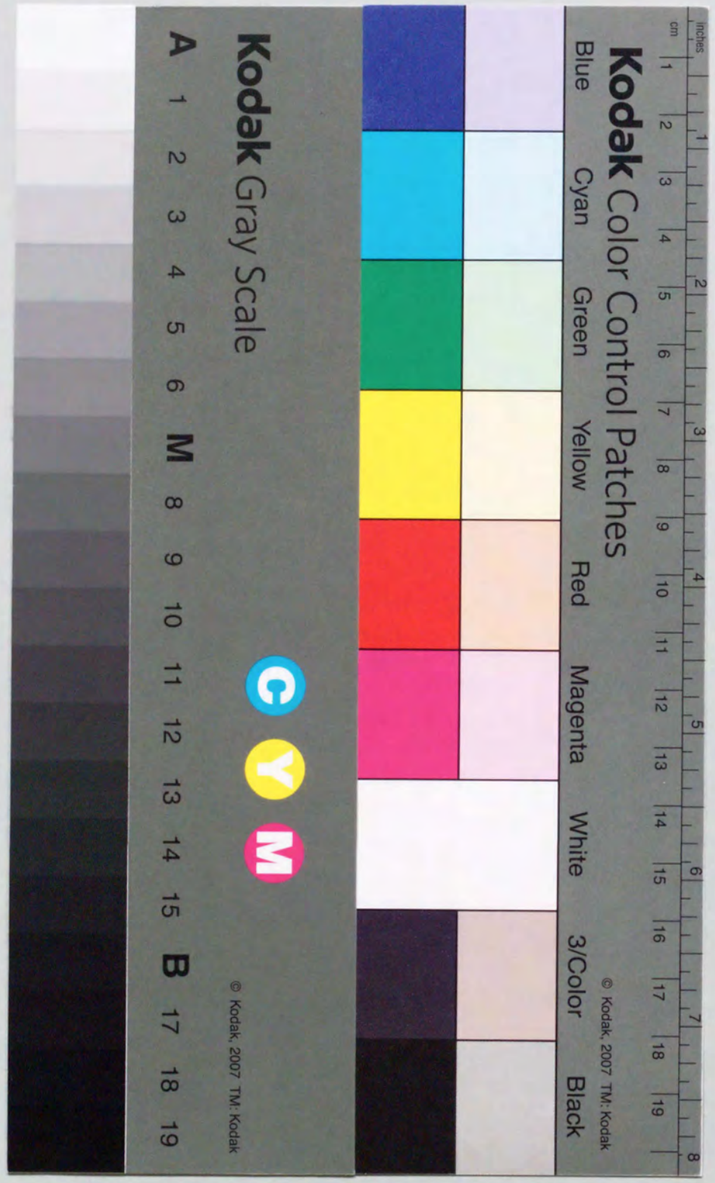
OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	後周期遷移金属錯体によるイソシアニドの精密重合に関する研究
Author(s)	山本, 真理
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3183860
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka



後周期遷移金属錯体による
イソシアニドの精密重合に関する研究

2001

大阪大学大学院理学研究科

山 本 真 理

後周期遷移金属錯体による
イソシアニドの精密重合に関する研究

2001

大阪大学大学院理学研究科

山　本　真　理

目次

第1章　序論

1-1. 遷移金属錯体による精密重合 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

1-2. 遷移金属錯体によるイソシアニドの重合 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 5

1-3. 研究概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7

1-4. 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9

第2章　有機パラジウム錯体へのイソシアニドと不飽和炭化水素の連続挿入反応

2-1. 序 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12

2-2. トランス-メチルパラジウム錯体のパラジウム-炭素結合間へのイソシアニドとアセチレンの挿入反応

2-2-1. イソシアニド挿入反応 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 17

2-2-2. 熱反応によるイミノアシルパラジウム錯体の分子内アセチレン挿入・・・・ 18

2-2-3. 銀塩との反応によるイミノアシルパラジウム錯体の分子内アセチレン挿入 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21

2-2-4. アセチレンの置換基効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23

2-2-5. パラジウム錯体上の有機配位子の効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25

2-2-6. ホスフィン配位子の効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 29

2-2-7. パラジウム錯体の幾何構造の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 30

2-2-8. 反応経路の考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 31

2-2-9. インドール錯体へのイソシアニド挿入反応の試み ・・・・・・・・・・・・ 36

2-3. パラジウム-炭素結合間へのイソシアニドとオレフィンの連続挿入

2-3-1. トランス-パラジウム錯体と2-エテニルフェニルイソシアニドとの反応 ・・ 37

2-3-2. シス-パラジウム錯体と2-エテニルフェニルイソシアニドとの反応 ・・・・ 41

2-3-3. η^2-あるいはη^3-インドール錯体のパラジウム-炭素結合間へのイソシアニド挿入の試み ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 43

2-4. まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 44

2-5. 実験項 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45

2-6. 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 64

第3章　有機ロジウム錯体を開始剤としたオルト置換アリールイソシアニドの重合反応

3-1. 序 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 66

3-2. 有機ロジウム錯体の合成 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 69

3-3. 有機ロジウム錯体を開始剤として用いたオルト置換アリールイソシアニドの重合反応 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72

3-3-1. 反応条件の検討 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 73

3-3-2. ロジウム開始剤の有機配位子と開始剤活性の関係・・・・・・・・・・・・ 75

3-3-3. イソシアニドの構造と反応性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 77

3-3-4. 絶対分子量の決定とポリイソシアニドの熱的な性質・・・・・・・・・・・ 80

3-4. 重合反応機構

3-4-1. イソシアニド濃度の効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 81

3-4-2. 活性化パラメータ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 83

3-4-3. トリフェニルホスフィン濃度の効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 84

3-4-4. ロジウム錯体とイソシアニドの量論反応 ・・・・・・・・・・・・・・・ 85

3-4-5. 重合反応機構の考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 87

3-5. ブロック共重合 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 89

3-6. まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 91

3-7. 実験項 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 92

3-8. 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 101

第4章　オルト置換アリールイソシアニドのらせん方向選択的重合

4-1. 序・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 103

4-2. パラ位にキラルな置換基を有するポリ(アリールイソシアニド)のらせん方向選択性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 107

4-3. ランダム共重合、ブロック共重合によるらせん方向選択性

4-1-1. イソシアニドの光学純度とらせん方向選択性の関係・・・・・・・・・・・ 113

4-1-2. キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのランダム共重合におけるらせん方向選択性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 115

4-1-3. キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのブロック共重合におけるらせん方向選択性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122

4-4. まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 126

4-5. 実験項 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 127

4-6. 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 133

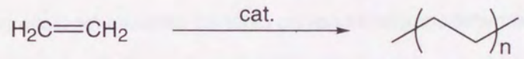
論文目録

第1章　序

1-1.　遷移金属錯体による精密重合

遷移金属錯体は有機合成反応の触媒の中心的な役割を果たし、有機合成化学の発展に大いに貢献してきた。これは、遷移金属錯体触媒が高活性でユニークな反応性を示すだけでなく、適当な配位子を選択することにより中心金属の電子状態やその周りの立体的な環境をコントロールし、優れた位置あるいは、立体選択性を発現させることができたためである。今日では、触媒的不斉合成をはじめとして低分子化合物の精密有機合成はかなりのレベルに達成し、複雑な構造を持つ光学活性化合物を高選択的に合成することもできるようになった。一方、低分子化合物の精密合成で培った方法論を発展させ、高度に構造を制御した高分子合成を目指した精密重合が注目されるようになってきた。従来の合成高分子は、様々な分子量やシークエンスを持つ一連の化合物の混合物であったが、精密合成された高分子は、単一分子に近い化合物群としてとらえることもでき、分子の均一性に基づく高度な機能の発現が期待される。また、その実用化を目指した応用研究も始められている[1]。

現在、遷移金属錯体は高分子合成触媒としても広く利用されているが、その発端となったのはエチレンやプロピレンなどのオレフィンの重合に活性を示す Ziegler-Natta 触媒(Scheme 1-1)の発見であり、この後、高分子合成化学は飛躍的な進歩を遂げた。ポリオレフィンの工業的な重要性を反映して、Ziegler-Natta 触媒の改良が重ねられ、実用的な触媒として塩化マグネシウム担持型触媒やクロム系触媒に引き継がれた。しかし、これらは不均一系触媒であるために、活性中心の反応性や安定性をコントロールする事が難しく、生成するポリマーには、分子量やシークエンス、タクチシチーなどに関して満足できない点もかなり残っていた。これらの問題を解決するためのブレークスルーとなったのが Kaminsky 触媒である(Scheme 1-2)[2]。この触媒は溶媒に可溶で、重合反応が均一系で進行するため、生成するポリマーの分



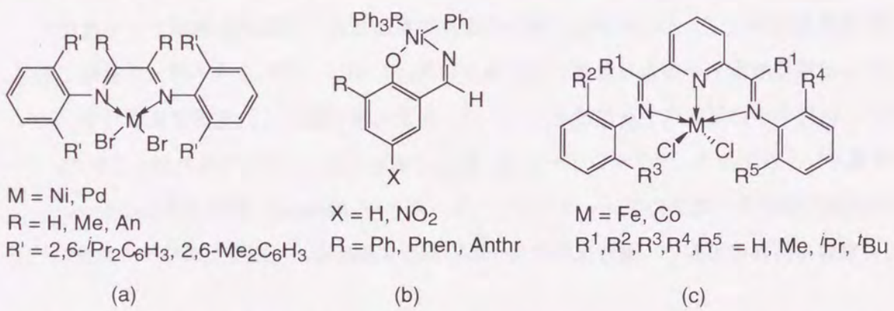


Scheme 1-1. Ziegler-Natta catalyst.　　Scheme 1-2. Kaminsky catalyst.

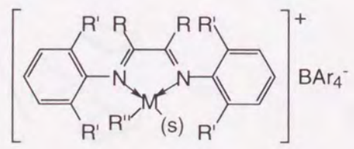
子量分布は比較的狭く、エチレンとα–オレフィンの共重合でもランダム性の高い均質なコポリマーが得られる。また、配位子によるタクチシチーの制御も可能で、イソタクチックポリオレフィンとシンジオタクチックポリオレフィンを比較的容易に作り分けることもできるようになった。さらに、高い立体規則性を持ち、かつ分子量分布の狭い高分子量のポリマーを与える重合触媒の開発を目指して研究が進められ、非メタロセン型 4 族遷移金属錯体や希土類金属錯体が、Kaminsky 型のメタロセン触媒よりも優れた触媒機能を有することが見いだされている[3]。

これまで、前周期遷移金属錯体が重合触媒の主役を担ってきたが、最近、後周期遷移金属錯体が新しい高分子材料の創製を目的に活発に研究されるようになり、いくつかの高活性な重合触媒が見いだされた[4]。特に注目を集めている後周期遷移金属錯体触媒を用いる重合反応として、オレフィンの重合、オレフィンと一酸化炭素の交互共重合、アセチレンの重合などがある。

オレフィン重合では、Brookhart らにより開発されたジイミン配位子を有するカチオン性アルキル Ni 及び Pd 錯体が、後周期金属錯体触媒の最初の例である(Scheme 1-3(a))[5]。この触媒の特徴として、対アニオンがオレフィンと競争配位をしないホウ素アニオンであり、金属上にオレフィンが配位するための空き配位座を持つことが挙げられる(Scheme 1-4)。また、



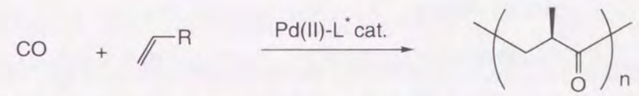
Scheme 1-3. Late transition metal complexes having catalytic activities for olefin polymerization.



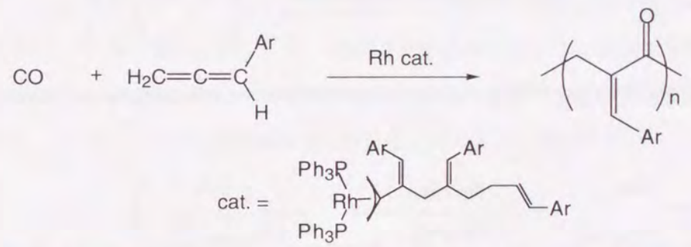
Scheme 1-4. Active species

嵩高い配位子が連鎖移動反応を抑制して、高分子量のポリマーが生成するリビング重合となるだけでなく、前周期遷移金属錯体との性質の違いから極性モノマーとエチレンの共重合も可能になった[5b,d]。ごく最近、サリチリデンイミン配位子を有する Ni 錯体(Scheme 1-3(b))[6]やビスイミノピリジン配位子を有する鉄、コバルト錯体(Scheme 1-3(c))[7,8]などの高活性なオレフィン重合触媒が相次いで発見され、後周期遷移金属錯体の可能性はさらに広がっている。

オレフィンと一酸化炭素の交互共重合反応[9]は、後周期遷移金属錯体触媒に特徴的な重合反応の一つであり、カチオン性シス-パラジウム錯体によって、リビング重合が進行することが報告されている。また、キラルな二座配位子を有するパラジウム錯体を用いることで、α-オレフィンと一酸化炭素をほぼ完全に Head-to-Tail かつイソタクチックに重合させることに Consiglio[10]、Sen[11]、野崎[12]、Brookhart[13]らが相次いで成功している(Scheme 1-5)。さらに、アレンと一酸化炭素のリビング交互共重合反応も開発されており、π-アリルロジウム錯体が触媒活性を示すことが分かっている(Scheme 1-6)[14]。

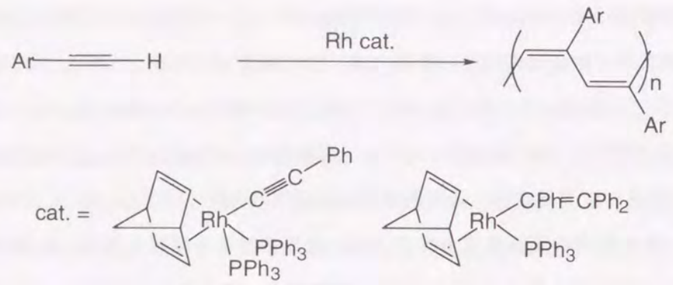


Scheme 1-5. Stereoselective alternative copolymerization of carbon monoxide with olefins by chiral palladium complexes.



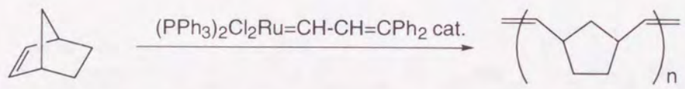
Scheme 1-6. Alternative copolymerization of carbon monoxide with allene by rhodium complexes.

アセチレンの重合では、有機ロジウム錯体が末端アセチレンのリビング重合触媒となることが野依[15]や増田[16]らによって見いだされている(Scheme 1-7)。これらのロジウム重合触媒により生成するポリアセチレンはシス-トランソイド構造を採っており、タングステン、タンタル、モリブデン錯体などのメタセシス重合触媒によって合成したポリマーには見られない立体規則性が発現している。

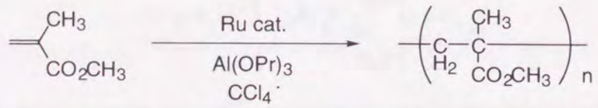


Scheme 1-7. Living polymerization of phenylacetylene by rhodium complexes.

この他に、ルテニウム錯体を触媒とする重合反応の研究も盛んに行われている。Grubbs らは、ルテニウム-カルベン錯体がノルボルネンやシクロブテン環を有する化合物の開環メタセシスのリビング重合触媒となることを報告している(Scheme 1-8)[17]。ルテニウム上の配位子をトリフェニルホスフィンから電子供与性の高いトリシクロヘキシルホスフィンに変えることで重合活性が向上し、ひずみの少ない環状オレフィンやα, ω-ジオレフィンのメタセシス重合も可能となる。また、ルテニウム錯体がルイス酸存在下、メタクリル酸エステルのリビングラジカル重合の触媒になることが、澤本らにより見い出されている(Scheme 1-9)[18]。



Scheme 1-8. Living ring opening metathesis polymerization of norbornene by ruthenium carbenes.



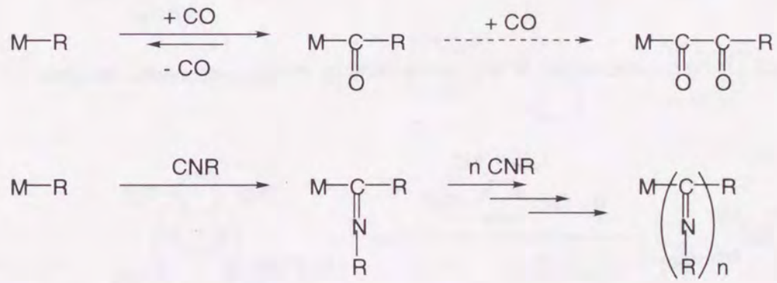
Scheme 1-9. Living radical polymerization of methacrylate by ruthenium complexes.

このように、後周期遷移金属錯体特有の反応性を巧みに利用して興味深い重合反応が開発されているが、その基盤には後周期遷移金属錯体に関しての錯体化学的な基礎研究がある。一般に、後周期遷移金属錯体は比較的安定であるので、重合反応を含めた多くの触媒反応を理解する上で重要な中間体、あるいはそのモデル錯体が合成単離され、その構造や反応性について詳細に検討されている。これらの錯体化学的な知見を基に、触媒活性種の反応性や熱

力学的な安定性、反応の選択性を支配する因子が明らかにされ、目標の反応にあわせた錯体触媒を設計する指針として利用される。このようなプロセスを経て、後周期遷移金属錯体を触媒とする精密有機合成反応の開発、改良が繰り返されてきたが、重合反応に関しては前述の重合触媒の開発を契機として大きな研究の潮流が生まれつつあり、精密有機合成の概念を取り入れた精密重合として今後さらに発展する事が期待される。また、後周期遷移金属錯体に特異的な反応も数多くあるので、前周期遷移金属錯体触媒では重合させることができなかった基質の重合反応を開発できる可能性も高く興味は尽きない。

1-2. 遷移金属錯体によるイソシアニドの重合

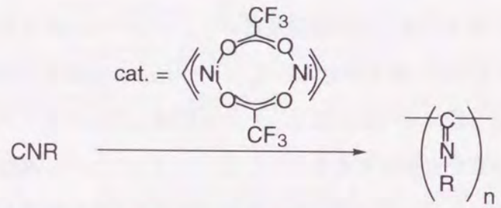
イソシアニドは一酸化炭素と等電子構造を持ち、有機金属錯体を安定化する配位子として広く知られている。また、イソシアニドは反応性の面でも一酸化炭素と類似しており、様々な金属-炭素結合間へ挿入する錯体反応が数多く報告されている。ここで、イソシアニドと一酸化炭素との最も顕著な反応性の違いは、挿入反応の可逆性と多重挿入が起こるかどうかである(Scheme 1-10)。一酸化炭素の挿入は可逆的な反応で、1 分子の一酸化炭素の挿入によって生成するアシル錯体が熱力学的に最も安定であり、2 分子以上の連続挿入は起こらない。一方、イソシアニドの挿入は一般に不可逆であり、1 分子の挿入にとどまらず、2 分子以上の連続挿入もしばしば起こる点が対照的である。ここで、イソシアニドの連続挿入を効率的に起こすことができれば、イソシアニドの重合へと発展させることが可能であり、実際にそのような例もいくつか報告されている。前周期遷移金属錯体では、金属の酸素親和性が高いためにイソシアニドの挿入によって生成するイミノ基の窒素が金属中心と強く結合して錯体を安定化し、イソシアニドの連続挿入は非常に起こりにくい。そのため、イソシアニド重合



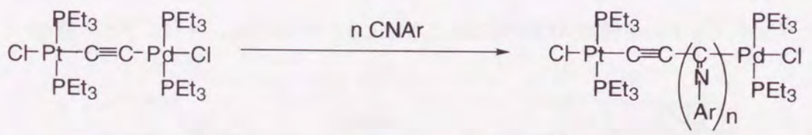
Scheme 1-10. Difference of reactivity between carbon monoxide and isocyanide.

触媒として知られているのは全て後周期遷移金属錯体であり[19]、その代表例がニッケル塩である[20]。Drenth、Nolte らは、ニッケル塩を触媒として様々なイソシアニドの重合を行い、合成したポリマーの特性について精力的な研究を行っており、側鎖の置換基が嵩高い場合には安定ならせん構造を採るという非常に興味深いポリマーであることを報告している。しかし、ニッケル塩による重合反応はリビング重合ではないので、生成するポリマーの分子量やシークエンスを制御することはできず、精密重合のレベルに達していなかった。

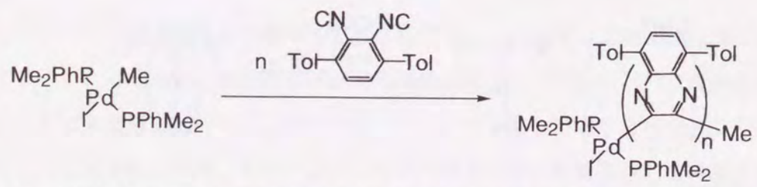
近年、後周期遷移金属錯体によるイソシアニドリビング重合反応が相次いで見いだされた。π–アリルニッケル錯体は嵩高い脂肪族イソシアニドの重合にも効果的であり(Scheme 1-11)[21]、白金-パラジウム-μ-エチンジイル錯体は芳香族イソシアニドに活性を示す(Scheme 1-12)[22]。また、1,2-ジイソシアノアレーンという特殊なイソシアニドではあるが、有機パラジウム錯体がそのリビング重合開始剤となることも報告されている(Scheme 1-13)[23]。これらのリビン



Scheme 1-11. Living polymerization of isocyanides by π-allyl nickel complex.



Scheme 1-12. Living polymerization of aryl isocyanides by Pt-Pd-μ-ethynediyl complex.



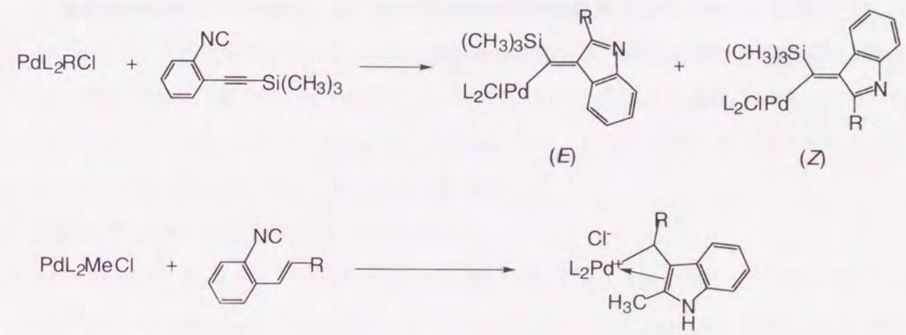
Scheme 1-13. Living polymerization of 1,2-diisocyanoarene by palladium complex.

グ重合反応の開発によって、イソシアニドの精密重合に関する研究がスタートし、様々な置換基を持つポリマーが望みの分子量で合成できるようになった。また、ポリイソシアニドの特徴的な 2 次構造であるらせん構造に注目して、らせん方向を制御したポリマー合成も試みられている[24-26]。しかし、いずれの重合系でも、イソシアニドの適応範囲はあまり広くなく、新たなリビング重合反応の開発が望まれている。さらに、イソシアニドとオレフィン等の他のモノマーとの共重合についても興味が持たれるが、そのような報告例は非常に少ない[27]。

1-3. 研究概要

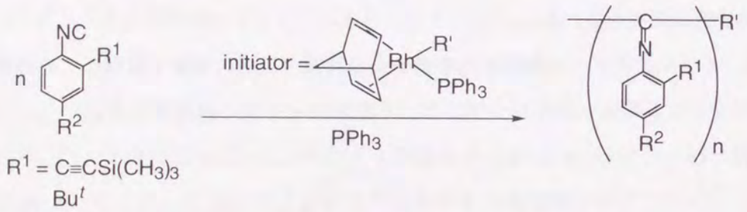
本研究では、イソシアニドを基質として後周期遷移金属錯体触媒による新しい精密重合反応の開発を目指し、その基礎となる素反応を錯体化学的に検討すると共に重合反応へと展開した。以下に本研究の概要を述べる。

第 2 章では、イソシアニドと不飽和炭化水素の交互共重合反応の開発を目指し、その素反応となる有機パラジウム錯体へのイソシアニドと不飽和炭化水素の連続挿入反応について錯体化学的な検討を行った(Scheme 1-14)。その結果、2-(エチニル)フェニルイソシアニドのような分子内にイソシアニドと不飽和炭化水素を有する基質との反応で、パラジウム-炭素結合間への連続挿入が進行し、インドール骨格を有する錯体が生成することを見い出した。アセチレン挿入過程では、(*E*)-体と(*Z*)-体の両異性体が生成し、反応条件やパラジウム錯体の構造でその生成比は大きく異なった。反応経路を考察した結果、アセチレンの効果的な挿入には空き配位座を持つ中間体の生成が重要であることを明らかにした。また、有機パラジウム錯体と 2-(エテニル)フェニルイソシアニドとの反応では、パラジウム-炭素結合間へイソシアニドとオレフィンが連続的に挿入し、新規なη²-あるいはη³-インドール錯体が生成した。



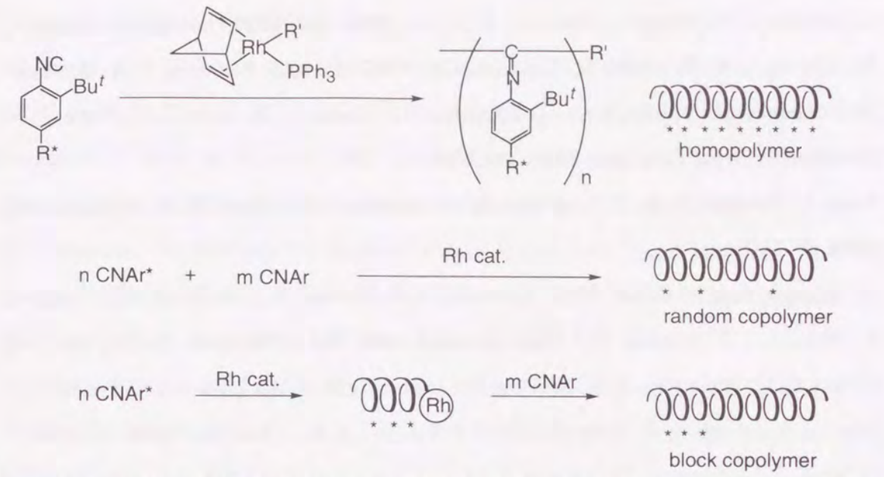
Scheme 1-14. Intramolecular successive insertion of isocyanide and unsaturated hydrocarbons into palladium-carbon bonds.

第 3 章では、有機ロジウム錯体を開始剤とするオルト位に嵩高い置換基を有するアリールイソシアニドのリビング重合反応について述べる(Scheme 1-15)。有機ロジウム錯体と 2-(エチニル)フェニルイソシアニドとの反応を検討した結果、イソシアニドのみの連続挿入が起こり、ポリイソシアニドが生成することを見い出した。反応系にトリフェニルホスフィンを添加することによって、重合活性種の失活を防いでリビング重合とする事ができた。効率的な重合反応には、有機ロジウム開始剤の有機配位子とアリールイソシアニドのオルト位の置換基の両方に嵩高さが必要であり、有機配位子の嵩高さは開始段階で、オルト位の置換基の嵩高さは成長段階で大きな影響を与えていることが分かった。さらに、速度論的研究から反応機構を考察した。



Scheme 1-15. Living polymerization of *ortho*-substituted aryl isocyanides by rhodium complexes.

第４章においては、前章で見いだしたオルト位に嵩高い置換基を有するアリールイソシアニドの重合反応をらせん方向選択的なポリイソシアニドの精密合成に展開した(Scheme 1-16)。光学活性なオルト置換アリールイソシアニドを有機ロジウム開始剤を用いて重合させたところ、一方向巻きのらせんポリマーが優先的に生成することが分かった。また、アキラルイソシアニドとキラルイソシアニドとのランダムあるいはブロック共重合でも一方向巻きらせんのポリマーが生成し、オルト位に置換基を持たないアリールイソシアニドポリマーと比較して、らせん方向選択性が向上していることが分かった。



Scheme 1-16. Screw-sence-selective polymerization by random and block copolymerization between chiral and achiral isocyanides.

以上の概要に沿って、本研究で得られた成果をまとめた。

1-4. 参考文献

1) (a) Wulff, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 21. (b) Okamoto, Y.; Nakano, T. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349. (c) L. Pu, *Acta. Polymer* **1997**, *48*, 116.

2) (a) 安田源編, 均一系遷移金属触媒によるリビング重合, アイピーシー, **1999**. (b) Andressen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630. (c) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99. (d) Ewen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355. (e) Ewen, J. A.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L., Zhang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.

3) (a) 安田源, 有機合成化学協会誌, **1998**, *56*, 54. (b) 安田源, 触媒, **1999**, *41*, 178. (c) 杉本隆一, 触媒, **1999**, *41*, 183. (d) 羽村敏, 永島英夫, 有機合成化学協会誌, **1999**, *57*, 62. (e) Britovsek, J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 429. (f) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.

4) 野村琴広, 有機合成化学協会誌, **2000**, *58*, 293.

5) (a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415. (b) Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664. (c) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267. (d) Mecking,

S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888. (e) Killian, C. M.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 2005. (f) Svejda, S. A.; Brookhart, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 65. (g) Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Huff, R. L.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686.

6) Wang, C.; Friedlich, S.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bransleben, D. A.; Day, M. W. *Organometallics* **1998**, *17*, 3149.

7) (a) Britovesk, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849. (b) Britovesk, G. J. P.; Bruce, M; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Stromberg, S.; White, A. J. D.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.

8) (a) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049. (b) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143. (c) Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2120.

9) (a) Sen, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303. (b) Drent, E.; Budzelaar, P. H. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663. (c) 野崎京子, 檜山為次郎: 有機合成化学協会誌, **1998**, *56*, 645.

10) Bronco, S.; Consiglio, G.; Hutter, R.; Batistini, A.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4436.

11) Jiag, Z.; Sen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4455.

12) (a) Nozaki, K.; Sato, N.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9911. (b) Nozaki, K.; Sato, N.; Tonomura, Y.; Yasutomi, M.; Takaya, H.; Hiyama, T.; Matsubara, T.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12779. (c) Nozaki, K.; Sato, N.; Nakamoto, K.; Takaya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *69*, 2043. (d) Nozaki, K.; Kawashima, Y.; Nakamoto, K.; Hiyama, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5168.

13) Brookhart, M.; Wagner, M. I.; Balavoine, G. G. A.; Haddou, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641.

14) (a) Osakada, K.; Choi, J. C.; Yamamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12390. (b) Choi, J. C.; Yamaguchi, I; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8731.

15) (a) Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12131. (b) Kishimoto, Y.; Miyatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5054.(c)Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Kainosho, M.; Ono, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035.

16) (a) Misumi, Y.; Masuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7572. (b) Miyake, M.; Misumi, Y.; Masuda, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6636.

17) (a) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974. (b) Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039.

18) (a) Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1070. (b) Kotani, Y.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6979.

19) (a) Yamamoto, Y.; Takizawa, T.; Hagihara, N. *Nippon Kagakuk Zasshi* **1966**, *87*, 1355. (b) Otsuka, S.; Nakamura, A.; Yoshida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5932. (c) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3182.

20) (a) Millich, F. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 101. (b) Millich, F. *Adv. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 117. (c) Drenth, W.; Notle, R. J. M. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30. (d) Notle, R. J. M. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 11.

21) (a) Deming, T. J.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6043. (b) Deming, T. J.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4400. (c) Deming, T. J.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7926. (d) Deming, T. J.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9101.

22) Onitsuka, K.; Yanai, K.; Takei, F.; Joh, T.; Takahashi, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 3862.

23) Ito, Y.; Ihara, E.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6446.

24) (a) Deming, T. L.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4400. (b) Deming, T. L.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7926.

25) (a) Takei, F.; Yanai, K.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Angew. Chem. Int Fd. Engl.* **1996**, *35*, 1554. (b) Takei, F.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Polym. J.* **1999**, *31*, 1029. (c) Takei, F.; Yanai, K.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 983. (d) Takei, F.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Polym. J.* **2000**, *32*, 524. (e) Takei, F.; Hayashi, H.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Polym. J.* in press.

26) (a) Ito, Y.; Ihara, E.; Murakami, M. *Angew. Chem. Int Fd. Engl.* **1992**, *31*, 1509. (b) Ito, Y.; Miyake, T.; Hatano, S.; Shima, R.; Ohara, T.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880.

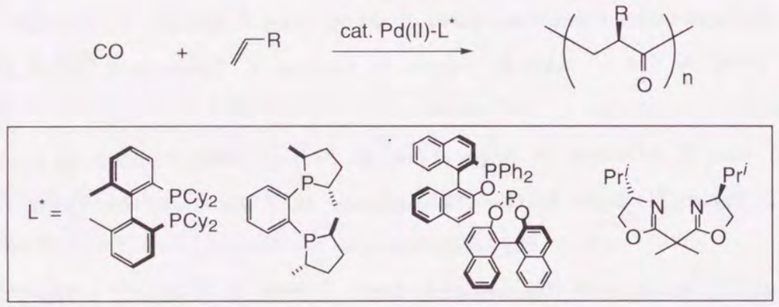
27) (a) Deming, T. J.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5478. (b) Deming, T. J.; Novak, B. M.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2366.

第 2 章　有機パラジウム錯体へのイソシアニドと不飽和炭化水素の連続挿入反応

2-1. 序

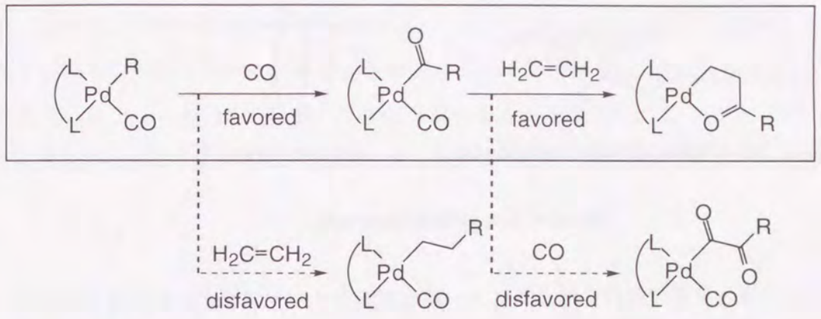
パラジウム錯体は炭素-炭素結合形成反応の代表的な触媒であり [1]、反応機構の解明という学術的な面からだけでなく、高活性高選択的かつ適用範囲の広い触媒反応の開発という実用的な面からも、触媒反応の素反応となるパラジウム錯体の反応性に関する錯体化学的な研究が盛んに行われている。一般の触媒的合成反応ではパラジウム上で活性化された有機配位子が速やかに脱離する事で高選択的に生成物を与えるが、最近では配位子や反応条件を工夫することで、有機配位子の脱離を抑制すると共に基質との連続的な反応を促進させて重合反応へと展開されるようになってきた。そのなかでも、特にめざましい発展をとげたのが有機パラジウム錯体へ一酸化炭素とオレフィンが交互に挿入する反応の繰り返しによる交互共重合反応である [2]。

一酸化炭素とオレフィンは共に有機金属化合物の金属-炭素結合間に挿入する代表的な基質であるが、パラジウム錯体がその交互共重合反応の開始剤になることがかなり古くから知られていた [3]。最近、二座配位子を有するシス型のカチオン性パラジウム錯体が一酸化炭素とオレフィンの交互共重合反応に高い活性を示すことが見いだされ、反応がリビング重合になると共に生成するポリマーの分子量も飛躍的に向上した。さらに、キラルなホスフィンあるいは窒素系配位子を有するパラジウム錯体を開始剤に用いて、α-オレフィンと一酸化炭素とを位置選択的に不斉交互共重合させることにより、光学純度の高い光学活性ポリケトンの合成も可能となり、精密重合の域に達している(Scheme 2-1) [4]。また、反応機構に関してもモデル錯体の反応性につ



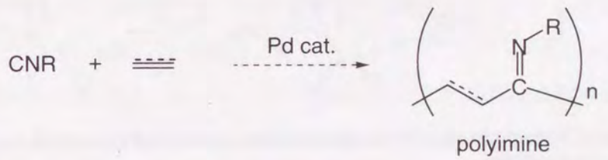
Scheme 2-1. Stereoselective alternative copolymerization of carbon monoxide with olefins by palladium complexes.

いての豊富な実験 [5]と分子軌道計算を駆使した理論的な研究 [6]により、明解な説明がなされている。それによると、アルキル錯体に対してはオレフィンより一酸化炭素の挿入の方が速度論的に有利であり、アシル錯体は一酸化炭素よりオレフィンの挿入の方が熱力学的に有利であるため、両モノマーの交互挿入が選択的に起こると結論づけられている(Scheme 2-2)。



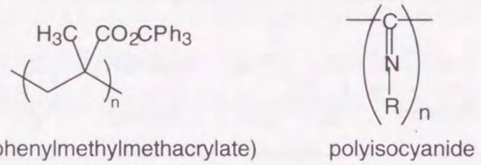
Scheme 2-2. Mechanism on alternating copolymerization of carbon monoxide with olefins.

一方、イソシアニドは一酸化炭素と等電子構造をもち、金属-炭素結合間へ挿入することが知られている [7]。そこで、一酸化炭素の代わりにイソシアニドを用いることにより不飽和炭化水素との新たな交互共重合反応を開発できるのではないかと考えた(Scheme 2-3)。イソシアニドと不飽和炭化水素の交互共重合によって生成するポリイミンは、いままでの重合法では合成できない新規な主鎖骨格を持つポリマーである。また、イソシアニド上に種々の置換基を導入できることから、ポリイミンは容易に側鎖を修飾できるという利点があるだけでなく、その 2 次構造にも興味が持たれる。例えば、ポリ(メタクリル酸トリフェニルメチル) [8]やポリイソシアニド [9] (Scheme 2-4)のように嵩高い側鎖を有するポリマーでは溶液中でも安定ならせん構造を採ることが報告されているが、不飽和炭化水素とイソシアニドの両モノマー上に置換基を導入すること



Scheme 2-3. Alternating copolymerization of isocyanides with unsaturated hydrocarbons.

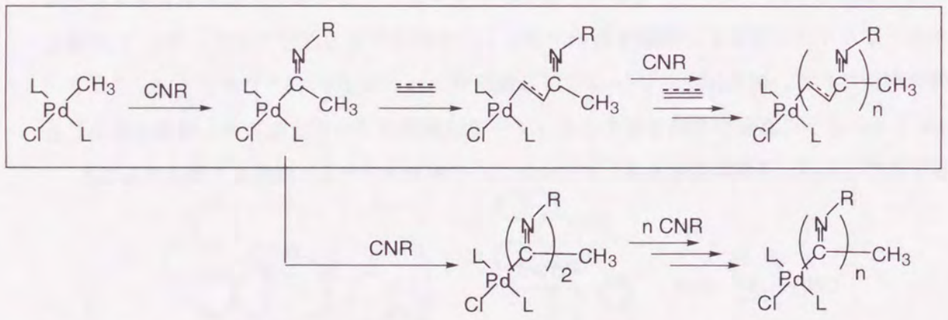
が可能であるので、ポリイミンも適当な置換基を選択することにより、安定ならせんポリマーになる可能性がある。さらにポリケトンと同様に不斉交互共重合する事ができれば、主鎖の不斉炭素によって安定な一方向巻きらせん構造を形成することも考えられ、新しいキラル高分子材料への道も開けてくる[10]。



poly(triphenylmethylmethacrylate)　　polyisocyanide

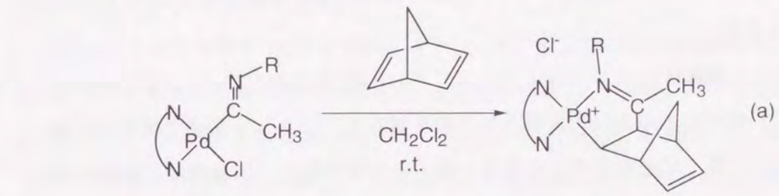
Scheme 2-4. Helical polymer.

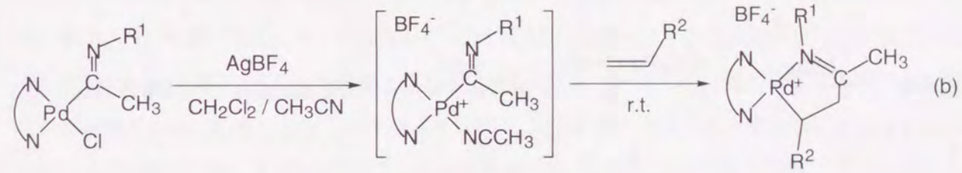
ところで、交互共重合反応の設計を行う際に、一酸化炭素とイソシアニドの反応性で最も注意すべき相違点は、一酸化炭素では単独での連続挿入は起こらないのに対して、イソシアニドは容易に 2 分子以上の連続挿入しうる点である(Scheme 2-5)。そのため、規則的な交互共重合体を得るには、金属-炭素結合間へイソシアニド 1 分子が挿入した後に、速やかに不飽和炭化水素が挿入する反応系を設計することが重要となる。しかし、その素反応となるイミノパラジウム錯体への不飽和炭化水素の挿入反応に関する研究は非常に少なく、ごく最近 Vrieze らによって一例が報告されているにすぎない。彼らは窒素二座配位子を有するイミノパラジウム錯体にノ



Scheme 2-5. Alternating copolymerization of isocyanides with unsaturated hydrocarbons and homopolymerization of isocyanides.

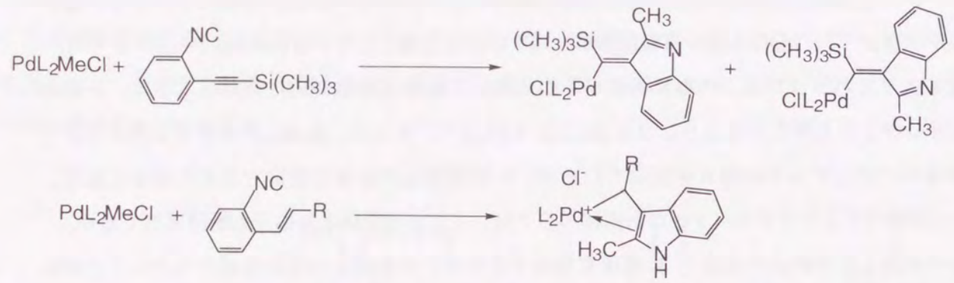
ルボルナジエンを反応させると、塩素の解離を伴ってノルボルナジエンが挿入し、イミノ基の窒素がパラジウムに配位した 5 員環錯体が生成することを報告している(Scheme 2-6(a))[11]。一方、銀塩によってパラジウム上の塩素配位子を引き抜いて配位座を強制的に開けることで、一般的なα-オレフィンも挿入するようになる(Scheme 2-6(b))[12]。さらに、生成したカチオン性パラジウム錯体へイソシアニドの挿入を試みているが、5 員環構造が非常に安定であるため全く反応しない。同様のことがメチルパラジウム錯体へのイソシアニド連続挿入反応でも観測されており、3 分子が挿入した時点で安定な 5 員環を形成するためにそれ以上の反応は起こらないことが報告されている[13]。これらのことから、交互共重合反応を実現するには、イソシアニドの挿入によって生成するイミノ基の窒素が金属に配位しないように反応系を設計することも重要である。





Scheme 2-6. Intermolecular insertion of olefins into Pd-C bonds.

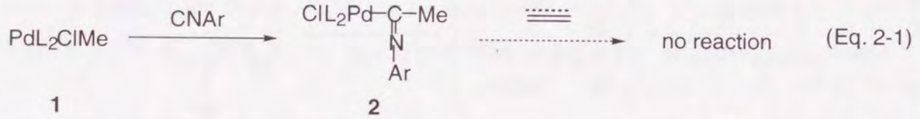
以上のような背景から、本章ではイソシアニドと不飽和炭化水素の交互共重合反応の開発を目指し、まず錯体化学的な観点から、有機パラジウム錯体とイソシアニド及び不飽和炭化水素の反応を検討した。その結果、芳香環のオルト位にイソシアニドとアセチレンを導入した 2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニドがパラジウム-炭素結合間へ連続挿入する新規反応を見いだした。また、有機パラジウム錯体上の配位子や反応基質の置換基の効果について検討し、効率的な連続挿入反応系を探索した(Scheme 2-7)。



Scheme 2-7. Intramolecular successive insertion of isocyanides and unsaturated hydrocarbons.

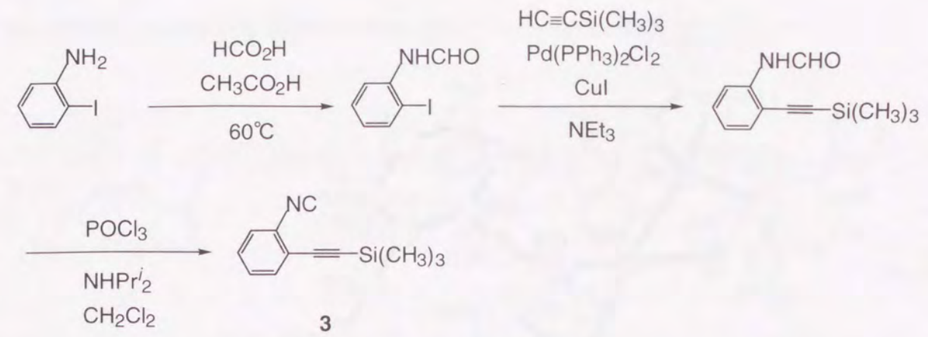
2-2. トランス-メチルパラジウム錯体のパラジウム-炭素結合間へのイソシアニドとアセチレンの挿入反応

まず、メチルパラジウム錯体(1)とアリールイソシアニドとの反応によってイミノアシルパラジウム錯体(2)を合成し、種々の不飽和炭化水素との反応を試みた。しかし、室温では不飽和炭化水素の挿入は全く起こらず、反応温度を高くすると錯体の分解が起こり、複雑な生成物を与えた(Eq. 2-1)。



1 2

そこで、イソシアニドと不飽和炭化水素が同一分子内に存在するような基質を用いれば、イソシアニド挿入後、不飽和炭化水素が金属-炭素結合間の近傍に位置し、エントロピー的に有利になるために挿入しやすくなるのではと考えた。そのような基質として、オルト位にイソシアニドとアセチレンを有する 2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニド(**3**)を選び、2-ヨードアニリンを出発物質として Scheme 2-8 に示すルートで合成した。まず、*N*-2-(ヨードフェニル)ホルムアミドへ導き、トリメチルシリルアセチレンとの薗頭カップリングの後に、ホルムアミドを脱水してイソシアニド **3** を好収率で得た。

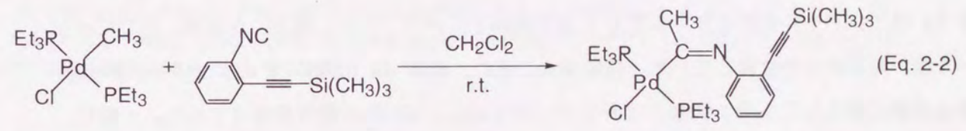


3

Scheme 2-8. Synthesis of 2-(trimethylsilylethynyl)phenyl isocyanide.

