

シリル基を導入した N-ヘテロ環状カルベン 錯体の合成と触媒性能評価

SATテクノロジー・ショーケース2018

■ はじめに

C-N結合形成反応で合成できる芳香族アミン類は、電子材料や医薬品、それらの合成中間体として知られており、有機合成において重要な化合物である。

近年、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)を配位子としたPd錯体が、C-Nカップリング反応を効率良く進行させる触媒として注目を集めている。NHCは強い σ ドナー性と弱い π アクセプター性を有することから、金属原子へ強く配位して、金属の電子密度を高める効果が知られている。

NHCは五員環の4位及び5位の炭素原子(バックボーン炭素)を修飾することにより電子特性を調整できることが知られている。実際に、バックボーン炭素にジメチルアミノ基を導入した(NHC)Pd錯体が、導入前の錯体と比べて触媒活性が向上した例が報告されている。

今回、我々はNHCのバックボーン炭素にシリル基を導入することでNHCの電子供与性を向上させ、触媒反応における酸化的付加を加速できるのではないかと考え、検討を行った。

■ 研究内容

1. シリル基を導入した配位子(Si-IPr)の合成

NHCのうち、C-Nカップリング反応において広く利用されているIPrの四位炭素にシリル基を導入した新規の配位子(Si-IPr)の合成に成功した(Scheme 1)。

従来、バックボーン炭素を修飾したNHC配位子の合成には多段階のステップ数を必要としたが、本合成法ではIPrをベースに2ステップかつ比較的穏和な条件でSi-IPrが高収率で合成可能であり、反応させるケイ素試薬を変えることで様々なシリル基を導入することができる。

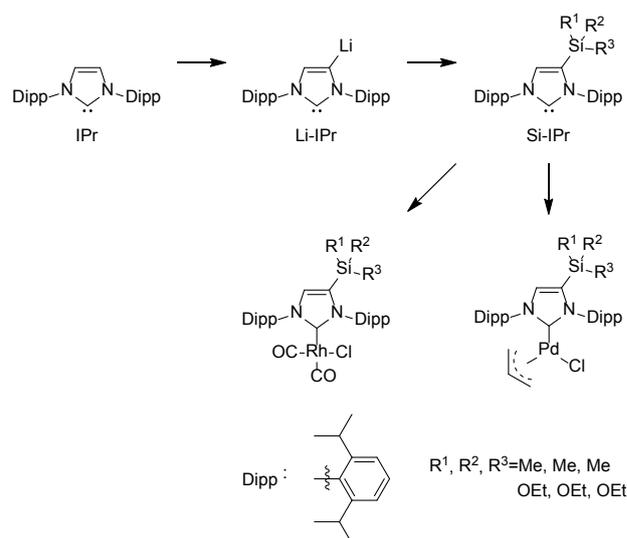
2. (Si-IPr)Rh(CO)₂Cl錯体の合成

合成したSi-IPrの電子供与性を評価するためにSi-IPrから(Si-IPr)Rh(CO)₂Cl錯体を合成し(Scheme 1)、IR測定を行った。その後、カルボニル基の伸縮振動数からTEP(Tolman electronic parameter)を算出し、シリル基導入前の(IPr)Rh(CO)₂Cl錯体のTEP値と比較した。

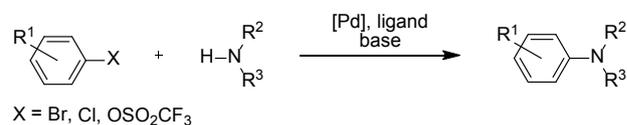
3. (Si-IPr)Pd(allyl)Cl錯体の合成

Si-IPrから(Si-IPr)Pd(allyl)Cl錯体を合成し(Scheme 1)、Buchwald-Hartwig反応によって触媒活性を評価した(Scheme 2)。その結果、シリル基を導入してNHCの電子供与性を向上させることによって、対応するPd錯体が高い触媒活性を示すことを見出した。

また、基質の適用範囲も広く、脂肪族アミンの合成だけではなく、有機EL等の材料であるトリフェニルアミン類の合成にも利用できることが明らかとなった。反応機構及び収率とTEPの関係性についても考察する。



Scheme 1. Synthesis of Pd and Rh complexes



Scheme 2. Buchwald-Hartwig reaction

代表発表者 畠山 航平(はたけやま こうへい)
所属 茨城大学大学院理工学研究科
理学専攻化学コース修士二年
産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター
触媒固定化設計チーム
問合せ先 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5
E-mail khatakeyama@aist.go.jp

■キーワード: (1) 触媒化学
(2) 有機合成化学
(3) C-N 結合形成反応

■共同研究者: 水崎 智照(エヌ・イーケムキャット)
高木 由紀夫(エヌ・イーケムキャット)
深谷 訓久(産総研・茨城大学)
崔 準哲(産総研)