

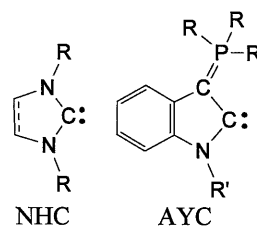
論文内容の要旨

論文題目： Study on Highly Electron-donating Carbenes Bearing an Ylide and Their Transition Metal Complexes

(イリドを有する高電子供与性カルベンとその遷移金属錯体に関する研究)

氏名 中藤 慎也

カルベンは通常、高活性な反応中間体であるが、置換基にアミノ基を用いた N-heterocyclic carbene (NHC) は安定に単離され、盛んに研究されている。近年、NHC は種々の遷移金属触媒の配位子として幅広く応用され、その有用性は主に NHC の遷移金属への高い電子供与能に因ることが明らかとなってきた。そこで筆者は、NHC の特長である電子供与能をさらに高めるべく、新規なカルベンとして、リンイリドを導入したアミノイリドカルベン AYC に着目した。

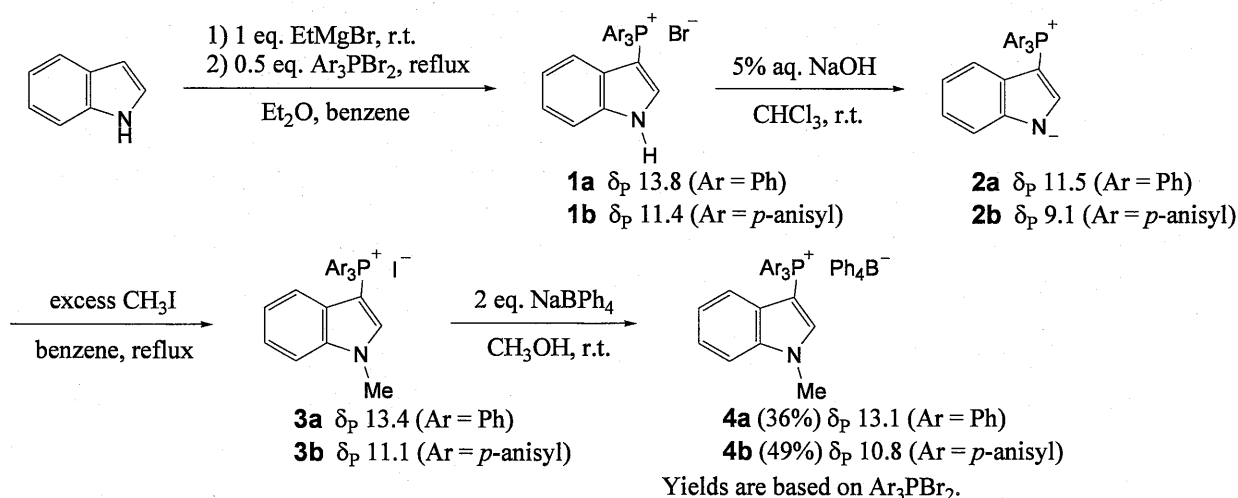


すなわち、窒素に代わりイリド炭素がカルベン炭素へ π 電子供与し、遷移金属からカルベン炭素への π 逆供与を抑えると共に、リンイリド部位の炭素は窒素に比較し誘起的な電子求引性が低いため、遷移金属に配位した場合、高い電子供与能を示すと期待される。対応するイソシアニド錯体から誘導された AYC の錯体(M = Pt, Cr, Mo, W)は Michelin らによって報告されているが、その特殊な合成法のため汎用性に欠け、NHC 錯体との配位能の比較や、触媒能の検討に至っていない。そこで、本研究ではカルベン AYC の発生手法の確立、および AYC を用いた種々の遷移金属錯体の合成と性質について検討を行った。

1. カルベン前駆体の合成

文献に従い、インドールから 3 step でリン上の置換基がフェニル基のホスホニウム塩 **3a** を合成した。**3a** は THF に難溶であったため、アニオン交換を行い、THF に可溶性なホスホニウム塩 **4a** を新規に合成した。また、その誘導体として、同様の手法を用いてリン上の置換基がアニシル基の **4b** や、N 上の置換基が *n*-Bu, *i*-Pr 基であるホスホニウム塩を合成し、AYC の立体的・電子的な性質の fine-tuning を可能とした(Scheme 1)。

