



臭化アリールを用いた触媒的アミノ化反応における ニッケル 1 価アミド中間体の観測

Direct Observation of Nickel(I) Amide Intermediates in Catalytic Amination of Aryl Bromide

稲富貴裕、古賀裕二、松原公紀（福岡大学理学部化学科）

近年触媒的クロスカップリング反応におけるニッケル 1 価種及び 3 価種の関与が指摘され、有機金属化学においてこれらに関する研究が非常に重要な課題となっている。しかし Ni(I)-Ni(III) サイクルに関する直接的な証拠はなく、予備的な知見しか得られていない。¹ これはニッケル 1 価種が常磁性を示し、不安定な化学種であるためだと考えられる。当研究室ではこれまでにかさ高い *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子(IPr: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene)の結合したニッケル 1 価錯体を合成し、それらを用いたハロゲン化アリールのクロスカップリング反応を初めて報告している。² その後ニッケル 1 価錯体の独自の合成ルートと触媒反応の開発研究を進めてきた。特に NHC 配位子とホスフィンなどの 2 電子供与配位子を組み合わせることで熱力学的に安定化された単核ニッケル 1 価錯体(2a-c³, d)の合成・単離に成功し、それらを用いて Buchwald-Hartwig アミノ化反応を穏和な条件で達成している。特に bpy (2,2'-bipyridine)を有する単核錯体 2d は特異的な安定性を示しながらも、十分な触媒活性を有していることが分かった。

そこで今回我々は bpy 配位子を有するニッケル 1 価錯体(2d)を用いることで、ハロゲン化アリールの触媒的アミノ化反応の反応機構の解明が可能となるのではないかと考えた。まずジアリールアミド類との反応による中間体の捕捉を検討した。(Figure 1) さらに得られたアミド錯体とハロゲン化アリールとの化学量論反応および DFT 計算による反応経路の最適化を行い、Ni(I)-Ni(III)の触媒サイクルを予備的に示した。一方で真の触媒活性種である可能性の高い 2 配位のニッケル 1 価アミド錯体の捕捉にも成功し、本反応における反応中間体であることを裏付けたので報告する。

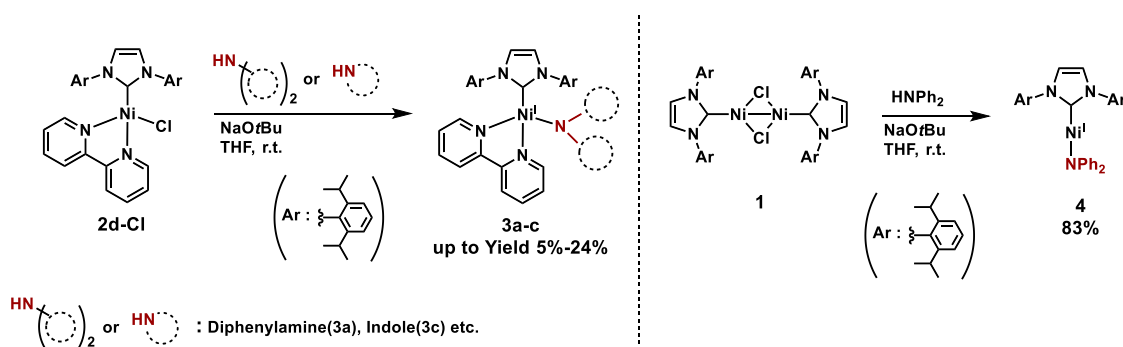


Figure 1. Preparation of Ni(I) amides as catalysis intermediates

<参考文献>

- 1) Fu, G. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16588
- 2) Matsubara, K. et al. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1036
- 3) Matsubara, K. et al. *Organometallics* **2016**, *35*, 3281

発表者紹介

氏名 稲富 貴裕 (いなとみたかひろ)
所属 福岡大学理学部化学科

学年 D2

研究室 有機生物化学研究室(松原研究室)

