

# 遷移金属→Z型配位子相互作用に 立脚した触媒的カップリング反応の 開発

亀尾 肇\*

*Development of Catalytic Cross-Coupling Reactions Based on Transition Metal→Z-type Ligand Interactions*

Hajime Kameo\*

Polyfunctional ligands containing Lewis acid (LA) moieties have attracted great interest over the last decade on account of their interesting properties. One of the most notable features is their ability to function as  $\sigma$ -electron acceptor (Z-type) ligands for transition metals (TMs). The presence of LA moiety around a TM strongly influences the reactivity of the TM complex and allows unconventional metal-ligand cooperation, leading to versatile applications in catalysis. Z-type ligands are typically used to generate electrophilic catalysts by withdrawing electrons from the TM via TM→Z-type ligand interactions. The cooperative activation of  $\sigma$ -bonds in TM→LA interactions has been observed in a number of catalytic systems. In addition, the interconversion between X- and Z-type ligands has been found to promote efficient cross-coupling reactions. This article describes our recent results on Z-type ligand chemistry. First, a new type of Pd-borane cooperation is described, in which Pd cross-coupling reactions operate via an unconventional mechanism involving anionic Pd(0) species. This cooperation enables the hydro- / deutero-dehalogenation of a variety of (hetero)aryl chlorides. Next, the first cross-coupling reactions of the fluoro-silanes and -germanes as coupling partners are introduced. The coordination of the fluoro-silanes and -germanes with the TM as Z-type ligands presents a new approach for bond activation. In this case, the TM acts as a Lewis base and efficiently weakens the Si-F and Ge-F bonds via TM→ $\sigma^*$ (E-F) interactions (E=Si and Ge). The synergistic action of an external LA allows for the cleavage of strong Si-F and Ge-F bonds and converts the Z-type silane and germane ligands into X-type silyl and germyl moieties, respectively. This could be employed in the Si-C and Ge-C cross-coupling reactions of fluoro-silanes and -germanes.

**Key words:**  $\sigma$ -electron acceptor ligand, fluoro-silanes, coupling reactions, bond cleavage, nucleophilic activation, transition metal catalysts

## はじめに

遷移金属錯体の配位子は、 $\sigma$ 結合を介して2電子を供与するL型、1電子を供与するX型配位子に加えて、 $\sigma$ 結合を介して2電子を受容するZ型配位子に分類される(図1)<sup>1)</sup>。筆者らのグループでは、比較的珍しいタイプのZ型配位子の化学を重要なテーマの1つとして位置づけ、2010年から研究を継続している<sup>2)</sup>。

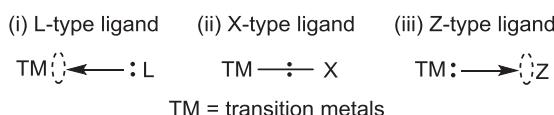


Fig. 1 Classification of ligands for transition metals.

過去10年でZ型配位子を鍵要素とする新しい触媒設計や反応開発が数多く報告してきた。例えば、Z型配位子の電子受容性を活かし、Z型ボラン<sup>3)</sup>、スチボラン<sup>4)</sup>、インダン<sup>5)</sup>配位子を有する、高活性な求電子的金およびロジウム錯体が開発されている(図2a)。また、遷移金属とZ型配位子がそれぞれルイス塩基およびルイス酸として協同的に作用することで、多様な化学結合や化合物の活性化が実現されている(図2b)<sup>6)</sup>。Petersらによるニッケルボラン錯体による水素分子の活性化が、その先駆的な報告例の1つである<sup>7)</sup>。また近年では、中尾らにより、X型アルミニル配位子とZ型アレン配位子の相互変換を鍵要素として、フルオロアレンのマグネシウム化<sup>8)</sup>、アリールエーテルのポリル化<sup>9)</sup>などの分子変換も実現している(図2c)。

## 1. パラジウム-ボラン協同効果に立脚したパラジウムクロスカップリング反応の開発

筆者らのグループにおいても、パラジウムとZ型ボ

\* 大阪府立大学理学系研究科分子科学専攻(599-8531 堺市中区学園町1-1)

\* Graduate School of Science, Department of Chemistry, Osaka Prefecture University (1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan)

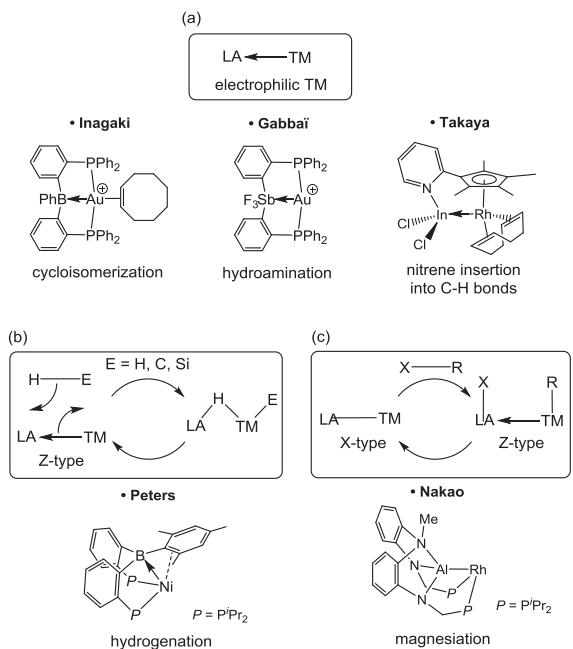


Fig. 2 Schematic representation of the different modes of transition metal-Lewis acid cooperation, with selected examples of complexes applied in catalysis.

