

論文内容の要旨

論文題目

Syntheses and Applications of Novel Bowl-type Ligands for Transition Metal Complexes

(新規なボウル型配位子の開発と遷移金属錯体合成への応用)

氏名 大岡佳子

これまで当研究室では、高反応性化学種の安定化のため、Figure 1 に示すような bowl 型立体保護基を開発してきた。これらを活用すれば、模式図に示すように官能基同士の接近を効果的に抑制することにより、高反応性化学種の自己二量化や自己縮合を抑制できる。一方で、官能基の周辺には比較的広い空間が

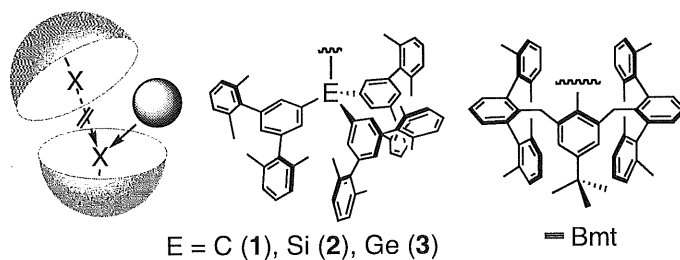


Figure 1

存在するため、適当な試剤との反応性は保持される。このような bowl 型分子を遷移金属への配位子として用いた場合、複数の配位が抑制され、基質との反応空間が確保された配位不飽和な錯体を形成しやすく、これら錯体は活性種の失活を防ぎつつしかも金属中心は基質との反応性を保つことができると期待される。そこで、本研究では bowl 型配位子の開発とその遷移金属錯体合成への応用として、bowl 型トリアリールホスフィン配位子、bowl 型イミド配位子を持つ遷移金属錯体の合成を検討した。

1. 剛直な dendroliamer 型骨格を有する新規な トリアリールホスフィン配位子およびその金属錯体の合成と構造

かさ高いホスフィン配位子の設計については、これまでに多くの研究がなされている。そこで、分子全体としては非常にかさ高いもののリン原子周辺に比較的広い空間を持つホスフィンとして、bowl 型立体保護基 **1-3** (Figure 1) のリン類縁体である トリアリールホスフィン TRMP (**4**)、*m*-テルフェニル基上の置換基のかさ高さを増した TRIP (**5**)、**4** の世代を上げた TRMP* (**6**)を開発した(Figure 2)。これらホスフィンの遷移金属への配位環境を明らかにするため、ホスフィン配位子と PdCl₂ との反応を検討したところ、かさ高い TRIP (**5**)および TRMP* (**6**)が、特徴的な構造を持つパラジウム錯体を形成することが明らかになった。すなわち TRMP* (**6**)を 1 および 2 当量用いた場合には、複核 **7** および単核錯体 **8** がそれぞれ生成した。一方で、TRIP (**5**)を用いた場合には、当量にかかわらず三核錯体 **9** のみが得られた(Scheme 1)。

三核錯体 **9** は、X 線結晶構造解析の結果、深いキャビティーを持つ TRIP が PdCl₂ の 3 量体を挟んだ構造であることが明らかとなった(Figure 3)。錯体 **9** は、構造決定された PdCl₂ の三量体錯体としては初めての例である。

さらに、これら Pd(II)錯体の X 線結晶構造解析の結果から、ホスフィン配位子の cone angle および SPS (substituent-phosphorus-substituent) angle を比較した(Figure 4)。配位子として一般的な PPh₃ と比べて、cone angle については TRIP (**5**)、TRMP* (**6**)ともに著しく増大しているのに対し、SPS angle については、TRMP* (**6**)においては PPh₃ に比べてむしろ小さくなっており、TRIP (**5**)においても増加はわずかであった。従ってこれらのホスフィン配位子は、PPh₃ に比べて三つのアリール基の立体反発をさほど増大させることなく分子サイズを増大できていることが明らかとなった。

さらに、ホスフィン配位子 **4-6** と Pd(dba)₂ を用いて、スチレンとハロベンゼンとの Mizoroki-Heck 反応を検討した結果、これらかさ高い配位子を用いた場合でも PPh₃ の場合と同程度の触媒活性が得られることがわかった。

