

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06202

研究課題名(和文)多座配位Fischer型カルベン錯体触媒によるアンチマルコフニコフ型付加反応開発

研究課題名(英文)Development of anti-Markovnikov addition reaction catalyzed by pincer-type Fischer carbene complex

研究代表者

高橋 講平 (Takahashi, Kohei)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：00756108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：イリジウムを中心金属とした多座配位固定型のFischer型カルベン錯体の合成を達成することができた。その反応性の探索を行ったところ、カチオン性の錯体がアルケン、アルキン等の小分子と特異な反応性を示すことを見出した。一方、ピナコールボランと種々の鎖状エーテルとの反応にカチオン性のイリジウム錯体を触媒量添加して反応を行うと、エーテルの脱アルコール化が進行しアルケンが得られた。他のイリジウム錯体を用いた場合はいずれもアルケンは得られなかったことから、多座配位固定型のFischer型カルベン構造が何らかの形で寄与していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of iridium complexes bearing pincer-type Fischer carbene ligand was accomplished. The reactivity of the complexes were investigated to find novel reactivity with alkenes and alkynes. When pincanole borane and aliphatic ethers were treated in the presence of catalytic amount of the iridium complex, retro-hydroalkoxylation was proceeded to give alkene, whereas such product were not obtained with other iridium complexes. Such distinctive reactivity is supposed to be derived from the supported Fischer carbene structure.

研究分野：有機金属化学

キーワード：イリジウム カルベン錯体

1. 研究開始当初の背景

Fischer 型カルベン錯体は求核的な金属中心と求電子的なカルベン炭素を有する化学種であり、これらに基づく特異な反応性がこれまでに報告されてきた。しかし一般にその反応は量論的なものに限られ、触媒反応への応用はほとんどなかった。

また、アルケンへの H-X (X = OH, OR, halogen, etc) のアンチマルコフニコフ型の付加反応は単純な原料から有用な化合物を高い原子効率で得る理想的な反応であるが、一般的な方法論が確立されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では Fischer 型カルベン錯体の反応性を触媒的に利用した H-X のアルケンへのアンチマルコフニコフ型の付加反応の開発を目指す。具体的には Fischer 型カルベン炭素が多座配位で固定された錯体 A を新たに合成し触媒として用いることで、Figure 1 に想定するような触媒サイクルにより、アルケンへのアンチマルコフニコフ型の付加反応が進行するのではないかと考えた。すなわち、錯体 A の中心金属は求核的、カルベン炭素は求電子的であるので、H-X との反応で金属 (M) 上に H、配位子上に X が付加した中間体が生じると期待される(1)。続く M-H へのアルケンの配位(2)・挿入(2)の後、金属上のアルキルと配位子上の X が結合形成しつつ脱離し、カルベン炭素が再生(4)すれば目的の触媒サイクルが成立すると考えた。

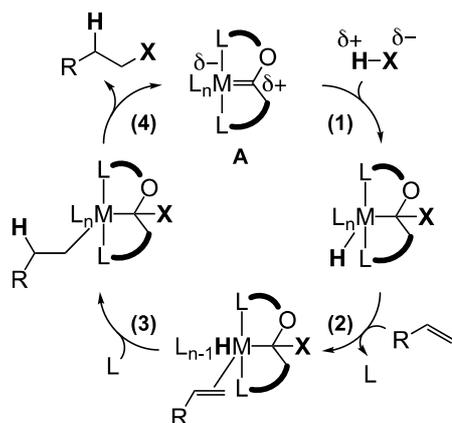


Figure 1

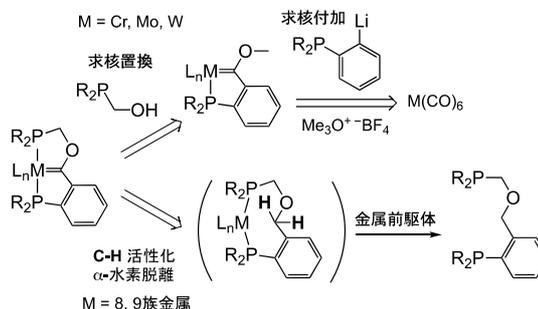
3. 研究の方法

本研究は 1)多座配位固定 Fischer 型カルベン錯体の合成、2)触媒的なアンチマルコフニコフ型付加反応の開発、3)反応機構研究の三段階からなる。

1) 多座配位固定 Fischer 型カルベン錯体の合成

目的の多座配位固定 Fischer 型カルベン錯体を合成する方法として以下の Scheme 1 に示す二つを考えた。

Scheme 1



Cr, Mo, W の錯体は対応するカルボニル錯体への求核付加、求核置換、8, 9 族金属錯体は C-H 結合の活性化、 α -水素脱離によって合成できると考えた。

2) 触媒的なアンチマルコフニコフ型付加反応の開発

1)で合成した錯体を元に、種々のアルケンと H-X の反応を検討する。まずは得られたカルベン錯体と H-X との反応により期待した化学種が生じるかを調べ、その知見を元に触媒反応を検討する。

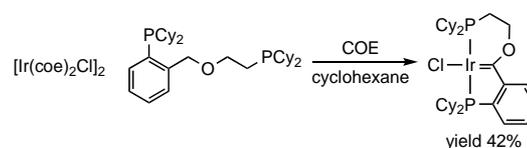
3) 反応機構研究

触媒反応が達成できたら、反応機構研究に取り組む。各素過程における中間体の観測および単離や、反応速度論解析により詳細を明らかにする。DFT 計算も適宜利用する。

4. 研究成果

研究計画に基づき目的のカルベン錯体の合成を検討した結果、Scheme 2 に示すイリジウム錯体とリン配位子とを反応させることで目的の錯体を得られることがわかった。構造の同定は NMR および単結晶 X 線構造解析により行った。

