

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 7 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410063

研究課題名(和文) NHCカルベンの配位制御による多核錯体反応場とハイブリッド型分子触媒の創製研究

研究課題名(英文) Development of multinuclear transition metal catalyst and hybrid-type molecular catalyst based on coordination control of N-heterocyclic carbene

研究代表者

山口 佳隆 (YAMAGUCHI, Yoshitaka)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80313477

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：トリエチルボラン-含窒素カルベン(NHC)付加体はNHCの錯体合成におけるNHC等価体として機能するが、後周期金属のNHC錯体合成には適用できない問題点があった。そこで、トリエチルボランを塩化銀に置き換えることにより、インデニルとNHCからなるハイブリッド型配位子を架橋配位子として用いた異種複核錯体の合成に成功した。

キラルなC2対称二座NHC配位子とパラジウムからなる触媒系を用いた不斉アリル位アルキル化反応を検討した結果、良好な触媒として機能することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Triethylborane adduct of N-heterocyclic carbene (NHC) can act as a carbene precursor for the synthesis of NHC complexes, whereas this compound was not applicable to the preparation of late transition metal complexes. It was found that conversion of "the protecting group" for NHC from BEt<sub>3</sub> into AgCl was an efficient method for the preparation of early-late heterobimetallic complexes using the hybrid-type NHC ligand as a bridging mode.

An asymmetric allylic alkylation reaction of 1,3-diphenylprop-3-en-1-yl acetate with dimethyl malonate was examined using C<sub>2</sub>-symmetric chiral bidentate bis(NHC)-based palladium catalysts. The alkylated product was obtained in 96% yield with a good enantioselectivity (80% ee).

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体配位子 含窒素環状カルベン 多核錯体 カルベン-ホウ素化合物 銀-カルベン錯体 ハイブリッド型カルベ

### 1. 研究開始当初の背景

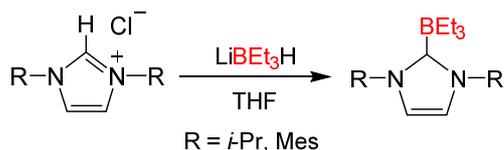
金属錯体を触媒として用いた高活性・高選択的な合成反応を達成するためには、遷移金属元素の選択と高度に設計された配位子からなるテーラーメイドな錯体合成を実現する必要がある。含窒素環状カルベン (NHC) は、その特異な配位能力に基づく高活性・長寿命な金属錯体触媒を構築できることから、活発な研究が行われている (review: Hahn, F.E. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122.)。このような背景のもと、NHC と他の配位部位を組み合わせたハイブリッド型 NHC 配位子を用いた金属錯体の研究が注目を集めている (review: Royo, B.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1309.)。これらのハイブリッド型配位子を用いた錯体合成では、NHC の配位が他の配位部位よりも優先することが多く、必ずしも目的とする錯体の効率的な合成法の開発には至っていないという問題点が残されていた。そこで本研究では、NHC の配位制御に基づく新規な金属錯体の合成と触媒反応への展開を計画した。

### 2. 研究の目的

ハイブリッド型 NHC 配位子を用いたテーラーメイドな錯体合成を実現するため、有機合成化学における『保護・脱保護』の手法を NHC 錯体合成に適用することにした。すなわち、NHC の保護・脱保護が達成できれば、NHC の配位制御を行うことができ、その結果、目的とする錯体のテーラーメイド合成が可能となることが期待できる。そこで、申請者らが独自に開発した“保護された NHC”の手法を用いて NHC の配位制御を行うことで、性質の異なる複数の金属が近傍に存在する前周期 - 後周期の多核錯体反応場を構築することを目的とした。一方、NHC は金属錯体の配位子のみならず、有機触媒としても機能することが知られている (総説: 鈴木, *有機合成化学協会誌*, **2008**, 66, 377.)。そこで、NHC を有機触媒部位として有する金属錯体触媒、すなわち有機 - 金属錯体ハイブリッド型分子触媒の構築を目的とした。

### 3. 研究の方法

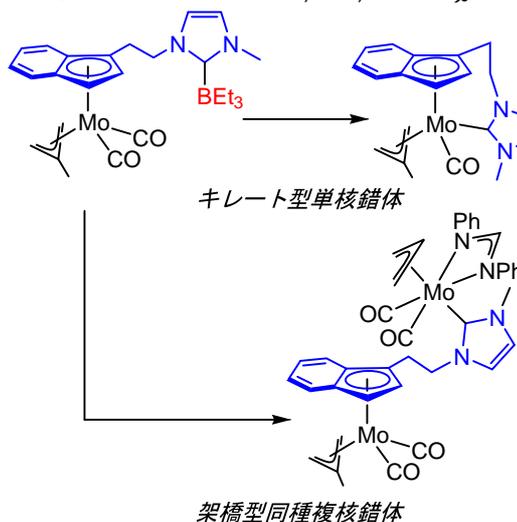
我々のグループでは既に、NHC 前駆体であるイミダゾリウム塩を  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  で処理することにより、安定に取扱うことが可能な NHC 等価体 (トリエチルボラン NHC 化合物) の合成を報告している (Yamaguchi, Y. et al. *Chem. Commun.* **2004**, 2160.)。本化合物を用いた種々の遷移金属 NHC 錯体の合成を通じて NHC に対する保護・脱保護の検討を行うとともに、異種複核錯体の合成を検討した。



