

研究成果報告書

(国立情報学研究所の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		負電荷を有する遷移金属化学種の創出と機能解明			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of anionic transition metal species and elucidation of their reactivity			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓)イワサキ	名)タカノリ	研究期間 B	2015 ~ 2016 年
	漢字 CB	岩崎	孝紀	報告年度 YR	2016 年
	ローマ字 CZ	Iwasaki	Takanori	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻・助教			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>本研究では遷移金属元素上に負電荷を有する化学種の創出と機能解明に取り組んだ。その結果、第一列後期遷移金属のアニオン性錯体を創出し、それらを触媒活性種とする不活性結合の切断を伴うクロスおよびマルチカップリング反応を開発した。以下に成果の概要を示す。</p> <p>1 ニッケル錯体によるフッ化アルキル、アリールグリニャール試薬、2 分子のブタジエンとの多成分反応 低原子価 10 族金属錯体上でのブタジエンの酸化的二量化反応は、工業的にも重要な素反応である。生じるオクタジエンジイル配位子は、ヘテロ求核剤と反応することが知られているが、求電子剤により捕捉することは困難であると考えられてきた。ブタジエンの酸化的二量化により生じる錯体がグリニャール試薬と錯形成することによりアニオン性錯体中間体が生じれば金属上のオクタジエンジイル配位子が求核的に活性化され、これを求電子剤により捕捉できるとの作業仮説のもと研究を進めた結果、ニッケル触媒存在下、フッ化アルキル、アリールグリニャール試薬および 2 分子のブタジエンの多成分反応により 3 位にアルキル基、8 位にアリール基を有する 1,6-オクタジエンが単一の位置異性体として高収率で得られることを明らかにした。</p> <p>2 ニッケル錯体によるパーフルオロアレーンの多成分反応 上記のニッケル触媒系にフッ化アルキルに変えてパーフルオロアレーンを炭素求電子剤として用いると類似の多成分反応が進行することを明らかにした。すなわち、3 位にパーフルオロアリール基、8 位にアリール基を有する 1,6-オクタジエンが単一の位置異性体として生成した。本反応はパーフルオロアレーン類の初の触媒的多成分反応である。 また、これらの研究の過程で想定するアニオン性ニッケル錯体の単離構造決定に成功し、当初想定したとおり、アニオン性錯体がフッ化アルキルおよびパーフルオロアレーンとの炭素-炭素結合形成過程の真の活性種であることを明らかにした。</p> <p>3 鉄触媒による炭素-酸素結合の切断を伴うクロスカップリング反応 安価な鉄触媒を用いることにより、ビニルエーテルとアリールグリニャール試薬とのクロスカップリング反応が効率よく進行することを明らかにした。エーテル結合を遷移金属触媒により切断することは容易ではない。これまでニッケルやルテニウム触媒を用いた反応が報告されているが、過酷な反応条件が必要であった。一方、本研究で見出した鉄触媒系は室温以下の温和な反応条件においてもエーテルの炭素-酸素結合の切断が可能である。先に我々は類似の反応にロジウム触媒が有効であることを報告しているが、鉄触媒はロジウム触媒が適用できない立体的に嵩高い反応基質にも適用できる特徴を有している。 また、反応機構研究の結果、アニオン性アリール鉄錯体が炭素-酸素結合切断段階に関与することを強く示唆する結果が得られた。</p> <p>上記の様に新たにアニオン性ニッケルおよび鉄錯体を創出し、それらを鍵活性種とする不活性結合の切断を含む新規触媒反応を開発した。本研究成果は、不活性結合切断を含む触媒反応の新たな設計指針としてアニオン性錯体の可能性を提示するものである。</p>					
キーワード FA	触媒	クロスカップリング反 応	多成分反応	アルキル化反応	

(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ください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Nickel-Catalyzed Dimerization and Alkylarylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents							
	著者名 <sup>GA</sup>	T. Iwasaki et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Angewandte Chemie International Edition					
	ページ <sup>GF</sup>	5550~5554	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	6	巻号 <sup>GD</sup>	55
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Fe-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Vinylic Ethers with Aryl Grignard Reagents							
	著者名 <sup>GA</sup>	T. Iwasaki et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemistry An Asian Journal					
	ページ <sup>GF</sup>	2834~2837	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	6	巻号 <sup>GD</sup>	11
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Multicomponent Coupling Reaction of Perfluoroarenes with 1,3-Butadiene and Aryl Grignard Reagents Promoted by an Anionic Ni(II) Complex							
	著者名 <sup>GA</sup>	T. Iwasaki et al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Organic Letters					
	ページ <sup>GF</sup>	4868~4871	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	6	巻号 <sup>GD</sup>	18
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

In this research, we focused on the development of anionic transition metal species and their catalytic activity toward new transformations. The achievements are briefly summarized as below.

Oxidative dimerization of 1,3-butadiene on zero valent group 10 metal complexes is one of the most important elemental processes in industry. Although thus formed bis(allyl)metal complexes react with nucleophiles at the own allyl ligand, the trapping of the allyl ligand by carbon electrophiles has not been achieved so far. We assumed that the formation of the corresponding anionic complexes by the reaction of the neutral complexes with Grignard reagents may enable such umpolung process. Indeed, when alkyl fluorides, aryl Grignard reagents and 1,3-butadiene were treated with a nickel catalyst, 1,6-octadiene bearing alkyl and aryl groups at 3- and 8-positions was formed as the sole regioisomer in good to excellent yields. In addition, perfluoroarenes could be applicable to the transformation as carbon electrophile to give the corresponding multicomponent coupling products. This is the first example of catalytic multicomponent coupling reaction of perfluoroarenes.

We successfully isolated the assumed anionic nickel complex by the reaction of Ni(0) complex with an aryllithium reagent in the presence of 1,3-butadiene and determined its structure by X-ray crystallography.

We developed iron-catalyzed cross-coupling reaction of vinylic ethers with aryl Grignard reagents through C-O bond cleavage. Although Ni- and Ru-catalyzed cross-coupling reaction of ethers via C-O bond cleavage requires harsh reaction conditions, the present Fe catalysis smoothly cleaves C-O bond even at room temperature. Mechanistic study strongly suggested that anionic aryl iron species play important role in the catalytic cycle.

As described above, we developed new transformations of unreactive chemical bonds such as C-F and C-O bonds, where anionic transition metal complexes play important role to cleave these bonds. These results provide useful knowledge's to design new catalytic systems involving challenging transformations.