

機関番号：12608
 研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21750038
 研究課題名 (和文) 新規ボウル型カルベン配位子を活用した高反応性ニッケル錯体の開発
 研究課題名 (英文) Development of highly reactive Ni complexes by taking advantage of novel bowl-shaped carbene ligands
 研究代表者
 佐瀬 祥平 (SASE SHOHEI)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・特任助教
 研究者番号：90515165

研究成果の概要 (和文)：

メタフェニレン dendrimer 骨格を活用したボウル型カルベン配位子を有する様々な遷移金属錯体を合成した。ニッケル・パラジウムを有する錯体は、それぞれアルキンの三量化や鈴木-宮浦クロスカップリングの触媒として機能した。銀錯体は、カルベン供与体として機能し、種々の遷移金属錯体の良好な前駆体となることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：

Various transition metal complexes bearing bowl-shaped carbene ligands based on *m*-phenylene dendrimer frameworks were synthesized. The nickel and palladium complexes bearing the bowl-shaped ligand were proved to act as a catalyst for cyclootrimerization of alkynes and Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction, respectively. The silver complexes are a “bowl-shaped carbene transfer agent”, and they reacted smoothly with various transition metal complexes, such as palladium and iridium complexes, to afford the corresponding metal complexes in good yield.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機金属化学、*N*-複素環カルベン、ニッケル、パラジウム、銀、触媒反応

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体を触媒として用いた反応では、配位子の特性が反応の効率および汎用性に大きな影響を与えることから、高活性金属錯体の創製を指向した配位子の設計・開発がなされてきた。近年になり、炭素を配位部位とし優れたシグマドナー性を有する *N*-複素環カルベンが、従来のリンや窒素を配位部位とする配位子をも凌ぐ性能をもつことが明

らかとされ、それを有するニッケル錯体についても多くの興味深い報告がある。従来用いられているカルベン配位子においては、窒素上にかさ高い置換基を導入することで、触媒反応の重要な素過程である還元的脱離の段階を促進させるなどの工夫がなされ、実際に優れた機能を持つ金属錯体が開発されている。しかしこの場合、窒素上の置換基のかさ高さに起因する立体障害が中心金属に及び、

基質との反応効率が低下するという問題点があった。すなわち、従来の分子設計では、この置換基による立体障害により中心金属が本来持つべき反応性を十分に引き出せていないと考えられる。有機金属および有機合成化学分野では、より有用な反応を開発するために、現在もなお、反応基質に対して高い反応性を示す遷移金属錯体の開発が望まれており、その実現には、従来になかった斬新な配位子設計指針に基づく配位子創製が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、反応中心である遷移金属周りに基質との反応に十分な空間を確保し、同時に配位子全体としてのかさ高さをもつ、様々な大きさのナノサイズキャビティを有する *N*-複素環カルベンを開発し、それらを配位子として、高い反応性をもつ配位不飽和な 0 価ニッケル錯体を合成することである。また、キャビティ型 *N*-複素環カルベンを有するニッケル以外の様々な遷移金属錯体を合成し、その触媒としての性質、反応性の解明についても同時に行う。

3. 研究の方法

反応中心である遷移金属周りに基質との反応に十分な空間を確保し、同時に配位子全体としてのかさ高さをもつ、ナノサイズキャビティを有する *N*-複素環カルベン ITerp を、メタフェニレン dendroliamer 骨格を活用して開発する (図 1)。そして、それらを配位子として高い反応性をもつ配位不飽和な 0 価ニッケル錯体を、カルベン ITerp とニッケル源との反応により作り出し、その反応性を調査する。

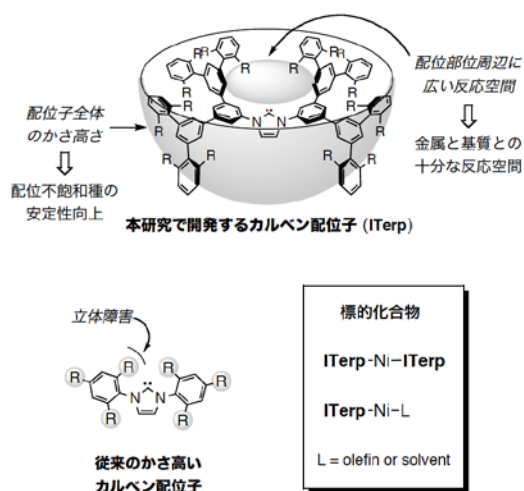


図1 ボウル型カルベン配位子と従来のカルベン配位子との特徴、および本研究の標的化合物

dendroliamer の世代、および末端芳香環上の置換基が異なる誘導体を種々合成することで、異なるナノサイズキャビティを有するカルベン配位子を合成し、それら性質の違いを調査する (図 2)。遷移金属としては、ニッケルだけでなくカルベン ITerp を有する銀、パラジウムなどを有する金属錯体についても合成を行い、その反応性も調査する。

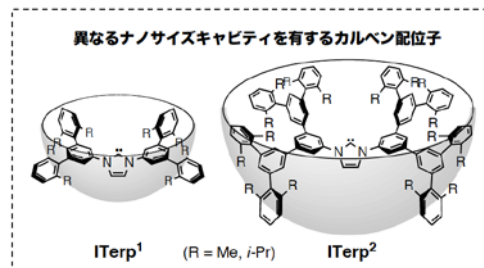


図2 異なるナノサイズキャビティを有するカルベン配位子

4. 研究成果

(1) ボウル型カルベン ITerp を有するニッケル錯体の合成とその反応性

まず、末端の芳香環上にメチル基を有する *m*-テルフェニル基が窒素上に導入されたボウル型カルベン (ITmt) を合成し、それと 0 価ニッケル源である Ni(cod)₂ との反応を行った。種々検討したところ、ITmt と Ni(cod)₂ を 1:1 のモル比で反応させると、新規なニッケル錯体が効率よく生成することが分かった。種々のスペクトル解析より、得られた化合物は、一つの ITmt および cod がニッケルに対し配位した錯体 ITmt-Ni(cod) であると考えられる (図 3)。

次に、さらによりキャビティサイズの大きな配位子として、テルフェニル基の代わりに *m*-キケンフェニル基を有する新規なボウル型カルベン (ITmq) を合成した。この ITmq

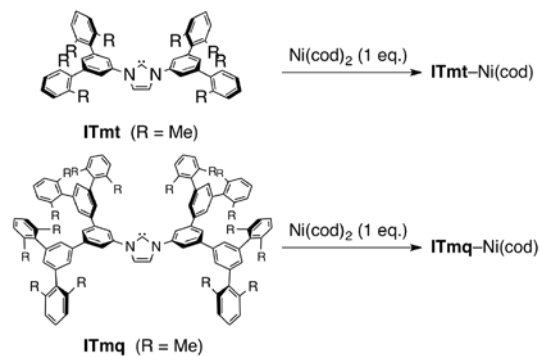


図3 ボウル型カルベン配位子を有するニッケル錯体の合成

とNi(cod)₂との反応を検討したところ、ITmtの場合と同様に、カルベンとcodがニッケル上に配位したと考えられる化合物が得られることが分かった。

これらの結果は、窒素上にメシチル基を有するカルベン(IMes)とNi(cod)₂との反応で、二つのcodがニッケル上から脱離し、二つのカルベンが配位した0価ニッケル錯体((IMes)₂Ni)が得られることとは対照的であり、配位金属周辺に比較的大きな空間を有するというボウル型カルベンの特徴を反映したものと考えられる。

ニッケル源として、Ni(acac)₂、NiCl₂·DME、NiCl₂·(PPh₃)₂などといった2価ニッケル錯体を用いたITmtとの反応も行ったが、単離困難な生成物を与えるのみであった。

ボウル型カルベンを有するニッケル錯体の反応性を明らかにするため、種々検討を行った。まず、炭素-酸素結合への酸化的付加反応を期待して、ITmt-Ni(cod)と2-メトキシナフタレンの量論反応を行ったが、加熱条件においても全く反応しなかった。次に、種々のアルキン類とITmt-Ni(cod)との反応を検討した。ジフェニルアセチレンとの反応は、全く進行しなかったものの、よりかさの小さい3-ヘキシンを用いるとアルキンの三量化反応が進行することが明らかとなった。この反応は、触媒量のニッケル錯体を用いてもまずまずの収率で進行することが分かった。

(2) ボウル型カルベンITerpを有する銀錯体の合成とその反応性

前項で記したように、ニッケル源としてNi(cod)₂を用いた場合は、予想に反しニッケル上にcodが配位した錯体を得られ、目的とする配位不飽和ニッケル錯体を得ることができなかった。そこで、別経路としてカルベン-銀錯体を前駆体として2価ニッケル錯体を合成し、それを還元することで目的化合物を得るべく検討を行った。

ボウル型カルベンITmtおよびITiptを有する銀錯体は、対応するイミダゾリウム塩と酸化銀との反応により容易に合成することができた(図4)。ITipt-Ag-Clについては、X線構造解析によりその構造を明らかとした。

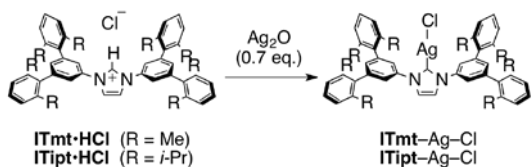


図4 ボウル型カルベン配位子を有する銀錯体の合成

まず、ボウル型カルベンを有する銀錯体と2価ニッケル錯体との反応を検討した。NiCl₂·DMEとITmt-Ag-ClおよびITipt-Ag-Clの反応を行ったところ、目的のカルベン-ニッケル錯体は全く得られず、対応するイミダゾリウム塩が定量的に得られた。この結果は、従来のカルベン配位子を有する銀錯体の場合では、カルベントランスファー反応が進行することとは対照的である。

次に、ボウル型カルベン-銀錯体ITmt-Ag-ClおよびITipt-Ag-Clのカルベン供与体としての機能について明らかにするため、種々の遷移金属錯体との反応を検討した。金属として、パラジウム、イリジウム、金を用いて検討を行ったところ、いずれの場合も良好な収率で対応するカルベン錯体を得ることが分かった(図5)。

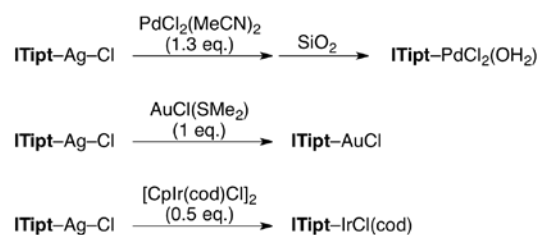


図5 ボウル型カルベン配位子を有する銀錯体と種々の遷移金属錯体との反応

このように、ボウル型カルベンを有する銀錯体は、良好なカルベン供与体として機能し、ボウル型カルベンを有する金属錯体を合成する上で、優れた前駆体となることが明らかとなった。

(3) ボウル型カルベンITerpを有するパラジウム錯体を用いた触媒反応

ボウル型カルベン配位子の持つ立体的特性が、触媒反応へどのような影響を与えるかについて明らかにすることも、本研究の目的の一つである。そこで、ボウル型カルベン配位子の触媒反応における特性を明らかにするため新規なITmtPdCl₂を用い、触媒的鈴木-宮浦カップリング反応を検討した。

ボウル型カルベンITmtと従来良く用いられるカルベンIMesを用いて、種々検討したところ、ボウル型カルベンは以下のような特性を有することが分かった。それはすなわち、1) 従来のカルベンに比べ、錯体の熱的安定性が低い、2) 従来行われるようなイミダゾリウム塩を用い系中で触媒前駆体を方法は適用できないため、カルベン金属錯体を用いることが重要である、ということである。

これらをふまえ、触媒的鈴木-宮浦カップリング反応の条件最適化を行った。触媒前駆体となるITmtPdCl₂Lを合成し、種々検討したところ、溶媒として、DMF、DMAのような極性

溶媒を用い、塩基としてCs₂CO₃を用いた場合に、臭化アリールとPhB(OH)₂の反応が、30 °Cで速やかに進行し、対応するビアリールが高収率で得られることが分かった。同条件下で、反応温度のみ 50 °C以上にすると、触媒種の速やかな失活が見られた。

以上のように、ボウル型カルベン ITmt は従来のカルベンに比べ金属錯体の熱安定性が低いものの、触媒反応にも活用できることが期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

① 三枝栄子、笹森貴裕、佐瀬祥平、後藤敬、時 任 宣 博 “Formation of a Unique Fluorosilene-KF Complex Bearing Bulky Substituents” Chemistry Letters, 40, 197-198, 2011, 査読有

② 堂本悠也、福島明宏、春日洋介、佐瀬祥平、後藤敬、川島隆幸 “Catalyst-Free Syntheses of [2]Rotaxanes Utilizing a Pentacoordinated Hydrosilane as an End-capping Agent” Organic Letters, 12, 2586-2589, 2010, 査読有

③ 堂本悠也、猿橋康一郎、福島明宏、佐瀬祥平、後藤敬、川島隆幸 “Synthesis and Properties of Pentacoordinated Phenoxysilane and Carboxysilanes with Intramolecular Nitrogen-Silicon Coordination” Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements 185, 1221-1229, 2010, 査読有

④ 後藤敬、園田大樹、島田恵一、佐瀬祥平、川島隆幸 “Modeling of the 5-Deiodination of Thyroxine by Iodothyronine Deiodinase: Chemical Corroboration of a Selenenyl Iodide Intermediate” Angewandte Chemie, International Edition, 49, 545-547, 2010, 査読有

⑤ 佐瀬祥平、青木洋平、阿部憲明、後藤敬 “Stable Sulfenyl Iodide Bearing a Primary Alkyl Steric Protection Group with a Cavity-shaped Framework”, Chemistry Letters, 38, 1188-1189, 2009, 査読有

[学会発表] (計15件)

① 佐瀬祥平、阿部憲明、青木洋平、後藤敬 “Reactivities of a stable primary-alkyl-substituted S-nitrosothiol bearing a cavity-shaped framework” 2010 環太平洋国際化学会議 2010. 12. 17, ホノルル

② 堂本悠也、佐瀬祥平、後藤敬 “ロタキサンユニットを活用した新規分子キャビティの開発と応用” 第 37 回有機典型元素化学討論会、2010. 11. 26, 室蘭

③ 阿部憲明、佐瀬祥平、後藤敬 “Bowl型分子キャビティを活用したS-ニトロソチオール熱分解機構の解明” 第 37 回有機典型元素化学討論会、2010. 11. 26, 室蘭

④ 海老澤和明、佐瀬祥平、園田大樹、川島隆幸、後藤敬 “ヨウ化セレンニルの特性を利用したアルケンの活性化” 第 37 回有機典型元素化学討論会、2010. 11. 26, 室蘭

⑤ 石原充裕、吉川修平、佐瀬祥平、後藤敬 “Bowl型立体保護基を有するN-ヒドロキシスルフェンアミドと求核剤との反応” 第 37 回有機典型元素化学討論会、2010. 11. 26, 室蘭

⑥ 堂本悠也、佐瀬祥平、後藤敬 “5 配位ヒドロシランを活用した無触媒エンドキャッピングによる[2]ロタキサンの合成” 第 14 回ケイ素化学協会シンポジウム、2010. 11. 19, 湯河原

⑦ 佐瀬祥平 “キャビティ型分子骨格の持つ優れた周縁立体保護能を活用したS-ニトロソチオールの単分子的熱分解(招待講演)” 第 7 回有機元素化学セミナー、2010. 11. 1, 宇治

⑧ 堂本悠也、佐瀬祥平、後藤敬 “Development of a Novel Protocol for Catalyst-Free Syntheses of Rotaxanes Utilizing the Characteristics of Highly Coordinated Silicon Compounds” 第 6 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2010. 6. 11, 大阪

⑨ 三崎朋子、佐瀬祥平、後藤敬 “デンドリマー型分子キャビティを活用したシステムモデル化合物の合成” 日本化学会第 90 回春季年会、2010, 03. 28, 東大阪

⑩ 佐瀬祥平、杉浦麻梨子、川島隆幸、後藤敬 “Bowl型カルベン配位子を有する銀錯体の構造と反応” 日本化学会第 90 回春季年会、2010, 03. 26, 東大阪

⑪ 堂本悠也、佐瀬祥平、後藤敬 “5 配位カルボキシシランの生成反応をエンドキャッピングに用いたロタキサンの合成” 第 36 回有機典型元素化学討論会、2009. 12. 11, 鳥取

⑫ 佐瀬祥平、阿部憲明、青木洋平、後藤敬 “キャビティ型分子骨格を有するS-ニトロソチオールの熱分解” 第 36 回有機典型元素化学討論会、2009. 12. 11, 鳥取

⑬ 後藤敬、園田大樹、佐瀬祥平、川島隆幸
“Model Study on the Reaction Mechanism of Iodothyronine Deiodinase by Utilizing a Bowl-shaped Molecular Cavity” The 14th Japan-Korea Seminar on Organic Chemistry, 2009. 10. 26, 熱海

⑭ 阿部憲明、佐瀬祥平、後藤敬 “Bowl型立体保護基を活用した*S*-ニトロソチオール
の熱反応性の解明” 第20回基礎有機化学討論会, 2009. 09. 29, 桐生

⑮ 後藤敬、青木洋平、阿部憲明、佐瀬祥平
“Modeling of Reactive Sulfur Species Derived from Cysteine Residues Using a Primary Alkyl Steric Protection Group”
The 9th International Conference on Heteroatom Chemistry, 2009. 07. 04, Oviedo, Spain.

[その他]

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻
後藤研究室のホームページ
<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~goto/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐瀬 祥平 (SASE SHOHEI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・特任
助教

研究者番号：9 0 5 1 5 1 6 5