

水中での有機金属化学(2)

Organometallic Reactions in Water (2)

—水溶性有機遷移金属錯体の合成と水中での β -水素脱離反応および還元的脱離反応—

— Synthesis of Water-soluble Organotransition-metal Complexes and β -Hydrogen Elimination and Reductive Elimination in Water —

国立大学法人 東京農工大学 大学院工学研究科 助手 小峰 伸之
NOBUYUKI KOMINE (Research Associate)

助教授 平野 雅文
MASAFUMI HIRANO (Associate Professor)

教授 小宮三四郎
SANSHIRO KOMIYA (Professor)

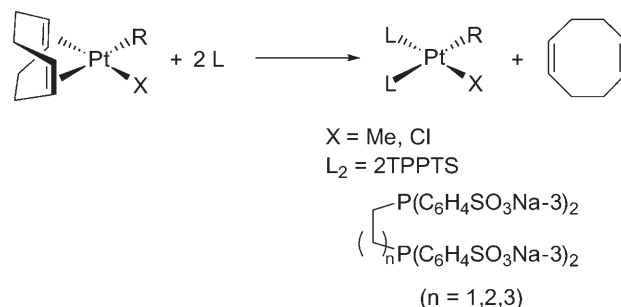
Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

1. はじめに

遷移金属錯体触媒反応の多くは一般に有機溶媒中で行われている。しかしながら、近年グリーンケミストリーの観点から、有機溶媒の使用量の削減が叫ばれている。水は天然に豊富に存在し、人体や環境にも優しく、pHの制御が容易であるといった特有の性質も有しており、また、水中での遷移金属錯体触媒反応では系中の水的作用による触媒活性の向上も期待される¹⁾。前稿では、水溶性遷移金属錯体触媒を水相に、反応基質を主に有機相にした環境調和型水／有機溶媒二相系の触媒反応に関する我々の最近の成果について述べた²⁾。水中での遷移金属錯体触媒反応では、中間体として炭素-遷移金属結合を有する有機金属錯体が反応に関与しているものと推測されている。したがって、水中での有機金属錯体の反応性を明らかにすることは、既存の水メディアを用いた触媒反応の機構を解明するだけでなく、新たな触媒反応を開発する上で重要な知見が得られるものと考えられる。これまでに、水溶性有機金属錯体の合成と水中での反応性に関するいくつかの検討がなされてきた。水溶性配位子を有する水溶性有機金属錯体としては、白金、パラジウム、ロジウム、金などを含む錯体が報告されている³⁾⁻⁶⁾。水溶性ホスフィン配位子を有する水溶性有機白金(II)錯体の例として、Pringleらによりトリス(ヒドロキシメチル)ホスフィン($P(CH_2OH)_3$, THMP)を配位子とするジメチル白金錯体およびメチルハロゲン白金錯体の合成が試みられているが、十分な同定には至っていない^{3a)}。これに対してAtwoodらは、最近トリフェニルホスフイントリス(3-スルホン酸ナトリウム)($P(C_6H_4SO_3Na-3)_3$, TPPTS)な

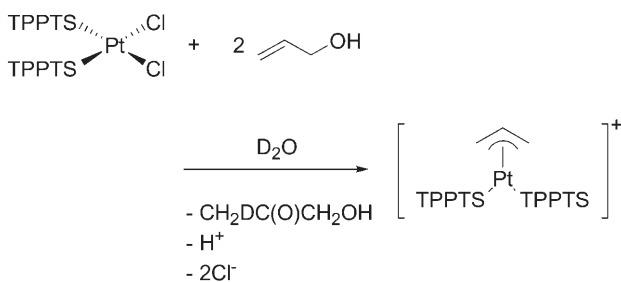
どのスルホン酸塩系の単座および二座の水溶性ホスフィン配位子を有するジメチルおよびモノメチル白金錯体を合成し、その水中での安定性を検討した。その結果、水中でpH3~14の範囲内では白金-炭素結合は安定であると報告している^{3b)}。

Scheme 1



加えてAtwoodらは、TPPTSを配位子とするジクロロ白金錯体 $cis-PtCl_2$ (TPPTS)₂ とアリルアルコール類との水中での反応による水溶性アリル白金錯体の合成も報告している^{3c)}。

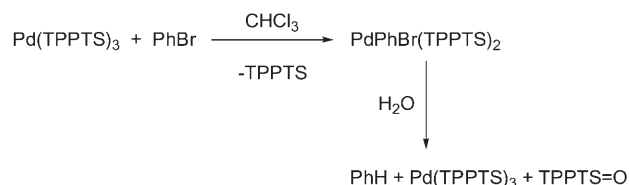
Scheme 2



水溶性パラジウム(II)錯体⁴⁾として、MonteilらはTPPTSを配位子とするフェニルもしくはベンゾイルパラジウム錯体 $PdRBr$ (TPPTS)₂ (R = Ph, C₆H₅) を $Pd(TPPTS)_3$

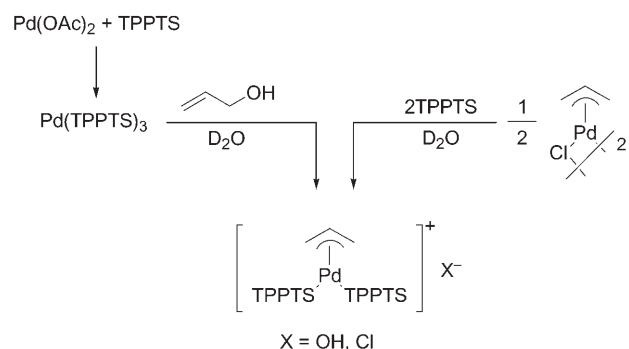
への臭化フェニルの酸化的付加、もしくはトリフェニルホスフィンを配位子とするベンゾイル錯体とTPPTSとの配位子交換により合成、単離している^{4a)}。また、Monteilらは、フェニルパラジウム(II)錯体PdPhBr(TPPTS)₂が水中で不安定であることも報告している。

Scheme 3



一方、忍久保、大罵ら^{4b)}および我々⁷⁾は独立に、[PdCl(η³-C₃H₅)]₂/TPPTSもしくはPd(OAc)₂/TPPTSを触媒とした水/有機溶媒二相系によるアリルアルコールを用いたアミン、1,3-ジカルボニル化合物およびチオールの効率的なアリル化反応を報告しているが、忍久保、大罵らは、これらの触媒反応の中間体として考えられる水溶性η³-アリルパラジウム(II)錯体[Pd(η³-C₃H₅)(TPPTS)]⁺の生成を、D₂O中TPPTS存在下でのPd(OAc)₂とアリルアルコールとの反応において確認している。また、D₂O中でのアリルクロロパラジウム(II)ダイマー錯体[PdCl(η³-C₃H₅)]₂とTPPTSとの反応による水溶性η³-アリルパラジウム(II)錯体[Pd(η³-C₃H₅)(TPPTS)]⁺の生成も確認している。また、Kuntzら^{4c)}も、同様な水溶性η³-アリルアリルパラジウム(II)錯体に関する検討を行っている。

