

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月7日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550035

研究課題名（和文）単離可能なヒドリド-カルコゲノラト白金錯体とアルキン類との反応の機構解明

研究課題名（英文）Study on the Reaction Mechanism of the Reaction of Isolable Hydrido-chalcogenolato Platinum Complexes with Alkynes

研究代表者

石井 昭彦 (ISHII AKIHIKO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90193242

研究成果の概要（和文）：ヒドリド-セレンラト白金(II)錯体とアルキン類とのヒドロセレン化反応を検討した。セレン上に9-トリプチシル基，リン配位子としてトリフェニルホスフィンあるいはジフェニルホスフィノエタンを持つ錯体を用いた反応により，初期段階でリン配位子の解離が必要であることを明らかにした。配位子として亜リン酸トリフェニルをもつ錯体はフェニルアセチレンと反応し，セレナプラチナサイクルとスチレンが生成することを見いだした。

研究成果の概要（英文）：The hydroselenation of hydrido-selenolato Pt(II) complexes with alkynes was studied. On the basis of the results employing the complexes having a 9-triptycyl group on the selenium and triphenylphosphine or 1,2-(diphenylphosphino)ethane as the phosphorus ligand, it was revealed that the dissociation of a phosphorus ligand is essential in the initial stage. It is also discovered that the complex having triphenyl phosphite ligands reacts with phenylacetylene to yield the corresponding selenaplatacycle and styrene.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎化学，有機化学

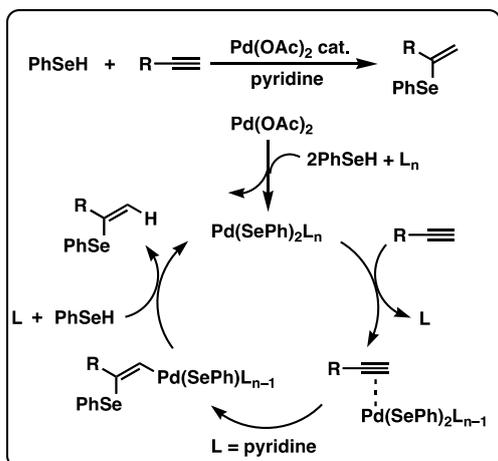
キーワード：合成化学，白金，カルコゲン元素，アルキン，ヒドリド

1. 研究開始当初の背景

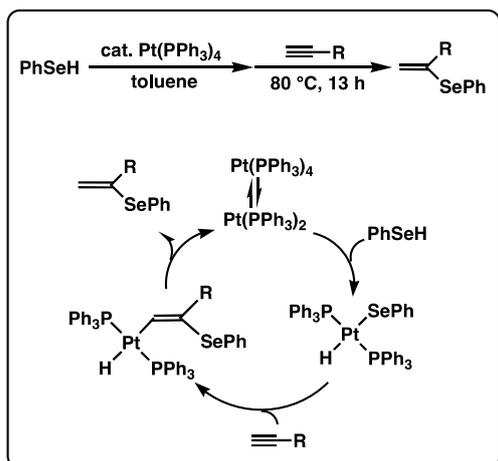
一般に R-Y-Y-R あるいは R-Y-H (Y,Yはヘテロ原子)と書ける化合物が遷移金属触媒を用いることでアルキン類に付加することは，13~16族の元素の様々な組合せについて報告されている（文献1）。その中でも，16族

のジカルコゲニドについては，一酸化炭素を反応に取り込んだカルボカルコゲン化反応などがよく研究されているが（文献2），チオールやセレンールを用いるヒドロカルコゲン化反応についての報告はわずかであった。小川，園田らは，1992年にパラジウム触

媒を用いるチオールおよびセレンールのアルキンへのヒドロカルコゲン化反応を初めて報告している(文献3)。以下に、パラジウム錯体を用いるセレンールの反応について提案されている触媒サイクルを示す(文献4)。