2-2-1. イソシアニド挿入反応

メチルパラジウム錯体(**1a**)と **3** を塩化メチレン中、室温で 1 時間反応させた。反応溶液を、^{31}P NMR で分析すると、**1a** のシグナル(δ 16.8)は完全に消失し、新たなシグナル(δ 13.9)が観測された(Eq. 2-2)。反応溶液を濃縮後、ヘキサンで再沈して生成物 **4** を単離した。**4** の IR スペクトルではイミノ基(1557 cm^{-1})とアルキン(2153 cm^{-1})の伸縮振動に帰属できる吸収が観測され、^{13}C NMR スペクトルでも、イミノ基(δ 194.4)とアルキン(δ 98.8, 103.5)に由来するシグナルを確認した。また、**1a** の ^{1}H NMR では、メチル基のシグナルはδ 0.19 にホスフィンとのカップリングによってトリプレット(J = 6.0 Hz)として観測されたのに対して、**4** ではδ 2.52 に低磁場シフトし、カップリング定数も非常に小さくなっていた(J = 1.1 Hz)。以上のスペクトルデータから、**4** は **1a** のパラジウム-炭素結合間へ **3** のイソシアニド部位のみが挿入したイミノアシル錯体であると考えられ、さらに X 線構造解析によりその構造を確認した。Fig. 2-1 に示すように **4** はパラジウムに 2 分子のホスフィンがトランス位に配位した平面 4 配位構造をとっており、イミノ基平面はパラジウム配位平面に対してほぼ直交していた。



1a **3** **4**

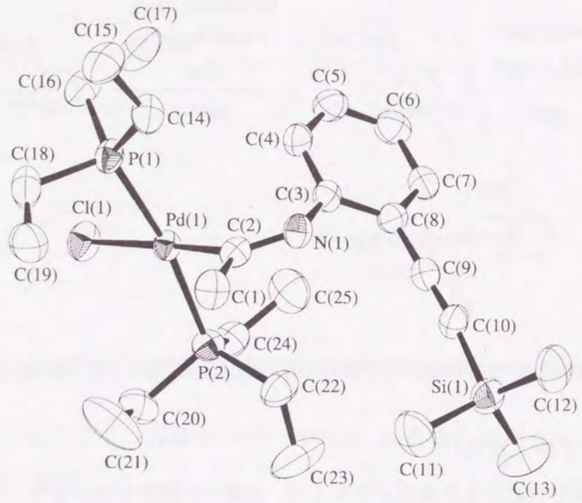


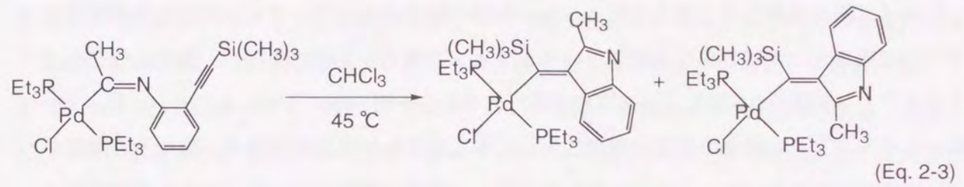
Fig. 2-1. Molecular structure of **4**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(2), 2.004(4); Pd(1)-P(1), 2.332(1); Pd(1)-P(2), 2.318(1); C(2)-N(1), 1.285(6). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(2), 170.05(5); P(1)-Pd(1)-C(2), 93.2(1); Cl(1)-Pd(1)-C(2), 178.2(1).

2-2-2. 熱反応によるイミノアシルパラジウム錯体の分子内アセチレン挿入

前述したように **1a** と **3** を室温で反応させることによりイソシアニド部位のみが挿入した錯体 **4** が得られたので、次に、**4** のアセチレン部位の分子内反応について検討した。錯体 **4** をクロロホルム中で、19 時間 45 ℃に加熱し ^{31}P NMR で生成物を調べると、原料 **4** のシグナルがすべて消失し、新たな 2 種類のシグナル(δ 5.5 : δ 4.0 = 87 : 13)が観測された(Eq. 2-3)。生成物を塩化メチレン-ヘキサンから再結晶することにより、主生成物 **5a** のみを単離する事ができた。IR スペクトルではアルキンの$\nu_{C\equiv C}$ 由来の吸収は消失しており、^{13}C NMR スペクトルでも、アルキン由来のシグナルは観測されず、アセチレンが反応したことが強く示唆された。

主生成物の良好な単結晶が得られたので、その構造を X 線構造解析により決定した(Fig. 2-2)。錯体 **5a** はインドール骨格を有する平面 4 配位錯体で、パラジウム、塩素、ケイ素、並びにインドール環が対称面上に位置していた。興味深いことに、錯体 **5a** は錯体 **4** のアセチレンが金属-炭素結合間に挿入してトランス型のオレフィンが生成し、(*E*)-体の構造を採っていた。一般に、アセチレンが金属-炭素結合間に協奏的に挿入する反応では、(*Z*)-体が生成物となることが知られている [14]。そのため、主生成物は協奏的な挿入とは異なる反応機構を経由して生成した、あ

るいは生成した(*Z*)-体から(*E*)-体への異性化が起こった可能性が示唆された。



4 **5a** : **6a**

87 : 13

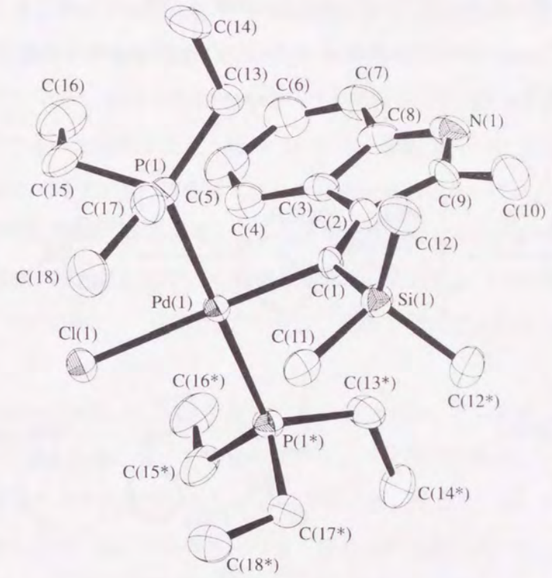
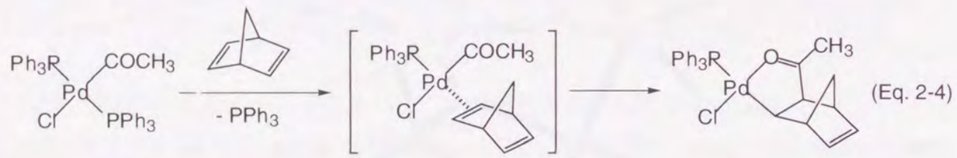
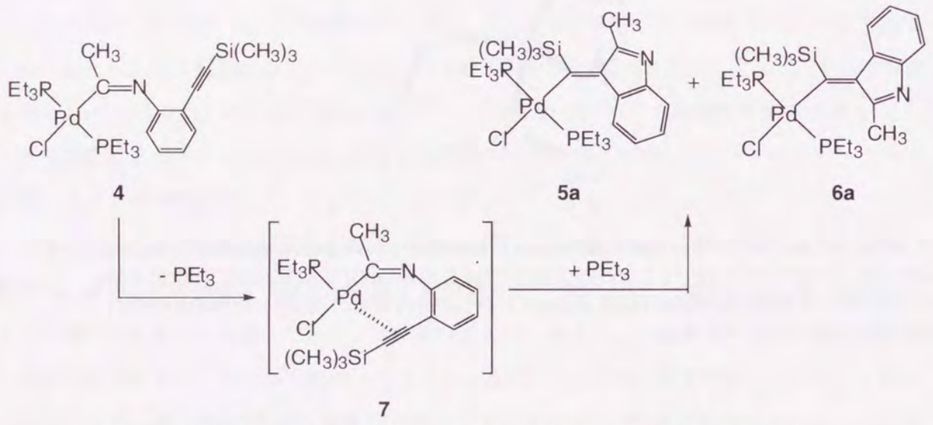


Fig. 2-2. Molecular structure of **5a**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(1), 2.01(1); Pd(1)-P(1), 2.353(2); Pd(1)-P(1), 2.353(2); C(1)-C(2), 1.37(1); C(2)-C(9), 1.48(1); C(9)-N(1), 1.35(2). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(1), 178.6(1); P(1)-Pd(1)-C(1), 90.22(5); Cl(1)-Pd(1)-C(1), 177.8(3).

ところで、アセチレンの挿入反応では、まずアセチレンがパラジウムに配位する必要があり、イミノアシル錯体 **4** ではホスフィン配位子又は塩素配位子が解離し、分子内でアセチレンが配位した後に、挿入が起こると考えられる。Sen らは一酸化炭素とオレフィンの交互共重合反応の素反応であるアシルパラジウム錯体へのオレフィンの挿入を詳細に検討し、塩素配位子ではなくホスフィン配位子の解離によって反応が進行することを明らかにしている(Eq. 2-4) [15]。アシル錯体とイミノアシル錯体の構造の類似性から、本反応でも同様にホスフィン配位子の解離を経由していると推測された。ここで、もしホスフィン解離で進行するなら、系中に遊離のホスフィンが存在した時には、アセチレンの挿入が抑制されるはずである。実際に、イミノアシルパラジウム錯体 **4** に対して 0.3 当量のトリエチルホスフィンを添加して、同様の条件で反応させた結果、アセチレンの挿入は全く起こらず、未反応の原料 **4** が残っていることが確認された。このことから、イミノアシルパラジウム錯体 **4** の分子内アセチレン挿入反応は、ホスフィン解離中間体(**7**)を経由して進行していることが示された(Scheme 2-9)。





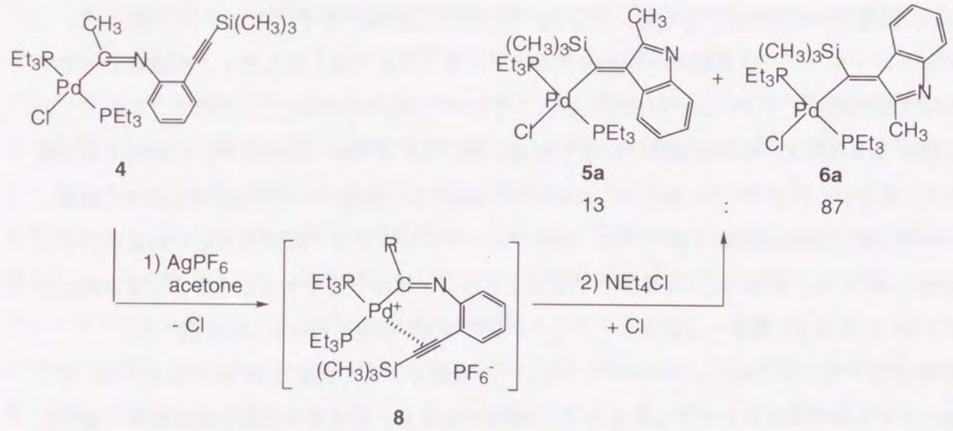
Scheme 2-9. Proposed reaction path of intramolecular acetylene-insertion.

2-2-3. 銀塩との反応によるイミノアシルパラジウム錯体の分子内アセチレン挿入

イミノアシルパラジウム錯体の分子内アセチレン挿入反応では、ホスフィン解離によってできた空き配位座にアセチレンが配位して挿入していくことが分かった。ところで、有機パラジウム錯体では金属上に空き配位座が存在すると、種々の基質の挿入反応に対して活性が高くなることが知られている [12,14-16]。例えば、山本や Vrieze らは、有機パラジウム錯体を銀塩で処理してハロゲン配位子を引き抜く事により、オレフィンやイソシアニドの挿入反応が加速されることを報告している。錯体 **4** も塩素配位子を有するので、銀塩で処理することにより塩素配位子を引き抜いてカチオン錯体へと誘導し、アセチレンの挿入が促進されるかどうか調べた。

錯体 **4** をアセトンに溶かし、ヘキサフルオロリン酸銀を加えて室温で 30 分反応させた。そこへ塩化テトラエチルアンモニウムを加えて 1 時間反応させ、安定な中性配位飽和錯体へ導いた(Scheme 2-10)。^{31}P NMR で生成物を調べたところ、錯体 **4** を 45 ℃に加熱した反応と同様に錯体 **5a** と **6a** が生成していたが、両者の生成比は (δ 5.5 : δ 4.0 = 13 : 87)と逆転していた。アルミナカラムクロマトグラフィーで精製すると、錯体 **5a** と **6a** の比は 5 : 95 となり、再結晶で主生成物 **6a** を単離する事ができた。**6a** の各種スペクトル測定を行ったところ、いずれも **5a** とよく似たスペクトルを与え、類似の骨格を有していると推定された。**6a** はアセトンから再結晶を行うことで良好な単結晶が得られたので、X 線構造解析を行った(Fig. 2-3)。**6a** は **5a** の幾何異性体である(*Z*)-インドール錯体で、一般的なアセチレンの挿入形式であるシス挿入による生成物であることが分かった。

先の熱反応では(*E*)-体である **5a** が主生成物であったのに対して、室温で銀塩を作用させると(*Z*)-体である **6a** が生成した事から、まず初めにアセチレンがシス挿入して **6a** が生成し、加熱する事により **5a** に異性化するのではないかと考えられた。そこで、**6a** をクロロホルムに溶かし 45 ℃で一晩加熱したが、**5a** への異性化は全く認められなかった。以上の結果から **5a**、**6a** はそれぞれ独立に生成し、系中で相互変換しないことが明らかになった。イミノアシル錯体 **4** をクロロホルム中で 45 ℃に保ち、^{31}P NMR でアセチレン挿入反応を追跡した時に、転化率に関わらず異性体比は常に一定であったこともこれを支持している。



Scheme 2-10. Intramolecular insertion of acetylene by treatment with $AgPF_6$.

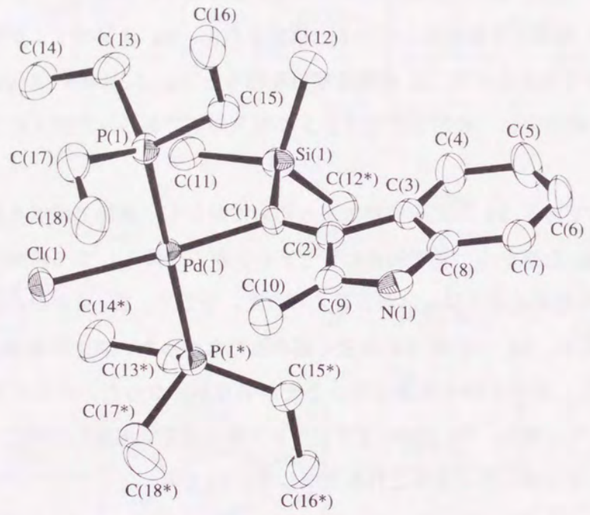
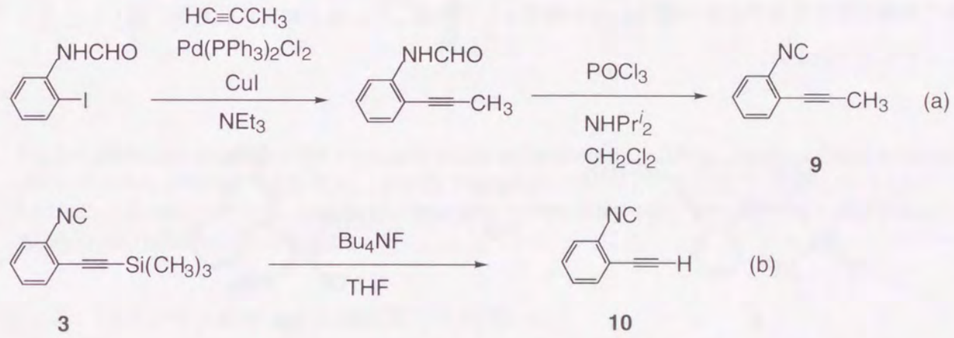


Fig. 2-3. Molecular structure of **6a**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(1), 2.001(6); Pd(1)-P(1), 2.349(1); Pd(1)-P(1), 2.349(1); C(1)-C(2), 1.357(8); C(2)-C(9), 1.485(9); C(9)-N(1), 1.315(8). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(1), 176.09(7); P(1)-Pd(1)-C(1), 90.26(3); Cl(1)-Pd(1)-C(1), 174.0(2).

2-2-4. アセチレンの置換基効果

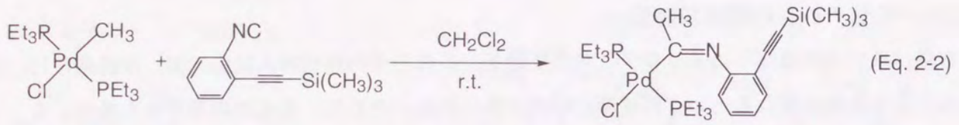
有機パラジウム錯体へのイソシアニドとアセチレンの分子内連続挿入反応では、反応条件によって主生成物が異なるという興味深い結果が得られた。そこで、生成物の選択性を決定する要因についての知見を得るため、2-エチニルフェニルイソシアニドのアセチレン上の置換基効果を調べることにした。

反応基質のアセチレンの置換基をトリメチルシリル基からメチル基に変えた 2-(メチルエチニル)フェニルイソシアニド(**9**)は、**3** と同様の方法でトリメチルシリルアセチレンの代わりにプロピンとの薗頭カップリングによって合成した(Scheme 2-11(a))。また、末端アセチレンを有する 2-エチニルフェニルイソシアニド(**10**)は **3** のトリメチルシリル基をテトラブチルアンモニウムフルオリド(TBAF)を用いて除去することにより定量的に得た(Scheme 2-11(b))。



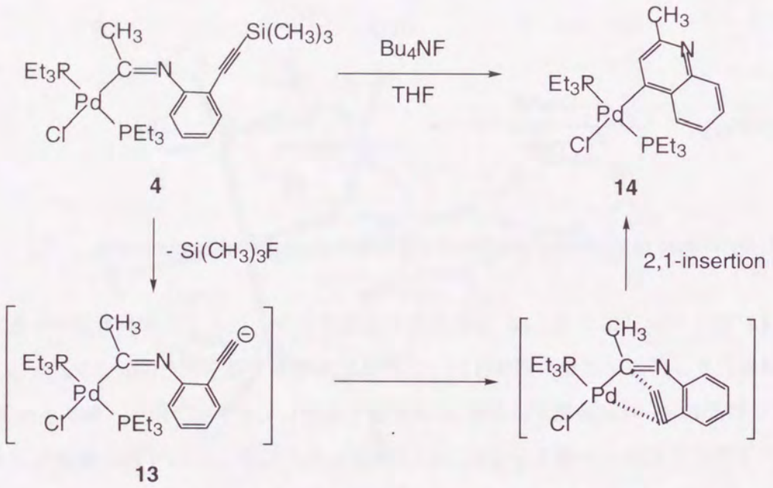
Scheme 2-11. Synthesis of 2-(propynyl)phenyl and 2-(ethynyl)phenyl isocyanides.

まず、錯体 **1a** にイソシアニド **9**、**10** をそれぞれ反応させたところ、いずれも速やかなイソシアニド挿入が起こり、イミノアシル錯体(**11**、**12**)が良好な収率で得られた(Eq. 2-5)。次に、錯体 **11** と **12** をそれぞれ 45 ℃に加熱する条件 A と銀塩で処理してカチオン錯体へ導く条件 B の 2 つの反応条件下でのアセチレン挿入反応について検討した。しかし、いずれの場合もアセチレン挿入生成物は全く得られず、錯体の分解が起こり複雑な生成物を与えた。



1a **3** **4** (Eq. 2-2)

末端アセチレンを有するイミノアシル錯体 **12** ではアセチレン挿入は起こらなかったが、錯体 **4** のトリメチルシリル基を TBAF を用いて脱シリル化したところ、低収率ではあるが末端アセチレンの 2,1-挿入によるキノリン骨格を有する錯体 **14** が得られた(Scheme 2-12)。Fig. 2-4 に示すようにインドール錯体 **5a**, **6a** と同様にキノリン平面はホスフィン配位子との立体障害を避けるようにパラジウム配位平面に直交している。このように、末端アセチレン錯体 **12** とは異なる反応が起こったことから、キノリン錯体 **14** はフッ素イオンがケイ素を求核攻撃して脱シリル化が起こる際に発生するアニオン種 **13** を中間体として生成していると考えられたが、詳しいことはよく分かっていない。



4 **14** **13**

Scheme 2-12. Reaction of iminoacyl palladium complex with tetrabutylammonium fluoride.

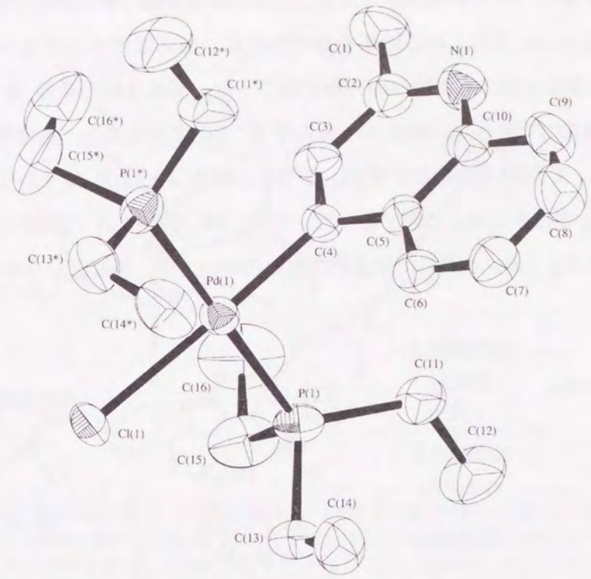
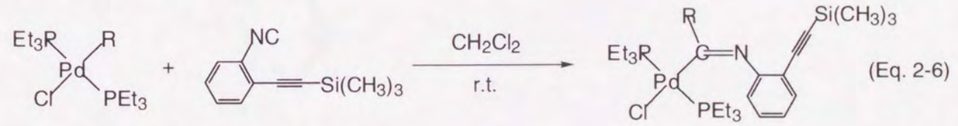


Fig. 2-4. Molecular structure of **14**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(4), 2.005(6); Pd(1)-P(1), 2.310(1); Pd(1)-P(1), 2.310(1); C(4)-C(3), 1.378(9); C(3)-C(2), 1.412(9); C(2)-N(1), 1.318(9). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(1), 178.63(7); P(1)-Pd(1)-C(4), 90.06(4); Cl(1)-Pd(1)-C(4), 176.2(2).

2-2-5. パラジウム錯体上の有機配位子の効果

次に、パラジウム上の有機配位子として、メチル基の代わりにフェニル基、フェニルエチニル基をもつ錯体(**15**)、(**16**)を合成し、パラジウム錯体上の有機配位子の効果について調べた。錯体 **15**、**16** にそれぞれイソシアニド **3** を反応させると、メチル錯体の時と同様にイミノアシル錯体(**17**)、(**18**)が得られた(Eq. 2-6, Fig. 2-5, Fig. 2-6)。



15: R = Ph
16: R = C≡CPh

3

17: R = Ph (67 %)
18: R = C≡CPh (80 %)

(Eq. 2-6)

錯体 **17** を 45 ℃(条件 **A**)で 50 時間反応させたが、反応の進行が遅く転化率が 7%で、生成物は(*E*)-体(**19**)のみであった(Table 2-1)。反応時間を長くしたり、反応温度を上げても挿入は起こりにくく、$Pd(PEt_3)_2Cl_2$ と構造未知の有機物への分解が起こった。錯体 **18** も条件 **A** では転化率が低く、主生成物は(*E*)-体(**20**)であった。錯体 **17** を条件 **B** で反応させると、定量的に片方の異性体 **19** のみが生成した。X 線構造解析の結果(Fig. 2-7)より錯体 **19** は(*E*)-体であり、これは **4** を条件 **B** で反応させたときの生成物とは逆であった。一方、**18** を条件 **B** で反応させると主生成物は(*Z*)-体(**21**)となった(Fig. 2-8)。これらの生成物の違いについては、後で詳しく考察する。

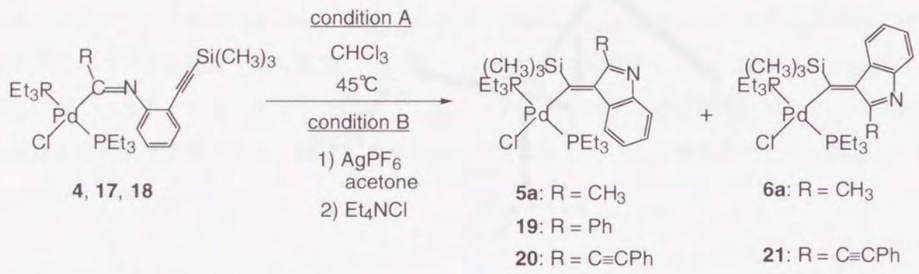


Table 2-1. Effects of substituents.

entry	Pd	R	reaction conditions	conv. (%)	products	(*E*) / (*Z*)	yield (%) [a]
1	**4**	CH_3	A	100	**5a / 6a**	87 / 13	100 (61)
2	**4**	CH_3	B	100	**5a / 6a**	13 / 87	100 (66)
3	**17**	Ph	A	7	**19**	100 / 0	7
4	**17**	Ph	B	100	**19**	100 / 0	100 (67)
5	**18**	C≡CPh	A	12	**20 / 21**	82 / 18	12
6	**18**	C≡CPh	B	100	**20 / 21**	11 / 89	100 (43)

[a] Yields were determined by ^{31}P or ^{1}H NMR. Parentheses indicated isolated yields.

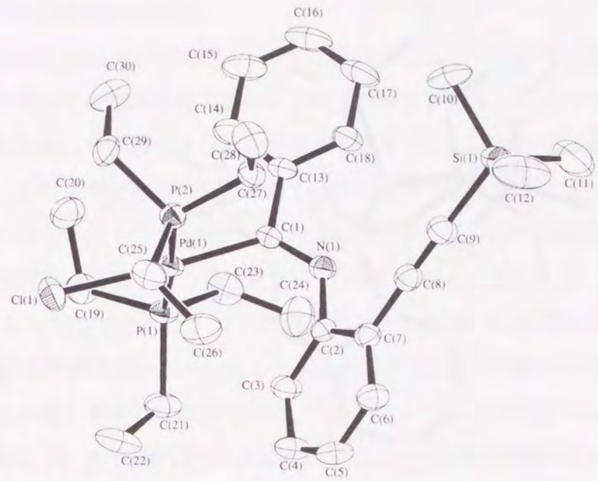


Fig. 2-5. Molecular structure of **17**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(1), 2.008(4); Pd(1)-P(1), 2.355(1); Pd(1)-P(2), 2.320(1); C(1)-N(1), 1.276(5). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(2), 176.27(4); P(1)-Pd(1)-C(1), 93.7(1); Cl(1)-Pd(1)-C(1), 175.2(1).

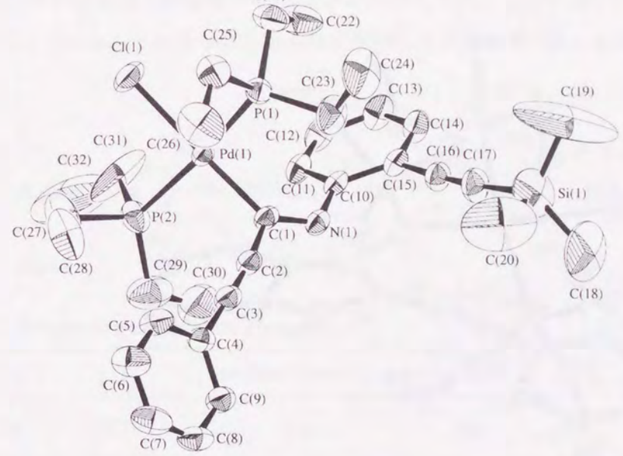


Fig. 2-6. Molecular structure of **18**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(1), 2.012(4); Pd(1)-P(1), 2.318(1); Pd(1)-P(2), 2.342(1); C(1)-N(1), 1.283(5). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(2), 171.91(5); P(1)-Pd(1)-C(1), 90.4(1); Cl(1)-Pd(1)-C(1), 178.0(1).

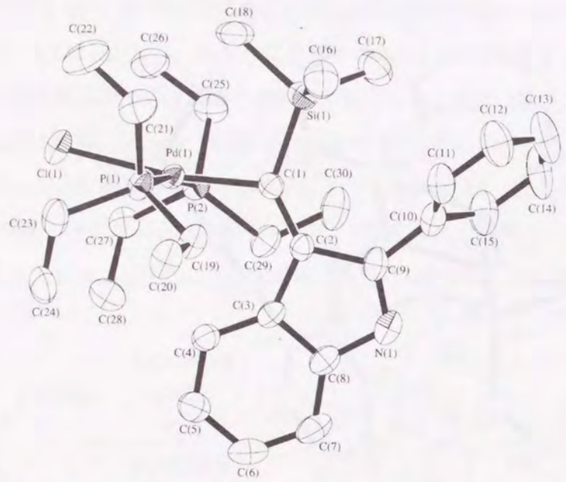


Fig. 2-7. Molecular structure of **19**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(1), 2.015(3); Pd(1)-P(1), 2.341(2); Pd(1)-P(2), 2.357(2); C(1)-C(2), 1.364(5); C(2)-C(9), 1.499(5); C(9)-N(1), 1.307(5). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(2), 169.62(4); P(1)-Pd(1)-C(1), 90.61(9); Cl(1)-Pd(1)-C(1), 171.2(1).

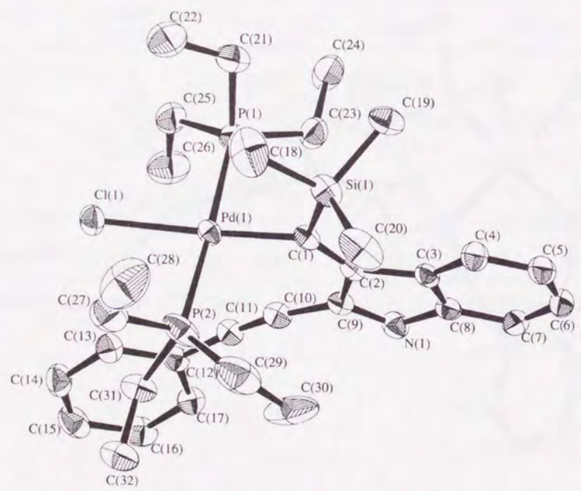
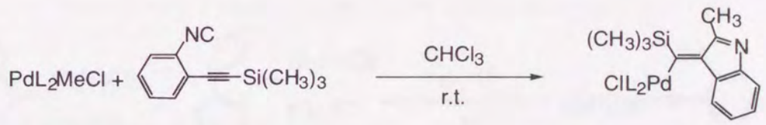


Fig. 2-8. Molecular structure of **21**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(1), 2.011(4); Pd(1)-P(1), 2.345(1); Pd(1)-P(2), 2.349(1); C(1)-C(2), 1.346(6); C(2)-C(9), 1.499(6); C(9)-N(1), 1.296(5). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(2), 175.97(5); P(1)-Pd(1)-C(1), 94.2(1); Cl(1)-Pd(1)-C(1), 175.6(1).

2-2-6. ホスフィン配位子の効果

2-2-2.の結果から、熱反応によるイミノアシルパラジウム錯体への分子内アセチレン挿入反応は、ホスフィン配位子の解離を経て進行している事が示された。このことから、トリエチルホスフィンよりも解離しやすいホスフィンを有する錯体では、アセチレン挿入反応が促進されると期待される。そのような錯体として、電子供与性が低く、嵩高いトリフェニルホスフィンを有するトランス-メチルパラジウム錯体 **1b** を選び、イソシアニド **3** との反応を行ってみた。**1b** と **3** を室温で反応させたところ、予想通りアセチレンの挿入が加速され、30 分で **1b** が完全に消費されてイソシアニドとアセチレンの両方が挿入した(*E*)-異性体(**5b**)が選択的に生成した(Table 2-2)。**5b** の単離を試みたが、反応溶液を濃縮するだけで分解し、構造不明の錯体の混合物になるために単離する事はできなかった。これは、ホスフィン配位子の電子供与性が低いために生成した錯体 **5b** を十分安定化することができなかった事が原因と思われる。さらに、配位力の異なる単座ホスフィン、$PMePh_2$(**c**)及び PMe_2Ph(**d**)を持つメチルパラジウム錯体(**1c**)、(**1d**)と **3** の反応について調べた。その結果、PPh_3 を有する錯体 **1b** と比較して、**1c**、**1d** の順に反応がゆっくり進行し、**5b** と同様に(*E*)-体である **5c**、**5d** が生成した。アセチレン挿入の反応速度は PPh_3 ＞ $PMePh_2$ ＞ PMe_2Ph ＞ PEt_3 の順になり、ホスフィンが嵩高い、または電子供与性が低いほどアセチレンの挿入が加速されることが示唆された。一方、電子供与性が高く、非常に嵩高いトリシクロヘキシルホスフィンやトリイソプロピルホスフィンを有する錯体(**1e**), (**1f**)と



1b-1f **3** **5b-5d**

Table 2-2. Effects of monodentate phosphines.

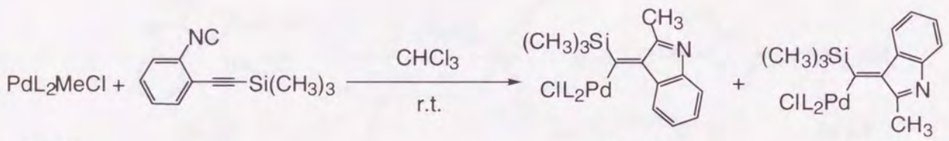
entry	Pd	L	reaction time (h.)	products	(*E*) / (*Z*)	yield (%) [a]
1	**1b**	PPh_3	0.5	**5b**	100 / 0	88
2	**1c**	$PMePh_2$	10	**5c**	100 / 0	96
3	**1d**	PMe_2Ph	59	**5d**	100 / 0	83

[a] Yields were determined by ^{31}P or ^{1}H NMR. Parentheses indicated isolated yields.

3 の反応では、室温ではアセチレン挿入反応は起こらず、45 ℃で 8 時間加熱すると、構造不明の数種類の錯体に分解した。以上の結果から、ホスフィン配位子の嵩高さではなく電子供与性がアセチレン挿入の反応性に大きく影響することが分かった。これは、トランス-パラジウム錯体における分子内アセチレン挿入がホスフィン解離で進行することと矛盾しない。

2-2-7. パラジウム錯体の幾何構造の影響

パラジウム錯体は、その幾何構造によっても反応性が大きく異なることが知られているため、トランス錯体にかえてシス-パラジウム錯体の反応を検討した。シス錯体を形成するための二座配位子として、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン(g)、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(h)、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(i)、2,2'-ビピリジン(j)を選んだ。dppe を有する錯体 **1h** と **3** を重クロロホルム中、室温で 30 分反応させると、イソシアニドとアセチレンの連続挿入が速やかに起こって 2 種類のインドール錯体(**5h**、**6h**)が 12 : 88 の比で生成した。塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して主生成物を単離し、そのスペクトルデータから(*Z*)-体であることが分かった(Table 2-3)。また、錯体 **1i** や **1j** と **3** の反応も速やかに進行し、それぞれインドール錯体(**5i** / **6i**、**6j**)が定量的に得られた。この時、主生成物はいずれも(*Z*)-体であり、特に、ビピリジン配位子を有する錯体 **1j** の反応では (*E*)-体は全く生成していなかった。一方、錯体 **1g** はイソシアニドと全く反応しなかった。**1h** や **1i** からはインドール錯体が得られていることか



1g-1j **3** **5h, 5i** **6h-6j**

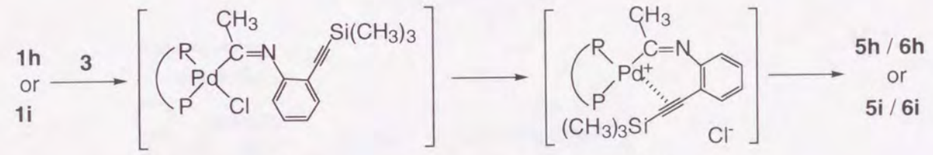
Table 2-3. Effects of bidentate ligands.

entry	Pd	L_2	reaction time (h.)	products	(E) / (Z)	yield (%) [a]
1	**1h**	dppe	0.5	**5h / 6h**	12 / 88	100 (69)
2	**1i**	dppp	0.5	**5i / 6i**	25 / 75	100 (84)
3	**1j**	bpy	0.5	**6j**	0 / 100	100 (89)

[a] Yields were determined by ^{31}P or ^{1}H NMR. Parentheses indicated isolated yields.

ら、反応性の違いがビスホスフィンのバイトアングル(∠P-Pd-P)に起因する事は明らかであるが、その詳細についてはよく分かっていない。

dppe や dppp を支持配位子とするシス錯体と同程度の電子供与性を持つ $PMePh_2$ を有するトランス錯体とを比較すると、シス錯体の方がアセチレンの挿入に対して高い反応性を持つことが分かる。トランス錯体ではホスフィン配位子の解離によってアセチレンが挿入するのに対して、シス錯体では二座配位子であるためにホスフィン解離は非常に起こりにくいと考えられる。しかし、シス錯体では速やかにアセチレン挿入が起こったことから、おそらくイソシアニド部位の挿入によって生成するシス-イミノアシル錯体 **22** では、塩素が容易に解離してアセチレンの配位を可能にしているのであろう。また、トランス錯体では有機配位子のトランス位が塩素配位子であることと比べて、シス錯体ではトランス影響が大きなホスフィン配位子であるため、強い金属-炭素結合が弱くなっていることもアセチレンの挿入反応が起こりやすくなった原因の一つと考えられる。



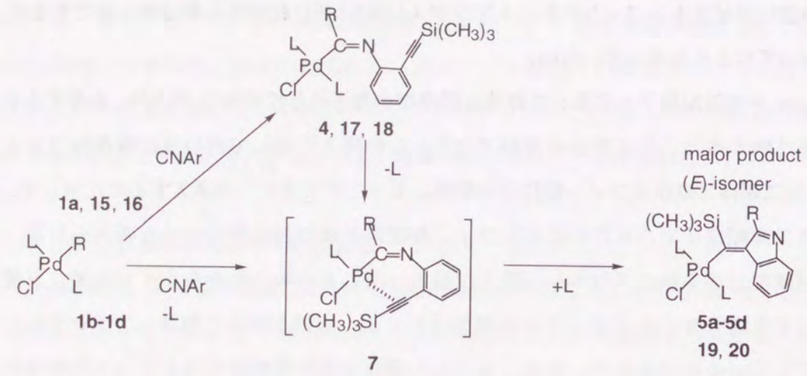
22 **23**

Scheme 2-13. Proposed reaction path of **1h** or **1i** with **3**.

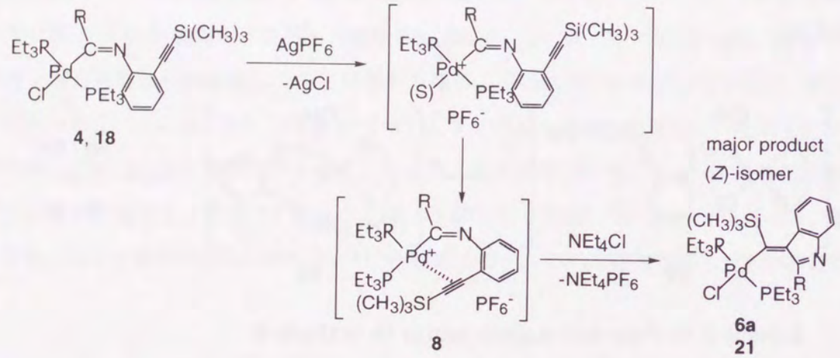
2-2-8. 反応経路の考察

これまでの結果をまとめると以下のようになる。

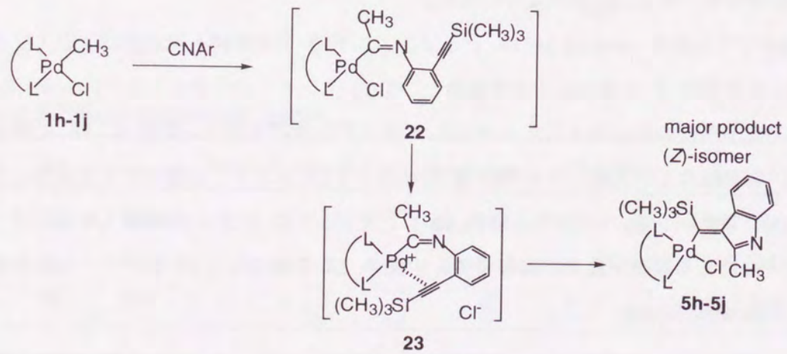
トランス-パラジウム錯体 1a-d、15、16 とイソシアニド 3 の連続挿入反応では、ホスフィン配位子が解離した中間体 7 を経由して主生成物として(*E*)-インドール錯体を与えた(Scheme 2-14)。一方、イソシアニド部位のみが挿入したトランス-イミノアシルパラジウム錯体 4、18 に銀塩を作用させると、塩素配位子が脱離した中間体 8 を経由して(*Z*)-インドール錯体が主生成物になった(Scheme 2-15)。また、シス-パラジウム錯体 1h-j とイソシアニド 3 の連続挿入反応では、有機配位子のシス位にある塩素配位子が解離して、中間体 23 を経由して(*Z*)-インドール錯体が主生成物になった(Scheme 2-16)。



Scheme 2-14.

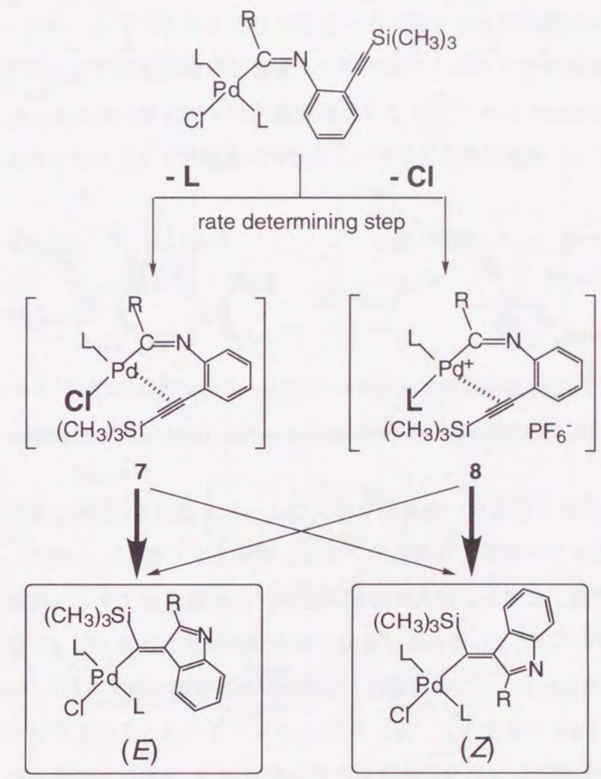


Scheme 2-15.



Scheme 2-16.

これらのことから、反応条件や錯体の幾何構造によって解離する配位子が異なり、ホスフィン解離中間体 **7** からは(*E*)-体が、 塩素解離中間体 **8**、**23** からは(*Z*)-体が主生成物になると説明することができる。ここで、イミノ錯体の加熱によるアセチレン挿入反応で PEt_3 の添加によって(*E*)-体だけではなく、(*Z*)-体の生成も抑えられたことから、中間体 **7** から(*Z*)-体も副生していることが分かる。また、イミノ錯体を銀塩で処理した場合も(*E*)-体が得られたことから、中間体 **8** から(*E*)-体が生成するルートも存在する(Scheme 2-17)。アセチレン挿入反応の律速は、ホスフィンあるいは塩素配位子の解離によるアセチレン配位中間体 **7**、**8** の生成過程であり、これは前者ではホスフィンの電子供与性が小さいほど反応が速かったことから示唆され、後者では銀塩との反応から明らかである。中間体 **7**、**8** から(*E*)-体と(*Z*)-体は互いに独立なルートで生成しており、パラジウム上の支持配位子や当初パラジウムに結合していた有機基 R によって両異性体

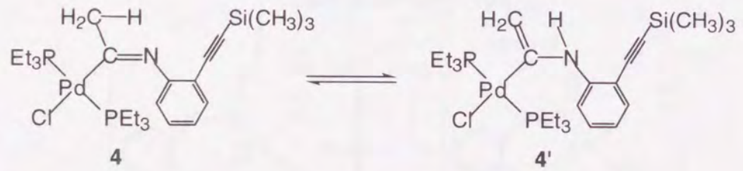


Scheme 2-17.

の生成比が決定されると考えられる。

以上のような考え方でここまでの実験のほとんどを説明することができるが、フェニルパラジウム錯体から合成したイミノアシル錯体を銀塩で処理した場合には、中間体 **8** を経由しているにもかかわらず、(*E*)-体が選択的に生成したことが唯一の例外となる。この点に関しては、予想された生成物である(*Z*)-体のモデルを組んでみたところ、フェニル基と $Pd(PEt_3)_2$ 種との間に大きな立体障害があることが分かった。そのために、(*Z*)-体の生成が抑制され、選択的に(*E*)-体が得られたと考えられる。

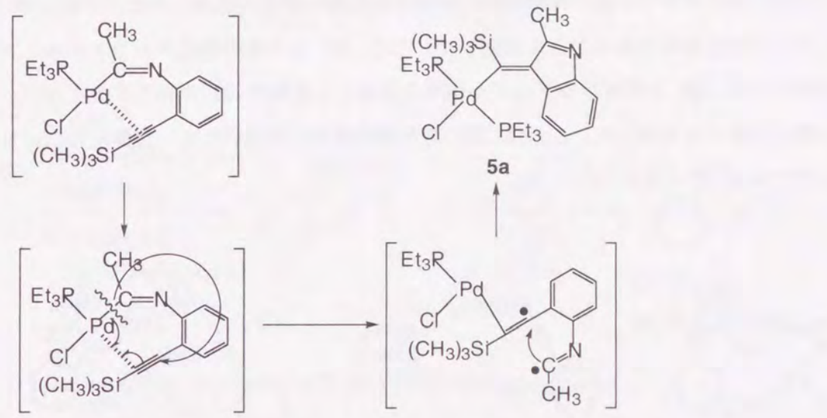
イミノ錯体の置換基がメチル基の時 **4** には、熱反応でもアセチレンの挿入が起こったのに対して、フェニル錯体 **17**、フェニルエチニル錯体 **18** の時には、反応が非常に遅かった。イミノアシル錯体 **4** と **18** の X 線構造解析の結果から、両錯体のパラジウム-炭素結合距離に有意な差は見られず、他の構造パラメータもほとんど差が認められなかった。そのため、溶液中でのホスフィン解離の容易さの違いによって反応性の差が生じたと考えられる。パラジウムから少し離れて位置する有機基がパラジウム上のホスフィン解離に影響を及ぼすことは少し不思議に感じられるが、これは Scheme 2-18 に示すような互変異性がメチル基の時のみ可能であり [17]、エナミン錯体 **4'**のホスフィン解離が起こりやすいと仮定すれば説明することができる。



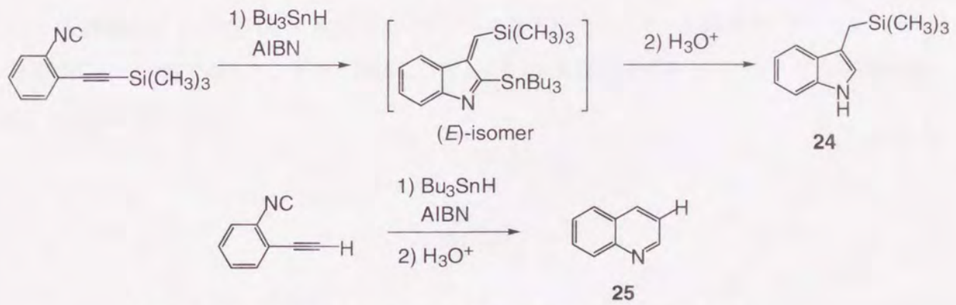
Scheme 2-18. Tautomerism of imino and enamino palladium complexes.

最後に(*E*)-体の生成機構であるが、協奏的な挿入によって生成する(*Z*)-体と異なる機構で生成していることは、これまでの結果より明らかである。本反応系に類似した例として、アシルパラジウム錯体への分子内アセチレン挿入反応があるが、この場合ホスフィン解離を経て反応が進行しているにもかかわらず、(*Z*)-体のみが生成する点が対照的である [18]。(*E*)-体が生成する機構についてはよく分からないが、一つの可能性としてラジカル機構が考えられる(Scheme 2-19)。有機反応ではあるが、2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニドにラジカルを作用させるとイソシアノ基とアセチレンの分子内環化反応が起き(*E*)-**5** と類似の骨格を持つインドール

誘導体 **24** が生成することが報告されている(Scheme 2-20)[19]。また、末端アセチレンをもつ 2-(エチニル)フェニルイソシアニドのラジカル環化反応では、キノリン **25** が選択的に生成し、本研究でも **4** のトリメチルシリル基を TBAF で除去した時にキノリン骨格を有する錯体 **14** が生成している。そこで、イミノアシル錯体 **4** をラジカルトラップ剤であるクメン存在下、クロロホルム中で 45 ℃に加熱したが、クメン添加の効果は全く観測されなかった。しかし、イミノアシルパラジウム錯体へのアセチレンの挿入反応が、分子間ではなく分子内反応でのみ起こることから、発生したラジカル種がクメンと分子間で反応するよりも早く分子内のアセチレンと反応が進行した可能性もあり、この実験結果でラジカル機構を完全に否定することはできない。今後、さらなる検討が必要である。



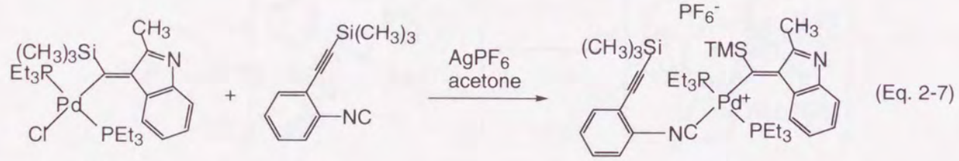
Scheme 2-19. Proposed reaction path involving radical intermediate.



Scheme 2-20. Radical cyclization of 2-(ethynyl)phenyl isocyanides.

2-2-9. インドール錯体へのイソシアニド挿入反応の試み

イソシアニドとアセチレンの交互共重合を目指し、連続挿入により生成したインドール錯体とイソシアニドの反応を試みた。トランス-インドール錯体 **5a** とイソシアニド **3** とを室温、あるいは 45 ℃で反応させてみたが、全く反応しなかった。シス-インドール錯体 **6h** を用いて、同様の反応を行った場合には、錯体が分解するのみであり、イソシアニドの挿入を確認することができなかった。一般にイソシアニド挿入反応では、中間体としてイソシアニドが配位した錯体が生成し、次にハロゲン配位子等が金属を求核攻撃してイソシアニドの挿入が起こることが知られている。そこで、**5a** の塩素配位子を銀塩で引き抜いて、イソシアニド **3** を反応させ、イソシアニドが配位した錯体(**26**)を合成した(Eq. 2-7)。IR スペクトルで、2178 cm^{-1} にパラジウムに配位したイソシアノ基の伸縮振動に帰属される鋭い吸収が観測されたことにより、**26** がイソシアニド配位錯体であることを確認した。次に、**26** を当量の塩化テトラエチルアンモニウムで処理したが、**26** 上のイソシアニドが塩素と交換して原料の **5a** が再生するだけで、イソシアニド挿入は起こらなかった。これは、**26** の有機配位子が嵩高いため、立体反発により挿入が困難なのではないかと考えられた[16c]。

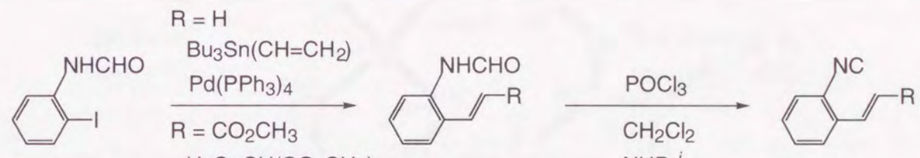


5a **3** **26** (Eq. 2-7)

2-3. パラジウム-炭素結合間へのイソシアニドとオレフィンの連続挿入

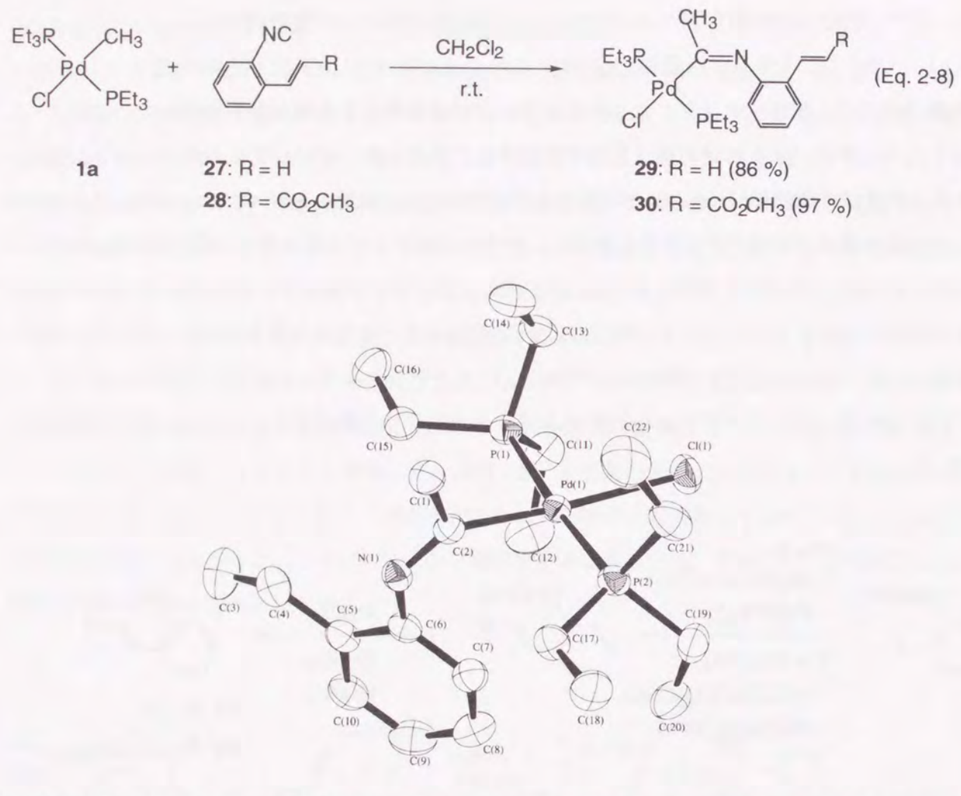
2-3-1. トランス-パラジウム錯体と 2-エテニルフェニルイソシアニドとの反応

有機パラジウム錯体へイソシアニドとアセチレンが連続挿入する事が分かったので、次にイソシアニドとオレフィンの連続挿入反応を検討することにした。イソシアニドとオレフィンの挿入により生成する錯体は、**5**、**6** とは異なる反応性を示す可能性もありイソシアニドとオレフィンの交互共重合が実現できるかもしれない。分子内にイソシアノ基とビニル基を有する 2-(ビニルフェニル)イソシアニド(**27**)を Scheme 2-21 に示すルートで合成した。*N*-2-(ヨードフェニル)ホルムアミドとトリブチル(ビニル)スズとの Stille 反応によってビニル基を導入し、ホルムアミドを常法によりイソシアニドへ導いた。同様に、2-(メトキシカルボニルエテニルフェニル)イソシアニド(**28**)は、*N*-2-(ヨードフェニル)ホルムアミドとアクリル酸メチルとの Heck 反応を経て合成した。



Scheme 2-21. Synthesis of 2-(ethenyl)phenyl isocyanides.

トランス-パラジウム錯体 **1a** と **27** の反応を塩化メチレン中、室温で反応させたところ、定量的にイソシアニド挿入生成物(**29**)が得られた(Eq. 2-8)。**29** の X 線構造解析(Fig. 2-9)よりパラジウム-炭素結合は 2.009(2) Å であり、アセチレンを有するイミノアシル錯体 **4**、**17**、**18** のそれとほぼ同じ結合距離であった。また、同様にして **1a** と **28** を反応させると、イミノアシル錯体(**30**)が、高収率で得られた。



1a

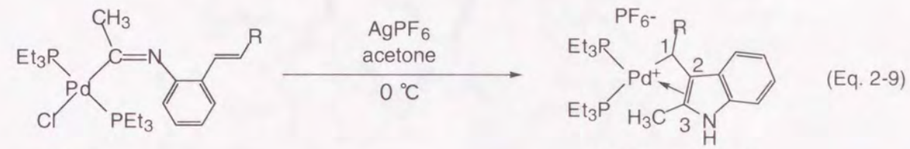
27: R = H
28: R = CO_2CH_3

29: R = H (86 %)
30: R = CO_2CH_3 (97 %)

Fig. 2-9. Molecular structure of **29**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(2), 2.009(2); Pd(1)-P(1), 2.3151(6); Pd(1)-P(2), 2.3273(6); C(2)-N(1), 1.271(3). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(2), 175.47(2); P(1)-Pd(1)-C(2), 90.44(6); Cl(1)-Pd(1)-C(2), 175.18(7).

次に、分子内のオレフィン挿入反応について検討した。**29** をクロロホルム中 45 ℃に加熱したがオレフィンの挿入は全く起こらなかった。一方、アセトン溶媒中、銀塩で処理すると新たな錯体(**31a**)が生成し、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製した後に、塩化メチレン-ヘキサンから再結晶することにより 50%の収率で単離する事ができた(Eq. 2-9)。**31a** の ^{31}P NMR スペクトルではδ 7.1(d, $J_{P\text{-}P}$ = 30 Hz)、δ 29.8(d, $J_{P\text{-}P}$ = 30 Hz)に互いにカップリングしたシグナルが観測され、ホスフィン配位子がシス配位していることが示唆された。さらに、δ -143.3(sept, $J_{P\text{-}F}$ = 713 Hz)に対イオンの PF_6^- のシグナルが観測され、塩化テトラエチルアンモニウムで処理してもカチオン性錯体のままで、塩素配位子を持つ中性錯体には変換しなかった。^{1}H NMR スペクトルで

オレフィンに帰属できるシグナルが消失していることから、オレフィン部位が反応していることは確認できた。また、δ 10.36 にブロードなシグナルが現れ、IR スペクトルでも 3394 cm^{-1} に$\nu_{N\text{-}H}$ の吸収が観測されたことから N-H 基の存在が示唆された。^{13}C NMR スペクトルでは、イミノ炭素のシグナルが消失していたが、インドール錯体 **5a**、**6a** とは全く異なるチャートが得られた。そこで、2D NMR(HMBC)を測定したところ、パラジウム上のホスフィンとのカップリングしている炭素が 3 種類存在することが明らかになり、η^3–配位構造を採っていると推定された。この時、C1 の J 値は C2、C3 と比べて大きな値となっていた(Table 2-4)。以上のスペクトルデータから **31a** はインドールがη^3–配位したカチオン錯体であると推定された。



29: R = H
30: R = CO_2CH_3

31a: R = H (50 %)
32a: R = CO_2CH_3 (66 %)

Table 2-4. ^{13}C NMR data ($CDCl_3$, r.t.) of η^3-coordinated carbons.

	Pd-*C*1	Pd-*C*2	Pd-*C*3
31a	34.8 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 35 Hz)	90.2 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 6 Hz)	144.0 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 6 Hz)
32a (major)	46.8 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 36 Hz)	84.3 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 4 Hz)	150.0 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 4 Hz)
32a (minor)	45.4 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 38 Hz)	83.3 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 6 Hz)	146.0 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 4 Hz)

この推定構造が正しいことが、X 線構造解析により証明された。単結晶は塩化メチレン-クロロホルム-ヘキサン混合溶媒に **31a** を溶かして、塩化メチレンをゆっくりと蒸発させることで得られた(Fig. 2-10)。パラジウムとシス配位したトリエチルホスフィンが形成する平面に対して、η^3-インドール環平面はほぼ垂直(84.1°)に位置している。P-Pd-P の結合角は 104.97(9)° で、(η^3-アリル)ビスホスフィンパラジウム錯体のそれとほぼ同じであり、平面 4 配位構造の理想的な角度 90° より大きくなっていた [20]。3 つの金属-炭素結合距離を比較すると Pd-C(9) (2.620(9)Å)は Pd-C(1) (2.105(9)Å)や Pd-C(2) (2.191(9)Å)よりも長く、一般的なη^3-アリル配位子とは異なる配位形態を採っていた。これは **31a** では Scheme 2-22 に示したようなη^3-配位(**33**)だけでなく、η^2-

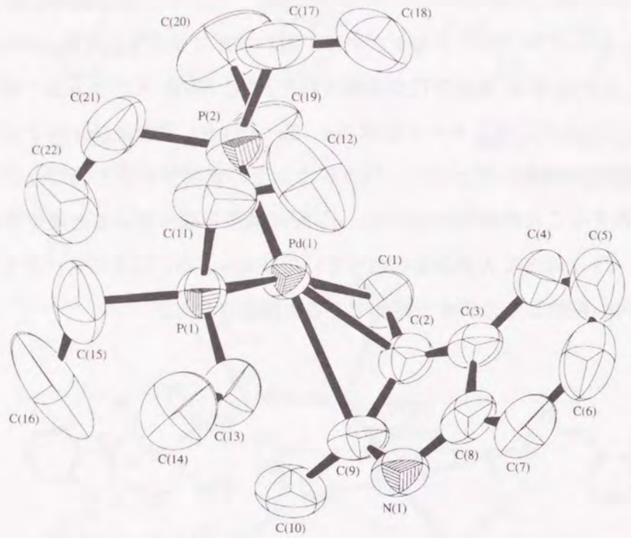
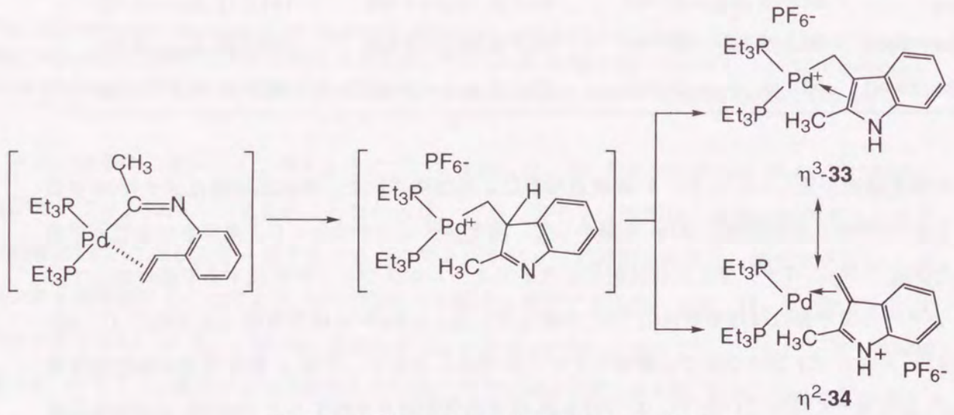


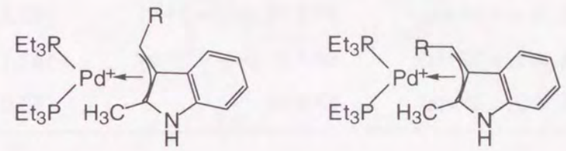
Fig. 2-10. Molecular structure of **31a**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-C(1), 2.105(9); Pd(1)-C(2), 2.191(9); Pd(1)-C(9), 2.620(9); C(1)-C(2), 1.42(1); C(2)-C(9), 1.42(1); C(9)-N(1), 1.37(1). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(2), 104.97(9); C(1)-Pd(1)-C(9), 64.0(3); C(1)-C(2)-C(9), 126(1).



Scheme 2-22. Insertion of olefin into Pd-C bond.

配位構造(34)の寄与が大きいことを示唆していると考えられる。ここで **33** のパラジウムは+II価でありオレフィンが挿入した後にインドール環の共鳴安定化のために水素移動が起こって生成すると考えられる。一方、**34** はオレフィン挿入後にβ-水素脱離が起こり、パラジウム上のプロトンがイミンに補足された0価錯体と見なすことができる。

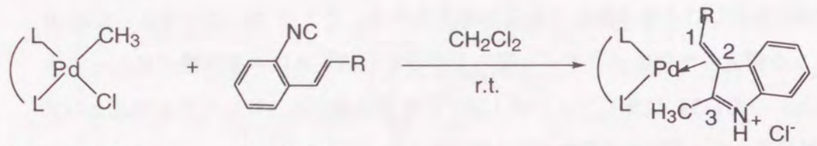
次に内部オレフィンを有する **30** を同様に、塩化銀で処理するとオレフィン部位が反応して錯体(**32a**)を与えた。**32a** が各種スペクトルにより **31a** と同様の骨格を有することを確認した。しかし、**32a** はメトキシカルボニル基の位置が異なる *syn* と *anti* の2種類の異性体の混合物(71:29)であった(Scheme 2-23)。生成物がどちらの構造を採っているかを決定することはできなかったが、おそらく立体障害の小さい *syn* 体が主生成物と推測される。



Scheme 2-23. *Syn* and *anti* isomers of **32a**.

2-3-2. シス-パラジウム錯体と2-エテニルフェニルイソシアニドとの反応

2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニドとの反応では、トランス錯体よりシス錯体の方が高い反応性を示し、速やかにイソシアニドとアセチレンの連続挿入反応が進行したことから、オレフィンとの反応でもシス錯体の方が反応性が高いことが期待された。実際に、二座配位子 dppe を有する錯体 **1h** と **27** を塩化メチレン中、室温で反応させたところ、予想通り速やかにイソシアニドとオレフィンの連続挿入が起こり、定量的に同様の骨格を持つ錯体(**31h**)が得られた(Eq. 2-10)。**31h** の ^{1}H NMR 測定を室温で行うと、ブロードなシグナルしか観測されなかったが、温度を-40 ℃に下げると鋭いシグナルに変化した。また、^{13}C NMR スペクトルでは、ホスフィンとカップリングした炭素のシグナルは 2 種類のみであり **31a** よりもη^{2}-配位構造の寄与が大きいことが予想された(Table 2-5)。dppp を有する錯体 **1i** やビピリジンを有する錯体 **1j** と **27** の反応、並びに **1i** と **28** の反応でもイソシアニドとオレフィンの連続挿入が起こり、同様の骨格を有する錯体(**31i**、**31j**、**32i**)が生成した。**31i** と **32i** の ^{13}C NMR スペクトルでも C3 炭素のシグナルはホスフィンとカップリングしておらず、これらの錯体もη^{2}-配位構造に近いと



(Eq. 2-10)

1h: L_2 = dppe
1i: L_2 = dppp
1j: L_2 = 2,2'-bipyridine

27: R = H
28: R = CO_2CH_3

31h: L_2 = dppe, R = H (76 %)
31i: L_2 = dppp, R = H (46 %)
31j: L_2 = 2,2'-bipyridine, R = H (77 %)
32i: L_2 = dppp, R = CO_2CH_3 (40 %)

Table 2-5. ^{13}C NMR data ($CDCl_3$, r.t.) of η^2-coordinated carbons.

	Pd-*C*1	Pd-*C*2	Pd-*C*3
31h	37.5 (d, J_{P-C} = 44 Hz)	89.2 (d, J_{P-C} = 7 Hz)	145.2 (s)
31i	40.1 (d, J_{P-C} = 37 Hz)	88.3 (d, J_{P-C} = 7 Hz)	147.1 (br)
32i (major)	51.5 (d, J_{P-C} = 35 Hz)	83.8 (s)	153.0 (s)

思われる。パラジウムへの配位様式を詳細に調べるため、**32i** の X 線構造解析を行った(Fig. 2-11)。トランス錯体とシス錯体を比較するため Pd-C 結合距離を Table 2-6 にまとめた。

3 つのパラジウム-炭素結合距離は PEt_3 錯体とよく似た傾向があり、Pd-C(3)は Pd-C(1)や Pd-C(2)と比べて長くなっていた。Pd-C(1)と Pd-C(2)の結合距離は dppp 錯体と PEt_3 錯体でほとんど差がなかったが、Pd-C(3)距離は 2.719(9)Å と PEt_3 錯体よりも約 0.1Å 長くなっていた。これは、^{13}C NMR スペクトルでホスフィンとのカップリングが観測されなかったことと一致し、実質的にη^2-配位構造を採っていると見なすことができる。

Table 2-6. Bond distances (Å) of Pd-C.

	Pd-*C*(1)	Pd-*C*(2)	Pd-*C*(3)
31a	2.191(9)	2.105(9)	2.620(9)
32i	2.190(4)	2.121(4)	2.719(4)

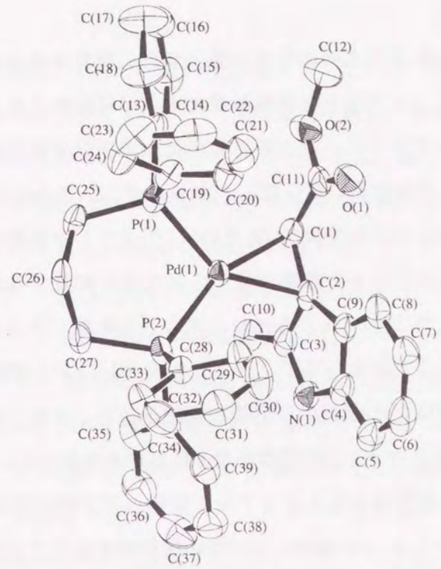


Fig. 2-11. Molecular structure of **32i**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Pd(1)-P(1), 2.277(1); Pd(1)-P(2), 2.301(1); Pd(1)-C(1), 2.121(4); Pd(1)-C(2), 2.190(4); C(1)-C(2), 1.431(6); C(2)-C(3), 1.418(6); C(3)-N(1), 1.345(6). Selected bond angles (°): P(1)-Pd(1)-P(2), 94.39(4); C(1)-Pd(1)-C(2), 38.7(2); C(1)-C(2)-C(3), 121.1(4) .

2-3-3. η^2-あるいはη^3-インドール錯体のパラジウム-炭素結合間へのイソシアニド挿入の試み

次にイソシアニドとオレフィンの交互共重合の可能性を調べるためにη^3-インドール錯体 **31a** とイソシアニド **27** との室温、あるいは加熱条件下での反応を試みたが全く反応しなかった。η^3-配位が安定であるためにイソシアニドの挿入が起こらないと考えられた。一方、η^2-インドール錯体 **32i** では溶液中、動的な挙動が見られたので、イソシアニドの配位、挿入が起こるのではないかと考えたが、この場合も、イソシアニドとは全く反応せず、反応温度を上げると錯体は分解した。

以上の結果から、η^2-あるいはη^3-インドール錯体は非常に安定であり、さらなるイソシアニドとの反応には不活性であることが明らかになった。

2-4. まとめ

本章ではイソシアニドと不飽和炭化水素の交互共重合反応の開発を目指し、その素反応となる、有機パラジウム錯体へのイソシアニドと不飽和炭化水素の連続挿入反応について錯体化学的な検討を行った。その結果、イソシアニドと不飽和炭化水素を分子内に有する基質を用いることにより、連続挿入が起こることを見いだした。2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニドと有機パラジウム錯体との反応では(*E*)-あるいは(*Z*)-インドール錯体が生成し、その生成比がアセチレン挿入段階でホスフィンと塩素配位子のどちらが解離するかで大きく変わることを明らかにした。また、2-(エテニル)フェニルイソシアニドと有機パラジウム錯体との反応では銀塩で塩素配位子を引き抜くことによってイソシアニドとオレフィンが連続的に挿入した。生成物のインドール錯体はη^3-配位とη^2-配位の中間的な構造を採っており、単座ホスフィン錯体では前者の寄与が大きく、二座ホスフィン錯体では後者の寄与が大きかった。以上の結果より、交互共重合反応開発のために当初注目したイミノアシル錯体への不飽和炭化水素の効率的な挿入と 5 員環錯体形成の抑制という 2 つの課題についての解決策を示すことができた。残念ながら、生成したインドール錯体へのさらなるイソシアニドの挿入は起こらなかったので、本反応をそのまま重合反応へと展開することはできなかったが、さらに基質や錯体の構造を検討することによって交互共重合が実現できるかもしれない。また、2-エチニルあるいは 2-エテニルフェニルイソシアニドから一段階でインドール骨格を有するパラジウム錯体に変換することができたので、これらの反応を素反応とする新しい触媒的インドール合成反応の開発にも展開できる可能性があると考えられる。

2-5. 実験項

反応は全てアルゴン気流下で行い、後処理は空気中で行った。THF 及びエーテルはアルゴン気流下でナトリウムベンゾフェノンケチル上で蒸留精製し、他の試薬は市販品をそのまま用いた。アルミナカラムクロマトグラフィー(ナカライテスク製　200 mesh)には重量比 5%の水を添加して活性を低下させたものを用いた。各種スペクトルは下記の装置で測定した。

赤外吸収スペクトル　Perkin-Elmer System 2000 FT-IR

核磁気共鳴スペクトル　JEOL JNM-LA400 (400 MHz)
JEOL JNM-LA600 (600 MHz)
BRUKER ARX400 (400 MHz)

核磁気共鳴スペクトルは $CDCl_3$ 中で測定し、^{1}H NMR には Me_4Si を、^{13}C NMR には $CDCl_3$ を内部標準に用いた。^{31}P NMR は 85%H_3PO_4 を外部標準として測定した。X 線結晶構造解析には Rigaku AFC-7R、Rigaku AFC-5R を用い、元素分析は大阪大学産業科学研究所材料解析センターに依頼した。

$Pd(cod)Cl_2$[21], $Pd(PEt_3)_2Cl(C{\equiv}CPh)$ (**16**)[22]は文献記載の方法に従って合成した。

$Pd(PEt_3)_2Cl(CH_3)$ (**1a**)の合成

1) $Pd(cod)Cl(CH_3)$[23]の合成

$Pd(cod)Cl_2$(18.0 g, 63.0 mmol)を塩化メチレン(200 mL)に懸濁し、シリンジでテトラメチルスズ(13.5 g, 75.7 mmol)を室温で加えた後、40 ℃に昇温して 4 時間反応させた。原料が完全に溶けたことを確認し、反応溶液をセライトろ過して分解物の金属パラジウムを除去した。反応溶液を減圧下で濃縮後、ヘキサンを加えて再沈し白色固体(16.2 g, 97%)を得た。

^{1}H NMR: δ 1.19 (s, 3H, $PdCH_3$), 2.47-2.69 (m, 8H, CH_2), 5.15 (dd, 2H, J = 4.1, 2.6 Hz, =CH), 5.91 (d, 2H, J = 2.6 Hz, =CH).

2)　$Pd(PEt_3)_2Cl(CH_3)$ (**1a**)[24]の合成

$Pd(cod)Cl(CH_3)$(1.0 g, 3.8 mmol)を塩化メチレン(50 ml)に溶かし、トリエチルホスフィンの 1.47 M トルエン溶液(5.17 ml, 7.6 mmol)を加えて室温で 30 分反応させた。溶媒を減圧留去した後、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：塩化メチレン)により精製した。溶媒を減圧留去した後、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して白色結晶(1.1 g, 71 %)を得た。

^{1}H NMR: δ 0.19 (t, 3H, $J_{P\text{-}H}$ = 6.0 Hz, CH_3), 1.13 (dt, 18H, $J_{P\text{-}H}$ = 16.1 Hz, $J_{H\text{-}H}$ = 7.6 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$),

1.77-1.84 (m, 12H, P(CH_2CH_3)$_3$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 16.8 (s).

Pd(PPh_3)$_2$Cl(CH_3)(**1b**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)とトリフェニルホスフィンから **1a** と同様の方法で合成した。

^1H NMR: δ -0.02 (t, 3H, J_{P-H} = 6.0 Hz, PdCH_3), 7.38-7.39 (m, 18H, PPh_3), 7.67-7.72(m, 12H, PPh_3). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 30.9 (s).

Pd(PPh_2Me)$_2$Cl(CH_3)(**1c**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)とメチルジ(フェニル)ホスフィンから **1a** と同様の方法で合成した。

^1H NMR: δ -0.04 (t, 3H, J_{P-H} = 6.3 Hz, PdCH_3), 2.16 (d, 3H, J_{P-H} = 3.2 Hz, PPh_2 (CH_3)), 2.17 (d, 3H, J_{P-H} = 3.2 Hz, PPh_2(CH_3)), 7.37-7.40 (m, 12H, P*Ph*$_2$(CH_3)), 7.58-7.63 (m, 8H, P*Ph*$_2$(CH_3)). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 14.9 (s).

Pd($PPhMe_2$)$_2$Cl(CH_3)(**1d**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)とジメチル(フェニル)ホスフィンから **1a** と同様の方法で合成した。

Yield: 65 %. ^1H NMR: δ 0.05 (t, 3H, J_{P-H} = 6.6 Hz, PdCH_3), 1.74 (d, 12H, J_{P-H} = 3.2 Hz, PPh(CH_3)$_2$), 7.37-7.42 (m, 6H, P*Ph*(CH_3)$_2$), 7.64-7.68 (m, 4H, P*Ph*(CH_3)$_2$). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ -2.1 (s).

Pd(PCy_3)$_2$Cl(CH_3)(**1e**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)とトリシクロヘキシルホスフィンから **1a** と同様の方法で合成した。

Yield: 97 %. ^1H NMR: δ 0.14 (t, 3H, J_{P-H} = 5.1 Hz, PdCH_3), 1.20-1.31 (m, 17H, PCy_3), 1.55-1.64 (m, 12H, PCy_3), 1.75-1.84 (m, 17H, PCy_3),1.89-1.97 (m, 12H, PCy_3), 2.33-2.42 (m, 6H, PCy_3). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 25.4 (s).

Pd(PPr^i_3)$_2$Cl(CH_3)(**1f**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)とトリイソプロピルホスフィンから **1a** と同様の方法で合成した。

Yield: 88 %. ^1H NMR: δ 0.26 (t, 3H, J_{P-H} = 5.2 Hz, PdCH_3), 1.31-1.36 (m, 36H, PPr^i_3), 2.62-2.68 (m, 6H, PPr^i_3). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 37.1 (s).

Pd(dppm)Cl(CH_3)(**1g**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)とジフェニルホスフィノメタンから **1a** と同様の方法で合成した。

Yield: 83 %. ^1H NMR: δ 0.62 (dd, 3H, J_{P-H} = 5.4, 2.7 Hz, PdCH_3), 3.90 (s, 2H, PCH_2P),7.37-7.56 (m, 20H, PPh_2). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ -2.1 (s).

Pd(dppe)Cl(CH_3)(**1h**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)とジフェニルホスフィノエタンから **1a** と同様の方法で合成した。

Yield: 85 %. ^1H NMR: δ 0.76 (dd, 3H, J_{P-H} = 8.1, 2.9 Hz, PdCH_3), 2.12-2.22 (m, 2H, PCH_2), 2.40-2.51 (m, 2H, PCH_2), 7.40-7.52 (m, 12H, PPh_2), 7.61-7.66 (m, 4H, PPh_2), 7.86-7.91 (m, 4H, PPh_2). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 31.3 (d, J_{P-P} = 27 Hz), 59.7 (d, J_{P-P} = 27 Hz).

Pd(dppp)Cl(CH_3)(**1i**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)とジフェニルホスフィノプロパンから **1a** と同様の方法で合成した。

Yield: 69 %. ^1H NMR: δ 0.63 (dd, 3H, J_{P-H} = 8.1, 3.7 Hz, PdCH_3), 1.81-1.92 (m, 2H, $PCH_2CH_2CH_2P$), 2.30-2.35 (m, 2H, PCH_2), 2.44-2.49 (m, 2H, PCH_2), 7.35-7.44 (m, 12H, PPh_2), 7.58-7.63 (m, 4H, PPh_2), 7.58-7.76 (m, 4H, PPh_2). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ -6.3 (d, J_{P-P} = 51 Hz), 27.4(d, J_{P-P} = 51 Hz).

Pd(bpy)Cl(CH_3)(**1j**)の合成

Pd(cod)Cl(CH_3)と 2,2'-ビピリジンから **1a** と同様の方法で合成した。

Yield: 94 %. ^1H NMR: δ 1.07 (s, 3H, PdCH_3), 7.54-7.58 (m, 2H, bpy), 7.97-8.10 (m, 4H, bpy), 8.73 (d, 1H, J = 5.1 Hz, bpy), 9.28 (d, 1H, J = 5.4 Hz, bpy).

Pd(PEt_3)$_2$Cl(Ph)(**15**)の合成

Pd(PEt_3)$_2$$Cl_2$(2.29 g, 7.00 mmol)のベンゼン溶液へブロモベンゼン(4.40 g, 28 mmol)と Mg(0.68 g, 28 mmol)から調製した PhMgBr のエーテル溶液を 0℃で加えて 1 時間反応させた。水を加えて、エーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥剤を濾別後減圧留去し、エーテル-ヘキサン混合溶媒から再結晶して白色結晶 Pd(PEt_3)$_2$$Ph_2$ (880 mg, 31 %)を得た。

次に、Pd(PEt_3)$_2$$Ph_2$ (100 mg, 0.24 mmol)をアセトンに溶かし、室温で 12.1 M の塩酸(0.02 mL)を加えて 3 時間反応させた。アセトンを減圧留去後、水を加えてエーテルで抽出した。抽出液を減圧留去した後、エーテル-ヘキサン混合溶媒から再結晶して白色結晶 **5** (43.5 mg, 39 %)を得た。

Yield: 39 %. ^1H NMR: δ 1.08 (dt, 18H, J_{P-H} = 15.9 Hz, J_{H-H} = 7.6 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.15-1.58 (m, 12H, P(CH_2CH_3)$_3$), 6.84 (t, 1H, J = 7.2 Hz, Ph), 6.96 (t, 2H, J = 7.2 Hz, Ph), 7.23(d, 2H, J = 7.2 Hz, Ph).

$^{31}P\{^{1}H\}$ NMR: δ 13.3 (s). Anal. Calcd for $C_{18}H_{35}P_2Cl$: C, 47.49; H, 7.75; P, 13.61; Cl.7.79; Pd, 23.37%. Found: C, 47.29; H, 7.80; P, 13.52; Cl, 7.85%.

2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニド(**3**)の合成

1) *N*-(2-ヨードフェニル)ホルムアミドの合成

2-ヨードアニリン(10.0 g, 45.6 mmol)をギ酸(100 mL)と無水酢酸(30 mL)の混合溶液に溶かし、60 ℃に加熱して 2 時間反応させた。溶媒を減圧留去した後、塩化メチレンに溶かして飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。有機相を分離して無水硫酸ナトリウムで乾燥後、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して白色固体(10.9 g, 97%)を得た。

^{1}H NMR: δ 6.86 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar), 6.95 (t, 1H, *J* = 7.0 Hz, Ar), 7.21 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz, Ar), 7.36 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz, Ar), 7.45(br, 1H, N*H*CHO), 7.80 (d, 1H, *J* = 6.6 Hz, Ar), 7.85 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 8.30 (dd, 1H, *J* = 8.3, 1.2 Hz), 8.49 (d, 1HH, *J* = 1.2 Hz), 8.66 (d, 1H, *J* = 11.0 Hz, NHC*H*O).

2) *N*-[2-(トリメチルシリルエチニル)フェニル]ホルムアミドの合成

N-(2-ヨードフェニル)ホルムアミド(6.39 g, 25.9 mmol)をジエチルアミン(200 mL)に溶かし、$Pd(PPh_3)_2Cl_2$(182 mg, 0.259 mmol)、トリメチルシリルアセチレン(3.82 g, 38.8 mmol)、触媒量のヨウ化銅を順に加えた後、室温で 5 時間反応させた。溶媒を減圧留去した後、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：塩化メチレン / ヘキサン = 1 / 5)により精製した。溶媒を減圧留去した後、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して淡黄色固体(3.83 g, 68%)を得た。

IR(KBr pellet): 3267 ($\nu_{N\text{-}H}$), 2960, 2897 ($\nu_{C(=O)\text{-}H}$), 2154 ($\nu_{C\equiv C}$) cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 0.30 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 6.99-7.12 (m, 1H, Ar), 7.22 (d, 0.3H, *J* = 8.1 Hz, Ar), 7.30-7.36 (m, 1H, Ar), 7.40-7.49 (m, 1H, Ar), 7.88 (br, 1H, N*H*CHO), 8.41 (d, 0.7H, *J* = 8.3 Hz, Ar), 8.49 (s, 0.7H, NHC*H*O), 8.84 (d, 0.3H, *J* = 11.2 Hz, NHC*H*O).

3) 2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニド(**3**)の合成

N-[2-(トリメチルシリルエチニル)フェニル]ホルムアミド(2.17 g, 10 mmol)を塩化メチレン(50 mL)に溶かし、ジイソプロピルアミン(4 mL)を加えた後、0 ℃に冷却してオキシ塩化リン(1.0 mL, 10.7 mmol)をシリンジで滴下した。30 分反応させた後、炭酸ナトリウム水溶液をゆっくり滴下して過剰のオキシ塩化リンを分解した。反応溶液を塩化メチレンで抽出し、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：塩化メチレン / ヘキサン = 1 / 5)により精製した。溶出液を約 5 mL まで室温で減圧留去した後、0 ℃で溶媒を真空下で留去し、褐色油状物(1.87 g, 94%)を得た。

IR(neat): 2165 ($\nu_{C\equiv C}$), 2121 ($\nu_{C\equiv N}$) cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 0.30 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 7.32-7.38 (m, 3H, Ar), 7.51-7.53 (m, 1H, Ar).

2-(2-プロピル)フェニルイソシアニド(**9**)の合成

N-(2-ヨードフェニル)ホルムアミド(2.08 g, 8.42 mmol)を用いて、トリメチルシリルアセチレンの代わりに 1-プロピン雰囲気下で反応させ、他は **2** と同様の方法で合成した。

Yield: 99%. IR(neat): 2242($\nu_{C\equiv C}$), 2122($\nu_{C\equiv N}$) cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 2.15 (s, 3H, CH_3), 7.29 (t, 1H, *J* = 7.3 Hz, Ar), 7.30 (t, 1H, *J* = 7.3 Hz, Ar), 7.35 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz, Ar), 7.45 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz, Ar). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR: δ 4.4 (s, CH_3), 74.5 (s, C≡C), 93.8 (s, C≡C), 122.3 (s, Ph), 126.3(s, Ph), 127.9 (s, Ph), 128.8 (s, Ph), 132.3 (s, Ph), 139.3 (s, Ph), 166.4 (s, C=N).

イミノアシルパラジウム錯体(**4**)の合成

1a (590 mg, 1.5 mmol)の塩化メチレン(30 mL)溶液中へ、**2** (299 mg, 1.5 mmol) を塩化メチレン(5 mL)に溶かして加え、室温で 2 時間反応させた。減圧下で溶媒を留去した後、ヘキサン(5 mL)に溶かして超音波を当てると沈殿が析出した。沈殿をろ取し、黄土色固体(742 mg, 83%)を得た。

IR(KBr pellet): 2153($\nu_{C\equiv C}$), 1557 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 0.24 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.06 (dt, 18H, $J_{P\text{-}H}$ = 17.1 Hz, $J_{H\text{-}H}$ = 7.7 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.75-1.81 (m, 12H, $P(CH_2CH_3)_3$), 2.52 (t, 3H, *J* = 1.1 Hz, $PdC(=N)CH_3$), 7.04 (dt, 1H, *J* = 7.7, 1.4 Hz, Ar), 7.23 (dt, 1H, *J* = 7.7, 1.4 Hz, Ar), 7.42 (dd, 1H, *J* = 7.7, 1.4 Hz, Ar), 7.97 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR: δ 0.1(s, $Si(CH_3)_3$), 8.3 (s, $P(CH_2CH_3)_3$), 15.4 (vt, *N* = 13 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 35.8 (t, *J* = 8 Hz, $C(=N)CH_3$), 98.6 (s, C≡CSi), 103.4 (s, C≡CSi), 116.7 (s, Ar), 117.7 (s, Ar), 124.0 (s, Ar), 128.5 (s, Ar), 132.8 (s, Ar), 152.5 (t, *J* = 2 Hz, Ar), 194.1 (t, *J* = 5 Hz, C=N). $^{31}P\{^{1}H\}$ NMR: δ 13.9 (s). Anal. Calcd for $C_{25}H_{46}ClNP_2PdSi$: C, 50.68; H, 7.83; N, 2.36%. Found: C, 50.74; H, 8.02; N, 2.27%.

(**11**)の合成

1a(393 mg, 1.0 mmol)と **9**(141 mg, 1.0 mmol)を **4** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末 **11**(427 mg, 80%)を得た。

IR(KBr pellet): 2229 ($\nu_{C\equiv C}$), 1557 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 1.06 (dt, 18H, $J_{P\text{-}H}$ = 16.3 Hz, $J_{H\text{-}H}$ = 7.5 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.75-1.81 (m, 12H, $P(CH_2CH_3)_3$), 2.07 (s, 3H, $PdC(=N)CH_3$), 2.55 (s, 3H, $C\equiv CCH_3$), 7.03 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar), 7.20 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar), 7.36 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar), 7.98 (d, 1H, *J*

= 7.7 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 8.3 (s, $P(CH_2CH_3)_3$), 15.6 (vt, N_{P-C} = 13 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 22.7 (s, $C(=N)CH_3$), 31.6 (s, $C{\equiv}CCH_3$), 78.1 (s, $C{\equiv}CCH_3$), 90.3 (s, $C{\equiv}CCH_3$), 117.1 (s, Ar), 121.1 (s, Ar), 124.3 (s, Ar), 127.7 (s, Ar), 132.8 (s, Ar), 152.2 (s, Ar), 194.0 (s, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 13.8 (s). Anal. Calcd for $C_{23}H_{40}ClNP_2Pd$: C, 51.70; H, 7.54; N, 2.62; P, 11.59; Cl, 6.63; Pd, 19.91%. Found: C, 51.98; H, 7.54; N, 2.55; P, 11.34; Cl, 6.84%.

(**12**)の合成

3(299 mg, 1.5 mmol)を THF に溶かし、-78 ℃で 1 M のテトラブチルアンモニウムフルオリド (1.5 mL, 1.5 mmol)を滴下して 30 分反応させ、そのままアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：塩化メチレン)で精製した。反応溶液を濃縮すると分解するので、そのまま次の反応に用いた。

2-(エチニル)フェニルイソシアニド(**10**)と **1a**(393 mg, 1.0 mmol)を **4** の合成と同様に反応させて黄色粉末 **12**(317 mg, 61%)を得た。

IR(KBr pellet): 2162 ($\nu_{C{\equiv}C}$), 1558 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 1.06 (dt, 18H, J_{P-H} = 16.3 Hz, J_{H-H} = 8.3 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.75-1.79 (m, 12H, $P(CH_2CH_3)_3$), 2.55 (s, 3H, $PdC(=N)CH_3$), 3.27 (s, 1H, C≡CH), 7.07 (t, 1H, J = 6.8 Hz, Ar), 7.26 (t, 1H, J = 6.8 Hz, Ar), 7.47 (d, 1H, J = 6.8 Hz, Ar), 8.09 (d, 1H, J = 8.3 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 8.3 (s, $P(CH_2CH_3)_3$), 15.5 (vt, N= 13 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 36.2 (s, $C(=N)CH_3$), 81.5 (s, C≡C), 82.2 (s, C≡C), 117.0 (s, Ar), 117.1 (s, Ar), 124.4 (s, Ar), 129.0 (s, Ar), 133.5 (s, Ar), 152.9 (s, Ar), 195.9 (s, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 13.9 (s).

(**17**)の合成

15(300 mg, 0.81 mmol)と **3**(162 mg, 0.81 mmol)を **4** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末 **17**(355 mg, 67%)を得た。

IR(KBr pellet): 2154 ($\nu_{C{\equiv}C}$), 1557 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 0.17 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.99 (dt, 18H, J_{P-H} = 15.4 Hz, J_{H-H} = 7.8 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.54-1.63 (m, 12H, $P(CH_2CH_3)_3$), 7.10 (t, 1H, J = 7.6 Hz, Ar), 7.33 (t, 1H, J = 7.6 Hz, Ar), 7.37-7.38 (m, 3H, Ph), 7.49 (d, 1H, J = 7.6 Hz, Ar), 8.37 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Ar), 8.47-8.49 (m, 2H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 0.12 (s, $Si(CH_3)_3$), 8.2 (s, $P(CH_2CH_3)_3$), 15.7 (vt, N= 13 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 99.3 (s, $C{\equiv}CSi(CH_3)_3$), 103.8 (s, $C{\equiv}CSi(CH_3)_3$), 116.1 (s, Ar), 119.1 (s, Ar), 124.7 (s, Ar), 127.6 (s, Ar), 128.8 (s, Ar), 129.9 (s, Ar), 131.2 (s, Ar), 132.9 (s, Ar), 144.6 (t, J = 6 Hz, Ar), 153.1 (s, Ar), 191.3 (s, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 10.6 (s). Anal. Calcd for $C_{30}H_{48}ClNP_2PdSi$: C, 55.05; H, 7.39; Cl, 5.42; N, 2.14; P, 9.46%. Found: C, 55.30; H, 7.47; Cl, 5.66; N, 2.12; P, 9.58%.

(**18**)の合成

16(300 mg, 0.63 mmol)と **3**(150 mg, 0.75 mmol) を **4** の合成時と同様に反応させた。アルミナカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒：塩化メチレン)で精製後、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶し黄色結晶 **18**(184 mg, 43%)を得た。

IR(KBr pellet): 2175 ($\nu_{C{\equiv}C}$), 2152 ($\nu_{C{\equiv}C}$), 1539 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 0.24 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.09 (dt, 18H, J_{P-H} = 16.1 Hz, J_{H-H} = 7.9 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.74-1.81 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.85-1.92 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 7.11 (dt, 1H, J = 7.6, 0.7 Hz, Ar), 7.26-7.31 (m, 1H, Ar), 7.36-7.38 (m, 3H, $C{\equiv}C(C_6H_5)$), 7.47 (dd, 1H, J = 7.6, 1.3 Hz, Ar), 7.50 7.52 (m, 2H, $C{\equiv}C(C_6H_5)$), 8.16 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 0.0 (s, $Si(CH_3)_3$), 8.0 (s, $P(CH_2CH_3)_3$), 15.0 (vt, N = 13 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 91.2 (t, J = 7 Hz, $C{\equiv}CPh$), 97.4 (s, $C{\equiv}CPh$), 99.8 (s, $C{\equiv}CSi(CH_3)_3$), 103.2 (s, $C{\equiv}CSi(CH_3)_3$), 115.1, 118.5, 123.1, 125.2, 128.5, 128.5, 128.9, 131.6, 133.0 (s, Ar or Ph), 153.6 (t, J = 2 Hz, Ar), 194.1 (t, J = 5 Hz, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 13.8 (s). Anal. Calcd for $C_{32}H_{48}ClNP_2PdSi$: C, 56.64; H, 7.13; Cl, 5.22; N, 2.06; P, 9.13%. Found: C, 56.52; H, 7.21; Cl, 5.00; N, 1.98; P, 9.40%.

インドールパラジウム錯体((*E*)-**5a**)の合成

4(300 mg, 0.51 mmol)を塩化メチレンに溶かし、45 ℃で 19 時間加熱した。溶媒を減圧留去した後、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル)により精製し、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して淡黄色結晶(183 mg, 61%)を得た。

IR (KBr pellet): 1514 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 0.65 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.07 (dt, 18H, J_{P-H} = 17.1 Hz, J_{H-H} = 7.6 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.48-1.56 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.67-1.75 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 2.56 (s, 3H, CH_3), 7.16 (dt, 1H, J = 7.4, 1.1 Hz, Ar), 7.32 (dt, 1H, J = 7.4, 1.1 Hz, Ar), 7.39 (d, 1H, J = 7.4 Hz, Ar), 9.39 (d, 1H, J = 7.4 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 5.1 (s, $Si(CH_3)_3$), 8.1 (s, $P(CH_2CH_3)_3$), 15.5 (vt, Np-c = 13 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 20.8 (s, $C(=N)CH_3$), 118.3 (s, Ar), 121.9 (t, J = 2 Hz, Ar), 123.4 (s, Ar), 127.6 (s, Ar), 134.3 (s, Ar), 150.3 (t, J = 3 Hz, Ar), 155.3 (s, Pd-C=C), 161.6 (s, Pd-C=C), 208.5 (br, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 5.5 (s). Anal. Calcd for $C_{25}H_{46}ClNP_2PdSi$: C, 50.68; H, 7.82; N, 2.36%. Found: C, 51.05; H, 7.50; N, 2.39%.

インドールパラジウム錯体((*Z*)-**6a**)の合成

4 (660 mg, 1.11 mmol)のアセトン溶液(30 mL)にヘキサフルオロリン酸銀(338 mg, 1.34 mmol)を加えて室温で 30 分反応させた。反応溶液をアルゴン雰囲気下でろ過し、次にテトラ

エチルアンモニウムクロリド(740 mg, 4.47 mmol)を加えて室温で1時間反応させた。水(10 mL)を加えた後、塩化メチレンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤を炉別し、溶媒を減圧留去しアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル)により精製した。塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して淡黄色結晶(613 mg, 66%)を得た。

IR (KBr pellet): 1514 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 0.63 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.07 (dt, 18H, J_{P-H} = 17.1 Hz, J_{H-H} = 7.6 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.48-1.56 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.67-1.75 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 2.56 (s, 3H, CH_3), 7.16 (dt, 1H, J = 7.4, 1.1 Hz, Ar), 7.32 (dt, 1H, J = 7.4, 1.1 Hz, Ar), 7.39 (d, 1H, J = 7.4 Hz, Ar), 9.39 (d, 1H, J = 7.4 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ -0.1 (s, $Si(CH_3)_3$), 8.1 (s, $P(CH_2CH_3)_3$), 15.8 (vt, N = 13 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 19.6 (s, CH_3), 118.8, 123.3, 123.4, 126.0, 127.4 (s, Ar), 150.1 (t, J = 3 Hz, Ar), 155.1 (s, Pd-*C*=C), 168.2 (s, Pd-C=*C*), 208.7 (br, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 4.0 (s). Anal. Calcd for $C_{25}H_{46}ClNP_2PdSi$: C, 50.68; H, 7.82; N, 2.36%. Found: C, 50.92; H, 7.53; N, 2.15%.

