒ではリンや窒素を基盤とした中性配位子を中心にして、不斉補助配位子が開発されてきた。一方、分子内に金属-炭素 (M-C) 共有結合を有する有機金属錯体による不斉金属触媒への利用は少ない。この M-C 結合は $M^{d+}C^{d-}$ に分極することからアニオン性を示すため、電子供与能が高い。さらに、環状骨格を構築することにより、熱などの外部刺激に対して耐久性の高い金属錯体が形成される。このような金属-炭素共有結合を有する多座配位子を設計することによって、従来の中性配位子とは異なる金属触媒が期待される。申請者は炭素・窒素三座配位子を有する不斉金属触媒に関する研究を行ってきた。この配位子は、オキサゾリンを不斉中心とする N, C, N 配位型の C_2 対称性平面三座配位子である。最近、ルテニウム触媒ならびに鉄触媒を合成し、官能基変換反応や不斉炭素骨格構築反応において高い不斉誘導が可能であることを報告した。このような背景のもと、本研究では異なる 2 つの置換基による協同効果を引き出せる分子を設計して、不斉空間と金属中心の電子状態を協奏的に制御できる不斉金属触媒の開発を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、炭素・窒素複合型の多座不斉補助配位子を備えた新規金属錯体の合成とそれを触媒とする分子変換反応の開発を目的とした。具体的には、金属-炭素結合を分子内に有する非対称型アニオン性多座配位子を有する金属触媒を標的として、非対称分子構造に由来する不斉反応場の電子状態と立体環境の精密制御、反応の立体制御のための水素結合能の獲得、金属と基質間の電子移動能などの多機能性を備えた分子触媒の構築を目指した。最終的には、炭素-水素結合の活性化により起動する炭素骨格構築反応に耐える金属触媒を開発し、多様な光学活性有機化合物を効率的に得る手法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

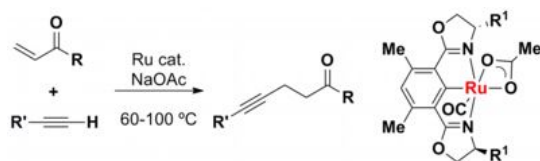
本研究では炭素-水素結合の活性化と連続する不斉炭素-炭素結合形成反応に適用可能な不斉金属触媒の開発を目指して、芳香族化合物、アセチレン類ならびにアルカンなどの C-H 結合の切断によって生成する有機金属中間体を利用した変換反応を検討した。そのために、非対称化ならびに複合化によって金属錯体反応場の立体制御、金属中心の電子状態の制御できる新しいタイプの金属反応場の構築を目指した。特に、本研究は金属-炭素結合を分子内に導入して、反応性と耐

久性を備えた金属触媒の合成を目指した。具体的には、フェニルオキサゾリンを基本骨格に用いて、ここにアミノ基、ならびに N-ヘテロカルベンなどを導入した複合配位子を用いた。このような構想に基づき、不斉環境を構築するオキサゾリンとの協奏作用を發揮できる分子性金属触媒の可能性を追求した。

4. 研究成果

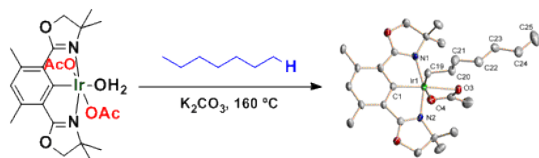
本研究ではオキサゾリン、アミノ基や N-ヘテロ環状カルベンを組み合わせた多座配位子を合成した。ここに、ロジウム、イリジウム、コバルトならびにルテニウムを導入することによって、種々のピンサー型錯体の合成に成功した。これらの触媒では、ケトンの還元反応、 α,β -不飽和エステルの不斉共役還元反応や、直接的な不斉アルキニル化反応に対して触媒活性を示すことを明らかにした。さらに、不活性分子の C-H 結合活性化反応についても検討した。ここでは、NCN ピンサー型イリジウム錯体がベンゼン誘導体の C-H 結合切断反応に有効であり、ジボランを用いたベンゼン類の触媒的 C-H ボリルが進行することを見出した。また、イリジウム錯体は化学的に不活性なアルカン類の C-H 活性化に有効であり、対応するアルキル錯体が得られることを明らかにした。

(1) ルテニウム触媒による直接的アルキニル化反応 (雑誌論文)。アルキンは種々の化合物に変換可能であり、その簡便な合成法の開発を検討した。その結果、NCN ピンサー型ルテニウム触媒を用いることによって、末端アルキンの直接的な α,β -カルボニル化合物への付加反応が進行することを見出した。種々のケトン、エステル、アミドなどに利用することが可能であり、 β -位にアルキニル基を有するカルボニル化合物が高収率で得られた。

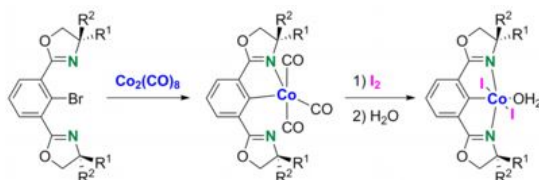


(2) NCN ピンサー型イリジウム錯体を用いた飽和ならびに芳香族化合物の C-H 結合活性化反応の開発 (雑誌論文)。アルカン類やベンゼン類の C-H 結合活性化は、化学的に不活性な物質の変換反応として有用である。3 価のピンサー型イリジウムアセテート錯体では、ベンゼン類の C-H 結合切断反応に活性であり、対応するアリール化合物が高収率で単離できることを見出した。またジボランとベンゼンとの反応によりボリル化生成物が得られ、イリジウム錯体は触媒的な変換反応に応用可能である。さらに、化学的に不活性なアルカン類との反応にも利用することが可能である。170 °C と高温を必要とするものの、n-オクタンや n-ヘプタンなどの $C(sp^3)$ -H 結合の切断反応が進行して、イリジウムアルキル錯体が得られることを見出し

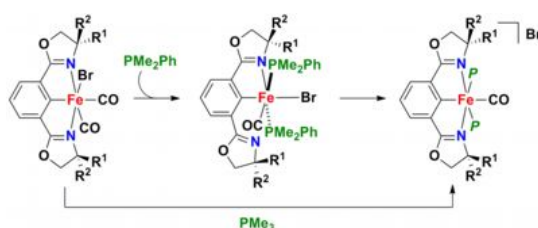
た。また、本結果を受けて、K. I. Goldbergらのグループは、イリジウム錯体とアルカンの加熱反応を検討して、量論量であるが脱水素反応が進行して対応するアルケンが生成することを報告している。本研究で開発したイリジウム錯体を用いることによって、アルカンなどの不活性化化合物を用いた分子変換反応の実現が期待される。



(3) NCN ピンサー型コバルト錯体の合成 (雑誌論文)。資源的に豊富な遷移金属を用いた触媒設計は、ロジウムやパラジウムなどの貴金属触媒の代替技術として重要な課題である。コバルトを用いた新規金属錯体の合成と反応開発を検討した。0価コバルトカルボニル錯体と配位子前駆体との反応により、1価コバルト錯体が形成し、よう素で酸化すると目的の3価ピンサー型コバルト錯体を合成できることを明らかにした。金属-コバルト結合を有するピンサー型錯体として、本研究で合成したコバルト錯体は数少ない例の1つである。また、予備的な検討であるが、コバルト錯体はオレフィン類のヒドロシリル化に触媒活性を示すことを見出した。



(4) ピンサー型鉄錯体の合成と反応 (論文雑誌)。地殻存在比の多い鉄を用いた触媒開発を目指して、NCN ピンサー型配位子を有する鉄錯体の合成を検討した。配位子と金属を3点で結びつけることにより、より安定な鉄錯体が構築できると予想した。また、錯体の反応性を調査するとともに、錯体の反応性を制御するために、鉄錯体とホスフィン類との反応を検討した。その結果、ホスフィンの種類に応じて鉄カルボニル錯体のカルボニル配位子との間の置換反応が進行するとともに、配位子の配位様式が変化することが明らかになった。従来、NCN ピンサー型配位子は強固に金属に結合すると考えられていたが、鉄錯体の場合では、錯体構造に柔軟性があることが明らかになった。また予備的な結果であるが、鉄ホスフィン錯体はケトン類の不斉ヒドロシリル化に対して触媒活性があり、対応するアルコールが高収率で得られることを見出した。本研究の結果は、資源的に豊富で毒性の低い鉄を用いた触媒開発の可能性を示すものと考えられる。