一方、Ananikov らは、白金触媒を用いるヒドロセレン化反応について報告しており、下のような反応機構を提案している(文献5)。



これら2つの研究で用いられた金属はそれぞれパラジウムと白金であり、さらに形式酸化数が異なるので提案されている反応機構は異なっている。

筆者らは筆者らの研究との関連から、Ananikov の報告に着目した。彼らは反応中間体としてヒドリド-セレンラト白金錯体をNMRにより観測しているが、その構造は上の触媒サイクルに示したように2つのリン配位子がトランス配置である。そのため、最後の段階では、還元的脱離の起こりにくい2つの脱離基がトランスの配置を取ることになる。

筆者らはすでにヒドリド-セレンラト白金錯体の単離、構造決定に成功していたが(文献6)、この錯体はシス体であり、このようなヒドリド-セレンラト錯体を用いることで、Pt(0)錯体を触媒とするヒドロカルコゲン化反応の機構を実験的に解明できるのではな

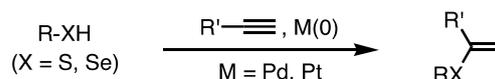
いかと考え以下のような研究を行った。

文献

1. I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3435-3461.
2. H. Kuniyasu, N. Kambe, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 1320-1325.
3. H. Kuniyasu, A. Ogawa, K. Sato, I. Ryu, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5902-5903; *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5525.
4. I. Kamiya, E. Nishinaka, A. Ogawa, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 696-698.
5. V. P. Ananikov *et al.*, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 162-172.
6. A. Ishii, N. Nakata, R. Uchiyumi, K. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2661-2664.

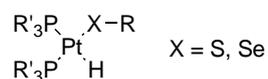
2. 研究の目的

アルキン類へのカルコゲノールの付加反応は、パラジウム触媒や白金触媒を用いることにより位置選択的に起こることが報告されている。生成物中のカルコゲン置換基はさらに官能基変換することが可能であり、有機合成化学上有用な合成中間体である。



セレンールと白金触媒を用いるアルキンのヒドロセレン化反応の場合に、活性中間体としてセレンラト-ヒドリド白金錯体が提案されているが、それは安定には単離されおらず、この反応の機構はまだ十分に解明されていない。

本研究では、筆者らが単離に成功し、空气中、室温で取り扱い可能な、ヒドリド-セレンラト白金錯体やヒドリド-チオラト白金錯体を用いて、ヒドロカルコゲン化反応の機構を明らかにし、この反応の全体像をその限界も含めて明らかにすることを目的とする。

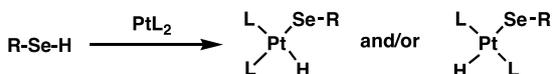


3. 研究の方法

カルコゲン元素上の置換基の高さ、ならびに、リン配位子の配位力や高さの異なるヒドリド-カルコゲノラト白金錯体を種々合成し、アルキン類との反応を検討する。反応の位置選択性、添加物の効果から、その反応機構を明らかにしていく。

(1) ヒドリド-セレンラト白金(II)錯体の準備

セレンール (RSeH) の置換基 R として、フェニル基と 9-トリブチル基の中間的な嵩高さをもつ置換基を用いて、*cis*-ヒドリド-セレンラト白金錯体の合成を検討する。白金上のリン配位子 L についても検討する。



① セレン上の置換基 R として芳香族基の 9-アントラニル基 (Ant), アルキル基のジベンゾバレンニル基 (Dbb), テトラヒドフラン環の縮環した基 (Thf) などについて検討する。

② トリフェニルホスフィン (PPh₃) よりも配位能の大きい二座配位子である DCPE, DPPE, ほぼ同等の DPPF について検討する。

以上のように、嵩高さや電子供与能 (配位能) の異なるセレン上の置換基やリン配位子を有する種々のセレンラト-ヒドリド錯体を合成し、以降の検討に用いる。

(2) ヒドリド-セレンラト白金(II)錯体とアルキン類との反応

付加体の位置選択性に加え、Pt-Se 結合間と Pt-H 結合間のどちらにアルキンが挿入しているかを明らかにする。すなわち、中間に生成すると考えられるビニル錯体の単離あるいはスペクトル観測を試みる。

