

研究ノート

単核及び複核パラジウム錯体上での プロパルギル, アレニル配位子の変換反応

生越 専介*

Transformation of Propargyl and Allenyl Ligand on Mono- and Dinuclear Palladium Complexes

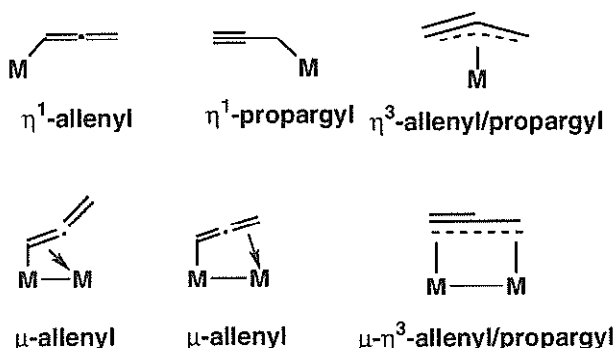
Key Words : Palladium, Dinuclear, Allenyl, Propargyl

1. はじめに

不飽和炭化水素の変換反応は、工業的に重要なプロセスであり、これまでも数多くの研究が行われてきた。しかし工業的な重要性とも相まって、これらの研究の大半は新しい変換法の開発あるいは反応効率の向上を目的としたものとなっている。一方、有機金属錯体触媒を用いる均一系触媒反応は特に近年活発に研究が行われている分野の一つであるが、反応過程に対する深い考察はあまり行われていなかった。この理由として、反応の鍵過程を見極めるのが難しいこと、鍵中間体の単離法が確立されていなかったこと、あるいは仮定していた中間体そのものが違っているなどの可能性が考えられる。このような現状を踏まえ、不飽和炭化水素配位子としてプロパルギル、アレニル配位子を持つ遷移金属錯体の合成法の確立とその反応性の解明、さらには種々の変換反応におけるこれらの錯体の動的挙動について考察を行った。ここで取り扱うプロパルギル、アレニル金属種は、有機合成においても広く知られている重要な反応中間体の1つである。特に近年、遷移金属を触媒とする反応が数多く報告されるようになるにつれその重要性も増してきている¹⁾。

本稿では、上述の観点に立って行ってきた研究のうち最近得られた成果を中心に述べる。

Scheme 1



2. 単核 η^3 -プロパルギル錯体

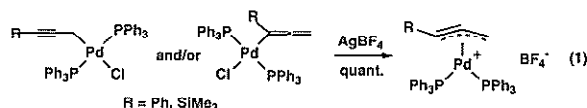
これまで、プロパルギル金属種あるいはアレニル金属種(プロパルギル金属種の異性体)としては η^1 -型の錯体が知られていたが、近年、配位形態の違う種々の η^3 -プロパルギル遷移金属錯体の合成例や反応例が報告されるようになった(Scheme 2)。これら η^3 -プロパルギル錯体の構造は、 η^1 -型の錯体とは異なり配位子の三つの炭素が金属の配位平面と同一平面上に存在している。またプロパルギル配位子は本来直線の分子であるにもかかわらず中心炭素で約25°曲がった構造をしていることも明らかとなっている²⁾。この歪みは、遷移金属の η^3 -プロパルギル錯体の特徴の一つとなっており、後述する求核剤との中心炭素上での高い反応性を説明する理由の一つにもなっている。さらにはこの高い反応性が近年に至るまで η^3 -型の錯体の単離の報告がなかった原因のひとつになっているとも考えられる。

さてこのように近年研究例が増えてきた η^3 -型の遷移金属錯体であるが、アレニルあるいはプロパルギル求電子剤の触媒反応等で広く使用されているパラジウムについての研究例はこれまでなかった。そ

* Sensuke OGOSHI
1965年2月3日生
1993年大阪大学大学院工学研究科応用
精密化学科・博士後期課程修了
現在、大阪大学大学院・工学研究科・
分子化学専攻、講師、博士(工学)、
有機金属化学
TEL 06-6879-7393
FAX 06-6879-7394
E-Mail ogoshi@chem.eng.osaka-u.
ac.jp



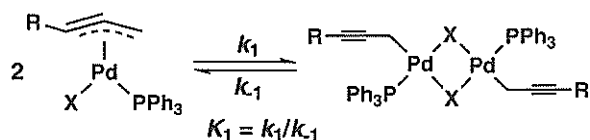
こでまず、他の遷移金属錯体に適用されていた方法を用いることで、カチオン性の η^3 -プロパルギルパラジウム錯体の合成を行った(式1)³⁾。反応はいず



れも効率よく進行し、置換基としてフェニル基が三重結合の末端炭素に結合した錯体(R=Ph)に関しては単結晶を得ることができたのでX線構造解析を行った。X線構造解析よりわかった構造は、既知の η^3 -プロパルギル錯体の構造と類似していた。またパラジウムの場合、対応する白金錯体と違い銀塩の代わりにナトリウム塩(NaBPh₄)を用いてもカチオン性 η^3 -プロパルギル錯体を発生させることが容易であった。またさらには、用いるホスフィンの種類、プロパルギルクロリドのプロパルギル位の置換基の種類組み合わせによっては銀塩あるいはナトリウム塩を加えなくてもカチオン性の η^3 -プロパルギルパラジウム錯体が発生することが分かった。このことは従来提唱されていた η^1 -アレニルあるいはプロパルギルパラジウムを中間体とする触媒反応機構を再考察すべきであることを示している。すなわち反応過程において η^3 -プロパルギルパラジウム種が反応の鍵中間体として関与している反応機構である。

また中性の η^3 -プロパルギルパラジウム錯体の合成も行った。この錯体は0価のパラジウムに対して1当量のホスフィン存在下、プロパルギルクロリドを酸化付加させることで、対応する η^1 -プロパルギル二重体錯体との平衡混合物として得られる(表1)⁴⁾。この単核錯体と二重体錯体との間に平衡

表 1



R	X	In C ₆ D ₆	In CDCl ₃
^t Bu	Cl	<< 1	<< 1
Me ₃ Si	Cl	14	<< 1
^t Bu(Me) ₂ Si	Cl	30	2.4
ⁱ Pr ₃ Si	Cl	450	16
ⁱ Pr ₃ Si	Br	45	5.2
ⁱ Pr ₃ Si	I	21	<< 1

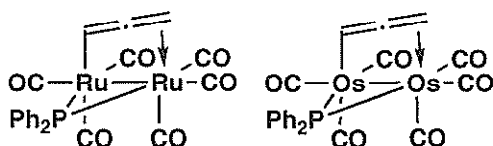
が存在することは、NMRおよび分子量の測定により確かめた。またNMRの積分値から求めた平衡定数の値は、配位子上の置換基や溶媒の種類により大きく変わる(表1)。すなわち、配位子上の置換基が大きければ大きいほど、また溶媒の極性が低いほど、平衡は η^1 -プロパルギル二重体錯体に片寄る。逆に置換基が小さく溶媒の極性が比較的高いとき、平衡は η^3 -プロパルギルパラジウム錯体に片寄ることが分かった。またそれぞれの構造についてもX線構造解析により決定した。このような中性の η^3 -プロパルギルパラジウムはこれまで知られていなかったが、触媒反応の有効な中間体として働く可能性がある。そこで中性の η^3 -プロパルギルパラジウムが反応の鍵中間体として作用するような触媒反応系の構築を行った。

プロパルギルクロライドとスズ化合物の反応をパラジウム触媒存在下THF中にて行った。この際 η^3 -プロパルギルパラジウムが反応中間体として作用するように設計した反応系(L/Pd)では、 η^1 -プロパルギルパラジウム中間体が発生する反応系(4L/Pd)に比べて格段に短い時間で反応が終了した⁵⁾。このことは中性の η^3 -プロパルギルパラジウムが反応の中間体として非常に有効に作用していることを示す。

3. μ - η^3 -プロパルギル二核錯体

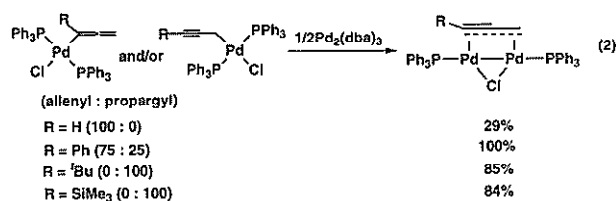
幾何学的には、直線構造を有するアレニル/プロパルギル配位子は、直線構造を持つ二核金属部位に配位しやすいと期待される。また金属二核上に架橋したアレニル/プロパルギル配位子は、二つの金属から流れ込む電子により還元的な状態になっていることが期待されることから、金属表面上での不飽和炭化水素活性化のモデルとも見なせる。そのためこのような錯体を実際に合成して金属-金属結合上に配位した配位子の反応性を系統的に研究することは非常に意義深い。しかしながら、実際にはこのような型の錯体はほとんど研究されておらず、ごくわずかな合成例が報告されているだけである(Scheme 2)⁶⁾。また報告されている数少ない錯体において

Scheme 2



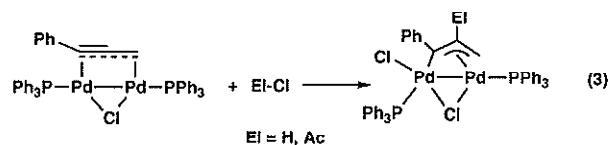
も、二核金属錯体に期待されるような反応性、あるいは特徴的な性質は示していなかった。これは中心金属に強い π 酸である一酸化炭素が三分子配位しており、このため金属上の電子が少なくなっているためであると考えられる。しかしパラジウム-パラジウム結合上にアレニル/プロパルギル配位子を架橋配位させることができればこのような影響を排除することが可能になり、金属表面での不飽和化合物活性化のモデルとなり得ることが期待される。

研究の対象としたパラジウムの二核錯体は、対応する η^1 -型錯体と $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ との反応により高収率で合成することができる(式2)⁷⁾。これはパラジウ



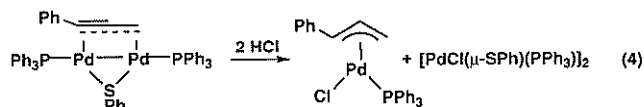
ムの二価とゼロ価を混合するだけという非常に単純な合成方法であり、汎用性の高い反応といえよう。実際、この原理は他のパラジウム多核錯体の合成にも適用できる。合成した錯体のうち最も単純な組成の錯体(R=H)のX線の構造解析により明らかとなった構造は、期待していたものに非常に近いものであった。Pd-Pd部分と μ - η^3 -プロパルギル配位子は平行であり、ハロゲン原子もまたこれらと同一平面上に存在している。すなわち、この錯体においては、主となる骨格が野球のホームベースの形をしている。

また置換基としてPh基を有する錯体(R=Ph)は、E-Cl(E=H, Ac)と反応し μ - η^3 -ビニルカルベン錯体を与える(式3)。この錯体の生成過程においては



求電子体が、 μ - η^3 -プロパルギル配位子の中心炭素を求電子攻撃しており、これは単核及び他の二核錯体における η^3 -プロパルギル配位子の反応性(中心炭素への求核攻撃)と逆の反応性であることが注目される。また架橋配位しているハロゲンはNaSPhとの反応でSPhと置き換わるが、こうして得られた錯体はHClと反応して η^3 -アリル錯体を与える。こ

の反応は、 μ - η^3 -プロパルギル配位子に水素が付加した型の反応になっており、金属表面上での反応のモデルともなっている(式4)。このような反応性の



発現にはパラジウム-パラジウム結合からの電子の流れ込みが不可欠であることが容易に想像できるが、予備的に行った分子軌道計算もこの結果を支持している。

4. おわりに

以上のようにアレニル、プロパルギル化合物の化学はまだ、端緒についたばかりであるが新しい型の化合物を合成することで今まで分からなかった種々の現象を理解することができるようになった。このようなアプローチにより解明した反応機構が、またさらに新しい反応を発見する指針になることを切に願うものである。

文 献

- 1) Tsuji, J. ; Mandai, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2589.
- 2) Krivykh, V. V. ; Taits, E. S. ; Petrovskii, P. V. ; Struchkov, Y. T. ; Yanovski, A. I. *Mendeleev. Commun.* 1991, 103.
- 3) Ogoshi, S. ; Tsutsumi, K. ; Kurosawa H. *J. Organomet. Chem.*, 1995, 493, C19.
- 4) Tsutsumi, K. ; Ogoshi, S. ; Nishiguchi, S. ; Kurosawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1938.
- 5) Tsutsumi, K. ; Ogoshi, S. ; Kakiuchi, K. ; Nishiguchi, S. ; Kurosawa, H. *Inorg. Chim. Acta.* 1999, 296, 37.
- 6) Carlton, N. ; Corrigan, J. F. ; Coherty, S. ; Pixner, R. ; Sun, Y. ; Taylor, N. J. ; Carty, A. J. *Organometallics* 1994, 13, 4179.
- 7) Ogoshi, S. ; Tsutsumi, K. ; Ooi, M. ; Kurosawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10415.