((*E*)-**19**)の合成

17(65 mg, 0.1 mmol)を(*Z*)-**6a** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末(*E*)-**19**(49 mg, 76%)を得た。

IR (KBr pellet): 1505 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 0.09 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.08 (dt, 18H, J_{P-H} = 15.4 Hz, J_{H-H} = 7.6 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.56-1.63 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.71-1.79 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 7.28 (t, 1H, J = 7.3 Hz, Ar), 7.39 (t, 1H, J = 7.6 Hz, Ar), 7.42-7.48 (m, 6H, Ar and Ph), 9.59 (d, 1H, J = 7.6 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 5.3(s, $Si(CH_3)_3$), 8.2 (s, $P(CH_2CH_3)_3$), 15.9 (vt, N = 12.5 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 119.4 (s, Ar), 122.6 (s, Ar), 124.1 (s, Ar), 127.7 (s, Ar), 127.9 (s, Ph), 129.1 (s, Ph), 130.2 (s, Ph), 134.3 (s, Ar), 138.3 (s, Ph), 149.7 (s, Ar), 154.4 (s, Pd-*C*=C), 163.8 (s, Pd-C=*C*), 204.3 (br, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 5.5 (s). Anal. Calcd for $C_{30}H_{48}ClNP_2PdSi$: C, 55.05; H, 7.39; Cl, 5.42; N, 2.14; P, 9.46%. Found: C, 54.89; H, 7.18; Cl, 5.62; N, 2.23; P, 9.27%.

((*Z*)-**21**)の合成

18(300 mg, 0.524 mmol) を(*Z*)-**6a** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末(*Z*)-**21**(129 mg, 43%)を得た。

IR (KBr pellet): 2183 ($\nu_{C\equiv C}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 0.64 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.03 (dt, 18H, J_{P-H} = 15.1 Hz, J_{H-H} = 7.6 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.64-1.74 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 1.85-1.93 (m, 6H, $P(CH_2CH_3)_3$), 7.23 (t, 1H, J = 8.1 Hz, Ar), 7.33 (t, 1H, J = 7.6 Hz, Ar), 7.37-7.39 (m, 3H, Ph), 7.57 (t, 2H, J = 6.5 Hz, Ar), 8.07-8.09 (m, 2H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 3.3(s, $Si(CH_3)_3$), 8.1 (vt, N = 2 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 16.1 (vt, N = 12 Hz, $P(CH_2CH_3)_3$), 88.1, 101.7, 120.3, 122.5, 123.1, 125.0, 126.3, 126.6, 128.3, 129.3, 133.0, 150.7 (t, J = 3 Hz, Ar), 156.4 (t, J = 2 Hz, Pd-*C*=C), 156.5 (s, Pd-C=*C*), 218.5 (t, J = 7 Hz, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 3.3 (s). Anal. Calcd for $C_{32}H_{48}ClNP_2PdSi$: C, 56.64; H, 7.13; N, 2.06%. Found: C, 56.77; H, 7.06; N, 2.15%.

1b と **3** の反応((*E*)-**5b**)

1b (13.6 mg, 0.02 mmol)と **3** (4.0 mg, 0.02 mmol)をNMRチューブ内で$CDCl_3$ (0.6 mL)に溶かし室温で反応させた。生成物が不安定であったため、単離する事ができなかった。

^1H NMR: δ 0.12 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 2.08 (s, 3H, $PdC(=N)CH_3$), 6.19 (t, 1H, J = 7.3 Hz, Ar), 6.96 (t, 1H, J = 7.3 Hz, Ar), 7.10 (d, 1H, J = 7.3 Hz, Ar), 7.76-7.32 (m, 30H, PPh_3), 8.93 (d, 1H, J = 7.3 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 4.1 (s, $Si(CH_3)_3$), 20.0 (s, $C(=N)CH_3$), 117.8 (s, Ar), 122.3 (s, Ar), 123.1 (s, Ar), 126.9 (s, Ar), 127.9 (s, PPh_3), 128.1 (s, PPh_3), 128.2 (s, PPh_3), 128.5 (s, PPh_3), 130.2 (s, PPh_3), 130.6 (s, PPh_3), 131.9 (s, PPh_3), 132.1 (s, PPh_3), 132.1 (s, PPh_3), 134.8-135.0 (br, PPh_3 and Ar), 152.0 (s, Ar), 154.5 (s, Pd-*C*=C), 162.3 (s, Pd-C=*C*), 212.9 (s, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 19.3 (s).

1c と **3** の反応((*E*)-**5c**)

1c (11.1 mg, 0.02 mmol)と **3** (4.0 mg, 0.02 mmol)を(*E*)-**5b** の合成と同様の方法で反応させた。

^1H NMR: δ 0.10 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.79 (d, 3H, J_{P-H} = 3.5 Hz, $PPh_2(CH_3)$), 1.80 (d, 3H, J_{P-H} = 3.5 Hz, $PPh_2(CH_3)$), 2.14 (s, 3H, $PdC(=N)CH_3$), 6.89 (t, 1H, J = 7.4 Hz, Ar), 7.24-7.40 (m, 14H, $PPh_2(CH_3)$ and Ar), 7.46-7.61 (m, 8H, $PPh_2(CH_3)$), 9.45 (d, 1H, J = 7.6 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 4.2 (s, $Si(CH_3)_3$), 14.0 (t, J_{P-C} = 14.9 Hz, $PPh_2(CH_3)$), 20.1 (s, $C(=N)CH_3$), 118.5 (s, Ar), 122.2 (s, Ar), 123.5 (s, Ar), 127.8 (s, Ar), 128.1 (d, J = 5.0 Hz, $PPh_2(CH_3)$), 128.1 (d, J = 5.0 Hz, $PPh_2(CH_3)$), 130.2 (br, $PPh_2(CH_3)$), 133.3 (d, J = 5.6 Hz, $PPh_2(CH_3)$), 133.3 (d, J = 5.6 Hz, $PPh_2(CH_3)$), 134.8 (s, Ar), 151.1 (s, Ar), 155.4 (s, Pd-*C*=C), 162.2 (s, Pd-C=*C*), 212.3 (s, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 3.2 (s).

1d と **3** の反応((*E*)-**5d**)

1d (8.7 mg, 0.02 mmol)と **3** (4.0 mg, 0.02 mmol)を(*E*)-**5b** の合成と同様の方法で反応させた。

^1H NMR: δ 0.07 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 1.32 (d, 3H, J_{P-H} = 3.7 Hz, $PPh(CH_3)_2$), 1.33 (d, 3H, J_{P-H} = 3.7 Hz, $PPh(CH_3)_2$), 1.83 (d, 3H, J_{P-H} = 3.7 Hz, $PPh(CH_3)_2$), 1.84 (d, 3H, J_{P-H} = 3.7 Hz, $PPh(CH_3)_2$), 2.29 (s, 3H, $PdC(=N)CH_3$), 7.20 (t, 1H, J = 7.3 Hz, Ar), 7.29-7.39 (m, 8H, $PPh(CH_3)_2$, Ar), 7.47-7.52 (m, 4H, $PPh(CH_3)_2$), 9.48 (d, 1H, J = 7.6 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 3.8 (s, $Si(CH_3)_3$), 12.8 (vt, N = 15 Hz,

PPh(CH_3)$_2$), 15.2 (vt, N = 15 Hz, PPh(CH_3)$_2$), 20.2 (s, C(=N)CH_3), 119.0 (s, Ar), 121.2 (s, Ar), 124.0 (s, Ar), 127.9 (s, Ar), 128.4 (d, J = 5 Hz, PPh(CH$_3$)$_2$), 128.4 (d, J = 5 Hz, PPh(CH$_3$)$_2$), 130.0 (s, PPh(CH$_3$)$_2$), 131.0 (d, J = 5.0 Hz, PPh(CH$_3$)$_2$), 131.0 (d, J = 5 Hz, PPh(CH$_3$)$_2$), 135.1 (s, Ar), 150.6 (s, Ar), 155.7 (s, Pd-C=C), 162.4 (s, Pd-C=C), 212.4 (s, C=N). ^{31}P{^{1}H} NMR: δ -10.8 (s).

((*Z*)-**6h**)の合成

1h (844 mg, 1.52 mmol)の塩化メチレン(30 mL)溶液に、**3**(303 mg, 1.52 mmol)の塩化メチレン(5 mL)溶液を加えて 30 分、室温で反応させた。溶媒を減圧留去した後、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して淡黄色粉末(787 mg, 69%)を得た。

IR (KBr pellet): 1529 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 0.39 (s, 9H, Si(CH$_3$)$_3$), 1.90-2.1 (m, 2H, PCH$_2$), 2.50-2.70 (m, 2H, PCH$_2$), 2.61 (s, 3H, CH$_3$), 6.80-8.00 (m, 24H, Ph and Ar). ^{13}C{^{1}H} NMR: δ 2.5 (s, Si(CH$_3$)$_3$), 21.9 (dd, $J_{P\text{-}C}$ = 11, 28 Hz, PCH$_2$), 22.5 (s, CH$_3$), 30.4 (dd, $J_{P\text{-}C}$ = 22, 34 Hz, PCH$_2$), 118.0, 122.7, 123.0, 125.5, 127.9, 128.0, 128.9, 129.0, 129.1, 130.9, 131.0, 132.0, 132.1, 132.3, 132.4, 132.8, 132.9, 133.1, 133.2, 133.6, 133.9, 134.0, 151.2 (s, Ar), 155.9 (s, Pd-C=C), 169.3 (s, Pd-C=C), 218.0 (br, C=N). ^{31}P{^{1}H} NMR: δ 29.0 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 36 Hz), 46.5 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 36 Hz). Anal. Calcd for $C_{39}H_{40}ClNP_2PdSi$: C, 62.07; H, 5.34; N, 1.86; P, 8.21; Cl, 4.70%. Found: C, 62.05; H, 5.61; N, 1.98; Cl, 4.47; P, 8.02%.

((*E*)-**5i**, (*Z*)-**6i**)の合成

1i (300 mg, 0.53 mmol)と **2** (105 mg, 0.53 mmol) を(*Z*)-**6h** の合成と同様の方法で反応させて黄色結晶(*E*)-**5i**, (*Z*)-**6i** (356 mg, 88%)を得た。((*E*)-**5i** : (*Z*)-**6i** = 12 : 88) (*E*)-**5i** は ^{31}P{^{1}H} NMR のみ示す。

IR (KBr pellet): 1520 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 0.32 (s, 9H, Si(CH$_3$)$_3$), 2.02-2.30 (m, 2H, PCH$_2$CH$_2$CH$_2$P), 2.39-2.48 (m, 1H, PCH$_2$CH$_2$CH$_2$P), 2.53-2.69 (m, 3H, PCH$_2$CH$_2$CH$_2$P), 3.24 (s, 3H, CH$_3$), 6.77-6.86 (m, 2H, Ph), 6.88-6.94 (m, 4H, Ph), 7.04 (t, 1H, J = 7.3 Hz, Ar), 7.12-7.16 (m, 4H, Ph), 7.38-7.42 (m, 4H, Ph), 7.49 (dd, 2H, J = 7.3, 11.7 Hz, Ph), 7.52-7.60 (m, 5H, Ar, Ph), 7.91 (t, 2H, J = 8.3 Hz, Ar). ^{13}C{^{1}H} NMR: δ 2.8 (s, Si(CH$_3$)$_3$), 18.5 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 34 Hz, PCH$_2$CH$_2$CH$_2$P), 23.1 (s, CH$_3$), 26.2 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 20 Hz, PCH$_2$CH$_2$CH$_2$P), 28.2 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 29 Hz, PCH$_2$CH$_2$CH$_2$P), 117.4, 117.8, 122.5, 125.0, 127.4, 127.5, 128.1, 128.2, 128.3, 128.6, 128.7, 129.3, 129.7, 130.2, 131.4, 131.6, 131.7, 132.6, 132.7, 132.8, 134.5, 134.6, 150.0, 155.7 (s, Ar), 162.2(s, Pd-C=C), 169.2 (s, Pd-C=C), 217.8 (br, C=N). ^{31}P{^{1}H} NMR: (*E*)-**5i** δ 16.9 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 63 Hz), -9.6 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 63 Hz), (*Z*)-**6i** δ 14.0 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 63 Hz), -8.0 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 63 Hz). Anal. Calcd for $C_{40}H_{42}ClNP_2PdSi$: C, 62.5; H, 5.51; N, 1.82; P, 8.06; Cl, 4.61%. Found: C, 62.22; H, 5.75; N, 1.76; Cl, 4.55; P, 7.95%.

((*Z*)-**6j**)の合成

1j (300 mg, 0.96 mmol)と **3** (191 mg, 0.96 mmol)を(*Z*)-**6h** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末(*Z*)-**6j**(437 mg, 89%)を得た。

^{1}H NMR: δ 0.64 (s, 9H, Si(CH$_3$)$_3$), 3.35 (s, 3H, CH$_3$), 7.15 (dt, 1H, J = 1.0, 7.6 Hz, Ar), 7.25 (dt, 1H, J = 1.0, 8.8 Hz, Ar), 7.36 (dt, 1H, J = 1.0, 5.8 Hz, Ar), 7.42 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 7.62-7.67 (m, 2H, bpy), 8.17-8.03 (m, 4H, bpy), 8.24 (d, 1H, J = 4.9 Hz, bpy), 9.31 (d, 1H, J = 4.9 Hz, bpy). ^{13}C{^{1}H} NMR: δ 1.7 (s, Si(CH$_3$)$_3$), 22.7 (s, C(=N)CH_3), 118.5 (s, Ar), 121.9 (s, Ar), 122.7 (s, Ar), 123.0 (s, Ar), 123.6 (s, Ar), 126.2 (s, Ar), 126.6 (s, Ar), 126.8 (s, Ar), 128.1 (s, Ar), 139.4 (s, Ar), 139.5 (s, Ar), 149.0 (s, Ar), 150.0 (s, Ar), 152.6 (s, Ar), 155.5 (s, Ar), 155.8 (s, Pd-C=C), 169.2 (s, Pd-C=C), 209.8 (br, C=N(Indol)). Anal. Calcd for $C_{23}H_{24}N_3SiClPd$: C, 53.91; H, 4.72; N, 8.20%. Found: C, 53.90; H, 4.52; N, 8.27%.

キノリン錯体(**14**)の合成.

イミノアシル錯体 **4**(148 mg, 0.25 mmol)を溶かしたTHF(5 mL)溶液に-78℃で1.0 M の Bu_4NF (0.3 ml, 0.3 mmol)を加えて 10 分間撹拌した後、ゆっくり室温に昇温し 1 時間反応させた。溶媒を減圧留去した後、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：塩化メチレン)により精製し、塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して黄色粉末(4 mg, 0.03%)を得た。

^{1}H NMR: δ 1.03 (dt, 18H, $J_{P\text{-}H}$ = 7.9, 16.3 Hz, P(CH$_2$CH_3)$_3$), 1.37-1.54 (m, 12H, P(CH_2CH$_3$)$_3$), 2.61 (s, 3H, CH$_3$), 7.38 (s, 1H, Ar), 7.36 (dt, 1H, J = 7.4, 1.2 Hz, Ar), 7.56 (ddd, 1H, J = 8.4, 6.8, 1.2 Hz, Ar), 7.85 (dd, 1H, J = 1.2, 8.4 Hz, Ar), 7.36 (dd, 1H, J = 8.4, 1.2 Hz, Ar). ^{13}C{^{1}H} NMR: δ 8.0 (s, P(CH$_2$$CH_3$)$_3$), 14.1 (vt, Np-c = 13 Hz, P(CH_2CH$_3$)$_3$), 25.0 (s, C(=N)CH_3), 123.8 (s, Ar), 128.6(s, Ar), 128.6 (s, Ar), 130.5 (s, Ar), 133.2 (s, Ar), 134.2 (s, Ar), 147.0 (s, Ar), 155.4 (s, Ar), 173.3 (s, Ar). ^{31}P{^{1}H} NMR: δ 13.8 (s). Anal. Calcd for $C_{22}H_{38}NP_2ClPd$: C, 50.78; H, 7.36; N, 2.69%. Found: C, 50.53; H, 7.13; N, 2.58%.

(*E*)-**5a** と **3** の反応(**26** の合成)

(*E*)-**5a**(300 mg, 0.51 mmol)と **3**(131 mg, 0.66 mmol)のアセトン溶液(30 mL)にヘキサフルオロリン酸銀(128 mg, 0.51 mmol)を加えて、30 分間室温で反応させた。沈殿を炉別し、水を加え

て塩化メチレンで抽出した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去し黄色粉末(451 mg, 98%)を得た。

IR(KBr pellet): 1528 ($\nu_{C=N}$), 2178 ($\nu_{C\equiv N}$), 2178($\nu_{C\equiv C}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 0.32 (s, 9H, C≡CSi$(CH_3)_3$), 0.63 (s, 9H, Si$(CH_3)_3$), 1.15 (dt, 18H, $J_{P\text{-}H}$ = 15.6 Hz, $J_{H\text{-}H}$ = 7.6 Hz, P$(CH_2CH_3)_3$), 1.69-1.75 (m, 12H, P$(CH_2CH_3)_3$), 2.60 (s, 3H, C(=N)CH_3), 7.25 (t, 1H, J = 7.3 Hz, Ar(Indol)), 7.37 (d, 1H, J = 7.3 Hz, Ar(Indol)), 7.42 (t, 1H, J = 7.3 Hz, Ar(Indol)), 7.58 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 7.64 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 7.67 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 7.75 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 8.47 (d, 1H, J = 7.6 Hz, Ar(Indol)). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 0.1 (s, C≡CSi$(CH_3)_3$), 5.1 (s, Si$(CH_3)_3$), 8.5 (s, P$(CH_2CH_3)_3$), 17.0 (br, P$(CH_2CH_3)_3$), 21.0 (s, C(=N)CH_3), 99.0 (s, C≡CSi), 103.7 (s, C≡CSi), 119.5 (s, Ar), 120.7 (s, Ar), 120.8 (s, Ar), 124.5 (s, Ar), 125.4 (s, Ar), 128.1 (s, Ar), 129.2 (s, Ar), 131.3 (s, Ar), 131.9 (s, Ar), 134.4 (s, Ar), 135.1 (s, Ar), 145.9 (br, C≡N), 152.9 (s, Ar), 155.6 (s, Pd-C=C), 163.0 (s, Pd-C=C), 201.0 (br, C=N(Indol)). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 12.4 (s), -143.8 ($J_{P\text{-}F}$ = 712 Hz). Anal. Calcd for $C_{37}H_{59}F_6N_2P_3PdSi_2$: C, 49.3; H, 6.60; N, 3.11; P, 10.31; F, 12.65%. Found: C, 49.47; H, 6.56; N, 3.13; F, 12.51; P, 10.54%.

2-(エテニル)フェニルイソシアニド(**27**)の合成

N-(2-ヨードフェニル)ホルムアミド(600 mg, 2.43 mmol)と $Pd(PPh_3)_4$ (28 mg, 1 mol%)をトルエンに溶かし、トリブチル(ビニル)スズ(0.78 mL, 2.67 mmol)を加えて 100 ℃で 19 時間反応させた。反応溶液にフッ化カリウム水溶液を加えて、塩化メチレンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：塩化メチレン)により精製し、2-(エテニル)フェニルホルムアミド(300 mg, 84%)を得た。

2-(エテニル)フェニルホルムアミド(300 mg, 2.04 mmol)を **2** の合成と同様の方法で反応させて無色油状物 **27** (216 mg, 82%)を得た。

IR (neat): 2119 ($\nu_{C\equiv N}$), 1628 ($\nu_{C=C}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 5.45 (d, 1H, J = 11.0 Hz, *trans*-ArHC=CH*H*), 5.88 (d, 1H, J = 17.6 Hz, *cis*-ArHC=CH*H*), 7.05 (dd, 1H, J = 11.0, 17.6 Hz, Ar*H*C=CH_2), 7.28 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 7.37 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 7.38 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 7.62 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 117.9 (s, ArHC=CH_2), 124.4 (s, Ar), 125.4 (s, Ar), 126.8 (s, Ar), 128.2 (s, Ar), 129.1 (s, Ar), 130.7 (s, ArH*C*=CH_2), 133.5 (s, Ar), 166.9 (s, C≡N).

2-(メトキシカルボニルエテニル)フェニルイソシアニド(**28**)の合成

N-(2-ヨードフェニル)ホルムアミド(2.47 g, 10 mmol)と $Pd(OAc)_2$ (112 mg, 5 mol%)、PPh_3(263 mg, 10 mol%)を NEt_3(40 mL)に溶かし、アクリル酸メチル(2.15 g, 25 mmol)を加えて 100 ℃で 48 時間反応させた。反応溶液に塩酸を加えた後、塩化メチレンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル)により精製し、2-(メトキシカルボニルエテニル)フェニルホルムアミド(1.29 g, 59%)を得た。

2-(メトキシカルボニルエテニル)フェニルホルムアミド(620 mg, 3.02 mmol)を **2** の合成と同様の方法で反応させて無色固体 **28** (413 mg, 73%)を得た。

IR (neat): 2123 ($\nu_{C\equiv N}$), 1715 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=C}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 3.84 (s, 3H, CH_3), 6.55 (d, 1H, J = 16.1 Hz, ArHC=C*H*), 7.40-7.47 (m, 3H, Ar), 7.67-7.68 (m, 1H, Ar), 7.99 (d, 1H, J = 16.1 Hz, Ar*H*C=CH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 51.9 (s, CH_3), 121.8, 125.9, 126.8, 127.6, 129.5, 130.6, 130.7, 137.7, 166.2 (s, C=O), 168.7 (s, C≡N). Anal. Calcd for $C_{11}H_7NO_2$: C, 70.58; H, 4.85; N, 7.48%. Found: C, 70.25; H, 4.87; N, 7.25%.

(**29**)の合成

1a (393 mg, 1.00 mmol)と **27** (129 mg, 1.00 mmol) を **4** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末 **29** (449 mg, 86%)を得た。

IR (KBr pellet): 1557 ($\nu_{C=N}$), 1601 ($\nu_{C=C}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 1.04 (dt, 18H, $J_{P\text{-}H}$ = 16.1 Hz, $J_{H\text{-}H}$ = 8.1 Hz, P$(CH_2CH_3)_3$), 1.69-1.75 (m, 12H, P$(CH_2CH_3)_3$), 2.53 (s, 3H, Pd-C(=N)CH_3), 5.22 (d, 1H, J = 11.0 Hz, *trans*-ArHC=CH*H*), 5.67 (d, 1H, J = 17.6 Hz, *cis*-ArHC=CH*H*), 7.10 (t, 1H, J = 7.7 Hz, Ar), 7.20 (t, 1H, J = 7.7 Hz, Ar), 7.26 (dd, 1H, J = 11.0, 17.6 Hz, Ar*H*C=CH_2), 7.52 (d, 1H, J = 7.7 Hz, Ar), 8.12 (d, 1H, J = 7.7 Hz, Ar). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 9.7 (s, P$(CH_2CH_3)_3$), 16.9 (vt, N = 12 Hz, P$(CH_2CH_3)_3$), 37.6 (t, J = 9 Hz, Pd-C(=N)-CH_3), 114.8 (s, ArHC=CH_2), 118.6 (s, ArH*C*=CH_2), 126.5 (s, Ar), 126.7 (s, Ar), 129.3 (s, Ar), 132.7 (s, Ar), 135.5 (s, Ar), 149.1 (s, Ar), 194.1 (s, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 13.6 (s). Anal. Calcd for $C_{22}H_{40}ClNP_3Pd$: C, 50.59; H, 7.72; N, 2.68; P, 11.86; Cl, 6.79%. Found: C, 50.83; H, 7.46; N, 2.87; P, 11.68; Cl, 6.55%.

(**30**)の合成

1a (393 mg, 1.00 mmol)と **27** (187 mg, 1.00 mmol) を **4** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末 **30** (563 mg, 97%)を得た。

IR (KBr pellet): 1562 ($\nu_{C=N}$), 1709 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 1.04 (dt, 18H, $J_{P\text{-}H}$ = 16.1 Hz, $J_{H\text{-}H}$ = 7.8 Hz, P$(CH_2CH_3)_3$), 1.69-1.75 (m, 12H, P$(CH_2CH_3)_3$), 2.56 (s, 3H, Pd-C(=N)-CH_3), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 6.44 (d, 1H, J = 16.2 Hz, ArHC=C*H*), 7.14 (t, 1H, J = 7.9 Hz, Ar), 7.33 (t, 1H, J = 7.9 Hz, Ar), 7.56 (d, 1H,

J = 7.9 Hz, Ar), 8.19 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar). 8.27 (d, 1H, J = 16.2 Hz, Ar*H*C=CH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 8.2 (s, P(CH_2CH_3)$_3$), 15.5 (vt, N = 13 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 36.4 (s, Pd-C(=N)-CH_3), 51.5 (s, OCH_3), 117.4 (s, ArHC=CH), 117.5 (s, ArHC=CH), 125.0 (s, Ar), 127.0 (s, Ar), 130.4 (s, Ar), 142.5 (s, Ar), 149.3 (s, Ar), 167.7 (s, C=O), 195.4 (s, C=N). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 13.9 (s). Anal. Calcd for $C_{24}H_{42}ClNO_2P_2Pd$: C, 49.67; H, 7.29; N, 2.41; Cl, 6.11; P, 10.67%. Found: C, 49.95; H, 7.29; N, 2.37; Cl, 6.32; P, 10.40%.

(**31a**)の合成

29 (237 mg, 0.45 mmol)を0 ℃で(*Z*)-**6a** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末 **31a** (142 mg, 50%)を得た。

IR (KBr pellet): 3394 ($\nu_{N\text{-}H}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 0.61 (dt, 9H, $J_{P\text{-}H}$ = 16.1 Hz, $J_{H\text{-}H}$ = 7.8 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.17 (dt, 9H, $J_{P\text{-}H}$ = 16.1 Hz, $J_{H\text{-}H}$ = 7.8 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.06-1.20 (m, 3H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.26 1.40 (m, 3H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.79-1.92 (m, 6H, P(CH_2CH_3)$_3$), 2.34 (dd, 3H, J = 1.7 Hz, 4.4 Hz, Pd-C(=N)CH_3), 2.54-2.58 (m, 1H, Pd-CH_2), 3.38 (dd, 1H, J = 5.1 Hz, 7.3 Hz, Pd-CH_2), 7.16 (t, 1H, J = 7.9 Hz, Ar), 7.25 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar), 7.31 (t, 1H, J = 7.9 Hz, Ar), 7.64 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar), 10.36 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 8.1 (s, P(CH_2CH_3)$_3$), 9.4 (s, P(CH_2CH_3)$_3$), 14.4 (s, CH_3), 14.8 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 20 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 19.7 (dd, $J_{P\text{-}C}$ = 23, 2 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 34.8 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 35 Hz, Pd-CH_2), 90.2 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 6 Hz, Pd-CH_2-*C*), 114.3 (s, Ar), 118.7 (s, Ar), 123.3 (s, Ar), 126.5 (s, Ar), 129.2 (s, Pd-CH_2-C-*C*), 139.0 (s, Ar), 144.0 (d, $J_{P\text{-}C}$ = 6 Hz, CH_3-*C*). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ -143.3 (sept, J = 713 Hz), 7.1 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 29 Hz), 29.8 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 29 Hz). Anal. Calcd for $C_{22}H_{40}F_6NP_3Pd$: C, 41.82; H, 6.38; N, 2.22; P, 14.04; F, 18.04%. Found: C, 41.92; H, 6.24; N, 2.07; P, 14.60; F, 18.11%.

(*syn, anti*-**32a**)の合成

30 (300 mg, 0.52 mmol) を0℃で(*Z*)-**6a** の合成と同様の方法で反応させて *syn, anti* 異性体比71：29の混合物である黄色粉末 *syn, anti*-**32a** (237 mg, 66%)を得た。

IR (KBr pellet): 3398 ($\nu_{N\text{-}H}$), 1706 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}.

major: ^1H NMR: δ 0.64-0.72 (m, 9H, P(CH_2CH_3)$_3$), 0.89-1.01 (m, 3H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.12-1.21 (m, 9H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.24-1.35 (m, 3H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.79-1.92 (m, 6H, P(CH_2CH_3)$_3$), 2.38-2.37 (m, 3H, Pd-C(=N)-CH_3), 3.57 (d, 1H, J = 9.5 Hz, Pd-CH), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 7.23 (t, 1H, J = 8.0 Hz, Ar), 7.36 (t, 1H, J = 8.0 Hz, Ar), 7.67 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar), 8.43 (d, 1H, J = 8.0 Hz, Ar), 10.78 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 7.4 (s, P(CH_2CH_3)$_3$), 8.6 (s, P(CH_2CH_3)$_3$), 13.7 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 21 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 14.4 (d,

$J_{C\text{-}P}$ = 3 Hz, CH_3), 17.5 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 21 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 46.8 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 36 Hz, Pd-CH), 51.6 (s, OCH_3), 84.3 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 4 Hz, Pd-CH-*C*), 113.6 (s, Ar), 123.7 (s, Ar), 123.9 (s, Ar), 126.1 (s, Ar), 127.9 (s, Ar), 138.5 (s, Ar), 150.0 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 4 Hz, CH_3-*C*), 172.8 (s, C=O). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ -143.2 (sept, $J_{P\text{-}F}$ = 713 Hz), 10.8 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 50 Hz), 28.4 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 50 Hz)

minor : ^1H NMR: δ 0.60-0.69 (m, 9H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.10-1.20 (m, 3H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.12-1.21 (m, 9H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.38-1.48 (m, 3H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.90-2.01 (m, 6H, P(CH_2CH_3)$_3$), 2.79-2.81 (m, 3H, Pd-C(=N)-CH_3), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 4.51 (d, 1H, J = 9.5 Hz, Pd-CH), 7.19 (t, 1H, J = 7.1 Hz, Ar), 7.35 (d, 1H, J = 7.3 Hz, Ar), 7.67 (d, 1H, J = 8.1 Hz, Ar), 10.59 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 7.2 (s, P(CH_2CH_3)$_3$), 8.6 (s, P(CH_2CH_3)$_3$), 13.3 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 22 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 17.6 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 24 Hz, P(CH_2CH_3)$_3$), 18.1 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 3 Hz, CH_3), 45.4 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 38 Hz, Pd-CH), 51.6 (s, OCH_3), 83.8 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 6 Hz, Pd-CH-*C*), 113.8 (s, Ar), 117.4 (s, Ar), 123.3 (s, Ar), 126.2 (s, Ar), 129.8 (s, Ar), 137.9 (s, Ar), 146.0 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 4 Hz, CH_3-*C*), 171.0 (s, C=O). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ -143.2 (sept, $J_{P\text{-}F}$ = 713 Hz), 8.0 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 49 Hz), 31.0 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 49 Hz).

Anal. Calcd for $C_{24}H_{42}F_6NO_2P_3Pd$: C, 41.78; H, 6.14; F, 16.52; N, 2.03; P, 13.47%. Found: C, 41.50; H, 6.09; F, 16.40; N, 1.90; P, 13.31%.

(**31h**)の合成

1h (300 mg, 0.54 mmol)と **27** (69 mg, 0.54 mmol) を **6h** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末 **31h** (280 mg, 76%)を得た。

IR (KBr pellet): 3053 ($\nu_{N\text{-}H}$) cm^{-1}. ^1H NMR(-40 ℃): δ 1.80-1.91 (m, 2H, PCH_2), 2.09 (s, 3H, CH_3), 2.25-2.43 (m, 2H, PCH_2), 2.73-2.76 (m, 1H, Pd-CH_2), 3.50 (dd, 1H, J = 5.3 Hz, 7.9 Hz, Pd-CH_2), 6.40 (dd, 1H, J = 7.4 Hz, 10.9 Hz, Ar), 7.07 (t, 1H, J = 6.8 Hz, Ar), 7.17 (dd, 1H, J = 7.4 Hz, 10.9 Hz, Ar), 7.26-7.59 (m, 21H, P(C_6H_5)$_2$ and Ar), 13.5 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 13.9 (s, CH_3), 23.7 (dd, $J_{C\text{-}P}$ = 24, 11 Hz, PCH_2), 24.6 (dd, $J_{C\text{-}P}$ = 29, 13 Hz, PCH_2), 28.4 (dd, $J_{C\text{-}P}$ = 32, 16 Hz, PCH_2), 30.7 (dd, $J_{C\text{-}P}$ = 33, 24 Hz, PCH_2), 37.5 (d, $J_{C\text{-}P}$ = 44 Hz, Pd-CH_2), 89.2 (d, J = 7 Hz, PdCH_2-*C*), 114.7, 118.2, 122.3, 125.3, 128.8, 128.9, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 129.6 130.5, 130.7, 131.4, 131.7 , 132.0, 132.3, 132.5, 132.6, 133.1, 133.2, 133.3, 133.5, 133.6, 133.7 (s, Ar), 139.7 (s, C-NH), 145.2 (s, *C*-CH_3). $^{31}P\{^1H\}$ NMR(-10 ℃): δ 38.6 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 25 Hz), 51.1 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 25 Hz). Anal. Calcd for $C_{36}H_{34}ClNP_2Pd\cdot 0.7CH_2Cl_2$: C, 59.25; H, 4.80; N, 1.88%. Found: C, 59.35; H, 4.65; N, 1.97%.

(**31i**)の合成

1i (300 mg, 0.53 mmol)と **27** (68 mg, 0.53 mmol) を **6h** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末 **31i** (169 mg, 46%)を得た。

IR (KBr pellet): 3357 ($\nu_{N\text{-}H}$) cm^{-1}. ^1H NMR: (-30 ℃): δ 1.81-1.91 (m, 2H, $PCH_2CH_2CH_2P$), 2.11 (s, 3H, CH_3), 2.26 (br, 1H, PCH_2), 2.43 (br, 2H, PCH_2), 2.70 (br, 1H, PCH_2), 2.74-2.77 (m, 1H, Pd-CH_2), 3.47 3.50 (m, 1H, Pd-CH_2), 6.37-6.42 (m, 1H, Ar), 7.05-7.09 (m, 1H, Ar), 7.15-7.19 (m, 1H, Ar), 7.29-7.35 (m, 1H, Ar), 7.46-7.60 (m, 20H, $P(C_6H_5)_2$), 13.57 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 13.3 (s, CH_3), 18.9 (s, $PCH_2CH_2CH_2P$), 27.0 (d, J = 24 Hz, PCH_2), 28.3 (d, J = 25 Hz, PCH_2), 40.1 (d, J = 37 Hz, Pd-CH_2), 88.3 (d, J = 7 Hz, $PdCH_2$-*C*), 114.4 (s, Ar), 117.7 (s, Ar), 122.1 (s, Ar), 124.8 (s, Ar), 128.9 133.5 (m, Ar, $P(C_6H_5)_2$), 139.0 (s, C-NH), 147.1 (br, *C*-CH_3). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 5.46 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 51 Hz), 22.1 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 51 Hz). Anal. Calcd for $C_{37}H_{36}ClNP_2Pd\cdot CH_2Cl_2$: C, 58.26; H, 4.89; N, 1.79%. Found: C, 58.23; H, 5.24; N, 1.57%.

(**31j**)の合成

1j (300 mg, 0.96 mmol)と **27** (124 mg, 0.96 mmol) を **6h** の合成と同様の方法で反応させて黄色粉末 **31j** (326 mg, 77%)を得た。

IR (KBr pellet): 3391 ($\nu_{N\text{-}H}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 2.48 (s, 3H, CH_3), 2.75 (s, 1H, Pd-CH_2), 3.92 (s, 1H, Pd CH_2), 7.13 (t, 2H, J = 7.6 Hz, bpy), 7.36 (t, 2H, J = 7.7 Hz, bpy), 7.59 (d, 2H, J = 7.8 Hz, bpy), 7.80(d, 2H, J = 8.1 Hz, bpy), 7.95-8.05 (br, 2H, Ar), 8.95-8.98 (br, 2H, Ar), 13.50 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR(DMSO): δ 15.5 (s, CH_3), 31.0 (s, Pd-CH_2), 112.2, 121.3, 121.5, 124.3, 125.0, 125.3, 128.2, 128.4, 129.1, 138.5, 141.1, 142.3, 150.4, 150.8, 154.9, 156.3, 157.5 (s, Ar). Anal. Calcd for $C_{20}H_{18}ClN_3Pd\cdot 0.3CH_2Cl_2$: C, 52.13; H, 4.01; N, 8.98%. Found: C, 52.30; H, 4.30; N, 9.43%.

(**32i**)の合成

1i (300 mg, 0.53 mmol)と **28** (99 mg, 0.53 mmol) を **6h** の合成と同様の方法で反応させて塩化メチレン-クロロホルム-ヘキサン混合溶媒から再結晶を行い、*syn*、*anti* 異性対比 78：22 の混合物である黄色粉末 **32i** (160 mg, 40%)を得た。minor 体は $^{31}P\{^1H\}$ NMR のみ示す。

IR (KBr pellet): 3357 ($\nu_{N\text{-}H}$), 1701 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^1H NMR: major δ 1.45-1.52 (m, 1H, $PCH_2CH_2CH_2P$), 1.72-1.78 (m, 1H, $PCH_2CH_2CH_2P$), 2.26 (s, 3H, CH_3), 2.36-2.43 (m, 2H, PCH_2), 2.77-2.82 (m, 2H, Pd CH_2), 2.88 (s, 3H, OCH_3), 3.88 (d, 1H, = 10.2 Hz, Pd-CH), 6.56 (t, 1H, J = 9.1 Hz, Ar), 7.01 (t, 1H, J = 9.1 Hz, Ar), 7.11-7.66 (m, 21H, $P(C_6H_5)_2$ and Ar), 8.54 (d, 1H, J = 7.8 Hz, Ar), 13.58 (br, 1H, NH). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: major δ 14.2 (s, CH_3), 19.0 (s, $PCH_2CH_2CH_2P$), 26.6 (d, J = 24 Hz, PCH_2), 28.5 (d, J = 26 Hz, PCH_2), 50.8 (s, 1H, OCH_3), 51.5 (d, J = 35 Hz, Pd-CH), 83.8 (s, PdCH-*C*), 114.0, 123.0, 123.5, 124.9, 128.7, 128.8, 128.9, 129.0, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 130.8, 131.0, 131.3, 131.4, 131.9 , 132.0, 132.1, 132.7, 132.8 (s, Ar), 138.6 (s, C-NH), 153.0 (s, C-CH_3), 171.8 (s, C=O). $^{31}P\{^1H\}$ NMR(-40 ℃): δ major 7.9 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 78 Hz), 16.9 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 78 Hz) minor δ 9.4 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 75 Hz), 18.5 (d, $J_{P\text{-}P}$ = 75 Hz). Anal. Calcd for $C_{39}H_{38}ClNO_2P_2Pd\cdot 0.5CH_2Cl_2\cdot 0.5CHCl_3$: C, 55.95; H, 4.64; N, 1.63%. Found: C, 56.25; H, 4.89; N, 1.62%.

X 線結晶構造解析

錯体 **4**、**5a**、**6a**、**14**、**17**、**19**、**18**、**21**、**29**、**31a**、**32i** の塩化メチレン-ヘキサン溶液を冷蔵庫中に静置して、ゆっくりと溶媒を蒸発させることによって得られた単結晶をエポキシ樹脂でガラス棒の先に固定し、低温の窒素気流下で測定した。重原子法(SAPI91)で求めた初期構造を、等方性温度因子を用いてフルマトリクス最小二乗法により構造を精密化した後、水素原子を計算によって適切な位置に置き、異方性温度因子を用いて再度精密化を行った。結晶学的データを Table 2-7、2-8、2-9、2-10 にまとめた。

Table 2-7. Crystallografic data

complex	**4**•CH_2Cl_2	**5a**	**6a**
Chemical formula	$C_{26}H_{48}Cl_3NP_2PdSi$	$C_{25}H_{46}ClP_2PdSi$	$C_{25}H_{46}ClP_2PdSi$
Formula weight	677.47	592.54	592.54
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	hexagonal
Space group	$P2_1/n$	*Pnma*	$P6_3/m$
a/Å	15.705(3)	15.838(4)	20.811(4)
b/Å	11.122(3)	12.923(3)	
c/Å	20.765(3)	14.358(3)	12.970(3)
β/°	108.67(1)		
V/Å^3	3436(1)	2938.8(10)	4864(2)
Z	4	4	6
μ/cm^{-1}	9.16	8.85	8.02
Tolal data collected	8592	3790	4199
Unique data	8297 (R_{int} = 0.021)		3890 (R_{int} = 0.026)
Observed data	5519 ($I > 3.0\sigma(I)$)	2152 ($I > 3.0\sigma(I)$)	2252 ($I > 3.0\sigma(I)$)
R	0.059	0.059	0.040
R'	0.093	0.093	0.060

Table 2-8. Crystallografic data

complex	**14**	**17**	**19**
Chemical formula	$C_{22}H_{38}ClNP_2Pd$	$C_{30}H_{48}ClNP_2PdSi$	$C_{30}H_{48}ClNP_2PdSi$
Formula weight	520.35	654.60	654.60
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
Space group	*Pnma*	*Cc*	$P2_1/c$
a/Å	20.678(2)	19.834(4)	13.072(10)
b/Å	12.718(1)	12.309(3)	36.150(8)
c/Å	9.935(1)	14.593(3)	14.070(7)
β/°		110.54(2)	95.17(5)
V/Å^3	2612.7(4)	3336(1)	6622(5)
Z	4	4	8
μ/cm^{-1}	9.43	7.87	7.93
Tolal data collected	3394	3933	15821
Unique data		3828 (R_{int} = 0.031)	15173 (R_{int} = 0.024)
Observed data	2270 ($I > 3.0\sigma(I)$)	3747 ($I > 3.0\sigma(I)$)	11333 ($I > 3.0\sigma(I)$)
R	0.046	0.033	0.037
R'	0.058	0.042	0.052

Table 2-9. Crystallografic data.

complex	**18**	**21**
Chemical formula	$C_{32}H_{48}ClNP_2PdSi$	$C_{32}H_{48}ClNP_2PdSi$
Formula weight	678.62	678.62
Crystal system	momoclinic	orthorhombic
Space group	$P2_1/c$	P_{bca}
a/Å	16.863(1)	20.083(6)
b/Å	11.499(1)	23.479(7)
c/Å	18.051(1)	14.153(2)
β/°	90.340(5)	
V/Å^3	3500.0(4)	6673(2)
Z	4	8
μ/cm^{-1}	7.53	8.05
Tolal data collected	8434	7659
Unique data		7656 (R_{int} = 1.655)
Observed data	6517 ($I > 3.0\sigma(I)$)	6031 ($I > 3.0\sigma(I)$)
R	0.049	0.050
R'	0.048	0.098

Table 2-10. Crystallografic data.

complex	**29**	**31a**	**32i**
Chemical formula	$C_{22}H_{40}ClNP_2Pd$	$C_{22}H_{40}NP_3PdF_6$	$C_{40.5}H_{40}Cl_5NO_2P_2Pd$
Formula weight	522.37	631.88	918.38
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/a$
a/Å	10.8148(9)	14.328(4)	13.115(4)
b/Å	14.311(1)	11.429(4)	21.114(2)
c/Å	16.6209(8)	17.842(3)	15.446(3)
β/°	98.873(5)	97.97(2)	106.27(1)
V/Å^3	2541.7(2)	2893(1)	4105(1)
Z	4	4	4
μ/cm^{-1}	9.69	8.57	8.91
Tolal data collected	6134	6907	9830
Unique data	5833 (R_{int} = 0.020)	6649 (R_{int} = 0.048)	9410 (R_{int} = 0.043)
Observed data	5167 ($I > 3.0\sigma(I)$)	2982 ($I > 3.0\sigma(I)$)	6536 ($I > 3.0\sigma(I)$)
R	0.027	0.059	0.051
R'	0.044	0.081	0.081

2-6. 参考文献

1) 辻二郎著, 遷移金属が拓く有機合成:化学同人, **1997**.

2) (a) Sen, A. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303. (b) Drent, E.; Budzelaar, P. H. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663. (c) 野崎京子, 檜山為次郎: 有機合成化学協会誌, **1998**, *56*, 645.

3) Gough, A. *Chem. Abstr.* **1967**, *67*, 100569.

4) (a) Bronco, S.; Consiglio, G.; Hutter, R.; Batistini, A.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4436. (b) Jiag, Z.; Sen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4455. (c) Nozaki, K.; Sato, N.; Takaya, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9911. (d) Nozaki, K.; Sato, N.; Tonomura, Y.; Yasutomi, M.; Takaya, H.; Hiyama, T.; Matsubara, T.; Koga, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12779. (e) Nozaki, K.; Sato, N.; Nakamoto, K.; Takaya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, *69*, 2043. (f) Nozaki, K.; Kawashima, Y.; Nakamoto, K.; Hiyama, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5168.(g) Brookhart, M.; Wagner, M. I.; Balavoine, G. G. A.; Haddou, H. A.*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3641. (h) Brookhart, M.; Wagner, M. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7219. (i) Sperrle, M.; Consiglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12130.

5) (a) Rix, F. C.; Brookhart, M.; White, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4746. (b) Rülke, R. E.; Kaasjager, V. E.; Kliphuis, D.; Elsevier, C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K.; Goubitz, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 668. (c) van Asselt, R.; Gielens, E. E. C. G.; Rülke, R. E.; Vrieze, K.; Elsevier, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 977. (d) Markis, B. A.; Kruis, D.; Rietveld, M. H. P.; Verkerk, K. A.; Boersma, J.; Koojiman, M.; Lskin, M. T.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5263.

6) (a) Svensson, M.; Matsubara, T.; Morokuma, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 5568. (b) Margl, P.; Ziegler, T. *Organometallics* **1996**, *15*, 5519. (c) Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7737.

7) (a) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 225. (b) Treichel, P. M. *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21. (c) Singleton, E.; Oosthuizen, H. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209.

8) Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Ohta, K.; Hatada, K.; Yuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4796.

9) (a) Millich, F. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 101. (b) Millich, F. *Adv. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 117. (c) Drenth, W.; Nolte, R. J. M. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30. (d) Nolte, R. J. M. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11.

10) (a) Wulff, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 21. (b) Okamoto, Y.; Nakano, T. *Chem. Rew.*, **1994**, *94*, 349. (c) Pu, L. *Acta. Polymer*, **1997**, *48*, 116.

11) Delis, J. G. P.; Aubel, P. G.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K.; Veldman, N.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2233.

12) Delis, J. G. P.; Aubel, P. G.; Vrieze, K.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Veldman, N.; Spek, A. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 4150.

13) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 2653.

14) (a) Tohda, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 54. (b) Tohda, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *110*, C53. (c) Clark, H. C.; Milne, C. R. C.; Wong, C. S. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 265.

15) Brumbaugh, J. S.; Whittle, R. R.; Parvez, M.; Sen, A. *Organometallics* **1990**, *9*, 1735.

16) (a) Kawataka, F.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 654. (b) Kawataka, F.; Kayaki, Y.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1994**, *13*, 3517. (c) Kayaki, Y.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 917.

17) Campora, J.; Hudson, S. A.; Massiot, P.; Maya, G. M.; Palma, P.; Carmona, E.; Martinez-Cruz, L. A.; Vegas, A. *Organometallics* **1999**, *18*, 5225.

18) (a) Murray, T. F.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4107. (b) Samsel, E. G.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5505.

19) Rainier, J. D.; Kennedy, A.; Chase, E. *Tetrahedron Letters*, **1999**, *40*, 6325.

20) Jolly, P. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 283.

21) Drew, D.; Doyle, J. R., *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 52.

22) (a) Sonogashira, K.; Fujikura, Y.; Yatake, T.; Toyoshima, N.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 101. (b) Sonogashira, K.; Kataoka, S.; Takahashi, S.; Hagihara, N. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 319.

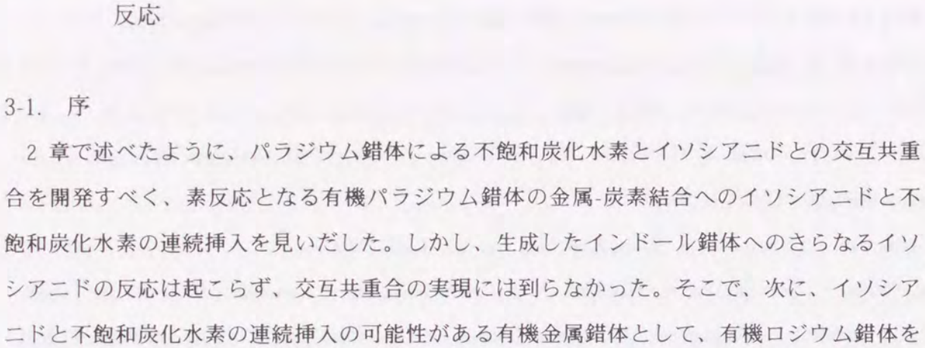
23) Rülke, R. E.; Ernsting, J. M.; Spek, A. L.; Elsevier, C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vrieze, K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769.

24) Tóth, I.; Kégl, T.; Elsevier, C. J.; Kollár, L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5708.

第3章　有機ロジウム錯体を開始剤としたオルト置換アリールイソシアニドの重合反応

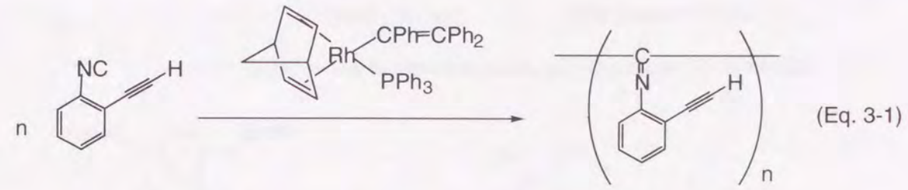
3-1. 序

2 章で述べたように、パラジウム錯体による不飽和炭化水素とイソシアニドとの交互共重合を開発すべく、素反応となる有機パラジウム錯体の金属-炭素結合へのイソシアニドと不飽和炭化水素の連続挿入を見いだした。しかし、生成したインドール錯体へのさらなるイソシアニドの反応は起こらず、交互共重合の実現には到らなかった。そこで、次に、イソシアニドと不飽和炭化水素の連続挿入の可能性がある有機金属錯体として、有機ロジウム錯体を選んだ。有機ロジウム錯体は、最近、末端アセチレンのリビング重合反応の優れた開始剤となることが報告されている。例えば、開始剤 $Rh(C{\equiv}CPh)(nbd)(PPh_3)_2$ を用いたフェニルアセチレンの重合反応では、メタセシス機構ではなく、金属-炭素結合間への連続挿入によって進行していることが実験的に証明された(Scheme 3-1(a))[1]。さらに、活性種はホスフィン 1 分子が解離した 4 配位構造をとっている事が分かり、系中より単離した 4 配位中間体を再び開始剤に用いると開始剤効率がほぼ 100％へ向上する。また、$Rh(CPh{=}CPh_2)(nbd)(PPh_3)$ もフェニルアセチレンのリビング重合開始剤となることが見いだされている(Scheme 3-1(b))[2]。この反応も開始剤効率 100％で進行し、4 配位錯体が活性種であることが裏付けられた。一方、有機ロジウム錯体のロジウム-炭素結合へのイソシアニド挿入反応もいくつか知られている [3]。これらのことから、分子内にイソシアニドと末端アセチレンを導入した 2-エチニルフェニルイソシアニドをモノマーとして用いれば、交互共重合反応が進行するのではないかと考えた。



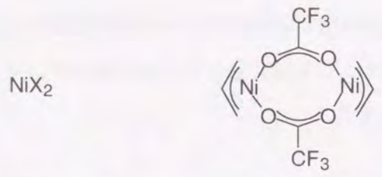
Scheme 3-1. Living polymerization of phenylacetylene by rhodium complexes.

実際に、有機ロジウム錯体 $Rh(CPh{=}CPh_2)(nbd)(PPh_3)$ を用いて 2-エチニルフェニルイソシアニドの反応を試みた結果、予想に反して末端アセチレンは反応せず、イソシアニドのみ重合するという新規反応を発見した(Eq. 3-1)。



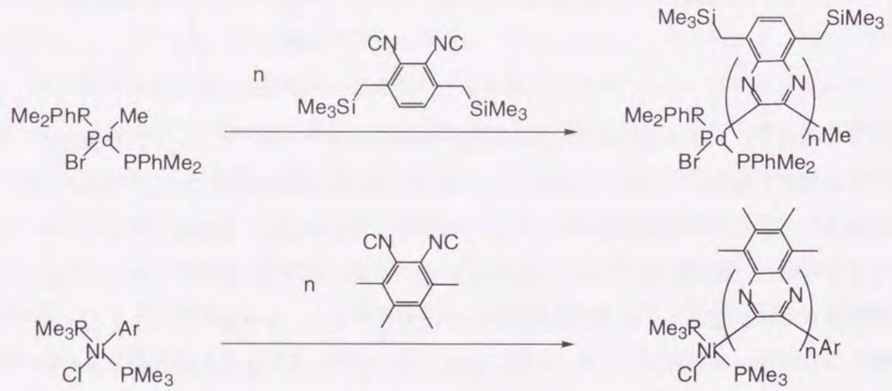
(Eq. 3-1)

ところで、山本らにより $Co_2(CO)_8$ や $CpCo(CO)_2$[4]が発見されて以来、イソシアニド重合に活性を示す金属錯体触媒がいくつか見いだされてきた。最も代表的な例が Drenth、Nolte らにより報告されたニッケル塩(Scheme 3-2)[5]であり、さまざまな芳香族、脂肪族イソシアニドの重合に活性を示し、好気性条件下でも失活しないという特徴がある。しかし、モノマーによっては開始剤効率が低く、リビング重合開始剤ではないために、分子量やシークエンスの調節が難しいという欠点がある。また、非常に嵩高いイソシアニドの重合にも適用できなかった。近年、π–アリルニッケル錯体がイソシアニドのリビング重合触媒となることが、Novak らにより見いだされた(Scheme 3-2)[6]。π–アリルニッケル錯体は、脂肪族イソシアニドに重合活性を示し、ある程度嵩高いイソシアニドも速やかに重合させることができる。しかし、*t*-ブチルイソシアニドでは連鎖移動反応が起こりやすく、オリゴマー程度の生成物しか得られない。一方、伊藤らも有機パラジウム、ニッケル錯体が、1,2-ジイソシアノアレーンの重合に活性を示し、キノキサリン骨格を有するポリマーを与えることを報告している(Scheme 3-3)[7]。しかし、一般的なアリールイソシアニドの重合には適用できない。また、当研究室でも白金-パラジウム-μ-エチンジイル錯体がアリールイソシアニドのリビング重合開始剤となることが見いだされている(Scheme 3-4)[8]。しかし、この開始剤によって重合できるのは、パラ、メタ置換アリールイソシアニドのみであり、オルト位にメチル基が存在しても重合反応は全く進行しなくなる。

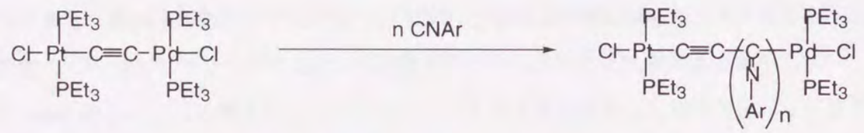


Drenth, Nolte (1979)　　Novak (1991)

Scheme 3-2. Nickel polymerization catalysts of isocyanides.

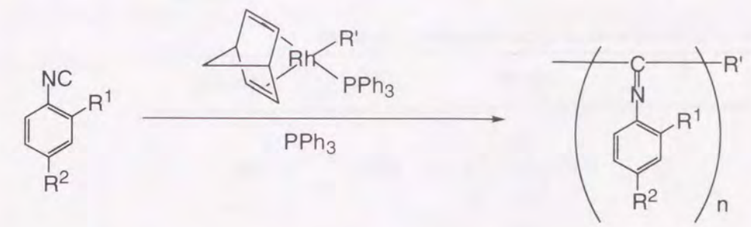


Scheme 3-3. Living polymerization of 1,2-diisocyanoarenes by palladium and nickel complexes.



Scheme 3-4. Living polymerization of *p*- or *m*-substituted aryl isocyanides by Pt-Pd μ-ethynediyl dinuclear complex.

このように、イソシアニド重合触媒の研究は 10 族金属錯体が中心であり、9 族金属錯体による重合反応は未開拓のままである。特に、有機ロジウム錯体のイソシアニドに対する反応性についての錯体化学的な知見も比較的少なく、重合反応に至っては全く報告例がない。一方、ポリイソシアニドは嵩高い側鎖置換基を有する場合には溶液中でも安定ならせん構造を形成することから[9–11]、オルト位に嵩高い置換基を持つポリ(アリールイソシアニド)は非常に興味深い。しかし、そのようなポリマーを効率的に合成可能な重合開始剤は知られておらず、新たな重合反応系の開発が待ち望まれていた。そこで本章では、有機ロジウム錯体がオルト位に嵩高い置換基を有するアリールイソシアニド重合開始剤となるという萌芽的な知見を基に、この新規重合反応について詳しく検討した(Eq. 3-2)。

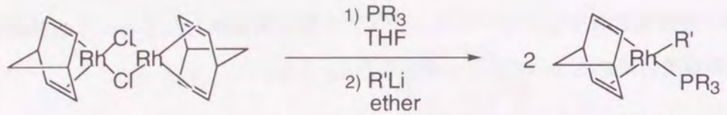


(Eq. 3-2)

3-2.　有機ロジウム錯体の合成

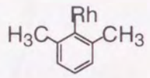
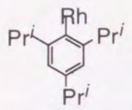
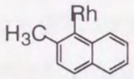
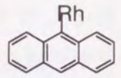
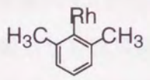
有機ロジウム錯体 $Rh(CPh{=}CPh_2)(nbd)(PPh_3)$(**1f**)が 2-エチニルフェニルイソシアニドの重合開始剤となったことから、幅広い有機配位子を持つ有機ロジウム錯体の反応性を検討することにした。まず、有機配位子としてフェニル基、メチル基を選び、有機ロジウム錯体の合成を試みた。目的の錯体の生成は確認できたが、錯体が不安定であるため、単離には至らなかった。そのため、$Rh(Me)(nbd)(PPh_3)_2$(**1h**)[12]及び $Rh(Ph)(nbd)(PPh_3)$(**1i**)[13]は単離せずに系中で生成した錯体をそのまま重合反応の開始剤として用いることにした。一方、$Rh(CPh{=}CPh_2)(nbd)(PPh_3)$**1f** はかなり安定であり、それが嵩高い有機配位子に起因すると考えられたので、嵩高いアリール基である 2,6-キシリル基を持つ錯体の合成、単離を試みた。

ロジウムダイマー$[Rh(nbd)Cl]_2$ とトリフェニルホスフィン(5 equiv.)を THF に溶かし、そこへ先に 2,6-ジメチルブロモベンゼンと *n*-ブチルリチウムから調製した 2,6-キシリルリチウム(4 equiv.)のエーテル溶液を室温で滴下した。1 時間反応させた後、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製し、ベンゼン-ヘキサン混合溶媒から再結晶することにより定量的に赤色結晶(**1a**)を単離することができた(Table 3-1)[1,2]。錯体 **1a** は固体状態では安定であり、室温で数ヶ月保存することができたが、溶媒中では一晩で一部分解した。また、**1a** は塩化メチレン、ベンゼン、アセトン、THF、エーテルに易溶で、ヘキサンにも可溶であった。単離した **1a** の同定は各種スペクトルで行った。$^{13}C\{^1H\}$ NMR スペクトルでは、2,6-$Me_2C_6H_3$ の *ipso* 位の炭素のシグナルが一般的な芳香族領域から大きく低磁場シフトして (δ 177.5)、Rh 及び P とのカップリングによるダブルダブレット(J = 35, 13 Hz)として観測された。このことから、キシリル基がロジウムに結合し、ロジウム上にはホスフィン 1 分子のみが配位していることが確認された。$^{31}P\{^1H\}$ NMR ではロジウムとカップリングしたダブレットのシグナル(δ 30.3, J = 191 Hz)が一種類のみ観測された。**1a** をベンゼン-ヘキサンから再結晶すると、良好な単結晶



1a-1g

Table 3-1. Synthesis of organorhodium initiators.

entry		Rh-R'	PR_3	yield (%)
1	**1a**		PPh_3	96
2	**1b**		PPh_3	85
3	**1c**		PPh_3	74
4	**1d**		PPh_3	26
5	**1e**		PPh_3	32
6	**1f**	Rh-CPh=CPh_2	PPh_3	34
7	**1g**		PPr^i_3	61

が得られたので、X 線構造解析を行った(Fig. 3-1)。NMR データから予測されたように錯体 **1a** はロジウムにトリフェニルホスフィン、ノルボルナジエン、キシリル基が結合した平面四配位構造をとっていた。キシリル環平面はトリフェニルホスフィンとキシリル基との間の立体障害が最小になるようにロジウムの配位平面に対してほぼ直交していた(93.9°)。類似の構造を持つロジウム錯体としてエテニル錯体 Rh(CPh=CPh_2)(nbd)(PPh_3)**1f**[2b]やアセチリド錯体 Rh(C≡CPh)(nbd)(PPh_3)$_2$ **1j**[1a]があるが、前者はトリフェニルホスフィン一分子を有する平面四配位構造をとっているのに対して、後者はトリフェニルホスフィン 2 分子を有し、三角両錐構造をとっている。この違いは有機配位子の嵩高さに起因すると考えられ、嵩高い有機基を

有する前者では、ロジウムにホスフィン 1 分子だけしか配位できないために平面四配位構造を採っているのであろう。そこで、合成した **1a** に関しても全く同じ理由で 4 配位構造を採っていると推定される。ロジウム周りの構造パラメータを見ると Rh-C(1) 2.062(2), Rh-P 2.3046(6) Å、P-Rh-C(1) 93.43(6)° であり、これらは Rh(CPh=CPh_2)(nbd)(PPh_3)とほぼ同じ値であった。

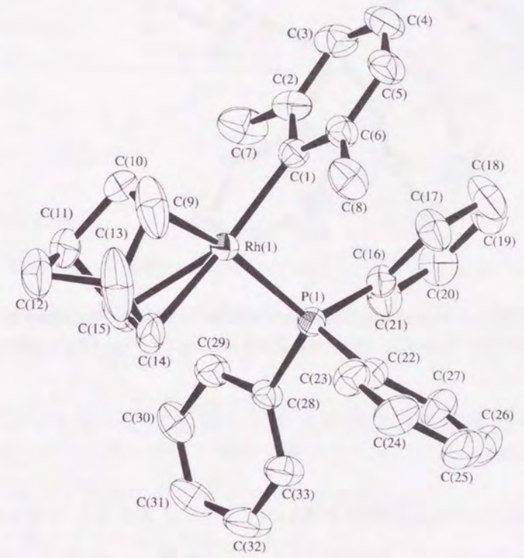


Fig. 3-1. Molecular structure of **1a**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Rh(1)-C(1), 2.062(2); Rh(1)-P(1), 2.3046(6). Selected bond angles (°): P(1)-Rh(1)-C(1), 93.43(6).

このように、**1a** を安定に単離する事ができたことから、他の嵩高い有機配位子 2,4,6-$Pr^i_3C_6H_2$(**1b**)、2-PhC_6H_4(**1c**)、2-MeNaphtyl(**1d**)、9-Anthracenyl(**1e**)を持つロジウム錯体についても同様の方法で合成を試みた。その結果、いずれの錯体も安定に単離することができた。また、2, 6-キシリル基を有する錯体についてはトリイソプロピルホスフィン誘導体(**1g**)も合成、単離できた。**1d** は良好な単結晶が得られたので、X 線結晶構造解析を行った(Fig. 3-2)。錯体 **1d** は錯体 **1a** と同様に平面四配位構造をとり、有機配位子はロジウム配位平面に対して垂直に位置していた。ロジウム周りの結合長、結合角も **1a** とほぼ同じ値であった。

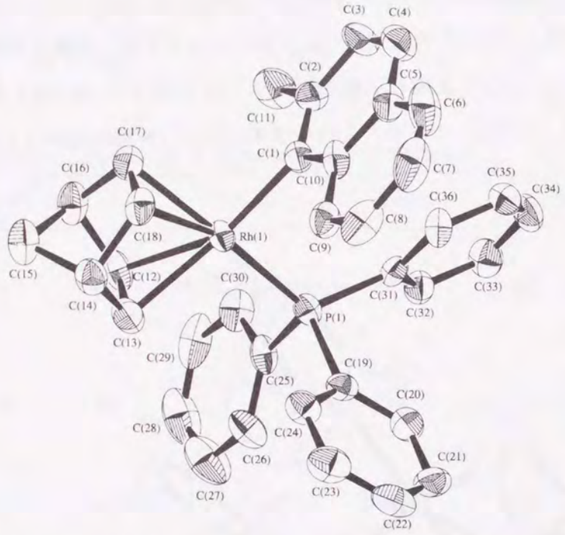
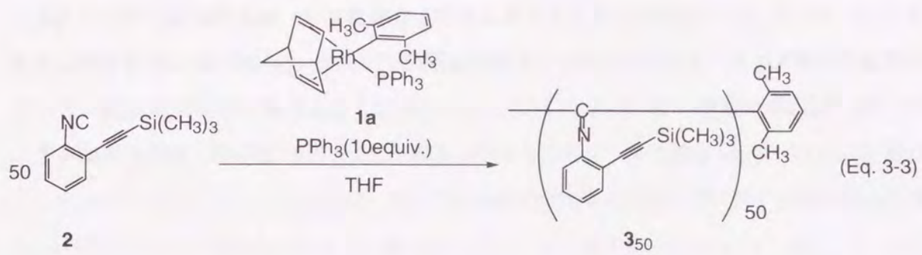


Fig. 3-2. Molecular structure of **1d**. Hydrogen atoms are omitted for simplicity. Selected bond distances (Å): Rh(1)-C(1), 2.052(7); Rh(1)-P(1), 2.296(2). Selected bond angles (°): P(1)-Rh(1)-C(1), 94.3(2).

3-3. 有機ロジウム錯体を開始剤として用いたオルト置換アリールイソシアニドの重合反応

上記のようにして合成したロジウム開始剤を用いて、2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニド(**2**)の重合を試みた [14]。開始剤 **1a**(1 mmol)を用い、20 ℃で THF(2 ml)中、トリフェニルホスフィン(10 mmol)存在下、**2**(50 mmol)を反応させると、速やかに重合反応が進行して、分子量 M_n = 9000、分子量分布 M_w/M_n = 1.17 の褐色ポリマー(**3**$_{50}$)が定量的に得られた(Eq. 3-3)。**3** は、ベンゼン、エーテル、ジクロロメタンのような有機溶媒に溶け、メタノール中で再沈させることにより精製した。**3** の IR スペクトルでは、ポリ(アリールイソシアニド)に特徴的な$\nu_{C=N}$の吸収が1613 cm^{-1}に[8]、アセチレンの$\nu_{C\equiv C}$に帰属される吸収が2150 cm^{-1}に観測された。また、$^{13}C\{^1H\}$ NMR スペクトルでは、ポリマー主鎖のイミノ炭素に由来するシグナルがδ 155.1 に、アセチレン炭素のシグナルがδ102.0 とδ97.8 に観測された。このことから、アセチレン部位は全く反応せず、イソシアニドのみが連続挿入したポリイソシアニドが生成したことが分かった。この時、イミノ炭素のシグナルの半値幅は 32.8 Hz と比較的狭かったことから、炭素-窒素二重結合に関しては *syn* と *anti* が混在しているのではなく高い規則性をもって並んでいると推定された [15]。さらに、^{1}H NMR スペクトルでは、錯体 **1a** の有機配位子である 2,6-キシリル基のメチルプロトンに帰属できるシグナルがδ 2.35 に観測さ

れたことから、イソシアニド **2** がロジウム-炭素結合間へ連続的に挿入して重合する事が示唆された。しかし、NMR スペクトルからもう一方のポリマー末端についての情報は得られなかった。



(Eq. 3-3)

3-3-1. 反応条件の検討

有機ロジウム錯体 **1a** を開始剤に用いることにより、**2** が重合することが分かったので、最適な反応条件を決定するために、反応温度、開始剤濃度、溶媒、添加剤について調べた(Table 3-2)。反応温度は 20 ℃が最適であり、0 ℃ではほとんど反応が進行せず、30 ℃では分子量分布が増大した。また、ロジウム開始剤濃度は 5 mM が最適で、2.5 mM と低い場合には転化率が低下し、10 mM と高い場合には分子量分布が増大した。溶媒にトルエンや DMF を用いても、THF の場合と同様に全てのモノマーが消費されたが、ジクロロメタン中では転化率が低く、低分子量のポリマーしか得られなかった。

Table 3-2. Optimization of reaction conditions.

entry	temp. (°C)	[Rh] (mM)	solvent	conv. (%)	M_n(×10^{-3})^a	M_w/M_n^{a}
1	0	5	THF	12	—	—
2	20	5	THF	100	9.0	1.17
3	30	5	THF	100	7.8	1.25
4	20	2.5	THF	84	6.1	1.27
5	20	10	THF	100	9.0	1.30
6	20	5	benzene	100	8.2	1.18
7	20	5	DMF	100	9.5	1.24
8	20	5	CH_2Cl_2	59	4.7	1.27

^{a} Determined by GPC using polystyrene standards.

次に、添加剤の効果について調べた(Table 3-3)。トリフェニルホスフィンを添加せずにロジウム開始剤のみで重合を行うと、転化率が低下し、ポリマーだけでなくオリゴマーも生成した。このことから、トリフェニルホスフィンはロジウム開始剤の失活を防ぐ役割を果たしていると推定された。一方、トリフェニルホスフィンの代わりに電子供与基をもつトリアリールホスフィンやトリアルキルホスフィン等を添加した場合には、転化率が低下すると共に分子量分布が増大した。また、ホスファイトや二座配位子である dppe や BINAP を添加した場合には、転化率が極端に低下した。トリフェニルホスフィンと電子的な性質が類似した BINAP においても、反応性が低下したことから、二座配位子で 2 つの配位座を占有するとロジウム開始剤が不活性化することが分かった。

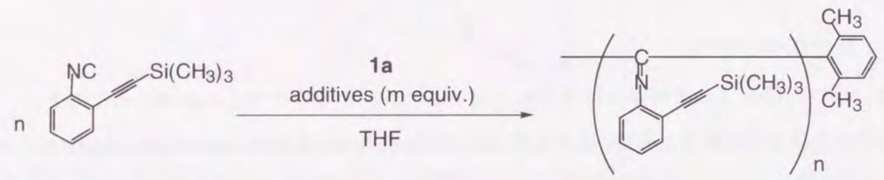


Table 3-3. Effects of additives.

entry	additives	m	n	conv. (%)	$M_n(\times10^{-3})^a$	$M_w / M_n{}^a$	polymer / oligomer[b]
1	PPh_3	10	50	100	9.0	1.17	100 / 0
2	—	0	50	78	7.2	1.31	95 / 5
3	P(*p*-tolyl)$_3$	10	100	86	12.9	1.49	100 / 0
4	P($C_6H_4OCH_3$-*p*)$_3$	10	100	81	12.8	1.60	100 / 0
5	P(*o*-tolyl)$_3$	10	100	69	9.4	1.33	94 / 6
6	PCy_3	10	50	83	5.0	1.28	80 / 20
7	$PMePh_2$	10	50	94	8.7	1.49	100 / 0
8	$P(OPh)_3$	10	50	24	1.1	1.03	100 / 0
9	dppp	1	50	27	1.7	1.28	100 / 0
10	BINAP	1	50	49	4.7	1.17	76 / 24
11	DMAP	10	50	41	5.1	1.21	91 / 9
12	bipyridine	1	50	74	5.6	1.24	94 / 6

[a] Determined by GPC using polystyrene standards. [b] M_ns of oligomers were about 1200.

以上の結果より、THF 中 20 ℃でトリフェニルホスフィンを添加剤とする反応条件が最適であると決定し、以下この条件で重合を行うことにした。

3-3-2. ロジウム開始剤の有機配位子と開始剤活性の関係

ロジウム開始剤 **1a** に対して 10 当量のトリフェニルホスフィン存在下、**1a** に対して 50 当量及び 100 当量の **2** を重合させたところ、いずれの場合も **2** がほぼ全て消費され、定量的にポリマー $\mathbf{3}_{50}$、$\mathbf{3}_{100}$ が生成した(Table 3-4)。次に、Rh(Me)(nbd)$(PPh_3)_2$**1h** や Rh(C≡CPh)(nbd)$(PPh_3)_2$ **1j** を開始剤として 20 当量のトリフェニルホスフィン存在下、20 当量、あるいは 50 当量の **2** をそれぞれ反応させた。その結果、転化率が低いにもかかわらず、モノマー 50 当量の重合体に相当する分子量をもつポリマーが生成した。一方、Rh(Ph)(nbd)(PPh_3)**1i** では、20 当量の **2** 全てが重合したが、先の場合と同じくほぼ 50 量体に相当する分子量を持つポリマーが得られた。仕込み比と比較して、実際に消費されたモノマーと Rh 開始剤の比が増加したことは、一部の開始剤で重合が始まった、即ち開始剤効率が低いことを示している。また、これらの重合ではポリマーと共に、分子量が 1200 程度のオリゴマーもかなり生成しており、有機配位子 Me、Ph、C≡CPh を持つ開始剤は重合初期段階で失活しやすいことが分かった。これらの有機配位子と比較して **1a** の 2,6-キシリル基の特徴は嵩高いことであるので、他の嵩高いアリール基を有するロジウム錯体(**1b-1f**)を開始剤に用いて、効率的な重合反応が進行するか試みた。50 当量及び 100 当量の **2** を反応させてみたところ、すべての反応で定量的に重合反応が進行し、ポリマーのみが得られた。また、生成したポリマーの分子量も **1a** を開始剤とした場合とほぼ同じであった。

以上の結果より、ロジウム開始剤の有機配位子の嵩高さが効率的な重合を行うために必要であり、開始剤効率に大きな影響を与えていることが明らかになった。**1a** 及び **1d** の X 線構造解析より、有機配位子の芳香環がロジウムの配位平面に対して垂直に位置し、芳香環上の置換基がロジウム原子を挟むような構造をとっている。このことから、ロジウム原子まわりの配位座がブロックされ重合開始段階でのイソシアニドモノマーの配位方向を規制するために、開始剤 **1a-1f** では重合開始段階に副反応が起こらず、高い開始剤効率が得られると考えられる。

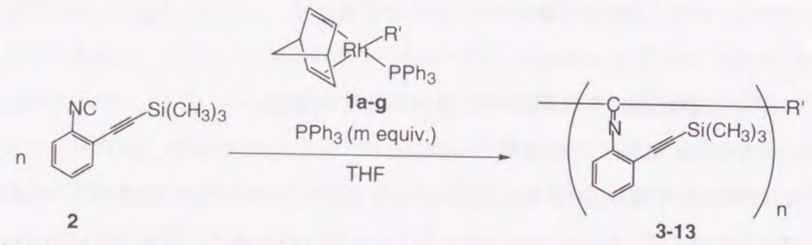
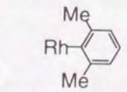
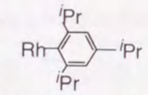
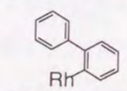
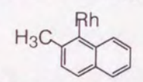
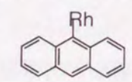


Table 3-4. Effects of organic ligands on Rh initiator.

entry	Rh-R'		n	m	conv. (%)	polymer	yield (%)	M_n(×10^{-3})[a]	M_w / M_n[a]	polymer / oligomer[b]
1	Rh-Me	(**1h**)	20	20	87	**11**	—	10.8	1.41	64 / 36
2	Rh-Ph	(**1i**)	20	20	100	**12**	—	7.1	1.31	77 / 23
3	Rh-C≡CPh	(**1j**)	50	20	42	**13**	—	10.1	1.28	23 / 77
4		(**1a**)	50	10	100	$\mathbf{3_{50}}$	80	9.0	1.17	100 / 0
5		(**1a**)	100	10	96	$\mathbf{3_{100}}$	92	18.0	1.39	100 / 0
6		(**1b**)	50	10	100	$\mathbf{4_{50}}$	82	8.9	1.29	100 / 0
7		(**1b**)	100	20	77	$\mathbf{4_{100}}$	66	14.1	1.53	100 / 0
8		(**1c**)	50	10	100	$\mathbf{5_{50}}$	90	9.5	1.26	100 / 0
9		(**1c**)	100	20	96	$\mathbf{5_{100}}$	84	16.6	1.51	100 / 0
10		(**1d**)	50	10	100	$\mathbf{6_{50}}$	79	11.6	1.16	100 / 0
11		(**1d**)	100	20	87	$\mathbf{6_{100}}$	71	16.0	1.41	100 / 0
12		(**1e**)	50	10	100	$\mathbf{7_{50}}$	75	10.0	1.30	100 / 0
13		(**1e**)	100	20	92	$\mathbf{7_{100}}$	71	17.7	1.33	100 / 0
14	Rh-CPh=CPh$_2$	(**1f**)	50	20	100	$\mathbf{8_{50}}$	83	10.9	1.25	100 / 0
15		(**1f**)	100	20	94	$\mathbf{8_{100}}$	85	15.6	1.53	100 / 0
16		(**1g**)	50	0	89	$\mathbf{9_{50}}$	—	5.9	1.29	90 / 10
17		(**1a**)	50	0	78	$\mathbf{10_{50}}$	—	7.2	1.31	97 / 3

[a] Determined by GPC using polystyrene standards. [b] M_ns of oligomers were about 1200.

3-3-3. イソシアニドの構造と反応性

ここまで、2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニド **2** の重合について調べてきたが、次に本反応系におけるイソシアニドの適用範囲を検討した(Table 3-5)。まず、オルト位に置換基を持たない 4-(プロポキシカルボニル)フェニルイソシアニドやオルト位の置換基が嵩高くない 2-(メチルエチニル)フェニルイソシアニドを重合させてみたところ、転化率が低下した。また、アルキルイソシアニドや 2、6 位に置換基を持つアリールイソシアニドは、全く反応しなかった。一方、オルト位に嵩高い置換基を有する 2-*tert*-ブチルフェニルイソシアニドでは反応中に沈殿が析出し、未反応のモノマーが残った。生成した沈殿が有機溶媒に不溶であったために NMR を測定することはできなかったが、IR で 1626 cm^{-1} に$\nu_{C=N}$ の吸収が観測されたことからイソシアニドポリマー又はオリゴマーである事が分かった。このことから、オルト位に *t*-ブチル基を持つアリールイソシアニドは有機ロジウム開始剤に対して有効であるが、溶解度が低いために沈殿が析出し、全てのイソシアニドモノマーが消費されなかった可能性が示唆された。そこで、ポリマーの溶解度を改善するためモノマーの分子設計を行い、2-*tert*-ブチルフェニルイソシアニドに長鎖アルキル基を導入することにした。

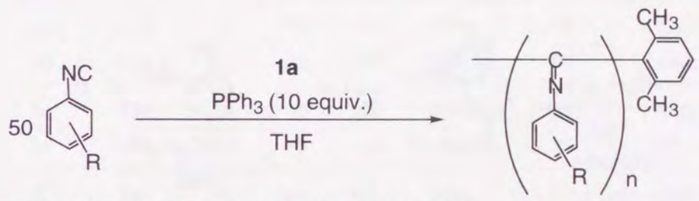


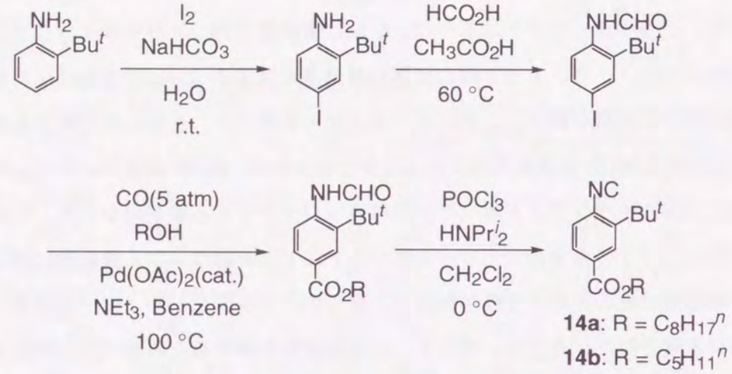
Table 3-5. Effects of substituents on isocyanides.

entry	R	conv. (%)	M_n (×10^{-3})[a]	M_w / M_n[a]
1	4-CO_2Pr^n	22	1.2	1.06
2	2-C≡CMe	76	2.4	1.07
3	2-Bu^n	73	6.2	1.17

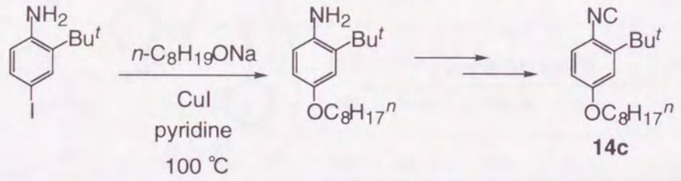
[a] Determined by GPC using polystyrene standards.

目的とするモノマーの合成ルートを以下に示す。2-*t*-ブチルアニリンを炭酸水素ナトリウム水溶液中でヨウ素と反応させると、アミノ基のパラ位が選択的にヨウ素化され、2-*t*-ブチル-4-ヨードアニリンが定量的に得られた。常法によりアミノ基をホルムアミドに変換後、パラジウム触媒によるカルボニル化でアルコキシカルボニル基をパラ位に導入した。続いて、ホルムアミドを脱水することにより、2-*tert*-ブチル-4-(オクチルオキシカルボニル)フェニル

イソシアニド(**14a**)、及び 2-*tert*-ブチル-4-(ペンチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド(**14b**)を好収率で得ることができた(Scheme 3-5)。また、2-*t*-ブチル-4-ヨードアニリンを NaOR で処理してアルコキシ基に変換し、常法により 2-*tert*-ブチル-4-オクチルオキシフェニルイソシアニド(**14c**)を得ることができた(Scheme 3-6)。



Scheme 3-5. Synthesis of 2-*t*-butyl-4-(alkoxycarbonyl)phenyl isocyanides.



Scheme 3-6. Synthesis of 2-*t*-butyl-4-(octyloxy)phenyl isocyanide.

開始剤 **1a** を用いて **14a** の重合を行ったところ、予想通り、全てのモノマーが速やかに重合し、高分子量のポリマー(**15a**)が生成した(Table 3-6)。錯体 **1b-f** を開始剤に用いた場合、あるいは、**14b** や **14c** をモノマーにした場合も同様に効率よく重合した。白金-パラジウム-μ-エチンジイル錯体では、電子供与性の高いアリールイソシアニドでは開始剤上のトリエチルホスフィン配位子と交換して、錯体を不活性化するために 4-アルコキシフェニルイソシアニドの重合は定量的に進行しないが、本重合系では 4-アルコキシフェニルイソシアニドでも速やかに、かつ定量的に重合した。

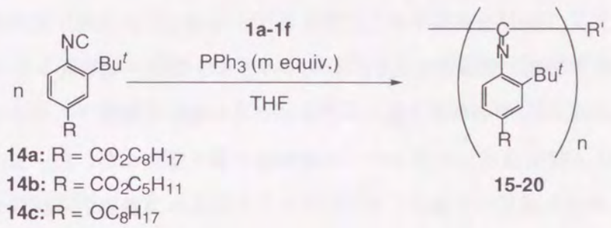


Table 3-6. Polymerization of 2-*t*-butylaryl isocyanides by Rh complexes.

entry	initiator	CNAr	n	m	conv. (%)	polymer	yield (%)	$M_n(\times10^{-3})^a$	M_w / $M_n{}^a$
1	**1a**	**14a**	50	10	100	**15a$_{50}$**	83	22.6	1.34
2	**1a**	**14a**	75	20	100	**15a$_{75}$**	91	27.3	1.46
3	**1b**	**14a**	50	10	100	**16a$_{50}$**	80	15.2	1.27
4	**1b**	**14a**	100	40	99	**16a$_{100}$**	82	33.6	1.50
5	**1b**	**14b**	50	10	100	**16b$_{50}$**	99	16.2	1.29
6	**1b**	**14c**	50	10	100	**16c$_{50}$**	98	16.6	1.25
7	**1c**	**14a**	50	10	100	**17a$_{50}$**	82	16.6	1.35
8	**1d**	**14a**	50	10	100	**18a$_{50}$**	87	17.2	1.36
9	**1d**	**14a**	100	40	100	**18a$_{100}$**	88	29.3	1.58
10	**1e**	**14a**	50	10	100	**19a$_{50}$**	85	18.0	1.36
11	**1e**	**14a**	100	40	100	**19a$_{100}$**	83	37.5	1.43
12	**1f**	**14a**	50	20	100	**20a$_{50}$**	87	25.8	1.19
13	**1f**	**14a**	100	80	100	**20a$_{100}$**	87	41.8	1.35

[a] Determined by GPC using polystyrene standards.

以上の実験結果より、有機ロジウム開始剤はオルト位にトリメチルシリルエチニル基や *t*-ブチル基のような嵩高い置換基を有するアリールイソシアニドに対して重合活性を示すことが分かった。先の 3-3-2 で得られた結果と考えあわせると、ロジウム開始剤の有機配位子が嵩高く、アリールイソシアニドが嵩高いという組み合わせでのみ、速やかな重合反応が起こるということができる。ロジウム開始剤の有機配位子に嵩高さが欠けると開始剤効率が低くなるが、一旦、重合が開始すると順調に成長する。一方、イソシアニドに嵩高さが欠けても開始剤効率は高いが、成長反応が進行しにくい。有機配位子の嵩高さは開始段階で、イソシアニドの嵩高さは成長段階で重要であると結論づけられる。

3-3-4. 絶対分子量の決定とポリイソシアニドの熱的な性質

2-(トリメチルシリルエチニル)フェニルイソシアニドポリマー **3** の ^{1}H NMR スペクトルでは、繰り返しユニットの芳香環に帰属されるδ8.74 のシグナルと開始末端のキシリル基のメチルプロトンのシグナル(δ 2.35)がそれぞれ他のシグナルから分離して観測されたので、その積分比から、種々の仕込み比で合成したポリマーの絶対分子量を算出した。Fig. 3-3 に示すように、^{1}H NMR から求めた絶対分子量は、イソシアニドの仕込み当量数から計算した分子量とよく一致した。また、GPC 測定によって求めたポリスチレン換算分子量はこの絶対分子量に近い値を示していた(Table 3-7)。

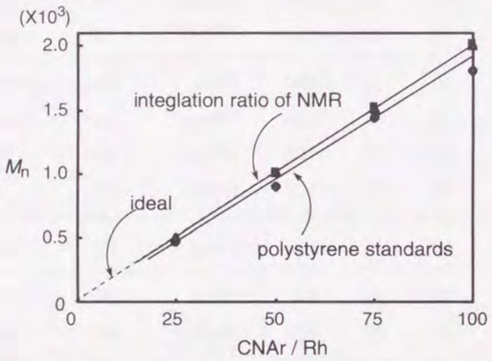


Fig. 3-3. A plot of M_n versus molar ratio of monomer **2** to initiator **1a** for the series of samples of **3a**.

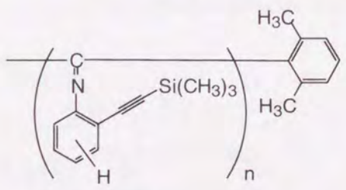


Table 3-7. Averaged molecular weight determined by GPC using polystyrene standards.

entry	n	conv. (%)	yield (%)	M_n(×10^{-3})	M_w / M_n
1	25	100	83	4.7	1.12
2	50	100	80	9.0	1.17
3	75	100	99	14.4	1.26
4	100	96	92	18.0	1.39

次に 2-*tert*-ブチル-4-(オクチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニドポリマー **16a**$_{50}$ の絶対分子量を光散乱により測定したところ、M_w = 20000 であった。このポリマーの分子量分布 M_w / M_n = 1.26 から算出した数平均分子量 M_n = 15900 は、イソシアニドの仕込み当量数から計算した分子量 16000 と一致した。これらのことから、本重合反応の開始剤効率はほぼ100%であることが示唆された。

次に、ポリイソシアニドの熱的な性質を熱重量分析(TGA)及び熱流速示差走査熱量計(DSC)で調べた。ポリイソシアニド **16a**$_{50}$ の TGA を測定すると分解点は 300 ℃であった。そこで、DSC で 300 ℃まで測定を行うと、247 ℃にガラス転移温度が観測された。一方、ポリイソシアニド **3**$_{50}$ では 204 ℃で分解し、その温度以下ではガラス転移は起こらなかった。

3-4. 重合反応機構

本反応では、嵩高い有機配位子を有するロジウム錯体が、オルト位に嵩高い置換基を有するアリールイソシアニドの重合の開始剤になるという非常に興味深い反応性が見られた。ロジウム錯体とイソシアニドの反応についての研究は、他の金属錯体と比べて例が少ないために、その重合反応機構に関して深く分かっていない。また、本重合反応はロジウム錯体を開始剤とするイソシアニドの重合反応の初めての例であり、その反応機構についても興味が持たれる。そこで、速度論的な検討を行って反応機構に関して考察することにした。

3-4-1. イソシアニド濃度の効果

まず、本重合反応を GPC で追跡してみた。20 ℃で、ロジウム開始剤 **1b**(0.005 M)とトリフェニルホスフィン(0.05 M)、基準物質のナフタレンを THF に溶かし、そこへイソシアニド **14a**(0.025 M)を加えた後、2 分おきにサンプリングした。サンプリング溶液はメタノールを添加して重合を停止させ、GPC で未反応のモノマーの量と生成したポリマーの分子量を調べた。まず、イソシアニドの転化率に対してポリマーの数平均分子量をプロットしたところ、比例関係にあることが分かった(Fig. 3-4)。これは、重合反応中、活性種の失活や連鎖移動反応が起こっていない、即ちリビング重合であることを示唆している。次に、反応時間に対してイソシアニドの転化率をプロットすると、転化率 80%程度までは比例関係にあることが分かった(Fig. 3-5)。この結果は、重合反応速度がイソシアニドの濃度に依存しないことを示している。白金-パラジウム-μ-エチンジイル錯体によるイソシアニドの重合反応では、反応速度はイソシアニドの濃度に対して一次の関係にあり、イソシアニドが配位したパラジウムにもう 1 分子のイソシアニドが攻撃して 5 配位中間体を経由してイソシアニドが挿入する段階が律速であることが示されている(Scheme 3-7(a))。一方、本重合反応では、イソシアニドの配位が律速段階に関与していないことから、イソシアニドが配位した錯体の単分子反応で挿入が起こり、空き配位座ができたところにイソシアニドが再び配位して、重合が進行することが明らかになった(Scheme 3-7(b))。

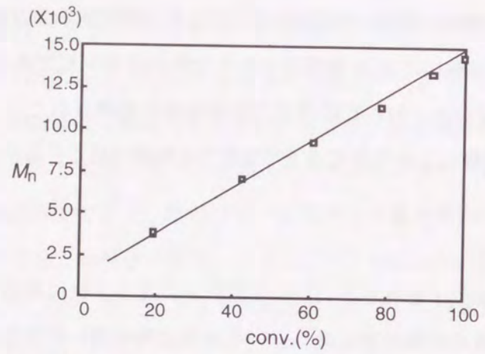


Fig. 3-4. A plot of M_n for **16a$_{50}$** versus conversion in the polymerization of **14a** by **1b**. Initial concentration: [**14a**] = 0.25 M; [**1b**] = 0.005 M; [PPh_3] = 0.050 M; THF, 20 ℃.

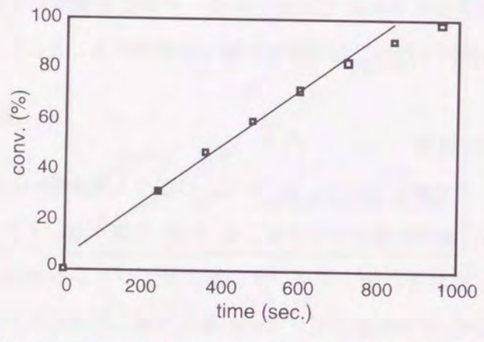
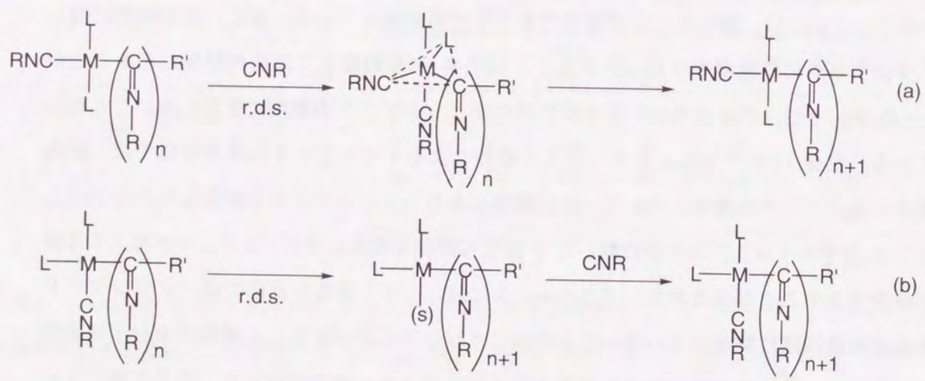


Fig. 3-5. A plot of conversion versus reaction time in the polymerization of **14a** by **1b**. Initial concentration: [**14a**] = 0.25 M; [**1b**] = 0.005 M; [PPh_3] = 0.050 M; THF, 20 ℃.



Scheme 3-7. Polymerization mechanism.

3-4-2. 活性化パラメータ

GPC で反応を追跡できることが分かったので、10 当量のトリフェニルホスフィン存在下、開始剤 **1b**(0.005 M)によるイソシアニド **14a**(50 当量)の重合反応速度を異なる温度(10、15、20、25 ℃)で測定し、その Arrhenius プロットから活性化パラメータを求めた(Fig. 3-6, Table 3-8)。その結果、20 ℃で活性化エネルギー Ea = 47.8 kJ mol^{-1}、活性化自由エネルギー$\Delta G^{\neq}$ = 91.5 kJmol^{-1}、活性化エンタルピー$\Delta H^{\neq}$ = 45.4 kJ mol^{-1}、活性化エントロピー$\Delta S^{\neq}$ = -157.3 J K^{-1} mol^{-1} となった。

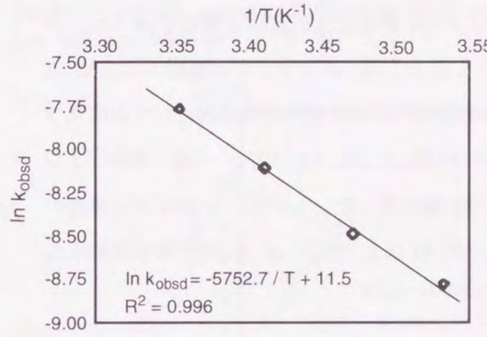


Table 3-8.

T (K)	k_{obsd} X10^3(s^{-1})	R^2
298	0.423	0.991
293	0.299	0.996
288	0.206	0.994
283	0.154	0.997

Fig. 3-6. A plot of ln k_{obsd} versus 1/T(K^{-1}) in the polymerization of **14a** by **1b**. Initial concentration: [**14a**] = 0.25 M; [**1b**] = 0.005 M; [PPh_3] = 0.050 M; THF, 10, 15, 20, 25 ℃.

イソシアニド重合反応の速度論的研究は、π-アリルニッケル触媒による重合反応について比較的詳しく行われている [6d]。この重合反応速度は、酸素雰囲気下では開始剤濃度に対して一次に依存し、律速段階が単分子反応であることを示している($\Delta H^{\neq}$ = 18.1 kJ mol^{-1}、$\Delta S^{\neq}$ = -75.3 J K^{-1} mol^{-1})。一方、窒素雰囲気下では重合速度は開始剤濃度とモノマー濃度に対してそれぞれ一次に依存し、2 分子反応が律速であった($\Delta H^{\neq}$ = 25 kJ mol^{-1}、$\Delta S^{\neq}$ = -251 J K^{-1} mol^{-1})。本重合反応の活性化エントロピーは、ニッケル錯体による重合反応と比較すると単分子反応が律速の時に近い値ではあったが、比較的大きな負の値であった。ところで、イソシアニドが挿入する錯体反応では、単分子反応であるにもかかわらず、同様に比較的大きな負の活性化エントロピーを有する例がいくつか知られている。例えば、*trans*-[PdMe(CN^{t}Bu)$_2$I]の Pd-Me 結合間へのイソシアニド挿入は、パラジウム錯体の濃度に一次に依存し、過剰に加えたイソシアニドの濃度には依存しないことから、律速が単分子反応であることが分かっているが、活性化エントロピーは-92.0 J K^{-1} mol^{-1} であった [16]。また、*cis*-[PdArL$_2$Cl]へのイソシアニドの挿

入反応でも、同様の結果($\Delta H^{\neq}$ = 62.8 kJ mol^{-1}、$\Delta S^{\neq}$ = -125.5 J K^{-1} mol^{-1})が報告されている[17]。この場合は共に遷移状態の安定化に溶媒和が寄与しているために、大きな負の活性化エントロピーとなると解釈されている。以上のことから、本重合反応でも律速段階が単分子反応であるが、溶媒和のために大きな負の活性化エントロピーを持つと考えられる。

3-4-3. トリフェニルホスフィン濃度の効果

本重合反応が効率的に進行するためにはトリフェニルホスフィンの添加が必要であることから、ホスフィンの添加効果を速度論的に探ることにした。添加するホスフィンの当量を変化させて、それぞれの反応速度を測定し、ホスフィンの濃度と反応速度の関係を調べた。ホスフィンの濃度に対して速度定数 k_{obsd} をプロットしたところ、ホスフィンの濃度が 0.5 M 以下(PPh_3 / Rh ≤ 100)では原点を通らない直線関係が得られ、反応速度が開始剤に対するホスフィンの濃度に対して一次の関係にあることが分かった(Table 3-9, Fig. 3-7)。一方、ホスフィン 200、400 当量では比例せず、k_{obsd} はそれより小さい値になった。しかし、ホスフィン濃度の逆数に対して速度定数の逆数をプロットすると、0.05 M 以上(PPh_3 / Rh ≥ 10)で原点を通らない直線関係にあることが分かった(Fig. 3-8)。

Table. 3-9.