(3) アルキン挿入反応時の機構

反応が、白金四配位の状態から起こるのか、それとも、1つの配位子が脱離した三配位の状態から起こるのかを明らかにする。

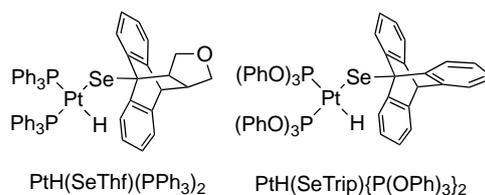
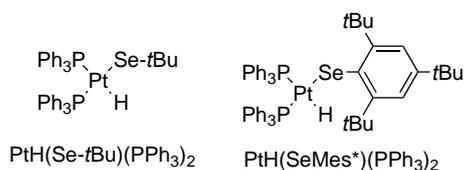
① (1)②で合成した白金への配位能の異なるリン配位子をもつヒドリド-セレンラト白金錯体の反応速度の比較検討。

② 添加剤 (ホスフィン類やアミン類) の添加による反応速度、生成物の変化、を調べる。

4. 研究成果

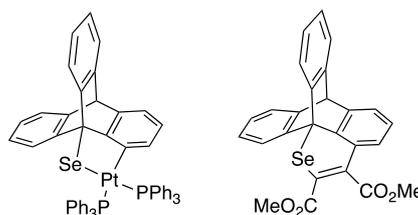
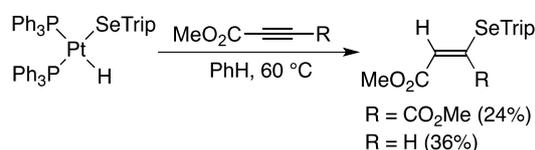
(1) 新規ヒドリド-セレンラト白金(II)錯体の合成

新規錯体として、セレン上の置換基が *t*-ブチル基の [PtH(Se-*t*Bu)(PPh₃)₂], 2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基 (Mes* 基) の [PtH(SeMes*)(PPh₃)₂], テトラヒドフラン環の縮環した基 (Thf 基) の [PtH(SeThf)(PPh₃)₂], およびリン配位子が亜リン酸エステルの [PtH(SeTrip){P(OPh)₃}₂] を合成した。これらの構造は各種スペクトルデータおよび単結晶 X 線構造解析により決定した。

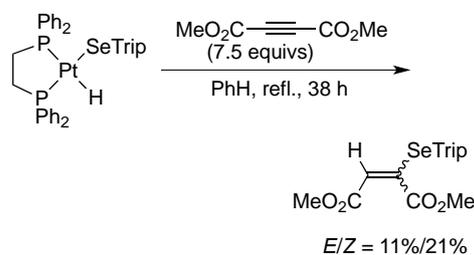


(2) ヒドリド-セレンラト白金(II)錯体とアルキンとの反応

① [PtH(SeTrip)(PPh₃)₂] とアセチレンジカルボン酸ジメチルあるいはプロピオール酸メチルとの反応では位置および立体選択的に付加体が生成した。この反応では副生成物としてセレナプラチナサイクルや 1*H*-2-ベンゾセレン誘導体 (アセチレンジカルボン酸ジメチルを用いた場合のみ) も生成した。[PtH(SeTrip)(PPh₃)₂] は、1-ヘキシン、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン、2-ブチン酸メチルとは反応しなかった。



