Z 型配位子の電子受容性を活用した金触媒反応の開発

村上 遼, 稲垣 冬彦*

Development of Gold-catalyzed Reaction Utilizing Electron Acceptability of Z-type Ligand

Ryo Murakami and Fuyuhiko Inagaki*

The Faculty of Pharmaceutical Science, Kobe Gakuin University; 1-1-3 Minatojima, Chuo-ku, Kobe 650-8586, Japan.

(Received August 20, 2020)

The interaction between transition metals and ligands is important for catalytic reactions. The ligands are largely dominated by the covalent X-type (hydride, alkyl and halogen) and/or dative L-type ligands (*e.g.*, P, N, CO, olefin, *etc.*). Therefore, the interaction of the Z-type ligands (B, Al and Si, *etc.*) with transition metals is emerging as a new concept for the reactivity of the metal center. Recently, we developed the synthesis of the gold complex Au(DPB)X (DPB = diphosphine-borane) featuring the Z-type ligand, and their catalytic reaction. The gold catalysts showed a high activity compared to the general catalysts (without Z-ligand) for the various cyclization reactions due to the electron-withdrawing effect of the Z-ligand on the coordinating gold center. In this review, first the structure analysis of the synthesized Au→Z complex is introduced in detail, and second, the catalytic reactions based on the alkyne activation are described.

Key words—Z-type ligand; borane; gold; diphosphine-borane; catalytic reaction

1. はじめに

遷移金属触媒反応における配位子の効果は、その触媒活性に大きく寄与するため重要である。Greenらの定義に基づくと、金属錯体の配位子は3種に分類できる。¹⁾ 1つ目は、金属に対して2電子供与するL型配位子である。これら配位子はリンや窒素電子、一酸化炭素、二重結合等が該当する(Fig. 1)。2つ目は金属と配位子の間で共有結合性を有するX型配位子であり、ハロゲンやアルキル、ヒドリド等が挙げられる。最後に、空軌道を持つホウ素原子やアルミニウム、ケイ素等は、金属に対して2電子の電子受容性を有する特徴を持ち、Z型と呼ばれる。^{2,3)} われわれの研究開始当初、遷移金属触媒反応に用いられる配位子の多くは、L型若しくはX型配位子が用いられており、Z型配位子を利用した遷移金属触媒反応はほとんど知られていなかった。⁴⁻¹¹⁾

電子受容性を持つZ型配位子は中心金属の電子

Fig. 1. Classification of Metal Ligands

密度を下げることができるため、金属のLewis酸性の向上が期待できる。加えて、酸化的付加・還元的脱離が進行し易い金属種では、酸化的付加の抑制が可能となり、異なった反応形式をとることができる、あるいは還元的脱離を促進する等の効果も挙げられる。さらに、別種のLewis酸同士が近傍に存在するため、Z型配位子自体がLewis酸として機能し、金属触媒との協働作用による多点認識型の反応場を構築できると考えられる。以上の背景から、われわれは新規反応場の創出を目的とし、Z型配位子を有する金属錯体を用いた触媒反応研究を開始した。ここでは、1) Z型配位子を有する新規金錯体の合成と構造解析、2) 合成した金錯体を用いた触媒反応、の2項目を順に紹介する。

2. Z型配位子含有金(I)錯体

Z型配位子及び金属はルイス酸として機能するた

神戸学院大学薬学部分子薬学部門(〒650-8586 神戸市中央区港島1-1-3)

*e-mail: finagaki@pharm.kobegakuin.ac.jp

本総説は、日本薬学会第140年会シンポジウムS40で発表した内容を中心に記述したものである。

Fig. 2. Gold Complexes Featuring L₂/Z-type Ligands 1–5

め、能動的に配位することは困難である。そのため、L型配位子の近傍にZ型配位子を導入した配位子を設計することで“強制的に配位させる”手法が挙げられる。Bourissouらは近年、L型配位子としてリン原子、Z型配位子としてホウ素原子を有する monophosphine-borane (MPB), diphosphine-borane (DPB), triphosphine-borane (TPB) の3種の配位子の合成及びこれらZ型配位子を有する遷移金属錯体の合成を精力的に行っている^{12–15)} 中でも、Au(DPB)Cl **1** は合成が容易であり、空気中でも安定であることが報告されていた。

