The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	トランスービス（トリアルキルホスフィン）パラジウム2価錯体とアセチレン類の錯体反応と触媒反応に関する研究
Author(s)	任田，康夫
Citation	大阪大学，1979，博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24447
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

トランス-ビス(トリアルキルホスフィン)パラジウム
2価錯体とアセチレン類の錯体反応と触媒反応に関する研究

1979

任　田　康　夫

805C00374

目　　次

序 …… 1

第 1 章　トランスービス(トリアルキルホスフィン)ジアルキルパラジウム錯体の還元的脱離反応 …… 7

1－1　序 …… 7

1－2　結果と考察 …… 7

1－2－1　溶媒中でのジアルキル錯体の熱分解反応 …… 7

1－2－2　π－酸の存在下における還元的脱離反応 …… 9

1－2－3　トランスービス(トリアルキルホスフィン)ジアルキルパラジウム錯体の還元的脱離の機構についての考察 …… 19

1－2－3－1　π－酸の役割 …… 19

1－2－3－2　パラジウム0価種の役割 …… 20

1－3　実　験 …… 23

第 2 章　パラジウム－炭素σ結合およびパラジウム－水素σ結合へのアセチレンジカルボン酸ジメチルの挿入反応 …… 36

2－1　序 …… 36

2－2　結果と考察 …… 36

2－2－1　トランスービス(トリアルキルホスフィン)モノアルキルパラジウム錯体へのアセチレンジカルボン酸ジメチルの挿入反応 …… 36

2－2－2　トランスービス(トリアルキルホスフィン)ヒドリドアルキニルパラジウムおよび白金錯体へのアセチレンジカルボン酸ジメチルの挿入反応 …… 49

2－3　実　験 …… 55

第 3 章　活性水素化合物によるパラジウム－炭素σ結合の開裂反応 …… 61

3－1　序 …… 61

3－2　結果と考察 …… 61

3－2－1　塩化水素との反応 …… 61
3－2－2　末端アセチレンとジフェニル錯体との反応 …… 66
3－2－3　その他の活性水素化合物とジフェニル錯体との反応 …… 67
3－3　実　験 …… 71
第4章　ビス(トリアルキルホスフィン)パラジウム0価錯体によるフェニルアセチレンの直鎖三量化反応 …… 77
4－1　序 …… 77
4－2　結果と考察 …… 77
4－2－1　フェニルアセチレン直鎖三量体(I)の構造決定 …… 77
4－2－2　三量化触媒の検討 …… 81
4－2－3　直鎖三量体(I)の生成機構の推定 …… 89
4－2－4　その他のアセチレンの重合 …… 93
4－3　実　験 …… 95
第5章　数種の遷移金属錯体触媒による末端アセチレンと内部アセチレンの選択的共重合 …… 102
5－1　序 …… 102
5－2　結果と考察 …… 103
5－2－1　ビス(トリアルキルホスフィン)パラジウム0価錯体による共重合 …… 103
5－2－2　Wilkinson錯体による共重合 …… 106
5－2－3　ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジカルボニル錯体による共重合 …… 110
5－2－4　フェニルアセチレン銅錯体による共重合 …… 110
5－2－5　触媒による共重合反応機構の比較 …… 112
5－3　実　験 …… 120

第 6 章　ヨウ化第1銅－〔トランスービス（トリフェニルホスフィン）ジクロルパラジウム〕触媒による末端アセチレンとハロゲン化ビニル，ハロゲン化アリール，および酸塩化物とのクロスカップリング反応 …… 127
6－1　序 …… 127
6－2　結果と考察 …… 130
6－2－1　末端アセチレンとハロゲン化ビニルおよびハロゲン化アリールとのクロスカップリング反応 …… 130
6－2－1－1　触媒の検討 …… 130
6－2－1－2　触媒反応の適用範囲の検討 …… 136
6－2－2　末端アセチレンと酸塩化物とのクロスカップリング反応 …… 142
6－2－2－1　触媒系の検討 …… 142
6－2－2－2　触媒反応の適用範囲の検討 …… 144
6－2－3　他の類似反応との比較 …… 147
6－3　実　験 …… 148
第 7 章　四配位ニッケル－，パラジウム－，白金－2価錯体のマスースペクトル …… 156
7－1　序 …… 156
7－2　結果と考察 …… 156
7－2－1　ビス（ホスフィン）ジハロゲン金属錯体のマスースペクトル …… 156
7－2－2　トランスービス（ホスフィン）アルキルハロゲン金属錯体のマスースペクトル …… 159
7－2－3　トランスービス（ホスフィン）ジアルキル金属錯体のマスースペクトル …… 162
7－2－4　考　察 …… 165
7－3　実　験 …… 167

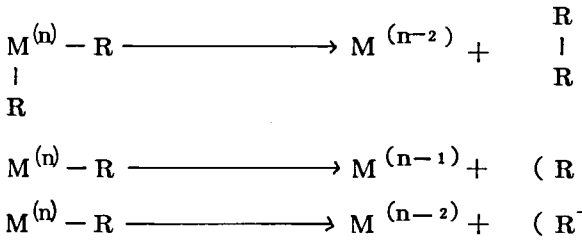
序

１９４８年，Reppe がアセチレン四分子を一挙に環化してシクロオタテトラエンを合成して以来，遷移金属化合物を触媒とする有機合成反応は多数の化学者の注目を集めて来た。それ以後オレフィンの重合に関してZiegler 触媒，ジエン類のオリゴメリゼーションに関してWilke の" nacked nickel "触媒，さらにオキソ法，ワッカー法等，遷移金属触媒を用いた有機合成反応が華々しく発展して来た。一方，１９５２年のフェロセンの合成に始まる有機金属錯体化学は簡単な分子軌道法を理論的背景にして多数の新規な錯体の単離，合成に成功してきた。そしてこの錯体化学はまた，上記のような触媒反応の機構の研究や新しい触媒反応の開発に関連しても急速に発展して来た。

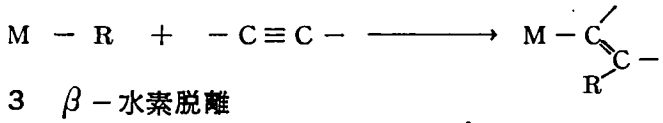
このような錯体化学の発展の結果，下式に示すような遷移金属錯体における金属ー炭素シグマ結合の生成，開裂の一般的な様式が認められるようになってきた。[1)2)]

1. 金属ー炭素結合開裂反応

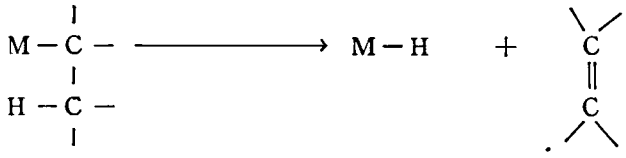
1－1 還元的脱離反応



1－2 挿 入 反 応



1－3 β－水素脱離



1－4　α－水素脱離

$$M-CH_3 \longrightarrow M-H \quad + \quad (:CH_2)$$

2.　金属－炭素結合生成反応

2－1　アルキル基交換

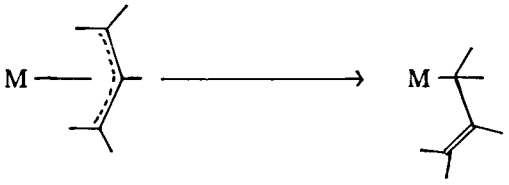
$$M-X \quad + \quad M'-R \longrightarrow M-R \quad + \quad M'-X$$

2－2　酸　化　的　付　加

$$M^{(n)} \quad + \quad R-X \longrightarrow M^{(n+2)}(X)R$$

2－3　オルトメタレーション

2－4　異　性　化



これらの反応性は主に安定な金属－炭素結合を持つ白金およびイリジウム錯体の研究より抽出されたものであり，まだ個々の金属種について十分検討されたものではない。さらにこれらの基本反応は単なる素反応ではなく一連の起こりやすい素反応の集合であり，個々の反応の詳しい検討は今後に残された課題となっている。しかし一方において，これらの基本反応の組合わせにより活性種の単離できないような触媒反応の反応機構も，多くの場合一義的ではないにせよ，一応合理的に説明されるようになってきた。

有機金属化学の発展がこの様な状況下にある今日では，逆にある特定の金属種について上記の基本反応のどのような組合わせが同一系中で可能であるかを錯体化学的に検討することはその金属種を用いた触媒反応の開発に役立つであろう。このような考察により本研究においては，多様な触媒活性を示すパラジウム化合物の中で単離可能な安定性を持つ平面四配位トランスービス（トリアルキルホスフィン）アルキルパラジウム２価錯体（Fig·1）とアセチレン類，特に末端アセチレン類との反応性を検討した。このような形の錯体が用いられた理由としては１つにはホスフィン配位子を変化させることにより，この錯体の反応性を触媒反応が可能なほど活性なものに変化させられる可能性が考えられること，いま１つの理由としてこの錯体の有効荷電子数が完全に飽和した１８ではなく１６であり，このままの形でさらに他の２電子配位子となる分子と相互作用する可能性が考えられるためである。また，アセチレン類が反応基質に選ばれた理由は，この種の錯体が一般にオレフィン類よりアセチレン類とより強く相互作用することがわかっていること[3]，および金属－ハロゲン結合を末端アセチレンによって簡単にエチニル化する方法が当研究室において集積されてきていること[4]，さらにエチニル錯体の反応性，物性が明らかになって来ていること[5]などである。

そこで本研究は上記の基本反応の中でも最も遷移金属錯体に特有な反応であるとされている還元的脱離を中心としたパラジウム－アルキル結合の開裂反応を錯体化学的に検討した。すなわち第１章においてはパラジウム－ジアルキル錯体の還元的脱離反応を，第２章においてはパラジウム－アルキル結合へのアセチレンの挿入反応を[6][7]，第３章においては末端アセチレンを含めた活性水素化合物によるパラジウム－アルキル結合の開裂反応を検討した結果について述べる。さらにこれらの

錯体反応の検討中に見出された二・三の触媒反応について次の三章で述べる。すなわち第4章においてはパラジウム触媒によるフェニルアセチレンの直鎖三量化反応について，第5章においては末端アセチレンと内部アセチレンの直鎖共重合について[8]，第6章においてはパラジウム－銅触媒による末端アセチレンとハロゲン化ビニル，ハロゲン化アリール，および酸塩化物とのクロスカップリング反応[9) 10)]について述べる。最後に第7章において白金，パラジウム，およびニッケルの2価ホスフィン錯体のマススペクトルとその構造との関係について新しく見出された知見について述べる。

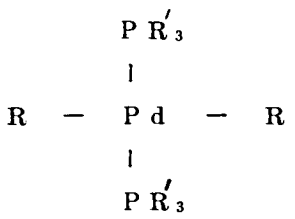


Fig. 1

References

1) C. A. Tolman, Chem. Soc. Rev., 1, 337 (1972).

2) P. S. Brayerman and R. J. Cross, ibid., 2, 271 (1973).

3) P. M. Maitlis, " The Organic Chemistry of Palladium ", Academic Press, Now York, (1971).

4) K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, J. C. S. Chem. Commun., 291 (1977).

5) H. Masai, Ph. D. Thesis, Osaka Uni. (1971).

6) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, J. C. S. Chem. Commun., 54 (1975).

7) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, J. Organometal. Chem., 110, C53 (1976).

8) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, To be published.

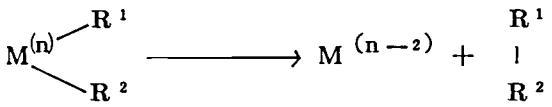
9) K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. Hagihara, Tetrahedron Lett., 4467 (1975).

10) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, Synthesis, 777 (1977).