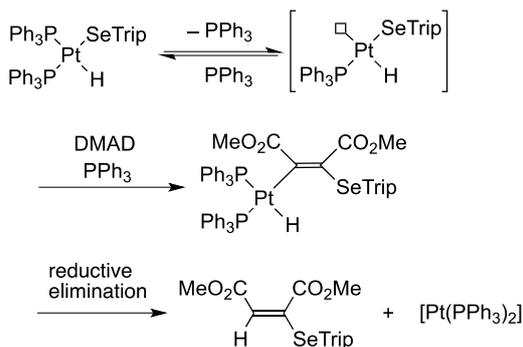
次に、二座リン配位子をもつヒドリド錯体、[PtH(SeTrip)(dppe)] とアセチレンジカルボン酸ジメチルとの反応を行ったところ、反応は [PtH(SeTrip)(PPh₃)₂] に比べ遅く、得られた付加体は *E* 体および *Z* 体の混合物であった。これは [PtH(SeTrip)(dppe)] の還元脱離により生成したトリブチルセレン (TripSeH) とアセチレンジカルボン酸ジメチルとの反応により生成したものである。



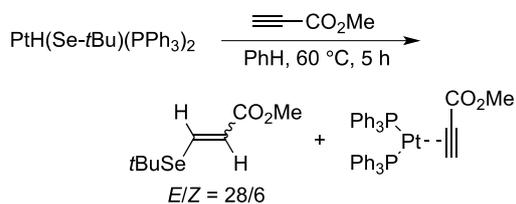
二座リン配位子は単座リン配位子に比べ解離しにくいことが知られている。このことと上記の実験結果から、ヒドリド-セレンラト白金(II)錯体とアルキンとの反応が起こるためには、リン配位子の解離が必要であること

明らかとなった。実際、 $[\text{PtH}(\text{SeTrip})(\text{PPh}_3)_2]$ とアセチレンジカルボン酸ジメチルの反応を、 PPh_3 を加えて行うと、付加体の生成が抑制され、 $[\text{PtH}(\text{SeTrip})(\text{PPh}_3)_2]$ の分解のみが観測された。

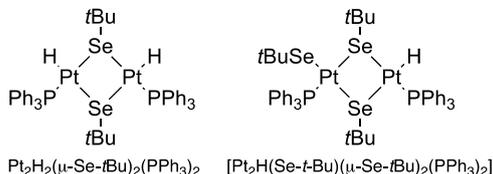
以下に考えられる反応機構を示した。まず、ヒドリド錯体から PPh_3 が解離して配位不飽和中間体が生成し、それにアセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) が配位、引き続き、Pt-Se 結合へ挿入 (シス付加)、最後に還元的脱離により、付加体が生成すると考えられる。



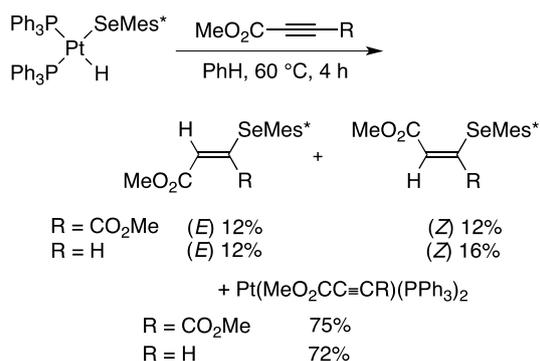
② $[\text{PtH}(\text{Se-}t\text{Bu})(\text{PPh}_3)_2]$ とアセチレンジカルボン酸ジメチルあるいはプロピオール酸メチルとの反応では、低収率ながら付加体が生成したが立体選択性はなかった。



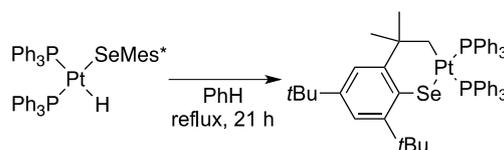
この $[\text{PtH}(\text{Se-}t\text{Bu})(\text{PPh}_3)_2]$ の熱反応を検討したところ、セレンラト配位子で架橋された新規なジヒドリド白金二核錯体およびヒドリド白金二核錯体、 $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\mu\text{-Se-}t\text{Bu})_2(\text{PPh}_3)_2]$ および $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{Se-}t\text{Bu})(\mu\text{-Se-}t\text{Bu})_2(\text{PPh}_3)_2]$ が生成することを見出した。