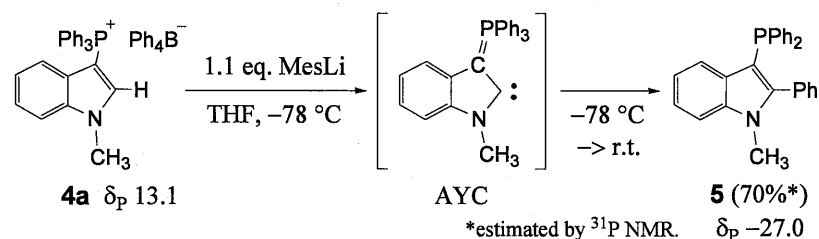
Scheme 1.



2. カルベンの発生と反応性

ホスホニウム塩 **4a** と塩基との反応により、AYC の発生を検討した。THF 中、-78 °C で **4a** とメシチルリチウム (MesLi) を反応させ、反応溶液を室温まで上昇させたところ、リン上のフェニル基がインドールの 2

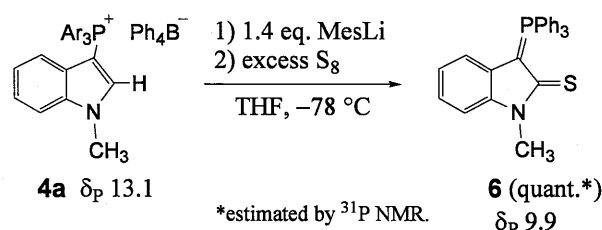
Scheme 2.



位へ 1,3-転位したホスフィン **5** が生成し、AYC の発生が示唆された (Scheme 2)。転位の反応機構として、カルベンのローンペアがリン上のフェニル基のイプソ位の炭素を求核攻撃する S_NAr 型の機構 (Path A) と、フェニル基が電子対を伴ってカルベンの空の p 軌道に求核攻撃する機構 (Path B) が考えられる。通常の高活性なカルベンに見られる 1,2-転位では、Path B と同じく、カルベンの空の p 軌道への移動基の求核攻撃により進行することが知られている。分子軌道計算の結果、AYC のフロンティア軌道である、HOMO および LUMO+1 がそれぞれカルベン炭素の σ 供与性の分子軌道およびリン上のフェニル基の π 軌道に対応していることが分かり、S_NAr 型の機構で転位が進行していると考えられる。また、遷移状態計算においても S_NAr 型の機構を支持する結果が得られた。一方で、通常のカルベンでは LUMO に対応するカルベン上の空の p 軌道が、AYC においてはイリド炭素および窒素の π 供与により LUMO+6 と高くなっており、これが AYC と通常のカルベンで反応機構が異なる理由であると考えられる。

AYC が室温では転位することがわかったので、-78 °C での硫黄による捕捉を検討し、チオアミド **6** を定量的に得た (Scheme 3)。この結果から、AYC が低温下において捕捉されうる程度の安定性を有することが分かった。

Scheme 3.



3. Rh 錯体の合成

NHC の Rh 錯体は比較的安定であり、容易に合成・単離できることが知られている。そこで、AYC-Rh 錯体の合成を検討した。ホスホニウム塩 **4a** と MesLi との反応の後、{Rh(cod)Cl}₂ と反応させることで {(AYC)Rh(cod)Cl} 錯体 **7** を合成した (Scheme 4)。さらに、**7** と CO との反応により {(AYC)Rh(CO)₂Cl} 錯体

8へと誘導した。**7**と**8**はそれぞれ、各種 NMR および X 線結晶解析により構造を決定した(Figure 1,2)。**7**と**8**のカルベン炭素の¹³C NMR のシフト値はそれぞれ、 δ 200.6, 187.8 に観測され、NHC-Rh 錯体においてみられるカルベン炭素に特有な低磁場のシフト値と一致していた。また、**7**の Rh-C_{carbene} 結合長(2.036 (2) Å)と Rh 周りの構造パラメータは{(NHC)Rh(cod)Cl}錯体で報告されている値と同程度であった。C_{carbene}-C_{ylide} 結合長(1.417 (3) Å)および C_{carbene}-N 結合長(1.378 (3) Å)は通常の C-C 単結合(1.54 Å)および C-N 単結合(1.52 Å)より短く、イリド炭素および窒素のカルベン炭素への π 電子供与が見られた。一方で、C_{carbene}-N 結合長は{(NHC)Rh(cod)Cl}錯体で報告されている値(1.32–1.37 Å)よりやや長く、アミノ基の π 電子供与は NHC 錯体に比べやや弱いと考えられる。

