

# Salt-free Reduction of Metal Complexes for Generating Catalytically Active Species

大阪大学 基礎工学研究科

真島 和志

## はじめに

遷移金属錯体を触媒成分とする高選択的かつ高活性な触媒反応を開発することは、医薬品や機能性物質などの有用有機化合物合成に必須であり、基礎と実用の両面から活潑な研究が国内外で行われている。遷移金属錯体触媒の開発において触媒前駆体となる有機金属錯体の分子設計が最も重要であり、酸化的付加、還元的脱離で例示される2電子素過程の制御が容易である貴金属が触媒成分として用いられている。一方、貴金属に比べ卑金属（前周期遷移金属や第4周期遷移金属（第一遷移金属））は、1電子酸化還元能を有しているものの、2電子素過程を含む触媒反応の触媒となることが難しいと考えられて来た。このような問題点を解決するための方法として2つの研究に取り組んでいる。最初のアイデアは、卑金属に結合した配位子に酸化還元過程を担わせることにより（酸化還元活性配位子）、錯体全体として2電子酸化還元過程を実現する研究である。もう一つは、1電子酸化還元能をもつ卑金属を複数個有する触媒を用い協奏的な2電子酸化還元過程を担わせるようとするアイデアであり、金属クラスター触媒や金属ナノ粒子触媒の開発研究が該当する。

さて、卑金属化合物を還元し酸化還元活性配位子を導入しようとする、卑金属をアルカリ金属などの強い還元剤で還元する方法が一般に使われているが、副生する還元剤由来のアルカリ金属塩が不飽和な低原子価種と強く相互作用しアート型錯体を形成するため、酸化還元活性配位子を有する金属錯体の合成が煩雑になる。このような問題点を解決するために、われわれは、還元剤由来のアルカリ金属塩を副生しない新しい還元法の開発に取り組み、新しい有機還元剤としてトリメチルシリル基で置換されたシクロヘキサジエン誘導体 **1a,b** およびジアザシクロヘキサジエン誘導体 **2a—c**、ジヒドロピリジン誘導体 **3** を開発した（Figure 1）。これらの還元剤の特徴は、還元の際に生じる副生成物がクロロトリメチルシランと対応する芳香族および複素芳香族化合物であり除去が容易である。これにより、純粋な低原子価金属種を発生させることが可能となった。本講演では、卑金属からなる触媒系を構築するために開発した有機ケイ素化合物を還元剤とする研究を紹介する。

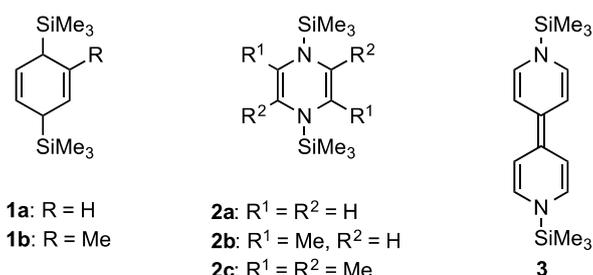
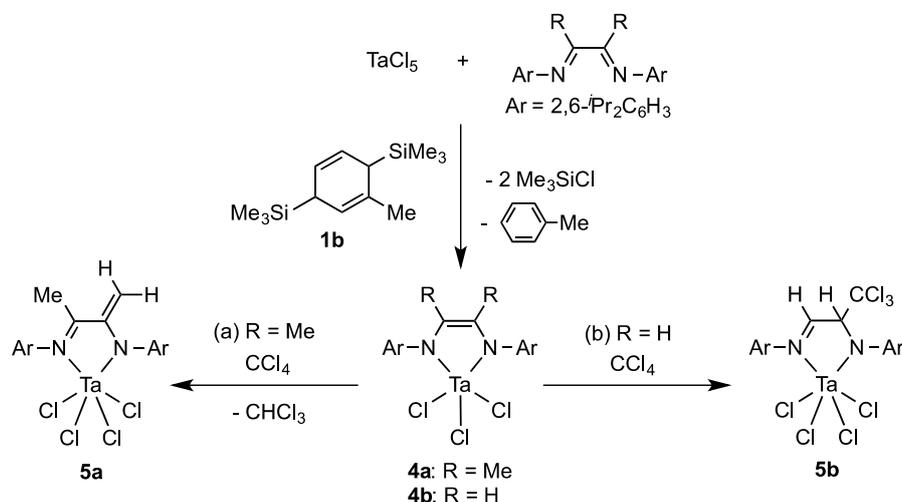


Figure 1. A series of organosilicon compounds as new reducing reagents.

## 新規ケイ素還元剤による5族遷移金属および4族遷移金属の低原子価種の発生

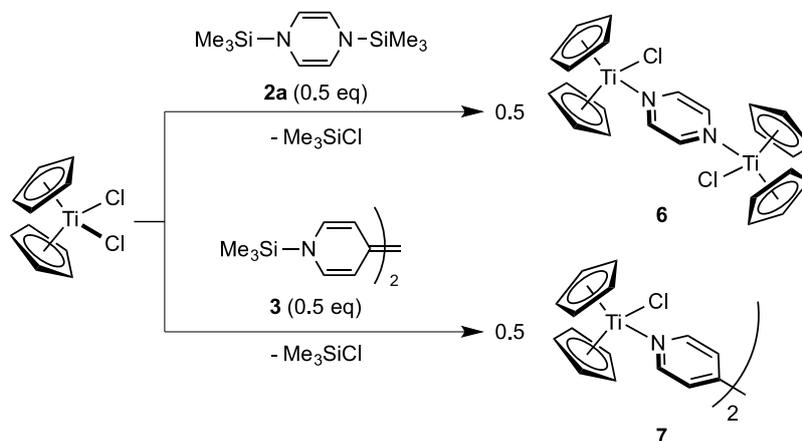
最初に、有機ケイ素化合物を用いる還元手法によって発生させた4族および5族遷移金属の低原子価種を用いた錯体合成法および触媒反応を紹介する。有機ケイ素還元剤 **1b** による低原子価タンタル種発生法を用いて、酸化還元活性な配位子を有するタンタル錯体の合成に成功した。Scheme 1 に示すように、有機ケイ素還元剤 **1b** を用いて  $\text{TaCl}_5$  を発生させた後、可逆な酸化還元挙動を示す1,4-ジアザ-1,3-ブタジエン配位子 ( $\alpha$ -ジイミン配位子) を加えることにより ( $\alpha$ -diimine) $\text{TaCl}_3$  (**4a,b**) の合成に成功した。錯体 **4a,b** は、ジアニオン性の  $\alpha$ -ジイミン配位子を有している。また、錯体 **4a,b** に対して四塩化炭素を作用させるとジアニオン性  $\alpha$ -ジイミン配位子の酸化を伴って四塩化炭素の炭素-塩素結合が活性化され、対応するタンタル錯体 **5a** および **5b** が生成することを見出した。さらに、モノアニオン性の  $\alpha$ -ジイミン配位子を有する ( $\alpha$ -diimine) $\text{TaCl}_4$  が、反応中間体であることを明らかにした。

**Scheme 1.** Preparation of ( $\alpha$ -diimine) $\text{TaCl}_3$  and reductive cleavage of a C—Cl bond of  $\text{CCl}_4$

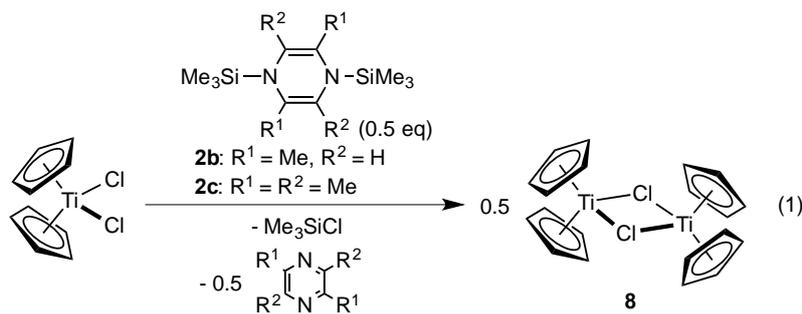


一方、還元剤 **1a,b** は、シクロペンタジエニル配位子などの電子供与性配位子を有する金属錯体を還元することができなかった。しかしながら、より電子豊富な有機ケイ素化合物である **2a** および **3** を用いることにより、二塩化チタノセンを還元することに成功し、対応するピラジンおよび4,4'-ビピリジルが架橋したチタノセン3価錯体 **6** および **7** を合成した (Scheme 2)。

