

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410114

研究課題名(和文)炭素系複合多座配位子を基軸とする高活性金属触媒の開発

研究課題名(英文) Development of transition metal catalysts containing polydentate ligands with metal-carbon bonds

研究代表者

伊藤 淳一 (Ito, Jun-ichi)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：20402480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では炭素系複合多座配位子を設計し、その金属錯体を合成することによる高活性金属触媒の開発を検討した。特に電子供与性が高いN-ヘテロカルベンと立体制御能の高いオキサゾリンを組み合わせることによって、ロジウム、ルテニウムからなる新規ピンサー型錯体の合成に成功した。本触媒は芳香環とカルボニルの還元反応、ケトン類の直接的不斉アルキニル化反応、ワンポット三成分カップリング反応などに活性であることを見出した。炭素-鉄共有結合を有する鉄触媒を合成し、これがケトンのヒドロシリル化に活性であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：This study has investigated the development of highly effective and selective catalysts based on transition metal complexes containing polydentate ligands. In particular, this study has developed new pincer complexes that contained both electron donating N-heterocyclic carbene and chiral oxazoline fragments. This ligand produced transition metal complexes containing Rh and Ru, which displayed high activity in reduction of both aromatic rings and carbonyl groups. In addition, Rh complexes was found to serve as a highly enantioselective catalyst in asymmetric alkynylation reaction of ketones. The Ru complex also showed a catalytic activity in three-component coupling reaction. Fe silyl and stannyl complexes were prepared by oxidative addition of C-Si and C-Sn bonds. The iron silyl complex was found to be active in hydrosilylation of ketones.

研究分野：有機金属化学

キーワード：複合多座配位子 遷移金属触媒 N-ヘテロ環状カルベン配位子 オキサゾリン配位子 不斉触媒反応 ピンサー錯体

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギーや資源などの課題に対して、合成化学の分野では、有用分子の合成における効率化が求められている。その技術として、微量で機能する金属触媒は有用な合成ツールであり、金属触媒の機能向上には配位子が重要な役割を果たす。特に金属の反応性は、活性種である金属錯体の構造に大きく依存するので、金属錯体を精密に構築することによって、高い機能の発現が期待される。不斉配位子に関しては、リン原子を配位点とするホスフィン配位子が精力的に開発されてきた。一方、炭素原子を金属の結合点に有する不斉配位子は高機能金属触媒の開発に対して有用と考えられるが、その研究例は限られていた。本研究では、炭素系の多座配位子を用いることによって、高活性金属触媒の開発を目指した。

## 2. 研究の目的

高機能触媒の開発は省資源化ならびに省エネルギー化のための重要な課題である。特に均一系触媒では、触媒分子の構造を精密に設計することによって、反応の効率化や化学選択性、エナンチオ選択性の改善に有効な高機能触媒の創製が期待される。本研究では分子金属錯体に基づき、高い反応性と選択性を有する金属触媒を開発することを目的とした。種々の遷移金属を駆使して炭素骨格構築や官能基変換反応などに適用できる汎用性の高い触媒の開発と、資源豊富な元素である鉄を用いた触媒の開発を目指した。本研究では金属の立体環境と電子状態を制御する配位子として、非ホスフィン系の多座配位子を設計し、多様な分子構造を有する金属錯体の構築を検討することを目的とした。中心金属を配位子との「多点相互作用」と「金属-炭素共有結合」を導入して、高い汎用性と機能を備えた分子金属触媒の開発を目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では新規多座配位子を有する金属錯体の合成とともに、有機分子の効率的な分子変換法の開発を目的としているので、様々な置換基を有する対称型ならびに非対称型のピンサー型配位子の設計と合成を検討した。金属-炭素共有結合の形成を経る効率的な金属の導入法の開拓し、新規ピンサー型金属錯体の合成へと研究を進めた。ここではルテニウム、ロジウム、鉄およびコバルトなどの金属を利用し、分子構造の解明と反応性を詳細に検討した。触媒反応では、アルキンの不飽和化合物への不斉付加反応や多成分カップリング反応の開発を目指した。さらに、資源豊富な鉄のような元素を分子変換反応の触媒に応用し、環境調和型の金属触媒反応の開発を目指した。

