

キラルトリアゾリデンパラジウム錯体の不斉クロスカップリング反応の触媒作用 Chiral Triazolylidene-Pd-PEPPSI in Asymmetric Cross-Coupling Catalysis

応用化学専攻 星野 舜

HOSHINO shun

1. 緒言

N-ヘテロサイクリックカルベン(NHCs)はその特異な電子供与能により、一般的なホスフィン配位子と比べ高活性な配位子として注目されている。また、カルベン炭素の隣接基の一つがヘテロ原子から炭素原子へと置き換わったメソイオンカルベン(MICs)はイミダゾール-2-イリデンに比べ、より優れた電子供与能を有することが明らかになっている。⁽¹⁾

MICs である 1,2,3-トリアゾール-5-イリデンは、前駆体であるトリアゾールが[3+2]環化付加反応により簡便に合成でき、置換基多様性があるため、遷移金属触媒の配位子として用いた研究は多くなされている。⁽²⁾ 一方で、キラル部位を有する 1,2,3-トリアゾール-5-イリデン配位子の研究はこれまでにいくつか例(Fig. 1.)はあるが、高エナンチオ選択的に触媒的不斉合成を達成した例は少なく、不斉炭素-炭素結合の形成を達成した例はない。⁽³⁾

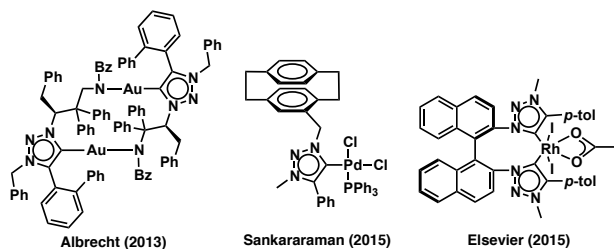
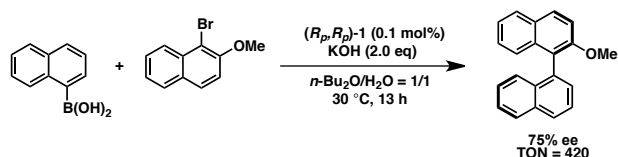


Figure 1. キラルトリアゾリデン金属錯体の例

本研究では、キラル部位として面性不斉フェロセンを導入した新規キラルトリアゾリデン配位子およびその Pd-PEPPSI 錯体の合成と電子的、立体的性質を明らかにした。また、この Pd 錯体は触媒的不斉鈴木・宮浦クロスカップリング反応において、高い触媒活性とエナンチオ選択性を示したことを報告する。(Scheme 1.)

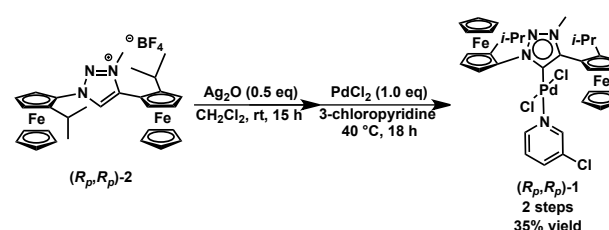


Scheme 1. 不斉鈴木・宮浦クロスカップリング

2. 実験方法

2.1. 錯体 1 の合成法

Scheme 2 の合成法に従い、トリアゾリウム 2 より銀錯体を経由し、金属交換反応をすることにより目的の Pd-PEPPSI 錯体 1 を合成した。また、錯体 1 は単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにし、絶対配置を決定した。(Fig. 2.)



Scheme 2. Pd-PEPPSI 錯体 1 の合成

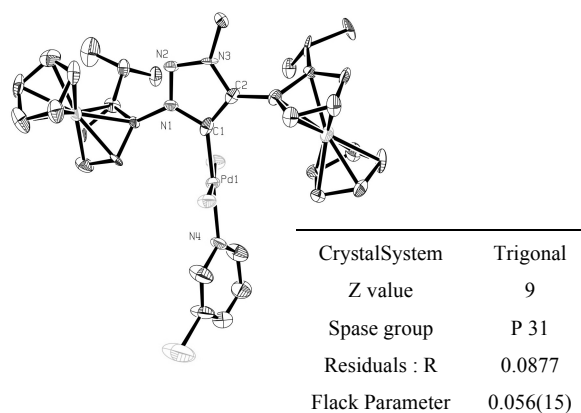


Figure 2. 錯体 1 の単結晶 X 線構造解析

3. 結果及び考察

3.1. 中心金属周りの嵩高さの比較

今回合成した配位子と過去に報告されている NHC、MIC 配位子(Fig. 3.)の Pd-PEPPSI 錯体の単結晶 X 線構造解析データを参考に、中心金属周りの嵩高さの指標となる % V_{bur} を算出した。(Table 1.) その結果、TfC* の % V_{bur} は非常に嵩高いとされる IPr* には及ばなかったが、一般的に高活性触媒として利用される IMes, IPr などよりも大きい値であり、非常に嵩高いことが明らかとなった。