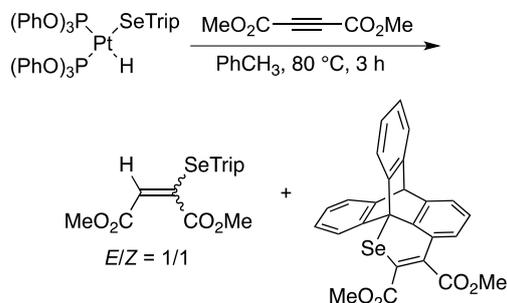
③ $[\text{PtH}(\text{SeMes}^*)(\text{PPh}_3)_2]$ とジメチルアセチレンジカルボン酸およびプロピオール酸メチルとの反応では、目的のヒドロセレン化付加体が生成したが *E-Z* 立体選択性は現れなかった。



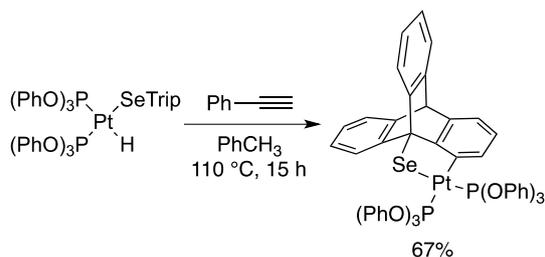
$[\text{PtH}(\text{SeMes}^*)(\text{PPh}_3)_2]$ は熱的にやや不安定であり、ベンゼン中還流下で加熱すると、分子内環化が起こり、セレナプラチナサイクルが生成した。この環化反応は sp^3 炭素-水素結合の活性化であり興味深い。



④ $[\text{PtH}(\text{SeTrip})\{\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3\}_2]$ とアセチレンジカルボン酸ジメチルとの反応では、高収率で付加体が生成したが立体選択性はなく、この場合も錯体の還元的脱離により生成したセレンオールとアセチレンジカルボン酸ジメチルの反応が優先して起こっていることがわかった。

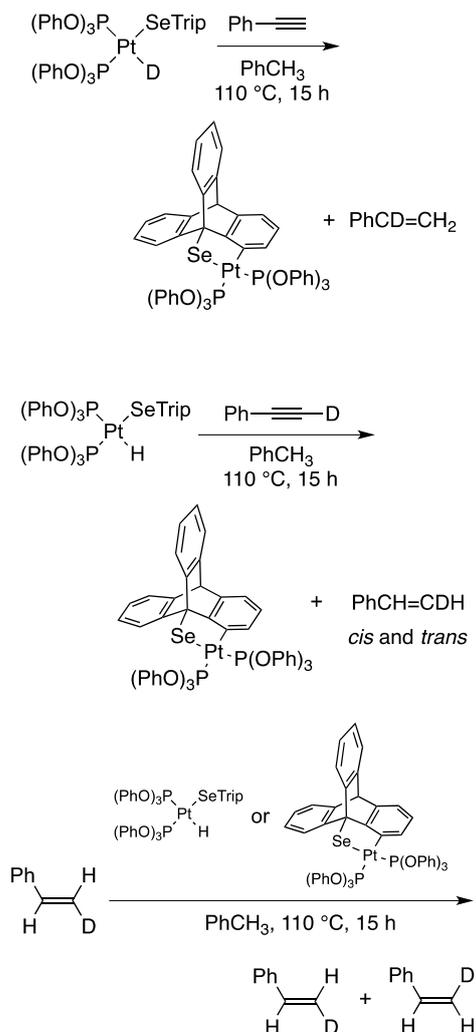


次に、フェニルアセチレンとの反応を行ったところ、付加体は得られず、錯体の分子内環化によりセレナプラチナサイクルが生成した。同一の条件下で $[\text{PtH}(\text{SeTrip})\{\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3\}_2]$ のみを加熱した場合は、この環化反応は非常に遅いことから、フェニルアセチレンの添加により環化反応が促進されていることが分かった。