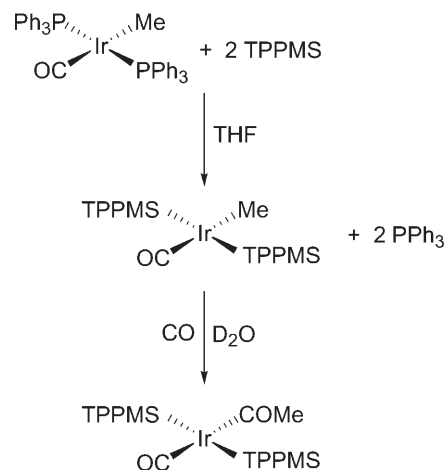
Scheme 4



また、Atwoodらはトリフェニルホスフィンモノ(3-スルホン酸ナトリウム) (P(C₆H₅)₂(C₆H₄SO₃Na-3), TPPMS)を配位子とする水溶性メチルイリジウム錯体*trans*-IrMe(CO)(TPPMS)₂を、トリフェニルホスフィンを配位子とするメチルイリジウム錯体*trans*-IrMe(CO)(PPh₃)₂とTPPMSとの配位子交換反応により合成している^{5a)}。この錯体は、過剰

の水溶性ホスフィン存在下では、水中においても比較的安定であり、一酸化炭素との反応によりアシル錯体が得られることも明らかにしている^{5b)}。

Scheme 5



以上のように、これまでに炭素-金属結合を有する水溶性有機遷移金属錯体の合成については、いくつかは報告されているものの、水中での遷移金属-炭素結合の反応、特に触媒反応に関連する、炭素-炭素結合生成を伴う還元的脱離やβ-水素脱離、酸化的付加、求核的反応等の素反応に関する研究はほとんど行われてこなかった。

一方、パラジウムの2価錯体に代表されるd⁸の平面4配位錯体は、有機溶媒中でのニッケルやパラジウム錯体を用いたカップリング反応などの10および11族遷移金属触媒反応における重要な反応中間体のひとつであり、これまでも有機溶媒中における多くの錯体レベルでの研究が行われてきた。また、有機遷移金属錯体の水中での反応性を有機溶媒中でのそれと比較検討することは、既存の水中での遷移金属錯体触媒反応の機構を明らかにすることのみならず、新たな水中での触媒反応を開発するための知見を得るために、特に重要であると考えられる。そこで本稿では、d⁸の平面4配位錯体である水溶性のジアルキル白金(II)⁸⁾、パラジウム(II)⁹⁾および金(III)錯体¹⁰⁾の合成と水中での反応性、中でも炭素-炭素結合生成を伴う還元的脱離反応やβ-水素脱離反応に関する最近の我々の研究成果について紹介する。また、アリルパラジウム(II)ダイマー錯体と水溶性ホスフィンとの反応による種々のアリル基を有する中性およびカチオン性η³-アリルパラジウム(II)錯体の合成と求核剤との反応についてもあわせて紹介する¹¹⁾。

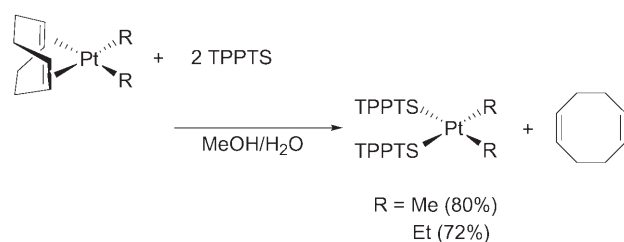
2. 水溶性ホスフィン配位子を有するジアルキル白金錯体(II)の合成と水中での反応性^{B)}

ジアルキルビスホスフィン白金錯体(II)の有機溶媒中での反応性として、ジエチル錯体の熱分解反応ではエチル基の不均化反応が進行し、定量的にエチレンとエタン(1:1)で生成することが明らかにされている。有機溶媒中での不均化の反応機構については、既にWhitesides^{12a,b)}や我々の研究グループ^{12c)}により、主に一分子のホスフィンが解離した3配位の遷移状態を経て進行することが明らかとされている。本節では、水溶性配位子として、TPPTS、THMPもしくは1,2-ビス(ジヒドロキシメチルホスフィノ)エタン((HOCH₂)₂PCH₂CH₂P(CH₂OH)₂, DHMPE)を有する*cis*-ジメチル、ジエチルおよびジフェニル白金錯体を合成し、水中での安定性や反応性について検討した結果について紹介する。また、ジエチル錯体の水中での不均化反応における反応機構に関する知見についても述べる。

2-1 水溶性ホスフィン配位子を有するジアルキル白金錯体(II)の合成

1,5-シクロオクタジエン(COD)を配位子とするジメチル白金(II)錯体PtMe₂(COD)とTPPTSとの配位子交換により、*cis*-ジメチルビス(TPPTS)白金(II)錯体*cis*-PtMe₂(TPPTS)₂を合成した(収率80%)。生成物の同定は、¹H NMR、IRおよび元素分析により行った。

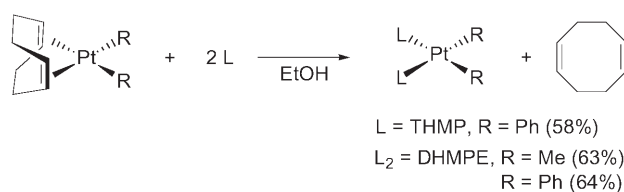
Scheme 6



同様にして、CODを配位子とするジエチル白金(II)錯体PtEt₂(COD)とTPPTSとの水/メタノール混合溶媒中での配位子交換により、粉末状の白色固体として、*cis*-ジエチルビス(TPPTS)白金(II)錯体*cis*-PtEt₂(TPPTS)₂を得た。また、これらの錯体のD₂O中での¹H NMRにおいて、白金に結合したメチル基およびエチル基が観測されたことから、これらの錯体の白金-炭素結合は水中においても安定に存在していると考えられる。

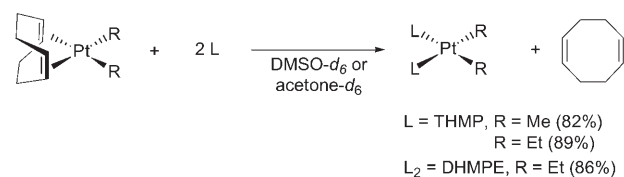
また、THMPを有するジフェニル白金(II)錯体*cis*-PtPh₂(THMP)₂およびDHMPEを有するジメチルおよびジフェニル白金(II)錯体*cis*-PtR₂(DHMPE)(R = Me, Ph)は、TPPTS錯体と同様にそれぞれ対応するCOD錯体とのエタノール中での配位子交換により合成し、エタノール/ヘキサン系での再沈殿により、粉末状の白色固体として単離した。これらの錯体の同定も³¹P {¹H} NMR、¹H NMR、IRおよび元素分析等により行った。また、これらの錯体のD₂O中での¹H NMRにおいて、白金に結合したメチル基およびフェニル基が観測されたことから、水中でも白金-炭素結合が安定に存在することが明らかとなった。