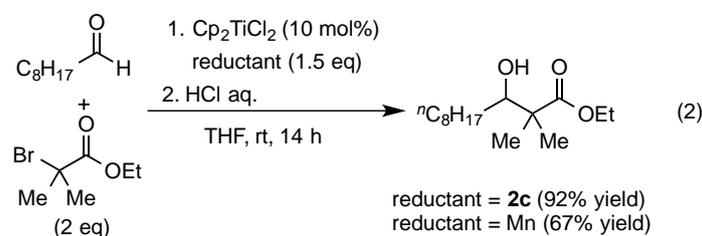
**Scheme 2.** Reduction of  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  using **2a** and **3**



有機ケイ素化合物 **2b,c** と二塩化チタノセンを反応させると還元剤由来のピラジンのメチル基との立体反発により、塩素架橋チタノセン三価錯体 **8** が生成する (Eq 1)。

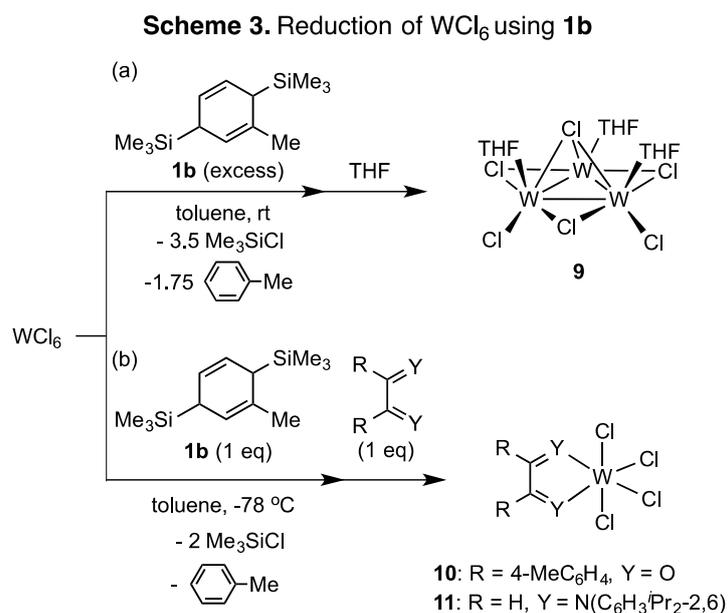


さらに、有機ケイ素還元剤 **2c** が、低原子価チタノセンが触媒するアルデヒドと $\alpha$ -ブロモエステルのカップリング反応である Reformatsky 反応の還元剤として作用することを見出し、金属還元剤であるマンガンを用いた場合よりも高い活性を示す触媒系を構築することに成功した (Eq 2)。



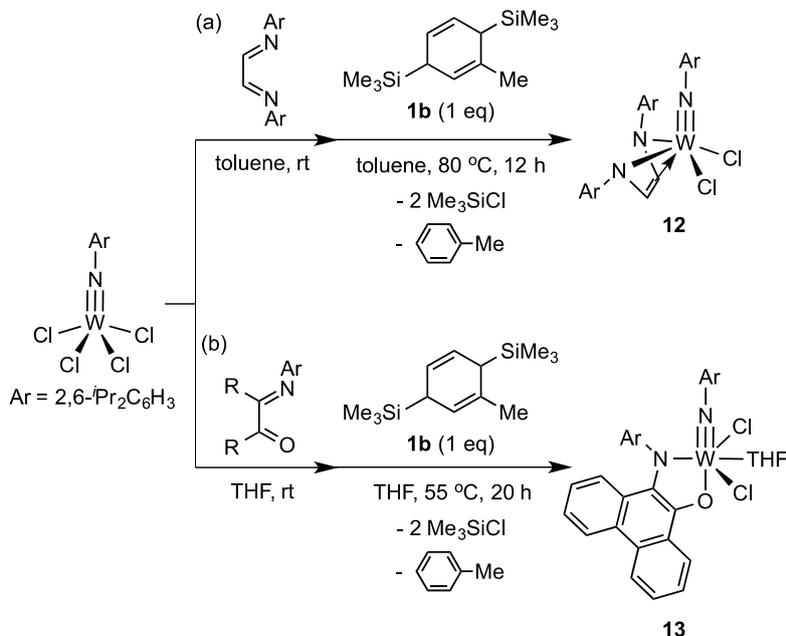
### 新規ケイ素還元剤による6族遷移金属の低原子価種の発生

次に、**1b** を還元剤として用いた6価タングステン塩化物の還元反応を行った。 $\text{WCl}_6$ を過剰量の**1b**を用いて還元することにより、2価と3価のタングステン種からなる三核錯体**9**が得られた (Scheme 3 (a))。一方、発生した低原子価タングステン種に酸化還元活性配位子である $\alpha$ -ジケトンならびに $\alpha$ -ジイミンを加えることにより、対応する単核錯体**10**および**11**が得られた (Scheme 3 (b))。



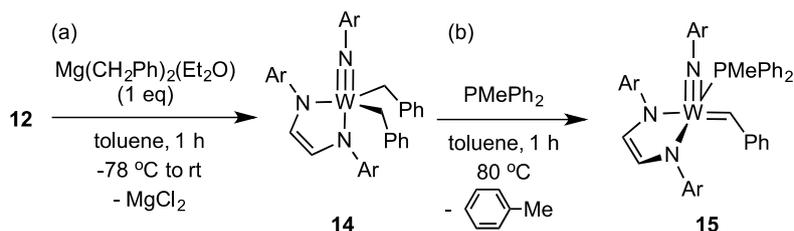
次に、イミド配位子を有する 6 価タングステン( $\text{ArN}=\text{)WCl}_4$  の有機ケイ素化合物による 2 電子還元を行った。 $(\text{ArN}=\text{)WCl}_4$  に  $\alpha$ -ジイミン配位子を加えた後、1 当量の **1b** による還元反応で  $\alpha$ -ジイミンがジアニオン性となって配位した錯体 **12** を得た (Scheme 4 (a))。また、THF 溶媒中で  $(\text{ArN}=\text{)WCl}_4$  に *o*-イミノキノン配位子を加えて同様の還元反応を行うことにより、錯体 **13** が得られた (Scheme 4 (b))。

**Scheme 4.** Synthesis of low-valent imido complexes by reduction of  $(\text{ArN}=\text{)WCl}_4$

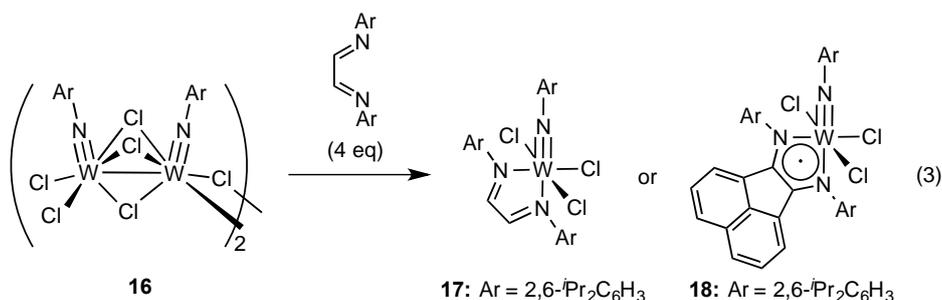


錯体 **12** を  $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{Ph})_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  と反応させてジベンジル錯体 **14** とした (Scheme 5 (a))。さらに錯体 **14** を  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  存在下で加熱することによりアルキリデン錯体 **15** を得た (Scheme 5 (b))。錯体 **15** は、シス選択的なノルボルネンの開環メタセシス重合触媒となる。