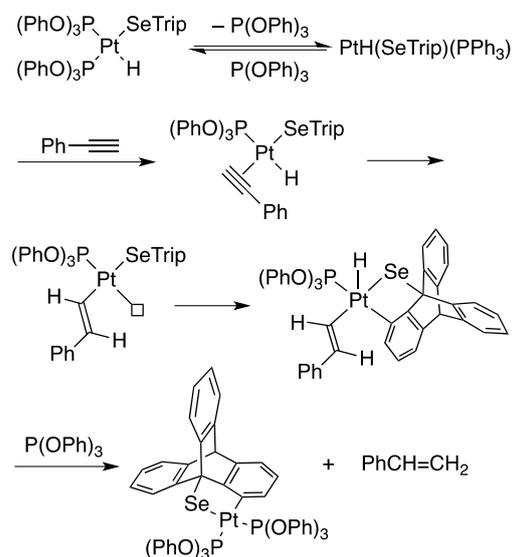
この環化反応の機構を調べるため、 $[\text{PtH}(\text{SeTrip})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$ とフェニルアセチレンの重トルエン溶液を NMR 試料管中で加熱し、NMR で反応を追跡したところ、環化体とともにスチレンが生成しているのを見いだした。つまり、フェニルアセチレンは触媒ではなく、水素受容体になっていることが明らかとなった。

次に、フェニルアセチレンがスチレンに水素化される際の位置および立体選択性を調べるために、重水素化された錯体 $[\text{PtD}(\text{SeTrip})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$ およびフェニルアセチレン-d を用いて熱反応を行った。その結果、白金上の重水素は、スチレンの α 位に導入されること、及び、スチレンの β 位の重水素に立体選択性がないことが分かった。ただし、別途調製した *trans*- β -重水素化スチレンと環化体をトルエン中加熱したところ、シス-トランス異性化が起こることがわかったので、立体選択的に *cis*-体が生成するものの、反応系中で *cis-trans* 異性化が起きたと考えている。



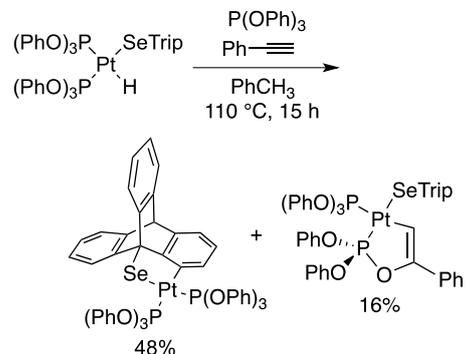
以上の結果から、 $[\text{PtH}(\text{SeTrip})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$

とフェニルアセチレンとの反応では、まず、Pt-H にフェニルアセチレンが挿入して $[\text{Pt}(\text{CH}=\text{CHPh})(\text{SeTrip})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$ が生成し、次いでトリプチル基の C-H 結合に白金が分子内酸化的付加して 4 価白金錯体となり、最後にビニル部位と水素が還元脱離することでスチレンと環化体 **2** が生成することが明らかとなった。



この反応性はリン配位子としてトリフェニルホスフィンを有する $[\text{PtH}(\text{SeTrip})(\text{PPh}_3)_2]$ の反応性とは全く異なり、ヒドリド錯体の反応性がリン配位子に大きく影響されることが明らかとなった。