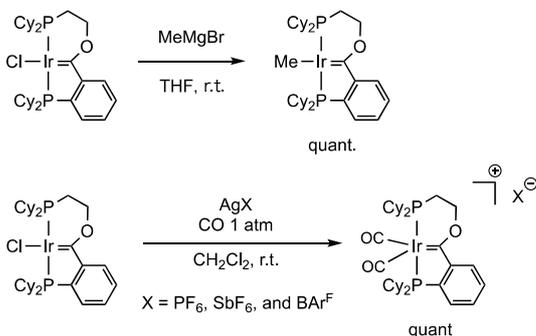
Scheme 2



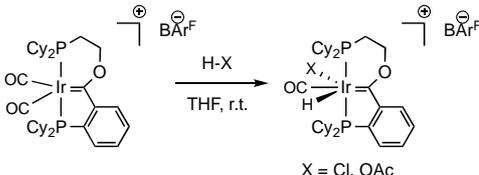
得られた錯体はその塩素配位子を他の配位子へと置換可能であった(Scheme 3)。例えばメチルグリニャール試薬との反応ではメチル錯体を、各種銀塩共存下酸化炭素を作用させると CO 配位錯体を得られた。これらはいずれも NMR および単結晶 X 線構造解析により同定できた。

続いて得られた錯体と各種 H-X 分子との反応を検討した。H₂O との反応は起こらなかったが、HCl とは即座に反応し、H と Cl の双方が Ir 上に配位した錯体が生じることが単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。また、酢酸との反応ではイリジウム上の水素が ¹H NMR で観測され、HCl の場合と類似の錯体の

Scheme 3



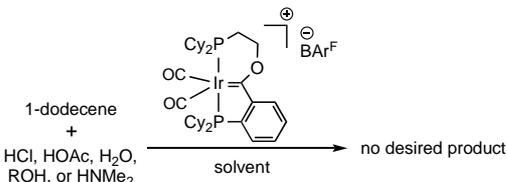
Scheme 4



生成が示唆されたが詳細な構造決定には至っていない。一方、トシル酸を用いた場合には複雑な混合物を与える結果となった。アミンとの反応では何らかの単一化合物を与えるが、イリジウム上の水素は確認されなかった。

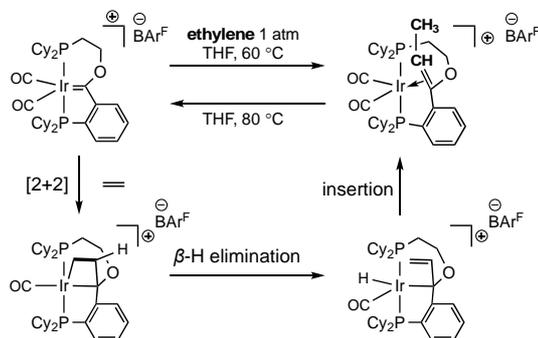
HCl、酢酸を反応させた際、期待した錯体ではないものの、イリジウム上の水素が生じることが分かった。これらの錯体から平衡的に期待した活性種が生じる可能性もあると考え、アンチマルコフニコフ型付加反応の検討を行った(Scheme 5)。末端アルケンと HCl または HOAc をイリジウム錯体とともに溶媒中加熱を行ったが目的の反応は進行しなかった。また、末端アルケンと H₂O、MeOH、HNMe₂ を各種条件下反応させたが、目的の反応は進行しなかった。

Scheme 5



一方、イリジウム錯体の反応性を探索した際に Scheme 6 のような興味深い反応性を見出すことができた。すなわち、イリジウムカルベノイドとアルケンとの[2+2]環化、生じるメタラシクロブタン上でのβ水素脱離、生じるアルケンが再びイリジウムヒドリドに挿入することでアルケン配位錯体を与えるものである。

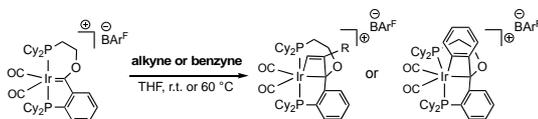
Scheme 6



さらに興味深いことにこの反応は可逆的であり、生じたアルケン配位錯体をアルゴン下加熱すると元のカルベン錯体を再生することも明らかとなった。このような反応性には前例がなく、特にアルコキシカルベン錯体が再生したことはその触媒反応への応用に繋がる重要な結果である。このような可逆性は、カルベン炭素が多座配位によって金属中心に固定され、安定化したため観測されたものと考えられる。

また、アルキンとの反応では[2+2]環化が進行したメタラシクロブタン錯体を速やかに与えた(Scheme 7)。通常、アルコキシカルベンとアルキンの反応では[2+2]環化が進行したのちメタセシス型の反応により不飽和カルベン錯体得られるが、本錯体は多座配位構造によりそれが抑制されたものと考えられる。特に興味深いことに、この反応はベンザインとの間であっても進行し、ベンザメタラシクロブタンを与えた。ベンザインと金属カルベノイドとのこのような反応性が観測されたのは初めてである。

Scheme 7



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 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

高橋講平、岩澤伸治、Novel reactivity of a new iridium complex bearing a pincer-type alkoxy carbene ligand with alkenes and alkynes、錯体化学会第 67 回討論会、2017/09/16-18、北海道大学(北海道・札幌)

〔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

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 講平 (Kohei Takahashi)
東京工業大学・理学院化学系・助教

研究者番号：00756108

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者