

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	後期遷移金属ヒドリド錯体を鍵とする有機分子変換反応
Title(English)	
著者(和文)	板崎真澄
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5669号, 授与年月日:2004年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5669号, Conferred date:2004/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 15 年度 学位論文

後期遷移金属ヒドリド錯体を
鍵とする有機分子変換反応

東京工業大学
総合理工学研究科 化学環境学専攻
板崎 真澄

目次

第1章 序論

1-1. 緒言	2
1-2. 遷移金属ヒドリド錯体の合成	4
1-3. 遷移金属ヒドリド錯体の反応性	
1-3-1. 挿入反応	7
1-3-2. σ 結合メタセシス	9
1-4. 本研究の目的と論文構成	10
参考文献	

第2章 架橋ホスフィド配位子をもつ白金複核ヒドリド錯体の合成と反応

2-1. 緒言	16
2-2. ホスフィド架橋をもつ直線状および環状白金複核錯体の合成	20
2-3. 直線状白金(II) 三核錯体の生成機構	32
2-4. ホスフィド架橋をもつ環状白金三核錯体の反応	36
2-5. 結言	51
参考文献	

第3章 白金触媒を用いるメチレンシクロプロパン類のヒドロシリル化および異性化反応

3-1. 緒言	
3-1-1. 有機合成におけるメチレンシクロプロパン	60
3-1-2. ヒドロシリル化反応	63
3-2. 白金触媒を用いるメチレンシクロプロパン類のヒドロシリル化反応	66
3-3. 白金触媒を用いるメチレンシクロプロパン類の異性化反応	74
3-4. 異性化の反応機構	76
3-5. ヒドロシリル化の反応機構	79
3-6. 結言	84
参考文献	

第4章	ロジウム・イリジウムヒドリド錯体と 2,2-ジアルキルメチレンシクロプロパ ンの反応による位置選択的な C-C 結合の活性化と立体選択的な C-H 結 合活性化反応	
4-1.	緒言	
4-1-1.	C-C 結合活性化反応	90
4-1-2.	C-H 結合活性化反応	93
4-2.	2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパン と $\text{MHCO}(\text{PPh}_3)_3$ (M = Rh, Ir) の反応	100
4-3.	3-ブテニル錯体から σ -アルケニル錯体への異性化機構	111
4-4.	3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチニルペンタン と $\text{MHCO}(\text{PPh}_3)_3$ (M = Rh, Ir) の反応	115
4-5.	4-フェニル-1-メチレンスピロ[2.2]ペンタン と $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ の反応	121
4-6.	結言	131
	参考文献	
第5章	総括	138
第6章	実験項	142
Appendix		176
	本研究に関する論文	181
	本研究に関する学会発表	182
	謝辞	

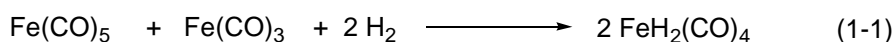
第 1 章

序論

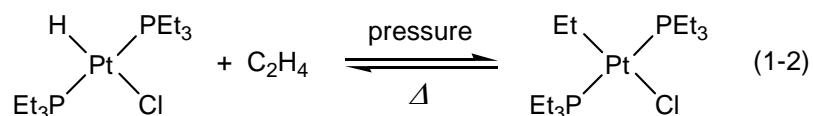
1-1. 緒言

遷移金属と水素原子の間に σ 結合をもつ遷移金属錯体は、ヒドリド錯体と呼ばれる。遷移金属-水素結合は、共有結合性が強く、その結合解離エネルギーは、 $240 \sim 350 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、一般的に遷移金属-炭素結合 ($130 \sim 330 \text{ kJ mol}^{-1}$) より大きい。しかし、ヒドリド錯体の反応性が高い理由は、ヒドリド配位子が方向性を持たない $1s$ 軌道によって金属中心と結合しており、他の反応剤との反応で容易に三中心遷移状態を形成することにある。ヒドリド錯体において、金属-水素間の結合距離は、金属および水素の共有結合半径の和である $1.5 \sim 1.7 \text{ \AA}$ となっているが、架橋ヒドリド錯体では、これらに比べ $0.15 \sim 0.2 \text{ \AA}$ 長くなる傾向にある。IR スペクトルでは、M-H の伸縮振動は、 $1500 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ に観測される。ヒドリド配位子は、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいて、通常、テトラメチルシラン (TMS) より高磁場側の $0 \sim -30 \text{ ppm}$ にシグナルが観測される。

初めて報告された遷移金属ヒドリド錯体は、1931年に Hieber らによって合成された $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$ である (eq 1-1)¹。



しかしながら、ヒドリド錯体の研究が本格的に始まったのは、1950年代半ばに Wilkinson らが $[\text{ReHCp}_2]^2$ を、ならびに Chatt らが $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]^3$ の合成を報告してからである。*trans*- $[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$ は、エチレンとの反応によって、eq 1-2 に示すように Pt-H 結合へのオレフィンの挿入という特徴的な反応性を示す⁴。



今日では、数多くの遷移金属ヒドリド錯体が合成され、水素化、ヒドロホルミル化、ヒドロメタル化などの均一系反応の触媒として重要な役割を果たすことが知られている。

ヒドリド錯体のおもな配位様式としては、末端配位 M-H、架橋配位 (μ_2) ならびに多重架橋配位 ($\mu_3, \mu_4, \mu_5, \mu_6$) などが知られている (Figure 1-1)。なかでも四重架橋配位 (μ_4 -H) 以上の錯体の例は、限られている⁵。

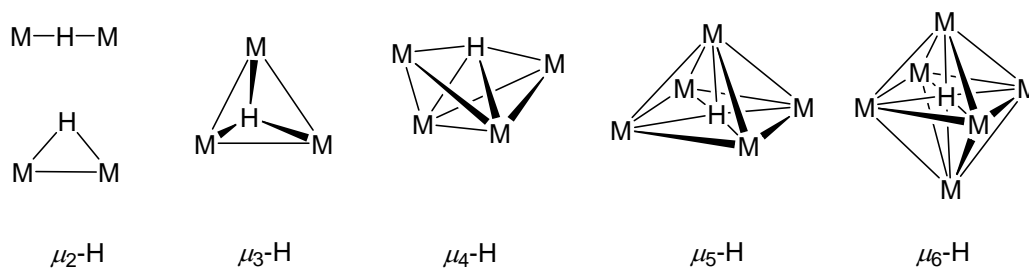
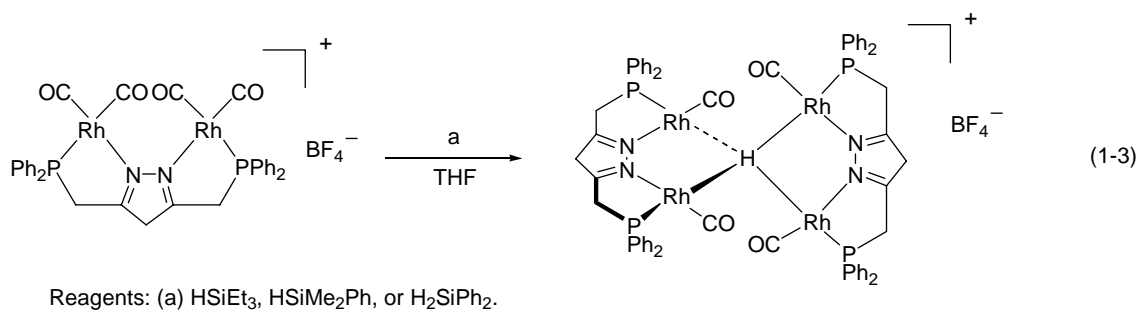


Figure 1-1. Various multiply bridging hydrido ligands.

通常，多重架橋したヒドリド配位子は，クラスター骨格を支える役割を担っている．しかし，2001年に穂田らによって金属間に結合をもたない新たな μ_4 -H 型ヒドリド錯体が報告されるなど，ヒドリド錯体の構造が注目されている (eq 1-3)⁶．

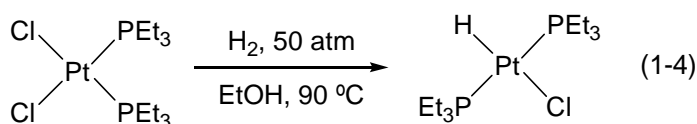


1-2. 遷移金属ヒドリド錯体の合成

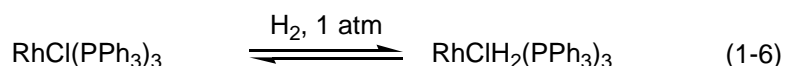
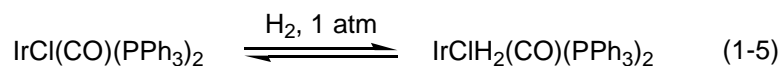
ヒドリド錯体は，有機合成反応における重要な触媒活性種であることから，その反応性に興味を持たれ，これまでに数多くのヒドリド錯体が様々な方法により合成されてきた．その代表的な合成法を以下に示す．

- 1) 遷移金属錯体と水素分子の直接的な反応
- 2) 遷移金属ハロゲン化物と金属水素化物の反応
- 3) C-H 結合の活性化反応 (β -水素脱離を含む)
- 4) 塩基性アニオン錯体と水または弱酸の反応
- 5) 遷移金属錯体に対する水素化合物の酸化的付加反応

まず，はじめに 1) の方法によるヒドリド錯体の合成法を示す (eq 1-4)³．

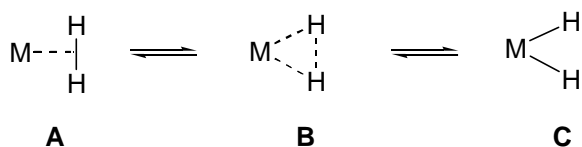


また，eq 1-5 に示す $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ は，Vaska 錯体と呼ばれ，水素分子の酸化的付加によりイリジウム中心が I 価から III 価に形式的に酸化されたジヒドリド錯体が生成する⁷．また， $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ は，Wilkinson 錯体と呼ばれ，オレフィンの水素化，ヒドロホルミル化などの触媒として用いられる錯体であり，eq 1-6 に示す反応⁸は，触媒サイクルにおける重要な素反応の一つである (第 1 章 3 節で詳しく述べる)．



この金属中心への水素分子の酸化的付加は，Scheme 1-1 に示す過程を経て進行する．

Scheme 1-1



水素分子が金属により活性化され，2つの水素原子が1s軌道同士の相互作用を保ったまま金属中心に配位した中間体（分子状水素錯体）**A**を生成する．さらにM-H結合の生成が進み三中心二電子結合をもつ遷移状態**B**を経て，酸化的付加が進行し，*cis*型のジヒドリド錯体**C**が生成する．Figure 1-2に単離された分子状水素錯体**A**の例を示す⁹．

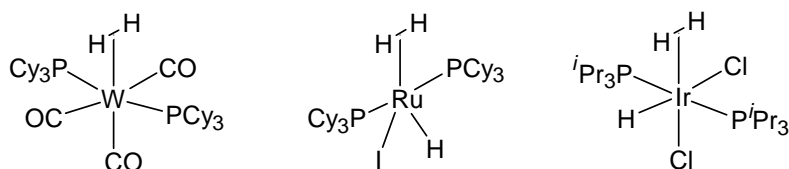
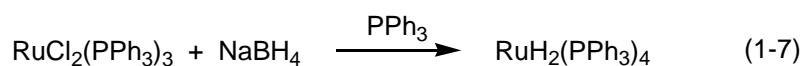
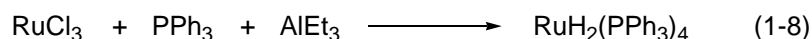


Figure 1-2. Various molecular hydrogen complexes.

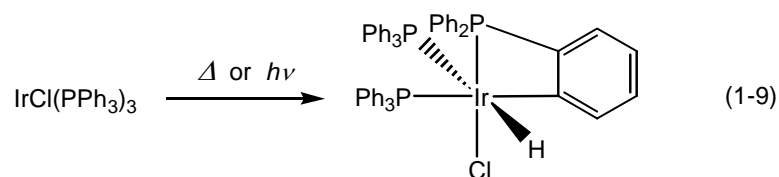
2) は，ハロゲン遷移金属錯体を NaBH_4 ， LiAlH_4 などの金属水素化物により還元してヒドリド錯体を得る方法である (eq 1-7)¹⁰．



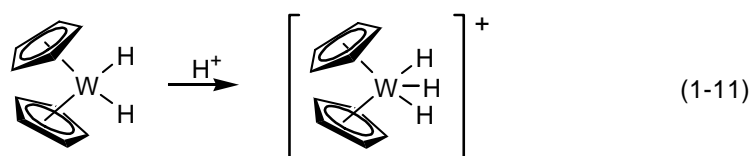
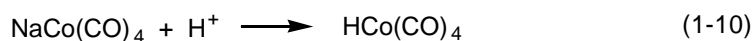
3) の β -水素脱離を含む C-H 結合の活性化反応によるヒドリド錯体の合成法を以下に示す．下式では中間にエチルルテニウム錯体が生成し，そのエチル配位子の β -水素脱離によってヒドリドルテニウム錯体がエチレンとともに生成する (eq 1-8)¹¹．



さらに eq 1-9 に示すように，クロロイリジウム(I) 錯体では，光または熱により，トリフェニルホスフィン配位子の分子内 C-H 結合活性化が進行し，ヒドリド錯体が生成する¹²．この反応は，オルトメタル化と呼ばれる．



4) の塩基性アニオン錯体などを、水または弱酸と反応させてもヒドリド錯体を合成することができる (eqs 1-10, 11)^{13,14} .



アニオン錯体のプロトン化では中性のヒドリド錯体が生成し、中性錯体のプロトン化では、カチオン性のヒドリド錯体が生成する。

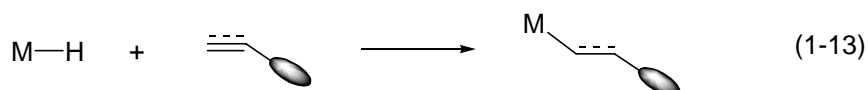
5) の遷移金属錯体に対する水素化合物の酸化的付加反応による合成法を以下に示す。低原子価の遷移金属錯体に対して、ヒドロシランが酸化的付加をおこした場合にもヒドリド錯体は生成する。この反応は、錯体触媒を用いるヒドロシリル化反応における重要な素反応の一つである (eq 1-12)¹⁵ .



1-3. 遷移金属ヒドリド錯体の反応性

1-3-1. 挿入反応

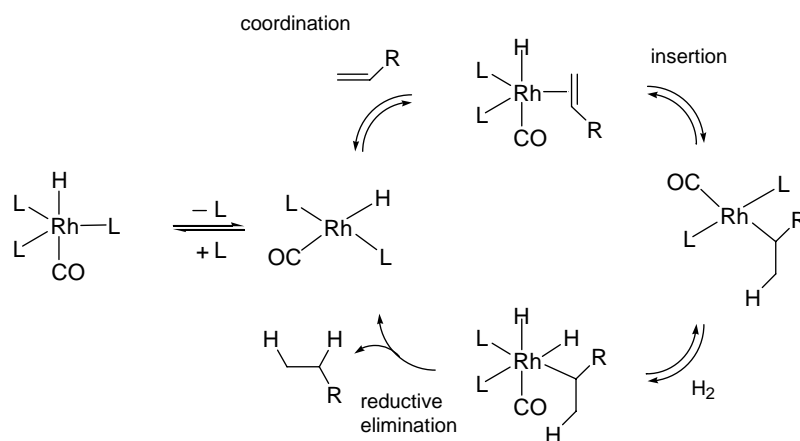
遷移金属ヒドリド錯体の反応の中で，M-H 結合がアルケンやアルキンなどの不飽和有機分子に付加¹⁶して， σ -アルキル錯体や σ -アルケニル錯体を与える反応が重要である (eq 1-13) .



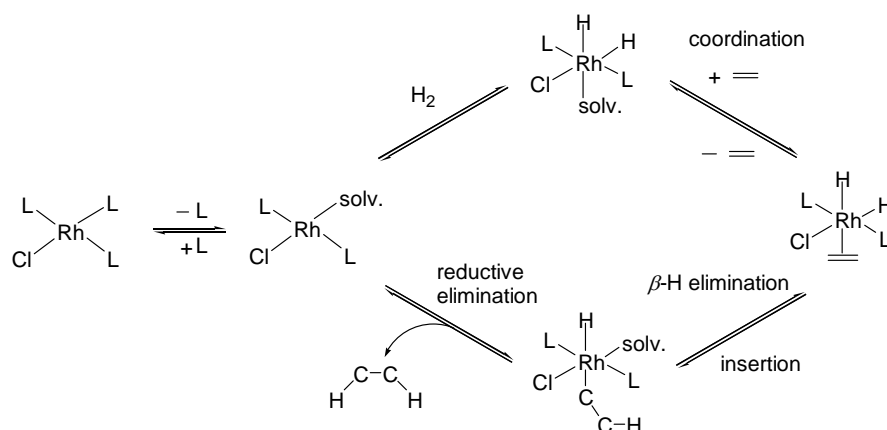
通常，遷移金属と炭素の σ 結合は，共有結合性が高く，そのために有機金属に特徴的な反応（酸化的付加，挿入，還元的脱離， β -水素脱離，トランスメタリ化など）をおこなう．これらの反応性により σ -アルキル錯体は，炭素-炭素結合および炭素-ヘテロ結合を形成する多数の変換反応において中心的な役割を果たしている．

C=C 二重結合を水素分子で還元するとき，不均一系触媒であり，反応終了後の生成物の単離が容易である Pd/C などがよく用いられる．その一方で均一系触媒は，空气中（特に酸素）で不安定なものが多く，回収が困難であるなどの欠点を有しているが，高選択性という大きな利点を持っているために盛んに研究がおこなわれてきた．モノヒドリド，ジヒドリド錯体を触媒とする均一系水素化反応は，以下に示すように異なった反応機構によって進行する．RhH(CO)(PPh₃)₃ (Scheme 1-2)¹⁷ およびジヒドリド錯体の前駆体である RhCl(PPh₃)₃ (Scheme 1-3)¹⁸ は，それぞれの Scheme に示す反応機構で水素化反応が進行する．

Scheme 1-2



Scheme 1-3



どちらの触媒サイクルにおいても，ヒドリド錯体の Rh-H 結合へオレフィンが挿入して σ -アルキル錯体をつくる反応が触媒サイクルの鍵となっている。この過程では，Figure 1-3 に示すアゴスティック相互作用¹⁹が重要な役割を果たしている。アルキル配位子などの C-H 結合が金属中心に分子内配位して生成する三中心二電子結合は，アゴスティック相互作用と呼ばれている。アゴスティック相互作用は，アルキル錯体の β -水素脱離によるヒドリド錯体の生成および分子内 C-H 結合の酸化的付加によるヒドリド(アルキル)錯体生成の前段階とみなすことができる。アゴスティック相互作用には，

金属が末端の水素原子だけと相互作用したもの (Figure 1-3, A) と，金属が炭素，水素の両方と相互作用したもの (Figure 1-3, B) がある。後者は， σ_{CH} 軌道から金属の空の $d\sigma$ 軌道を介しての σ 供与と金属の

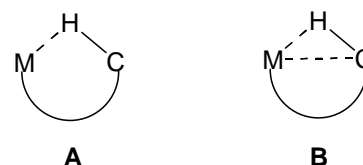


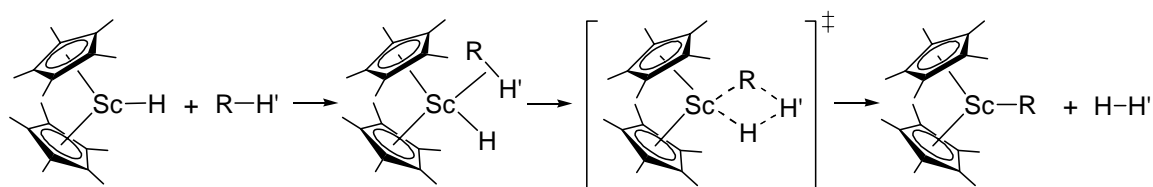
Figure 1-3. Agostic interactions.

充填 $d\pi$ 軌道から σ^*_{CH} 反結合性軌道への逆供与からなる酸化的付加反応の前段階にあたる配位状態であり，Brookhart, Green らによる理論的な研究によって明らかにされた¹⁹。また，Crabtree らは，このアゴスティック相互作用から酸化的付加までの過程で，C-H 結合と金属の接近時における配向について詳細な検討をおこなっている²⁰。

1-3-2. σ 結合メタセシス

前期遷移金属の d^0 錯体,例えば III 価のランタノイドおよびアクチノイドのアルキルおよびヒドリド錯体は,酸化的付加反応に対して不活性である.このような d^0 金属のヒドリド,アルキル錯体も,水素分子やヒドロシランとの反応により,有機配位子の交換反応による生成物を与えることがある.これは,後期遷移金属の有機金属錯体における炭化水素の酸化的付加,還元的脱離による配位子交換とは異なる反応である.すなわち, Scheme 1-5 に示す $[2\sigma + 2\sigma]$ 型の四中心の遷移状態を経る反応で, σ 結合メタセシスと呼ばれている²¹.

Scheme 1-5



この反応の駆動力は,最初に生成する $R-H'$ 錯体の H' の酸性が d^0 金属への配位によってきわめて高くなり,ヒドリド配位子が容易にプロトン化されることにある. σ 結合メタセシスは, s 性の高い $C-H$ 結合ほど起こりやすく ($sp > sp^2 > sp^3$), sp^3 混成の炭素では,立体障害の小さいものほど起こりやすい.

低原子価の後期遷移金属錯体においては,このような交換反応は,酸化的付加,還元的脱離を経て進行するのが一般的である.しかし, $Pt(II)$ のような酸化状態の場合には,さらに酸化的付加することがエネルギー的および立体的に不利であるために, σ 結合メタセシス反応が進行することも考慮に入れる必要がある.理論的研究により, $Pt(II)$ の場合でも σ 結合メタセシス反応が進行することも提案されている²².その一方で, $Pt(II)/Pt(IV)$ の触媒サイクル²³も報告されており,このような場合には,反応機構の詳細な検討が必要である.

1-4. 本研究の目的と論文構成

遷移金属ヒドリド錯体は，オレフィン類の水素化，ヒドロシリル化などの触媒的有機合成反応の重要な中間体であり，その構造および反応性に与える諸因子を検討することは，選択的な有機分子変換反応を達成する上で，有機合成化学のみならず錯体化学の観点からも非常に重要なことである．また，遷移金属ヒドリド錯体の多核化に関する反応機構は，これまでに十分に理解されているとは言い難い．

そこで本研究では，遷移金属ヒドリド複核錯体の合成，生成機構および各種遷移金属ヒドリド錯体とメチレンシクロプロパンの反応，ヒドリド錯体による小員環炭化水素の付加，異性化などを錯体化学の観点から精密に解析し，反応途中で生成する有機遷移金属錯体の構造を決定することで，錯体の構造が反応に与える諸因子を明らかにすることを目的とした．

第2章では， $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ と二級ホスフィンの反応により，ホスフィド架橋を有する直線状および環状ヒドリド複核錯体を合成し，それらの生成経路を明らかにするとともに，環状ヒドリド複核錯体と様々な有機分子の反応について検討した．

第3章では，白金錯体を触媒として，小員環歪み化合物であるメチレンシクロプロパン類のヒドロシリル化および異性化反応において，三員環上の置換基の効果を検討した．その反応機構の検討において，白金ヒドリド錯体が触媒活性種であることを明らかにした．

第4章では，置換基としてフェネチル基をもつメチレンシクロプロパンや末端アルキンと $\text{Rh}(\text{I})$ および $\text{Ir}(\text{I})$ ヒドリド錯体の反応を検討した．生成した錯体の違いから，金属中心が錯体形成に与える諸因子を考察した．さらに，スピロ構造を有する基質と $\text{Rh}(\text{I})$ ヒドリド錯体の反応も併せて検討した．

第5章では，本論文を総括した．

References

- 1) Hieber, W.; Leutert, F.; *Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 360.
- 2) Wilkinson, G.; Birmingham, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3421.
- 3) Chatt, J.; Duncanson, L. A.; Shaw, B. L. *Chem. Ind. (London)*, **1958**, 859.
- 4) Chatt, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc.* **1962**, 5075.
- 5) μ_4 -H: (a) Budzichowski, T. A.; Chisholm, M. H. J.; Huffman, C.; Eisenstein, O. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 203; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 191. (b) Budzichowski, T. A.; Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Kramer, K. S.; Eisenstein, O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2563.; μ_5 -H: (c) Bau, R.; Drabnis, M. H.; Garlaschelli, L.; Klooster, W. T.; Xie, Z.; Koetzle, T. F.; Martinengo, S. *Science* **1997**, *275*, 1099, and references therein; μ_6 -H: (d) Broach, R. W.; Dahl, L. F.; Longoni, G.; Chini, P.; Schultz, A. J.; Williams, J. M. *Adv. Chem. Ser.* **1978**, *167*, 93. (e) Eady, C. R.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Malatesta, M. C.; Machin, P.; McPartlin, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 945. (f) Jackson, P. F.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; McPartlin, M.; Nelson, W. J. H.; Rouse, K. D.; Allibon, J.; Mason, S. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 295. (g) Mul, W. P.; Elsevier, C. J.; Vuurman, M. A.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; de Boer, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 89. (h) Hart, D. W.; Teller, R. G.; Wei, C.-Y.; Bau, R.; Longoni, G.; Campanella, S.; Chini, P.; Koetzle, T. F. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 86.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 80. (i) Hart, D. W.; Teller, R. G.; Wei, C.-Y.; Bau, R.; Longoni, G.; Campanella, S.; Chini, P.; Koetzle, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1458. (j) Adams, R. D.; Babin, J. E.; Tanner, J. T. *Organometallics* **1988**, *7*, 2027.
- 6) Tanaka, S.; Akita, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2865.
- 7) Vaska, L. *Proc. 8th Internat. Conf. Coord. Chem.* (Gutman, V. ed.), Springer-Verlag, Vienna/New York, **1964**, 99.
- 8) Casey, C. P.; Whiteker, G. T. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 876.
- 9) (a) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451. (b) Chaudret, B.; Chung, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2314. (c) Albinati, A.; Bakhmutov, V. I.; Caulton, K. G.; Clot, E.;

- Eckert, J.; Eisenstein, O.; Gusev, D. G.; Grushin, V. V.; Hauger, B. E.; Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; McMullan, R. K.; O'Loughlin, T. J.; Pélissier, M.; Ricci, J. S.; Sigalas, M. P.; Vymenites, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7300.
- 10) Empsall, H. D.; Manzer, E.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1975**, 861.
- 11) Komiya, S.; Yamamoto, A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 523.
- 12) Geoffroy, G. L.; Pierantozzi, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8054.
- 13) Moore, E. J.; Sullivan, J. M.; Norton, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2257.
- 14) Cutler, A. R.; Todaro, A. B. *Organometallics* **1988**, *7*, 1782.
- 15) Blackburn, S. N.; Haszeldine, R. N.; Parish, R. V.; Setchfield, J. H. *J. Chem. Research (S)* **1980**, *5*, 170.
- 16) (a) Werner, H.; Esteruelas, M. A.; Otto, H. *Organometallics* **1986**, *5*, 2295. (b) Romero, A.; Santos, A.; Vegas, A. *Organometallics* **1987**, *6*, 1584. (c) Kundel, P.; Berke, H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 297. (d) Andriollo, A.; Esteruelas, M. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Sanchez-Delgado, R. A.; Sola, E.; Valero, C.; Werner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7431. (e) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 1146. (f) Echavarren, A. M.; Lopez, J.; Santos, A.; Romero, A.; Hermoso, J. A.; Vegas, A. *Organometallics* **1991**, *10*, 2371. (g) Le, T. X.; Merola, J. S. *Organometallics* **1993**, *12*, 3798. (h) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Onate, E.; Oro, L. A.; Zeier, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 1662. (i) Schaefer, M.; Wolf, J.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 85. (j) Werner, H.; Schaefer, M.; Wolf, J.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 191. (k) Werner, H.; Lass, R. W.; Gevert, O.; Wolf, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 4077. (l) Zhao, C.-Q.; Han, L.-B.; Goto, M.; Tanaka, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1929. (m) Ohtaka, A.; Kuniyasu, H.; Kinomoto, M.; Kurosawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14324. (n) Liu, S. H.; Xia, H.; Wen, T. B.; Zhou, Z.; Jia, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 737.
- 17) O'Connor, C.; Yagupsky, G.; Evans, D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 420.
- 18) Halpern, J.; Okamoto, T.; Zakhariiev, A. *J. Mol. Catal.* **1976**, *2*, 65.
- 19) Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.

- 20) Crabtree, R. H.; Holt, E. M.; Lavin, M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1986.
- 21) Thompson, M. E.; Baxter, S. M.; Bulls, A. R.; Burger, B. J.; Nolan, M. C.; Santarsiero, B. D.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203.
- 22) (a) Siegbahn, P. E. M.; Crabtree, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4442. (b) Gilbert, T. M.; Hristov, I.; Ziegler, T. *Organometallics*, **2001**, *20*, 1183.
- 23) (a) Periana, R. A.; Taube, D. J.; Gamble, S.; Taube, H.; Satoh, T.; Fujii, H. *Science* **1998**, *280*, 560. (b) Shilov, A. E. *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*; D. Riedel: Dordrecht, The Netherlands, 1984.

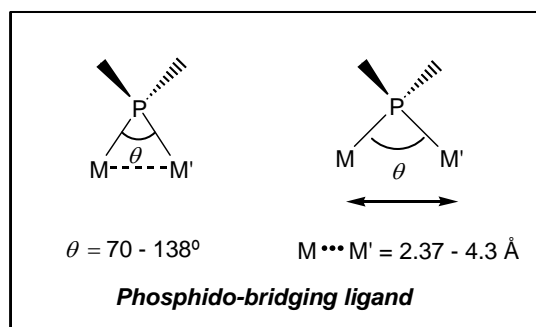
第 2 章

架橋ホスフィド配位子をもつ

白金複核ヒドリド錯体の合成と反応

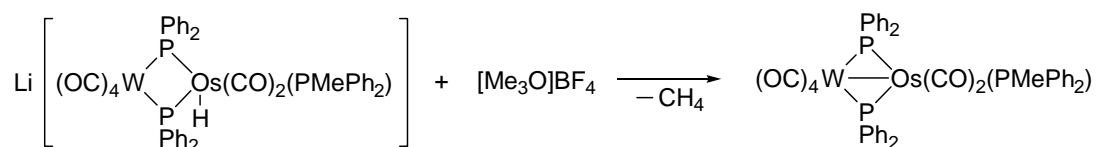
2-1 緒言

架橋ホスフィド配位子 (μ -PR₂) は、三電子供与性および金属中心を多様に架橋できる柔軟性の点から、これまでに数多くの遷移金属多核錯体の合成に用いられてきた^{1,2,3}。ホスフィドの配位は、非常に柔軟であるために、M-P-M の結合角は、約 70–138° と



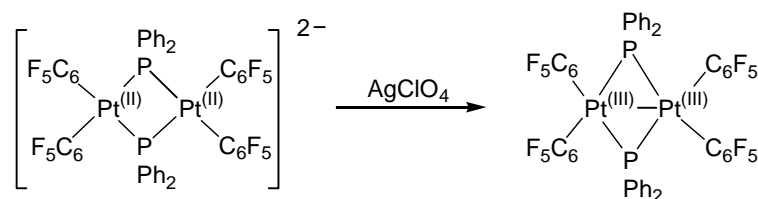
金属-金属間結合の有無により自由に変化する。金属間結合をもつ 2 つの金属は、3 Å 以下の距離をもっている。M-P 結合距離は、2.3 Å 程度であるので、ホスフィド配位子が 2 つの金属に橋架け配位すると θ は、およそ 70–80° になり、金属やリンの結合角から大きく外れた歪んだ M₂P₂ 四角形を構築する。一方、金属間結合をもたない場合には、金属間距離は大きくなり、 θ もこれにしたがって大きい値をとる。例えば、Geoffroy らは、Li[W(CO)₄](μ -PPh₂)₂OsH(CO)₂(PMePh₂) に [Me₃O]BF₄ を作用させると WOsP₂ 骨格を保ったまま、新たに W-Os 結合をもった [W(CO)₄](μ -PPh₂)₂Os(CO)₂(PMePh₂) が生成すること、反応の前後で W-P-Os 角が小さくなることを報告している (Scheme 2-1)^{4a}。

Scheme 2-1



また Cotton, Forniés らは、ホスフィド架橋白金(II) 二核錯体と AgClO₄ の反応では Pt₂P₂ 骨格を保ったまま、新たに Pt-Pt 結合が生成し、白金中心が II 価から III 価に酸化された錯体が生成することを報告している (Scheme 2-2)^{7c}。また、その際に架橋部の Pt-P-Pt の結合角は、およそ 103° から 73° まで変化する。これらの錯体において、それぞれ分子内の中心に対称中心をもつために、Pt₂P₂ 骨格は、同一平面上に位置している。

Scheme 2-2



このようにホスフィド配位子は 様々な橋かけ配位構造に柔軟に対応できるため、多くの金属を用いて同種 (Figure 2-1)⁵, 異種 (Figure 2-2)⁶ 金属多核錯体の合成が報告されている。

これまでにホスフィド架橋白金二核錯体の合成^{7,8,9,10} は、数多く報告され、

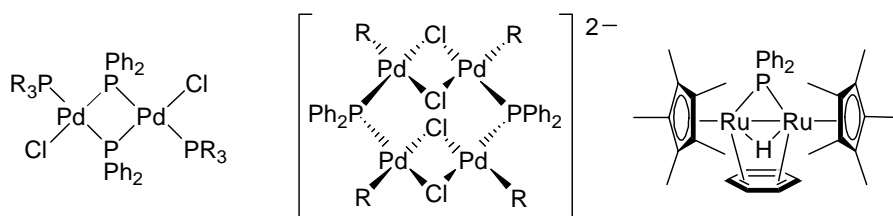


Figure 2-1. Phosphido-bridging homometallic complexes.

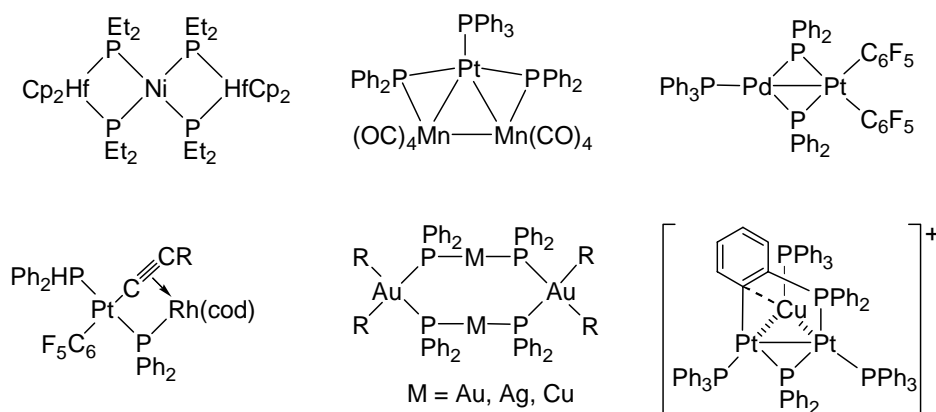
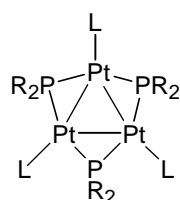


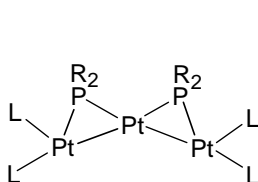
Figure 2-2. Phosphido-bridging heterometallic complexes.

またホスフィド架橋白金三核錯体も精力的に研究されている。このホスフィド架橋白金三核錯体における 3 つの白金の配位様式は、大きく分けて、最も安定で良く知られている環状^{11,12}, ならびに屈曲状¹³, さらに報告例が少ない直線状¹⁴ の 3 つに分類することができる (Figure 2-3)。

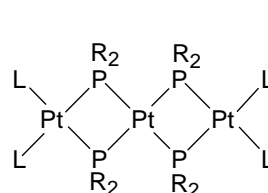
Triangular Type



Bent Type

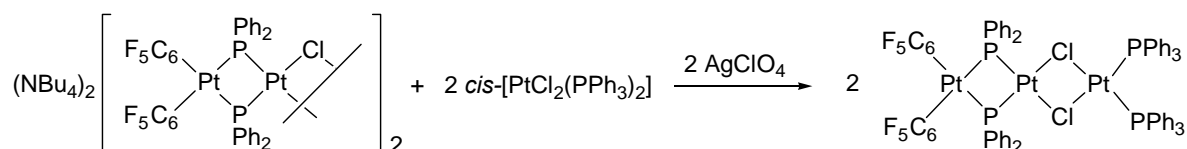


Linear Type



Forniés らは ,ホスフィド架橋直線状白金三核錯体を二通りの方法 ($\text{Pt}_4 + \text{Pt}_1 + \text{Pt}_1 \rightarrow 2 \text{Pt}_3$ (Scheme 2-4) ^{14a} , および $\text{Pt}_2 + \text{Pt}_1 \rightarrow \text{Pt}_3$ (Scheme 2-5) ^{14b}) で得ている . しかし , 直線状白金三核錯体が得られる生成機構については , 明らかにされていない ¹⁵ .

Scheme 2-4



Scheme 2-5

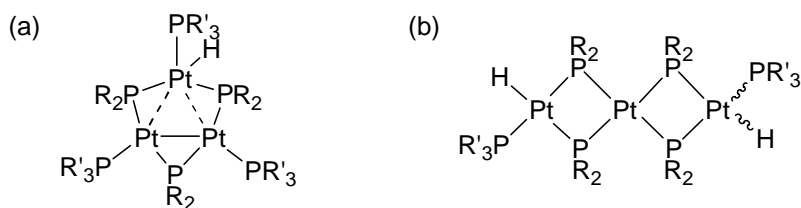
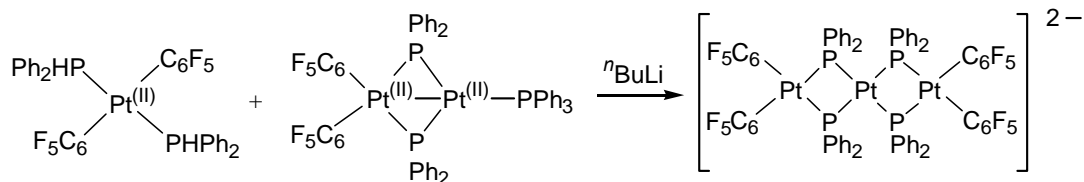


Figure 2-4. Phosphido-bridged triplatinum complexes of (a) cyclic type and (b) linear type.

そこで本章では , $\text{Pt}(\text{PET}_3)_3$ と R_2PH ($\text{R} = \text{Ph}, \text{}^t\text{Bu}$) の反応による架橋ホスフ

イド配位子をもつ二核および直線状三核白金ヒドリド錯体の合成，ならびにこれらの生成機構について述べる．反応を詳細に検討することにより，これまでに報告例の少ない 46 電子の環状三核白金ヒドリド錯体 (Figure 2-4 (a)) から直線状白金三核ヒドリド錯体 (Figure 2-4 (b)) へ骨格変換反応がおこることを明らかにすることができた．また，環状三核白金ヒドリド錯体と，ヒドロシランおよびアールボロン酸の反応についてもあわせて述べる．

2-2. ホスフィド架橋をもつ直線状および環状白金複核錯体の合成

Pt(PEt₃)₃ と Ph₂PH をモル比 1:2, 室温, ベンゼン中で 12 時間, その後, 真空乾燥した後, ヘキサン中で 96 時間反応をおこなうと直線状三核白金(II) 錯体 [Pt₃H₂(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₄] (1) が 収率 80% で生成した (eq 2-1).

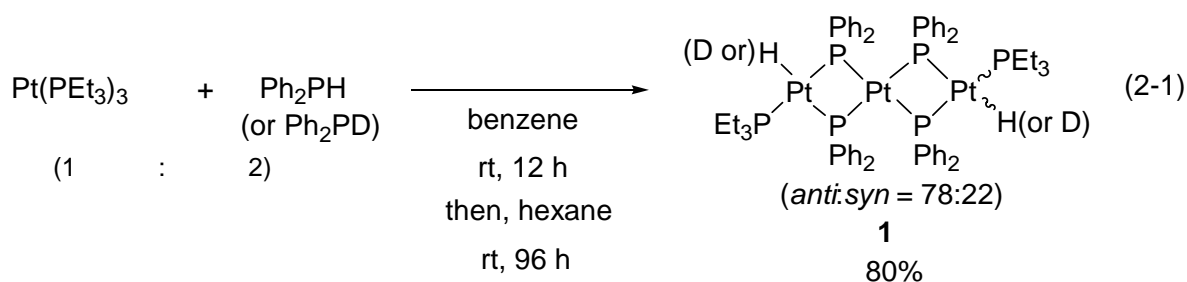


Figure 2-5 に 1·Me₂CO の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を, Table 2-1 に主な結合距離と結合角を示す.

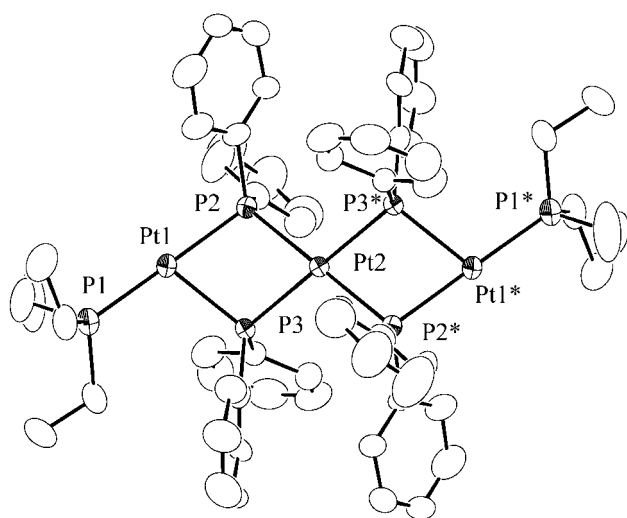


Figure 2-5. ORTEP drawing of *anti*-1·Me₂CO with 50% thermal ellipsoidal plots. Atoms with asterisks are crystallographically equivalent to those having the same number without asterisks. Hydrido ligands were not located. The hydrogen atoms and Me₂CO are omitted for simplicity.

Table 2-1. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of *anti*-1·Me₂CO.

Pt(1)–P(1)	2.277(4)
Pt(1)–P(2)	2.352(3)
Pt(1)–P(3)	2.336(4)
Pt(2)–P(2)	2.353(3)
Pt(2)–P(3)	2.357(3)
Pt(1)···Pt(2)	3.572(1)
P(2)···P(3)	2.865(5)
P(1)–Pt(1)–P(2)	178.0(2)
P(1)–Pt(1)–P(3)	105.3(1)
P(2)–Pt(1)–P(3)	75.3(1)
P(2)–Pt(2)–P(3)	74.9(1)
Pt(1)–P(2)–Pt(2)	98.8(1)
Pt(1)–P(3)–Pt(2)	99.1(1)
P(2)–Pt(2)–P(2)*	180.0
P(3)–Pt(2)–P(3)*	180.0

この分子は、Pt(2) 上に結晶学的対称中心を有しており、平面四配位構造をとっている 3 つの白金(II) 中心が直線状に位置し、それぞれの白金中心間を μ -PPh₂ 配位子が架橋している。2 つの末端の白金中心にはそれぞれ PEt₃ が配位している。X 線結晶構造解析からは、ヒドリド配位子の位置を決めることはできなかった。しかし、後述するようにこの錯体は、分子内に 2 つのヒドリド配位子を含んでおり、末端の平面四配位の白金の空になっている配位座をヒドリドが占めていると考えられる。錯体 1 の PEt₃ 配位子は、3 つの白金中心がなす直線に対して、逆の方向に位置した *anti* 体であることがわかる。Pt(1) および Pt(2) の配位平面がなす角度は、147.0° であった。Pt...Pt 間の距離は、3.572(1) Å であり、金属-金属結合は、存在しないことを示している。Pt₂P₂ 部位における Pt-P-Pt の結合角 (Pt(1)-P(2)-Pt(2) = 98.8(1)°, Pt(1)-P(3)-Pt(2) = 99.1(1)°) は、P-Pt-P の結合角 (P(2)-Pt(1)-P(3) = 75.3(1)°, P2-Pt2-P3 = 74.9(1)°) よりも大きくなっていた。橋かけホスフィド配位子の結合角は、sp³ 混成であることを考慮すると理想的には 109° に近く、一方、平面四角形の Pt(II) 中心の結合角は、90° に近いことが理想的である。したがって、橋かけ配位で Pt₂P₂ 四角形を形成する場合には、両方の結合角がこれらより小さくなる必要がある。上記の結果はこのような状況によるものであり、末端にペンタフルオロフェニル基をもつジフェニルホスフィド架橋直線状三核錯体でも同様の結果となっている^{14b}。

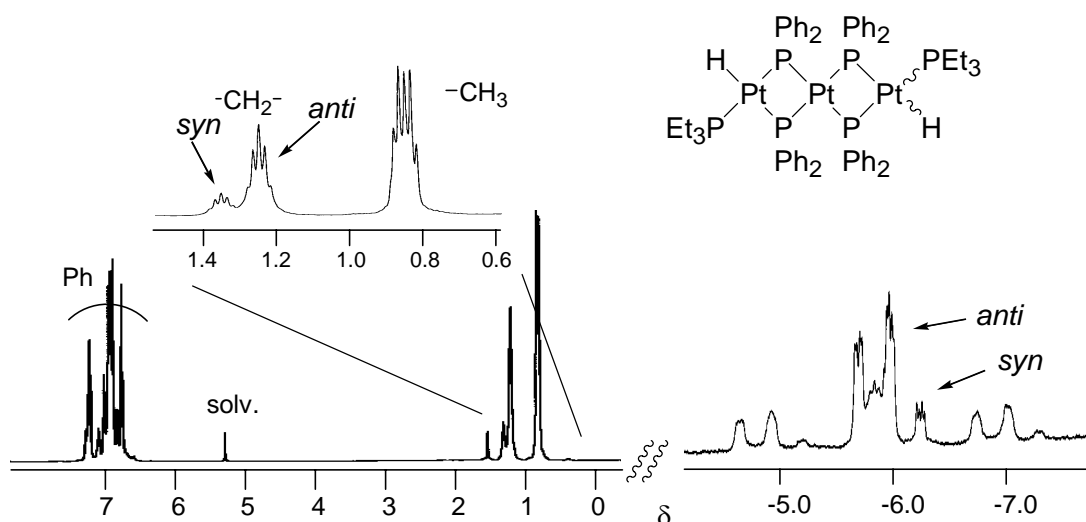


Figure 2-6. ¹H NMR spectrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) of 1.

Figure 2-6 に示す錯体 **1** の ^1H NMR スペクトルでは、ヒドリドのシグナルが $\delta -5.83$ ($^2J(\text{H-P}) = 10, 22, 142$ Hz, $^1J(\text{H-Pt}) = 1032$ Hz) および $\delta -6.10$ ($^2J(\text{H-P}) = 11, 23, 142$ Hz, $^1J(\text{H-Pt}) = 1036$ Hz) に積分比 78:22 で観測された。 $^2J(\text{H-P})$ のうち大きな結合定数 (142 Hz) は、ヒドリドの *trans* 位にあるリン原子によるものであり、他の 2 つは、*cis* 位のリン原子とのカップリングに帰属される。強度の異なる 2 つのシグナルの存在は、溶液中でこの錯体が 2 つの異性体混合物として存在することを示唆し、そのうちの一方は、X 線結晶構造解析で構造決定した *anti* 体、もう一方は、その異性体である 2 つのヒドリドが 3 つの白金中心に対して同じ側にある *syn* 体であると考えられる。前者のシグナル ($\delta -5.83$) は、溶液中では主成分であることから、X 線結晶構造解析により構造が決定された *anti* 体に、後者のシグナル ($\delta -6.10$) を *syn* 体に帰属した。

Ph_2PD と $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ の反応により生成した **1'** の ^1H NMR スペクトルには $\delta -5.83$ および -6.10 にシグナルは、観測されなかった。しかし、 ^2H NMR スペクトルでは Figure 2-7(b) に示すように同様の位置にシグナルが観測されたことから、錯体 **1** のヒドリドは、 Ph_2PH (または Ph_2PD) のリンに結合した水素であることがわかった。

Figure 2-8 に示した **1** の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルでは、3 種類のシグナルが観測され、末端の白金原子に結合した PEt_3 配位子のシグナルは、 $\delta 18.6$ ($^2J(\text{P-P}) = 308$ Hz, $^1J(\text{P-Pt}) = 2294$ Hz) に観測された。 $\mu\text{-PPh}_2$ 配位子に帰属されるシグナルが $\delta -105.9$ および -118.6 に ^{195}Pt 核のサテライトを伴って観測された。これらは、 ^1H NMR スペクトルで主成分であると帰属した *anti* 体の構造に由来する。 ^{31}P 核に由来する結合定数は、 $\text{AA}'\text{BB}'\text{MM}'\text{XX}'\text{X}''$ スピン系 (架橋ホスフィド (AA': 末端のリン原子の *trans* 位および BB': ヒドリド配位子の *trans* 位), 末端のリン原子 (MM'), および白金中心 (XX'X'')) に基づきシミュレ

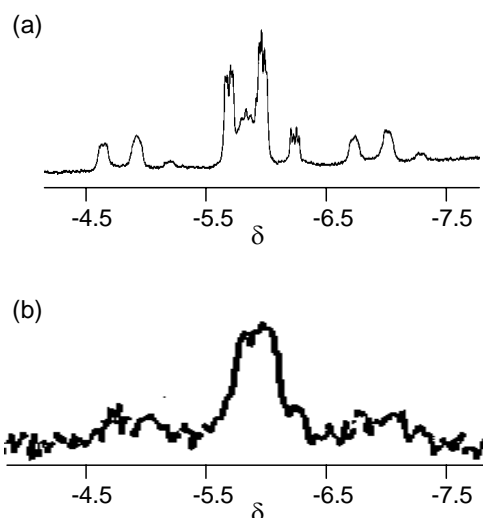


Figure 2-7. (a) ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) of hydrido signals of **1**; (b) ^2H NMR spectrum (61 MHz, CH_2Cl_2 , 25 °C) of hydrido signals of **1'**.

ーシヨンしたスペクトルより算出した．一方, *syn* 体の橋かけ μ -PPh₂ 配位子のシグナルは, *anti* 体のシグナルの近傍に観測されたが, 大きく観測される *anti* 体のシグナルと重なっているために正確な化学シフトや結合定数の決定には至らなかった．

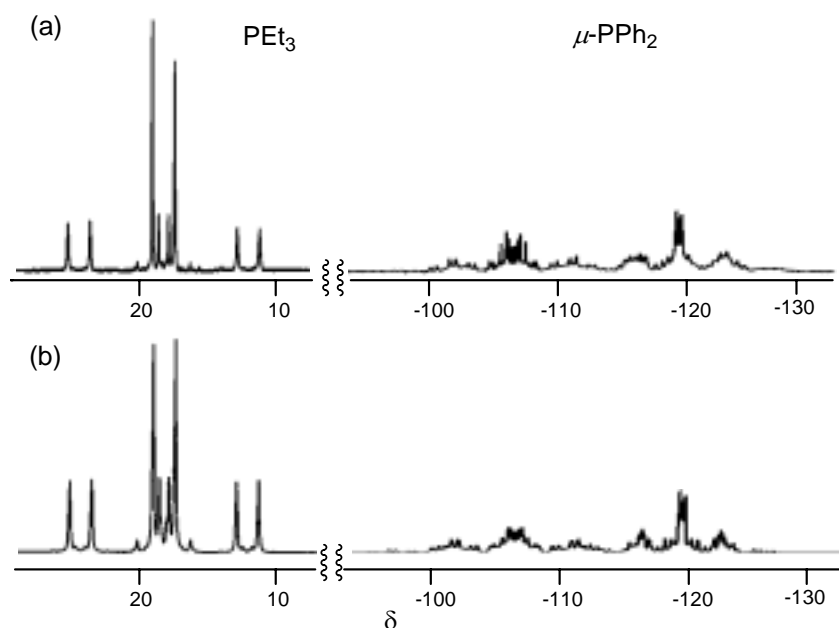
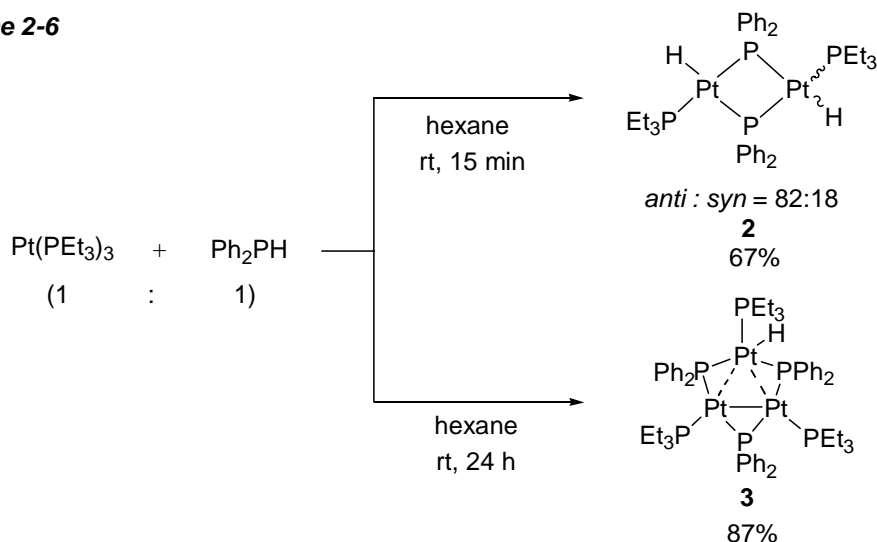


Figure 2-8. (a) Observed (CD₂Cl₂, 25 °C) and (b) calculated ³¹P{¹H} NMR spectra (202 MHz) of 1.

Pt(PEt₃)₃ と Ph₂PH の反応をモル比 1:1 , ヘキサン中 , 室温でおこなうと , 15 分後には二核白金(II) 錯体 [Pt₂H₂(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₂] (**2**) が収率 67% で , また , 24 時間後には環状三核白金錯体 [Pt₃H(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃] (**3**) が収率 87% でそれぞれ生成した (Scheme 2-6) .

Scheme 2-6



錯体 **2** は , その ³¹P{¹H} NMR スペクトルを以前に報告されているスペクトルデータ¹⁸の比較および ESI-MS スペクトルにより , 構造を確認した . **2** の ¹H NMR スペクトルより *anti* および *syn* 体が 82:18 の比で生成していることがわかった . ホスフィド架橋配位子の ³¹P{¹H} NMR シグナルの化学シフトは , 錯体構造についての非常に有用な情報をもたらす . 例えば , ホスフィド架橋配位子が金属間を架橋している場合に ³¹P 核のケミカルシフトが δ +300 ~ +50 であるならば金属-金属結合が存在し , 一方 , δ +50 ~ -200 であるならば金属-金属結合は , 存在しない¹⁹ . 錯体 **1** , **2** の ³¹P{¹H} NMR スペクトルより , いずれの錯体においても白金-白金間では結合をもたないことがわかる .

錯体 **3**・Ph₂PH の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を Figure 2-9(a), (b) に , 主な結合距離と結合角を Table 2-2 に示す .

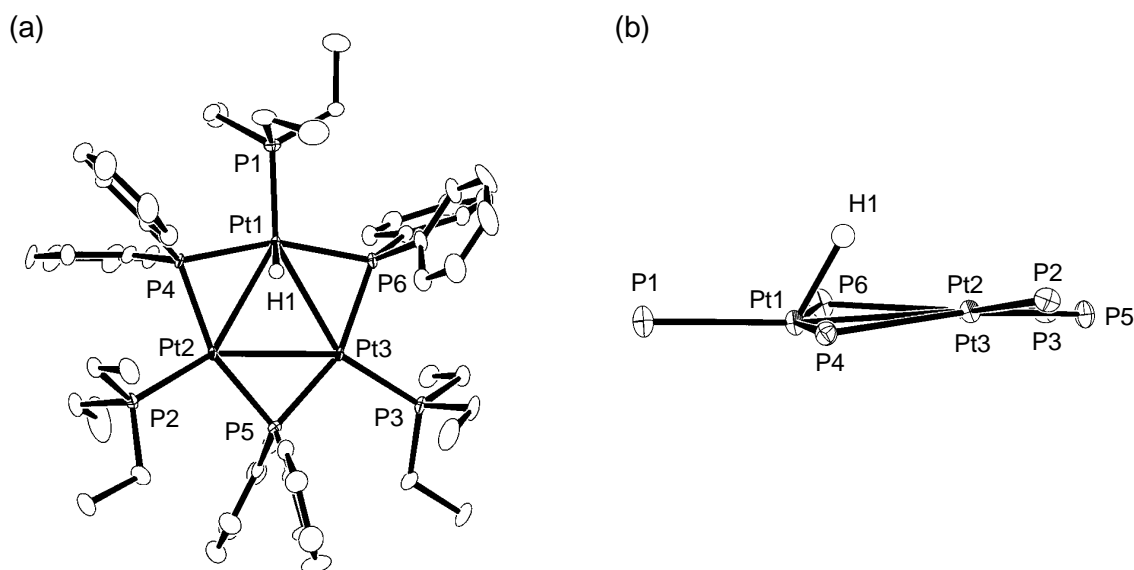


Figure 2-9. ORTEP drawings of (a) top view and (b) side view of **3**·Ph₂PH with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms except hydrido proton, and Ph₂PH are omitted for simplicity.

Table 2-2. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **3**·Ph₂PH.

Pt(1)–Pt(2)	2.9929(4)	Pt(2)–Pt(1)–Pt(3)	60.281(9)
Pt(1)–Pt(3)	2.9784(4)	Pt(1)–Pt(2)–Pt(3)	59.621(9)
Pt(2)–Pt(3)	2.9983(3)	Pt(1)–Pt(3)–Pt(2)	60.099(9)
Pt(1)–P(1)	2.242(2)	Pt(1)–P(4)–Pt(2)	82.25(6)
Pt(2)–P(2)	2.244(2)	Pt(1)–P(6)–Pt(3)	81.32(6)
Pt(3)–P(3)	2.244(2)	Pt(2)–P(5)–Pt(3)	82.73(6)
Pt(1)–H(1)	1.4(1)	P(1)–Pt(1)–H(1)	117(4)

"Pt₃(μ-PPh₂)₃" 部分は、やや長い Pt–Pt 結合距離 (Pt(1)–Pt(2) = 2.9929(4) Å, Pt(1)–Pt(3) = 2.9784(4) Å および Pt(2)–Pt(3) = 2.9983(3) Å) をもち、ほぼ正三角形構造を有している。それらの距離は、白金の原子半径の和 (2.774 Å)²⁰ より長い。すでに報告されている一般的な環状白金三核錯体の金属–金属相互作用をもつ距離の範囲内にある^{11a,b,f,21}。ヒドリド配位子は、Pt(1) に結合しており、その結合距離 (1.4 Å) は、金属–ヒドリド結合の範囲内にある。またヒドリド配位子は、配位平面より垂直からやや Pt₃ 三角形の内側へ配向している (P(1)–Pt(1)–H(1) = 117(4)°)。Pt(1) 周囲の結合パラメーターと、Pt(2) および

Pt(3) 周囲の結合パラメーターには大きな違いは，みとめられなかった．ヒドリド配位子による構造パラメーターへの影響は，小さいが Pt(2)–Pt(1)–Pt(3) の角度 (60.281(9)°) は，やや他の 3 つの白金原子がなす結合角 (59.621(9)° , 60.099(9)°) より大きい．これらの結果より 錯体 **3** においては，形式的に 2 つの Pt(I) 中心と 1 つの Pt(II) 中心をもつことがわかる．また環状白金三核錯体においてヒドリド配位子は，三重架橋 (μ_3 -H) 構造をとることも知られている．Mealli は，理論計算によって，一般的な白金–ヒドリド間の結合距離である 1.5 Å で 3 つの白金間を三重架橋するためには，Scheme 2-7 に示したように白金–白金間の結合距離が 2.6 Å でなければならないことを報告している²²．

Scheme 2-7

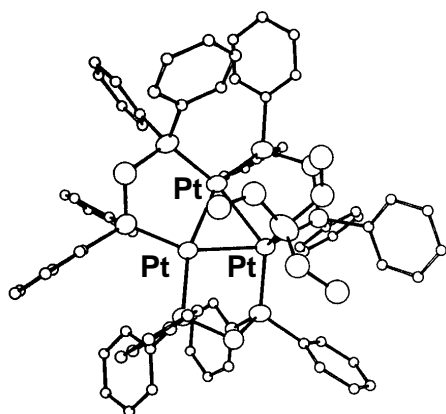
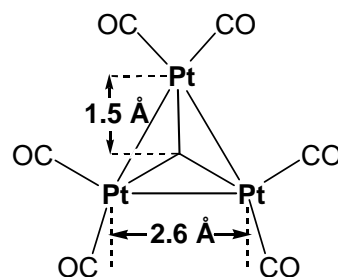


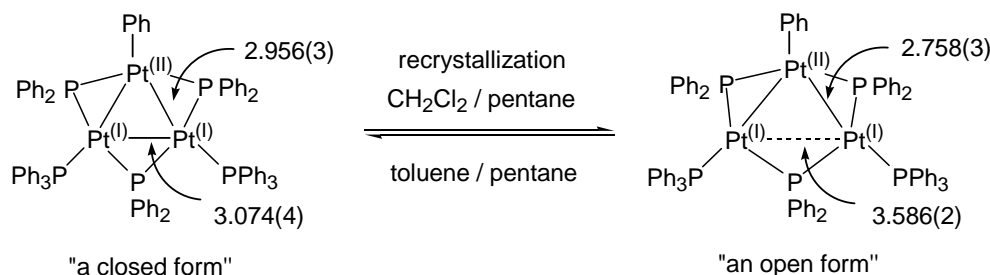
Figure 2-10. ORTEP drawings of $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-dppm})_3\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{PF}_6$

実際に，Puddephatt らによって合成された三重架橋ヒドリドをもつ環状白金三核錯体 $[\text{Pt}_3(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-dppm})_3\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{PF}_6$ の白金–白金間の結合距離 (Pt–Pt = 2.592(1)–2.705(1) Å)²³ は，Mealli の結果に良い一致を示している (Figure 2-10) . その錯体においてヒドリド配位子は，理論計算より P(OMe)₃ 配位子をもつ 1 つの白金中心に強く配位していることが明らかとなっている．これらの結果から，今回得られた錯体 **3** においては，白金–白金間の結合距離がいずれも 3 Å 程度であり，ヒドリド配位子は架橋構造をとれる位置にはないために末端ヒドリドとして存在していると考えている．

錯体 **3** の類似の環状 Pt(II)–Pt(I)–Pt(I) 錯体は，以下に述べるように 44 電子のものが数多く知られているが，錯体 **3** は，あまり報告例がない 46 電子錯体^{11h} である．Bender と Braunstein らは，これまでに 2 つの Pt(I) 中心と 1 つの Pt(II) 中心をもつ 44 電子環状白金三核錯体 $[\text{Pt}_3(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_3]$ を報告している^{11a,11f} . その結晶には，3 つの同様な長さの Pt–Pt 結合距離 (2.956(3) Å および 3.074(4) Å) をもつ “a closed form” と呼ばれる構造をもつものと，2 つ

の短い Pt–Pt 結合 (2.758(3) Å) と 1 つの長い Pt...Pt 結合距離 (3.586(2) Å) をもつ “an open form” と呼ばれる構造をもつものの 2 つがあり, それぞれは異なる再結晶溶媒を用いることで得られる (Scheme 2-8) .