そこでわれわれは、本錯体を起点とする金錯体 [Au(DPB)SbF₆]₂(cod) **2**¹⁶⁾ を合成した (Fig. 2)。錯体 **2** は、溶液中で容易に cod が解離し、Au(DPB)SbF₆ **3** へ変換可能である。次にZ型配位子の特性である電子受容性を強くするため、ホウ素原子上のフェニル基のトランス位に電子吸引性基を導入した2種類の金錯体 Au(DPB^F)Cl **4**,¹⁷⁾ Au(DPB^{Cl})Cl **5**¹⁷⁾ [DPB^F; (*p*-F-Ph)(*o*-Ph₂PC₆H₄)₂B, DPB^{Cl}; (*p*-Cl-Ph)(*o*-Ph₂PC₆H₄)₂B] を合成した (Fig. 2)。

Au(DPB)SbF₆ **3**, Au(DPB^F)Cl **4**, Au(DPB^{Cl})Cl **5** についてはX線結晶構造解析を得ることができた (Fig. 3)。まず、カチオン性錯体 Au(DPB)SbF₆ **3** と中性錯体である Au(DPB)Cl **1** との比較検討を行った。金-ホウ素間の結合距離は、カチオン性錯

体 **3** の方が、結合距離が長くなっていることが明らかとなった。これは、カチオン性にすることで金中心の電子密度が低下し、金-ホウ素間の相互作用が弱まったと考えられる。¹⁸⁾ また、Z型配位子の電子受容性については、金-ホウ素間の結合距離に反映されると予想できる。そこで、合成した電子吸引性基を持つZ型配位子含有金錯体 **4**, **5** と既知である Au(DPB)Cl **1** との比較検討を行った。ハメットの置換基定数 (σ_p) が 0 (H), 0.06 (F), 0.22 (Cl) と大きくなるにつれて、金-ホウ素間の結合距離はわずかに縮まる (H: 2.335 Å, F: 2.327 Å, Cl: 2.321 Å) 結果が得られた。^{19,20)} 一方、ホウ素原子上フェニル基イプソ位の炭素 C¹-金原子間の距離に大きな変化がみられた。それは置換基定数が大きくなるにつれて、C¹ と金原子との距離が顕著に短くなり (H: 3.041 Å, F: 3.016 Å, Cl: 2.983 Å)、加えて C¹-B-Au の結合角も小さくなっている (H: 99.3°, F: 98.4°, Cl: 97.14°) ことが明らかとなった。この結果は、ホウ素原子上フェニル基の電子求引性が大きくなることで、金-ホウ素間だけでなく、金とフェニル基上炭素 C¹ との相互作用が高まり η^2 型の配位状態となっていることを示唆している。^{21,22)}

3. Z型配位子を有する金触媒反応

合成したZ型配位子含有カチオン性金錯体は Au-B 間の結合距離が減弱しているため、従来の金

	Au(DPB)Cl 1	[Au(DPB)]SbF ₆ : 3	Au(DPB ^F)Cl 4	Au(DPB ^{Cl})Cl 5
Hammett of X (σ_p)	0	0	0.06	0.22
Au-B (Å)	2.335	2.521	2.327	2.321
C ¹ -Au (Å)	3.041	3.102	3.016	2.983
C ¹ -B-Au (°)	99.3	94.99	98.4	97.14

Fig. 3. Selected Bond Lengths and Angles in Experimental X-ray Data of **1**, **3**, **4**, **5**Table 1. Cationic Au(I)-catalyzed Cycloisomerization of 1,6-Enyne **6**

Entry	Catalyst (mol%)	atm.	Time	Result (7a : 7b) ^a
1	Au(DPB)Cl 1 (2)	Ar	24 h	no reaction
2	Au(DPB)Cl 1 (2) + AgSbF ₆ (2)	Ar	< 5 min	83% (6 : 1)
3	[Au(DPB)SbF ₆] ₂ (cod) 2 (1) (2 mol% Au)	Ar	< 5 min	99% (6 : 1)
4	[Au(DPB)SbF ₆] ₂ (cod) 2 (1) (2 mol% Au)	air	< 5 min	99% (6 : 1)
5	[Au(PPh ₃) ₂]SbF ₆ (2)	air	24 h	9% (8 : 1) ^b
6	[Au(PPh ₃)]SbF ₆ (2)	air	10 min	84% (6 : 1)
7	[Au(DPB)SbF ₆] ₂ (cod) 2 (1) (0.4 mol% Au)	Ar	15 min	98% (6 : 1)
8	[Au(PPh ₃) ₂]SbF ₆ (0.4)	Ar	24 h	no reaction
9	[Au(PPh ₃)]SbF ₆ (0.4)	Ar	10 min	40% (2 : 1)
10	[Au(DPB)SbF ₆] ₂ (cod) 2 (1) (0.4 mol% Au) ^c	Ar	15 min	97% (6 : 1)

^a Ratio was determined by ¹H NMR. ^b SM **6** was recovered in 90% yield. ^c stored for 3 months at rt under air.