ラン配位子の協同効果に注目して、新しい反応機構に基づくパラジウムカップリング反応を提案・報告している<sup>10)</sup>。従来のパラジウムカップリングは、一般的に(i)酸化的付加、(ii)トランスマタル化、(iii)還元的脱離を経て進行する(図3a)。一方、Z型ボラン配位子が存在すると(図3b)，まず(i)求核剤MYがボラン配位子に取り込まれ、ボレートの生成とともにアニオン性Pd(0)種が生成することが期待できる。その求核的な化学種により、(ii)有機ハロゲン化物RXの酸化的付加が実現されれば、(iii)MX塩の脱離を経てPd(II)中間体3を与えるものと考えられる。続いて、(iv)求核性置換基Yが分子内転移することで、カップリング体RYの生成とともにボラン錯体が再生して、触媒的な変換が可能になるものと期待できる。この新しい反応機構には以下のメリットが挙げられる。

- (I) ボラン配位子の $\sigma$ 電子受容性による求核的なPd(0)中心の安定化
- (II) 高度に求核的なアニオン性Pd(0)種による結合活性化
- (III) 求核性置換基Yの分子内転移を経る、効率的な結合形成

そこで、この新しい反応機構に基づくカップリング反応を実現するために、はじめに求核剤とPd(0)ボラン錯体1との反応を検討した(図4)。その結果、[2.2.2]クリプタンの存在下で水素化カリウムとの反応を行うことで、アニオン性Pd(0)錯体 $2^{\text{H}}$ が生成することを見出した。錯体 $2^{\text{H}}$ の単結晶X線構造解析を行い、アニオン性

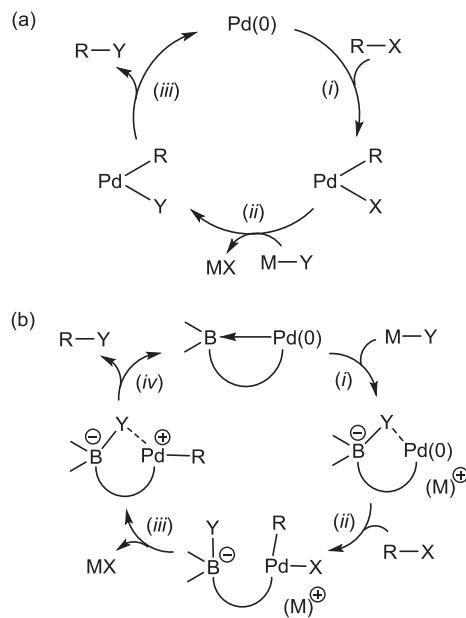


Fig. 3 Classical pathway for Pd-catalyzed cross-couplings (a) and envisioned anionic pathway involving Pd-borane cooperation (b).

Pd(0)種の単量体構造を初めて明らかにすることに成功した(図5)<sup>13)</sup>。さらに、錯体 $2^{\text{H}}$ がクロロアレンの脱ハロゲン化を速やかに達成することを明らかにした。水素化カリウムの代わりにHCOOK/DCOOKを用いても反応が同様に実現され、1はクロロアレンの脱ハロゲン化水素化および重水素化の良好な触媒となることを見出した(スキーム1)。これらの結果から、図3bに示す機構を実行可能な触媒サイクルとして提案している。

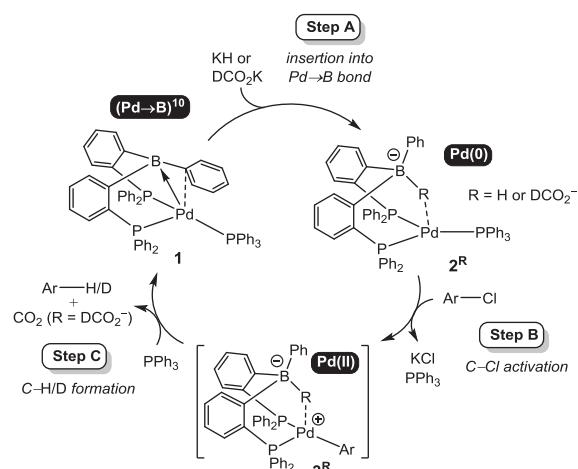


Fig. 4 Anionic pathway proposed to account for the catalytic hydrodechlorination of aryl chlorides via complexes 1 and  $2^{\text{H}}$ .

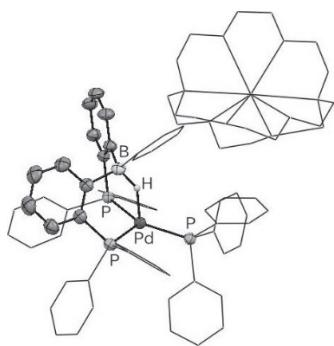
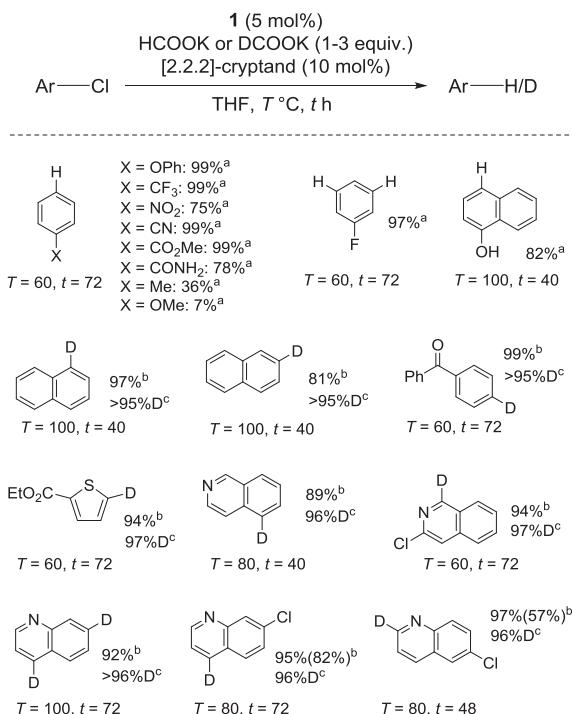


Fig. 5 Molecular structures of complex  $2^{\text{H}}$ . Thermal ellipsoids at 40% probability. The cation part and the phenyl groups at B and P are simplified for clarity.