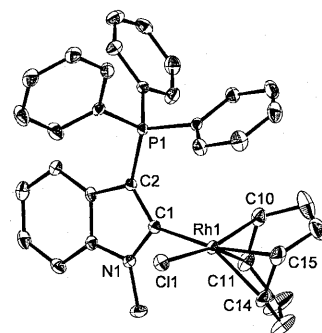
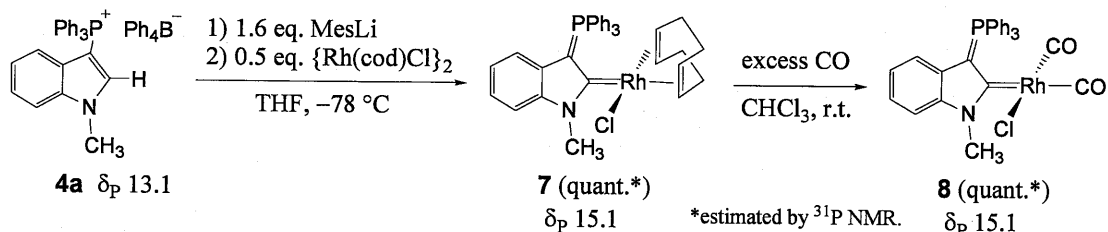


Figure 1. ORTEP drawing of **7**.

Scheme 4.



4. 電子供与能の評価

{LRh(CO)₂Cl}錯体の IR におけるカルボニル伸縮振動の値は配位子 L の電子供与能の強さの指標となっている。{(AYC)Rh(CO)₂Cl}錯体 **8** の CO 伸縮振動を測定したところ、現在まで知られているカルベンの中で最も低波数側に観測されることがわかった(Table 1)。すなわち、一般的な NHC である **13-15** や、近年報告されている立体的・電子的に改良し、電子供与能を高めたカルベン **9-12** と比較して、AYC が最も電子供与能が高いカルベンであることが示唆された。

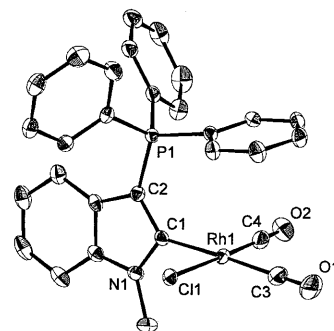


Figure 2. ORTEP drawing of **8**.

Table 1. IR carbonyl frequencies $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) for *cis*-[LRh(CO)₂Cl] complexes.

L	AYC	9	10	11	12	13	14	15
$\bar{\nu}$ (CO _{cis})	2062	2062	2057	2059	2070	2076	2081	2089
$\bar{\nu}$ (CO _{trans})	1962	1976	1984	1985	1989	1996	1996	2009
average	2012	2018	2021	2022	2030	2036	2039	2049

AYC の高い電子供与能について知見を得るため、AYC と NHC のモデル化合物について B3LYP/6-31G(d)レベルで分子軌道に関する計算を行った(Figure 3)。カルベン炭素の空の p 軌道に相当する π 受容性軌道のエネルギーレベルに関しては、AYC(0.60 eV)は NHC(-0.24 ~ 1.69 eV)と同程度であるの

に対し、カルベン炭素の sp^2 軌道に相当する、 σ 供与性軌道のエネルギーレベルについては、AYC (-4.4 eV) は NHC ($-5.8 \sim -5.2$ eV) に比べ高いことが明らかとなった。従って、AYC は、 π 受容能が NHC と同程度に低く、AYC の高い電子供与能は σ 供与能の高さに由来すると考えられる。

