

リンと炭素を配位部位とする7員環シクロメタレート錯体の合成とその応用

Synthesis and Applications of a 7-Membered Palladacycle with a *P,C*-Ligand

応用化学専攻 石井 美帆
ISHII Miho

1. 緒言

シクロメタレート錯体はキレート効果に由来した特異な構造を有し、遷移金属化学において古くから研究されてきた。従来は合成の容易さから5員環または6員環錯体が大半を占めており¹、より大きな環員数を有する錯体の研究は大きく立ち遅れている (**Figure 1**)。しかし、これらは大きな環状構造に由来した特異な立体環境を有している可能性があるため、従来のシクロメタレート錯体とは異なる反応性を持つことが期待される。

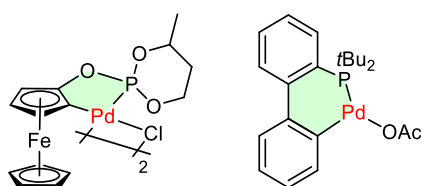


Figure 1. Typical cyclometalated complexes.

そこで本研究では、リンと炭素を配位部位とする新規配位子を設計し、7員環パラジウム錯体を合成した。また、リン上に不斉点を持つ配位子でも同様の錯体を合成し、キラル錯体へ展開したほか、アリールボロン酸と α,β -不飽和ケトンとのカップリング反応における触媒活性の検討も行った (**Figure 2**)。

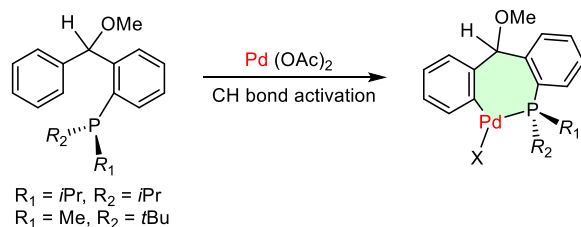


Figure 2. Development of 7-membered palladium complexes.

2. 結果及び考察

フェニレン骨格上にリンおよび炭素置換基を持つ配位子 **1** に対して $Pd(OAc)_2$ を作用させたところ、CH 活性化反応が進行し7員環パラ

ジウム錯体 **2** を高収率で得た (**Figure 3**)。

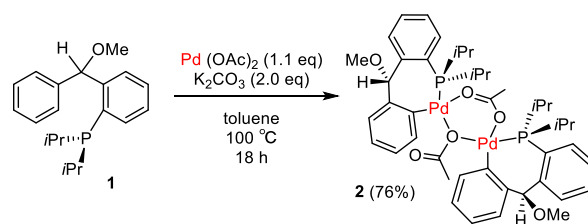


Figure 3. Synthesis of complex **2** through CH bond activation.

X線結晶構造解析の結果より、**2** は結晶中では架橋様式の異なるアセタト基によって架橋された二核構造であった。また、Pd 中心を含む対角線上の原子で構成される角度はおよそ 180° であり、Pd 周りの結合角の和が 360° であったことから、Pd 中心は Pd^{II} に典型的な平面四角形構造と見なせる (**Figure 4a**)。さらに7員環シクロメタレート骨格はねじれ舟形配座を取っていることが分かった。一般に、7員環錯体はねじれ椅子形が最安定配座であるが、**2** は2つのベンゼン環を含み、この sp^2 炭素の高い平面性によりねじれ椅子形配座が不利になると考えられる (**Figure 4b**)。

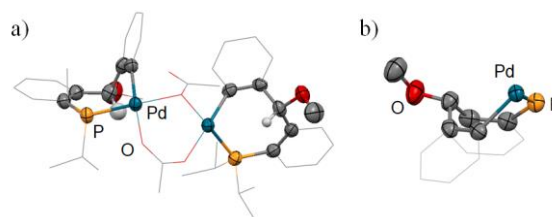


Figure 4. (a) X-ray structure of complex **2**. (b) One of the palladacycle moiety with a twist boat conformation.

ここまでの知見を踏まえ、*P*-キラル錯体の合成を検討した。アキラル配位子の合成と同様に、ブロモ体 **3** をリチオ化した後にベンズアルデヒドを作用させたが、目的の化合物 **4** は得られなかった。反応条件の検討の結果、リチオ化後に MgI_2 を加え Grignard 反応剤へと変換することで目的の付加反応が効率的に進行することが

分かった (**Figure 5**)。さらに、本付加反応は立体選択的に進行し、(*S_C*, *R_P*)の立体構造を持つ配位子前駆体 **4** が 91:9 のジアステレオ選択性で得られた。このような基質中の P キラル中心を利用して、付加反応における炭素中心の立体化学を制御した例は無く、合成化学的にも興味深い結果と言える。その後、ヒドロキシ基のメチル化とリン上の脱保護により配位子 **6** を得た。

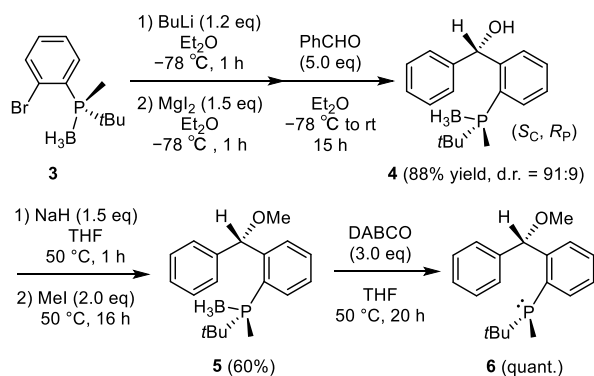


Figure 5. Synthesis of *P*-chiral ligand **4** and **6**.

配位子 **6** を用いて、Pd(OAc)₂ との CH 活性化反応を検討したところ、アキラル錯体と同様に 7 員環パラダサイクル **7** が得られた (**Figure 6**)。一方、¹H NMR から Pd 上のアセタト部位は一部脱離していることが示唆された。これは反応後の精製時に H₂O と反応した結果、ヒドロキソ錯体が生成したためと推定している。

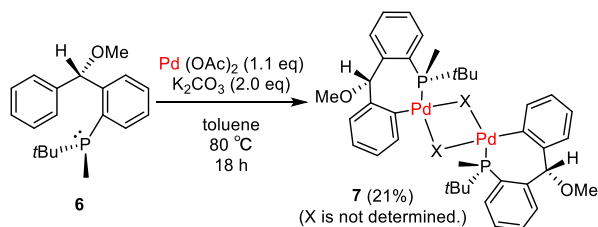


Figure 6. CH bond activation of **6** with Pd(OAc)₂.

予備的な X 線結晶構造解析より、**7** は架橋部位の詳細は不明なもの **2** と類似の 7 員環パラジウム錯体から成る二核構造であった (**Figure 7a**)。ここで、**7** における Pd 周りの立体環境について 4 象限図を用いて考察すると、第 1 および第 4 象限は P 上置換基により遮蔽されていることが分かる (**Figure 7b**)。さらに、7 員環のねじれ舟形配座の結果、第 3 象限はフェニレン置換基により遮蔽されている一方、第 2 象限は空間的に空いていることが分かった。

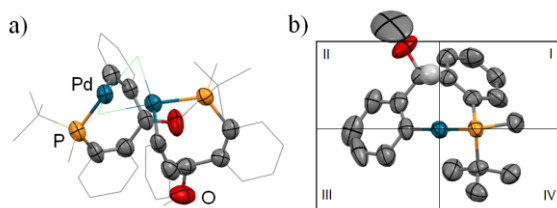


Figure 7. a) X-ray structure of complex **7**. b) Quadrant diagram for complex **7**.

最後に、得られた Pd 錯体 **2**, **7** を用いてアリールボロン酸と α,β -不飽和ケトンとのカップリング反応の検討を行った (**Figure 8**)。触媒に **2** を用いた反応では目的の付加体が 84% 収率で得られた。また、キラル触媒として **7** を用いたシクロヘキサノンとの反応では 36% 収率となった。現在、立体選択性の算出を検討している。

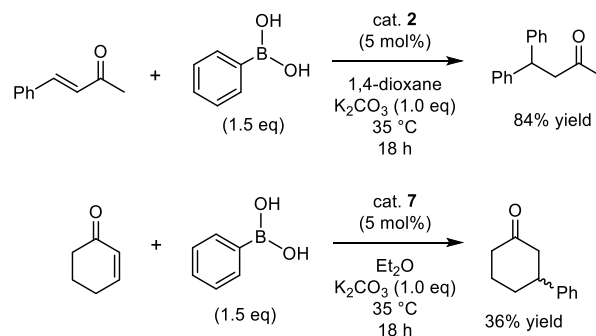


Figure 8. Coupling reaction of *trans*-benzalacetone and 2-cyclohexen-1-one with phenylboronic acid by complexes **2** and **7**.

4. 結論

リンと炭素を配位部位とする 7 員環パラジウム錯体を設計・合成した。X 線結晶構造解析から、ねじれ舟形配座を持つパラダサイクルの生成を確認し、類似の構造を持つキラル錯体の合成にも成功した。また、これらの錯体はアリールボロン酸と α,β -不飽和ケトンとのカップリング反応に対して活性を示した。

引用文献

(1) Dupont, J.; Spencer, J. *et al. Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527–2572.

対外発表

日本化学会第 104 春季年会 2024 (口頭)