<sup>a</sup> Yields were determined by GC.

<sup>b</sup> Isolated yields of deuterium-labeled products.

<sup>c</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR.

Scheme 1 Hydro- / deutero-dechlorination catalyzed by the palladium borane complex 1: Scope of (hetero)-aryl chlorides.

## 2. TM $\rightarrow$ Z相互作用に立脚した求核的活性化と触媒的カップリング反応への展開

以上に紹介した成果は、Z型配位子が作り出す電子状態や金属-配位子の協同効果によって実現されたものである。一方、Z型配位子自体が、求核的に活性化された分子変換のための興味深い化学種であると考えられる(図6)。しかしながら、筆者が知る限り、その電子状態に注目して触媒的変換反応に展開した研究は報告されていなかった。そこで、求核的な活性化を実現するZ型の配位様式に着目することで、ケイ素、ゲルマニウムが

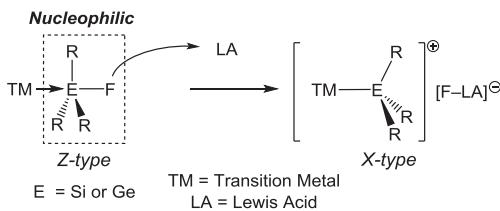


Fig. 6 Bond cleavage induced by nucleophilic activation via TM $\rightarrow$ Z interaction.

形成する最も強固なケイ素-フッ素結合、ゲルマニウム-フッ素結合の触媒的な変換を検討することにした<sup>11,12)</sup>。

### 2.1 フルオロシランおよびフルオロゲルマンを用いた触媒的カップリング反応の開発

筆者らを含むいくつかのグループにより、ホスフィン部位とフルオロシランをo-フェニレンで連結することで、M $\rightarrow$ Si-F相互作用(M=Au, Ag, Cu)が誘起されることが明らかにされている(図7)<sup>14)</sup>。その知見を基に、ホスフィン部位を有するフルオロシラン4を反応基質とする根岸カップリングの開発を検討した(スキーム2)。一般的な反応条件下では、触媒反応は進行しなかったことから、先行研究のテトラフルオロエチレンの変換反応を参考にした<sup>15)</sup>。大橋、生越らは、テトラフルオロエチレンをPd(0)種により求核的に活性化することで、その炭素-フッ素結合がリチウム塩により切断できることを見出し、触媒的なカップリング反応への展開を達成している。そこで、リチウム塩の添加を検討したところ、低収率ながら目的のアリール化が確かに進行した。そこで、様々なルイス酸を検討したところ、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウムなどの添加により、反応が良好に進行することを見出した。また、ジフェニル亜鉛をGrignard試薬と塩化亜鉛から調製する際に副生するマグネシウム塩でも反応が良好に進行した。さらに、第一遷移系列元素のニッケル錯体を用いてもマグネシウム塩とトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランをともに添加することにより、反応が良好に進行することを明らかにした。

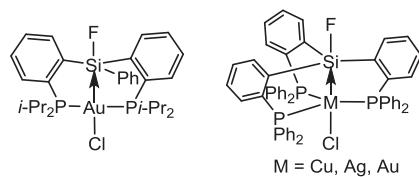
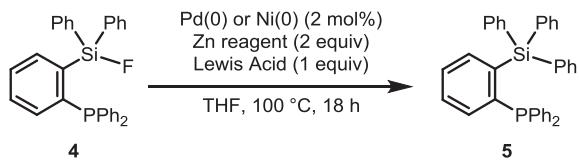


Fig. 7 M $\rightarrow$ Si interactions (M = Au, Ag, and Cu) induced by phosphine donors.

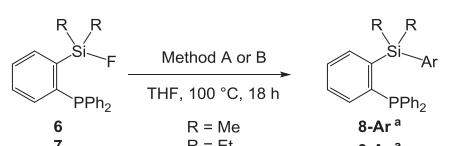
続いて亜鉛試薬を検討し、嵩高い1-ナフチル基、電子供与性置換基(OMe, NMe<sub>2</sub>)、電子求引性置換基(F, Cl, CF<sub>3</sub>)を有しても問題なくアリール化が進行すること



| Catalyst                           | Zn reagent, Lewis acid   | Yield <sup>a</sup> |
|------------------------------------|--|--------------------|
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | ZnPh <sub>2</sub> , none   | 0%                 |
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | ZnPh <sub>2</sub> , LiI  | 7%                 |
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | ZnPh <sub>2</sub> , MgBr <sub>2</sub>  | 99%                |
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | ZnPh <sub>2</sub> , MgI <sub>2</sub>   | 99%                |
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | ZnPh <sub>2</sub> , B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>           | 82%                |
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | ZnCl <sub>2</sub> + 2 PhMgBr   | 99%                |
| Ni(COD) <sub>2</sub>               | ZnCl <sub>2</sub> + 2 PhMgBr   | 65%                |
| Ni(COD) <sub>2</sub>               | ZnCl <sub>2</sub> + 2 PhMgBr, B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> | 96%                |

<sup>a</sup> Spectroscopic yields, as determined by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

Scheme 2 Screening of conditions for the sila-Negishi coupling of fluoro-silane.