Scheme 7



これに対して、THMPを配位子とする*cis*-ジメチルおよびジエチル白金(II)錯体*cis*-PtR₂(THMP)₂(R = Me, Et)やDHMPEを有する*cis*-ジエチル白金(II)錯体*cis*-PtEt₂(DHMPE)の合成、単離を試みたが、現在までのところ単離には至っていない。しかしながら、これらの錯体については重アセトン中や重DMSO中で配位子交換を行うことで、対応するCOD錯体からの生成が³¹P {¹H} NMR、¹H NMRにより確認された。

Scheme 8

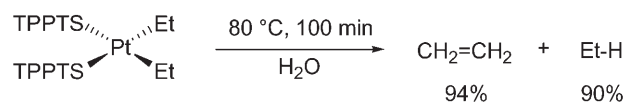


2-2 水溶性ジアルキル白金錯体(II)の水中での熱安定性

水溶性ジアルキル白金錯体の水中での反応性について検討した。*cis*-ジメチルビス(TPPTS)白金(II)錯体*cis*-PtMe₂(TPPTS)₂を水中50℃で2週間加熱したが、メタンやエタンの生成は全く確認されなかった。この錯体の炭素-白金結合は非常に水に対して安定であると考えられる。一方、PtMe₂(COD)に対して2当量のTHMPもしくは1当量のDHPMEをDMSO中で反応させることにより、THMPやDHMPEを有する*cis*-ジメチル白金(II)錯体*cis*-PtMe₂L₂(L₂ = 2 THMP, DHMPE)を合成した後、水/

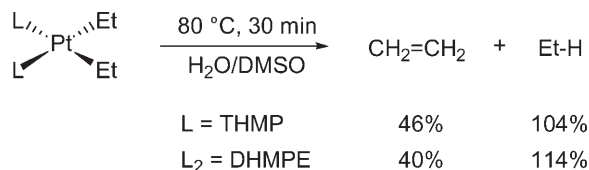
DMSO (5:1) 混合溶媒中で50℃に加熱したところ、いずれの場合にも、メタンの生成が確認された。以上のように、ヒドロキシル基を持つ水溶性配位子を有するメチル錯体が比較的加水分解され易いことから、THMPおよびDHMPのヒドロキシル基が白金-炭素結合の加水分解に関与していると考えられる。また、THMPを配位子とするジフェニル白金錯体 $cis\text{-PtPh}_2(\text{THMP})_2$ を50℃に加熱したところ、1週間後には、ベンゼンが白金錯体に対して163%発生した。これに対して、TPPTSを配位子とする $cis\text{-ジエチル白金(II)錯体}$ $cis\text{-PtEt}_2(\text{TPPTS})_2$ の熱分解反応を水中80℃で行ったところ、100分後にはジエチル錯体は完全に分解し、エチレンとエタンがそれぞれ収率90、94%発生した。

Scheme 9



一方、THMPやDHMPを有するジエチル錯体 $cis\text{-PtEt}_2\text{L}_2$ ($\text{L}_2 = 2 \text{ THMP, DHMP}$) をDMSO中で合成した後、水/DMSO (5:1) 混合溶媒中で80℃に加熱した。その結果、いずれの場合にも、エチレンとエタンの発生が確認された。しかしながら、この時エチレンに比べ過剰にエタンが発生したことから、これらの錯体の熱分解においては、 β -水素脱離とともに加水分解反応が併発するものと考えられる。

Scheme 10



2-3 水中でのジエチル白金錯体(II)の β -水素脱離反応における反応機構

水中で加水分解が進行しない $cis\text{-ジエチルビス(TPPTS)白金(II)錯体}$ $cis\text{-PtEt}_2(\text{TPPTS})_2$ の熱分解の反応機構を解明するために、反応の経時変化を追跡するとともにホスフィン配位子の添加効果について検討した。錯体に対して5当量のTPPTSを加え、水中80℃に加熱したところ反応は抑制された(図1)。このことは、本反応はホスフィンの解離が律速であることを示唆している。

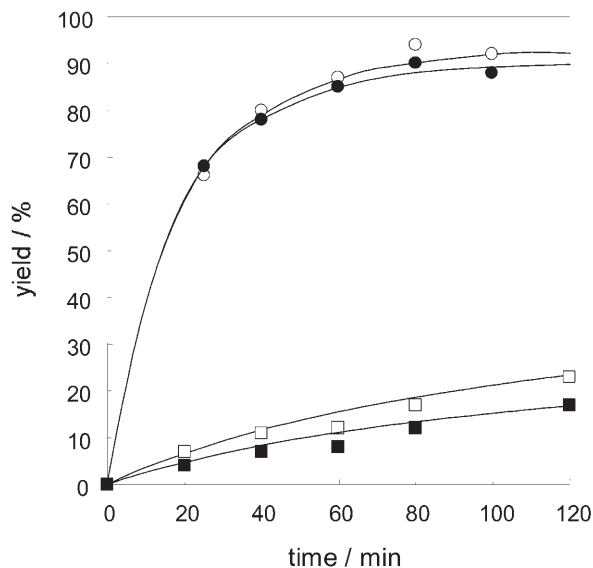


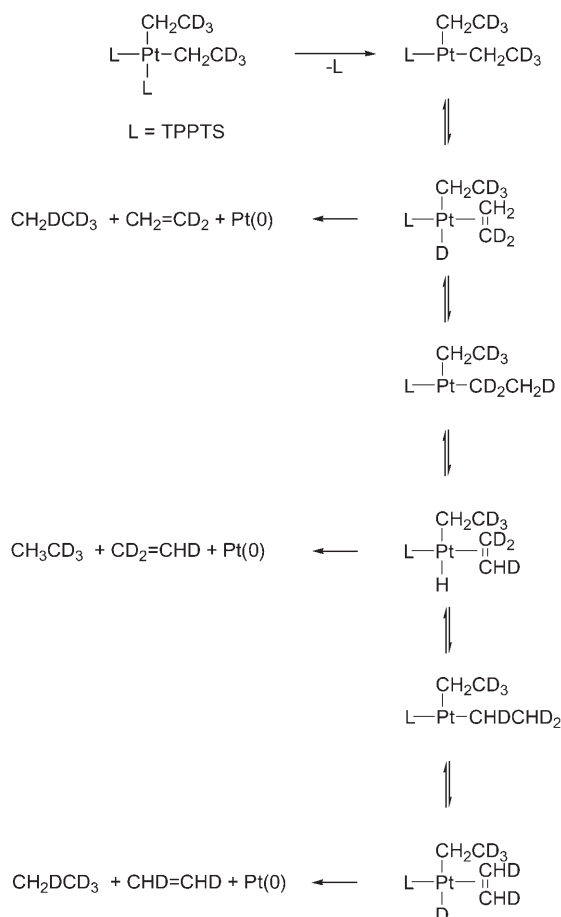
図1 $cis\text{-PtEt}_2(\text{TPPTS})_2$ の熱分解反応によるエタンの生成量の経時変化。
エタン:TPPTS/Pt = 0 (●), 5 (■), エチレン:TPPTS/Pt = 0 (○), 5 (□)