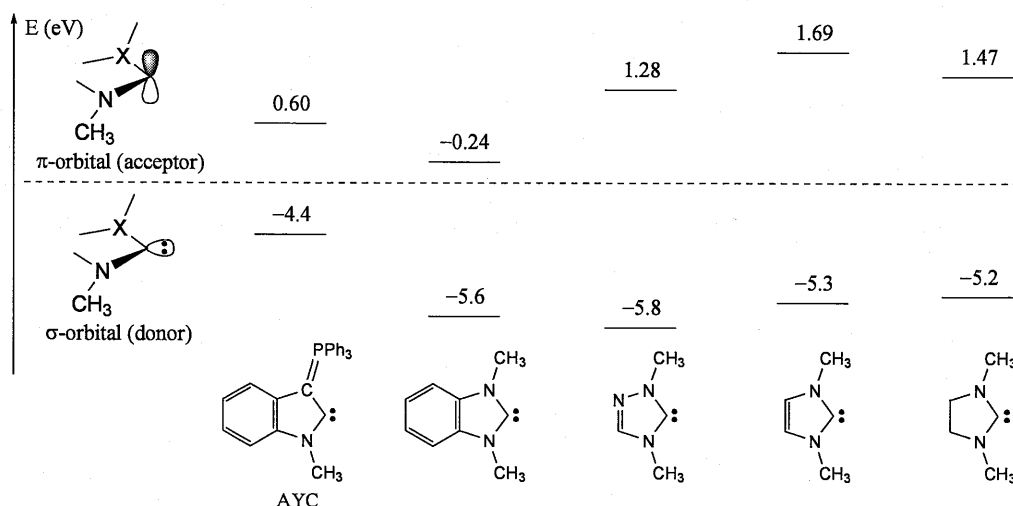


Figure 3. Energy levels of σ -donating orbitals and π -accepting orbitals.

5. Pd 錯体の合成

NHC を有する遷移金属錯体の中で、Pd 触媒はクロスカップリング反応など特に有用である。そこで、AYC を有する Pd 錯体の合成を行った。 $\{Pd(allyl)Cl\}_2$ 存在下、ホスホニウム塩 **3a** と *t*-BuOK を反応させることで、 $\{(AYC)Pd(allyl)I\}$ 錯体 **16** が 2 種の異性体の混合物として得られ (Scheme 5)、X 線結晶構造解析にも成功した。**16** の ORTEP 図を Figure 4 に示す。Pd 上のハロゲン原子が **3a** のカウンターアニオンに由来するヨウ素原子に交換しており、これは Pd-I 結合が Pd-Cl 結合より強いことに由来すると考えられる。また、*in situ* で発生させた **16** がアリールブロミドとモルホリンの Buchwald-Hartwig 反応において活性を示した。

Scheme 5.

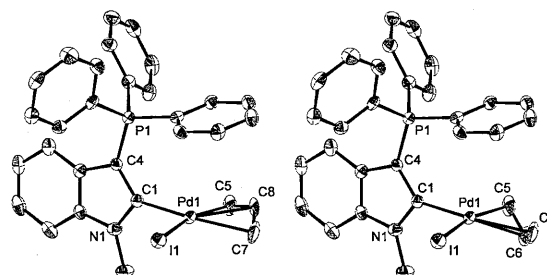
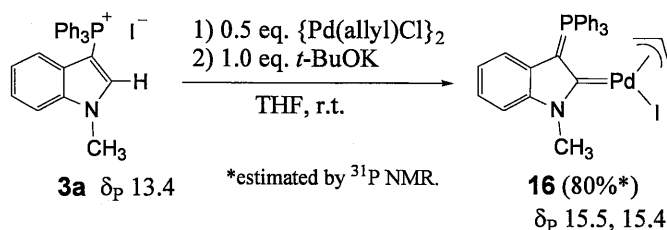


Figure 4. ORTEP drawings of **16**.

以上、筆者は博士課程において、リンイリドをドナー性置換基として有する新規なカルベン AYC の発生法を開発し、Rh, Pd 錯体を合成することに成功した。Rh 錯体の性質および理論計算から、AYC が現在まで報告されているカルベンの中で最も高い電子供与能を有することを見出した。このことから、電子豊富な配位子を必要とする触媒反応において、AYC が反応を促進する優れた配位子になると期待される。