助成番号　210573

５－２

研 究 成 果 報 告 書

研究テーマ（和文）	複核金属錯体によるカルボニル化合物の触媒的変換技術の開発		
研究テーマ（英文）	Development of Catalytic Transformations of Carbonyl Compounds by Heterobimetallic Complexes		
研究期間	2021年 ～ 2023 年	研究機関名　京都大学大学院工学研究科	
研究代表者	氏名（漢字）	仙波 一彦	
	氏名（カタカナ）	センバ カズヒコ	
	氏名（英文）	Kazuhiko Semba	
	所属機関・職名	京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 講師	
共同研究者 ＊２名をこえる場合は、【別紙追加用紙】(P3)に３人目以降を追記してください。	氏名（漢字）		
	氏名（カタカナ）		
	氏名（英文）		
	所属機関・職名		
	氏名（漢字）		
	氏名（カタカナ）		
	氏名（英文）		
	所属機関・職名		

概要 （600 字～800 字程度にまとめてください。）

本研究では、アルケンとカルボニル化合物の還元的カップリング反応の開発を目指した。本反応は、入手容易な出発原料から脂肪族アルコールを合成する手法として魅力的であるが、これまでに分子内反応と分子間反応が一例ずつ報告されているのみであった。

代表者は、これまでにアルミニウム配位子を有する遷移金属錯体が、分極した σ 結合の触媒的変換反応に効果的であることを明らかにしてきた。本研究では、分極したカルボニルの π 結合を、アルミニウム配位子を有する遷移金属錯体により活性化し、得られる活性中間体をアルケンと反応させることで、アルケンとカルボニル化合物の還元的カップリング反応が開発できるのではないかと考えた。

アルミニウムピンサー配位子を有する新規ニッケル錯体の合成から研究を開始した。初めに、本ニッケル錯体の構造を単結晶 X 線構造解析により同定し、分極した σ 結合との反応性を調査し、論文発表を行なった。本ニッケル錯体と、我々のグループですでに合成していたアルミニウムピンサー配位子を有するロジウム錯体を触媒として、ヒドロシランを還元剤とするアルケンとカルボニル化合物の還元的カップリング反応を検討したが、目的反応は進行しなかった。原因について考察するため、アルミニウムピンサーロジウム錯体を用いた量論反応を検討した。ロジウム錯体とベンゾフェノンを反応させた後、スチレンを反応させたところ、カルボニルとアルケンが炭素ー炭素結合を形成した生成物が得られることが分かった。本結果から目的反応の実現には、活性種の再生段階に問題があることが明らかになった。本知見をもとに、新しいアルミニウムピンサー配位子を設計することで、目的反応を達成できる可能性を示すことができた。

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	論文課題	Synthesis and reactivity of Al–Ni bimetallic complexes				
	著者名	Kazuhiko Semba, Kotaro Nagase, Hayato Asano, Naofumi Hara, Yoshiaki Nakao	雑誌名	Polyhedron		
	ページ	116823 (article number)	発行年	2 0 2 4	巻号	251
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	～	発行年		巻号	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ	

英文抄録（100 語～200 語程度にまとめてください。）

The reductive cross-coupling of alkenes and carbonyl compounds is a powerful method for preparing aliphatic alcohols due to the ready availability of the starting materials. Although a few reports on the reductive cross-coupling of alkenes and carbonyl compounds have been reported, there remains a significant demand for further development in this field.

We have demonstrated that transition-metal complexes bearing an aluminyl pincer ligand are highly effective for the functionalization of strong σ-bonds such as C–O and C–F bonds. In this study, we aimed to develop the reductive cross-coupling of alkenes and carbonyl compounds with hydrosilanes by the transition-metal complexes bearing an aluminyl pincer ligand.

We successfully synthesized new nickel complexes having a previously developed aluminyl pincer ligand and explored their reactivity toward strong σ-bonds. The reductive cross-coupling with the nickel complexes as well as rhodium complexes having an aluminyl pincer ligand did not afford the desired product.

A series of stoichiometric reactions involving the rhodium–aluminum complex and carbonyl compounds revealed that the complex formed after reacting with a carbonyl compound and an alkene was unable to undergo further reaction with hydrosilanes to regenerate an active species.