

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17884

研究課題名(和文)ヘテロアレン類の  $\eta^1$ -配位挙動の解明

研究課題名(英文)Sigma/Pi Coordination of Heteroarenes to a Transition Metal Center

研究代表者

山本 浩二 (Yamamoto, Koji)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：70647198

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ヘテロアレン-パラジウム錯体はパラジウム触媒によるヘテロアレン類の分子変換反応における重要な鍵中間体として、興味を持たれている。しかしながら、 $\eta^1$ -ヘテロアレン-パラジウム錯体においては錯体が提唱されているのみであり、ヘテロアレン類の遷移金属中心に対する配位挙動はほとんど明らかになっていなかった。本研究では、インドール類のパラジウム単核中心に対する配位挙動を検討し、種々のインドール-パラジウム錯体を単離およびX線結晶構造解析によってその分子構造を明らかにした。実験的および理論的アプローチにより、ヘテロアレン-金属間の相互作用において、 $\eta^1$ -連続性が存在することを見出した。

研究成果の概要(英文)：The coordination behavior of heteroarenes to a palladium center has attracted much attention since their coordination has been thought to be involved in Pd-catalyzed transformations of heteroarenes. While the  $\eta^1$ -sigma-coordinating heteroarenes complexes have been proposed in the Pd-catalyzed processes, the coordination behavior of heteroarenes has been still elusive. We demonstrated that there is a sigma-pi continuum for  $\eta^1$ -indole-Pd complexes through successful isolation, systematic structure analysis and theoretical calculation analysis of a series of non-anchored indole-Pd(II) complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：ヘテロアレン パラジウム 錯体 sigma-pi連続性

### 1. 研究開始当初の背景

アレーン類の遷移金属種に対する配位挙動は古くから研究されており、 $\eta^6$ 配位をはじめ、 $\eta^2$ 配位、 $\eta^1$ 配位等、様々な配位形式をとることが明らかにされている。なかでも近年では、 $\eta^1$ 配位が注目されており、アレニウム形式で配位する $\sigma$ 錯体、アレーン配位する $\pi$ 錯体、さらにこれらの中間の性質を有する $\sigma/\pi$ 中間体が存在することが提案されている。 $\sigma$ 錯体と $\pi$ 錯体とではアレーンと中心金属との間に起こる電荷移動の程度が異なるため、両者は大きく異なる反応性を示すと考えられている。一方で、ヘテロアレーン類の遷移金属中心に対する配位挙動はほとんど研究されていない。ヘテロアレーン類は医薬品や天然物等の骨格に含まれており、ヘテロアレーン類の炭素-水素結合直接官能基化反応の触媒設計の観点からも重要であるにも関わらず、その鍵中間体であるヘテロアレーン-遷移金属錯体の構造に関しては未解明であった。例えば、ヘテロアレーンのひとつであるインドールのパラジウム触媒による炭素-水素結合直接官能基化は重要かつ有用な触媒反応であり、反応条件によって2位、3位の位置選択的官能基化を可能としている。しかしながら、これらの触媒反応の機構研究において、インドール-パラジウム錯体の配位形式は $\eta^1$ - $\sigma$ 錯体と $\eta^2$ - $\pi$ 錯体のみが提唱されており、配位形式と反応性の関係も明らかにされていない。加えて、 $\eta^1$ 配位の錯体に関しては、アレーン類の配位挙動にみられるように、インドール類においても $\eta^1$ - $\sigma/\pi$ -中間体錯体や $\eta^1$ - $\pi$ 錯体が存在する可能性あるにも関わらず、 $\eta^1$ - $\sigma$ 錯体のみが提唱されており、 $\eta^1$ - $\pi$ 錯体が中間体とする反応機構はこれまで考えられてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では置換活性なアセトニトリル配位子を有する種々のパラジウム(II)錯体に対してインドール配位子の導入を行い、インドール-パラジウム配位結合を有する錯体の単離および構造解明を目的とした。これまでに推測のみに基づいてきたヘテロアレーン-遷移金属錯体の $\sigma/\pi$ -配位形式を実験的に証明し、ヘテロアレーン-遷移金属錯体の配位形式に新たな概念を打ち出すことを目的とした。結合様式は実験・理論両面から系統的に調べ、インドール-パラジウム配位結合における $\sigma$ - $\pi$ 連続性を実証に取り組んだ。また、ヘテロアレーン類と遷移金属種との配位形式の相違に応じてどのような反応性を示すのかを明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、ヘテロアレーン-パラジウム錯体の合成と構造・反応性の解明に取り組んだ。化合物の同定は各種 NMR 測定、X 線結晶構造解析、元素分析により行った。空気や水に不安定な化合物を取り扱う際には Schlenk 技

