

N-ヘテロ環状カルベン (NHC) – ニッケル錯体の 合成と立体・電子構造

松原公紀^{1)*}・古賀裕二¹⁾・山田勇治¹⁾・仁部芳則¹⁾・石川立太¹⁾・川田 知¹⁾

(令和元年11月14日受理)

Synthesis, and steric and electronic structures of N-heterocyclic carbene (NHC)-nickel complexes

Kouki MATSUBARA^{1)*}, Yuji KOGA¹⁾, Yuji YAMADA¹⁾, Yoshinori NIBU¹⁾,
Ryuta ISHIKAWA¹⁾ and Satoshi KAWATA¹⁾

(Received November 14, 2019)

Abstract

N-Heterocyclic carbene (NHC) has attracted attention since the 1990s. In particular, NHC has played an important role in catalyst development in organometallic chemistry through its application as a ligand to catalytically active transition-metal complexes. NHC-nickel complexes first appeared in this chemistry, but it has not been much studied compared to their palladium counterparts. Recently, we have developed a series of monovalent NHC-nickel complexes containing unpaired electron, unlike usual nickel complexes with normal oxidation states, and used them as catalysts. Bulky NHC ligands specifically stabilize such complexes kinetically. However, few studies focused on the synthetic methods and structural properties of such NHC-nickel complexes from a systematic point of view. Thus, this review focused on the synthesis and structures of NHC-nickel complexes, particularly the carbene carbon-nickel bonds, from steric and electronic viewpoints.

Keywords: N-heterocyclic carbene (NHC), nickel complexes, monovalent nickel, bonding interaction, SOMO distribution, bond dissociation energy (BDE), DFT calculations.

1. 緒言

N-ヘテロ環状カルベン (N-heterocyclic carbene, NHC) は、1992年に Arduengo らによって報告された熱的に安定な 1 重項カルベンである^[1]。窒素原子を含むイミダゾールのような環状構造などで窒素の隣の C-H 結合から水素イオンを取り除くことで生じる (Figure 1)。通常、炭素は結合する相手の原子が 2 つの場合、隣の原子と多重結合を作るが、特殊な環境に置かれた炭素は、その余った 2 つの価電子を非共有電子対として所有することが可能となる。もちろん、通常は熱力学的に非常に不安定な状態であり、生成しても直ちにカップリング (2 分子で連結する) して、C=C 結合を生成する、すなわちアルケンを生じるか、周りの分子から

容易に水素イオンを引き抜いて、C-H 結合を作る。しかしながら、隣に窒素原子や硫黄原子などがあり、共鳴構造を取れる場合、遷移金属原子やルイス酸中心に配位結合して錯体を形成する場合、大きな置換基で覆われている場合、のようないくつかの条件のもとで、安定に存在することができる。

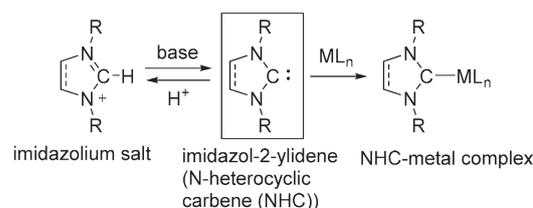


Figure 1. An example of N-heterocyclic carbene (NHC), imidazol-2-ylidene.

1) 福岡大学理学部化学科 〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, Nanakuma 8-19-1, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan.

*Corresponding author: K. Matsubara (e-mail: kmatsuba@fukuoka-u.ac.jp)

その後これまでに、NHCは主に2つの分野で大きく花開いた。すなわち、水素イオンを引き抜く塩基として、有機触媒のような分子機能を追求する分野、また様々な遷移金属に配位させて、金属に触媒機能や発光機能などを発現させる分野である^[2-3]。この中でもっともよく知られているのは、2005年にノーベル化学賞を受賞したメタセシス反応を触媒する触媒分子に配位子として使われた研究である。Grubbsらによって、第1世代と呼ばれるリン配位子(tricyclohexylphosphine, PCy₃)を2つもつルテニウム錯体が開発された^[4]。さらに、大きな置換基で挟まれたカルベン炭素を持つNHC配位子(1,3-bis(mesityl)imidazol-2-ylidene, IMes)で、一方のリン配位子を置き換えた第2世代と呼ばれるルテニウム錯体が開発された(Figure 2)^[4]。第2世代の登場によって、ルテニウム錯体の触媒活性は飛躍的に向上した。これは後に詳述するように、NHC配位子が重要な役割を果たしていることが知られている。

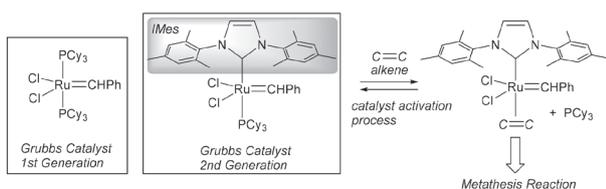


Figure 2. Grubbs 2nd-generation catalyst using IMes and its activation process.

これまでに著者らは、当初ほとんど例のなかったNHC配位子を持つニッケル錯体に焦点を当て、その錯体開発と触媒への応用を目指した研究を行ってきた^[5-7]。その中で、触媒機能の探求はもちろんであるが、ニッケル原子とNHC配位子の結合相互作用に注目し、その構造や結合力、反応性についても議論してきた。特に、多様な酸化数を取り得るニッケル原子の酸化数と結合の強さについて調査した研究はこれまでなく、錯体の性質を知る上で意義深い。そこで本稿では、ニッケル-カルベン相互作用について、我々の研究室で開発された錯体の構造研究を行った一連の結果をまとめ、議論する。

2. カルベン炭素-金属結合の特徴

触媒などに用いられる有機金属錯体の安定化のためには、一般にリン配位子が広く採用される。NHC配位子はその電子的性質がリン配位子と大きく異なるため、上記のGrubbs触媒のように、その用途に応じて利用されるようになって来ている。このため、金属錯体の機能や可能性はNHCの登場によって大きく広

