ピンサー型メソイオン性カルベン配位子をもつニッケル(II) 錯体を用いた鈴木カップリングにおける反応機構研究

(福大院理¹) ○友松 寛太¹・古賀 裕二¹・松原 公紀¹

Mechanistic studies on Suzuki-Miyaura coupling using pincer-type mesoionic carbene nickel(II) complexes. (¹Graduate School of faculty of Science, Fukuoka University) ○Kanta Tomomatsu¹, Yuji Koga¹, Kouki Matsubara¹.

Previously, we have synthesized nickel(II) complexes bearing pincer-type triazolylidene ligands, which catalyze the Suzuki-Miyaura coupling reaction of aryl bromides. During investigating the reactivity of the nickel complexes, it was found that the reaction is not likely to involve the usual catalytic cycle via Ni(0) complexes. Therefore, we attempted to elucidate the detailed reaction pathway. The behavior of the nickel complexes in the possible elementary reaction processes and the structures of the products were studied. As shown in Scheme 1, various combinations of reagents for the catalytic reaction were used to react with the nickel divalent complex in the acetonitrile or THF solution at 80 ° C for 8 h. The results indicated a possible catalytic pathway in the Suzuki-Miyaura reaction.

Keywords: Pincer-type Ni Complex, Cross Coupling, Homogeneous Catalysis, Meso-ionic Carbene Ligand

当研究室では、これまで架橋型メソイオン性カルベン配位子を持つカチオン性ニッケル(II)錯体を合成し、臭化アリールの鈴木カップリング反応を触媒することを明らかにしている。ニッケル錯体の反応性について調べた結果、この反応が通常のニッケル0 価錯体を経由する触媒サイクルを含まない可能性があるため、詳細な反応機構の解明を目指した。具体的には、Scheme 1 に示すように、触媒反応に用いる試薬を様々な組み合わせでそれぞれニッケル2 価錯体に作用させ、アセトニトリルあるいは THF 溶液中、80 °C で8 時間反応させた。それぞれの反応後のニッケル錯体の挙動あるいは錯体の構造から、反応経路について考察したので報告する。

Scheme 1. ニッケル二価錯体と基質、塩基 K₃PO₄ との化学量論反応