

遷移金属錯体触媒を用いる効率的・選択的合成反応の研究

Study on the Effective and Selective Synthetic Reaction with Transition Metal Catalysts

石井 昭彦^{1*}、中田 憲男¹、芦田 彪²、加藤 淳一²、新井 輝明²、森 さやか²
Akihiko Ishii,^{1*} Norio Nakata,¹ Takeshi Ashida,² Jun-ichi Kato,² Teruaki Arai,² and Sayaka Mori²

¹ 埼玉大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

² 株式会社ハイテック

Hitec Co., Ltd

Abstract

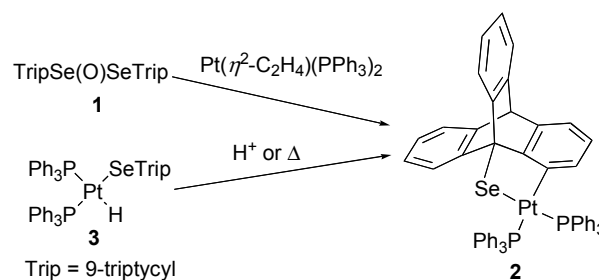
The thermal reaction of a (dibenzobarreleneselenolato)(hydrido)platinum(II) complex gave two four-membered selenaplatinacycles, one of which is formed by hydroplatination of the Pt-H bond to the etheno bridge and the other is a vinylic C-H bond activation product, and a five-membered selenaplatinacycle formed by an aromatic C-H bond activation. The reaction mechanism for the cyclometalation is investigated.

Key Words: Platinum, Selenium, Hydrido complex, Metallacycle

1. 序

遷移金属による炭素-水素結合の活性化は有機金属化学の主要な部分を占めている。その C-H 活性化が中心金属と配位子間で起こるとシクロメタレーション生成物が得られるが、最近我々は、高い 9-トリプチル基を有するセレノセレンナート TripSe(O)SeTrip (1, Trip = 9-トリプチル) と白金(0)錯体 $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ との反応でセレナプラチナサイクル 2 が生成することを見出した(スキーム 1) [1]。この反応では、白金-セレン結合と白金-炭素結合が形成されている。この反応に関連して、セレノール TripSeH と白金(0)錯体との反応により

安定に得られる(ヒドリド)(セレノラト)白金(II)錯体 3 の加熱あるいは HBF_4 処理によっても 2 が生成することを明らかにした。さらにその後の研究において、パラジウム錯体を用いる反応[2]、セレン上の置換基の効果[3]、リン配位子の効果[4]、トリプチセンチオール[5]およびトリプチルゲルマン[6]と白金(0)錯体の反応についても検討した。



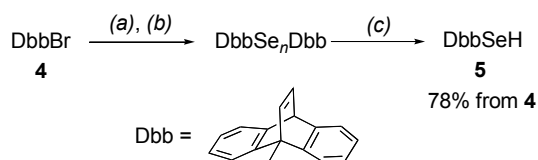
Scheme 1 Formation of selenaplatinacycle 2.

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5
電話 : 048-858-3394 FAX : 048-858-3394
Email : ishiiaki@chem.saitama-u.ac.jp

次の検討課題として我々は、セレン上の置換基に異なるタイプの C-H 結合が存在する場合の選択性に興味を持ち、そのような置換基として、ジベンゾバレニル基 (Dbb 基) について検討した。この置換基には芳香族 C-H 結合とビニル C-H 結合が存在し、これらの結合が活性化されることにより、それぞれ、5 員環および 4 員環セレンメタラサイクルが生成すると予想される。また、エテノ架橋部へのヒドロプラチネーションが起こることも予想される。

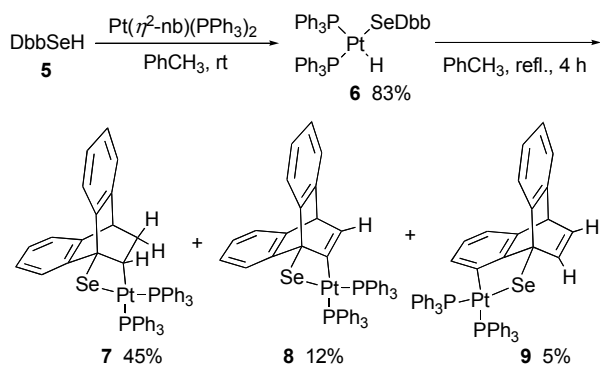
2. 結果と考察

まず、セレンオール DbbSeH (5) をスキーム 2 に従って合成した。



Scheme 2 Reaction Conditions: (a) *t*-BuLi (2 equiv.), -78 °C, THF; (b) Se, -78 °C, and then reflux; (c) NaBH₄, THF, rt.

このセレンオール 5 と [Pt(η^2 -nb)(PPh₃)₂] (nb = ノルボルネン) をトルエン中反応させるとヒドリド錯体 *cis*-[PtH(SeDbb)(PPh₃)₂] (6) が 83% の高収率で得られた。このヒドリド錯体 6 を還流トルエン中で加熱すると、2 つの四員環セレンプラチナサイクル 7 および 8 と 1 つの五員環セレンプラチナサイクル 9 が得られた (スキーム 3)。



Scheme 3 Formation of three selenaplatinacycles 7, 8 and 9.

セレンプラチナサイクル 7, 8, 9 の構造は各種

NMR データ、元素分析、さらに 7 と 8 については単結晶 X 線結晶構造解析により決定した。図 1 と 2 に 7 と 8 の ORTEP 図を示す。

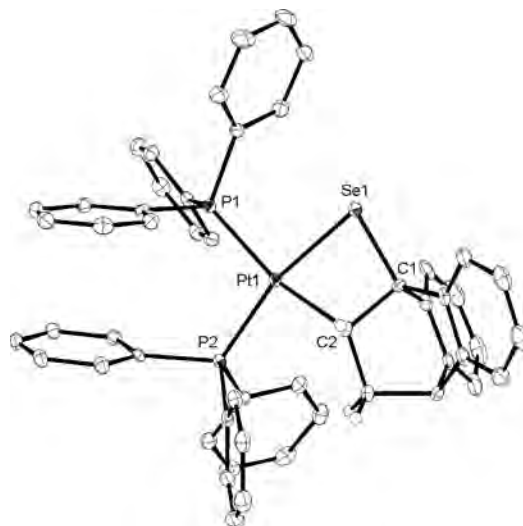


Fig. 1 ORTEP drawing of 7 at the 30% ellipsoidal probability. Hydrogen atoms except those in the ethano bridge are omitted for clarity. Relevant bond length (Å) and bond angle (°) data: Pt1-C2 2.113(4); Pt1-Se1 2.4491(5); Se1-C1 1.970(4); C1-C2 1.559(6); Pt1-P1 2.3012(11); Pt1-P2 2.2532(11); C2-Pt1-Se1 72.47(12); C1-Se1-Pt1 78.89(13); C2-C1-Se1 99.7(3); C1-C2-Pt1 99.8(3); C2-Pt1-P2 94.31(13); C2-Pt1-P1 164.96(13); P2-Pt1-P1 99.87(4); P2-Pt1-Se1 166.18(3); P1-Pt1-Se1 93.67(3); sum of four bond angles around Pt1 360.32.

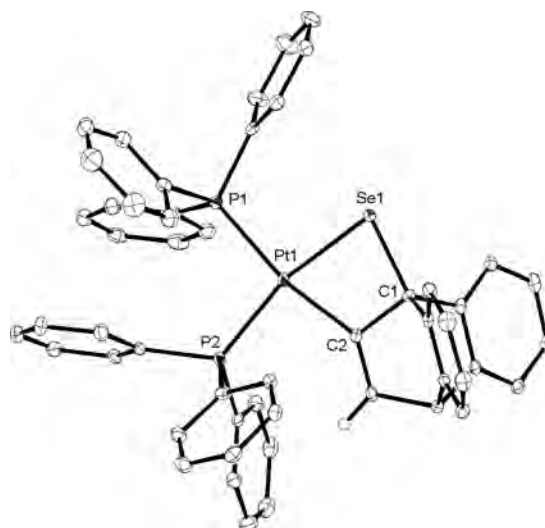
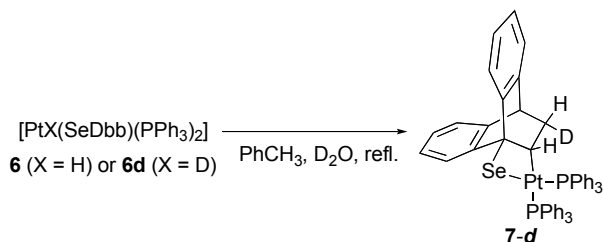
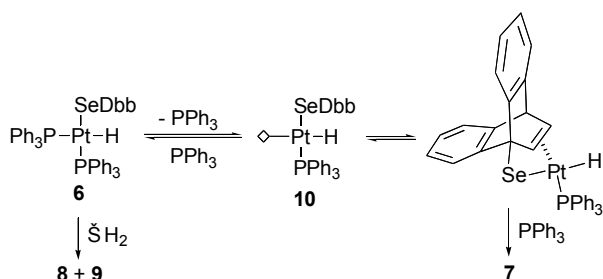


Fig. 2 ORTEP drawing of 8 at the 30% ellipsoidal probability. Hydrogen atoms and a solvated molecule (CH₂Cl₂) are omitted for clarity. Relevant bond lengths (Å) and bond angles (°) data: Pt1-C2 2.046(3); Pt1-Se1 2.4393(4); Se1-C1 1.980(3); C1-C2 1.543(5); Pt1-P1 2.3083(9); Pt1-P2 2.2596(9); C2-Pt1-Se1 73.45(10); C1-Se1-Pt1 80.62(10); C2-C1-Se1 99.3(2); C1-C2-Pt1 105.9(2); C2-Pt1-P2 92.17(10); C2-Pt1-P1 167.39(10); P2-Pt1-P1 99.70(3); P2-Pt1-Se1 161.42(3); P1-Pt1-Se1 95.73(2); sum of four bond angles around Pt1 361.0.

2つの四員環セレンプラチナサイクルのうち、7はヒドロプラチネーション生成物である。通常、ヒドロメタレーションは *syn* 付加で起こるとされているが、7の生成が *syn* 付加で起こっていることを確かめるため、6あるいは6の重水素化体の熱反応をD₂Oの存在下に行ったところ、ほぼ定量的に白金のシス位が重水素化され、実験的に証明された。



次に、ヒドリド錯体6の熱反応をPPh₃を加えて行くと、興味深いことに、ヒドロプラチネーション生成物7は得られず、8が67%、9が13%の収率で生成した。このことは、PPh₃を加えることによって、6と{[PtH(SeDbb)(PPh₃)](10) + PPh₃}の平衡(スキーム4)が大きく左側に偏り、すなわち、PPh₃の6からの解離が抑制された結果、7の生成が抑えられたと考えられる。つまり、7の生成は、PPh₃の解離により生成する配位不飽和錯体10において、エテノ架橋部に分子内で白金の配位が起こり、次いで分子内ヒドロプラチネーションが *syn* の立体化学で起こったということができる。



Scheme 4 Plausible formation pathways for selenaplatinacycles 7, 8 and 9.

3. まとめ

以上のように、ジベンゾバレニル基をもつ(ヒドリド)(セレンラト)白金(II)の熱反応により、3種類のセレンプラチナサイクルが生成することがわかった。それらのうち四員環セレンプラチナサイクルは新規な環構造を有している。環の員数は異なるものの、芳香族 C-H よりもビニル C-Hの方が活性化されやすいことが明らかとなった。さらにこの環化反応の反応機構に関する知見も得られ、ヒドロプラチネーションが *syn* 付加で起こること、ヒドロプラチネーションが起こるためには PPh₃ 配位子の解離が必要であること、がわかった。今後は、これらとアルキン類とのカルボセレンーション反応[7]を詳細に検討する予定である。

参考文献

- [1] A. Ishii, N. Nakata, R. Uchiumi, K. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2661-2664 (2008).
- [2] N. Nakata, R. Uchiumi, T. Yoshino, T. Ikeda, H. Kamon, A. Ishii, *Organometallics*, 2009, **28**, 1981-1984.
- [3] N. Nakata, Y. Yamaguchi, A. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 970-973.
- [4] N. Nakata, T. Yoshino, A. Ishii, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, in press.
- [5] N. Nakata, S. Yamamoto, W. Hashima, A. Ishii, *Chem. Lett.*, 2009, **38**, 400-401.
- [6] N. Nakata, S. Fukazawa, A. Ishii, *Organometallics*, **2009**, **28**, 534-5.
- [7] A. Ishii, H. Kamon, K. Murakami, N. Nakata, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 1653-1659.