二座窒素配位中性型 π -アリルパラジウム錯体の合成と触媒的シクロプロパン化反応への応用

佐竹 彰治*

Synthesis of Neutral π -Allylpalladium Complexes having Bisnitrogen Ligands and Palladium-Catalyzed Cyclopropanation of Ketene Silyl Acetals with Allylic Acetates

Akiharu Satake*

Pyridinyl azole ligands, such as pyridinylpyrazoles, pyridinylimidazoles, and pyridinylpyrrole, were used as a new type of bisnitrogen ligands for π -allylpalladium complexes. Reaction of π -allylpalladium chloride dimer with pyridinyl azole ligands formed cationic π -allylpalladium complexes, which could be converted into neutral forms with bases. The neutral π -allylpalladium complexes worked as effective catalysts for cyclopropanation of ketene silyl acetals with allylic acetates whereas the cationic π -allylpalladium complex having bipyridyl ligand was almost unreactive. Reaction of cinnamyl acetate with ketene silyl acetal of ethyl 2-methylpropionate in the presence of the palladium-pyridinylimidazole catalyst and sodium acetate in DMSO gave a cyclopropane derivative selectively in a 83% yield. This reaction was also applicable for asymmetric cyclopropanation. When chiral pyrazole-palladium catalysts were used, chiral cyclopropane derivatives were obtained up to 54% ee. To examine the difference between cationic and neutral palladium complexes, X-ray diffraction analysis and temperature variable NMR studies were performed. Bond lengths between palladium and nitrogens of the neutral pyridinylimidazole complex were shorter than those of the cationic complex in the crystal structures. Further, kinetic constants of *syn-syn* and *anti-anti* exchange of the allyl moiety in the neutral complex was smaller than that in the case of cationic complex in DMF- d_7 and DMSO- d_6 . These results shows that palladium-nitrogen bonds of the neutral complex are stronger than that of the cationic complex, and these difference affects the reactivity for catalytic cyclopropanation.

Key words: pyrazole, imidazole, pyrrole, ligand, π -allylpalladium, cationic, neutral, catalyst, cyclopropane, ketene silyl acetal, allyl acetate, asymmetric synthesis

はじめに

酢酸アリル類から生成する π -アリルパラジウム錯体 1 は、様々な求核剤と反応して新たに炭素-炭素結合、炭素-ヘテロ結合などを形成するため、有用な合成中間体として知られている。 π -アリルパラジウム錯体 1 と求核剤との反応形式は一般に図 1 に示したように分類される。ハードな求核剤の場合、求核剤は path A のように金属を直接攻撃して 2 を生成し、続いて還元的脱離反応が起こるとアリル化合物 3 が生成する。また、ソフトな求核剤は path B のように π -アリル基の末端炭素をパラジウムの反対側から攻撃することによってアリル化合物 3 を生成する。これら 2 つについてはすでによく知られているので、総説、良書を参考にさせていただきたい¹⁾。これに対して、ごく少数ながら path C のように、求核

剤が π -アリル基の中心炭素を攻撃する場合がある。この場合、まずパラダシクロブタン 4 が形成され、引き続き還元的脱離によってシクロプロパン 5a が生成する²⁾。また、中心炭素上に脱離基があると置換反応が起こることもある(スキーム 1)³⁾。このように求核剤による π -アリルパラジウムの中心炭素攻撃は、新しい炭素-炭素結合形成反応として多くの可能性を秘めている。中でも特に path C を経る反応は、新しいシクロプロパン環形成反応として、有機合成化学上興味深い反応であるが、通常では path A, path B に示した他の求核反応との競争となり主反応になることは少なかった。筆者らは最近、中性型の二座窒素配位 π -アリルパラジウム錯体を開発し、これらが酢酸アリルとケテンシリルアセタールの選択的なシクロプロパン化反応の触媒として有効であることを見いだした。本論文ではまず、 π -アリルパラジウムの中心炭素攻撃を伴うシクロプロパン化について、筆者らが研究を行う以前の報告例を述べた後に、筆者らの開発した中性型錯体の特徴と、触媒的シクロプロパン化反応について述べる。

* 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 ()

* Graduate School of Materials Science
Nara Institute of Science and Technology (NAIST) ()

Fig.1 Reactions of π -allylpalladium complex with nucleophiles.

Scheme 1 Nucleophilic substitution on 2 and 3-positions of an allylic compound.

