

平成22年 6月 2日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20750028
 研究課題名（和文） 新規シリルピンサー型遷移金属錯体を触媒とする還元的アルキル化反応の開発
 研究課題名（英文） Development of Reductive Alkylation Reactions Catalyzed by Newly Designed PSiP Pincer-type Metal Complexes
 研究代表者
 鷹谷 絢（TAKAYA JUN）
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：60401535

研究成果の概要（和文）：

新規触媒として PSiP ピンサー型パラジウム錯体を設計・合成し、これを触媒とする不飽和炭化水素のヒドロカルボキシル化（二酸化炭素の還元的アルキル化）の開発に成功した。1気圧の二酸化炭素雰囲気下、種々のアレン、あるいは原料としてより入手容易な1,3-ジエン類に対し触媒量の本錯体を $AlEt_3$ 又は $ZnEt_2$ 存在下作用させると、酸処理後 β, γ -不飽和カルボン酸が高収率で得られる。二酸化炭素への求核付加は多置換炭素上で進行し、 α 位に4級炭素を持つ β, γ -不飽和カルボン酸を高選択的に与える。本反応は、効率、基質一般性からも非常に有用性の高い二酸化炭素固定化反応である。

研究成果の概要（英文）：

PSiP Pincer-type palladium complex-catalyzed hydrocarboxylation of unsaturated hydrocarbons, such as allenes and easily available 1,3-dienes, with carbon dioxide was successfully developed. Treatment of allenes and dienes with 1-5 mol% of silyl pincer-type palladium complex and $AlEt_3$ or $ZnEt_2$ as a stoichiometric reductant in DMF under 1 atm CO_2 afforded synthetically useful β, γ -unsaturated carboxylic acids in high yield with high regioselectivity. This protocol is successfully applied to a variety of substrates containing a functional group such as ester, carbamate, ketone and alkene, showing high synthetic utility of this protocol for the synthesis of β, γ -unsaturated carboxylic acids.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：合成化学

1. 研究開始当初の背景

カルボニル化合物に対する金属反応剤（炭素-金属結合種）の求核付加反応は、有機物質合成において極めて重要な素反応である。有機リチウムや有機マグネシウム反応剤の求電子性カルボニル化合物への求核付加反応は、現在も汎用される有用な有機合成反応であるが、これらの高活性金属求核種は対応する有機ハロゲン化合物などから事前に調製し、それを等モル量用いる必要がある。これを回避するため、遷移金属触媒を用いたより原子効率の高いカルボニル化合物への求核付加反応が注目されている。特に、豊富に存在する不飽和炭化水素を原料とし、これに遷移金属触媒を作用させることで系中で求核的金属種を発生させ、カルボニル化合物、特に二酸化炭素などの低反応性カルボニル化合物への求核付加を触媒的に実現する手法は、省資源化が叫ばれる現代社会に合った21世紀の物質合成法として、その開発研究が強く望まれている。

2. 研究の目的

不飽和炭化水素を原料とする還元的アルキル化反応を開発するためには、新たな錯体触媒の精密設計に基づく戦略的アプローチが必要であると考えた。すなわち、遷移金属錯体触媒による高効率の合成反応開発は今日の有機合成化学の中核を成す重要な研究分野であり、従来の触媒機能を凌駕する、あるいは全く新しい触媒機能を持つ金属錯体の創製が常に求められている。そのためには、適切な配位子の設計により遷移金属錯体の性質を高度に制御し、その特質を引き出すことが不可欠であり、近年多様な電子的・立体的環境を持つ新規配位子の開発研究が注目されている。そこで申請者は、合成反応開発において積極的に利用されることがない「シリル基の電子効果」と「母骨格構造の歪み解消」という二つの概念を導入した新規高活性遷移金属錯体として「ジアリールシリルピンサー型パラジウム錯体」を設計・合成し、その特徴を生かした高効率の触媒反応、特に入手容易な不飽和炭化水素類を原料とする低反応性カルボニル化合物の還元的アルキル化反応の開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、上述のシリルピンサー型パラジウム錯体を精密設計しその特質を引き出すと共に、還元的アルキル化反応への利用を試みる。本錯体に期待する特徴は、(1)シリル基の強力なトランス影響・電子供与能、(2) square planer 構造におけるジアリールシリル骨格の歪み、(3)電子的・立体的環境の多様性であり、これらの特徴により本錯体の反応性（特に求核力）は大きく向上することが