また、反応機構を解明するためにエチル基の末端のメチル基上の水素が全て重水素化された $cis\text{-Pt}(\text{CH}_2\text{CD}_3)_2(\text{TPPTS})_2$ を水中80℃で加熱後、発生したエチレングスを分取し、そのIRを測定することにより、重水素化エチレン成分の分析を行った。その結果、 $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ に加えて $\text{CHD}=\text{CD}_2$, $trans\text{-}$ および $cis\text{-CHD}=\text{CHD}$ に由来する吸収は観測されたが、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHD}$ および $\text{CD}_2=\text{CD}_2$ の生成は確認されなかった。このことは、一つのエチル基内での水素の速い交換反応(スクランブル)が起きていることを示している。即ち、水素(あるいは重水素)原子は一つのエチル基内で交換しており、錯体中のもう片方のエチル基や、他分子の水素(あるいは重水素)とは交換しないものと考えられる。

以上の結果から、水中での $cis\text{-PtEt}_2(\text{TPPTS})_2$ の熱分解反応の反応機構を推定した(Scheme 11)。まず、ホスフィンが解離し、白金上に空の配位座が生成した後、エチル基の一つが β -水素脱離し、ヒドリド(エチレン)エチル錯体を生成する。この反応は可逆的であり、ヒドリド(エチレン)エチル錯体とジエチル白金錯体の間に速い平衡が存在している。その後、ヒドリド(エチレン)エチル錯体からエチレンが解離してヒドリドとエチル基による還元的脱離が起こることで、エチレンとエタンが生成するものと考えられる。この反応機構は、既に知られている有機溶媒中での $cis\text{-ジアルキルビス(トリフェニルホスフィン)白金(II)錯体}$ $cis\text{-PtR}_2(\text{PPh}_3)_2$ の熱分解によるアルキルの不均化機構と同様である^{12a,b)}。興味深いことには、過

剰のホスフィン存在下での *cis*-PtEt₂ (TPPTS)₂ の水中での熱分解反応は、ジフェニルメタン中でのトリフェニルホスフィン錯体 *cis*-PtEt₂ (PPh₃)₂ の熱分解反応と比べて極めて速い。この結果は、β-水素脱離にひき続くエチレンおよびエタンの解離が、水中で促進されている可能性を示唆するものである。

Scheme 11



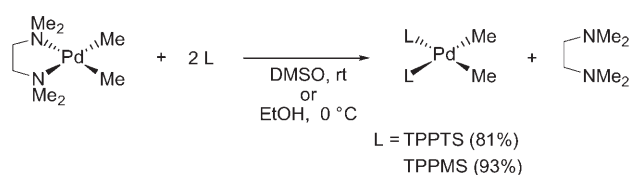
3. 水溶性ホスフィン配位子を有する *cis*-ジメチルパラジウム(II)錯体の合成と水中での還元的脱離反応⁹⁾

cis-ジアルキルビスホスフィンパラジウム錯体(II)の有機溶媒中での熱分解反応では、炭素-炭素結合生成を伴ったパラジウム上での還元的脱離反応が進行することは広く知られている。有機溶媒中でのジアルキルパラジウム(II)錯体の還元脱離反応の機構に関しては、小沢、山本らおよびStilleらによる詳細な研究が行われており、ホスフィンの解離を伴い、3配位中間体を経て進行することが明らかにされている¹³⁾。本節では、TPPTSおよびTPPMSを配位子とする水溶性ジメチルパラジウム錯体の合成と水中での反応性について紹介する。

3-1 水溶性 *cis*-ジメチルパラジウム(II)錯体の合成と水中での還元的脱離反応

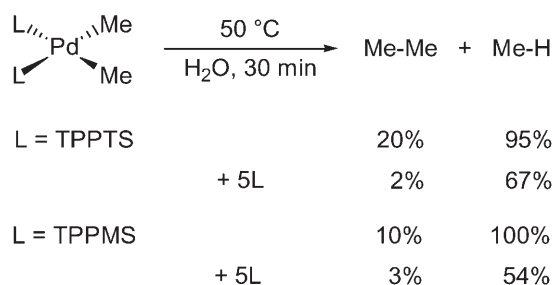
N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (tmeda) を配位子とするジメチルパラジウム(II)錯体とTPPTSおよびTPPMSとの配位子交換により、*cis*-ジメチルビスホスフィンパラジウム(II)錯体 *cis*-PdMe₂L₂ (L = TPPTS (81%), TPPMS (93%)) を合成した。

Scheme 12



TPPTSを配位子とするジメチルパラジウム錯体を水中で50 °Cに加熱したところ、30分後にはエタンとメタンがパラジウム錯体あたりそれぞれ20%、95%発生した。エタンおよびメタンは、それぞれ還元的脱離と加水分解によって生成したものと考えられる。同様に、TPPMSを配位子とするジメチルパラジウム錯体についても、50 °Cに加熱したところ、30分後にはパラジウム錯体あたりエタンが10%、メタンが100%それぞれ生成した。また、それぞれの反応系に対して、5当量の水溶性ホスフィンを添加すると、還元的脱離によるエタンの生成が抑制された。このことから、ジメチルパラジウム(II)錯体の還元的脱離反応は水中においてもホスフィンの解離を伴って進行しているものと考えられる。

Scheme 13

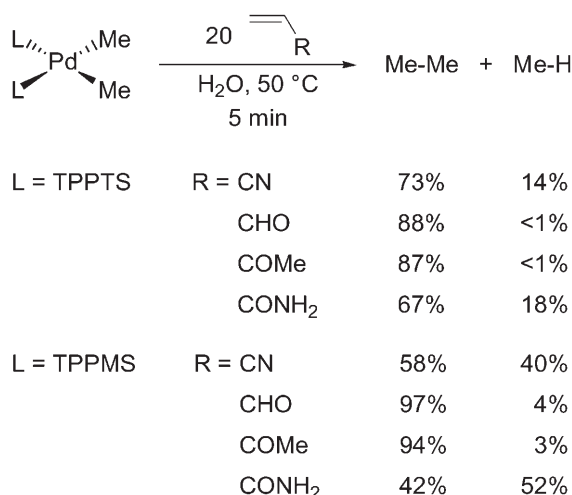


3-2 水溶性 *cis*-ジメチルパラジウム(II)錯体の水中での還元的脱離反応におけるオレフィンの添加効果

水中での熱分解反応におけるオレフィンの添加効果を検討した。有機溶媒中において、ジアルキルニッケル(II)およびパラジウム(II)錯体に対して、電子吸引性オレフィンを添加することにより、還元的脱離が促進されることが

知られている¹⁴⁾。オレフィンとしてアクリロニトリル、アクロレイン、メチルビニルケトン、アクリルアミドをそれぞれ20当量添加し、水中で50℃で20分間加熱したところ、いずれの場合もオレフィンを添加しない場合に比べ、エタンの発生量が増加した^{9c,d)}。

Scheme 14



以上の結果は、水溶性ジメチルパラジウム(II)錯体では、オレフィンを添加することにより水中でも有機金属特有の反応である炭素-炭素結合生成を伴う還元的脱離が選択的に進行することを示している。反応機構の詳細は現在、検討中である。