Scheme 2-8



錯体 **3** は, Pt–Pt 結合の距離がほぼ等しいため “a closed form” 類似体であるといえる. また μ -PPh₂ 配位子は, Pt–Pt 間を架橋しており, 架橋部位の結合距離は, Pt–P = 2.264(2)–2.291(2) Å, また結合角は, Pt–P–Pt = 81.32(6)–82.73(6)° であった. Figure 2-9(b) に示すように 6 つのリン原子は, ほぼ 3 つの白金中心がなす平面上に位置していた. 架橋部位である P(4), P(5) および P(6) は, 白金中心からなる平面よりそれぞれ +0.1932, +0.1516, –0.2568 Å の距離にあるのに対して, 末端の PEt₃ である P(1), P(2) および P(3) と白金平面の距離は, 小さくそれぞれ –0.1606, –0.0967, +0.0463 Å 程度であった.

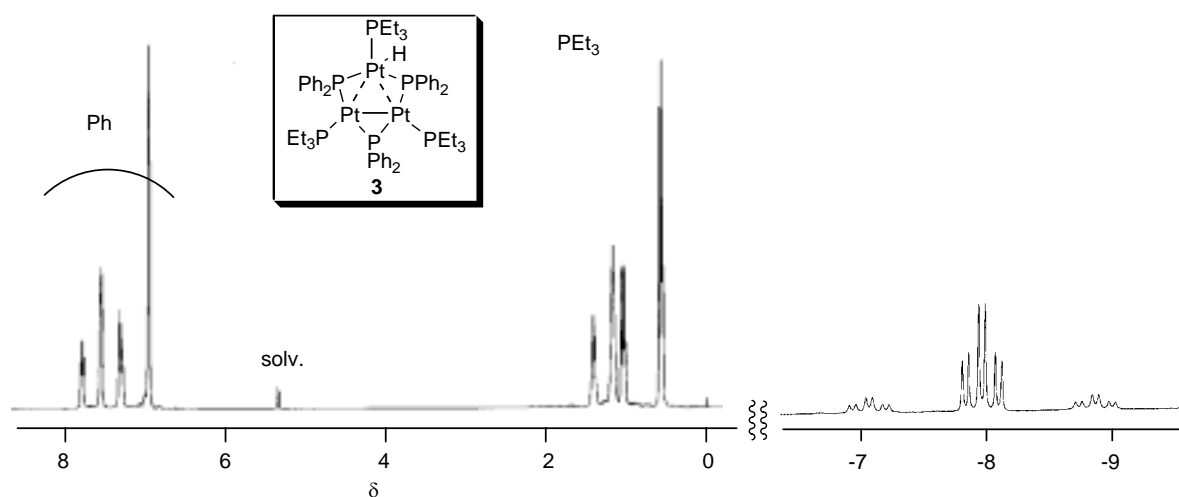


Figure 2-11. ¹H NMR spectrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) of **3**.

Figure 2-11 に錯体 **3** の ^1H NMR スペクトルを示す。ヒドリドのシグナルは、 $\delta -7.98$ にダブルット ($^2J(\text{H-P}) = 26$ Hz) オブトリプレット ($^2J(\text{H-P}) = 66$ Hz) として ^{195}Pt 核によるサテライト ($^1J(\text{H-Pt}) = 899$ Hz) を伴って観測された。一般に $\text{PtH}(\text{PEt}_3)_n$ 錯体²⁴において、 PEt_3 配位子の *cis* 位にヒドリドが位置する場合 (平面四配位構造の場合、結合角が 90°) には $^2J(\text{H-P})$ の値は、 $14 \sim 30$ Hz であり、*trans* 位の場合 (平面四配位構造の場合、結合角が 180°) には、 $150 \sim 162$ Hz である。錯体 **3** において、その結合定数が 26 Hz であることと、X 線結晶構造解析の結果、得られた H-Pt-PEt_3 の結合角が $117(4)^\circ$ であることは、スペクトルデータの傾向と良い一致を示している。さらに末端の PEt_3 基ならびに架橋部の $\mu\text{-PPh}_2$ 基由来のシグナルは、それぞれが非等価な 2 種類 (,) のシグナルとして観測され、その積分比は、 $1:2$ であることから溶液中でもヒドリド配位子は、3 つの白金中心のうち 1 つの白金中心上に結合しており、金属間のヒドリド移動が NMR のタイムスケールではおきていないと推察できる。

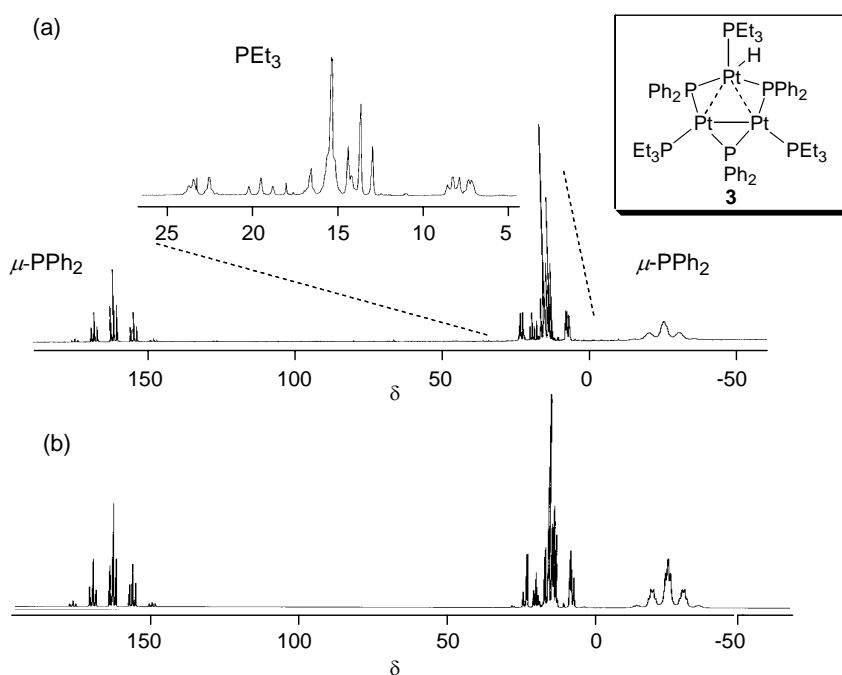


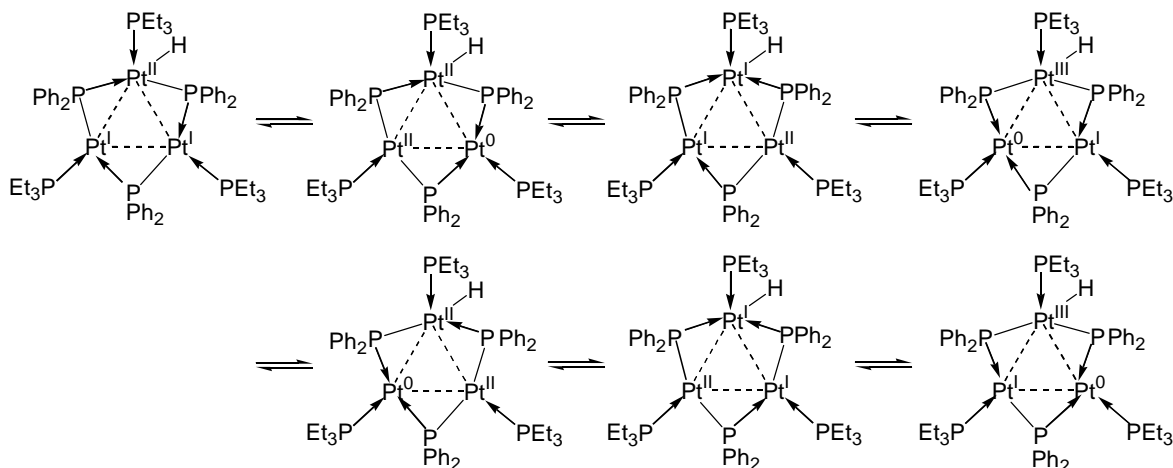
Figure 2-12. (a) Observed (CD_2Cl_2 , 25°C) and (b) calculated $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra (202 MHz) of **3**.

Figure 2-12 に示す **3** の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルからもヒドリドが配位した白金中心と配位していない白金中心が非等価であることが示唆された。4 種類のシグナルは、それぞれ異なる 2 つの架橋ホスフィド配位子と、2 つの PEt_3 配

位子に帰属することができた。2 つの $\mu\text{-PPh}_2$ 配位子のシグナルは、2:1 の積分比で $\delta -24.68$ (${}^2J(\text{P-P}) = 147, 210 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{P-Pt}) = 1960, 2239 \text{ Hz}$) および 161.50 (${}^2J(\text{P-P}) = 15, 210 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{P-Pt}) = 2700 \text{ Hz}$) に観測された。より低磁場のシグナルは、強度も小さく Pt-Pt 結合を有する 2 つの Pt(I) 中心 (Figure 2-7 における Pt(2)-Pt(3)) を架橋している $\mu\text{-PPh}_2$ 配位子に由来するものである^{11c,e-h,12,25}。シグナルの位置が低磁場側にあることは、2 つの Pt(I) 間に結合があることを示唆し、他の $\mu\text{-PPh}_2$ 配位子のシグナルの位置 ($\delta -24.68$) は、これ以外の白金間には結合がないことを示す。X 線結晶構造解析の Pt, P 周囲の結合パラメータは、Pt(I) と Pt(II) を区別するための十分な差はもたなかったが、この ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では Pt(I) 間に強い金属結合が存在し、Pt(II)-Pt(I) 間の結合はないという結果を示し、Pt(II)-Pt(I)-Pt(I) の電子配置をもつ錯体として合理的である。PEt₃ 配位子もまた、1:2 の積分比で $\delta 13.64$ (${}^2J(\text{P-P}) = 147 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{P-Pt}) = 2403 \text{ Hz}$) および 15.38 (${}^2J(\text{P-P}) = 15 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{P-Pt}) = 2942 \text{ Hz}$, ${}^2J(\text{P-Pt}) = 502 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{P-Pt}) = 48 \text{ Hz}$) に観測された。

これまでの各種 NMR スペクトルから、溶液状態における錯体 **3** は、形式的に 1 つの Pt(II) および 2 つの Pt(I) 中心をもち、Pt(I)-Pt(I) 間では結合が存在すること、錯体内でヒドライドの金属間移動が起きていないことを支持している。しかし、実際には、Scheme 2-9 に示すような 7 種類の共鳴構造をとっていると考えることができる。その中でも第 2 章 4 節で示す高い反応性から、ヒドライドが配位している白金中心が I 価である存在確立が高いと考えている。

Scheme 2-9



Pt(PEt₃)₃ と ^tBu₂PH のモル比 1:2 での 70 °C における反応では, ホスフィド架橋白金(II) 二核錯体 [Pt₂(H)₂(PEt₃)₂(μ-P^tBu₂)₂] (**4**) (72%) を与えた (eq 2-2) .

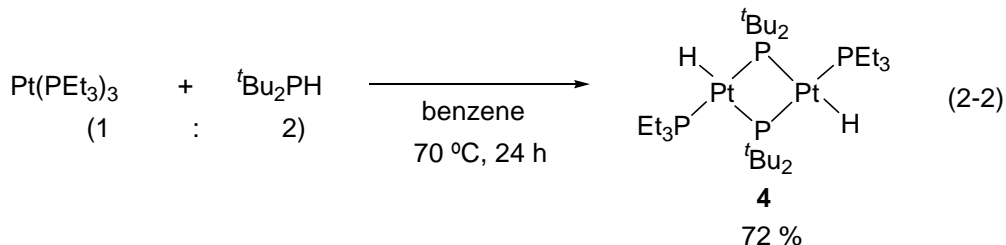


Figure 2-13 に **4** の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を, Table 2-3 に主な結合距離と結合角を示す .

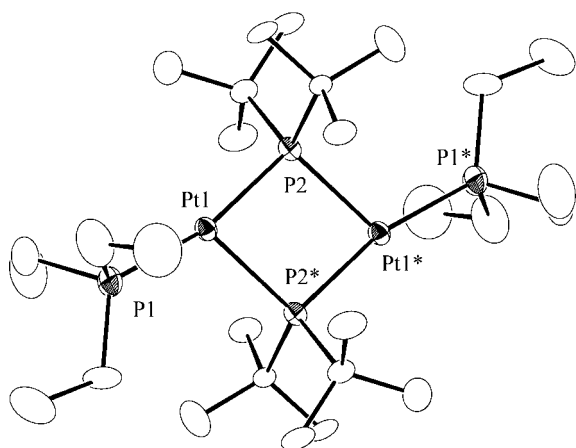


Table 2-3. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **4**.

Pt(1)–P(1)	2.277(3)
Pt(1)–P(2)	2.345(3)
Pt(1)–P(2)*	2.412(3)
Pt(1)···Pt(1)*	3.646(1)
P(2)···P(2)*	3.056(6)
<hr/>	
P(1)–Pt(1)–P(2)	166.01(12)
P(1)–Pt(1)–P(2)*	114.05(11)
P(2)–Pt(1)–P(2)*	79.93(11)
Pt(1)–P(2)–Pt(1)*	100.07(11)

Figure 2-13. Molecular structure of **4** with 50% thermal ellipsoidal plots. Atoms with asterisks are crystallographically equivalent to those having the same number without asterisks. Hydrido ligands were not located. The hydrogen atoms are omitted for simplicity.

構造解析の結果, 2 つの白金中心が μ-P^tBu₂ 配位子によって架橋されており, PEt₃ 配位子が位置している白金二核錯体であることが明らかとなった. 分子内の Pt 間の midpoint に結晶学的な対称中心をもつために, Pt₂P₂ 骨格は, 同一平面上に位置している. ヒドリド配位子の位置は, X 線結晶構造解析からは決めることができなかったが PEt₃ 配位子の位置より, 錯体 **4** は, Pt–Pt のなす直線に対して,

PEt₃ 配位子が逆側に位置している *anti* 体である¹⁶。この錯体 4 において、Pt1...Pt1* 間の距離は 3.646(1) Å と非常に長いために Pt-Pt 結合は存在しない。この長い Pt1...Pt1* 間の距離により、P2-Pt1-P2* は 79.93(11)°、Pt1-P2-Pt1* は 100.07(11)° と Pt₂P₂ 四角形は、菱形をとっている。Pt-Pt 結合が存在しない他のホスフィド架橋白金(II) 二核錯体では、P-Pt-P = 74.6–77.2°、Pt-P-Pt = 102.8–105.4° であることが知られている^{7a,7d,14a,14b}。また、ヒドリド配位子の *trans* 位の Pt-P (架橋) 結合の距離 (2.412(3) Å) は、PEt₃ 配位子の *trans* 位の Pt-P (架橋) 結合の距離 (2.345(3) Å) よりもわずかに長くなっている。これは、ヒドリド配位子のトランス影響が PEt₃ 配位子よりも大きいことを反映している。

錯体 4 の IR スペクトルは、Pt-H の伸縮に帰属される吸収を 2022 cm⁻¹ に示した。また、錯体 4 の ¹H NMR スペクトルからヒドリド配位子のシグナルは、δ -7.33 にダブルットオブダブルットとして観測され、ヒドリド配位子の *trans* 位の μ-P^tBu₂ 配位子との大きな結合定数 (151 Hz) によるカップリングを示していた。また、ヒドリド配位子は、¹⁹⁵Pt 核とのサテライト (¹J(HPt) = 903 Hz) を伴っており、この値は、末端にヒドリド配位子をもつ白金二核錯体の一般的な値 (800–1400 Hz)¹⁷ である。

Figure 2-14 に錯体 4 の ³¹P{¹H} NMR スペクトルを示す。2 つのシグナル

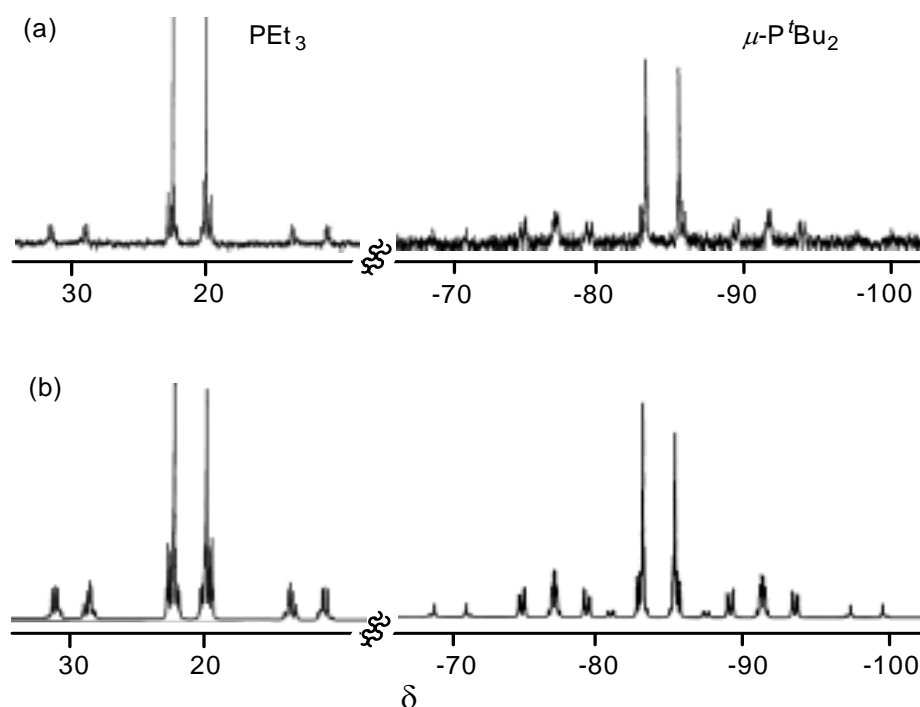


Figure 2-14. (a) Observed (C₆D₆, 25 °C) and (b) calculated ³¹P{¹H} NMR spectra (122 MHz) of 4.

(δ 22.0 (${}^2J(\text{P-P}) = -20, -15, 285 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{P-Pt}) = 1972 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{P-Pt}) = 74 \text{ Hz}$), -83.6 (${}^2J(\text{P-P}) = -15, 40, 285 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{P-Pt}) = 1496, 2016 \text{ Hz}$)) は, AA'MM'XX' スピン系に基づいたシミュレーションをおこない, これよりそれぞれの結合定数を算出した. ${}^{195}\text{Pt}$ 核のサテライトを伴う 2 種類のシグナルのうち高磁場側のシグナルは, 四員環を形成する典型的な架橋ホスフィド配位子に帰属できる. さらに架橋ホスフィドである ${}^{31}\text{P}$ 核のシグナル ($\delta -83.6$) が 1 種類のみであること, および末端ホスフィンのシグナル ($\delta -22.0$) との結合定数 (${}^2J(\text{P-P}) = 285 \text{ Hz}$) から対称構造をもつ二核錯体であることが支持される. この錯体 **4** は, X 線結晶構造解析で明らかになった *anti* 体のみが溶液中でも存在し, 異性体である *syn* 体は, 生成していない. 単離後の錯体 **4** は, 安定であり過剰の tBu_2PH 存在下でも変化することはなかった. これは, ジフェニルホスフィド架橋配位子をもつ錯体 **3** が後述するように反応性に富み, 他の錯体へと変換される結果と対照的である.

2-3. 直線状白金(II) 三核錯体の生成機構

Figure 2-15 に $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ と Ph_2PH をモル比 1:2, トルエン- d_8 中, 室温で反応させた時の ^1H NMR による生成錯体量の変化を示す.

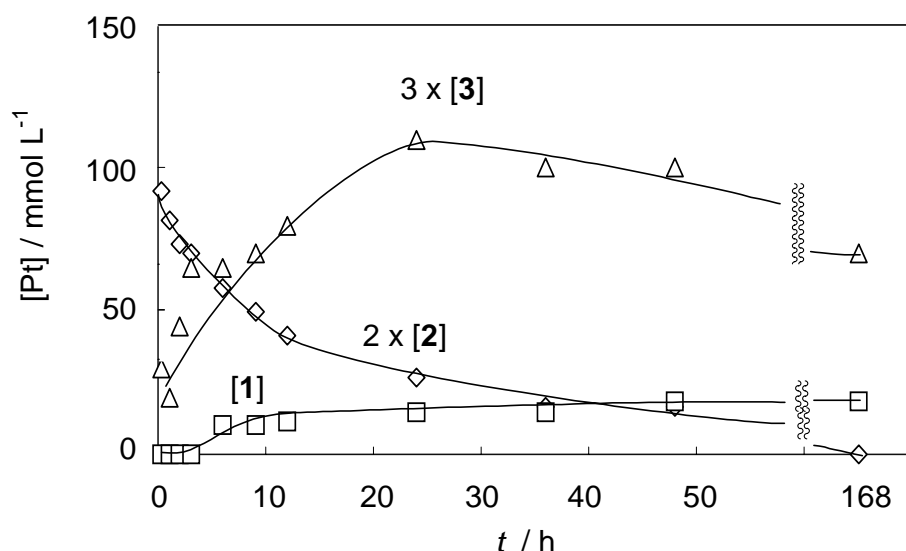
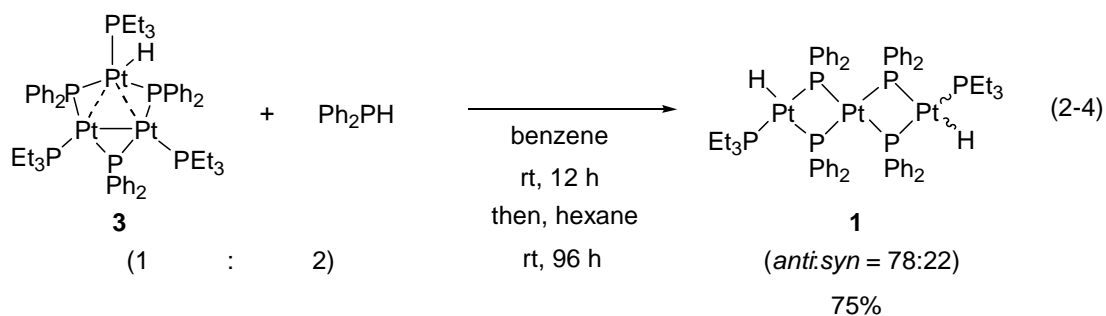
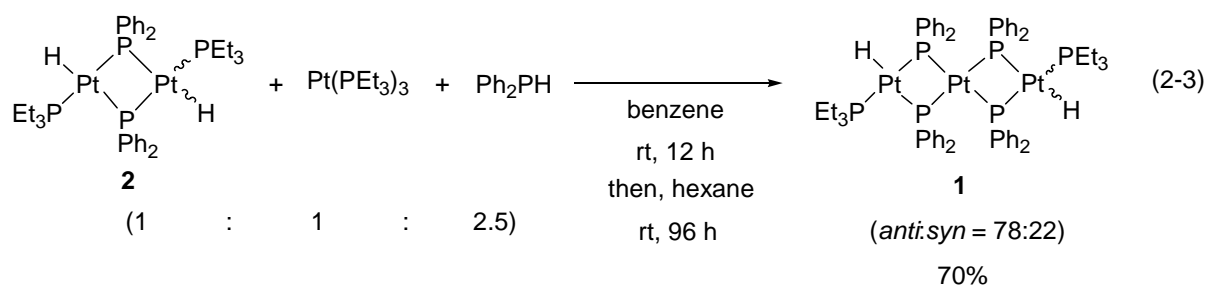


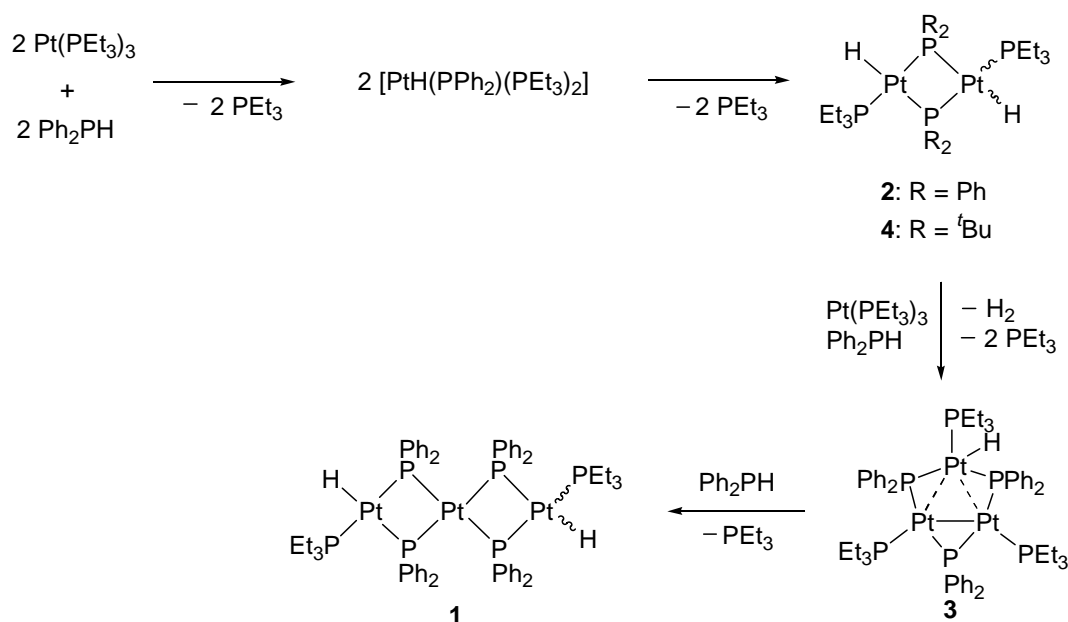
Figure 2-15. Profile of the amounts of Pt contained in the complexes during the reaction of Ph_2PH with $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ in NMR tube scale at 25 °C. $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3] = 160 \text{ mM}$ at $t = 0$.

20 分後の溶液中の ^1H NMR スペクトルでは, 錯体 2 および 3 に帰属されるヒドリドのシグナルが $\delta -5.32$ ($^2J(\text{H-P}) = 154 \text{ Hz}$, $^1J(\text{H-Pt}) = 1050 \text{ Hz}$) および -7.52 ($^2J(\text{H-P}) = 26, 67 \text{ Hz}$, $^1J(\text{H-Pt}) = 906 \text{ Hz}$) に観測され, それぞれの錯体の収率は, 55% および 18% であった. また, $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ における $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルおよび ESI-MS スペクトル (m/z 997, $[\text{Pt}_2\text{H}(\text{PEt}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2]^+$; m/z 1494, $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]^+$) の結果からも 2, 3 の生成が支持された. 時間の経過に伴い 2 の著しい減少が見られる一方, 3 の生成量が増加することから, 反応系中で 2 から 3 が生成していることが示唆される. 168 時間後, 2 が完全に消失しているにもかかわらず, 1 の収率は見かけ上, 低いままであった. これは, 錯体 1 のトルエン- d_8 への溶解度が低いためである. この反応において, 系中で生成する遊離した PEt_3 を反応系外へ取り除くことにより, 3 から 1 への変換反応は, 促進され高収率で 1 のみを得ることができた.

そこで錯体 **2**, **3** を用いて直線状三核錯体 **1** への変換を試みた。直線状三核錯体 **1** は, Ph_2PH 存在下での錯体 **2** と $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ の反応 (eq 2-3) からでも, また錯体 **3** と 2 倍モル量の Ph_2PH の反応 (eq 2-4) からでも, それぞれ収率 70% および 75% で得ることができた。いずれの反応においても反応開始後は, ベンゼン中で濃赤色溶液であり, 溶媒を除去するとオイル状赤色生成物となった。それらの反応生成物を真空乾燥し, 系中で生成する遊離した PEt_3 配位子を取り除き, ヘキサンを加えて攪拌することで PEt_3 と Ph_2PH の置換が容易に進行すると考えられる。その後, 時間の経過とともに黄色粉末である錯体 **1** が徐々に生成していくことを確認した。



Scheme 2-10

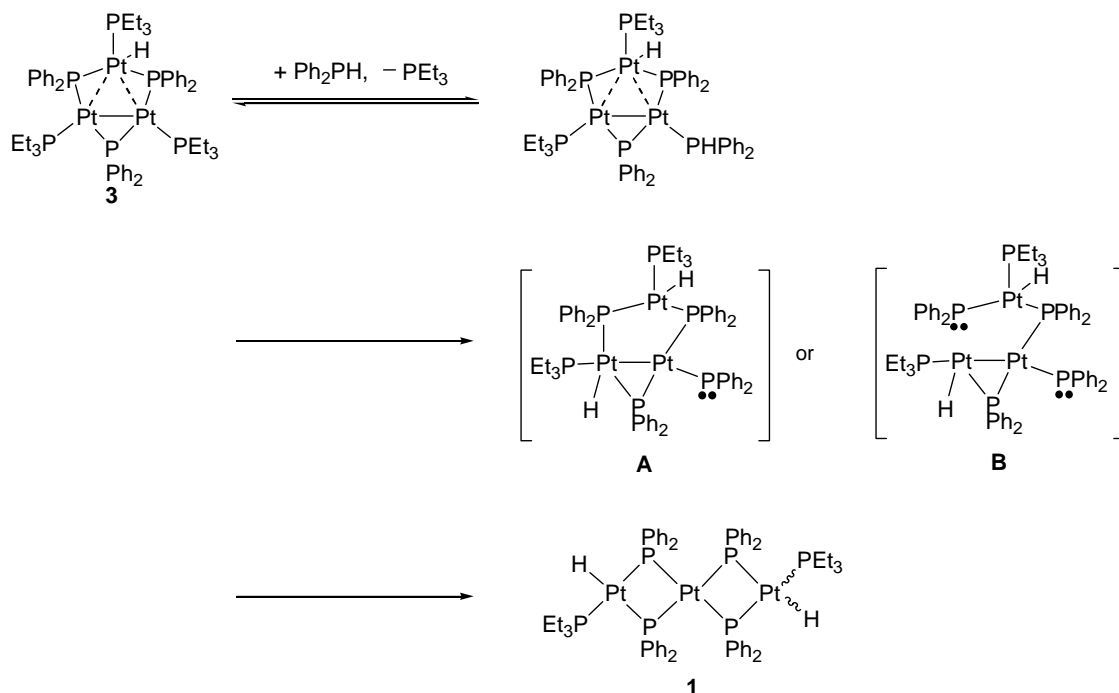


これまでの結果に基づいた二核白金錯体 **2**, **4** および三核白金錯体 **1**, **3** の予想される生成機構を Scheme 2-10 に示した。R₂PH (R = Ph, ^tBu) の Pt(PEt₃)₃ への酸化的付加により P-H 結合の開裂²⁶を伴い、中間体である白金(II)錯体 [PtH(PPh₂)(PEt₃)₂] が生成する。この錯体が PEt₃ の解離を伴い二量化することにより、二核錯体 **2**, **4** がそれぞれ生成する。この反応において ^tBu₂PH では、70 °C, 24 時間が必要であるのに対して、Ph₂PH では室温, 15 分で反応が進行する。これは、^tBu 基が立体的に嵩高いために 0 価白金錯体へのホスフィンの酸化的付加による PtH(P^tBu₂)(PEt₃)₂ の生成が円滑に進行しないためと考えられる。Ph₂PH の反応では、中間体 **2** と [PtH(PPh₂)(PEt₃)₂] の、もしくは Pt(PEt₃)₃ と Ph₂PH の反応により、環状白金三核錯体 **3** を中間体として錯体 **1** が生成する。その際に発生する水素ガスは、反応混合物の GC によって確認した。

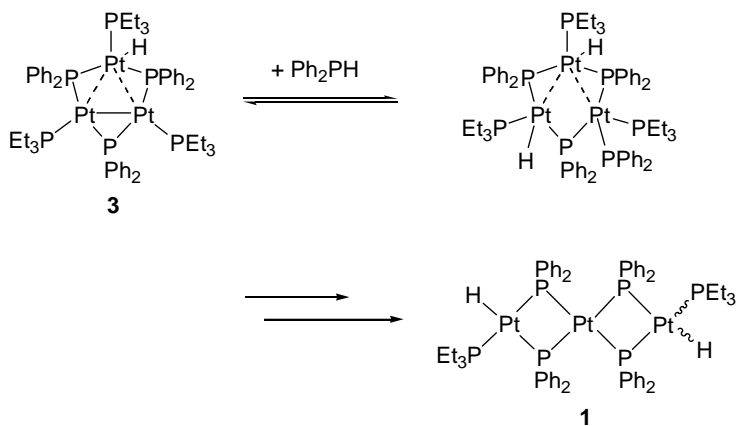
環状錯体 **3** から 直線状錯体 **1** への Pt₃ 部位の骨格変換の機構を Scheme 2-11 に示す。Ph₂PH より、錯体 **3** の Pt(I) に結合している PEt₃ 配位子の一つが置換され、もう一方の PEt₃ 配位子をもつ Pt(I) 中心へ水素の移動が起こる。それらの反応により、環状中間体 **A** が生成し、架橋している PPh₂ の組み換えにより、直線状錯体 **1** が生成する。もうひとつの可能な中間体である **B**

は 2 つの架橋配位子 PPh_2 の組み換えにより、直線状錯体 **1** を与える。Scheme 2-12 に示す 2 つの $\text{Pt}(\text{I})$ 中心に対する Ph_2PH の酸化的付加で反応が進行する可能性は、Scheme 2-12 に示した機構よりも低い。なぜならば、溶液状態において、遊離している PEt_3 を系中から取り除くことにより、錯体 **3** から錯体 **1** への変換反応が促進されるからである。

Scheme 2-11



Scheme 2-12



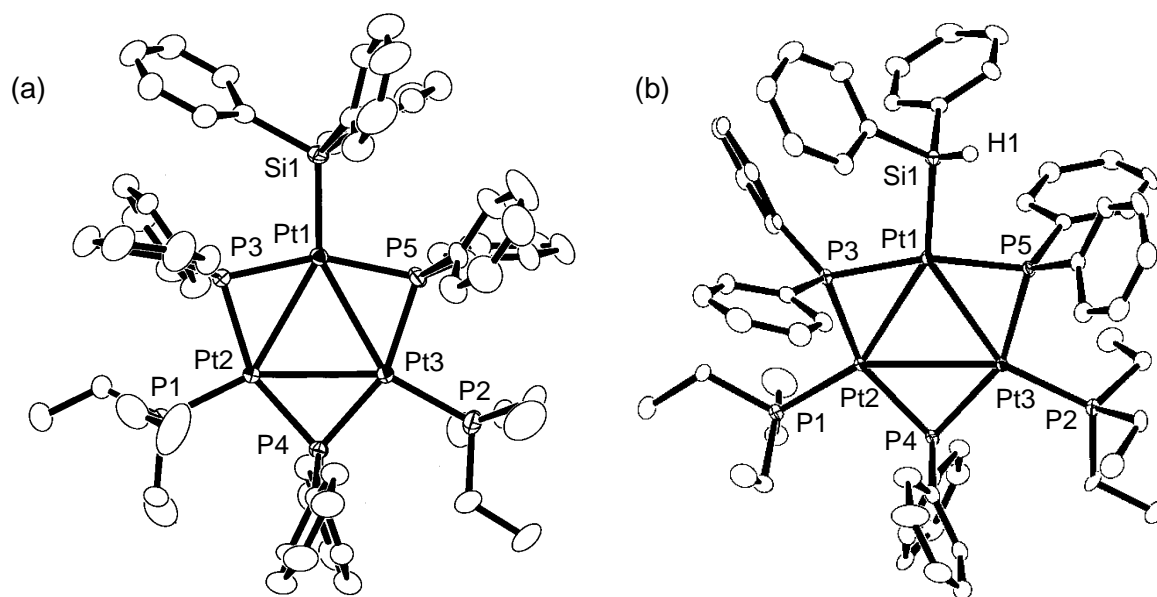


Figure 2-16. ORTEP drawings of (a) **5**, (b) **6** with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms except silyl hydrogen of **6** are omitted for simplicity.

Table 2-4. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **5** and **6**.

5		6	
3.0680(2)	Pt(1)–Pt(2)	2.9709(3)	
3.0413(3)	Pt(1)–Pt(3)	3.0090(2)	
3.0035(2)	Pt(2)–Pt(3)	3.0992(3)	
2.314(2)	Pt(1)–Si(1)	2.313(1)	
2.239(1)	Pt(2)–P(1)	2.237(1)	
2.244(2)	Pt(3)–P(2)	2.286(1)	
58.892(5)	Pt(2)–Pt(1)–Pt(3)	62.430(6)	
60.109(5)	Pt(1)–Pt(2)–Pt(3)	59.387(6)	
60.999(5)	Pt(1)–Pt(3)–Pt(2)	58.183(6)	
85.31(6)	Pt(1)–P(3)–Pt(2)	81.54(4)	
83.45(3)	Pt(1)–P(5)–Pt(3)	82.82(4)	
82.84(5)	Pt(2)–P(4)–Pt(3)	86.02(4)	

錯体 **5** の Pt₃ 部位の結合距離は，Braunstein らによって報告されている [Pt₃(PPh₃)₂{Si(OSiMe₃)₃}(μ-PPh₂)₃] とほぼ同様であった．また 3 つの Pt-Pt 結合のうち，シリル基をもつ Pt(1) を頂点としたときの底辺である Pt(2)-Pt(3) の結合距離が 3.0035(2) Å と一番短くなっていた．一方，錯体 **6** では Pt(I)-Pt(I) 結合距離 (Pt(2)-Pt(3) = 3.0992(3) Å) は，他の Pt(I)-Pt(II) 結合距離 (Pt(1)-Pt(2) = 2.9709(3) Å, Pt(1)-Pt(3) = 3.0090(2) Å) よりわずかに長くなっていた．このような構造の違いは，SiHPh₂ 配位子に比べて SiPh₃ 配位子が嵩高いためと考えている．錯体 **5** では，SiPh₃ 配位子と μ-PPh₂ 配位子のフェニル基との立体反発のため，Pt(2)-Pt(1)-Pt(3) の結合角が 58.892(5)° と一番小さいのに対して，錯体 **6** では，SiHPh₂ がより立体的に小さいので Pt(2)-Pt(1)-Pt(3) の結合角が一番大きくなっている．これらの様々な Pt-P 結合距離は，一般的な範囲内にあり，Pt-Si 結合の距離 (**5**: 2.314(2) Å, **6**: 2.313(1) Å) もこれまでに報告されているシリル白金錯体と同様である²⁹．

錯体 **6** の ¹H NMR スペクトルを Figure 2-17 に示す．シリル基上の水素は，δ 5.74 (³J(H-P) = 10 Hz, ³J(H-Pt) = 65 Hz, ²J(H-Pt) = 170 Hz) に観測された．

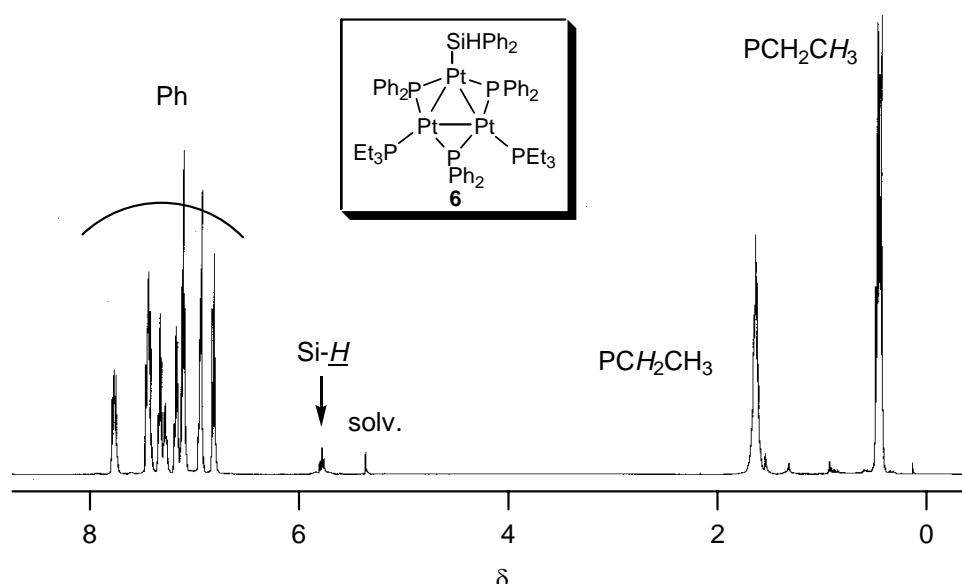


Figure 2-17. ¹H NMR spectrum (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) of **6**.

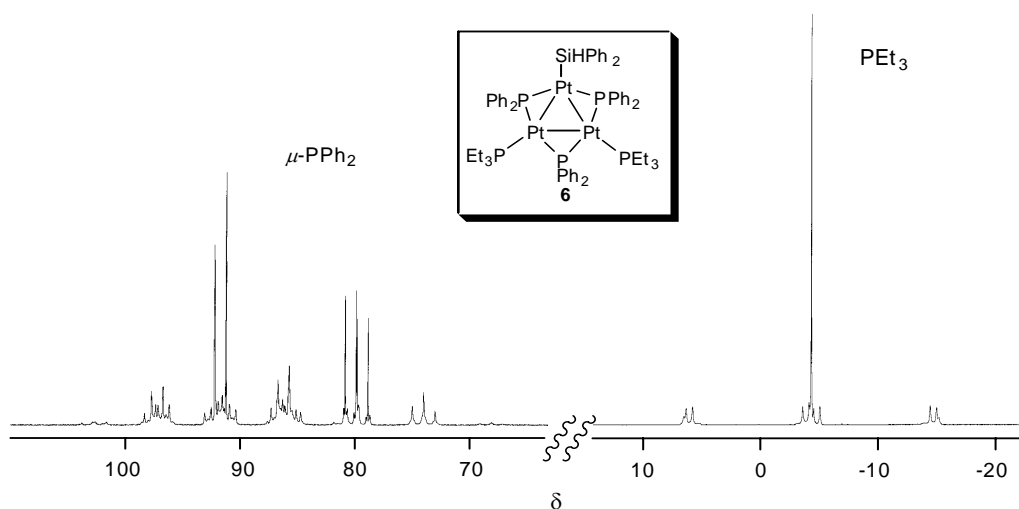


Figure 2-18. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) of **6**.

Figure 2-18 に錯体 **5** の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを示す．錯体 **6** の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルもほぼ錯体 **5** と同様のスペクトルパターンを示した．末端の PEt_3 のシグナルは， $\delta -7.68$ (**6** の場合は $\delta -4.43$) に，非等価な架橋ホスフィド配位子は，それぞれ $\delta 79.05$ と $\delta 92.49$ (**6** の場合は $\delta 79.96$ と $\delta 91.73$) に積分比 1:2 で観測され，全てのシグナルは， ^{195}Pt 核によるサテライトを伴っていた．

錯体 **3** と 2 官能性のヒドロシランである 1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの反応をモル比 1:1，50 °C でおこなうと，1 つのヒドロシランのみが選択的に反応した結果， $[\text{Pt}_3(\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H})(\text{PEt}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_3]$ (**7**) が収率 88% で生成した (eq 2-6)．

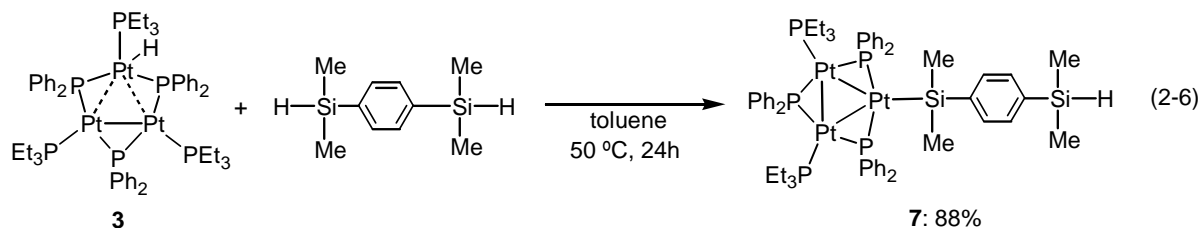


Figure 2-19 (a), (b) に錯体 **7** の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を，Table 2-5 にそれぞれの主な結合距離と結合角を示す．

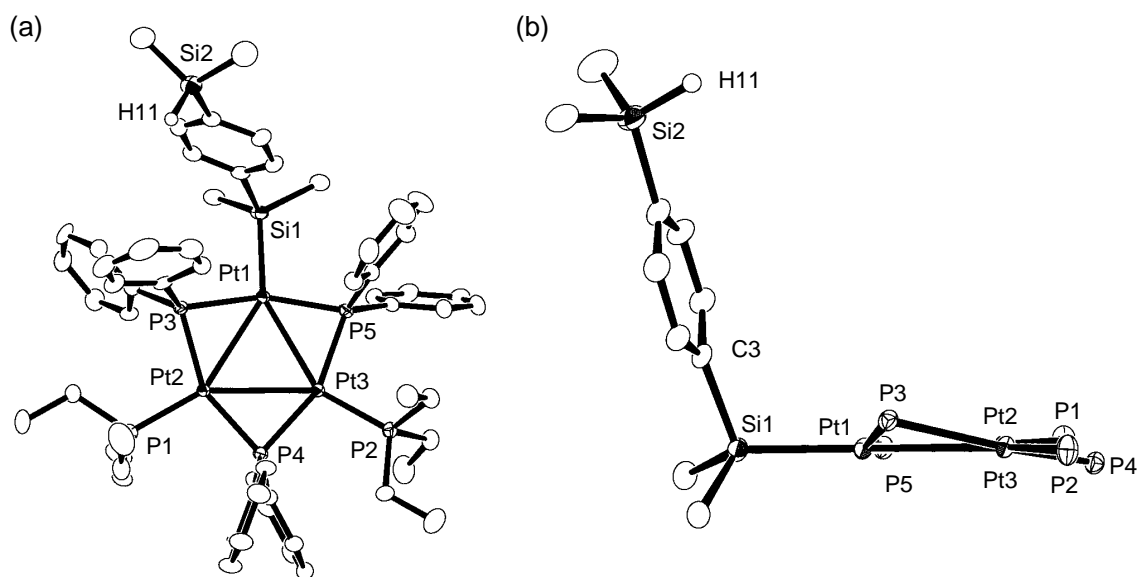


Figure. 2-19. ORTEP drawings of (a) top view and (b) side view of **7** with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms except silyl hydrogen are omitted for simplicity..

Table 2-5. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **7**.

Pt(1)–Pt(2)	3.0203(4)	Pt(2)–Pt(1)–Pt(3)	60.88(1)
Pt(1)–Pt(3)	2.9879(5)	Pt(1)–Pt(2)–Pt(3)	59.03(1)
Pt(2)–Pt(3)	3.0440(5)	Pt(1)–Pt(3)–Pt(2)	60.09(1)
Pt(1)–Si(1)	2.322(2)	Pt(1)–P(3)–Pt(2)	83.12(6)
Pt(2)–P(1)	2.239(2)	Pt(1)–P(5)–Pt(3)	81.75(7)
Pt(3)–P(2)	2.244(2)	Pt(2)–P(4)–Pt(3)	84.05(7)
Si(1)–H(11)	1.36(8)	Pt(1)–Si(1)–C(3)	110.3(3)

錯体 **7** の Pt₃ 部位の結合距離は、3 つの Pt–Pt 結合のうち、シリル基をもつ Pt(1) を頂点としたときの底辺である Pt(2)–Pt(3) の結合距離が 3.0440(5) Å と一番長くなっていた。また結合角は、Pt(2)–Pt(1)–Pt(3) の結合角が 60.88(1)^o と一番大きくなっていた。これらのことは、嵩高い SiPh₃ 配位子をもつ錯体 **6** において、Pt(2)–Pt(3) の結合距離が一番長くなっている場合には、Pt(2)–Pt(1)–Pt(3) の結合角が一番大きいという傾向に一致する。錯体 **7** の架橋 μ -PPh₂ 配位子のうち Pt(1), Pt(2) 間を架橋している P(3) が白金中心からなる

平面より -0.5244 \AA と、対称の位置にある Pt(1), Pt(3) 間を架橋している P(5) の 0.0051 \AA に対して、大きく突出していることが分かった。これにより、シリル配位子との立体障害を緩和していると考えている。また、このことは錯体 **5**, **6** において架橋配位子のリン原子が 3 つの白金中心からなる平面と、ほぼ同一平面にあることと対照的である。Pt-Si の結合距離は $2.322(2) \text{ \AA}$ (**5**: $2.314(2) \text{ \AA}$, **6**: $2.313(1) \text{ \AA}$) とわずかではあるが長いことがわかった。Pt(1) に配位しているシリル配位子における Pt(1)-Si(1)-C(3) の結合角は、 $110.3(3)^\circ$ と理想的な四面体の結合角 (109.5°) に近い値であった。

錯体 **7** の ^1H NMR スペクトルを Figure 2-20 に示す。SiMe₂C₆H₄SiMe₂H 基上のシリル水素は、 δ 4.33 ($^3J(\text{H-H}) = 3.5 \text{ Hz}$, $^1J(\text{Si-H}) = 184.0 \text{ Hz}$) に観測された。また、SiMe₂C₆H₄SiMe₂H 基上のメチル基 (δ 0.25 ($^3J(\text{H-Pt}) = 34.2 \text{ Hz}$), 0.29 ($^3J(\text{H-H}) = 3.5 \text{ Hz}$) および芳香族水素 (δ 6.82 (d, $^3J(\text{H-H}) = 7.5 \text{ Hz}$), 6.96 (d, $^3J(\text{H-H}) = 7.5 \text{ Hz}$) は、それぞれ非等価に 2 種類ずつ観測された。

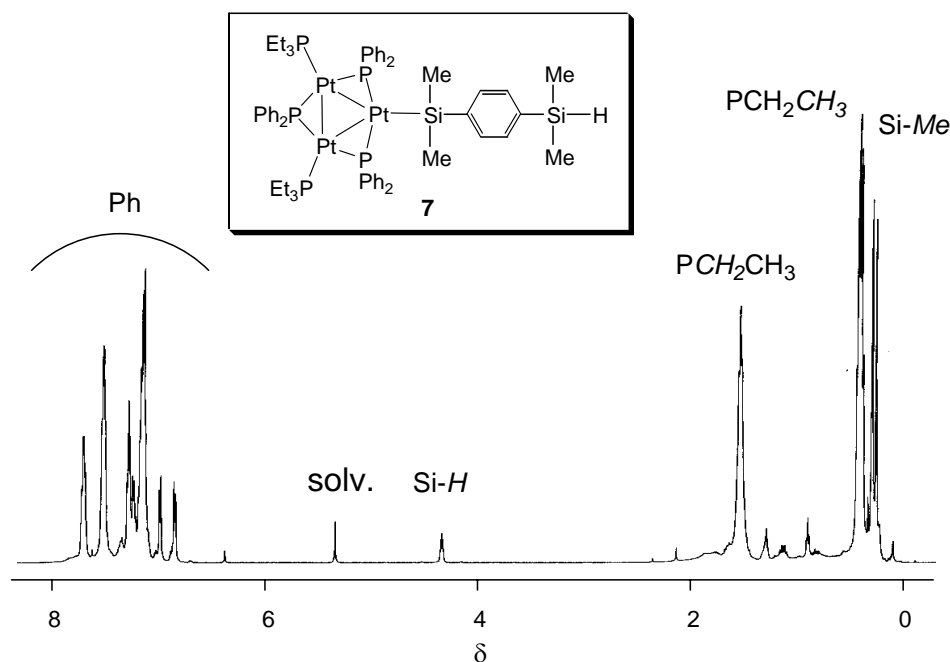
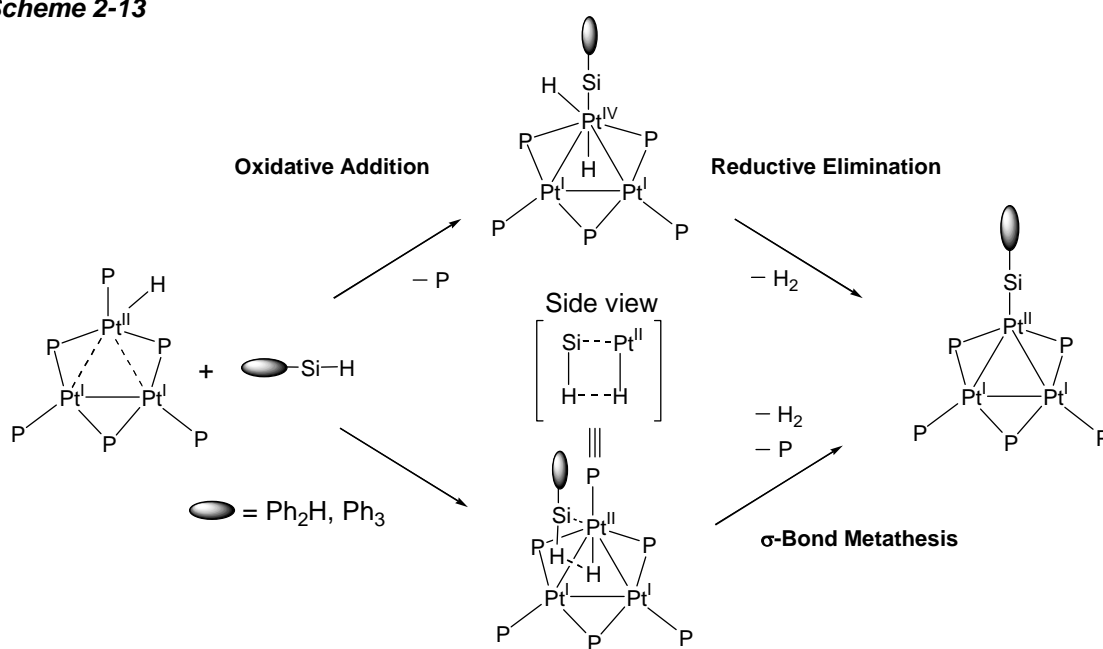


Figure 2-20. ^1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) of **7**.

錯体 3 とヒドロシラン類の反応は、いずれも錯体 3 へのヒドロシランの酸化的付加の後、水素分子の還元的脱離、もしくは σ -結合メタセシスによって、シリル白金錯体が生成すると推察できる (Scheme 2-13)。前者の機構は、Pt(II)、Pt(I) をもつ錯体 3 の II 価の白金中心に酸化的付加が選択的に起こることを仮定するものであり、立体的にもこの反応は、起こりにくいと考えられる。しかし、酸化的付加した後に、白金三核錯体内の電荷移動によって高原子価状態を安定化する可能性もあり、この場合には、水素分子の還元的脱離により錯体 5、6、7 が生成する。一方、後者の機構に含まれる σ -結合メタセシスは、一般に電子欠損型の前期遷移金属錯体に多く、後期遷移金属錯体の例は少ない。したがって、これ以外にも三核錯体内で Si-H 結合が活性化される他の機構も考慮に入れる必要がある。

Scheme 2-13



錯体 **3** のベンゼン溶液に等モル量の MeI を加えると瞬時に反応溶液が橙色から赤色に変化した。室温で、5 時間攪拌すると褐色粉末が析出した。これを精製することにより、 $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]\text{I}$ (**8**) を収率 80% で得た (eq 2-7)。

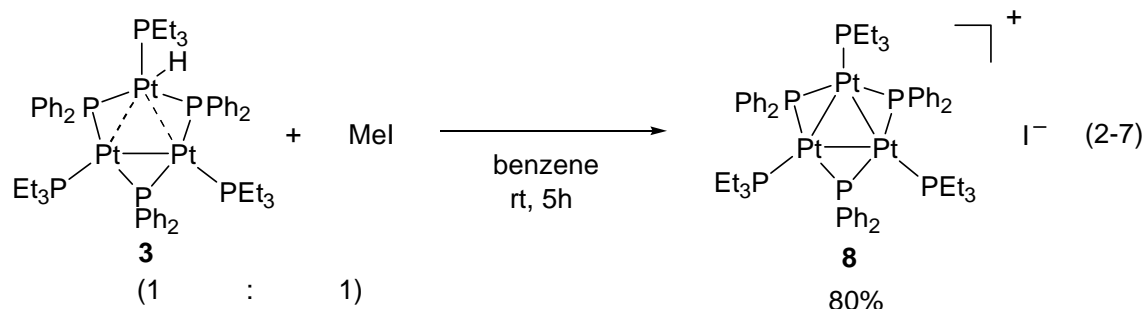


Figure 2-21 に $\mathbf{8} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を、Table 2-6 に主な結合距離と結合角を示す。

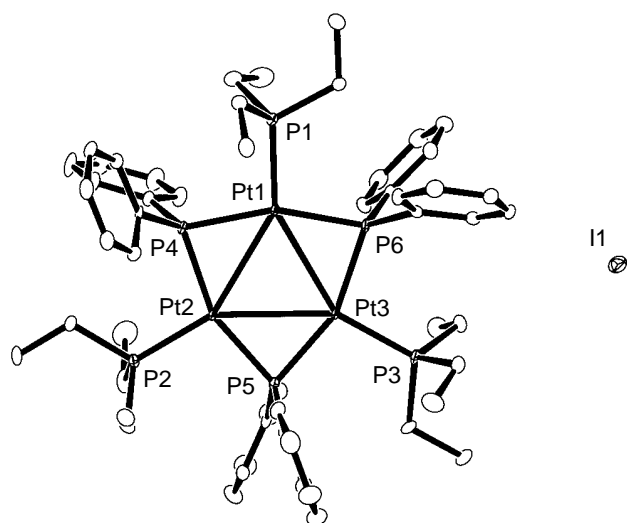


Figure 2-21. ORTEP drawing of $\mathbf{8} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms and CH_2Cl_2 are omitted for simplicity.