Method A: 1 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 3 eq ZnAr<sub>2</sub> (ZnCl<sub>2</sub> + 2 ArMgBr)  
Method B: 2 mol% Ni(cod)<sub>2</sub>, 3 eq ZnAr<sub>2</sub> (ZnCl<sub>2</sub> + 2 ArMgBr), 2 mol% B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

| R = Et (7 → 9) |                          |
|----------------|--------------------------|
| Ar =           |                          |
| Method A       | 97% (96%)                |
| Method B       | 94%                      |
| Ar =           |                          |
| Method A       | 96% (89%) <sup>b</sup>   |
| Method B       | 91% <sup>b</sup>         |
| Ar =           |                          |
| Method A       | 95% (91%) <sup>b</sup>   |
| Method B       | 60% <sup>c</sup>         |
| Ar =           |                          |
| Method A       | 97% (84%) <sup>d</sup>   |
| Method B       | 76% <sup>c,e</sup>       |
| Ar =           |                          |
| Method A       | 94% (81%) <sup>d</sup>   |
| Method B       | 93% <sup>b</sup>         |
| Ar =           |                          |
| Method A       | 91% (53%) <sup>b,d</sup> |
| Method B       | 22% <sup>c,e</sup>       |
| Ar =           |                          |
| Method A       | 96% (59%) <sup>b,d</sup> |
| Method B       | 51% <sup>c,e</sup>       |
| Ar =           |                          |
| Method A       | 98% (65%) <sup>d</sup>   |
| Method B       | 69% <sup>c,e</sup>       |
| Ar =           |                          |
| Method A       | 96% (73%) <sup>b</sup>   |
| Method B       | 80% <sup>c,e</sup>       |

<sup>a</sup> Spectroscopic yields, as determined by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.  
(Isolated yields are given in parentheses).

<sup>b</sup> 5 equiv ZnR<sub>2</sub>, <sup>c</sup> 10 equiv ZnR<sub>2</sub>, <sup>d</sup> 2 mol% Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>.

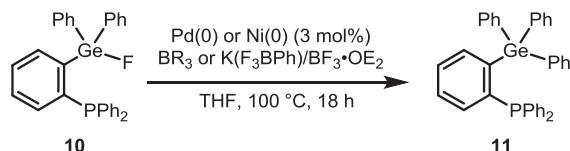
<sup>e</sup> 5 mol% Ni(cod)<sub>2</sub>, 5 mol% B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Scheme 3 Scope of zinc reagents for the sila-Negishi coupling of fluoro-silanes.

を確認した(スキーム 3)。

フルオロシランの変換反応の結果を受けて、次にフルオロゲルマン 10 のカップリングの反応開発に取り組んだ。反応開発に際して、一般的にフルオロゲルマンがフルオロシランよりも高いルイス酸性を示すことを念頭に置き、求核性の低いホウ素試薬を用いて、鈴木カップリング反応の開発を検討した(スキーム 4)。その結果、トリフェニルボランをアリール源かつルイス酸として使用することで、フルオロゲルマン 10 のフェニル化が実現された。同様の条件下において、フルオロシラン 4 のフェニル化は進行しなかった。これは、ケイ素-フッ素

結合がゲルマニウム-フッ素結合より強固であることが原因として考えられる。また、トリフルオロエニルボレートとトリフルオロボランの組み合わせでも、溶媒を2-MeTHFに変更することで 10 のカップリング反応が良好に進むことを見出した。



| Catalyst                           | Ar source, Lewis acid                                   | Yield <sup>a</sup>     |
|------------------------------------|---|------------------------|
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | BPh <sub>3</sub>  | 99%                    |
| Ni(COD) <sub>2</sub>               | BPh <sub>3</sub>  | 99%                    |
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | BPh <sub>3</sub>  | 0%                     |
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | K(F <sub>3</sub> BPh)/BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> | 46% (96%) <sup>c</sup> |
| Ni(COD) <sub>2</sub>               | K(F <sub>3</sub> BPh)/BF <sub>3</sub> •OEt <sub>2</sub> | 8% (99%) <sup>c</sup>  |

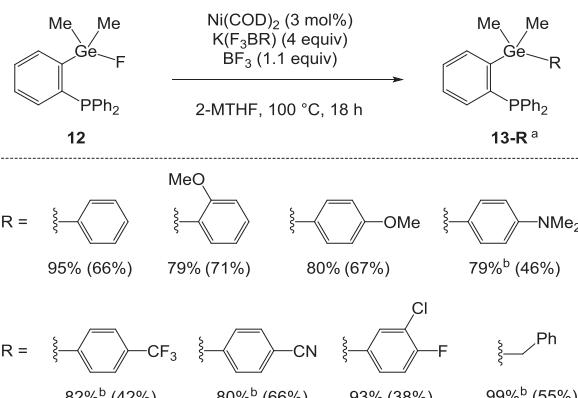
<sup>a</sup> Spectroscopic yields, as determined by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.

<sup>b</sup> Fluoro-silane 4 was used instead of 10.

<sup>c</sup> 2-MeTHF was used instead of THF.

Scheme 4 Screening of conditions for the germa-Suzuki coupling of fluoro-germane.

続いてホウ素試薬を検討して、電子供与性置換基(OMe, NMe<sub>2</sub>)、電子求引性置換基(F, Cl, CN, CF<sub>3</sub>)を有するアレーンだけでなく、ベンジル基の導入も可能なことを明らかにした(スキーム 5)。

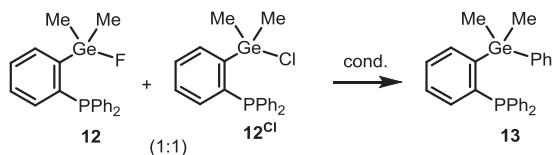


<sup>a</sup> Spectroscopic yields, as determined by <sup>31</sup>P NMR spectroscopy.  
(Isolated yields are given in parentheses).