[PPh_3] / [Rh]	[PPh_3] (M)	k_{obsd}X10^3 (s^{-1})	R^2
0	0	0.159	0.997
3	0.015	0.157	0.992
10	0.05	0.242	0.997
40	0.2	0.799	0.996
100	0.5	1.587	0.997
200	1.0	2.152	0.993
400	2.0	2.941	0.999

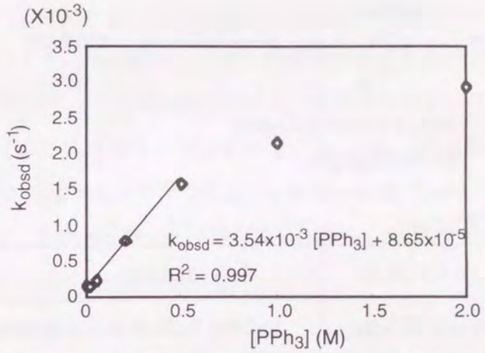


Fig. 3-7. A plot of k_{obsd} versus [PPh_3] in the polymerization of **14a** by **1b**. Initial concentration: [**14a**] = 0.25 M; [**1b**] = 0.005 M; THF, 20 ℃.

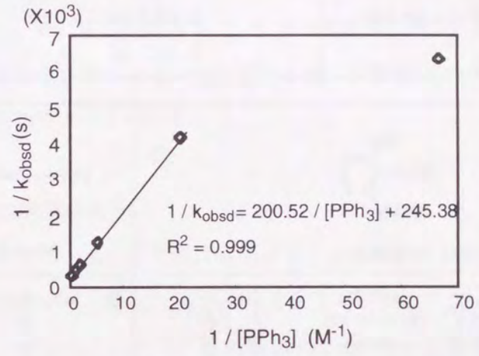
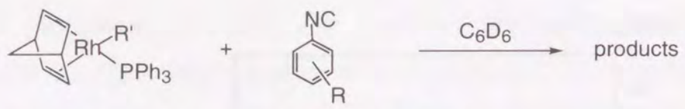


Fig. 3-8. A plot of 1 / k_{obsd} versus 1 / [PPh_3] in the polymerization of **14a** by **1b**. Initial concentration: [**14a**] = 0.25 M; [**1b**] = 0.005 M; THF, 20 ℃.

3-4-4. ロジウム錯体とイソシアニドの量論反応

重合活性種についての情報を得るため、嵩高い有機配位子を有するロジウム錯体 **1a**、あまり嵩高くない有機配位子を有するロジウム錯体 **1j** と嵩高いイソシアニド **14d**、あまり嵩高くないイソシアニド **21**(2-6 当量)のそれぞれ組み合わせ計 4 種類で重ベンゼン中、室温で反応させ、^{31}P NMR(Table 3-10)、^{1}H NMR で生成物を調べた。

まず、**1a** に対して **14d** を 2 当量反応させると、50%のノルボルナジエンが、4 当量反応させた時には 90%のノルボルナジエンが解離してイソシアニドがロジウムに配位していることが ^{1}H NMR より示唆された。その他の組み合わせでも、ロジウム錯体に対して過剰量のイソシアニドを作用させると、ノルボルナジエンが解離してイソシアニド配位錯体が生成していることが分かった。また、^{31}P NMR では、両方とも嵩高い組み合わせである **1a** と **14d** の反応において、原料以外のダブレットのシグナルは観測されなかった。しかし、それ以外の

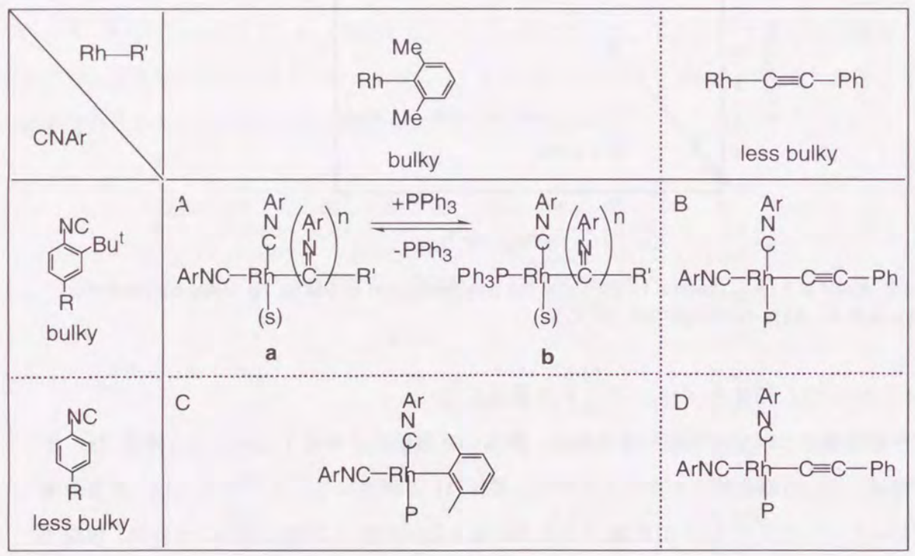


1a: R' = 2,6-Xylyl　　**14d**: 2-*t*-Bu-4-(CO_2Me)

1j: R' = C≡CPh　　**21**: 4-$CO_2C_6H_{13}$

Table 3-10. ^{31}P NMR data (C_6D_6)

	1a (δ 30.3 (d, *J* = 191 Hz))	**1j** (δ 20.5 (s))
14d	2 eq. δ 30.3 (d, *J* = 191 Hz) 4 eq. δ 26.0 (s)	2-3 eq. δ 32.9 (d, *J* = 90 Hz) 4-5 eq. δ 33.4 (d, *J* = 107 Hz)
21	1-2 eq. δ 30.3 (d, *J* = 191 Hz) 3-4 eq. δ 25.8 (d, *J* = 96 Hz)	6 eq. δ 28.4 (d, *J* = 97 Hz) δ 26.2 (s) δ -4.7 (s)



Scheme 3-8

3 種類の組み合わせでは原料以外のダブレットのシグナルが観測され、ホスフィンがロジウムに配位した錯体が安定に生成している事が示唆された。

イソシアニドが嵩高く、開始剤の有機配位子の嵩高さが不足する場合(B)には、開始剤効率が低下したが、Scheme 3-8 に示すように、開始段階でホスフィン配位子を含む 4 配位中間体が生成し、安定であるため重合が開始しにくいと考えられる。しかし、一旦重合が開始

したものは、挿入したモノマーの嵩高さのために活性末端が A と同じく 3 配位になり、重合が速やかに進行する。その結果、一部の開始剤がすべてのイソシアニドを消費することになるので、生成するポリマーの重合度が仕込み当量数よりも多くなると説明する事ができる。

次に、イソシアニドに嵩高さが不足する場合 C では、開始段階でホスフィン配位子を含む 4 配位中間体が生成すると考えられる。4 配位の状態でゆっくり重合が進行するが、開始剤が失活しやすく、転化率が低い。また、D の場合も同様に、ホスフィン配位子を含む安定な 4 配位中間体が生成し、成長反応が進行しにくい。

一方、嵩高い有機配位子と嵩高いイソシアニドの組み合わせ A では、ホスフィンのダブレットのシグナルが観測されず、安定な 4 配位中間体を形成しないことが分かった。ロジウム周りにすべて嵩高い配位子が存在しているために、4 配位構造を採りにくく 3 配位中間体を採ると推定した。そして、中間体 a と b が平衡状態にあり、ホスフィン濃度が高いほど反応を促進することから、ホスフィンの添加によって中間体 b へ平衡が偏り、より早くイソシアニドの挿入が起こると考えられる。

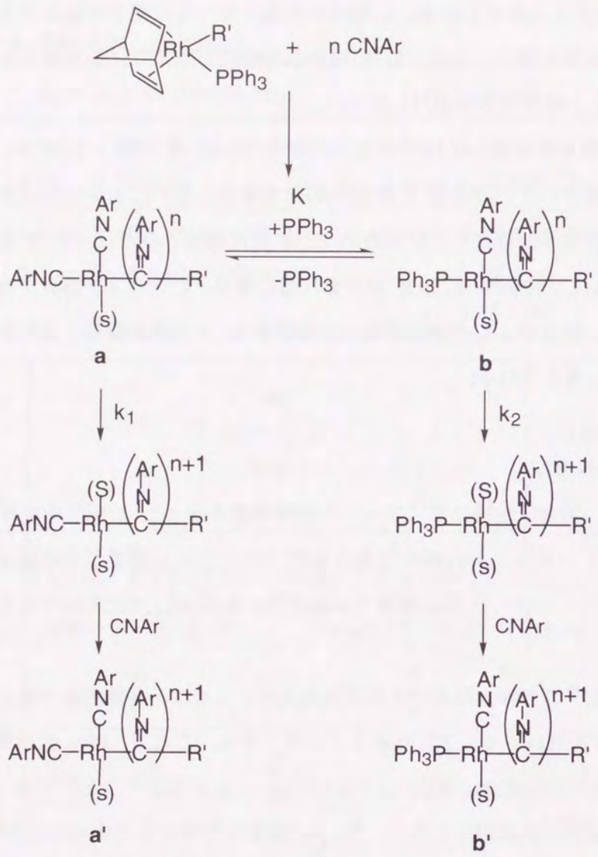
3-4-5. 重合反応機構の考察

以上の実験結果より、重合活性種はホスフィンの解離平衡を伴った 3 配位中間体 a、b と推定され、律速段階がイソシアニドの挿入であること、ホスフィン濃度が反応速度に影響することが分かった。このことから、反応機構 Scheme 3-9 を推定し、速度論的な実験結果と一致するか検証した。

律速段階であるイソシアニド挿入における反応速度式(Eq. 3-4)は、平衡定数 K(Eq. 3-5)とロジウム濃度[Rh](Eq. 3-6)を用いて Eq. 3-7 へ導くことができる。ここで、PPh_3 の添加量が少ない時は中間体 b の生成が少ないため、$K[PPh_3] = [b] / [a] << 1$ と見なすことができ、速度式は Eq. 3-8 で表される。速度定数は切片を有し、PPh_3 の濃度に比例することから、PPh_3 の濃度が 0.5 M 以下のグラフ(Fig. 3-7)と一致する。一方、PPh_3 の添加量が多い場合は中間体 b の量がかなり多くなり、反応が促進されるため、$k_2K[PPh_3] >> k_1$ となり、Eq. 3-10 に近似できる。速度定数の逆数をとると、切片を有し PPh_3 の濃度の逆数に比例する式 Eq. 3-12 が得られ、これは PPh_3 の濃度が 0.05 M 以上のグラフ(Fig. 3-8)と一致した。このことから、推定反応機構が支持できる。

反応機構をまとめると、開始段階ではロジウム錯体 RhR'(nbd)(PPh_3)上のノルボルナジエン配位子が解離して、イソシアニド又はホスフィンが配位した 3 配位中間体(a、b)が生成する。成長段階では、a と b が活性種となって律速段階であるイソシアニドの挿入反応が進行する。

中間体 a と b の間にはホスフィンの解離平衡があり、ホスフィン濃度が高いほど反応速度は速い。また、イソシアニドが全て消費されると、活性種の失活が起こるが、ホスフィンが大過剰存在している場合には、ホスフィンの配位によって活性種の失活を防いでいる。



Scheme 3-9. Polymerization mechanism

$$-\frac{d[ArNC]}{dt} = k_1[a] + k_2[b] \quad \text{(Eq. 3-4)}$$

$$\begin{cases} K = \dfrac{[b]}{[PPh_3][a]} & \text{(Eq. 3-5)} \\ [Rh] = [a] + [b] & \text{(Eq. 3-6)} \end{cases}$$

$$-\frac{d[ArNC]}{dt} = \frac{k_1 + k_2K[PPh_3]}{1 + K[PPh_3]}[Rh] \quad \text{(Eq. 3-7)}$$

if $K[PPh_3] = \dfrac{[b]}{[a]} << 1$

then $$-\frac{d[ArNC]}{dt} = (k_1 + k_2K[PPh_3])[Rh] \quad \text{(Eq. 3-8)}$$

$$k_{obsd} = k'_1 + k'_2K[PPh_3] \quad \text{(Eq. 3-9)}$$

if $k_2K[PPh_3] >> k_1$

then $$-\frac{d[ArNC]}{dt} = \frac{k_2K[PPh_3]}{1 + K[PPh_3]}[Rh] \quad \text{(Eq. 3-10)}$$

$$k_{obsd} = \frac{k'_2K[PPh_3]}{1 + K[PPh_3]} \quad \text{(Eq. 3-11)}$$

$$\frac{1}{k_{obsd}} = \frac{1}{k'_2K[PPh_3]} + \frac{1}{k'_2} \quad \text{(Eq. 3-12)}$$

3-5. ブロック共重合

本重合反応では生成するポリマーの分子量分布が狭く、分子量が転化率の増加に比例していることから、リビング重合であることが示唆された。そこで、本重合系でも、リビング重合に特徴的なブロック共重合体の合成を試みることにした。まず、ロジウム開始剤に対し 10 当量のトリフェニルホスフィンを添加し、50 当量のイソシアニド **14a** を反応させ全てモノマーが重合した後に、再びモノマーを添加したが、重合は再開されなかった。このことから、ある濃度以上のモノマーが存在している場合には、活性種は失活せずリビング重合しているが、モノマー濃度が低くなると失活すると考えられた。次に、最初のモノマーが 50%程度消費されたころに次のモノマーを加えてみたが、後で添加したモノマーのほぼ半分が消費されず、活性種が失活していることが伺えた。

これまでの実験結果より、トリフェニルホスフィンがロジウム活性種の失活を防ぎ、重合活性を高めるという知見を得ているので、過剰のトリフェニルホスフィン存在下では、ブロック共重合が進行するのではないかと考えられた。ロジウム錯体に対して 400 当量のトリフェニルホスフィン存在下、イソシアニド **14a** を 50 当量加えた後、全てのモノマーが消費されていると予想される 6 分後に次のイソシアニド(**14e**)を 50 当量追加した。最初のモノマーを加えた時と次のモノマーを加えた時のそれぞれ 4 分後に反応溶液をサンプリングし、GPC により調べたところ、共に全てのモノマーが消費されている事が分かった。生成するポリマーの分子量はモノマーの仕込比に比例して増加し、分子量分布もほぼ一定であったことから、理想的なブロック共重合反応を行うことができたと考えられる(Table 3-11)。また、モノマーを 50 当量ずつ 3 回加えた場合も同様に重合反応が定量的に進行した。

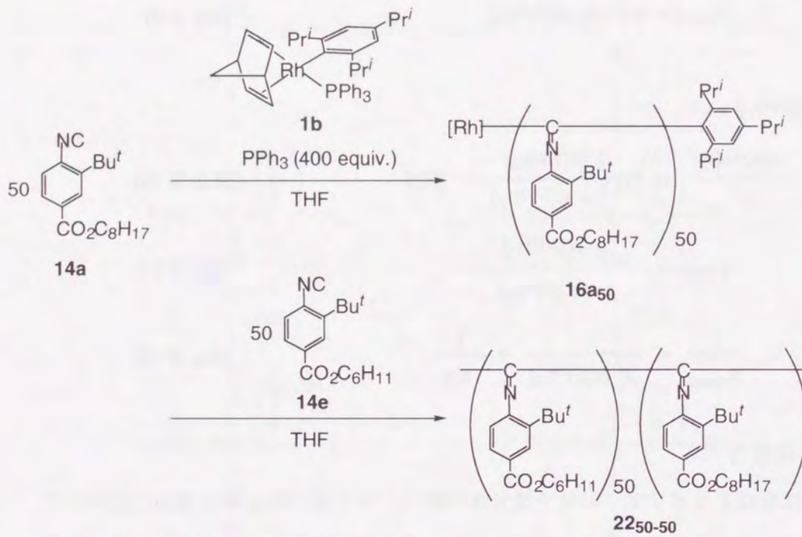


Table 3-11. Block copolymerization.

entry	CNAr	polymer	conv. (%)	yield(%)	M_n ($\times 10^{-3}$)	M_w / M_n
1	**14a**	**16a$_{50}$**	100	——	18.0	1.21
2	**14a + 14e**	**22$_{50\text{-}50}$**	100	94	32.9	1.22
3	**14a**	**16a$_{50}$**	100	——	21.3	1.19
4	**14a + 14a**	**16a$_{50\text{-}50}$**	100	——	38.0	1.21
5	**14a + 14a + 14a**	**16a$_{50\text{-}50\text{-}50}$**	100	95	50.9	1.29

3-6. まとめ

本章では、有機ロジウム錯体がオルト位に嵩高い置換基を持つアリールイソシアニドの重合開始剤となることを見いだした。この重合反応について詳細な検討を行ったところ、開始剤の有機配位子の嵩高さが開始反応に、アリールイソシアニドの嵩高さが成長反応に大きな影響を与えていることが分かった。有機ロジウム錯体の開始剤効率は 100％であり、過剰にホスフィンを添加することで、本反応はリビング重合となった。その結果、開始剤に対するイソシアニドの仕込み当量数を変えることで、生成するポリイソシアニドの分子量を調整する事も可能となり、ブロック共重合にも成功した。速度論的研究から、重合反応速度はイソシアニドの濃度に依存せず、律速段階は重合活性種の単分子反応によるイソシアニドの挿入であることが示唆された。また、重合速度はホスフィンの濃度に依存し、高濃度であるほど速くなることが分かった。本重合反応は 9 族遷移金属錯体によるイソシアニド重合反応の初めての例であるだけでなく、オルト位に嵩高い置換基を持つアリールイソシアニドに特異的な反応である点も興味深い。ポリイソシアニドは側鎖上の置換基の嵩高さによって、性質が大きく変わるので、今後、本重合反応系で合成したポリマーの性質や物性についての検討を通じて、新しい機能性材料への道が開けるかもしれない。

3-7. 実験項

反応は全てアルゴン気流下で行い、後処理は空気中で行った。THF 及びエーテルはアルゴン気流下でナトリウムベンゾフェノンケチル上で蒸留精製し、他の試薬は市販品をそのまま用いた。アルミナカラムクロマトグラフィー(ナカライテスク製　200 mesh)には重量比 5%の水を添加して活性を低下させたものを用いた。各種スペクトルは下記の装置で測定した。

赤外吸収スペクトル　Perkin-Elmer System 2000 FT-IR

核磁気共鳴スペクトル　JEOL JNM-LA400 (400 MHz)

JEOL JNM-LA600 (600 MHz)

BRUKER ARX400 (400 MHz)

核磁気共鳴スペクトルは $CDCl_3$ 中で測定し、^1H NMR には Me_4Si を、^{13}C NMR には $CDCl_3$ を内部標準に用いた。^{31}P NMR は 85%H_3PO_4 を外部標準として測定した。ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)は流速 1.0 ml/min.で THF を移動相として測定した。高分子領域の測定には Shimadzu LC-6AD liquid chromatograph（カラムは Shimadzu GPC-805, 804, 8025 を直列に連結）を用いて、ポリスチレンの分子量に換算した。低分子領域の測定、及び反応速度の測定には Shimadzu LC-3A、並びに Shimadzu 840 liquid chromatograph(カラムは Shimadzu GPC-802）を使用した。絶対分子量の測定には Wyatt Technology Corporation DAWN E を用いた。熱分析には熱重量分析 Shimadzu TGA-50、熱流速示差走査熱量計 Shimadzu DSC-50 を使用した。X 線結晶構造解析には Rigaku AFC-7R、Rigaku AFC-5R を用い、元素分析は大阪大学産業科学研究所材料解析センターに依頼した。

$[Rh(nbd)Cl]_2$ は文献記載の方法に従って合成した[18]。

Rh(2,6-xylyl)(nbd)(PPh_3) (**1a**)の合成

2,6-ジメチルブロモベンゼン (0.13 mL, 1 mmol)のエーテル溶液(5 mL)へ、室温で *n*-BuLi の 0.62 M ヘキサン溶液(0.62 mL, 1 mmol in hexane)をシリンジで滴下し、30 分間反応させた。その反応溶液へ$[RhCl(nbd)]_2$(115 mg, 0.25 mmol)と PPh_3(295 mg, 1.13 mmol)を混合した THF 溶液(10 mL)をシリンジで加え、さらに 30 分間反応させた。少量のメタノールを加えた後、溶媒を減圧留去して、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ベンゼン)により精製した。溶出した赤色のフラクションを集め、塩化メチレン-ヘキサンから再結晶して赤色結晶(**1a**)(270 mg, 96%)を得た。

^1H NMR: δ 7.30-7.18 (m, 15H, PPh_3), 6.64 (t, J = 7.3 Hz, 1H, xylyl), 6.52 (d, J = 7.3 Hz, 2H, xylyl), 4.96-4.93 (m, 2H, =CH of nbd), 3.80 (s, 2H, CH of nbd), 3.72 (s, 2H, =CH of nbd), 2.44 (s, 6H, CH_3 of xylyl), 1.58 (d, J = 7.8 Hz, 1H, CH_2 of nbd), 1.39 (dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H, CH_2 of nbd). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 177.5 (dd, J = 35, 13 Hz, C_{ipso}-Rh of xylyl), 142.0 (s, C_{ipso}-CH_3 of xylyl), 133.6 (d, J = 12 Hz, CH of PPh_3), 133.4 (d, J = 34 Hz, C_{ipso}-P of PPh_3), 129.1 (s, CH of PPh_3), 127.8 (d, J = 9 Hz, CH of PPh_3), 124.5 (s, C_{meta} of xylyl), 122.2 (s, C_{para} of xylyl), 77.7 (t, J = 9 Hz, =CH of nbd), 72.1 (d, J = 7 Hz, =CH of nbd), 67.1 (s, CH_2 of nbd), 51.7 (s, CH of nbd), 25.6 (s, CH_3 of xylyl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 30.3 (d, $J_{P\text{-}Rh}$ = 191 Hz). Anal. Calcd for $C_{33}H_{32}PRh$: C, 70.47; H, 5.73; P, 5.51. Found: C, 70.72; H, 5.78; P, 5.40.

Rh(2,4,6-$Pr^i_3C_6H_2$)(nbd)(PPh_3) (**1b**)の合成

$[RhCl(nbd)]_2$ (115 mg, 0.25 mmol)と 2,4,6-トリイソプロピルヨードベンゼン (330mg, 1.00 mmol)を **1a** の合成と同様の方法で反応させて、赤色結晶 **1b** (281 mg, 85%)を得た。

^1H NMR: δ 7.34-7.17 (m, 15H, PPh_3), 6.56 (s, 2H, Ar), 5.12 (s, 2H, =CH of nbd), 4.01 (sep, J = 6.4 Hz, 2H, CH of Pr^i), 3.81 (s, 2H, CH of nbd), 3.46 (s, 2H, =CH of nbd), 2.76 (sep, J = 6.8 Hz, 1H, CH of Pr^i), 1.54 (d, J = 7.6 Hz, 1H, CH_2 of nbd), 1.33 (d, J = 6.4 Hz, 7H, CH_3 of Pr^i and CH_2 of nbd), 1.22 (d, J = 6.8 Hz, 7H, CH_3 of Pr^i). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 166.1 (dd, J = 35, 12 Hz, C_{ipso}-Rh of Ar), 153.3 (s, C_{ipso}-C of Ar), 143.5 (s, C_{ipso}-C of Ar), 134.0 (d, J = 33 Hz, C_{ipso}-P of PPh_3), 133.9 (d, J = 12 Hz, CH of PPh_3), 129.1 (s, CH of PPh_3), 128.0 (d, J = 9 Hz, CH of PPh_3), 119.7 (s, CH of Ar), 75.4 (t, J = 9 Hz, =CH of nbd), 70.4 (d, J = 6 Hz, =CH of nbd), 66.6 (s, CH_2 of nbd), 51.4 (s, CH of nbd), 37.3 (s, CH of Pr^i), 33.9 (s, CH of Pr^i), 26.6 (s, CH_3 of Pr^i), 24.8 (s, CH_3 of Pr^i), 23.6 (s, CH_3 of Pr^i), . $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 27.8 (d, $J_{P\text{-}Rh}$= 191 Hz). Anal. Calcd for $C_{40}H_{46}PRh$: C, 72.72; H, 7.02; P, 4.69. Found: C, 72.55; H, 7.24; P, 4.50.

Rh(2-PhC_6H_4)(nbd)(PPh_3) (**1c**) の合成

$[RhCl(nbd)]_2$ (115 mg, 0.25 mmol)と 2-ブロモビフェニル(233 mg, 1.00 mmol) を **1a** の合成と同様の方法で反応させて、赤色結晶 **1c** (226 mg, 74%)を得た。

^1H NMR: δ 7.69-7.65 (m, 2H, Ar), 7.32-7.25 (m, 9H, PPh_3), 7.19-7.13 (m, 7H, Ar and PPh_3), 7.00 (d, J = 7.3 Hz, 1H, Ar), 6.93 (t, J = 8.5 Hz, 1H, Ar), 6.83 (t, J = 7.2 Hz, 3H, Ar), 6.76 (t, J = 6.8 Hz, 1H, Ar), 4.84-4.81 (m, 1H, nbd), 3.76-3.75 (m, 3H, nbd), 3.68 (s, 1H, nbd), 3.59-3.58 (m, 1H, nbd), 1.46 (d, J = 7.8 Hz, 1H, CH_2 of nbd), 1.26 (d, J = 5.1 Hz, 1H, CH_2 of nbd). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 172.1 (dd, J = 34, 14 Hz, C_{ipso}-Rh of Ar), 147.9 (s, C_{ipso}-C of Ar), 146.8 (s, C_{ipso}-C of Ar), 136.1 (s, Ar), 134.3 (d, J = 34 Hz, C_{ipso}-P of PPh_3), 133.5 (d, J = 12 Hz, PPh_3), 128.9 (d, J = 1 Hz, PPh_3), 128.6 (s, Ar), 127.7 (d, J = 9 Hz,

PPh_3), 126.7 (s, Ar), 126.0 (s, Ar), 124.6 (s, Ar), 122.1 (s, Ar), 121.4 (s, Ar), 74.0 (d, J = 6 Hz, =CH of nbd), 72.3 (s, =CH of nbd), 70.9 (d, J = 14 Hz, =CH of nbd), 64.5 (t, J = 5 Hz, CH_2 of nbd), 55.7 (dd, J = 19, 7 Hz, =CH of nbd), 50.6 (d, J = 6 Hz, CH of nbd), 50.3 (d, J = 3 Hz, CH of nbd)). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 26.7 (d, $J_{P\text{-}Rh}$ = 187 Hz). Anal. Calcd for $C_{37}H_{32}PRh$: C, 72.79; H, 5.28; P, 5.07. Found: C, 72.99; H, 5.78; P, 5.10.

Rh(2-methyl-1-naphtarene)(nbd)(PPh_3) (**1d**)　の合成

$[RhCl(nbd)]_2$ (115 mg, 0.25 mmol)と 2-メチル-1-ブロモナフタレン (0.16 mL, 1.00 mmol) を **1a** の合成と同様の方法で反応させて、赤色結晶 **1d** (78 mg, 26%)を得た。

^1H NMR: δ 8.80 (d, J = 7.9 Hz, 1H, Ar), 7.51 (d, J = 7.9 Hz, 1H, Ar), 7.23-7.10 (m, 18H, Ar and PPh_3), 6.80 (d, J = 7.9 Hz, 1H, Ar), 5.09-5.08 (m, 1H, =CH of nbd), 4.88-4.85 (m, 1H, =CH of nbd), 3.94 (s, 2H, CH of nbd), 3.88 (s, 1H, =CH of nbd), 3.80 (s, 1H, =CH of nbd), 2.59 (s, 3H, CH_3), 1.55 (d, J = 7.9 Hz, 1H, CH_2 of nbd), 1.41 (d, J = 7.9 Hz, 1H, CH_2 of nbd). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 179.0 (dd, J = 37, 13 Hz, C_{ipso}-Rh of Ar), 140.9 (s, C_{ipso}-C of Ar), 138.3 (s, C_{ipso}-C of Ar), 133.6 (d, J = 12 Hz, CH of PPh_3), 133.1 (d, J = 37 Hz, C_{ipso}-P of PPh_3), 132.2 (s, C_{ipso}-C of Ar), 129.2 (d, J = 1 Hz, CH of PPh_3), 127.7 (d, J = 9 Hz, CH of PPh_3), 127.4 (s, CH of Ar), 127.3 (s, CH of Ar), 123.0 (s, CH of Ar), 122.1 (s, CH of Ar), 121.7 (s, CH of Ar), 79.9 (t, J = 9 Hz, =CH of nbd), 77.3 (d, J = 18 Hz, =CH of nbd), 73.3 (d, J = 6 Hz, =CH of nbd), 71.7 (d, J = 6 Hz, =CH of nbd), 67.2 (t, J = 4 Hz, CH_2 of nbd), 52.2 (s, CH of nbd), 51.9 (s, CH of nbd), 25.3 (s, CH_3). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 31.1 (d, $J_{P\text{-}Rh}$ = 189 Hz). Anal. Calcd for $C_{24}H_{38}PRh$: C, 62.61; H, 8.32; P, 6.73. Found: C, 62.71; H, 8.45; P, 6.54.

Rh(9-anthoracene)(nbd)(PPh_3) (**1e**)の合成

$[RhCl(nbd)]_2$ (115 mg, 0.25 mmol)と 9-ブロモアントラセン (1.29 g, 2.5 mmol) を **1a** の合成と同様の方法で反応させて、赤色結晶 **1d** (102 mg, 32%)を得た。

^1H NMR: δ 9.07-9.04 (m, 2H, Ar), 7.74 (s, 1H, Ar), 7.71-7.68 (m, 2H, Ar), 7.21-7.03 (m, 19H, Ar, PPh_3), 5.04-5.01 (m, 2H, =CH of nbd), 4.06 (s, 2H, =CH of nbd), 4.05-4.00 (m, 2H, =CH of nbd), 1.57 (d, J = 7.9 Hz, 1H, CH_2 of nbd), 1.46 (d, J = 8.0 Hz, 1H, CH_2 of nbd). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 189.0 (dd, J = 38, 13 Hz, C_{ipso}-Rh of Ar), 138.4 (s, C_{ipso}-C of Ar), 135.0 (s, C_{ipso}-C of Ar), 133.4 (d, J = 12 Hz, CH of PPh_3), 132.8 (d, J = 38 Hz, C_{ipso}-P of PPh_3), 131.7 (s, C_{ipso}-C of Ar), 129.1 (d, J = 2 Hz, CH of PPh_3), 128.2 (s, CH of Ar), 127.7 (d, J = 10 Hz, CH of PPh_3), 123.9 (s, CH of Ar), 120.9 (s, CH of Ar), 119.6 (s, CH of Ar), 79.8 (d, J = 9 Hz, =CH of nbd), 79.7 (d, J = 9 Hz, =CH of nbd), 73.2 (d, J = 6 Hz, =CH

of nbd), 67.4 (s, CH_2 of nbd), 52.4 (s, CH of nbd). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 30.9 (d, $J_{P\text{-}Rh}$ = 186 Hz). Anal. Calcd for $C_{39}H_{32}PRh$: C, 73.82; H, 5.08; P, 4.88. Found: C, 73.56; H, 5.09; P, 5.15.

Rh(2,6-xylyl)(nbd)(PPr^i_3) (**1g**)の合成

$[RhCl(nbd)]_2$ (115 mg, 0.25 mmol)と PPr^i_3 (0.24 mL, 1.0 mmol)、2,6-ジメチルブロモベンゼン (0.13 mL, 1 mmol)を **1a** の合成と同様の方法で反応させて、赤色結晶 **1g** (221 mg, 96%)を得た。

^1H NMR: δ 6.77-6.61 (m, 3H, CH of Ar), 4.46-4.45 (m, 2H, =CH of nbd), 4.38 (s, 2H, =CH of nbd), 3.82 (s, 2H, CH of nbd), 2.72 (s, 6H, CH_3 of Ar), 2.00-1.91 (m, 3H, CH of Pr^i), 1.51 (d, J = 7.8 Hz, 1H, CH_2 of nbd), 1.44 (d, J = 7.8 Hz, 1H, CH_2 of nbd), 1.14 (d, J = 7.2 Hz, 9H, CH_3 of Pr^i), 1.11 (d, J = 7.2 Hz, 9H, CH_3 of Pr^i). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 177.5 (dd, J = 35, 13 Hz, C_{ipso}-Rh of xylyl), 142.0 (s, CH_3 of xylyl), 133.6 (d, J = 12 Hz, CH of PPh_3), 133.4 (d, J = 34 Hz, C_{ipso}-P of PPh_3), 129.1 (s, CH of PPh_3), 127.8 (d, J = 9 Hz, CH of PPh_3), 124.5 (s, C_{meta} of xylyl), 122.2 (s, C_{para} of xylyl), 77.7 (t, J = 9 Hz, =CH of nbd), 72.1 (d, J = 7 Hz, =CH of nbd), 67.1 (s, CH_2 of nbd), 51.7 (s, CH of nbd), 25.6 (s, CH_3 of xylyl). $^{31}P\{^1H\}$ NMR: δ 30.3 (d, $J_{P\text{-}Rh}$ = 191 Hz). Anal. Calcd for $C_{33}H_{38}PRh$: C, 70.47; H, 5.73; P, 5.51. Found: C, 70.72; H, 5.78; P, 5.40.

2-*tert*-ブチル-4-(オクトキシカルボニル)フェニルイソシアニド(**14a**)の合成

1)　2-*tert*-ブチル-4-ヨードアニリンの合成

2-*tert*-ブチルアニリン(7.46 g, 50 mmol)を $NaHCO_3$(7.5 g, 90 mmol)の水溶液(50 mL)を加えた後、氷冷しながらヨウ素(12.7 g, 50 mmol)を数回に分けて加えた。室温で 6 時間撹拌した後、反応溶液に水を加えて、塩化メチレンで抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥させ、乾燥剤を濾別した後、溶媒を減圧留去した。残査をアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン)により精製し、赤色油状物(12.7 g, 92%)を得た。

IR (neat): 1623 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 7.45 (d, J = 2.1 Hz, 1H, Ar), 7.28 (dd, J = 2.1, 8.3 Hz, 1H, Ar), 6.40 (d, J = 8.3 Hz, 1H, Ar), 3.83 (br, 2H, NH_2), 1.38 (s, 9H, CH_3 of Bu^t). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 161.0 (CH of Ar), 155.1 (C=N), 149.3 (C of Ar), 143.3 (C of Ar), 126.0 (C of Ar), 118.4 (CH of Ar), 108.0 (CH of Ar), 67.9 (OCH_2), 35.5 (C of Bu^t), 31.8 (CH_2), 30.1 (CH_3 of Bu^t), 29.5, 29.2, 26.2, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{19}H_{29}NO_2$: C, 79.39; H, 10.17; N, 4.87. Found: C, 79.19; H, 9.94; N, 4.60.

2)　*N*-(2-*tert*-ブチル-4-ヨードフェニル)ホルムアミドの合成

2-*tert*-ブチル-4-ヨードアニリン(6.88 g, 25 mmol)をギ酸(50 mL)と無水酢酸(18 mL)の混合溶

液に溶かし、60 ℃で 2 時間反応させた。溶媒を減圧留去した後、塩化メチレンを加えて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。有機層を分離した後、水層を塩化メチレンで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥剤を濾別し、溶媒を減圧留去した後、残査を塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒から再結晶して、白色固体(5.10 g, 67%)を得た。

IR (KBr pellet): 1623 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.47 (d, J = 1.5 Hz, 0.3H, NHC*H*O), 8.37 (d, J = 11.0 Hz, 0.7H, NHC*H*O), 7.73 (d, J = 2.2 Hz, 0.7H, Ar), 7.70 (d, J = 2.2 Hz, 0.3H, Ar), 7.58 (dd, J = 2.2, 8.3 Hz, 0.7H, Ar), 7.56 (dd, J = 2.2, 8.4 Hz, 0.3H, Ar), 7.52 (d, J = 8.4 Hz, 0.3H, Ar), 7.30 (br, 0.7H, N*H*CHO), 7.16 (br, 0.3H, N*H*CHO), 6.84 (d, J = 8.3 Hz, 0.7H, Ar), 1.42 (s, 2.7H, CH_3 of Bu^t), 1.40 (s, 6.3H, CH_3 of Bu^t). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: major product δ 163.4 (NHCHO), 145.7 (C of Ar), 136.4 (CH of Ar), 136.2 (CH of Ar), 134.3 (C of Ar), 127.5 (CH of Ar), 92.3 (C of Ar), 34.8 (C of Bu^t), 30.4 (CH_3 of Bu^t). minor product δ 159.6 (NHCHO), 144.7 (C of Ar), 135.9 (CH of Ar), 135.7 (CH of Ar), 133.6 (C of Ar), 129.3 (CH of Ar), 91.7 (C of Ar), 34.5 (C of Bu^t), 30.3 (CH_3 of Bu^t). Anal. Calcd for $C_{11}H_{14}INO$: C, 43.58; H, 4.66; N, 4.62. Found: C, 43.81; H, 4.64; N, 4.41.

3) 2-*tert*-ブチル-4-(オクトキシカルボニル)フェニルイソシアニド(**14a**)の合成

N-(2- *tert*-ブチル-4-ヨードフェニル)ホルムアミド(6.06 g, 20 mmol)、オクタノール (15.8 mL, 100 mol)、NEt_3 (5 mL)、ベンゼン (10 mL)をオートクレーブに入れ、CO(5 atm)雰囲気下、100 ℃で 16 時間反応させた。反応溶液を濃縮後、アルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：塩化メチレン)により精製し、黄色油状物 *N*-[(2- *tert*-ブチル-4-(オクトキシカルボニル)フェニル)]ホルムアミド(4.16 g, 62%)を得た。粗生成物を塩化メチレン(50 mL)に溶かし、ジイソプロピルアミン(4 mL)を加えた後、氷冷下、オキシ塩化リン(1.2 mL, 12.8 mmol)をシリンジで滴下した。30 分間反応させた後、10％の炭酸ナトリウム水溶液をゆっくり滴下して過剰のオキシ塩化リンを分解した。反応溶液を塩化メチレンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥剤を濾別した後、溶媒を減圧留去し、残査をアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：塩化メチレン / ヘキサン = 1 / 5)により精製し、無色透明の油状物(2.06 g, 65%)を得た。

IR (neat): 2116 ($\nu_{C\equiv N}$), 1723 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.12 (d, J = 1.9 Hz, 1H, Ar), 7.88 (dd, J = 1.9, 8.2 Hz, 1H, Ar), 7.44 (d, J = 8.2 Hz, 1H, Ar), 4.32 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CO_2CH_2), 1.80-1.73 (m, 2H, CH_2), 1.52 (s, 9H, CH_3 of Bu^t), 1.43-1.29 (m, 10H, CH_2), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 172.1 (C=O), 165.3 (C≡N), 145.8, 130.9, 129.9, 128.4, 128.2, 127.8 (Ar), 65.4 (CO_2CH_2), 35.0 (C of But), 31.6 (CH_3 of Bu^t), 29.1, 29.0, 28.9, 28.5, 25.9, 22.5 (CH_2), 13.9 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{20}H_{29}NO_2$: C, 76.15; H, 9.27; N, 4.44. Found: C, 75.87; H, 9.01; N, 4.52.

2-*tert*-ブチル-4-(ペンチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド(**14b**)の合成

N-(2-*tert*-ブチル-4-ヨードフェニル)ホルムアミド (3.03 g, 10 mmol)とペンタノール(7.9mL, 50 mmol) を **14a** の合成と同様の方法で反応させて、無色透明固体 **14b** (2.52 g, 92%)を得た。

IR (neat): 2118 ($\nu_{C\equiv N}$), 1723 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.12 (d, J = 1.9 Hz, 1H, Ar), 7.88 (dd, J = 1.9, 8.2 Hz, 1H, Ar), 7.44 (d, J = 8.2 Hz, 1H, Ar), 4.32 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CO_2CH_2), 1.80-1.73 (m, 2H, CH_2), 1.52 (s, 9H, CH_3 of Bu^t), 1.43-1.29 (m, 10H, CH_2), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 172.1 (C=O), 165.3 (C≡N), 145.8, 130.8, 130.0, 128.4, 128.2, 127.8 (Ar), 65.4 (CO_2CH_2), 35.0 (C of Bu^t), 28.9 (CH_3 of Bu^t), 28.2, 28.0, 22.2 (CH_2), 13.8 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{17}H_{23}NO_2$: C, 74.69; H, 8.48; N, 5.12. Found: C, 74.46; H, 8.19; N, 5.09.

2-*tert*-ブチル-4-(オクチルオキシ)フェニルイソシアニド(**14c**)の合成

オクタノール(11.8 mL, 75 mmol)のピリジン溶液(50 mL)に NaH(1.8 g, in 60%oil)を 0 ℃で加え、室温で 1 時間撹拌した。2-*tert*-ブチル-4-ヨードアニリン(6.88 g, 25 mmol)と CuI(2.38 g, 12.5 mmol)を加えて、100 ℃で 15 時間反応させた。反応溶液に氷水を加えて、塩化メチレンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥剤を濾別した後、溶媒を減圧留去し、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル)により精製し、赤色油状物を得た。この粗生成物を **14a** と同様の方法で脱水して、淡黄色油状物(2.47 g, 34%)を得た。

IR (neat): 2115 ($\nu_{C\equiv N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 7.30 (d, J = 8.5 Hz, 1H, Ar), 6.9 (d, J = 2.7 Hz, 1H, Ar), 6.68 (dd, J = 2.7, 8.5 Hz, 1H, Ar), 3.94 (t, J = 6.3 Hz, 2H, OCH_2), 1.80-1.74 (m, 2H, CH_2), 1.47 (s, 9H, CH_3 of Bu^t), 1.34-1.29 (m, 10H, CH_2), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 167.7 (C≡N), 159.1, 147.1, 131.1, 117.8, 113.8, 110.8 (Ar), 68.0 (OCH_2), 34.8 (C of Bu^t), 31.6 (CH_3 of Bu^t), 29.1, 29.02, 29.00, 28.98, 28.90, 25.8, 22.5 (CH_2), 13.9 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{19}H_{29}NO$: C, 79.39; H, 10.17; N, 4.87. Found: C, 79.15; H, 9.88; N, 4.62.

1a を開始剤とした **2** の重合($\mathbf{3}_{50}$)

錯体 **1a** (5.6 mg, 0.01 mmol)と PPh_3 (26 mg, 0.1 mmol)を THF(1.5 mL)に溶かし 5 分間撹拌した。**2a** (100 mg, 0.5 mmol)の THF(0.5 mL)溶液を 20℃で加え、2 時間反応させた。反応溶液をメタノール(50 mL)に注ぎ込み、析出した沈殿をろ取し、メタノールで洗浄して褐色固体(80 mg, 80%)を得た。

IR (KBr pellet): 2150 ($\nu_{C\equiv C}$), 1613 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.74 (s, Ar), 7.92 (d, J = 7.6 Hz, Ar), 7.34

(d, J = 7.6 Hz, Ar), 6.84 (t, J = 7.6 Hz, Ar), 2.35 (s, CH_3 of xylyl), -0.31 (s, $Si(CH_3)_3$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 162.7 (C=N), 155.4, 136.8, 127.6, 127.0, 124.1, 113.7 (Ar), 102.0 (C≡), 97.8 (C≡), -0.45 ($Si(CH_3)_3$). Anal. Calcd for $C_{12}H_{13}NSi$: C, 72.51; H, 6.60; N, 6.95. Found: C, 72.70; H, 6.51; N, 7.00.

16a$_{50}$の合成

1b (6.6 mg, 0.01 mmol)と**14a** (157.7 mg, 0.5 mmol) を**3$_{50}$**の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体**16a$_{50}$** (126 g, 80%)を得た。

IR (KBr pellet): 1721 ($\nu_{C=O}$), 1638 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.41 (br, 1H, Ar), 8.09 (br, 1H, Ar), 7.52 (br, 1H, Ar), 4.35 (br, 1H, CO_2CH_2), 4.19 (br, 1H, CO_2CH_2), 1.72-1.69 (m, 2H, CH_2), 1.38-1.11 (m, 10H, CH_2), 1.23 (s, 9H, CH_3 of Bu^t), 0.83 (t, J = 6.5 Hz, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.9 (C=O), 159.9 (CH of Ar), 158.0 (C=N), 142.1 (C of Ar), 130.8 (CH of Ar), 127.5 (CH of Ar), 126.4 (C of Ar), 124.4 (C of Ar), 65.1 (CO_2CH_2), 35.6 (C of Bu^t), 31.7 (CH_3 of Bu^t), 29.7, 29.2, 29.1, 28.8, 25.9, 22.6 (CH_2), 14.0 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{20}H_{29}NO_2$: C, 76.15; H, 9.27; N, 4.44. Found: C, 75.95; H, 9.13; N, 4.17.

16b$_{50}$の合成

1b (6.6 mg, 0.01 mmol)と**14b** (137.0 mg, 0.5 mmol) を**3$_{50}$**の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体**16b$_{50}$** (136 g, 99%)を得た。

IR (KBr pellet): 1722 ($\nu_{C=O}$), 1636 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.44 (br, 1H, Ar), 8.12 (br, 1H, Ar), 7.56 (br, 1H, Ar), 4.39 (br, 1H, CO_2CH_2), 4.22 (br, 1H, CO_2CH_2), 1.74 (br, 2H, CH_2), 1.37 (br, 4H, CH_2), 1.26 (s, 9H, CH_3 of But), 0.90 (br, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 166.0 (C=O), 160.0 (CH of Ar), 158.4 (C=N), 142.2 (C of Ar), 132.1 (CH of Ar), 127.3 (CH of Ar), 126.4 (C of Ar), 124.5 (C of Ar), 65.1 (CO_2CH_2), 35.6 (C of Bu^t), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 28.5, 28.2, 22.4 (CH_2), 14.0 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{17}H_{23}NO_2$: C, 74.69; H, 8.48; N, 5.12. Found: C, 74.50; H, 8.38; N, 4.88.

16c$_{50}$の合成

1b (6.6 mg, 0.01 mmol)と**14c** (144.0 mg, 0.5 mmol) を**3$_{50}$**の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体**16b$_{50}$** (141 g, 98%)を得た。

IR (KBr pellet): 1623 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 7.16 (br, 1H, Ar), 7.13 (br, 1H, Ar), 6.89 (br, 1H, Ar), 3.81 (br, 2H, OCH_2), 1.68 (br, 2H, CH_2), 1.38 (br, 2H, CH_2), 1.21 (br, 10H, CH_2), 1.13 (s, 9H, CH_3 of Bu^t), 0.80 (br, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 161.0 (CH of Ar), 155.1 (C=N), 149.3 (C of Ar), 143.3 (C

of Ar), 126.0 (C of Ar), 118.4 (CH of Ar), 108.0 (CH of Ar), 67.9 (OCH_2), 35.5 (C of Bu^t), 31.8 (CH_2), 30.1 (CH_3 of Bu^t), 29.5, 29.2, 26.2, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{19}H_{29}NO_2$: C, 79.39; H, 10.17; N, 4.87. Found: C, 79.19; H, 9.94; N, 4.60.

22$_{50\text{-}50}$の合成

錯体**1b** (6.6 mg, 0.01 mmol)とPPh_3 (1048 mg, 4 mmol)をTHF(1.0 mL)に溶かし5分撹拌した。**14a** (157.7 mg, 0.5 mmol)のTHF(0.5 mL)溶液を20℃で加えて、5分後に**14e** (142.7 mg, 0.5 mmol)のTHF(0.5 mL)溶液を加え5分反応させた。反応溶液をメタノール(50 mL)に注いで、析出した沈殿をろ取し、メタノールで洗浄して淡黄色固体(283 mg, 94%)を得た。

IR (KBr pellet): 1717 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.3 (C=O), 160.1 (CH of Ar), 158.5 (C=N), 141.9 (C of Ar), 130.8 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.8 (C of Ar), 124.6 (C of Ar), 73.4 (CO_2CH_2), 36.4 (CH_2 of octyl), 35.5 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2 of octyl), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 29.1 (CH_2 of octyl), 25.4 (CH_2 of octyl), 23.2 (CH_2 of cyclohexyl), 22.5 (CH_2 of octyl), 20.2 (CH_3 of octyl), 14.0 (CH_3 of octyl). Anal. Calcd for $C_{38}H_{52}N_2O_4$: C, 75.96; H, 8.72; N, 4.66. Found: C, 75.71; H, 8.59; N, 4.62.

