

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750101

研究課題名（和文） 前周期遷移金属錯体における原子価の自在制御とその特性を活かした新規触媒反応の開発

研究課題名（英文） Development of High- and Low-valent Early Transition Metal Catalysts for Carbon-Carbon Bond Forming Reaction

研究代表者

劔 隼人 (TSURUGI HAYATO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・講師

研究者番号：60432514

研究成果の概要（和文）：本申請者は炭素－水素結合活性化手法として $\sigma$ -メタセシス反応に注目し、高原子価状態が安定な前周期遷移金属アルキル錯体を用いた含窒素芳香環化合物とアルキン類の直接カップリング反応の開発に成功した。また、小分子活性化に有効な低原子価金属種の発生方法として新たに有機ケイ素系還元剤の開発を行い、様々な反応への応用を阻害する還元剤由来の金属塩が生成しない環境調和性に優れた触媒金属種生成法を見出した。

研究成果の概要（英文）：We developed a novel oxidant-free cross dehydrogenative coupling reaction of 2,6-lutidine and internal alkynes leading to five-membered carbocyclic compounds by non-metallocene cationic hafnium alkyl complexes. We also found that mild and salt-free reduction of  $MCl_5$  ( $M = Nb, Ta$ ) was achieved by using 3,6-bis(trimethylsilyl)-1,4-hexadiene derivatives as reducing reagents. The salt contact free low-valent  $TaCl_3$  exhibits high catalytic activity for the trimerization of ethylene to 1-hexene (>1000 TOF) with excellent selectivity (>98%).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：炭素－水素結合活性化、前周期遷移金属錯体、低原子価錯体、酸化還元、カップリング反応

## 1. 研究開始当初の背景

これまでの前周期遷移金属錯体による触媒反応では、主に安定な高原子価錯体を用いてオレフィン重合を始めとした炭素－炭素結合形成やヒドロアミノ化による炭素－窒素結合形成が行われてきた。これらは高原子価金属中心の起こす反応性を利用しており、素反応過程は金属－炭素（もしくは窒素）結合へのアルケンやアルキンの挿入反応であ

る。同様の高原子価錯体が示す素反応として $\sigma$ -bond metathesisによる結合の組み換えを挙げられるが、触媒反応への応用は未だ開発途上である。また、周期遷移金属錯体の低原子価種は、その錯体の安定性が低いために単離や触媒反応への利用例が非常に少ない。報告例としては低原子価が安定な4族メタロセン錯体を用いた触媒系が報告されており、低原子価種により多彩な触媒系の構築が可

能であると考えられるものの、発生法として強力な還元剤が必要であり、副生成物として不溶性の塩が発生するため、使用できる基質に制限があり、また、スケールアップした系での利用は困難を伴っていた。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、近年注目を集めている非貴金属触媒による新規触媒反応開発として、前周期遷移金属錯体の高度利用に焦点を当て、その原子価の自在制御による新たな触媒反応の開発を目的とした。高原子価状態にある前周期遷移金属錯体を用いた反応では、芳香族化合物の $\pi$ 電子による求電子金属中心への配位を利用した $\sigma$ -bond metathesisによる炭素-水素結合切断反応が見つかっている一方、触媒反応への利用は限られている。そこで、比較的分極した金属-炭素結合をもつ前周期遷移金属アルキル錯体を用いることで、酸性度の高い炭素-水素結合切断が可能となり、さらには配位子をデザインすることで他の基質と反応するための十分な配位場を有した錯体の合成が可能になるのではないかと考え、高原子価金属錯体による新たな触媒反応開発を目指して研究を進めた。

(2) 塩の副生を伴わない非常にクリーン、かつ、その触媒系の均一性のため従来の手法に比べてはるかに高い触媒性能を示す反応系の構築を目指して、新たな有機物還元剤の開発を進めた。また、低原子価金属種に対応する化学種として、低原子価金属中心の電子を一時的にためこむことが可能な酸化還元活性な配位子を用いて錯体合成を行い、その電子放出能の制御に関する検討も行った。