第１章　トランスービス（トリアルキルホスフィン）ジアルキルパラジウム錯体の還元的脱離反応

１－１　序

有機金属化学で言う還元的脱離反応とは狭義には（1)式に示すような同一金属原子に２つのアルキル基がσ結合している錯体において２つの金属－炭素結合の開裂と新しい炭素－炭素結合の生成が協奏的に起こる反応をさす。



(1)

このような金属の原子価が他に還元剤になるような試薬の作用なしに簡単に減じる反応は典型元素の化学には見られない遷移金属錯体独得のものである。

このような還元的脱離反応は有機合成的見地からすると非常に優秀な炭素－炭素結合の生成反応であり既に多くの遷移金属触媒反応に組みこまれている。（第７章§１序参照）

この反応の機構的研究は安定な白金４価錯体[1]および金３価錯体[2]でよく検討されている。これらの錯体における共通の機構はホスフィン配位子の解離に続く互いにシス位にあるアルキル基の協奏的脱離である。一方，トランスージアルキル錯体の還元的脱離については非常に不安定な trans－〔$(Et_3P)_2NiMeAr$〕錯体の１例[3]が報告されているに過ぎない。

この章では trans－〔$(R_3P)_2PdR^1R^2$〕の還元的脱離について述べる。

１－２　結果と考察

１－２－１　溶媒中でのジアルキル錯体の熱分解反応

三種類のトランスージアルキル錯体Ⅰ～Ⅲを種々の溶媒中１００℃に加熱してそ

の分解生成物を調べた。結果をTable1－1に示す。

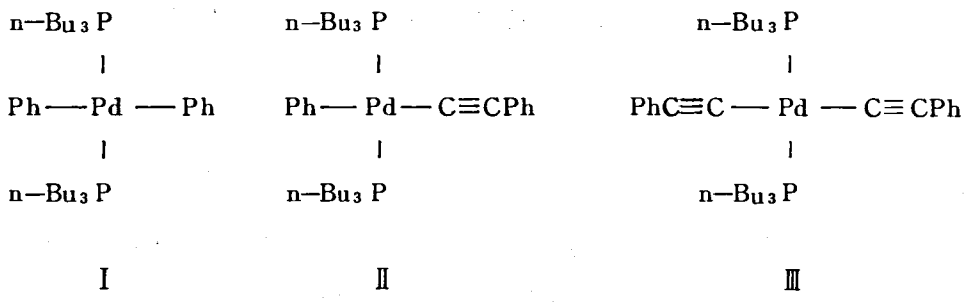


Table 1 － 1 Pyrolysis of Dialkylpalladium Complexes

Complex	Solvent Concentrarion (mole/L)	Temp. (℃)	Time (hr)	Product Yield (%)
I	toluene 1.0×10^{-1}	100	2	Ph—Ph 95 Pd—metal —
I	carbon disulfide 1.7×10^{-1}	100	2	recovery 100
II	toluene 5.0×10^{-2}	100	1	Ph—C≡CPh 98 Pd—metal —
II	phenylacetylene 2.0×10^{-1}	100	3	recovery 70 polymers of the acetylene
III	toluene 5.0×10^{-2}	100	2	PhC≡C－C≡CPh trace Pd—metal —

トルエン中１００℃ではトランスージアルキル錯体Ⅰ～Ⅲはすべて分解して未反応の出発錯体は全く回収されなかった。反応後の溶液をＧＬＣにより分析した結果，Ⅰ，Ⅱの錯体についてはほぼ定量的に還元的脱離反応によるカップリング生成物が得られることがわかった。特に非対称ジアルキル錯体Ⅱでは分子間カップリング生成物であるジフェニルおよび１，４－ジフェニル－１，３－ブタジインは全く検出できず分子内カップリング生成物であるジフェニルアセチレンのみが得られた。さらにトルエンはフェニルラジカルを容易に捕捉してベンゼンを生成させることが知られている[4]が，トルエン中でのⅠ，Ⅱの熱分解反応でジフェニル，ジフェニルアセチレンが定量的に得られたことはこの反応がフリーラジカルによるカップリング反応でないことを強く示唆する。

ジアセチリド錯体Ⅲのトルエン中の熱分解反応では錯体Ⅰ，Ⅱ同様パラジウム金属がコロイド状に析出した。しかし期待される１，４－ジフェニル－１，３－ブタジインは痕跡程度しか検出できなかった。Ⅲの熱分解反応後の溶液に新たに１，４－ジフェニル－１，３－ブタジインをもとの錯体Ⅲと等モル程度加え，再び同じ条件下に加熱すると新たに加えた有機物もほとんど消費されることにより，この実験でジアセチリドⅢがⅠ，Ⅱと同様還元的脱離を起こしているかどうかは判定できなかった。

溶媒をトルエンの代りに遷移金属に配位しやすいトリエチルアミン，二硫化炭素，およびフェニルアセチレンに変えるとこれらのジアルキル錯体Ⅰ～Ⅲは１００℃に加熱しても全く未反応で回収されることがわかった。例外的にジフェニル錯体Ⅰはフェニルアセチレン中で加熱されると分解することなく錯体Ⅱに変わり溶媒のフェニルアセチレンが大部分重合することがわかった。（第３章，第４章参照）このような配位能を持った溶媒中でのパラジウムアルキル錯体の顕著な安定性は配位不足であるこれらの錯体（パラジウムの有効結合電子数が閉核であるキセノン電子構造に比べて２電子不足している）に配位性溶媒が配位して配位的飽和による安定化[5]のためであると考えられる。

１－２－２　π－酸の存在下における還元的脱離反応

一般にジアルキル錯体の還元的脱離反応の活性化はいくつか知られている（§２－３－２参照）。例えばジピリジルニッケルジエチル錯体の反応においてはπ－酸

（電子受容性不飽和化合物）であるアクリロニトリルが著しい促進効果を持つことが報告されている。[6] ジアルキルパラジウム錯体は先に述べたように二硫化炭素やフェニルアセチレンのような弱いπ－酸では逆に安定化してしまうことが明らかになった。そこでより強力なπ－酸との反応を検討してみた。結果をTable 1－2に示す。

Table 1-2 Reductive Elimination of Dialkylpalladium Complexes in the Presence of π-Acids

Complex (m mole)	π-Acid (m mole)	Solvent (m L)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$	dimethyl fumarate	toluene			Ph-C≡CPh	88
0.5	0.5	5	110	2	$(n\text{-}Bu_3P)_2(\pi\text{-acid})$	86
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$	maleic anhydride	toluene			Ph-C≡CPh	90
0.5	0.5	5	110	2		
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$	DMAD[a)]	toluene			Ph-C≡CPh	94
0.5	0.5	5	80	3	hexamethyl mellitate	7
					$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(DMAD)$	-
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)(C{\equiv}CPh)$		boluene			$2,6\text{-}Me_2C_6H_3\text{-}C{\equiv}CPh$	91
	$CF_3C{\equiv}CCF_3$					38
0.9	10	5	65	3	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CF_3C{\equiv}CCF_3)$	
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CH{=}CPh_2)(C{\equiv}CPh)$		dioxane			$Ph_2C{=}CH\text{-}C{\equiv}CPh$	79
	DMAD[a)]					
1.6	2	10	20	200		

(Table 1-2 continued)

Complex	π-Acid	Solvent	Temp.	Time	Product	Yield
$(Et_3P)_2Pd(CH{=}CHPh)(C{\equiv}CPH)$	DMAD[a]	ether			PhCH=CH-C≡CPh	43
1	1.6	10	20	200		
$(Et_3P)_2Pd(CH{=}CHPh)\ Ph$[b]	DMAD[a]	ether			PhCH=CH-Ph	69
1	1	10	20	70		
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)_2$	DMAD[a]	toluene			recovery of the complex	30
0.5	1	40	100	1	hexamethyl mellitate	80

a) DMAD = dimethyl acetylenedicarboxyrate

b) This complex was used without isolation;

$$(Et_3P)_2\ PdBr(Ch{=}CHPh) + PhLi \xrightarrow[\text{ether}]{0°C} (Et_3P)_2PdPh(CH{=}CHPh)$$

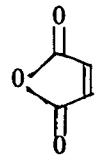
1－2－1で述べたようにトルエン中，π－酸が存在しなければジアルキル錯体は熱分解してコロイドパラジウムとなって析出する。一方，ジメチルフマル酸，無水マレイン酸，アセチレンジカルボン酸ジメチル（DMAD）およびヘキサフルオロ－2－ブチンのような強力なπ－酸がジアルキル錯体より等モル以上系中に存在しているとこれらの錯体の熱分解後の溶液にはパラジウムコロイドを析出させることなく正常の還元的脱離反応生成物である分子内アルキルカップリング生成物を高収率で単離することができた。反応後の生成錯体としてはジメチルフマル酸およびヘキサフルオロ－2－ブチンを共存させた場合には対応するパラジウム0価錯体〔$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(dimethyl\ fumarate)$〕および〔$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CF_3C\equiv CCF_3)$〕[7]が結晶として単離された。またDMADの0価錯体もオイルとして単離されそのIRにおける特徴的な配位アセチレンの吸収[7]（1810cm^{-1}）によりその生成が確認された。

以上の結果より強いπ－酸存在下のトランスービス（トリアルキルホスフィン）ジアルキルパラジウム錯体の還元的脱離反応では(2)式に示すように分子内アルキルカップリング生成物と共にπ－酸が配位して安定化したパラジウム0価錯体が生成することがわかった。

$$trans\text{-}(R_3P)_2PdR^1R^2 + \pi\text{-}acid \rightarrow R^1\text{-}R^2 + (R_3P)_2Pd(\pi\text{-}acid) \qquad (2)$$

また還元的脱離に対するπ－酸の効果についてはその強さで阻害から促進まで大きく変化することがわかった。すなわち錯体〔$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CPh)$〕はトルエン中100℃ですぐにコロイド状パラジウムを析出して分解するがジメチルフマル酸が存在すると同じ温度では全く変化しなかった。温度を110℃に上げると錯体の純度に応じた誘導期（30分～3時間，精製後時間のたっていない高純度のものほど長い）をおいた後に分解が始まった。またこの錯体は無水マレイン酸存在下での分解はより容易であった。さらに錯体〔$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)(C\equiv CPh)$〕はメチル置換基による立体保護のため非常に安定な錯体で65℃（融点）付近では空気中でも全く分解しないがヘキサフルオロ－2－ブチン存在下

では定量的にカップリング生成物を与えた。これらのことをまとめるとジアルキルパラジウム錯体の還元的脱離を促進するπ－酸の順は下のようになることがわかった。

$CF_3C\equiv CCF_3$ ＞ $MeO_2CC\equiv CCO_2Me$ ～  ＞

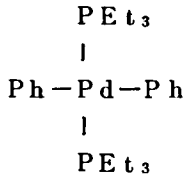
$MeO_2CCH{=}CHCO_2Me$ ＞ $PhC\equiv CH$ ～ CS_2

この順序はこれらのπ－酸の電子受容能の順とまたこれらのπ－酸を配位子とするビスホスフィンパラジウム0価錯体あるいはその白金同族体の安定性の順[7]と同じである。このことはπ－酸とジアルキルパラジウム2価錯体との間の相互作用の大きさは0価錯体におけるπ－酸と中心金属の結合の強さと同じ傾向であることを示している。このことはジハロゲンパラジウム2価錯体およびその白金同族体とオレフィンの結合におけるオレフィンの置換基効果の順[9]と全く逆転している。同じ逆転はアルキル白金2価錯体に対するアセチレン類の結合性の場合にも知られている。[10] これらの事実はパラジウム，白金錯体における金属－ハロゲン結合と金属－炭素結合の性質の違いの現われであると考えられる。

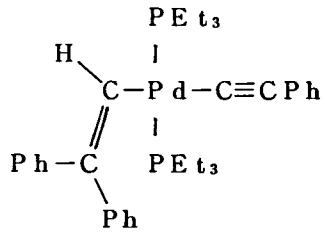
その他のジアルキルパラジウム錯体についてはビニル－エチニル錯体においてもDMAD存在下ほぼ定量的に分子内アルキルカップリング生成物を与えることがわかった。しかしジエチニル錯体Ⅲは非常に安定でDMAD存在下100℃という高温にもかかわらず錯体Ⅲを30％も回収した。しかしこの場合用いたDMADの80％が環化重合し　ヘキサメチルメリト酸に変化していることはこのものの生成機構（第5章参照）から考えてジエチニル錯体Ⅲの一部が0価錯体〔$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd$(DMAD)〕に変化していることを示している。

また立体障害の大きなビニル－エチニル錯体〔trans－$(Et_3P)_2Pd(CE{=}CEH)(C{\equiv}CPh)$〕($E{=}CO_2CH_3$) および〔trans－$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CPh{=}CPh_2)(C{\equiv}CPh)$〕はDMAD存在下60℃に加熱しても全く反応は起こらなかった。

次に還元的脱離に対するジアルキル錯体の反応性を比較した結果について述べる。前記のジアルキル錯体Ⅰ～Ⅲおよび下記の錯体Ⅰ′，Ⅳをベンゼン中DMAD存在下70℃で反応させ生成物をGLCで追跡した結果をTable 1-3とFig 1-1に示す。



I′



IV

Table 1-3 Rates of the Reductive Elimination of Various Complexes

Complex	Reaction Conditions	Reaction Rate ($\times 10^{3}$ Mol.min^{-1})	Induction Period (min)
$(Et_3P)_2Pd(CH{=}CPh_2)$ $(C{\equiv}CPh)$ IV	A	3.3	7
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd$ Ph $(C{\equiv}CPh)$ II	A	1.9	2.5
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd$ Ph_2 I	A	0.3	70
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd$ Ph_2 I	B	0.29	10
$(Et_3P)_2Pd$ Ph_2 I′	B	0.29	10
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd$ $(C{\equiv}CPh)_2$ III	A	~0	-

Reaction Conditions

A ; Temp. 70°C, solvent beazen, under nitrogen, Complex 5×10^{-2}Mol, DMAD 1×10^{-1}Mol.

B ; A+ $(Ph_3P)_4Pd$ 1.7×10^{-3}Mol.