Table 2-6. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of $\mathbf{8} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Pt(1)–Pt(2)	3.0085(4)
Pt(1)–Pt(3)	3.0140(3)
Pt(2)–Pt(3)	3.0001(5)
Pt(1)–P(1)	2.249(1)
Pt(2)–P(2)	2.242(2)
Pt(3)–P(3)	2.242(2)
Pt(2)–Pt(1)–Pt(3)	59.755(9)
Pt(1)–Pt(2)–Pt(3)	60.215(9)
Pt(1)–Pt(3)–Pt(2)	60.030(9)
Pt(1)–P(4)–Pt(2)	82.54(7)
Pt(1)–P(6)–Pt(3)	82.83(7)
Pt(2)–P(5)–Pt(3)	82.39(5)

錯体 **8** のカチオン部分には、擬似的な C_3 対称が存在するが結晶学的対称は、存在しない。また、白金中心は、ほぼ正三角形を成しており Pt-Pt 結合の距離は、これまでの錯体と比べて $\text{Pt}(1)\text{-Pt}(2) = 3.0085(4) \text{ \AA}$, $\text{Pt}(1)\text{-Pt}(3) = 3.0140(3) \text{ \AA}$, $\text{Pt}(2)\text{-Pt}(3) = 3.0001(5) \text{ \AA}$ と、やや長くなっている。Pt-Pt 結合は、ジフェニルホスフィド配位子によって架橋されており、すべてのリン原子は、3 つの白金(II) 中心より形成される平面上に位置している。 $[\text{Pt}_3(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-X})(\mu\text{-PPh}_2)_2]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SR}, \text{PPh}_2$)^{11e} のような構造を有する 44 電子のカチオン性環状白金三核錯体は、数多く知られているが $[\text{Pt}_3(\text{L}')_3(\mu\text{-L})_3]^+$ のようなカチオン性環状白金三核錯体の構造解析は、錯体 **8** が初めての例である。

Figure 2-22 に錯体 **8** の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを示す。シグナルは、 $\delta -2.65$ (m, $^2J(\text{P-P}) = 63 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P-Pt}) = 118, 4173 \text{ Hz}$) と $\delta 81.47$ (m, $^2J(\text{P-P}) = -211 \text{ Hz}$, $^1J(\text{P-Pt}) = -103, 2246 \text{ Hz}$) に 2 種類のみ観測され、すべての PEt_3 ならびに $\mu\text{-PPh}_2$ 配位子が等価であることを示している。

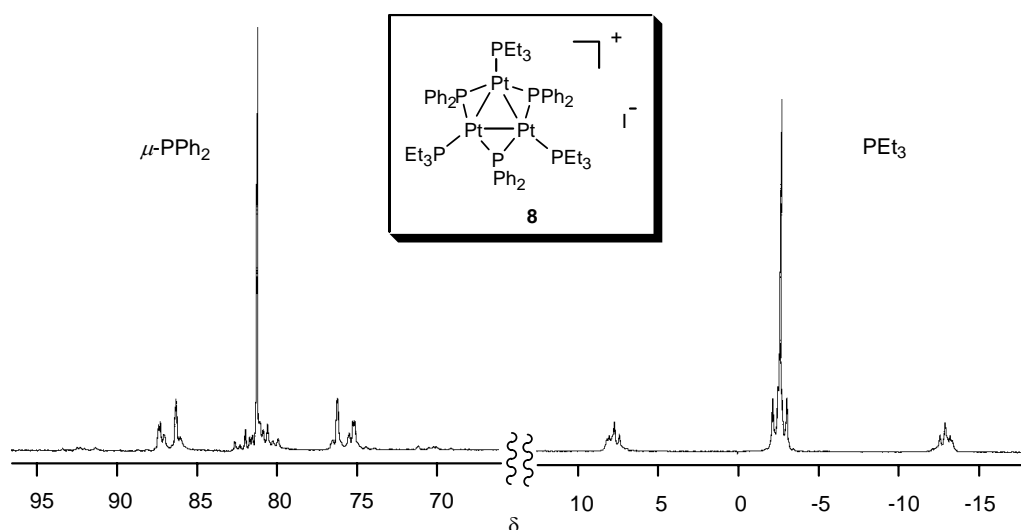
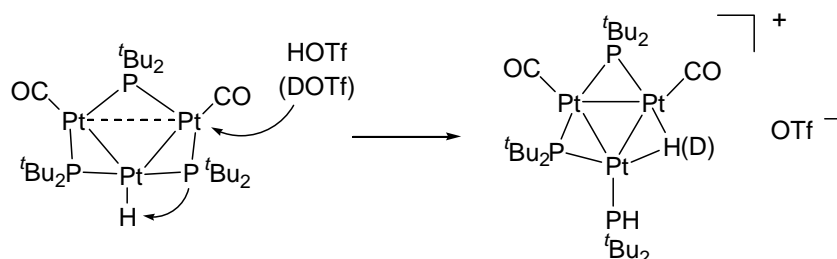


Figure 2-22. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) of **8**.

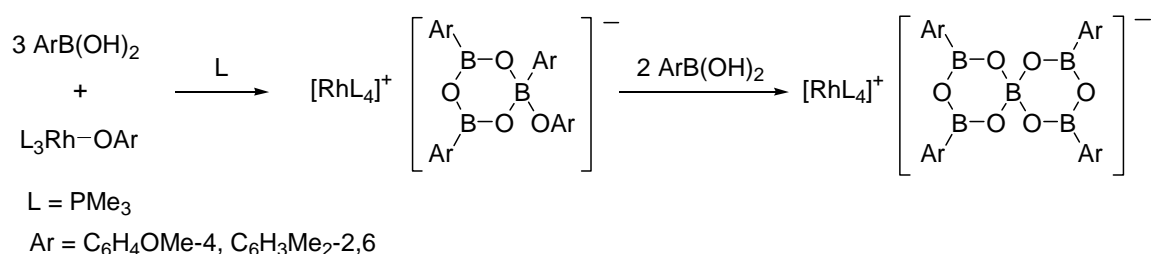
カチオン性環状白金三核錯体の合成法として、強酸によってプロトン化させる方法が知られている。Leoni らは、中性の $[\text{Pt}_3\text{H}(\text{CO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3]$ にトリフルオロメタンスルホン酸 (HOTf) を反応させると $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ 配位子が Pt-H 結合に挿入しながら転位反応が起きた結果、 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]^+\text{OTf}^-$ が生成することを報告している (Scheme 2-14)¹¹ⁱ。

Scheme 2-14



一方、当研究室において、遷移金属錯体と弱酸性有機ボウ素化合物であるアリールボロン酸の反応を様々な条件でおこなっている。PMe₃ 配位子をもつ Rh(I) アリールオキシ錯体と 3 倍モル量のアリールボロン酸の反応では、まず速やかに単環性のボラートに対アニオンとしてもつイオン性錯体 $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]^+[\text{B}_3\text{O}_3\text{Ar}_3(\text{OAr})]^-$ が生成する。さらに 2 倍モル量のアリールボロン酸を加えるとスピロ型のテトラアリールペンタボラートアニオンに対アニオンとしてもつカチオン性ロジウム錯体 $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]^+[\text{B}_5\text{O}_6\text{Ar}_4]^-$ が生成することを報告している (Scheme 2-15)³¹。

Scheme 2-15



錯体 **3** と 4 倍モル量の各種アリールボロン酸の反応をベンゼン中，室温でおこなうとイオン性白金錯体 $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3][\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})\text{Ar}_4]$ (**9**: Ar = 4-MeC₆H₄, **10**: Ar = 4-FC₆H₄, **11**: Ar = 4-CF₃C₆H₄) が生成した (eq 2-8) . これらの錯体 **9-11** の同定は，CD₂Cl₂ 中の ¹H, ¹¹B, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} NMR スペクトルの測定および元素分析，X 線結晶構造解析によっておこなった .

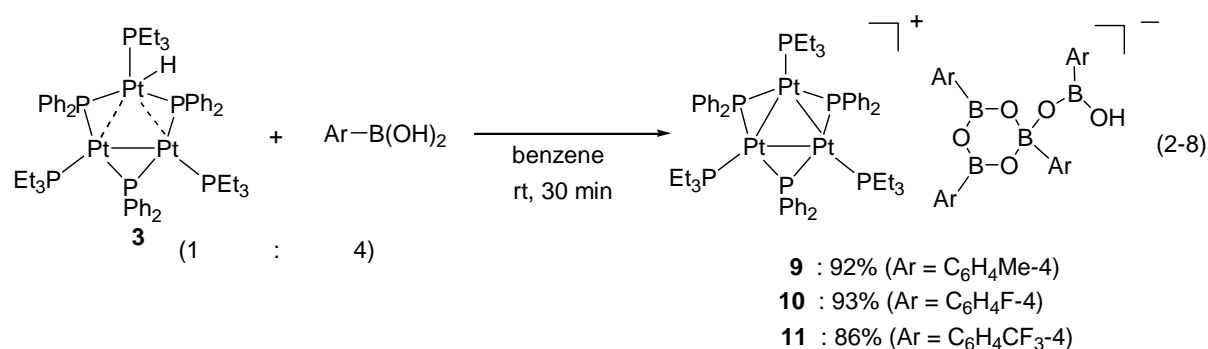


Figure 2-23 に **9** の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を，Table 2-7 に主な結合距離と結合角を示す .

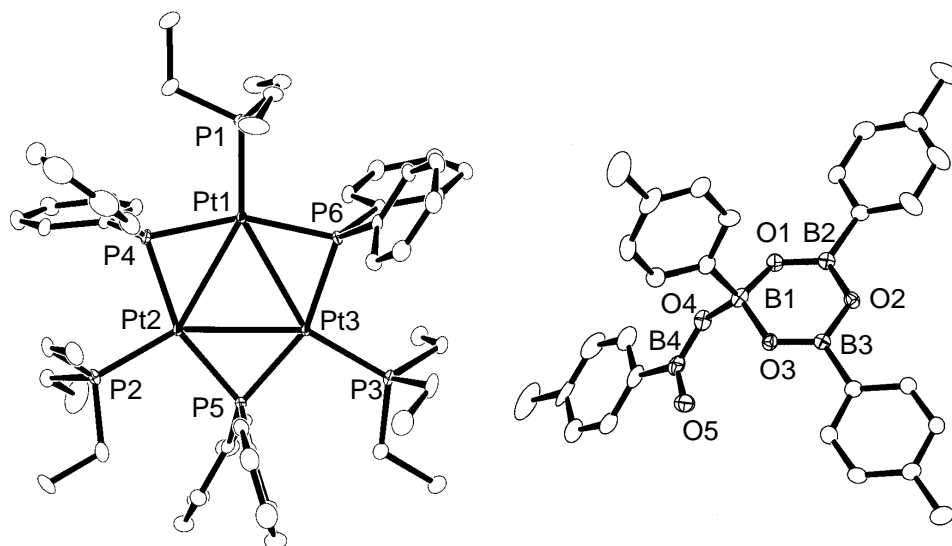


Figure 2-23. ORTEP drawing of **9** with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms are omitted for simplicity.

Table 2-7. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **9**.

Pt(1)–Pt(2)	3.0149(3)	Pt(2)–Pt(1)–Pt(3)	59.613(8)
Pt(1)–Pt(3)	3.0309(3)	Pt(1)–Pt(2)–Pt(3)	60.459(8)
Pt(2)–Pt(3)	3.0053(5)	Pt(1)–Pt(3)–Pt(2)	59.928(8)
Pt(1)–P(1)	2.258(2)	Pt(1)–P(4)–Pt(2)	82.99(6)
Pt(2)–P(2)	2.254(2)	Pt(1)–P(6)–Pt(3)	83.33(7)
Pt(3)–P(3)	2.247(2)	Pt(2)–P(5)–Pt(3)	82.55(5)
O(1)–B(1)	1.45(1)	B1-O1-B2	122.9(6)
O(1)–B(2)	1.33(1)	B2-O2-B3	118.4(6)
O(2)–B(2)	1.393(8)	B1-O3-B3	121.6(7)
O(2)–B(3)	1.38(1)	B1-O4-B4	129.6(7)
O(3)–B(1)	1.513(8)	O1-B1-O3	111.0(7)
O(3)–B(3)	1.34(1)	O1-B1-O4	108.0(7)
O(4)–B(1)	1.48(1)	O3-B1-O4	108.8(7)
O(4)–B(4)	1.33(1)	O1-B2-O2	121.6(8)
O(5)–B(4)	1.37(1)	O2-B3-O3	121.9(6)
		O4-B4-O5	123.4(7)

錯体 **9** のカチオン部分は、**8** と同様の構造であるが、アニオン部分は、ボロキシン六員環を有するテトラボラートアニオン $[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_4]^-$ を形成していた。ボロキシン環では、酸素原子の充たされた p 軌道とホウ素原子の空の p 軌道との $p\pi-p\pi$ 相互作用によって電子が非局在化している³²。酸素原子とホウ素原子は、 sp^2 混成軌道 をもち、それらの B–O–B の結合角は、 $118.4(6)$ – $129.6(7)^\circ$ であり、O–B–O の結合角は、 $108.0(7)$ – $123.4(7)^\circ$ と平均的な結合角の 120° からずれていた。このずれの原因は、四面体構造を有する四配位のホウ素にあり、その B–O 結合の距離は、 $1.45(1)$ – $1.513(8)$ Å と 3 配位のホウ素の B–O 結合の距離 ($1.33(1)$ – $1.393(8)$ Å) および、これまでに報告されている通常のボラートにおける B–O 結合距離 (1.3 – 1.4 Å) の範囲よりも長くなっていた。2 つのアリール基の平面は、ボロキシン環に対して、平行であることから、

これらの間には、共役の存在が示唆された。さらに、B(1)-C 結合の距離は、1.64(2) Å と、他の B-C 結合の距離 (1.58(1)-1.59(1) Å) よりも、また、通常の B-C の共有結合の範囲よりも長くなっていた。これまでに類似の無機ボラートである $[B_4O_4(OH)_5]^-$ が H_3BO_3 の気相分析の研究において提案され、陰イオン性の CI Mass スペクトルによって検出されているのみである³³。従って、錯体 **9** が初めてのテトラボラートアニオンの構造解析された例である。

Figure 2-24 に錯体 **9** の 1H NMR スペクトルを示す。テトラボラートアニオン $[B_4O_4(OH)(C_6H_4Me-4)_4]^-$ のアリール上のメチル基は、それぞれ δ 2.24, 2.35, 2.39 にシングレットで観測され、積分比は、1:1:2 であった。 $^{31}P\{^1H\}$ NMR スペクトルは、カチオン性錯体 **8** と類似の化学シフトおよび結合定数のシグナルを示した。

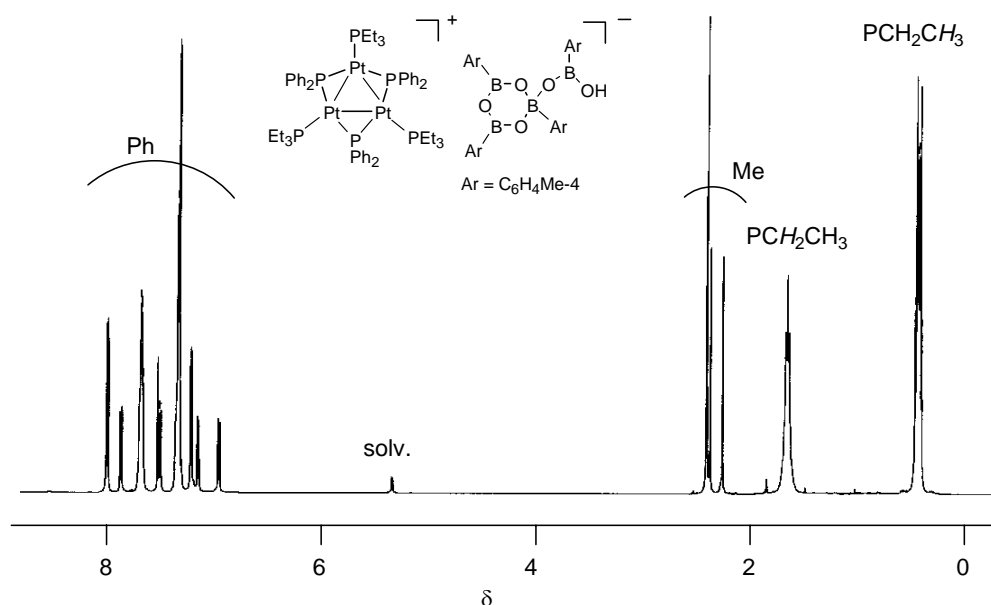


Figure 2-24. 1H NMR spectrum (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) of **9**.

Figure 2-25 に **9** の ^{11}B NMR スペクトルを示す .2 種類のシグナルは ,約 1:3 の積分比で観測され , δ 4.1 のシグナルは ,四配位のホウ素 ,また δ 28.1 のシグナルは ,三配位のホウ素であると帰属した .これは ,Scheme 2-15 に示した反応で得られる三配位および四配位のホウ素の化学シフトとほぼ同様の値であった .錯体 **10** および **11** の ^1H , ^{11}B , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルは , **9** と同様であった .しかし ,興味深いことに Figure 2-26 に示す $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトル

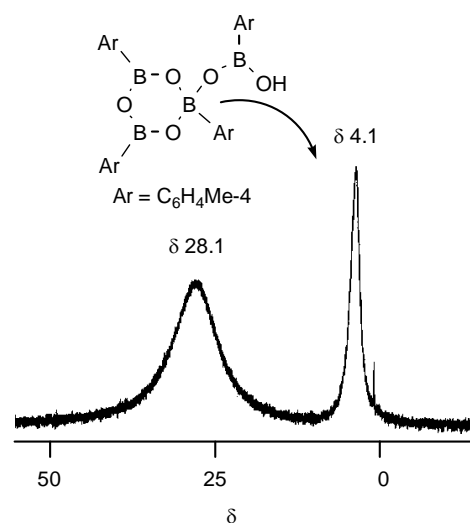


Figure 2-25. ^{11}B NMR spectrum (161 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) of **9**.

において **10** と **11** には明確な違いが現れた .4-トリフルオロメチルフェニルボロン酸との反応より生成した **11** の $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルにおけるトリフルオロメチル基のシグナルは ,4-メチルフェニルボロン酸との反応で生成した **9** のメチル基のシグナルと同様に積分比 1:1:2 で 3 種類観測された .しかし ,4-フルオロフェニルボロン酸との反応より生成した **10** の $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR シグナルは ,1:1:1:1 で 4 種類観測され ,すべての 4-フルオロフェニル基が非等価であった .ボロキシソリン環の二つの三級ホウ素に結合した 4-フルオロフェニル基は ,化学的には等価であるが ,わずかな立体的環境の違いによって非等価に現れたと考えられる .

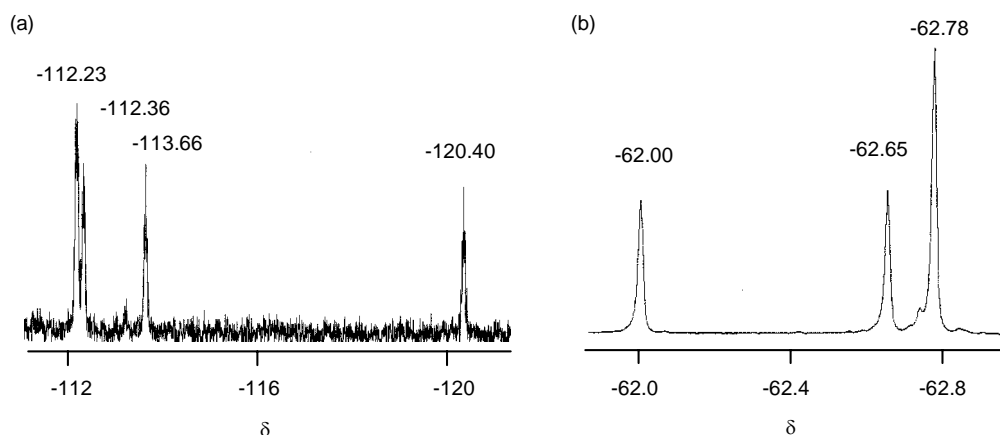
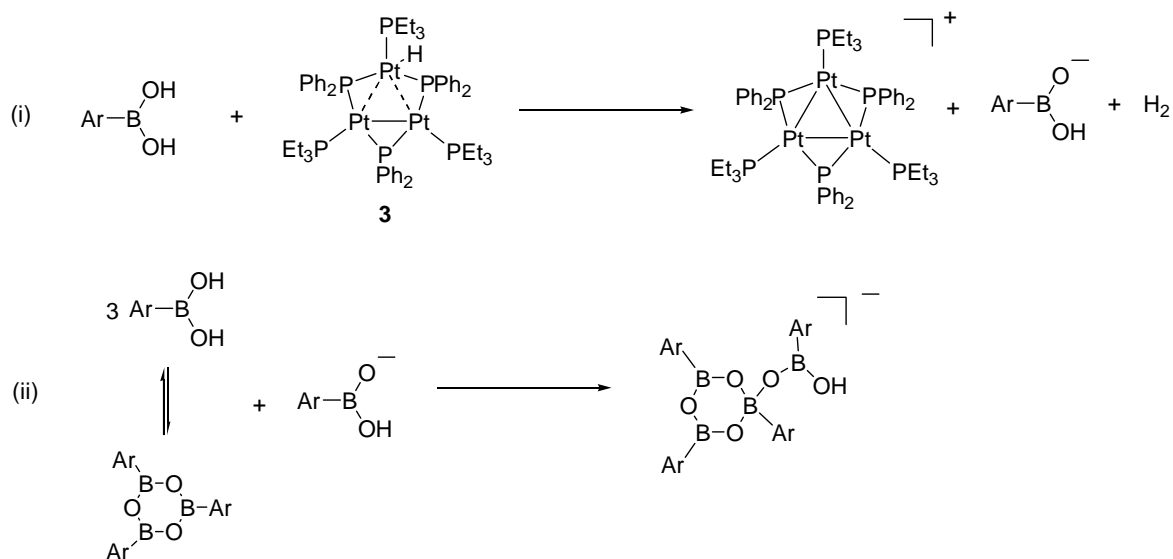


Figure 2-26. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra (282 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) of (a) **10** and (b) **11**.

Scheme 2-16



Scheme 2-16 に予想される錯体 **9-11** の生成機構を示す．錯体 **3** と各種アリールボロン酸の反応では，水素ガスの発生を伴い，カチオン性白金錯体およびアリールボロン酸アニオンが生成する．溶液中において 3 分子のアリールボロン酸は，ボロキシンのとの平衡にあり，一部生成したボロキシンのとアリールボロン酸アニオン間で直接 B-O 結合が形成されることによって，アニオン種である $[B_4O_4(OH)(Ar)_4]^-$ が生成する．4-メチルフェニルボロン酸と **3** の 1:1 の反応では，**9** が NMR 収率 24% で生成し，未反応の **3** の存在も確認した．これは，**3** によるアリールボロン酸の O-H 結合の活性化がボロキシン生成よりも遅いことを示唆している結果である．

2-4. 結言

ホスフィド架橋の白金二核および三核錯体を合成し、直線状三核錯体の生成機構について検討をおこなった。 $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ と Ph_2PH の反応では、条件の違いにより、二核錯体 **2**、直線状および環状三核錯体 **1**、**3** が生成したのに対して、 $t\text{-Bu}_2\text{PH}$ との反応では、二核錯体 **4** のみが生成した。錯体 **3** は、中性で環状三核錯体において、あまり報告例がない 46 電子錯体である。このヒドリド錯体 **3** は、非常に反応活性であり、室温において Ph_2PH を加えると直線状錯体 **1** へと骨格変換を起こした。また、ヒドロシランとの反応では Pt-Si 結合をもつ環状錯体 **5-7** へと容易に変換することができた。さらにカチオン種である錯体 $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]^+$ **8-11** は、 MeI およびアリールボロン酸の反応により生成することがわかった。

References

- 1) (a) Forniés, J.; Fortuño, C.; Navarro, R.; Martínez, F.; Welch, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 643. (b) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Martínez-Sariñena, A. P. *Organometallics* **1997**, *16*, 5849. (c) Alonso, E.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Orpen, A. G. *Organometallics* **2000**, *19*, 2690. (d) Schuh, W.; Wachtler, H.; Laschober, G.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Peringer, P. *Chem. Commun.* **2000**, 1181.
- 2) Bender, R.; Braunstein, P.; Dedieu, A.; Dusausoy, Y. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 931.
- 3) Leoni, P; Marchetti, F.; Marchetti, L.; Pasquali, M.; Quagliarini, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3617.
- 4) (a) Rosenberg, S.; Geoffroy, G. L.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1985**, *4*, 1184. (b) Brauer, D. J.; Hessler, G.; Knuppel, P. C.; Stelzer, O. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2370.
- 5) Pd-Pd: (a) Hayter, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3046. (b) Alonso, E.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Rosair, G. M.; Welch, A. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4426. Ru-Ru: (c) Omori, H.; Suzuki, H.; Take, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1989**, *8*, 2270.
- 6) Zr(Hf)-Ni: (a) Baker, R. T.; Fultz, W. C.; Marder, T. B.; Williams, I. D. *Organometallics* **1990**, *9*, 2357. Pt-Mn(W): (b) Braunstein, P.; De Jesus, E.; Dedieu, A.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 399. Pd-Pt: (c) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martínez, F. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6242. Pt-Rh(Ir): (d) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Martín, A.; Gomez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Sacristan, J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3116. Au-Ag: (e) Blanco, M. C.; Fernandez, E. J.; Lopez-De-Luzuriaga, J. M.; Olmos, M. E.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4116. Pt-Cu(Ag): (f) Archambault, C.; Bender, R.t; Braunstein, P.; Dusausoy, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4084.
- 7) μ -PPh₂: (a) Carty, A. J.; Hartstock, F.; Taylor, N. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1349. (b) Van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, C. F.; Frijns, J. H. G.; Orpen, A. G.

- Organometallics* **1990**, *9*, 1211. (c) Alonso, E.; Casas, J. M.; Cotton, F. A.; Feng, X.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Tomás, M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5034. (d) Bender, R.; Bouaoud, S.-E.; Braunstein, P.; Dusausoy, Y.; Merabet, N.; Raya, J.; Rouag, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 735. (e) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Gomez, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Sacristan, J. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 474.
- 8) μ -P^tBu₂: (a) Leoni, P.; Pasquali, M.; Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Minoja, A. P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 39. (b) Leoni, P.; Manetti, S.; Pasquali, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 749. (c) Leoni, P.; Pasquali, M.; Fortunelli, A.; Germano, G.; Albinati, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9564. (d) Leoni, P.; Pasquali, M.; Cittadini, V.; Fortunelli, A.; Selmi, M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5257. (e) Leoni, P.; Chiaradonna, G.; Pasquali, M.; Marchetti, F. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 253. (f) Cristofani, S.; Leoni, P.; Pasquali, M.; Eisentraeger, F.; Albinati, A. *Organometallics* **2000**, *19*, 4589. (g) Crementieri, S.; Leoni, P.; Marchetti, F.; Marchetti, L.; Pasquali, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2575.
- 9) μ -PCy₂: Mastroiilli, P.; Nobile, C. F.; Cosimo, F.; Fanizzi, F. P.; Latronico, M.; Hu, C.; Englert, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1210.
- 10) μ -PPhH: Parkin, I. P.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *172*, 159.
- 11) μ -PPh₂: (a) Taylor, N. J.; Chieh, P. C.; Carty, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 448. (c) Bellon, P. L.; Ceriotti, A.; Demartin, F.; Longoni, G.; Heaton, B. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1671. (d) Bender, R.; Braunstein, P.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 861. (e) Hadj-Bagheri, N.; Browning, J.; Dehghan, K.; Dixon, K. R.; Meanwell, N. J.; Vefghi, R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C47. (f) Bender, R.; Braunstein, P.; Dedieu, A.; Ellis, P. D.; Huggins, B.; Harvey, P. D.; Sappa, E.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1223. (g) Bender, R.; Braunstein, P.; Bouaoud, S.-E.; Merabet, N.; Rouag, D.; Zanello, P.; Fontani, M. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1045. (h) Archambault, C.; Bender, R.; Braunstein, P.; Bouaoud, S.-E.; Rouag, D.; Golhen, S.; Ouahab, L. *Chem. Commun.* **2001**, 849. (i) Fortunelli, A.; Leoni, P.; Marchetti, L.; Pasquali, M.; Sbrana, F.; Selmi, M. *Inorg.*

- Chem.* **2001**, *40*, 3055.
- 12) μ -PCy₂: Leoni, P.; Marchetti, F.; Pasquali, M.; Marchetti, L.; Albinati, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 2176.
- 13) (a) Alonso, E.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* **1996**, 231. (b) Alonso, E.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Orpen, A. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 850. (c) Brunner, H.; Dormeier, S.; Grau, I.; Zabel, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2603. (d) Alonso, E.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Orpen, A. G. *Organometallics* **2003**, *22*, 2723.
- 14) (a) Alonso, E.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Tomas, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3777. (b) Alonso, E.; Casas, J. M.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Orpen, A. G.; Tsipis, C. A.; Tsipis, A. C. *Organometallics* **2001**, *20*, 5571.
- 15) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Duran, F.; Martín, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 2226.
- 16) The other isomer, *syn*, for [Pt₂(H)₂(PCy₃H)₂(μ -PCy₂)₂] was reported.
- 17) (a) Manzer, L. E.; Parshall, G. W. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1975**, 227. (b) Brown, M. P.; Puddephatt, R. J.; Rashidi, M.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 516. (c) Bracher, G.; Grove, D. M. Venanzi, L. M.; Bachechi, F.; Mura, P.; Zambonelli, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 778. (d) Morris, R. H.; Foley, H. C.; Targos, T. S.; Geoffroy, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7337. (e) Venanzi, L. M. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 251. (f) Moore, D. S.; Robinson, S. D. *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 415. (g) Paonessa, R. S.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3529. (h) Paonessa, R. S.; Trogler, W. C. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1038. (i) Bachechi, F.; Bracher, G.; Grove, D. M.; Kellenberger, B.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M.; Zambonelli, L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1031. (j) McLennan, A. J.; Puddephatt, R. J. *Organometallics*, **1986**, *5*, 811.
- 18) (a) Chatt, J.; Davidson, J. M. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2433. (b) Eaborn, C.; Odell, K. J.; Pidcock, A. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 105.
- 19) (a) Forniés, J.; Fortuño, C.; Navarro, R.; Martínez, F.; Welch, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 643. (b) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martínez, F. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6242. (c) Alonso, E.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Tomás, M.

- J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3777. (d) Alonso, E.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Rosair, G. M.; Welch, A. J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4426. (e) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Fortuño, C.; Martín, A.; Martínez-Sariñena, A. P. *Organometallics* **1997**, 16, 5849.
- 20) (a) Teatum, E. T., Gschneider, K. A. Jr., Waber, J. T. 1968 Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloy Systems; USAEC Report LA-4003, 1968 (supersedes Report LA-2345, 1960). (b) Bender, R.; Braunstein, P.; Jud, J. M.; Dusausoy, Y. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4489. (c) Bellon, P. L.; Ceriotti, A.; Demartin, F.; Longoni, G.; Heaton, B. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1671.
- 21) (a) Green, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1509. (b) Evans, D. G.; Hughes, G. R.; Mingos, D. M. P.; Basset, J.-M.; Welch, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1255. (c) Farrugia, L. J.; Howard, J. A. K.; Mitrprachachon, P.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1134. (d) Scherer, O. J.; Konrad, R.; Guggolz, E.; Ziegler, M. L. *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1. (e) Ferguson, G.; Lloyd, B. R.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1986**, 5, 344. (f) Bott, S. G.; Hallam, M. F.; Ezomo, O. J.; Mingos, D. M. P.; Williams, I. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1461.
- 22) Mealli, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2245.
- 23) (a) Ramachandran, R.; Yang, D. S.; Payne, N. C.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 186, 1. (b) Ramachandran, R.; Yang, D. S.; Payne, N. C.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4236.
- 24) (a) Barker, G. K.; Green, M.; Stone, F. G. A.; Welch, A. J.; Onak, T. P.; Siwapanyoyos, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1687. (b) Barker, G. K.; Green, M.; Stone, F. G. A.; Welch, A. J.; Wolsey, W. C. *Chem. Commun.* **1980**, 627. (c) Almeida, J. F.; Dixon, K. R.; Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Pidcock, A.; Vinaixa, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1315. (d) Barker, G. K.; Green, M.; Stone, F. G. A.; Wolsey, W. C.; Welch, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2063. (e) Cowan, R. L.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4750. (f) Litz, K. E.; Henderson, K.; Gourley, R. W.; Banaszak H., M. M.

- Organometallics* **1995**, *14*, 5008. (g) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Fornies, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Organometallics* **1996**, *15*, 1820. (h) Han, L.-B.; Choi, N.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 3259. (i) Bender IV, J. E.; Litz, K. E.; Giarikos, D.; Wells, N. J.; Banaszak H., M. M. B.; Kampf, J. W. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1793. (j) Koizumi, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1997**, *16*, 6014. (k) Batten, S. A.; Jeffery, J. C.; Jones, P. L.; Mullica, D. F.; Rudd, M. D.; Sappenfield, E. L.; Stone, F. G. A.; Wolf, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2570. (l) Edelbach, B. L.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2843. (m) Edelbach, B. L.; Vicic, D. A.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **1998**, *17*, 4784. (n) Goodwin, A. A.; Bu, X.; Deming, T. J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 589, 111.
- 25) Brandon, J. B.; Dixon, K. R. *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 1188.
- 26) (a) Pringle, P. G.; Smith, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1701. (b) Hogarth, G.; Lavender, M. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2759. (c) Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Harlow, R. L.; Williams, I. D. *Organometallics* **1993**, *12*, 830. (d) Han, L.-B.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1571. (e) Wicht, D. K.; Kourkine, I. V.; Lew, B. M.; Nthenge, J. M.; Glueck, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5039. (f) Bourumeau, K.; Gaumont, A.-C.; Denis, J.-M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 205. (g) Costa, E.; Pringle, P. G.; Worboys, K. *Chem. Commun.* **1998**, 49. (h) Field, L. D.; Jones, N. G.; Turner, P. J. *Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 195. (i) Dorn, H.; Jaska, C. A.; Singh, R. A.; Lough, A. J.; Manners, I. *Chem. Commun.* **2000**, 1041. (j) King, J. D.; Mays, M. J.; Mo, C.-Y.; Solan, G. A.; Conole, G.; McPartlin, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 227.
- 27) Leoni, P.; Manetti, S.; Pasquali, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 749 and references cited therein.
- 28) Pt-H (terminal): (a) Leoni, P.; Manetti, S.; Pasquali, M.; Albinati, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6045. (b) Fortunelli, A.; Leoni, P.; Marchetti, L.; Pasquali, M.; Sbrana, F.; Selmi, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3055. (c) Leoni, P.; Marchetti, F.; Pasquali, M.; Marchetti, L.; Albinati, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 2176. Pt-H (bridging): (d) Bellon, P. L.; Ceriotti, A.; Demartin, F.; Longoni, G.; Heaton, B. T. *J. Chem.*

- Soc.*, *Dalton Trans.* **1982**, 1671.
- 29) (a) Ebsworth, E. A. V.; Marganian, V. M.; Reed F. J. S.; Gould, R. O. *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1978**, 1167. (b) Tilley, T. D. in *Transition-Metal Silyl Derivatives*, eds. Patai S. Rappoport, Z. Wiley, New York, 1991, p. 245. (c) Braunstein, P.; Knorr, M.; Hirle, B.; Reinhard G.; Schubert, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1583.
- 30) Paonessa, R. S.; Prignano, A. L.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1985**, *4*, 647.
- 31) Nishihara, Y.; Nara, K.; Osakada, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4090.
- 32) (a) Yalpani, M.; Boese, R. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3347. (b) Song, Z. Z.; Zhou, Z. Y.; Mak, T. C. W.; Wong, H. N. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 432. (c) Beckett, M. A.; Strickland, G. C.; Varma, K. S.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 33. (d) Beckett, M. A.; Brassington, D. S.; Owen, P.; Hursthouse, M. B.; Light, M. E.; Malik, K. M. A.; Varma, K. S. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 7.
- 33) Attina, M.; Cacace, F.; Occhiucci, G.; Ricci, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3114.

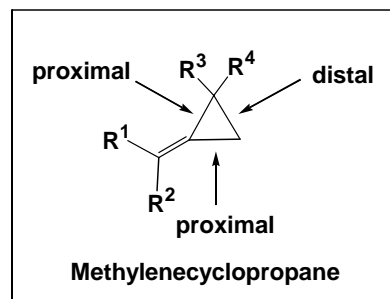
第 3 章

白金触媒を用いるメチレンシクロプロパン類の ヒドロシリル化および異性化反応

3-1. 緒言

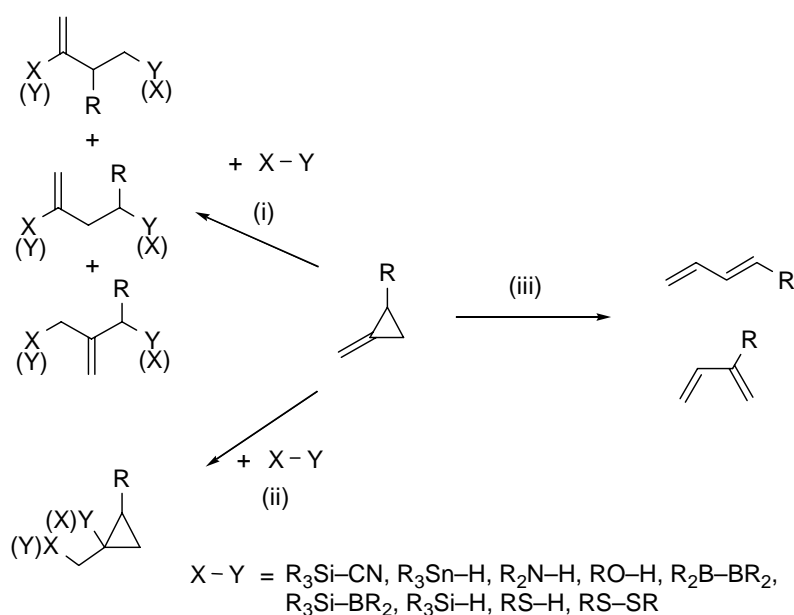
3-1-1. 有機合成におけるメチレンシクロプロパン

メチレンシクロプロパン類は，三員環に二重結合部位が隣接するため，シクロプロパンよりさらに 35 kcal mol^{-1} も歪みエネルギーが大きく，非常に反応活性な化合物である．メチレンシクロプロパンにおいて， $\text{C}=\text{C}$ 二重結合部位に近いシクロプロパン環の $\text{C}-\text{C}$ 結合を proximal 結合，一方，遠い $\text{C}-\text{C}$ 結合を distal 結合と呼ぶ．



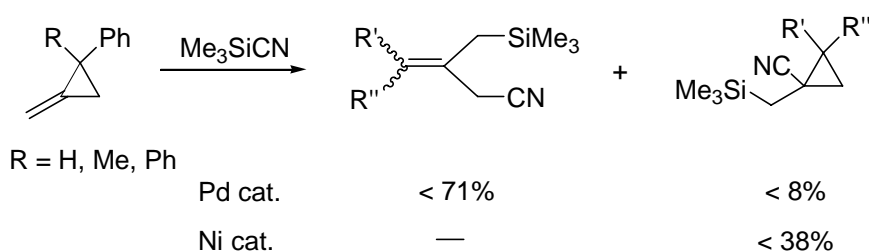
近年，メチレンシクロプロパンを利用した有機合成反応が相次いで報告されている¹．その多くは，遷移金属錯体を触媒としたメチレンシクロプロパンへの $\text{X}-\text{Y}$ 化合物の付加反応である (Scheme 3-1)²⁻¹⁰．例えば，山本らによるヒドロアミノ化⁴，ヒドロアルコキシ化⁵，杉野目，伊藤らによるシリルボリル化⁷などである．それらの反応において，メチレンシクロプロパンの三員環は，遷移金属錯体によって，容易に開環することが知られており，開環を伴わない付加反応の例は，非常に限られている．

Scheme 3-1

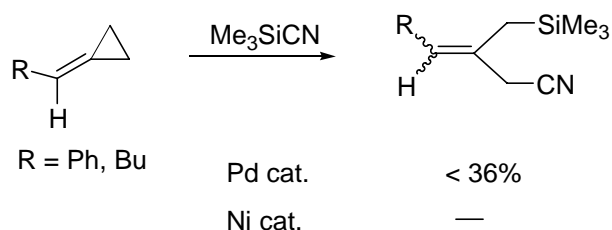


1988年に茶谷, 花房らは, Pd 触媒および Ni 触媒を用いてメチレンシクロプロパン類へのトリメチルシリルシアニドの付加(シアノシリル化)²を報告しており, Pd 触媒よりも Ni 触媒を用いて反応をおこなった方が, 開環を伴わない生成物が多く生成する. しかし, いずれの場合にも収率は, 40% 以下と低いものであった (Scheme 3-2). また, オレフィン上に置換基をもつベンジリデンシクロプロパンを用いた場合には, 開環を伴い選択的に distal 結合部位で付加が進行する (Scheme 3-3).

Scheme 3-2

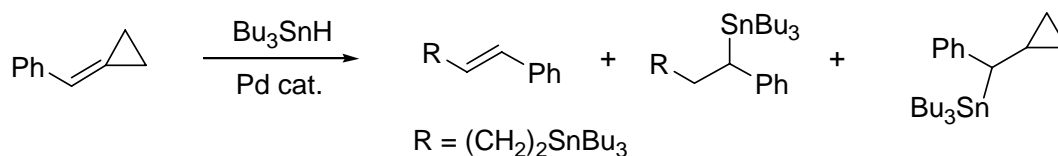


Scheme 3-3



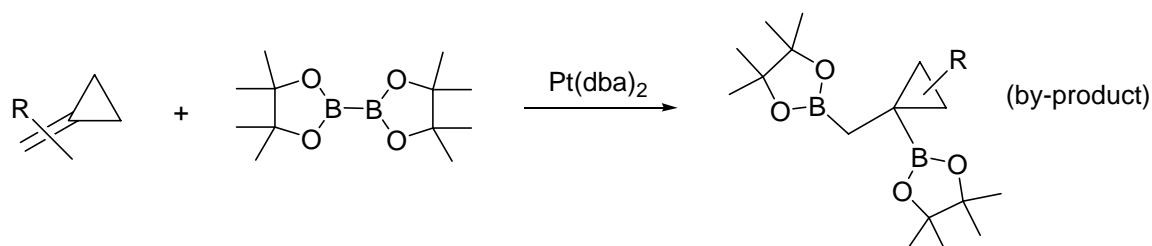
1996年に Lautens らは, Pd 触媒を用いるベンジリデンシクロプロパンのヒドロスタニル化を検討し, 触媒として Pd(PPh₃)₄ を用いた場合には, 収率 12% で, Pd(OH)₂/C を用いた場合には, 収率 49% でシクロプロパン環を保持したベンジルスタニランが生成することを報告している (Scheme 3-4)³.

Scheme 3-4



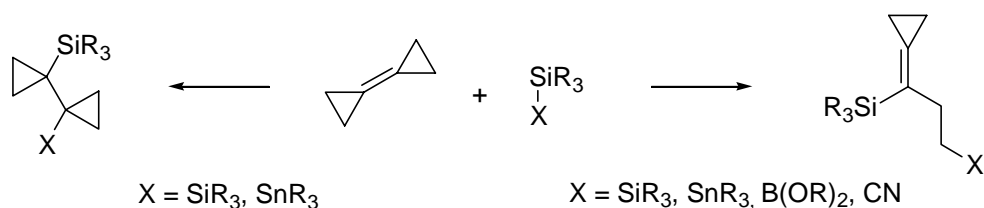
1999年に宮浦らは、Pt触媒を用いて、メチレンシクロプロパン類のジボリル化をおこなった結果、Pt(PPh₃)₄を触媒として用いると proximal 結合への付加物を選択的に与えることを報告している。一方、Pt(dba)₂を触媒として用いると、Pt(PPh₃)₄を用いた場合より収率は、低下するもののごく少量の副生成物ではあるが、開環を伴わず二重結合部位にジボランが付加した化合物が生成することを¹H NMRとGC-MSにより確認している (Scheme 3-5)⁶。

Scheme 3-5



また、2000年に de Meijere らは、Pd(OAc)₂に1,1,3,3-テトラメチルブチルイソニトリルを添加した触媒系において、ビスシクロプロピレンにジシランおよびシリルスタナンを反応させるとシクロプロパン環の開環を伴わず二重結合部位に付加した化合物が生成することを報告している。一方、PdCl₂(PPh₃)₂、Pd(PPh₃)₄、PdCl₂/Py_nなどの触媒を用いると、ひとつの三員環の proximal 結合が開裂した化合物が選択的に生成する (Scheme 3-6)⁹。

Scheme 3-6



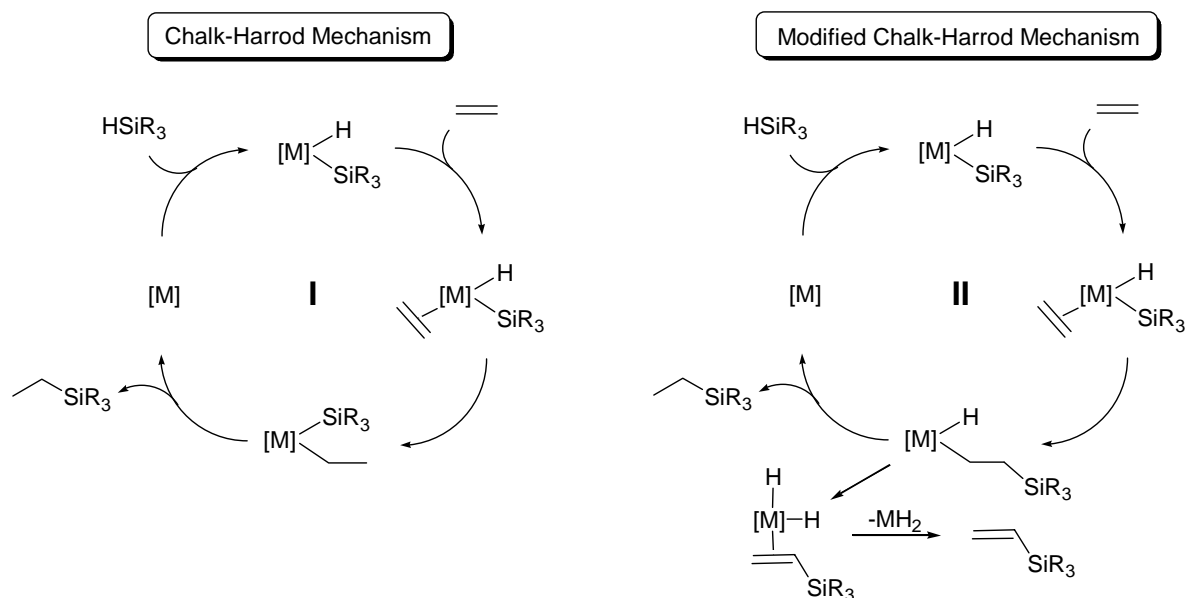
しかし、上記の反応 (Schemes 3-3, 4, 5) のいずれにおいても、得られる生成物は、シクロプロパン環の開環を伴ったものが主であり、開環しやすい三員環に対して積極的に開環を抑制する反応についての報告例は、これまでにない。さらに、2位に置換基を導入することで非等価な proximal 結合を含むメチレンシクロプロパンに対して、選択的な付加反応を実現する研究についても十分な検討がおこなわれていない。

3-1-2. ヒドロシリル化反応

有機ケイ素化合物の合成における最も重要な反応は、遷移金属錯体触媒を用いるヒドロシリル化反応であり、これまで多くの炭素-ケイ素結合生成反応が報告されている。中でもオレフィンおよびアセチレンへのヒドロシリル化反応は、シリコン化学工業において重要な反応のひとつである。このヒドロシリル化反応において、最もよく用いられている高活性な触媒は、1957年に Speier らによって見出された $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹¹、Karstedt 触媒と呼ばれる $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ ¹² である。最近になり、Speier 触媒を用いた場合の、真の触媒活性種は H_2PtCl_6 の PrOH による還元から生じる白金コロイドであることが明らかとなった¹³。一方、均一系触媒である $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ や $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ などの Rh 錯体もやはり良好な触媒活性を示す¹⁴。

オレフィン類のヒドロシリル化反応の機構としては、Scheme 3-6 に示す Chalk-Harrod 機構 I¹⁵ と Modified Chalk-Harrod 機構 II¹⁶ の二つが提案されている。

Scheme 3-6

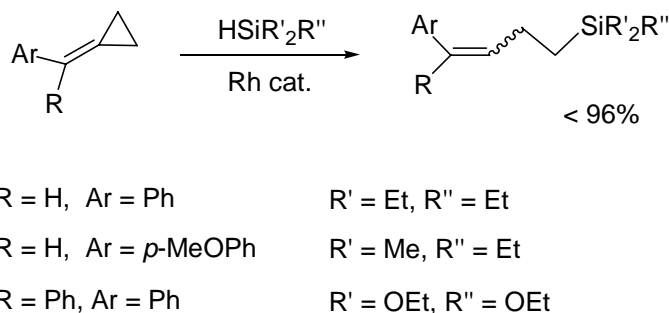


これらの機構においては、はじめに低原子価の遷移金属錯体に対して、ヒドロシラン (HSiR_3) が酸化的付加することにより遷移金属シリルヒドリド種が生成す

る。その後，I では，オレフィンが M-H 結合に挿入するのに対して，II では，M-Si 結合に挿入し，ひき続き還元的脱離をおこなうことによって，それぞれ対応するヒドロシリル化生成物を与える。一般的に，Pd, Pt 触媒では I で，Rh, Ir, Ru 触媒では II で反応が進行すると考えられている。この理由について，榊らは，エチレンと $\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$ および $\text{RhCl}(\text{PH}_3)_3$ の反応の理論計算から以下のように結論づけている。すなわち，Pt(II) 錯体は d^8 電子配置のために，エチレンは H あるいは SiR_3 の *trans* 位にしか配位できない。したがって，遷移状態では，トランス影響の大きい H あるいは SiR_3 の *trans* 位にアルキル結合を形成するので Pt-SiR₃ 結合へのエチレンの挿入の活性障壁が高くなる。したがって反応は I の機構で進行しやすい。一方，Rh 錯体では，Rh(III) が d^6 電子配置のため，6 配位構造を取ることができる。そのためにエチレンは， PH_3 の *trans* 位に位置することができ，容易に Rh-SiR₃ 結合に挿入するため反応は，II の機構で進行しやすいと述べている¹⁷。

Beletskaya らは，Rh 触媒を用いてオレフィン上に様々な置換基をもつベンジリデンシクロプロパン類へのヒドロシリル化反応をおこなうと，付加は選択的に三員環の proximal 結合で進行することを報告している (Scheme 3-7)⁸。

Scheme 3-7



これまで報告されているメチレンシクロプロパンのヒドロシリル化反応の例は，全て Rh 触媒を用いたものであり，さらにシクロプロパン環上に置換基を導入した非対称なメチレンシクロプロパンのヒドロシリル化についての報告もない。その理由として，シクロプロパン環が開環する際には，3 つの非等価な C-C 結合 (2 つの proximal 結合および 1 つの distal 結合) が存在すると，反応系が複雑になることが挙げられる。

当研究室では，Rh(I) ヒドリド錯体と 2,2-置換メチレンシクロプロパンの量

論反応において、Rh-H 結合が C=C 結合に挿入した後、選択的な proximal 結合の開裂が進行することを見出している¹⁸。これらの知見を用いることにより、嵩高い置換基をもつメチレンシクロプロパンにおいては、選択的なヒドロシリル化が進行することが期待できる。

そこで本章では、様々な遷移金属触媒を用いてメチレンシクロプロパンへの選択的なヒドロシリル化を検討した。その結果、一般的にオレフィンのヒドロシリル化反応において有用な白金触媒を用いることで、これまでに達成されていない開環を伴わない生成物を選択的に得ることに成功した。さらに、三員環の開環における諸因子ならびに反応機構についての詳細な検討をおこなった結果についても述べる。

3-2. 白金触媒を用いるメチレンシクロプロパン類のヒドロシリル化反応

Table 3-1 に 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンのヒドロシリル化反応において $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ を用いて, 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンとトリエチルシランの反応におけるモル比を検討した結果を示す. トルエン溶媒中, 110 °C, 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンとトリエチルシランのモル比が 1:2 の場合に一番選択性が良く, 三員環の開環を伴わないヒドロシリル化生成物 **12a** および, 開環してヒドロシリル化した生成物 **13a** がそれぞれ, NMR 収率 58%, 6% で生成した (entry 3).

Table 3-2 に様々な温度において, 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンとトリエチルシランの反応をモル比 1:2 で検討した結果を示す. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ を用いた場合, 50 °C, 80 °C, 110 °C と反応温度を上げるにつれて **12a** の選択性が高くなることがわかった (entries 1-3). このことから高温の方がシクロプロパン環の開環よりも Pt 錯体の還元的脱離に有利に働くことがわかる. また, 反応温度が同じ 110 °C の場合でも, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ よりも $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ を用いたときには, **12a** が NMR 収率 74% と高収率で生成した. その際に, 副生成物として 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンが開環異性化した 1,1-ジフェニル-1,3-ブタジエン¹⁹ が NMR 収率 10% で生成した (entry 4). 無溶媒, 110 °C の条件で反応をおこなった場合には, 選択的に **12a** のみが生成した (entry 5). さらに反応温度を 140 °C まで昇温すると若干ながら収率は, 向上し **12a** が NMR 収率 87% で生成することがわかった.

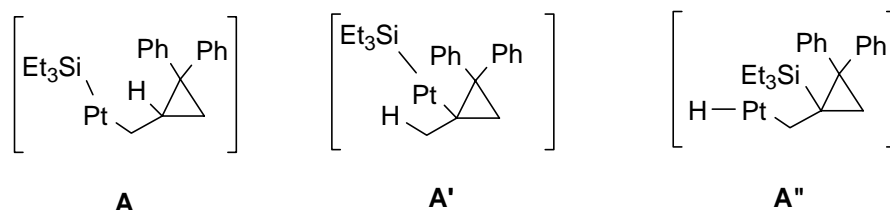
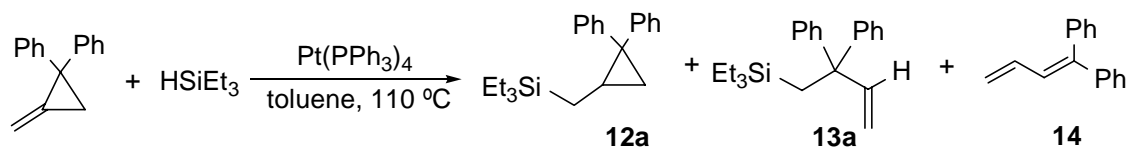


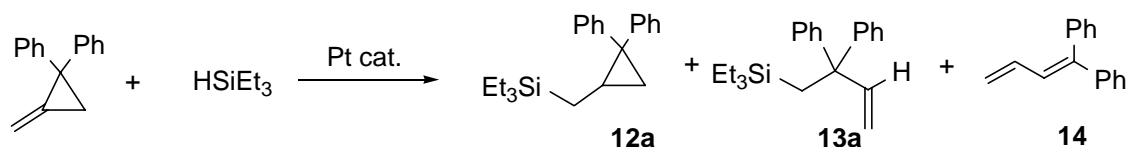
Figure 3-1. Possible Intermediate Pt species **A**, **A'** and **A''**.

反応機構の詳細については, 第 3 章 5 節で述べることにするが, 今回得られた生成物 **12a**, **13a** より, 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンの C=C 結合への Pt-H または Pt-Si 結合の付加による可能な中間体は **A** であり, 他の中間体 **A'**, **A''** は, 生成しないことがわかった (Figure 3-1).

Table 3-1. Hydrosilylation of 2,2-Diphenyl-1-methylenecyclopropane with Triethylsilane^a

entry	MCP	HSiEt ₃	time/h	product/%yield ^b		
				12a	13a	14
1	2	1	6	41	29	0
2	1	1	6	31	25	0
3	1	2	3	58	6	0
4	1	3	6	36	17	0

^a Reactions of 2,2-diphenyl-1-methylenecyclopropane with triethylsilane (1:2) were carried out in the presence of 3 mol % of a Pt(PPh₃)₄. ^b The yields were determined by ¹H NMR based on diphenylmethane as an internal standard, unless otherwise stated.

Table 3-2. Hydrosilylation of 2,2-Diphenyl-1-methylenecyclopropane with Triethylsilane^a

entry	catalyst	temp./°C	time/h	product/%yield ^c		
				12a	13a	14
1	Pt(PPh ₃) ₄	50	48	19	29	0
2		80	24	30	16	0
3		110	3	58	6	0
4	PtI ₂ (PPh ₃) ₂	110	3	74	0	10
5 ^b		110	3	81	0	0
6 ^b		140	1	87	0	0

^a Reactions of 2,2-diphenyl-1-methylenecyclopropane with triethylsilane (1:2) were carried out in the presence of 3 mol % of a Pt catalyst. ^b No solvent was used. ^c The yields were determined by ¹H NMR based on diphenylmethane as an internal standard, unless otherwise stated.

Table 3-3 に 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンとトリエチルシランの反応をモル比 1:2 で、様々な Pt 触媒を用いておこなった結果を示す。PtI₂(PPh₃)₂ を触媒として、無溶媒、140 の条件では、シクロプロパン環の開環を伴わずに選択的にヒドロシリル化が進行した [(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリエチルシラン (12a) が収率 87% で生成物として得られた (entry 1) . 12a の ¹H NMR スペクトルを Figure 3-2 に示す。

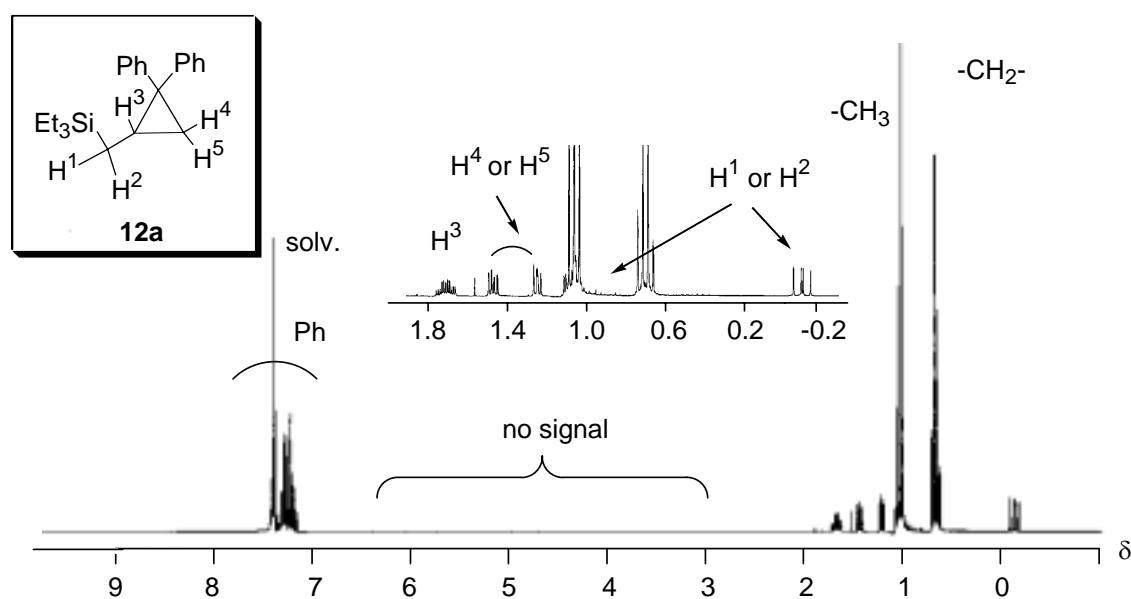


Figure 3-2. ¹H NMR spectrum (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) of 12a.

4–6 ppm 付近にビニル基由来のシグナルが全く観測されないことから、開環していないヒドロシリル化生成物が選択的に生成していることがわかる。触媒としてヒドリド錯体である PtHI(PPh₃)₂ ならびに PtHCl(PPh₃)₂ を用いた場合でも、同様に選択的に 12a が得られる (entries 2, 3) . これらのことより、この反応において PtI₂(PPh₃)₂ は、触媒活性種である PtHI(PPh₃)₂ の前駆体であることがわかった (詳細については、第 3 章 5 節で述べる) . 一方、PtCl₂(PPh₃)₂ および PtI₂(cod) (cod = 1,5-シクロオクタジエン) と PPh₃ を組み合わせた触媒を用いると、12a の収率が低下する結果となった (entries 4, 5) . PtI₂(cod) と嵩高いトリアルキルホスフィンである PCy₃ や P^tBu₃ を組み合わせた触媒を用いた場合には、12a と開環を伴ってヒドロシリル化した生成物である (2,2-ジフェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (13a) との混合物となった (entries 6, 7) .