一方、この反応に亜リン酸トリフェニルを添加して行くと、異常反応が起こり、亜リン酸トリフェニル配位子の一つから一つのフェニル基が脱離し、その P 原子と O 原子およびフェニルアセチレンを取り込んだ五員環オキサホスファプラチナサイクルが生成することを見出した。この反応の機構は現在のところ不明である。



(3) 以上のように、単離可能なヒドリド-セレノラト白金(II)錯体とアルキン類との反応は、セレン上の置換基とリン配位子の種類に大きく依存することがわかった。今回の研

究は反応機構を解明するために敢えて嵩高い置換基を用い、セレノール側の限界を見た。今後の検討課題として、本反応の汎用性を高めるためにはリン配位子側の最適化をさらに検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① N. Nakata, T. Ikeda, A. Ishii, Syntheses of Selenolato-Bridged Dinuclear Hydridoplatinum Complexes [Pt₂H₂(μ -Se^tBu)₂(PPh₃)₂] and [Pt₂H(Se^tBu)(μ -Se^tBu)₂(PPh₃)₂]: Unusual Thermal Reaction of Hydrido(1,1-dimethylethaneselenolato) Platinum Complex *cis*- [PtH(Se^tBu)(PPh₃)₂], *Inorg. Chem.*, 査読有, **2010**, *49*, 8122-8116.
- ② N. Nakata, Y. Yamaguchi, A. Ishii, Synthesis and Thermal Reaction of Hydrido(selenolato) Platinum(II) Complex Having a 9,10,11,12,14,15-Hexahydro-9,10[3',4']furano anthracenyl Group, *J. Organomet. Chem.*, 査読有, **2010**, *695*, 970-973.
- ③ A. Ishii, H. Kamon, N. Nakata, Hydroselenation and Carboselenation of Electron-deficient Alkynes with Isolable (Hydrido)(Selenolato)platinum(II) Complexes and a Selenaplatinacycle Bearing a Triptycene Skeleton, *Eur. J. Org. Chem.*, 査読有, **2010**, 1653-1659.

[学会発表] (計5件)

- ① 青木雄太郎, 加門ひとみ, 中田憲男, 石井昭彦, 嵩高い置換基を有するヒドリド-セレノラト白金(II)錯体とアルキン類の反応, 日本化学会第92春季年会(2012.3.25, 神奈川, 慶應義塾大学矢上キャンパス)。
- ② 加門ひとみ, 中田憲男, 石井昭彦, セレン上に2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル基を有するヒドリド(セレノラト)白金(II)錯体の合成と反応性, 日本化学会第91春季年会(2011.3.26, 神奈川, 神奈川大学横浜キャンパス)。
- ③ 加門ひとみ, 中田憲男, 石井昭彦, アレーンセレノラト-ヒドリド白金(II)錯体の単離とアルキン類との反応, 第37回有機典型元素化学討論会(2010.11.26, 北海道, 室蘭市民会館)。
- ④ 加門ひとみ, 中田憲男, 石井昭彦, トリフェニルホスファイト配位子を有するヒドリド(セレノラト)白金(II)錯体の合成と反応, 日本化学会第90春季年会(2010.3.28, 大阪, 近畿大学)。
- ⑤ 池田貴重, 中田憲男, 石井昭彦, ヒドリド

(1,1-ジメチルエタンセレノラト)白金(II)錯体の合成とアルキン類との反応, 第36回有機典型元素化学討論会(2009.12.11, 鳥取, とりぎん文化会館)。

[図書] (計1件)

- ① A. Ishii, N. Nakata, "The Mechanism for Transition-Metal-Catalyzed Hydrochalcogenation of Unsaturated Organic Molecules", Springer, 2012, の第1章(30ページ), The Mechanism for Transition-Metal-Catalyzed Hydrochalcogenation of Unsaturated Organic Molecules.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.saitama-u.ac.jp/ishii-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 昭彦 (ISHII AKIHIKO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 90193242

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

中田 憲男 (NAKATA NORIO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 50375416