## 4. 研究成果

(1) 不斉アルキニル化反応 光学活性プロパルギルアルコールは有機合成の有用な合成素子であることから、高エナンチオ選択的触媒反応の開発に取り組んだ。特にケトンへ

のアルキンの不斉付加反応は4置換炭素を有するキラル化合物を与える。従来の方法では、アルキンをジエチル亜鉛などの活性化剤を作用させる必要があり、反応後に廃棄物が生じるという問題があった。本研究では触媒によるアルキンの直接的な活性化を経由するケトン類の不斉アルキニル化反応について検討した。高機能触媒の開発のために、オキサゾリンと N-ヘテロ環状カルベンを有する新規複合三座配位子を設計・合成し、これを有するピンサー型ロジウム錯体を合成した。このロジウム触媒はトリフルオロアセトフェノン類の直接的な不斉アルキニル化に対して活性と選択性を有しており、最高で93%のエナンチオ選択性で目的のキラルプロパルギルアルコールを合成することに成功した。また、速度論的解析と量論反応からジアルキニル中間体の存在を示唆する結果が得られた。これらの解析から、反応機構に関する推定を行った。

(2) 多成分カップリング反応 複数の分子を順次的に連結する反応系では、構造的に複雑な分子を簡便に合成することが可能となる。本研究では、触媒分子の多機能性を利用することにより、異なる反応をワンポットで実施できる分子変換反応の開発に取り組んだ。その結果、ルテニウム錯体を触媒とするアルキンの $\alpha,\beta$ -不飽和ケトンへのアルキニル化反応と、連続するアルデヒドとのアルドール反応を組み合わせた3成分連結反応による $\alpha$ -プロパルギル- $\beta$ -ヒドロキシケトン類の合成反応を開発した。本反応では、ビスオキサゾリン配位子を有するピンサー型ルテニウム錯体が活性を示した。3つの基質をワンポットで混合するのみで目的生成物が得られる簡便な合成法である。さらに量論反応の解析から、ルテニウムエノラート中間体の存在が示唆される結果を得た。

(3) オキサゾリン系複合配位子の開発 新規配位子の開発を目指して、キラルオキサゾリンと N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を有するピンサー型配位子の合成を検討した。その結果、オキサゾリンと NHC をベンゼン環で連結した複合三座配位子を設計・合成した。さらに本配位子を有するルテニウムならびにロジウム錯体の合成に成功した。また、水素化反応を検討したところ、ルテニウム錯体はケトンと芳香環の還元反応に活性があることを明らかになった。また、2-プロパノールを還元剤とする水素移動還元条件に於いて、アントラセン環の水素化が進行するという結果が得られた。

(4) 鉄触媒の開発 資源の有効利用の観点から、鉄触媒の開発は重要な課題の1つである。本研究ではピンサー型鉄触媒の合成について検討した。その過程で、炭素-ケイ素結合ならびに炭素-スズ結合の酸化的付加反応を利用したシリルならびにスズ鉄錯体の効率的な合成法を見出した。また、トランスメタル化反応を利用することによって、鉄ア

ルキル錯体の合成にも成功した。さらに、本研究で合成した鉄錯体の還元触媒としての機能を検討した。その結果、シリル錯体がケトンのヒドロシリル化に対して高い活性を有することを見出した。また、シリル錯体はインドール類の C-H 結合のシリル化反応に対しても活性を有することを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計6件)