4. 水溶性ホスフィン配位子を有するジアルキルハロゲノ金(III)錯体の合成と水中での還元的脱離反応¹⁰⁾

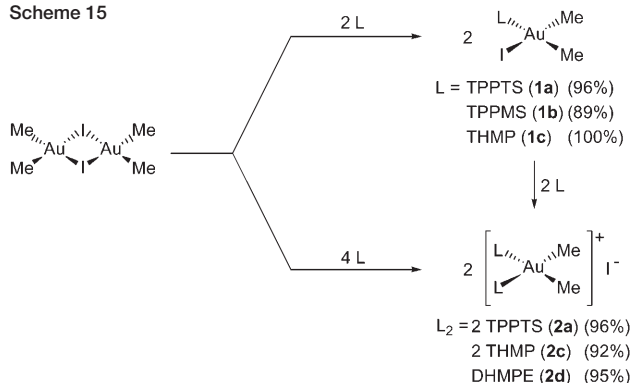
3価の有機金錯体の有機溶媒中での還元的脱離反応については、同族の銅試薬を用いたカップリング反応と関連して、多くの研究がなされている¹⁵⁾。本節では、ジアルキルモノハロゲノ金二量体 $[\text{AuR}_2\text{X}]_2$ (R = Me, Et; X = Br, I)と水溶性ホスフィン配位子との反応による*cis*-ジメチルおよびジエチル金(III)錯体の合成と水中での還元的脱離反応について述べる。

4-1 水溶性ホスフィン配位子を有するジアルキルハロゲノ金(III)錯体の合成

ジ- μ -ヨードテトラメチル二金 $[\text{AuMe}_2\text{I}]_2$ とAu当たり1当量のTPPTSとの反応により、*cis*-ジメチルヨード(TPPTS)金(III)錯体*cis*- $[\text{AuMe}_2\text{I}](\text{TPPTS})$ を合成した(収率100%)。同様にして、TPPMSやTHMPを配位子とするジメチルヨ-

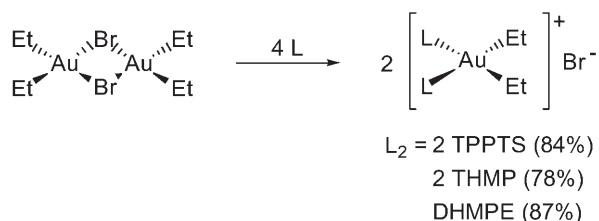
ードホスフィン金(III)錯体*cis*- AuMe_2IL (L = TPPMS, THMP)の合成を行った。また、 $[\text{AuMe}_2\text{I}]_2$ とAu当たり1当量の1,2-ビス(ジヒドロキシメチルホスフィノ)エタン(DHMPE)との反応、もしくは2当量のTPPTSやTHMPとの反応により、カチオン性の*cis*-ジメチル金(III)錯体*cis*- $[\text{AuMe}_2\text{L}_2]^+\text{I}^-$ (L₂ = 2 TPPTS, 2 THMP, DHMPE)についても合成した(Scheme 15)。

Scheme 15



また、ジ- μ -ブロモテトラエチル二金 $[\text{AuEt}_2\text{Br}]_2$ とAu当たり1当量のDHMPEとの反応により、カチオン性の*cis*-ジエチル{1,2-ビス(ジヒドロキシメチルホスフィノ)エタン}金(III)錯体を合成した。TPPTSおよびTHMPを配位子とするジエチル金(III)錯体の合成を同様にして試みたが、現在までのところ、単離には至っていない。しかしながら、D₂O中でジ- μ -ブロモテトラエチル二金 $[\text{AuEt}_2\text{Br}]_2$ とAu当たり4当量のTHMPおよびTPPTSとをD₂O中で反応させることにより、カチオン性の*cis*-ジエチルビスホスフィン金(III)錯体*cis*- $[\text{AuEt}_2\text{L}_2]^+\text{Br}^-$ (L = TPPTS, THMP)の生成を確認した。

Scheme 16

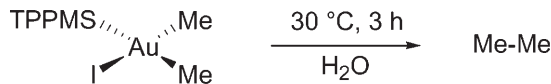


4-2 水溶性ジアルキルハロゲノ金(III)錯体の還元的脱離反応

TPPMSを配位子とする*cis*-ジメチルヨードモノホスフィン金(III)錯体*cis*- $\text{AuMe}_2\text{I}(\text{TPPMS})$ では、水中30℃において容易に還元的脱離が進行し、3時間後にはエタンが定量的に生成した。この時、メタンの生成は全く見られな

かった。この事実から、水溶性ジメチル金(III)錯体では、水中においても金-炭素結合は加水分解されず、還元的脱離のみが進行したものと考えられる。

Scheme 17



また、この錯体はTHF、アセトニトリル、エタノール、DMSOなどのいくつかの有機溶媒に可溶である。そこで、これらの有機溶媒中での安定性について検討した結果、30℃において水に比べいずれの有機溶媒中においても、還元的脱離によるエタンの発生はほとんど見られなかった(図2)。水に比べてより大きな極性を有する*N*-メチルホルムアミド中で、還元的脱離がほとんど進行しなかったことから、水による還元的脱離の促進効果は、水の高い極性によるものだけではないものと考えられる。

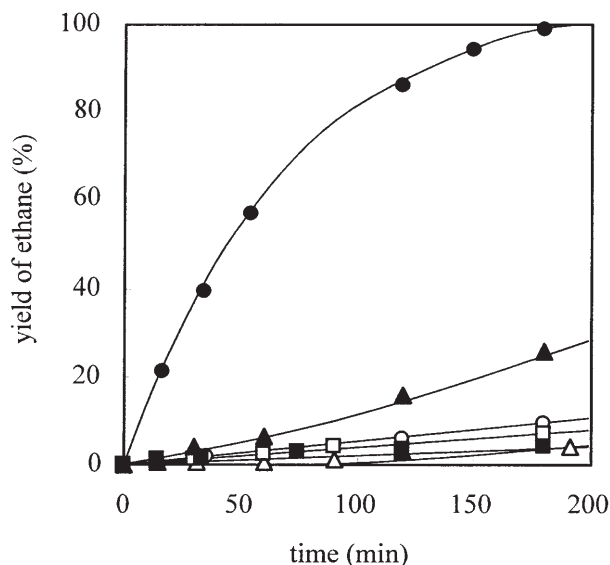
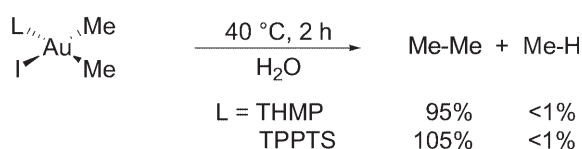


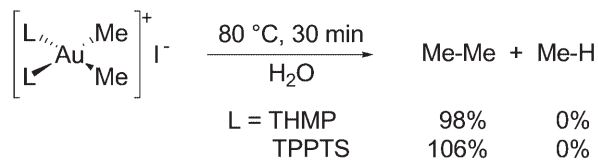
図2 *cis*-AuMe₂I(THMP)の熱分解によるエタンの発生量の経時変化: H₂O (●)、THF (▲)、EtOH (■)、MeCN (○)、DMSO (△)およびHCONHMe (□)中での熱分解反応

同様に、TPPTSやTHMPを有する水溶性の中性およびカチオン性の*cis*-ジメチルヨードモノホスフィン金(III)錯体についても水中で還元的脱離が進行し、定量的にエタンが発生した。