1. 中心炭素攻撃を伴うシクロプロパン化反応

1.1 化学量論反応

1980年にHegedusらは π -アリルパラジウムクロリドダイマー **8a** とエステルエノレート **9a** との反応で、トリエチルアミン-ヘキサメチルホスホラミド (HMPA)-THF といった特殊な溶媒系を用いれば、珍しいシクロプロパン化反応が進行することを報告した(スキーム2)⁴⁾。その後しばらくはこの化学の展開は見られなかったが90年代になって、配位子として *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) を用い、低温で求核反応を行った後、一酸化炭素を添加するとシクロプロパンが効率よく生成することが報告された(スキーム3)⁵⁾。求核剤としては、**9a**–**9f** のような $pK_a=20-30$ 、でかき高いカルボアニオンが適している。また、 π -アリル上にアリール基があると反応性が向上し **9g**, **9h** のような求核剤も反応する⁶⁾。フェニル基を2つ持つ **8c** と求核剤 **9i** との反応では、中間体のパラダシクロブタン **12** が単離され X 線結晶構造解析が行われている。この錯体 **12** に一酸化炭素を作用させると、還元的脱離が起こりシクロプロパン **13** が生成することから、還元的脱離が律速過程であり、シクロプロパン化を円滑に進行

Scheme 2 Stoichiometric reactions of palladium complex **8a** with enolate **9a**⁴⁾.

させるためには、還元的脱離を促進するような溶媒や添加剤の必要性が示唆された(スキーム4)⁷⁾。

Scheme 3 Stoichiometric reactions of palladium complexes **8b** with enolates **9**^{5),6)}.

Scheme 4 Formation of palladacyclobutane **12** and reductive elimination of **12**⁷⁾.

1.2 触媒的反応

パラジウム-ホスフィン触媒系において、求核剤として **14** のようなケテンシリルアセタールを用いると、選択性は低いながらも酢酸アリルのシクロプロパン化が観測される。この場合もエステルの α 位に相当する R^1 , R^2 の置換数が増えるに従ってシクロプロパン選択性が向上するが、いずれもアリル化合物が主生成物として得られる(表1)⁸⁾。

Table 1 Palladium-catalyzed reaction of allyl acetate with ketene silyl acetal **14**⁸⁾.

14	R^1	R^2	R^3	Yield (10 and 11)	Ratio (10 : 11)
14a	H	H	Me	73%	1 : 9
14b	H	Et	Et	95%	1 : 6
14c	Me	Me	Me	89%	1 : 2.5
14d	H	Ph	Me	92%	only 11

dppe = bis(diphenylphosphino)ferrocene

その後パラジウム-TMEDA 系触媒で、アリルブロミドと酢酸タリウムを用いることで選択性の高いシクロプロパン化反応が報告されたが(スキーム 5), この触媒系は汎用性のある酢酸アリルでは進行しない⁹⁾。

Scheme 5 Palladium-catalyzed cyclopropanation of allylic bromides with ketene silyl acetal 14c⁹⁾.

これらの研究によって、活性は低いながらもドナー性配位子¹⁰⁾である窒素配位子を用いると、リン配位子に比べてシクロプロパン化反応が進行しやすいことが分かってきた。この違いは分子軌道計算によっても検討されており、窒素配位子を用いた場合には、 π -アリル基中心炭素の係数の大きい第2 LUMO のエネルギーレベルが低下し、中心炭素攻撃が起こりやすくなるとの結果が得られている¹¹⁾。

しかしながら、アリル源として酢酸アリル類を用いた実用的な触媒的シクロプロパン化反応を実施する際には、TMEDA やビピリジルのような既存の窒素配位子では、活性や安定性が低く不向きであることも分かってきた。このような状況をふまえると、酢酸アリル類を用いた触媒的シクロプロパン化反応には、これまでとは全く違うコンセプトの窒素配位子の開発が必要であると考えられた。

2. 二座窒素配位中性型ピラゾール-パラジウム錯体の開発¹²⁾

近年、窒素配位子を有する金属錯体がリン配位子とは異なる炭素-炭素結合生成に有効であることが報告されるようになり¹³⁾, 筆者らは新しい窒素配位子の開発を検討していた。研究に着手する当時は、具体的にどのようなものをつくれればよい機能がでるか明らかではなかったが、まずはこれまでにないタイプの錯体合成を目指し、 π -アリルパラジウム錯体の電荷の違いに注目した設計を行った。図 2 に示したように、リン配位型パラジウム錯体ではカチオン型 15 と中性型 16 の両錯体が単離されており、その反応性の違いなどがかなり詳細に議論されている¹⁴⁾。これに対し、窒素型配位子では安定な中性型錯体が合成されなかったためにそのような比較が行われ

ていなかった。そこで安定な中性型錯体が合成できればこれまでにない機能が発現するのではないかと考え、筆者らは配位子としてピラゾールに注目した。

Fig.2 Cationic π -allylpalladium complexes and neutral palladium complexes.