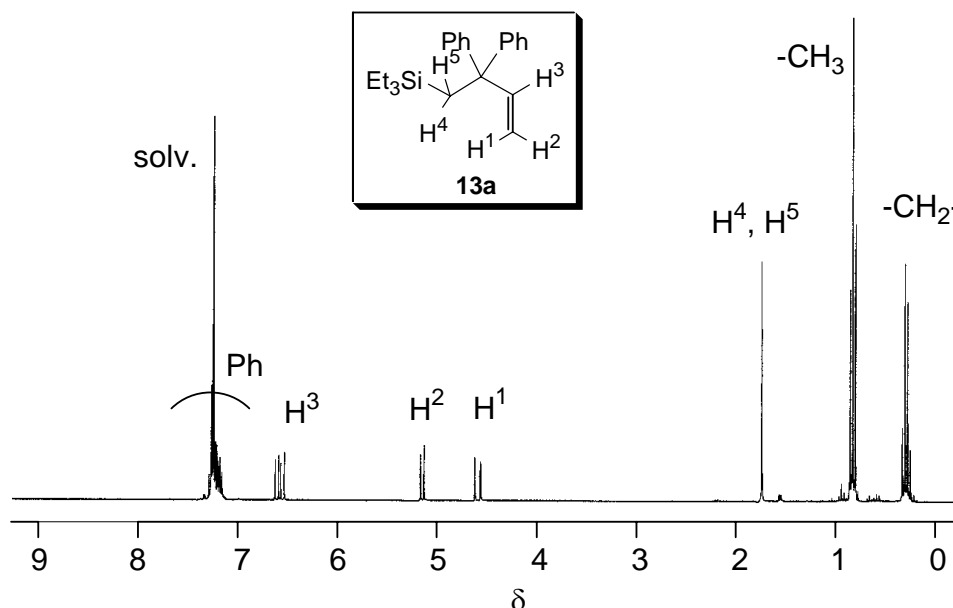
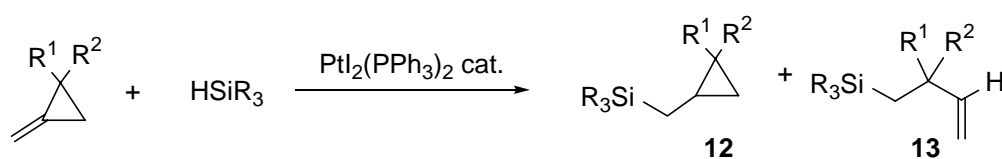


Figure 3-3. ^1H NMR spectrum (300 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$) of **13a**.

Figure 3-3 に **13a** の ^1H NMR スペクトルを示す。この **13a** のスペクトルは、開環した生成物に特徴的なシグナル δ 4.59 (dd, $J = 17.4$ Hz, 1.5 Hz, H^1), 5.15 (dd, $J = 10.5$ Hz, 1.5 Hz, H^2) を示した。アルケンのヒドロシリル化に高い触媒活性を示す Speier 触媒 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) や $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{PtCl}_6$ および不均一系触媒である Pt/C (10%) を用いた場合には、2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンのヒドロシリル化には、あまり触媒活性を示さないか、もしくは **12a** よりも **13a** が優先して生成する結果となった。また、他の遷移金属錯体である $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Pd/C (10%), $\text{Ni}(\text{cod})_2$, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ は、ヒドロシリル化において触媒活性を示さなかった (entries 9-12)。配位不飽和な 0 価錯体である $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ を用いた場合には、開環異性化から生じる 1,1-ジフェニル-1,3-ブタジエン **14** がヒドロシリル化生成物である **12a**, **13a** よりも優先して生成した (entry 13)。この開環異性化については、第 3 章 3 節で詳しく述べる。また、第 2 章において合成した白金複核ヒドリド錯体 **1**, **3** を用いた場合には、選択性は低いもののヒドロシリル化および異性化の触媒活性を示すことがわかった (entries 14, 15)。

Table 3-4. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation of Methylene cyclopropanes with Hydrosilanes^a



entry	methylene cyclopropane		hydrosilane	product			
	R ¹	R ²		12	%yield ^c	13	%yield ^c
1	Ph	Ph	HSiPh ₃	12b	53		
2	Ph	Ph	HSiEt ₂ Ph	12c	85		
3	Ph	Ph	HSiPhCl ₂	12d	81		
4	Ph	Ph	HSiCl ₃	12e	81		
5	Ph	Ph	HSi(OEt) ₃		0		
6	Ph	Ph	HSiMe ₂ (OEt)		0		
7	C ₆ H ₄ F-4	C ₆ H ₄ F-4	HSiEt ₃	12f	80		
8	(CH ₂) ₂ Ph	(CH ₂) ₂ Ph	HSiEt ₃	12g	46	13g	40
9 ^b	Ph	Me	HSiEt ₃	12h	27	13h	40
10	Ph	H	HSiEt ₃		0	13i	57
11	C ₆ H ₄ OMe-4	H	HSiEt ₃		0	13j	37

^a Reactions of disubstituted methylenecyclopropane with hydrosilane (1:2) were carried out in the presence of 3 mol % of PtI₂(PPh₃)₂ without solvent at 80 °C for 4 h (entry 3), for 1 h (entry 4), or at 140 °C for 1 h (other entries). ^b Two diastereomers of **12h** (1:1) and isomeric products **12h** and **13h** were not separated. ^c Isolated yields.

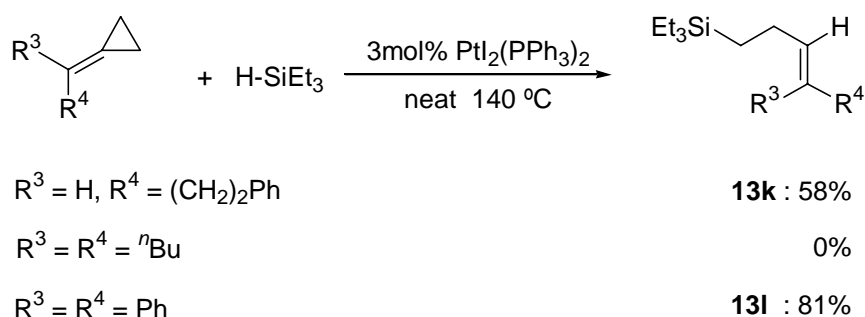
Table 3-4 に $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ を触媒として用いて様々なメチレンシクロプロパンのヒドロシリル化反応をおこなった結果を示す。2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンと HSiPh_3 , HSiEt_2Ph , HSiPhCl_2 および HSiCl_3 の反応においては、いずれも三員環の開環を伴わず、Si-H 結合が C=C 二重結合に付加したヒドロシリル化生成物 **12b-e** が収率 53–85% で得られた (entries 1–4)。

しかし、 $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, $\text{SiMe}_2(\text{OEt})$ のようなアルコキシシランとの反応では、ヒドロシリル化が全く進行しなかった (entries 5, 6)。2,2-ビス(4-フルオロフェニル)-1-メチレンシクロプロパンと HSiEt_3 の反応では、開環を伴わずヒドロシリル化が進行し、**12f** のみが良好な収率で得られた (entry 7)。これに対して、2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパンおよび 2-メチル-2-フェニル-1-メチレンシクロプロパンと HSiEt_3 の反応では、開環を伴わない生成物 **12** と開環を伴う生成物 **13** がそれぞれ 46:40 および 27:40 の混合物として生成した (entries 8, 9)。一置換体である 2-フェニル-1-メチレンシクロプロパンおよび 2-(4-メトキシフェニル)-1-メチレンシクロプロパンと HSiEt_3 の反応では、開環が進行した生成物 **13i** および **13j** のみが得られた (entries 10, 11)。

これまでの結果より、メチレンシクロプロパン類のヒドロシリル化反応において、シクロプロパン環上の 2 位に立体的に嵩高いフェニル基などを 2 つ置換基としてもつ場合には、選択的に開環を伴わないヒドロシリル化が進行する。しかし、二置換でもフェネチル基などのアルキル基や、フェニル基とメチル基など立体的な嵩高さが減少すると開環した生成物との混合物となり、一置換の場合には開環した生成物のみを与えることがわかった。

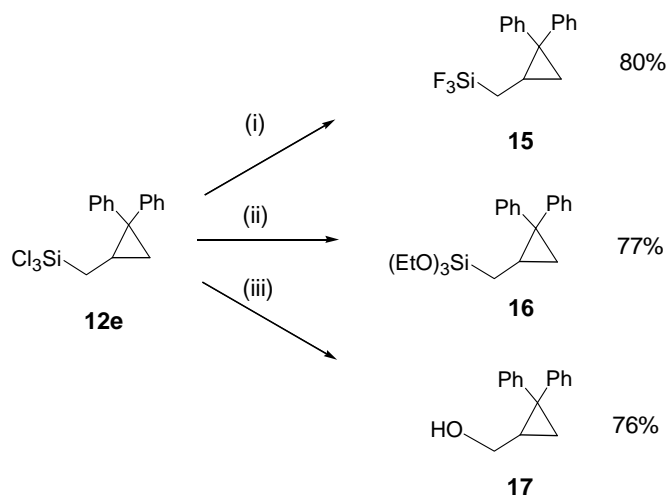
3-フェニルプロピリデンシクロプロパンおよび (ジフェニルメチレン)シクロプロパンと HSiEt_3 の反応では、開環した生成物 **13k** および **13l** がそれぞれ収率 58%, 81% で生成した (Scheme 3-9)。

Scheme 3-9



これは、先に Scheme 3-7 で述べた Beletskaya らの $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ または $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_6)_4$ を触媒として用いた場合と同様の結果であった⁸。一方、ブチルペンチリデンシクロプロパンを用いたときには、ヒドロシリル化は進行しなかった。以上より、オレフィン上に置換基をもつメチレンシクロプロパンの場合では、ヒドロシリル化においては、proximal 結合の開裂が優先して起こることを明らかにした。

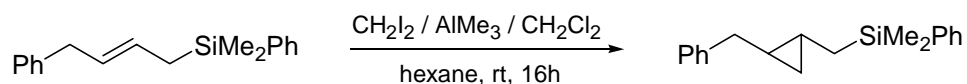
Scheme 3-10



Reagents: (i) $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Et_2O , 0°C , 2 h. (ii) EtOH , NEt_3 , rt, 16 h.
(iii) H_2O_2 , KF , KHCO_3 , rt, 12 h.

トリクロロシリル基を有する **12e** の官能基化について、Scheme 3-10 に示す。まず、 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いて **12e** のフッ素化をおこない [(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリフルオロシラン (**15**) を収率 80% で得た。[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリエトキシシラン (**16**) は、2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンのヒドロシリル化では直接得ることができなかったが (Table 2, entry 5), トリエチルアミン存在下、エタノールと **12e** を反応させることによって収率 77% で得ることに成功した²⁰。**12e** に過酸化水素水を用いる玉尾酸化²¹をおこなったところ、2,2-ジフェニルシクロプロピルメタノール (**17**)²² を収率 76% で得た。今回合成に成功した化合物 **15** および **16** は、Scheme 3-11 に示す従来のアリルシランのシクロプロパン化²³では直接、合成することができないものであり、本反応の合成化学上の意義は大きい。

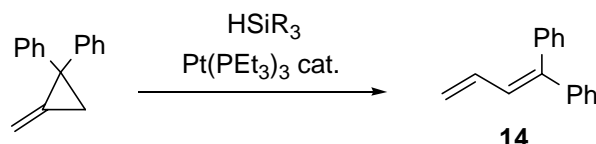
Scheme 3-11



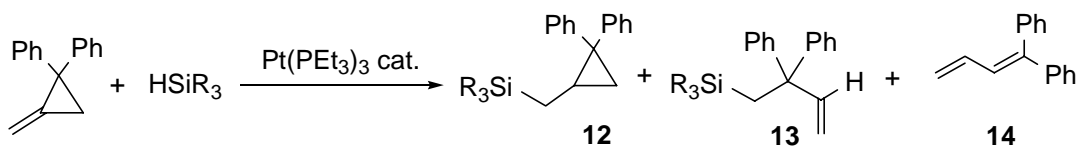
3-3. 白金触媒を用いるメチレンシクロプロパン類の異性化反応

HSiR₃ 存在下, Pt(PEt₃)₃ を触媒として 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンの反応をおこなうと, 異性化反応が進行し, 1,1-ジフェニル-1,3-ブタジエン (14) が主生成物として得られた (Scheme 3-12) .

Scheme 3-12



この異性化反応を, 様々なヒドロシランに対しておこなった結果を Table 3-5 に示す . 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンと HSiEt₃ をモル比 1:2 で反応をおこなうと, ヒドロシリル化生成物 12a およびブタジエン 14 の混合物が NMR 収率 49%, 31%で生成した (entry 1) . それに対して, モル比 1:1 で同様の反応をおこなうと, 異性化した 14 の収率が上昇し, NMR 収率 70% で生成した (entry 2) . ケイ素上の置換基として, フェニル基やエトキシ基をもつヒドロシランを用いた場合には, 開環異性化が促進される結果となった (entries 3-5) . HSi(OEt)Me₂ や HSi(OEt)₂Me を用いた場合には, 選択的に 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンの異性化が進行した . この反応において HSi(OEt)₂Me の量が 100 mol% および 25 mol% の場合には生成物 14 は, それぞれ 82%, 80% で生成した (entries 5, 6) . しかしながら, HSi(OEt)₂Me の量を 3 mol% まで減少させると, 14 の収率は, 22% まで低下した (entry 7) . さらにヒドロシランを添加しないと反応は, 全く進行しなかった (entry 9) . これらの結果は, 今回の開環異性化には, ヒドロシランの存在が必須であることを示唆している .

Table 3-5. Pt(PEt₃)₃ Catalyzed Isomerization of 2,2-Diphenyl-1-methylene- cyclopropane^a


entry	hydrosilane	time / h	product/%yield ^b		
			12	13	14
1 ^c	HSiEt ₃	3	31	0	49
2	HSiEt ₃	3	26	0	70
3	HSiEt ₂ Ph	1	8	0	79
4	HSi(OEt)Me ₂	1	0	0	92
5	HSi(OEt) ₂ Me	1	0	0	82
6 ^d		3	0	0	80
7 ^e		16	0	0	22
8	HSi(OEt) ₃	16	0	7	64
9	none	16	0	0	0

^a Reactions of methylenecyclopropanes with hydrosilanes (1:1) were carried out in the presence of 3 mol % of Pt(PEt₃)₃ in toluene at 110 °C. ^b The yields were determined by

¹H NMR based on diphenylmethane as an internal standard. ^c Methylenecyclopropane : hydrosilane = 1 : 2.

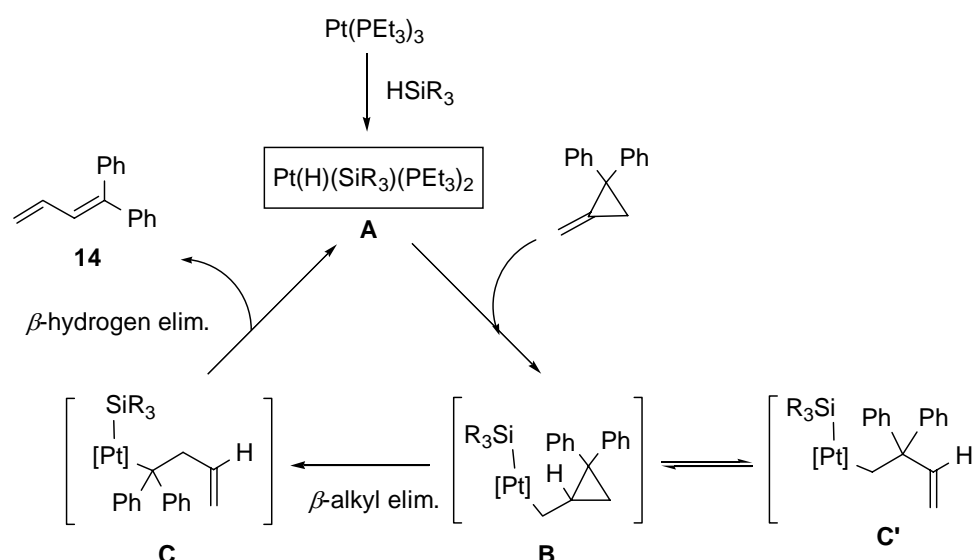
^d Methylenecyclopropane : hydrosilane = 1 : 0.25.

^e Methylenecyclopropane : hydrosilane = 1 : 0.03.

3-4. 異性化の反応機構

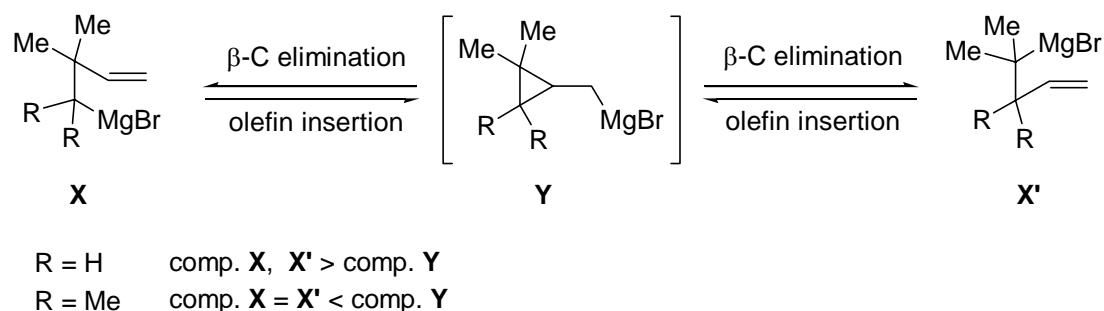
Scheme 3-13 にメチレンシクロプロパンからブタジエンへの異性化反応の予想される触媒サイクルを示す。

Scheme 3-13



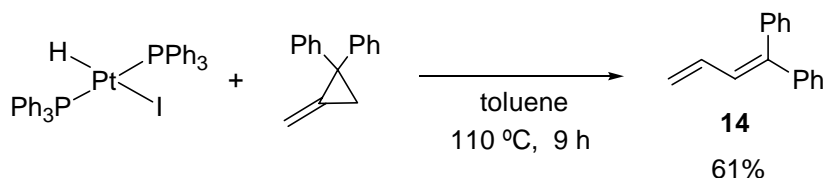
$\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ に HSiR_3 が酸化的付加して生成する反応中間体 **A** $\text{PtH}(\text{SiR}_3)(\text{PEt}_3)_2$ の Pt-H 結合が 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンの二重結合に *anti*-Markovnikov 配向で付加することにより, シクロプロピルメチル白金錯体 **B** が生成し, 錯体の β -炭素脱離²⁴ がおこることによりシクロプロパン環の置換基を有する側の proximal 結合が開裂する. Scheme 3-14 に示すようなシクロプロピルメチル基をもつ Grignard 反応剤 **Y** において, 開環反応 (β -炭素脱離反応) と閉環反応が可逆におこることが知られている. この反応の平衡は, シクロプロパン環上の置換基が $\text{R} = \text{H}$ の場合には, 開環生成物に偏り 3-ブテニル型の **X** および **X'** が有利であるのに対して, $\text{R} = \text{Me}$ の場合には, 隣接した置換基による立体反発のために閉環した **Y** の生成が有利である²⁵. 今回の場合も開環は, 置換基を持たない基質にとって有利であり, 二置換の場合には一旦 **C'** が生成しても, β -水素を持たないために再環化して **B** になる. そこから生成する 1,1-ジフェニル-3-ブテニル白金錯体 **C** は, β -水素脱離によって異性化した生成物であるブタジエン **14** と $\text{PtH}(\text{SiR}_3)(\text{PEt}_3)_2$ を生成する.

Scheme 3-14



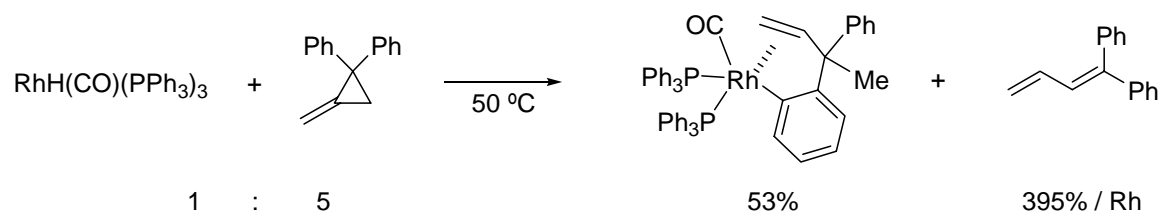
PtHI(PPh₃)₂ がメチレンシクロプロパンの異性化を進行させることができるかを検討するために、2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンと PtHI(PPh₃)₂ の量論反応を 110 °C でおこなうと **14** が収率 61% で生成した (Scheme 3-15) .

Scheme 3-15



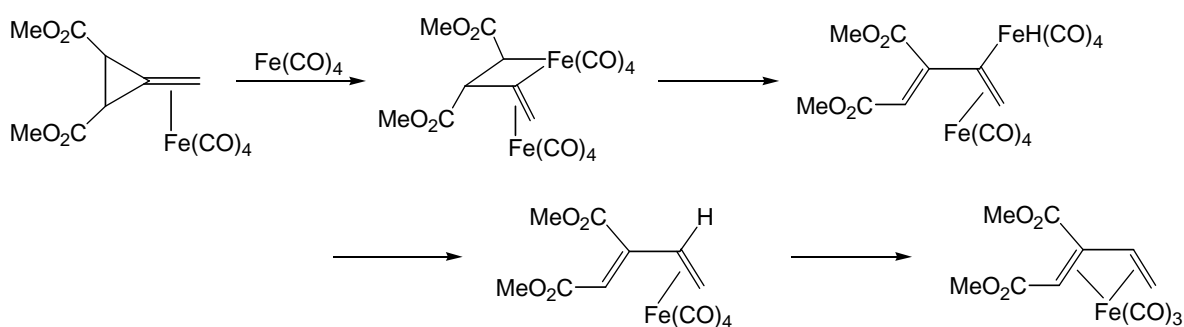
この場合も同様に Pt-H 結合が 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンの C=C 二重結合に付加し、C-C 結合が開裂することにより 3-ブテニル白金錯体が生成する。その後、β-水素脱離が進行し、異性化した生成物である **14** を与えたと解釈できる。類似の 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンの開環異性化による **14** の生成は、当研究室において RhH(CO)(PPh₃)₃ を用いる量論反応でも見出されている (Scheme 3-16)¹⁸ .

Scheme 3-16

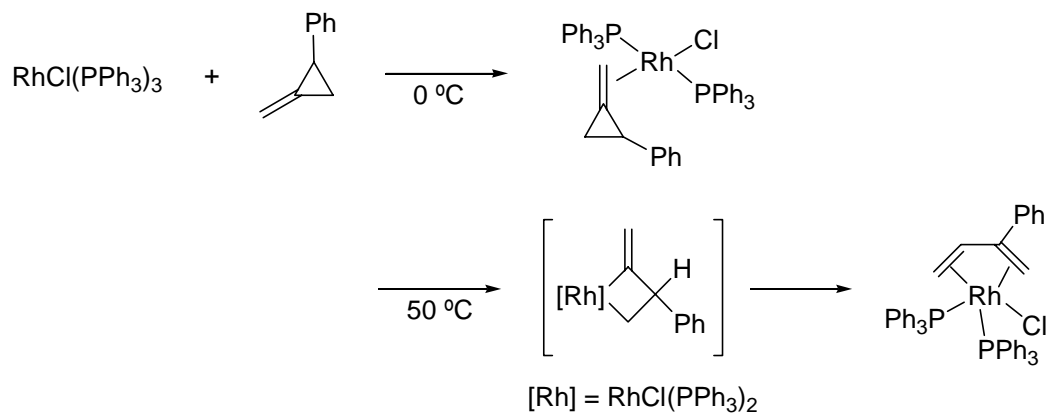


以上の結果より，開環異性化は，白金(II) ヒドリド錯体やロジウム(I) ヒドリド錯体のいずれの場合でも，M-H 結合が二重結合に対して付加することを足掛りとして進行することがわかった．一方，多くの開環異性化は，三員環へ遷移金属が直接，酸化的付加することによって進行する (Schemes 3-17, 18)²⁶．いずれの場合においても，まずオレフィン部位への金属中心の配位した後に三員環へ直接，酸化的付加が起こる．その後，開環反応から 1,3-ブタジエン配位子をもつ錯体へと変換される．

Scheme 3-17



Scheme 3-18



3-5. ヒドロシリル化の反応機構

$\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ を触媒として用いる 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンのヒドロシリル化における反応機構の検討をおこなった。Figure 3-6 に 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンとトリエチルシランの反応を toluene- d_8 中、110 °C でおこなった際の生成物の経時変化を示す。これまでの結果より、反応開始後、15 分間は、 $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ が触媒活性種である $\text{PtHI}(\text{PPh}_3)_2$ ²⁷ に変わるまでの誘導時間であることがわかっている。また、それ以降は、生成物である **12a** および **14** の収率がそれぞれ徐々に増加していることから、この 2 つの生成物は、独立した反応経路で生成している。

Scheme 3-18

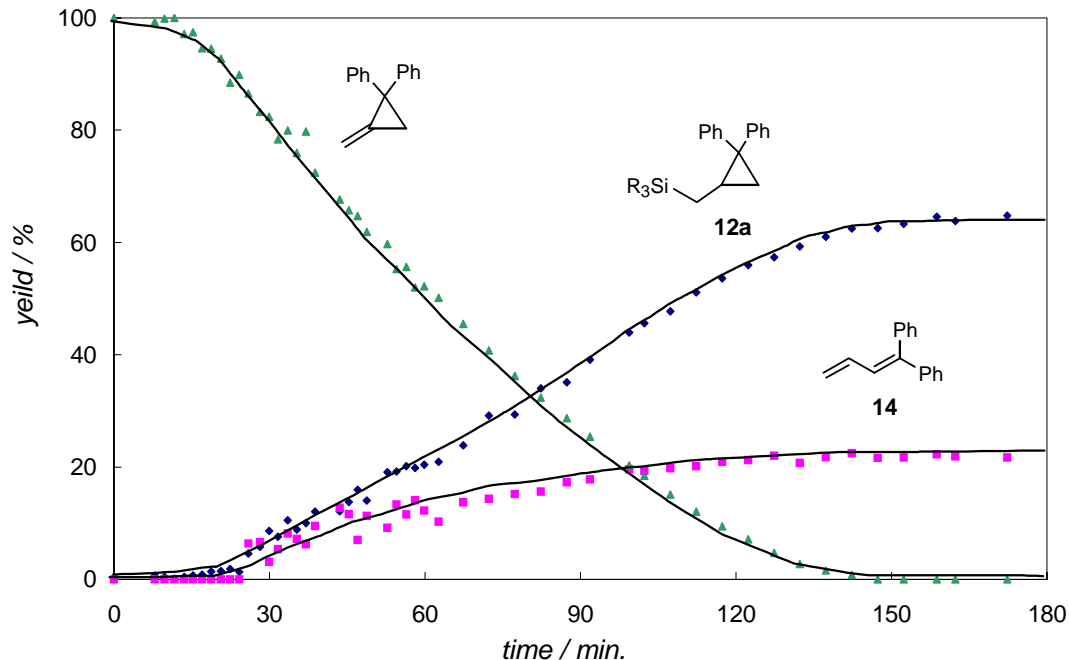
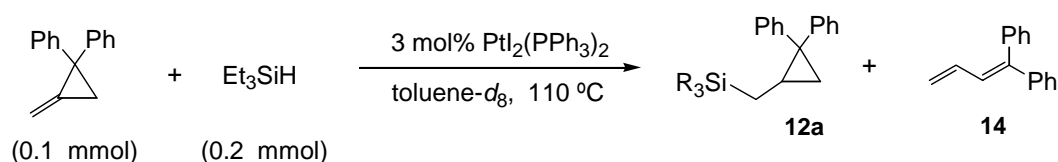
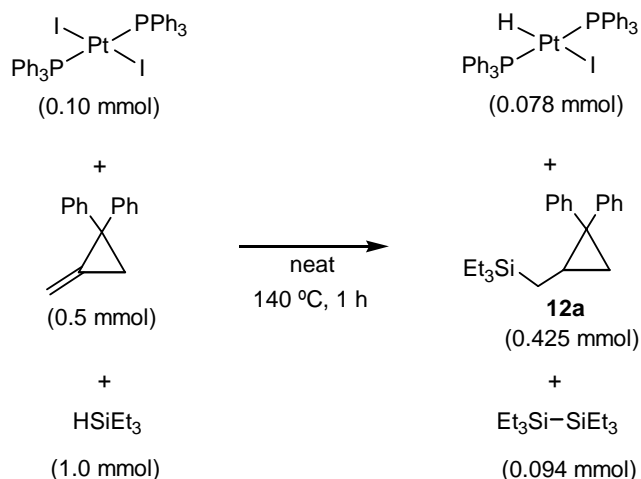


Figure 3-6. Profile of platinum complex-catalyzed hydrosilylation of 2,2-diphenyl-1-methylene cyclopropane with HSiEt_3 in an NMR tube at 110 °C.

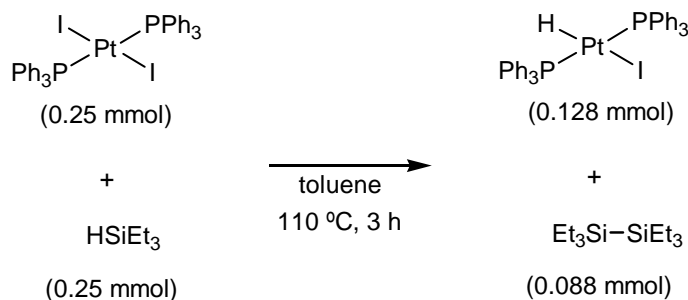
次に 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンに対して, 20 mol% の $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ を用いてヒドロシリル化をおこなうと, 反応終了後には, $\text{PtHI}(\text{PPh}_3)_2$, ヒドロシリル化生成物 **12a** および $\text{Et}_3\text{Si-SiEt}_3$ がそれぞれ生成した (Scheme 3-19) .

Scheme 3-19



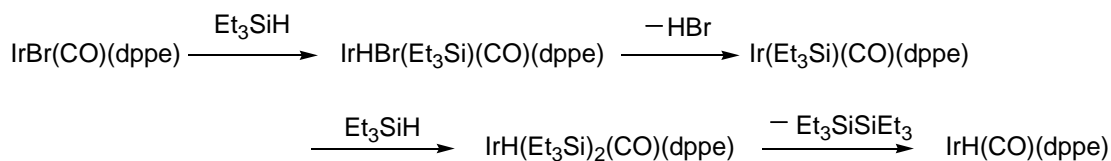
$\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ とトリエチルシランの量論反応をおこなうと, $\text{PtHI}(\text{PPh}_3)_2$ および $\text{Et}_3\text{Si-SiEt}_3$ がそれぞれ収率 51%, 70% で生成することも確認している (Scheme 3-20) .

Scheme 3-20



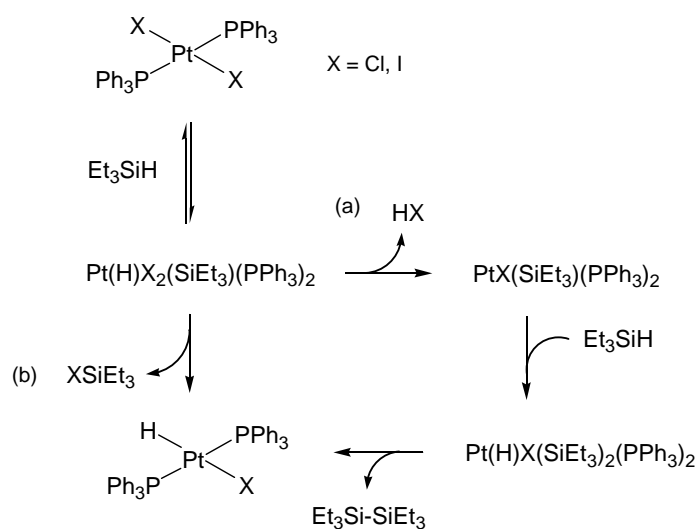
同様の反応は, Eisenberg らにより $\text{IrBr}(\text{CO})(\text{dppe})$ ($\text{dppe} = 1,2$ -ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン) に対して, 2 分子のトリエチルシランが段階的に酸化的付加した後, ヘキサエチルジシランが還元的脱離により生成することが報告されている (Scheme 3-21)²⁸ .

Scheme 3-21



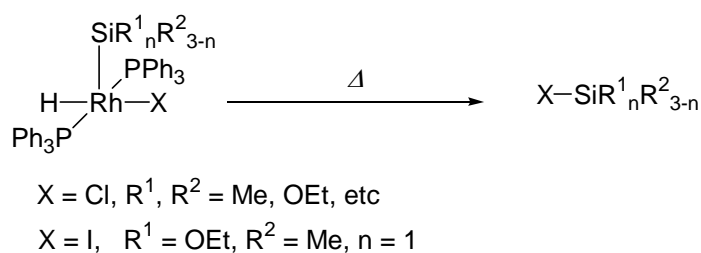
今回の場合もジシランは，Scheme 3-22 (a) の経路で生成しているものと考えている．また， $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ を触媒として用いた場合，対応する $\text{PtHCl}(\text{PPh}_3)_2$ の生成は，非常に遅いのでトリエチルシランとの反応による $\text{PtHCl}(\text{PPh}_3)_2$ の生成は ClSiEt_3 の脱離によるものと見なすこともできる (Scheme 3-22 (b)) ．

Scheme 3-22



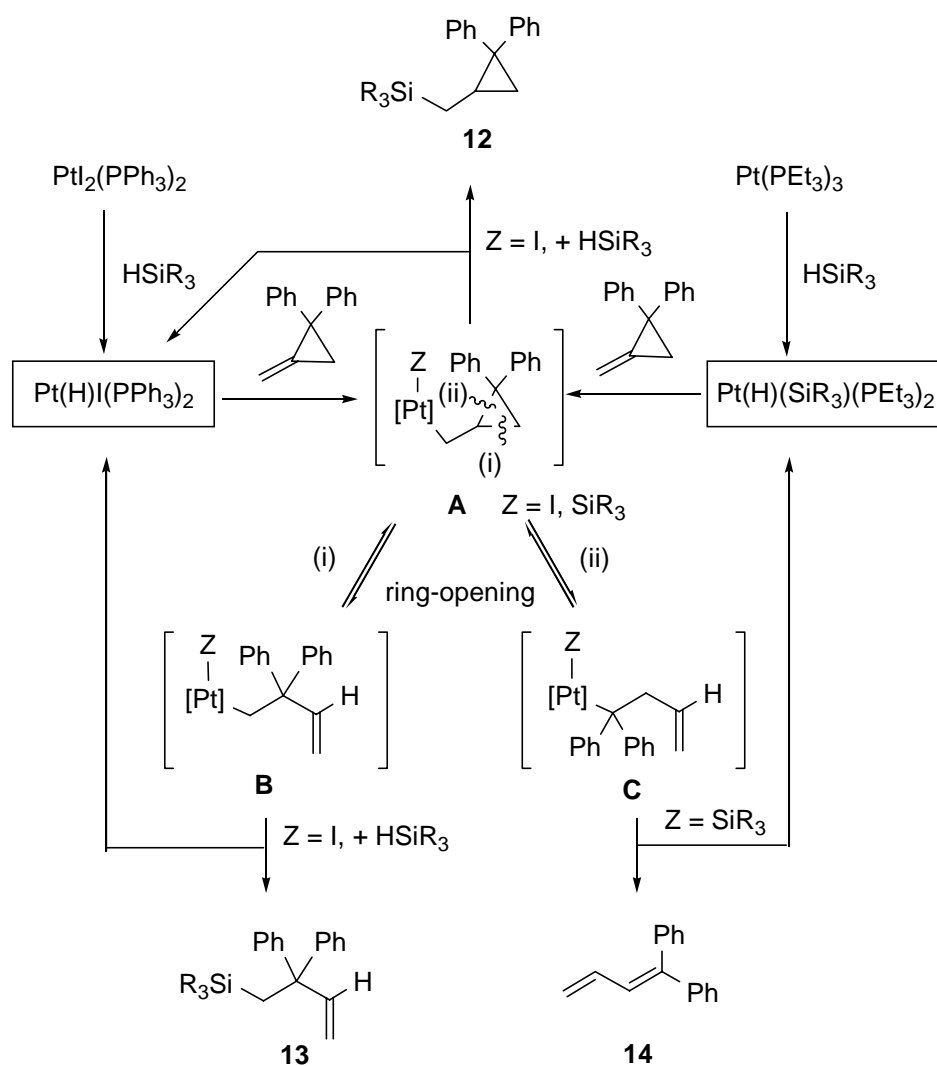
Pt(IV) および Ir(III) 錯体上において，Cl 基と SiR_3 基の還元的脱離は，Pt(II) および Ir(I) のクロロ錯体と過剰のヒドロシランの反応により起こることが提案されている^{15,29}．当研究室においても，Cl, I 基および SiR_3 基をもつ Rh(III) 錯体の熱反応により， ClSiR_3 の還元的脱離は， ISiR_3 のそれよりも容易に進行することを報告している (Scheme 3-23)³⁰ ．

Scheme 3-23



Scheme 3-24 に、本章のヒドロシリル化および異性化の反応機構をまとめた。いずれの機構においても、はじめにメチレンシクロプロパンの C=C 結合が Pt-H 結合に挿入し、中間体 **A** を与える。触媒として $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ を、基質として 2,2-ジアリール-1-メチレンシクロプロパンを用いた場合には、**12** の還元的脱離が優先的に進行し、ヒドロシリル化物が生成する。多置換の基質であるこの化合物の反応でシクロプロパン環が保持されるのは、Thorpe-Ingold 効果³¹によって説明することができる。前節の Scheme 3-14 で述べたのと同様に、今回の場合にも、シクロプロパン環上の 2 位のフェニル基の立体反発のために 2,2-ジアリール-1-メチレンシクロプロパンを用いると、開環を伴わずヒドロシリル化が進行した生成物 **12** が選択的に得られたと考えている。

Scheme 3-24



3-6. 結言

メチレンシクロプロパン類のヒドロシリル化反応において、用いる触媒を選択することにより、これまでに達成されていないシクロプロパン環の開環を伴わないヒドロシリル化生成物が選択的に得られることを見出した。これは、新たな多置換シクロプロピルメチルシラン合成法である。また、様々な置換基を有するメチレンシクロプロパンの反応の検討により、メチレンシクロプロパンの開環には、シクロプロパン環上の 2 位の置換基の立体的効果が大きく影響していることがわかった (Thorpe-Ingold 効果)。また、反応機構の検討から、この反応の触媒活性種は、白金(II) ヒドリド錯体であることを明らかにした。このように触媒を変えることによって、生成物を高度に制御できれば選択的な有機ケイ素化合物の合成法として有用であると言える。

References

- 1) (a) Brandi, A.; Goti, A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 589. (b) Binger, P.; Büch, H. M. *Top. Curr. Chem.* **1987**, 135, 77. (c) Ohta, T.; Takaya, H. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Ed.; Pergamon: Oxford, 1991; Vol. 5, p 1185.
- 2) R_3Si-CN : Chatani, N.; Takeyasu, T.; Hanafusa, T. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3979.
- 3) R_3Sn-H : Lautens, M.; Meyer, C.; Lorenz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10676.
- 4) R_2N-H : (a) Tsukada, N.; Shibuya, A.; Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8123. (b) Nakamura, I.; Itagaki, H.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6458.
- 5) (a) $RO-H$: Camacho, D. H.; Nakamura, I.; Saito, S.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 3365. (b) Camacho, D. H.; Nakamura, I.; Saito, S.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 270.
- 6) R_2B-BR_2 : Ishiyama, T.; Momota, S.; Miyaura, N. *Synlett* **1999**, 1790.
- 7) R_3Si-BR_2 : Suginome, M.; Matsuda, T.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11015.
- 8) R_3Si-H : (a) Bessmertnykh, A. G.; Blinov, K. A.; Grishin, Yu. K.; Donskaya, N. A.; Tveritina, E. V.; Yur'eva, N. M.; Beletskaya, I. P. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6069. (b) Bessmertnykh, A. G.; Blinov, K. A.; Grishin, Yu. K.; Donskaya, N. A.; Tveritina, E. V.; Beletskaya, I. P. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, 34, 799.
- 9) Addition of silyl compounds to bicyclopropylidene without ring-opening has been achieved recently. See: Pohlmann, T.; de Meijere, A. *Org. Lett.* **2000**, 2, 3877.
- 10) $RS-H$, $RS-SR$: Xu, B.; Chen, Y.; Shi, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2781.
- 11) (a) Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974. (b) Speier, J. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 407.
- 12) (a) Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colbom, R. E.; Hutchins, G. *Platinum Metals Rev.* **1997**, 41, 66. (b) Stein, J.; Lewis, L. N.; Gao, Y.; Scott, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3693. (c) Lewis, L. N.; Uriarte, R. J.; Lewis, N. *J. Mol. Catal.* **1991**, 66, 105. (d) Lewis, L. N.; Uriarte, R. J.; Lewis, N. *J. Catal.* **1991**, 127, 67.

- 13) Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228.
- 14) (a) Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 3127. (b) Zheng, G. Z.; Chan, T. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 70.
- 15) Chalk, A. D.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- 16) Schroeder, M. A.; Wrighton, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345.
- 17) (a) Sakaki, S.; Mizoe, N.; Sugimoto, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 2510. (b) Sakaki, S.; Sumimoto, M.; Fukuhara, M.; Sugimoto, M.; Fujimoto, H.; Matsuzaki, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 3788.
- 18) Nishihara, Y.; Yoda, C.; Osakada, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 2124.
- 19) Drexler, J.; Linder Mayer, R.; Hassan, M. A.; Sauer, J. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2555.
- 20) Tamao, K.; Kakui, T.; Akita, M.; Iwahara, T.; Kanatani, R.; Yoshida, J.; Kumada, M. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 983.
- 21) (a) Tamao, K.; Ishida, N.; Tanaka, T.; Kumada, M. *Organometallics* **1983**, *2*, 1694. (b) Tamao, K.; Ishida, N. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, C37. (c) Tamao, K.; Nakajo, E.; Ito, Y. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4412. (d) Tamao, K. In *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*; Sakurai, H., Ed.; Ellis Horwood: Chichester, 1985; pp. 231–242.
- 22) Turnbull, M. D. *Perkin Trans. 1* **1997**, 1241.
- 23) The synthesis of cyclopropylmethylsilanes from allylsilanes. See; Fleming, I.; Sanderson, P. E.; Terrett, N. K. *Synthesis* **1992**, 69.
- 24) For β -alkyl elimination of the late transition metal complexes, see: (a) Murakami, M.; Ito, Y. In *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, Murai, S., Eds; Springer-Verlag, Berlin 1999; Vol. 3, p. 97. See also, (b) Thomson, S. K.; Young, G. B. *Organometallics* **1989**, *8*, 2068. (c) Thomas, B. J.; Noh, S. K.; Schulte, G. K.; Sendlinger, S. C.; Theopold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893. (d) Alkianiec, B.; Christou, V.; Hardy, D. T.; Thomson, S. K.; Young, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9963. (e) Suzuki, H.; Tanaka, M.; Takemori, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779. (f) Rybtchinski, B.; Vigalok, A.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406. (g) Hartwig, J. F.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2717.

- (h) McNeill, K.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11244. (i) Kaplan, A. W.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 1106.
- 25) Maercker, A.; Guthlein, P.; Wittmayr, H. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 823.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 774.
- 26) (a) Whitesides, T. H.; Slaven, R. W. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 99. (b) Pinhas, A. R.; Samuelson, A. G.; Risemberg, R.; Arnold, E. V.; Clardy, J.; Carpenter, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1668. (c) Osakada, K.; Takimoto, H.; Yamamoto, T. *Organometallics* **1998**, *17*, 4532. (d) Osakada, K.; Takimoto, H.; Yamamoto, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 853.
- 27) Grushin, V. V.; Akhrem, I. S.; Vol'pin M. E. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 403.
- 28) Johnson, C. E.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6531.
- 29) Ojima, I.; Fuchikami, T.; Yatabe, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 335.
- 30) Nishihara, Y.; Takemura, M.; Osakada, K. *Organometallics* **2002**, *21*, 825.
- 31) (a) Beesley, R. M.; Ingold, C. K.; Thorpe, J. F. *J. Chem. Soc.*, **1915**, *107*, 1080. (b) Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.*, **1921**, *119*, 305, 951. (c) Kon, G. A. R. ; Steveson, A.; Thorpe, J. F. *J. Chem. Soc.* **1922**, *121*, 650.

第 4 章

ロジウム・イリジウムヒドリド錯体と 2,2-ジアルキル

-1-メチレンシクロプロパンの反応による

位置選択的な C-C 結合の活性化と

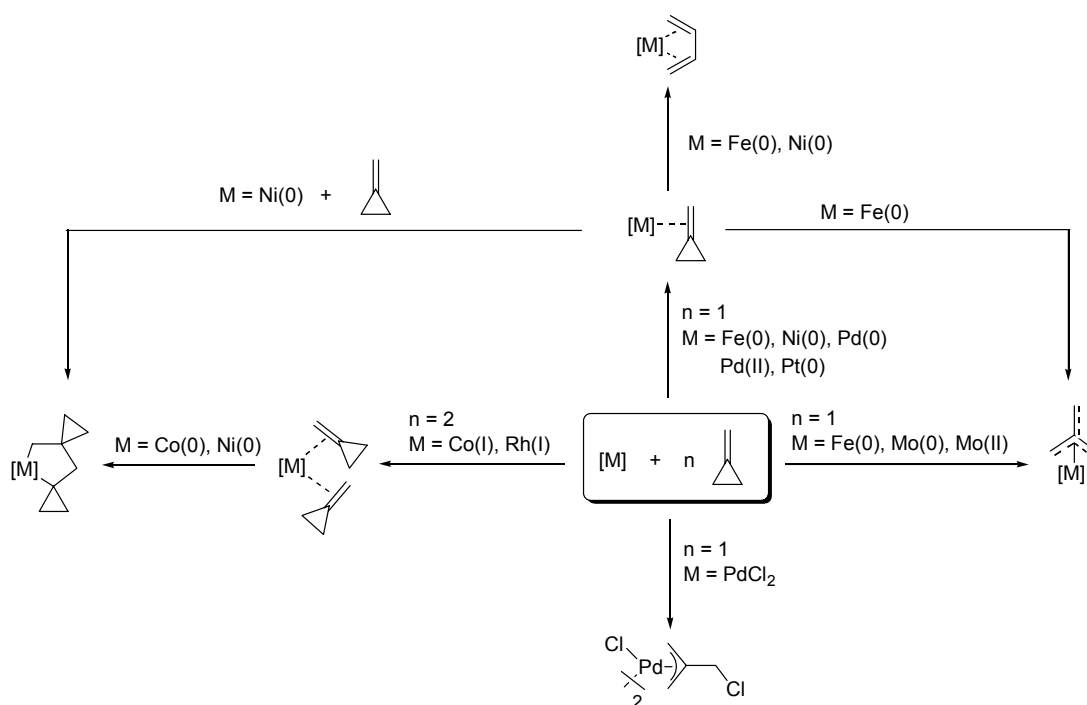
立体選択的な C-H 結合活性化反応

4-1. 緒言

4-1-1. C-C 結合活性化反応

炭素-炭素結合の活性化とこれに伴って起こる新規炭素-炭素結合生成は、学術的にも工業的にも極めて重要な反応であるが、結合エネルギー (82 kcal/mol) の大きい炭素-炭素結合を活性化することは必ずしも容易ではない。しかし、メチレンシクロプロパンのような歪み化合物が遷移金属錯体と反応して開環することは、これを用いる有機合成反応とともに数多くの報告されている (Scheme 4-1)¹。

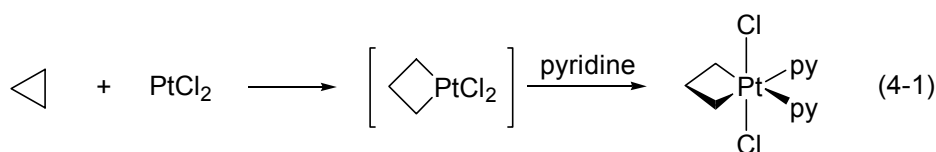
Scheme 4-1



それらは、以下に示すように反応を二つのタイプに大別することができる。

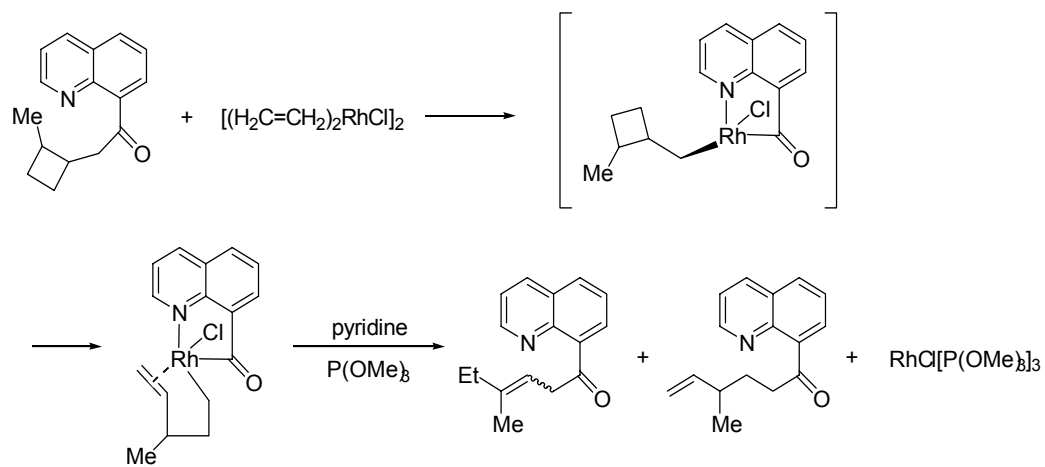
1. 直接的酸化的付加反応による C-C 結合の切断

三員環の歪みエネルギーの解消を駆動力とした C-C 結合の金属中心への直接的な酸化的付加が報告されている。1955 年に Tippers らは、シクロプロパンと PtCl_2 の反応により、C-C 結合の活性化を初めて見出した (eq 4-1)²。



第4章 ロジウム・イリジウムヒドリド錯体と2,2-ジアルキルメチレンシクロプロパンの反応による
位置選択的な C-C 結合活性化と立体選択的な C-H 結合活性化反応

Scheme 4-4



4-1-2. C-H 結合活性化反応

遷移金属錯体による C-H 結合活性化もまた精力的に研究がおこなわれている反応の一つである。Figure 4-1 に、その機構を示す。

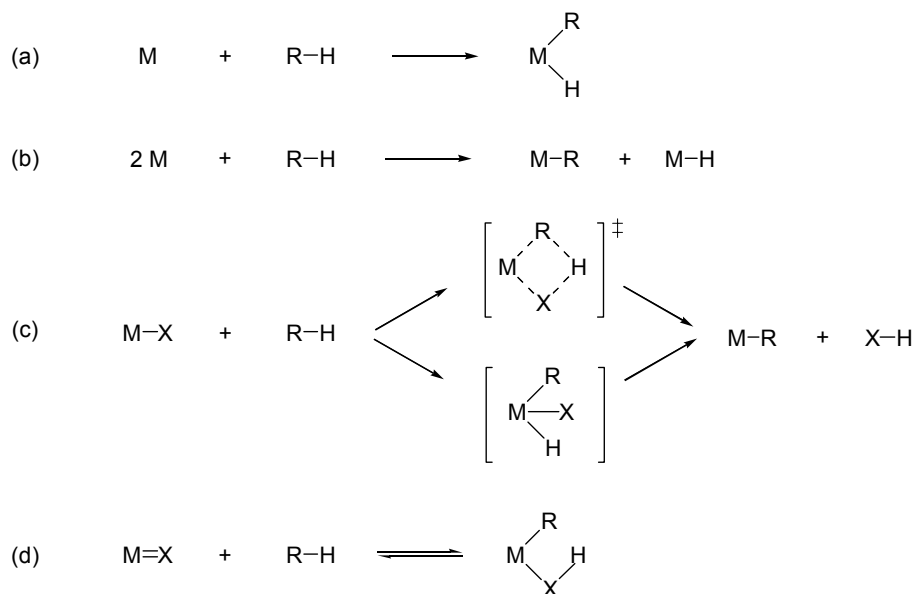


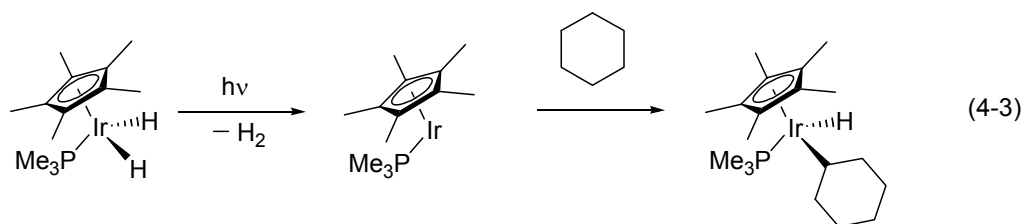
Figure 4-1. Mechanisms for C-H activation by transition metal complexes

Figure 4-1 の (a) に示したのは、最も一般的な C-H 結合活性化の例で、金属中心の空の配位座に酸化的付加することによって進行するものである。(b) は、C-H 結合がホモリティックもしくはラジカル的に開裂して 2 つの金属中心への酸化的付加が進行するもので、極めて稀である。(c) は、求電子的な金属中心を用いることで、C-H 結合の開裂が起こるもので、協奏的な σ 結合メタセシスもしくは、酸化的付加、還元的脱離を経て進行すると考えられている。(d) は、可逆な M=X 結合への C-H 結合の付加である。

分子間での C-H 結合の酸化的付加の最初の例は、1965 年に Chatt が報告したルテニウム中心へのナフタレンの C-H 結合の付加⁷であり、それ以来、低原子価遷移金属錯体を用いる C-H 結合の酸化的付加反応は、1980 年頃から多数報告されている。

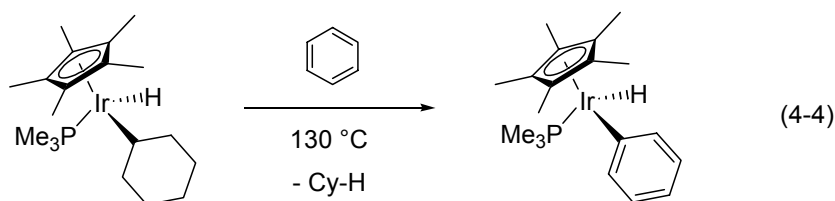
1982 年に Bergman らは、シクロアルカンの C-H 結合の酸化的付加反応による活性化が、光により容易に進行することを報告した。これは、光により遷移金属錯体の配位子が脱離することで空の配位座が発生したためと理由づけている (eq 4-3)⁸。

第4章 ロジウム・イリジウムヒドリド錯体と2,2-ジアルキルメチレンシクロプロパンの反応による位置選択的なC-C結合活性化と立体選択的なC-H結合活性化反応

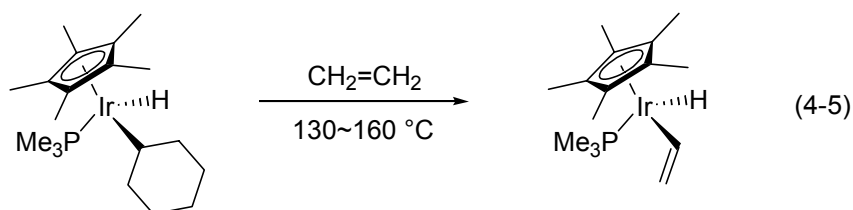


一般的に炭化水素のC-H結合の反応性は、s性の高いC-H結合ほど起こりやすく、多くの場合 $sp > sp^2 > sp^3$ の順に高くなる。特に、末端アセチレンのC(sp)-H結合は、酸性度も高く、生成するアセチリド錯体も安定であるために、高い反応性を有する。以下にC(sp²)-HとC(sp³)-Hの反応性を比較した例を挙げる。

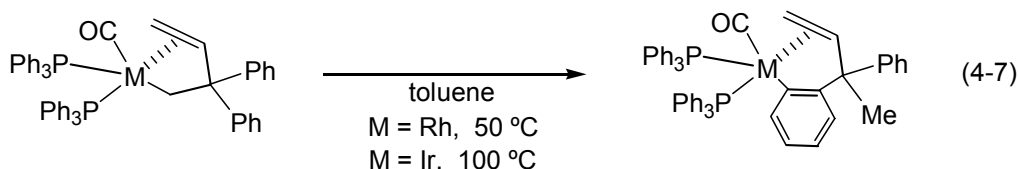
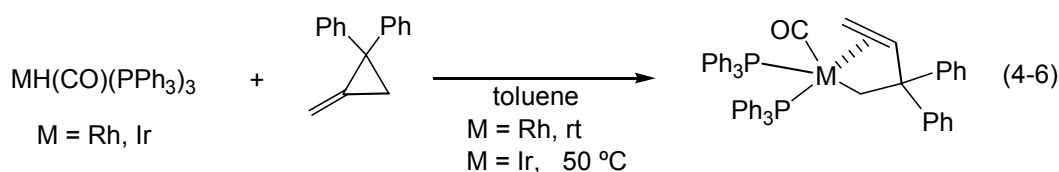
ベンゼンと環状アルカン共存下で配位不飽和なイリジウム錯体を反応させると、ベンゼンのC(sp²)-H結合活性化が有利に進行する (eq 4-4)⁹。



シクロヘキサンを溶媒として配位不飽和なイリジウム錯体をエチレンとともに光照射すると、エチレンのC(sp²)-H結合活性化による生成物が選択的に得られる (eq 4-5)¹⁰。

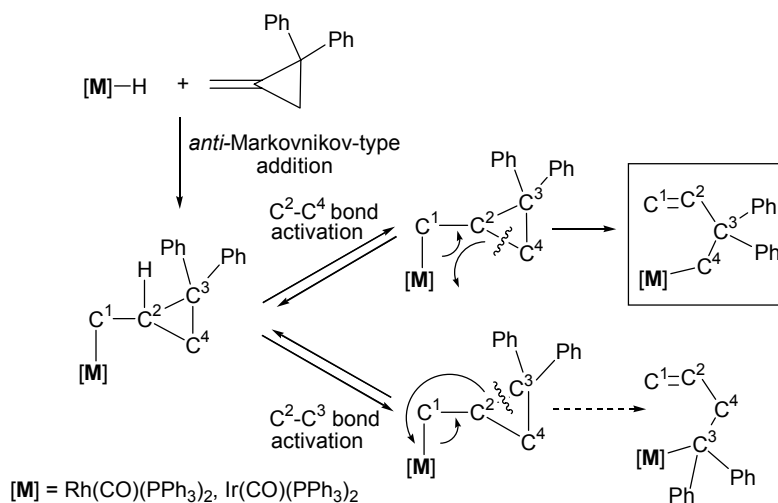


当研究室において、Rh(I) および Ir(I) ヒドリド錯体 $MH(CO)(PPh_3)_3$ (M = Rh, Ir) と2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンの反応では、反応条件の違いはあるものの、どちらの金属を用いても $M(\eta^1, \eta^2-CH_2CPh_2CH=CH_2)(CO)(PPh_3)_2$ (M = Rh, Ir) を与えた後、フェニル基のオルトメタル化が進行し、 $Rh\{\eta^1, \eta^2-C_6H_4C(CH_3)PhCH=CH_2\}(CO)(PPh_3)_2$ へ異性化することを報告している (eqs 4-6, 7)¹¹。



この反応は、まず M-H 結合が二重結合に *anti*-Markovnikov 配向で付加し、シクロプロピルメチル中間体を經由して、置換基をもたない proximal 結合 (C²-C⁴) の開裂 (C-C 結合活性化) によって 3-ブテニル錯体を与える。この選択的な C-C 結合開裂反応は、2 位のフェニル基の立体的要因によって進行することが分かっている (Scheme 4-5)。

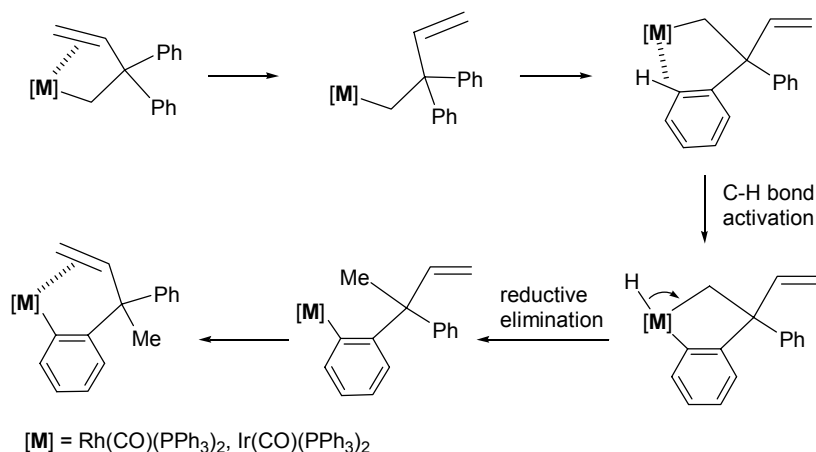
Scheme 4-5



また、生成した 3-ブテニル錯体の、一方のフェニル基がオルトメタル化 (C-H 結合活性化) することにより 2-プロペニル-*o*-フェニレン基が配位した錯体へと変換される。この反応で Rh-C(sp³) 結合からより安定な Rh-C(sp²) 結合が生成することが、オルトメタル化が進行する要因である。その際の反応機構を、3-ブテニル基の C=C 結合部位が金属中心から、解離しやすい場合 (Scheme 4-6) と、強く配位している場合 (Scheme 4-7) についてそれぞれ示す。

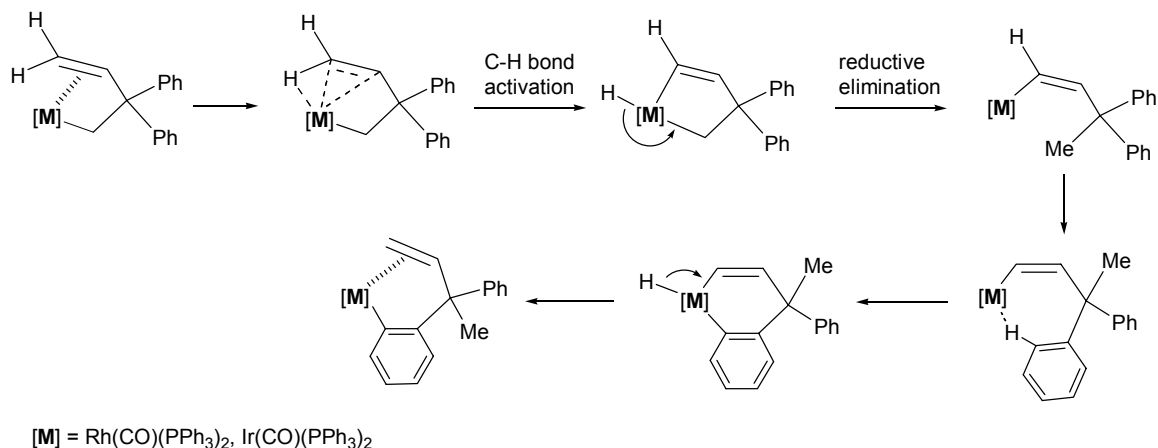
第4章 ロジウム・イリジウムヒドリド錯体と2,2-ジアルキルメチレンシクロプロパンの反応による位置選択的なC-C結合活性化と立体選択的なC-H結合活性化反応

Scheme 4-6



Scheme 4-6 に示すように、まず、C=C 結合部位が金属中心から解離し、配位上のフェニル基のオルト位の C-H 結合が金属中心と相互作用しながら酸化的付加する。その後、ヒドリド配位子とメタラサイクルの配位 CH₂ 基が還元的脱離して、その後、C=C 結合部位が再度金属中心に配位することで錯体が安定化される。

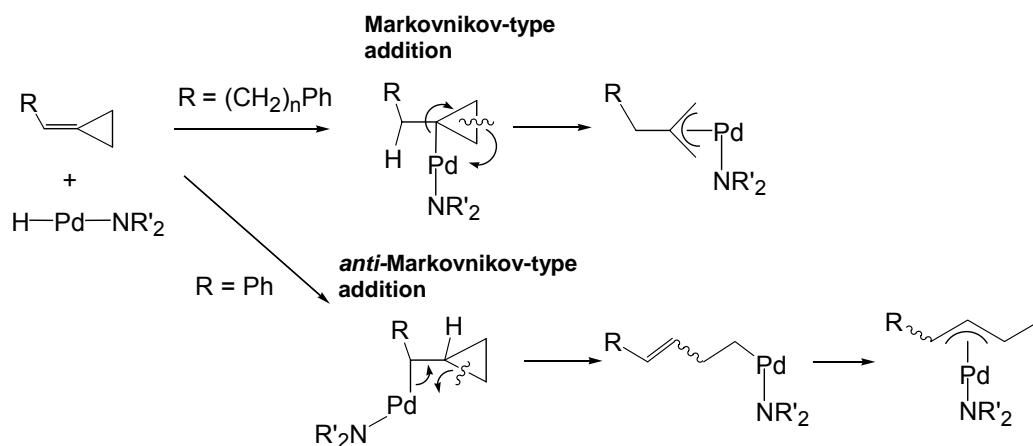
Scheme 4-7



Scheme 4-7 に示すように、C=C 結合部位が金属中心に強く配位している場合は、オレフィン部位の C(sp²)-H 結合が活性化された後、水素移動を伴う還元的脱離によって σ-アルケニル錯体を与える。その後、オルト位の C-H 結合が酸化的付加し、水素移動を伴う還元的脱離、オレフィン部位の再配位により最終生成物を与える。

MH(CO)(PPh₃)₃ (M = Rh, Ir) と 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンの反応では, まず M-H 結合が二重結合に *anti*-Markovnikov 配向で付加反応が進行することを説明してきた. しかし, これまでに Pd(0) 錯体を触媒としたアルキリデンシクロプロパンの反応は, Markovnikov 配向で選択的に反応が進行するのに対して, フェニル置換メチレンシクロプロパンの場合には, 選択的に *anti*-Markovnikov 配向の反応生成物が得られることが報告されている (Scheme 4-8)¹².