がったと言える^[8-9]。それらの違いについてまとめると、次のようである。まずリン配位子の配位様式を詳しくみると、リン原子上の非共有電子対から金属の空のd軌道への電子供与によるσ結合の形成と、金属の満たされたd軌道の電子対からリン-炭素結合(リン上の置換基)のσ*軌道(P-Cσ*軌道とリン原子の空の3d軌道の混成軌道と言われている)への逆供与によるπ結合の形成が主となっているが、この逆供与の寄与は(置換基の種類には依るものの)大きくない(Figure 3(a))^[10-11]。一方のカルベン炭素-金属相互作用についてみると、炭素上の非共有電子対から金属への電子供与に基づく同様のσ結合と、カルベン炭素上の空のp軌道への金属からの逆供与によるπ結合からなるが、このπ結合の寄与はリン配位子の場合よりも強い(Figure 3(b))^[8-9]。また一般に3置換のリン化合物が相対的に高い熱力学的安定性を持っているのに対して、NHC配位子のカルベン炭素は高い反応性を持ち熱力学的安定性が低い。そのために金属と結合することで大きく安定化する。逆に言えば、金属-カルベン炭素結合が切れてカルベン炭素が遊離する反応は、金属-リン結合の切断によるリン配位子の遊離に比べて大きなエネルギー的損失になるため、起こりにくくなると言える。

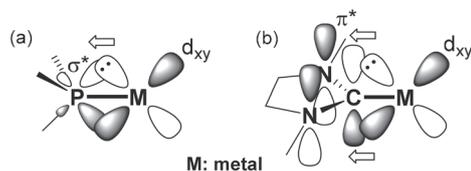


Figure 3. π-Back-donation system with (a) σ* orbital of a P-C bond in metal-phosphines and (b) π* orbital of NHC in metal-NHCs.

3. NHC-ニッケル錯体の合成

我々の研究室で合成・構造決定したNHC-ニッケル錯体の構造をFigure 4に示した。これらの錯体は、かさ高い置換基を持つIPr(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene)と呼ばれる代表的なNHCが1分子あるいは2分子配位している。先に述べたIMes配位子についても、一部の錯体については同様の構造のものを合成することができる。IMesとIPrは、カルベン炭素の電子的性質は互いにほとんど変わらないものの、立体的にはIPrの方がIMesよりも金属周りを広く覆うため、錯体分子の構造や反応性、安定性などの違いを生じることが知られている^[8-9]。

それぞれの錯体は次の方法によって合成可能である。ニッケル2価ジハロゲン錯体[NiX₂(IPr)(L)](1a: X = Cl, L = IPr; 1b: X = Br, L = IPr; 2a: X = Cl, L = PPh₃;

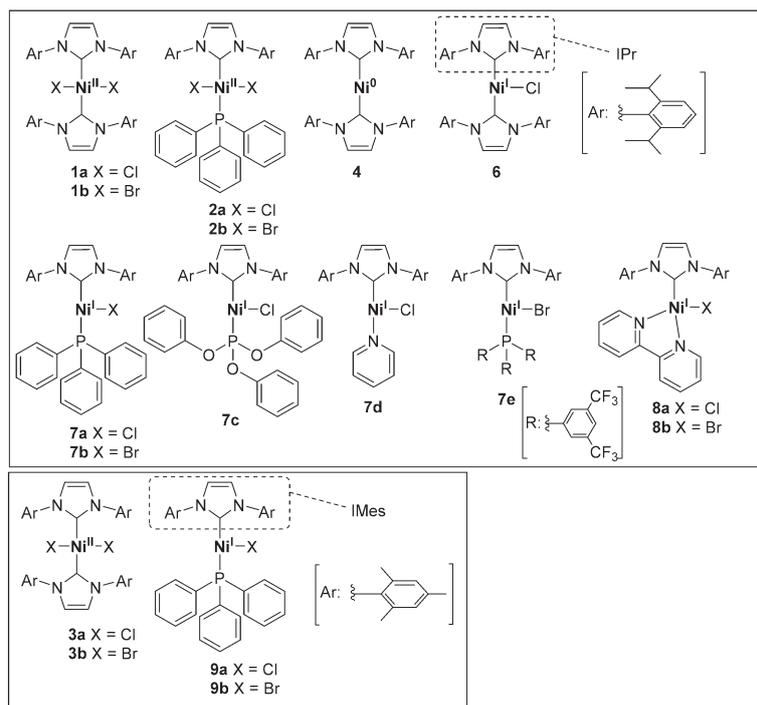
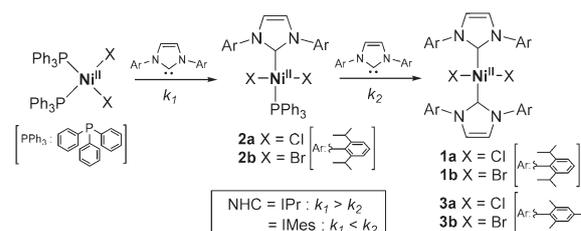


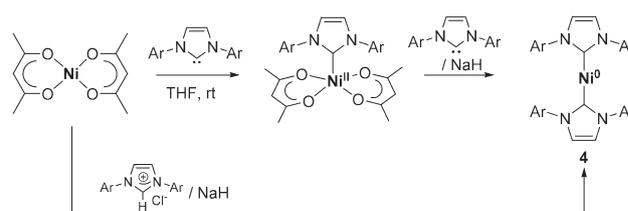
Figure 4. Structures of NHC-nickel complexes, determined in our laboratory.