Scheme 6 Conversion into neutral palladium complex from cationic complex.

スキーム 6 にそのコンセプトを示す。配位性の窒素原子を近傍にもつピラゾール 19 は、カチオン型の π -アリルパラジウム錯体と反応して、まずカチオン型の錯体 20 を生成する。錯形成後、ピラゾール 2 位の水素の脱プロトン化が起これば中性型錯体 21 を形成すると考えられる。実際 3 位に Me 基を持つピラゾール配位子 22a を用いてカチオン型錯体 23a をまず合成し、これに対して $\text{CD}_2\text{Cl}_2 : \text{CD}_3\text{OD} (1:1)$ 中でナトリウムメトキシドを作用させることで中性型錯体 24a に変換することに成功した(スキーム 7)。錯体の同定は NMR によって行われ、特に磁場勾配パルスを用いた ^1H - ^{15}N HMBC 法¹⁵⁾ による ^{15}N NMR の情報によってピラゾール上の窒素原子の状態を明らかにすることができた。すなわちカチオン型から中性型に変換されると、2 位 N の ^{15}N NMR の化学シフトが 189.9 ppm から 288.3 ppm に大きく低磁場シフトし、脱プロトン化が起こっていることが分かる。中性型錯体 24a は $\text{CD}_2\text{Cl}_2 : \text{CD}_3\text{OD} (1:1)$ 中では安定に存在し NMR によってほぼ単一の構造を示すが、 $\text{DMSO}-d_6$ や $\text{DMF}-d_7$ 中では複数の異性体との混合物と思われる複雑な信号を示した。FAB MASS スペクトルの結果から、25a のような 2 量体構造の存在が示唆され、NMR 中では 25a のような構造を含む 2 核錯体と単核錯体の平衡混合物が観測されたものと考えている¹⁶⁾。このような 2 核構造は、フリーになった 2 位の窒素の分子間配位によるものと考えられ、この配位を立体的に疎外すれば単核錯体に平衡が偏ると考えられる。そこで 3 位にかさ高い *t*Bu 基を導入した中性錯体 24b を合成し

たところ、25b の生成が抑えられ、DMSO-*d*₆ や DMF-*d*₇ 中でも単核錯体 24b で存在することが分かった (スキーム 8)。

Scheme 7 Synthesis of cationic and neutral pyridinylpyrazole complexes¹²⁾.

Scheme 8 Synthesis of neutral complex 24b¹²⁾.

3. 二座窒素配位中性型ピラゾールパラジウム錯体の反応性¹²⁾

新たに合成した中性型錯体と求核剤との反応を検討した。前節で述べたように中性型錯体を単離して用いるのは安定性の点で困難であったため、カチオン型錯体と過剰の求核剤を用いて系中で中性型錯体を発生させて反応を検討した (スキーム 9)。ソフトな求核剤であるマロン酸ジメチルのエノラートと錯体 23a との化学量論反応ではアリル化反応が進行し、26 を 46% で与えた。これに対し、錯体 23a とケテンシリルアセタール 14e を酢酸ナトリウム存在下、DMSO 中で作用させると、シクロプロパン化合物 10a が 85%、アリル化合物 11a が 8% で得られた。ここで酢酸ナトリウムはケテンアセタールの活性化剤として働き、系中でエノラートを発生させている。

Scheme 9 Stoichiometric reactions of 23a with nucleophiles¹²⁾.

次にこれを触媒反応に応用してみたところ、ピラゾール錯体が高い触媒活性を持つことが明らかになった。合成した幾つかのピラゾール錯体を用いて触媒反応を検討した結果を表 2 に示す。酢酸アリル (1 当量) とケテンシリルアセタール 14e (2.2 当量)、パラジウム触媒 5 mol %, 酢酸ナトリウム 20 mol % を用いて DMSO 中室温で反応を行った結果、23a, 23b, 23c のような中性型錯体の前駆体である 2-NH-ピラゾール錯体のみが収率よくシクロプロパン生成物を与えた。錯体 27a, 28 のように中性型錯体になることができないカチオン型錯体の場合、シクロプロパン化反応の活性は低いことから、この反応が中性型錯体に特徴的な反応であることが分かる。また、23 を用いた場合も配位子上の置換基やオキサゾリン基の導入によってシクロプロパン 10a とアリル化合物 11a の選択性が変化するため、電子的、立体的因子を考慮した配位子の設計が選択性に大きく影響を与えていることが分かる。

