

ピシクロ NHC-Ni ハーフサンドイッチ錯体を用いた 高活性 Ni 触媒の開発

熊本大学大学院生命科学研究部 (薬学系) 創薬基盤分子設計学分野
代表研究者 安藤 眞

研究要旨

本研究は独自に設計したピシクロ NHC (N-heterocyclic carbene) 配位子を用いたニッケル錯体を用い、取扱いが容易で高活性なニッケル触媒前駆体を開発する事を目的としたものである。

NHC 配位子は従来の有機リン系配位子とは異なった金属活性化能を示すことから注目を集めているが、設計の方向性は「活性中心の近傍に位置する窒素上の置換基を嵩高くする」というものに限られていた。しかし、この方法は錯体の安定性や触媒効率が向上するといった恩恵を享受すると同時に、嵩高い反応基質に対する反応性が低下する可能性があった。それに対し我々は「少し離れた位置に固定した必要最低限の立体遮蔽を持つ環境」を実現するべく、非カルベン炭素上のピシクロ環を用いて芳香環を固定したモチーフを設計した。現在迄に、この戦略によって錯体の安定性を向上出来る事や、反応に用いた際に従来の NHC 配位子と同等以上の性能を発揮する錯体を与える事を見出して来た。本研究ではこの配位子を取扱い容易なニッケル触媒前駆体の開発に適用する事を試みた。

検討した NHC-Ni ハーフサンドイッチ錯体は、そのものは空気中に保存しておいても全く分解が起こらないほど安定にもかかわらず、反応系中で塩基や有機金属試薬、アリールボロン酸などと攪拌すると速やかに活性なニッケル触媒へと変化する事が知られている。しかし、触媒としての利用は極めて限定的であったため、本研究では触媒としての利用という観点に焦点を絞った検討を行った。

各種ビアリール化合物を得る為に有効な鈴木-宮浦反応に適用すべく種々検討した結果、安価なトリフェニルフォスフィンを補助配位子として添加する事で、副反応の抑制と主反応の加速という二つの効果が得られる事を見出した。最適化した条件のもとでは反応基質の 1/50 から 1/400 という量でも有効に機能し、幅広い基質適用範囲をもつ触媒系の開発に成功した。

本研究で合成し、触媒前駆体としての有用性が明らかになった安定なニッケル錯体を用い、より困難な反応系の実現を目指して現在検討中である。