反応速度の測定

1b (6.6 mg, 0.01 mmol)、PPh_3 (26 mg, 0.1 mmol)、ナフタレンをTHF(1.5 mL)に溶かし、293Kで**14a** (157.7 mg, 0.5 mmol)のTHF溶液(0.5 mL)を加えて反応速度を測定した。ナフタレンと**14a**の物質量比をUV検出器(254 nm)を使って検出して、反応速度を算出した。

X線結晶構造解析

錯体**1a**、**1d**のベンゼン-ヘキサン溶液を冷凍庫中に静置する事によって得られた単結晶をエポキシ樹脂でガラス棒の先に固定し、低温の窒素気流下で測定した。重原子法(SAPI91)で求めた初期構造を、等方性温度因子を用いてフルマトリクス最小二乗法により構造を精密化した後、水素原子を計算によって適切な位置に置き、異方性温度因子を用いて再度精密化を行った。結晶学的データをTable 3-12にまとめた。

Table 3-12. Crystallografic data.

complex	**1a**	**1d**
Chemical formula	$C_{33}H_{32}PRh$	$C_{36}H_{32}PRh$
Formula weight	562.50	598.53
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a/Å	9.617(2)	11.42(2)
b/Å	18.513(4)	14.78(3)
c/Å	15.755(7)	17.18(3)
β/°	105.87(2)	105.5(5)
V/Å^3	2697(1)	2795(7)
Z	4	4
μ/cm^{-1}	7.10	6.90
Tolal data collected	6411	6760
Unique data	6195 (R_{int} = 0.017)	6446 (R_{int} = 0.050)
Observed data	5304 ($I > 3.0\sigma(I)$)	3621 ($I > 3.0\sigma(I)$)
R	0.029	0.052
R'	0.051	0.076

3-8. 参考文献

1) (a) Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12131. (b) Kishimoto, Y.; Eckerle, P.; Miyatake, T.; Kainosho, M.; Ono, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035.

2) (a) Misumi, Y.; Masuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7572. (b) Miyake, M.; Misumi, Y.; Masuda, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6636.

3) Jones, W. D.; Feher, F. J. *Organometallics* **1983**, *2*, 686.

4) Yamamoto, Y.; Takizawa, T.; Hagihara, N. *Nippon Kagaku Zasshi* **1966**, *87*, 1355.

5) (a) Drenth, W.; Nolte, R. J. M. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30. (b) Nolte, R. J. M. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11.

6) (a) Deming, T. J.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6043. (b) Deming, T. J.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4400. (c) Deming, T. J.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7926. (d) Deming, T. J.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9101.

7) (a) Ito, Y.; Ihara, E.; Murakami, M.; Shiro, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6446. (b) Ito, Y.; Ihara, E.; Murakami, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1509.

8) (a) Onitsuka, K.; Joh, T.; Takahashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 851. (b) Onitsuka, K.; Yanai, K.; Takei, F.; Joh, T.; Takahashi, S. *Organometallics* **1994**, *13*, 3862.

9) (a) Takei, F.; Yanai, K.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1554. (b) Takei, F.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Polym. J.* **1999**, *31*, 1029. (c) Takei, F.; Yanai, K.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 983.

10) (a) Kamer, P. C. J.; Cleij, M. C.; Nolte, R. J. M.; Harada, T.; Hezemans, A. M. F.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1581. (b) Kamer, P. C. J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818.

11) (a) Nolte, R. J. M.; van Beijnen, A. J. M.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5932. (b) van Beijnen, A. J. M.; Notle, R. J. M.; Drenth, W.; Hezemans, A. M. F. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2017.

12) Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134.

13) Takesada, M.; Yamazaki, H.; Hagihara, N. *Nippon Kagaku Zasshi* **1968**, *89*, 1122.

14) (a) Onitsuka, K.; Segawa, M.; Takahashi, S. *Organometallics* **1998**, *17*, 4335. (b) Rainier, J. D.; Kennedy, A. R.; Chase. E. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6325. (c) Suginome, M.; Fukuda, T.; Ito, Y. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1977.

15) Green, M. M.; Gross, R. A.; Schilling, F. C.; Zero, K.; Crosby III, C. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1839.

16) Otsuka, S.; Ataka, K. *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 327.

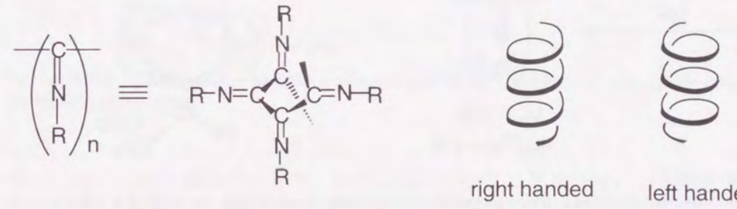
17) Campagnaro, A.; Mantovani, A. *Inorganica Chimica Acta* **1985**, *99*, L15.

18) 新実験化学講座 *12*, 200.

第 4 章　オルト置換アリールイソシアニドのらせん方向選択的重合

4-1.　序

遷移金属錯体を触媒とする有機合成反応では、生成物の立体構造化学の高度な制御が既にかなりのレベルで達成され、最近では合成ターゲットが高分子化合物まで拡大してきている。その中でも、最も精密な合成技術が求められるキラル高分子が注目を集めている [1]。キラル高分子としては、元素中心不斉を有するポリマーが一般的であるが、高分子に特徴的な分子不斉であるらせん構造を有するポリマーもその範疇に入り、らせん方向を制御したポリマーは、新しいタイプの光学活性な材料として興味深い [2]。立体規則性が高い合成高分子の中には固体状態でらせん構造を採るものも多いが、溶液中でも安定ならせん構造を採る合成高分子は数が限られており、側鎖に嵩高い置換基を持つポリイソシアニドはそのうちの一つである (Scheme 4-1)[3]。

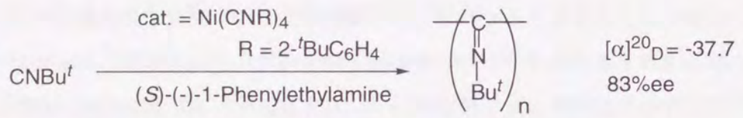


Scheme 4-1. Polyisocyanide

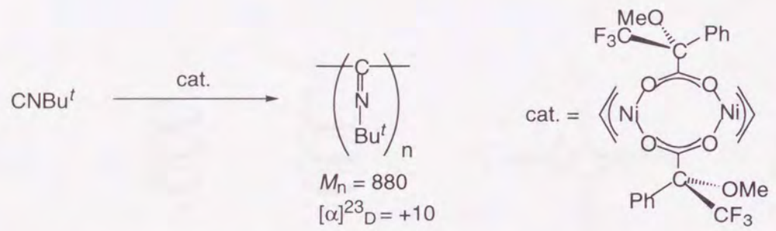
通常、ポリイソシアニドは右巻きと左巻きのラセミ混合物として存在しているが、その光学分割は極めて難しく、一例しか成功していない [4]。そのため、らせんキラルなポリイソシアニドを得るには、一方向巻きのらせん構造をとるポリイソシアニドを選択的に合成するのが一般的である。その合成には大きく分けて 2 種類があり、一つはキラル触媒やキラル添加剤を用いる方法であり、もう一つはキラルモノマーを用いる方法である。

Drenth、Nolte らはニッケル塩によるイソシアニド重合系にキラルアミンを添加して、生成するポリマーのらせん方向の制御を行っている(Scheme 4-2)[5]。様々なキラルアミンとニッケル塩を組み合わせて *t*-ブチルイソシアニドの重合を行い、最高 83%ee のポリ(*t*-ブチルイソシアニド)を合成している。しかし、ニッケル塩による反応はリビング重合ではないため、生成するポリマーの分子量や一次構造の制御ができないという欠点がある。一方、Novak らは、リビング重合開始剤であるπアリルニッケル錯体にキラル配位子を導入して、嵩高いア

キラルイソシアニドのらせん方向選択的重合に成功している(Scheme 4-3)[6]。この時、嵩高さの不足するイソシアニドからは全く光学活性なポリマーが得られないことから、安定ならせんの形成には、イソシアニド上の置換基に嵩高さが必要であることが分かった。しかし、この重合反応系では連鎖移動が起こりやすく、オリゴマー程度の分子量の生成物しか得られていない。

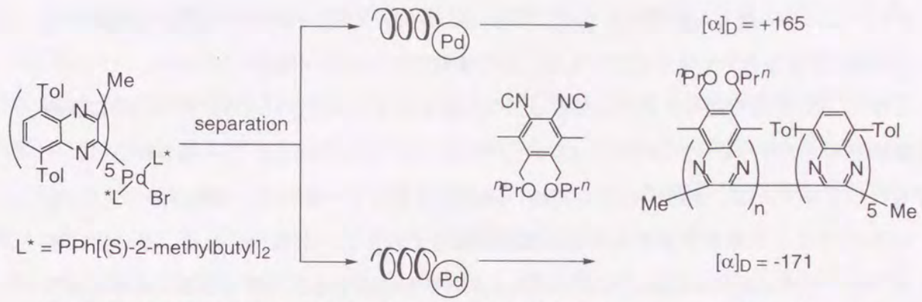


Scheme 4-2. Screw-sence-selective polymerization of achiral isocyanide by nickel(II) and chiral amine.

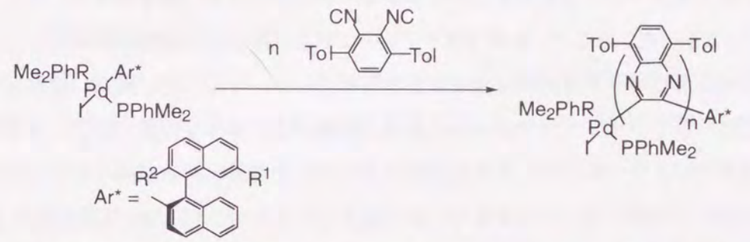


Scheme 4-3. Screw-sence-selective polymerization of achiral isocyanide by chiral π-allyl nickel catalyst.

1,2-ジイソシアノアレーンの重合反応でも、光学活性な有機パラジウム錯体によるらせん方向選択的重合が試みられている。キラルホスフィン配位子を有する有機パラジウム錯体と1,2-ジイソシアノアレーンから合成したらせん状オリゴマー錯体を HPLC によって 2 つのジアステレオマーに分割し、それぞれをキラルな開始剤として、1,2-ジイソシアノアレーンを重合させると、オリゴマー錯体のらせんを保持してポリマーが生成することが報告されている(Scheme 4-4)[7]。また、開始剤のパラジウム錯体上に光学活性なビナフチル基を導入すると、効率良くらせん方向選択的重合が進行することも見いだされている(Scheme 4-5)[8]。しかし、これらの有機パラジウム錯体は、1,2-ジイソシアノアレーンという特殊な基質にのみ重合活性を示すために、一般的なイソシアニドの重合に利用できないという問題がある。

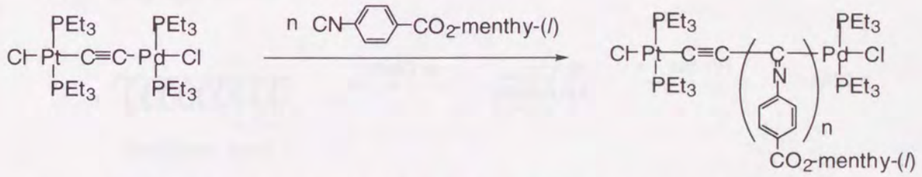


Scheme 4-4. Screw-sence-selective polymerization of 1,2-diisocyanoarene by helical oligomer complex.



Scheme 4-5. Screw-sence-selective polymerization of 1,2-diisocyanoarene by chiral binaphthyl palladium complexes.

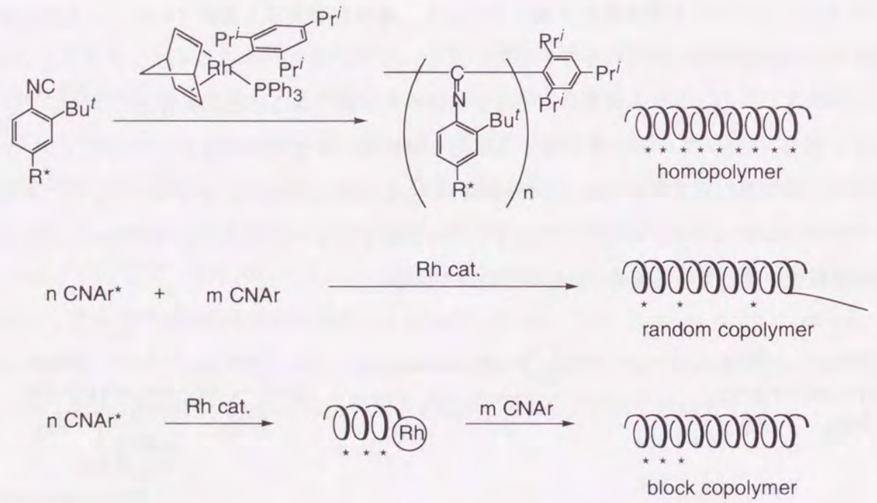
一方、ニッケル塩を開始剤として、キラルなイソシアニドをらせん方向選択的に重合させ、一方向巻きのらせんポリマーを合成した報告例は比較的多い[9]。この時、光学活性な置換基がポリイソシアニドの主鎖骨格から離れていても、適当な置換基を選択すれば、一方向のらせんポリマーが選択的に得られることも分かっている[10]。また、キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのランダム共重合でもらせん方向を制御できることが報告されている[11]。さらに、白金-パラジウム-μ-エチンジイル錯体を開始剤とする光学活性アリールイソシアニドのらせん方向選択的重合についても検討されている(Scheme 4-6)[12]。キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのブロック、又はランダム共重合によって生成するコポリマーのらせん方向選択性に関しても系統的な評価が行われている



Scheme 4-6. Screw-sence-selective polymerization of chiral isocyanide by Pt-Pd μ-ethynediyl dinuclear complex.

しかし、これらの様々な研究をもってしても、ポリイソシアニドのらせん構造の性質やらせん方向選択性を左右する因子については、まだ解明できていない問題の方が多い。

ところで、第 3 章で述べたように有機ロジウム錯体を用いることにより、オルト位に嵩高い置換基をもつアリールイソシアニドのリビング重合が可能となった。この重合反応によって得られるポリマーは、主鎖の近くに嵩高い置換基をもっているので、他のポリ(アリールイソシアニド)よりも剛直で安定ならせん構造を採っていることが期待される。そこで、本重合系でも、らせん方向を制御したポリイソシアニドを合成することができるか検討することにした。一方向巻きらせんポリマーを合成する方法としては、前述の 2 通りがあるが、本重合系に光学活性なホスフィンを添加してもアキラルイソシアニドから光学活性なポリマーを得ることはできなかった。そこで、本章ではイソシアニド上にキラルな置換基を導入して、一方向巻きのらせんポリマーを選択的に合成できるか検討した。オルト位に嵩高い置換基が存在する場合には、ポリイソシアニドのらせん自体の性質が変わる可能性も大きく、光学活性基の位置や構造がポリマーのらせん方向選択性とどのような関係があるか調べることによって、らせんの性質を理解するための基礎的、かつ重要な知見が得られるかもしれない。また、キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのランダム及びブロック共重合によるらせん方向の制御についても調べ、オルト位の嵩高い置換基が一方向巻きのらせん構造の安定性に与える影響を考察した(Scheme 4-7)。



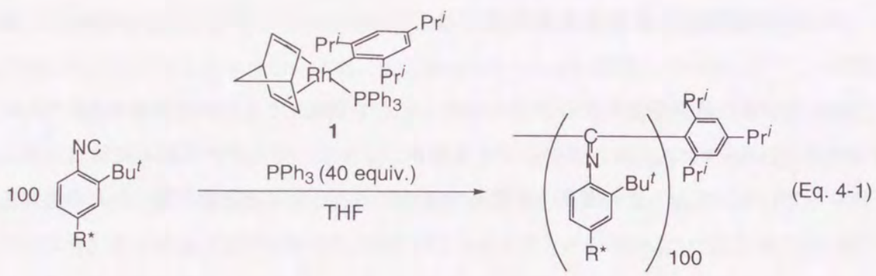
Scheme 4-7. Screw-sence-selective polymerization by random and block copolymerization between chiral and achiral isocyanides.

4-2. パラ位に光学活性置換基を有するポリ(アリールイソシアニド)のらせん方向選択性

パラ位に光学活性置換基を有するアリールイソシアニドは、オルト位に置換基が存在しない場合には、白金-パラジウム-μ-エチンジイル錯体によってらせん方向選択的に重合することが分かっている。オルト位の嵩高い置換基がポリマーのらせん方向選択性に与える影響を調べるためにモノマーとして、2-*t*-ブチル-4-(アルコキシカルボニル)フェニルイソシアニドを選んだ。また、キラルなエステル部位の合成には、生成するポリマーの溶解度と入手しやすさから 2-オクタノールを用いる事にした。目的の 2-*t*-ブチル-4-((*S*)-(+)-2-オクチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド((*S*)-**2**)は、3 章で述べた方法により定量的に合成することができ、その比旋光度は+32 を示した。

有機ロジウム重合開始剤 Rh(Pr$^i_3$C$_6$H$_2$)(PPh$_3$)(nbd)(**1**)に対して 40 当量のトリフェニルホスフィン存在下、THF 中，20 ℃で 100 当量の(*S*)-**2** を重合させたところ、速やかに反応が進行し、淡黄色のポリマー(*S*)-**3**$_{100}$(M_n = 47700, M_w / M_n = 1.26)が収率 98%で得られた(Eq. 4-1)。このポリマーの比旋光度は-182 であり、モノマーのそれとは符号が逆で、絶対値が約 5 倍であった。モノマーの CD スペクトルでは 240 nm から 400 nm の範囲に Cotton 効果は観測されなかったのに対して、ポリマーの CD スペクトルでは、350 nm 付近に主鎖を形成するイミノ基の n–π* 遷移に起因する Cotton 効果が観測された(Fig. 4-1)。これは、らせんキラルなポリイソシアニドに特徴的な Cotton 効果であり、白金-パラジウム-μ-エチンジイル錯体によって合成したキラルイソシアニドポリマーでも、一方向巻きらせんを優先的にとる場合には、同様の Cotton 効果が観測されている [12a]。これらの結果から、ポリマー(*S*)-**3**$_{100}$ も一方向巻きのらせんを優先的に形成していると考えられた。

また、ロジウム錯体 **1** に対して 100 当量の(*R*)-**2** を重合させると(*S*)-**3**$_{100}$ とほぼ同じ分子量を持つ(*R*)-**3**$_{100}$ が収率よく得られた。(*R*)-**3**$_{100}$ の比旋光度は、(*S*)-**3**$_{100}$ のそれと符号が逆で、ほぼ同じ絶対値となり、CD スペクトルも(*S*)-**3**$_{100}$ と鏡面対称であった。このことから、(*R*)-**3**$_{100}$ は(*S*)-**3**$_{100}$ とは反対方向のらせん構造を採っていることが確認された。



(Eq. 4-1)

(*S*)-**2:** R* =CO_2-2-C$_8$H$_{17}$-(+)-(*S*) $[\alpha]_D^{20}$ = +32

(*R*)-**2:** R* = CO_2-2-C_8H_{17}-(-)-(*R*) $[\alpha]_D^{20}$ = -34

(*S*)-$\mathbf{3_{100}}$ $[\alpha]_D^{20}$ = -182

(*R*)-$\mathbf{3_{100}}$ $[\alpha]_D^{20}$ = +180

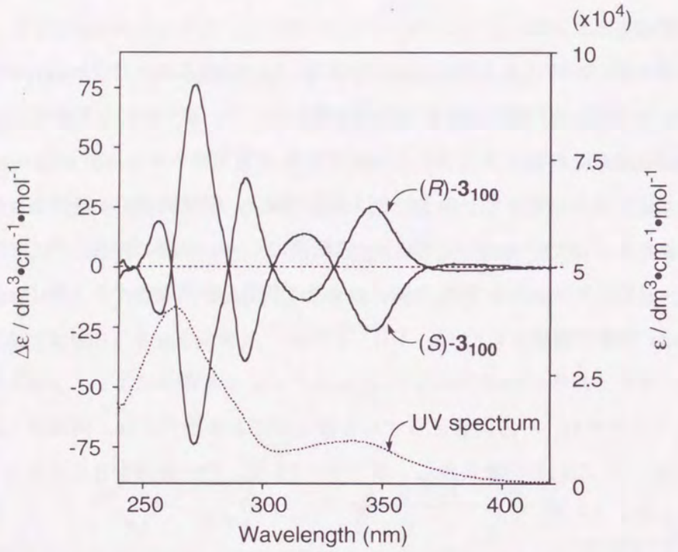


Fig. 4-1. CD and UV spectra of (*S*)-$\mathbf{3_{100}}$ and (*R*)-$\mathbf{3_{100}}$.

らせん構造をとるポリマーの中には、主鎖骨格がダイナミックな挙動を示し、温度等の変化によってらせん構造とランダムコイル構造の間で可逆的な転移が起こり、その結果、比旋光度やCDの強度が変化するものがある。その代表的な例が、ポリイソシアナートである[13]。ポリイソシアニドは溶液中でも比較的安定ならせん構造をとっており、μ-エチンジイル錯体によって合成した光学活性なアリールイソシアニドのポリマーは、-70 ℃から 50 ℃の範囲で CD スペクトルに全く変化が見られないことが報告されている[12a]。しかし、同じイソシアニドから Ni 塩によって合成したポリマーを溶液中で加熱すると、比旋光度が増加する現象が観測されている。そこで、ロジウム開始剤 1 を用いて室温で合成したポリマー(*S*)-$\mathbf{3_{100}}$ と

(*S*)-$\mathbf{3_{30}}$ を THF 中で 16 時間加熱した後に、再び比旋光度を測定したが、その値に変化が認められなかった。このことから、オルト位に嵩高い置換基をもつポリ(アリールイソシアニド)は、安定ならせん構造を採っていると考えられる。

次に、オルト位の嵩高い置換基が主鎖のらせん構造に与える影響についての知見を得るため、ホモポリマー **3** の分子量と光学的な性質の関係について調べた。開始剤 **1** に対して反応させる(*R*)又は(*S*)-イソシアニドモノマーの当量数を変えることで、分子量を正確に調節したポリマーを合成する事ができた。得られた結果を Table 4-1, Fig. 4-2, Fig. 4-3 にまとめた。

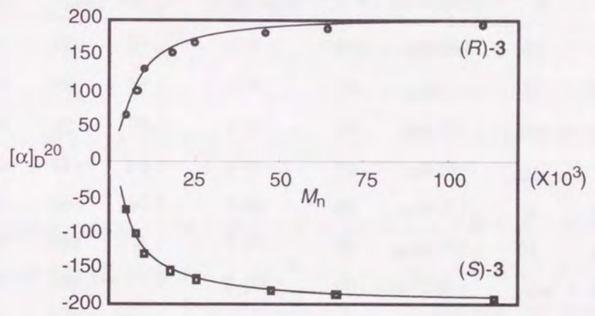


Fig. 4-2. $[\alpha]_D^{20}$ *VS.* M_n of (*R*)-**3** and (*S*)-**3**

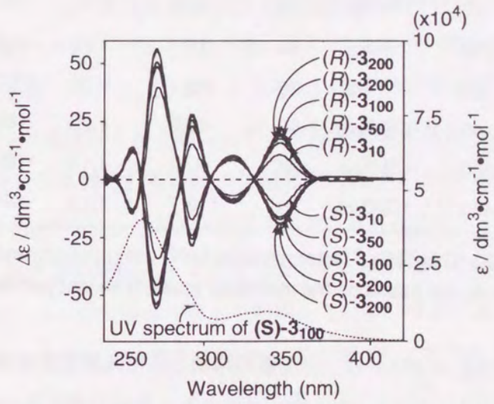
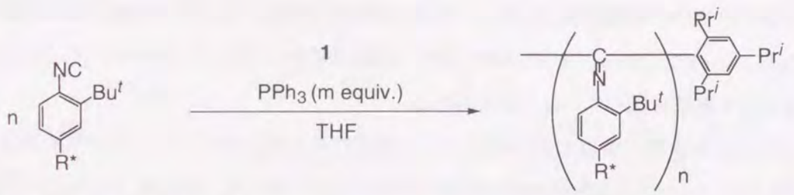


Fig. 4-3. CD and UV spectra of (*R*)-**3** and (*S*)-**3**



(*R*)-**2:** R* = CO_2-2-C_8H_{17}-(-)-(*R*)
(*S*)-**2:** R* =CO_2 -2-C_8H_{17}-(+)-(*S*)

(*R*)-**3**
(*S*)-**3**

Table 4-1. Polymerization of chiralisocyanides (*R*)-**2** and (*S*)-**2** by **1**.

entry	monomer	n	m	copolymer	yield(%)	M_n(×10^{-3})^b	M_w/M_n ^{b}	$[\alpha]_D^{20}$ ^{c}	$[\phi]_D^{20}$ ^{d}
1	(*R*)-**2**	10	10	(*R*)-$\mathbf{3_{10}}$	18	5.2	1.18	63	199
2	(*R*)-**2**	20	10	(*R*)-$\mathbf{3_{20}}$	40	8.4	1.17	99	312
3	(*R*)-**2**	30	10	(*R*)-$\mathbf{3_{30}}$	95	10.4	1.25	129	407
4	(*R*)-**2**	50	10	(*R*)-$\mathbf{3_{50}}$	97	18.8	1.23	152	479
5	(*R*)-**2**	70	40	(*R*)-$\mathbf{3_{70}}$	96	25.2	1.26	166	524
6	(*R*)-**2**	100	40	(*R*)-$\mathbf{3_{100}}$	99	46.1	1.32	180	568
7	(*R*)-**2**	150	400	(*R*)-$\mathbf{3_{150}}$	99	64.3	1.11	186	587
8	(*R*)-**2**	200	400	(*R*)-$\mathbf{3_{200}}$	98	109.6	1.12	191	603
9	(*S*)-**2**	10	10	(*S*)-$\mathbf{3_{10}}$	23	5.3	1.19	-70	-221
10	(*S*)-**2**	20	10	(*S*)-$\mathbf{3_{20}}$	67	8.3	1.20	-103	-325
11	(*S*)-**2**	30	10	(*S*)-$\mathbf{3_{30}}$	98	10.5	1.25	-133	-420
12	(*S*)-**2**	50	10	(*S*)-$\mathbf{3_{50}}$	99	18.1	1.26	-156	-492
13	(*S*)-**2**	70	40	(*S*)-$\mathbf{3_{70}}$	99	26.1	1.25	-167	-527
14	(*S*)-**2**	100	40	(*S*)-$\mathbf{3_{100}}$	98	47.7	1.26	-182	-574
15	(*S*)-**2**	150	400	(*S*)-$\mathbf{3_{150}}$	96	67.1	1.13	-189	-596
16	(*S*)-**2**	200	400	(*S*)-$\mathbf{3_{200}}$	99	113.7	1.14	-194	-612

[a] Condition: $[Rh]_0$ = 5 mM at 20 °C in THF. [b] Determined by GPC using polystyrene standards.
[c] *c* 0.1, $CHCl_3$. [d] The $[\phi]_D$ values are based on the molecular mass of an isocyanide monomer unit.

重合度 10 から 70 量体まで(M_n < 25200)は、分子量の増加と共に比旋光度は増大したが、100 量体以上(M_n > 46100)ではほぼ一定になった。CD スペクトルでも、350 nm 付近のイミノ基の n–π*遷移に由来するモノマーユニット当たりのモル円二色性は、低分子量域では分子量の増加と共に増加傾向が見られたが、高分子領域ではほぼ一定の値を示した。ここで、分子量が異なっていても、同じ割合のらせん部分を含んだポリマーであれば、比旋光度や CD スペクトルの強度は常に一定になるはずである。しかし、(*R*)-**3** や(*S*)-**3** では、光学活性な性質

に分子量依存性が観測された。これはポリマー内部は一方向巻きの安定ならせんを形成しているが、両末端ではらせん方向が規制されていないためであると考えられる。低分子領域では、内部に比べて両末端の割合が高く、重合度と共にその割合は減少するが、高分子領域では両末端のらせんを形成していない部分の割合は小さく、最終的に無視できる程度になる。そのため、低分子量領域では分子量と共に比旋光度やモル円二色性が増加し、高分子量になると一定値に達すると説明することができる。μ-エチンジイル錯体を開始剤として合成したオルト位に置換基がない誘導体のポリイソシアニドでも同様の現象が観察されているが、この場合には 30 量体以上で比旋光度は一定になっている [12e]。これとの比較から、オルト置換イソシアニドポリマーの方が、らせん方向が規制されていない末端部分が長いことが示唆される。ポリイソシアニドのらせん構造が置換基の立体障害の緩和に基づいていることを考慮すると、一見矛盾しているように感じるが、μ-エチンジイル錯体を開始剤に用いた場合にはポリマーの両末端には嵩高い金属種が残っており、これがらせん方向の規制に役立っているためと考えられる。

次に、光学活性置換基の構造がらせん構造の安定性に与える影響を調べる目的で、より嵩高いキラル置換基を有するメンチルエステル誘導体(**4**)について検討した。**4** はオクタノールの代わりにメントールを用いて、**2** と同様の方法によって定量的に合成することができ、その比旋光度は-56 であった。錯体 **1** を用いて 10 当量のトリフェニルホスフィン存在下、10-30 当量の **4** を重合させたところ、比較的分子量分布の狭いポリマー($\mathbf{5_{10}}$、$\mathbf{5_{20}}$、$\mathbf{5_{30}}$)が得られた。しかし、50 当量のイソシアニドの反応ではポリマーの溶解度が低いために活性種が途中で失活して、低分子量の副生成物を含む分子量分布の広いポリマーが得られた。そこで、ロジウム錯体に対して 400 当量のトリフェニルホスフィンを添加して 50-100 当量の **4** の重合を行ったところ、活性種の失活はほとんど起こらず、単峰性で分子量分布の比較的狭いポリマー($\mathbf{5_{50}}$、$\mathbf{5_{70}}$、$\mathbf{5_{100}}$)が、定量的に得られた。**5** の比旋光度と CD スペクトルを測定し、その結果を Table 4-2、Fig. 4-4、Fig. 4-5 に示した。比旋光度は 100 量体に至るまで増加していたが、70 量体(M_n < 24300)で分子量の増加に伴う比旋光度の変化は小さくなったことから、ポリマー **3** よりも両末端の安定な一方向巻きらせんを形成していない部分は長くなっていることが示唆された。一方、モル旋光度を比較すると(*R*)-$\mathbf{3_{100}}$ で 568、$\mathbf{5_{100}}$ で 546 であり、高分子領域ではらせん方向選択性の差は見られず、オルト位に置換基を持たないポリイソシアニドと同じ結果となった [12e]。以上の結果より、光学活性置換基の構造によってポリマー末端のらせんを形成していない部分の長さが変化するが、安定ならせんを形成している内部のらせん方向選択性には影響を与えないことが示唆された。今後、種々の光学活性置換基をもつイソシ

アニドを合成して検討を重ねる必要がある。

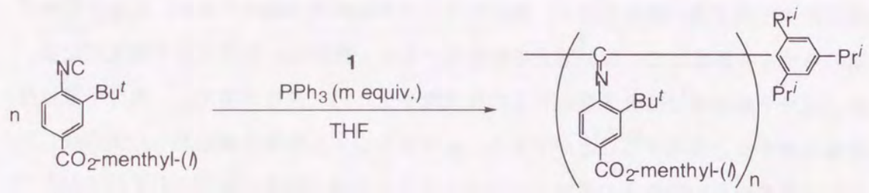


Table 4-2. Polymerization of chiralisocyanides (*l*)-**4** by **1**.

entry	n	m	copolymer	yield(%)	M_n ($\times10^{-3}$)^b	M_w/M_n ^{b}	$[\alpha]_D^{20}$ ^{c}	$[\phi]_D^{20}$ ^{d}
1	10	10	(*l*)-**5$_{10}$**	84	4.4	1.18	34	116
2	20	10	(*l*)-**5$_{20}$**	92	7.1	1.22	78	266
3	30	10	(*l*)-**5$_{30}$**	96	10.2	1.29	108	369
4	50	10	(*l*)-**5$_{50}$**	89	16.4	1.20	127	434
5	70	40	(*l*)-**5$_{70}$**	95	24.3	1.37	145	495
6	100	400	(*l*)-**5$_{100}$**	93	33.2	1.74	160	546

^{a} Condition: $[Rh]_0$ = 5 mM at 20 °C in THF. ^{b} Determined by GPC using polystyrene standards.
^{c} *c* 0.1, $CHCl_3$. ^{d} The $[\phi]_D$ values are based on the molecular mass of an isocyanide monomer unit.

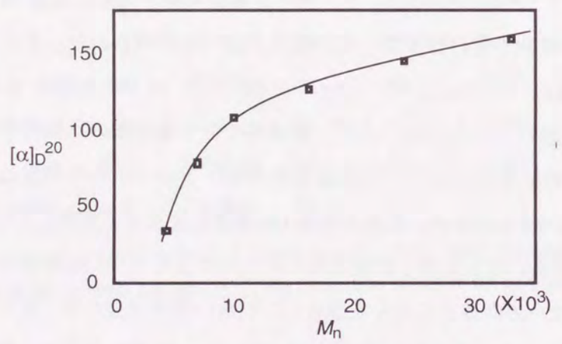


Fig. 4-4. $[\alpha]_D^{20}$ *VS.* M_n of (*l*)-**5**

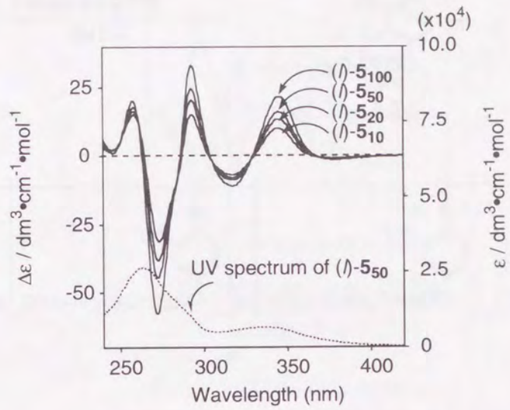


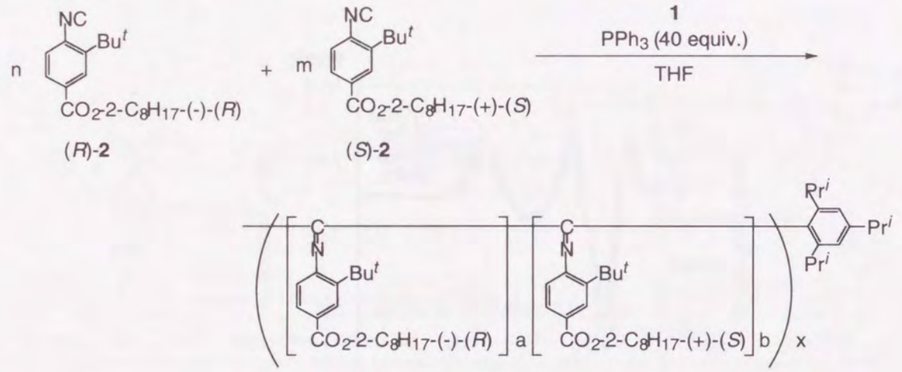
Fig. 4-5. CD and UV spectra of (*l*)-**5**

4-3. ランダム共重合、ブロック共重合によるらせん方向選択性

4-3-1. イソシアニドの光学純度とらせん方向選択性の関係

キラルモノマーから重合させて得られたホモポリマーがらせんキラリティーを有することが分かったので、次にイソシアニドモノマーの光学純度が、生成するポリマーのらせん方向選択性に与える影響について調べた。(*R*)-及び(*S*)-2-*t*-ブチル-4-(2-オクチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド((*R*)-**2**, (*S*)-**2**)を種々の比率で混合し、開始剤 **1**(1 mol%)を用いて重合を行った。重合反応は光学的に純粋なイソシアニドを用いた時と同様に速やかに進行し、好収率でポリマー **6** が得られた(Table 4-3)。モノマーの光学純度とポリマーの比旋光度の関係を Fig. 4-6 に示す。例えば、(*R*)-**2**(75%), (*S*)-**2**(25%)を混合した 50%ee のモノマーから生成したポリマー **6$_{75\text{-}25}$** の比旋光度は 164 であった。これは、ホモポリマー(*R*)-**3$_{100}$** の比旋光度の 91%に相当する値であり、ホモポリマー(*R*)-**3$_{100}$**(75%)と(*S*)-**3$_{100}$**(25%)の割合から加成式によって算出した予想値((180) × 0.75 + (-178) × 0.25 = 91)より大きかった。また、**6$_{75\text{-}25}$** は(*R*)-**3$_{100}$** によく似た CD スペクトルを与えた(Fig. 4-7)。その他の光学純度においても同様に、ポリマーの比旋光度は、モノマーの光学純度から予想される値よりも常に大きな絶対値を示す、正の非線形効果が見られた。μ-エチンジイル錯体を開始剤として合成したキラルパラ置換アリールイソシアニドポリマーでも、モノマーの光学純度とポリマーのらせん方向選択性の間には正の非線形効果が観測されている [12b]。また、ポリイソシアナート [14]、ポリアセチレン [15]についても、同様にモノマーの光学純度とらせん方向選択性の間に正の非線形効果が報告されて

いる。



6

Table 4-3. Copolymerization of chiral isocyanides (*R*)-**2** and (*S*)-**2** by **1**.

entry	n	m	ee(%)	polymer	yield(%)	M_n ($\times10^{-3}$)[b]	M_w/M_n [b]	$[\alpha]_D^{20}$ [c]	$[\phi]_D^{20}$ [d]
1	100	0	100	(*R*)-$\mathbf{3_{100}}$	96	40.5	1.39	180	568
2	75	25	50	$\mathbf{6_{75\text{-}25}}$	95	36.0	1.38	164	512
3	60	40	20	$\mathbf{6_{60\text{-}40}}$	94	35.3	1.33	96	303
4	50	50	0	$\mathbf{6_{50\text{-}50}}$	94	43.7	1.20	5	16
5	40	60	20	$\mathbf{6_{40\text{-}60}}$	94	34.7	1.40	-90	-284
6	25	75	50	$\mathbf{6_{25\text{-}75}}$	92	36.4	1.41	-162	-511
7	0	100	100	(*S*)-$\mathbf{3_{100}}$	96	43.6	1.40	-178	-562

[a] Condition: $[Rh]_0$ = 5 mM at 20 °C in THF. [b] Determined by GPC using polystyrene standards. [c] *c* 0.1, $CHCl_3$. [d] The $[\phi]_D$ values are based on the molecular mass of an isocyanide monomer unit.

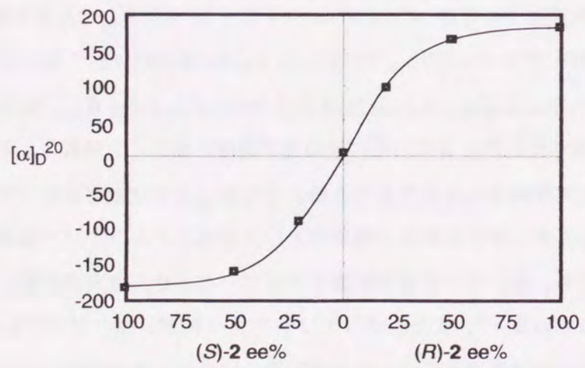


Fig. 4-6. $[\alpha]_D^{20}$ of **6** *VS.* ee% of chiral isocyanides

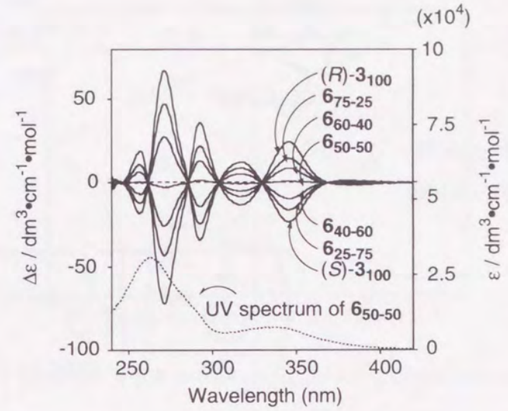
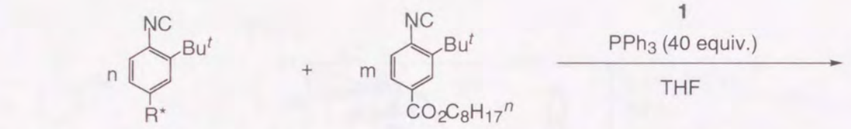


Fig. 4-7. CD and UV spectra.

4-3-2. キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのランダム共重合におけるらせん方向選択性

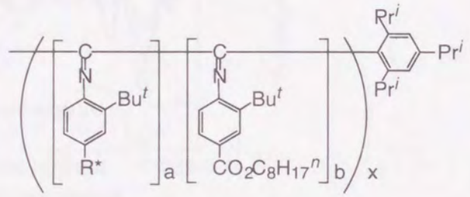
次に、キラルな(*R*)-**2** または(*S*)-**2** とアキラルな 2-*t*-ブチル-4-(1-オクチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド **7** を様々な比率でランダム共重合させ、生成したポリマーのらせん方向選択性について検討することにした。(*R*)-**2**(70%)と **7**(30%)を混合し、**1**(1 mol%)で重合させたところ、コポリマー(*R*)-$\mathbf{8_{70\text{-}30}}$ が定量的に得られた(Table 4-4)。比旋光度は 159 であり、ホモポリマー(*R*)-$\mathbf{3_{100}}$ の比旋光度(180)の 88%に達しており、キラルイソシアニドの割合(70%)から算出した予想値(125)よりも大きかった(Fig.4-8)。(*R*)-$\mathbf{8_{70\text{-}30}}$ の CD スペクトルでは 350 nm 付近にイミノ基の n–π*遷移に由来する Cotton 効果が観測され、ホモポリマー(*R*)-$\mathbf{3_{100}}$ のスペクトルとよく似ていたことから、ホモポリマーと同じらせん方向を優先的に採っていることが示唆された(Fig.4-9)。キラルイソシアニドの割合が 30%の時には生成したポリマーの比旋光度は 98 に低下したものの、やはりキラルイソシアニドの割合から算出した予想値(54)を上回り、キラルイソシアニドの割合に関わらず、同じ傾向が見られた。さらに、(*S*)-**2** を用いて共重合させた場合でも、(*R*)-**2** を用いた場合と比旋光度やモル円二色性の絶対値が同じで逆の符号を持つポリマー(*S*)-**8** が得られた。



(*R*)-**2**: R* =CO_2-2-C_8H_{17}-(-)-(*R*)

(*S*)-**2**: R* =CO_2-2-C_8H_{17}-(+)-(*S*)

7



(*R*)-$\mathbf{3_{100}}$, (*S*)-$\mathbf{3_{100}}$, $\mathbf{18_{100}}$, **8**

Table 4-4. Random copolymerization of chiral isocyanides and achiral isocyanide **7** by **1**.

entry	CNAr*	n	m	copolymer	yield(%)	M_n (X10^{-3})^b	M_w/M_n ^{b}	$[\alpha]_D^{20}$ ^{c}	$[\phi]_D^{20}$ ^{d}
1	(*R*)-**2**	100	0	(*R*)-$\mathbf{3_{100}}$	96	40.5	1.39	180	568
2	(*R*)-**2**	70	30	(*R*)-$\mathbf{8_{70\text{-}30}}$	99	40.6	1.42	159	502
3	(*R*)-**2**	50	50	(*R*)-$\mathbf{8_{50\text{-}50}}$	88	47.8	1.34	139	438
4	(*R*)-**2**	30	70	(*R*)-$\mathbf{8_{30\text{-}70}}$	88	41.7	1.40	98	309
5		0	100	$\mathbf{18_{100}}$	82	33.6	1.50	——	——
6	(*S*)-**2**	100	0	(*S*)-$\mathbf{3_{100}}$	96	43.6	1.40	-178	-562
7	(*S*)-**2**	70	30	(*S*)-$\mathbf{8_{70\text{-}30}}$	95	45.4	1.37	-160	-505
8	(*S*)-**2**	50	50	(*S*)-$\mathbf{8_{50\text{-}50}}$	93	47.4	1.41	-139	-438
9	(*S*)-**2**	30	70	(*S*)-$\mathbf{8_{30\text{-}70}}$	95	44.3	1.41	-104	-328
10		0	100	$\mathbf{18_{100}}$	82	33.6	1.50	——	——

[a] Condition: $[Rh]_0$ = 5 mM at 20 °C in THF. [b] Determined by GPC using polystyrene standards. [c] *c* 0.1, $CHCl_3$. [d] The $[\phi]_D$ values are based on the molecular mass of an isocyanide monomer unit.

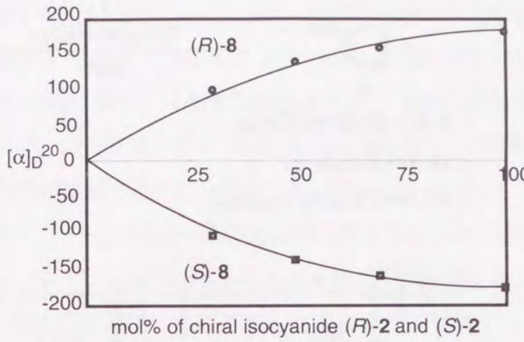


Fig. 4-8. $[\alpha]_D^{20}$ of (*R*)-**8** and (*S*)-**8** *VS.* mol% of chiral isocyanide.

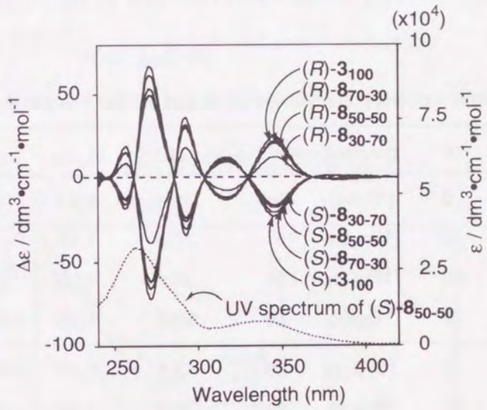
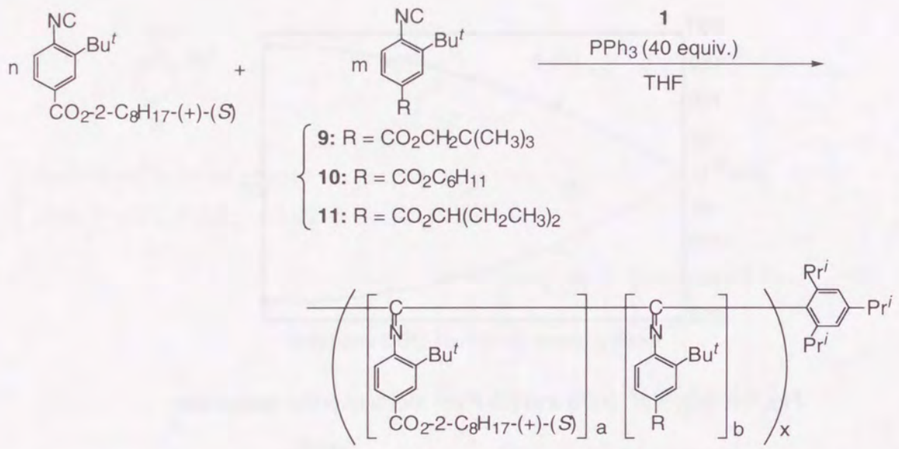


Fig. 4-9. CD and UV spectra.

パラ位のアキラルな置換基がらせん方向選択性に及ぼす影響について調べるために、パラ位にネオペンチル(**9**)、シクロヘキシル(**10**)、3-ペンチル(**11**)エステル基をもつアキラルイソシアニドと(*S*)-**2** のランダム共重合を種々の比率で行った。これらのアキラルイソシアニドのホモポリマーは溶解度が非常に低く、GPC による分子量測定等はできなかったが、(*S*)-**2** とのランダム共重合を行うことで、いずれのコポリマーも溶解度が向上し、GPC、旋光度、CD スペクトルの測定が可能となった(Table 4-5, Fig. 4-10, Fig. 4-11, Fig. 4-12, Fig. 4-13)。これらのコポリマーはアキラルモノマーの分子量が異なるため、モノマーユニットあたりの平均モル旋光度に換算して光学的性質を比較した。その結果、アキラルなエステル基が 1-オクチルよりも嵩高いネオペンチル、シクロヘキシル、3-ペンチルを有するコポリマーの方が、平均モル旋光度が大きく、一方向巻きらせんをより優先的に形成することが分かった。特に、



(*S*)-**3$_{100}$**, **12-14**

Table 4-5. Copolymerization of chiral isocyanide (S)-**2** and achiral isocyanides by **1**.

entry	n	CNAr	m	polymer	yield(%)	M_n ($\times10^{-3}$)^b	M_w/M_n ^{b}	$[\alpha]_D^{20}$ ^{c}	$[\phi]_D^{20}$ ^{d}
1	100	**9**	0	(*S*)-**3$_{100}$**	96	43.6	1.40	-178	-562
2	70	**9**	30	**12$_{70\text{-}30}$**	97	37.8	1.40	-174	-527
3	50	**9**	50	**12$_{50\text{-}50}$**	99	36.0	1.38	-167	-492
4	30	**9**	70	**12$_{30\text{-}70}$**	96	33.6	1.38	-131	-375
6	100	**10**	0	(*S*)-**3$_{100}$**	96	43.6	1.40	-178	-562
7	70	**10**	30	**13$_{70\text{-}30}$**	94	35.7	1.53	-174	-533
8	50	**10**	50	**13$_{50\text{-}50}$**	96	35.5	1.71	-163	-490
9	30	**10**	70	**13$_{30\text{-}70}$**	96	31.6	1.53	-129	-380
11	100	**11**	0	(*S*)-**3$_{100}$**	96	43.6	1.40	-178	-562
12	70	**11**	30	**14$_{70\text{-}30}$**	99	46.1	1.26	-180	-545
13	50	**11**	50	**14$_{50\text{-}50}$**	99	37.9	1.34	-179	-527
14	30	**11**	70	**14$_{30\text{-}70}$**	99	39.0	1.26	-160	-458

^{a} Condition: $[Rh]_0$ = 5 mM at 20 °C in THF. ^{b} Determined by GPC using polystyrene standards.
^{c} *c* 0.1, $CHCl_3$. ^{d} The $[\phi]_D$ values are based on the molecular mass of an isocyanide monomer unit.