本申請者は、このような前周期遷移金属錯体の高原子価/低原子価状態の自在制御が可能になりつつある現状を踏まえ、それぞれの状態の特徴を用いて従来には無い新規触媒反応の開発を目的とした研究を行った。

## 3. 研究の方法

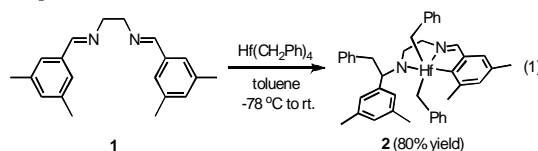
(1) 高原子価錯体の特徴を活かした $\sigma$ -bond metathesisによる炭素-水素結合活性化反応に注目して研究を進めた。特に、前周期金属-アルキル基部位を塩基と捉え、比較的酸性度の高い炭素-水素結合を持つテロ芳香族化合物を基質として $\sigma$ -bond metathesisにより金属-アリアル結合を形成し、アルケンやアルキンとのカップリング反応に適用した。

(2) 有機シリル化合物であるビス(シリル)シクロヘキサジエンを塩の生成を伴わない還元剤として用い、前周期金属の低原子価錯体を触媒系中で発生させ、その金属自身の強力な還元能を用いて酸化的環化や基質への電子移動による炭素-炭素結合形成、不活性

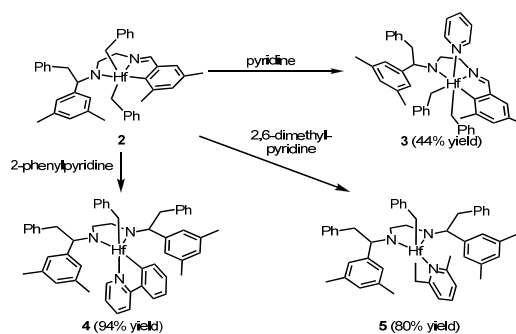
結合の切断を伴ったカップリング反応への応用を行った。同時に、還元反応が非常にマイルドな条件で進行するという利点を生かし、これまでその同定が困難であった低原子価化学種を用いた各種触媒反応の中間体の捕捉を行い、その触媒活性や選択性の向上に必須となる触媒設計に関する指針を得るための実験を進めた。また、酸化還元活性な配位子として $\alpha$ -ジイミン配位子に着目し、低原子価タンタル種との錯形成の様子を各種分光学的手法を用いて解明するとともに、ハロゲン化アルキルとの反応を行うことで1電子放出能の解明に向けた実験を行った。

## 4. 研究成果

(1) ジイミン配位子 **1** とテトラベンジルハフニウムとを反応させることにより、イミン部位のアルキル化に加え、イミン炭素上の芳香環のオルトメタレーションが進行したジベンジル錯体 **2** を収率 80% で単離した (eq. 1)。

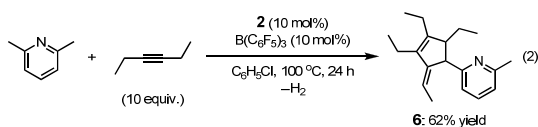


錯体 **2** に対して、様々な複素芳香環化合物の炭素-水素結合活性化の検討を行った。基質にピリジンを用いた場合は、中心金属にピリジンが配位した錯体 **3** を収率 44% で単離した。一方、基質に2-フェニルピリジンを用いた場合は2-フェニルピリジンのフェニル基の炭素-水素結合活性化が進行し5員環メタラサイクル構造を有する錯体 **4** を収



率 94% で単離した。また、基質に2,6-ジメチルピリジンを用いることによりメチル基の炭素-水素結合活性化が進行し4員環メタラサイクル構造を有する錯体 **5** を収率 80% で単離した。