Fig.1-1 Reductive Elimination of Dialkylpalladium Complexes

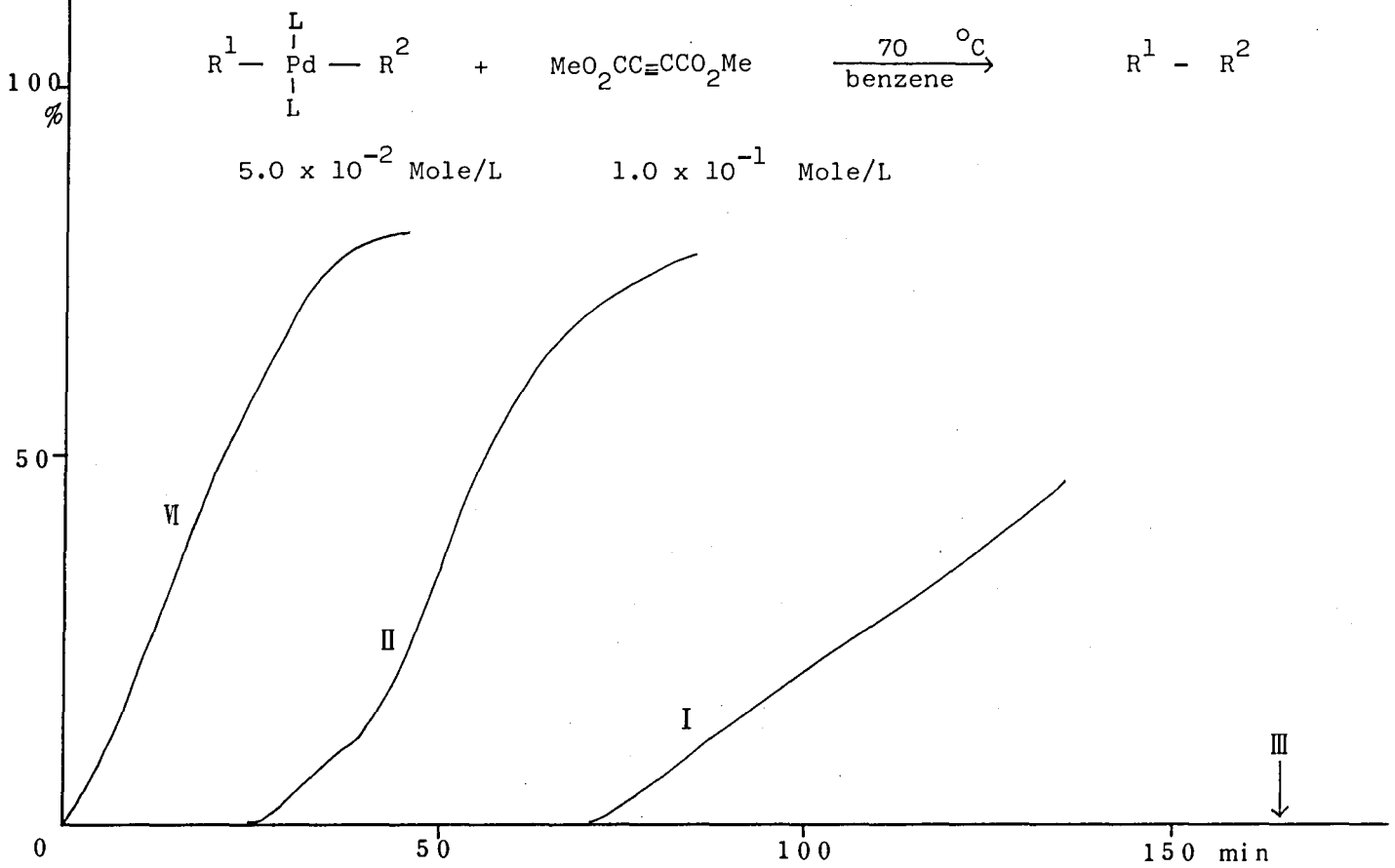


Fig1 −1よりこれらのトランスジアルキル錯体の還元的脱離には錯体の反応性に逆比例した誘導期が存在し，錯体の反応性は次の順であることがわかった。

$$L_2\ Pd(CH{=}CPh_2)(C{\equiv}CPh) > L_2\ PdPh(C{\equiv}CPh) >$$

$$\mathrm{IV} \qquad\qquad \mathrm{II}$$

$$L_2\ PdPh_2 \gg L_2\ Pd(C{\equiv}CPh)_2$$

$$\mathrm{I}\sim\mathrm{I}' \qquad\qquad \mathrm{III}$$

配位ホスフィン(L)としてはトリエチルホスフィン，トリブチルホスフィンどちらでも還元的脱離には大差のないことがIとI′の比較からわかった。また，このような錯体の反応性の順よりこの反応は2つのPd−C 結合の開裂による分子内カップリング反応であるがジアルキル錯体の反応性は2つのPd−C結合のどちらか弱い方の結合に主に依存していることがわかる。すなわち上の結果よりPd−C結合の反応性は次の順序になっている。

$$Pd{-}CH{=}CPh_2 > Pd{-}Ph > Pd{-}C{\equiv}CPh$$

同じように協奏的シス脱離である白金4価錯体の還元的脱離においても個々のPt−C結合の反応性の評価がなされている。[1a] (4)式

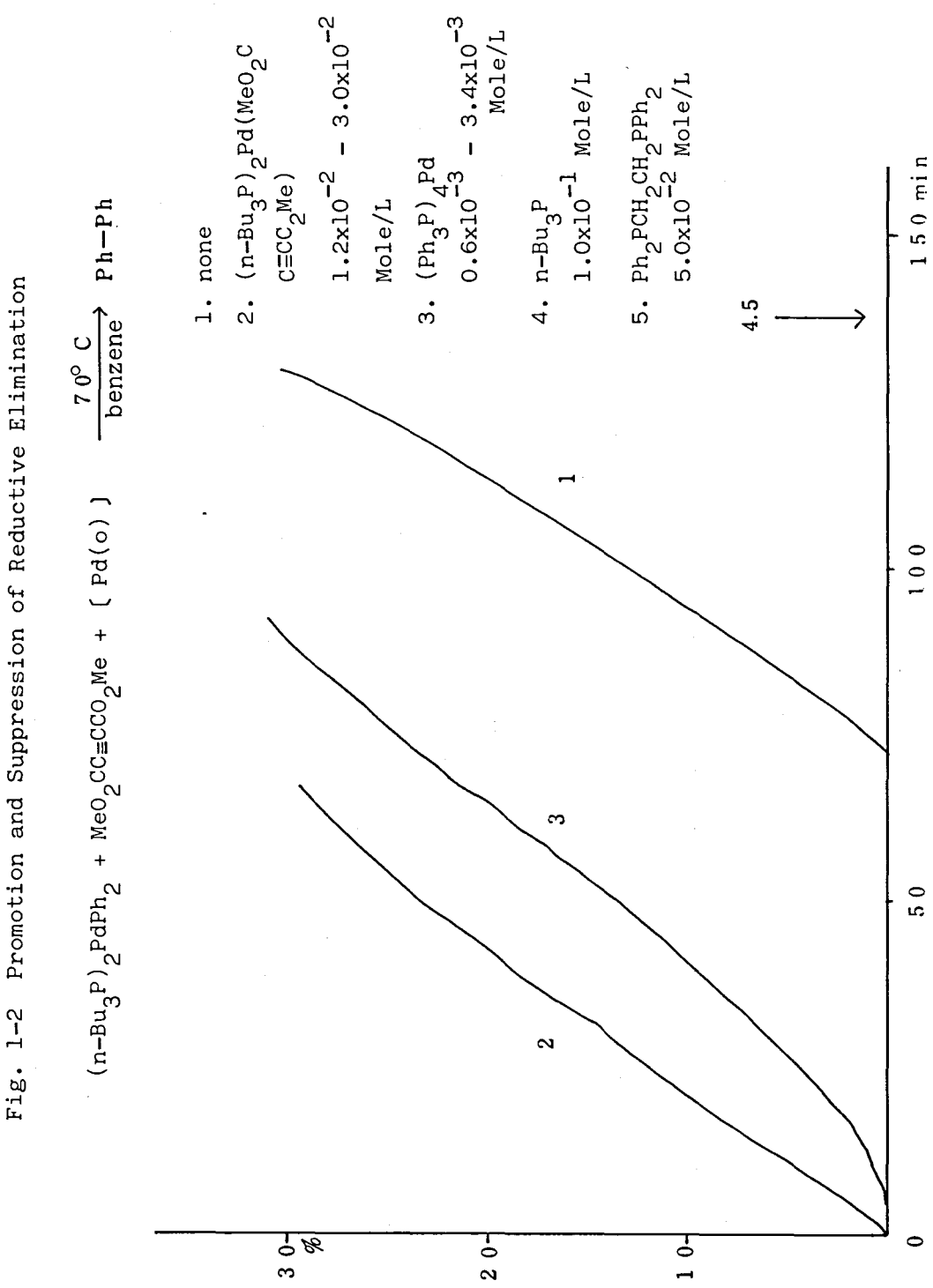
$$L_2\ Pt^{(4)}R^1\ R^2\ R^3\ X \longrightarrow L_2\ Pt^{(2)}R^3\ X + R^1 - R^2 \qquad (4)$$

$$R:(H>)^{11)}\ CH_3CO > CH_2{=}CHCH_2 > Et > Me > PhCH_2 > CF_3\ (\gg X)^{12)}$$

また錯体II〔trans $L_2PdPh(C{\equiv}CPh)$〕が錯体I〔trans $L_2\ PdPh_2$〕より反応性が高いのはPd−Ph 結合が錯体Iではフェニル基に比べより大きなトランス効果を持つフェニルエチニル基により活性化されているため[13]と考えられる。

これまでの実験結果よりジアルキル錯体の還元的脱離には誘導期が存在しその長さは錯体の反応性および純度に依存することが明らかになった。これらの事実より還元的脱離による分解生成物中のある成分がこの反応を自己触媒していることが考

えられる。その成分を確かめるためにパラジウム0価錯体やホスフィン類を系中に添加して反応を追跡してみた。結果をFig1－2に示す。



この図より明らかなようにパラジウム0価種〔$Pd(PPh_3)_4$〕および〔$(n-Bu_3P)_2Pd(DMAD)$〕はいずれも錯体Ⅰの還元的脱離における誘導期を短縮する。添加する0価錯体の濃度により誘導期は変化するが測定可能なほど（転化率約5％）反応が進行してからの反応速度は添加物の濃度によらず一定であった。このことは還元的脱離の結果生成したパラジウム0価種によってこの反応自体が触媒的に進行していることを示している。一方，ホスフィン類はπ－酸の存在しない場合のジアルキル錯体の熱分解生成物であるがそのもの自身はこの反応を著しく阻害することがわかった。

1－2－3　トランスービス（トリアルキルホスフィン）ジアルキルパラジウム錯体の還元的脱離の機構についての考察

1－2－3－1　π－酸の役割

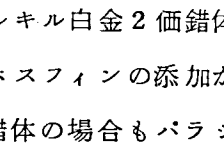
π－酸の役割は次の2通りであると考えられる。1つはπ－酸が中心金属に配位することによって$d \rightarrow \pi^*$のMLCT（metal to ligand charge transfer）により中心金属の電子密度が下がり間接的に錯体のHOMO付近にあるPd－C結合の結合次数を下げることが考えられる。このようなMLCTによる活性化はπ－酸の添加[3)6)14)]の他に光励起による反応も報告されている。[15)]また，中心金属を化学的に酸化することによる金属－水素結合の開裂も同じような活性化であると考えられている。[16)]さらに白金4価[1)]，金3価[2)]の配位飽和アルキル錯体では還元的脱離に先だってドナー性のホスフィン配位子の脱離が見られるが，これも中心金属の結合性電子密度を低下させることによる活性化の寄与が考えられる。

もう1つのπ－酸の役割は2電子配位子として配位することによって生成したパラジウム0価種を安定化させることによる熱力学的コントロールによる反応の促進作用が考えられる。すなわち安定な遷移金属錯体は金属の結合電子の数が16もしくは18でなければならない[17)]が結合電子数が16のジアルキルパラジウム2価錯体が還元的脱離反応によって安定な結合電子数16の0価錯体になるためにはどうしても2電子π配位子またはn配位子が必要となる。そしてパラジウム0価錯体とより強く結合するのはドナー性の強いアルキルホスフィンよりはπ－酸であることはよく知られた事実であり今回のジアルキルパラ