3-ペンチルエステルを有するアキラルイソシアニド **9** と(*S*)-**2** から合成したコポリマーは、キラルモノマーの割合が 50%まではホモポリマー(*S*)-**3$_{100}$** とほぼ同じ比旋光度を示し、キラルモノマーの割合が 30%になっても比旋光度は(*S*)-**3$_{100}$** の 80%に達していた。これは、比較的少ないキラルモノマーの存在でコポリマーのらせん方向を一方向に制御できることを示唆している。オルト位に置換基を持たない場合でも、アキラルイソシアニド上の置換基が嵩高いほどランダムコポリマーのらせん方向選択性が高くなる傾向があることが分かっている[12d]。

ところで、ポリイソシアナートは 1%のキラルモノマーの存在でコポリマーが一方向巻きらせんを形成することが報告されているが、これはらせん反転のエネルギー障壁が 3-5 kcal/mol と非常に低く、少量のキラル部位の刺激でらせん方向が容易に反転するためと説明されている[16]。一方、ポリイソシアニドのらせん反転のエネルギー障壁は 27 kcal/mol であるため、反転が起こりにくく、一般に多くのキラルユニットが存在しないと一方向巻きらせんを形成しないと考えられる[2d]。

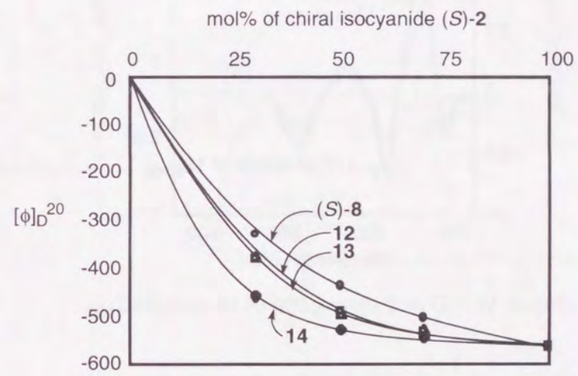


Fig. 4-10. $[\phi]_D^{20}$ of (*S*)-**8**, **12**, **13**, **14** *VS.* mol% of chiral isocyanide

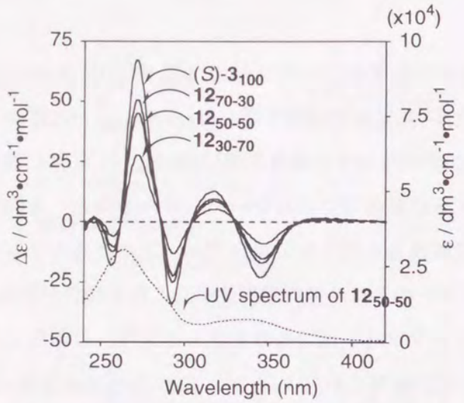


Fig. 4-11. CD and UV spectra of **12** and (*S*)-$\mathbf{3}_{100}$.

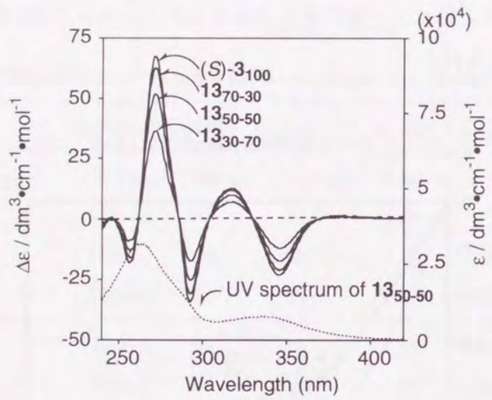


Fig. 4-12. CD and UV spectra of **13** and (*S*)-$\mathbf{3}_{100}$.

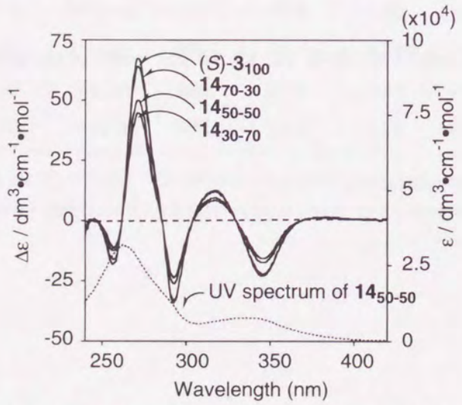


Fig. 4-13. CD and UV spectra of **14** and (*S*)-$\mathbf{3}_{100}$.

ランダムコポリマーでは、アキラルイソシアニドのパラ位置換基が嵩高いと優先的に一方向巻きらせんを採りやすいことが分かったので、次にキラルなパラ位の置換基の嵩高さについて調べるため、(*l*)-メンチルエステル基を有するイソシアニド(*l*)-**4** と 1-オクチルエステル基を有するイソシアニド **7** の、ランダムコポリマー(*l*)-**15** を合成した(Table 4-6, Fig. 4-14, Fig.4-15)。嵩高い光学活性置換基によってランダムコポリマーは一方向のらせん構造を採りやすくなると予想された通り、極めて高いらせん方向選択性が発現した。(*l*)-$\mathbf{15}_{50\text{-}50}$ 及び(*l*)-$\mathbf{15}_{30\text{-}70}$ の平均モル旋光度は、それぞれホモポリマー(*l*)-$\mathbf{5}_{100}$ の 95%、88%であり、(*S*)-**2** と **7** との共重合によって合成したコポリマー(*S*)-**8** より高いらせん方向選択性を示した。オルト位に置換基を持たない *p*-((*l*)-メンチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニドと *p*-(プロピルオキシカルボニル)フェニルイソシアニドのランダム共重合によるコポリマーの平均モル旋光度は、キラルモノマーの割合が 50%、30%の時、キラルホモポリマーの 79%、52%の値となり、オルト位に嵩高い置換基がある場合よりも小さくなっている [12b]。オルト位に置換基が存在するポリイソシアニドの方が一方向巻きのらせん構造を採りやすい傾向があるこ

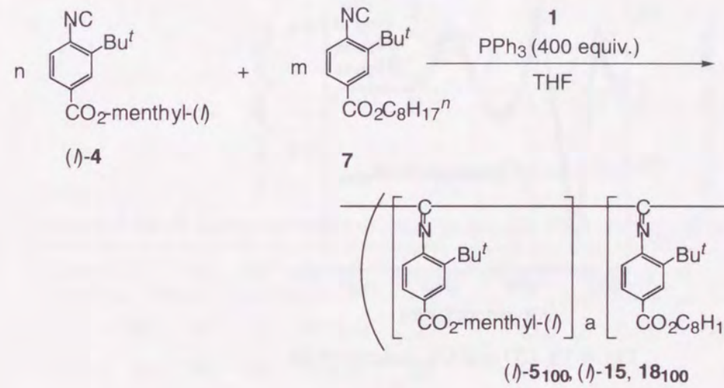


Table 4-6. Random copolymerization of chiral isocyanides (*l*)-**4** and **7** by **1**.

entry	n	m	copolymer	yield(%)	M_n (X10^{-3})^b	M_w /M_n ^{b}	$[\alpha]_D^{20}$ ^{c}	$[\phi]_D^{20}$ ^{d}
1	100	0	(*l*)-$\mathbf{5}_{100}$	93	33.2	1.74	160	546
2	70	30	(*l*)-$\mathbf{15}_{70\text{-}30}$	92	38.3	1.37	160	546
3	50	50	(*l*)-$\mathbf{15}_{50\text{-}50}$	95	36.7	1.24	157	516
4	30	70	(*l*)-$\mathbf{15}_{30\text{-}70}$	96	32.0	1.25	149	482
5	0	100	$\mathbf{18}_{100}$	82	33.6	1.50	——	——

[a] Condition: $[Rh]_0$ = 5 mM at 20 °C in THF. [b] Determined by GPC using polystyrene standards. [c] *c* 0.1, $CHCl_3$. [d] The $[\phi]_D$ values are based on the molecular mass of an isocyanide monomer unit.

とが分かった。

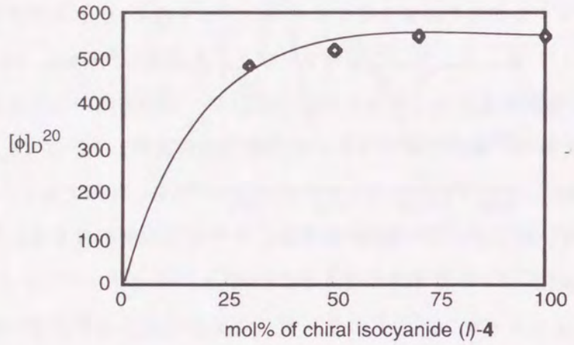


Fig. 4-14. $[\phi]_D^{20}$ of (*l*)-**5***VS.* mol% of chiral isocyanide

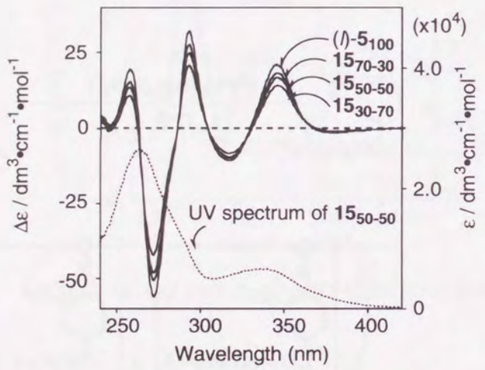
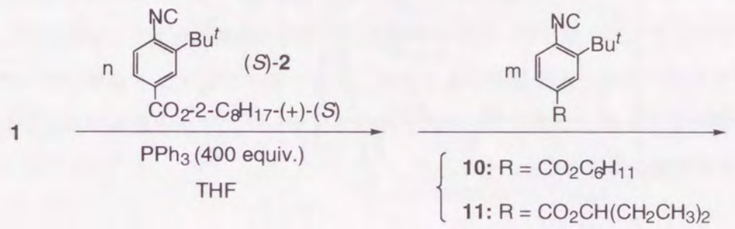


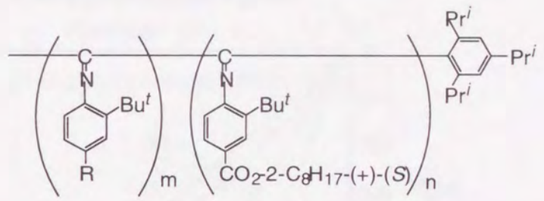
Fig. 4-15. CD and UV spectra of **15**

4-3-3. キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのブロック共重合におけるらせん方向選択性

キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのランダム共重合では、生成するコポリマーに高いらせん方向選択性が発現し、オルト位に嵩高い置換基が存在すると、一方向巻きらせんを形成しやすいことが分かった。そこで次に、キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのブロックコポリマーのらせん方向選択性を調べることにした。ロジウム開始剤 1 に対し

て 400 当量のトリフェニルホスフィン存在下、まず 70 当量の(*S*)-**2** を加え、すべてのモノマーが重合した後、30 当量のアキラルイソシアニド **10** を加えて重合を再開させ、単峰性のブロック共重合体 $\mathbf{16}_{70\text{-}30}$ を得た(Table 4-7)。このポリマーの平均モル旋光度は-509 で、ホモポリマー(*S*)-$\mathbf{3}_{100}$(-562)の 90%に相当し、同じ比率のランダムコポリマーよりも少し小さかった。同様にしてキラル、アキラルモノマーの比率を変えることで種々のブロック共重合体を合成し、その比旋光度(Fig. 4-16)、CD スペクトル(Fig. 4-17, Fig. 4-18)を測定した。比旋光度をラ





(*S*)-$\mathbf{3}_{100}$, **16**, **17**

Table 4-7. Block copolymerization of chiral isocyanide (*S*)-**2** and achiral isocyanides by **1**.

entry	n	CNAr	m	polymer	yield(%)	M_n (×10^{-3})^b	M_w/M_n ^{b}	$[\alpha]_D^{20}$ ^{c}	$[\phi]_D^{20}$ ^{d}
1	100	**10**	0	(*S*)-$\mathbf{3}_{100}$	96	43.6	1.40	-178	-562
2	70	**10**	30	$\mathbf{16}_{70\text{-}30}$	89	41.6	1.11	-166	-509
3	50	**10**	50	$\mathbf{16}_{50\text{-}50}$	93	36.4	1.15	-108	-325
4	30	**10**	70	$\mathbf{16}_{30\text{-}70}$	88	36.0	1.12	-80	-236
5	100	**11**	0	(*S*)-$\mathbf{3}_{100}$	96	43.6	1.40	-178	-562
6	70	**11**	30	$\mathbf{17}_{70\text{-}30}$	85	32.4	1.26	-171	-518
7	50	**11**	50	$\mathbf{17}_{50\text{-}50}$	85	39.1	1.12	-136	-401
8	30	**11**	70	$\mathbf{17}_{30\text{-}70}$	87	36.1	1.10	-97	-278

[a] Condition: $[Rh]_0$ = 5 mM at 20 °C in THF. [b] Determined by GPC using polystyrene standards. [c] *c* 0.1, $CHCl_3$. [d] The $[\phi]_D$ values are based on the molecular mass of an isocyanide monomer unit.

ンダムコポリマーと比較するとブロックコポリマー **16**、**17** はいずれも(*S*)-**2** の割合が 70%であれば、ランダムコポリマーと同程度のらせん方向選択性を示したが、(*S*)-**2** の割合がそれ以下ではランダムコポリマーよりもらせん方向選択性は低くなった。しかし、キラルイソシアニドの割合が低い場合でも、例えば、$\mathbf{17}_{50\text{-}50}$の平均モル旋光度(401)はホモポリマーの71%にまで達していることから、アキラルイソシアニドからなるブロックのらせん方向をある程度規制していると考えられる。一方、オルト位に置換基がない場合にキラルイソシアニドの割合が 50%のブロックコポリマーの比旋光度は、キラルホモポリマーの 56%の値であり、ほとんどアキラルイソシアニドのポリマーブロックのらせん方向の規制はなされていない[12c]。以上のように、オルト位に嵩高い置換基が存在すると、アキラルイソシアニドのポリマーではらせん構造が安定化するため、コポリマー中のアキラルイソシアニドからなるブロックのらせん方向も、ある程度規制できることが分かった。

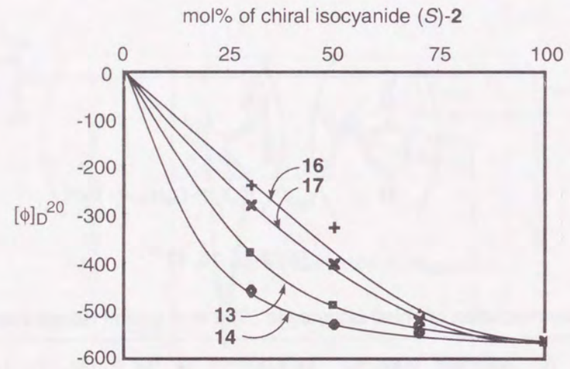


Fig. 4-16. $[\phi]_D^{20}$ of **13**, **14**, **16**, **17** *VS.* mol% of chiral isocyanide

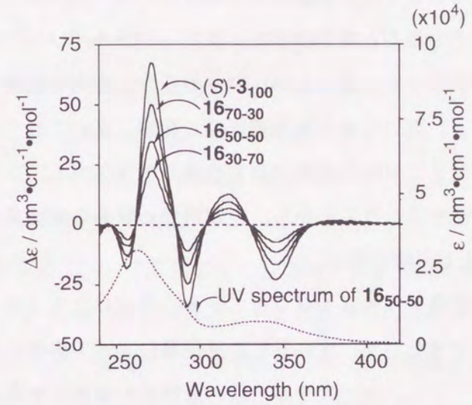


Fig. 4-17. CD and UV spectra of **16** and (*S*)-$\mathbf{3}_{100}$.

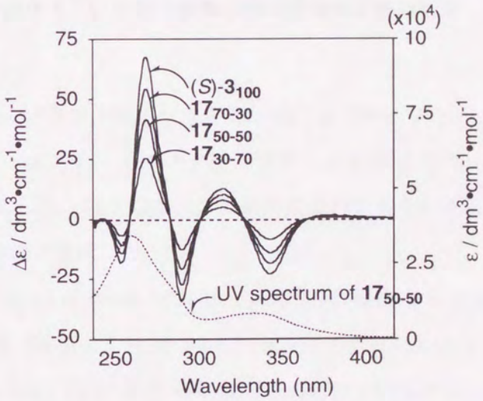


Fig. 4-18. CD and UV spectra of **17** and (*S*)-$\mathbf{3}_{100}$.

4-4. まとめ

本章では、ロジウム錯体が嵩高いオルト置換アリールイソシアニドの精密重合開始剤となることを利用して、一次構造だけでなくらせん方向をも制御したポリイソシアニドの合成とそのらせん方向選択性について検討を行った。その結果、オルト位に嵩高い *t*-ブチル基を有するイソシアニドでも、パラ位にキラルな置換基を導入すれば一方向巻きのらせん構造を優先的に採るポリマーを合成できることが分かった。また、キラルイソシアニドとアキラルイソシアニドのランダム及びブロック共重合もポリマーのらせん方向を規制することができ、パラ位の置換基が嵩高いほど、高いらせん方向選択性が発現した。これらのコポリマーはオルト位に置換基がないイソシアニドから同様にして合成したランダム、ブロックコポリマーよりも高いらせん方向選択性を示したことから、主鎖近傍の嵩高い置換基がらせん方向選択性の向上に寄与していることが示唆された。

以上の結果から、オルト置換アリールイソシアニドから合成したポリマーのらせんの性質について多くを語ることはできないが、オルト位の置換基によって影響を受けることは明らかである。また、イソシアニドモノマーのオルト位の置換基の嵩高さや光学活性基の位置がポリマーのらせん方向選択性に与える影響など、今後さらに検討を要する課題は少なくない。特に、光学活性置換基をオルト位に有するアリールイソシアニドのポリマーについては興味が持たれる。これらの知見を集めることによって、ポリ(アリールイソシアニド)のらせんの性質に関する理解が深まり、光学活性な機能性材料の開発に役立つことを期待する。

4-5. 実験項

反応は全てアルゴン気流下で行い、後処理は空気中で行った。THF 及びエーテルはアルゴン気流下でナトリウムベンゾフェノンケチル上で蒸留精製し、他の試薬は市販品をそのまま用いた。アルミナカラムクロマトグラフィー(ナカライテスク製　200 mesh)には重量比 5%の水を添加して活性を低下させたものを用いた。各種スペクトルは下記の装置で測定した。

赤外吸収スペクトル　Perkin-Elmer System 2000 FT-IR

核磁気共鳴スペクトル　JEOL JNM-LA400 (400 MHz)

JEOL JNM-LA600 (600 MHz)

BRUKER ARX400 (400 MHz)

紫外可視スペクトル　JASCO V-560

核磁気共鳴スペクトルは $CDCl_3$ 中で測定し、^{1}H NMR には Me_4Si を、^{13}C NMR には $CDCl_3$ を内部標準に用いた。^{31}P NMR は 85%H_3PO_4 を外部標準として測定した。ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)は流速 1.0 ml/min.で THF を移動相として測定した。高分子領域の測定には Shimadzu LC-6AD liquid chromatograph（カラムは Shimadzu GPC-805, 804, 8025 を直列に連結）を用いて、標準ポリスチレンの分子量に換算した。低分子領域の測定、及び反応速度の測定には Shimadzu LC-3A、並びに Shimadzu 840 liquid chromatograph（カラムは Shimadzu GPC-802）を使用した。元素分析は大阪大学産業科学研究所材料解析センターに依頼した。

2-*tert*-ブチル-4-(2-(*S*)-(-)-オクチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド((*S*)-**2**)の合成

第 3 章で述べた 2-*tert*-ブチル-4-(1-オクチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニドの合成と同様の方法で合成した。以下のイソシアニドについてもそれぞれに対応するアルコールを反応させて同様の方法で合成した。

pale-yellow oil: IR (neat): 2116 ($\nu_{C\equiv N}$), 1723 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^{1}H NMR: δ 8.14 (d, J = 12.0 Hz, 1H, Ar), 7.90 (dd, J = 1.6, 8.2 Hz, 1H, Ar), 7.44 (d, J = 8.3 Hz, 1H, Ar), 5.20-5.12 (m, 1H, CO_2CH), 1.78-1.29 (m, 10H, CH_2), 1.53 (s, 9H, CH_3 of Bu^t), 1.35 (d, J = 6.1 Hz, 1H, $CHCH_3$), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH_2CH_3). ^{13}C{^{1}H} NMR: δ 172.6 (C=O), 164.3 (C≡N), 145.3 (C of Ar), 131.0 (C of Ar), 129.6 (CH of Ar), 128.1 (C of Ar), 127.9 (CH of Ar), 127.5 (CH of Ar), 71.9 (CO_2CH), 35.6 (C of Bu^t), 34.7 (CH_2), 31.3 (CH_2), 28.7 (CH_2), 28.6 (CH_3 of Bu^t), 25.0 (CH_2), 22.2 (CH_2), 19.6 (CH_3), 13.7 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{20}H_{29}NO_2$: C, 76.15; H, 9.27; N, 4.44. Found: C, 75.87; H, 9.01; N, 4.52.

2-*tert*-ブチル-4-((*l*)-メンチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド((*l*)-**4**)

pale-yellow oil: IR (neat): 2116 ($\nu_{C\equiv N}$), 1723 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.09 (s, 1H, Ar), 7.84 (dd, J = 1.5, 8.1 Hz, 1H, Ar), 7.38 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Ar), 4.88 (dt, J = 11.0, 4.4 Hz, 1H, CO_2CH), 2.08-2.05 (m, 1H, CH), 1.90-1.83 (m, 1H, CH), 1.69-1.66 (m, 2H, CH_2), 1.54-1.47 (m, 2H, CH_2), 1.13-1.01 (m, 2H, CH_2), 0.92-0.84 (m, 1H, CH), 0.88 (d, J = 6.3 Hz, 3H, CH_3), 0.87 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 0.75 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 172.2 (C=O), 164.5 (C≡N), 145.5, 131.0, 130.0, 129.8, 128.1, 127.7 (Ar), 75.1 (CO_2CH), 46.9 (CH), 40.6 (CH_2), 34.9 (C of Bu^t), 34.0 (CH_2), 31.1 (CH), 28.8 (CH_3 of Bu^t), 26.4 (CH), 23.5 (CH_2), 21.8 (CH_3), 20.4 (CH_3), 16.4 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{22}H_{31}NO_2$: C, 77.38; H, 9.15; N, 4.10. Found: C, 77.10; H, 9.05; N, 4.13.

2-*tert*-ブチル-4-(ネオペンチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド(**9**)

pale-yellow oil: IR (neat): 2117 ($\nu_{C\equiv N}$), 1725 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.05 (s, 1H, Ar), 7.80 (dd, J = 1.6, 8.2 Hz, 1H, Ar), 7.33 (d, J = 8.3 Hz, 1H, Ar), 3.91 (s, 2H, CO_2CH_2), 1.41 (s, 9H, CH_3 of neopentyl), 0.92 (s, 9H, CH_3 of Bu^t). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 172.3 (C=O), 164.9 (C≡N), 145.5 (CH of Ar), 130.7 (C of Ar), 129.8 (CH of Ar), 128.3 (C of Ar), 128.0 (CH of Ar), 127.6 (CH of Ar), 74.2 (CO_2CH_2), 34.8 (C of Bu^t), 31.3 (C of neopentyl), 28.7 (CH_3 of Bu^t), 26.2 (CH_3 of neopentyl). Anal. Calcd for $C_{17}H_{23}NO_2$: C, 74.69; H, 8.48; N, 5.12. Found: C, 74.41; H, 8.35; N, 5.28.

2-*tert*-ブチル-4-(シクロヘキシルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド(**10**)

pale-yellow oil: IR (neat): 2116 ($\nu_{C\equiv N}$), 1719 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.04 (s, 1H, Ar), 7.79 (d, J = 8.3 Hz, 1H, Ar), 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Ar), 4.95-4.89 (m, 1H, CO_2CH), 4.81-1.84 (m, 2H, CH_2), 1.69-1.66 (m, 2H, CH_2), 1.54-1.20 (m, 4H, CH_2), 1.42 (s, 9H, CH_3 of Bu^t). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 172.1 (C=O), 164.3 (C≡N), 145.4 (CH of Ar), 131.1 (C of Ar), 129.7 (CH of Ar), 128.1 (C of Ar), 128.0 (CH of Ar), 127.6 (CH of Ar), 73.2 (CO_2CH), 34.7 (C of Bu^t), 31.2 (CH_2), 28.7 (CH_3 of Bu^t), 25.1 (CH_2), 23.3 (CH_2). Anal. Calcd for $C_{18}H_{23}NO_2$: C, 75.76; H, 8.12; N, 4.91. Found: C, 75.95; H, 7.97; N, 4.88.

2-*tert*-ブチル-4-(3-ペンチルオキシカルボニル)フェニルイソシアニド(**11**)

pale-yellow oil: IR (neat): 2117 ($\nu_{C\equiv N}$), 1720 ($\nu_{C=O}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.04 (d, J = 1.5 Hz, 1H, Ar), 7.80 (dd, J = 1.5, 8.1 Hz, 1H, Ar), 7.32 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Ar), 4.90 (quintet, J = 6.1 Hz, 1H, CO_2CH), 1.59 (dq, J = 7.6, 14.9 Hz, 4H, $CH(CH_2CH_3)_2$), 1.40 (s, 9H, CH_3 of Bu^t), 0.83 (t, J = 7.6 Hz, 6H, $CH(CH_2CH_3)_2$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 172.3 (C=O), 164.7 (C≡N), 145.5 (CH of Ar), 131.0 (C of Ar),

129.7 (CH of Ar), 128.1 (C of Ar), 128.0 (CH of Ar), 127.6 (CH of Ar), 77.5 (CO_2CH_2), 34.7 (C of Bu^t), 28.7 (CH_3 of Bu^t), 26.1 ($CH(CH_2CH_3)_2$), 9.3 ($CH(CH_2CH_3)_2$). Anal. Calcd for $C_{17}H_{23}NO_2$: C, 74.69; H, 8.48; N, 5.12. Found: C, 74.44; H, 8.25; N, 5.30.

ホモポリマー(*S*)-$\mathbf{3}_{100}$の合成

錯体 1 (6.6 mg, 0.01 mmol)と PPh_3 (104.8 mg, 0.4 mmol)を THF(1.3 mL)に溶かし、5 分間撹拌した。(*S*)-**2** (315.4 mg, 1.0 mmol)の THF(0.7 mL)溶液を 20℃で加え、2 時間反応させた。反応溶液をメタノール(50 mL)に注いで、析出した沈殿をろ取し、メタノールで洗浄して淡黄色固体(309.1 mg, 98%)を得た。

IR (KBr pellet): 1721 ($\nu_{C=O}$), 1638 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.44 (br, 1H, Ar), 8.09 (br, 1H, Ar), 7.55 (br, 1H, Ar), 5.08 (br, 1H, CO_2CH), 1.70 (br, 2H, CH_2), 1.56 (br, 2H, CH_2), 1.25 (br, 9H, CH_3 of Bu^t), 0.83 (br, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.5 (C=O), 160.1 (CH of Ar), 158.6 (C=N), 142.1 (C of Ar), 130.9 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.7 (C of Ar), 124.5 (C of Ar), 71.8 (CO_2CH), 36.0 (CH_2), 35.6 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 29.1, 25.4, 22.6 (CH_2), 20.2 (CH_3), 14.0 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{20}H_{29}NO_2$: C, 76.15; H, 9.27; N, 4.44. Found: C, 76.35; H, 9.29; N, 4.21.

ホモポリマー(*l*)-$\mathbf{5}_{50}$の合成

PPh_3 (1.048 g, 4 mmol)存在下、(*l*)-**4** (170.8 mg, 0.5 mmol)を(*S*)-$\mathbf{3}_{100}$の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体(*l*)-$\mathbf{5}_{50}$ (164 mg, 96%)を得た。

IR (KBr pellet): 1718 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.3 (C=O), 160.0 (CH of Ar), 158.8 (C=N), 142.0 (C of Ar), 131.1 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.4 (C of Ar), 124.5 (C of Ar), 74.9 (CO_2CH), 47.2 (CH), 41.0 (CH_2), 35.6 (C of Bu^t), 34.3 (CH_2), 31.4 (CH), 29.6 (CH_3 of Bu^t), 26.8 (CH), 24.0 (CH_2), 22.5 (CH_3), 20.5 (CH_3), 17.0 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{22}H_{31}NO_2$: C, 77.38; H, 9.15; N, 4.10. Found: C, 77.16; H, 9.22; N, 3.98.

ランダムコポリマー($\mathbf{6}_{50\text{-}50}$) の合成

錯体 1 (6.6 mg, 0.01 mmol)と PPh_3 (104.8 mg, 0.4 mmol)を THF(1.3 mL)に溶かし、5 分間撹拌した。(*S*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)と(*R*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)を混合して THF(0.7 mL)に溶かした溶液を 20℃で加え、2 時間反応させた。反応溶液をメタノール(50 mL)に注いで、析出した沈殿をろ取し、メタノールで洗浄して淡黄色固体(297 mg, 94%)を得た。

IR (KBr pellet): 1721 ($\nu_{C=O}$), 1638 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.44 (br, 1H, Ar), 8.09 (br, 1H, Ar), 7.55

(br, 1H, Ar), 5.08 (br, 1H, CO_2CH), 1.70 (br, 2H, CH_2), 1.56 (br, 2H, CH_2), 1.25 (br, 9H, CH_3 of Bu^t), 0.83 (br, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.5 (C=O), 160.1 (CH of Ar), 158.6 (C=N), 142.1 (C of Ar), 130.9 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.7 (C of Ar), 124.5 (C of Ar), 71.8 (CO_2CH), 36.0 (CH_2), 35.6 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 29.1, 25.4, 22.6 (CH_2), 20.2 (CH_3), 14.0 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{20}H_{29}NO_2$: C, 76.15; H, 9.27; N, 4.44. Found: C, 75.87; H, 9.07; N, 4.40.

ランダムコポリマー((*S*)-$\mathbf{8}_{50\text{-}50}$) の合成

(*S*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)と **7** (157.7 mg, 0.5 mmol)を $\mathbf{6}_{50\text{-}50}$の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体(*S*)-$\mathbf{8}_{50\text{-}50}$ (293 mg, 93%)を得た。

IR (KBr pellet): 1721 ($\nu_{C=O}$), 1638 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.44 (br, 1H, Ar), 8.09 (br, 1H, Ar), 7.55 (br, 1H, Ar), 5.08 (br, 1H, CO_2CH), 1.70 (br, 2H, CH_2), 1.56 (br, 2H, CH_2), 1.25 (br, 9H, CH_3 of Bu^t), 0.83 (br, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.5 (C=O), 160.1 (CH of Ar), 158.6 (C=N), 142.1 (C of Ar), 130.9 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.7 (C of Ar), 124.5 (C of Ar), 71.8 (CO_2CH), 36.0 (CH_2), 35.6 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 29.1, 25.4, 22.6 (CH_2), 20.2 (CH_3), 14.0 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{20}H_{29}NO_2$: C, 76.15; H, 9.27; N, 4.44. Found: C, 76.26; H, 9.07; N, 4.47.

ランダムコポリマー((*R*)-$\mathbf{8}_{50\text{-}50}$) の合成

(*R*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)と **7** (157.7 mg, 0.5 mmol) を $\mathbf{6}_{50\text{-}50}$の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体(*R*)-$\mathbf{8}_{50\text{-}50}$ (278 mg, 88%)を得た。

IR (KBr pellet): 1721 ($\nu_{C=O}$), 1638 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. ^1H NMR: δ 8.44 (br, 1H, Ar), 8.09 (br, 1H, Ar), 7.55 (br, 1H, Ar), 5.08 (br, 1H, CO_2CH), 1.70 (br, 2H, CH_2), 1.56 (br, 2H, CH_2), 1.25 (br, 9H, CH_3 of Bu^t), 0.83 (br, 3H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.5 (C=O), 160.1 (CH of Ar), 158.6 (C=N), 142.1 (C of Ar), 130.9 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.7 (C of Ar), 124.5 (C of Ar), 71.8 (CO_2CH), 36.0 (CH_2), 35.6 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 29.1, 25.4, 22.6 (CH_2), 20.2 (CH_3), 14.0 (CH_3). Anal. Calcd for $C_{20}H_{29}NO_2$: C, 76.15; H, 9.27; N, 4.44. Found: C, 76.22; H, 9.09; N, 4.46.

ランダムコポリマー($\mathbf{12}_{50\text{-}50}$) の合成

(*S*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)と **9** (136.7 mg, 0.5 mmol) を $\mathbf{6}_{50\text{-}50}$の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体 $\mathbf{12}_{50\text{-}50}$ (291 mg, 99%)を得た。

IR (KBr pellet): 1723 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.8 (C=O), 165.5 (C=O), 159.8 (CH of Ar), 158.4 (C=N), 142.1 (C of Ar), 130.9 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.7 (C of Ar), 126.4

(C of Ar), 124.4 (C of Ar), 74.0 (CO_2CH_2 of neopentyl), 71.8 (CO_2CH_2 of octyl), 36.0 (CH_2 of octyl), 35.6 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2 of octyl), 31.6 (C of neopentyl), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 29.1 (CH_2 of octyl), 26.6 (CH_3 of neopentyl), 25.4 (CH_2 of octyl), 22.5 (CH_2 of octyl), 20.2 (CH_3 of octyl), 14.0 (CH_3 of octyl). Anal. Calcd for $C_{37}H_{52}N_2O_4$: C, 75.47; H, 8.90; N, 4.76. Found: C, 75.31; H, 8.79; N, 4.62.

ランダムコポリマー($\mathbf{13}_{50\text{-}50}$) の合成

(*S*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)と **10** (142.7 mg, 0.5 mmol) を $\mathbf{6}_{50\text{-}50}$の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体 $\mathbf{13}_{50\text{-}50}$ (288 mg, 96%)を得た。

IR (KBr pellet): 1717 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.3 (C=O), 160.1 (CH of Ar), 158.5 (C=N), 141.9 (C of Ar), 130.8 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.8 (C of Ar), 124.6 (C of Ar), 73.4 (CO_2CH_2), 36.4 (CH_2 of octyl), 35.5 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2 of octyl), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 29.1 (CH_2 of octyl), 25.4 (CH_2 of octyl), 23.2 (CH_2 of cyclohexyl), 22.5 (CH_2 of octyl), 20.2 (CH_3 of octyl), 14.0 (CH_3 of octyl). Anal. Calcd for $C_{38}H_{52}N_2O_4$: C, 75.96; H, 8.72; N, 4.66. Found: C, 75.71; H, 8.59; N, 4.62.

ランダムコポリマー($\mathbf{14}_{50\text{-}50}$) の合成

(*S*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)と **11** (136.7 mg, 0.5 mmol) を $\mathbf{6}_{50\text{-}50}$の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体 $\mathbf{14}_{50\text{-}50}$ (291 mg, 99%)を得た。

IR (KBr pellet): 1715 ($\nu_{C=O}$), 1633 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 176.5 (C=O), 174.9 (C=O), 166.7 (CH of Ar), 153.3 (C=N), 137.6 (C of Ar), 132.3 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.7 (C of Ar), 126.4 (C of Ar), 124.4 (C of Ar), 74.8 (CO_2C), 37.0 (CH_2 of octyl), 36.6 (C of Bu^t), 31.4 (CH_2 of octyl), 30.1 (CH_3 of Bu^t), 28.9 (CH_2 of octyl), 26.2 (CH_2 of pentyl), 25.7 (CH_2 of octyl), 22.5 (CH_2 of octyl), 21.0 (CH_3 of octyl),13.9 (CH_3 of octyl), 10.4 (CH_3 of pentyl), 10.0 (CH_3 of pentyl). Anal. Calcd for $C_{37}H_{52}N_2O_4$: C, 75.47; H, 8.90; N, 4.76. Found: C, 75.31; H, 8.79; N, 4.62.

ランダムコポリマー((*l*)-$\mathbf{15}_{50\text{-}50}$) の合成

PPh_3 (1.048 g, 4 mmol)存在下、(*l*)-**4** (170.8 mg, 0.5 mmol)と **7** (157.7 mg, 0.5 mmol) を $\mathbf{6}_{50\text{-}50}$の合成と同様の方法で反応させて、淡黄色固体(*l*)-$\mathbf{15}_{50\text{-}50}$ (312 mg, 95%)を得た。

IR (KBr pellet): 1719 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.9 (C=O), 165.3 (C=O), 160.0 (CH of Ar), 158.4 (C=N), 142.0 (C of Ar), 130.9 (CH of Ar), 127.5 (CH of Ar), 126.4 (C of Ar), 124.3 (C of Ar), 75.0 (CO_2CH of menthyl), 65.1 (CO_2CH_2 of octyl), 47.3 (CH of menthyl), 41.1 (CH_2 of

menthyl), 36.6 (C of Bu^t), 35.6 (C of Bu^t), 34.5 (CH_2 of menthyl), 31.7 (CH_3 of Bu^t), 31.5 (CH of menthyl), 29.7 (CH_2 of octyl), 29.7(CH_3 of Bu^t), 29.2 (CH_2 of octyl), 29.1 (CH_2 of octyl), 28.8 (CH_2 of octyl), 27.1 (CH of menthyl), 26.0 (CH_2 of octyl), 23.7 (CH_2 of menthyl), 22.6 (CH_2 of octyl), 22.0 (CH_3 of menthyl), 20.5 (CH_3 of menthyl), 16.9 (CH_3 of menthyl), 14.0 (CH_3 of octyl).

ブロックコポリマー($\mathbf{16}_{50\text{-}50}$) の合成

錯体 **1** (6.6 mg, 0.01 mmol)と PPh_3 (1.048 mg, 4 mmol)を THF(1.0 mL)に溶かし、5 分間撹拌した。(*S*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)の THF(0.5 mL)溶液を加え、20 ℃で 5 分間撹拌した後、**10** (142.7 mg, 0.5 mmol)の THF(0.5 mL)溶液を加えてさらに 5 分間反応させた。反応溶液をメタノール(50 mL)に注いで、析出した沈殿をろ取し、メタノールで洗浄して淡黄色固体(296.6 mg, 96%)を得た。

IR (KBr pellet): 1715 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.5 (C=O), 165.3 (C=O), 160.1 (CH of Ar), 158.5 (C=N), 142.0 (C of Ar), 130.9 (CH of Ar), 127.4 (CH of Ar), 126.7 (C of Ar), 124.5 (C of Ar), 72.9 (CO_2CH of cyclohexyl), 71.8 (CO_2CH of octyl), 36.0 (CH_2 of octyl), 35.5 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2 of octyl), 29.9 (CH_3 of Bu^t), 29.1 (CH_2 of octyl), 25.4 (CH_2 of octyl), 23.7 (CH_2 of cyclohexyl), 22.5 (CH_2 of octyl), 20.2 (CH_3 of octyl), 14.0 (CH_3 of octyl). Anal. Calcd for $C_{38}H_{52}N_2O_4$: C, 75.96; H, 8.72; N, 4.66. Found: C, 75.71; H, 8.59; N, 4.62.

ブロックコポリマー($\mathbf{17}_{50\text{-}50}$) の合成

(*S*)-**2** (157.7 mg, 0.5 mmol)と **11** (136.7 mg, 0.5 mmol) を $\mathbf{16}_{50\text{-}50}$の合成と同様の方法で反応させて淡黄色固体 $\mathbf{17}_{50\text{-}50}$ (291 mg, 99%)を得た。

Yield: 99%. IR (KBr pellet): 1718 ($\nu_{C=O}$), 1634 ($\nu_{C=N}$) cm^{-1}. $^{13}C\{^1H\}$ NMR: δ 165.5 (C=O), 160.1 (CH of Ar), 158.5 (C=N), 142.1 (C of Ar), 131.0 (CH of Ar), 127.5 (CH of Ar), 126.7 (C of Ar), 124.5 (C of Ar), 71.8 (CO_2C), 36.0 (CH_2 of octyl), 35.6 (C of Bu^t), 31.6 (CH_2 of octyl), 29.7 (CH_3 of Bu^t), 29.1 (CH_2 of octyl), 26.6 (CH_2 of pentyl), 25.4 (CH_2 of octyl), 22.5 (CH_2 of octyl), 20.2 (CH_3 of octyl),14.0 (CH_3 of octyl), 9.7 (CH_3 of pentyl). Anal. Calcd for $C_{37}H_{52}N_2O_4$: C, 75.47; H, 8.90; N, 4.76. Found: C, 75.31; H, 8.79; N, 4.62.

4-6. 参考文献

1) (a) 野崎京子, 檜山為次郎: 有機化学協会誌, **1998**, *56*, 645. (b) 鬼塚清孝, 高橋成年: 高分子, **1999**, *48*, 936.

2) (a) Wulff, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 21. (b) Okamoto, Y.; Nakano, T. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349. (c) Pu, L. *Acta. Polymer* **1997**, *48*, 116.

3) (a) Millich, F. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 101. (b) Millich, F. *Adv. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 117. (c) Drenth, W.; Notle, R. J. M. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30. (d) Notle, R. J. M. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 11.

4) Notle, R. J. M.; van Beijnen, A. J. M.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5932.

5) (a) Kamer, P. C. J.; Notle, R. J. M.; Drenth, W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1789. (b) Kamer, P. C. J.; Notle, R. J. M.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818.

6) (a) Deming, T. L.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4400. (b) Deming, T. L.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7926.

7) (a) Ito, Y.; Ihara, E.; Murakami, M. *Angew. Chem. Int Fd. Engl.* **1992**, *31*, 1509. (b) Ito, Y.; Ihara, E.; Murakami, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2801.

8) (a) Ito, Y.; Miyake, T.; Ohara, T.; Suginome, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1697. (b) Ito, Y.; Miyake, T.; Hatano, S.; Shima, R.; Ohara, T.; Suginome, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880.

9) (a) Notle, R. J. M.; van Zomeren, A. J. M.; Drenth, W. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1972. (b) van Beijnen, A. J. M.; Notle, R. J. M.; Zwikker, J. W.; Drenth, W. *J. Mol. Catal.* **1978**, *4*, 427. (c) Beijnen, A. J. M.; Notle, R. J. M.; Drenth, W.; Hezemans, A. M. F.; van de Coolwijk, P. J. F. M. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1386. (d) Beijnen, A. J. M.; Notle, R. J. M.; Naaktgeboren, A. J.; Ziwikker, J. M.; Drenth, W.; Hezemans, A. M. F. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1679. (e) Pini, D.; Iuliano, A.; Salvadori, P. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6059.

10) Amabilino, D. B.; Romos, E.; Serrano, J. J.; Sierra, T.;Veciana, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9126.

11) Kamer, P. C. J.; Cleij, M. C.; Notle, R. J. M.; Harada, T.; Hezemans, A. M. F.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1581.

12) (a) Takei, F.; Yanai, K.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Angew. Chem. Int Fd. Engl.* **1996**, *35*, 1554. (b) Takei, F.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Polym. J.* **1999**, *31*, 1029. (c) Takei, F.; Yanai, K.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 983. (d) Takei, F.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Polym. J.* **2000**, *32*, 524. (e) Takei, F.; Hayashi, H.; Onitsuka, K.; Takahashi, S. *Polym. J.* in press.

13) (a) Maeda, K.; Okamoto, Y. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1046. (b) Maeda, K.; Okamoto, Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, 974.

14) (a) Green, M. M.; Garetz, B. A.; Munoz, B.; Chang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181.(b) Green, M. M.; Peterson, N. C.; Sato, T.; Teramoto, A.; Cook, R.; Lifson, S. *Science* **1995**, *268*, 1860.

15) Yashima, E.; Matsushima, T.; Okamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6345.

16) Lifson, S.; Andreola, C.; Peterson, N. C.; Green, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850.

論文目録

(主論文)

1) Polymerization of Aryl Isocyanides Possessing Bulky Substituents at an *ortho* Position Initiated by Organorhodium Complexes
Mari Yamamoto, Kiyotaka Onitsuka and Shigetoshi Takahashi
Organometallics **2000**, *19*, 4669-4671.

2) Living Polymerization of *ortho*-Substituted Aryl Isocyanides by Organorhodium Complexes: A Mechanistic Study
Mari Yamamoto, Fumie Takei, Kiyotaka Onitsuka and Shigetoshi Takahashi
in preparation.

3) Screw-Sence-Selective Polymerization of *ortho*-Substituted Aryl Isocyanides Initiated by Organorhodium Complex
Mari Yamamoto, Fumie Takei, Kiyotaka Onitsuka and Shigetoshi Takahashi
in preparation.

4) Intramolecular Successive Insertion of Isocyanides and Unsaturated hydrocarbons into Palladium-Carbon Bonds
Mari Yamamoto, Kiyotaka Onitsuka and Shigetoshi Takahashi
in preparation.

(副論文)

1) Diastereoselective π–Complexation: Reaction of Planar-chiral Cyclopentadienyl-Ruthenium Complexes with Prochiral Arenes
Nobuko Komatsuzaki, Hidetoshi Kikuchi, Mari Yamamoto, Mitsunari Uno, and Shigetoshi Takahashi
Chemistry Letters, **1998**, 445-446.

2) Synthesis of Enantiopure Planer-chiral Cyclopentadienyl-Ruthenium Binuclear Complexes Bridged by Aromatic Systems
Mari Yamamoto, Kiyotaka Onitsuka, Mitsunari Uno, and Shigetoshi Takahashi
submitted for publication

謝辞

本研究は、大阪大学産業科学研究所、高橋研究室にて行いました。本研究を行うに当たり、多大なる御指導、御助言を承りました高橋成年教授に厚く御礼申し上げます。並びに、有益な御助言を承り、常に叱咤激励し御指導してくださいました鬼塚清孝助教授に心から御礼申し上げます。また、修士課程の 2 年間、御指導、御助言を承りました宇野晃成講師に厚く御礼申し上げるとともに、今後のご活躍をお祈りいたします。そして、折に触れ適切な御助言を頂きました張世偉助手、並びに周大揚助手に深く感謝いたします。また、イソシアニドの化学を初めから教えていただき、多くの御助言、御助力を承りました武井史恵技官に御礼申し上げます。日頃の研究室生活において、終始暖かいお心遣いを頂いた梶洋子さんに感謝いたします。さらに、研究室での 5 年間、暖かく接し、協力してくださいました高橋研究室の諸先輩方、後輩諸氏に心より感謝いたします。大城伸明博士には、多くの御助言、御助力を頂きました。御礼申し上げると共に、今後のご活躍をお祈りいたします。なかでも、ドクターコースを共に歩んだ原田有里修士、米田英司修士には、研究に関する多くの助言、助力のみならず、精神的な支えとなり常に励まし勇気づけてくださいました。心から御礼申し上げます。

本研究における各種スペクトル、X 線構造解析、元素分析測定でお世話になりました大阪大学産業科学研究所、材料解析センターの皆様に、厚く御礼申し上げます。特に、NMR スペクトル測定において高井嘉雄助手、X 線構造解析では田中高紀技官、元素分析では福田房子技官に大変お世話になり、深く感謝いたします。

有機金属化学への道に導き、熱心な御指導を承りました神戸大学理学部の瀬恒潤一郎助教授には、卒業後も暖かく見守っていただきました。心から御礼申し上げます。

最後になりましたが、進学の機会を与え、物心両面で支えてくれました両親、またいつでも励ましてくれました祖母、弟に心より感謝いたします。

2001 年　早春