Scheme 18

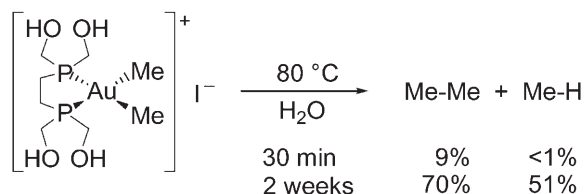


Scheme 19



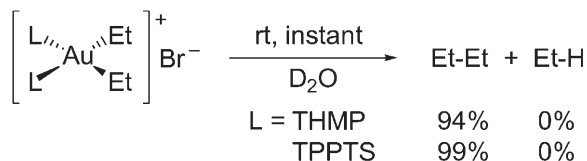
一方、DHMPPEが配位したカチオン性ジメチル錯体*cis*-[AuMe₂(DHMPPE)]Iを水中で30分間80℃で加熱したところ、ほとんど分解が進行しなかったため、さらに加熱を続けると、2週間後には収率70/Au%でエタンの生成が確認された。この時、同時に金-炭素結合の加水分解によるメタンの発生(収率51/Au%)も確認された。

Scheme 20



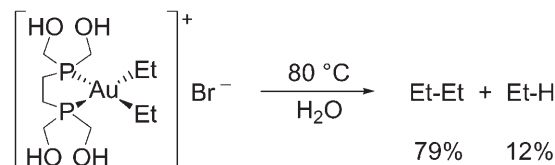
また、カチオン性のジエチルビスホスフィン錯体*cis*-[AuEt₂L₂]Br (L = TPPTS, THMP)は、水中で室温下においても還元的脱離によるブタンの定量的な生成が確認された(それぞれ収率94%, 99%)。この時、β-水素脱離や金-炭素結合の加水分解によるエチレンやエタンの発生は確認されなかった。なお、有機金(III)錯体ではβ-水素脱離が進行せず、還元的脱離が優先することは、有機溶媒中での熱分解反応において良く知られた事実である¹⁵⁾。

Scheme 21



これに対して、DHMPPEが配位したカチオン性ジエチル錯体*cis*-[AuEt₂(DHMPPE)]Brの熱分解反応では、金-炭素結合の加水分解が併発し、エタンの発生も確認されたものの(収率12%)、主に還元的脱離によるブタンが生成した(収率79%)。

Scheme 22



4-3 水中でのジメチルハロゲノ金(III)錯体の還元的脱離反応の反応機構

水溶性ホスフィン配位子を有する水溶性有機金(III)錯体の還元的脱離の反応機構について検討した。TPPTSを配位子とする中性のジメチルヨードホスフィン金(III)錯体 *cis*-AuMe₂I (TPPTS) と、カチオン性ビスホスフィン錯体 *cis*-[AuMe₂ (TPPTS)₂]I の水中、40℃での熱分解反応について比較を行った(図3)。その結果、カチオン性錯体 *cis*-[AuMe₂ (TPPTS)₂]I の熱分解反応は、モノホスフィン金(III)錯体に比べて遅かった。さらに、カチオン性錯体 *cis*-[AuMe₂ (TPPTS)₂]I の熱分解反応を5当量のTPPTS存在下で行うと、熱分解反応はほとんど進行せず、還元的脱離によるエタンの生成が極めて遅くなった。また、中性のジメチルヨードホスフィン金(III)錯体 *cis*-AuMe₂I (TPPTS) の場合には、ヨウ素イオンのイオン解離により還元的脱離が促進される可能性があるため、ヨウ素イオンの添加効果を検討した。その結果、ヨウ化ナトリウムを5当量添加し反応を行うと、還元的脱離の反応速度の低下が見られた。

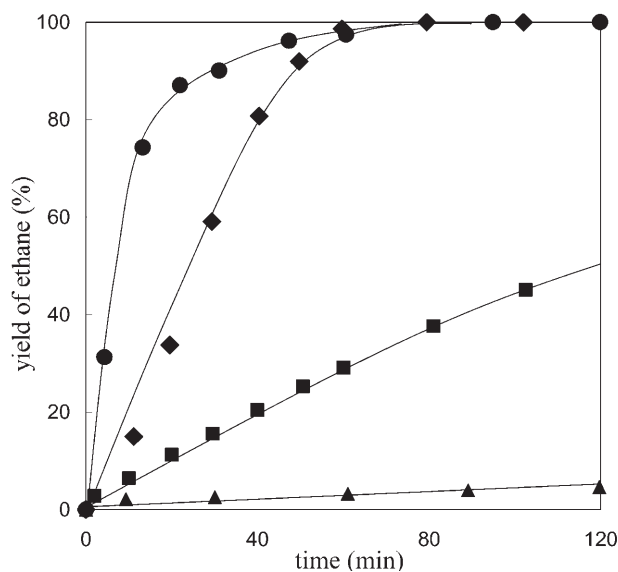
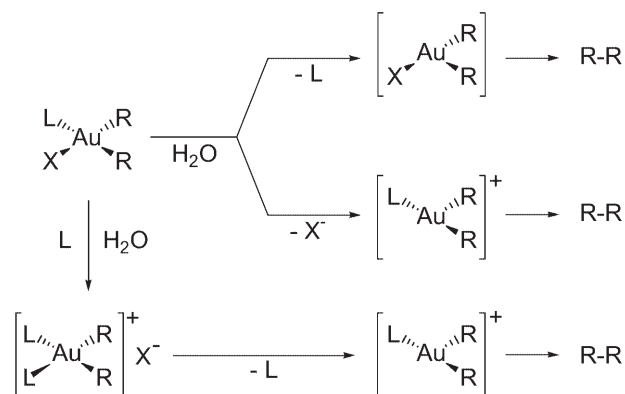


図3 ジメチル金錯体の熱分解によるエタンの発生量の経時変化
AuMe₂I (TPPTS):NaI/Au = 0 (●), 6 (■), [AuMe₂ (TPPTS)₂]I:
TPPTS/Au = 0 (◆), 5 (▲)

以上の結果から、水溶性配位子を有するジメチル金(III)錯体の熱分解反応は、メチル基2つとヨウ素が配位した中性の3配位中間体[AuMe₂I]およびメチル基2つとホスフィンが配位したカチオン性の3配位中間体[AuMe₂ (TPPTS)]⁺を経由して進行しているものと考えられる(Scheme 23)。

Scheme 23



以上のように、ジオルガノ金(III)錯体の還元的脱離反応が有機溶媒中に比べ、水中で極めて速く進行することが明らかとなった。3価の有機金錯体の還元的脱離が水中で促進されるというこの事実は、還元的脱離を素反応に含む触媒反応に対して、水を溶媒に用いることで、反応が効率的に進行しうること示唆するものである。しかしながら、水中で還元的脱離が促進される理由を明らかにするためには、さらなる検討が必要である。