期待される。このような本錯体の特徴を生かし、求電子剤としては不活性であり、その活性化と結合生成が困難な二酸化炭素の還元的アルキル化反応の開発を目指す。まずは不飽和炭化水素の中でも比較的高活性な1,2-ジエン類を基質として用いて反応を実現し、その後ジエン、アルケンへと基質適用範囲を拡大する。この反応はいわば“二酸化炭素の還元的アルキル化”であり、従来類例のない形式の新規二酸化炭素固定化反応として大変興味深い。また合成化学的観点からみても、不飽和炭化水素と二酸化炭素という入手容易な原料から、合成中間体として付加価値の高い置換カルボン酸を産出するものであり、分子変換反応として非常に魅力的である。

4. 研究成果

シリルピンサー型パラジウム錯体 **1** を設計・合成し、これを触媒として利用することで、アレンのヒドロカルボキシル化反応が1気圧の二酸化炭素雰囲気下で高効率に進行することを見いだした。すなわち、1気圧の二酸化炭素雰囲気下、種々のアレンに対し触媒量のシリルピンサー型パラジウム錯体 **1** と1.5倍モル量の $AlEt_3$ または $ZnEt_2$ を作用させると、合成中間体として有用な β , γ -不飽和カルボン酸が高収率で得られる。本反応は、a)系中で生じるヒドリドPd錯体と1,2-ジエンとのヒドロメタル化、b)アリルPd錯体の二酸化炭素への求核付加、c)トランスメタル化/ β -水素脱離によるPdヒドリド錯体の再生、の3ステップを経て進行しており、これまでにない新しい形式の二酸化炭素固定化反応である。

本反応の特筆すべき合成化学的有用性は以下の4点である。

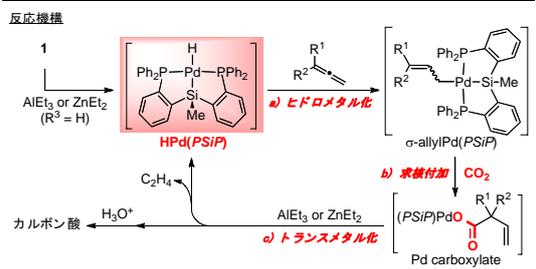
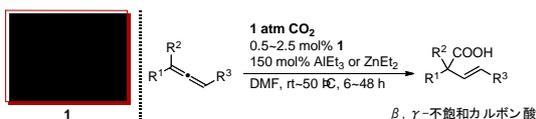
(1) 不飽和炭化水素を原料とする二酸化炭素固定：従来のGrignard反応などによる求核的カルボキシル化反応では対応するハロゲン化合物が原料として必要である。これに対し、アレンと二酸化炭素という入手容易な炭化水素類から利用価値の高いカルボン酸を得る本反応は、合成化学的有用性が極めて高い新分子変換反応として大きなインパクトを持つ。

(2) 優れた位置選択性：カルボキシル化はアレンの多置換炭素上で位置選択的に進行する。これにより1,1-二置換アレンを基質とすることで、合成中間体として有用性の高い α 位4級炭素を持つ β , γ -不飽和カルボン酸の選択的・高収率合成が可能である。

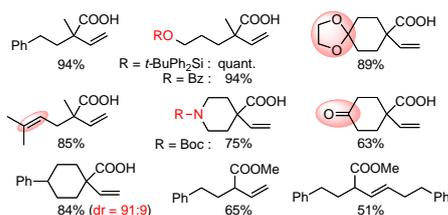
(3) 広い基質一般性：ケトン、エステル、カルバマート、アルケンなどの反応性官能基を有するアレンを基質として用いることが可能であり、多様な β , γ -不飽和カルボン酸を効率的に合成可能である。

(4) 高い触媒効率：本反応の触媒効率は極

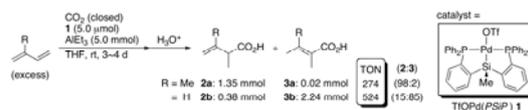
めて高く、0.5 mol%の触媒量、1 気圧の二酸化炭素雰囲気下で反応が問題なく進行する。