### 4. 研究成果

#### (1) 異種複核錯体の合成

トリエチルボランで保護された NHC の有用性を示す先行研究として、我々はアニオン性配位子であるインデニルと NHC のハイブリッド型配位子を用いて、段階的な配位によるキレート型単核錯体および架橋型同種複核錯体の合成に成功している (Yamaguchi, Y. et al. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1445.)。



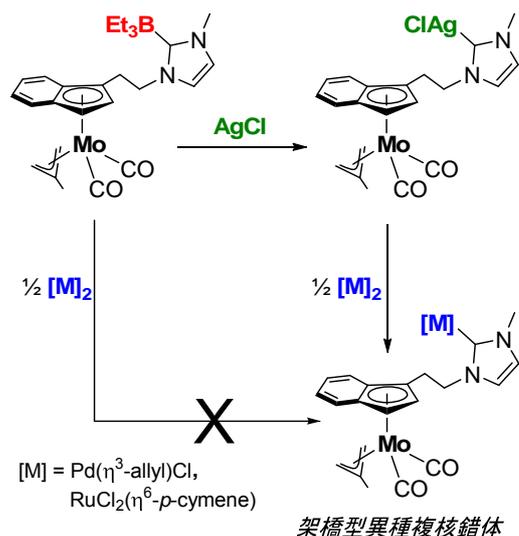
そこで、異種複核錯体の合成を目的として、後周期遷移金属であるルテニウムおよびパラジウム錯体との反応を検討した。しかし、目的とする錯体を得ることはできなかった。単座の NHC- $\text{BEt}_3$  をモデル化合物として用いて、既知化合物であるルテニウムおよびパラジウム錯体の合成を検討したが、目的錯体の合成には至らなかった。後周期遷移金属の NHC 錯体合成において、銀 NHC 錯体を用いた方法が報告されている (review: Lin, I.J.B.; Vasam, C.S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.)。そこで、NHC- $\text{BEt}_3$  と塩化銀との反応を検討した結果、銀 NHC 錯体を良好な収率で与えることがわかった。この反応をモリ

Table 1.

run	R	solvent	conditions	yield (%) <sup>a</sup>
1	<i>i</i> Pr	DCE	reflux	85
2	<i>i</i> Pr	$\text{CH}_3\text{CN}$	reflux	89
3	<i>i</i> Pr	1,4-dioxane	reflux	78
4	<i>i</i> Pr	pyridine	80 °C	94
5	<i>i</i> Pr	toluene	reflux <sup>b</sup>	76
6	<i>i</i> Pr	DME	reflux <sup>b</sup>	86
7	Mes	DCE	reflux	74
8	Mes	$\text{CH}_3\text{CN}$	reflux	55
9	Mes	1,4-dioxane	reflux	48
10	Mes	pyridine	80 °C	56

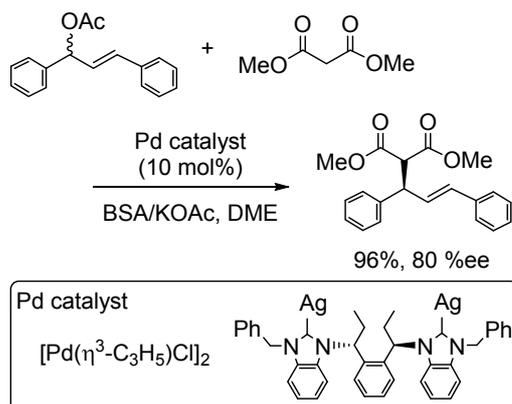
<sup>a</sup> Isolated yield. <sup>b</sup> Pyridine (ca. 8 eq) was added.