術やグローブボックスを用いて窒素雰囲気下で実験を行った。

### 4. 研究成果

インドール類のパラジウム(II)単核中心に対する配位挙動を検討し、種々のインドール-パラジウム錯体を単離および X 線結晶構造解析によってその分子構造を明らかにした。実験的および理論的アプローチにより、ヘテロアレーン-金属間の相互作用において、 $\sigma$ - $\pi$ 連続性が存在することを見出した。置換活性なアセトニトリル配位子を有するジカチオン性パラジウム(II)錯体 **1** とインドール誘導体とを反応させることにより、 $\eta^1$ - $\sigma$ -インドール-パラジウム錯体 **3-H**、**3-Me** をそれぞれ単離することに成功した(図1)。一方、ジフェニルホスフィノエタン(dppe)を配位子に有するジカチオン性パラジウム(II)錯体 **2** とメチルインドールとの反応によって $\eta^1$ - $\sigma/\pi$ -中間体インドール-パラジウム錯体 **4-Me** が形成することを見出した(図1)。これらの錯体の構造は X 線結晶構造解析によって明らかにした(図2)。錯体 **3-Me** のインドール骨格は、フリーのインドールと比べて、N1-C2 結合は短く、また、C2-C3 結合は長くなっており、これらの結合長はカチオン性インドリウムの N1-C2、C2-C3 結合と同程度であった。一方、錯体 **4-Me** のインドール骨格の N1-C2 結合長や C2-C3 結合長は、フリーの中性インドールの結合長に近い値を示した。これらの結果は、これまで明らかにされてこなかったヘテロアレーン-遷移金属錯体において $\sigma$ - $\pi$ 連続性が存在していることを実験的に初めて実証した例である(図3)。