<sup>b</sup> 120 °C.

Scheme 5 Scope of boron reagents for the germa-Suzuki coupling of fluoro-germane.

ここで、本触媒反応系の興味深い特徴を紹介する。クロロゲルマン 12<sup>Cl</sup>(スキーム 6)は、空気に曝すと固体状態でも水と反応して数時間でゲルモキサンなどを与える。一方、フルオロゲルマン 12 は空气中で数ヵ月間保存してもほとんど分解が観察されない。実際に、これらの混合物にジフェニル亜鉛を反応させると、予想どおりクロロゲルマン 12<sup>Cl</sup>のフェニル化のみが進行した。これに対して、これらの混合物を鈴木カップリングの条件



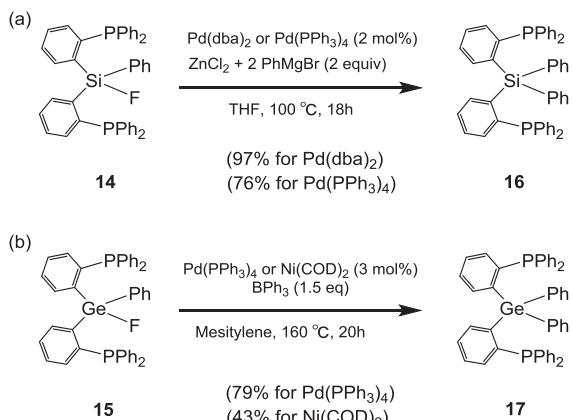
| conditions  | remaining substrates | product          |     |
|---|----------------------|------------------|-----|
|   | 12                   | 12 <sup>Cl</sup> | 13  |
| ZnPh <sub>2</sub> (0.70 equiv), 25 °C, 18 h   | >95%                 | 5%               | 90% |
| Ni(COD) <sub>2</sub> (16 mol%), 120 °C, 18 h<br>K(BF <sub>3</sub> Ph) (12 equiv), BF <sub>3</sub> (3 equiv) | 10%                  | >95%             | 88% |

Scheme 6 Competitive phenylations of fluorogermane 12 and chlorogermane 12<sup>Cl</sup>.

下に付すと、フルオロゲルマン 12 のみがフェニル化され、本触媒系では、多くの求核剤との反応とは異なる化学選択性が実現される可能性が示された。

## 2.2 化学量論反応と DFT 計算を用いた反応機構の検討

ジホスフィン-フルオロシラン 14 およびゲルマン 15 のアリール化もテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを用いることで実現され(スキーム 7)，2つのリン配位子の存在でも反応は阻害されないことが明らかになった。



Scheme 7 Sila-Negishi coupling of diphosphine fluoro-silane 14 (a) and germa-Suzuki coupling of diphosphine fluoro-germane 15 (b).

そこで、2つのリン配位子により反応中間体が安定化されることを期待して、ジホスフィン系において化学量論反応を検討した(図 8)。その結果、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムとフルオロシラン 14 またはゲルマン 15 との反応において、それぞれシラン錯体 18、ゲルマン錯体 19 が良好な収率で得られた。それらの単結晶 X 線構造解析(図 9)では、パラジウムとケイ素またはゲルマニウム間の距離は短く[Pd-Si: 2.9770(8) Å, Pd-Ge: 2.7518(5) Å]、ケイ素-フッ素[1.6339(17) Å]およびゲルマニウム-フッ素[1.8246(19) Å]結合は、対応するトリフェニルフルオロシランおよびゲルマン

[Ph<sub>3</sub>Si-F: 1.603 Å, Ph<sub>3</sub>Ge-F: 1.762 Å]よりも明らかに伸長していることが示された。これらの構造的特徴から、パラジウムからケイ素-フッ素およびゲルマニウム-フッ素結合の反結合性軌道へのドナー・アクセプター相互作用が存在することが示唆された。これらの相互作用の存在は DFT 計算により確認され[4d(Pd) → σ\*(Si-F): 6.4 kcal/mol, 4d(Pd) → σ\*(Ge-F): 15.8 kcal/mol]、ゲルマン錯体 19 において、より強い相互作用が存在することが示された。これは、単結晶 X 線構造解析で観察される構造的特徴と一致するものであった。

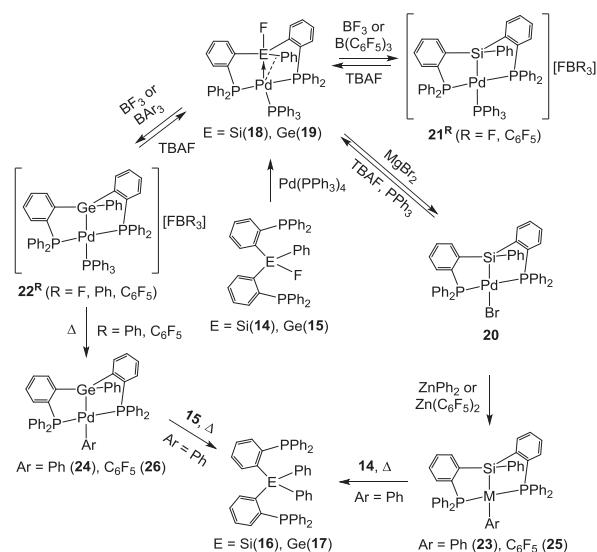


Fig. 8 Pd and Ni complexes deriving from the diphosphine fluoro-silane 14 and fluoro-germane 15.