ブデン錯体に適用したところ、モリブデン-銀の二核錯体を得られた。続いて、ルテニウムあるいはパラジウム錯体との反応を行うことで、目的とする異種複核錯体の合成に成功した (*Inorg. Chim. Acta*, 印刷中)。NHCの保護基として  $\text{Et}_3\text{B}$  から  $\text{ClAg}$  に変更することで、目的とする複核錯体を収率よく合成することができた。この結果は、今後のNHC錯体合成における重要な方法論となることが期待できる。



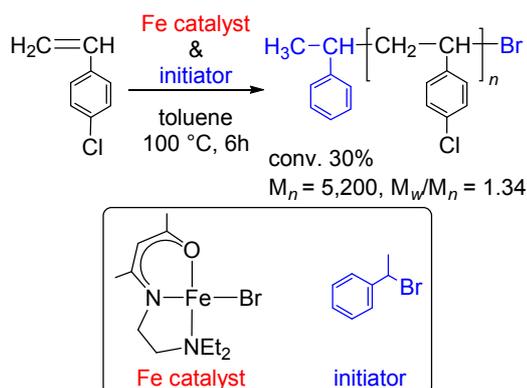
## (2) 高活性/高選択的な錯体触媒の検討

金属錯体触媒の開発を目的として、我々のグループで開発した新規なキラル  $C_2$  対称二座NHC配位子を用いた不斉触媒反応の検討を行った。本配位子とパラジウム錯体から調製されるパラジウム触媒を用いた不斉アリル位アルキル化 (AAA) 反応を検討した結果、これまでは困難であると考えられていたAAA反応がスムーズに進行することがわかった。生成物の立体選択性は、NHC配位子の置換基の影響を大きく受けることがわかった (*Chem. Lett.* 印刷中)。

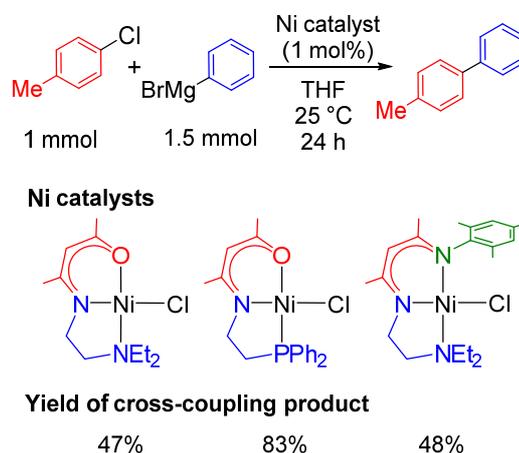


3座ピンサー型配位子を有する金属錯体は、熱的安定性の向上と金属中心における反応場を構築できることから活発な研究が行われている。我々は、アセチルアセトンと窒素あるいはリン配位部位を有する1級アミンとの反応により容易に合成することが可能な3座ピンサー型-アミノケトナト配位子に注

目し、その金属錯体に関する研究を行ってきた。その中で、本配位子を有する2価鉄錯体はスチレンの原子移動型ラジカル重合反応において高活性な触媒として機能することを見出している (山口ら, *高分子論文集*, 2011, 68, 484.)。本触媒系のモノマーへの適応範囲を拡張する目的で、種々のスチレン誘導体を用いた重合反応を検討した。その結果、*p*-クロロスチレンを用いた場合、原子移動型ラジカル重合が進行することを明らかにした (*高分子論文集*, 2015, 72, 306.)。今後、クロロ基の変換反応、例えばクロスカップリング反応を行うことで、機能性高分子材料への展開を検討する予定である。



本配位子を有する3価鉄錯体は芳香族 Grignard 試薬と第2級ハロゲン化アルキルとのクロスカップリング反応において良好な触媒となることを見出している (Yamaguchi, Y. et al. *Chem. Lett.* 2011, 40, 983.)。そこで本配位子を有するニッケル錯体を合成し、その触媒反応に関する検討を行った。本錯体を触媒として用いたピアリールクロスカップリング反応を検討した結果、3座目にリン配位子を有するニッケル錯体を用いた場合、求電子試薬として塩化物のみならずフッ化物をもちいても良好な収率でカップリング生成物を与えることがわかった。



これまでの検討で明らかにすることができた錯体触媒を基に、多核錯体へと展開することで異なる金属上での異なる基質の選択的な活性化を経る多成分カップリング反応などへの展開を計画している。さらに、これ

らの配位子に NHC 部位を導入し、NHC 部位を有機触媒として用いる有機-金属錯体ハイブリッド触媒の構築を検討する予定である。

#### 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3件)

Yamaguchi, Y.; Suzuki, Y.; Matsumoto, S.; Anezaki, S.; Asami, M. Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation Using  $C_2$ -Symmetric Chiral Bidentate Bis(*N*-Heterocyclic Carbene) Ligands with *o*-Xylylene Framework, *Chem. Lett.* 査読有, 印刷中. DOI:10.1246/cl.160235

Okayama, T.; Watanabe, T.; Hatayama, Y.; Ishihara, S.; Yamaguchi, Y. Transformation of NHC-BE<sub>3</sub> into AgCl-NHC: Efficiently preparative method for early-late heterobimetallic complexes using indenylfunctionalized *N*-heterocyclic carbene as a bridging ligand, *Inorg. Chim. Acta* 査読有, 印刷中. DOI:10.1016/j.ica.2016.04.009

酒寄貴文, 佐藤崇, 長屋誠, 山口貴迪, 石原晋次, 金子竹男, 山口佳隆, -アミノケトナト配位子を有する鉄錯体を用いたスチレン系モノマーのラジカル重合反応, *高分子論文集*, 2015, 72, 306-317. 査読有. <http://doi.org/10.1295/koron.2014-0092>

##### [学会発表](計15件)

Y. Yamaguchi, Y. Suzuki, M. Asami, Palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation using  $C_2$ -symmetric chiral bis(*N*-heterocyclic carbene) ligands, *Pacificchem2015*, 2015年12月15-20日, ホノルル, ハワイ.