1. "Enantioselective Direct Alkynylation of Ketones Catalyzed by Chiral CCN Pincer Rh(III) Complexes", Ito, J.; Ubukata, S.; Muraoka, S.; Nishiyama, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16801-16804.
2. "Synthesis of NHC-Oxazoline Pincer Complexes of Rh and Ru and Their Catalytic Activity for Hydrogenation and Conjugate Reduction", Ito, J.; Sugino, K.; Matsushima, S.; Sakaguchi, H.; Iwata, H.; Ishihara, T.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2016**, *35*, 1885-1894.
3. "Asymmetric Induction at Remote All-carbon Quaternary Centers of Cyclohexadienones by Rh-catalyzed Conjugate Hydrosilylation", Naganawa, Y.; Kawagishi, M.; Ito, J.; Nishiyama, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6873-6876.
4. "Asymmetric Three Component Coupling Reaction of Alkyne, Enone, and Aldehyde Catalyzed by Chiral Phebox Ruthenium Catalysts", Ubukata, S.; Ito, J.; Oguri, R.; Nishiyama, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3347-3355.
5. "Preparation, Characterization, and Catalytic Reactions of NCN Pincer Iron Complexes Containing Stannyl, Silyl, Methyl, and Phenyl Ligands", Ito, J.; Hosokawa, S.; Hairuzana B. K.; Nishiyama, H. *Organometallics* **2015**, *34*, 1377-1383.
6. "Asymmetric  $\beta$ -Functionalization of Secondary Amine with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on a Chiral NCN Pincer Rh Complex", Ito, J.; Miyakawa, T.; Nishiyama, H. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *794*, 318-322.

### 〔学会発表〕(計12件)

1. 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(平成28年11月5~6日、豊橋技術科学大学)「キラルピンサー型錯体触媒の合成と不斉反応への応用」伊藤淳一(依頼講演)
2. 第63回有機金属化学討論会(平成28年9月14~16日、早稲田大学)「二級アミノ基を有するNCN型、NCNC型ロジウム錯体の合成とキラルスイッチへの応用」伊藤淳一、シチロキア、西山久雄
3. ISHCXX(平成28年6月10~15日、July 10-15、京都テルサ)「Enantioselective Alkynylation of Activated Ketones Catalyzed by CCN Pincer Rh Complexes」Jun-ichi Ito, Ubukata, Shino, Shun Muraoka, Hisao

Nishiyama

4. 日本化学会第96春季年会(平成28年3月24日(木)~27日(日)、同志社大学)「不斉触媒反応におけるPhebox-Rh触媒の置換基効果」麻奥香菜、田丸雅朝、伊藤淳一、西山久雄
5. 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(平成27年11月7日 三重大学)「CCN型三座複合配位子を有するルテニウム錯体の合成と反応」杉野香奈絵、伊藤淳一、西山久雄
6. 第5回CSJ化学フェスタ(平成27年10月13~15日、タワーホール船堀)「キラルピンサー型Rh触媒によるケトン類の不斉アルキニル化反応」生方紫野、村岡駿、伊藤淳一、西山久雄
7. 第62回有機金属化学討論会(平成27年9月7~9日、関西大学千里山キャンパス)「オキサゾリン-NHCハイブリッド三座配位子を有するRh触媒によるケトン類の不斉アルキニル化反応の開発」生方紫野、伊藤淳一、西山久雄
8. 日本化学会第95春季年会(平成27年3月26~29日、日本大学理工学部船橋キャンパス)「Phebox-Ru触媒によるアルキン、 $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン、アルデヒドの連続的不斉マイケル-アルドール反応」生方紫野、伊藤淳一、西山久雄
9. 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(平成26年11月29日、30日、中部大学春日井キャンパス)「CCN型三座配位子を有する不斉ロジウム錯体の合成と不斉反応への応用」村岡駿、伊藤淳一、西山久雄
10. 第4回CSJ化学フェスタ2014(平成26年10月14日~16日、タワーホール船堀)「Ru-(Phebox)触媒を用いた共役アルキニル化/アルドールを経由する不斉三成分カップリング反応」生方紫野、小栗良太、伊藤淳一、西山久雄
11. 第61回有機金属化学討論会(平成26年9月23~25日、九州大学病院キャンパス)「NCNピンサー型配位子を有する鉄シリル及びスタニル錯体の合成と反応」ハイルザナカリド、細川さとみ、伊藤淳一、西山久雄
12. ICOMC 20014(平成26年7月13-18日、札幌、ロイトン)「Preparation and Catalytic Reaction of Chiral C,C,N-Pincer Rh Complexes」J. Ito, S. Muraoka, H. Iwata, S. Matsushima, and H. Nishiyama

### 〔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://oec.chembio.nagoya-u.ac.jp/>

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