

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)  
 研究期間： 2008 ~ 2009  
 課題番号： 20750073  
 研究課題名(和文) C-HおよびSi-H結合切断から起動する新規分子変換反応  
 研究課題名(英文) Development of molecular transformation via C-H and Si-H bond activation

## 研究代表者

伊藤 淳一 (Jun-ichi Ito)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：20402480

研究成果の概要(和文)：不斉分子変換反応のための新規光学活性遷移金属錯体の合成とそれを用いる触媒反応について研究を実施した。本研究では、新たに窒素系三座配位子を有するルテニウム錯体を開発し、これが有機合成に有用な還元反応ならびに炭素骨格形成反応に対して、高い触媒機能を有していることを明らかにした。さらにイリジウム錯体を合成し、化学的に不活性なアルカンの炭素-水素結合切断能を有していることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this research, synthesis of novel transition metal complexes with chiral ligands and their utilization for asymmetric catalytic reaction were preformed. As a result, this study developed new chiral ruthenium complexes having nitrogen based tridentate ligands, which can be successfully utilized in several asymmetric catalytic reactions, such as reduction and C-C bond formation reactions. Furthermore, unique C-H bond activation of alkane, which is a quite stable molecule, was achieved by using iridium complexes that were synthesized in this research.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
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：複合化学・合成化学

キーワード：不斉分子触媒、C-H活性化、アルキニル化、ルテニウム、イリジウム、多座配位子

## 1. 研究開始当初の背景

炭化水素化合物のC-H結合の活性化と連続する官能基の導入反応は、石油資源を有効利用するための手段として期待されている。しかしながら、活性化されていない単純な炭

化水素化合物のC-H結合は、小さな分極と強い結合エネルギーのために、その制御が困難な反応の1つとされてきた。このような有機化合物のC-H結合の直接的変換法を利用することができれば、塩などの副生成物が多い

ハロゲン化合物を用いない新規合成プロセスが実現可能となる。

## 2. 研究の目的

有機遷移金属錯体が均一系触媒としてC-H結合の直截的変換反応に対して活性を有することが明らかにされつつある。このような遷移金属触媒では、電子豊富な遷移金属中心を用いるものや電子欠損性の遷移金属による求電子的な活性化、さらに、金属-元素不飽和結合への付加反応などの多様な反応様式によって不活性なC-H結合を活性化できるという特徴がある。そのような遷移金属の特徴を生かした反応を開発する目的で、電子的ならびに立体制御が可能な窒素系三座配位子に着目し、これを支持配位子とする遷移金属錯体の開発ならびに触媒的C-H官能基化に利用することを企図した。

## 3. 研究の方法

金属中心を保護する配位子の設計とそれを用いた遷移金属錯体の合成を実施した。さらに本研究で開発した金属錯体の反応解析ならびに不斉触媒反応への応用を行った。

## 4. 研究成果

(1) 新規ルテニウム分子触媒の合成: ビスオキサゾリン配位子を有するNCN型光学活性ルテニウム錯体を合成した。さらに単結晶X線構造解析によりその分子構造を明らかにした。

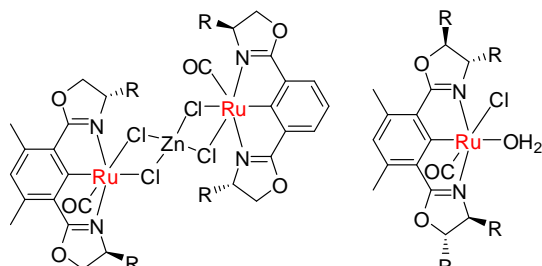


図1 本研究で開発したルテニウム錯体

(2) 不斉触媒反応: 炭素化合物のC-H結合の活性化と連続する官能基変換反応は、石油資源を有効利用する手段として期待されている。その中でもアルキンの末端水素の切断を経由する不斉アルキニル化反応は、有機合成において有用な光学活性アルキン誘導体を得る簡便な合成法である。これまでアルデヒドの不斉アルキニル化反応についてはZn, Cu, Inなどにキラル配位子を組み合わせた触媒系が検討されているが、その研究例は限られていた。本研究ではルテニウム触媒を用いたアルデヒドの不斉直接的アルキニル化反応について検討した。その結果、芳香族ならびに脂肪族アルデヒドへの付加反応が進行して、対応するプロパルギルアルコールを95% eeと高選択的に合成できることを見出した。本反応では