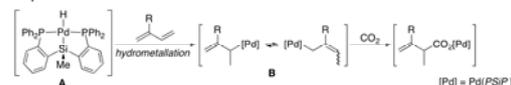
基質一般性・官能基許容性



さらに申請者は、原料としてより入手容易な1,3-ジエン類を用いる実用的かつ高効率なヒドロカルボキシル化反応の開発にも成功した。例えば、工業的に大量供給されている1,3-ジエンであるイソプレンに対し、THF中、1気圧の二酸化炭素雰囲気下、触媒量のパラジウム錯体1をAlEt₃とともに作用させると、ヒドロカルボキシル化反応が進行し、2,3-ジメチル-3-ブテン酸がほぼ単一の生成物として高収率で得られる。このときカルボキシル化における位置異性体は全く生成せず、なおかつ触媒回転数(TON)は274にまで達することが明らかとなった。本反応は先のアレンとの反応の場合と同様、鍵活性種として生じるピンサー型ヒドリドパラジウム錯体のジエンとの位置選択的なヒドロメタリ化、ならびに生じるσ-アリルパラジウム錯体の多置換炭素上での位置選択的な求核付加によって進行しているものと考えている。さらに本反応は、1,3-ブタジエンにも適用可能であり、2重結合の異性化を起こした(E)-2-メチル-2-ブテン酸が主生成物となるものの、カルボキシル化体をTON 524で得ることができた。さらに種々の官能基を持った1,1-二置換、1,2-二置換ジエンや、エナミド誘導体、ジエニルシラン誘導体など、様々なジエンに対しても本反応は適用可能であり、β, γ-不飽和カルボン酸誘導体の合成手法として極めて有用なものである。



Proposed Mechanism



本研究の独創性は、新規金属錯体であるシリルピンサー型パラジウム錯体を設計・合成し、これを利用することで新しい形式の二酸化炭素固定化反応(アレン、ジエンのヒドロカルボキシル化)を実現した点にある。本錯体では、ケイ素原子を中心を持つ強固な三座配位ピンサー型構造に起因し、通常高反応性部位として反応してしまうケイ素原子が一支持配位子として機能する。これにより①ケイ素原子の強力なトランス影響、電子供与能によりケイ素のトランス位に存在する有機基の反応性が大きく向上し、かつ②生じるアリルパラジウム錯体が求核性を示すσ-型配位となることで、求電子性の低い二酸化炭素への求核付加が円滑に進行する。またピンサー型構造に起因し、③還元的脱離による0価Pd錯体の発生を抑制することで、従来問題となっていた0価Pd錯体によるアレン、ジエンのオリゴマー化を抑制することにも成功している。既存の金属錯体と配位子を組み合わせる触媒反応開発とは異なり、各素反応過程に対応可能な錯体触媒を独自に設計・合成し、触媒反応開発を行った本研究はオリジナリティーが極めて高い。

また省資源化が叫ばれる現代社会において、豊富に存在する二酸化炭素を一炭素資源とする触媒的合成反応は、“21世紀の物質合成法”としてその開発研究が強く望まれている。本研究は、入手容易な不飽和炭化水素を原料であるアレンと二酸化炭素を原料とする新しい形式の求核的二酸化炭素固定化反応であり、反応効率などの点において従来の二酸化炭素固定化反応から一段レベルアップしたものとして大きな意義を持つ。また本研究で示した錯体設計、反応設計のコンセプトに基づき、錯体触媒のさらなるチューニングと反応の適用範囲の拡大を図ることでより実用的な二酸化炭素固定化反応を実現し、二酸化炭素問題に対する一つの化学的アプローチを提供できるものと考えている。

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7件)

① 鷹谷 絢、岩澤伸治、

Organometallics 2009, 28, 6636-6638.