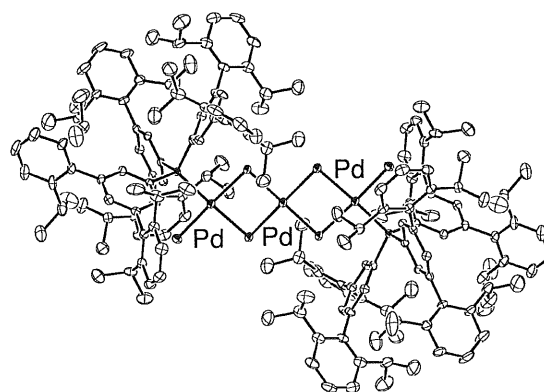
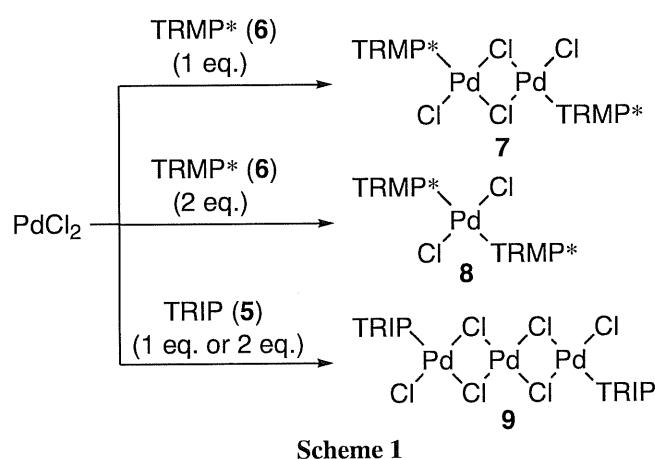
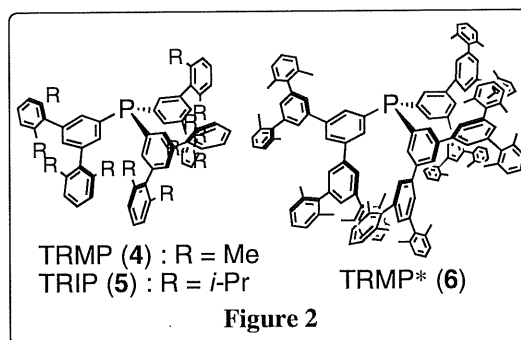


Figure 3. Crystal structure of [(PdCl₂)₃(TRIP)₂] (**9**).

