

課題番号	Q19E-06
課題名 (和文)	新奇的な部分構造を持つ NHC を配位子とする金属錯体の合成と触媒プロセスへの応用
課題名 (英文)	Synthesis of the NHC having the unique moiety and their application to a synthesis of metal complexes and their catalysis
研究代表者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 工学部 応用化学科 准教授
	氏名 山本 哲也
共同研究者	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 工学研究科 物質工学専攻 大学院生 氏名 奥田 雄太
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 工学研究科 物質工学専攻 大学院生 氏名 清水 未紀
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 工学研究科 物質工学専攻 大学院生 氏名 柳橋 拓巳
	所属 (学部、学科・学系・系列、職位) 工学研究科 物質工学専攻 大学院生 氏名 藤本 旺

#### 研究成果の概要 (和文)

イミダゾリン型 N-ヘテロ環カルベン (以下、NHC と略す) を配位子に持つ遷移金属錯体は種々合成されており、触媒や発光材料などに利用されている。NHC の窒素原子上にアール基が置換されているものは数多く合成されてきた。本研究では、NHC の窒素上の置換基を新奇的な構造に変えることで触媒活性がどのように変化するかを明らかとし、その構造と活性の相関性に基づきより環境負荷を低減する触媒設計の指針を確立することを旨とした。

#### 研究成果の概要 (英文)

Imidazole or imidazoline type NHC coordinated transition metal complexes have been used for catalysts, light emitting materials and more. A large number of NHCs in which the aryl moiety is substituted on the nitrogen atom of NHC have been synthesized, but a synthetic methods for NHCs in which unique structure moieties are substituted on the nitrogen atom has not been established yet. In this study, we will establish a synthetic method of novel NHC and apply to metal-catalyzed reactions.

## 1. 研究開始当初の背景

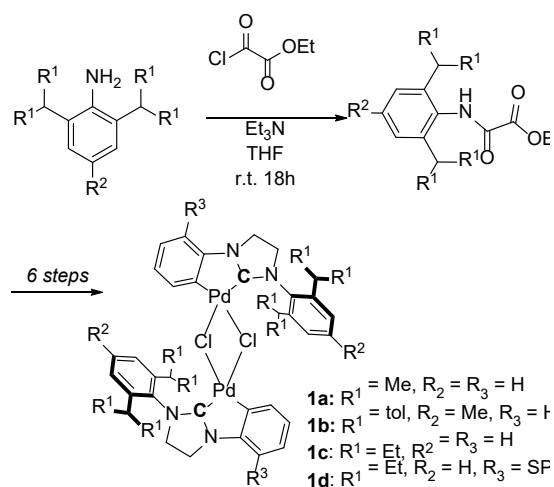
イミダゾールおよびイミダズリン型 *N*-ヘテロ環カルベン (以下、NHC と略す) を配位子に持つ遷移金属錯体は種々合成されており、触媒や発光材料などに利用されている。NHC の窒素原子上にアリール基が置換されているものは数多く合成され、窒素原子上の置換基の構造と触媒活性の相関性を明らかにしようとする試みがなされてきた。しかし、NHC を支持配位子とするパラダサイクル錯体触媒においては、錯体構造と触媒活性の相関性については未だ明らかとされていない。

## 2. 研究の目的

本研究では窒素上に新奇な置換基を有する NHC を合成し、それらを支持配位子とするパラダサイクル錯体の触媒活性と構造の相関性を明らかにし、高機能性アルコール類の環境調和型生産プロセスに寄与する高活性触媒を創出することを目的とする。

## 3. 研究の方法

NHC の窒素上にかさ高い置換基を有するアリール基を種々合成し、NHC を支持配位子とするパラダサイクル錯体 **1** へと変換した (Scheme 1)。



Scheme 1

ついで、錯体 **1** のアルコール合成反応における触媒活性を評価することで、NHC の窒素上置換基のかさ高さと触媒活性の相関性を精査した。

## 4. 研究成果

アリールボロン酸エステルベンゾフェノンへの付加反応によるトリフェニルメタノール合成における錯体 **1** の触媒活性を評価した (Table 1)。錯体 **1** の R<sup>1</sup> の置換基をメチル基からより大きな *p*-トリル基に変えることで触媒活性は約 2 倍に上昇した (entries 1 and 2)。興味深いことに、メチル基よりも大きい *p*-トリル基よりもはるかに小さいエチル基を R<sup>1</sup> に導入することで触媒活性は劇的に向上し、錯体 **1c** および **1d** は錯体 **1b** の約 20 倍の触媒活性を示した (entries 3 and 4)。本検討により、R<sup>1</sup> の置換基を単に大きくすれば触媒活性が増大するわけではなく、置換基の大きさと柔軟性も触媒活性に影響を及ぼしていることが示唆された。

Table 1.

Entry	Complex	x	Yield (%) <sup>a</sup>
1	<b>1a</b>	10	55
2	<b>1b</b>	10	(98) <sup>b</sup>
3	<b>1c</b>	0.05	96
4	<b>1d</b>	0.05	97

a: isolated yield, b: GC yield

錯体 **1d** はその他のアルコール合成においても優れた触媒活性を示し、従来の方法では合成困難であった高度に官能基化されたアルコール類の環境調和型製造プロセスへと応用できることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、共同研究者には下線)

[[学会発表] (計 1 件)

- ① ○奥田 雄太、山本 哲也、2,6-ジイソペンチルフェニル基を有するイミダズリン型 NHC パラダサイクル錯体の合成と触媒能, 第 9 回化学フェスタ 2019