

新規な希土類活性種の発生と合成化学的利用

(課題番号 11650897)

平成11年, 12年度科学研究費補助金 基盤研究(C)(2)

研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 高木 謙

(広島大学工学部助教授)

新規な希土類活性種の発生と合成化学的利用

(課題番号 11650897)

平成11年, 12年度科学研究費補助金 基盤研究(C)(2)
研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 高木 謙
(広島大学工学部助教授)

はしがき

この報告書は平成11年度および平成12年度日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(C)(課題番号11650897)により、「新規な希土類活性種の発生と合成化学的利用」について研究した結果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者： 高木 謙 (広島大学工学部 助教授)

研究経費

平成11年度	2,200	千円
平成12年度	1,300	千円
<hr/>		
計	3,500	千円

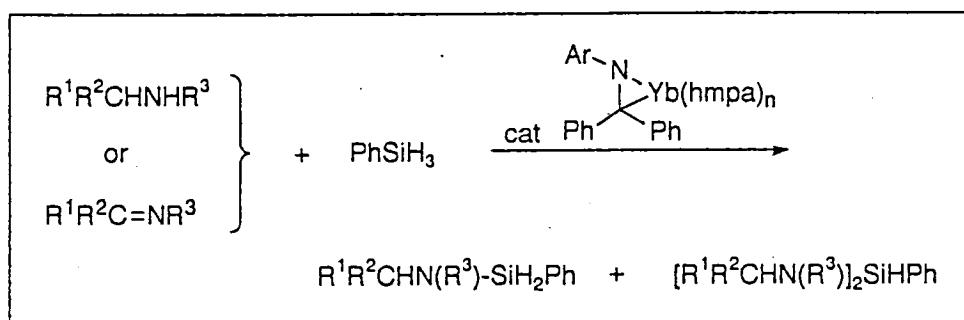
研究成果の概要

1980年代より希土類の特異な諸性質が注目を集め、これを利用する合成化学の研究が急速に発展した。しかし最近では新規な反応や反応剤の開発に陰りが見られる。その主原因はLewis酸やLewis塩基反応剤を除いて触媒化反応への組み立てが困難なためである。例えば3価のランタノセン錯体はオレフィンの触媒的反応に有効であるにも拘らず、合成と取扱いが非常に難しく一般的に使用できる反応剤でないこと、およびこれらの反応は希土類-ヘテロ元素結合が強固なためにカルボニル基やイミノ基に拡張できない等の制約がある。高い触媒活性と広い適用範囲を有する新しい希土類活性種の簡便な創製法の開発が強く望まれている。

この目的のために、本研究では我々が独自に開発した、希土類金属(Yb, Sm)と芳香族イミンを室温で攪拌するだけでin situで定量的に調製できる希土類(II)-イミン錯体, $[\text{Ln}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNAr})(\text{hmpa})_n]$ (1)とヒドロシランやヒドロホスフィンとの反応による新規な希土類-ヒドリド, シリル, ホスフィド活性種の発生と合成化学的利用の検討をおこなった。特にオレフィンやイミンの触媒的変換反応の開発を目指した。また同時にSmI₂によるアシルホスホナートと2種類のカルボニル化合物との新規な3成分カップリング反応についても検討した。これらの研究成果の概要を以下に述べる。

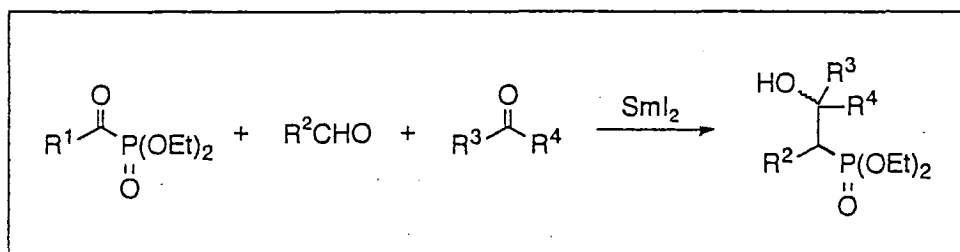
1. 希土類-イミン錯体触媒によるアミンの脱水素シリル化反応とイミンのヒドロシリル化反応

脂肪族の1級, 2級アミンおよび芳香族1級アミンは触媒量のYb-イミン錯体1の存在下にPh₃SiHと反応し, 脱水素を伴ってアミノシランを高収率で与える。シリル化剤としてPh₂SiH₂やPhSiH₃を使用するとジアミノシランが主生成物となる。さらにPhSiH₃によるイミンの触媒的ヒドロシリル化反応を検討した結果, ケチミンは反応性が劣るものの, アルジミンは非常に容易にヒドロシリル化物を与える。この2つの反応において, 基質の反応性や生成物であるモノ, ジアミノシランの選択性は極めて良く一致している。従って機構的には[Yb]-Nと[Yb]-Hを共通の活性中間体とする触媒サイクルが推定された。これらの結果は強固な希土類-アミド結合が容易にシラノリシスされヒドリド種が再生できることを示し, それ故に希土類触媒では初めてイミノ基の触媒的変換反応が可能となった。