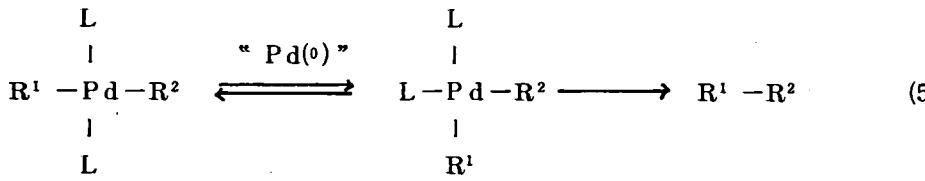
ジウム錯体の還元的脱離に対するアルキルホスフィンとπ－酸の添加効果の違いがよく説明できる。一方，結合電子数１６のシスージアルキル白金２価錯体においてはこの場合とは逆にドナー性の強いトリアルキルホスフィンの添加が還元的脱離を促進することが報告されている。[18)19)] しかし白金錯体の場合もパラジウム錯体の時と全く同じ理由によりアルキルホスフィンの添加よりもπ－酸の添加が還元的脱離をより促進すると予想される。

１－２－３－２　パラジウム０価種の役割

トランスージアルキル錯体はアルキル基が互いにトランス位にあるにもかかわらずパラジウム０価種の存在下に還元的脱離を起すことが確認された。（３式）

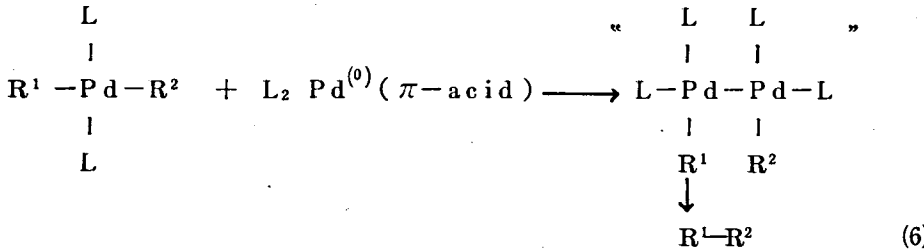


その機構はアルキル基が互いにトランス位にあるためにシスージアルキル錯体で考えられている一段階の協奏的脱離反応であるとは考えられない。またトルエン溶媒中の反応生成物よりフリーラジカル機構も否定された。残された可能な機構として次の２つが考えられる。その１つはトランスージアルキル錯体がシスージアルキル錯体に異性化して単核錯体のまま反応する(5)式の機構である。



(5)

今１つはパラジウム０価種が反応を触媒することからパラジウム二核もしくは多核錯体を経る(6)式の機構が考えられる。

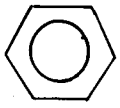


(6)

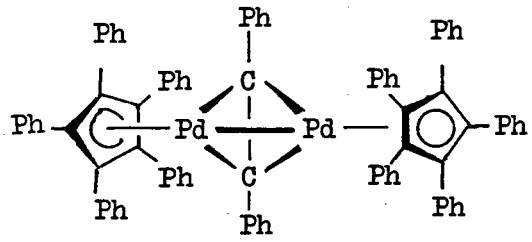
まずシス－異性体を経る(5)式の機構について考察する。ビス（ホスフィン）パラジウム２価錯体はアミン錯体と同様，一般にトランス型が安定[20]でシス錯体（〔cis $(Et_3P)_2PdMe_2$〕，〔cis－$(Et_3P)_2Pd(C_6F_5)_2$〕）が単離されるのは例外的である。しかしトランスージアルキル錯体が溶液中で一部シス体に異性化する可能性は否定できない。このようなシストートランスの異性化を触媒する試薬としては対応する白金ジハロゲン価体においてアミン類およびホスフィン類が知られている。[21]しかしこのような試薬はパラジウムジアルキル錯体の還元的脱離を非常に阻害している。さらにシスージアルキルパラジウム錯体の白金同族体〔cis$(Ph_3P)_2PdPh_2$〕の還元的脱離反応で逆に添加ホスフィンが反応を促進することが報告されている。[18]もし〔trans－$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$〕がホスフィンの添加によりシストートランスの平衡を起こしているならば白金錯体よりはるかに不安定なパラジウム錯体は容易に分解反応を起こすはずであるが実際は反応が全く停止されてしまっている。このような理由から(5)式の他に(6)式のような２核錯体を経る脱離機構の寄与も考えられよう。

次に二核錯体を経る(6)式の機構について考察する。(6)式に示されたようなPd－Pd結合を持った１価錯体は例が少ないがⅥ[22]，Ⅶ[23]が単離されている。

Cl_3Al－Cl－Pd－Pd－Cl－$AlCl_3$

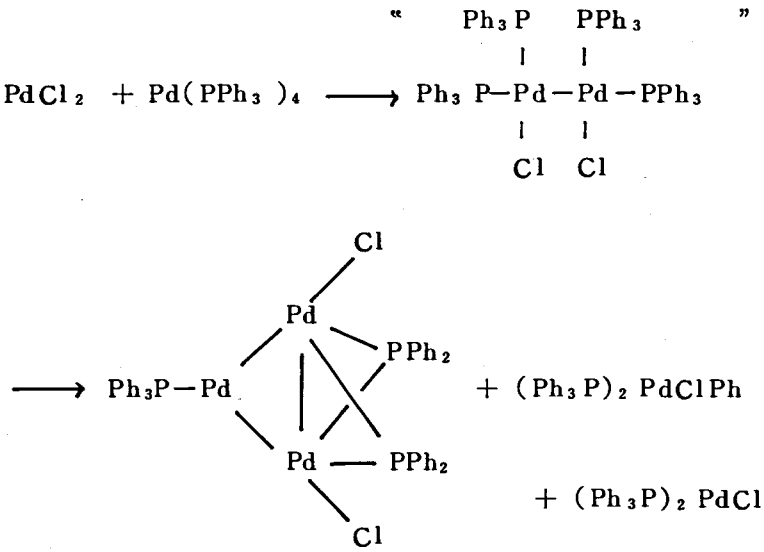


Ⅵ



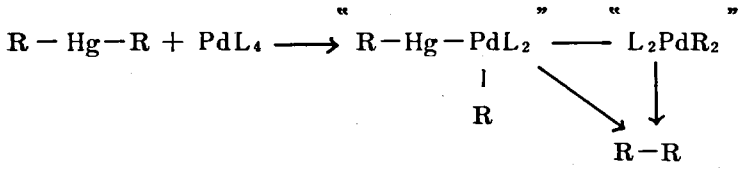
Ⅶ

また(6)式に類似の反応として(7)式の反応が報告されている。[24]

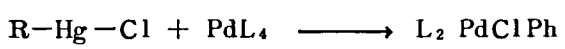


(7)

さらにパラジウム0価錯体〔$Pd(PPh_3)_4$〕により触媒されるジアルキル水銀の還元的脱離反応[25]〔(8)式〕およびその類似反応[26]〔(9)式〕も(5)式と同様のPd－Hg結合を持った2核中間体を経由するものと考えられる。



(8)



(9)

このような二核あるいは多核機構による金属－炭素結合開裂は銅1価[27]，銀1価[28]，金1価[29]，コバルト3価[30]，イリジウム1価[31]，鉄3価[25b]，およびバナジウム5価[32]のモノアルキル錯体の非フリーラジカルーカップリング反応でも考えられている遷移金属錯体特有の反応である。

間接的ではあるが以上のような根拠によりトランスービス（ホスフィン）ジ

アルキルパラジウム錯体の還元的脱離反応の機構としては(5)式のシス脱離機構の他に(6)式のようなパラジウム0価種により触媒された二核中間体を経る機構も存在すると考えられる。

1－3 実　験

すべての錯体の合成および反応は窒素雰囲気下で行なわれた。

^{1}H－NMRスペクトルは日立－Perkin－Elmer R－20を用いTMSを内部標準として測定した。^{31}P－NMRはJEOL FX－100を用い85％D_3PO_4を外部標準として測定した。^{13}C－NMRスペクトルはJEOL FX－100を用いTMSを内部標準として測定した。

赤外スペクトルは日本分光 Jasco Model DC－402 G spectro－photometer を用いて測定した。

分子量測定は Knauer Vaper Pressure Osmometer を使用し塩化メチレン溶液で測定した。

融点測定は柳本製微量融点測定装置を用いて行ない補正はしなかった。

錯体の合成 注)

(1) 〔trans－$(Et_3P)_2PdPh_2$〕,〔trans－$(Et_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)_2$〕は文献[33]記載の方法で合成した。

〔trans－$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$〕,〔trans－$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)_2$〕は同様の方法でそれぞれ91％，79％の収率で合成した。錯体の融点，元素分析値は Table 1－4 にまとめて示す。

(2) 〔trans－$(Et_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$〕

〔trans－$(Et_3P)_2PdPh_2$〕のエーテル溶液に等モルの塩化水素エーテル溶液を0℃で滴下し30分後エーテルを減圧下に留去した。得られた結晶をn－ヘキサンより再結晶して〔trans－$(Et_3P)_2PdClPh$〕が定量的に得られた。1.34 g のこのモノフェニル錯体を50 mlのエーテルに溶かし－20℃で3.5 m Mole のフェニルエチニルリチウムのエーテルけん濁液を滴下し室温1時間かくはんした。反応後0℃で20 mlの水を加え有機層を無水硫酸ナトリウムで30分乾燥した。溶媒

を減圧下に留去した後，得られた結晶を最少量のエーテルに溶かしメタノールを加えゆっくり－２０℃に冷却すると1.２０g（７３％）の
〔trans －$(Et_3P)_2$ PdPh（C≡CPh）〕が得られた。同様にして
〔trans －$(n-Bu_3P)_2$ PdPh（C≡CPh）〕が８７％の収率で得られた。

(3) 〔trans －$(Et_3P)_2$ PdBr（CH=CPh$_2$）〕

エチレン雰囲気下０℃で1.２４g（3.００mMole）の
〔trans －$(Et_3P)_2$ PdCl$_2$〕のエーテル溶液（５０ml）に3.5mlのｎ－ブチルリチウム（1.7Ｎ）をゆっくり滴下し１０分後0.７８g（3.００mMole）の２，２－ジフェニルビニルブロミドを加えた。室温で１時間かくはん後０℃で２０mlの水を加え有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧下留去しｎ－ヘキサンより再結晶すると1.３５g（７５％）の〔trans－$(Et_3P)_2$ PdBr（CH=CPh$_2$）〕が得られた。同様にして〔trans－$(Et_3P)_2$ PdBr（CH=CHPh）〕が４５％の収率で得られた。

(4) 〔trans －$(n-Bu_3P)_2$ PdBr（CH=CPh$_2$）〕

トリエチルホスフィン同族体と同様に合成しエーテル－メタノールより再結晶することで７０％の収率でこの錯体が合成された。その他に次の様な方法でも合成された。

３０mlのベンゼンに1.７５g（3.００mMole）の
〔trans －$(n-Bu_3P)_2$ PdCl$_2$〕と0.６１g（3.００mMole）のトリブチルホスフィンを加え０℃に冷却後，窒素雰囲気下で3.5ml（6.００mMole）のｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液をゆっくり滴下した。１０分後0.７８gの２，２－ジフェニルビニルブロミド－ベンゼン溶液（１０ml）を加え４０℃に１時間加熱した。反応後０℃に冷却して２０mlの水を加え無水硫酸ナトリウムで３０分乾燥後，反応混合物をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離した。トリブチルホスフィンはヘキサン溶出部で除去された。ベンゼン溶出部に得られた結晶をメタノールより再結晶して淡黄色の錯体1.５１g（収率６７％）が得られた。

(5) 〔trans－$(Et_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)(CH{=}CPh_2)$〕

フェニルエチニルリチウム2.0 mMole のエーテルけん濁液10 mlに0℃で1.20（2.0 mMole）の〔trans－$(Et_3P)_2PdBr(CH{=}CPh_2)$〕エーテル溶液（50 ml）を滴下した。30分後20 mlの水を加え，得られた粗結晶はアルミナカラムクロマトグラフィーで精製された。ベンゼン溶出部をn－ヘキサンで再結晶すると0.57 g（収率46％）の淡黄色結晶が得られた。

同様にして〔trans－$(n{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)(CH{=}CPh_2)$〕が合成されメタノールより結晶化された。（収率32％）

Table 1-4 Characterization of the Complexes

Complex	m.p.(decomp.p.) (°C)	Analysis, found(calcd.) C(%)	H(%)	P(%)	M.W.
trams-$(Et_3P)_2PdBr(CH{=}CHPh)$	(84-85)	45.72 (45.69)	7.68 (7.09)	-	-
trans-$(Et_3P)_2PdBr(CH{=}CPh_2)$	107	52.40 (51.89)	7.20 (6.87)	-	-
trnas-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CH{=}CPH_2)$	93	59.43 (59.26)	8.75 (8.51)	-	-
trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CPH{=}CPh)_2$	(164-166)	62.33 (62.45)	8.49 (8.22)	-	-
trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$	(102-103)	64.74 (65.00)	9.89 (9.70)	-	-
trnas-$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)^2$	86	67.19 (67.35)	9.28 (9.04)	-	-
trans-$(Et_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$	62.5-64	59.75 (59.95)	7.84 (7.74)	-	-
trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$	61-62	66.64 (66.21)	9.27 (9.35)	8.74 (8.98)	681 (689)