4. 反応機構

現在のところ反応の触媒サイクルを図 3 のように考えている。まず初期段階においてカチオン型錯体 23a は塩基 (酢酸ナトリウムおよびケテンアセタール) によって中性型 24a へと変換され、これが求核剤と反応しパラダシクロブタン 29 を与える。パラダシクロブタン 29 の還元的脱離によってシクロプロパンと 0 価パラジウム錯体 30 が生成し、これが酢酸アリルと反応することで再び中性型の π -アリルパラジウム錯体 24a と酢酸ナトリウムを再生する。還元的脱離の過程は化学量論的な反応でも進行することより、2 価-0 価で進行していると考えられる。また本反応の溶媒には DMSO が適している。探索段階において DMF を含む他のいくつかの溶媒も検討したが、シクロプロパン体は全く得られなかった。1.1 章の化学量論反応の例でもあるように、本反応においては還元的脱離の過程が律速段階であると考えられるため、DMSO は還元的脱離のステップで重要な役割をしていると推察されるが、現在のところ詳細は明らかでない。

Table 2 Palladium-catalyzed reaction of allyl acetate with ketene silyl acetal **14e**¹²⁾.

Pd cat.	Yields (10a and 11a)	Ratio (10a : 11a)
23a	94%	12.4 : 1
23b	85%	2.9 : 1
23c	75%	11.8 : 1
27a	3%	almost 10a
28	5%	almost 10a

Conditions: Allyl acetate (1 eq.), **14e** (2.2 eq.), Pd cat. (5 mol%), NaOAc (20 mol%), DMSO, r.t.

23a **23b** **23c**

Precursors of Neutral Complexes

27a **28**

Cationic Complexes

Fig. 3 Plausible mechanism of palladium-catalyzed cyclopropanation¹²⁾.

5. イミダゾール型パラジウム錯体の合成と反応性¹⁷⁾

ピラゾール錯体を用いた場合、配位子の電子的な効果が選択性に影響を与えたため、他の複素環化合物でも反応性に違いが現れることが期待された。中でも特にイミダゾールはピラゾールに比べ pKa が大きく電子的な影響が大きいと思われたので、ピリジニルイミダゾール **31a**, **31b** を用いた錯体合成を行った(スキーム 10)。

Scheme 10 Synthesis of pyridinylimidazole complexes¹⁷⁾.

ピラゾール錯体と同様に、まず π -アリルパラジウムクロリドダイマーとピリジニルイミダゾール配位子

31a, **31b** との反応でカチオン型錯体 **32a**, **32b** が収率よく得られ、これに塩基を作用させることで中性型錯体 **33a**, **33b** が生成した。R が無置換の中性型錯体 **33a** の NMR 測定においては単核錯体 **33a** の他に分子間配位によって生成したと思われる錯体のシグナルが観察される。これに対し、孤立電子対を立体的に障害するように R にメチル基を導入した **33b** の場合は、NMR 中で単一のシグナルを与えた。この中性型錯体 **33b** は一連の π -アリルパラジウム錯体の中で最も熱安定性が高く¹⁸⁾、HBF₄ を作用させることで元のカチオン型 **32b** に再び戻るという興味深い性質を持っている¹⁹⁾。

合成したイミダゾール錯体を用いてシクロプロパン化反応を検討した結果、錯体 **32a**, **32b** は極めて高いシクロプロパン選択性を示すことが分かった。比較のためにピラゾール錯体 **23a** とともにスキーム 11, 12, 13 にその結果を示した。イミダゾール錯体はピラゾール錯体に比べ 2–4 倍のシクロプロパン選択性を示すことから、イミダゾールの電子的な影響が選択性に大きく関わっていることが示唆される。特にアリル化合物として酢酸シンナミルを用いた場合にその効果は大きく現れている(スキーム 13)。

Scheme 11

Pd Cat.	Yields	10a : 11a
32a	95%	23 : 1
32b	88%	44 : 1
23a	94%	12 : 1

Scheme 12

Pd Cat.	Yields	10b : 11b
32a	75%	41 : 1
32b	69%	28 : 1
23a	79%	10 : 1

Scheme 13

Pd Cat.	Yields	10c : 11c
32a	21%	9.3 : 1
32b	87%	22 : 1
23a	51%	2.8 : 1

Schemes 11–13 Palladium-catalyzed cyclopropanation of allylic acetates with ketene silyl acetals¹⁷. (conditions: allylic acetate (1 eq.), ketene silyl acetal 14 (2.2 eq.), palladium catalyst (5 mol%), NaOAc (20 mol%), DMSO, rt)

6. 不斉シクロプロパン化反応²⁰

酢酸シンナミルを用いたシクロプロパン化反応ではトランス体のシクロプロパンのみが立体選択的に生成する。スキーム 14 に示したように、中間の π -アリルパラジウム錯体に対して、求核剤がパラジウムの反対側から攻撃した後、還元的脱離が起こることでトランス体の生成が説明できる。

Scheme 14 Reaction of cinnamyl acetate with ketene silyl acetal 14f.

このように立体選択的に進行する反応系にキラルな環境を導入すれば、求核剤の π -アリル面の選択が起こりシクロプロパンの不斉合成ができると考えられる。そこでピラゾール錯体のピリジニル部位をキラルなオキサゾリン基に変えることによって、シクロプロパンの不斉合成が可能かどうかを検討した。

キラルな錯体として新規な 36a, 36b, 36c を合成し、酢酸シンナミルと 14f との反応を検討した結果、この系における初めての不斉シクロプロパン化反応に成功した(表 3)²⁰。この結果から、オキサゾリン環上の置換基の違いにより収率や選択性はかなり大きく変化することがわかる。R が ⁱPr から ^tBu へと変化すると、シクロプロパンの選択性は低下するが、光学純度は 54% ee まで向上した。

Table 3 Asymmetric cyclopropanation using chiral palladium catalysts²⁰.

Pd cat.	Yield (10c + 11c)	Ratio (10c : 11c)	%ee of 10c (-)-(R,R)
36a : R = Bn	56%	2.8 : 1	20%ee
36b : R = ⁱ Pr	51%	9.5 : 1	35%ee
36c : R = ^t Bu	34%	1.9 : 1	54%ee

Conditions: Cinnamyl acetate (1 eq.), 14f (2.2 eq.), Pd cat (5 mol%), NaOAc (20 mol%), DMSO, rt

Pd cat.

本不斉反応はラセミ体の第 2 級酢酸アリルを用いた場合も進行する(スキーム 15)。錯体 36b を触媒として用いると、37a の反応では酢酸シンナミルと同様に (-)-シクロプロパン 10c を同程度の光学収率で与える。従ってこれらの反応においては共通の中間体を經由していると考えられる。

Scheme 15 Asymmetric cyclopropanation of secondary allylic acetates with 14f²⁰.

7. カチオン型錯体 vs. 中性型錯体

これまで述べてきたように、本反応は窒素配位子を持つ中性型 π -アリル錯体を用いた場合にのみ効率よく進行する。それではどうして、カチオン型ではダメで中性型の場合に効率よく反応が進行するのであろうか。これを明らかにするために触媒としてビピリジル型のカチオン錯体 27b と中性型イミダゾール錯体 33b, そして、中性型のピロール錯体 38 を用いて酢酸アリルとケテンシリルアセタール 14e との反応を詳細に調べた(表 4)。その結果、生成物の中にシクロプロパン体 10a とアリル体 11a の他にオレフィン体 39 があることが分かった。

Table 4 Reactions of allyl acetate with ketene silyl acetal 14e.

Pd cat.	Yields (based on allyl acetate)		
	10a	11a	39
27b	5%	0.8%	84%
33b	76%	2.6%	11%
38	38%	4%	7%

Conditions: Allyl acetate (1 eq.), 14e (2.2 eq.)
Pd cat (5 mol%), NaOAc (20 mol%), DMSO, rt

cationic 27b

neutral 33b

neutral 38

10a

11a

39

これら3つの生成物は、図4のpath A-Cに示した機構によって生成していると考えられる。オレフィン体39はpath Aを経て錯体40を生成した後、ベータ水素脱離反応によって生ずる²¹⁾。表4から中性型錯体を用いた場合にはシクロプロパン体10aが主生成物となるのに対して、カチオン型錯体を用いた場合はオレフィン体39が主生成物となることが分かる。このことからカチオン型と中性型の差は、path Aとpath Cの競争反応でどちらが主反応として進行するか、という点に現れている。

Fig. 4 Reactions of π -allylpalladium complex with nucleophiles.