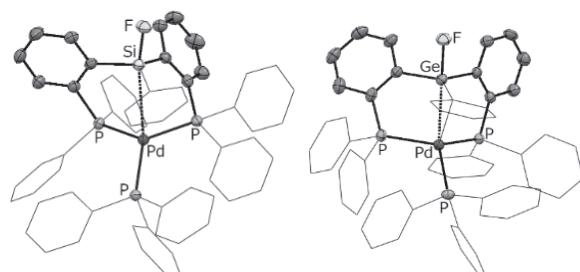


Fig. 9 Molecular structures of complexes 18 (a) and 19 (b). Thermal ellipsoids at 40% probability. The phenyl groups at P, Si, and Ge are simplified for clarity.

フルオロシラン、ゲルマン配位子が求電子的に活性化されていることが示されたことから、ルイス酸との反応を検討した(図 8)。シラン錯体 18 に臭化マグネシウムを反応させると、期待どおりケイ素-フッ素結合が切断され、シリルブロモ錯体 20 が生成した。同様にトリフルオロボランもしくはトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとの反応においても、目的の切断反応が進行しカチオン性シリル錯体 21 が得られた。しかしながら、トリフェニルボランとの反応では結合切断生成物は全く観

察されなかった。一方、ゲルマン錯体 19 とトリフルオロボランもしくはトリフェニルボランとの反応では、ともにゲルマニウム-フッ素結合の切断が進行しカチオン性ゲルミル錯体 22 を与えた。これらの結果は、トリフェニルボランを用いた触媒的アリール化がフルオロゲルマン 12 でのみ進行したことと一致するものである。錯体 20 と 22 については単結晶 X 線構造解析を行い(図 10)、パラジウムとケイ素またはゲルマニウムの間[Pd-Si: 2.3403(8) Å, Pd-Ge: 2.4051(3) Å]には、確かに共有結合が形成されていることを確認した。

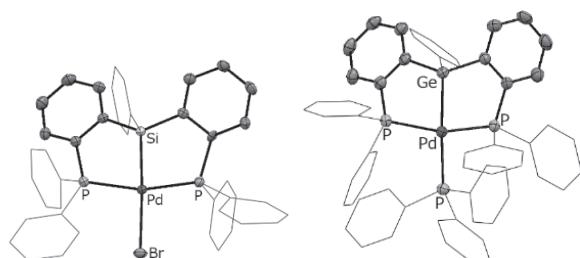


Fig. 10 Molecular structures of complexes 20 (a) and 22 (b). Thermal ellipsoids at 40% probability. The phenyl groups at P, Si, and Ge are simplified for clarity.

シリル錯体 20 からのトランスメタル化はジフェニル亜鉛との反応を検討し、ゲルミル錯体 22 からのトランスメタル化はその熱分解反応をとおして検討し(図 8)，

それらの反応が確かに進行して、対応するフェニル錯体 23, 24 が生成することを明らかにした。これらの錯体の単離には至らなかったものの、ペンタフルオロフェニル類縁体 25, 26 を合成し、その分子構造を決定した(図 11)。さらに、フェニル錯体 23, 24 の還元的脱離がジホスフィン-フルオロシラン 14 もしくは-フルオロゲルマン 15 存在下で進行することも明らかにした。

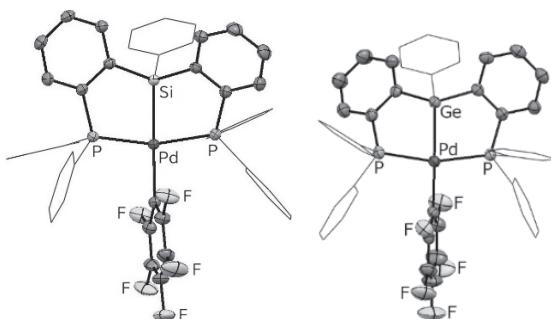


Fig. 11 Molecular structures of complexes 25 (a) and 26 (b). Thermal ellipsoids at 40% probability. The phenyl groups at P, Si, and Ge are simplified for clarity.

次に、ボラン試薬  $\text{BR}_3$ ( $\text{R}=\text{F}, \text{Ph}$ )によるケイ素-フッ素およびゲルマニウム-フッ素結合切断の反応機構を DFT 計算[PBE-D3/SDD(Ni, Pd) + 6-31(d) in THF(PCM)]により解析した(図 12)。トリフルオロボランの反応では 2