(Table 1-4 continued)

	m.p.(decomp.p.) (°C)	Analysis, found (calcd.) C(%)	H(%)	P(%)	M.W.
trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)(C{\equiv}CPh)$	65-66	66.92 (66.98)	9.98 (9.56)	-	750 (717)
trans-$(Et_3P)_2Pd(CH{=}CPh_2)(C{\equiv}CPh)$	(86-89)	65.79 (65.54)	7.72 (7.44)	-	-
trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2(CH{=}CPh_2)(C{\equiv}CPh)$	36-39	69.59 (69.81)	9.56 (8.92)	-	-
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd$(dimethyl fumarate)	48-50	55.22 (55.00)	9.78 (9.54)	9.93 (9.46)	628 (655)
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CF_3C{\equiv}CCF_3)$	47.5-48	49.90 (49.97)	8.37 (8.09)	-	682 (673)

錯体の反応

(1) 〔$(n-Bu_3P)_2Pd(2,6-Me_2C_6H_3)(C\equiv CPh)$〕とヘキサフルオロ－2－ブチンの反応

0.63 gの〔$(n-Bu_3P)_2Pd(2,6-Me_2C_6H_3)(C\equiv CPh)$〕を5 mlのトルエンに溶かし－78℃に冷却してヘキサフルオロ－2－ブチンを約1 ml加えた。反応混合物を100 mlのオートクーブに入れ65℃，2時間加熱した。反応混合物はアルミナカラムクロマトグラフィーで分離した。ヘキサン溶出部から0.23 gの粗結晶が得られた。この結晶をエーテル－メタノールで再結晶した。この結晶は融点40～41℃で一度全部融解しその温度ですぐに結晶化する。後者の結晶は47～48℃で可逆的に結晶化する。前者の結晶は元素分析（Table 1－4）および赤外スペクトル（1827，1794 cm^{-1}）より0価錯体〔$(n-Bu_3P)_2Pd(CF_3C\equiv CCF_3)$〕であることが確かめられた。さらにヘキサン－ベンゼン（4：1）の留分か0.17 gのフェニル（2，6－ジメチルフェニル）アセチレンが得られた。

(2) 〔$(n-Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CPh)$〕とジメチルフマル酸との反応

0.35 gの錯体と0.08 gのジメチルフマル酸を5 mlのトルエンに溶かし3時間加熱還留した。反応混合物をアルミナカラムクロマトグラフィーにより分離するとヘキサン－ベンゼン（7：3）の溶出部に0.08 gのジフェニルアセチレンが，ベンゼン－酢酸エチル溶出部に0.27 gの〔$(n-Bu_3P)_2Pd$(dimethyl fumarate)〕が得られた。後者はヘキサンより再結晶された。

(3) 反応速度の測定

反応は3規定塩化水素エーテル溶液を加え停止させた。塩化水素を加えて15分後に GLC Thermol －3（15％，5 m）カラムで生成物の濃度を測定した。ジフェニル，ジフェニルアセチレンの濃度測定にはナフタレンを内部標準として使用した。またジフェニルジアセチレン，1，1，4－トリフェニル－ブタ－1－エン－3－インの濃度測定には1，4－ジフェニルベンゼンを内部標準として使用し

た。

注）

平面四配位（ビスホスフィン）ジアルキル錯体にはシス，トランスの二つの幾何異性体が考えられるが一般にシス錯体が安定に単離されるのは中心金属が白金の場合だけであり，パラジウム錯体の場合は特殊な場合[35]を除きトランス体しか得られていない。本研究で合成したビス（ホスフィン）ジアルキルパラジウム錯体では一種類の異性体だけが単離された。これがトランス異性体であることは ^{1}H−NMR，^{31}P−NMR，および ^{13}C−NMRなどによって確認された

^{1}H－NMRスペクトル

メチルー，およびエチルホスフィン錯体のシス，トランス構造の決定には ^{1}H－NMRスペクトルが有効な手段となることが知られている。[36]トランス体の場合，メチルホスフィン（PMe_3，PMe_2Ph，$PMePh_2$）などでは1：2：1の三重線，エチルホスフィン（PEt_3，PEt_2Ph，$PEtPh_2$）では1：4：6：4：1の五重線と特徴的な吸収を示すのに対し，シス体は複雑な多重線を示すことからシス，トランス両異性体の構造が容易に判定できる。

^{13}C－NMR

^{1}H－NMRによるシス，トランス構造の判定の出来ないトリブチルホスフィン錯体には ^{13}C－NMRが有効な手段であることがわかった。アルキル錯体のα－炭素はホスフィンのリン原子（^{31}P）によって分裂するのでトランス体では1：2：1の三重線，シス体ではこの二つの二重線の特徴的な吸収を示すことからこのことが判定できる。

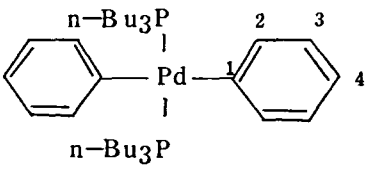
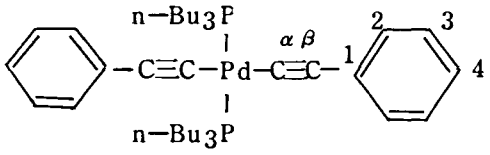
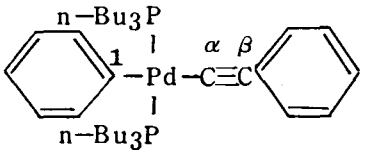
^{31}P－NMR

対称型のビスホスフィンジアルキル白金錯体の場合，シス，トランス構造の決定に ^{31}P－NMRが有力な手段となることが知られている。[37]また非対称ジアルキル錯体の場合，シス体では2本の吸収，トランス体では1本の吸収が観測される筈であ

る。

Table1－5に今回合成したビス（ホスフィン）パラジウム錯体のデーターを示す。

Table 1-5 ^{13}C-NMR Spectra of Palladium Complexes[a)]

Complex	Chemical Shift (δ value) and coupling Constant
	C_1 169.2(triplet), $^2J_{PC}$=12.0Hz C_2 139.5(singlet) C_3 126.2(singlet) C_4 121.4(singlet)
	C_α 112.4(triplet), $^2J_{PC}$=17.1Hz C_β 110.4(triplet), $^3J_{PC}$=3.0 Hz C_1 129.1(singlet) C_2 130.8(singlet) C_3 128.1(singlet) C_4 125.1(singlet)
	C_α 119.9(triplet), $^2J_{PC}$=20Hz C_1 162.6(triplet), $^2J_{PC}$= 8Hz C_β 111.0(triplet)

a) The spectra were measured in CD_2Cl_2 with proton decoupling.

References

1) a) M. P. Brown, R. J. Puddephatt, and C.E.E. Upton, J. Organometal. Chem., 49, C61 (1973); M. P. Brown, R. J. Puddephatt, C.E.E. Upton, and S. W. Lavington, J. Chem. Soc. Dalton, 1613 (1974).

b) T. G. Appleton, H.C.Clark, and L.E.Manzer, J. Organometal. Chem., 65, 275 (1974).

c) M. P. Brown, R. J. Puddephatt, C.E.E. Upton, J. Chem. Soc. Dalton, 2457 (1974).

d) C.F.H. Tipper, J. Chem. Soc., 2045 (1955).

e) D. M. Adams, J. Chatt, R.G.Guy, and N.J. Sheppard, J. Chem. Soc., 738 (1961).

2) a) A. Tamaki, S.A. Magenis, and J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6140 (1974).

b) S. Komiya, T.A. Albright, R. Hoffman, and J. K. Kochi, ibid., 98, 7255 (1976).

3) D.G. Morrell and J. K. Kochi, J. Amer, Chem. Soc., 97, 7262 (1975).

4) J.F. Garst and R. S. Cole, Tetrahedron Lett., 679 (1963).

5) P. J. Davidson, M. F. Lappert, and R. Pearce, Accounts Chem. Research 7, 209 (1974) and ref. therein.

6) a) A. Yamamoto and S. Ikeda, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5989 (1967).

b) T. Yamamoto, A. Yamamoto, and S. Ikeda, ibid., 93,

3350(1971).

7) E. O. Greaves, C. J. L. Lock, and P.M. Maitlis, Can. J. Chem., 46, 3879 (1968).

8) M.L.H. Green, "Organometalic Compounds" Vol.2, Methuen, Loudon, (1968) p225.

9) P.M. Maitlis, " The Organic Chemistry of Palladium" Vol.1, Academic Press, New York, (1971). p.p.109-123.

10) B.W. Davis, R. J. Puddephatt, and N. C. Payne, Can J. Chem., 50, 2276 (1972).

11) a) H. Nelson, H. B. Jonassen, and D.M. Roundhill, Inorg. Chem., 8, 2591 (1969).

b) H. Nelson, A.W. Verstuybt, J. D. Kelly, and H. B. Jonassen, ibid., 13, 27 (1974).

12) P. Uguagliati and W. H. Baddley, J. Chem. Soc. (A), 2969 (1969).

13) T. G. Appleton, H. C. Clark, and L. E. Manzer, Coord. Chem. Rev., 10, 335 (1973).

14) a) N. Chaudhury, M.G. Kekre, and R. J. Puddephatt, J. Organometal. Chem., 73, C17 (1974).

b) H.c. Clark and R.J. Puddephatt, Inorg. Chem., 10, 18 (1971).

c) T.G. Appleton, H. C. Clark, and R. j. Puddephatt, Inorg, Chem., 11, 2074 (1974).

d) G. Fachineti and C. Floriani, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 654 (1972).

e) H. Alt and M. D. Rausch, J. Amer. Chem. Soc., 96, 5936 (1974).

15) G.L. Geoffroy, G.S. Hammond, and H.B.Gray, J. Amer. Chem. Soc., 97, 3933 (1975).

16) a) S.N. Anderson, D. H. Ballard, J. Z. Chrzastowski, D.Dodd, and M. D. Johnson, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 685 (1972).

b) J. Halpern, M. S. Chan, J. Hanson, T.S. Roche, and J.A. Toplch, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1607 (1975).

c) N.A. Clinton and J. K. Kochi, J. Organometal. Chem., 42, 241 (1972); 56, 243 (1973).

17) C.A. Tolman, Chem. Soc. Rev., 1, 337 (1972).

18) P.S. Braterman, R. J. Cross, and G.B.Young, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 627 (1975); J. Chem. Soc. Dalton, 1892 (1977).

19) a) P. Uguagliati and W.H. Baddley, J. Chem. Soc. (A). 2969 (1969).

b) G.Wilke and G. Herrmann, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 5, 581 (1966).

c) A. Yamamoto, Y. Yamamoto, T. Saruyama, and Y. Nakamura, J. Amer, Chem. Soc., 95, 4073 (1973).

20) ref.9) p.70.

21) a) J. Chatt and B.L. Shaw, J.C.S., 4020 (1959).

b) W.J. Louw, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 353 (1974).

22) G. Allegra, A. Immirzi, and L. Porri, J. Amer, Chem. Soc., 87, 1394 (1965); G. Allegra, G. T. Gasagrande, A. Immirzi, L. Porri, and G. Vitulli, J. Amer. Chem. Soc., 92, 289 (1970).

23) E. Ban, P. -T. Chang, T. Jack, S. C. Nyburg, and J. Powell, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 368 (1973).

24) D. R. Coulson, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1530 (1968).

25) a) E. Vedejs and P. D. Weeds, Tetrahedron Lett., 3207 (1974).

b) D. May, M. Emerson, and J. O. Oliver, Inorg. Chem., 2, 1261 (1963).

26) V. I. Sikolov, V.V. Bahilov, L. M. Anishchenko, and O. A. Reutor, J. Organometal. Chem., 71, C41 (1974).

27) a) A. Cairncross and W. Sheppard, J. Amer, Chem. Soc., 93, 247 (1971).

b) G. V. Koten and J. G. Noltes, J. C. S. Chem. Comm., 575 (1974).

c) G. M. Whitesides, C. P. Casey, and J. K. Krieger, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1379 (1971).

28) a) G. M. Whiteside, D. M. Bergberiter, and P.E. Kendall, J. Amer. Chem. Soc., 96, 2806 (1974).

b) A. Cairncross and W. A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc., 93 247 (1971).

c) J. H. Gardner, L. Joseph, and F. Gollub, J. Amer. Chem. Coc., 59, 2583 (1973).

d) L. Joseph and J.H. Gardner, J. Org. Chem., 5, 61 (1940);

E. A. Bickley and J. H. Gardner, ibid., 5, 126 (1940).

29) A. Tamaki and J. K. Kochi, J. Organometal. Chem., 61, 441 (1973).

30) a) C. Florlani, M. Puppis, and F. Calderzzo, J. Organometal. Chem., 12, 209 (1968).

b) D. P. Graddon, Coord, Chem. Rev., 4, 1 (1969).

c) M. Calligaris, G. Nardin, and C. Rondaccio, Coord. Chem. Rev., 7, 385 (1972).

31) J. Schwartz and J. B. Cannon, J. Amer. Chem. Soc., 96, 2276 (1974).

32) D. L. Kepert, " The Early Transition Metals ", Academic Press. New York, (1972) p.211.

33) G. Calvin and G. E. Coates, J. Chem. Soc., 2008 (1960).

34) M. Almemark and B. Akermark, J. C. S Chem. Comm., 66 (1978); G. Van Koten, K. Timmer, and J. G. Noltes, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 250 (1978).

35) P. M. Maitlis, " The Organic Chemstay of Palladiam ", p.70, Academic Press, New York (1971).

36) E. W. Randall and D. Shaw, Mol. Phys., 10, 41 (1965); M. J. Cherch and M. J. Mays, J. Chem. Soc. (A), 3074 (1968).

37) K. Sonogashira, S. Kataoka, T. Yatake, S. Takahashi, and N. Hagihara, The 24th Symposium on Organsmetallic Chem stry, Japan, The Chemical Society of Japan, 1975, Abstrcct p.97.

第２章　パラジウム－炭素σ結合およびパラジウム－水素σ結合へのアセチレンジカルボン酸ジメチルの挿入反応

２－１　序

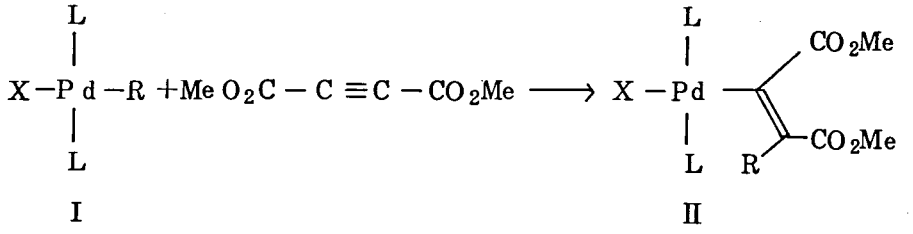
遷移金属－炭素および水素σ結合への不飽和化合物の挿入反応はオレフィン，アセチレン，一酸化炭素などの重合反応における重要な素反応である。この章ではモノアルキル錯体〔 trans-L_2PdRX 〕においてPd－C σ結合へのアセチレンジカルボン酸ジメチル（ DMAD ）の挿入反応に対するアルキル置換置（ R ）の効果を検討した結果について述べる。[1)]

さらにパラジウム触媒によるフェニルアセチレンの重合機構に関連して（第４章参照）触媒活性中間体の一つと考えられるヒドリド－アルキニル錯体〔 L_2M（ H ）（ C≡CPh)〕へのアセチレンの挿入反応がどちらのσ結合（ M－H 又はM－C ）で起きるのかについて白金，パラジウム錯体において検討した結果についても述べる。

２－２　結果と考察

２－２－１　トランス－ビス（トリアルキルホスフィン）モノアルキルパラジウム錯体〔 trans-L_2PdRX 〕へのアセチレンジカルボン酸ジメチル（ＤＭＡＤ）の挿入反応

モノアルキル錯体Ｉ〔 trans L_2 PdRX 〕をジオキサン中ＤＭＡＤと反応させると（1）式に示すようなＰｄ－Ｃ結合にＤＭＡＤが１分子挿入した錯体Ⅱが単離されることがわかった。結果をTable ２－１に示す。



(1)

Table 2-1 The Insertion of DMAD into the Pd-C bond of [trans-L_2PdRX]

	Complex	(mMol)	DMAD (mMol)	Dioxane (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
Ia	$(Et_3P)_2PdMeI$	1	2	5	20	15	IIa $(Et_3P)_2PaI_2$	40 12
Ib	$(Et_3P)_2Pd(CH{=}CHPh)Br$	1	2	20	70	2	IIb	58
Ic	$(Et_3P)_2Pd(CH{=}CPh_2)Br$	0.5	1	10	70	3	IIc	61
Id	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CH{=}CPh_2)Br$	0.7	1.4	6	100	1	IId	74
Ie	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CPh{=}CPh_2)Br$	0.5	1	10	100	3	(Ie) IIe	30 0
If	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPhCl$	0.5	1	5	100	2	(If) IIf	0 0
Ig	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(NO_3)$	0.5	1	5	100	1	(Ig) IIIg	0 15
Ih	$(Et_3P)_2Pd(C{\equiv}CMe)Br$	1.5	3	8	90	1	IIh	11

(Table 2-1 continued)

	Complex	(mMol)	DMAD (mMol)	Dioxane (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
Ii	$(Et_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)Cl$	1	2	10	100	2	IIi	43
Ij	$(Et_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)Br$	1	2	10	100	2	IIj	24
Ik	$(Et_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)I$	1	2	10	100	2	IIk $(Et_3P)_2PdI_2$	12 20
Il	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)Cl$	1	2	5	100	3	IIl	8
Im	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)Br$	1	2	5	100	3	IIm	8
In	$(Et_3P)_2Pt(C{\equiv}CPh)Cl$	0.9	1.8	5	100	4	(In) IIn	100 0

得られた錯体IIの構造は元素分析，ＩＲ，Ramanスペクトル（Table 2－2）およびＮＭＲスペクトル（Table 2－3）より決定された。錯体IIのマススペクトルよりもPd－C（CO_2Me）＝C（CO_2Me）R結合を持っていることがフラグメントピーク〔L－C（CO_2Me）＝C（CO_2Me）R〕$^+$の存在より確認された。（第7章参照）Pd－RおよびPt－R結合へのアセチレン類の挿入反応はほとんど例外なくシス挿入[3)]なので錯体IIの構造も一式に示した様に2つのカルボメトキシ基はシス位置にあると考えられる。

Table 2-2 Characterization of the Complexes

Complex [a]	m.p.(decomp.p.) (°C)	Analysis, Found(Calcd.) C(%)	H(%)	M.W.	I.R.Spectra (cm^{-1})	Raman Spectra (cm^{-1})
IIa $(Et_3P)_2PdI(CE{=}CEMe)$	(193-194)	36.20 (36.41)	6.48 (6.27)	626 [b] (626)		
IIb $(Et_3P)_2PdBr(CE{=}CECH{=}CHPh)$	144-145	47.07 (46.76)	6.73 (6.49)			
IIc $(Et_3P)_2PdBr(CE{=}CECH{=}CPh_2)$	165-167	51.49 (51.66)	6.64 (6.37)			
IId $(n\text{-}BU_3P)_2PdBr(CE{=}CECH{=}CPh_2)$	123-124	57.77 (57.93)	8.08 (7.84)			
IIh $(Et_3P)_2PdBr(CE{=}CEC{\equiv}CMe)$	(165-180)	42.05 (41.77)	6.74 (6.51)	650 [b] (650)		
IIi $(Et_3P)_2PdBr(CE{=}CEC{\equiv}CPh$	163-165	49.93 (50.26)	6.98 (6.65)	612 [c] (621.4)	1714 1696 1542	2217(sh) 2200 2165(sh)
IIj $(Et_3P)_2PdBr(CE{=}CEC{\equiv}CPh)$	155-156	46.80 (46.90)	6.39 (6.21)		1710 1595 1544	

(Table 2-2 Continued)

	Complex	m.p.(decomp.p.)	Analysis			I.R.Spectra	Raman Spectra
IIk	$(Et_3P)_2PaI(CE{=}CEC{\equiv}CPh)$	116-126[d)]	43.56 (43.81)	5.90 (5.80)	712[b)] (712)		
II1	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl(CE{=}CEC{\equiv}CPh)$	64.5-65.5	57.54 (57.79)	8.58 (8.30)	779[c)] (789.7)	1710 1598 1547	2215 2205(sh) 2161(sh)
IIm	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CE{=}CEC{\equiv}CPh)$	68-69	55.12 (54.71)	8.09 (7.85)	863[c)] (834.2)		
Ig	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(NO_3)Ph$	84	55.15 (55.42)	9.43 (9.15)	N 2.10 (2.15)		
IIIg	$C_{18}H_{16}O_8$	150	60.07 (60.00)	4.28 (4.48)	360[b)] (360)		

a) $E = CO_2Me$.

b) Measured by mass spectroscopy.

c) Measured by vaper pressure osmometer.

d) Melt at 2 point.

Table 2-3 ^{1}H-NMR Spectra of the Complexes

	Complex	Solvent			Chemical Shift and Coupling Const.			
					δ			(Hz)
IIa	$(Et_3P)_2PdI(CE{=}CEMe)$		$PCH_2\underline{CH_3}$	18H	1.00	q*	$^{3}J_{HH}$	7.8
		CS_2	$PC\underline{H_2}CH_3$	12H	2	m		
			$CE{-}C\underline{H_3}$	3H	1.99	t	$^{5}J_{HP}$	1
			CO_2CH_3	6H	3.51	s		
IIi	$(Et_3P)_2PdCl(CE{=}CEC{\equiv}CPh)$		$PCH_2\underline{CH_3}$	18H	1.04	q*	$^{3}J_{HH}$	7.8
			$PC\underline{H_2}CH_3$	12H	1.8	m		
		CS_2	CO_2CH_3	6H	3.56	s		
			C_6H_5	5H	7.28	m		
IIi	$(Et_3P)_2PdCl(CE{=}CEC{\equiv}CPh)$	CCl_4	PCH_2CH_3	18H	1.12	q*	$^{3}J_{HH}$	7.9
			$PC\underline{H_2}CH_3$	12H	1.9	m		
			CO_2CH_3	3H	3.67	s		
			CO_2CH_3	3H	3.71	s		
			C_6H_5	5H	7.25	m		

(Table 2-3 Continued)

IIk	$(Et_3P)_2PdI(CE{=}CEC{\equiv}CPh)$		$PCH_2CH_{\underline{3}}$	18H	1.04	q*	$^3J_{HH}$ 7.8
		CS_2	$PCH_{\underline{2}}CH_3$	12H	2.0	m	
			CO_2CH_3	3H	3.57	s	
			CO_2CH_3	3H	3.62	s	
			C_6H_6	5H	7.22	m	
IIl$_\ell$	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl(CE{=}CEC{\equiv}CEC{\equiv}CPh)$		$P(CH_2)_3CH_{\underline{3}}$	18H	0.9	m	
		CCl_4	$P(CH_{\underline{2}})_3CH_3$	36H	1.5-1.8	m	
			CO_2CH_3	3H	3.67	s	
			CO_2CH_3	3H	3.76	s	
			C_6H_5	5H	7.5	m	

E = CO_2CH_3

q* : Characteristic 1:4:6:4:1 Pseudo-quintet for the [trans-$(Et_3P)_2MX_2$]

モノアルキル錯体I〔 trans L_2PdRX 〕における Pd －R結合のDMAD の挿入に対する反応性は挿入錯体IIの生成条件および収率（ Table 2－1 ）より次の順序に減少することがわかった。

$Pd-CH_3 > Pd-CH=CPh_2 > Pd-C\equiv CPh \gg Pd-Ph$,$Pd-CPh=CPh_2$, $Pd-CE=CER$ ($E=O_2Me$)

上の挿入活性の序列中，$Pd-CH_3 > Pd-CH=CPh_2 > Pd-C\equiv CPh$ に関しては一般の遷移金属一炭素結合の安定性の序列$M-CH_3 > M-C=C > M-C\equiv C$ に一致している。一方，フェニル錯体 If ，およびトリフェニルビニル錯体 Ie が挿入反応を全く起こさないのは，これらの錯体においてPd －C結合の立体障害が大きく，Fig 2－3に示すように四中心反応の遷移状態を取れないためであると考えられる。しかしこれらの錯体における電子的な効果（特にフェニル錯体の場合）も否定できないのでパラジウムの電子状態をＥＳＣＡスペクトルによって詳しく検討してみた。

ビス（トリアルキルホスフィン）ニッケル錯体〔 L_2NiRX〕では中心金属の電子状態をニッケル内核 $2P_{3/2}$ 軌道エネルギーレベルのＥＳＣＡスペクトルによって評価できることが報告されている。[4]（ Fig.2－1 ）同様なことがパラジウム錯体〔 L_2PdRX〕でも適用できパラジウム内核 3d5／2軌道レベルがアルキル基(R)の変化によって変動することがわかった。（Fig.2－2）

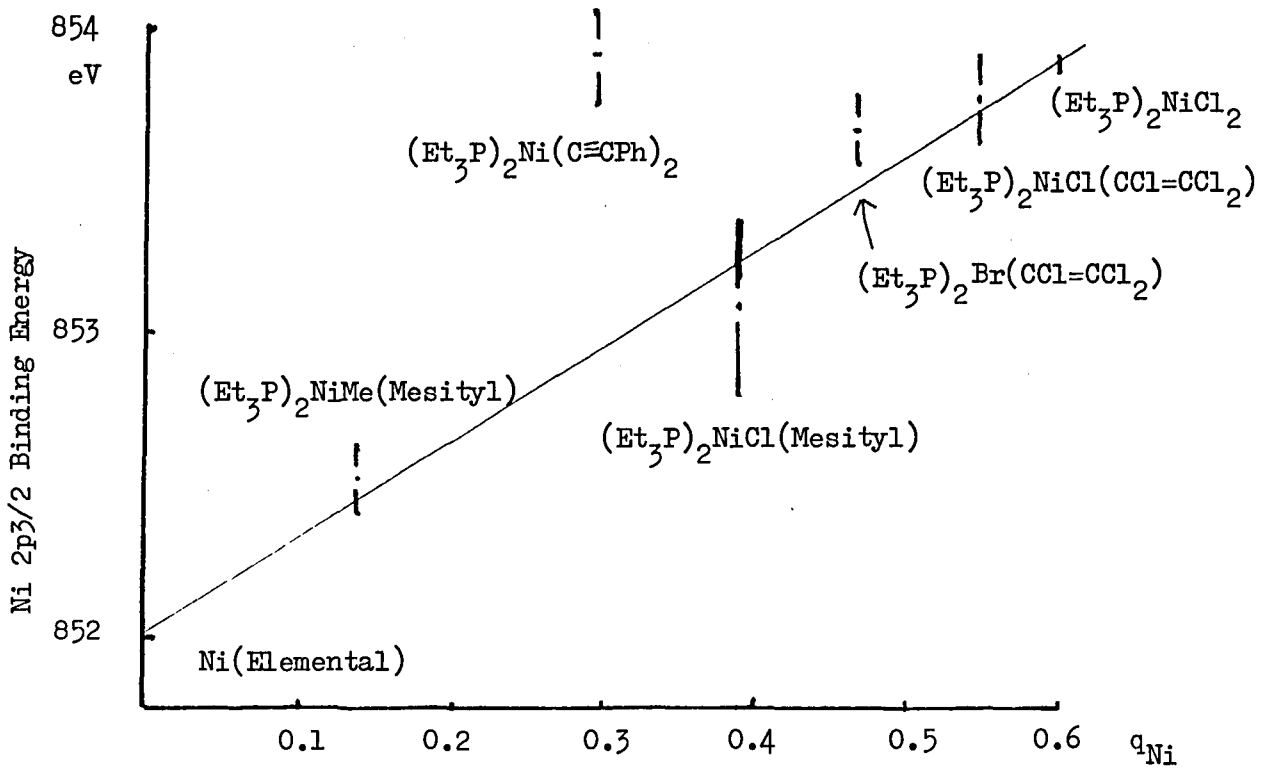


Fig. 2-1 Corelation of nickel 2p 3/2 binding energies with the sun of the partial ionic characters of the nickel-ligand bonds, q_{Ni}[4].

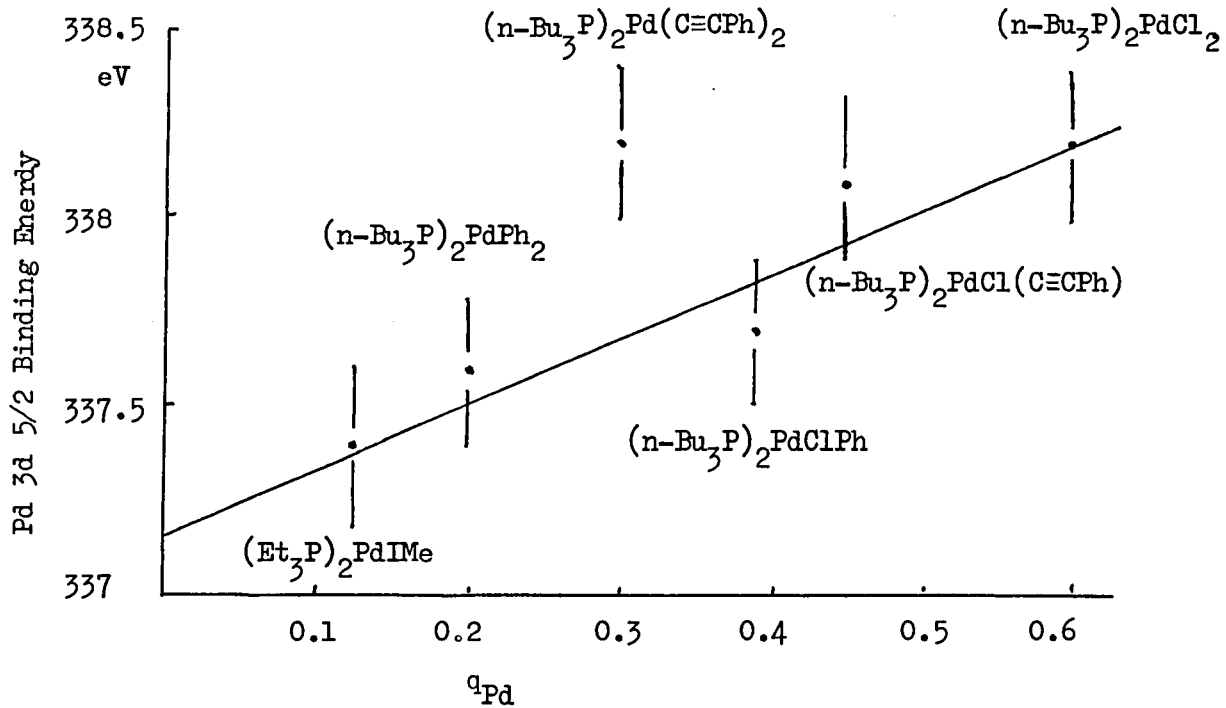


Fig. 2-2 Corelation of palladium 3d 5/2 binding energies with the sun of the partial ionic characters of palladium-ligand bonds, q_{Pd}.

$$q_{Pd} = \Sigma\, I(Pd\text{-}X),\quad I(A\text{-}B) = 1-\exp\left[-0.25(\chi_A-\chi_B)^2\right]$$

$$\chi_{Pd} = \chi_{Ni} = 1.85$$

そこで錯体ＩのＤＭＡＤ挿入反応の反応性を挿入錯体IIの収率で表わしたものと錯体の電子状態をＥＳＣＡスペクトルのPd－3d5/2軌道レベルで表わしたものを対比させるとTable２－４のようになった。

Table 2-4 Comparison in the Reactivities with ESCA Spectra

Complex		Yield of II (%)	Pd 3d 5/2 (eV)
I_a	$(EtP)_2PdIMe$	40	337.4
I_f	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$	0	337.7
I_d	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CH{=}CPh_2)$	74	337.8
I_e	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CPh{=}CPh_2)$	0	338.0
I_i	$(Et_3P)_2PdCl(C{\equiv}CPh)$	43	338.1
I_j	$(Et_3P)_2PdBr(C{\equiv}CPh)$	24	338.1
I_k	$(Et_3P)_2PdI(C{\equiv}CPh)$	21	338.2

Table２－４よりIf，Ieは他のモノアルキル錯体の電子状態と全く変わりがないことが明らかである。従ってIf，Ieが挿入反応を起こしにくいのはPd－C結合の電子的要因ではなくFig２－３に示すような立体障害によるものであることが強く示唆される。

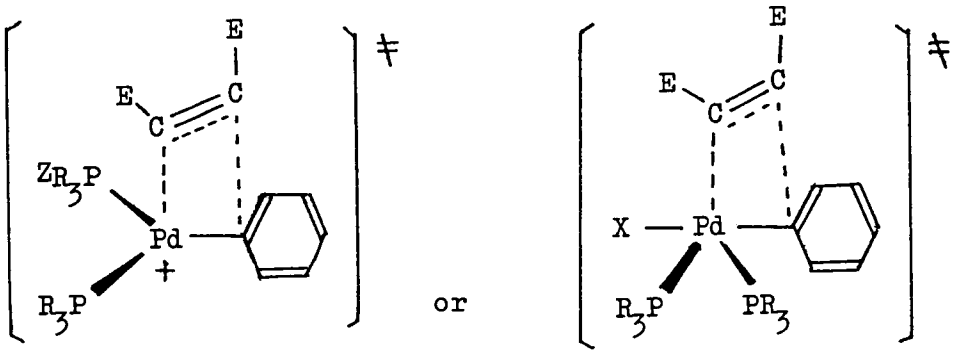
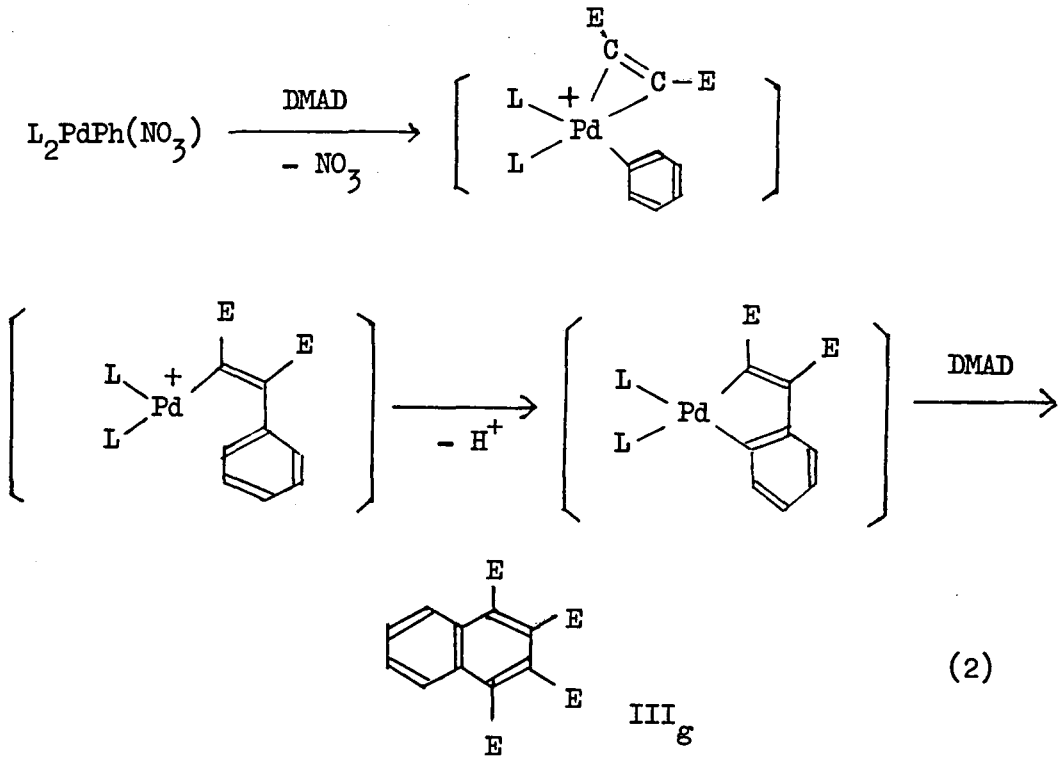


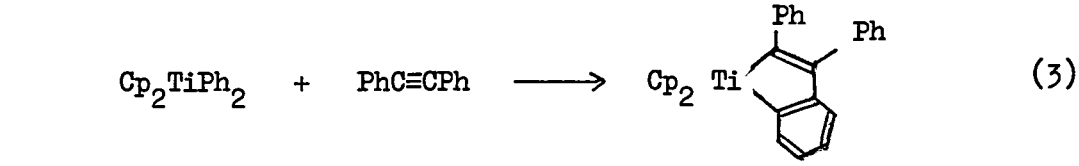
Fig. 2-3 A Possible Transition State of the Insertion Reaction (E = CO_2CH_3)

一方，Cl－配位子より弱く２価パラジウムに結合するNO_3－配位子を持ったモノフェニル錯体Ig〔（n－Bu_3）$_2$PdPh（NO_3）〕からはIf同様ＤＭＡＤの挿入した錯体IIgは得られなかった。しかし有機物として 1, 2, 3, 4,－テトラカルボメトキシナフタレンIIIgが低収率（１５％）ながら得られた。IIIgの生成機構は(2)式に示すようなNO_3^-アニオンの脱離によってＤＭＡＤがパラジウムの第１配位圏内に配位して進行して得られたものと考えられる。



(2)

（２）式と同様なフェニル基のオルトメタレーションを経るメタラシクロペンタジエン錯体の生成反応はチタン錯体でも報告されている。[5]（３）式



(3)