、過剰の塩基などの添加物を必要としない原子効率の高い触媒反応である。さらにこのアセート錯体を触媒反応後に回収できることも見出した。さらに、本ルテニウム錯体はシクロプロパン化反応ならびに還元反応など種々の不斉触媒反応に対して高い選択性を示す。このように多機能性を備えた分子性触媒の開発に成功した。

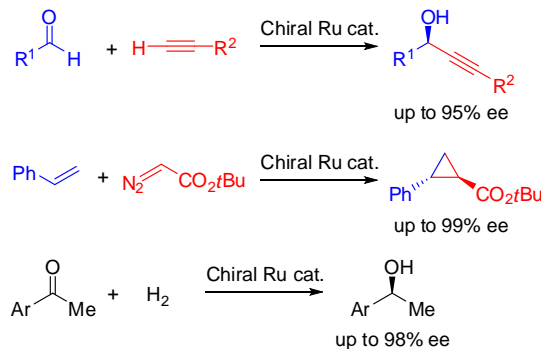


図2 ルテニウム錯体を用いた不斉触媒反応

(3) 不活性分子の活性化: アルカンなどの不活性分子の変換反応は、資源の有効利用に関連して重要な課題である。本研究では、イリジウム錯体がオクタンなどの直鎖アルカンのC-H結合を切断し、対応するアルキル錯体を与えることを見出した。本反応ではアルカンの末端位のC-H結合が選択的に切断されるという特徴がある。また、イリジウム錯体はベンゼンとも反応して、フェニル錯体を定量的に与える。さらに、イリジウム錯体を触媒とするベンゼンの触媒的ボリル化反応を検討したところ、中適度の収率であるが触媒反応が進行し、フェニルボロン酸が得られることを明らかにした。

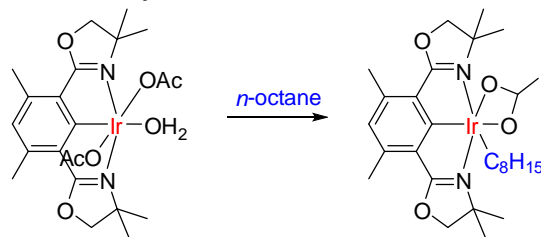


図3 アルカンの活性化

## 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 6 件)

① 伊藤淳一、氏家識史、西山久雄、"Chiral Bis(oxazolinyl)phenyl Ru(II) Catalysts for Highly Enantioselective Cyclopropanation", *Chemistry A European Journal*, 16, 4986-4990, 2010 (査読有)

② 稲垣智彦、レタンフォン、古田章宏、

伊藤淳一、西山久雄、”Iron- and Cobalt Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Ketones and Enones with Bis(oxazolinyphenyl)amine Ligands” Chemistry A European Journal, 16, 3090-3096, 2010 (査読有)

③ 西山久雄、伊藤淳一、”Bis(oxazolinyphenyl) Transition-metal Complexes: Asymmetric Catalysis and Some Reactions of the Metals”, Chemical Communication., 46, 203-212, 2010 (査読有)

④ 塩見拓史、足立隆浩、伊藤淳一、西山久雄、”Intermolecular Antiselective and Enantioselective Reductive Coupling of Enones and Aromatic Aldehydes with Chiral Rh(Phebox) Catalysts” Organic Letter, 11, 1011-1014, 2009 (査読有)

⑤ 伊藤淳一、氏家識史、西山久雄、”New Bis(oxazolinyphenyl)-Ruthenium(II) Complexes and Their Catalytic Activity for Enantioselective Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Ketones.” Organometallics, 28, 630-638, 2009 (査読有)

⑥ 伊藤淳一、宮川 剛志、西山久雄、”Amine-assisted C-Cl Bond Activation of Aryl Chlorides by a (Phebox)Rh-Chloro Complex” Organometallics, 27, 3312-3315, 2008 (査読有)

[学会発表] (計 16 件)

① 手島智輝、伊藤淳一、西山久雄、光学活性(Phebox)Ru 錯体を触媒とするケトンの水素化におけるキラルアルコールの添加効果、第 90 春季年会、平成 22 年 3 月 26 日～29 日、近畿大学