Scheme 4-8



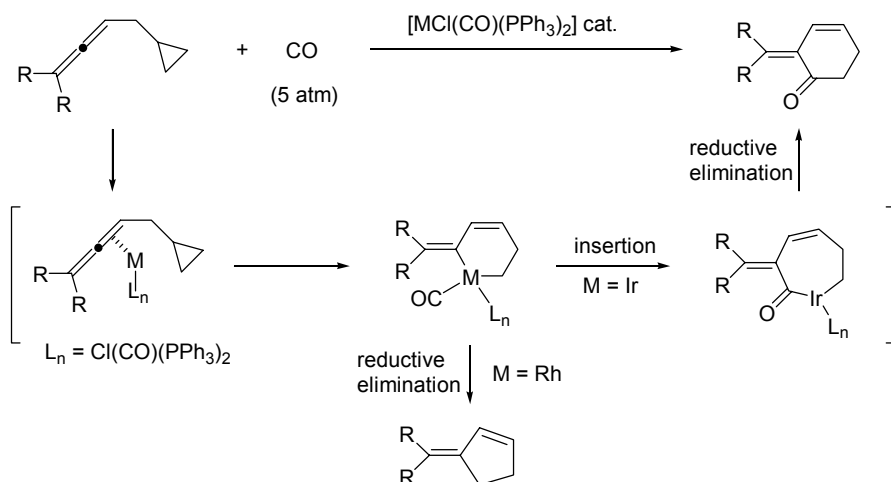
これは, *anti*-Markovnikov 配向の付加反応の中間体は, パラジウムと結合した炭素上の電荷がフェニル基上に非局在化して安定化されるためである. しかし, 基質によっては, 置換基がフェニル基の基質であったとしても Markovnikov 配向で進行した付加生成物を与える場合もあり, 詳細な検討が必要である¹³.

また, C-C 結合活性化の反応性は, 用いる遷移金属錯体の金属中心の種類に大きく依存することが知られている. Wilkinson 錯体に代表される Rh(I) 錯体は, 多くの反応の触媒として実用化されている. それに対して, ロジウムと同じ電子配置をもつイリジウムの錯体は, ロジウムと比べて, 一般的に金属-炭素結合が安定であり, β-水素脱離, β-炭素脱離が進行しにくいために反応の中間体が安定に存在する可能性が高く, 中間体の構造や反応機構などについて錯体化学的知見を得るのに有用である.

1998 年に村上, 伊藤らは, Ir(I) 触媒を用いて触媒反応として C-C 結合活性化によるアレニルシクロプロパンの [5+1] 型環化付加反応を報告している. この反応において, Rh(I) 錯体を触媒に用いると, カルボニルの挿入が進行せず, 環化をともなってメチレンシクロペンテンが生成する (Scheme 4-9)¹⁴.

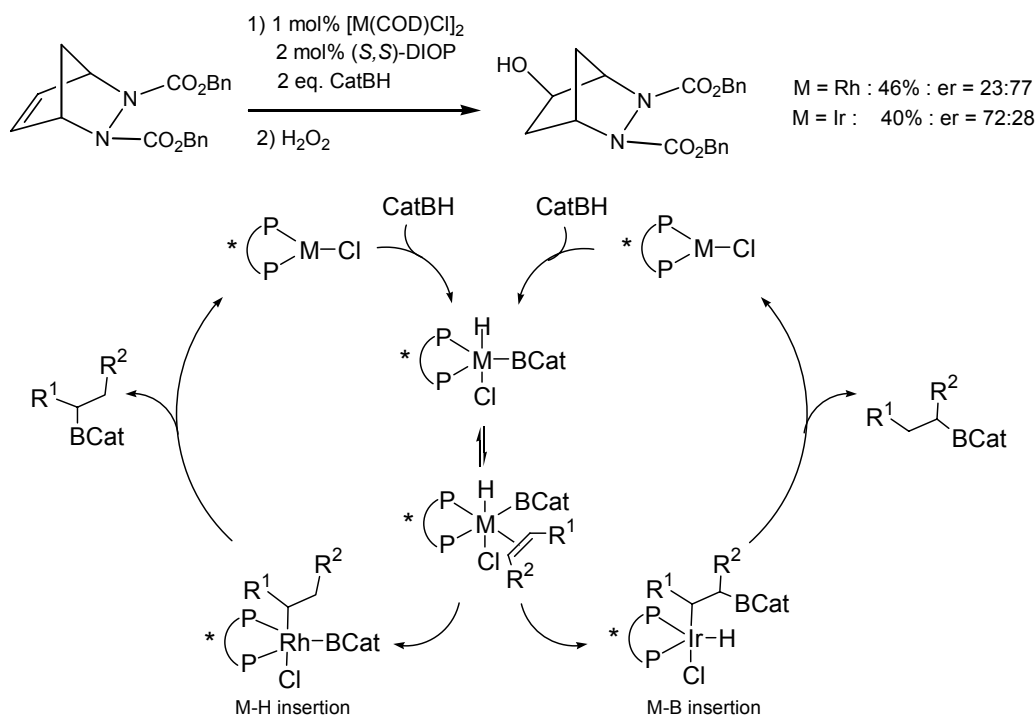
第4章 ロジウム・イリジウムヒドリド錯体と2,2-ジアルキルメチレンシクロプロパンの反応による位置選択的なC-C結合活性化と立体選択的なC-H結合活性化反応

Scheme 4-9



また 2002 年に Bonin, Micouin らは, Rh 触媒および Ir 触媒を用いた場合にジアザビシクロ化合物のヒドロホウ素化のエナンチオ選択性が金属によって逆転することを報告している (Scheme 4-10)¹⁵. この理由は, 以下のように説明される. オレフィンの Ir-Bcat 結合への挿入は, Ir-H 結合への場合に比べて 8 kcal mol^{-1} , エネルギー的に有利である¹⁶. そのために, Ir 触媒を用いた反応でオレフィンが Ir-Bcat 結合に挿入する. それに対して Rh 触媒を用いた反応では, オレフィンが Rh-H 結合に挿入して反応が進行するためにエナンチオ選択性が逆転する.

Scheme 4-10

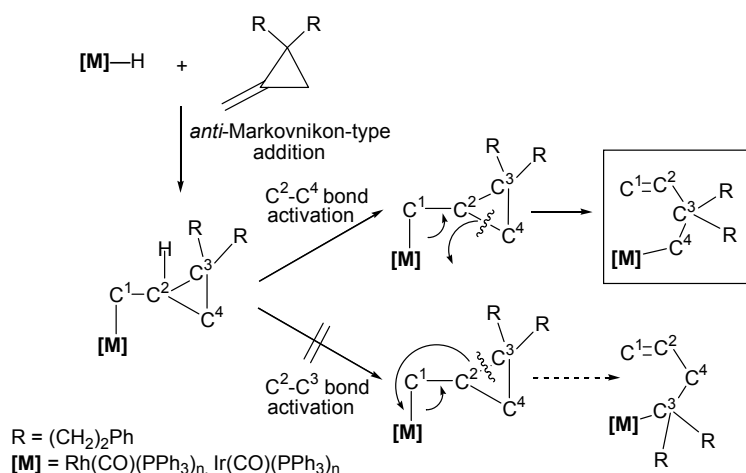


第 3 章では、メチレンシクロプロパンの 2 位の置換基の立体的要因により得られる生成物が異なることを明らかにした。そこでアルキル置換メチレンシクロプロパンを用いて反応をおこなうことにした。この基質では、3-ブテニル錯体が生成した後、オルトメタル化反応が進行しにくいことが予想できる。

本章では、メチレンシクロプロパンの三員環上にアルキル基を導入した 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパンと Rh(I) および Ir(I) ヒドリド錯体の反応をおこない、金属中心および置換基による反応性および反応機構の違いを検討した。さらに、基質として二環性のメチレンシクロプロパンである 4-フェニル-1-メチレン[2.2]スピロペンタンと Rh(I) ヒドリド錯体の反応もおこない、2 つのシクロプロパン環の開環の選択性も検討した。

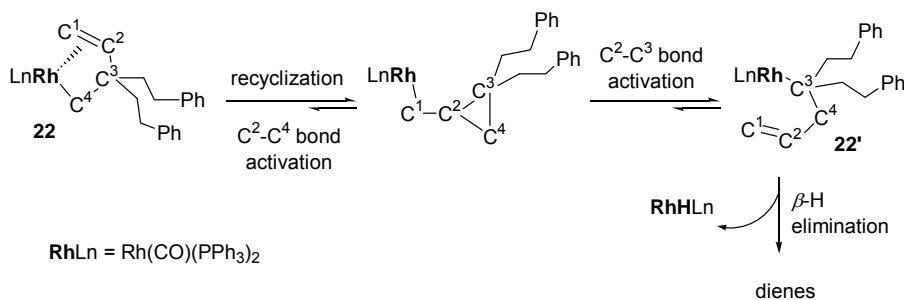
錯体 **22**, **23** は, M-H 結合 (M = Rh, Ir) がメチレンシクロプロパンの C=C 二重結合部位に *anti*-Markovnikov 配向で付加した後, シクロプロパン環の C²-C⁴ 結合が選択的に開環した 3-ブテニル 配位子を有しており, そのオレフィン部位が金属中心に分子内配位している 18 電子の錯体である (Scheme 4-12).

Scheme 4-12



単離した錯体 **22** は, 溶液中で, **21** が共存しないと, 室温で容易に分解してジエン等を生成するために再結晶により単結晶が得られず, X 線構造解析による構造決定には至っていない. ジエン生成の機構は, Scheme 4-13 に示すように三員環の再閉環, 置換基をもつ C²-C³ 結合の開裂, β-水素脱離によって説明できる. しかし, ジエンと再生した RhH(CO)(PPh₃)₃ がお互いに反応して, π-アリル錯体を生成するため, 各生成物の帰属や生成比を各種 NMR スペクトルから明確にすることは成功していない. 類似の 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンから生成する Rh 錯体では, 系中に PPh₃ が共存すると, ジエンの生成を抑えることができることが 3-ブテニル錯体の熱分解反応によって, すでに分かっている.

Scheme 4-13



第4章 ロジウム・イリジウムヒドリド錯体と2,2-ジアルキルメチレンシクロプロパンの反応による位置選択的なC-C結合活性化と立体選択的なC-H結合活性化反応

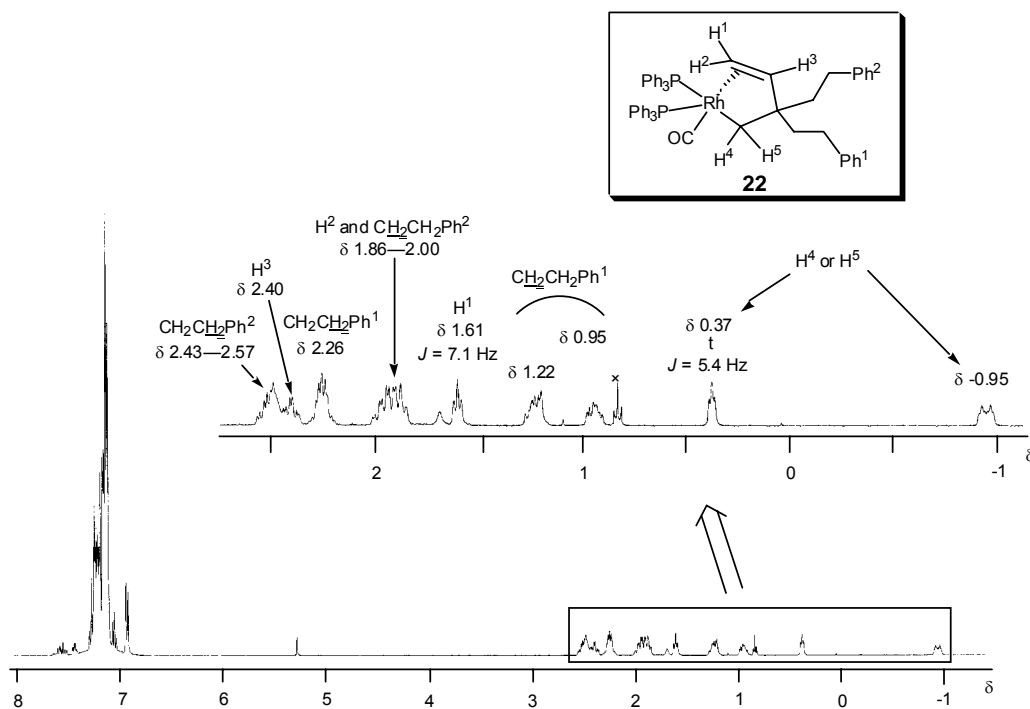


Figure 4-2. ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C) of **22**.

錯体 **22** のジクロロメタン- d_2 中、 -40°C での ^1H NMR スペクトルを Figure 4-2 に示す。 $\delta -0.95$ および 0.37 の高磁場位置に観測された 2 つのシグナルは、 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 2 次元スペクトルにおける相関をもつことから、ロジウムに結合しているメチレン基のプロトンに帰属した。フェネチル基の β 位のメチレンプロトンは、 $\delta 0.95$ および 1.22 に観測され、それらのシグナルと相関をもつ $\delta 2.26$ のシグナルをベンジル位のプロトンに帰属した。2 つのオレフィンプロトンは、 $\delta 1.61$ および 2.40 に観測され、いずれも 7.1 Hz の結合定数をもつことから *cis* 位の H^1 と H^3 である。 H^2 のシグナルは、メチレン水素のシグナル ($\delta 1.86-2.00$) と重なっていた。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルでは、2 つの非等価な ^{31}P 核によるシグナルが $\delta 26.9$ および 38.8 に 20 Hz の ^{31}P 核との結合定数を伴い観測された。各々のシグナルは、 90 および 121 Hz の結合定数をもつ ^{103}Rh 核とのカップリングを示した。これらの値は、フェネチル基のかわりにフェニル基が置換した $\text{Rh}(\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{CPh}_2\text{CH=CH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ とほぼ同様の値であった¹⁴。

一方、イリジウムの 3-ブテニル錯体 **23** は、室温で溶液中でも安定であり、各種分光学的測定および X 線結晶構造解析による構造決定をおこなうことに成功した。

Figure 4-3 に錯体 **23** の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を, Table 4-1 に主な結合距離と結合角を示す.

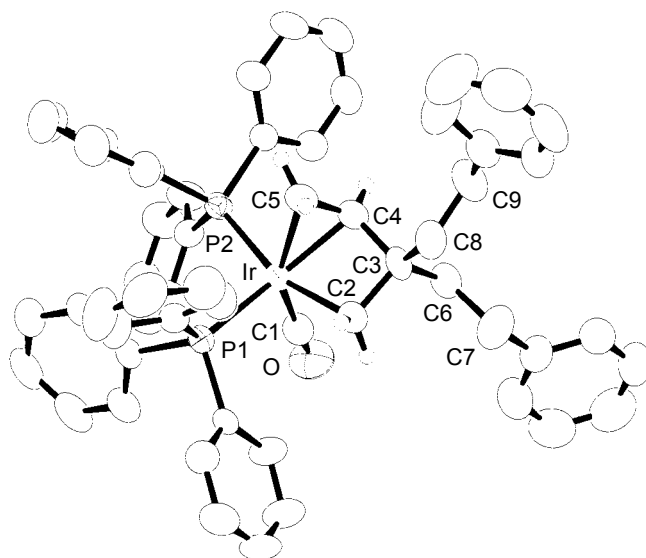


Figure 4-3. Molecular structure of **23** with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms except vinyl protons are omitted for simplicity.

Table 4-1. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **23**.

Ir–P(1)	2.375(2)	P(1)–Ir–P(2)	102.49(6)
Ir–P(2)	2.353(2)	P(1)–Ir–C(1)	100.3(2)
Ir–C(1)	1.881(6)	P(1)–Ir–C(2)	93.4(2)
Ir–C(2)	2.162(6)	P(1)–Ir–C(4)	142.1(2)
Ir–C(4)	2.132(6)	P(1)–Ir–C(5)	109.4(2)
Ir–C(5)	2.157(6)	P(2)–Ir–C(1)	94.7(2)
C(1)–O	1.146(7)	P(2)–Ir–C(2)	161.9(2)
C(2)–C(3)	1.534(8)	P(2)–Ir–C(4)	97.3(2)
C(3)–C(4)	1.520(8)	P(2)–Ir–C(5)	87.5(2)
C(4)–C(5)	1.441(9)	C(1)–Ir–C(2)	90.9(3)
		C(1)–Ir–C(4)	110.0(3)
		C(1)–Ir–C(5)	149.0(3)

錯体 **23** は、以前に報告した $\text{Ir}(\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{CPh}_2\text{CH=CH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ¹⁴ と類似しており、イリジウム、一方の PPh_3 (P1) と CO , C=C 配位子によって形成される平面に対して、もう一方の PPh_3 (P2) と CH_2 基が垂直に近い方向で配位したやや歪んだ三方両錐型構造をなしている。Ir-P(1) の結合距離は、2.375(2) Å, Ir-P(2) の結合距離は、2.353(2) Å と、一般的な Ir-P 結合距離の範囲内である。配位オレフィンの C(4)-C(5) の結合距離 (1.441(9) Å) は、通常の C=C 二重結合の距離 (1.34 Å) と比較して優位に長いことから、イリジウム中心に強く配位していると考えられる。また、この有機配位子は、メチレン基の σ 配位とオレフィンの π 配位で結合し、環状構造を形成している。

錯体 **23** の ¹H NMR スペクトルを -40 °C で測定し、同じ溶媒、温度で測定した錯体 **22** のスペクトルと比較とした (Figure 4-4)。

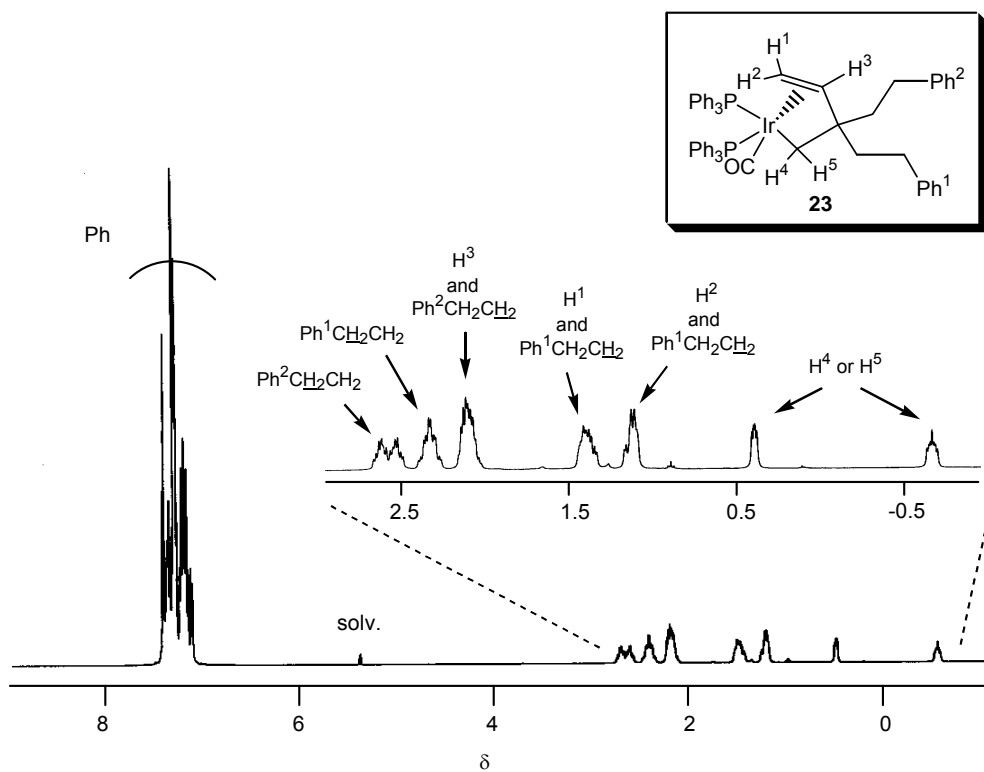


Figure 4-4. ¹H NMR of spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , -40 °C) of **23**.

¹H NMR スペクトルから 3 つのオレフィンプロトンのシグナルは、フェニル基の β 位のメチレンプロトンと重なっているが δ 1.1, 1.3 および 2.1 付近に観測された。それらのプロトンは、¹H-¹H COSY 2 次元スペクトルにおいて相関をもつことを確認した。先程の Rh 錯体 **22** と、今回の Ir 錯体 **23** の C=C

二重結合部位のオレフィンプロトンの位置を比較すると、全体的に Ir 錯体 **23** のほうが高磁場側に観測されるために、金属中心に強く配位していると予想できる。一方、Ir 錯体 **23** のメチレンプロトンは、Rh 錯体 **22** と化学シフトと比較すると低磁場側の $\delta -0.66, 0.40$ にそれぞれ観測された。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルでは、非等価な 2 つの ^{31}P 核によるダブルットが $\delta -7.66$ および 8.17 に観測され、それぞれ 8 Hz と比較的小さな ^{31}P 核に由来する結合定数を有していた。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルでは、イリジウムに直接結合しているメチレン基に帰属されるシグナルが $\delta -9.91$ に観測され、 ^{31}P 核との大きい結合定数 (60.6 Hz) をもつカップリングを示した。またイリジウムに配位しているオレフィン部位の $=\text{CH}$ および $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ のシグナルは、それぞれ $\delta 36.58, 29.44$ に、カルボニル炭素のシグナルは、2 つの ^{31}P 核との $16.6, 7.3\text{ Hz}$ の結合定数を伴い $\delta 187.06$ に観測された。

RhH(CO)(PPh₃)₃ と 4 倍モル量の 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパンをトルエン溶媒中, 55 °C で 4 時間反応させたところ, σ-アルケニル配位子を有する平面四配位構造の錯体 *trans*-Rh{(Z)-η¹-CH=CH-C(CH₂CH₂Ph)₂} (CO)(PPh₃)₂ (**24**) を収率 89% で得た. ¹H NMR スペクトルで反応を追跡したところ, 3-ブテニル錯体 **22** を経由して錯体 **24** が生成することを確認した (eq 4-9).

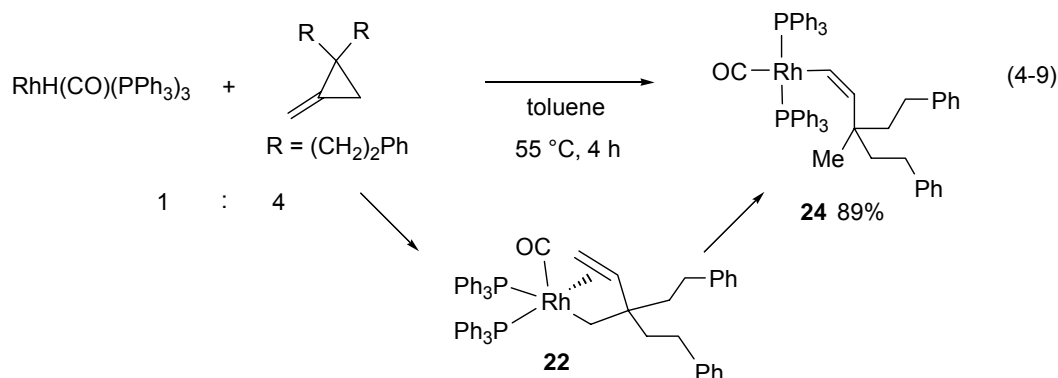


Figure 4-5 に錯体 **24** の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を, Table 4-2 に主な結合距離と結合角を示す.

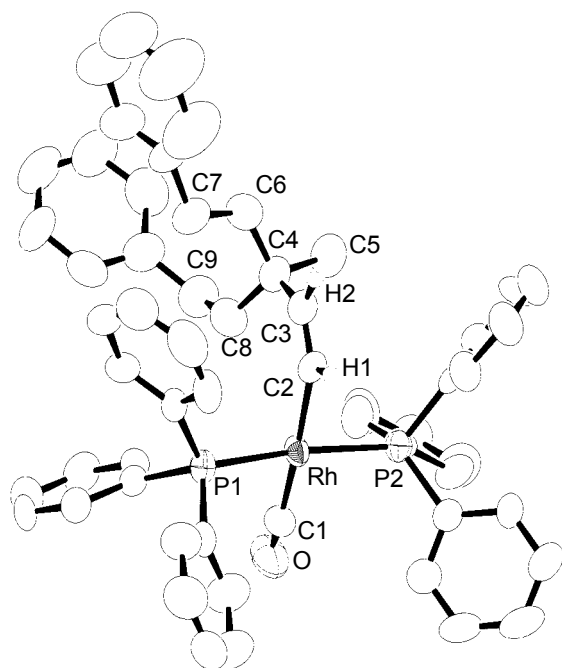


Figure 4-5. Molecular structure of **24** with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms except vinyl hydrogens are omitted for simplicity.

Table 4-2. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **24**.

Rh-P(1)	2.328(3)
Rh-P(2)	2.311(3)
Rh-C(1)	1.88(1)
Rh-C(2)	2.09(1)
C(1)-O	1.10(1)
C(2)-C(3)	1.31(1)
P(1)-Rh-P(2)	169.2(1)
P(1)-Rh-C(1)	91.3(3)
P(1)-Rh-C(2)	89.9(3)
P(2)-Rh-C(1)	90.1(3)
P(2)-Rh-C(2)	89.8(3)
C(1)-Rh-C(2)	173.7(5)
Rh-C(2)-C(3)	134.6(8)

錯体 **24** は、2 つの PPh₃ が *trans* 位に配位し、カルボニル基と σ -アルケニル基が残りの配位座を占めた平面四配位構造をもつ。Rh–C(2) (sp²) 結合および C=C 二重結合の距離は 2.09(1) と 1.31(1) Å であった。この ORTEP 図に見られるように、 σ -アルケニル基上の H ^{α} と H ^{β} が *cis* 位にあり、ロジウム中心に σ 結合した 3-ジフェネチル-1-ブチニル配位子は、*Z* 配置である。これまでにビニルもしくはアルケニルロジウム錯体の結合距離の報告がなされているが^{18,19}、一例を除いて全て Rh(III) 錯体である^{19c}、それらの Rh–C 結合の距離は、2.00–2.12 Å、C=C 二重結合の距離は、1.25–1.36 Å である。したがって、錯体 **24** において Rh(I) による構造パラメーターの特徴は見られなかった。しかしながら、錯体 **24** の Rh–C=C の結合角は、134.6(8)° であり、これまでに報告されている Rh–C=C の結合角 (121°–130°) よりも大きい。これは、フェネチル基の立体的な嵩高さによることが示唆される。

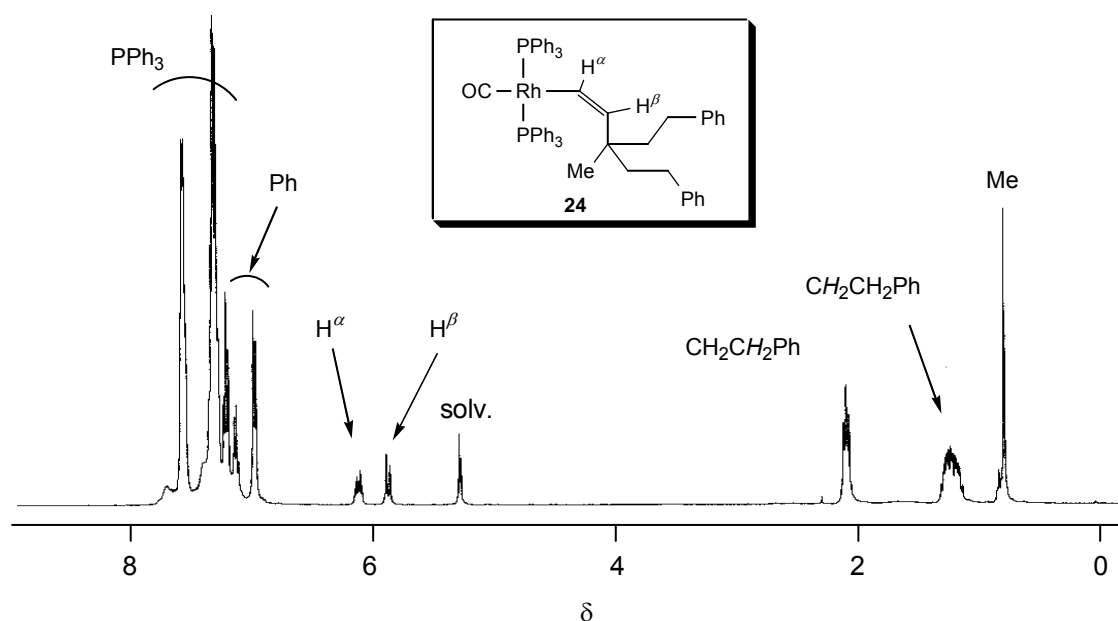
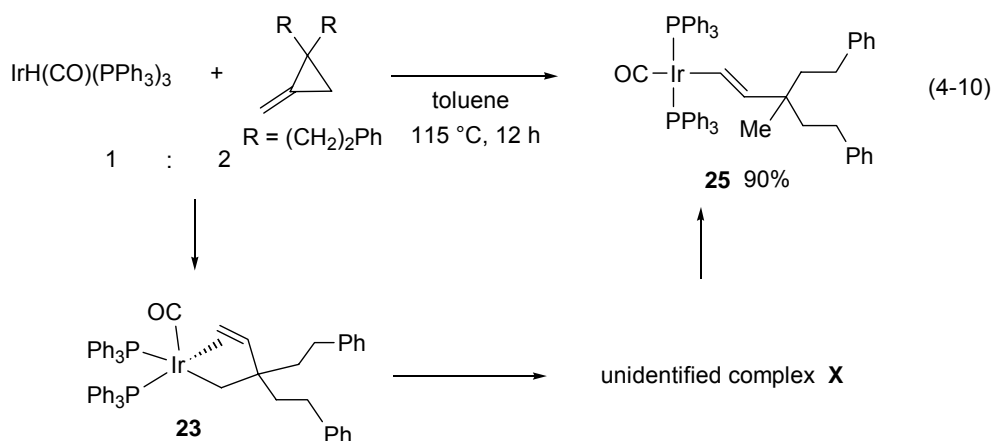


Figure 4-6. ¹H NMR of spectrum (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) of **24**.

Figure 4-6 に錯体 **24** の ¹H NMR スペクトルを示す。錯体 **24** の σ -アルケニル基のシグナルは、¹H および ¹³C{¹H} NMR スペクトルにおいて、これまでに知られている σ -アルケニルロジウム (I) 錯体と同様であった²⁰。 δ 6.15 にダブルレットオフトリプレット (³J_{cis}(H–H) = 12.8 Hz および ³J(P–H) = 5.2 Hz) で観測されたシグナルは、H ^{α} に帰属されるが、¹⁰³Rh 核とのカップリングを伴って

なかった。一方, H^β のシグナルは, δ 5.91 ($^3J_{cis}(H-H) = 12.8$ Hz) に観測された。それらのシグナルは, 1H - 1H COSY 2次元スペクトルにおいて相関を示すことを確認している。これらの結果は, 錯体 **24** が Z 体であるという X線結晶構造解析の結果と一致する。 $^{13}C\{^1H\}$ NMR スペクトルからビニル炭素 (C^β) のシグナルは, δ 144.92 に, また C^α は, δ 159.97 に ^{103}Rh 核とのカップリング ($^1J(Rh-C) = 23.2$ Hz) を伴い観測された。これらの値は, これまでに知られているアルケニルロジウム錯体の結合定数 ($^1J(Rh-C) = 40-43$ Hz)¹⁸ よりも小さい。 $^{31}P\{^1H\}$ NMR スペクトルでは, δ 30.84 に ^{103}Rh 核とのカップリング (168 Hz) をもつダブルットのシグナルが観測された。よって, 等価な PPh_3 配位子が, *trans* 位に位置した構造を有していることがわかった。

$IrH(CO)(PPh_3)_3$ と 2 倍モル量の 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパンの反応をトルエン溶媒中, $115^\circ C$ で 12 時間おこなったところ, ビニル錯体 *trans*- $Ir\{(E)\text{-}\eta^1\text{-CH=CH-C(CH}_2\text{CH}_2\text{Ph)}_2\}(CO)(PPh_3)_2$ (**25**) が収率 90% で生成した (eq 4-10)。



本反応における各生成物の経時変化を 1H NMR スペクトルより追跡した結果, 時間の経過とともに 3-ブテニル錯体 **23** が消失し, 反応中間体として錯体 **X** を経てからビニル錯体 **25** が生成していることを確認した。つまり, 錯体 **25** は, 3-ブテニル錯体 **23** を中間体として, これが異性化して生成したものと考えられる。

Figure 4-7 に錯体 **25** の X線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を, Table 4-3 に主な結合距離と結合角を示す。

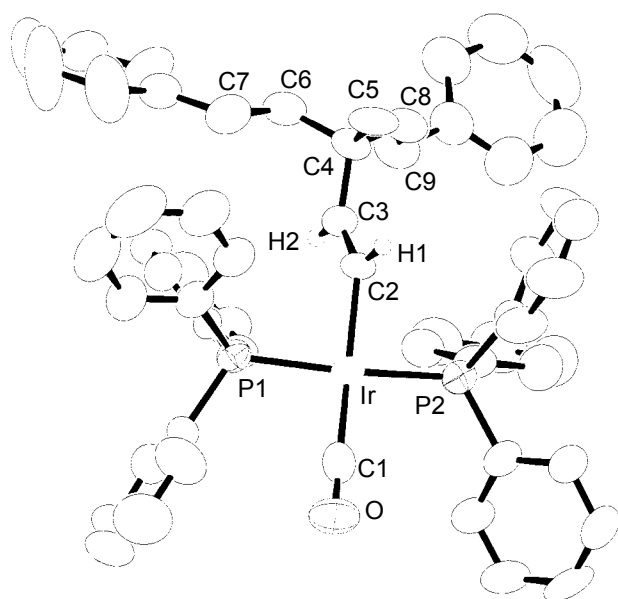


Figure 4-7. Molecular structure of **25** with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms except vinyl hydrogens are omitted for simplicity.

Table 4-3. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **25**.

Ir-P(1)	2.288(3)
Ir-P(2)	2.295(2)
Ir-C(1)	1.88(1)
Ir-C(2)	2.108(8)
C(1)-O	1.12(1)
C(2)-C(3)	1.30(1)
P(1)-Ir-P(2)	165.94(8)
P(1)-Ir-C(1)	91.6(3)
P(1)-Ir-C(2)	88.3(3)
P(2)-Ir-C(1)	96.4(3)
P(2)-Ir-C(2)	85.9(3)
C(1)-Ir-C(2)	169.1(4)
Ir-C(2)-C(3)	136.0(7)

錯体 **25** は、2 つの PPh₃ が *trans* 位に配位し、カルボニル基と σ -アルケニル基が残りの配位座を占めた平面四配位構造である。この ORTEP 図から、 σ -アルケニル基上の H ^{α} と H ^{β} が *trans* 位の関係にあり、イリジウムに配位している σ -アルケニル配位子は、*E* 配置であることがわかる。Ir-C(2)=C(3) (136.0(7)°) および C(2)=C(3)-C(4) (127.9(8)°) の結合角は、120° よりも大きく、PPh₃ 配位子とフェネチル配位子のそれぞれのフェニル基の大きな立体反発が原因であると推察される。3-ブテニル配位子を有する五配位錯体 **23** の Ir-P 結合の距離は、Ir-P(1) が 2.375(2) Å であったのに対して、四配位錯体 **25** の Ir-P 結合の距離は、Ir-P(1) が 2.288(3) Å、Ir-P(2) が 2.295(2) Å と明らかに短くなっている。

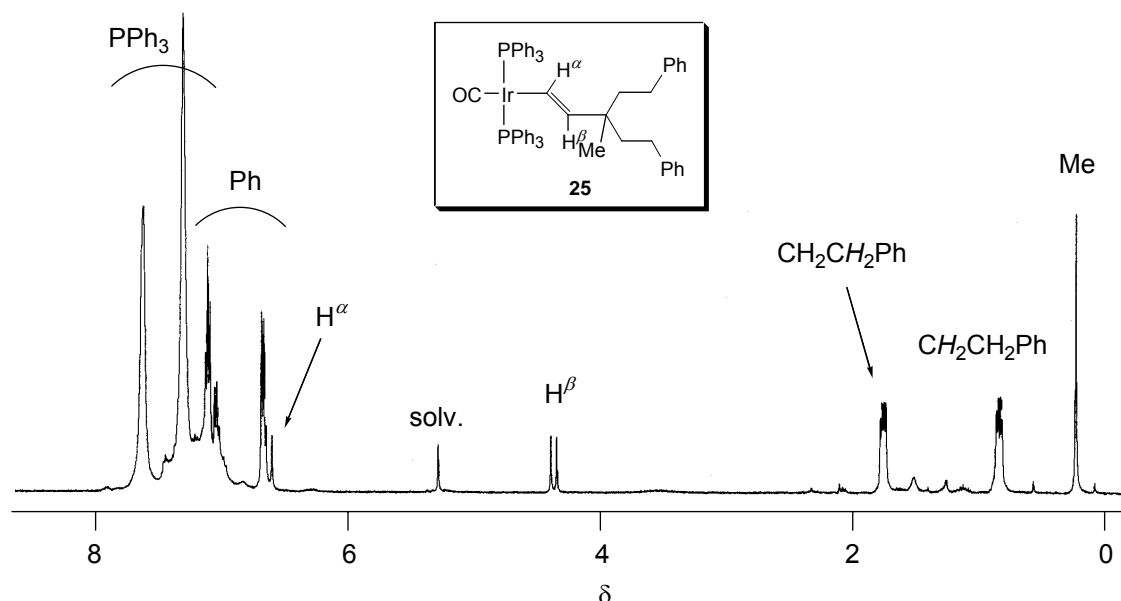


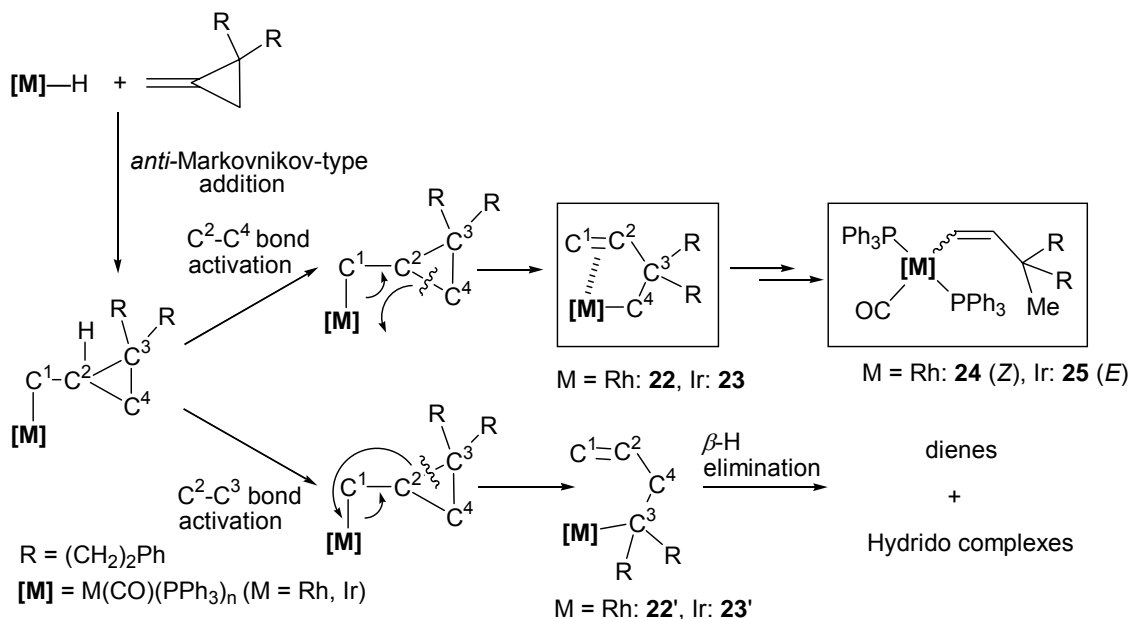
Figure 4-8. ^1H NMR of spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) of **25**.

Figure 4-8 に錯体 **25** の ^1H NMR スペクトルを示す。 δ 4.40 および 6.66 にそれぞれ ^1H - ^1H COSY 2 次元スペクトルより相関を示す、2 つのダブルレットが 18.4 Hz の結合定数を伴って観測された。この結合定数は、先程の *Z* 体のビニル錯体 **24** の結合定数 (12.8 Hz) より大きく、 α 位および β 位のビニル水素が *trans* 位の関係にあることを示しており、X 線結晶構造解析より決定された構造と一致する。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルから C^α の炭素は、 δ 147.56 に、 C^β の炭素は、 δ 150.65 にそれぞれシングレットとして観測された。また、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルでは、 δ 5.19 にシングレットとしてシグナルが観測された。よって、ロジウム錯体 **24** と同様に、等価な PPh_3 配位子が、*trans* 位に位置した構造を有していることがわかった。

4-3. 3-ブテニル錯体から σ -アルケニル錯体への異性化機構

MH(CO)(PPh₃)₃ (M = Rh, Ir) と 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパンの反応における σ -アルケニル錯体 **24**, **25** とジエン類の生成機構について以下のように考えている (Scheme 4-14) .

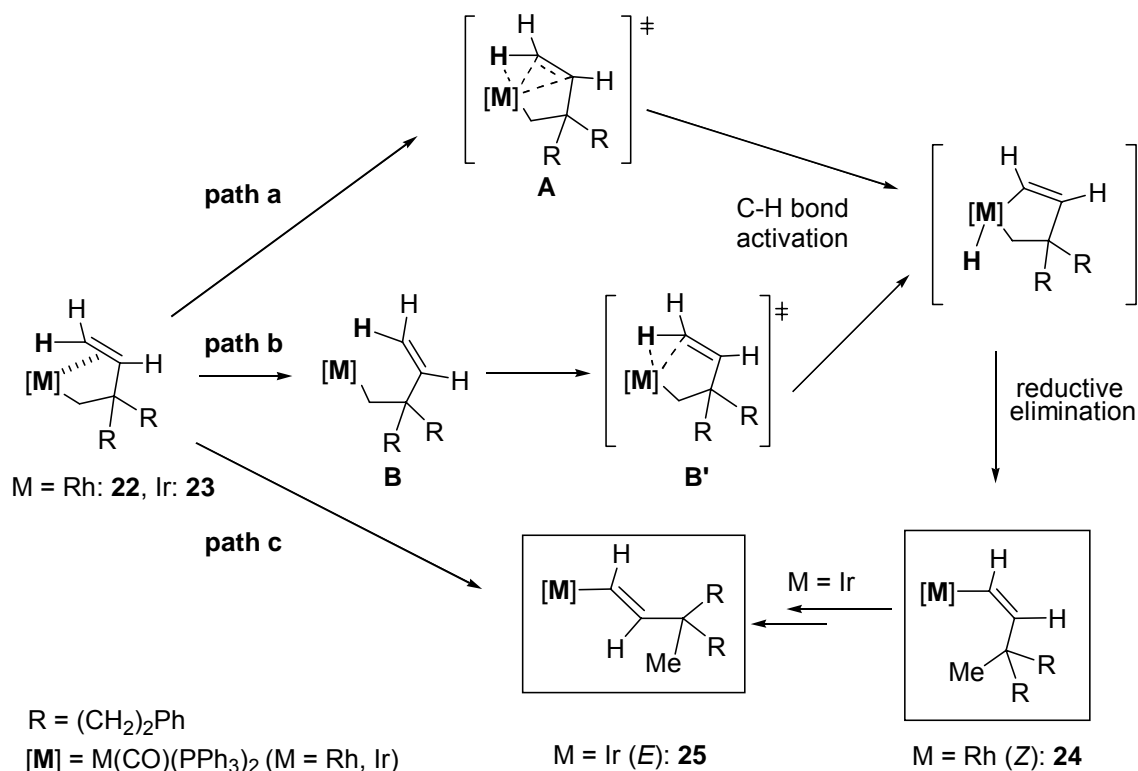
Scheme 4-14



この反応では、M-H 結合 (M = Rh, Ir) がメチレンシクロプロパンの C=C 結合部位に *anti*-Markovnikov 配向で付加したあとに三員環の開環が起こる。ここで遷移金属によって開裂する 2 つの proximal 結合 (C²-C³ 結合および C²-C⁴ 結合) のうち、C²-C⁴ 結合が開裂すると 3-ブテニル錯体 **22**, **23** を与える。一方、C²-C³ 結合が開裂した場合には、錯体 **22'**, **23'** を生成するか、あるいは、その β -水素脱離反応によってジエンが生じると考えられるが、実際には室温でジエンは、生成しない。このことは、C³ 炭素上の置換基と金属のもつ配位子による立体反発のため、結合の開裂は、C²-C⁴ 結合でのみ起こるためと解釈できる。室温の反応では、C²-C³ 結合の活性化が起こらなかった。しかし、高い温度条件 (55 °C (Rh) および 115 °C (Ir)) では、ビニル錯体 **24**, **25** とジエンとを生成することから、この条件では、C²-C³ 結合の開裂も起こり錯体 **22'**, **23'** が生成していることが分かる。これらの錯体は、速やかに β -水素脱離によりジエン類が遊離するとともに、ヒドリド錯体が再生する。

本反応における生成物の経時変化を追跡した結果， σ -アルケニル錯体 **24**，**25** は，それぞれ 3-ブテニル錯体 **22**，**23** を経て生成していることが分かった．また，一般に *Z* 体の σ -アルケニル錯体は，金属上の配位子と σ -アルケニル基上の置換基の立体反発のため，*E* 体の σ -アルケニル錯体に比べて熱力学的に不安定であるにもかかわらず，ロジウム錯体の反応では，*Z* 体が選択的に生成している．これらの結果に基づいて，Scheme 4-15 のような反応機構を提案する．

Scheme 4-15

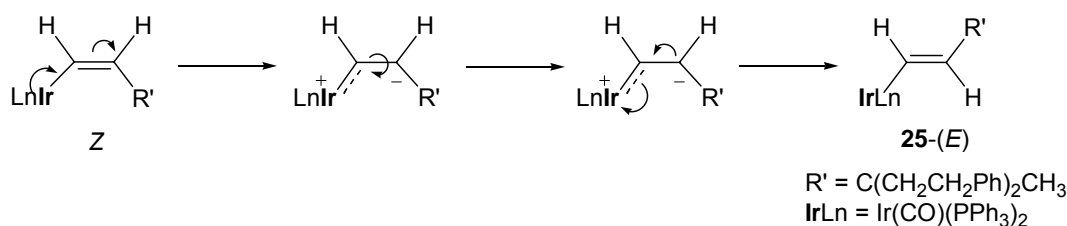


path a では，3-ブテニル錯体 **22**，**23** からビニル部位の C-H 結合による酸化的付加が起こり，四中心である環状構造 **A** を遷移状態とし，C-H 結合活性化によってロダシクロペンテン型の間mediateを与える．この状態から，ヒドリドとビニル部位とのカップリングを伴う還元的脱離が進行することにより，*Z* 体の σ -アルケニル錯体 **24** が生成する．一方，path b では配位しているオレフィンが一度，解離した後に三中心であるアルケニルヒドリド錯体 **B'** を形成し，そこから C-H 結合活性化によってロダシクロペンテン型の間mediateを与え，同様に *Z* 体の σ -アルケニル錯体 **24** が生成する．

ここでオレフィンの配位したロジウム錯体とオレフィンの酸化的付加により生成するアルケニルヒドリド錯体の安定性は，トリスピラゾリルボレート配位子の場合には， $L_nRh(\eta^2-C_2H_4) > L_nRhH(CH=CH_2)$ の順であることが知られている²¹．さらに，ロジウム錯体は，イリジウム錯体と比べてオレフィンの配位が弱いことが分かっている．よって，ロジウムの場合においては，path **b** の方が優位であると考えている．

一方，イリジウムの場合においては，Z 体のイリジウム錯体が反応の途中で全く観測されないことから E 体のイリジウム錯体 **25** の生成については，path **c** に示すように直接ビニル基の C-H 結合が活性化される経路を考えることもできる．また，Z 体がはじめに生成し，速やかに E 体へ異性化する経路も考えられる．この σ -アルケニル錯体の Z-E 異性化については，以下に示す二通り可能性がある．Scheme 4-16 に Z 体の σ -アルケニル錯体の両性イオニックなイリジウムカルベン中間体を経る異性化を示す．

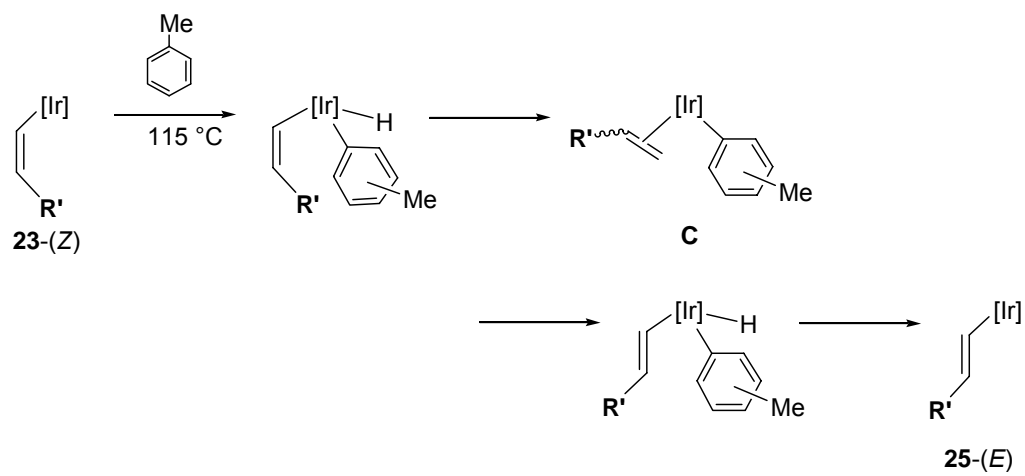
Scheme 4-16



この反応経路は，ロジウム触媒を用いた 1-アルキンのヒドロシリル化反応で提唱されており，極性溶媒を用いると両性イオニックな反応中間体が安定化され異性化反応が優位に進行することが知られている²²．

もう一つの可能性は，芳香族化合物の C-H 結合は，Rh(I) および Ir(I) 錯体に穏和な条件下で酸化的付加することが知られており，系によっては，酸化的付加と還元的脱離が可逆に進行する²³．本反応では，Scheme 4-17 に示すように Z 体の σ -アルケニル錯体に芳香族系溶媒が酸化的付加をし，つづくヒドリドと σ -アルケニル基からのオレフィンの還元的脱離により錯体 **C** を与える．この反応が可逆に進行して，還元的脱離により生成するオレフィンの C-H 結合の酸化的付加が起きた場合には，熱力学的に安定な E 体の σ -アルケニル錯体が生成する．

Scheme 4-17

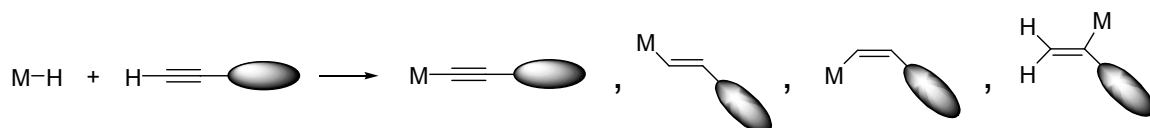


4-4. 3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチニルペンタン

と $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) の反応

C-H 結合の金属中心への酸化的付加²⁴ や M-H 結合への末端アルキンの挿入²⁵ が進行すると、それぞれ σ -アルキニルまたは σ -アルケニル錯体が生成する。さらに σ -アルケニル錯体が生成する場合には *cis* 体、*trans* 体、ならびに *geminal* 体が M-H 結合のヒドリド性または、プロトン性により生成する (Scheme 4-18)。

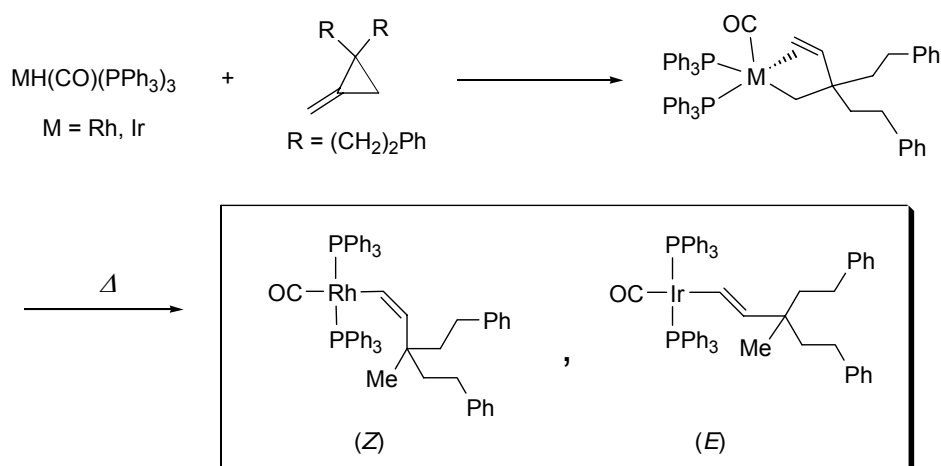
Scheme 4-18



以上のように末端アルキンと遷移金属ヒドリド錯体の反応は、様々な要因が反応に関与するために非常に複雑になる。

前節において、 $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) と 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパンの反応において、得られた 3-ブテニル錯体は、熱的にオレフィンの C-H 結合活性化が起こり、ロジウムでは *Z* 体の、イリジウムでは *E* 体の σ -アルケニル錯体を与えることが分かった (Scheme 4-19)。

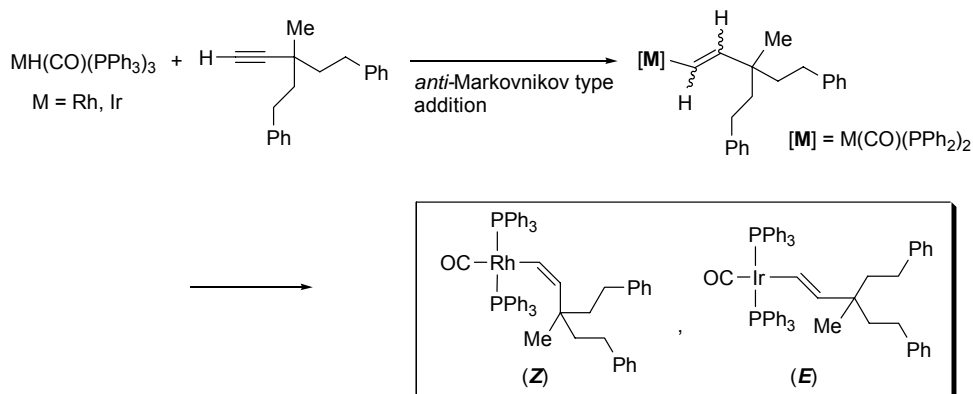
Scheme 4-19



しかし、金属中心の違いによる立体選択的な σ -アルケニル錯体が生成する理由に関しては、現在のところ明らかになっていない。

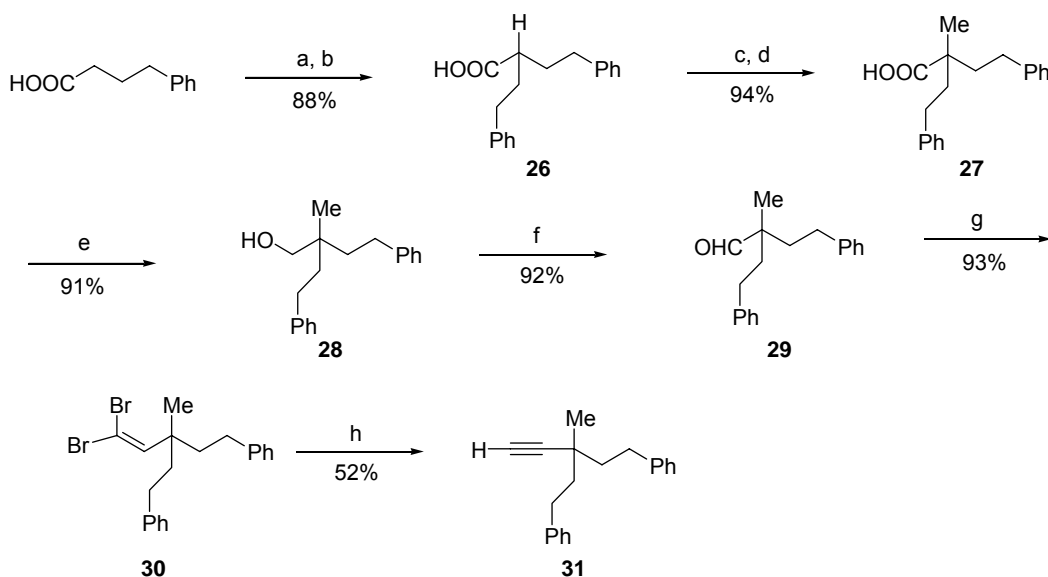
そこで 3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチニルペンタンと $MH(CO)(PPh_3)_3$ ($M = Rh, Ir$) の反応を検討し, $M-H$ 結合の末端アルキンへの付加により σ -アルケニル錯体の生成を試みた (Scheme 4-20). しかし, 結果として以下に述べるように, σ -アルキニルロジウムおよびイリジウム錯体が生成した.