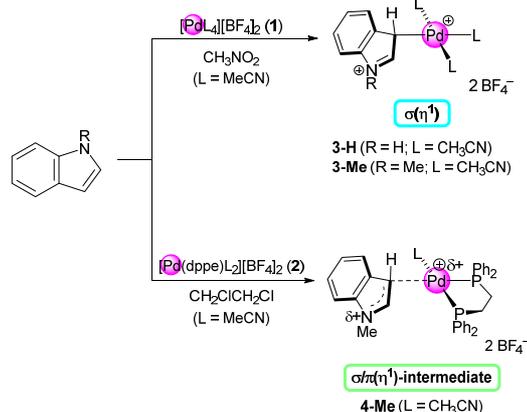


図1.インドール-パラジウム錯体の合成

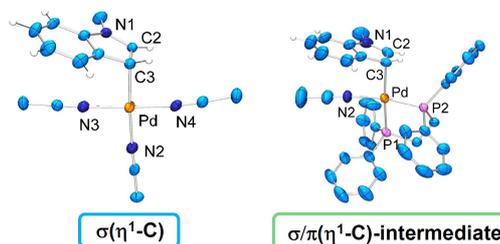


図2.インドール-パラジウム(II)錯体 **3-Me** および **4-Me** の Ortep 図

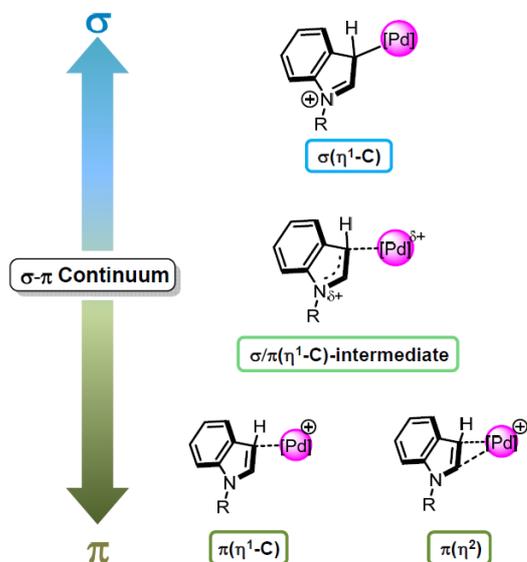


図3. インドール - パラジウム錯体の $\sigma$ - $\pi$ 連続性

インドール - パラジウム(II)錯体における $\sigma$ - $\pi$ 連続性は理論計算により裏付けられた。 $\sigma$ 性が大きくなるにつれて N1-C2 の結合長が短くなり、一方で C2-C3 および N1-C7a の結合長は長くなる傾向がみられ、これらの結合長の変化の度合いが $\sigma$ - $\pi$ 性を評価する際のよい指標になることが明らかになった。種々のインドール - パラジウム錯体の構造最適化を行い、インドール骨格において N1-C2, C2-C3, N-C7a の Mayer 結合次数と比較したところ、 $\sigma$ 錯体では大きな  $n_\sigma$  値を示し、 $\sigma/\pi$ -中間体錯体では比較的小さな  $n_\sigma$  値を示すことがわかった。 $n_\sigma$  値は $\sigma$ - $\pi$ 性を評価する指標になる。また、インドール配位子上の正電荷の大きさやインドール骨格平面と C3-H 結合軸との交角 (3 位炭素の  $sp^3$  性) も $\sigma$ - $\pi$ 性を評価する上でよい指標になることもわかった。

表1. インドール - パラジウム錯体の Mayer 結合次数と  $n_\sigma$  値(括弧内)

Model Compound	N-C2	C2-C3	N-C7a
N-methylindole	1.14 (0%)	1.67 (0%)	1.04 (0%)
PdCl <sub>2</sub> (N-methylindole)(HCN)	1.16 (4%)	1.38 (40%)	0.99 (22%)
[Pd(N-methylindole)(dippe)(Ph)] <sup>+</sup>	1.24 (18%)	1.40 (38%)	0.99 (22%)
[Pd(N-methylindole)(dippe)(HCN)] <sup>2+</sup>	1.30 (29%)	1.32 (49%)	0.96 (35%)
[Pd(N-methylindole)(HCN)] <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	1.57 (77%)	1.07 (83%)	0.85 (85%)
[N-methylindolium] <sup>+</sup>	1.70 (100%)	0.95 (100%)	0.81 (100%)
$\Delta BI$	-0.56	0.72	0.23

$$n_\sigma(\text{complex}) [\%] = [BI(\text{N-methylindole}) - BI(\text{complex})] / \Delta BI_0 \times 100$$

$$\Delta BI_0 = BI(\text{N-methylindole}) - BI(\text{N-methylindolium})$$

$\sigma/\pi$ -中間体錯体のインドール配位子は容易に他の配位性基質に置換される。例えば、錯体

4-Me に塩基を加えたところ、フリーのメチルインドールが観測された(図4)。一方で、 $\sigma$ -錯体 3-Me-L<sub>Mes</sub> に対して塩基を加えたところ、インドールの3位の脱プロトン化を鍵として 3,3'-ビインドリル錯体が生成することが明らかとなった(図4)。

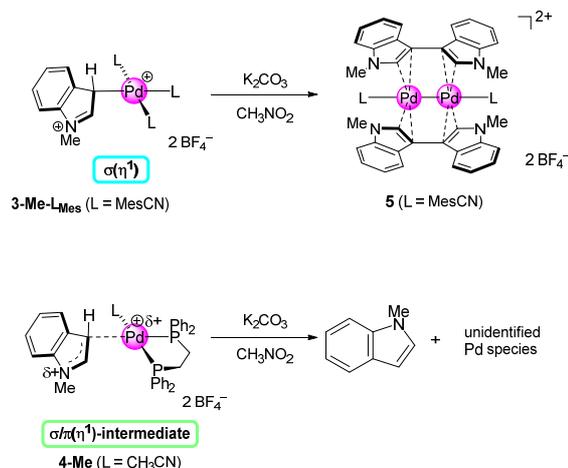


図4. インドール - パラジウム錯体と塩基との反応

本研究により明らかとなったヘテロアレーン - パラジウム錯体における $\sigma$ - $\pi$ 配位連続性の存在は、金属錯体によるヘテロアレーン活性化に関する重要な知見を与えると考えられる。すなわち、配位形式の相違( $\sigma$ -配位、 $\sigma/\pi$ -中間体配位、 $\pi$ -配位)により、ヘテロアレーン類の反応活性が異なることが考えられることを示した結果である。

## 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 1 件)

K. Yamamoto, S. Kimura, T. Murahashi,  $\sigma$ - $\pi$ -Continuum in Indole-Pd<sup>II</sup> Complexes; *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 5322-5326 (2017).

[学会発表](計 2 件)

山本浩二, 木村誠太, 村橋哲郎,  $\sigma$ - $\pi$  Continuum in Indole-Palladium(II) Complexes; 錯体化学会第 66 回討論会、2016、福岡

K. Yamamoto,  $\sigma$ - $\pi$  Continuum in Indole-Pd(II) Complexes, International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017)、2017、Ho Chi Minh, Vietnam

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山本 浩二 (YAMAMOTO KOJI )

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：70647198