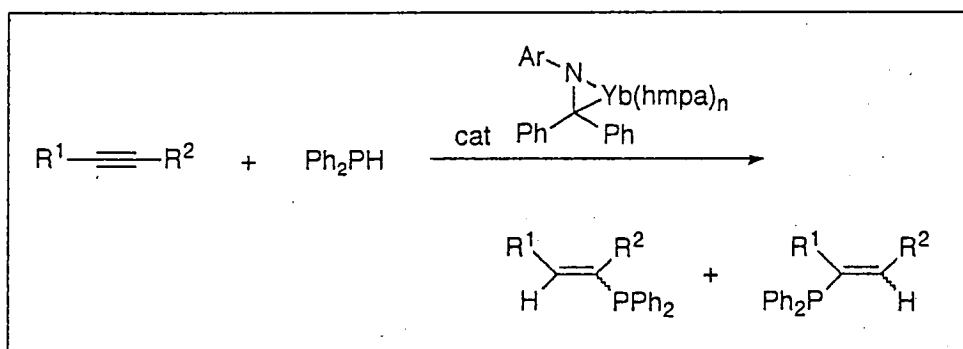
2. 低原子価サマリウムによるアシルホスホナートと2つのカルボニル化合物との3成分カップリング反応

触媒量のSm金属やSmI₂によってアシルホスホナートとアルデヒドが反応してアシルオキシホスホナートが高収率で生成する。Yb金属は活性がやや低く、またNa, Li金属では収率が大幅に低下する。生成物アシルオキシホスホナートにさらに当量のSmI₂を作用させてアシルオキシ部位を還元的に脱離させると、共存する第二のアルデヒドまたはケトンと反応してオレフィン前駆体として有用なβ-ヒドロキシホスホナートが効率的に得られる。前者の反応はSm-P(O)(OR)₂を活性種とする分子間反応であり、後者の反応はラジカル機構で進行することを明らかにした。さらにこれら2つの反応を結合して、アシルホスホナートと2種類のカルボニル化合物の混合物にSmI₂を加える3成分カップリングでβ-ヒドロキシホスホナートを合成する方法を開発した。この結果は強い還元力や酸素親和力にも拘らず不可能であった希土類によるMcMurry型反応に形式的に成功したことを示す。



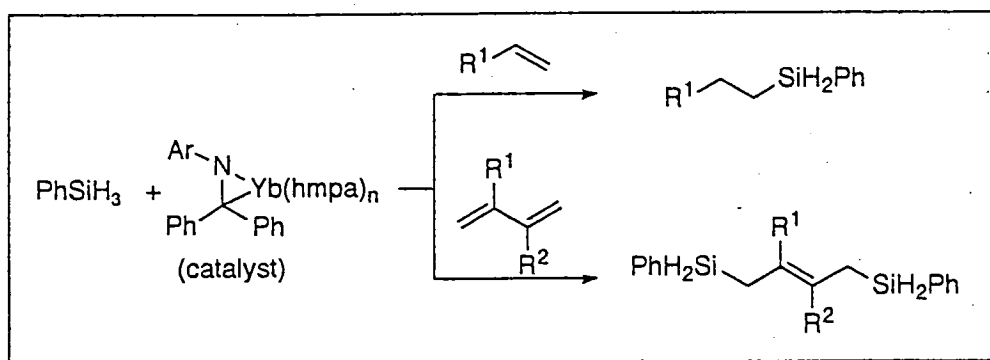
3. 希土類-イミン錯体によるアルキンおよび関連する炭素-炭素多重結合の触媒的分子間ヒドロホスフィン化反応

Ph₂PHによるアルキンの分子間ヒドロホスフィン化反応がYb-イミン錯体1を触媒に使用すると非常に短時間、高収率で進行する。この反応は一般性が高く、芳香族、脂肪族、内部および末端いずれの基質にも適用できる。位置選択性に関しては外部にPPh₂、内部にHが付加した化合物が主生成物となる。立体選択性は芳香族アルキンでは(E)体が、脂肪族の基質では(Z)体が選択的に得られる。興味深いことに、当量反応より触媒反応の方が一般的に反応速度が早い。この反応は1とPh₂PHの反応で希土類-ホスフィド活性種が発生し、これが触媒サイクルを形成するものと推定しているが、確定には至っていない。この反応はアルキン以外でもジイン、末端オレフィン、ジエン、アレン等に拡張できる。この結果の意義は遷移金属触媒によるヒドロホスフィン化反応はアクリロニトリル等の活性化オレフィンのみ限定されていたが、希土類触媒により初めてアルキンをはじめとする炭素-炭素多重結合へ展開できるようになったことである。



4. 希土類アミド錯体によるオレフィンのヒドロシリル化反応と共役ジエンの脱水素ビスシリル化反応

希土類-イミン錯体 **1** は PhSiH_3 の脱水素オリゴマー化反応において非常に高い触媒活性を示す。この知見は反応系中で希土類-ヒドリドおよびシリル活性種が発生していることを示唆している。そこでこれらの中間体を利用するオレフィン類のヒドロシリル化反応を検討した。触媒 **1** では電子吸引性スチレン誘導體でしか期待する反応が進行しないが、錯体 **1** に Ph_2NH を加えて調製したジアミドを触媒として使用すると電子供与性スチレン誘導體や1-デセンの反応においても末端にSi基が付加したヒドロシリル化物が収率よく生成した。他方、錯体 **1** やジアミドを触媒として共役ジエンと PhSiH_3 , Ph_2SiH_2 の反応を行うとヒドロシリル化物は全く生成せず、脱水素を伴って1,4-ビスシリル-2-ブテン類が効率よく得られる。この相違は共存する活性種, $[\text{Yb}]\text{-H}$ と $[\text{Yb}]\text{-Si}$ に対して、オレフィンは前者に挿入し、ジエンは後者と反応するためと考えられる。これらの結果、特に新規な脱水素ビスシリル化反応は希土類触媒の特異性と多様性を示し、今後の応用が期待できる。



研究発表

1. 論文発表

1 - 1

Dehydrogenative Silylation of Amines and Hydrosilylation of Imines Catalyzed by Ytterbium-Imine Complexes.

Ken Takaki, Tohru Kamata, Yoshimi Miura, Tetsuya Shishido, Katsuomi Takehira,
J. Org. Chem., Vol. 64, No. 11, pp. 3891-3895 (1999). ----- (7)

1 - 2

Three-Component Coupling of Acylphosphonates and Two Carbonyl Compounds Promoted by Low-Valent Samariums: One-Pot Synthesis of β -Hydroxyphosphonates.

Ken Takaki, Yuichiro Itono, Akihiro Nagafuji, Yoji Naito, Tetsuya Shishido, Katsuomi Takehira, Yoshikazu Makioka, Yuki Taniguchi, Yuzo Fujiwara,
J. Org. Chem., Vol. 65, No. 2, pp. 475-481 (2000). ----- (21)

1 - 3

Intermolecular Hydrophosphination of Alkynes and Related Carbon-Carbon Multiple Bonds Catalyzed by Ytterbium-Imine Complexes.

Ken Takaki, Mitsuhiro Takeda, Tomoaki Sigematsu, Tetsuya Shishido, Katsuomi Takehira,
Submitted for publication. ----- (45)

2. 学会発表

2 - 1

希土類アミド錯体を用いるオレフィン類のシリル化反応

園田健太郎, 上坂 健, 高木 謙, 竹平勝臣

日本化学会第76春季年会, 講演予稿集II, p. 880, 講演番号1B614 (平成11年3月)

----- (58)

2 - 2

希土類アミド錯体によるオレフィン類のシリル化反応

高木 謙, 園田健太郎, 武田光宏, 上坂 健, 竹平勝臣

第16回希土類討論会, 要旨集, pp. 200-201, 講演番号2B-13 (平成11年5月)

----- (59)

2-3

希土類を用いる有機合成

高木 謙

第3回精密合成化学セミナー, 講演要旨集, pp. 11-16, 講演番号 I-4 (平成11年11月)

----- (62)

2-4

希土類-イミン錯体を用いるアルキンのヒドロホスフィン化反応

武田光宏, 重松智章, 高木 謙, 竹平勝臣

日本化学会第78春季年会, 講演予稿集II, p. 1009, 講演番号1F404 (平成12年3月)

----- (68)

2-5

低原子価サマリウムによるアシルホスホナートと2つのカルボニル化合物の3成分カップリング反応

高木 謙, 内藤洋二, 糸野雄一郎, 竹平勝臣

日本化学会第78春季年会, 講演予稿集II, p. 1009, 講演番号1F405 (平成12年3月)

----- (69)

2-6

低原子価サマリウムによるアシルホスホナートと2つのカルボニル化合物の3成分カップリング反応

高木 謙, 内藤洋二, 糸野雄一郎, 長藤明博, 竹平勝臣, 藤原祐三

第17回希土類討論会, 要旨集, pp. 56-57, 講演番号1B-07 (平成12年5月)

----- (70)

2-7

Hydrophosphination of Alkynes Catalyzed by Lanthanide-Imine Complexes

Ken Takaki, Mitsuhiro Takeda, Tomoaki Shigematsu, Katsuomi Takehira

IKCOC-8, Abstract, p. 175, No. PP-202 (平成12年7月)

----- (73)