Y. Yamaguchi, E. Asano, N. Kurisu, Synthesis of pincer-type nickel(II) complexes and application to nickel-catalyzed cross-coupling reaction of arylhalides with arylmagnesium halides, *Pacificchem2015*, 2015年12月15-20日, ホノルル, ハワイ.

浅野瑛里香・栗栖伸隆・山口佳隆, ピンサー型ニッケル錯体を用いた芳香族ハロゲン化物と芳香族 Grignard 試薬のクロスカップリング反応, 第5回CSJ化学フェスタ, 2015年10月13日-15日, タワーホール船堀, 東京.

N. Kurisu, E. Asano, Y. Yamaguchi, Y. Kurihara, K. Ueda, Cross-Coupling of Aryl Fluorides with Aryl Grignard Reagents Catalyzed by Pincer-Type Ni

Complexes, 第62回有機金属化学討論会, 2015年9月7日-9日, 関西大学千里山キャンパス, 大阪.

栗栖伸隆・畑山雄基・山口佳隆, 新規ピンサー型ニッケル錯体の合成とC-F結合活性化を伴うピアリールクロスカップリング反応, 第69回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2015年5月16日, 横浜国立大学常盤台キャンパス, 横浜.

浅野瑛里香・栗栖伸隆・畑山雄基・山口佳隆, 三座型 -アミノケトナトニッケル錯体を用いたピアリールクロスカップリング反応, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日-29日, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 船橋市.

鈴木康友・山口佳隆・浅見真年,  $C_2$ 対称キラル二座 NHC-パラジウム錯体を用いた触媒的不斉アリル位アルキル化反応, 第4回CSJ化学フェスタ, 2014年10月14日-16日, タワーホール船堀, 東京.

鈴木康友・山口佳隆・浅見真年, キラルな二座 NHC 配位子を有するパラジウム錯体を触媒とした不斉アリル位アルキル化反応, 錯体化学会第64回討論会 2014年9月18日-20日, 中央大学後楽園キャンパス, 東京.

T. Watanabe, Y. Yamaguchi, Synthesis of Heterodinuclear Complexes with Indenyl-Functionalized

*N*-Heterocyclic Carbene as a Bridging Ligand, 第61回有機金属化学討論会, 2014年9月23日-25日, 九州大学病院キャンパス, 福岡.

T. WATANABE, Y. YAMAGUCHI, Triethylborane Adduct of *N*-Heterocyclic Carbene: Synthesis and Coordination Chemistry toward Transition metals, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 2014年7月13-18日, 札幌.

渡邊貴士・山口佳隆, 銀の NHC 錯体を用いた NHC - ホウ素化合物の合成, 第67回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2014年5月17日, 慶應義塾大学理工学部矢上キャンパス, 横浜.

鈴木康友・山口佳隆・浅見真年,  $C_2$ 対称キラル二座 NHC 配位子とPd錯体を用いた触媒的不斉アリル位アルキル化反応, 第66回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2013年11月30日, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京.

畑山雄基・山口佳隆, アセチルアセトンから誘導される3座配位子を有する新規ニッケル錯体の合成と芳香族ハロゲン化物と芳香族グリニヤール試薬のクロスカップリング反応, 第66回有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2013年11月30日, 東京工業大学大岡山キャン

ンパス, 東京.

渡邊貴士・山口佳隆, NHC 銀錯体を利用した NHC 典型元素錯体の合成とこれを用いた遷移金属錯体の合成, 錯体化学会第 63 回討論会, 2013 年 11 月 2 日-4 日, 琉球大学千原キャンパス, 沖縄.

酒寄貴文、山口佳隆, - アミノケトナト鉄錯体を用いたパラ置換スチレンのラジカル重合反応, 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, 東京.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

[http://er-web.jmk.ynu.ac.jp/html/YAMAGUCHI\\_Yoshitaka/ja.html](http://er-web.jmk.ynu.ac.jp/html/YAMAGUCHI_Yoshitaka/ja.html)

CHI\_Yoshitaka/ja.html

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口佳隆 (YAMAGUCHI, Yoshitaka)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 80313477