求核剤が金属を直接攻撃して進行する反応は、求核剤のハード性ととも、金属と配位子との結合力の強さが重要だと考えられる。そこでカチオン型錯体と中性型錯体の比較を行うために32cと33bのX線結晶構造解析による比較を行った¹⁹⁾。表5にそれぞれの錯体のパラジウム周りの原子間の結合距離を示した。カチオン型32c

から中性型33bになると特にPd-N1とPd-N2の距離が短くなっていることが分かる。結晶状態の結果ではあるが、このことは中性型錯体のパラジウム-窒素結合がカチオン型よりも強いことを表している。

Table 5 Selected bond lengths (Å) of cationic (32c) and neutral complexes (33b)¹⁹⁾.

Complex	Cationic 32c		Neutral 33b			
	Pd-N1	Pd-N2	Pd-C4	Pd-C5	Pd-C6	
32c	2.117(6)	2.070(7)	2.12(1)	2.07(1)	2.13(1)	
33b	2.086(6)	2.039(6)	2.144(8)	2.102(8)	2.125(9)	

さらに溶液中でのパラジウム-窒素結合の強さを見積もるために π -アリル基のsyn-syn, anti-anti交換速度を比較した。 π -アリル基のsyn-syn, anti-anti交換反応は、図5に示したように、溶媒の配位と配位子の解離を伴って進行すると考えられるため、この反応速度を調べることで溶媒や配位子の配位力を大まかに見積もることができる。

Fig. 5 Syn-syn and anti-anti exchange of π -allyl portion in π -allylpalladium complex.

カチオン型錯体32cと中性型錯体33b、中性型ピロール錯体38を用いて、DMF-*d*₇とDMSO-*d*₆中で温度を変えて交換速度を調べ、交換の活性化自由エネルギーを算出した(表6)。その結果、32c, 33b, 38の順で交換速度が遅くなり、活性化自由エネルギーが大きくなることが分かった²²⁾。カチオン型錯体32cにおいてはDMSOの融点(18.4℃)付近でも交換速度が速すぎるため、2つのsyn, antiプロトンを区別して観測することはできなかった。

Table 6 Kinetic constants and activation parameters for *syn-syn* and *anti-anti* exchange²²⁾.

Complex	Solvent	k ₂₉₈ (1/s)	ΔG [‡] ₂₉₈ (KJ/mol)
32c	DMF-d ₇	36.6	63.9
33b		1.1	72.7
38		6.2×10 ⁻³	85.4
32c	DMSO-d ₆	a)	a)
33b		23.8 ^{b)}	65.0 ^{c)}
38		3.9	69.5

All samples were measured at the same concentration of 0.05 mol/l. a) Data could not be obtained because of very fast exchange. b) k₃₃₃ (at 333K) c) ΔG[‡]₃₃₃ (at 333 K)

交換の機構が主に図5に示したように進行しているとすれば、溶液中でも中性型錯体の方が、カチオン型錯体よりパラジウム-窒素結合が強いと考えてよいであろう。従って現在のところ、中性型錯体とカチオン型錯体の違いは以下のように推察できる。反応機構の章(4章)で述べたように、本触媒的シクロプロパン化反応はDMSO溶媒でしか進行しないことから、DMSO溶媒中でも安定に存在しうる錯体が必要不可欠である。カチオン型錯体ではパラジウム-窒素結合が弱いために配位力の強いDMSO中では解離が起こり、求核剤がカチオン性の強い金属を直接攻撃してしまう。すなわち図4中のpath Aを経由して不飽和エステルを与える。一方、中性型錯体では、パラジウム-窒素間の結合が強いためにDMSO中でも配位子の解離が起こりにくく、求核剤はπ-アリル基を攻撃しpath Cを経てシクロプロパンを与える。ただし実際の触媒反応においては、パラジウム-窒素結合の強さと触媒活性が必ずしも比例しないようである。実際、ピロール錯体38はπ-アリル基の*syn-syn*, *anti-anti*交換反応が最も遅く、解離が起こりにくい錯体と考えられるが、触媒活性はそれほど高くない(表4)。これは錯体触媒の活性が、触媒サイクルのすべての段階における総合的な安定性や反応性に基づくためであり、活性としてはイミダゾール錯体の方が高い。

