

氏 名 皆川 真規

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 924 号

学位授与の日付 平成 18 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Preparation of NCN imino pincer palladium complexes
and their properties

| | | |
|--------|--------|-------------|
| 論文審査委員 | 主 査 教授 | 小川 琢治 |
| | - 教授 | 魚住 泰広 |
| | 助教授 | 櫻井 英博 |
| | 助教授 | 川口 博之 |
| | 助教授 | 生越 専介（大阪大学） |

論文内容の要旨

Preparation of NCN Imino Pincer Palladium Complexes and Their Properties

Organometallic pincer complexes containing terdentate monoanionic ligands composed of an anionic aryl carbon atom and two mutually *trans*-chelating donor sites at 2,6-positions of the aromatic ring have been attracting widespread interest in catalysis and material science. Various methods for the preparation of such compounds have been developed and they can mainly be divided into four strategies: 1) direct cyclometalation, 2) oxidative addition, 3) transmetalation, and 4) transcyclometalation. All of these methods must involve a metalation reaction of the corresponding pincer ligands creating a new metal-carbon bond in the final step (hereafter she will refer to these methods as “*metal introduction routes*,”). While the metal introduction route is the most straightforward process, a synthetic limitation has emerged as a serious problem (for example: complexation with sterically demanding pincer ligand; utilization of chemically unstable coordination group; regioselective metallation). These problems therefore impose a restriction on research for pincer complexes bearing imine-donating groups; i.e., there are few articles describing the Rh, Pd, and Pt complexes in contrast to the many reports for those with other coordinating groups. To overcome these problems, they planned to develop a new synthetic strategy based on a metalation–ligand-construction sequence, referred to as “*ligand introduction route*”. The site-controlled metalation of an aromatic ring before the introduction of the ligand moieties can overcome the inhibition of formation of the M–C bond by the bulky coordinating groups. The subsequent ligand-construction at the 2,6-positions makes it easy to use sensitive donor groups.

First, she carried out the preparation of NCN pincer palladium complexes having imine moieties via the ligand introduction route. NCN imino pincer palladium complexes, [4-*tert*-butyl-2,6-bis(*N*-alkylimino)phenyl]chloropalladium (alkyl = cyclohexyl, benzyl, *n*-butyl, *t*-butyl, adamantyl, 2-hydroxyethyl, phenyl, 4-methoxyphenyl, ethoxycarbonylmethyl, 2-chloroethyl, 2-methoxyethyl, 4-aminobenzyl), were readily prepared from *trans*-(4-*tert*-butyl-2,6-diformylphenyl)chlorobis(triphenylphosphine)-palladium via dehydrative introduction of the corresponding alkylimino ligand groups in excellent yields (71-98%). The structures of these pincer complexes were identified by X-ray crystal structure determination, NMR, IR, FAB-MS, and elemental analysis. From these results, the ligand introduction route should be recognized as being an alternative synthetic protocol for pincer palladium complexes since it overcomes the problems of the known pincer complex formation (introduction of sterically demanding donors, utilization of sensitive coordination groups, and regioselectivity of metalation).

To confirm the complexation pathway, variable temperature ^1H , ^{31}P and ^{15}N NMR measurements were carried out for the isolated pincer complex; [4-*tert*-butyl-2,6-bis(*N*-benzylimino)phenyl]chloropalladium in the presence of 2 mol equiv of PPh_3 . These NMR studies on this route for forming NCN imino pincer palladium complexes revealed the intermediacy

of [4-*tert*-butyl-2,6-bis(*N*-butylimino)phenyl]chlorobis(triphenylphosphine)palladium which is in equilibrium with the corresponding NCN imino pincer palladium complexes via coordination/dissociation of the intramolecular imino groups and triphenylphosphine ligands.

A single crystal X-ray structure determination confirmed the structure of the corresponding intermediate. In the ^1H NMR spectra, the van't Hoff plots showed a good linearity and afforded thermodynamic parameters: the enthalpy $\Delta H^\circ = -90.5 \pm 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ and the entropy $\Delta S^\circ = -231 \pm 11 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. The van't Hoff plots of ^{15}N NMR spectra also showed a good linearity and gave the values of thermodynamic parameters: $\Delta H^\circ = -91.2 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\circ = -233 \pm 15 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. The catalytic properties of NCN imino pincer palladium complexes were examined for the Heck reaction where the pincer complexes, [4-*tert*-butyl-2,6-bis(*N*-alkylimino)phenyl]chloropalladium (alkyl = cyclohexyl, benzyl, *n*-butyl *t*-butyl, adamantyl, 2-hydroxyethyl, phenyl), were found to promote the Heck reaction of aryl halides and acrylates smoothly (86-90% yield). Thus, the reaction of iodobenzene and butyl acrylate took place with only 1 mol ppm of the pincer catalyst to give 90% isolated yield of butyl *trans*-cinnamate.

The coordination/dissociation equilibrium of PPh_3 ligand to/from the pincer complex (vide supra) prompted her to index the coordination ability of a variety of ligands with the pincer complex as a probe molecule. The NMR observation of the coordination of various phosphine ligands to [4-*tert*-butyl-2,6-bis(*N*-benzyl-imino)phenyl]chloropalladium gave the corresponding coordination constants K_{eq} . When *meta* and/or *para*-substituted triarylphosphine ligands were used, Hammett plots of the equilibrium constant parameter $\log K_{\text{eq}}/K_0$ vs the substituent constant Taft's σ^* values gave a good linearity. The coordination ability is strongly affected by the steric properties of the ligands. Thus, *ortho*-substituted triarylphosphines showed significantly low coordination constants. The thesis will also describe the coordination index of 29 ligands including phosphines, phosphates, pyridines, etc.

皆川真規氏によって提出された博士論文（課程）「Preparation of NCN imino pincer palladium complexes and their properties」に関する審査結果は以下のとおり：

ピンサー錯体はベンゼン環 1 位に炭素 金属共有結合を有し、さらにベンゼン環 2, 6 位に導入された中性（配位性）配位部位が 1 位金属にトランスキレート型で配位した、金属を橋頭位元素とする含金属双環性（メタラバイサイクリック）錯体である。近年その特徴ある物性から新材料および金属触媒としての利用が活発に研究されつつある。しかしながらその合成方法論は対応するピンサーリガンドに金属種を導入する手法のみに限定されており、一般性・汎用性に富む錯体合成手法に関しては多くの検討余地がのこされていた。特に（1）立体的に嵩高い配位子部位を有するピンサーリガンドへの金属導入の困難さ（2）金属導入工程の位置選択性（3）金属導入条件下で不安定な配位子部位を有するピンサー錯体合成、に関しては未開拓であった。これら問題点の解決は従来手法では合成困難なピンサー錯体合成を可能とし、その未知の物性探索は材料科学、触媒科学に新たな礎を与えることとなる。本論文において皆川氏はピンサー錯体の合成に関し従来法とはまったく異なる新方法論を提案した。すなわち事前にベンゼン環上に炭素 金属結合を形成し、そのアリール金属のベンゼン環 2, 6 位に後工程で配位子基を構築する手法である。これにより従来法では合成が困難であった多くの NCN 型（窒素 炭素 窒素の 3 配位型）イミノピンサーパラジウム錯体を合成しており、上記新手法の錯体合成上の優位性、一般性を示した。右に実際に合成されたピンサー錯体の幾つかの構造を例示する。これら錯体のほとんどは精密な X 線結晶構造解析、NMR 解析によって確実な構造決定がなされており完成度の高い錯体合成研究となっている。

上記新方法論による錯体形成の反応経路を精密な NMR 実験により追跡し定量的に解釈することで、鍵となる中間体の特定、同中間体と目的生成物（ピンサー錯体）との平衡関係を確立している。これら実験により平衡定数、熱力学的パラメーターなどを精緻に導き出しており、自ら開発した合成工程に対する反応機構面での解釈も十分である。さらに解明した平衡状態の理解を錯体形成工程の条件の最適化にフィードバックすることで効率性の高い不可逆なピンサー錯体調製条件に到達している。

得られたピンサー錯体の有用利用として以下の 2 つの例を実践した：

（1）触媒活性に関してヘック反応（パラジウム触媒によるアリールハロゲン化物のアルケニル化反応）を取り上げ有用性を示した。ここではパラジウム触媒種の触媒回転効率 50 万回程度の高効率性を示している。

ピンサー錯体への各種外部配位子との配位平衡が NMR によって定量化できることを利用し、世界でも類例のない広範囲の配位子（リン配位子、アルシン配位子、窒素配位子などを含む）の配位能力の定量化・数標化に取り組み大きな成果をあげている。これら研究内容は達成レベルも十分であり、またその反応機構、選択性発現理由などに十分な基礎化学的知見が得られており、博士学位に値する内容であった。