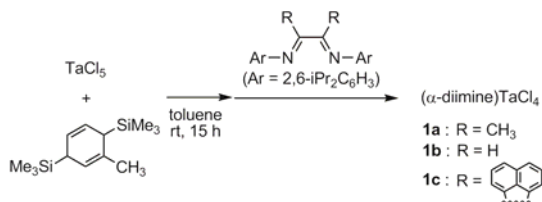
錯体 **2** を用いた触媒反応の検討を行った。錯体 **2** を触媒前駆体とし、助触媒にトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを用いることにより2,6-ジメチルピリジンと3-ヘキシンとの触媒的カップリング反応が進行し、化合物 **6** を収率 62% で得た (eq. 2)。



本触媒反応は2, 6-ジメチルピリジン1当量と3-ヘキシン2当量による脱水素を伴った[2 + 2 + 1]環化反応であり、酸化剤を必要としない脱水素カップリング反応の初めての例である。本触媒反応における中間体の単離や重水素化実験による詳細な反応機構の検討を行い、本触媒反応は基質の炭素-水素結合活性化、挿入反応、転移反応、 $\beta$ -水素脱離を経由して進行していることを明らかにした。

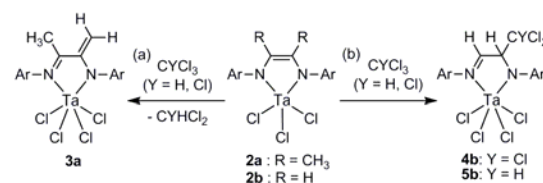
(2) 酸化還元活性な配位子を有する  $d^0$  金属錯体は、その配位子の電子状態に応じて外部との電子の授受が可能であることから、酸化的付加・還元的脱離等を制御可能な  $d^0$  金属錯体として注目を集めている。われわれは酸化還元活性な配位子として1, 4-ジアザ-1, 3-ブタジエン配位子 (以下、 $\alpha$ -ジイミン配位子) に注目し、5 族遷移金属錯体の合成を行い、酸化還元挙動の解明と反応性の検討を行った。

我々はこれまでに1, 4-ビス(トリメチルシリル)シクロヘキサ-2, 5-ジエン誘導体が前周期遷移金属塩化物の還元剤になることを報告した。今回この還元剤を0.5当量用いて五塩化タンタルを還元すると一電子還元が進行した4価タンタル種が生成する(Scheme 1)。この低原子価種と様々な酸化還元電位を有する $\alpha$ -ジイミン配位子を反応させることで対応するタンタル錯体の単離に成功した。また、錯体 **1c** のEPRスペクトル測定から、配位子上にラジカルが存在していることを示すシグナルと中心金属上にラジカルが存在している示すシグナルが観測されることが分かった。さらに、配位子の酸化還元電位によって観測されるEPRスペクトルが異なり、配位子の電子状態が大きく異なることが明らかになった。



このような柔軟な酸化還元挙動を利用して高原子価 ( $\alpha$ -ジイミン)タンタル錯体の中心金属を介した基質へ1電子移動を伴う炭素-ハロゲン結合活性化、および、基質から配位子への1電子移動による有機ボレート化合物の酸化反応を検討した。ジアニオン性配位子を有する錯体 **2a** および **2b** と四塩化炭素もしくはクロロホルムを反応させると配位子の酸化に伴ってC-Cl結合を活性

化し、異なる2種類の錯体 **3a**, **4b** および **5b** を得た。



## 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7件)

- ① 劔隼人、山本浩二、真島和志、Oxidant-Free Direct Coupling of Internal Alkynes and 2-Alkylpyridine via Double C-H Activations by Alkylhafnium Complexes、Journal of American Chemical Society、査読有、132巻、(2011)、732-735
- ② 劔隼人、真島和志 他5名、Carboxylate Ligand-Induced Intramolecular C-H Bond Activation of Iridium Complexes with *N*-Phenylperimidine-Based Carbene Ligands、Organometallics、査読有、29巻、(2010)、4120-4129
- ③ 劔隼人、真島和志 他2名、Intramolecular Alkylation of  $\alpha$ -Diimine Ligands Giving Amido-imino and Diamido Scandium and Yttrium Complexes as Catalysts for Intramolecular Hydroamination/Cyclization、Organometallics、査読有、29巻、(2010)、3463-3466
- ④ 劔隼人、真島和志 他3名、Salt Metathesis and Direct Reduction Reactions Leading to Group 3 Metal Complexes with a *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene Ligand and Their Solid-State Structures、Organometallics、査読有、29巻、(2010)、2610-2615
- ⑤ 劔隼人、真島和志 他4名、Highly Reactive Metal-Nitrogen Bond Induced C-H Bond Activation and Azametallacycle Formation、Organometallics、査読有、29巻、(2010)、34-37
- ⑥ 劔隼人、真島和志 他4名、New Tantalum Ligand-Free Catalyst System for Highly Selective Trimerization of Ethylene Affording 1-Hexene: New Evidence of a Metallacycle Mechanism、Journal of American Chemical Society、査読有、131

- 卷、(2009)、5370-5371
- ⑦ 劔隼人、真島和志 他 3 名、Tantalum-Benzylidene Complexes Supported by  $C_5Me_5$  and Diazadiene Ligands: Synthesis, Kinetic Analysis of the Formation, and Reactive Studies, Organometallics, 査読有、28 卷、(2009)、1950-1960

[学会発表] (計 30 件)

- ① 劔隼人、真島和志 他 2 名、Redox behavior of group 5 metal complexes with 1,4-diaza-1,3-butadiene ligands and their activity for carbon-halogen bond activation、2011. 3. 29、アナハイムコンベンションセンター (アメリカ合衆国)
- ② 劔隼人、山本浩二、真島和志、Coupling reaction of 2-alkylpyridine with alkynes catalyzed by alkylhafnium complexes、2011. 3. 29、アナハイムコンベンションセンター (アメリカ合衆国)
- ③ 劔隼人、真島和志 他 2 名、Controlled benzylation of  $\alpha$ -diimine ligands leading to mono- and bis(amido) $M(CH_2Ph)_n$  ( $n = 2, 3$ ) complexes as catalyst precursors for polymerization of  $\alpha$ -olefins、2010. 12. 17、ヒルトンハワイアンビレッジ (アメリカ合衆国)
- ④ 劔隼人、真島和志 他 2 名、Preparation of Group 3 Metal Complexes with  $N,N'$ -bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene Ligand *via* Salt Metathesis and Direct Reduction Reactions、2010. 12. 15、ヒルトンハワイアンビレッジ (アメリカ合衆国)
- ⑤ 劔隼人、山本浩二、真島和志、Hafnium-carbon Bond Mediated C-H Bond Activation of Heteroaromatic Compounds、International Symposium on Environmentally Benign Synthesis、2010. 10. 22、中之島センター (大阪)
- ⑥ 劔隼人、真島和志 他 4 名、Dimolybdenum Complexes Catalyzed Atom Transfer Radical Addition and Polymerization: Detection of Dormant Dimolybdenum Species、60<sup>th</sup> Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA、2010. 9. 27、大阪国際交流センター
- ⑦ 劔隼人、真島和志 他 3 名、Group 4 Metal-Nitrogen Bond Mediated C-H Bond Activation Leading to Azametallacycle Complexes、24<sup>th</sup> International Conference on Organometallic Chemistry、2010. 7. 18、台北国際会議場

(台湾)

- ⑧ 劔隼人、真島和志 他 2 名、Intramolecular Alkylation of  $\alpha$ -Diimine Ligands Bound to Scandium and Yttrium Leading to Mono- and bis(amido) $Ln(CH_2SiMe_3)_n$  Complexes ( $Ln = Sc, Y; n = 1, 2$ ) as Catalysts for Intramolecular Hydroamination/cyclization、International Symposium on Organometallic Chemistry 2010、2010. 7. 16、The Chinese University of Hong Kong (中国)
- ⑨ 劔隼人、真島和志 他 3 名、6 族金属 2 核錯体を触媒としたスチレンおよびメタクリル酸エステルのラジカル重合反応、第 59 回高分子学会年次大会、2010. 5. 27、パシフィコ横浜

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

劔隼人 (TSURUGI HAYATO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・講師  
研究者番号：60432514