特有の三重結合親和性 (alkynophilicity) を持つことが期待できる。²³⁻³⁶ また三重結合が金に配位することで金中心の電子密度が高まり、ホウ素原子との相互作用 (電子受容性) が強くなることが予想できる。これは三重結合の求電子性を向上させ、高い触媒活性を示すのではないかと考えた。以上の仮説の下、われわれは金触媒反応における、Z 型配位子含有カチオン性金錯体の有用性を検証した。以下、順に紹介する。

3-1. エンイン化合物の環化異性化反応¹⁶⁾ これまでに、金触媒を用いたエンイン化合物の環化異性化反応が数多く報告されている。³⁷⁻⁴³⁾ われわれは

Z 型配位子の電子受容性が触媒活性にどのような影響を与えるか評価すべく、エンイン化合物 **6** を用いて触媒反応の検討を行った (Table 1)。最初に 2 mol% の中性錯体 Au(DPB)Cl **1** を用いて、アルゴン雰囲気下、ジクロロエタン中室温条件下で **6** と反応させたところ、目的とする環化体 **7** は全く得られなかった (Entry 1)。次に 2 mol% の AgSbF₆ を添加し、カチオン性金錯体を系中で発生させた場合では、環化体 **7a**, **b** が混合収率 83%, 6 : 1 の比で得られた (Entry 2)。これらの結果からカチオン性金錯体が本触媒反応の活性種であることが明らかとなった。次に、[Au(DPB)SbF₆]₂(cod) **2** を用いて

Table 2. Cationic Au(I)-catalyzed Cycloisomerization of 1,6- and 1,7-Enynes

Entry	SM	Products	Au (mol%)	[Au(DPB)SbF ₆] ₂ (cod) 2	[Au(PPh ₃) ₂]SbF ₆	[Au(PPh ₃) ₃]SbF ₆
1		 	0.4	71% (6 : 1) ^a 4 h	9% (5 : 1) ^{a,b} 10 d	61% (5 : 1) ^a 10 min
2		 	1	90% (5 : 1) ^a 2 h	9% (3 : 1) ^{a,c} 10 d	76% (4 : 1) ^a 20 min
3			1	99% < 5 min	no reaction 7 d	45% 6 h
4		 	0.1	99% (1 : 7) ^a < 5 min	no reaction 24 h	99% (1 : 5) ^a 5 min
5			1	99% < 5 min	no reaction 24 h	99% 3 h

Reaction was carried out with a catalytic amount of Au(I)⁺ in DCE (0.1 M) at room temperature in air. Ratio of **a** : **b** is in parenthesis. ^a Ratio was determined by ¹H NMR. ^b SM **8** was recovered in 76% yield. ^c SM **10** was recovered in 79% yield.

検討を行ったところ、収率は 99% まで向上した (Entry 3)。なお、本触媒を用いた検討では空気中においても、同等の結果が得られた (Entry 4)。最後に、反応系内で Z 型配位子が機能しているかを確認するため、Z 型配位子を持たない [Au(PPh₃)₂]SbF₆ や [Au(PPh₃)]SbF₆ と比較したところ、前者ではほとんど反応は進行せず、後者では反応は進行したものの、Entry 4 よりも若干劣る結果が得られた (Entries 5, 6)。また触媒量を 0.4 mol% まで低減したところ、[Au(DPB)SbF₆]₂(cod) **2** では同程度の触媒活性を示す一方で、[Au(PPh₃)₂]SbF₆ では反応が全く進行しなくなり、[Au(PPh₃)]SbF₆ では 40% まで収率が低下した (Entries 7–9)。なお、[Au(DPB)SbF₆]₂(cod) **2** は、空气中室温下で 3 ヶ月保存していた触媒を用いても、遜色ない結果が得られることから長期保存が可能である (Entry 10)。

質適用範囲と配位子の性能評価を行った (Table 2)。側鎖に異なる官能基を導入した基質 **8**, **10** や内

部アルキン基質 **12** いずれにおいても Z 型配位子を有する触媒 **2** は、高い触媒活性を示し良好な収率で目的物が得られた (Entries 1–3)。また、プレニル基を持つ基質 **14**, **15** は、[Au(DPB)SbF₆]₂(cod) **2** と [Au(PPh₃)]SbF₆ において同程度の結果が得られた。一方で、[Au(PPh₃)₂]SbF₆ は反応が全く進行しなかった (Entries 6, 7)。以上の結果から、Z 型配位子含有カチオン性金錯体は、Z 型配位子を持たないものに比べ、高い触媒活性と汎用性を示すことが明らかとなった。

3-2. エンイン化合物の [2 + 2] 環化付加反応¹⁶⁾

Z 型配位子含有カチオン性金触媒は、従来の金触媒よりも高い触媒活性を示した。そのため、エントロピー的に不利な 7 員環骨格を構築できるのではないかと考えた。そこで、エンイン化合物を用いた分子内 [2 + 2] 環化付加反応^{44–47)} によるピシクロ [5.2.0] 環の構築を検討した。エンイン化合物 **18** と 2 mol% のカチオン性金触媒存在下、ジクロロエタ

Scheme 1. Cationic Au(I)-catalyzed [2 + 2] cycloaddition of 1,8-Enyne

ン溶媒中 (0.1 M), 室温条件で反応を行った. Z 型配位子を有する $[\text{Au}(\text{DPB})\text{SbF}_6]_2(\text{cod})$ **2** では, 目的とする環化体 **19** が 62% の収率で得られ, 希釈条件下 (0.01 M) においては, 73% まで収率が向上した (Scheme 1). 一方, Z 型配位子を持たない $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{SbF}_6$ や $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{SbF}_6$ では, 反応が全く進行しない若しくは低収率に留まる結果を与えた. さらに Z 型配位子の代替として L 型配位子を有する $[\text{Au}(\text{Xantphos})]\text{X}$ を用いた場合でも同様に反応は全く進行しなかった. 近年活発に研究されているビアリール型配位子を持つ金触媒を検討した結果, 収率は中程度に留まった. また, 側鎖 R に CH_2OPiv 基を持つ基質 **20** においても類似の結果が得られ, Z 型配位子含有カチオン性金触媒が最もよい結果を与えた.

3-3. イン-ジオール化合物の連続的 7-*exo* 環化¹⁷⁾

われわれは多重結合活性化による炭素-炭素結合形成反応において, Z 型配位子含有金触媒が高い触媒活性を示すことを見出した. そこで, アルキンとヘテロ原子との反応においても, 高い触媒活性が発揮できるかどうかを検証した. 最初のアプローチは, イン-ジオール化合物の連続的環化反応である. 本反応はこれまでに金触媒による二環性の 5 員環や 6 員環骨格の構築が報告されている.⁴⁸⁻⁵²⁾ 一方, 7 員環骨格の構築については報告されていなかった.

そこで, 7 員環構築を伴う環化反応への応用を試みた (Table 3). 最初に, イン-ジオール化合物 **22**

Table 3. Metal-Catalyzed Cyclization of Yne-Diol **22**

Entry	Catalyst	Yield
1	AgSbF_6	trace
2	AuCl	14%
3	$\text{Au}(\text{PPh}_3)_2\text{SbF}_6$	n.r.
4	$\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{SbF}_6$	48%
5	$[\text{Au}(\text{DPB})\text{SbF}_6]_2(\text{cod})$ 2	15%
6	$\text{Au}(\text{DPB}^{\text{F}})\text{SbF}_6$	79%
7	$\text{Au}(\text{DPB}^{\text{Cl}})\text{SbF}_6$	32% (58%) ^a

^a Reacted for 48 h.

に対し, AbSbF_6 や AuCl を作用させた場合では, 環化体はわずかに得られる結果を与えた (Entries 1, 2). 次に, Z 型配位子を持たない $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{SbF}_6$ や $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{SbF}_6$ を本反応に適用したところ, 反応は進行しないか中程度の収率となった (Entries 3, 4). 一方で, 2 mol% の $[\text{Au}(\text{DPB})\text{SbF}_6]_2(\text{cod})$ **2** を作用させると目的とするジオキサビシクロ [3.2.2] 誘導体 **23** が低収率ながらも得られた (Entry 5). 次に, 電子吸引性基を導入した Z 型配位子を有する $\text{Au}(\text{DPB}^{\text{F}})\text{Cl}$ **4** と AgSbF_6 から調製した $\text{Au}(\text{DPB}^{\text{F}})\text{SbF}_6$ を用いたところ, 79% まで収率が向上した (Entry 6). これは $\text{Au}(\text{DPB}^{\text{F}})\text{SbF}_6$ が $[\text{Au}(\text{DPB})\text{SbF}_6]_2(\text{cod})$ **2** よりも電子受容性が高

Scheme 2. Au(I)-catalyzed Cyclization of Yne-Diol

まっているため、触媒活性が向上したと考えられる。より高い電子求引性基を持つ Au(DPB^{Cl})SbF₆ を用いた際、収率は 32% まで低下した (Entry 7)。遷移金属触媒反応は多段階反応を経るため、本結果は金属の電子密度を低下させればかならずしも反応活性が高まるのではなく、バランスが重要であることを示唆している。

以上の検討において、良好な結果が得られた Au(DPB^F)SbF₆ の条件を用いて、基質適用範囲を調査した (Scheme 2)。まず、アリル基を有する基質では反応が 1 時間で完結し、69% の収率で目的とする環化体 **24** が得られた。また、1,1-二置換オレフィンやフェニルエチル基を有する基質においても同様に反応は進行し、対応する環化体 **25**, **26** がそれぞれ 55% と 81% 収率で得られた。次に、ブチル基を側鎖に有する基質では、生成物 **27** の収率が 53% となった。続いて、側鎖に Bn 基や PMB 基、*p*-CF₃Bn 基を有する基質では、いずれも中程度から良好な収率で目的の環化体 **28**, **29**, **30** を与えた。

3-4. アルキンの水和反応⁵³⁾ 官能基としてケトン形成する際、典型的な反応例の 1 つは、アルキンの水和反応である。中でも三重結合へのオキシ水銀化・脱水銀化は最も広く知られた反応である。しかしながら、優れた反応である一方で、水銀の高い毒性が問題点として挙げられる。そのため、金⁵⁴⁻⁷⁰⁾ や白金⁷¹⁾、ルテニウム^{72,73)}、銀^{74,75)} 等の代替金属による水和反応が研究されている。一般的な金

Table 4. Au(DPB)SbF₆-catalyzed Formal Hydration of Alkynes

$\text{R}^1\text{—}\text{C}\equiv\text{C—R}^2 \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{Au(DPB)SbF}_6 (4 \text{ mol\%}) \text{ MeOH (5 eq.)}, \text{DCE, rt}}$			
Entry	Substrate	Product	Time Yield
1			8 h 96%
2			3.5 h 92%
3			18 h 55%
4			24 h 60%
5			24 h 69%
6			18 h 87%

触媒を用いた水和反応の例は、NHC 型金触媒存在下、50–120°C 程度の加熱条件で行われている。例外として、Gatto らは、NHC 型金触媒を用いた 3-ヘキシンの水和反応が室温で進行していることを報告している。⁶³⁾ また、イソシアニド配位子を用いた金触媒では、アルキンの水和反応が室温で進行することが Xu らのグループが報告している。⁶²⁾

そこで Z 型配位子含有金触媒を用いれば、より効率的な反応条件へ展開可能なのではないかと考え、検討を行った (Table 4)。アルキン基質 **31** に対し、DCE 中、2 mol% の Au(DPB)SbF₆ と 5 当量の MeOH を室温条件下で作用させた後、水で処理したところ、対応する水和体 **32** が高収率で得られた (Entry 1)。また、カルボン酸誘導体 **33** においても良好な収率でケトン **34** を得ることができた (Entry 2)。ベンジルオキシメチル、フェネチルなどで保護されたアミノプロピル基を有するアルキン基質 **35**, **37**, **39** においても、対応する生成物 **36**, **38**, **40** をそれぞれ良好な収率で与えた (Entries

Fig. 4. The Ability of Propargylamine and DBU to Absorb Atmospheric CO₂

3-5). 共役型アルキンである *p*-メトキシフェニルアセチレン **41** においても, 87%の収率で水和体 **42** が得られた (Entry 6).

3-5. 大気中 CO₂ を利用したオキサゾリジノン合成⁷⁶⁾ 近年, CO₂ を C1 源とする触媒反応の開発が活発になされており, その多くは高純度の CO₂ ガスを用いている. CO₂ 源として, 大気中に含まれている 0.04 vol% の CO₂ を用いることが可能になれば地球上どこでも容易に入手可能な炭素資源となる. しかしながら, 大気中 CO₂ を利用した CO₂ 固定化反応の開発は, その希薄さゆえか報告例は限られている. このような背景の中, 吉田らは 2012 年に大気中 CO₂ を活用した固定化反応を報告した.⁷⁷⁾ 本反応では, プロパルギルアミン誘導体に対し, DMSO 溶媒中, 60°C の加熱条件下, 触媒量の硝酸銀と DBU を作用させると大気中 CO₂ が反応し, 対応するオキサゾリジノン誘導体が見出している. 本反応は大気中の CO₂ を固定化できるため, 非常に優れている. 一方で, 加熱条件を必要とするため低エネルギー化の観点からも室温化で反応が進行することが望ましい.

そこでわれわれは, 吉田らの検証⁷⁷⁾ を参考に, 室温化を実現することにした. 最初に, DBU 添加の際にみられる反応加速効果の要因を調査することとし, 大気中低濃度 CO₂ の吸収能力について検討した (Fig. 4). およそ 36 L の密閉空間内に CO₂ 濃度約 600 ppm の大気 (およそ 1 mmol の CO₂ が含まれる) を準備し, 5 mmol の DBU を静置してから密封し, その空間内の CO₂ 濃度を経時的に測定した. 空間内 CO₂ 濃度は 6 時間経過の際, 100 ppm 程度まで下がり, 4 時間後では, ほとんど CO₂ が

Table 5. The Carboxylation Reaction of Propargylamines **38** and Aerial CO₂ at Room Temperature Using Catalyst of Au (DPBF) SbF₆

$\begin{array}{c} \text{R}'\text{R}'' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{R} \\ \\ \text{R}''\text{HN} \end{array} \xrightarrow[\text{DMSO, rt, 48 h}]{\text{Au(DPBF)SbF}_6 (0.5 \text{ mol\%})} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}''\text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{R} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$			
Entry	Substrate	Product	Yield
1			90%
2			60%
3			40%
4			35%
5			44%
6			46%
7			4%

残存しない結果を与えた. 一方, 同条件下, 基質のプロパルギルアミン誘導体を用いた際, 吸収はわずかしき観測されなかった. このことから, 吸収性の低い基質への CO₂ の添加を, DBU がアシストしていることが予想される.

本触媒反応は, 1) アミンと CO₂ によるカルバミン酸形成, 2) アルキン-カルバミン酸の環化反応の 2 段階で進行することが予想できる. 前者は DBU 添加により加速していると考えられる. つまり, 後者の過程において加熱条件が必要かつ律速段階であることが示唆される. そこでわれわれは, Z 型配位

子を有する金触媒の高い三重結合親和性の効果により、温和な条件下で本触媒反応が進行することを期待して検討した (Table 5).

プロパルギルアミンのアミン部位をベンジル基で保護した基質 **43** ($R, R' = H, R'' = Bn$) に対して大気中存在下, $Au(DPB^F)SbF_6$ を作用させると室温条件において目的の環化体 **44** が 90% の高収率で得られることを見出した (Entry 1). アミン上に PMB 基を有する基質 **45** は, 60% の収率で対応する環化体 **46** が生成した (Entry 2). また, プロパルギル位 R' にジメチル基を有する基質 **47** ($R = H, R' = Me, R'' = Bn$) を用いた際, 中程度の収率で目的とする環化体 **48** が得られた. さらにアルキン末端 R にメチル基やエチル基, フェニル基を有する基質 **49, 51, 53** においても, それぞれ対応する環化体 **50, 52, 54** を与えた. 一方, 一級アミンを持つ基質 **55** を用いた場合には反応性が大きく低下し, 低収率となった (**56**: 4%).

4. おわりに

本稿では, 電子受容性を有する Z 型配位子からなる金錯体の性質を解明すべく, Z 型配位子含有金錯体の合成とその構造, 及び種々の触媒反応への適用について述べてきた. これらの結果から, Z 型配位子含有金触媒は, Z 型配位子を持たない触媒に比べ, 種々の触媒反応において高い触媒活性を示すことが明らかとなった. これは, Z 型配位子の電子受容性が隣接金属の電子密度を低減させ, 金属の Lewis 酸性が向上したためであると考えている. また Z 型配位子の中心金属への電子的影響は, 他の配位子とは明らかに異なるため, 今後はこの反応場を利用した新反応の開発へと展開していきたい.

謝辞 本稿の研究成果は, 当研究室及び旧金沢大学薬学系精密分子構築学研究室所属学生諸氏のたゆまぬ努力によって発展を遂げてきたものであり, 深く感謝いたします. また, 本研究の一部は, 文部科学省, 日本学術振興会, 科学技術振興機構 (JST) 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.

利益相反 開示すべき利益相反はない.

REFERENCES AND NOTES

- 1) Green M. L. H., *J. Organomet. Chem.*, **500**, 127–148 (1995).
- 2) Braunschweig H., Dewhurst R. D., *Dalton Trans.*, **40**, 549–558 (2011).
- 3) Amgoune A., Bourissou D., *Chem. Commun.*, **47**, 859–871 (2011).
- 4) Conifer C. M., Law D. J., Sunley G. J., White A. J. P., Britovsek G. J. P., *Organometallics*, **30**, 4060–4066 (2011).
- 5) Malacea R., Saffon N., Gómez M., Bourissou D., *Chem. Commun.*, **47**, 8163–8165 (2011).
- 6) Anderson J. S., Rittle J., Peters J. C., *Nature*, **501**, 84–87 (2013).
- 7) Smirnova E. S., Echavarren A. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 9023–9026 (2013).
- 8) Yang H., Gabbai F. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13425–13432 (2015).
- 9) Lin T.-P., Gabbai F. P., *Polyhedron*, **125**, 18–25 (2017).
- 10) Jones J. S., Gabbai F. P., *Chem. Eur. J.*, **23**, 1136–1144 (2017).
- 11) You D., Gabbai F. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 6843–6846 (2017).
- 12) Sircoglou M., Bontemps S., Mercy M., Miqueu K., Ladeira S., Saffon N., Maron L., Bouhadir G., Bourissou D., *Inorg. Chem.*, **49**, 3983–3990 (2010).
- 13) Bontemps S., Gornitzka H., Bouhadir G., Miqueu K., Bourissou D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1611–1614 (2006).
- 14) Bontemps S., Sircoglou M., Bouhadir G., Puschmann H., Howard J. A. K., Dyer P. W., Miqueu K., Bourissou D., *Chem. Eur. J.*, **14**, 731–740 (2008).
- 15) Sircoglou M., Bontemps S., Mercy M., Saffon N., Takahashi M., Bouhadir G., Maron L., Bourissou D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8583–8586 (2007).
- 16) Inagaki F., Matsumoto C., Okada Y., Maruyama N., Mukai C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 818–822 (2015).
- 17) Inagaki F., Nakazawa K., Maeda K., Koseki T., Mukai C., *Organometallics*, **36**, 3005–3008 (2017).
- 18) Bourissou's group reported the similar observation between $[Au(TPB)]Cl$ and

- [Au(TPB)]GaCl₄: see, Ref. 12.
- 19) Hammett L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 96–103 (1937).
 - 20) Hansch C., Leo A., Taft R. W., *Chem. Rev.*, **91**, 165–195 (1991).
 - 21) Emslie D. J. H., Cowie B. E., Kolpin K. B., *Dalton Trans.*, **41**, 1101–1117 (2012).
 - 22) Dalton D. M., Rappé A. K., Rovis T., *Chem. Sci.*, **4**, 2062–2070 (2013).
 - 23) Hashmi A. S. K., Hutchings G. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7896–7936 (2006).
 - 24) Gorin D. J., Toste F. D., *Nature*, **446**, 395–403 (2007).
 - 25) Fürstner A., Davies P. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3410–3449 (2007).
 - 26) Hashmi A. S. K., *Chem. Rev.*, **107**, 3180–3211 (2007).
 - 27) Li Z., Brouwer C., He C., *Chem. Rev.*, **108**, 3239–3265 (2008).
 - 28) Arcadi A., *Chem. Rev.*, **108**, 3266–3325 (2008).
 - 29) Jiménez-Núñez E., Echavarren A. M., *Chem. Rev.*, **108**, 3326–3350 (2008).
 - 30) Gorin D. J., Sherry B. D., Toste F. D., *Chem. Rev.*, **108**, 3351–3378 (2008).
 - 31) Patil N. T., Yamamoto Y., *Chem. Rev.*, **108**, 3395–3442 (2008).
 - 32) Fürstner A., *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 3208–3221 (2009).
 - 33) Wang S., Zhang G., Zhang L., *Synlett*, 692–706 (2010).
 - 35) Hashmi A. S. K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5232–5241 (2010).
 - 36) Krause N., Winter C., *Chem. Rev.*, **111**, 1994–2009 (2011).
 - 37) Fourmy K., Mallet-Ladeira S., Dechy-Cabaret O., Gouygou M., *Organometallics*, **32**, 1571–1574 (2013).
 - 38) Simonneau A., Jaroschik F., Lesage D., Karanik M., Guillot R., Malacia M., Tabet J.-C., Goddard J.-P., Fensterbank L., Gandon V., Gimbert Y., *Chem. Sci.*, **2**, 2417–2422 (2011).
 - 39) Bartolomé C., Ramiro Z., García-Cuadrado D., Pérez-Galán P., Raducan M., Bour C., Echavarren A. M., Espinet P., *Organometallics*, **29**, 951–956 (2010).
 - 40) Cabello N., Jiménez-Núñez E., Buñuel E., Cárdenas D. J., Echavarren A. M., *Eur. J. Org. Chem.*, 4217–4223 (2007).
 - 41) Nieto-Oberhuber C., López S., Muñoz M. P., Cárdenas D. J., Buñuel E., Nevado C., Echavarren A. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6146–6148 (2005).
 - 42) Jaimes M. C. B., Rominger F., Pereira M. M., Carrilho R. M. B., Carabineiro S. A. C., Hashmi A. S. K., *Chem. Commun.*, **50**, 4937–4940 (2014).
 - 43) Mézailles N., Ricard L., Gagosz F., *Org. Lett.*, **7**, 4133–4136 (2005).
 - 44) Odabachian Y., Gagosz F., *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 379–386 (2009).
 - 45) Grrirane A., Garcia H., Corma A., Álvarez E., *ACS Catal.*, **1**, 1647–1653 (2011).
 - 46) López-Carrillo V., Echavarren A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9292–9294 (2010).
 - 47) Obradors C., Leboeuf D., Aydin J., Echavarren A. M., *Org. Lett.*, **15**, 1576–1579 (2013).
 - 48) Antoniotti S., Genin E., Michelet V., Genêt J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9976–9977 (2005).
 - 49) Alcaide B., Almendros P., Carrascosa R., Torres M. R., *Adv. Synth. Catal.*, **352**, 1277–1283 (2010).
 - 50) Alcaide B., Almendros P., Carrascosa R., *Tetrahedron*, **68**, 9391–9396 (2012).
 - 51) Alcaide B., Almendros P., Carrascosa R., López R., Menéndez M. I., *Tetrahedron*, **68**, 10748–10760 (2012).
 - 52) Quach R., Furkert D. P., Brimble M. A., *Org. Biomol. Chem.*, **15**, 3098–3104 (2017).
 - 53) Matsumoto C., Yamada M., Dong X., Mukai C., Inagaki F., *Chem. Lett.*, **47**, 1321–1323 (2018).
 - 54) Fukuda Y., Utimoto K., *J. Org. Chem.*, **56**, 3729–3731 (1991).
 - 55) Fukuda Y., Utimoto K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2013–2015 (1991).
 - 56) Mizushima E., Sato K., Hayashi T., Tanaka M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4563–4565 (2002).
 - 57) Marion N., Ramón R. S., Nolan S. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 448–449 (2009).
 - 58) Romero N. A., Klepser B. M., Anderson C. E., *Org. Lett.*, **14**, 874–877 (2012).
 - 59) Fernández G. A., Picco A. S., Ceolín M. R., Chopa A. B., Silbestri G. F., *Organometallics*, **32**, 6315–6323 (2013).
 - 60) Czégéni C. E., Papp G., Kathó Á., Joó F., *J.*

- Mol. Catal. A Chem.*, **340**, 1–8 (2011).
- 61) Almásson A., Nagy C. E., Bényei A. C., Joó F., *Organometallics*, **29**, 2484–2490 (2010).
- 62) Xu Y., Hu X., Shao J., Yang G., Wu Y., Zhang Z., *Green Chem.*, **17**, 532–537 (2015).
- 63) Gatto M., Belanzoni P., Belpassi L., Biasiolo L., Del Zotto A., Tarantelli F., Zuccaccia D., *ACS Catal.*, **6**, 7363–7376 (2016).
- 64) Nun P., Ramón R. S., Gaillard S., Nolan S. P., *J. Organomet. Chem.*, **696**, 7–11 (2011).
- 65) Marion N., Gealageas R., Nolan S. P., *Org. Lett.*, **9**, 2653–2656 (2007).
- 66) Wang W. L., Zheng A. M., Zhao P. Q., Xia C., Li F. W., *ACS Catal.*, **4**, 321–327 (2014).
- 67) Carriedo G. A., López S., Suárez-Suárez S., Presa-Soto D., Presa-Soto A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **9**, 1442–1447 (2011).
- 68) de Fremont P., Singh R., Stevens E. D., Petersen J. L., Nolan S. P., *Organometallics*, **26**, 1376–1385 (2007).
- 69) Casado R., Contel M., Laguna M., Romero P., Sanz S., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11925–11935 (2003).
- 70) Sanz S., Jones L. A., Mohr F., Laguna M., *Organometallics*, **26**, 952–957 (2007).
- 71) Hartman J. W., Hiscox W. C., Jennings P. W., *J. Org. Chem.*, **58**, 7613–7614 (1993).
- 72) Zhu F.-X., Wang W., Li H.-X., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11632–11640 (2011).
- 73) Chevallier F., Breit B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1599–1602 (2006).
- 74) He H.-T., Qi C.-R., Hu X.-H., Guan Y.-Q., Jiang H.-F., *Green Chem.*, **16**, 3729–3733 (2014).
- 75) Thuong M. B. T., Mann A., Wagner A., *Chem. Commun.*, **48**, 434–436 (2012).
- 76) Inagaki F., Maeda K., Nakazawa K., Mukai C., *Eur. J. Org. Chem.*, 2972–2976 (2018).
- 77) Yoshida M., Mizuguchi T., Shishido K., *Chem. Eur. J.*, **18**, 15578–15581 (2012).