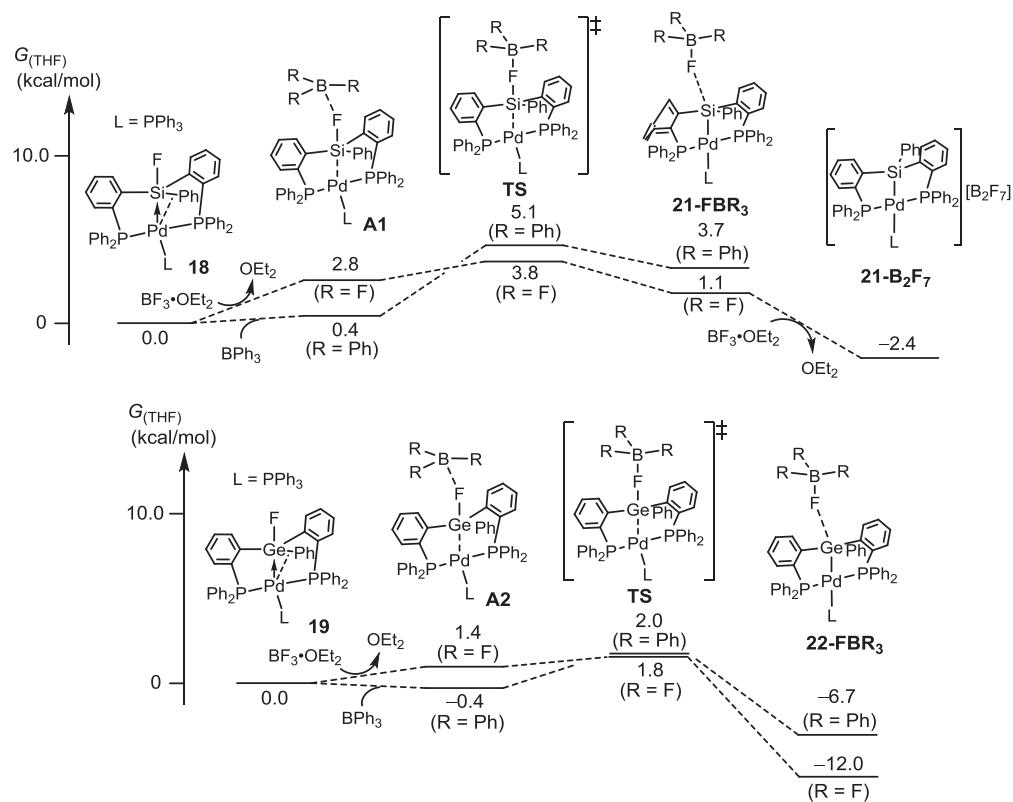


Fig. 12 Reaction profiles computed for the cleavages of Si-F (A) and Ge-F (B) bonds at Pd assisted by  $\text{BR}_3$  ( $\text{R}=\text{F}, \text{Ph}$ ). Free Gibbs energy changes (kcal/mol) in THF.

分子のトリフルオロボランの関与により反応が発エルゴン的となる一方、トリフェニルボランの反応では反応は吸エルゴン的になった。どちらの反応においても活性化エネルギーは低く、生成系の熱力学的な安定化が反応を実現する上で重要であることが示された。一方、ゲルマニウム-フッ素結合の切断反応は、トリフルオロボランおよびトリフェニルボランのどちらを用いても、反応は発エルゴン的になることがわかった。これらの計算結果は、より強固なケイ素-フッ素結合を切断するには、より強いルイス酸が必要となる実験結果と一致している。

フルオロシランを用いた根岸カップリング反応の推定機構を図13に示した。ホスフィンの交換により、フルオロシラン錯体18が生成したのち、求核的に活性化されたフルオロシランがルイス酸との反応でシリル配位子20へと変換される。次いで、トランスメタル化、還元的脱離と配位子交換により、フェニル化体16の生成とともにフルオロシラン錯体18が再生して触媒反応は進行するものと考えられる。同様に、フルオロゲルマン15の鈴木カップリングもホスフィン交換から開始され(図14)、フルオロゲルマン錯体19の生成とボランによるゲルマニウム-フッ素結合の切断を経て、ゲルミル錯

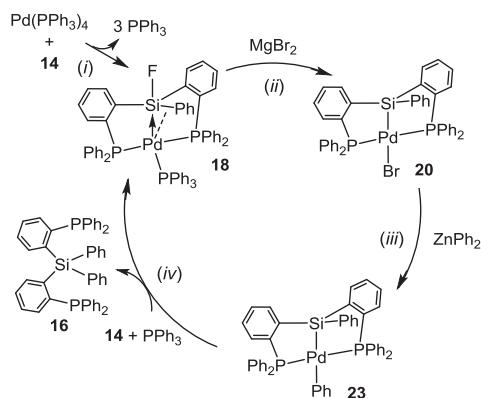


Fig. 13 Possible catalytic cycle for the sila-Negishi coupling of fluoro-silane 14 co-catalyzed by  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  and  $\text{MgBr}_2$ .

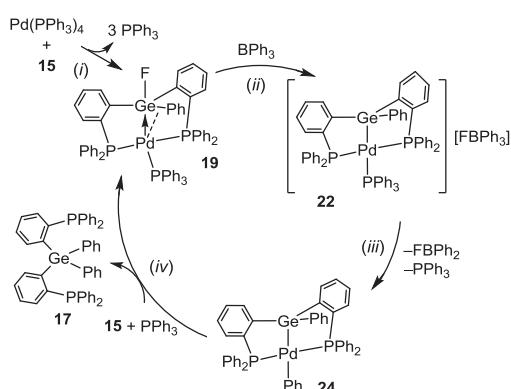


Fig. 14 Plausible catalytic cycle for the germa-Suzuki coupling of fluoro-germane 15 co-catalyzed by  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  and  $\text{BPh}_3$ .

体22を与える。続くアリールボレートによる22のアリール化、還元的脱離、配位子交換を経て、触媒反応は進行しているものと考えられる。

### おわりに

本稿では、まずZ型ボラン配位子とパラジウムによる新しいタイプの遷移金属-配位子協同効果について紹介した。Z型ボラン配位子の存在により、求核的なPd(0)中心が安定化されるとともに、ボラン配位子が求核剤を捕捉することにより、活性なアニオン性Pd(0)種を発生させることができる。さらに、ホウ素上の求核性置換基を分子内で転移し結合形成を実現することで、新しい様式でパラジウムのカップリングが可能となる。その反応機構により、塩化アレーン類の脱ハロゲン水素化および重水素化が実現できることについても述べた。今後も、これらの新しい機構に基づく研究を継続して、従来型の反応機構では実現が難しいカップリング反応を開発していく所存である。

続いて、フルオロシランおよびゲルマンを用いた初めての触媒的なカップリング反応を紹介した。Z型フルオロシランおよびゲルマン配位子は、金属からの $\sigma$ 供与により求核的に活性化されており、ルイス酸との反応を通じて、強固なケイ素-フッ素およびゲルマニウム-フッ素結合の切断が実現される。この素反応を鍵要素とする、触媒的な変換反応への展開についても述べた。

分子性錯体触媒によるケイ素化合物の変換の多くでは、酸化的付加を起こしやすいヒドロシランが用いられている。一方、ハロシランはそれらの合成が容易でありながら、それらを出発原料とする触媒反応は極めて限られている。これは、ケイ素と電気陰性なハロゲンとの間に強い結合が形成されていることに加えて、これらのシランと遷移金属との間に強い軌道相互作用が誘起されにくいためと考えられる。しかしながら、ケイ素-ハロゲンの反結合性軌道のエネルギー準位は比較的低く、適切な反応設計を行えば、 $d(\text{TM}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si}-\text{X})$ 相互作用(X:ハロゲン)を誘起し<sup>16)</sup>、切断反応への展開も可能なことを本稿の成果は示している。本稿の知見は、強固なケイ素-ハロゲン結合の切断を鍵とする効率的物質変換反応を、新しい着眼点で開発可能とするだけでなく、革新的なケイ素材料の合成やケイ素化合物のリサイクル技術を実現するものと期待している。

**謝 辞** 本稿の研究は、大阪府立大学の松坂研究室および大阪市立大学の中沢研究室で行われたものです。松坂裕之教授、中沢浩教授のご尽力に厚く御礼申し上げます。また、本稿の研究成果は、所属学生諸氏の努力の賜物です。特に、池田耕己氏、山本潤氏、井笛智仁氏、浅田彩花氏、虫明陽大氏、山本大貴氏には本稿の研究の発

展に多大な貢献をして頂きました。心から感謝いたします。本研究の遂行に際して、ご助力を頂きました京都大学の榎茂好特認教授、トゥールーズ第3ポール・サバティエ大学の Didier Bourissou 先生にも感謝申し上げます。本研究の一部は、文部科学省、日本学術振興会、ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学会の支援を受けて行われたものであり、関係諸機関に深く感謝いたします。

(2021年12月20日受理)

## 文 献

- 1) (a) M. L. H. Green, *J. Organometal. Chem.*, **500**, 127(1995); (b) A. F. Hill, *Organometallics*, **25**, 4741(2006); (c) G. Parkin, *Organometallics*, **25**, 4744(2006); (d) A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.*, **47**, 859(2011).
- 2) (a) H. Kameo, H. Nakazawa, *Chem. Asian J.*, **8**, 1720(2013); (b) H. Kameo, H. Nakazawa, *Chem. Rec.*, **17**, 268(2017)
- 3) F. Inagaki, C. Matsumoto, Y. Okada, N. Maruyama, C. Mukai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 818(2015)
- 4) H. Yang, F. P. Gabbaï, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13425(2015)
- 5) R. Yamada, N. Iwasawa, J. Takaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 17251(2019)
- 6) (a) G. Bouhadir, D. Bourissou, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 1065(2016); (b) G. R. Owen, *Chem. Commun.*, **52**, 10712(2016); (c) D. You, F. P. Gabbaï, *Trends in Chem.*, **1**, 485(2019); (d) J. Takaya, *Chem. Sci.*, **12**, 1964(2021)
- 7) W. H. Harman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5080(2012)
- 8) I. Fujii, K. Semba, Q.-Z. Li, S. Sakaki, Y. Nakao, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 11647(2020)
- 9) R. Seki, N. Hara, T. Saito, Y. Nakao, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 6388(2021)
- 10) H. Kameo, J. Yamamoto, A. Asada, H. Nakazawa, H. Matsuzaka, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **131**, 18959(2019)
- 11) H. Kameo, H. Yamamoto, K. Ikeda, T. Isasa, S. Sakaki, H. Matsuzaka, Y. García-Rodeja, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 14039(2020)
- 12) H. Kameo, A. Mushiake, T. Isasa, H. Matsuzaka, D. Bourissou, *Chem. Commun.*, **57**, 5004(2021)
- 13) A. Seyboldt, B. Wucher, S. Hohnstein, K. Eichele, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Organometallics*, **34**, 2717(2015)
- 14) (a) P. Gualco, T.-P. Lin, M. Sircoglou, S. Ladeira, G. Bouhadir, L. M. Pérez, A. Amgoune, L. Maron, F. P. Gabbaï, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9892(2009); (b) H. Kameo, T. Kawamoto, D. Bourissou, S. Sakaki, H. Nakazawa, *Organometallics*, **34**, 1440(2015); (c) P. Gualco, S. Ladeira-Mallet, H. Kameo, H. Nakazawa, L. Maron, A. Amgoune, D. Bourissou, *Organometallics*, **34**, 1449(2015); (d) H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, D. Bourissou, H. Nakazawa, *Chem. Eur. J.*, **22**, 2370(2016)
- 15) M. Ohashi, T. Kambara, T. Hatanaka, H. Saijo, R. Doi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3256(2011)
- 16) (a) H. Kameo, S. Sakaki, *Chem. Eur. J.*, **21**, 13588(2015); (b) Y. Naganawa, Y. Nakajima, S. Sakaki, H. Kameo, *Eur. J. Org. Chem.* DOI: 10.1002/ejoc.202101477.

## PROFILE



亀尾 肇 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻・准教授 博士（工学）  
〔経歴〕2009年東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了（指導教官：鈴木寛治教授），2009年エアランゲン-ニュルンベルク大学博士研究員（Karsten Meyer研究室），2010年大阪市立大学特任講師（中沢浩研究室），2013年大阪府立大学テニュアトラック助教（松坂裕之研究室），2018年2月より現職。〔専門〕有機金属化学，錯体化学，無機化学，計算化学。〔連絡先〕e-mail: h.kameo@c.s.osakafu-u.ac.jp