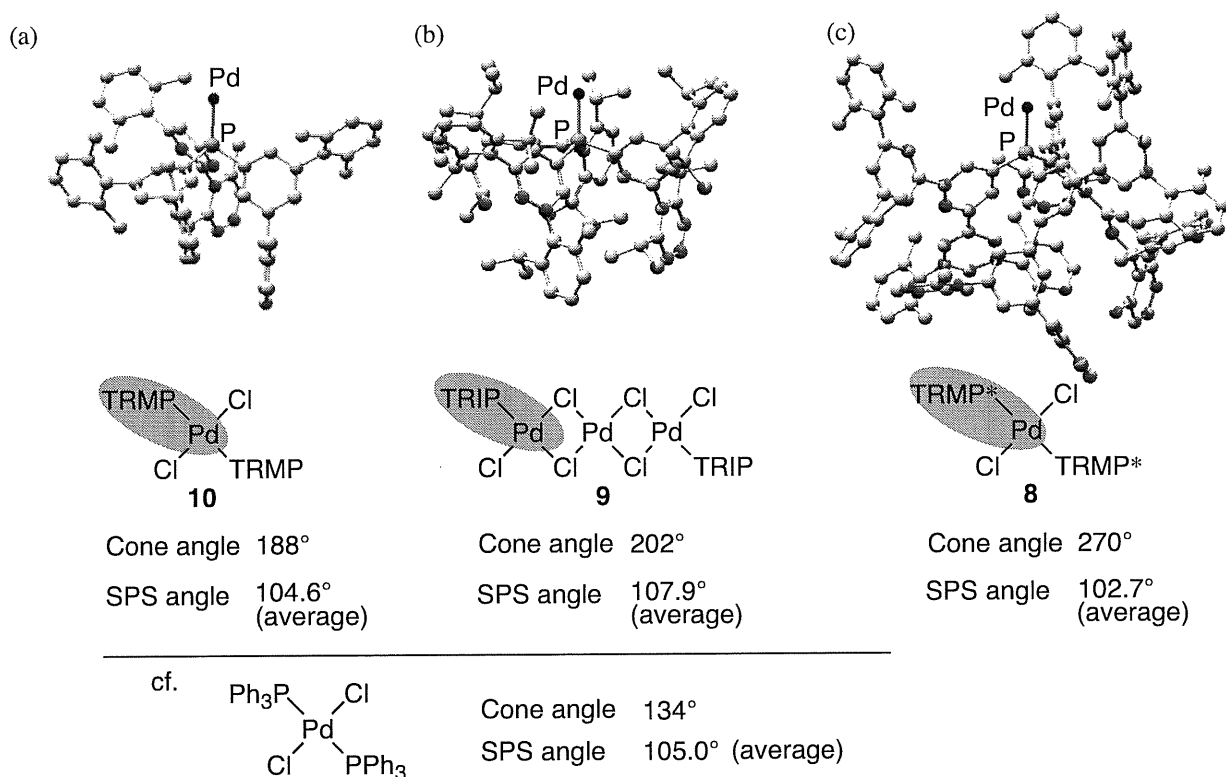
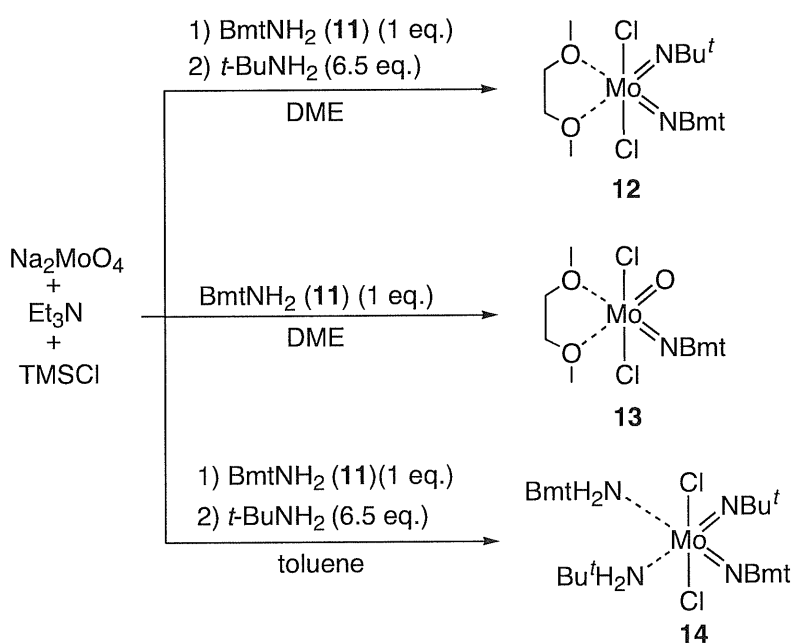


Figure 4. Structures of the Ar₃P-Pd moiety in complexes (a) [PdCl₂(TRMP)₂] (**10**), (b) [(PdCl₂)₃(TRIP)₂] (**9**), and (c) [PdCl₂(TRMP*)₂] (**8**).

2. bowl 型イミド配位子を有する遷移金属イミド錯体の合成、構造、および反応

遷移金属イミド錯体は、触媒的 C=N 二重結合形成反応の中間体と考えられているが、通常二量化により、不活性種へ変化しやすい。そこで、すでに当研究室で開発している bowl 型置換基の一つである Bmt 基 (Figure 1) を有するイミド配位子を用いて、二量化などによる失活を起こしにくいビス(イミド)モリブデン錯体の合成について検討した。

DME 中、Na₂MoO₄、Et₃N、TMSCl、BmtNH₂ (**11**)、および *t*-BuNH₂ を反応させたところ、ビス(イミド)モリブデン錯体 **12** が主生成物 (ca. 70%) として得られた (Scheme 2)。同様の反応を、**11** のかわりに 2,6-ジイソプロピルアニリンを用いて行った場合には 3 種類のビス(イミド)錯体の混合物が得られたと報告されているが、**11** の反応では BmtN 配位子がモリブデン上に二つ導入されたと考えられる錯体は観測されなかった。また、**12** は不活性ガス雰囲気下で取り扱う必要