Scheme 4-20



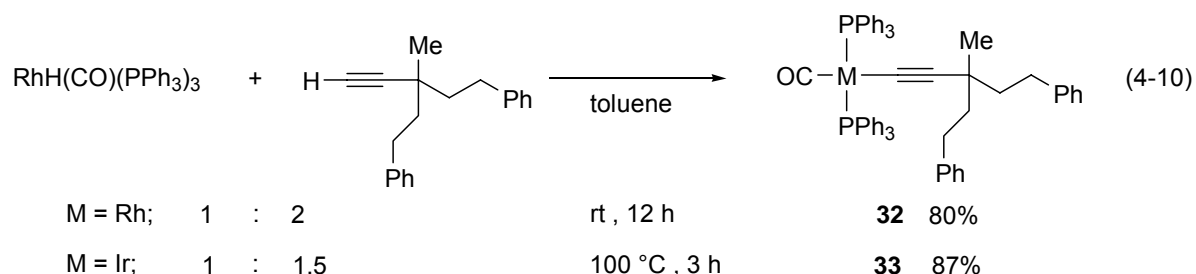
3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチニルペンタン (31) は, 4-フェニルブタン酸の LDA による α 置換を順次おこない, 2-メチル-2-フェネチル-4-フェニルブタン酸を合成した後, $LiAlH_4$ で還元し, Swern 酸化, Corey-Fuchs 反応によって合成した (Scheme 4-21).

Scheme 4-21



Reagents: (a) LDA, THF, 0 °C, 30 min. (b) HMPA, (2-bromoethyl)benzene, 0 °C to rt, 12 h. (c) LDA, THF, 0 °C, 30 min. (d) HMPA, MeI, 40 °C, 1 h. (e) $LiAlH_4$, THF, 50 °C, 10 h. (f) $(COCl)_2$, DMSO, CH_2Cl_2 , -60 °C, 1 h. (g) CBr_4 , PPh_3 , CH_2Cl_2 , 0 °C, 20 min. (h) n BuLi, THF, -78 °C, 1 h.

MH(CO)(PPh₃)₃ (M = Rh, Ir) と HC≡C{C(CH₂CH₂Ph)₂CH₃} (**31**) の反応をおこなったところ, σ-アルキニル錯体 *trans*-MC≡C{C(CH₂CH₂Ph)₂CH₃}(CO)(PPh₃)₂ (**32**; M = Rh, **33**; M = Ir) がそれぞれ高収率で生成した (eq 4-10) .



錯体 **32**, **33** は, -40 °C においてジクロロメタン-ヘキサンで再結晶をおこなうことでそれぞれ黄色および濃黄色の良好な単結晶を得ることができたので, X 線結晶構造解析により, その構造を決定した. Figure 4-9 の (a) に **32** の, (b) に **33** の X 線結晶構造解析の結果より得られた ORTEP 図を, Table 4-4 にそれぞれの主な結合距離と結合角を示す.

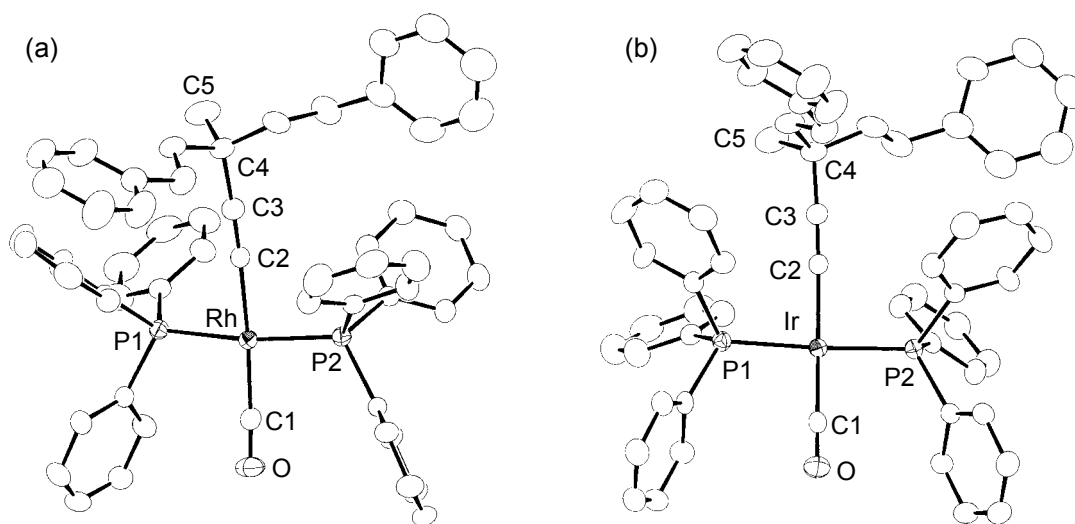


Figure 4-9. ORTEP drawings of (a) **32**, (b) **33** with 50% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms are omitted for simplicity.

Table 4-4. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **32** and **33**.

32 (M = Rh)		33 (M = Ir)	
2.302(1)	M-P(1)	2.306(1)	
2.310(1)	M-P(2)	2.308(1)	
1.859(5)	M-C(1)	1.844(6)	
2.031(4)	M-C(2)	2.027(5)	
1.141(5)	C(1)-O(1)	1.158(6)	
1.196(6)	C(2)-C(3)	1.206(6)	
1.481(6)	C(3)-C(4)	1.488(7)	
1.546(8)	C(4)-C(5)	1.540(9)	
170.27(4)	P(1)-M-P(2)	170.70(5)	
93.9(1)	P(1)-M-C(1)	93.4(2)	
85.8(1)	P(1)-M-C(2)	86.3(1)	
92.8(1)	P(2)-M-C(1)	92.5(2)	
88.4(1)	P(2)-M-C(2)	88.7(1)	
173.0(2)	C(1)-M-C(2)	172.9(2)	
175.3(5)	M-C(1)-O(1)	175.6(6)	
176.7(4)	M-C(2)-C(3)	176.7(5)	
177.9(5)	C(2)-C(3)-C(4)	178.5(6)	
109.1(4)	C(3)-C(4)-C(5)	109.0(5)	

これらの構造と先程の錯体 **24**, **25** の構造をあわせることにより, 異なる金属中心で σ -アルケニルおよび σ -アルキニル錯体を比較した初めての例となる. 錯体 **32**, **33** は, いずれも平面四配位構造を取り, 2 つの PPh_3 は, *trans* 位を占めている. 四つの錯体の M-CO の結合距離 (**24**: 1.88(1), **25**: 1.89(1), **32**: 1.859(5), **33**: 1.844(6) Å) は, ほぼ等しい. それに対して, M-C(2) 結合距離を比較すると **32** および **33** の結合距離 (**32**: 2.031(4), **33**: 2.027(5) Å) は, **24** および **25** の結合距離 (**24**: 2.09(1), **25**: 2.108(8) Å) よりも短くなっている. C(2)-C(3) の結合距離を比較すると σ -アルキニル錯体 **32** および **33** の結合距離 (**32**: 1.196(6), **33**: 1.206(6) Å) は, アセチレンの $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合距離 (1.181 Å) よりも長くなっている^{24,25}. さらに, 錯体 **32** および **33** の C(3)-C(4) の単結合の距離 (**32**: 1.481(6), **33**: 1.488(7) Å) も同様に **24** および **25** の結合距離 (**24**: 1.53(1), **25**: 1.54(1) Å) や通常の C-C 単結合距離よりも短くなっていた. これ

らの事実は、 σ -アルキニル錯体におけるビニリデン構造 ($M=C=C^+$) の寄与や α 炭素を含む超共役によるものであると解釈できる。これらの錯体の平面四配位構造において、錯体 **25** の *trans* 位に位置する 2 つの PPh_3 配位子の配位結合角 $P(1)-Ir-P(2)$ は、 $165.94(8)^\circ$ と理想的な 180° から大きく外れていた。この原因は、 σ -アルケニル部位のフェニル基と PPh_3 配位子のフェニル基による立体反発のためである。同様の σ -アルケニル基を有する **24** の $P(1)-Rh-P(2)$ の結合角は、 $169.2(1)^\circ$ と **25** のそれよりも歪みが小さく、**32** および **33** においても同様の結果であった。錯体 **32** および **33** の σ -アルキニル部位である $M-C(2)-C(3)$ (**32**: $176.7(4)^\circ$, **33**: $176.7(5)^\circ$) ならびに $C(2)-C(3)-C(4)$ (**32**: $177.9(5)^\circ$, **33**: $178.5(6)^\circ$) の結合角は、ほぼ直線状であった。

Figure 4-10 に σ -アルキニルロジウム錯体 **32** の 1H NMR スペクトルを示す。メチル基に帰属されるシグナルは、 δ 0.55 にシングレットとして観測された。 δ 1.01–1.18 および 2.04–2.14 に観測されるシグナルは、 $^1H-^1H$ COSY 2 次元スペクトルによる相関をもつことから高磁場側をメチレンプロトン、低磁場側をベンジルプロトンに帰属した。また、 PPh_3 配位子および σ -アルキニル部位のフェニル基は、それぞれ重なることなく独立に観測された。錯体 **33** の 1H NMR スペクトルも、**32** とほぼ同様のスペクトルを示した。

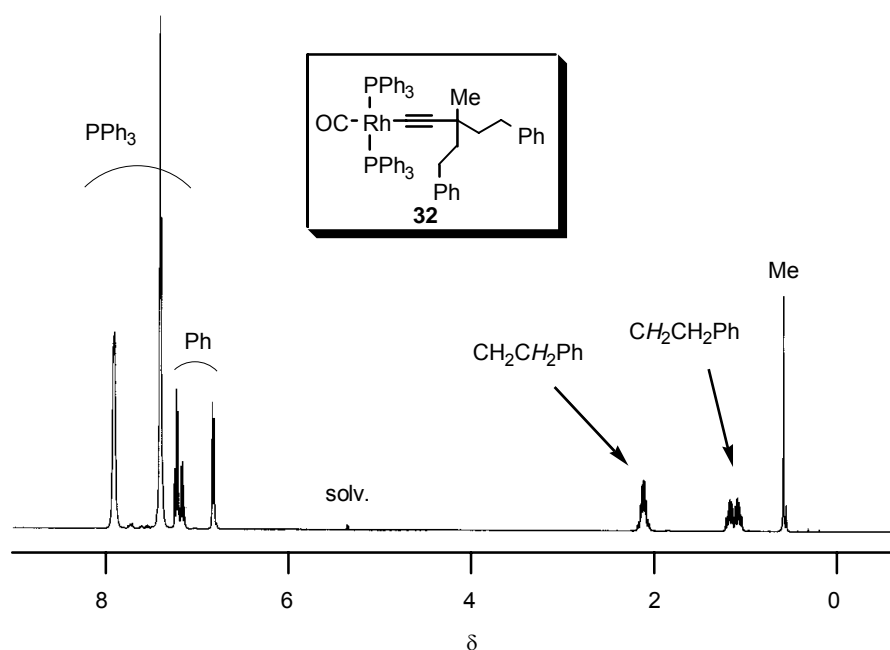
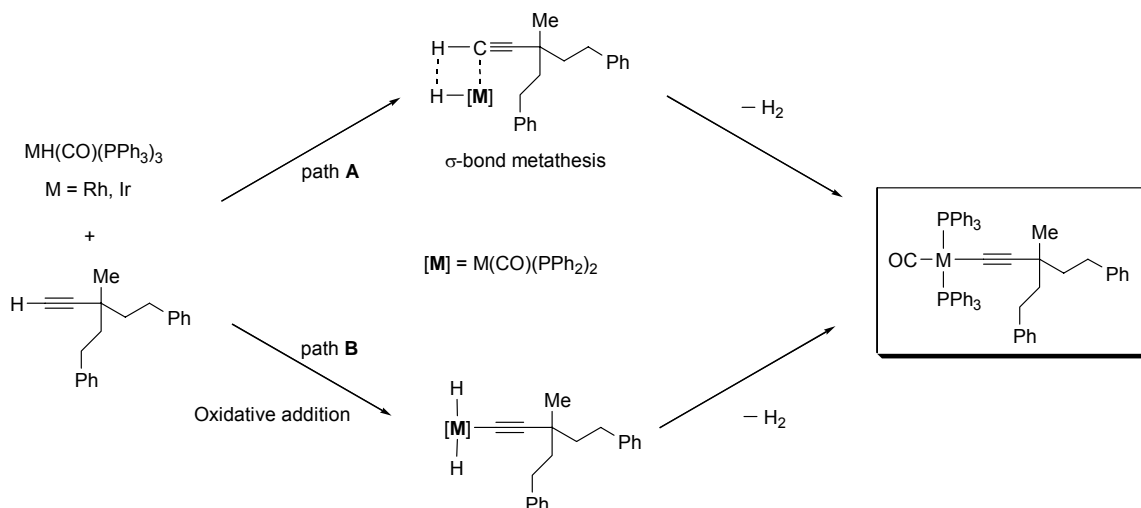


Figure 4-10. 1H NMR spectrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ C$) of **32**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルにおいて, σ -アルキニルロジウム錯体 **32** のシグナルは, δ 32.06 に ^{103}Rh 核とのカップリング ($^1J(\text{Rh}-\text{P}) = 132.9 \text{ Hz}$) を伴いダブルレットとして, また σ -アルキニルイリジウム錯体 **33** のシグナルは, δ 21.98 にシングレットとして観測された. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルからは, PPh_3 配位子のイプソ炭素のシグナルは, ヴァーチャルカップリングにより見かけ上トリプレットとして観測されたことから, 溶液状態においても PPh_3 配位子は, 互いに *trans* 位に位置していることがわかった. $\text{M}-\text{C}^\alpha\equiv\text{C}^\beta$ の炭素に帰属されるシグナルは, 錯体 **32** では δ 128.32 (C^α), 135.27 (C^β) に, 錯体 **33** のものは, 2 つの等価な ^{31}P 核とのカップリングを伴い δ 110.91 (t, $J(\text{C}-\text{P}) = 18.3 \text{ Hz}$, C^α), 128.47 (t, $J(\text{C}-\text{P}) = 3.8 \text{ Hz}$, C^β) に観測され, σ -アルキニル錯体であるという X線結晶構造解析の結果と一致している.

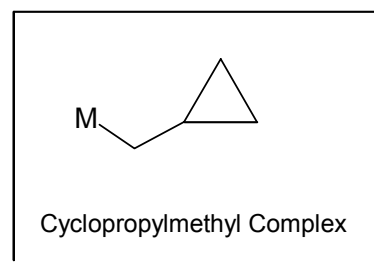
次に, σ -アルキニル錯体 **32**, **33** の生成機構を Scheme 4-22 に示す. path **A** は, σ -結合メタセシス, path **B** は, C-H 結合の金属中心への酸化的付加, その後の水素分子の脱離によって生成するものである. 第 2 章でも述べたとおり, σ 結合メタセシスは, 一般に電子欠損型の前期遷移金属錯体に多く, 後期の遷移金属錯体の例は少ない. そのために, path **B** で反応が進行する方が有利である.

Scheme 4-22

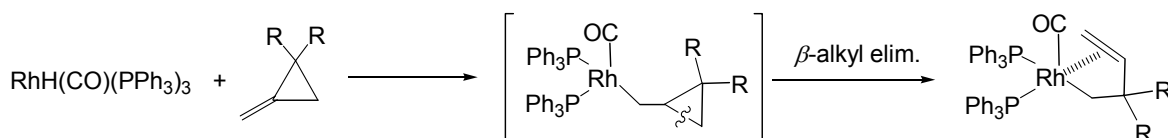


4-5. 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2.2]ペンタンと $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ の反応

これまでのメチレンシクロプロパン類を用いた錯体化学的な研究においても，また有機合成反応における付加反応においても，中間体として生成するシクロプロピルメチル錯体が，非常に重要な役割を担っていることが明らかとなっている．しかし，反応系中で生成したシクロプロピルメチル錯体は，配位不飽和であるために容易に β -炭素脱離が進行し，3-ブテニル錯体へと変換されてしまう (Scheme 4-23)．

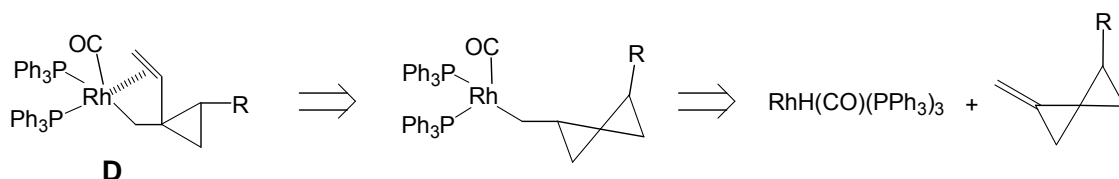


Scheme 4-23



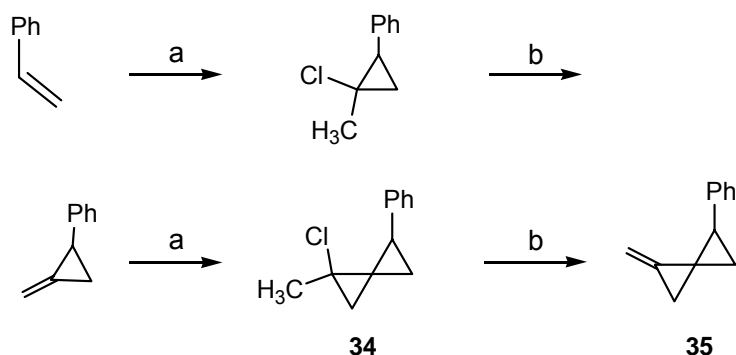
そこで，Scheme 4-24 に示す錯体 **D** のように配位飽和であれば，シクロプロピルメチル錯体が安定に存在する可能性がある．逆合成的に考え， $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ と二環性メチレンシクロプロパンである 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2.2]ペンタンの反応によって 錯体 **D** に相当する錯体を合成，単離することを試みた．

Scheme 4-24



基質として用いた 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2.2]ペンタン (**35**) は，スチレンにカルベノイド付加，脱ハロゲン化水素の順で反応をおこない合成した 2-フェニル-1-メチレンシクロプロパンに，再度カルベノイド付加，脱ハロゲン化水素の順で反応をおこなうことによって合成した (Scheme 4-25)．

Scheme 4-25



Reagents: (a) n BuLi, CH_3CHCl_2 , Et_2O , -45°C , 5 h. (b) t BuOK, DMSO, rt, 12 h.

$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ と 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2.2]ペンタンの反応をトルエン溶媒中、 50°C でおこなうと、二つのシクロプロパン環が段階的に開環し、脱カルボニル化した π -アリル錯体 $\text{anti-Rh}\{\eta^3\text{-CH}_2\text{CCHCH}_3\}\text{C}(\text{CH}_2)\text{Ph}\}(\text{PPh}_3)_2$ (**36**) が収率 67% で生成した (eq 4-11)。

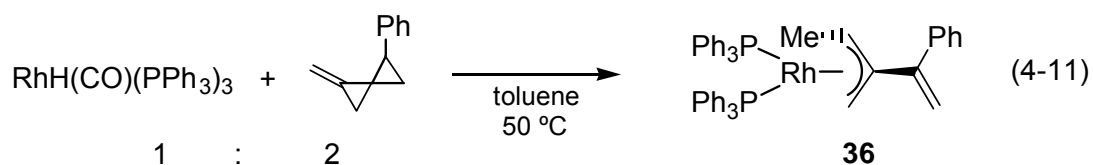


Figure 4-11 に X 線結晶構造解析の結果より得られた錯体 **36** の ORTEP 図を、Table 4-5 に主な結合距離と結合角を示す。

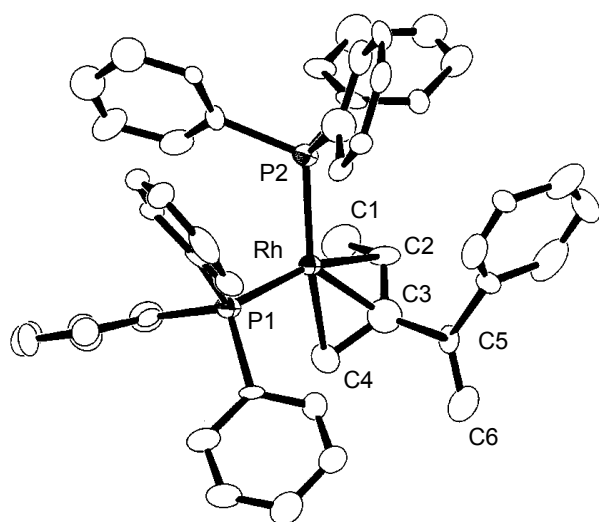


Figure 4-11. Molecular structure of **36** with 30% thermal ellipsoidal plots. The hydrogen atoms are omitted for simplicity.

Table 4-5. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of **36**.

Rh–P(1)	2.276(2)
Rh–P(2)	2.270(2)
Rh–C(2)	2.185(9)
Rh–C(3)	2.144(9)
Rh–C(4)	2.187(9)
C(1)–C(2)	1.52(2)
C(2)–C(3)	1.43(1)
C(3)–C(4)	1.42(1)
C(3)–C(5)	1.50(2)
C(5)–C(6)	1.33(2)
P(1)–Rh–P(2)	103.17(9)
C(2)–Rh–C(4)	68.4(4)
P(2)–Rh–C(4)	162.6(3)
C(2)–C(3)–C(4)	119.1(9)

錯体 **36** の構造は，カルボニル基をもたない 16 電子錯体である．2 つの PPh₃ は，ロジウムに *cis* 配位し，3 つの配位子がほぼ平面状に配位した構造をもつ．通常， π -アリル配位子の置換基は，金属中心との立体反発を避けるために *syn* 配向を取るのが一般的であるが，錯体 **36** のメチル基は， π -アリル配位子自身のフェニル基との立体反発を避けるため *anti* 配向をしている．Rh–C(2)，Rh–C(3)，Rh–C(4) の結合距離は，2.144(9)–2.187(9) Å とこれまでに知られている π -アリルロジウム(I) 錯体と同様であった²⁸．また，C=C 結合部位である C(5)–C(6) の結合距離は，1.33(2) Å と一般的な結合距離の範囲内にある．

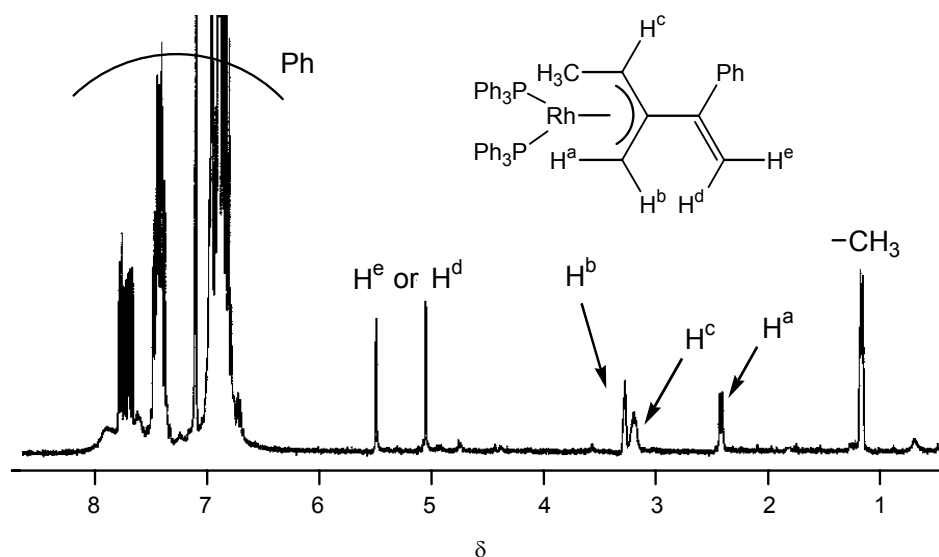
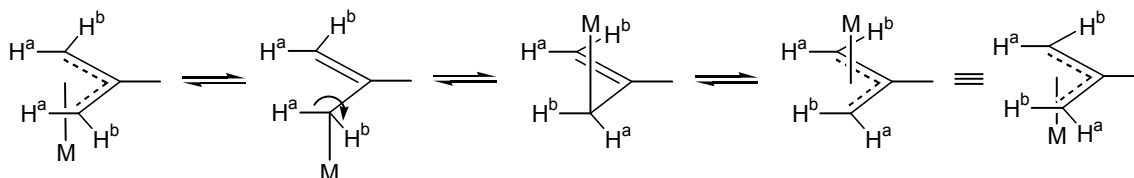


Figure. 4-12. ^1H NMR spectrum (300 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$) of **36**.

Figure 4-12 に錯体 **36** の ^1H NMR スペクトルを示す。 δ 1.17 にメチル基に帰属されるシグナルが観測された。 δ 2.43 と 3.21, δ 5.09 と 5.53 のシグナルは ^1H - ^1H 2 次元 COSY スペクトルによる相関をもつ。また, δ 5.09 と 5.53 のシグナルは, 非常に小さな結合定数 ($^3J(\text{H}-\text{H}) = 1.8 \text{ Hz}$) をもつダブルットであることから, それぞれオレフィン部位のジェミナルプロトンに帰属した。さらに π -アリル錯体においては, *anti* 位のプロトンは金属中心による強い遮蔽を受けるため高磁場側に観測されることから, δ 2.43 のシグナルを *anti* 位のプロトン H^a に帰属した。通常, π -アリル錯体のアリル配位子は, Scheme 4-26 に示すように溶液中で容易に η^1 -アリル中間体を経る η^3 - η^1 - η^3 転位による異性化をおこなうことが多い。

Scheme 4-26



その際には, 速い *syn-anti* 異性化のため, H^a および H^b は等価な一つのシグナルとして観測される。今回は, 錯体 **36** の H^a , H^b がそれぞれ非等価に観測されることから, *syn-anti* 異性化は NMR タイムスケールでは起きていないと判断できる。

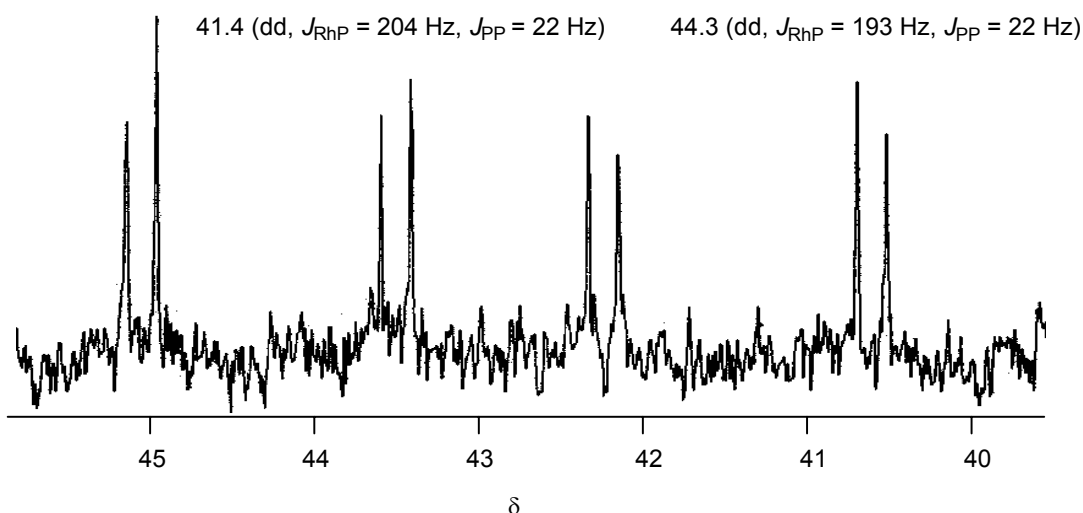
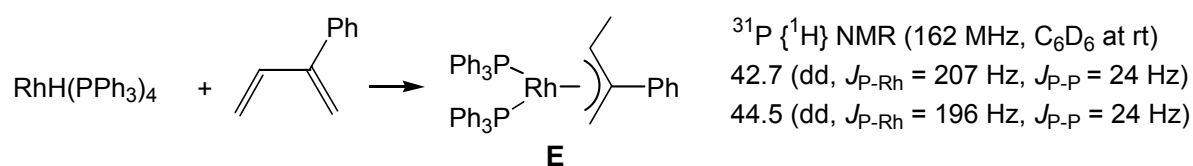


Figure 4-13. $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (122 MHz, C_6D_6 , 25 °C) of **36**.

Figure 4-13 に錯体 **36** の $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを示す． δ 41.4 および 44.3 に 2 種類のシグナルがダブルットオブダブルットとして観測された．それぞれ ^{103}Rh 核とのカップリング ($^1J(\text{Rh-P}) = 204, 193 \text{ Hz}$)，および ^{31}P 核とのカップリング ($^2J(\text{P-P}) = 22 \text{ Hz}$) を伴っていた．これらの結合定数は，Scheme 4-27 に示す $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ と 2-フェニル-1,3-ブタジエンの反応から合成した類似の π -アリル錯体 **E** の結合定数 ($^1J(\text{Rh-P}) = 207, 196 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P-P}) = 66 \text{ Hz}$) と近い値をとっている．

Scheme 4-27



しかしながら，この錯体 **36** は，溶液中，室温ですぐに分解してしまうために $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルの測定などによる構造決定をおこなうことはできなかった．

$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ と 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2.2]ペンタンの反応をトルエン- d_8 中, -35°C で ^1H NMR により追跡し, 4-ペンテニル配位子をもつ $\text{Rh}\{\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**37**) が生成していることを明らかにした (eq 4-12) .

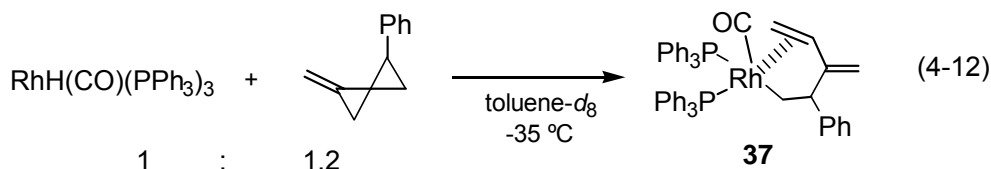


Figure 4-14 に 3 時間後の ^1H NMR スペクトルを示す. ^1H - ^1H COSY 2 次元スペクトルにより δ 1.51, 1.75, 4.46 と δ 1.39, 2.66, 3.35 と δ 4.39, 5.32 の組は, それぞれ相関をもつ. そのうちの最後の 2 種類のシグナルは, その位置からビニリデンプロトン ($\text{C}=\text{CH}_2$) に帰属される. これ以外の 2 組の 3 種類のシグナルのうち, 一番低磁場側に観測された δ 4.46 のシグナルを H^c とし, それを含む組の δ 1.51, δ 1.75 のシグナルをロジウムに結合したメチレン基のプロトン (H^a, H^b) に帰属した. もう一方の組は, ロジウムに配位したビニルプロトン ($\text{H}^f, \text{H}^g, \text{H}^h$) であり, 配位によっていずれも高磁場側へシフトしたと考えられる. ここで, H^d と H^e の位置は, 非配位のビニリデン基に対応するのでロジウムに配位しているのは, 末端のビニル基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) であることが分かる.

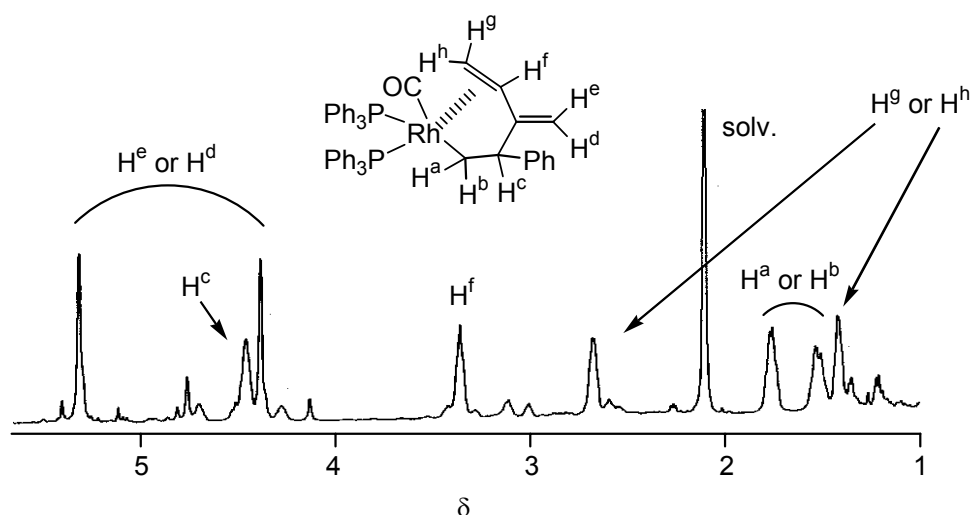


Figure 4-14. ^1H NMR spectrum (500 MHz, toluene- d_8 , -50°C) of **37**.

δ 29.2 ($J_{\text{RhP}} = 123 \text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 19 \text{ Hz}$) δ 29.0 ($J_{\text{RhP}} = 123 \text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 19 \text{ Hz}$)
 δ 33.5 ($J_{\text{RhP}} = 86 \text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 19 \text{ Hz}$) δ 31.8 ($J_{\text{RhP}} = 86 \text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 19 \text{ Hz}$)

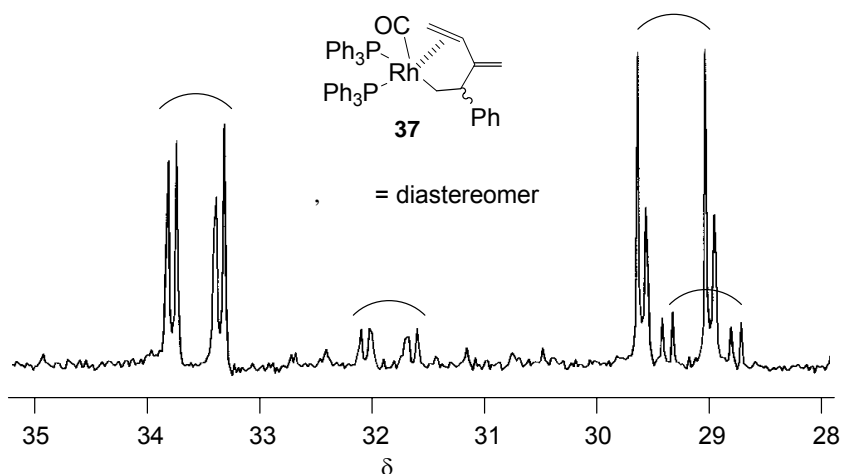
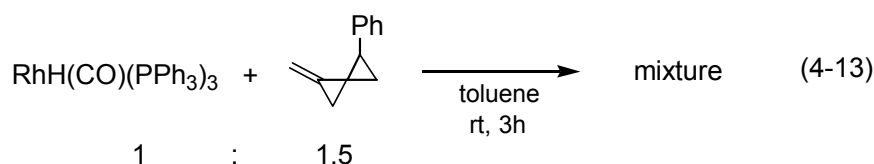


Figure 4-15. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (202 MHz, toluene- d_8 , -20°C) of **37**.

Figure 4-15 に **37** の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを示す。シグナルは、2 種類 (,) 観測され、それぞれ同じ結合定数 ($^1J(\text{Rh-P}) = 123, 86 \text{ Hz}$)、 $^2J(\text{P-P}) = 19 \text{ Hz}$) をもつことから 4-プロペニル配位子のフェニル基の立体化学に由来するジアステレオマーであることがわかる。また、これらの結合定数は、以前に報告している 3-ブテニルロジウム錯体 $\text{Rh}(\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{CPh}_2\text{CH=CH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ の結合定数 ($^1J(\text{Rh-P}) = 120, 90 \text{ Hz}$)、 $^2J(\text{P-P}) = 18 \text{ Hz}$) と比較してもよい一致を示す。錯体 **37** のマイナーな異性体に対応する ^1H NMR シグナルをスペクトルのノイズと区別することはできなかった。



さらに反応を検討するために、室温で 3 時間反応をおこない、得られた生成物の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを測定した (eq 4-13)。その結果を Figure 4-16 に示す。20 $^\circ\text{C}$ では、ブロードなシグナルを与えたが、 -40°C まで冷却すると、複数のシグナルが観測された。先程同定した錯体 **37** のほかに、2 種類 (,) のシグナルが観測され、それぞれ同じ結合定数 ($^1J(\text{Rh-P}) = 133 \text{ Hz}$)、 $^2J(\text{P-P}) = 55 \text{ Hz}$) をもつことからジアステレオマーであることがわかる。また、結合定数が 3-ブテニル配位子をもつロジウム錯体と異なることから、その構造は、**37** が異性化した **F** ではなく、脱カルボニル化が進行した **G**、**H** の可能性が高い。

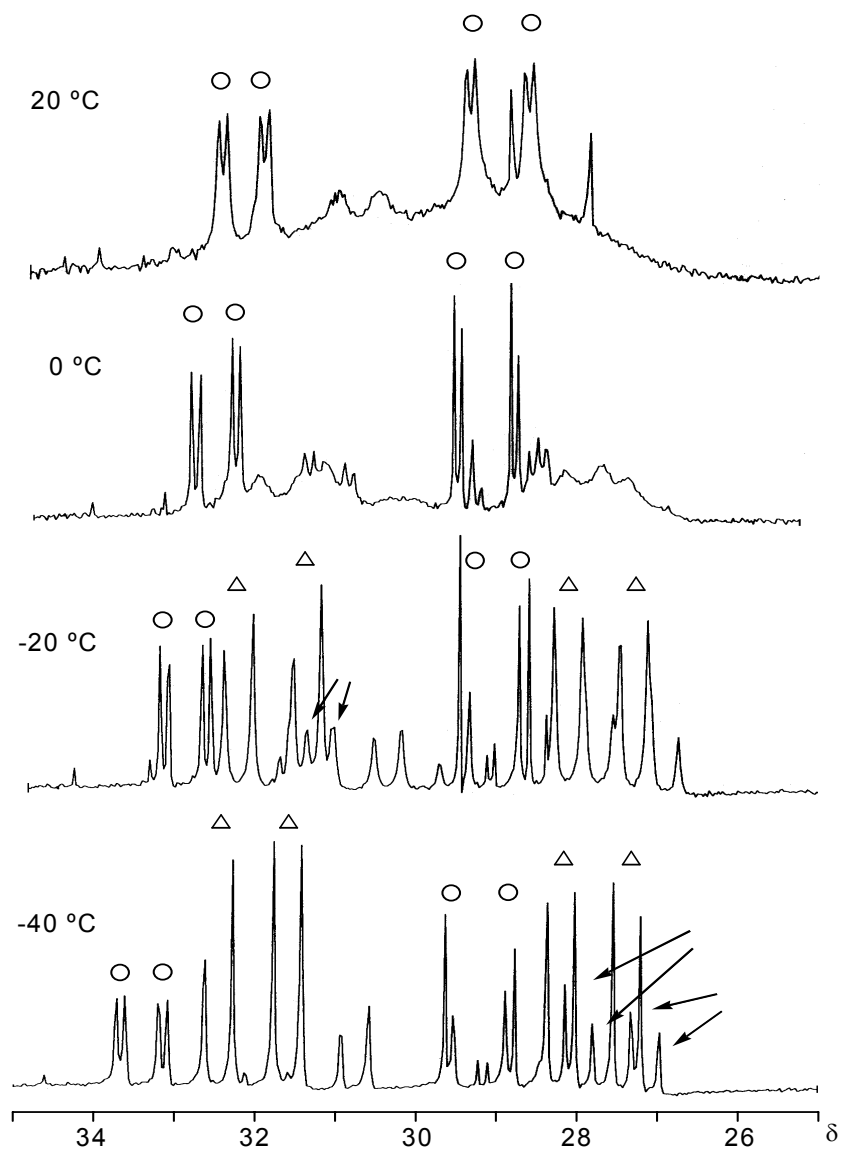


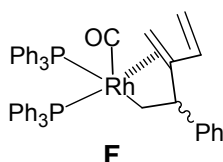
Figure 4-16. $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR spectra (162 MHz, acetone- d_6) at various temperatures.

^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 at $-40\text{ }^\circ\text{C}$)

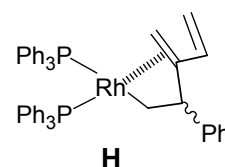
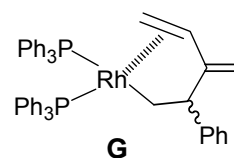
- Δ δ 27.8 (dd, $J_{\text{PRh}} = 133\text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 55\text{ Hz}$)
- δ 32.0 (dd, $J_{\text{PRh}} = 133\text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 55\text{ Hz}$)
- δ 27.5 (dd, $J_{\text{PRh}} = 133\text{ Hz}$, $J_{\text{PP}} = 55\text{ Hz}$)
- δ 30.8 (d, $J_{\text{PP}} = 55\text{ Hz}$)

Δ , = diastereomer

Isomerization

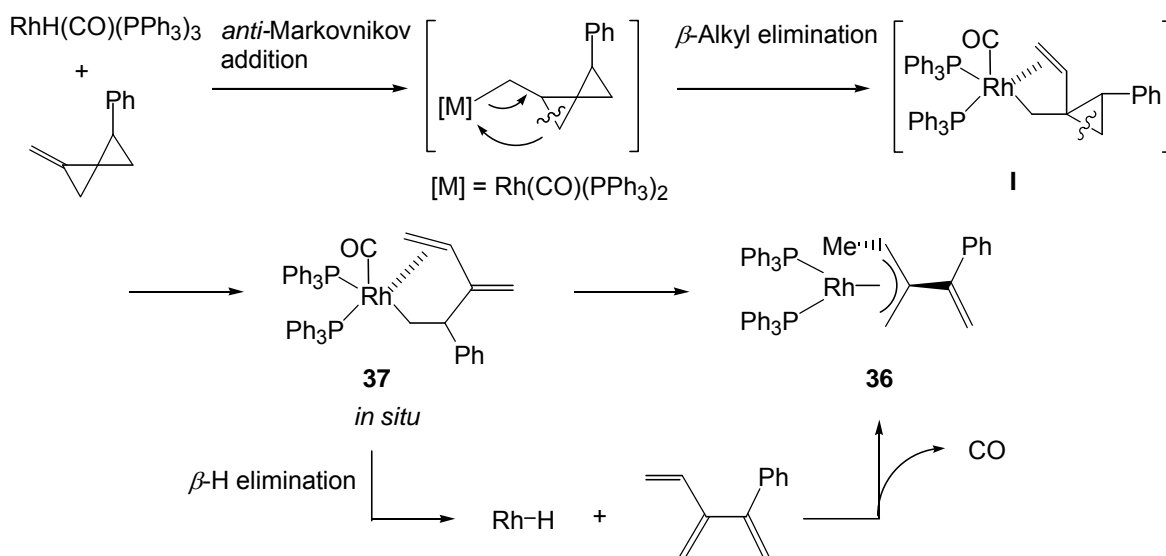


Decarbonylation



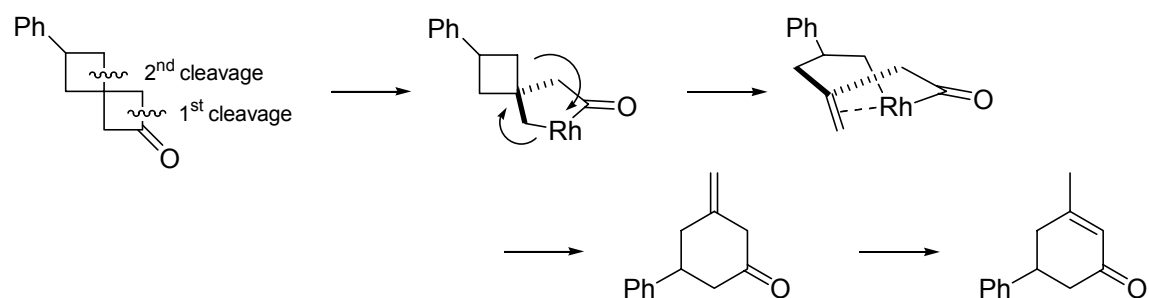
Scheme 4-28 に $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ と 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2.2]ペンタンの反応をまとめた。これまでのメチレンシクロプロパン類との反応と同様に C=C 部位に Rh-H 結合が *anti*-Markovnikov 配向で付加した後、置換基を持たない側の proximal C-C 結合が選択的に開裂し、3-ブテニル配位子を有する中間体 **I** が生成する。さらに、その中間体 **I** から、残りのシクロプロパン環の置換基を持たない側の proximal 結合が選択的に開裂し、4-ペンテニル配位子をもつ錯体 **37** が生成する。錯体 **36** から β -水素脱離が進行し、トリエンを与えるとともに Rh-H 種が再生し、これらが反応して、 π -アリル錯体である *anti*- $\text{Rh}\{\eta^3\text{-CH}_2\text{CCHCH}_3\}\text{C}(\text{CH}_2)\text{Ph}\}(\text{PPh}_3)_2$ (**36**) を生成する。錯体 **37** から室温でカルボニル配位子が脱離した中間体をスペクトル上で明らかにした。

Scheme 4-28



このような選択的かつ段階的な小員環化合物の反応は、村上、伊藤らによって酸化付加反応と β -炭素脱離が同時に起こるスピロブタノンの C-C 結合切断反応の中で見出されている (Scheme 4-29)。

Scheme 4-29



この反応は、ロジウムがスピロブタノンのカルボニル炭素と α 炭素間に酸化的付加をした後、シクロブタン環が β -炭素脱離反応により開環し、還元的脱離を伴って環拡大生成物を与えるものである²⁹。

しかし、ここで報告するスピロ化合物の段階的かつ選択的な開環を伴う錯体化学的な研究は、初めての例である。

4-6. 結言

MH(CO)(PPh₃)₃ (M = Rh, Ir) と 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパンの反応において, 3-ブテニル配位子を有する錯体 M{ η^1, η^2 -CH₂C(CH₂CH₂Ph)₂CH=CH₂} (CO)(PPh₃)₂ (M = Rh (**22**), Ir (**23**)) がそれぞれ生成した。これは, M-H 結合がメチレンシクロプロパンの C=C 二重結合部位に *anti*-Markovnikov 配向で付加し, これにつづく選択的なシクロプロパン環の開環反応により生成する。また, 高温条件では, 3-ブテニル錯体を中間体として, 立体選択的な分子内オレフィンの C-H 結合活性化反応が進行し, 金属中心がロジウムの場合では, *trans*-Rh{(Z)- η^1 -CH=CH-C(CH₂CH₂Ph)₂} (CO)(PPh₃)₂ (**24**) が, イリジウムの場合では, *trans*-Ir{(E)- η^1 -CH=CH-C(CH₂CH₂Ph)₂} (CO)(PPh₃)₂ (**25**) が生成した。また, MH(CO)(PPh₃)₃ (M = Rh, Ir) と 3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチニルペンタン (**31**) の反応では, σ -アルキニル錯体 *trans*-M{C \equiv CC(CH₂CH₂Ph)₂CH₃} (CO)(PPh₃)₂ (**32**; M = Rh, **33**; M = Ir) が生成した。

RhH(CO)(PPh₃)₃ とスピロ環構造をもつ基質である 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2.2]ペンタンの反応では, 2 つのシクロプロパン環は, 選択的かつ段階的に開環し, 4-ペンテニルロジウム錯体 **37** を与えた。さらに速やかな β -水素脱離によるトリエンの脱離, Rh-H 結合への再挿入を経て π -アリルロジウム錯体 **36** へと分子骨格変換が進行することが分かった。

References

- 1) (a) Noyori, R.; Odagi, T.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5780. (b) Noyori, R.; Kumagai, Y.; Umeda, I.; Takaya, H.; Shengtian, Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1674. (c) Billups, W. E.; Lin, L.-P.; Baker, B. A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, C55. (d) Whitesides, T. H.; Slaven, R. W. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 99. (e) Green, M.; Hughes, R. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 686. (f) Green, M.; Howard, J. A. K.; Hughes, R. P.; Kellett, S. C.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2007. (g) Green, M.; Hughes, R. P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1880. (h) Binger, P.; Schuchardt, U. *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 3334. (i) Pinhas, A. R.; Samuelson, A. G.; Risemberg, R.; Arnold, E. V.; Clardy, J.; Carpenter, B. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1668. (j) Allen, S. R.; Barnes, S. G.; Green, M.; Moran, G.; Trollope, L.; Murrall, N. W.; Welch, A. J.; Sharauha, D. M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1157. (k) Mashima, K.; Takaya, H. *Organometallics* **1985**, *4*, 1464. (l) Mashima, K.; Sakai, N.; Takaya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2475. (m) Tsukada, N.; Shibuya, A.; Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8123.
- 2) Tipper, C. F. H. *J. Chem. Soc.* **1955**, 2045.
- 3) Roundhill, D. M.; Lawson, D. N.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Sect. A, Inorganic, physical, and theoretical chemistry* **1968**, *4*, 845.
- 4) (a) Murakami, M.; Ito, Y. in *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis* (Ed.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, p. 97. See also, (b) Thompson, S. K.; Young, G. B. *Organometallics* **1989**, *8*, 2068. (c) Thomas, B. J.; Noh, S. K.; Schulte, G. K.; Sendlinger, S. C.; Theopold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 893. (d) Alkianiec, B.; Christou, V.; Hardy, D. T.; Thompson, S. K.; Young, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9963. (e) Takemori, T.; Suzuki, H.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779. (f) Rybtchinski, B.; Vigalok, A.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406. (g) Hartwig, J. F.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2717. (h) McNeill, K.; Andersen, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**,

- 119, 11244. (i) Kaplan, A. W.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1997**, *16*, 1106.
- 5) (a) Flood, T. C.; Bitler, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6076. (b) Flood, T. C.; Statler, J. A. *Organometallics* **1984**, *3*, 1795. (c) Ermer, S. P.; Struck, G. E.; Bitler, S. P.; Richards, R.; Bau, R.; Flood, T. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 2634.
- 6) Jun, C. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 895.
- 7) Chatt, J.; Davidson, J. M. *J. Chem. Soc.* **1965**, 843.
- 8) Janowicz, A. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352.
- 9) Stoutland, P. O.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4581.
- 10) Wenzel, T. T.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7332.
- 11) Nishihara, Y.; Yoda, C.; Osakada, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 2124.
- 12) Nakamura, I.; Itagaki, H.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6458.
- 13) Tsukada, N.; Shibuya, A.; Nakamura, I.; Kitahara, H.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8833.
- 14) Murakami, M.; Itami, K.; Ubukata, M.; Tsuji, I.; Ito, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4.
- 15) Luna, A. P.; Bonin, M.; Micouin, L.; Husson, H.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12098.
- 16) Rablen, P. R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693.
- 17) (a) Tsukada, N.; Shibuya, A.; Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8123. (b) Camacho, D. H.; Nakamura, I.; Saito, S.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3365.
- 18) Martinez, J. M.; Gill, J. B.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Saez, I. M.; Sunley, G. J.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 583.
- 19) (a) Werner, H.; Wolf, J.; Schubert, U.; Ackermann, K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327. (b) Marder, T. B.; Chan, D. M.-T.; Fultz, W. C.; Milstein, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 996. (c) Wiedemann, R.; Steinert, P.; Schafer, M.; Werner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864. (d) Dunaj-Jurco, M.; Kettmann, V.; Steinborn, D.; Ludwig, M. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 1427.
- 20) (a) Werner, H.; Wolf, J.; Schubert, U.; Ackermann, K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327. (b) Martinez, J. M.; Adams, H.; Bailey, N. A.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 286. (c) Martinez, J.; Gill, J. B.; Adams, H.; Bailey,

- N. A.; Saez, I. M.; Sunley, G. J.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 583. (d) Schafer, M.; Mahr, N.; Wolf, J.; Werner, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1315. (e) Wiedemann, R.; Steinert, P.; Schafer, M.; Werner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9864. (f) Zhen, H.; Wang, C.; Hu, Y.; Flood, T. C. *Organometallics* **1998**, 17, 5397. (g) Werner, H.; Schafer, M.; Wolf, J.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 191. (h) Aisa, A. M. A.; Heinemann, F. W.; Steinborn, D. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1946. (i) Laubender, M.; Werner, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 150. (j) Wick, D. D.; Jones, W. D. *Organometallics* **1999**, 18, 495. (k) Selmecky, A. D.; Jones W. D. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 138. (l) Gil-Rubio, J.; Laubender, M.; Werner, H. *Organometallics* **2000**, 19, 1365.
- 21) (a) Ghosh, C. K.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 375. (b) Ghosh, C. K.; Kreutz, R.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5480. (c) Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 231. (d) Jiménez-Cataño, R.; Niu, S.; Hall, M. B. *Organometallics* **1997**, 16, 1962. (e) Paneque, M.; Pérez, P. J.; Pizzano, A.; Poveda, M. L.; Taboada, S.; Trujillo, M.; Carmona, E. *Organometallics* **1999**, 18, 4304.
- 22) (a) Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R. J.; Ingalina, P. *Organometallics* **1990**, 9, 3127. (b) Takeuchi, R.; Tanouchi, N.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1319. (c) Watanabe, H.; Kitahara, T.; Motegi, T.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 215. (d) Brady, K. A.; Nile, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 206, 299.
- 23) (a) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4240. (b) Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Perez, P. J.; Ruiz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. *Chem., Eur. J.* **1997**, 3, 860. (c) Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Perez, P. J.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2225.
- 24) (a) Brown, C. K.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 70. (b) Buang, N. A.; Hughes, D. L.; Kashef, N.; Richards, R. L.; Pombeiro, A. J. L. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, C47. (c) Hoehn, A.; Otto, H.; Dziallas, M.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 852. (d) Marder, T. B.; Zargarian, D.; Calabrese, J. C.; Herskovitz, T. H.; Milstein, D. *J. Chem. Soc.,*

- Chem. Commun.* **1987**, 1484. (e) Hills, A.; Hughes, D. L.; Kashef, N.; Richards, R. L.; Lemos, M. A. N. D. A.; Pombeiro, A. J. L. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, C4. (f) Bray, J. M.; Mawby, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 589. (g) Werner, H.; Heohn, A.; Schulz, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 777. (h) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Kumegawa, N.; Satoh, T.; Satoh, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9604. (i) Espuelas, J.; Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Valero, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 663. (j) Field, L. D.; George, A. V. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 217. (k) Schaefer, M.; Wolf, J.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 85. (l) Werner, H.; Lass, R. W.; Gevert, O.; Wolf, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 4077. (m) Ilg, K.; Werner, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1632. (n) Osakada, K.; Kimura, M.; Choi, J.-C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 144. (o) Crementieri, S.; Leoni, P.; Marchetti, F.; Marchetti, L.; Pasquali, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2575.
- 25) (a) Werner, H.; Esteruelas, M. A.; Otto, H. *Organometallics* **1986**, *5*, 2295. (b) Romero, A.; Santos, A.; Vegas, A. *Organometallics* **1987**, *6*, 1584. (c) Kundel, P.; Berke, H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 297. (d) Andriollo, A.; Esteruelas, M. A.; Meyer, U.; Oro, L. A.; Sanchez-Delgado, R. A.; Sola, E.; Valero, C.; Werner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7431. (e) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 1146. (f) Echavarren, A. M.; Lopez, J.; Santos, A.; Romero, A.; Hermoso, J. A.; Vegas, A. *Organometallics* **1991**, *10*, 2371. (g) Le, T. X.; Merola, J. S. *Organometallics* **1993**, *12*, 3798. (h) Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Onate, E.; Oro, L. A.; Zeier, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 1662. (i) Schaefer, M.; Wolf, J.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 85. (j) Werner, H.; Schaefer, M.; Wolf, J.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 191. (k) Werner, H.; Lass, R. W.; Gevert, O.; Wolf, J. *Organometallics* **1997**, *16*, 4077. (l) Zhao, C.-Q.; Han, L.-B.; Goto, M.; Tanaka, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1929. (m) Ohtaka, A.; Kuniyasu, H.; Kinomoto, M.; Kurosawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14324. (n) Liu, S. H.; Xia, H.; Wen, T. B.; Zhou, Z.; Jia, G. *Organometallics* **2003**, *22*, 737.
- 26) Alkynylrhodium complex: (a) Bianchini, C.; Laschi, F.; Ottaviani, F.; Peruzzini, M.;

- Zanello, P. *Organometallics* **1988**, 7, 1660. (b) Bianchini, C.; Masi, D.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Ramirez, J. A.; Vacca, A.; Zanobini, F. *Organometallics* **1989**, 8, 2179. (c) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P. *Organometallics* **1990**, 9, 1146. (d) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Zanobini, F.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1990**, 9, 1155. (e) Werner, H.; Schaefer, M.; Wolf, J.; Peters, K.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 191.
- 27) Alkynyliridium complex: (a) Hoehn, A.; Otto, H.; Dziallas, M.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 852. (b) Werner, H.; Heohn, A.; Schulz, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 777. (c) Severin, K.; Beck, W. *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1995**, 50, 275. (d) Werner, H.; Lass, R. W.; Gevert, O.; Wolf, J. *Organometallics* **1997**, 16, 4077. (e) Ilg, K.; Werner, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1632. (f) Osakada, K.; Kimura, M.; Choi, J.-C. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 144. (g) Werner, H.; Nurnberg, O.; Wolf, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 693.
- 28) (a) Werner, H.; Schäfer, M.; Nürnberg, O.; Wolf, J. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 27. (b) Wiedemann, R.; Fleischer, R.; Stalke, D.; Werner, H. *Organometallics* **1997**, 16, 866.
- 29) Murakami, M.; Takahashi, K.; Amii, H.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9307.

第 5 章

総括

本研究では、後期遷移金属ヒドリド錯体と有機分子および小員環化合物の反応を、錯体化学ならびに有機合成化学の観点から研究し、その構造、反応性に与える諸因子を考察した。また、遷移金属ヒドリド錯体を用いる多核化に関する反応機構を詳細に検討した。

2章では、白金の0価錯体と二級ホスフィンの反応により、これまでに報告例の少ないホスフィド架橋直線状白金ヒドリド三核錯体の構造および生成経路を考察した。ホスフィド配位子で架橋された二核錯体、さらに環状三核錯体を反応中間体として経て、ホスフィド架橋直線状白金ヒドリド三核錯体が選択的に生成していることを明らかにした。また、用いるホスフィンの立体的大きさの違いにより、二核および三核錯体が選択的に生成する。この環状三核錯体は、ヒドリド配位子をもつ46電子クラスターであった。そのヒドリド配位子は、形式的に3つの白金中心であるPt(II), Pt(I), Pt(I)上のPt(II)に配位していることを、各種分光学的測定および構造解析の結果から明らかにした。

この錯体の反応性を調べる目的で有機ケイ素化合物、有機ホウ素化合物などの反応をおこなった。有機ケイ素化合物との反応では、Pt-Si結合をもつシリル白金環状錯体へと変換することができた。この反応では、Pt(II)中心に対する有機ケイ素化合物の酸化的付加によって反応が進行すると考えているが、残りの2つのPt(I)中心へ電荷が移動することによって、通常は困難なPt(II)中心への酸化的付加を容易にしている。さらにカチオン種である錯体 $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]^+$ は、MeIおよび有機ホウ素化合物であるアリールボロン酸との反応により生成することがわかった。アリールボロン酸との反応により生成したテトラボラートアニオンは、これまでに構造解析の例がなく、この環状ヒドリド錯体の反応性に由来する独自の反応であるといえる。これまで多核ヒドリド錯体においてヒドリド配位子は、架橋構造を取っているものが多く、あまり反応性が検討されることはなかった。しかし、本反応では、複核金属錯体における金属-末端ヒドリド結合の反応性を示すことができたと考えている。

3章では、まだ達成されていないメチレンシクロプロパン類の開環を伴わないヒドロシリル化反応を研究した。これまでに報告されているRh触媒を用いた開環を伴うヒドロシリル化反応とは異なり、 $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ を触媒として用いることで開環を伴わないヒドロシリル化反応が進行することを見出した。この反応にお

いて、メチレンシクロプロパンの置換基の効果を検討したところ、2位の置換基の立体的な嵩高さが開環に影響していることを明らかにした (Thorpe-Ingold 効果)。反応機構の検討から、系中においてヒドロシランと白金 (II) 錯体の反応から生成する白金(II) ヒドリド錯体が触媒活性種であることがわかった。一方、0価の $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ を触媒として用いて反応をおこなうと、ヒドロシリル化反応ではなく、開環異性化が選択的に進行した。この反応は、ヒドロシランを添加しないと反応は、全く進行しないことから、系中では $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ に対してヒドロシランが酸化的付加したシリル白金ヒドリド錯体が触媒活性種であることがわかった。

このヒドロシリル化と開環異性化の反応の違いは、それぞれの白金ヒドリド錯体のメチレンシクロプロパン類の $\text{C}=\text{C}$ 二重結合部位への付加反応によって生成するシクロプロピルメチル種に由来する。白金中心上に電子が比較的少ない場合には、還元的脱離が優先して進行するために開環を伴わずヒドロシリル化が進行するのに対して、白金中心上に電子が豊富な場合には、 β -炭素脱離が優先して進行するために開環異性化が進行すると説明できる。以上のことから、ヒドロシリル化に限らず、メチレンシクロプロパン類の開環を伴わない付加反応をおこなうためには、基質としては、2位の置換基が嵩高いものを用い、触媒としては、金属中心の電子密度を低くし、さらに、空いている配位座をなくすため、平面四配位構造が安定な錯体を用いればよいことを示した。

4章では、置換基としてアルキル基をもつ 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパンと $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) の反応から生成する錯体の合成および反応機構を検討した。この反応においては、はじめに 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンと $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) の反応の場合と同様に、選択的な開環から 3-ブテニル錯体が生成した。これらの錯体を熱的なオレフィンの $\text{C}-\text{H}$ 結合活性化をおこなうと、選択的にロジウムでは *Z* 体の、イリジウムでは *E* 体の σ -アルケニル錯体を与えた。金属の性質の違いにより、選択的な $\text{C}-\text{H}$ 結合の活性化反応が起きているとすれば、有機合成反応への応用等が期待できる。そこで、反応機構を解明するために 3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチニルペンタンと $\text{MH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) の反応をおこなうことにより、 σ -アルケニル錯体ではなく、 σ -アルキニル錯体が生成した。X線結晶構造解析により、これまでにおこなわれていなかった σ -アルケニル錯体および σ -アルキニル錯体の構造をそれぞれ異なる金属中心で比較することができた。さらに、スピロ環構造をも

つメチレンシクロプロパンと $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ の反応では 2 つのシクロプロパン環は、選択的かつ段階的に開環し、4-ペンテニルロジウム錯体を与えた。この状態からの速やかな β -水素脱離によるトリエンの生成、 Rh-H 結合への再挿入を経て π -アリルロジウム錯体へと分子骨格変換された。これら一連のヒドリドロジウムおよびイリジウム錯体とメチレンシクロプロパンの反応をおこなうことにより、遷移金属アルキル錯体から β -炭素脱離が円滑におこることを明らかにすることに成功した。また、置換基の立体的要因と反応の選択性の関連も明らかにした。

本研究により、従来まであまり検討がなされていなかった遷移金属ヒドリド複核錯体の生成機構および新たな反応性を示すことができた。また、各種遷移金属ヒドリド錯体とメチレンシクロプロパンの反応から、ヒドリド錯体による小員環炭化水素の付加、異性化などを触媒的有機合成反応および錯体化学の観点から検討することにより、錯体の構造が反応および生成物に与える諸因子を明らかにすることができた。これらのことは、合成化学の分野で大きな意義をもつと言え、新たな選択的有機分子骨格変換反応が見出されることが期待される。

第 6 章

実験項

実験操作

合成，反応等は，特に断りが無い限り，シュレンク内において乾燥窒素また乾燥アルゴン気流下でおこなった．溶媒は，金属ナトリウム-ベンゾフェノンにより脱水した後，蒸留をおこない，窒素またはアルゴン雰囲気下で保存したものを使用した．

機器分析

1) NMR スペクトル

合成した有機物の NMR スペクトル測定には，市販の重溶媒をそのまま用いた．錯体の NMR スペクトル測定は，NMR サンプル管を乾燥窒素またはアルゴンで置換した後に試料を入れ，脱気した重溶媒を用いて測定をおこなった．

^1H ， ^{11}B ， $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ， $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ ， $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR の測定には，JEOL GX-500，JEOL EX-400 および Varian MERCURY 300 を使用した． ^1H NMR スペクトルの測定においては，重溶媒中の溶媒のプロトンのシグナルを内部標準 (δ toluene- d_8 : 2.09, dichloromethane- d_2 : 5.32, benzene- d_6 : 7.15, chloroform- d : 7.25) として，また $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルの測定においては，重溶媒中の溶媒のシグナルを内部標準 (δ dichloromethane- d_2 : 53.8, chloroform- d : 77.0, benzene- d_6 : 128.0) とした． $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルの測定においては， CFCl_3 のシグナル (δ 0) を内部標準物質とした． $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルの測定においては，各種溶媒における 85% H_3PO_4 (δ 0) を，また ^{11}B NMR スペクトルの測定においては，各種溶媒における $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (δ 0) をそれぞれ外部標準物質とした．

2) 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは，JASCO IR-810 型赤外分光光度計を用い，KBr 錠剤法および液体試料測定用の固定セルを用いて測定をおこなった．

3) X 線結晶構造解析

X 線回折計としては ,Rigaku AFC-5R 4 軸自動 X 線回折計 ,Rigaku RAXIS IV Imaging Plate および Rigaku Saturn CCD を用いて , 格子定数の決定 ,強度測定をおこなった .測定データには ,Lorentz-Polarization 効果の補正と ψ スキャン法に基づく吸収補正を施した .データの解析には , Windows 上でプログラムシステム teXsanTM および Crystal StructureTM を使用した .全ての構造は , 直接法および重原子法により解き ,非水素原子の全てについて full-matrix 最小二乗法により非等方性温度因子で精密化した .ヒドリド配位子である水素原子は , D 合成で位置を求め ,等方性温度因子を用いて位置を精密化した .他の水素原子は , 計算により理想的な位置を仮定し , 最小二乗法で求めた .

4) 質量分析装置

Shimadzu GC-MS QP-8000 および Hitachi M-80 mass spectrometer を用いて測定した .

5) 元素分析

元素分析は , Yanaco MT-5 CHN autocorder を使用し , 東京工業大学資源化学研究所元素分析室 , 林ゆう子博士 , 石川薫代氏 , 大竹里美氏 , 米山和子氏に依頼した .

薬品

$\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ ¹ , $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ ² , $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ³ , $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ⁴ , 基質として用いたメチレンシクロプロパン類⁵ , $\text{Ph}_2\text{PH}(\text{D})$ ⁶ は , 既報の方法に従い合成をおこなった .その他の薬品は , 市販品をそのまま用いた .

第2章

[Pt₃H₂(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₄] (1) の合成

Pt(PEt₃)₃ (560.1 mg, 1.02 mmol) をベンゼン (15 mL) に溶解させた後, Ph₂PH (348 μL, 2.0 mmol) を室温で加えると, 速やかに反応溶液は橙色から赤色に変化した. 12 時間攪拌をおこなった後, 減圧下で溶媒を除去して生成した赤色油状物質にヘキサン (10 mL) を加え, 96 時間攪拌すると徐々に黄色粉末が生成した. 溶媒を除去し, 5 mL のヘキサン (2 回) により洗浄し, 残渣を減圧乾燥することにより黄色粉末として [Pt₃H₂(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₄] (1) (425 mg, 0.27 mmol, 80% / based on Pt, *anti* : *syn* = 78 : 22, determined by ¹H NMR) を得た. アセトンから再結晶することにより生成した黄色結晶の X 線結晶構造解析をおこない, その構造を決定した.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -6.10 (ddd, (*syn*) ²J(H-P) = 11, 23, 142 Hz, ¹J(H-Pt) = 1036 Hz, 2H, Pt-H), -5.83 (ddd, (*anti*) ²J(H-P) = 10, 22, 142 Hz, ¹J(H-Pt) = 1032 Hz, 2H, Pt-H), 0.84 (dt, (*anti*) ³J(H-H) = 7 Hz, ³J(H-P) = 17.0 Hz, 18H, PCH₂CH₃, overlapped *syn*), 1.24 (dq, (*anti*) ³J(H-H) = 8 Hz, ²J(H-P) = 8 Hz, 12H, PCH₂CH₃), 1.34 (dq, (*syn*), ³J(H-H) = 8 Hz, ²J(H-P) = 8 Hz, 12H, PCH₂CH₃), (6.79-7.30 (m, (*anti*) 40H, Ph, overlapped *syn*)).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 18.6 (m (*anti*), ²J(P-P) = 308 Hz, ¹J(P-Pt) = 2294 Hz, overlapped *syn*), -105.9 (m (*anti*), ²J(P-P) = -19, 108, 300 Hz, ¹J(P-Pt) = 1807, 1935 Hz, ³J(P-Pt) = 13 Hz, overlapped *syn*), -118.6 (m (*anti*), ²J(P-P) = -19, 108, 200 Hz, ¹J(P-Pt) = 1232, 1273 Hz, ³J(P-Pt) = 248 Hz, overlapped *syn*).

IR (KBr): ν(PtH) = 1989 cm⁻¹.

Elemental Analysis for C₆₃H₇₆OP₆Pt₃.

Calcd. : C, 46.70; H, 4.73%.

Found : C, 46.37; H, 4.86%.

[Pt₂H₂(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₂] (2) の合成

Pt(PEt₃)₃ (1.1 g, 2.0 mmol) をヘキサン (5 mL) に溶解させた後, Ph₂PH (360 μL, 2.0 mmol) を室温で加えた. 速やかに反応溶液は, 橙色から赤色に変化した. 反応溶液を攪拌すると, 橙色粉末が析出し始めた. 15 分後攪拌を止めて, 溶液部分を -20 °C でろ過, 残渣を減圧乾燥することにより橙色粉末として [Pt₂H₂(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₂] (2) (668 mg, 67%, *anti* : *syn* = 82:18) を得た.

¹H NMR (500 MHz, toluene-*d*₈, 25 °C): δ = -6.13 (br, (*syn*), ²J(H-P) = 198 Hz, ¹J(H-Pt) = 1034 Hz, 2H, PtH), -5.69 (ddd, (*anti*) ²J(H-P) = 47, 61, 198 Hz, ¹J(H-Pt) = 1046 Hz, 2H, PtH), 0.88 (dt, (*anti*) ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 16 Hz,

18H, PCH₂CH₃, overlapped *syn*), 1.20 (m, (*anti*) ³J(H-H) = 8 Hz, 12H, PCH₂CH₃), 1.32 (br, (*syn*) 12H, PCH₂CH₃), 6.94–7.10 (m, (*anti*) 12H, Ph, overlapped *syn*), 7.89 (m, 8H, Ph, overlapped *syn*).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, toluene-*d*₈, 25 °C): δ = -97.96 (m, ²J(P-P) = -16, 77, 295 Hz, ¹J(P-Pt) = 1258, 1782 Hz, μ-PPh₂), 21.95 (m, ⁴J(P-P) = -11 Hz, ²J(P-P) = -16, 295 Hz, ¹J(P-Pt) = 2348 Hz, ³J(P-Pt) = -13 Hz, PEt₃)

IR (KBr): ν(PtH) = 2004 cm⁻¹.

[Pt₃H(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃] (3) の合成

Pt(PEt₃)₃ (560 mg, 1.0 mmol) をヘキサン (3 mL) に溶解させた後, Ph₂PH (180 μL, 1.0 mmol) を室温で加えた. 反応溶液は, 速やかに橙色から赤色に変化した. 反応溶液を攪拌すると, 橙色粉末が析出し始めた. 24 時間後, 攪拌を止めて反応溶液を -20 °C まで冷却し, 溶液部分をろ過, 残渣を減圧乾燥することにより橙色粉末として [Pt₃H(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃] (3) (440 mg, 87%) を得た. Pt(PEt₃)₃ と Ph₂PH の 1:2 の重トルエン中の反応溶液から生成した暗赤色結晶の X 線結晶構造解析をおこない, その構造を決定した.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -7.98 (dt, ²J(H-P) = 26, 66 Hz, ¹J(H-Pt) = 899 Hz, 1H, PtH), 0.56 (dt, ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 16 Hz, 18H, PCH₂CH₃), 1.03 (dt, ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 16 Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.16 (dq, ³J(H-H) = 8 Hz, ²J(H-P) = 4 Hz, 12H, PCH₂CH₃), 1.40 (dq, ³J(H-H) = 8 Hz, ²J(H-P) = 8 Hz, 6H, PCH₂CH₃), 6.95–6.96 (m, 12H, Ph), 7.28–7.33 (m, 6H, Ph), 7.54–7.55 (m, 8H, Ph), 7.78 (m, 4H, Ph).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.21 (s, ³J(C-Pt) = 20 Hz, PCH₂CH₃), 9.15 (s, ³J(C-Pt) = 26 Hz, PCH₂CH₃), 19.38 (m, ¹J(C-P) = 2, 10 Hz, ²J(C-Pt) = 45 Hz, PCH₂CH₃), 20.23 (d, ¹J(C-P) = 29 Hz, ²J(C-Pt) = 36 Hz, PCH₂CH₃), 126.12 (s, Ph-*para*), 126.43 (d, ³J(C-P) = 8 Hz, Ph-*meta*), 127.73 (d, ³J(C-P) = 10 Hz, Ph-*meta*), 127.79 (s, Ph-*para*), 133.14 (d, ²J(C-P) = 13 Hz, ³J(C-Pt) = 16 Hz, Ph-*ortho*), 135.82 (d, ²J(C-P) = 12 Hz, ³J(C-Pt) = 32 Hz, Ph-*ortho*), 141.65 (d, ¹J(C-P) = 19 Hz, ²J(C-Pt) = 35 Hz, Ph-*ipso*), 147.94 (d, ¹J(C-P) = 18 Hz, Ph-*ipso*).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -24.68 (br, ²J(P-P) = 147, 210 Hz, ²J(P-Pt) = -160 Hz, ¹J(P-Pt) = 1960, 2239 Hz, μ-PPh), 13.64 (t, ²J(P-P) = 147 Hz, ¹J(P-Pt) = 2403 Hz, PEt₃), 15.38 (m, ²J(P-P) = 15 Hz, ³J(P-Pt) = 48 Hz, ²J(P-Pt) = 502 Hz, ¹J(P-Pt) = 2942 Hz, PEt₃), 161.50 (tt, ²J(P-P) = 15, 210 Hz, ¹J(P-Pt) = 2700 Hz, μ-PPh).

IR (KBr): ν(PtH) = 2035 cm⁻¹.

Elemental Analysis for C₅₄H₇₆P₆Pt₃.

Calcd. : C, 43.35; H, 5.12%.

Found : C, 43.59; H, 4.88%.

[Pt₂H₂(PEt₃)₂(μ-P^tBu₂)₂] (4) の合成

ベンゼン (10 mL) 中に Pt(PEt₃)₃ (549.6 mg, 1.00 mmol) および ジ(ターシャリーブチル)ホスフィン (407 μL, 2.2 mmol) を室温で加えた。反応混合物を 70 °C で 24 時間攪拌すると反応溶液は、淡橙色から橙色に変化した。減圧下で溶媒を除去して生成した橙色油状物質に、-78 °C でヘキサン (2 mL) を加えることにより淡黄色粉末が析出した。さらにヘキサンの洗浄し、残渣を減圧乾燥することにより淡黄色粉末として [Pt₂H₂(PEt₃)₂(μ-P^tBu₂)₂] (330.8 mg, 0.36 mmol, 72 %) を得た。-20 °C においてヘキサンから再結晶により生成した黄色結晶の X 線結晶構造解析をおこない、その構造を決定した。

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -7.33 (ddd, *J*(H-P) = 18.5, 23.0, 151.0 Hz, ¹*J*(H-Pt) = 903.0 Hz), 1.01 (dt, *J*(H-P) = 7.5, 15.5 Hz), 1.68 (d, *J*(H-P) = 11.5 Hz), 1.71 (dq, *J*(H-P) = 7.5, 8.0 Hz).

¹³C{¹H} NMR (125.7 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 9.32 (*J*(C-Pt) = 22.7 Hz), 22.43 (d, *J*(C-P) = 24.8 Hz, *J*(C-Pt) = 57.9 Hz), 33.8 (d, *J*(C-P) = 6.3 Hz), 34.01 (d, *J*(C-P) = 39.2 Hz).

³¹P{¹H} NMR (122 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -83.63 (m, ²*J*(P-P) = -15, 40, 285 Hz, ¹*J*(P-Pt) = 1763 Hz, μ-P^tBu), 21.97 (m, ⁴*J*(P-P) = -20 Hz, ²*J*(P-P) = -15, 285 Hz, ¹*J*(P-Pt) = 1496, 2016 Hz, PEt₃).

IR (KBr): ν(PtH) = 2022 cm⁻¹.

Elemental Analysis for C₂₈H₆₈P₄Pt₂.

Calcd. : C, 36.60; H, 7.46%.

Found : C, 36.39; H, 7.22%.

Pt(PEt₃)₃ と 錯体 2 および Ph₂PH の反応

Pt(PEt₃)₃ (110 mg, 0.2 mmol) をベンゼン (5 mL) に溶解させた後、[Pt₂H₂(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₂] (2) (200 mg, 0.2 mmol) および Ph₂PH (86 μL, 0.5 mmol) を室温で加えた。速やかに反応溶液は、橙色から赤色に変化した。12 時間攪拌をおこなった後、減圧下で溶媒を除去して生成した赤色油状物質にヘキサン (10 mL) を加え、攪拌を 96 時間おこなうと徐々に黄色粉末が生成した。溶媒を除去し、5 mL のヘキサン (2 回) により洗浄し、残渣を減圧乾燥することにより黄色粉末として 錯体 1 (219 mg, 0.14 mmol, 70%) を得た。

錯体 3 と Ph₂PH の反応

錯体 3 (225 mg, 0.15 mmol) をベンゼン (5 mL) に溶解させた後、Ph₂PH

(27 μL , 0.3 mmol) を室温で加えた。反応溶液は、速やかに橙色から赤色に変化した。12 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去して生成した赤色油状物質にヘキサン (10 mL) を加え、96 時間攪拌すると徐々に黄色粉末が析出した。溶媒を除去し、5 mL のヘキサン (2 回) により洗浄し、残渣を減圧乾燥することにより黄色粉末として錯体 **1** (176 mg, 0.11 mmol, 75%) を得た。

Pt(PEt₃)₃ と Ph₂PH の NMR tube 実験

NMR tube に Pt(PEt₃)₃ (55 mg, 0.1 mmol), 重トルエン (0.6 mL), ジフェニルメタン (17 μL , 0.1 mmol), および Ph₂PH (35 μL , 0.2 mmol) を室温で加え、¹H NMR スペクトルを 168 時間後まで測定した。収率は、ジフェニルメタンを内部標準として、用いた Pt(PEt₃)₃ を基準にして算出した。

[Pt₃(SiPh₃)(PEt₃)₂(μ -PPh₂)₃] (**5**) の合成

[Pt₃H(PEt₃)₃(μ -PPh₂)₃] (**3**) (150 mg, 0.1 mmol) をベンゼン (3 mL) に溶解させた後、Ph₃SiH (26.0 mg, 0.1 mmol) を室温で加えた。反応溶液は、発泡を伴い、瞬時に橙色から赤色に変化した。12 時間攪拌後、溶媒を除去し、その残渣にヘキサン (5 mL) を加え、-78 °C に冷却することで橙色粉末が析出した。その粉末をろ別し、ヘキサン (2 mL) で洗浄後、残渣を減圧乾燥することで橙色粉末として [Pt₃(SiPh₃)(PEt₃)₂(μ -PPh₂)₃] (**5**) (123.5 mg, 0.075 mmol, 75%) を得た。ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶により生成した暗赤色結晶の X 線結晶構造解析をおこない、その構造を決定した。

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 0.38 (dt, ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 16 Hz, 18H, PCH₂CH₃), 1.51 (dq, ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 16 Hz, 12H, PCH₂CH₃), 6.72 (t, ³J(H-H) = 8 Hz, 6H, SiPh), 6.87–6.90 (m, 9H, SiPh), 6.94 (t, ³J(H-H) = 8 Hz, 8H, μ -PPh), 7.05–7.13 (m, 12H, μ -PPh), 7.23 (m, 2H, μ -PPh), 7.29 (m, 4H, μ -PPh), 7.75 (m, 4H, μ -PPh).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7.91 (s, PCH₂CH₃), 18.70 (dd, PCH₂CH₃), 126.05 (s), 127.21 (m), 127.32 (br), 127.93 (m), 133.74 (dt, *J* = 13, 2 Hz), 133.94 (dt, *J* = 7, 2 Hz), 137.18 (s, *J*(C-Pt) = 23 Hz), 139.69 (dt, *J* = 18, 2 Hz), 140.24 (dt, *J* = 31, 2 Hz), 146.68 (s, *J*(C-Pt) = 66 Hz, Ph-*ipso*).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -7.68 (s, ¹*J*(P-Pt) = 4133, ²*J*(P-Pt) = 191 Hz, ³*J*(P-P) = 108 Hz, PEt₃), 79.05 (m, ¹*J*(P-Pt) = 2330, ²*J*(P-Pt) = -70 Hz, ²*J*(P-P) = 195 Hz, μ -PPh₂), 92.49 (m, ¹*J*(P-Pt) = 2283, 2195, ²*J*(P-Pt) = 147 Hz, ²*J*(P-P) = 195 Hz, μ -PPh₂).

Elemental Analysis for C₆₆H₇₅P₅Si₁Pt₃.

Calcd. : C, 48.44; H, 4.62%.

Found : C, 48.44; H, 4.41%.

[Pt₃(SiHPh₂)(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₃] (6) の合成

[Pt₃H(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃] (3) (150 mg, 0.1 mmol) をベンゼン (3 mL) に溶解させた後, Ph₂SiH₂ (18.6 μL, 0.1 mmol) を室温で加えた. 反応溶液は, 発泡を伴い瞬時に橙色から赤色に変化した. 3 時間攪拌後, 溶媒を除去し, その残渣にヘキサン (5 mL) を加え, -78 °C に冷却することで橙色粉末が析出した. その粉末をろ別し, ヘキサン (5 mL) で 2 回の洗浄後, 残渣を減圧乾燥することで橙色粉末として [Pt₃(SiHPh₂)(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₃] (6) (128.0 mg, 0.082 mmol, 82%) を得た. ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶により生成した暗赤色結晶の X 線結晶構造解析をおこない, その構造を決定した.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 0.44 (dt, ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 16 Hz, 18H, PCH₂CH₃), 1.61 (dt, ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 16 Hz, 12H, PCH₂CH₃), 5.74 (t, ³J(H-P) = 10 Hz, ³J(H-Pt) = 65 Hz, ²J(H-Pt) = 170 Hz, 1H), 6.77 (t, ³J(H-H) = 8 Hz, 4H, Ph), 6.89–6.92 (m, 6H, Ph), 7.06 (t, ³J(H-H) = 8 Hz, 8H, Ph), 7.13 (m, 4H, Ph), 7.23 (m, 2H, Ph), 7.29 (m, 4H, Ph), 7.37–7.42 (m, 8H, Ph), 7.71–7.74 (m, 4H, Ph).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 8.01 (s, PCH₂CH₃), 19.25 (t, ²J(C-P) = 16 Hz, ³J(C-Pt) = 64 Hz, PCH₂CH₃), 126.12 (s, Ph-*para*), 126.43 (d, ³J(C-P) = 8 Hz, Ph-*meta*), 127.73 (d, ³J(C-P) = 10 Hz, Ph-*meta*), 127.79 (s, Ph-*para*), 133.14 (d, ²J(C-P) = 13 Hz, ³J(C-Pt) = 16 Hz, Ph-*ortho*), 135.82 (d, ²J(C-P) = 12 Hz, ³J(C-Pt) = 32 Hz, Ph-*ortho*), 141.65 (d, ¹J(C-P) = 19 Hz, ²J(C-Pt) = 35 Hz, Ph-*ipso*), 147.94 (d, ¹J(C-P) = 18 Hz, Ph-*ipso*).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -4.43 (m, ¹J(P-Pt) = 4191 Hz, ²J(P-Pt) = 188 Hz, PEt₃), 79.96 (m, ²J(P-P) = 199 Hz, ¹J(P-Pt) = 2379 Hz, ²J(P-Pt) = -76 Hz, μ-PPh₂), 91.73 (m, ²J(P-P) = 240 Hz, ¹J(P-Pt) = 2203, 2216 Hz, ²J(P-Pt) = 132 Hz, μ-PPh₂).

Elemental Analysis for C₆₀H₇₁P₅Si₁Pt₃.

Calcd. : C, 46.18; H, 4.59%.

Found : C, 46.52; H, 4.65%.

[Pt₃(SiMe₂C₆H₄SiMe₂H)(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₃] (7) の合成

[Pt₃H(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃] (3) (208 mg, 0.14 mmol) をトルエン (5 mL) に溶解させた後, 1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン (30 μL, 0.14 mmol) を室温で加えた. 反応溶液は, 発泡を伴い瞬時に橙色から赤色に変化した. 50 °C で, 24 時間攪拌後, 溶媒を除去し, その残渣にヘキサン (5 mL) を加え, -78 °C に冷却することで橙色粉末が析出した. その粉末をろ別し, ヘキサン (3 mL) で 2 回の洗浄後, 残渣を減圧乾燥することで橙色粉末として [Pt₃(SiMe₂C₆H₄SiMe₂H)(PEt₃)₂(μ-PPh₂)₃] (7) (192.5 mg, 0.12 mmol, 88%) を

得た . ジクロロメタン - ヘキサンから再結晶により生成した暗赤色結晶の X 線結晶構造解析をおこない , その構造を決定した .

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 0.25 (s, $^3J(\text{H-Pt})$ = 34 Hz, 6H, SiCH_3), 0.29 (d, $^3J(\text{H-H})$ = 3.5 Hz, SiHCH_3), 0.40 (dt, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, $^3J(\text{H-P})$ = 15.5 Hz, 18H, PCH_2CH_3), 1.52 (t, $^3J(\text{H-H})$ = 7.5 Hz, 12H, PCH_2CH_3) 4.33 (seq, $^3J(\text{H-H})$ = 3.5 Hz, $^1J(\text{H-Si})$ = 184.0 Hz, 1H, SiH), 6.82 (d, $^3J(\text{H-H})$ = 7.5 Hz, 2H, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}$), 6.96 (d, $^3J(\text{H-H})$ = 7.5 Hz, 2H, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}$), 7.08–7.14 (m, 12H, $\mu\text{-PPh}$), 7.09 (t, 2H, $^3J(\text{H-H})$ = 7.0 Hz, $\mu\text{-PPh}$), 7.26 (t, 4H, $^3J(\text{H-H})$ = 7.0 Hz, $\mu\text{-PPh}$), 7.50 (m, 8H, $\mu\text{-PPh}$). 7.69 (t, 4H, $^3J(\text{H-H})$ = 8.0 Hz, $\mu\text{-PPh}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -3.43 (s, SiHCH_3), 6.76 (s, SiCH_3), 7.99 (s, PCH_2CH_3), 19.01 (t, $^1J(\text{C-P})$ = 15.5 Hz, PCH_2CH_3), 127.44, (t, $^3J(\text{C-P})$ = 5.2 Hz, $\mu\text{-PPh-meta}$), 127.77, (s, $\mu\text{-PPh-para}$), 127.88 (d, $^3J(\text{C-P})$ = 10.3 Hz, $\mu\text{-PPh-meta}$), 127.94 (s, $\mu\text{-PPh-para}$), 132.02 (s, SiCH_3), 133.56 (d, $^2J(\text{C-P})$ = 22.7 Hz, $\mu\text{-PPh-ortho}$), 134.01 (t, $^2J(\text{C-Pt})$ = 6.7 Hz, $\mu\text{-PPh-ortho}$), 140.11-140.68 (m, $\mu\text{-PPh-ipso}$), 153.42 (s, $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si-ipso}$).

Elemental Analysis for $\text{C}_{58}\text{H}_{77}\text{P}_5\text{Si}_2\text{Pt}_3$.

Calcd. : C, 44.36; H, 4.94%.

Found : C, 43.09; H, 4.69%.

[$\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3$] $^+\text{I}^-$ (**8**) の合成

[$\text{Pt}_3\text{H}(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3$] (**3**) (150 mg, 0.1 mmol) をベンゼン (2 mL) に溶解させた後 , ヨードメタン (6.2 μL , 0.1 mmol) を室温で加えた . 反応溶液は , 発泡を伴い瞬時に橙色から赤色に変化した . 反応溶液を攪拌すると徐々に赤褐色粉末が析出した . 5 時間攪拌した後 , 溶媒をろ過し , ヘキサン (5 mL) で 2 回の洗浄後 , 残渣を減圧乾燥することにより赤褐色粉末として [$\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3$] $^+\text{I}^-$ (**8**) (130.0 mg, 0.08 mmol, 80%) を得た . ジクロロメタン - ヘキサンから再結晶により生成した暗赤色結晶の X 線結晶構造解析をおこない , その構造を決定した .

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 0.39 (dt, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, $J(\text{H-P})$ = 17 Hz, 27H, PCH_2CH_3), 1.62 (m, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, 18H, PCH_2CH_3), 7.31–7.34 (m, 18H, Ph), 7.67 (m, 12H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 7.87 (s, $^3J(\text{C-Pt})$ = 25 Hz, PCH_2CH_3), 18.7 (m, $^1J(\text{C-P})$ = 15 Hz, $^2J(\text{C-Pt})$ = 60 Hz, PCH_2CH_3), 128.55 (m, $^3J(\text{C-P})$ = 5 Hz, Ph-*meta*), 129.31 (s, Ph-*para*), 133.47 (ddd, $J(\text{C-P})$ = 2, 5, 9 Hz, Ph-*ortho*), 137.11 (ddd, $J(\text{C-P})$ = 2, 13, 24 Hz, Ph-*ipso*).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -2.65 (m, $^2J(\text{P-P})$ = 63 Hz, $^2J(\text{P-Pt})$ = 118 Hz, $^1J(\text{P-Pt})$ = 4173 Hz), 81.47 (m, $^2J(\text{P-P})$ = -211 Hz,

$${}^2J(\text{P-Pt}) = -103 \text{ Hz}, {}^1J(\text{P-Pt}) = 2246 \text{ Hz}.$$

Elemental Analysis for $\text{C}_{54}\text{H}_{75}\text{P}_6\text{IPt}_3$.

Calcd. : C, 39.98; H, 4.66; I, 7.82%.

Found : C, 39.85; H, 4.40; I, 8.05%.

$[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]^+[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_4]^-$ (9) の合成

$[\text{Pt}_3\text{H}(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]$ (3) (150 mg, 0.1 mmol) をベンゼン (3 mL) に溶解させた後, (4-メチルフェニル)ボロン酸 (54.4 mg, 0.4 mmol) を室温に加えた. 反応溶液は, 発泡を伴い瞬時に橙色から赤色に変化した. 30 分間攪拌後, 溶媒を除去し, その残渣にヘキサン (5 mL) を加え, -78°C に冷却することで橙色粉末が析出した. その粉末をろ別し, ヘキサン (5 mL) で 2 回の洗浄後, 残渣を減圧乾燥することで橙色粉末として $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]^+[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})_4]^-$ (9) (182.5 mg, 0.092 mmol, 92%) を得た. ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶により生成した暗赤色結晶の X 線結晶構造解析をおこない, その構造を決定した.

${}^1\text{H}$ NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 0.41$ (dt, ${}^3J(\text{H-H}) = 8 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{H-P}) = 18 \text{ Hz}$, 27H, PCH_2CH_3), 1.63 (dq, ${}^3J(\text{H-H}) = 8 \text{ Hz}$, ${}^3J(\text{H-P}) = 8 \text{ Hz}$, 18H, PCH_2CH_3), 2.24 (s, 3H, Me), 2.35 (s, 3H, Me), 2.39 (s, 6H, Me), 6.95 (d, ${}^3J(\text{H-H}) = 8 \text{ Hz}$, 2H), 7.15 (d, ${}^3J(\text{H-H}) = 8 \text{ Hz}$, 2H), 7.21 (d, ${}^3J(\text{H-H}) = 8 \text{ Hz}$, 4H), $7.31\text{--}7.36$ (m, 18H, Ph), 7.51 (d, ${}^3J(\text{H-H}) = 8 \text{ Hz}$, 2H), 7.53 (s, 1H, OH), $7.67\text{--}7.71$ (m, 12H), 7.88 (d, ${}^3J(\text{H-H}) = 8 \text{ Hz}$, 2H), 8.01 (d, ${}^3J(\text{H-H}) = 8 \text{ Hz}$, 4H).

${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 4.10$ (br, 1B), 28.12 (br, 3B).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 7.92$ (s, ${}^3J(\text{C-Pt}) = 25 \text{ Hz}$, PCH_2CH_3), 18.78 (t, ${}^1J(\text{C-P}) = 16 \text{ Hz}$, ${}^2J(\text{C-Pt}) = 71 \text{ Hz}$, PCH_2CH_3), 21.32 (s, Me), 21.68 (s, Me), 21.77 (s, 2C, Me), 127.62 (s), 128.09 (s), 128.32 (s), 128.60 (t, ${}^3J(\text{C-P}) = 5 \text{ Hz}$, Ph-*meta*), 129.39 (s, Ph-*para*), 131.60 (s), 133.51 (ddd, $J(\text{C-P}) = 2, 5, 9 \text{ Hz}$, Ph-*ortho*), 133.88 (s, Ph-*ipso*), 134.96 (s), 135.15 (s), 137.17 (ddd, $J(\text{C-P}) = 2, 13, 24 \text{ Hz}$, Ph-*ipso*), 138.82 (s, Ph-*ipso*), 139.80 (s, 2C, Ph-*ipso*).

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = -2.63$ (m, ${}^2J(\text{P-Pt}) = 116$, ${}^1J(\text{P-Pt}) = 4168 \text{ Hz}$, PEt_3), 81.56 (m, ${}^2J(\text{P-P}) = -208 \text{ Hz}$, ${}^2J(\text{P-Pt}) = -92 \text{ Hz}$, ${}^1J(\text{P-Pt}) = 2240 \text{ Hz}$, $\mu\text{-PPh}_2$).

Elemental Analysis for $\text{C}_{82}\text{H}_{104}\text{B}_4\text{O}_5\text{P}_6\text{Pt}_3$.

Calcd. : C, 49.64; H, 5.28%.

Found : C, 49.91; H, 5.41%.

[Pt₃(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃]⁺[B₄O₄(OH)(C₆H₄F-4)₄]⁻ (**10**) の合成

[Pt₃H(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃] (**3**) (150 mg, 0.1 mmol) をベンゼン (3 mL) に溶解させた後, (4-フルオロフェニル)ボロン酸 (54.4 mg, 0.4 mmol) を室温で加えた. 反応溶液は, 発泡を伴い瞬時に橙色から赤色に変化した. 30 分間攪拌後, 溶媒を除去し, その残渣にヘキサン (5 mL) を加え, -78 °C に冷却すると橙色粉末が析出した. その粉末をろ別し, ヘキサン (5 mL) で 2 回の洗浄後, 残渣を減圧乾燥することで橙色粉末として [Pt₃(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃]⁺[B₄O₄(OH)(C₆H₄F-4)₄]⁻ (**10**) (186.5 mg, 0.093 mmol, 93%) を得た.

¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 0.40 (dt, ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 17 Hz, 27H, PCH₂CH₃), 1.62 (dq, ³J(H-H) = 8 Hz, ³J(H-P) = 8 Hz, 18H, PCH₂CH₃), 6.83 (t, ³J(H-H) = 9 Hz, 2H), 6.99 (t, ³J(H-H) = 9 Hz, 2H), 7.06 (m, 4H), 7.30–7.34 (m, 18H), 7.39 (s, 1H, OH), 7.60 (t, ³J(H-H) = 8 Hz, 2H), 7.59–7.69 (m, 12H), 7.96 (t, ³J(H-H) = 8 Hz, 2H), 8.10 (m, 4H).

¹¹B{¹H} NMR (161 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 3.95 (br, 1B), 27.67 (br, 3B).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 7.90 (s, ³J(C-Pt) = 22, 11 Hz, PCH₂CH₃), 18.76 (t, ¹J(C-P) = 18 Hz, ²J(C-Pt) = 72 Hz, PCH₂CH₃), 113.28 (d, ²J(C-F) = 19 Hz), 114.01 (d, ²J(C-F) = 20 Hz), 114.31 (d, ²J(C-F) = 20 Hz), 114.43 (d, ²J(C-F) = 20 Hz), 128.60 (m, ³J(C-P) = 5 Hz, Ph-*meta*), 129.37 (s, Ph-*para*), 132.91 (d, ³J(C-F) = 6 Hz), 133.52 (dd, J(C-P) = 5, 9 Hz, Ph-*ortho*), 136.86 (d, ³J(C-F) = 7 Hz), 137.14 (d, ³J(C-F) = 7 Hz), 137.17 (dd, J = 25, 16 Hz, Ph-*ipso*), 137.27 (d, ³J(C-F) = 8 Hz), 161.91 (d, ¹J(C-F) = 239 Hz), 164.46 (d, ¹J(C-F) = 245 Hz), 164.91 (d, ¹J(C-F) = 247 Hz), 164.94 (d, ¹J(C-F) = 246 Hz).

¹⁹F{¹H} NMR (282 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -112.23 (m, 1F), -112.36 (m, 1F), -113.66 (m, 1F), -120.40 (m, 1F).

³¹P{¹H} NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -2.65 (m, ²J(P-Pt) = 117 Hz, ¹J(P-Pt) = 4168 Hz, PEt₃), 81.56 (m, ²J(P-P) = -206 Hz, ²J(P-Pt) = -99 Hz, ¹J(P-Pt) = 2234 Hz, μ-PPh₂).

Elemental Analysis for C₇₈H₉₂B₄F₄O₅P₆Pt₃.

Calcd. : C, 46.84; H, 4.64%.

Found : C, 46.50; H, 4.68%.

[Pt₃(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃]⁺[B₄O₄(OH)(C₆H₄CF₃-4)₄]⁻ (**11**) の合成

[Pt₃H(PEt₃)₃(μ-PPh₂)₃] (**3**) (150 mg, 0.1 mmol) をベンゼン (3 mL) に溶解させた後, (4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン酸 (76.0 mg, 0.4 mmol) を室温で加えた. 反応溶液は, 発泡を伴い瞬時に橙色から赤色に変化した. 30 分間攪拌後, 溶媒を除去しその残渣にヘキサン (5 mL) を加え, -78 °C に

冷却することで橙色粉末が析出した。その粉末をろ別し、ヘキサン (5 mL) で 2 回の洗浄後、残渣を減圧乾燥することで橙色粉末として $[\text{Pt}_3(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]^+[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{-}4)_4]^-$ (11) (188.5 mg, 0.086 mmol, 86%) を得た。

^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 0.40 (dt, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, $^3J(\text{H-P})$ = 16 Hz, 27H, PCH_2CH_3), 1.62 (dq, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, $^3J(\text{H-P})$ = 8 Hz, 18H, PCH_2CH_3), 7.30–7.33 (m, 19H, Ph overlapped OH), 7.42 (d, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, 2H), 7.58 (d, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, 2H), 7.66–7.68 (m, 16H), 7.81 (d, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, 2H), 8.09 (d, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, 2H), 8.25 (d, $^3J(\text{H-H})$ = 8 Hz, 4H).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 3.94 (br, 1B), 28.01 (br, 3B).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 7.91 (s, $^3J(\text{C-Pt})$ = 28 Hz, PCH_2CH_3), 18.82 (t, $^1J(\text{C-P})$ = 16 Hz, $^2J(\text{C-Pt})$ = 71 Hz, PCH_2CH_3), 123.67 (q, $^3J(\text{C-F})$ = 4 Hz), 124.00 (q, $^3J(\text{C-F})$ = 4 Hz), 124.32 (q, $^3J(\text{C-F})$ = 4 Hz), 125.12 (q, $^1J(\text{C-F})$ = 272 Hz, 2C, CF_3), 125.26 (q, $^1J(\text{C-F})$ = 272 Hz, CF_3), 125.77 (q, $^1J(\text{C-F})$ = 271 Hz, CF_3), 127.26 (q, $^2J(\text{C-F})$ = 32 Hz), 128.62 (t, $J(\text{C-P})$ = 5 Hz, Ph-*meta*), 129.40 (s, Ph-*para*), 130.98 (q, $^2J(\text{C-F})$ = 32 Hz), 131.69 (s), 131.84 (q, $^2J(\text{C-F})$ = 32 Hz), 133.56 (ddd, J = 9, 5, 2 Hz, Ph-*ortho*), 135.09 (s), 135.33 (s), 137.22 (ddd, $J(\text{C-P})$ = 24, 13, 2 Hz, $^2J(\text{C-Pt})$ = 68 Hz, Ph-*ipso*), 140.61 (m), 142.26 (m).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -62.00 (s, 3F), -62.65 (s, 3F), -62.78 (s, 6F).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = -2.67 (m, $^2J(\text{P-P})$ = 2 Hz, $^3J(\text{P-P})$ = 10, 66 Hz, $^2J(\text{P-Pt})$ = 117 Hz, $^1J(\text{P-Pt})$ = 4168 Hz, PEt_3), 81.60 (m, $^2J(\text{P-P})$ = -209 Hz, $^2J(\text{P-Pt})$ = -99 Hz, $^1J(\text{P-Pt})$ = 2247 Hz, $\mu\text{-PPh}_2$).

Elemental Analysis for $\text{C}_{82}\text{H}_{92}\text{B}_4\text{F}_{12}\text{O}_5\text{P}_6\text{Pt}_3$.

Calcd. : C, 44.42; H, 4.37%.

Found : C, 44.77; H, 4.22%.

第 3 章

[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリエチルシラン (12a) の合成

2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパン (619 mg, 3 mmol), トリエチルシラン (698 mg, 6 mmol) および $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ (87 mg, 0.09 mmol, 3 mol %) を無溶媒, 140 °C で 1 時間攪拌した。その後, 反応混合物にエーテルを加え, セライトろ過し不溶物を除去した。溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより粗生成物として茶色油状物質を得た。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ヘキサン, R_f = 0.56) およびクーゲル蒸留

(180–190 °C / 3 Torr) により精製をおこなうことで無色油状物質として [(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリエチルシラン (**12a**) (840 mg, 87%) を得た .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -0.11 (dd, J = 14.7 Hz, 11.7 Hz, 1H), 0.69 (q, J = 8.0 Hz, 6H), 1.05 (t, J = 8.0 Hz, 9H), 1.05–1.10 (overlapped, 1H), 1.24 (dd, J = 6.0 Hz, 5.1 Hz, 1H), 1.47 (dd, J = 8.7 Hz, 5.1 Hz, 1H), 1.71 (dddd, J = 11.7 Hz, 8.7 Hz, 6.0 Hz, 3.0 Hz, 1H), 7.20–7.48 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.50, 7.46, 13.49, 22.74, 23.05, 35.25, 125.38, 126.12, 127.40, 128.12, 131.02, 141.79, 147.83.

Elemental Analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Si}$.

Calcd. : C, 81.92; H, 9.37%.

Found : C, 81.91; H, 9.12%.

(2,2-ジフェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (**13a**) の合成

2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパン (619 mg, 3 mmol) , トリエチルシラン (698 mg, 6 mmol) に対して , トルエン 7 mL 中 , 110 °C で Pt-C (10%) (176 mg, 0.09 mmol, 3 mol %) を加え , 48 時間攪拌をおこなった . その後 , 反応混合物にヘキサンを加え , セライトろ過し不溶物を除去した . 溶媒をロータリーエバポレーターで除去した後 , カラムクロマトグラフィー (シリカゲル , ヘキサン , R_f = 0.58) およびクーゲル蒸留 (180–190 °C / 3 Torr) により精製をおこなうことで無色油状物質として (2,2-ジフェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (**13a**) (381 mg, 40%) を得た .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.28 (q, J = 8.4 Hz, 6H), 0.81 (t, J = 8.4 Hz, 9H), 1.73 (s, 2H), 4.59 (dd, J = 17.4 Hz, 1.5 Hz, 1H), 5.15 (dd, J = 10.5 Hz, 1.5 Hz, 1H), 6.58 (dd, J = 17.4 Hz, 10.5 Hz, 1H), 7.16–7.29 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 4.47, 7.46, 24.59, 52.65, 114.30, 125.82, 127.68, 128.28, 146.44, 148.65.

Elemental Analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Si}$.

Calcd. : C, 81.92; H, 9.37%.

Found: C, 81.94; H, 9.30%.

[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリフェニルシラン (**12b**) の合成

合成は , トリフェニルシランを基質として用いて **12a** の合成と同様の手順でおこない [(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリフェニルシラン (**12b**) (53%) を白色粉末として得た .

R_f = 0.10 (ヘキサン). m.p. 157–158 °C.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.77 (dd, J = 15.6 Hz, 11.4 Hz, 1H),

1.14 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.28 (dd, $J = 9.3$ Hz, 5.1 Hz, 1H), 1.85 (dd, $J = 15.6$ Hz, 3.3 Hz, 1H), 1.82–1.93 (m, 1H), 7.11–7.62 (m, 25H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 15.09, 22.05, 23.23, 35.90, 125.48, 126.26, 127.63, 127.82, 128.07, 128.25, 129.43, 130.86, 135.02, 135.76, 141.50, 147.40$.

Elemental Analysis for $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Si}$.

Calcd. : C, 87.50; H, 6.48%.

Found : C, 87.28; H, 6.49%.

[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]ジエチルフェニルシラン (12c)

の合成

合成は, ジエチルフェニルシランを基質として用いて 12a の合成と同様の手順でおこない [(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]ジエチルフェニルシラン (12c) (85%) を無色油状物質として得た.

$R_f = 0.43$ (ヘキサン : 酢酸エチル = 10 : 1). b.p. 210 °C / 3 Torr.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.11$ (dd, $J = 15.0$ Hz, 11.4 Hz, 1H), 0.86–1.08 (m, 10H), 1.15 (dd, $J = 6.0$ Hz, 4.8 Hz, 1H), 1.27 (dd, $J = 15.0$ Hz, 3.0 Hz, 1H), 1.35 (dd, $J = 8.7$ Hz, 4.8 Hz, 1H), 1.67 (dddd, $J = 11.4$ Hz, 8.7 Hz, 6.0 Hz, 3.0 Hz, 1H), 7.13–7.57 (m, 15H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.67, 3.84, 7.41, 7.46, 13.97, 22.37, 22.93, 35.33, 125.41, 126.16, 127.47, 127.67, 128.09, 128.16, 128.79, 130.93, 134.19, 137.18, 141.69, 147.63$.

Elemental Analysis for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Si}$.

Calcd. : C, 84.26; H, 8.16%.

Found : C, 84.19; H, 8.11%.

[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]ジクロロフェニルシラン (12d)

の合成

2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパン (619 mg, 3 mmol), ジクロロフェニルシラン (1060 mg, 6 mmol) および $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ (87 mg, 0.09 mmol, 3 mol %) を無溶媒, 80 °C で 4 時間攪拌した. 反応混合物をクーゲル蒸留 (220 °C / 3 Torr) により精製することで [(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]ジクロロフェニルシラン (12d) (81%) を淡黄色油状物質として得た.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.64$ (dd, $J = 15.0$ Hz, 10.8 Hz, 1H), 1.25 (t, $J = 5.4$ Hz, 1H), 1.39 (dd, $J = 8.7$ Hz, 5.4 Hz, 1H), 1.72 (dd, $J = 15.0$ Hz, 3.6 Hz, 1H), 1.82 (m, 1H), 7.11–7.35 (m, 10H), 7.42–7.52 (m, 3H), 7.70–7.73 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 20.05, 21.98, 22.77, 35.16, 125.83, 126.61, 127.60, 128.23, 128.31, 128.44, 130.71, 131.63, 132.44, 133.44, 140.89, 146.58.

Elemental Analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Si}$.

Calcd. : C, 68.92; H, 5.26%.

Found : C, 69.31; H, 5.49%.

[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリクロロシラン (**12e**) の合成

2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパン (619 mg, 3 mmol), トリクロロシラン (812.7 mg, 6 mmol) および $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ (87 mg, 0.09 mmol, 3 mol %) を無溶媒, 80 °C で 1 時間攪拌した. 反応混合物をクーゲル蒸留 (150 °C / 3 Torr) により精製することで [(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリクロロシラン (**12e**) (81%) を淡黄色油状物質として得た.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.68 (dd, J = 15.3 Hz, 10.8 Hz, 1H), 1.36 (t, J = 4.8 Hz, 1H), 1.46 (dd, J = 9.0 Hz, 5.3 Hz, 1H), 1.76 (dd, J = 15.3 Hz, 5.3 Hz, 1H), 1.78–1.92 (m, overlapped, 1H), 7.22–7.48 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 19.37, 21.54, 26.09, 35.20, 126.04, 126.84, 127.57, 128.32, 128.57, 130.60, 140.49, 146.08.

Elemental Analysis for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{Si}$.

Calcd. : C, 56.23; H, 4.42; Cl, 31.12%.

Found : C, 56.34; H, 4.66; Cl, 30.94%.

[(2,2-ジ(4-フルオロフェニル)シクロプロピル)メチル]トリエチルシラン (**12f**) の合成

合成は, (2,2-ジ(4-フルオロフェニル)-1-メチレンシクロプロパンを基質として用いて **12a** の合成と同様の手順でおこない [(2,2-ジ(4-フルオロフェニル)シクロプロピル)メチル]トリエチルシラン (**12f**) (80%) を無色油状物質として得た.

R_f = 0.39 (ヘキサン). b.p. 180 °C / 3 Torr.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -0.30 (dd, J = 15.0 Hz, 11.7 Hz, 1H), 0.55 (q, J = 8.1 Hz, 6H), 0.87–0.93 (overlapped, 1H), 0.91 (t, J = 8.1 Hz, 9H), 1.04 (dd, J = 6.0 Hz, 4.5 Hz, 1H), 1.27 (dd, J = 8.7 Hz, 4.5 Hz, 1H), 1.51 (dddd, J = 11.7 Hz, 8.7 Hz, 6.0 Hz, 3.0 Hz, 1H), 6.86–6.92 (m, 2H), 6.96–7.02 (m, 2H), 7.06–7.11 (m, 2H), 7.23–7.27 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.46, 7.44, 13.41, 22.47, 22.93, 34.00, 114.85 (d, J = 21 Hz), 115.13 (d, $J(\text{C-F})$ = 21 Hz), 128.90 (d, $J(\text{C-F})$ = 8 Hz), 132.18 (d, $J(\text{C-F})$ = 8 Hz), 137.50 (d, $J(\text{C-F})$ = 3 Hz), 143.30 (d,

$J(\text{C-F}) = 3 \text{ Hz}$, 159.56 (d, $J(\text{C-F}) = 244 \text{ Hz}$), 162.80 (d, $J(\text{C-F}) = 244 \text{ Hz}$).

Elemental Analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{Si}$.

Calcd. : C, 73.70; H, 7.87; F, 10.60%.

Found : C, 74.11; H, 7.86; F, 10.10%.

{[2,2-ビス(フェネチル)シクロプロピル]メチル}トリエチルシラン (12g)

の合成

合成は, 2,2-ビス(フェネチル)-1-メチレンシクロプロパンを基質として用いて **12a** の合成と同様の手順でおこない {[2,2-ビス(フェネチル)シクロプロピル]メチル}トリエチルシラン (**12g**) (46%) を無色油状物質として得た.

$R_f = 0.35$ (ヘキサン). b.p. 220 °C / 3 Torr.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -0.14$ (t, $J = 4.4 \text{ Hz}$, 1H), 0.24 (dd, $J = 14.7 \text{ Hz}$, 10.2 Hz, 1H), 0.43–0.56 (m, 2H), 0.55 (q, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6H), 0.84 (dd, $J = 14.7 \text{ Hz}$, 3.0 Hz, 1H), 0.93 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 9H), 1.43–1.80 (m, 4H), 2.60–2.83 (m, 4H), 7.13–7.30 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.47$, 7.51, 10.74, 19.85, 20.42, 23.65, 32.87, 33.08, 33.41, 40.03, 125.61, 125.63, 128.28, 128.32, 142.91, 143.20.

Elemental Analysis for $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Si}$.

Calcd. : C, 82.47; H, 10.11%.

Found : C, 82.57; H, 9.85%.

[2,2-ビス(2-フェネチル)-3-ブテニル]トリエチルシラン (13g) の合成

合成は, 2,2-ビス(フェネチル)-1-メチレンシクロプロパンを基質として用いて **12a** の合成と同様の手順でおこない [2,2-ビス(2-フェネチル)-3-ブテニル]トリエチルシラン (**13g**) (40%) を無色油状物質として得た.

$R_f = 0.45$ (ヘキサン). b.p. 220 °C / 3 Torr.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.64$ (q, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 6H), 0.93 (s, 2H), 0.99 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 9H), 1.77–1.83 (m, 4H), 2.57–2.63 (m, 4H), 5.05 (dd, $J = 17.7 \text{ Hz}$, 1.5 Hz, 1H), 5.12 (dd, $J = 11.1 \text{ Hz}$, 1.5 Hz, 1H), 5.88 (dd, $J = 17.7 \text{ Hz}$, 11.1 Hz, 1H), 7.20–7.36 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 5.07$, 7.59, 22.31, 30.56, 41.13, 42.07, 111.99, 125.66, 128.29, 128.38, 143.08, 147.71.

Elemental Analysis for $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Si}$.

Calcd. : C, 82.47; H, 10.11%.

Found : C, 82.75; H, 10.16%.

[(2-メチル-2-フェニルシクロプロピル)メチル]トリエチルシラン (**12h**) および (2-メチル-2-フェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (**13h**) の合成
合成は、2-メチル-2-フェニル-1-メチレンシクロプロパンを用いて **12a** の合成と同様におこない、無色油状物質として **12h** と **13h** の混合物 (67%) を 41 (two diastereomers 1:1) : 59 (determined by ^1H NMR) のモル比で得た。 ^1H NMR において全てのシグナルを帰属することは出来なかったが、**12h** と **13h** の生成は、それぞれの特徴的なシグナルが観測されたことから明らかである。

$R_f = 0.71$ (ヘキサン). b.p. $145\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ Torr}$.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): **12h**: $\delta = -0.39$ (dd, $J = 14.7\text{ Hz}, 10.8\text{ Hz}$, 1H), $0.43\text{-}0.47$ (m, 1H), 0.54 (q, $J = 8.1\text{ Hz}$, 6H), 0.63 (q, $J = 8.1\text{ Hz}$, 6H), $0.65\text{-}0.72$ (m, 1H), $0.82\text{-}0.91$ (m, 1H), $0.91\text{-}1.04$ (m, 1H), 0.93 (t, $J = 8.1\text{ Hz}$, 9H), 1.00 (t, $J = 8.1\text{ Hz}$, 9H), $1.01\text{-}1.05$ (m, 1H), $1.18\text{-}1.30$ (m, 4H), 1.39 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), $7.15\text{-}7.38$ (m, 10H); **13h**: $\delta = 0.28\text{-}0.34$ (m, 1H), 0.42 (dq, $J = 7.8\text{ Hz}, 3.5\text{ Hz}$, 6H), 0.88 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 9H), $1.14\text{-}1.18$ (m, 1H), 1.42 (s, 3H), 5.05 (dd, $J = 10.5\text{ Hz}, 1.2\text{ Hz}$, 1H), 5.08 (dd, $J = 17.1\text{ Hz}, 1.2\text{ Hz}$, 1H), 6.12 (dd, $J = 17.1\text{ Hz}, 10.5\text{ Hz}$, 1H), $7.15\text{-}7.28$ (m, 5H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): **12h**: $\delta = 3.41, 3.44, 7.45, 7.49, 11.13, 12.91, 21.43, 22.47, 23.76, 25.70$ (overlapped with two carbons), $26.16, 27.80, 28.47, 125.62, 125.67, 126.43, 127.91, 128.14, 129.55, 148.99, 149.31$; **13h**: $\delta = 4.60, 7.40, 19.95, 22.81, 43.28, 110.24, 125.09, 126.28, 127.97, 144.13, 149.26$.

Elemental Analysis for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}$.

Calcd. : C, 78.38; H, 10.61%.

Found : C, 78.23; H, 10.61%.

(2-フェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (**13i**) の合成

合成は、2-フェニル-1-メチレンシクロプロパンを基質として用いて **12a** の合成と同様の手順でおこない (2-フェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (**13i**) (57%) を無色油状物質として得た。

$R_f = 0.68$ (ヘキサン). b.p. $140\text{ }^\circ\text{C} / 3\text{ Torr}$.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.43\text{-}0.52$ (dq, $J = 8.1\text{ Hz}, 4.2\text{ Hz}$, 6H), 0.93 (t, $J = 8.1\text{ Hz}$, 9H), 1.12 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 2H), 3.46 (dt, $J = 7.8\text{ Hz}, 7.8\text{ Hz}$, 1H), 4.98 (ddd, $J = 9.9\text{ Hz}, 1.5\text{ Hz}, 0.9\text{ Hz}$, 1H), 5.06 (dt, $J = 17.1\text{ Hz}, 1.5\text{ Hz}$, 1H), 6.04 (ddd, $J = 17.1\text{ Hz}, 9.9\text{ Hz}, 7.8\text{ Hz}$, 1H), $7.20\text{-}7.36$ (m, 5H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 3.63, 7.34, 18.44, 45.76, 112.30, 126.06, 127.31, 128.35, 145.00, 146.56$.

Elemental Analysis for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Si}$.

Calcd. : C, 77.97; H, 10.63%.

Found : C, 77.80; H, 10.37%.

(2-p-メトキシフェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (13j) の合成

合成は, 2-p-メトキシフェニル-1-メチレンシクロプロパンを基質として用いて 12a の合成と同様の手順でおこない (2-p-メトキシフェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (13j) (37%) を無色油状物質として得た.

$R_f = 0.60$ (ヘキサソール : 酢酸エチル = 10 : 1). b.p. 120 °C / 3 Torr.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.39\text{-}0.48$ (dq, $J = 8.1$ Hz, 4.5 Hz, 6H), 0.89 (t, $J = 8.1$ Hz, 9H), 1.05 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.38 (dt, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3 H), 4.91 (ddd, $J = 9.9$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 4.98 (ddd, $J = 17.1$ Hz, 1.5 Hz, 1H), 5.97 (m, $J = 17.1$ Hz, 9.9 Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.65, 7.35, 18.44, 44.84, 55.24, 111.88, 113.74, 128.19, 138.64, 145.39, 157.93$.

Elemental Analysis for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}$.

Calcd. : C, 73.85; H, 10.21%.

Found : C, 73.44; H, 10.07%.

(4,4-ジフェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (13k) の合成

合成は, 1,1-ジフェニルアルキリデンシクロプロパンを基質として用いて 12a の合成と同様の手順でおこない (4,4-ジフェニル-3-ブテニル)トリエチルシラン (13k) (58%) を無色油状物質として得た.

$R_f = 0.45$ (ヘキサソール). b.p. 185 °C / 3 Torr.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.49$ (q, $J = 8.0$ Hz, 6H), 0.71 (m, 2H), 0.91 (t, $J = 8.0$ Hz, 9H), 2.13 (m, 2 H), 6.16 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.19–7.42 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.24, 7.36, 11.97, 24.04, 126.64, 126.80, 127.15, 128.04, 128.07, 129.89, 133.01, 139.95, 140.18, 142.88$.

Elemental Analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Si}$.

Calcd. : C, 81.92; H, 9.37%.

Found : C, 81.54; H, 9.40%.

トリエチル(6-フェニル-3-ヘキセニル)シラン (13l) の合成

合成は, 1-フェネチルアルキリデンシクロプロパンを基質として用いて 12a の合成と同様の手順でおこないトリエチル(6-フェニル-3-ヘキセニル)シラン (13l)

(81%) を無色油状物質として得た。

$R_f = 0.74$ (ヘキサン). b.p. 155 °C / 3 Torr.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.56$ (q, $J = 8.1$ Hz, 6H), 0.63 (m, 2H), 0.98 (t, $J = 8.1$ Hz, 9H), 2.04 (m, 2H), 2.34 (m, 2H), 2.72 (dd, $J = 10.2$, 8.1 Hz, 2H), 5.48 (dt, $J = 15.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H), 5.56 (dt, $J = 15.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H), 7.20–7.35 (m, 5H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 3.35$, 7.43, 11.32, 26.78, 34.39, 36.16, 125.67, 127.70, 128.22, 128.44, 134.05, 142.24.

Elemental Analysis for $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Si}$.

Calcd. : C, 78.75; H, 11.02%.

Found : C, 78.75; H, 10.80%.

[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリフルオロシラン (15) の合成

0 °C でエーテル 20 mL 中, $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.06 g, 15 mmol) の懸濁液に **12e** (1.71 g, 5.00 mmol) をゆっくり滴下し, 室温まで約 2 時間かけて昇温しながら攪拌した. 反応混合物にエーテルを加え, セライトを通じてろ過し, 不溶物を除去した. 溶媒をロータリーエバポレーターで除去した後, クーゲル蒸留 (130–140 °C / 3 Torr) により精製することで[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリフルオロシラン (15) (1.17 g, 80%) を無色油状物質として得た.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.50$ (ddq, $J = 15.9$ Hz, 10.2 Hz, $J(\text{H-F}) = 3.0$ Hz, 1H), 1.24–1.33 (m, overlapped, 1H), 1.32 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.48 (dd, $J = 8.7$ Hz, 5.1 Hz, 1H), 1.84 (m, 1H), 7.18–7.43 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 9.11$ (q, $J(\text{C-F}) = 18$ Hz), 17.66, 21.11, 36.03, 126.09, 126.86, 127.67, 128.34, 128.60, 130.59, 140.25, 146.07.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -137.14$ ($J(\text{Si-F}) = 286$ Hz).

Elemental Analysis for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{Si}$.

Calcd. : C, 65.73; H, 5.17%.

Found : C, 66.10; H, 5.23%.

[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリエトキシシラン (16) の合成

1 mL のエタノール, 2 mL のトリエチルアミン, 150 mL のペンタンの混合溶液に, **12e** (1.02 g, 3.00 mmol) を室温に加え, 激しく攪拌した. 16 時間後, 生成した白色の懸濁液をセライトを通じてろ過し, 溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより淡黄色油状物質を得た. クーゲル蒸留 (180–190 °C / 3 Torr) により精製することで[(2,2-ジフェニルシクロプロピル)メチル]トリエトキシシラン (16) (0.86 g, 77%) を無色油状物質として得た.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -0.04 (dd, J = 15.3 Hz, 10.2 Hz, 1H), 0.93 (dd, J = 15.3 Hz, 3.9 Hz, 1H), 1.19 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 1.14–1.20 (overlapped, 1H), 1.32 (dd, J = 9.0 Hz, 4.8 Hz, 1H), 1.68 (dddd, J = 10.2 Hz, 9.0 Hz, 6.0 Hz, 3.9 Hz, 1H), 3.78 (q, J = 7.2 Hz, 6H), 7.05–7.31 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 12.51, 18.28, 20.83, 22.50, 35.52, 58.36, 125.46, 126.19, 127.57, 128.07, 128.15, 130.95, 141.43, 147.49.

Elemental Analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}$.

Calcd. : C, 71.31; H, 8.16%.

Found : C, 71.56; H, 8.44%.

2,2-ジフェニルシクロプロピルメタノール (17) の合成

240 mL の THF/MeOH (1:1) 混合溶液に KF (1.73 g, 30.0 mmol) と KHCO_3 (6.00 g, 60.0 mmol) を懸濁させ, **12e** (1.71 g, 5.00 mmol) を室温で加えた. 1 時間攪拌後, 生成した白色懸濁液に 4.98 mL の 30% H_2O_2 を加え, 激しく 12 時間攪拌後, 6 g の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を加え, さらに 1 時間攪拌した. 反応混合物をセライトを通じてろ過し, 50 mL のエーテルにより反応混合物を洗浄した. ろ液を濃縮し, 残渣を 50 mL の CH_2Cl_2 に溶解させ, MgSO_4 で乾燥をおこなった. 溶媒を除去することで無色液体を得た. 生成した無色液体をクーゲル蒸留 (190–200 °C / 4 Torr) により精製することで 2,2-ジフェニルシクロプロピルメタノール (17) (0.856 g, 76%) を淡黄色油状物質として得た.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = -1.25 (dd, J = 9.0 Hz, 5.1 Hz, 1H), 1.35 (t, J = 5.1 Hz, 1H), 1.64 (br s, 1H, OH), 1.96 (m, 1H), 3.34 (dd, J = 11.4 Hz, 7.8 Hz, 1H), 3.42 (dd, J = 11.4 Hz, 6.3 Hz, 1H), 7.09–7.39 (m, 10H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 17.89, 27.65, 35.55, 63.69, 125.91, 126.62, 127.77, 128.23, 128.48, 130.06, 141.03, 146.23.

Elemental Analysis for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$.

Calcd. : C, 85.68; H, 7.19%.

Found : C, 85.65; H, 7.21%.

2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンと HSiEt_3 の NMR tube 実験

NMR tube に $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2.9 mg, 3×10^{-3} mmol, 3 mol %), 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパン (206.3 mg, 0.1 mmol), トリエチルシラン (23.3 mg, 0.2 mmol), 重トルエン (0.6 mL) を加え, 110 °C で, 定期的に 200 分後まで測定をおこなった. 200 分後, **12a** および **14** がそれぞれ 64%, 22% の収率で生成していることを確認した.

2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンと量論量の $\text{PtH(I)(PPh}_3)_2$ の反応
重トルエン (0.6 mL) 中, $\text{PtH(I)(PPh}_3)_2$ (21 mg, 0.025 mmol) と 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパン (5.1 μL , 0.025 mmol) を加え, 110 °C で 9 時間反応をおこなうと 1,1-ジフェニル-1,3-ブタジエン (14) が 61% の収率で生成した.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 5.11 (ddd, J = 10.2 Hz, 1.8 Hz, 0.9 Hz, 1H), 5.38 (ddd, J = 16.8 Hz, 1.8 Hz, 0.9 Hz, 1H), 6.43 (ddd, J = 16.8 Hz, 11.1 Hz, 10.2 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 11.1 Hz, 1H), 7.19-7.40 (m, 10H).

20 mol % の $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ と 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパンと HSiEt_3 の反応

$\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ (97 mg, 0.10 mmol), 2,2-ジフェニル-1-メチレンシクロプロパン (50 μL , 0.5 mmol) およびトリエチルシラン (160 μL , 1.0 mmol) を加え, 140 °C で加熱した. 1 時間後, 反応混合物をヘキサン (10 mL x 3) で洗浄し, 減圧乾燥することで $\text{Pt(H)I(PPh}_3)_2$ (66 mg, 0.078 mmol, 78% based on Pt complex) を得た. 洗浄に用いたヘキサンを濃縮することで茶色油状物質が生成した. ジフェニルメタン (42 mg, 0.25 mmol) を内部標準物質として加え, $^1\text{H NMR}$ スペクトルを測定したところ, 12a (0.425 mmol, 85% based on methylenecyclopropane) およびヘキサエチルジシラン (0.094 mmol, 19% based on hydrosilane) がそれぞれ生成していた.

$\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ と HSiEt_3 の反応

5 mL のトルエン中に $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ (244 mg, 0.25 mmol) およびトリエチルシラン (29 mg, 0.25 mmol) を加え 110 °C で 3 時間加熱をおこなった. ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去すると濃茶色油状物質が得られ, ヘキサンを加えると淡茶色粉末が生成した. ヘキサン (5 mL x 3) により洗浄し, 残渣を減圧乾燥することで未反応の $\text{PtI}_2(\text{PPh}_3)_2$ および $\text{PtH(I)(PPh}_3)_2$ (0.13 mmol, 51% NMR yield based on Pt complex) が生成した. 洗浄に用いたヘキサン溶液からはヘキサエチルジシラン (20 mg, 0.088 mmol, 70% isolated yield based on hydrosilane) が無色油状物質として生成した.

第 4 章

1,5-ジフェニル-3-ペンタノン (18) の合成

100 mL の THF および 100 mL の酢酸エチルの混合溶媒に 1,5-ジフェニル-1,4-ペンタジエン-3-オン (11.8 g, 50.4 mmol) を溶解させ, 1 g の Pd-C (10%) を加えた. 室温で水素バルーンを用いて, 水素雰囲気下にした. 18 時

間攪拌した後，反応混合物をセライトでろ過し，不溶物を除去した．そのセライトを 15 mL のヘキサンで 3 回洗浄し，溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより 1,5-ジフェニル-3-ペンタノン (**18**) (11.9 g, 50 mmol, 99%) を無色油状物質として得た．

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.67 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, PhCH_2CH_2), 2.88 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H, PhCH_2CH_2), 7.13-7.29 (m, 10H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 29.65 (PhCH_2CH_2), 44.44 (PhCH_2CH_2), 126.06 (Ph-*para*), 128.25 (Ph-*ortho*), 128.44 (Ph-*meta*), 140.94 (Ph-*ipso*), 209.09 (CO).

2-フェネチル-4-フェニル-1-ブテン (**19**) の合成

250 mL の THF 溶液にメチルトリホスホニウムブロマイド (53.6 g, 150 mmol) および *tert*-BuOK (17.4 g, 155.0 mmol) を加え，室温で 1 時間攪拌をおこなった．生成した黄色懸濁液に 1,5-ジフェニル-3-ペンタノン (**18**) (11.9 g, 50 mmol) を加え，室温で 18 時間攪拌した．反応混合物に NaHCO_3 水溶液 (300 mL) を加えた後，ヘキサン (150 mL) で有機層を抽出し，飽和食塩水 (200 mL) で脱水をおこなった．分液ロートにより有機層を分離した後， MgSO_4 で脱水乾燥し，溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより，淡黄色油状物質を得た．カラムクロマトグラフィー (シリカゲル，ヘキサン， $R_f = 0.25$) により精製し，2-フェネチル-4-フェニル-1-ブテン (**19**) (10.2 g, 43.2 mmol, 86%) を無色油状物質として得た．

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 2.33-2.39 (m, 4H, PhCH_2CH_2), 2.73-2.79 (m, 4H, PhCH_2CH_2), 4.81 (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 7.15-7.20 (m, 6H, Ph), 7.25-7.31 (m, 4H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 34.35 (PhCH_2CH_2), 38.09 (PhCH_2CH_2), 109.63 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 125.79 (Ph-*para*), 128.31 (Ph-*ortho* and *meta*), 142.11 (Ph-*ipso*), 148.63 ($\text{C}=\text{CH}_2$).

1-クロロ-1-メチル-2,2-ジフェネチルシクロプロパン (**20**) の合成

150 mL の ジエチルエーテル溶液に 2-フェネチル-4-フェニル-1-ブテン (**19**) (11.7 g, 50 mmol) および 1,1-ジクロロエタン (42 mL, 500 mmol) を加え，600 mL の *n*-BuLi (1.6 M ヘキサン溶液) を -45 °C で 6 時間かけて滴下した．その後，徐々に室温まで昇温し，一晩攪拌をおこなった．反応混合物に NaHCO_3 水溶液 (400 mL) を加えた後，分液ロートにより有機層を分離し，飽和食塩水 (200 mL) で脱水をおこなった． MgSO_4 を用いて脱水乾燥し，溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより，淡黄色油状物質を得た．カラムクロマトグラフィー (シリカゲル，ヘキサン， $R_f = 0.14$) により精製し，

1-クロロ-1-メチル-2,2-ジフェネチルシクロプロパン (**20**) (12.3 g, 41.2 mmol, 82%) を無色油状物質として得た .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 0.61 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 0.85 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 1.70 (s, 3H, Me), 1.75 (m, 2H, PhCH_2CH_2), 2.02 (m, 2H, PhCH_2CH_2), 2.73 (m, 2H, PhCH_2CH_2), 2.77 (m, 2H, PhCH_2CH_2), 7.16-7.32 (m, 10H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 24.78 (Me), 27.98 (CH_2), 29.84 ($\text{C}(\text{Me})\text{Cl}$), 33.00 (PhCH_2CH_2 , 2C), 33.88 (PhCH_2CH_2), 35.81 (PhCH_2CH_2), 50.50 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2$), 125.80 (Ph-*para*), 125.95 (Ph-*para*), 128.22 (Ph), 128.33 (Ph), 128.36 (Ph), 128.45 (Ph), 142.03 (Ph-*ipso*), 142.40 (Ph-*ipso*).

Elemental Analysis for $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Cl}$.

Calcd. : C, 80.38; H, 7.76%.

Found : C, 80.24; H, 7.90%.

2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパン (**21**) の合成

100 mL の DMSO 溶液に 1-クロロ-1-メチル-2,2-ジフェネチルシクロプロパン (**20**) (9.0 g, 30 mmol) および *tert*-BuOK (9.5 g, 85 mmol) を加えた . 反応溶液は無色透明から , すぐに黒色に変化した . 12 時間後 , その反応溶液に 100 mL のヘキサンおよび 200 mL の NaHCO_3 水溶液を加え , 水 (150 mL x 4 回) , 飽和食塩水 (150 mL x 2 回) の順で洗浄 , 脱水をおこなった . 分液ロートにより有機層を分離し , MgSO_4 を用いて脱水乾燥をおこない , 溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより , 橙色油状物質を得た . カラムクロマトグラフィー (シリカゲル , ヘキサン , $R_f = 0.25$) により精製し , 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパン (**21**) (6.3 g, 24 mmol, 80%) を淡黄色油状物質として得た .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 0.97 (dd, $J = 1.8, 2.4$ Hz, 2H, CH_2), 1.77 (m, 4H, PhCH_2CH_2), 2.68 (m, 4H, PhCH_2CH_2), 5.23 (dt, $J = 1.2, 2.4$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.27 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 7.15-7.20 (m, 6H, Ph), 7.24-7.30 (m, 4H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 15.78 (CH_2), 23.85 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2$), 32.97 (PhCH_2CH_2), 36.78 (PhCH_2CH_2), 102.02 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 125.71 (Ph-*para*), 128.31 (Ph-*ortho*), 128.33 (Ph-*meta*), 141.52 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 142.33 (Ph-*ipso*).

$\text{Rh}\{\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CH}=\text{CH}_2\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**22**) の合成

$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (142 mg, 0.15 mmol) のトルエン溶液 (6 mL) に 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパン (**21**) (55 μL , 0.17 mmol) を室温で加えた . 攪拌により反応溶液は , すぐに黄色から橙色に変化した . 1 時間後 , 溶媒

を減圧下で除去し、生成した橙色油状物質状物質を $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ にてヘキサンで洗浄することにより $\text{Rh}\{\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\text{(CO)}(\text{PPh}_3)_2$ (**22**) (127 mg, 0.14 mmol, 92%) を淡橙色粉末として得た。生成した錯体 **22** は、室温でさえもトルエンに溶解させると、すぐに数種類のブタジエンと $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_n$ に分解してしまうので $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルの測定および X 線結晶構造解析による同定をおこなうことができなかった。

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ -0.95 (partially collapsed d, 1H, $J = 16.6$ Hz, H^4 or H^5), 0.37 (t, 1H, $J = 5.4$ Hz, H^5 or H^4), $0.91\text{-}0.98$ (m, 1H, one of $\text{Ph}^1\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.21\text{-}1.28$ (m, 1H, one of $\text{Ph}^1\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.61 (t, 1H, $J = 7.1$ Hz, H^2), $1.86\text{-}2.00$ (m, 3H, H^1 and $\text{Ph}^2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $2.24\text{-}2.30$ (m, 2H, $\text{Ph}^1\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.40 (m, 1H, H^3), $2.44\text{-}2.56$ (m, 2H, $\text{Ph}^2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $6.95\text{-}7.32$ (m, 40H, Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.7 MHz, CD_2Cl_2 , $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 38.8 (dd, $^1J(\text{Rh-P}) = 90$ Hz, $^2J(\text{P-P}) = 20$ Hz), 26.9 (dd, $^1J(\text{Rh-P}) = 121$ Hz, $^2J(\text{P-P}) = 20$ Hz).

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1937\text{ cm}^{-1}$.

$\text{Ir}\{\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\text{(CO)}(\text{PPh}_3)_2$ (**23**) の合成

$\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (120 mg, 0.12 mmol) のトルエン溶液 (5 mL) に 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパン (**21**) (34 μL , 0.13 mmol) を室温にて加え、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ で攪拌すると反応溶液は、徐々に淡黄色から黄色に変わった。2 時間後、溶媒を減圧下で除去し、生成した淡黄色油状物質状物質に 10 mL のヘキサンを加え、攪拌すると淡黄色粉末が析出した。ヘキサン (10 mL x 4 回) を用いて洗浄をおこない、析出した淡黄色粉末をろ別、残渣を真空乾燥することで $\text{Ir}\{\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CH}=\text{CH}_2\}\text{(CO)}(\text{PPh}_3)_2$ (**23**) (111 mg, 0.11 mmol, 93%) を淡黄色粉末として得た。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ でジクロロメタン-ヘキサンから再結晶により生成した無色透明結晶の X 線結晶構造解析により、その構造を決定した。

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ -0.66 (m, 1H, H^4 or H^5), 0.40 (m, 1H, H^5 or H^4), $1.10\text{-}1.17$ (m, 2H, H^2 and one of $\text{Ph}^1\text{CH}_2\text{CH}_2$), $1.34\text{-}1.43$ (m, 2H, H^1 and one of $\text{Ph}^1\text{CH}_2\text{CH}_2$), $2.05\text{-}2.14$ (m, 3H, H^3 and $\text{Ph}^2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $2.14\text{-}2.36$ (m, 2H, $\text{Ph}^1\text{CH}_2\text{CH}_2$), $2.50\text{-}2.65$ (m, 2H, $\text{Ph}^2\text{CH}_2\text{CH}_2$), $7.05\text{-}7.36$ (m, 40H, Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161.7 MHz, CD_2Cl_2 , $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ -7.66 (d, $^2J(\text{P-P}) = 8$ Hz), 8.17 (d, $^2J(\text{P-P}) = 8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ -9.91 (d, $J = 60.6$ Hz, IrC), 27.83 (PhCH_2CH_2), 29.44 (dd, $J(\text{C-P}) = 9.1$, $J(\text{C-P}) = 3.6$ Hz, C^5), 32.00 (PhCH_2CH_2), 36.58 (d, $J(\text{C-P}) = 23.9$ Hz, C^4), 40.66 (PhCH_2CH_2), 49.16 (dd, $J(\text{C-P}) = 5.5$, $J(\text{C-P}) = 3.7$ Hz, C^3), 49.86 (PhCH_2CH_2), 125.55 (Ph-*para*), 125.80 (Ph-*para*), 127.59 (d, $J(\text{C-P}) = 9.1$ Hz, PPh_3 -*ortho*), 128.09 (d, $J(\text{C-P})$

= 9.1 Hz, PPh₃-ortho), 128.48 (Ph), 128.74 (Ph), 128.90 (Ph, 2C), 129.36 (PPh₃-para), 129.87 (PPh₃-para), 133.84 (d, *J*(C–P) = 11.0 Hz, PPh₃-meta), 134.68 (d, *J*(C–P) = 11.0 Hz, PPh₃-meta), 134.46 (dd, *J*(C–P) = 40.4, *J*(C–P) = 3.7 Hz, PPh₃-ipso), 136.91 (d, *J*(C–P) = 36.7 Hz, PPh₃-ipso), 144.49 (Ph-ipso), 144.76 (Ph-ipso), 187.06 (dd, *J*(C–P) = 16.6, *J*(C–P) = 7.3 Hz, CO).

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1941 \text{ cm}^{-1}$.

Elemental Analysis for C₅₇H₅₃OP₂Ir.

Calcd. : C, 67.90; H, 5.30%.

Found : C, 67.77; H, 5.21%.

trans-Rh{(Z)- η^1 -CH=CH-C(CH₂CH₂Ph)₂}CO)(PPh₃)₂ (**24**) の合成

RhH(CO)(PPh₃)₃ (202 mg, 0.22 mmol) のトルエン溶液 (7 mL) に 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパン (**21**) (285 μ L, 0.88 mmol) を室温にて加え、55 °C で攪拌すると反応溶液は、徐々に橙色から濃赤色に変わった。4 時間後、溶媒を減圧下で除去した。生成した濃赤油状物質に 15 mL のヘキサンを加え、1 時間攪拌すると橙色粉末が析出した。−78 °C まで冷却し、ヘキサン (10 mL x 4 回) を用いて洗浄をおこない、橙色粉末をろ別、残渣を真空乾燥することで *trans*-Rh{(Z)- η^1 -CH=CH-C(CH₂CH₂Ph)₂}CO)(PPh₃)₂ (**24**) (180 mg, 0.20 mmol, 89%) を橙色粉末として得た。ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶により生成した黄色結晶の X 線結晶構造解析により、その構造を決定した。

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 0.85 (s, 3H, CH₃), 1.19-1.52 (m, 2H, PhCH₂CH₂), 1.28-1.36 (m, 2H, PhCH₂CH₂), 2.12-2.16 (m, 4H, PhCH₂CH₂), 5.91 (d, *J*(H–H) = 12.8 Hz, 1H, RhCH=CH), 6.15 (dt, *J*(HH) = 12.8 Hz, *J*(P–H) = 5.2 Hz, 1H, RhCH), 6.98-7.51 (m, 28H, Ph), 7.57-7.74 (m, 12H, Ph).

³¹P{¹H} NMR (160 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 30.84 (d, *J*(Rh–P) = 168.0 Hz).

¹³C{¹H} NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 25.52 (CH₃), 31.15 (PhCH₂CH₂), 39.12 (CCH₃), 42.41 (PhCH₂CH₂), 125.42 (Ph-para), 128.05 (t, *J*(C–P) = 5.0 Hz, PPh₃-ortho), 128.33 (Ph-ortho), 128.76 (Ph-meta), 129.79 (PPh₃-para), 134.95 (t, *J*(C–P) = 6.6 Hz, PPh₃-meta), 135.64 (t, *J*(C–P) = 19.0 Hz, PPh₃-ipso), 144.62 (Ph-ipso), 144.92 (t, *J*(C–P) = 4.1 Hz, RhCH=CH), 159.21 (dt, *J*(Rh–C) = 23.2 Hz, *J*(C–P) = 16.6 Hz, RhC), a signal of a carbonyl carbon was not observed.

IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1960 \text{ cm}^{-1}$.

Elemental Analysis for C₅₇H₅₃OP₂Rh.

Calcd. : C, 74.51; H, 5.81%.

Found : C, 74.79; H, 6.16%.

trans-Ir{(E)- η^1 -CH=CH-C(CH₂CH₂Ph)₂}(CO)(PPh₃)₂ (**25**) の合成

IrH(CO)(PPh₃)₃ (83 mg, 0.08 mmol) のトルエン溶液 (5 mL) に 2,2-ジフェネチル-1-メチレンシクロプロパン (**21**) (43 μ L, 0.16 mmol) を室温にて加え、115 °C で攪拌すると反応溶液は、徐々に淡黄色から橙色に変わった。12 時間後、溶媒を減圧下で除去し、生成した濃黄色油状物質に 10 mL のヘキサンを加え、1 時間攪拌すると淡黄色粉末が析出した。-78 °C まで冷却し、ヘキサン (10 mL x 4) を用いて洗浄をおこない析出した橙色粉末をろ別、残渣を真空乾燥することで *trans*-Ir{(E)- η^1 -CH=CH-C(CH₂CH₂Ph)₂}(CO)(PPh₃)₂ (**25**) (73 mg, 0.07 mmol, 90%) を橙色粉末として得た。-20 °C においてジクロロメタン-ヘキサンから再結晶により生成した淡黄色結晶の X 線結晶構造解析により、その構造を決定した。

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 0.24 (s, 3H, CH₃), 0.84-0.88 (m, 4H, PhCH₂CH₂), 1.76-1.80 (m, 4H, PhCH₂CH₂), 4.40 (d, *J* (H-H) = 18.4 Hz, 1H, IrCH=CH), 6.66 (d, *J* (H-H) = 18.4 Hz, 1H, IrCH), 6.71-6.73 (m, 4H, Ph), 7.06-7.17 (m, 6H, Ph), 7.31-7.38 (m, 18H, Ph), 7.68-7.69 (m, 12H, Ph).

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 5.19 (s).

¹³C{¹H} NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 23.47 (CH₃), 30.81 (PhCH₂CH₂), 41.84 (CCH₃), 42.94 (PhCH₂CH₂), 125.28 (Ph-*para*), 128.14 (Ph-*ortho*), 128.15 (Ph-*meta*), 128.51 (PPh₃-*ortho*), 130.12 (PPh₃-*para*), 134.23 (br, PPh₃-*ipso*), 134.95 (PPh₃-*meta*), 144.43 (Ph-*ipso*), 147.56 (s, IrC), 150.65 (s, IrCH=CH), 189.59 (s, CO).

IR (KBr); ν (CO) = 1975 cm⁻¹.

Elemental Analysis for C₅₇H₅₃OP₂Ir.

Calcd. : C, 67.90; H, 5.30%.

Found : C, 67.64; H, 5.33%.

 α -(2-フェネチル)ベンゼンブタン酸 (**26**) の合成

65 mL の THF 溶液に ジイソプロピルアミン (13.7 mL, 98 mmol) を加え、-20 °C で *n*-BuLi (1.6 M ヘキサン溶液, 61 mL, 98 mmol) を滴下した。0 °C で 30 分間攪拌した後、4-フェニルブタン酸 (7.23 g, 44 mmol) を滴下すると淡黄色懸濁液になった。反応混合物に HMPA (9 mL, 50 mmol) を加え、30 分間攪拌すると濃黄色溶液へと変化した。0 °C で反応溶液に (2-プロモエチル)ベンゼン (6 mL, 44 mmol) を加え、室温で一晩攪拌をおこなった。生成した淡黄色溶液に 150 mL の 3 M HCl を加え、ヘキサン (50 mL x 4) で抽出した。3 M HCl (100 mL x 3), H₂O (100 mL x 2), 飽和食塩水 (50 mL x 2) の順で洗浄し、Na₂SO₄ で脱水乾燥させた後、ろ過、濃縮をおこなうことで淡黄色油状物質を得た。クーゲル蒸留 (200-210 °C/ 3 Torr) にて精製をおこない

α -(2-フェネチル)ベンゼンブタン酸 (26) (10.4 g, 38.9 mmol, 88%) を淡黄色油状物質として得た .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.90-2.01 (m, 2H, CH_2), 2.10-2.23 (m, 2H, CH_2), 2.60 (m, 1H, CH), 2.69-2.87 (m, 4H, CH_2Ph), 7.28-7.42 (m, 10H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 33.42, 33.74, 125.96, 128.36, 128.38, 141.30, 182.80.

2-メチル-2-フェネチル-4-フェニルブタン酸 (27) の合成

65 mL の THF 溶液に ジイソプロピルアミン (13.7 mL, 98 mmol) を加え , -20 °C で $n\text{-BuLi}$ (1.6 M ヘキサン溶液 , 61 mL, 98 mmol) を滴下する . 0 °C で 30 分間攪拌した後 , -20 °C で α -(2-フェネチル)ベンゼンブタン酸 (26) (10.73 g, 40 mmol) を滴下すると濃黄色懸濁液になった . 温度を -20 °C に保ったまま混合物にヨードメタン (6.23 mL, 100 mmol) を加え , 40 °C まで昇温し , 1 時間攪拌をおこなうと , 白色沈殿を伴った黄色溶液へと変化した . 150 mL の 3 M HCl を加え , ヘキサン (50 mL x 4) で抽出した . 3 M HCl (100 mL x 3) , H_2O (100 mL x 2) , 飽和食塩水 (50 mL x 2) の順で洗浄し , Na_2SO_4 で脱水乾燥させた後 , ろ過 , 濃縮をおこなうことで茶色油状物質を得た . クーゲル蒸留 ($210\text{--}220$ °C/ 3 Torr) にて精製をおこない 2-メチル-2-フェネチル-4-フェニルブタン酸 (27) (10.7 g, 37.7 mmol, 94%) を無色油状物質として得た . 室温においては , 徐々に固体となった .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.47 (s, 3H, Me), 1.91-2.01 (m, 2H, CH_2), 2.11-2.22 (m, 2H, CH_2), 2.69-2.82 (m, 4H, CH_2Ph), 7.26-7.41 (m, 10H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 21.21, 31.01, 40.94, 45.90, 125.89, 128.31, 128.38, 141.88, 184.09.

2-メチル-4-フェニル-2-(2-フェニルエチル)-1-ブタノール (28) の合成

50 mL の THF 溶液に LiAlH_4 (2.28 g, 60 mmol) を懸濁させ , 0 °C で攪拌しながら , 30 mL の THF 溶液に溶解させた 2-メチル-2-フェネチル-4-フェニルブタン酸 (27) (10.7 g, 37.7 mmol) を滴下した . 室温まで徐々に昇温した後 , 50 °C で 10 時間攪拌すると反応溶液は , 灰色懸濁液に変化した . 0 °C まで冷却し , ジエチルエーテル (50 mL) を加えた後 , 水 (3 mL) に続いて 15% NaOH (3 mL) を順に加えた . そのまま室温で 30 分間攪拌し , 分液ロートで水層を除き , ジエチルエーテル (20 mL) で抽出し , 飽和食塩水で洗浄し , MgSO_4 で脱水乾燥させた後 , ろ過 , 濃縮をおこなうことで淡黄色油状物質を得た . クーゲル蒸留 ($210\text{--}220$ °C/ 5 Torr) にて精製をおこなうことで無色油状物質として 2-メチル-4-フェニル-2-(2-フェニルエチル)-1-ブタノール (28)

(9.2 g, 34.3 mmol, 91%) を得た .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.05 (s, 3H, Me), 1.62-1.73 (m, 4H, CH_2), 2.61-2.68 (m, 4H, CH_2), 3.50 (s, 2H, CH_2O), 7.20-7.36 (m, 10H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 21.84, 30.10, 37.80, 38.64, 69.44, 125.70, 128.26, 128.38, 142.98.

Elemental Analysis for $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$.

Calcd. : C, 85.03; H, 9.01%.

Found : C, 85.26; H, 9.11%.

α -メチル- α -(2-フェネチル)ベンゼンブタナール (29) の合成

-50 °C で 塩化オキサリル (4.63 mL, 53 mmol) のジクロロメタン溶液 (75 mL) に DMSO (3.76 mL, 53 mmol) と ジクロロメタン (15 mL) の混合溶液を滴下した . 5 分以内に 2-メチル-4-フェニル-2-(2-フェネチル)-1-ブタノール (28) (6.1 g, 22.9 mmol) とジクロロメタン (20 mL) を加え , -60 °C で 15 分間攪拌すると桃色懸濁液となった . -60 °C で NEt_3 (21 mL, 150 mmol) を加え , 室温にて 1 時間攪拌した . ジクロロメタン層を水 (50 mL x 10) で洗浄し , DMSO を取り除いた後 , 飽和食塩水で再度洗浄し MgSO_4 で脱水乾燥をおこなった . 溶媒をロータリーエバポレーターで除去することで得た濃茶色油状物質をクーゲル蒸留 (200-210 °C / 5 Torr) で精製することにより α -メチル- α -(2-フェネチル)ベンゼンブタナール (29) (5.62 g, 21.1 mmol, 92%) を淡黄色固体として得た .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.27 (s, 3H, Me), 1.88-1.96 (m, 4H, CH_2), 2.57-2.65 (m, 4H, CH_2), 7.23-7.39 (m, 10H, Ph), 9.58 (s, 1H, CHO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 18.31, 30.36, 37.31, 49.10, 125.98, 128.18, 128.42, 141.72, 205.63.

1,1-ジブロモ-3-メチル-3-フェニルエチル-5-フェニル-1-ペンテン (30) の合成

0 °C でトリフェニルホスフィン (44.1 g, 168 mmol) のジクロロメタン溶液 (60 mL) に四臭化炭素 (27.9 g, 84 mmol) のジクロロメタン溶液 (60 mL) を滴下し , 5 分間攪拌をおこなうと黄色懸濁液となった . 温度を保ちながら , α -メチル- α -(2-フェネチル)ベンゼンブタナール (29) (5.62 g, 21.1 mmol) のジクロロメタン溶液 (60 mL) を滴下し , 20 分間攪拌した後 , 60 mL の水を徐々に加えた . 150 mL のジクロロメタン溶液で抽出をおこない , NaHCO_3 水溶液 (50 mL) および飽和食塩水 (50 mL) の順で洗浄した後 , MgSO_4 で脱水乾燥した . る過し , 溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより茶色油状物質が生成した . カラムクロマトグラフィー (シリカゲル , ヘキサン , $R_f = 0.41$) およびクーゲル蒸留 (210-220 °C / 2 Torr) により精製をおこなうことで 1,1-

ジブromo-3-メチル-3-フェニルエチル-5-フェニル-1-ペンテン (**30**) (8.30 g, 19.65 mmol, 93%) を淡黄色油状物質として得た。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.41 (s, 3H, Me), 1.82-1.94 (m, 2H, CH_2), 2.03-2.13 (m, 2H, CH_2), 2.61-2.75 (m, 4H, CH_2), 6.68 (s, 1H, =CH), 7.24-7.42 (m, 10H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 24.50, 30.90, 42.11, 42.43, 85.99, 125.81, 128.31, 128.40, 142.33, 144.73 (=CBr₂).

Elemental Analysis for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2$.

Calcd. : C, 56.90; H, 5.25; Br, 37.85%.

Found : C, 57.16; H, 5.17; Br, 38.28%.

3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチルペンタン (**31**) の合成

1,1-ジブromo-3-メチル-3-フェニルエチル-5-フェニル-1-ペンテン (**30**) (3.75 g, 8.88 mmol) の THF 溶液 (20 mL) に 1.6 M のヘキサン溶液の *n*-BuLi (11.6 mL, 18.6 mmol) を -78 °C で滴下し, 1 時間攪拌すると黄色懸濁液が生成した。50 mL の 1M HCl を徐々に加え, ジエチルエーテル (50 mL x 2) で抽出した後, NaHCO_3 水溶液 (50 mL) および飽和食塩水 (50 mL) の順で洗浄し, MgSO_4 で脱水乾燥した。ろ過し, 溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより淡黄色油状物質が生成した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ヘキサン, $R_f = 0.31$) およびクーゲル蒸留 (180-190 °C / 2 Torr) より精製をおこなうことで 3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチルペンタン (**31**) (1.20 g, 4.5 mmol, 52%) を無色油状物質として得た。室温においては, 徐々に白色固体となった。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1.40 (s, 3H, Me), 1.74-1.98 (m, 4H, CH_2), 2.31 (s, 1H, CH), 2.84-2.91 (m, 4H, CH_2), 7.23-7.39 (m, 10H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 26.32, 31.39, 35.07, 43.60, 69.89, 89.87, 125.76, 128.36, 128.36, 142.44.

Elemental Analysis for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}$.

Calcd. : C, 91.55; H, 8.45%.

Found : C, 91.39; H, 8.12%.

trans- $\text{RhC}\equiv\text{C}\{\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CH}_3\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**32**) の合成

$\text{RhH}(\text{CO})\text{PPh}_3)_3$ (202 mg, 0.22 mmol) のトルエン溶液 (3 mL) に 3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチルペンタン (**31**) (115 mg, 0.44 mmol) を加え, 室温で 12 時間攪拌すると反応溶液は, 徐々に淡黄色から橙色に変わった。溶媒を減圧下で除去し, 生成した濃橙色油状物質に -78 °C で 10 mL のヘキサンを加え, 攪拌をおこなうと淡黄色粉末が析出した。ヘキサン (10 mL x 3) を用

いて洗浄し，黄色粉末をろ別，残渣を真空乾燥することで *trans*-RhC≡C{C(CH₂CH₂Ph)₂CH₃}CO(PPh₃)₂ (**32**) (161 mg, 0.176 mmol, 80%) を黄色粉末として得た．ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶により生成した黄色結晶の X 線結晶構造解析により，その構造を決定した．

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 0.55 (s, 3H, Me), 1.01-1.18 (m, 4H, CH₂), 2.04-2.14 (m, 4H, CH₂), 6.78-6.81 (m, 4H, Ph), 7.11-7.14 (m, 2H, Ph), 7.18-7.21 (m, 4H, Ph), 7.36-7.38 (m, 18H, Ph), 7.87 (m br, 12H, Ph).

³¹P{¹H} NMR (161.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 32.06 (d, *J*(Rh-P) = 132.9 Hz).

¹³C{¹H} NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 26.86 (Me), 31.53 (PhCH₂CH₂), 36.90 (C⁴), 44.46 (PhCH₂CH₂), 125.40 (Ph-*para*), 128.32, 128.78 (Ph), 130.04 (PPh₃-*para*), 135.27, 144.34 (Ph-*ipso*), 193.44 (d, *J*(C-P) = 60.6 Hz, CO).

IR (KBr): ν(CO) = 1985 cm⁻¹.

Elemental Analysis for C₅₇H₅₁OP₂Rh.

Calcd. : C, 74.67; H, 5.61%.

Found : C, 74.61; H, 5.79%.

trans-IrC≡C{C(CH₂CH₂Ph)₂CH₃}CO(PPh₃)₂ (**33**) の合成

IrH(CO)(PPh₃)₃ (221 mg, 0.30 mmol) のトルエン溶液 (3 mL) に 3-メチル-1,5-ジフェニル-3-エチニルペンタン (**31**) (115 mg, 0.44 mmol) を加え，100 °C で 3 時間攪拌すると反応溶液は，徐々に淡黄色から橙赤色に変わった．溶媒を減圧下で除去し，生成した橙赤色油状物質に -78 °C で 10 mL のヘキサンを加え，攪拌をおこなうと淡黄色粉末が析出した．ヘキサン (10 mL x 3) を用いて洗浄し，淡黄色粉末をろ別，残渣を真空乾燥することで *trans*-IrC≡C{C(CH₂CH₂Ph)₂CH₃}CO(PPh₃)₂ (**33**) (260 mg, 0.167 mmol, 87%) を黄色粉末として得た．ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶により生成した橙色結晶の X 線結晶構造解析により，その構造を決定した．

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 0.57 (s, 3H, Me), 1.02-1.19 (m, 4H, CH₂), 2.03-2.12 (m, 4H, CH₂), 6.78-6.80 (m, 4H, Ph), 7.10-7.14 (m, 2H, Ph), 7.19-7.21 (m, 4H, Ph), 7.37-7.38 (m, 18H, Ph), 7.84-7.98 (m, 12H, Ph).

³¹P{¹H} NMR (161.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 21.98 (s).

¹³C{¹H} NMR (100.4 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 26.95 (Me), 31.51 (PhCH₂CH₂), 36.83 (C⁴), 44.51 (PhCH₂CH₂), 110.91 (t, *J*(C-P) = 18.3 Hz, IrCC), 125.45 (Ph-*para*), 128.21 (vt, *J*(C-P) = 5.5 Hz, PPh₃-*ortho*), 128.47 (t, *J*(C-P) = 3.8 Hz, IrCC), 128.76 (Ph-*ortho* and *meta*), 130.04 (PPh₃-*para*), 134.76 (vt, *J*(C-P) = 27.5 Hz, PPh₃-*ipso*), 135.33 (vt, *J*(C-P) = 7.3 Hz, PPh₃-*meta*), 144.22 (Ph-*ipso*), 186.72 (vt, *J*(C-P) = 9.2 Hz, CO).

IR (KBr): ν(CO) = 1970 cm⁻¹.

Elemental Analysis for $C_{57}H_{51}OP_2Ir$.

Calcd. : C, 68.04; H, 5.11%.

Found : C, 67.82; H, 5.34%.

1-クロロ-1-メチル-4-フェニルスピロ[2,2]ペンタン (34) の合成

4-フェニル-1-メチレンシクロプロパン (7.81 g, 60 mmol) の Et_2O 溶液 (150 mL) に 1,1-ジクロロエタン (25 mL, 300 mmol) を加える。-45 °C にて、攪拌しながら $n-BuLi$ (1.6 M ヘキサン溶液, 225 mL, 360 mmol) を 1 時間以上かけて滴下した後、ゆっくりと昇温し、室温にて 30 分攪拌をおこなうという操作を 3 回繰り返した。 NH_4Cl 水溶液 (400 mL) および飽和食塩水 (200 mL) の順で洗浄。脱水した後、 $MgSO_4$ で脱水乾燥した。ろ過し、溶媒をロータリーエバポレーターで除去することにより茶色油状物質を得た。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ヘキサン, $R_f = 0.29$) およびクーゲル蒸留 (110–120 °C / 5 Torr) により精製することで 1-クロロ-1-メチル-4-フェニルスピロ[2,2]ペンタン (34) (9.15 g, 47.5 mmol, 79%, two diastereomers determined by 1H NMR 52:48) を無色透明油状物質として得た。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 1.09$ (d, $J(H-H) = 5.4$ Hz, 1H), 1.18 (t, $J(H-H) = 4.8$ Hz, 1H), 1.25 (d $J(H-H) = 5.7$ Hz, 1H), 1.28 (t $J(H-H) = 4.8$ Hz, 1H), 1.35 (d, $J(H-H) = 5.7$ Hz, 1H), 1.53 (d, $J(H-H) = 5.7$ Hz, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.66 (partially overlapped by methyl proton, 1H), 1.71 (dd, $J(H-H) = 4.8, 8.4$ Hz, 1H), 2.43 (dd, $J(H-H) = 4.8, 8.4$ Hz, 1H), 2.47 (dd, $J(H-H) = 5.4, 8.4$ Hz, 1H), 7.06–7.09 (m, 2H), 7.13–7.15 (m, 2H), 7.18–7.22 (m, 2H), 7.25–7.32 (m, 4H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): $\delta = 16.89, 17.61, 21.13, 21.16, 23.08, 23.64, 25.47, 25.62, 30.96, 31.15, 45.15, 45.80, 125.80$ (2C), 125.99, 126.39, 128.24, 128.28, 141.04, 141.25.

Elemental Analysis for $C_{12}H_{13}Cl$.

Calcd. : C, 74.80; H, 6.80%.

Found : C, 76.87; H, 7.26%.

4-フェニル-1-メチレンスピロ[2,2]ペンタン (35) の合成

1-クロロ-1-メチル-4-フェニルスピロ[2,2]ペンタン (34) (9.15 g, 47.5 mmol) の DMSO 溶液 (150 mL) に $KOtBu$ (8.1 g, 72 mmol) を加え、一晩攪拌をおこなった。得られた黒色溶液を NH_4Cl 水溶液 (200 mL), 水 (500 mL) および飽和食塩水 (200 mL) の順で洗浄、脱水した後、 $MgSO_4$ で脱水乾燥した。ろ過し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去することにより茶色油状物質を得た。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ヘキサン, $R_f = 0.40$)

およびクーゲル蒸留 (75 °C / 3 Torr) により精製することで 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2,2]ペンタン (**35**) (6.3 g, 40.4 mmol, 85%) を無色透明油状物質として得た。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 1.30 (d, $J(\text{HH})$ = 8.1 Hz, 1H), 1.49 (t, $J(\text{H-H})$ = 4.8 Hz, 1H), 1.54 (d, $J(\text{H-H})$ = 8.1 Hz, 1H), 1.76 (dd, $J(\text{H-H})$ = 4.5, 8.1 Hz, 1H), 2.51 (dd, $J(\text{H-H})$ = 5.4, 8.1 Hz, 1H), 5.25 (t, $J(\text{H-H})$ = 2.4 Hz, 1H), 5.33 (s, 1H), 7.16-7.23 (m, 3H), 7.32 (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 9.02, 19.81, 20.34, 25.94, 98.39, 125.64, 126.14, 128.18, 136.24, 141.27.

Elemental Analysis for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$.

Calcd. : C, 92.26; H, 7.74%.

Found : C, 90.90; H, 8.31%.

anti-Rh $\{\eta^3\text{-CH}_2\text{CCHCH}_3\}\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\{\text{PPh}_3\}_2$ (**36**) の合成

RhH(CO)PPh $_3$) $_3$ (230 mg, 0.25 mmol) のトルエン溶液 (4 mL) に 1-メチレン-4-フェニルスピロ[2,2]ペンタン (**35**) (100 μl , 0.60 mmol) を加え, 50 °C で 1 時間攪拌すると反応溶液は, 徐々に淡黄色から濃赤色に変化した。溶媒を減圧下で除去し, 生成した濃橙色油状物質に -40 °C で 5 mL のヘキサンを用いて洗浄し, 橙色粉末をろ別, 残渣を真空乾燥することで *anti*-Rh $\{\eta^3\text{-CH}_2\text{CCHCH}_3\}\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\{\text{PPh}_3\}_2$ (**36**) (126 mg, 0.17 mmol, 67%) を橙色粉末として得た。トルエン-ヘキサンから -20 °C にて再結晶により生成した橙色結晶の X 線結晶構造解析により, その構造を決定した。

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.17 (m, 3H), 2.43 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 3.29 (m, 1H), 5.09 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 5.53 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.72-7.94 (m, 35H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 41.3 (dd, $^1J(\text{P-Rh})$ = 204 Hz, $^2J(\text{P-P})$ = 22 Hz), 44.3 (dd, $^1J(\text{P-Rh})$ = 193 Hz, $^2J(\text{PP})$ = 22 Hz).

Elemental Analysis for $\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{P}_2\text{Rh}$.

Calcd. : C, 73.47; H, 5.52%.

Found : C, 73.72; H, 5.80%.

RhH(CO)PPh $_3$) $_3$ と 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2,2]ペンタンの

NMR tube 実験

NMR 管に RhH(CO)PPh $_3$) $_3$ (92 mg, 0.1 mmol) および重トルエン (0.7 mL) を加え, -78 °C に冷却した。その後, 4-フェニル-1-メチレンスピロ[2,2]ペンタン (20 μL , 0.12 mmol) を加え, -35 °C にて NMR にて反応を追跡し,

3 時間後に ^1H , ^{31}P NMR および ^1H - ^1H COSY 2 次元スペクトルにより $\text{Rh}\{\eta^1, \eta^2\text{-CH}_2\text{CH(Ph)C(=CH}_2\text{)CH=CH}_2\}\text{(CO)(PPh}_3\text{)}_2$ (**37**) の生成を確認した。また $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルより, 錯体 **37** には, 4-ペンテニル配位子上のフェニル基に由来する立体異性体が存在することがわかっている。

^1H NMR (500 MHz, toluene- d_8 , $-50\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 1.39$ (1H, H^g or H^h), 1.51 (1H, H^a or H^b), 1.75 (1H, H^a or H^b), 2.66 (1H, H^g or H^h), 3.35 (1H, H^f), 4.39 (1H, H^e or H^d), 4.46 (1H, H^c), 5.32 (1H, H^e or H^d).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202 MHz, toluene- d_8 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 29.0$ (dd, $^1J(\text{PRh}) = 123$ Hz, $^2J(\text{P-P}) = 19$ Hz, minor), 29.2 (dd, $^1J(\text{P-Rh}) = 123$ Hz, $^2J(\text{P-P}) = 19$ Hz, major), 31.8 (dd, $^1J(\text{PRh}) = 86$ Hz, $^2J(\text{P-P}) = 19$ Hz, minor), 33.5 (dd, $^1J(\text{P-Rh}) = 86$ Hz, $^2J(\text{P-P}) = 19$ Hz, major).

References

- 1) Kistner, C. R.; Hutchinson, J. H.; Doyle, J. R.; Storlie J. C. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1255.
- 2) (a) Gerlach, D. H.; Kane, A. R.; Parshall, G. W.; Jesson, J. P.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3543. (b) Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 107.
- 3) (a) O'Connor, C.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2665. (b) Ahmad, N.; Levison, J. J.; Robinson, S. D.; Uttley, M. F. *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 45.
- 4) (a) Yagupsky, G.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 725. (b) Wilkinson, G.; Schunn, R. A.; Peet, W. G. *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 126.
- 5) Arona, S.; Binger P. *Synthesis* **1974**, 801.
- 6) Aguiar, A. M.; Beisler, J.; Mills, A. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1001.

Appendix

Tables

Crystallographic data

Table S-1. Crystallographic Data and Details of Refinement for **1**·Me₂O, **3**·Ph₂PH, and **4**.

	1 ·Me ₂ O	3 ·Ph ₂ PH	4
Chemical formula	C ₆₃ H ₇₈ OP ₆ Pt ₃	C ₆₆ H ₈₆ P ₇ Pt ₃	C ₂₈ H ₆₈ P ₄ Pt ₂
Formula wt.	1622.42	1681.49	918.92
Cryst. Syst.	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
<i>a</i> , Å	12.549(2)	12.856(2)	10.732(2)
<i>b</i> , Å	13.145(2)	31.004(4)	15.903(3)
<i>c</i> , Å	11.270(3)	18.010(3)	11.707(2)
α , deg	94.12(1)		
β , deg	94.067(8)	109.696(2)	116.063(6)
γ , deg	115.04(1)		
<i>V</i> , Å ³	1669.3(6)	6758.7(17)	1794.8(6)
<i>Z</i>	1	4	2
μ , cm ⁻¹	64.25	63.72	79.48
<i>F</i> (000)	788.00	3284.00	904.00
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.614	1.652	1.700
Exposure Rate sec./°		20	20
No. of unique refines	6258	14600	4047
No. of used refines (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	4669	12573	3195
No. of variables	390	770	187
<i>R</i>	0.063	0.041	0.049
<i>R</i> _w	0.078	0.062	0.072
GOF	0.98	0.880	1.06

Table S-2. Crystallographic Data and Details of Refinement for **5**, **6**, and **7**.

	5	6	7
Chemical formula	C ₆₆ H ₇₅ P ₅ SiPt ₃	C ₆₀ H ₇₁ P ₅ SiPt ₃	C ₅₈ H ₇₇ P ₅ Si ₂ Pt ₃
Formula wt.	1636.54	1560.45	1570.56
Cryst. Syst.	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
<i>a</i> , Å	13.874(2)	15.325(2)	21.893(5)
<i>b</i> , Å	14.179(1)	18.498(3)	13.649(3)
<i>c</i> , Å	19.134(2)	20.097(3)	22.543(5)
α , deg	74.373(8)		
β , deg	75.470(7)	91.157(2)	118.422(3)
γ , deg	60.964(5)		
<i>V</i> , Å ³	3136.6(6)	5696.0(15)	5924.3(21)
<i>Z</i>	2	4	1
μ , cm ⁻¹	68.32	75.19	72.49
<i>F</i> (000)	1588.00	3016.00	3048.00
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.733	1.819	1.761
Exposure Rate sec./°	20	40	80
No. of unique refines	13221	13369	14098
No. of used refines (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	11545	11028	10737
No. of variables	751	696	693
<i>R</i>	0.038	0.032	0.045
<i>R</i> _w	0.047	0.038	0.060
GOF	0.738	0.696	1.058

Table S-3. Crystallographic Data and Details of Refinement for **8**, **9**.

	8 ·CH ₂ Cl ₂	9
Chemical formula	C ₅₅ H ₇₇ P ₆ ICl ₂ Pt ₃	C ₈₂ H ₁₀₄ B ₄ P ₆ O ₅ Pt ₃
Formula wt.	1707.14	1984.07
Cryst. Syst.	triclinic	triclinic
space group	P $\bar{1}$ (No. 2)	P $\bar{1}$ (No. 2)
<i>a</i> , Å	14.035(2)	16.303(2)
<i>b</i> , Å	14.0829(13)	17.107(2)
<i>c</i> , Å	18.915(3)	19.010(3)
α , deg	72.418(7)	88.341(8)
β , deg	85.439(9)	66.841(6)
γ , deg	61.155(6)	65.780(5)
<i>V</i> , Å ³	3111.9(7)	4389.3(9)
<i>Z</i>	2	2
μ , cm ⁻¹	74.69	49.05
<i>F</i> (000)	1636.00	1960.00
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.822	1.501
Exposure Rate sec./°	20	40
No. of unique refines	13201	18602
No. of used refines (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	11916	15597
No. of variables	681	1005
<i>R</i>	0.036	0.039
<i>R</i> _w	0.057	0.055
GOF	1.180	1.035

Table S-4. Crystallographic Data and Details of Refinement for **23**, **24**, and **25**.

	23	24	25
Chemical formula	C ₅₇ H ₅₃ OP ₂ Ir	C ₅₇ H ₅₃ OP ₂ Rh	C ₅₇ H ₅₃ OP ₂ Ir
Formula wt.	1008.21	918.90	1008.21
Cryst. Syst.	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /c (No. 14)
<i>a</i> , Å	10.750(2)	12.275(3)	10.837(5)
<i>b</i> , Å	28.200(3)	21.191(6)	24.909(4)
<i>c</i> , Å	15.713(2)	10.029(3)	18.244(5)
α , deg		102.78(2)	
β , deg	99.44(1)	113.40(2)	103.76(3)
γ , deg		91.96(3)	
<i>V</i> , Å ³	4609(1)	2313(1)	4783(2)
<i>Z</i>	4	2	4
μ , cm ⁻¹	30.14	4.77	29.04
<i>F</i> (000)	2040.00	956.00	2040.00
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.453	1.319	1.400
Scan Rate °/min.	4.0	8.0–4.0	16.0
No. of unique reflexes	10788	8145	11248
No. of used reflexes (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	6205	3086	4680
no. of variables	550	550	550
<i>R</i>	0.037	0.051	0.043
<i>R</i> _w	0.029	0.052	0.039
GOF	1.17	1.20	1.33

Table S-5. Crystallographic Data and Details of Refinement for **32**, **33**, and **36**.

	32	33	36
Chemical formula	C ₅₇ H ₅₁ OP ₂ Rh	C ₅₇ H ₅₁ OP ₂ Ir	C ₄₈ H ₄₃ P ₂ Rh
Formula wt.	916.88	1006.20	784.72
Cryst. Syst.	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	C2/c (No. 15)	C2/c (No. 15)	P $\bar{1}$ (No. 2)
<i>a</i> , Å	48.726(7)	48.811(4)	12.441(1)
<i>b</i> , Å	9.18(1)	9.156(3)	18.450(2)
<i>c</i> , Å	23.83(1)	23.799(3)	11.608(1)
α , deg			106.275(4)
β , deg	117.36(2)	117.337(8)	109.448(8)
γ , deg			74.306(2)
<i>V</i> , Å ³	9467(9)	9448(3)	2365.0(4)
<i>Z</i>	8	8	2
μ , cm ⁻¹	46.6	29.41	4.55
<i>F</i> (000)	3808.00	4064.00	812.00
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	1.286	1.415	1.102
Exposure Rate sec./°	8.0–4.0	4.0	8.3
No. of unique refines	11471	11518	9249
No. of used refines (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	6134	7599	5358
no. of variables	550	550	503
<i>R</i>	0.044	0.036	0.071
<i>R</i> _w	0.048	0.035	0.112
GOF	1.30	1.35	1.82

本研究に関する論文

第2章

1. Syntheses of Dinuclear $[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{PEt}_3)_2(\mu\text{-PR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{tBu, Ph}$) and Trinuclear Hydridoplatinum Complexes with Bridging Phosphido Ligands. Direct Observation of a Skeletal Rearrangement of Pt_3 Units from the Triangular $[\text{Pt}_3\text{H}(\text{PEt}_3)_3(\mu\text{-PPh}_2)_3]$ into Linear $[\text{Pt}_3(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_2(\mu\text{-PPh}_2)_4]$
M. Itazaki, Y. Nishihara, K. Osakada *Organometallics* **2004**, 7, 1610.
2. Syntheses and Electrochemical Properties of Silyl-hexanuclear and Heptanuclear Complexes with Phosphido-Bridged Triplatinum Pendant Groups
M. Itazaki, O. Kitami, Y. Nishihara, K. Osakada, *in preparation*

第3章

3. Platinum Complex Catalyzed Hydrosilylation and Isomerization of Methylene-cyclopropane Derivatives. Effect of Structures of the Substrate and Catalyst
M. Itazaki, Y. Nishihara, K. Osakada *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6889.
4. Platinum complex catalyzed hydrosilylation of 2,2-diaryl-1-methylene-cyclopropane affording (silylmethyl)cyclopropane
Y. Nishihara, M. Itazaki, K. Osakada *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2059.

第4章

5. Skeletal Rearrangement during Transition-Metal-Promoted Ring Opening of Methylene-cyclopropane via Selective C–C Bond Activation and Subsequent Stereoselective Vinylic C–H Bond Activation. Preparation and Structural Comparison of Alkenyl Complexes $\text{trans-M}(\text{CH}=\text{CHR})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ with Analogous Alkynyl Complexes $\text{trans-M}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Rh}$ and Ir , $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{CH}_3$)
M. Itazaki, C. Yoda, Y. Nishihara, K. Osakada, *in preparation*
6. Reaction of 4-Phenyl-1-methylenespiro[2,2]pentane with $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ Forming (π -Allyl)rhodium Complex $\text{Rh}[\eta^3\text{-anti-(CH}_3\text{)CHC}\{\text{C}(\text{CH}_2\text{)Ph}\}\text{CH}_2](\text{PPh}_3)_2$ via Stepwise but Selective Ring-Opening of Two Cyclopropane Rings
M. Itazaki, Y. Nishihara, K. Osakada, *in preparation*.

本研究に関する学会発表

- 1) Platinum Complexes-Catalyzed Hydrosilylation of Methylene-cyclopropane Derivatives
Yasushi Nishihara, Masumi Itazaki, Kohtaro Osakada
第 48 回 有機金属討論会 横浜国立大学 2001 年 9 月
- 2) 白金触媒によるメチレンシクロプロパン類のヒドロシリル化反応における中間錯体の単離と同定
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
第 51 回 錯体化学討論会 島根大学 2001 年 9 月
- 3) 白金錯体を触媒とするメチレンシクロプロパンのヒドロシリル化反応における 2 位の置換基効果
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
第 6 回 ケイ素化学シンポジウム ホテル 松島 大観荘 2001 年 11 月
- 4) 白金触媒を用いるメチレンシクロプロパン類の異性化反応
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
日本化学会第 81 春季年会 早稲田大学 2002 年 3 月
- 5) ロジウム(I) ヒドリド錯体と 1-メチレン-4-フェニル-スピロ[2.2]ペンタンとの反応
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
日本化学会第 81 春季年会 早稲田大学 2002 年 3 月
- 6) Hydrosilylation and Isomerization Reaction of Methylene-cyclopropane Derivatives Catalyzed by Platinum Complexes
Masumi Itazaki, Yasushi Nishihara, Kohtaro Osakada
ICCC35, Heidelberg Univ., Germany, July, 2002
- 7) 選択的な 3 員環の開環を伴う 1-メチレン-4-フェニル-スピロ[2.2]ペンタンとロジウム(I) ヒドリド錯体との反応
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
第 52 回 錯体化学討論会 東京大学 2002 年 9 月

- 8) 白金触媒を用いるメチレンシクロプロパン類のヒドロシリル化および異性化反応
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
第 7 回 ケイ素化学シンポジウム 大磯プリンスホテル 2002 年 11 月
- 9) 低原子価白金錯体と 2 級ホスフィンとの反応によるジホスフィド架橋多核白金(II) 錯体の合成
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
日本化学会第 83 春季年会 早稲田大学 2003 年 3 月
- 10) 架橋有機リン配位子をもつ直線状白金多核錯体の合成
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
第 53 回 錯体化学討論会 山形大学 2003 年 9 月
- 11) ホスフィド架橋をもつ環状三核白金ヒドリド錯体とアリールボロン酸との反応
板崎真澄・西原康師・小坂田耕太郎
日本化学会第 84 春季年会 関西学院大学 2004 年 3 月 (予定)

謝辞

本論文は、筆者が東京工業大学大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻 博士後期課程 修了に至るまでの 3 年間におこなった研究活動を通じて得られた結果をまとめたものである。本研究を遂行するにあたり、東京工業大学資源化学研究所 小坂田 耕太郎 教授におかれましては、御多忙にも関わらず、熱心な御指導、御鞭撻を賜るとともに国内外における学会発表を通じて見聞を広める機会を与えて頂きました。この場を御借りして深謝申し上げます。適切かつ有益な御助言を頂戴致しました東京工業大学資源化学研究所 森 敦紀 助教授に厚く御礼申し上げます。本研究を進めるにあたり、東京工業大学資源化学研究所 西原 康師 助手 (現 岡山大学 助教授) には直接実験の御指導、詳細な議論、適切な御助言のみならず、公私に渡り多大なる御力添えを頂きました。ここに記し、心より感謝申し上げます。実験の詳細な議論などで大変御世話になりました東京工業大学資源化学研究所 竹内 大介 助手に厚く御礼申し上げます。X 線結晶構造解析で御世話になりました東京工業大学資源化学研究所 穂田 宗隆 教授、水素ガスの定性で御世話になりました東京工業大学資源化学研究所 堂面 一成 教授、各種 NMR スペクトル測定に御協力下さいました東京工業大学資源化学研究所 中村 義之 助手に御礼申し上げます。研究室生活において様々な面で御世話になりました江沢 千栄美 事務官、阿部 美香 秘書に感謝致します。

公私に渡り、様々な面で御世話になり、研究上のアドバイスから励ましの言葉に至るまで幾度となく御力添え頂きました 金 善郁 博士、田邊 真 博士、梅宮 毅 先輩、同期として化学を追及する喜び、研究を進めていく難しさなど数々の苦楽を共にしてきた 堀江 正樹 博士、小池 徹 博士、ならびに小坂田・森研究室の諸氏、一人一人に感謝の意を捧げます。

学部生のときはもとより、卒業後も数々の御助言を頂戴致しました元 明治大学理工学部 工業化学科 教授、水町 邦彦 先生、さらに博士課程進学にあたり快く送り出して頂きました 明治大学理工学部 工業化学科 長尾 憲治 助教授、博士課程進学を導いて下さいました名古屋工業大学 柳生 剛義 助手に重ねて厚く御礼申し上げます。

最後に博士号取得までの長い学生生活の間、惜しみない助言と理解、励ましによって支えとなってくれた両親ならびに妹に対し、心より御礼申し上げます。

2004 年 3 月末