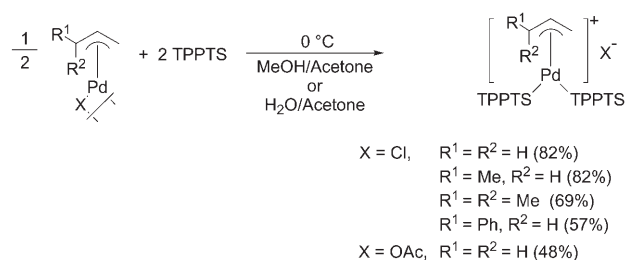
5. 水溶性ホスフィン配位子を有するアリルパラジウム(II)錯体の合成¹¹⁾

辻-Trost反応に総称されるパラジウム錯体による触媒的アリル化反応は、有機合成反応として広く用いられている¹⁷⁾。完全水中もしくは水/有機溶媒二相系でのアリル化反応についても報告されており、我々の研究グループにおいても水/有機溶媒二相系でのアリルアルコールによるアリル化反応について報告している¹⁶⁾。これらの反応における中間体として考えられるアリルパラジウム(II)錯体の合成や有機溶媒中での反応性についても広く研究が行われている。水溶性アリルパラジウム(II)錯体については、前述のように大塚ら^{4b)}やKuntzら^{4c)}によりD₂O中での水溶性 η^3 -アリルアリルパラジウム(II)錯体[Pd(η^3 -C₃H₅) (TPPTS)]X (X = Cl, OH)の生成が確認されている。本研究では、種々のアリルパラジウム(II)ダイマー錯体とTPPTSとの反応により、種々のアリル基やカウンターアニオンを有する中性およびカチオン性 η^3 -アリルパラジウム(II)錯体の合成と水中での安定性について検討した結果について紹介する¹¹⁾。

5-1 水溶性ホスフィン配位子を有する水溶性 η^3 -アリルパラジウム錯体の合成

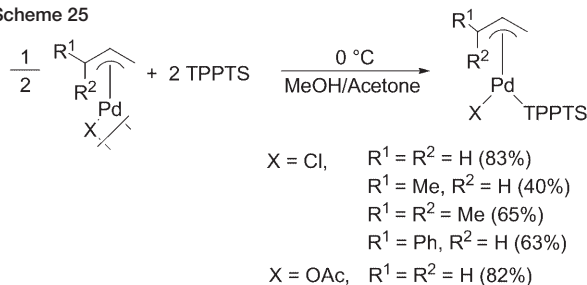
水中での η^3 -アリルパラジウム種の構造や反応性は、水中での触媒的アリル化と関連して非常に興味深い。特に塩基を必要としないチオール触媒的アリル化¹⁷⁾は、原子利用効率も高く有用である。すでに水溶性 η^3 -アリルパラジウム錯体の生成に関する報告はあるが、単離はされておらず、その反応性も明らかでない^{4c,d)}。これに対して、我々はいくつかのアニオンを持つ水溶性 η^3 -アリルパラジウム錯体を合成、単離し、若干の反応性を検討した。ビス(η^3 -アリル)ジ(μ -クロロ)二パラジウム $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ とPd当たり2当量のTPPTSとをメタノール/アセトンもしくは水/アセトン混合溶媒中に溶解し、0°Cで5時間攪拌した。この反応溶液を減圧下濃縮し、得られた白色粉末をメタノール/アセトン系で再沈殿することにより、粉末状の白色固体として、水溶性(η^3 -アリル)ビス(TPPTS)パラジウム(II)錯体 $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{TPPTS})_2]\text{Cl}$ を収率82%で単離した。同様にして、種々のアリル基やカウンターアニオン(X)を有するパラジウムダイマー錯体 $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCR}^1\text{R}^2)]_2$ とPd当たり2当量のTPPTSとの反応により、種々の水溶性(η^3 -アリル)ビス(TPPTS)パラジウム(II)錯体 $[\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCR}^1\text{R}^2)(\text{TPPTS})_2]\text{X}$ を合成・単離した。これらの錯体の同定は ^{31}P { ^1H } NMR、 ^1H NMR、IRおよび元素分析等により行った。

Scheme 24



また、ビス(η^3 -アリル)ジ(μ -クロロ)二パラジウム $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ とPd当たり1当量のTPPTSとの反応により、粉末状の白色固体として、水溶性(η^3 -アリル)モノ(TPPTS)パラジウム(II)錯体 $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{TPPTS})$ を収率83%で単離した。同様にして、種々の水溶性(η^3 -アリル)モノ(TPPTS)パラジウム(II)錯体 $\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCR}^1\text{R}^2)\text{X}(\text{TPPTS})$ を合成した。これらの錯体の同定も ^{31}P { ^1H } NMR、 ^1H NMR、IRおよび元素分析等により行った。

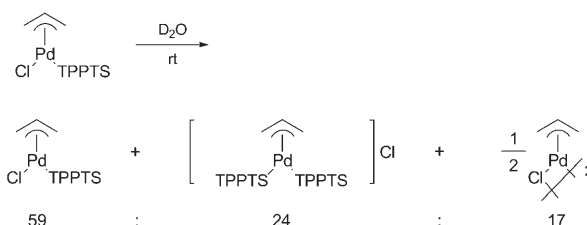
Scheme 25



5-2 水溶性ホスフィン配位子を有するアリルパラジウム(II)錯体の水中での挙動

水溶性 η^3 -アリルビス(TPPTS)パラジウム(II)錯体を D_2O に溶解し、 ^1H NMR、 ^{31}P { ^1H } NMRを測定した。その結果、 η^3 -アリルビス(TPPTS)パラジウム(II)錯体は水中で安定であり、加水分解反応はほとんど進行しなかった。一方、 η^3 -アリル(TPPTS)パラジウム(II)錯体を D_2O に溶解し、 ^{31}P { ^1H } および ^1H NMRを測定したところ、 η^3 -アリル(TPPTS)パラジウム(II)錯体に帰属されるシグナルとともに、 η^3 -アリルビス(TPPTS)パラジウム(II)錯体とビス(η^3 -アリル)ジ(μ -クロロ)二パラジウム錯体に帰属されるシグナルも観測された。この結果は、 η^3 -アリル(TPPTS)パラジウム(II)錯体は水中で不均化し、 η^3 -アリルビス(TPPTS)パラジウム(II)錯体とビス(η^3 -アリル)ジ(μ -クロロ)二パラジウム錯体との混合物になることを意味している。

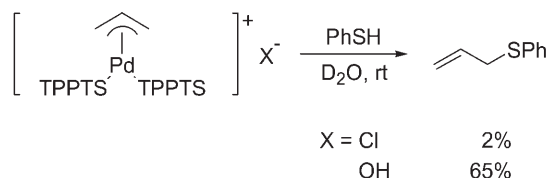
Scheme 26



水溶性 η^3 -アリルパラジウム(II)錯体と求核剤との反応についても検討した。求核剤として、ベンゼンチオールを用いて反応を行ったところ、カウンターアニオンに Cl^- を有する水溶性 η^3 -アリルパラジウム(II)錯体との反応では、対応するアリル化体はほとんど得られなかった。これに対して、 D_2O 中、ビス(η^3 -アリル)ジ(μ -ヒドロキシ)二パラジウム $[\text{Pd}(\text{OH})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ とPd当たり2等量のTPPTSから調製した水溶性 η^3 -アリルパラジウム(II)錯体 $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{TPPTS})_2]\text{OH}$ (NMR収率81%)との反応では、アリルフェニルスルフィドが生成した。このアリル化反応では、カウンターアニオンである OH^- がチオールと反応することにより、チオラトアニオンが効率的に生成し、その結果アリ