**Scheme 5.** Preparation of alkyl and alkylidene complexes



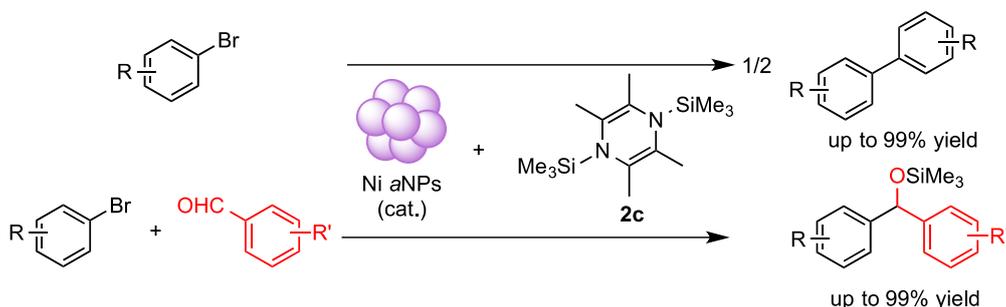
一方、 $\alpha$ -ジイミン配位子が存在しない条件下で、有機ケイ素還元剤を用いて  $(\text{ArN}=\text{)WCl}_4$  の還元を行うと、対応する 5 価のイミドタングステンで構成される 4 核クラスター **16** が得られた。 $\alpha$ -ジイミン配位子を反応させると常磁性の単核錯体 **17** および **18** が得られた (Eq 3)。EPR 測定により、1,4-ジアザ-1,3-ブタジエン骨格からなる  $\alpha$ -ジイミン配位子を有する常磁性錯体 **17** においてはラジカルがタングステン中心に局在化していることが明らかにした。一方、ナフタレン骨格からなる  $\alpha$ -ジイミン配位子を有する錯体 **18** においては、タングステンと配位子の両方にラジカルが非局在化していることを明らかにした。



### 新規ケイ素還元剤による遷移金属ナノ粒子の合成と触媒的還元的 C-C 結合形成反応

遷移金属ナノ粒子触媒は、均一系触媒に類似した反応性を示す一方、触媒の分離が容易であるという不均一系触媒の利点を持つ新たな触媒として近年注目を集めている。しかし、高活性を示すナノ粒子触媒は主に貴金属に限られており、卑金属ナノ粒子触媒は活性が低く、触媒としての利用は限られていた。ごく最近、われわれは、含窒素ヘテロ環ケイ素化合物 **2c** が Ni(acac)<sub>2</sub> や NiCl<sub>2</sub> 等の 2 価ニッケル錯体を還元し、穏和な条件下で 0 価ニッケルナノ粒子を与えることを見出した。特に、Ni(acac)<sub>2</sub> から得られたニッケルナノ粒子は芳香族ハロゲン化物を基質としたビアリール形成反応や芳香族アルデヒドとの還元的な炭素-炭素結合形成反応において高い触媒活性を示した (Scheme 6)。

**Scheme 6.** Amorphous Ni nanoparticles for catalytic C-C bond formation



本手法により得られたニッケルナノ粒子と従来法で合成したニッケルナノ粒子の TEM 測定の結果から、ナノ粒子の結晶化状態が触媒活性に大きな影響を与え、従来法で得られた結晶化度の高いナノ粒子は低活性である一方、本手法により得られたアモルファス性ナノ粒子は高い触媒活性を示すことを見出した。

### 謝辞

本研究は、劔隼人准教授 (阪大院基礎工)、齊藤輝彦助教 (阪大院基礎工)、百合野大雅博士 (現北大院工・助教) ならびに論文記載の共同研究者の貢献による成果であり感謝します。また、非晶質ニッケルナノ粒子の研究は、産総研の清水禎樹博士、田中真司博士、佐藤一彦博士との共同研究の成果であり深謝します。

参考文献

- 1 Arteaga-Müller, R. A.; Tsurugi, H.; Saito, T.; Yanagawa, M.; Oda, S.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5370.
- 2 Tsurugi, H.; Saito, T.; Tanahashi, H.; Arnold, J.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18673.
- 3 Tsurugi, H.; Tanahashi, H.; Nishiyama, H.; Fegler, W.; Saito, T.; Sauer, A.; Okuda, J.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5986.
- 4 Saito, T.; Nishiyama, H.; Tanahashi, H.; Kawakita, K.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5161.
- 5 Tanahashi, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Organometallics* **2015**, *34*, 731.
- 6 Yurino, T.; Ueda, Y.; Shimizu, Y.; Tanaka, S.; Nishiyama, H.; Tsurugi, H.; Sato, K.; Mashima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127*, 14437.