② 石原 貴大、伊藤 淳一、西山 久雄、光学活性 NCN ピンサー型錯体の合成と反応、第 90 春季年会、平成 22 年 3 月 26 日～29 日、近畿大学

③ 細川さとみ、伊藤淳一、西山久雄、新規 Phebox-Fe 錯体の合成、第 90 春季年会、平成 22 年 3 月 26 日～29 日、近畿大学

④ 細川さとみ、伊藤淳一、西山久雄、Synthesis of Phebox-Fe Complexes and Their Applications to Catalytic Hydrosilylation of Ketone、International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2009 (December13-17, 2009, Korea University, Korea

⑤ 細川さとみ、伊藤淳一、西山久雄、Phebox-Fe 錯体の合成ならびにケトンのヒドロシリル化反応への応用、第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成 21 年 1 月 7～8 日、岐阜大学

⑥ 浅井良介、伊藤淳一、西山久雄、光学活性 Phebox-Ru 錯体を触媒とするアルキンとアルデヒドの不斉アルキニル化反応、第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成

21 年 1 月 7～8 日、岐阜大学

⑦ 浅井良介、伊藤淳一、西山久雄、光学活性 Phebox-Ru 錯体を触媒とするアルキンとアルデヒドの不斉アルキニル化反応、第 56 回有機金属化学討論会、平成 21 年 9 月 9 日～11 日、同志社大学

⑧ 金田智子、伊藤淳一、西山久雄、NCN ピンサー型イリジウムアセテート錯体による炭素—水素結合の活性化、第 56 回有機金属化学討論会、平成 21 年 9 月 9 日～11 日、同志社大学

⑨ 氏家識史、伊藤淳一、西山久雄、Phebox-Ru 錯体を触媒とするケトン類の不斉水素化と水素移動反応、第 89 春季年会、平成 21 年 3 月 27 日～30 日、日本大学理工学部

⑩ 浅井良介、伊藤淳一、西山久雄、光学活性 Phebox-Ru 錯体を触媒とするアルキンとアルデヒドの不斉アルキニル化反応、第 89 春季年会、平成 21 年 3 月 27 日～30 日、日本大学理工学部

⑪ 金田智子、伊藤淳一、西山久雄、Phebox-Ir アセテート錯体によるアレーン類の C-H 活性化、第 89 春季年会、平成 21 年 3 月 27 日～30 日、日本大学理工学部

⑫ 伊藤淳一、氏家識史、浅井良介、西山久雄、New Bis(oxazolinyphenyl)-Ruthenium Complexes: Asymmetric Hydrogenation, Transfer Hydrogenation and Hydroalkynylation、3rd International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, Oct 19-23, 2008, Hangzhou, China

⑬ 伊藤淳一、宮川剛志、氏家識史、北瀬恵、細川さとみ、西山久雄、8 族、9 族遷移金属からなる NCN ピンサー型錯体の合成と反応、第 55 回有機金属化学討論会、平成 20 年 9 月 28 日～30 日、大阪府立大学

⑭ 北瀬恵、伊藤淳一、西山久雄、Phebox-Rh Acetate Complex Catalyzed Cross-Coupling of Alkynes、XXIII International Conference on Organometallic Chemistry、July 13-18, 2008, University of Rennes, France

⑮ 伊藤淳一、氏家識史、西山久雄、Synthesis and Characterization of Novel Bis(oxazolinyphenyl) Ruthenium Complexes and Their Application to Enantioselective Hydrogenation of Ketones、XXIII International Conference on Organometallic Chemistry、July 13-18, 2008, University of Rennes, France

⑯ 伊藤淳一、氏家識史、西山久雄、Preparation of Phebox Ruthenium Complexes and Application to Hydrogenation of Ketones、14th ICC Pre-symposium、July 8-11, 2008, Kyoto University

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況（計 1 件）

名称：ルテニウム化合物及びそれを用いた不斉シクロプロパン化合物の製造方法  
発明者：西山久雄・伊藤淳一  
権利者：名古屋大学  
種類：特願  
番号：2010-43204  
出願年月日：平成 22 年 2 月 26 日  
国内外の別：国内

○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  
<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-II-1/nisilab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 淳一 (Jun-ichi Ito)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：20402480