

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：18064012  
 研究課題名（和文） 高配位遷移金属触媒による多元素複合反応場の構築  
 研究課題名（英文） Development of Multi Element Compounding Reaction System by Highly Coordinated Transition Metal Complexes  
 研究代表者  
 寺尾 潤 (TERAO JUN)  
 京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00322173

研究成果の概要（和文）：オレフィンやジエンなどの $\pi$ 炭素配位子は、配位形式を $\pi$ 型から $\sigma$ 型に変化させることが可能であるため、これを有する遷移金属錯体は炭素求核剤との反応により容易に電子を収容し、安定なアート型錯体を与える。この錯体は負電荷を有する遷移金属と典型金属カチオンにより形成される高配位型の複合金属錯体であり、もとの中性錯体と比べると、全ての分子軌道エネルギーが上昇しており、様々な反応形態で電子供与能を示し得ることが期待される。我々は、この特性を利用し、ハロゲン化アルキルやクロロシランなどの電子受容体を反応させ、遷移金属、典型金属、炭素、ケイ素、ハロゲン等の異種の元素が複合的に作用する反応場を構築し、新しい分子変換反応の創出を目的とした。即ち、(i)アート型錯体の中心遷移金属の高い求核性を利用するクロスカップリング反応、(ii)アート型錯体に配位したオレフィン類の求核的活性化を鍵とする新規触媒反応、(iii)アート型錯体を電子移動剤として利用する遷移金属ラジカル触媒系の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：Transition metal-catalyzed reactions have matured into powerful, selective, and high-yielding methods for carbon-carbon and carbon-silicon bond formation, and such processes are routinely used in the wide fields ranging from materials science to natural product synthesis. Transition metal complexes are classified broadly into neutral, cationic, and anionic complexes. The former two have been widely used as catalysts for organic synthesis in both academia and industry while the latter is applicably behind. Anionic complexes formed by the reaction of neutral complexes with organometallic reagents possess high electron densities. Consequently, it is considered that the nucleophilicity at the metal center or  $\pi$ -carbon ligands, and the electron-donating ability of anionic complexes would be enhanced in comparison with the corresponding neutral complexes. We have developed new methodologies for carbon-carbon and carbon-silicon bond forming reactions using alkyl halides and/or chlorosilanes by drawing focus to these characteristics of an anionic complex.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	6,800,000	0	6,800,000
19年度	6,800,000	0	6,800,000
20年度	6,800,000	0	6,800,000
21年度	6,800,000	0	6,800,000
年度			
総計	27,200,000	0	27,200,000

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：遷移金属触媒、炭素-炭素結合形成反応、クロスカップリング反応、アート型錯体、多元素相乗効果

### 1. 研究開始当初の背景

金属は電氣的に陽性の元素であり、通常は酸化されて陽イオンとなる。一方、オレフィンやジエンなどの $\pi$ 炭素配位子を有する遷移金属錯体に有機金属試薬を反応させると、炭素アニオンが金属に配位してアニオン性錯体が生成する。この錯体は、負電荷を有し電子密度が高く、もとの中性錯体と比べるとHOMOのエネルギー準位は高い。それゆえ、その一般的な性質として様々な反応形態で高い電子供与能を示し得ることが期待される。

### 2. 研究の目的

オレフィンやジエンなどの $\pi$ 炭素配位子は、配位形式を $\pi$ 型から $\sigma$ 型に変化させることが可能であるため、これを有する遷移金属錯体は炭素求核剤との反応により容易に電子を収容し、安定なアート型錯体を与える。この錯体は負電荷を有する遷移金属と典型金属カチオンにより形成される高配位型の複合金属錯体であり、もとの中性錯体と比べると、全ての分子軌道エネルギーが上昇しており、様々な反応形態で電子供与能を示し得ることが期待される。本研究では、この特性を利用し、アート型錯体に対してハロゲン化アルキルやクロロシランなどの様々な電子受容体を反応させ、遷移金属、典型金属、炭素、ケイ素、ハロゲン等の異種の元素が複合的に作用する反応場を構築し、新しい反応原理に基づく斬新な触媒反応系を創出することを目的とする。