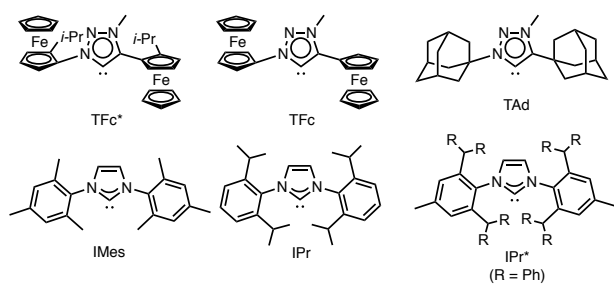


Figure 3. 様々な NHC と MIC

Table 1. 様々な Pd-PEPPSI 錯体における % V_{bur}

Complex	Pd-C _{NHC}	Pd-N _{Py}	% V_{bur}
[Pd(IMes)(3-CIPy)Cl ₂] ^(5a)	1.962(4)	2.117(3)	34.2
[Pd(IPr)(3-CIPy)Cl ₂] ^(5a)	1.969(3)	2.137(2)	34.3
[Pd(IPr*)(3-CIPy)Cl ₂] ^(5a)	1.974(6)	2.132(6)	43.1
[Pd(TAd)(3-CIPy)Cl ₂] ⁽²⁾	1.972(3)	2.111(2)	37.1
[Pd(TFc*)(3-CIPy)Cl ₂]	1.971(1)	2.115(1)	42.2

3.2. 中心金属への電子供与能の比較

FTIR を用いて、Ir-CO 結合の伸縮振動を測定しそのデータを元に TEP を算出する事で、今回合成した配位子と他の NHC、MIC 配位子(Fig. 3.)における電子供与能を比較した。(Table 2.) その結果、TFc*配位子が TEP の値が一番小さかったため、Ir-CO 結合へのトランス効果がより大きく、他の配位子よりも高い電子供与能を有していると言える。

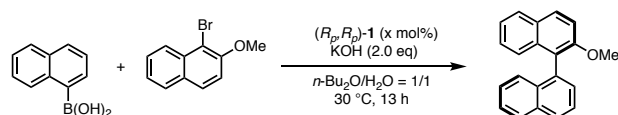
Table 2. Ir 錯体の CO 伸縮

Complex	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	$\nu_{av}(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	TEP (cm ⁻¹)
[Ir(IMes)(CO) ₂ Cl] ^(5b)	2066,1980	2023	2050
[Ir(IPr)(CO) ₂ Cl] ^(5b)	2067,1981	2024	2050
[Ir(IPr*)(CO) ₂ Cl] ^(5a)	2068,1984	2026	2052
[Ir(TMes)(CO) ₂ Cl] ^(5c)	2062,1976	2019	2046
[Ir(TFc)(CO) ₂ Cl] ^(5d)	2060,1977	2018	2045
[Ir(TFc*)(CO) ₂ Cl]	2058,1976	2017	2044

3.3. 不斉鈴木・宮浦クロスカップリング

錯体 **1** を不斉鈴木・宮浦クロスカップリング反応へ用いたところ、触媒量を減らすに従い、収率の低下と原料消費が低下したが結果として、触媒量 0.1 mol% で収率 42% (TON = 420)、75% ee で目的物が得られ、高い触媒活性を示した。(Table 3.)この高い触媒活性の要因として、2.2.および 2.3.で明らかにした TFc*配位子の高さによる還元的脱離の促進と高い電子供与能による酸化的付加の促進の2つが影響していると考えられる。

Table 3. 不斉鈴木・宮浦クロスカップリング



Entry	X (mol%)	Yield (%)	TON	ee (%)
1	5.0	88	18	74
2	3.0	86	29	74
3	1.0	86	86	75
4	0.5	84	168	75
5	0.4	76	185	74
6	0.3	74	247	74
7	0.2	72	360	75
8	0.1	42	420	75

4. 結論

今回、面性不斉フェロセンを有する新規キラルトリアゾリデン-Pd-PEPPSI 錯体 **1** を合成し、その電子的、構造的および触媒的性質を調べた。その結果、錯体 **1** は、非常に高い電子供与性 (TEP = 2044 cm⁻¹) および著しい立体的嵩高さ (% V_{bur} = 42.2) を有することが明らかとなった。また、これらの性質により錯体 **1** は、不斉鈴木・宮浦クロスカップリングにおいて高い触媒活性を示した。(TON = 420)

引用文献

- (1) Bertrand, G. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759.
- (2) Fukuzawa, S. *et al. Tetrahedron* **2015**, *71*, 1509.
- (3) a) Albrecht, M. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13193. b) Sankararaman, S. *et al. RSC Adv.* **2015**, *5*, 21558. c) Elsevier, C. J. *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2948.
- (4) Fukuzawa, S.-i. *et al. Synlett* **2013**, *24*, 843.
- (5) a) Nolan, S. P. *et al. Organometallics* **2012**, *31*, 6947. b) Nolan, S. P. *et al. Organometallics* **2008**, *27*, 202. c) Fukuzawa, S.-i. *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1387. d) Sarkar, B. *et al. Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 576.

対外発表

日本化学会第 97 春季年会 (口頭)
EuChemS International Organometallic Conference XXII (ポスター)
第 64 回有機金属化学討論会 (ポスター)