2b: X = Br, L = PPh₃) については, トリフェニルホスフィン (PPh₃) を 2 分子もつニッケル 2 価ジハロゲノ錯体 [NiX₂(PPh₃)₂] (X = Cl, Br) に室温で IPr を加えると, トリフェニルホスフィンが IPr で置換された^[12]. 1 分子目の IPr がトリフェニルホスフィンと入れ替わったとき, IPr が金属周りを広く覆うため, 2 分子目の IPr の置換反応は 1 分子目に配位した IPr によって邪魔されて置換しにくくなる. このため, ニッケル錯体に加える IPr の量を 1 : 1 から 1 : 2 に変えることで, 2 分子とも置換された **1a**, **1b** と 1 分子のみ置換された **2a**, **2b** のどちらも得ることができた. 対照的に, IPr よりも小さな IMes を加えた場合には, 2 分子目の置換反応が非常に速いため, IMes の量を減らしても, 1 分子のみ置換された錯体は得られず, 2 分子とも置換された錯体 [NiX₂(IMes)₂] (**3a**: X = Cl, **3b**: X = Br) のみを生じた^[12]. [NiX₂(PPh₃)₂] における PPh₃ の置換反応速度を k_1 , NHC が置換した後の錯体 [NiX₂(IPr)(PPh₃)] (**2**) における PPh₃ の置換反応速度を k_2 とすれば, NHC が十分に小さければ $k_1 < k_2$ であり, NHC の PPh₃ よりも大きなトランス効果を反映している. 逆に NHC が十分に大きいと立体障害によって置換反応が阻害され, $k_1 > k_2$ になる (Scheme 1).

IPr をもつニッケル 0 価錯体は, IPr のようなかさ高い NHC を用いると, 2 配位の錯体 [Ni(IPr)₂] (**4**) が得られることが知られており, いくつかの合成例が知られている^[13]. 我々は独自のルートでその合成に成功した. 触媒反応にしばしば用いられるニッケル 2 価触媒



Scheme 1. Synthesis of Ni(II) complexes **1-3** bearing different NHCs, IPr and IMes.

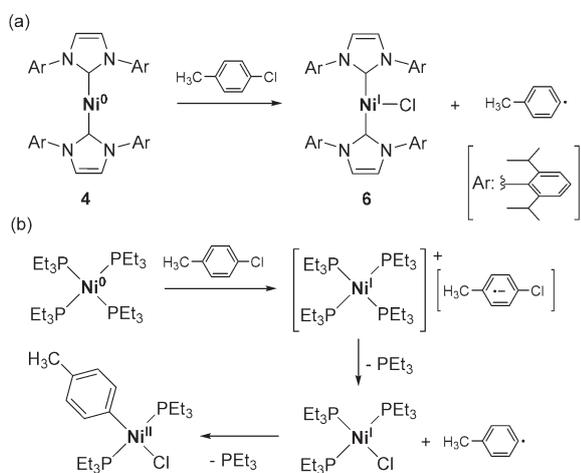


Scheme 2. Synthesis of [Ni(IPr)₂] (**4**).

前駆体に, 市販のニッケルアセチルアセトナート錯体 [Ni(acac)₂] (acac = acetylacetonate) がある. この溶液中に IPr を加えたのち, 水素化ナトリウム NaH を加えて加熱すると, 目的の錯体 **4** が良い収率で得られた (Scheme 2)^[14]. 錯体 **4** は熱的には安定であるものの, ニッケルが電子不足であること, 酸化されやすいことが理由で, 空気中では酸素と直ちに反応して酸化された.

ニッケルは 10 族元素のため, 形式酸化数が +1 のとき, ニッケル上に不対電子を生じる. このため, 空

気中の酸素により酸化されて2価錯体になりやすいが、不活性ガス雰囲気のような酸素の非存在下では安定に存在することができる^[15-18]。かさ高いNHCをもつニッケル1価錯体の合成方法は、2通りある。一つ目は、ニッケル0価錯体前駆体 [Ni(cod)₂] (cod = 1,4-cyclooctadiene) とニッケル2価錯体前駆体 [NiX₂(dme)] (dme = 1,2-dimethoxyethane) を混合した溶液にNHCを加える方法である^[19]。この時、0価と2価のニッケル間で酸化還元反応が起こり、2つのニッケルはどちらも1価になる。NHCにIPrを用いた場合、生成する錯体はニッケルを2つもつ2核錯体 [Ni(IPr)₂(μ-X)₂] (**5a**: X = Cl, **5b**: X = Br) となるが、さらにIPrを加えると、錯体**5**は2分子に分裂し、ニッケル上に2つのIPrをもつニッケル1価錯体 [NiX(IPr)] (**6**: X = Cl) を生じる。しかし我々が最初に発見したのは、これとは異なる方法だった。すなわち、0価のニッケル錯体**4**に4-chlorotolueneを混合したところ、錯体**6**が良い収率で得られた (Scheme 3 (a))^[20]。この反応は、1979年にKochiらが報告した反応によく似ている^[21]。トリエチルホスフィンをもつ4分子もつニッケル0価錯体 [Ni(PEt₃)₄] にハロゲン化アリールを作用させると、まずニッケルとハロゲン化アリールの間で酸化還元反応が起こり、ニッケルは1価のカチオン性錯体に、ハロゲン化アリールはニッケルから電子を受け取ってラジカルアニオンになる。その後、ハロゲン化物イオンが脱離してニッケルに結合すると、ニッケル1価ハロゲノ錯体が生じる。同時に生じたアリールラジカルがニッケルに結合すれば、ニッケルはさらに1電子酸化されて2価ハロゲノアリール錯体となり、いわゆる酸化的付加反応が完結するが、アリールラジカルが近づけないような場合には、ニッケル1価錯体のままで留まることがわかっている (Scheme 3 (b))^[21]。したがっ

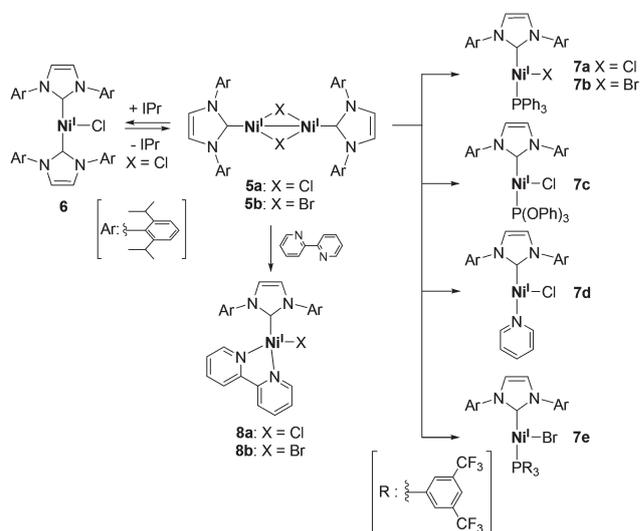


Scheme 3. Oxidative addition of 4-chlorotoluene with Ni(0) precursors: (a) [Ni(IPr)₂]**(4)** and (b) [Ni(PEt₃)₄].

