

研究成果報告書

(国立情報学研究所民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	求電子的で配位不飽和な前周期錯体反応場における炭素-水素結合直接変換反応の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	Direct functionalization of carbon-hydrogen bond catalyzed by electrophilic and coordinatively unsaturated early transition metal complexes				
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓)ツルギ	名)ハヤト	研究期間 B	2008 ~ 2010 年
	漢字 CB	劔	隼人	報告年度 Y	2010
	ローマ字 CZ	Tsurugi	Hayato	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	大阪大学 大学院基礎工学研究科 助教 (2010年4月より講師)				
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください)	<p>近年、芳香族化合物を中心として炭素-水素結合の直接官能基化に関する研究が活発に行われており、その素反応過程である炭素-水素結合から炭素-金属結合への変換過程においては、求電子性の高い金属である前周期遷移金属錯体も有用な触媒となることが知られている。本申請者は炭素-水素結合活性化に対する反応性向上を目的とした配位不飽和な錯体の合成法を検討し、配位子骨格としてα-ジイミン配位子に注目して前周期遷移金属、ならびに希土類金属錯体の合成を行った。それぞれ錯体の合成法としてα-ジイミン配位子のイミン部位に対するアルキル化、アミド化、および配位子の還元反応を検討し、それぞれ配位子がその窒素部位で2座配位した錯体の合成に成功した。特に配位子のアルキル化、アミド化を伴った錯体合成法ではその錯体生成時において配位不飽和性が高くなるために、様々な基質の金属中心への接近が可能となる。</p> <p>特に配位子へのアミド化を伴った反応で得られる錯体に関して、配位子の電子供与性の向上が金属に結合するアミド基の塩基性向上し、炭素-水素結合活性化に対する反応性が向上することを新たに見出した。すなわち、ホモレプティックなテトラキス(ジメチルアミド)チタン錯体は非常に安定であり、炭素-水素結合活性化は進行しないものの、電子供与性の高いグアニジネート配位子を有するチタン錯体は炭素-水素結合を活性化し、ビス(ジメチルアミド)チタン種からジメチルアミンの脱離を伴った3員環アザメタラサイクル生成を促進することを明らかにした。さらに、生成した3員環アザメタラサイクルに対して不飽和有機化合物(例えばカルボジイミド)が挿入反応を起こして5員環メタラサイクル生成が進行することを見出した。これらの反応過程はこの5年ほどの間に急速にその研究が進んでいる前周期遷移金属触媒による炭素-水素結合活性化を伴ったアルキンやアルケンのヒドロアミノアルキル化反応の素反応過程であることから、それらの触媒設計において炭素-水素結合活性化を促進する新たな指針を示す成果が得られた。</p>				
キーワード FA	前周期遷移金属錯体	炭素-水素結合活性化	σ -メタセシス反応		

(以下は記入しないでください)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい）									
雑誌	論文標題 GB	Salt Metathesis and Direct Reduction Reactions Leading to Group 3 Metal Complexes with a N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene Ligand and Their Solid-State Structures							
	著者名 GA	T. K. Panda, H. Kaneko, K. Pal, <u>H. Tsurugi</u> , and K. Mashima	雑誌名 GC	Organometallics					
	ページ GF	2610~2615	発行年 GE	2	0	1	0	巻号 GD	29 (11)
雑誌	論文標題 GB	Highly Reactive Metal-Nitrogen Bond Induced C-H Bond Activation and Azametallacycle Formation							
	著者名 GA	T. K. Panda, <u>H. Tsurugi</u> , K. Pal, H. Kaneko, and K. Mashima	雑誌名 GC	Organometallics					
	ページ GF	34~37	発行年 GE	2	0	1	0	巻号 GD	29 (1)
雑誌	論文標題 GB	Intramolecular Alkylation of α -diimine Ligands Giving Amido-Imino and Diamido Scandium and Yttrium Complexes as Catalysts for Intramolecular Hydroamination/Cyclization							
	著者名 GA	H. Kaneko, <u>H. Tsurugi</u> , T. K. Panda, and K. Mashima	雑誌名 GC	Organometallics					
	ページ GF	3463~3466	発行年 GE	2	0	1	0	巻号 GD	29 (15)
図書	著者名 HA								
	書名 HC								
	出版者 HB		発行年 HD					総ページ HE	
図書	著者名 HA								
	書名 HC								
	出版者 HB		発行年 HD					総ページ HE	

欧文概要EZ

Recent progress in the hydroamination and hydroaminoalkylation catalyzed by early transition metal complexes enables us to prepare a large number of nitrogen-containing organic molecules. In this hydroaminoalkylation reaction, the abstraction of α hydrogen atom to the nitrogen by the adjacent metal-nitrogen bond, leading to the formation of a three-membered azametallacycle, is an important step for the reaction. However, the metallacycle intermediates, which are products of the reaction of azametallacycle with unsaturated organic compounds, have not yet been isolated. During the course of the reaction of homoleptic tetrakis(amide) complexes of group 4 metals with conjugated diimine ligands to find a new C-H bond activation α to the nitrogen by the metal-nitrogen bond, we found a five-membered diazametallacyclopentane as the first example of an isolated metallacycle intermediate in the hydroaminoalkylation reaction. In this reaction, amination of diisopropylcarbodiimide by $Ti(NMe_2)_4$ proceeded to give a bis(guanidinate)titanium complex. Followed by the aliphatic C-H bond activation of the methyl group bound to the nitrogen atom to form an azatitanacyclopropane intermediate, insertion of diisopropylcarbodiimide into azatitanacyclopropane afforded a five-membered diazatitanacyclopentane. Based on our results, to enhance the reactivity of the M-N bond toward C-H bond activation, increasing the electron density of the group 4 metal center is crucial.