“Bis(*o*-phosphinophenyl)silane as a

Scaffold for Dynamic Behavior of H-Si and C-Si Bonds with Palladium(0)」、査読有り

- ② 鷹谷 絢、三宮健一郎、岩澤伸治、*Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7090-7093. “Molybdenum(0)-Promoted Carbonylative Cyclization of σ -Haloaryl- and β -Haloalkenylimine Derivatives by Oxidative Addition of a Carbon(sp²)-Halogen Bond: Preparation of Two Types of γ -Lactams”、査読有り
- ③ 岩澤伸治、鷹谷 絢、*触媒*, **2009**, *51*, 325-330. “二酸化炭素固定化反応の開発”、査読有り
- ④ 鷹谷 絢、岩澤伸治、*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15254-15255. “Hydrocarboxylation of Allenes with CO₂ Catalyzed by Silyl Pincer-Type Palladium Complex”、査読有り
- ⑤ 鷹谷 絢、只見 聡、鶴飼和利、岩澤伸治、*Org. Lett.* **2008**, *10*, 2697-2700. “Copper(I)-Catalyzed Carboxylation of Aryl- and Alkenylboronic Esters”、査読有り
- ⑥ 鷹谷 絢、宇田川秀二、草間博之、岩澤伸治、*Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4906-4909. “Synthesis of N-fused tricyclic indoles by a tandem [1,2] Stevens-type rearrangement/1,2-alkyl migration of metal-containing ammonium ylides”、査読有り
- ⑦ 岩澤伸治、大塚麻衣子、山下聡美、青木昌雄、鷹谷 絢、*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6328-6329. “Synthesis, Structure, and Reactivity of Naphthalene-Co₂(CO)₆ Complexes”、査読有り

[学会発表] (計12件)

- ① 佐々野浩太、鷹谷 絢、岩澤伸治、“PSiPピンサー型パラジウム錯体を触媒とする1,3-ジエン類のヒドロカルボキシル化反応”、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学本部キャンパス
- ② 金子将士、鷹谷 絢、岩澤伸治、“PNPピンサー型レニウムカルボニル錯体の光異性化反応に基づく機能性金属錯体の創製”、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学本部キャンパス
- ③ 只見聡、鶴飼和利、鷹谷 絢、岩澤伸治、“ホウ酸エステルを経由するアレーン類のワンポットカルボキシル化反応”、日本化学会第90春季年会、2010年3月26日、近畿大学本部キャンパス
- ④ 鷹谷 絢、“PSiPピンサー型金属錯体を触媒とする二酸化炭素固定化反応の開発”、

大学院教育プログラム 院生企画シンポジウム、2010年3月6日、九州大学

- ⑤ 佐々野浩太、鷹谷 絢、岩澤伸治、“PSiPピンサー型ニッケルならびにパラジウム錯体を用いる求核的カルボキシル化反応”、有機合成化学セミナー、2009年9月16日、群馬県前橋市中央公民館
- ⑥ 大井 勲、稲葉健一、鷹谷 絢、岩澤伸治、“環状アルキン-コバルトカルボニル錯体の[4+2]付加環化反応”、第56回有機金属化学討論会、2009年9月10日、同志社大学今出川キャンパス
- ⑦ 鷹谷 絢、岩澤伸治、“Hydrocarboxylation of Allenes with CO₂ Catalyzed by Silyl Pincer-Type Palladium Complex”、OMCOS-15、2009年7月28日、Glasgow, UK
- ⑧ 只見聡、鶴飼和利、鷹谷 絢、岩澤伸治、“One-pot Protocol for Carboxylation of Arenes via their Boronic Esters”、IKCOC-11、2009年11月12日、リーガロイヤルホテル京都
- ⑨ 鷹谷 絢、岩澤伸治、“シリルピンサー型ニッケルならびに白金ヒドリド錯体の合成研究”、日本化学会第89春季年会、2009年3月29日、日本大学理工学部船橋キャンパス
- ⑩ 藤田晶子、鷹谷 絢、岩澤伸治、“Pd触媒を用いる末端アルキン-ジコバルトヘキサカルボニル錯体のカップリング反応”、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、日本大学理工学部船橋キャンパス
- ⑪ 鷹谷 絢、岩澤伸治、“新規シリルピンサー型ヒドリドパラジウム錯体を触媒とする二酸化炭素の還元的アリル化反応”、第55回有機金属化学討論会、2008年9月28日、大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス
- ⑫ 鷹谷 絢、岩澤伸治、“ケイ素-水素結合が配位した単核0価10族金属錯体の合成とその反応”、第58回錯体化学討論会、2008年9月21日、金沢大学 角間キャンパス

[その他]

ホームページ

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~iwasawa/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鷹谷 絢 (TAKAYA JUN)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：60401535

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし