

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750038

研究課題名(和文)電子不足複素環カルベン種の合成と応用

研究課題名(英文)Synthesis and application of electron-deficient heterocyclic carbene species

研究代表者

瀬川 泰知 (SEGAWA, Yasutomo)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・特任准教授

研究者番号：60570794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しい化学種「ピリジリデン」に着目し、基礎化学としての性質解明および合成化学への応用を指向した新錯体合成に成功した。まずピリジリデンの発生に成功し、様々な反応剤との反応性の解明および分解反応の観測に成功した。また本研究によって開発した2座ピリジリデン錯体は、非常に特異な電子的・立体的性質をもつだけでなく、市販の化合物からわずか3段階で合成可能であるという利点をもつ。またこの合成法はパラジウムだけでなく広く他の後周期遷移金属に応用可能であり、ピリジリデンの安定性と電子供与性を活かした新たな触媒系の開発が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we uncovered properties of new chemical species "pyridylidene" and synthesized a new pyridylidene metal complex toward the application to catalytic reaction. First we successfully generated free pyridylidene and reacted it with several reagents. Moreover, decomposition pathway of pyridylidene was also found. Next we synthesized bidentate bis-2-pyridylidene palladium complex, which has very unique electronic and structural characters and moreover it can be synthesized only three steps from commercially available compounds easily. The synthetic method can also be applicable to other late transition metals so that establishment of new catalyst library utilizing high stability and donation ability of pyridylidene.

研究分野：基礎科学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：カルベン ピリジリデン パラジウム X線結晶構造解析

1. 研究開始当初の背景

これまでにない新しい結合、新しい価数、新しい配位形式などをもつ「新規化学種」の創製は、原子や結合そのものの理解を深め同時にこれまでにない応用が広がるために、合成化学に新たな可能性をもたらす。炭素の配位不飽和種であるカルベンは一重項と三重項の状態があり、隣接した窒素原子からのπ供与によって一重項状態を取る安定なカルベンはNへテロ環カルベン(NHC)と呼ばれる。1991年にArduengoらによって単離されたNHCはその後様々な分野に応用され合成化学に大きく貢献している。NHCは遷移金属錯体の配位子として用いた場合、ホスフィンやアミンといった他の中性単座配位子より高い電子供与性を持ち、また解離速度が遅いために錯体の安定化にも寄与することから、多くの遷移金属触媒反応において高い触媒活性を実現している。オレフィンメタセシス反応や鈴木宮浦クロスカップリング反応にも非常に有用な配位子である。

カルベンの安定化には2つのヘテロ原子(窒素原子など)が必要であると考えられてきたが、Bertrandらは高い置換基を用いて速度論的に安定化することにより、片側にのみ窒素原子を有するNHCの単離に成功している(Science 2001, 292, 1901; 2009, 326, 559.)。これらの中には水素分子やアンモニアを開裂させるなど従来の有機分子では見られない特異な反応性を示すことが明らかになっており(Science 2007, 316, 439)、希少な遷移金属の代替として、並びに新しい反応剤や配位子としての応用が期待されている。

2. 研究の目的

本研究ではこれらの背景をもとにピリジン骨格を有するカルベン種の合成とその応用を目的とした。

ピリジンはベンゼンの炭素原子のひとつを窒素原子に置き換えただけの最も単純でよく知られた芳香環のひとつであり、多くの天然有機化合物、薬理活性物質、機能性材料に見られる基本骨格である。その異性体である2-ピリジリデン(図1)はHammick中間体と呼ばれ1937年にマススペクトルによって発生が示唆されているものの(J. Chem. Soc. 1937, 1724.)、以降70年以上も単離・構造決定には至っていない。2-ピリジリデンは遷移金属触媒反応の中間体として提唱されるなど含窒素複素環が関与する反応において鍵となる活性種であり、その発生の可否や反応性を精査することは含窒素複素環の合成化学において重要な知見となる。

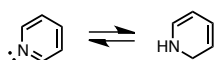


図1：ピリジンと2-ピリジリデン

3. 研究の方法

まずはピリジリデンの発生、単離、構造決

定、反応性の解明を行なった。次にこれらの知見をもとに、2座ピリジリデン配位子の設計およびパラジウムへの配位を検討した。

4. 研究成果

図2に、2-ピリジリデン前駆体の合成経路を示す。2-ピリジリデン前駆体として、1,3,5位に嵩高いアリール基を有するピリジニウム3を設計した。これによって、ピリジニウムの2位もしくは6位で発生すると考えられるカルベン炭素を立体的に保護することができると考えた。3の合成は、市販の化合物から4段階で完了し、X線結晶構造解析等で構造を確認した。

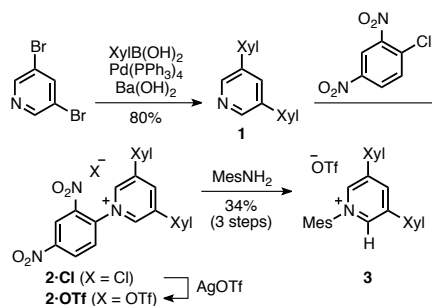


図2：2-ピリジリデン前駆体の合成

3に対して種々の塩基を作用させ、脱プロトン化反応を試みた。図3に示すように、リチウムヘキサメチルジシラジド(LiHMDS)もしくは水素化ナトリウム(NaH)をTHF中室温で作用させ、カルベン捕捉剤として知られる硫黄を加えたところ、ピリジンチオン5が高収率で得られた。また、硫黄の代わりに金錯体を用いると、2-ピリジリデン金錯体6が得られた。これらの結果から、2-ピリジリデン4が反応溶液中で発生していることが強く示唆される。

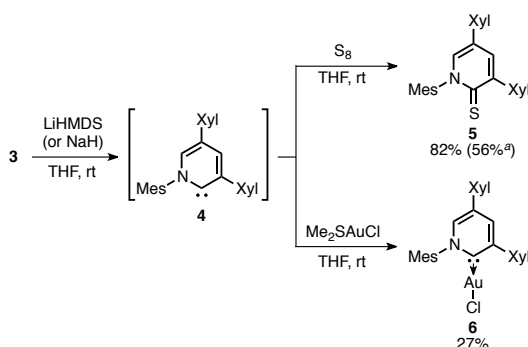


図3：ピリジンと2-ピリジリデン

ピリジニウム3と他の塩基との反応を図4に示す。tert-ブチルリチウムや水素化ホウ素ナトリウムとの反応では、求核反応が進行することを確認した。

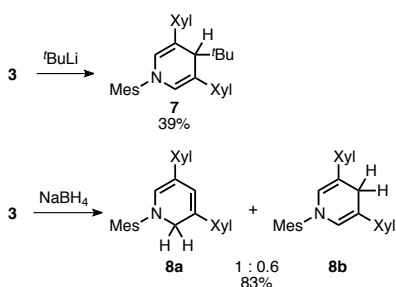


図 4 : 3への求核反応

最後に2-ピリジリデン種4の単離を試みた。塩基によって発生した4は、精製操作を行う際に徐々に分解し、ピロインドール9へと変化することが明らかとなった。想定される反応機構を図5に示す。まずピリジリデンの高い塩基性によってメシチル基の水素が引きぬかれ、それによって発生したベンジル位のアニオンがピリジニウムの2位を求核攻撃することで5員環が生成する。最後に空気などによる酸化反応によって芳香族化し、9が得られると考えられる。これは2-ピリジリデンの単離の困難さを示す一方で、2-ピリジリデンが非常に高い反応性をもつことを明らかにした。

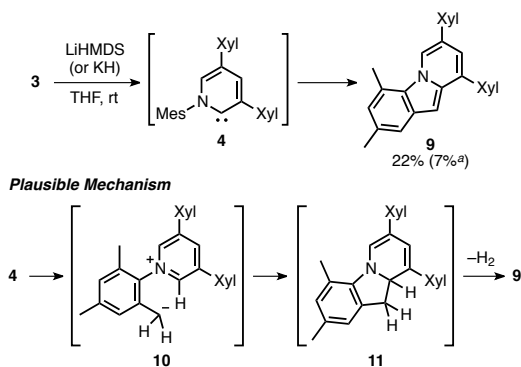


図 5 : ピリジリデンの分解機構

次にピリジリデンを遷移金属の配位子として用いた錯体形成を行なった。ピリジリデン配位子はNHCよりも高い電子供与性をもつことが明らかになっている。ピリジリデン配位子によって電子豊富になったパラジウムなどの遷移金属錯体は高酸化数状態が安定化されるため、芳香環C-H結合などの不活性な結合の酸化的付加反応が加速されると考えられる。まず、ピリジリデンの高い反応性を明らかにしたため、ピリジリデンの発生を伴わない合成経路の設定が必要である。また、配位子としての高い安定性をさらに引き出すため、5員環メタラサイクルによる2座配位が最も良いと考えた。図6に概要を示す。2-クロロ-3,3'-ビピリジルの2つの窒素にアルキル基を付加することでジカチオンとし、これに低酸化数金属を作用させることで、1段階目として炭素塩素結合の酸化的付加、2段階目に分子内炭素水素結合開裂が起き、2座ピリジリデン錯体が形成される。これは、非常によく用いられる2,2'-ビピリジル配位子の等電子構造であり、構造的にも電子的にも非

常に安定で電子供与能の高い配位子となることが期待できる。

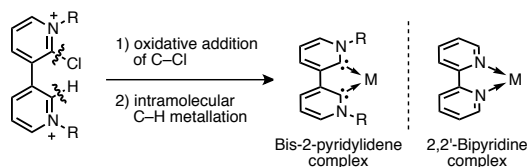


図 6 : 2座ピリジリデン錯体合成の概要

本法の優れた点として、合成経路が単純で簡便である点が挙げられる。配位子前駆体12は市販の化合物からわずか2段階で合成できるため、大量供給が可能であると考えられる。

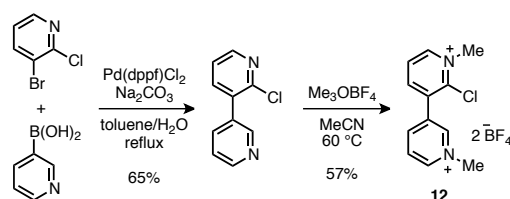


図 7 : 配位子前駆体の合成

次に、配位子前駆体と0価のパラジウム錯体との錯形成反応を試みた。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムと12をTHF中で加熱したところ、炭素塩素結合の酸化的付加が進行し単座ピリジリデン錯体13が得られた。13に対して炭酸ナトリウムを作用させると、分子内炭素水素結合開裂が進行し、目的とする2座ピリジリデンパラジウム錯体14を得ることに成功した。また、12、パラジウム、炭酸セシウムを同時に反応させることで、1段階で錯体14へと誘導することも可能である。X線結晶構造解析によって、14はデザイン通りの平面4配位型パラジウム錯体であり、非常に強固な配位形式であることを明らかにした。錯体14中の2座ピリジリデン配位子は空気、水、酸、塩基に対して安定であることから、様々な触媒反応への応用が期待できる。

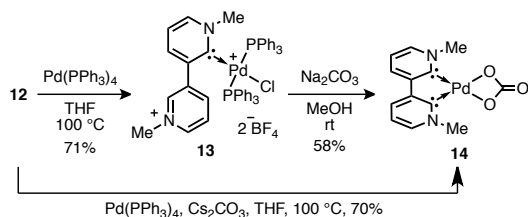


図 8 : 2座ピリジリデンパラジウム錯体

以上本研究では、新しい化学種「ピリジリデン」に着目し、基礎化学としての性質解明および合成化学への応用を指向した新錯体合成に成功した。本研究によって開発した錯体14は、非常に特異な電子的・立体的性質をもつだけでなく、市販の化合物からわずか3段階で合成可能であるという利点をもつ。またこの合成法はパラジウムだけでなく広く他の後周期遷移金属に応用可能であり、ピリジリデンの安定性と電子供与性を活かした

新たな触媒系の開発が期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. 秦一博、瀬川泰知、伊丹健一郎 "1,3,5-Triaryl 2-Pyridylidene: Base-Promoted Generation and Complexation" Chem. Commun. 2012, 48, 6642-6644.

2. 吉富哲志、瀬川泰知、伊丹健一郎 "Pyridine-Based Dicarbene Ligand: Synthesis and Structure of Bis-2-pyridylidene Palladium Complex" Chem. Commun. 2013, 49, 5648-5650.

[学会発表] (計9件)

1. 秦一博、瀬川泰知、伊丹健一郎、「Synthesis and Reactivity of Pyridylidene」Nagoya University Global COE in Chemistry 4th Annual Symposium、2011年6月15日、名古屋大学

2. 秦一博、瀬川泰知、伊丹健一郎、「ピリジリデンの合成と反応性」第38回有機典型元素化学討論会、2011年12月8日、石川県立音楽堂

3. 瀬川泰知、「N-heterocyclic Carbene and Its Boron Analogue」ミュンスター大学-名古屋大学IRTGプログラム 招待講演、2011年8月25日、ミュンスター大学

4. 吉富哲志、瀬川泰知、伊丹健一郎、「Complexation of Bidentate Pyridylidene Ligand to Transition Metals」第3回統合物質シンポジウム、2012年6月1日、西新プラザ

5. 吉富哲志、瀬川泰知、伊丹健一郎、「Synthesis and Reactivity of Palladium- and Nickel-Pyridylidene Complexes」The 14th Joint Seminar -University of Munster and Nagoya University-、2012年10月1日、名古屋大学

6. 吉富哲志、瀬川泰知、伊丹健一郎、「2座ピリジリデン配位子を有するパラジウム錯体の合成と構造」日本化学会第93春季年会、2013年3月25日、立命館大学

7. 瀬川泰知、「From Boron to Carbon」トロント大学 招待講演、2012年9月4日、トロント大学

8. 吉富哲志、瀬川泰知、伊丹健一郎、「Pyridine-Based Dicarbene Ligand: Synthesis and Structure of Bis-2-pyridylidene Palladium Complex」Nagoya Symposium 2013、2013年5月23日、名古屋大学

9. 吉富哲志、瀬川泰知、伊丹健一郎、「Pyridine-Based Dicarbene Ligand: Synthesis and Structure of Bis-2-pyridylidene Palladium Complex」The 15th Joint Seminar -University of Munster and Nagoya University-、2013年5月20日、名古屋大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]
ホームページ等

<http://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/>
<http://www.jst.go.jp/erato/itami/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

瀬川泰知 (SEGAWA Yasutomo)

研究者番号 : 2053464230

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし