

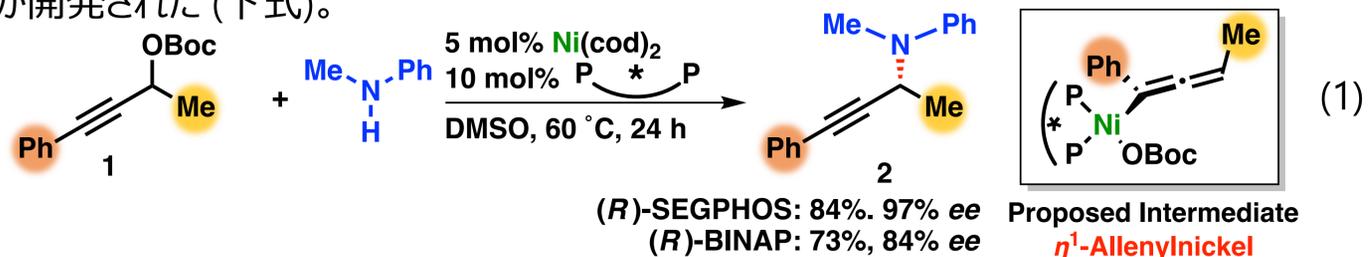
ニッケル触媒不斉プロパルギル位置換反応における 鍵活性種であるアレニルニッケル鍵中間体の捕捉

大阪府立大学大学院 理学系研究科 博士課程後期3年 宮崎 祐輔

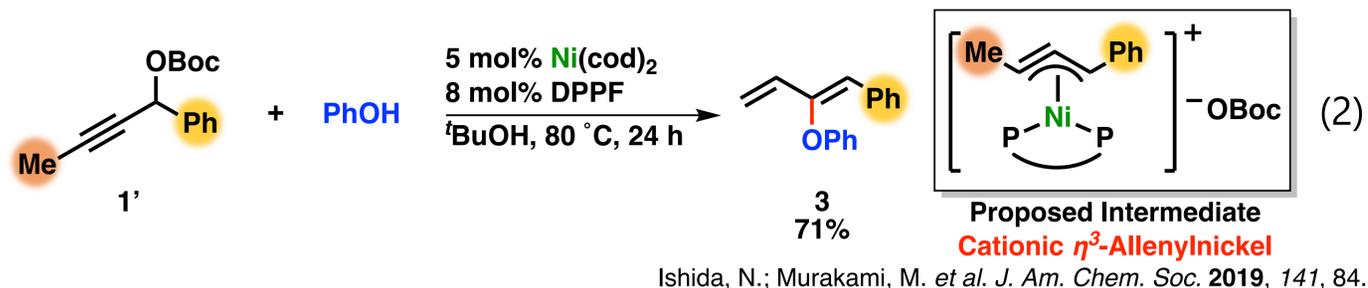
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka Metropolitan University
OHASHI Research Group

研究背景

近年、ニッケルを触媒として用いたプロパルギル誘導体(1, 1')の位置選択的な分子変換法が開発された(下式)。



Watanabe, K; Miyazaki, Y.; Okubo, M.; Zhou, B.; Tsuji, H.; Kawatsura, M. *Org. Lett.* 2018, 20, 5448.



~本手法の特徴~

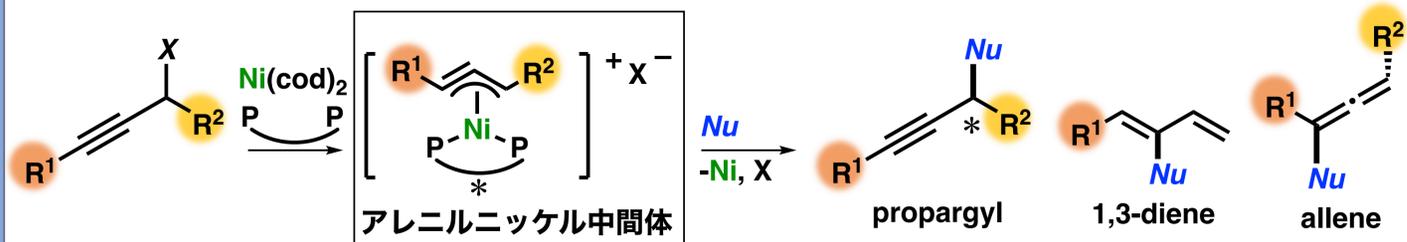
- ▶地殻中に豊富に存在するニッケル(Ni)を使用する(従来法は貴金属であるPdが主流)。
- ▶同じ原料から合成科学的に有用な生成物を容易に作り分けることができる。

~本研究分野の課題~

- ▶反応の鍵中間体として『アレニルニッケル錯体』を提唱しているが単離例は皆無。
- ▶選択性が発現する理由は未解明のままである。

研究目的

Ni触媒プロパルギル位置換反応における鍵中間体であるアレニルニッケル錯体を単離し、高活性アレニルニッケル錯体を基盤とする高立体選択的分子変換法の確立を目指す。

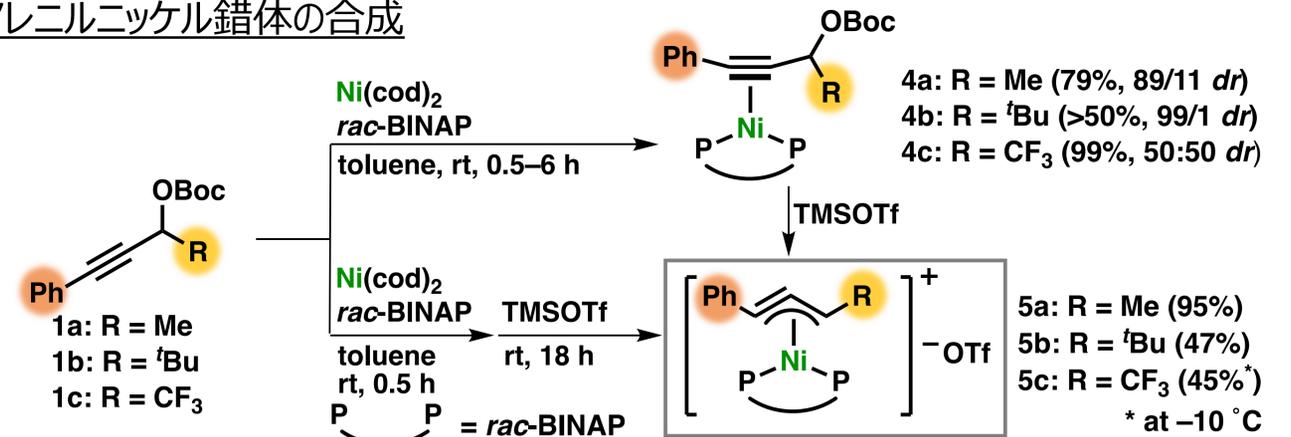


~本研究の特色~

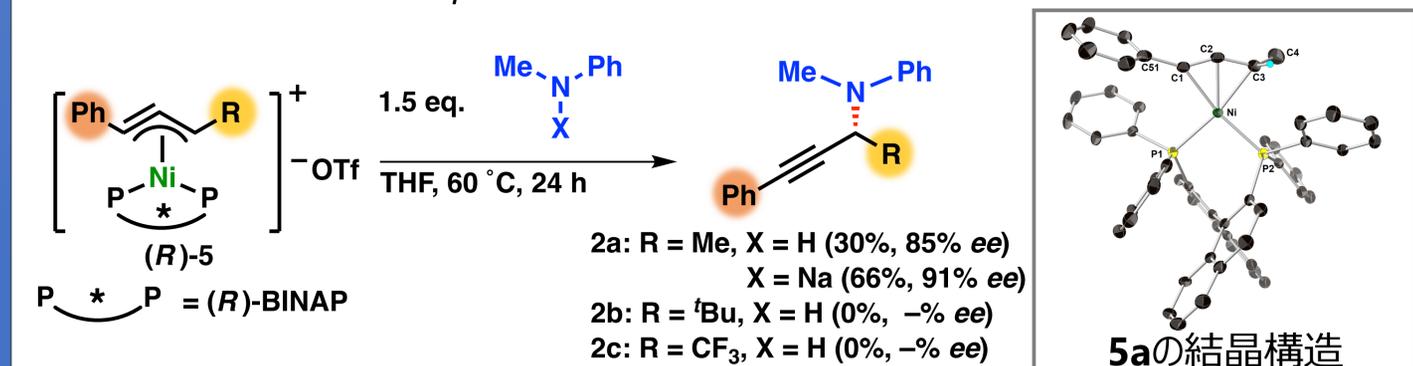
- 『錯体化学の手法を駆使することで、
触媒反応の鍵中間体をスナップショットとして万人の目に示すこと。』
- ➡すなわち、実際に中間体として単離した錯体と反応剤との評価を行うことで、高い選択性が生まれる**真に重要な因子**を明らかにすることにつながる。

研究結果

アレニルニッケル錯体の合成

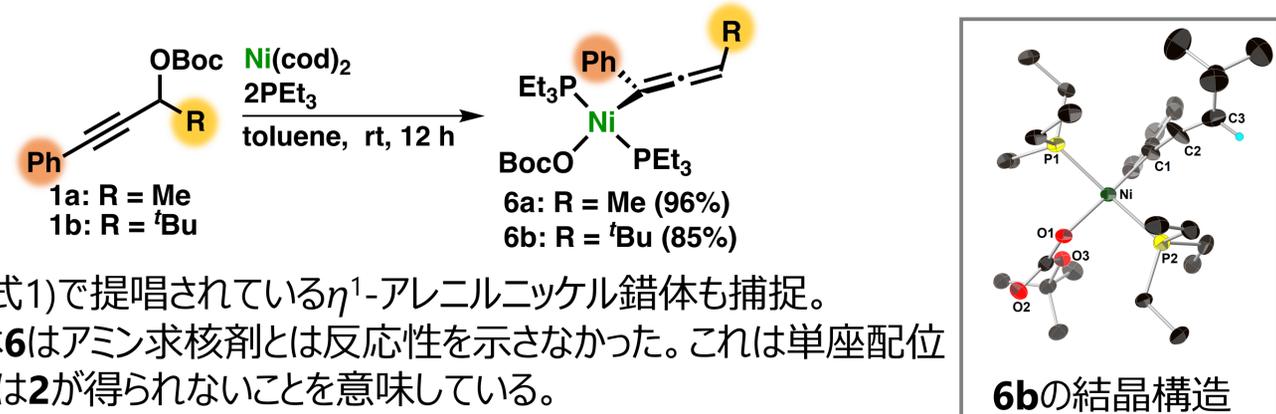


上記の反応から目的とする η^3 -アレニルニッケル錯体の単離及び構造決定に成功。



単離した錯体の反応性を評価した結果、化合物2が選択的に得られた(上式)。

➡(式1)において錯体6が真の反応活性種であることを意味している(実験的証明)。



また、(式1)で提唱されている η^1 -アレニルニッケル錯体も捕捉。

➡錯体6はアミン求核剤とは反応性を示さなかった。これは単座配位子では2が得られないことを意味している。

まとめ

- ▶アレニルニッケル錯体の単離及び構造決定に成功 (世界初の単離例)。
- ▶量子化学計算から選択性に関する起源を明らかにすることにも成功した。