8. モノアニオン型二座窒素配位子の展望

以上のように、π-アリルパラジウム錯体のカチオン-中性変換を中心に、ピリジニルピラゾールやピリジニルイミダゾール、ピリジニルピロールなどの新しい複素環二座窒素配位子とそれらの錯体の反応性について述べてきた。これらの二座配位子は、中性型錯体においては形式的にモノアニオン型の二座窒素配位子と分類することができるが、はじめからモノアニオン配位子として用いるのではなく、金属錯体形成後、脱プロトン化による電荷変換によって中性配位子からモノアニオン配位子に変換している。このような手法は、はじめからモノアニオ

ン型配位子として用いるよりも簡便で取り扱いやすい。またこのような電荷変換法は他の様々な金属錯体についても応用が可能であり、金属-配位子間の結合力をコントロールすることによって、従来とは異なる反応性を持つ錯体触媒の創製が期待される。とくに今回の例にあるように、配位力のあまり強くない窒素配位子をDMSOのような配位性の強い溶媒中で用いることを可能にしたことで、窒素配位子の適用性が大きく広がったと考えている。

謝 辞 本研究は平成9, 10年度に理化学研究所の基礎科学特別研究員制度のもと同研究所有機合成化学研究室で行われたものであり、いつもの確なご助言とご協力をいただきました中田忠主任研究員、越野広雪博士をはじめとする理化学研究所の方々に深く感謝いたします。そして、若手研究者に独自の研究を行う機会を与えるこの制度に心より感謝いたします。また、本研究のアイデアによって1998年度の有機合成化学協会「帝人研究企画賞」をいただきました。本総合論文をもってアイデアの一部が実現できたことをご報告したいと思います。

(2000年3月1日受理)

文献および注

- 1) (a) 遷移金属が拓く有機合成, 辻二郎, 化学同人(1997) (b) J. Tsuji, "Palladium Reagents and Catalysts", John Wiley & Sons, Chichester (1995); (c) "Comprehensive Organic Synthesis", ed. by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford, Vol. 3, 435, Vol. 4, 833, (1991); (d) Review: H. Kurosawa, S. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71, 973 (1998)
- 2) パラジウムの例については後述する。パラジウム以外の金属でもアリル基の中心炭素攻撃やメタラシクロプタンの還元的脱離が報告されている。(ref. 12中の引用文献参照)
- 3) (a) K. Ohe, H. Matsuda, T. Morimoto, S. Ogoshi, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4125 (1994); (b) M. G. Organ, M. Miller, *Tetrahedron Lett.*, 47, 8181 (1997); (c) M. G. Organ, M. Miller, Z. Konstantinou, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9283 (1998); (d) J. Kadota, H. Katsuragi, Y. Fukumoto, S. Murai, *Organometallics*, 19, 979 (2000)
- 4) L. S. Hege, W. H. Darlington, C. E. Russell, *J. Org. Chem.*, 45, 5193 (1980)
- 5) (a) H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, A. Wilde, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31, 234 (1992); (b) A. Wilde, A. R. Otte, H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 615
- 6) A. R. Otte, A. Wilde, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33, 1280 (1994)
- 7) H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, A. Wilde, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 100 (1995)
- 8) (a) C. Carfagna, R. Galarini, A. Musco, R. Santi, *J. Mol. Catal.*, 72, 19 (1992); (b) C. Carfagna, L. Mariani, A. Musco, G. Salles, R. Santi, *J. Org. Chem.*, 56, 3924 (1991)
- 9) M. Formica, A. Musco, R. Pontellini, K. Linn, C. Mealli, *J. Organomet. Chem.*, 448, C 6 (1993) この反応はPd(II)-Pd(IV)の触媒サイクルで進行するとされている。TMEDA配位子の場合、π-アリルパラジウムの中心炭素の求核攻撃のためには対アニオンがAcO⁻である必要がある。求核攻撃によって生じたパラダシクロプタン[Pd(II)]は活性なアリルプロミドに酸化的に付加し、Pd(IV)を形成した後、還元的脱離に

よってシクロプロパンと π -アリルパラジウムを再生する。化学量論量の酢酸タリウムはブロミドイオンを酢酸イオンに交換するために必須である。

- 10) 窒素原子はd軌道を持たないため、金属からの逆電子供与(back donation)の寄与が少ない。そのためにしばしばドナー型配位子と呼ばれる。これに対し、リン原子や酸化炭素は空のd*や π^* 軌道をもち金属からの逆電子供与を受けるため、アクセプター型配位子と呼ばれる。この違いは金属錯体の反応性の違いとなって現れる。アクセプター型配位子は逆電子供与による相互作用のため、金属と強固な結合をつくり、単座配位子としても安定に存在する。その逆にドナー型配位子は単座では金属-配位子間の結合が弱いと2座配位子として用いられることが多い。
- 11) A. Aranyos, K. J. Szabó, A. M. Castaño, J.-E. Bäckvall, *Organometallics*, 16, 1058 (1997)
- 12) A. Satake, T. Nakata, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 10391 (1998)
- 13) (a) M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. DeSimone, J. C. Barborak, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5894 (1992); (b) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *ibid.*, 117, 6414 (1995) など
- 14) (a) B. M. Trost, *Tetrahedron*, 33, 2615 (1977); (b) B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2534 (1975); (c) M. Oshima, I. Shimizu, A. Yamamoto, F. Ozawa, *Organometallics*, 10, 1221 (1991); (d) B. Åkermarck, B. Krakenberger, S. Hansson, A. Vitagliano, *ibid.*, 6, 620 (1987)
- 15) PFG-HMBC法を用いると、 ^{15}N NMRを天然存在量のまま測定することができる。(a) 越野広雪, 鶴澤洵, 化学と生物, 33, 252 (1995); (b) G. E. Martin, C. E. Hadden, *J. Nat. Pro.*, 63, 543 (2000)

- 16) 最近、同配位子を有するメチルパラジウム2核錯体を単離している。A. Satake, H. Koshino, T. Nakata, *J. Organomet. Chem.*, 595 (2), 208 (2000)
- 17) A. Satake, H. Koshino, T. Nakata, *Chem. Lett.*, 1999, 49
- 18) 融点(138–139 °C)を持ち、この温度では分解しない。
- 19) A. Satake, H. Koshino, T. Nakata, *Organometallics*, 18, 5108 (1999)
- 20) A. Satake, H. Kadohama, H. Koshino, T. Nakata, *Tetrahedron Lett.*, 40, 3597 (1999)
- 21) J. Tsuji, K. Takahashi, I. Minami, I. Shimizu, *Tetrahedron Lett.*, 42, 4783 (1984)
- 22) 佐竹彰治, 越野広雪, 中田忠, 第46回有機金属化学討論会要旨集 A 205, 112 (1999)

PROFILE

佐竹彰治 奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科助手

〔経歴〕1990年早稲田大学理工学部卒業、
1995年早稲田大学理工学研究科博士課程修了、
1995年早稲田大学理工学部助手、1997年
理化学研究所基礎科学特別研究員、1999年より現職。
〔専門〕有機合成化学、有機金属化学、錯体化学

コンパクト高分子化学

—機能性高分子材料の解説を中心として—

宮下徳治 著

三共出版 A5判・160ページ 定価1,800円(税別)

この本は、150ページほどにまとめられたコンパクトな高分子材料化学の教科書である。著者も述べておられるが、この本の特徴は、半期、2単位で高分子を学ぶ学科が増えてきた最近の大学の動向に応えるために著者の講義資料をもとにつくられたことである。

内容の構成は、まず高分子の基本的な構造や物性の典型的な特徴を簡略にしてしかもわかりやすく解説した上で、いわゆる材料として代表的な高分子を汎用熱可塑性樹脂からエンジニアリングプラスチック、熱硬化性樹脂、さらには繊維、ゴムに至るまで個々に解説し、高分子材料の理解を促す構成になっている。引き続いて、機能性高分子、生体高分子など近年の話題の高分子の特徴を解説し、最後に高分子の製法である重合反応論を解説して締め括っている。なかでも、近年電子材料分野等において、従来より格段に性能の優れた新規な高分子材料が求められ、しかも極めてファインな使い方をされていることなど、時宜を得た適切な解説がなされていること

が特筆できる。

この本は、短期間に高分子を材料化学として学ぶにはバランスのとれた内容になっていることが第一の特徴である。もう1つの特徴は、章末に付けた演習問題にある。基本的な考え方を問う問題から日常生活で出くわす高分子ならではの現象に関する問題など、様々な設問を取り上げていることである。演習を通して高分子に興味を沸かせたいという著者の思いが滲み出ている。

最後に、評者としての希望を付け加えれば、化学を専攻しない学生に高分子材料化学を短期間に理解させるために、化学式を多用した解説ばかりではなく高分子材料の特徴を物性の数字で表して理解を促す工夫も入れて欲しかった気がする。また、コンパクトであるがために個々の解説の行数が限られていることは仕方ないが、より深く学びたい読者のためにリファレンスを充実されればさらに良かったと感じた。

(山田俊郎)