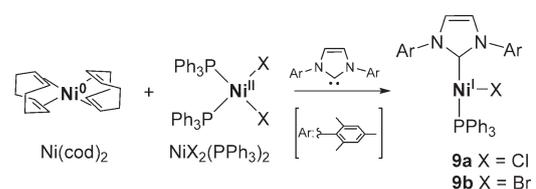
て、本反応でも錯体**4**の2つのかさ高いIPrによって挟まれたニッケルに塩素が結合したものの、その後アリールラジカルが接近できずに錯体**6**が生じたものと考えられる。

興味深いことに、錯体**6**は再び有機溶媒に溶解させると、一部のIPrが解離して2核錯体**5**とIPrの混合溶液になる。IPrを過剰に加えると**6**のみが生じることから、この解離反応は平衡反応であり、溶液中で錯体**6**の2つのIPrのうち1つは常温でも脱離しやすいことがわかった^[20]。錯体**6**の2つのIPrのうち一つをトリフェニルホスフィンなどに置換した錯体も容易に合成できた^[22-24]。錯体**5**に過剰量のホスフィンなどを加えると、IPrと同様に単核錯体に分裂し、IPrとそれ以外の配位子を両方もつ3配位ニッケル1価錯体 [NiX(IPr)(L)] (**7a**: X = Cl, L = PPh₃; **7b**: X = Br, L = PPh₃; **7c**: X = Cl, L = P(OPh)₃; **7d**: X = Cl, L = pyridine; **7e**: X = Br, L = P(Ar_{(m-CF₃)₂)₃) を得ることができた (Scheme 4)。一方、キレート配位する2,2'-ビピリジン (bipy) を錯体**5**に加えた場合には、4配位ニッケル1価錯体 [NiX(IPr)(bipy)] (**8a**: X = Cl; **8b**: X = Br) が高い収率で得られた^[25]。このようなニッケル1価錯体における配位子の脱離しやすさは、2価錯体や0価錯体ではみられない特徴である。}

一方、IPrよりも小さなIMesを用いた場合、2核錯体**5**に類似の2核錯体は得られなかった。このため、



Scheme 4. Synthesis of nickel(I) complexes **7** and **8** from **5**.



Scheme 5. Synthesis of IMes-nickel(I) complexes **9a** and **9b**.

単核ニッケル1価錯体をIPrと同様の方法で合成することはできなかった。IMesをもつニッケル1価錯体[NiX(IMes)(PPh₃)](9a: X = Cl; 9b: X = Br)は、先に述べたようにニッケル0価錯体Ni(cod)₂とニッケル2価錯体[NiX₂(PPh₃)]を混合する際にIMesを加えることによって合成が可能であった(Scheme 5)^[23]。以上の検討から、0価、1価、2価の形式酸化数をもつ一連のNHC-ニッケル錯体を合成することができた。

4. NHC-ニッケル錯体の構造

Table 1には、類似の構造をもつ一連のNHC-ニッケル錯体におけるニッケル-カルベン炭素結合に関わる各種測定あるいは計算により得られた数値(カルベン炭素-ニッケル結合距離、カルベン炭素に由来する¹³C NMRシグナルのケミカルシフト値、結合解離エネルギー(Bond Dissociation Energy, BDE)、不対電子占有分子軌道(Single-Occupied Molecular Orbital, SOMO)におけるニッケルd軌道上の不対電子の存在割合)を表した。結合距離にはトランス位にある配位子の違いによる立体および電子的影響と、ニッケルの酸化数による影響が反映されている。例えば大きな配位子がトランス位にあれば、ニッケル-カルベン炭素結合距

離はトランス位の配位子との立体的な反発を避けるために長くなり、またトランス位の配位子の電子受容性が高いと、ニッケルからカルベン炭素への逆供与が働きにくくなるために長くなる。一方で、常磁性の金属中心を持つ錯体では、配位子と金属の間の反結合性軌道に不対電子が分布するときに結合距離が長くなると考えられる。¹³C NMRシグナルのケミカルシフトは主に炭素上の電子的な遮蔽効果の程度によって変化する。炭素上に電子が局在化する場合、例えば金属からカルベン炭素への逆供与が増大すると、遮蔽によって高磁場側へのシフトが観察される。計算化学的に見積もられたBDEは、金属と配位子の結合力を見積もるのに適当である。またGrubbs触媒のようにNHCをもつ錯体が配位子を脱離させて、触媒反応における反応活性種を生じるための反応性を評価するのもある程度有効であるが、反応前後のエネルギー変化を評価するにはエントロピー変化も考慮する必要がある。脱離によってエントロピーは増大するため、Gibbsエネルギー変化はBDEよりも小さくなる。ニッケル1価錯体については、ニッケル上に不対電子をもつため、不対電子が分子中のどこに多く存在しているのかをSOMOにおける不対電子の存在割合で見積もった。配位子との結合に多く分布する場合には、不対電子が

Table 1. Structural parameters of NHC-nickel complexes, [Ni(*n*)X_m(NHC)L].

complex	<i>n</i>	X _m	NHC	L	Ni-C ^a / Å	¹³ C _{carbene} / ppm	BDE ^b / kcalmol ⁻¹	SOMO on Ni / %	Ref.#
1a	+2	Cl ₂	IPr	IPr	1.933(6)	168.43	+36.9	-	12,14
1b	+2	Br ₂	IPr	IPr	1.943(9)	170.40	-	-	12
2a	+2	Cl ₂	IPr	PPh ₃	1.912(4)	165.30	+47.1	-	12,14
2b	+2	Br ₂	IPr	PPh ₃	-	163.60	-	-	12
3a	+2	Cl ₂	IMes	IMes	-	167.48	-	-	12
3b	+2	Br ₂	IMes	IMes	-	168.92	-	-	12
4	0	-	IPr	IPr	1.856(2)	193.8	+53.0	-	14
6	+1	Cl	IPr	IPr	1.948(2) _{av}	-	-	99.7	20
7a	+1	Cl	IPr	PPh ₃	1.925(3)	-	+9.30 ^c	51.4	22
7b	+1	Br	IPr	PPh ₃	1.924(5) _{av}	-	-	41.4	24
7c	+1	Cl	IPr	P(OPh) ₃	1.928(3)	-	-	47.8	23
7d	+1	Cl	IPr	pyridine	1.902(4) _{av}	-	-	80.7	23
7e	+1	Br	IPr	PAr _{(m-CF₃)₃}	1.936(3)	-	-	34.9	24
8a	+1	Cl	IPr	bipy	1.982(5)	-	-	57.0	25
8b	+1	Br	IPr	bipy	1.959(4)	-	-	-	25
9a	+1	Cl	IMes	PPh ₃	1.938(4)	-	+14.5 ^c	51.9	23
9b	+1	Br	IMes	PPh ₃	1.949(3)	-	-	-	23

a. The value with 'av' means an average of the two independent distances in the same crystal lattice. b. DFT calculation was performed using Gaussian16@B3LYP6-31G(d,p) without BSSE. c. Dissociation energy for triphenylphosphine ligand was estimated.

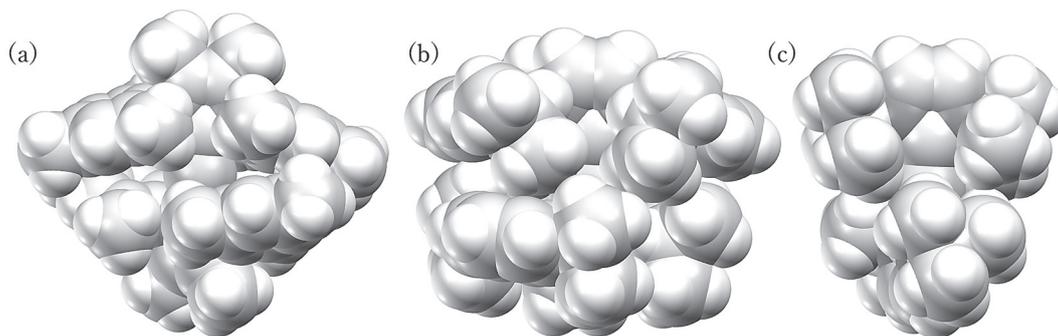


Figure 5. Space-filling model (representing van-der-Waals radii) of (a) $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$, (b) $[\text{Ni}(\text{IPr})_2]$ (**4**) and (c) $[\text{Ni}(\text{I}^t\text{Bu})_2]$, depicted using results of X-ray crystallography.

反結合性軌道に分布すると結合が弱くなり、配位子の脱離が容易になると予想される。

まず、ニッケル錯体の酸化数によるカルベン炭素–ニッケル結合距離の違いについて考察した。この距離は、単結晶X線構造解析の結果得られた実測値である。Table 1 に示されたニッケルの酸化数 n と結合距離についてみると、0 価錯体 (**4**) < 2 価錯体 (**1,2**) \approx 1 価錯体 (**6-9**) であるとわかる。0 価錯体 $[\text{Ni}(\text{IPr})_2]$ のニッケル–炭素結合は $1.856(2)$ Å であるが、同様の構造を持ついくつかの錯体について比較すると、例えば $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ では、 $1.829(6)$ Å (分子内の 2 つの結合距離の平均値)、 $[\text{Ni}(\text{IMes}^{\text{Me}})_2]$ ($\text{IMes}^{\text{Me}} = 4,5\text{-dimethyl-1,3-bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{imidazol-2-ylidene}$) では $1.831(2)$ Å であり^[26]、 $[\text{Ni}(\text{I}^t\text{Bu})_2]$ ($\text{I}^t\text{Bu} = 1,3\text{-di}(\text{tert-butyl})\text{imidazol-2-ylidene}$) では $1.874(2)$ Å であることから^[27]、おおよそ同程度の結合距離であることがわかった。これらの NHC 配位子の両翼に置換したグループによって若干距離が異なる理由の一つは、トランス位にある配位子との間の立体的な反発によるものと考えられる。すなわち、最も短い IMes の錯体では、2 つの NHC の 5 員環の作る平面が多少ねじれる形に配位することによって、両翼の置換基がうまく相手を避けるように組み合わせることが可能である (Figure 5)。しかし IPr や I^tBu では、ニッケルに向かって張り出したメチル基がトランス位の NHC の置換基とかみ合うように配置するため、このねじれ角が大きくなる。

一方で、Radius, Bickelhaupt らにより報告された、ニッケル–NHC 間の相互作用の理論的計算によれば、ニッケルと NHC 炭素との間には主に 3 種類の結合 I ~ III が存在する (Figure 6)^[28-29]。そのうち、ニッケル–NHC 間の σ 結合 (I) に相当するのは、NHC の最高占有分子軌道 (Highest-Occupied Molecular Orbital, HOMO) である、カルベン炭素の sp^2 混成軌道上の非共有電子対 ($1a_1$) からニッケルの空の $3d_{z^2}$ への電子供与である。この非共有電子対の軌道の下 (next-HOMO) に、imidazol-2-ylidene のつくる 6π -電子系の π 軌道

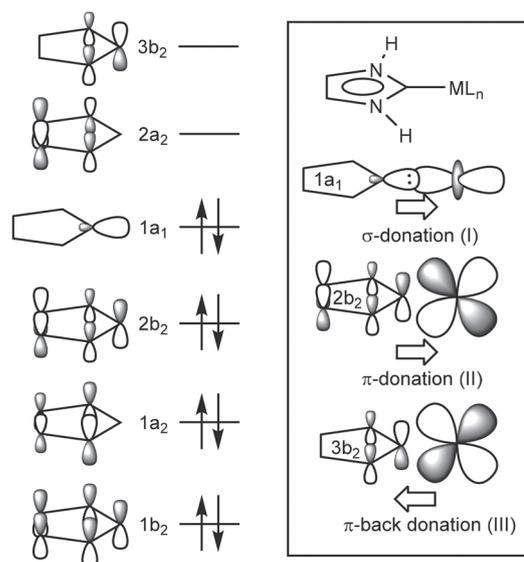


Figure 6. Representative molecular orbitals of H_2Im (1,3-dihydro-imidazol-2-ylidene) and important three interactions I-III between H_2Im and a metal complex fragment ML_n , according to the literature^[28-29]. The molecular orbitals are arranged from the bottom in the order of the energy, and pairs of π -orbitals having the same nodal planes are not degenerated due to the heteroatomic substitution of the aromatic ring.

の中の $2b_2$ 軌道があり、これがニッケルの空の $3d_{yz}$ に電子供与してイミダゾール環の π 共役を広げる形で π 結合 (II) を作る。最後に、NHC の π 軌道の中で最もエネルギーの高い非占有軌道 $3b_2$ は、カルベン炭素上に大きな $2p_y$ 軌道をもつため、ニッケルの満たされた $3d$ 軌道から電子を受け取ることができ、これが π 逆供与 (III) となる。 $3b_2$ の軌道エネルギーは低くないため、相対的に低い π^* 軌道エネルギーをもつ CO 配位子などと比較すると、NHC の π 受容性は大きくない。一方、カルベンからニッケルへの π 供与は、2 つの NHC 配位子をもつ 2 配位ニッケル錯体では、2 つの 5 員環平面が同一平面上にあるときに全体の軌道相互作用のうち最大 43% までを計算上占める。しかし、これらの平面が互いにねじれてくると π 供与をしにく

くなり結合が弱まる。したがって、立体的に大きなNHCをもつ錯体では前述のねじれ角が大きくなると、炭素-ニッケル結合が長くなるものと考えられる。

0価錯体と2価錯体のカルベン炭素-ニッケル結合距離についてみると、およそ0.1 Åほど、2価錯体の方が長い。これは0価錯体のニッケル中心の外殻電子が14電子(ニッケル10電子+NHC配位子からの供与2電子×2)のため、希ガス原子の電子配置(18電子)と比較して大きく欠損しているためであると考えられる。ニッケルは足りない電子を補うためNHC配位子から多くの電子を集めるように強い π 結合を形成し、多重結合性をもつため短くなる。通常のニッケル-炭素共有結合はその半径の和(1.25(Ni) + 0.77(C) = 2.02 Å)に近いので、0価錯体のそれは十分に短いといえる。結晶構造では2つのNHCの5員環平面がねじれているため、形成された π 結合の強さの大小はあるものの、これが結合距離に現れたものと考えられる。一方の2価錯体では、ハロゲンの配位によって電子欠損がある程度解消されていることがわかる。

この結果は、そのほかの測定データを見ても顕著な違いとしてみる事が可能である。例えば、 ^{13}C NMRスペクトルにおけるカルベン炭素に基づくシグナルは、2価錯体**1a-3b**ではおよそ163-170 ppmであるのに対して、0価錯体**4**では193.8 ppmと大きく低磁場にシフトする。同様の傾向は類似の0価錯体 $[\text{Ni}(\text{IMes})_2]$ (191.7 ppm)でもみられる^[26]。これは、電子欠損したニッケルからの逆供与があまりなく、逆にニッケルがカルベン炭素から π 電子を引き寄せた結果、遮蔽効果が低下したものと考えられる。

1価錯体におけるカルベン炭素-ニッケル結合距離について、2価錯体と比較した。1価錯体の構造はこれまでにあまり知られていないため、このような比較検討による系統的な調査が行われた例がない。例えば $[\text{NiCl}_2(\text{IPr})_2]$ (**1a**)と $[\text{NiCl}(\text{IPr})_2]$ (**6**)、あるいは $[\text{NiCl}_2(\text{IPr})(\text{PPh}_3)]$ (**2a**)と $[\text{NiCl}(\text{IPr})(\text{PPh}_3)]$ (**7a**)を互いに比較すると、それぞれ1.933(6)と1.948(2), 1.912(4)と1.925(3) Åであり、ほとんど違いはないが、1価錯体の方が若干長い傾向がある。例えば錯体**7a**の1価錯体のSOMOの電子分布を考慮すると、ニッケル上の不對電子がカルベン炭素-ニッケル間にも存在しており、ニッケルとカルベン炭素との間の反結合性軌道 σ^* ($d-n_\sigma$)に相当することがわかった(Figure 7)。この結果、1価錯体ではニッケル-炭素結合距離が多少長くなったのではないかと考えられる。また、1価錯体は0価錯体のように大きく電子欠損した状態ではないことがわかった。

NHC配位子のトランス位の配位子の違いは、NHC-

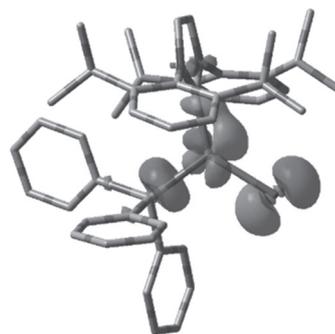


Figure 7. Electron distribution of single-occupied molecular orbital (SOMO) in $[\text{NiCl}(\text{IPr})(\text{PPh}_3)]$ (**7a**).

ニッケル結合に様々な違いをもたらす。IPrのトランス位にIPrがある場合と PPh_3 がある場合について比較を行った。2価錯体**1a**と**2a**、1価錯体**6**と**7a**についてカルベン炭素-ニッケル結合距離を比較すると、 PPh_3 が配位した錯体**2a**、**7a**の方が、IPrが配位した錯体**1a**、**6**よりも若干短い。 ^{13}C NMRスペクトルを見ても、168.43 (**1a**)と165.30(**2a**)、170.40 (**1b**)と163.40 ppm (**2b**)のように、 PPh_3 が配位した錯体**2a**、**2b**は、カルベン炭素がより遮蔽を受けて**1a**、**1b**よりも高磁場シフトした^[12]。この結果より、 PPh_3 が配位した錯体はIPrが配位した錯体に比べて、トランス位のIPrへの逆供与が強く働くことが示された。このことは、配位子間の立体的な反発と無関係ではないかもしれない。すなわち、立体的にIPrほど大きくない PPh_3 がトランス位に配位した場合には、配位子間の反発が少ないためニッケルとNHC間に強い結合形成が可能であることが要因であるかもしれない。

ニッケル1価錯体**7a-7e**についても、トランス位の配位子の違いについて考察した。特に顕著な違いのある、ピリジンの配位した錯体**7d**についてみると、カルベン炭素-ニッケル結合距離は1.902(4) Åであり、他の1価錯体よりも短い。SOMOの電子分布について評価した結果を見ると、錯体**7d**では特にニッケルの電子軌道の分布の割合が高く、80.7%を占める。ピリジンの窒素原子との間には、わずか2.5%しか分布しない^[23]。一方、例えば PPh_3 の配位した錯体**7a**では、ニッケルの電子軌道に51.4%、リン原子との間の軌道に12.4%分布する^[22]。ピリジンが電子を受け取ることのできる最低非占有分子軌道(Lowest-Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)のエネルギーはリン配位子のそれよりもかなり低いことから、高いエネルギーを持つニッケルのd軌道との相互作用は弱くなる。このため、ニッケル上の不對電子はd軌道上に多く残り、カルベン炭素とニッケル間の反結合性軌道上の不對電子の分布も少ない。このことが、ニッケル-炭素結合を短くしている可能性がある。同様の可能性はニッケル

ル上の SOMO の電子密度が高い錯体 **6** でも言えるが、トランス位に IPr が配位した錯体 **6** では、ニッケル-炭素結合はトランス位の配位子との立体反発によって長くなっており、同様の議論はできないと思われる。

SOMO の電子分布について、それぞれのニッケル 1 価錯体の計算結果を詳細にみると、上記のように、IPr やピリジンのような炭素、窒素が配位した錯体ではニッケル上の SOMO の電子密度が増大し、リン配位子が配位した錯体では低下する。このとき、ニッケルに配位したハロゲンとの間の不対電子の分布は、トランス位の配位子の構造に合わせて増減することがわかった。例えば先に挙げたピリジン錯体 **7d** では、塩素原子との間に 4.5%、錯体 **6** ではほとんどない（ニッケルの d 軌道に 99.7% 存在する）。一方、PPh₃ が配位した **7a** では 11.9% に増大する。これは、不対電子が分布する d 軌道を配位子が共有しているためである。なお、ニッケル上の不対電子の電子密度が最も低い錯体 [NiBr(IPr)(PAr_m-CF₃)₃] (**7e**) では、31.4% の不対電子がニッケルの d 軌道に分布し、残りの多くはニッケルと臭素の間に存在する (28.3%)^[24]。同じく臭素の配位した錯体 **7b** でも、ニッケル上の不対電子の電子密度は 41.4% と低い。塩素と臭素では、臭素の方が電子を受け取る最外殻の p 軌道のエネルギーがニッケルの SOMO のエネルギーに近いことが要因である。

NHC の IPr と IMes のようなイミダゾール環の両翼に置換したアリール基の置換基の違いについては、先に述べたようにカルベン炭素に対する電子的な影響の違いをほとんど生み出さない。このことは、例えばカルベン炭素-ニッケル結合距離をみると、[NiCl(IPr)(PPh₃)] (**7a**) (1.925(3) Å) と [NiCl(IMes)(PPh₃)] (**9a**) (1.943(9) Å) のように大きな差がないことから明らかである。また、[NiCl₂(IPr)₂] (**1a**) とその IMes 誘導体 [NiCl₂(IMes)₂]^[30] でも、1.933(6) と 1.928(8) Å のように、特に有意な差はみられない。¹³C NMR の測定結果でも、**1a** (168.43) と **3a** (167.48), **1b** (170.40) と **3b** (168.92 ppm) のように、明確な差がないことから、IPr と IMes の間に電子的な影響の違いはないことが確認できた。

最後に、BDE について考察した。錯体 **1a**, **2a**, **4** について、IPr のニッケルからの解離エネルギーを見積もった結果、それぞれ +36.9, +47.1, +53.0 kcal mol⁻¹ であった^[14]。ニッケル 0 価錯体 **4** において最も解離エネルギーが高く、この結果はこれまでに議論した短い結合距離やカルベン炭素の ¹³C NMR シグナルの高磁場シフトなどの結果を良く裏付けていた。IPr が解離して生じる化学種の安定性にも影響されるだろう。IPr が 2 分子配位した錯体 [NiCl₂(IPr)₂] (**1a**) とホスフィンと IPr の配位した錯体 [NiCl₂(IPr)(PPh₃)] (**2a**) では、**2a**

の方が解離エネルギーは高く、これについても錯体 **2a** におけるカルベン炭素-ニッケル結合の方が短く、結合が強められている結果と一致した。一方、錯体 **7a** と **9a** では、カルベン配位子の構造の違いによって、ニッケルを挟んでトランス位のホスフィン配位子の結合解離エネルギーが変化するかどうかを比較検討した^[23]。錯体 **7a** では +9.30, **9a** では +14.5 kcal mol⁻¹ であり、**7a** の方が **9a** よりもリン配位子とニッケルの結合が弱いことがわかった。先に述べたように、カルベン配位子の両翼の置換基の構造の違いはカルベン炭素に大きな電子的影響を及ぼさない。立体的影響のみでこれらの違いを議論すれば、IPr をもつ **7a** では、IMes よりもかさ高い IPr によってトランス位のホスフィンが立体的に反発を受けており、相対的に **9a** よりも結合力が弱くなっているのではないかと考察された。NHC 配位子の立体的な要因については、Nolan らによって示された空間充填占有率 (% V_{bur}) で表される値を用いるのが現在のところ最も一般的である^[31]。これは金属中心から一定の半径をもつ球体に占める配位子の体積割合で表されるため、金属の周りの空間がどの程度占有されているかを示すパラメータとなる。IPr と IMes についても調べられており、それぞれ % V_{bur} は 45.4%, 36.5% である。これらより、2 つの NHC 配位子は金属を挟んでトランス位の配位子に対して立体的な影響が異なることが確認された。

5. 結論

本稿では、我々がこれまでに合成した一連のニッケル 0 価, 1 価, 2 価錯体について、その立体・電子構造の相違についてまとめながら詳細に議論を行った。ニッケル 1 価, 2 価錯体はよく似た電子的構造を有する一方で、0 価錯体はそれらとは異なる構造的特徴を持つことが浮き彫りになった。これらの構造的特徴は錯体合成時にみられた錯体自身の反応性にもよく反映されていることが分かった。また、特に NHC 配位子を持つニッケル 1 価錯体についてはあまり合成例がないため、その特徴はこれまであまり議論されてきていなかったが、本稿において実験的・理論的数値について初めて示し、それらについて考察することができた。NHC-ニッケル錯体の触媒反応における挙動は我々の研究の推進と併せて注目を集めており、特にニッケル 1 価錯体の関与について多くの議論がなされているところである。今後これらの錯体の構造的特徴についての理解が、例えば触媒反応の中間体のような応用的な側面における構造的特徴を得るための重要な知見となることを期待している。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は福岡大学理学部化学科で行われたものです。本研究の遂行に携わった理学部化学科および大学院理学研究科の学生の皆さんに深く感謝します。DFT計算のほとんどは本学化学科・山田勇治助教にさせていただきました。ここに深くお礼申し上げます。またX線構造解析においてご助言頂いた本学化学科・川田知教授、常磁性錯体に関するアドバイスを頂いた石川立太助教に深く感謝申し上げます。いくつかの錯体の単結晶X線構造解析については、九大先導研の松本泰昌氏にして頂きました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5530–5534 (1992).
- [2] *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; S. P. Nolan, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [3] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **510**, 485–496 (2014).
- [4] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **34**, 18–29 (2001).
- [5] K. Matsubara, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **72**, 32–41 (2014).
- [6] T. Inatomi, Y. Koga, K. Matsubara, *Molecules* **23**, 140–160 (2018).
- [7] K. Matsubara, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **74** (2020), in press.
- [8] E. Peris, *Chem. Rev.* **118**, 9988–10031 (2018).
- [9] A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **119**, 3730–3961 (2019).
- [10] S. X. Xiao, W. C. Troglor, D. E. Ellis, Z. Berkovitchyellin, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7033–7037 (1983).
- [11] D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4064–4065 (1985).
- [12] K. Matsubara, K. Ueno, Y. Shibata, *Organometallics* **25**, 3422–3427 (2006).
- [13] A. J. Arduengo, III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4391–4394 (1994).
- [14] K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga, Y. Nibu, T. Hashimura, T. Matsumoto, *Organometallics* **27**, 6020–6024 (2008).
- [15] S. Z. Tasker, E. A. Stanley, T. F. Jamison, *Nature* **509**, 299–309 (2014).
- [16] C.-Y. Lin, P. P. Power, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 5347–5399 (2017).
- [17] P. Zimmermann, C. Limberg, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4233–4242 (2017).
- [18] J. Gu, X. Wang, W. Xue, H. Gong, *Org. Chem. Front.* **2**, 1411–1421 (2015).
- [19] M. J. Page, W. Y. Lu, R. C. Poulten, E. Carter, A. G. Algarra, B. M. Kariuki, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, K. J. Cavell, D. M. Murphy, M. K. Whittlesey, *Chem. Eur. J.* **19**, 2158–2167 (2013).
- [20] S. Miyazaki, Y. Koga, T. Matsumoto, K. Matsubara, *Chem. Commun.* **46**, 1932–934 (2010).
- [21] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6319–6332 (1979).
- [22] S. Nagao, T. Matsumoto, Y. Koga, K. Matsubara, *Chem. Lett.* **40**, 1036–1038 (2011).
- [23] K. Matsubara, Y. Fukahori, T. Inatomi, S. Tazaki, Y. Yamada, Y. Koga, S. Kanegawa, T. Nakamura, *Organometallics* **35**, 3281–3287 (2016).
- [24] K. Matsubara, T. Fujii, R. Hosokawa, T. Inatomi, Y. Yamada, Y. Koga, *Molecules* **24**, 3222–3233 (2019).
- [25] T. Inatomi, Y. Fukahori, Y. Yamada, R. Ishikawa, S. Kanegawa, Y. Koga, K. Matsubara, *Cat. Sci. Technol.* **9**, 1784–1793 (2019).
- [26] Z.-C. Cao, S.-J. Xie, H. Fang, Z.-J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13575–13579 (2018).
- [27] S. Caddick, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. de K. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5824–5827 (2004).
- [28] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **27**, 3410–3414 (2008).
- [29] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coord. Chem. Rev.* **253**, 678–686 (2009).
- [30] F. Xue, Y. K. Loh, X. Song, W. J. Teo, J. Y. D. Chua, J. Zhao, T. S. A. Hor, *Chem. Asian J.* **12**, 168–173 (2017).
- [31] A. Collado, J. Balogh, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, L. Falivene, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **32**, 3249–3252 (2013).