があるが、BmtN ユニットを *t*-BuN に置換した、文献既知のビス(イミド)錯体 [Mo(NBu^t)₂Cl₂(DME)] と比較して安定であった。*t*-BuNH₂ を添加せず 1 当量の 1-adamantanamine を用いた反応の場合、ビス(イミド)錯体とオキシイミド錯体の混合物が得られることが報告されている。そこで、1 当量の BmtNH₂ (**11**) を用いて同様の反応を行ったところ、ほぼ定量的にオキシイミド錯体 **13** のみが得られた。これらの結果は Bmt 基の立体的特長が現れた結果と考えられる。このような Bmt 基を持つイミド錯体の場合には、その立体保護効果のために DME を配位させなくてもある程度安定な錯体を合成できると期待され、その場合触媒活性が高まると予想される。そこで、補助配位子を持たないビスイミドモリブデン錯体の合成のため、反応溶媒を DME からトルエンに変更したところ、モリブデン中心に Bmt イミド、および *t*-Bu イミド、*t*-BuNH₂ が配位し、さらに BmtNH₂ (**11**) も弱く相互作用した錯体 **14** が得られた。**12**、**13** および **14** は、X 線結晶構造解析の結果、Mo 中心が大きく歪んだオクタヘドラル構造をとっていることが明らかとなった(Figure 5)。また、錯体 **14** の C₆D₆ 中の ¹H NMR のスペクトルから、**14** は溶液中では BmtNH₂ (**11**) が解離した構造をとるものと推察された。

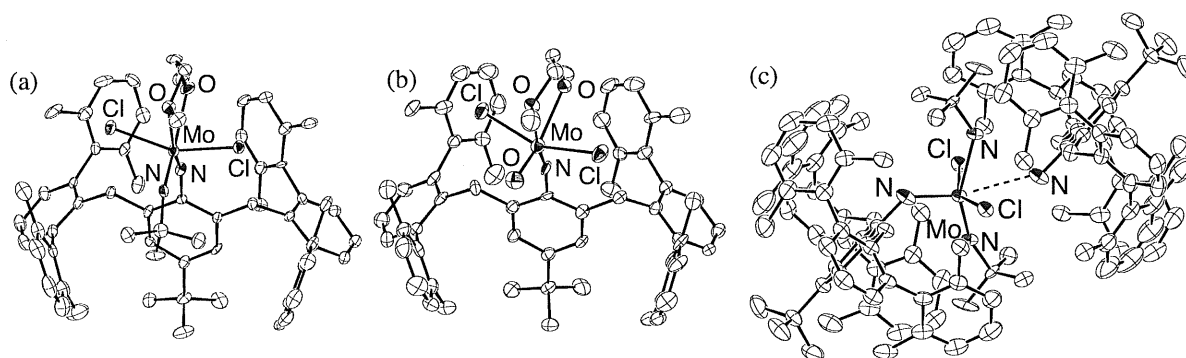
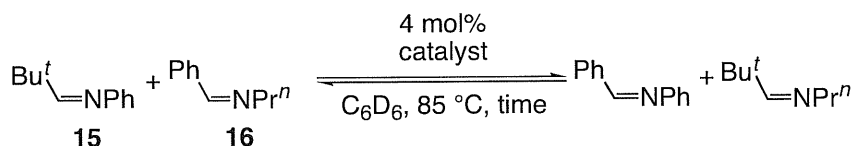


Figure 5. Crystal structures of (a) Mo(NBmt)(NBu^t)Cl₂(DME) (**12**) and (b) Mo(NBmt)(O)Cl₂(DME) (**13**) and (c) Mo(NBmt)(NBu^t)Cl₂(BmtNH₂)(*t*-BuNH₂) (**14**).

次に、触媒的イミンメタセシス反応について検討した。これまで、イミド錯体を用いた触媒的イミンメタセシス反応は、イミド錯体の二量体形成などによる失活のため困難であり、数例の報告があるのみであった。



Scheme 3

そこで、ビス(イミド)錯体 **12** と **14** を用いて *t*-BuCH=NPh (**15**) と PhCH=NPrⁿ (**16**) の触媒的メタセシス反応を行ったところ、**14** を用いた場合、**12** と比較し非常に速く反応が進行することが明らかとなった(Scheme 3)。錯体 **14** は、溶液中において BmtNH₂ (**11**) が解離し、配位不飽和な錯体が生成しやすいため高活性を示したと考えられる。さらに、この反応においては、期待したとおり、二つのイミドユニットのうち *t*-BuN ユニットが反応に用いられ、BmtN ユニットは Mo に結合した状態で立体保護効果を及ぼしていることが示唆された。

以上、本研究では、金属中心を遠隔的に取り囲む新規な bowl 型配位子を開発し、これらを活用することにより、金属上に導入される配位子の数を効果的に制御できることを明らかにした。