ル化が効率的に進行したと考えられる。この結果は、アリルアルコールを用いた触媒的アリル化反応においても、ヒドロキシドアニオンが重要な役割を果たしていることを示唆している¹⁸⁾。

Scheme 27



6. まとめ

水溶性のd⁸の有機遷移金属錯体の合成と水中での反応性に関する研究を紹介した。水溶性ジエチル白金(II)錯体を水中で加熱することにより、β-水素脱離と還元的脱離を伴ったエチル基の不均化が進行し、エタンとエチレンが発生した。一方、ジメチルパラジウム(II)錯体では、オレフィンを添加することにより、水中においても選択的に還元的脱離が進行した。ジメチルおよびジエチル金(II)錯体においても、水中での還元的脱離反応が進行し、ジメチル金(III)錯体ではその還元的脱離反応が、有機溶媒中に比べ水中で極めて速く進行することが明らかとなった。以上のように、水中でも有機金属錯体特有のβ-水素脱離や還元的脱離は進行することが明らかとなった。中でも、ジメチル金(II)錯体の還元的脱離反応が水中において速やかに進行するという事実は、水が単なる有機溶媒の代替溶媒としてのみならず、反応の促進効果をもたらす極めて有用な溶媒となる可能性を示唆するものである。

最後に、本研究は、新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)、(財)化学技術戦略推進機構および文部科学省科学研究費の支援を受けて行われたものであり、ここに記して感謝します。また、本研究に精力的に取り組んでいただいた院生・学生諸氏に謹んで感謝します。

参考文献

- a) "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications," ed. by B. Cornils and W. A. Herrmann, Wiley-VCH, Weinheim (1998) and references cited therein. b) "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds," ed. by B. Cornils and W. A. Herrmann, VCH, Weinheim, 1996, Vols. 1 and 2. c) S. Ogo, Y. Takebe, K. Uehara, T. Yamazaki, H. Nakai, W. Hidetaka, Y. Watanabe, S. Fukuzumi, *Organometallics*, **25**, 331 (2006) and references cited therein.
- 小峰伸之、平野雅文、小宮三四郎, *The Chemical Times*, **2**, 2 (2006).
- 水溶性有機白金錯体: a) J. E. Ellis, K. N. Harrison, P. T. Hoye, A. G. Orpen, P. G. Pringle, and M. B. Smith, *Inorg. Chem.*, **31**, 3026 (1992). b) D. W. Lucey, D. S. Helfer, and J. D. Atwood, *Organometallics*, **22**, 826 (2003). c) D. S. Helfer, D. S. Phaho, and J. D. Atwood, *Organometallics*, **25**, 410 (2006).
- 水溶性有機パラジウム錯体: a) F. Monteil and P. Kalck, *J. Organomet. Chem.*, **482**, 45 (1994). b) G. Verpui, F. Schanssema, and R. A. Sheldon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 804 (2000). c) H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.*, **8**, 4085 (2004). d) E. Kuntz, A. Amgoune, C. Lucas, and G. Godard, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **244**, 124 (2006).
- 水溶性有機イリジウム錯体: a) D. P. Aterniti and J. D. Atwood, *Chem. Commun.*, **1997**, 1665. b) D. P. Aterniti, J. D. Atwood, *Polyhedron*, **17**, 1177 (1998). c) A. A. Bowden, J. L. Kubeika, and J. D. Atwood, *Inorg. React. Mech.*, **3**, 249 (2001).
- 水溶性有機金錯体: F. Mohr, E. Cerrada, and M. Laguna, *Organometallics*, **25**, 644 (2006) and references cited therein.
- N. Komine, A. Sako, S. Hirahara, M. Hirano, and S. Komiya, *Chem. Lett.*, **34**, 246 (2005).
- a) S. Komiya, M. Ikuine, N. Komine, and M. Hirano, *Chem. Lett.*, **2002**, 72. b) S. Komiya, M. Ikuine, N. Komine, and M. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 183 (2003).
- a) 小峰伸之・生稲美保・佐藤克磨・平野雅文・小宮三四郎、第49回有機金属化学討論会、PA104、神戸 (2002). b) 関孝紀・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第96回触媒討論会、4K02、熊本 (2005). c) 関孝紀・森杏奈・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、日本化学会第86春季年会、2F4-42、船橋 (2006). d) 関孝紀・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第96回触媒討論会、4J01、富山 (2006).
- N. Komine, K. Ichikawa, A. Mori, M. Hirano, and S. Komiya, *Chem. Lett.*, **34**, 1704 (2005).
- a) 佐藤克磨・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第83春季年会、4F5-31、東京 (2003). b) 佐藤克磨・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第92回触媒討論会、3E28、徳島 (2003). c) 小峰伸之・佐藤克磨・平野雅文・小宮三四郎、第54回錯体化学討論会、3Aa03、熊本 (2004). d) 佐古明理・石川弘樹・小峰伸之・平野雅文・小宮三四郎、第53回有機金属化学討論会、PA223、大阪 (2006).
- a) G. M. Whitesides, *Pure & Appl. Chem.*, **53**, 287 (1981). b) T. J. McCarthy, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1676, 3396, 3404 (1981). c) S. Komiya, Y. Morimoto, A. Yamamoto, and T. Yamamoto, *Organometallics*, **1**, 1528 (1982).
- a) A. Gille and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4933 (1980). b) F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1868 (1981).
- a) T. Yamamoto, A. Yamamoto, and S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3350 (1971). b) J. Lau and R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4907 (1985). c) R. Sustmann and J. Lau, *Chem. Ber.*, **119**, 2531 (1986). d) R. Sustmann, J. Lau, and Z. Manfred, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **105**, 356 (1986).
- a) C. F. Shaw, III, J. W. Lundeen, R. S. Tobias, and R. Stuart, *J. Organomet. Chem.*, **51**, 365 (1973). b) P. L. Kuch and R. S. Tobias, *J. Organomet. Chem.*, **122**, 429 (1976). c) S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7255 (1976). d) S. Komiya and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7599 (1976). e) S. Komiya and A. Shibue, *Organometallics*, **4**, 684 (1985). f) S. Komiya, S. Ozaki, and A. Shibue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1555. g) S. Komiya, A. Shibue, and S. Ozaki, *J. Organomet. Chem.*, **319**, C31 (1987).
- J. Tsuji, "Palladium Reagents and Catalysts," Wiley, Chichester (1995).
- a) C. Goux, P. Lhoste, and D. Sinou, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 8099 (1992). b) M. Moreno-Manas, R. Pleixats, and M. Villarroya, *Tetrahedron*, **49**, 1457 (1993). c) C. Goux, P. Lhoste, and D. Sinou, *Tetrahedron*, **50**, 10321 (1994). d) M. Frank and H.-J. Gais, *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 3353 (1998). e) T. Kondo, Y. Morisaki, S. Uenoyama, K. Wada, and T. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8657 (1999). f) K. Tsutsumi, T. Yabukami, K. Fujimoto, T. Kawase, T. Morimoto, and K. Kakiuchi, *Organometallics*, **22**, 2996 (2003).
- 小宮ら、投稿中