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5件)

伊藤淳一、西山久雄、光学活性ビス(オキサゾリニル)フェニル金属錯体を用いる不斉触媒反応、2013, 71, 791-803. 査読有
DOI:dx.doi.org/10.5059/yukigoseikyokaisi.71.791

Hosokawa, S.; Ito, J.; Nishiyama, "NCN-Pincer Cobalt Complexes Containing Bis(oxazolinyl)phenyl Ligands", Organometallics 2013, 32, 3980-3985. 査読有
DOI: 10.1021/om400450n

Ito, J.; Fujii, K.; Nishiyama, H. "Direct Conjugate Addition of Alkynes with a,b-Unsaturated Carbonyl Compounds Catalyzed by NCN Pincer Ru Complexes" Chem. Eur. J., 2013, 19, 601-605. 査読有
DOI: 10.1002/chem.201203380

Hosokawa, S.; Ito, J.; Nishiyama, H. "Change in Coordination of NCN Pincer Iron Complexes Containing Bis(oxazolinyl)phenyl Ligands", Organometallics, 2012, 31, 8283-8290. 査読有
DOI: 10.1021/om300901k

Ito, J.; Kaneda, T.; Nishiyama, H. "Intermolecular C-H Bond Activation of Alkanes and Arenes by NCN Pincer Iridium(III) Acetate Complexes Containing Bis(oxazolinyl)phenyl Ligands", Organometallics 2012, 31, 4442-4449. 査読有
DOI: 10.1021/om3002137

[学会発表](計9件)

岩田寛、松島智、伊藤淳一、西山久雄、"オキサゾリニルカルベン複合三座配位子を有するキラルロジウム錯体の合成と触媒反応", 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日~30日, 名古屋大学東山キャンパス)

生方紫野、小栗良太、伊藤淳一、西山久雄、"Phebox-Ru触媒を用いたアルキン、不飽和カルボニル化合物およびアルデヒドの不斉三成分カップリング反応", 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日~30日, 名古屋大学東山キャンパス

Hairuzana Binti Khalid、細川さとみ、伊藤淳一、西山久雄、"NCN三座配位子を有する新規鉄シリル錯体の合成と反応", 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27日~30日,

名古屋大学東山キャンパス

村岡駿、伊藤淳一、西山 久雄、”NCC型非対称三座配位子を有するキラルピンサー型ロジウム錯体の合成と反応”，日本化学会第94春季年会，2014年3月27日～30日，名古屋大学東山キャンパス

カリド ハイルザナ、細川さとみ・伊藤淳一・西山久雄、”ビスオキサゾリニルフェニル配位子を有する光学活性鉄シリル錯体、スタニル錯体の合成、構造、及び触媒反応”，第3回CSJ化学フェスタ，2013年10月21日～23日、タワーホール船堀

伊藤淳一、細川さとみ、西山久雄、”ビスオキサゾリニルフェニル配位子を有するNCNピンサー型コバルト錯体の合成と反応”，第60回有機金属化学討論会，2013年9月12日～14日，学習院大学

細川さとみ、平川篤史、伊藤淳一、西山久雄、”NCN三座配位子を有するコバルト錯体の合成と反応”，第93日本化学会春季年会，2013年03月22～25日，立命館大学びわこ・くさつキャンパス

伊藤淳一、”光学活性NCNピンサー型配位子を有するRu、Fe錯体の合成と触媒反応”，第101触媒討論会（招待講演），2012年09月24～26日，九州大学伊都キャンパス

Jun-ichi Ito, Satomi Hosokawa, Hisao Nishiyama, “Preparation and Reaction of Pincer Iron Complexes Containing Bis(Oxazoliny)Phenyl Ligand”, ICOMC2012, 2012年09月2～7日, Lisbon, Portugal

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-II-1/nisilab/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

伊藤 淳一 (ITO, jun-ichi)

名古屋大学大学院工学研究科・講師

研究者番号：20402480