### 3. 研究の方法

その研究計画として、(i)アート型錯体の中心遷移金属の高い求核性を利用するクロスカップリング反応の開発、(ii)アート型錯体に配位したオレフィン類の求核的活性化を鍵とする新規触媒反応の開発、(iii)アート型錯体を電子移動剤として利用する遷移金属ラジカル触媒系の開発、(iv)アート型錯体の遷移金属アニオンと典型金属カチオンの複合金属効果を利用する不活性結合(C-Cl, C-F, C-O, C-C, Si-Cl)の効率的切断手法の開発を重点課題として研究を推進した。これらの触媒反応は、従来法では実現できなかった分子変換手法を提供するものであり、生理活性物質や有機電子材料などの優れた機能を持つ新物質の創製に利用できるものと期待される。

### 4. 研究成果

1) 銅触媒によるハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応は簡便なメチレン鎖構築手法として幅広く利用されている。この触媒系で利用されるハロゲン化アルキルは主に臭化アルキルや対応するトシラート類であり、安価な塩化アルキル類は利用することができない。既に我々は、塩化銅触媒存在下、添加剤として1, 3-ブタジエン類を用いることにより、フッ化アルキル類とグリニャール試薬とのクロスカップリング反応の開発に成功しているが、同条件下、塩化アルキルを用いた場合にはほとんど反応が進行しない。今回我々は、添加剤を種々検討する中で、1-フェニル-1-プロピンを用いることにより、塩化アルキルによるクロスカップリング反応の開発に成功した。本反応はメシラート類や、2級や3級アルキルグリニャール試薬を用いた場合にも効率よく進行する。1-プロモ-6-クロロヘキサンを反応基質として用いると、ワンポットで二つの異なるアルキル基を導入することが可能である。2) アリルグリニャール試薬と塩化ニッケル及び塩化パラジウムより調整したビス $\pi$ アリル錯体を触媒として用いた場合にも、ハロゲン化アルキルとグリニャール試薬とのクロスカップリング反応が進行することを見出した。また、ニッケルのモノ $\pi$ アリル錯体を用いた場合には、低温下で効率よく反応が進行することを明らかにした。さらに、ビス $\pi$ アリルパラジウムとグリニャール試薬との量論反応によりアニオン性のビスアリルパラデート錯体を調製し、この錯体とハロゲン化アルキルとの量論反応を詳細に検討することにより反応機構に関する重要な知見を得た。3) 触媒量のパラジウム塩とアリールまたはビニルグリニャール試薬を組み合わせることで、アリーエテルとクロロシランからアリルシランが効率よく生成することを明らかにした。また、この反応が触媒活性種として生成するモノ $\pi$ アリルパラデートのアリル配位子をクロロシランが親電子的に攻撃することにより進行する可能性が高いことを明らかにした。4) 既に、2価のニッケル錯体と2当量のビニルリチウム試薬から1,3-ジエンが生成することが知られている。そこで、ジエン源としてビニルグリニャール試薬を

利用すれば、ニッケルに1分子のブタジエンが配位した錯体が得られると考えられる。また、この錯体はもう1当量のビニルグリニャール試薬と反応し、アート型錯体を形成することにより、ジエンへのアルキル基の導入が期待される。既に我々、ビニルグリニャール試薬とフッ化アルキルとの反応により、ブタジエン骨格の2位に1つのアルキル基が導入された生成物が選択的に得られることを見出している。今回我々は、フッ化アルキルの代わりにシクロペンテンオキシドとの反応を行ったところ、C4炭素骨格の2位に2-ヒドロキシシクロペンチル基が導入されたカップリング体が良好な収率で得られることを見出した。一方、同様の条件下、クロロシランとビニルグリニャール試薬との反応を行ったところ、ブタジエン骨格の1,4-位にシリル基が導入されたジシランが収率82%で得られた。また、チタノセン触媒存在下、臭化アルキルとビニルグリニャール試薬、クロロシランとの反応を行うと、ビニル基が二量化した骨格の両端に炭素及びケイ素官能基が導入されたカルボシリル化体が位置及び立体選択的に得られた。5) 上述の反応では、ビニルグリニャール試薬の二量化を伴う生成物が得られたが、親電子剤としてエステル類を用いると、興味深いことにブタジエン由来のC<sub>4</sub>ユニットを有さないビスエノラートが得られた。また、塩化ニッケル触媒存在下、メチレンシクロプロパンとビニルグリニャール試薬、クロロシランとの反応を行うと炭素-炭素結合の選択的切断を伴う三成分カップリング反応が進行した。炭素-フッ素結合は有機化合物の中で最も不活性な結合の1つであり、多くの試薬に対して安定である。その中でも、ペリフルオロ基の炭素-フッ素結合は特に不活性な結合であり、この炭素-フッ素結合を炭素-炭素結合及び炭素-ヘテロ元素結合へと変換することは一般に困難とされている。一方、我々はヘキサン溶媒中、1級、及び2級、3級フッ化アルキルと種々の元素及びヘテロ元素官能基を有する有機アルミニウム試薬との反応を見出している。今回我々は、アルキル基及びCl基を有するアルミニウム試薬(Me<sub>3</sub>Al, AlCl<sub>3</sub>)と $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトルエンとの反応をジクロロエタン/ヘキサン溶媒中で行うことにより、不活性なCF<sub>3</sub>基の3つのフッ素が全て有機アルミニウム試薬の官能基により効果的に置換されることを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計40件)

- (1) Jun Terao, Masahiro Tomita, Surya Prakash Singh, Nobuaki Kambe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 49, 144-147 (2010)

- (2) Jun Terao, Yuji Tanaka, Susumu Tsuda, Nobuaki Kambe, Masateru Taniguchi, Tomoji Kawai, Akinori Saeki, Shu Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 131, 18046-18047 (2009)
- (3) Jun Terao, Susumu Tsuda, Yuji Tanaka, Kento Okoshi, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji, Nobuaki Kambe, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 131, 16604-16605 (2009)
- (4) Jun Terao, Nobuaki Kambe, *Acc. Chem. Res.*, 査読有, 41, 1545-1554 (2008)
- (5) Jun Terao, Hirohisa Todo, Shameem Ara Begum, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 46, 2086-2089 (2007)

〔学会発表〕(計33件)

- (1) 寺尾 潤、「1-ロタキサンモノマーの重合による被覆分子ワイヤの合成とその応用」、第57回高分子討論会、平成20年9月25日、大阪市立大学 杉本キャンパス
- (2) 寺尾 潤、「クロスカップリング反応の新方法論」、プロセス化学ラウンジ2007、平成19年12月13日、須磨
- (3) Jun Terao, "Cross-Coupling Reaction Using Anionic Transition Metal Complexes", 2007 Workshop on Organometallic Chemistry, November 8-9, 2007 Venue: Suzuki Umetaro Hall, RIKEN

〔図書〕(計1件)

寺尾 潤, 神戸宣明、ハロゲン化アルキル類のクロスカップリング反応を利用する(sp<sup>3</sup>)炭素-炭素結合生成の新技术 (共著)、現代化学増刊 最新有機合成化学, 東京化学同人, 2005, pp. 123-135

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称: マグネシウム化合物を用いたヘテロ原子含有化合物の製造方法  
発明者: 神戸宣明、寺尾潤 (大阪大学)、足達健二 (ダイキン工業)  
権利者: 国立大学法人大阪大学、ダイキン工業株式会社  
番号: 特願 2006-352726  
国内外の別: 国内

名称: 複数の有機環状構造とその有機環状構造を貫通する鎖状構造とを備える有機重合体およびその製造方法

発明者: 竹内孝之、美濃規央、(松下電器産業)、神戸宣明、寺尾潤 (大阪大学)

権利者：松下電器産業株式会社、国立大学法人大阪大学  
番号：特願 2006-332048  
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

（1）研究代表者 HP

<http://twww.ehcc.kyoto-u.ac.jp/terao/index.html>

（2）受賞

- ① 2007/7/7  
Merck Banyu Lectureship Award（万有生命科学振興国際交流財団）
- ② 2007/4/17  
文部科学大臣表彰若手科学者賞（文部科学省）
- ③ 2007/3/14  
三井触媒科学奨励賞（三井化学）
- ④ 2006/11/18  
Banyu Young Chemist Award (Banyu Life Science Foundation International)
- ⑤ 2006/11/11  
ケイ素化学協会奨励賞（ケイ素化学協会）
- ⑥ 2006/5/19  
石油学会奨励賞（石油学会）

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺尾 潤 (Terao Jun)

京都大学大学院・工学研究科・准教授

研究者番号：00322173