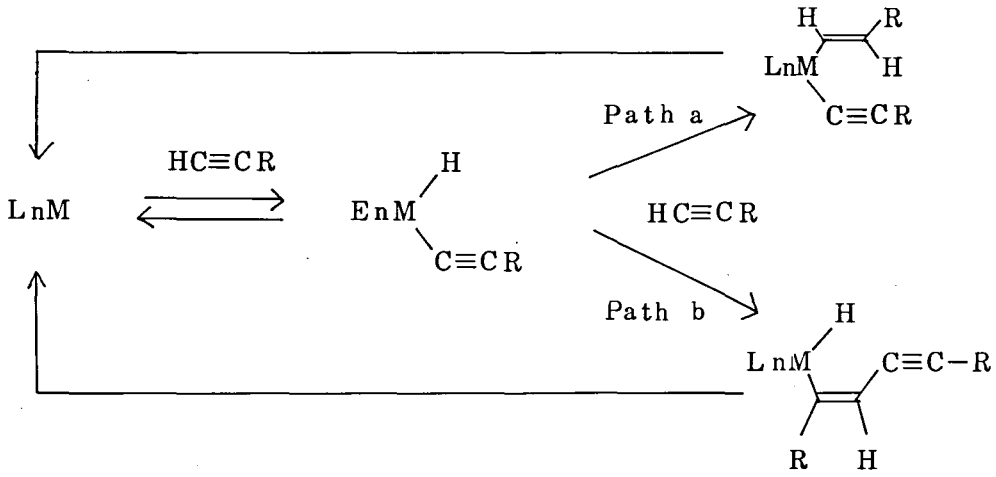
モノエチニル錯体Ii・〔（Et_3P）$_2$PdCl（C≡CPh）〕について試薬をＤＭＡＤの他にフェニルプロピオール酸メチル，トラン，無水マレイン酸，ジメチルフマル酸等，種々のπ－酸を同様の反応条件下（ジオキサン中１００℃，2hr）で試みたが挿入反応を起こした錯体およびその分解生成物と考えられる有機物は全く得られ

なかった。

以上のようにモノアルキルパラジウム2価錯体，I〔trans－L_2PdRX〕のDMADに対する反応はアルキル基，Rに立体障害のない限りPd－R結合への挿入反応が起こることがわかった。この場合，アルキル基のカップリング生成物，R－Rがどの場合にも検出できなかったことより，この反応条件下ではPd－R結合の単純なホモリシスは起こっていないと考えられる。一方，第1章で検討したようにジアルキルパラジウム2価錯体〔trans－$L_2PdR^1R^2$〕のDMADに対する反応では挿入反応は全く見られず還元的脱離反応のみが起こった。このようにモノアルキルパラジウム2価錯体〔trans－L_2PdRX〕とジアルキルパラジウム2価錯体〔trans－L_2PdR_2〕ではDMADに対する反応性が大きく異なることが明らかになった。

2－2－2　トランス－ビス（トリアルキルホスフィン）ヒドリドアルキニルパラジウムおよび白金錯体〔$L_2MH(C{\equiv}CR)$〕（R=Pd,Pt）へのアセチレンジカルボン酸ジメチル（DMAD）の挿入反応

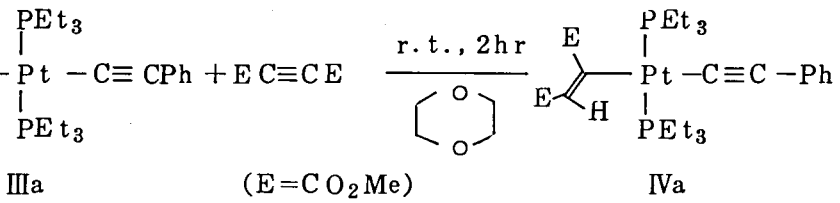
低原子価遷移金属錯体による末端アセチレンの直鎖二量化反応の機構には次のような酸化的付加，挿入，還元的脱離の2種類のサイクルが考えられている。[9]（Scheme 2－1）



Scheme 2－1 Possible Mechanism of Dimerization of Terminal Acetylenes

ヒドリドエチニル錯体のどちらのσ結合にアセチレンが挿入するか（path aまたはpath b）は重合の機構を考える上で重要な問題である。

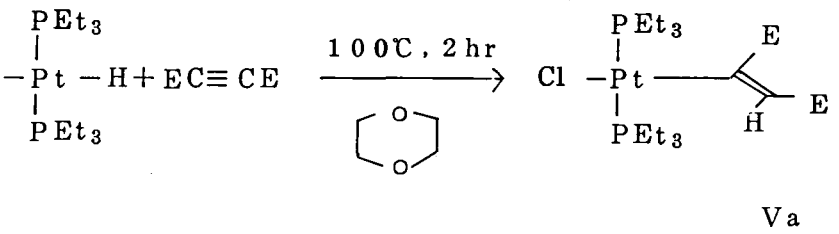
まず単離可能な白金ヒドリドエチニル錯体IIIa〔trans－$(Et_3P)_2PtH(C{\equiv}CPh)$〕[10]へのDMADの挿入反応について検討してみた。（4）式



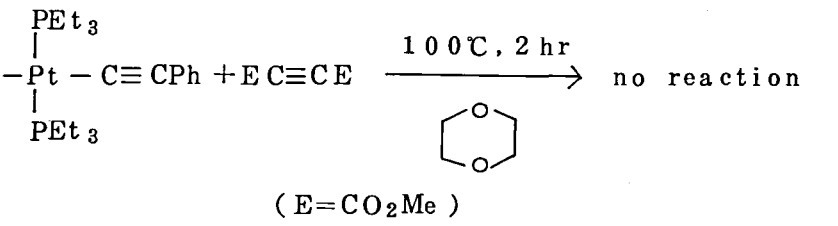
（4）

窒素雰囲気中，室温で2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すると1分子のDMADが挿入した錯体IVaが45％の収率で得られた。構造がIVaであることはマススペクトルの再配列ピークより明らかである。（第7章，Table 7－3　参照）またIVaの構造はNMRスペクトルにおいてそのビニルプロトンと考えられる吸収が^{195}Ptおよび^{31}Pと82.0Hzおよび2.1Hzで結合していることより支持される。[11]（Table2－5）

またPt－H結合とPt－C≡CPh結合のトランス置換基を同一にして同じトランス効果のもとで2つの結合の絶対的な反応性を比較してみた。（5）および（6）式



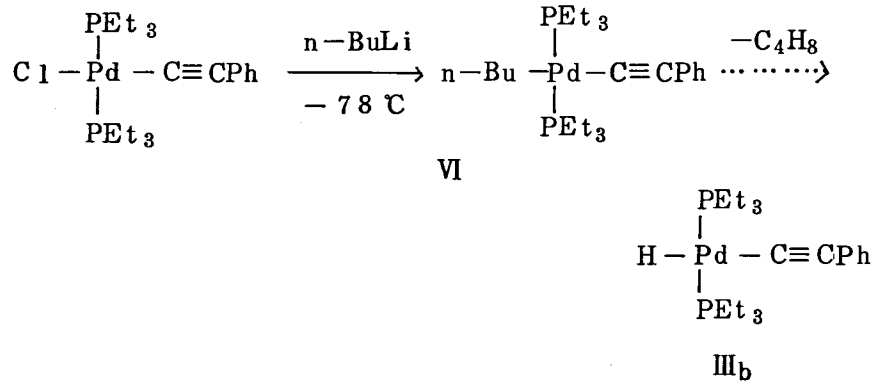
（5）



（6）

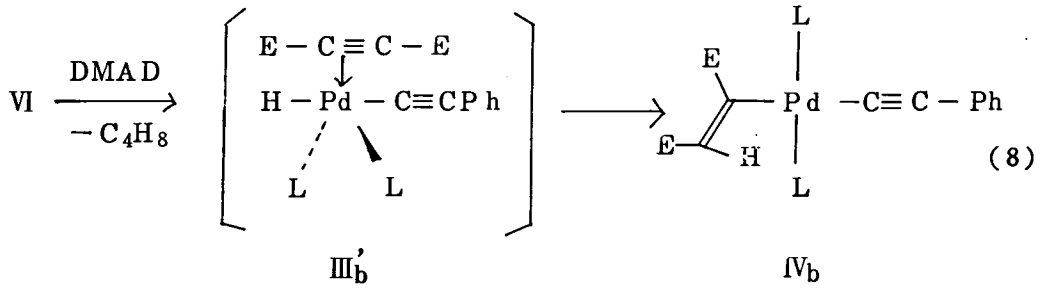
白金ヒドリド錯体〔 L_2PtHCl 〕はＤＭＡＤを挿入してVaを７６％の収率で与えたが白金エチニル錯体〔 $L_2PtCl(C{\equiv}CPh)$ 〕は全く反応せず原料回収に終った。このことはアセチレンの挿入反応に対する反応性が $Pt^{II}-H \gg Pt^{II}-C{\equiv}CPh$ であることを示している。

フェニルアセチレンの重合触媒と考えられるヒドリドエチニル錯体III_b（第５章参照）は不安定で単離不可能なようなので（７）式に示したような方法でIII_bの前駆体となり得るブチル錯体VIを系中で合成した。



（７）

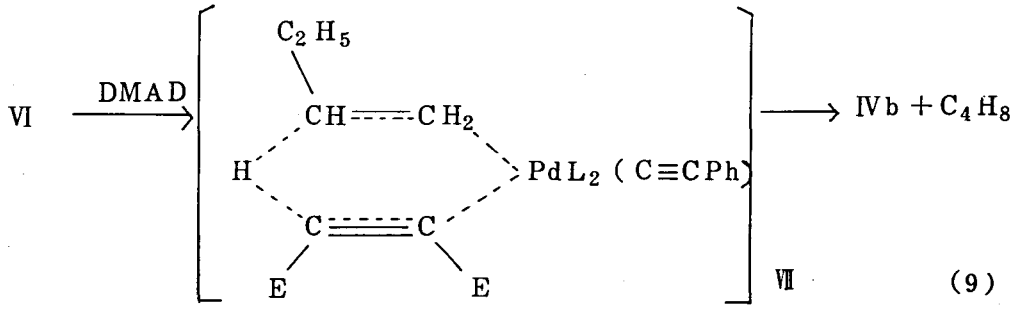
しかし予想に反して（７）式の反応系を室温にもどしても１－ブテンの発生は全く認められなかった。この状態ではIII_bは生成せず錯体はすべてVIの形で存在しているものと推測される。（７）式の系にＤＭＡＤを室温下で加えるとすぐに１－ブテンが発生することがＧＬＣにより確認された。反応混合物を処理するとIVaのパラジウム同族体IVbが５２％の収率で得られた。IVbは（８）式のようなパラジウムヒドリドエチニル錯体III'_bを経て生成したと考えられる。



（８）

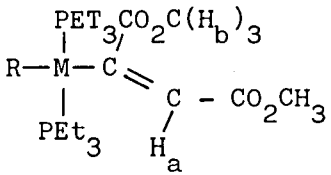
$E = CO_2Me$, $L = PEt_3$

IV_bの生成はヒドリドエチニル錯体III_bを経るかまたはブチル錯体VIとDMADが(9)式に示すような6員環遷移状態VIIを経ている可能性も考えられる。IV_bの生成経路についてはこのように不明の部分があるがβ－水素脱離がπ－酸によって促



(9)

進されている反応例としても興味が持たれる。IV_bの構造についてはIVa同様，マス（Table 7－3），NMR（Table 2－5），およびIRスペクトルにより(8)式のように決定された。この構造はX線解析により確認されている。[12)]

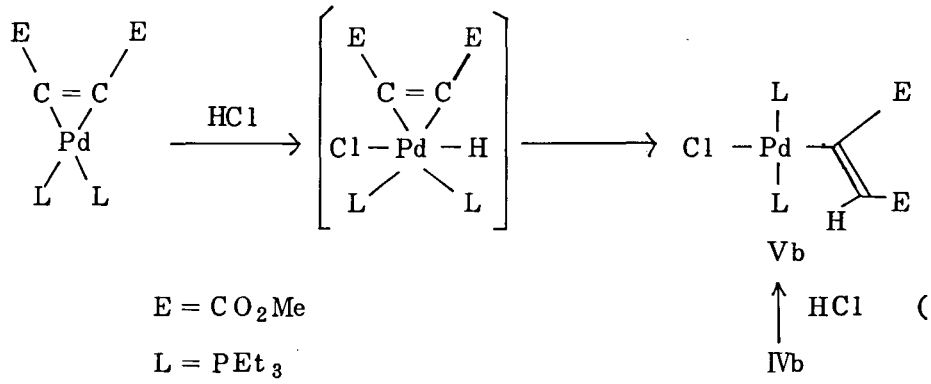
Table 2-5 PMR Spectra of the Complexes : 

Complex			Chemical Shift (δ)					Coupling Constant(Hz)		
	M	R	H_a	CO_2CH_3	Ph	PCH_2CH_3	$PCH_2\underline{CH_3}$	$^3J(PtH_a)$	$^4J(PH_a)$	$^5J(PtH_b)$
IV_a	Pt	C≡CPh	6.74(t,*)	3.60(s) 3.60(s)	7.05(m)	1.9(m)	1.11(qu)	82.0	2.1	0
IV_b	Pd	C≡CPh	5.86(t)	3.60(s) 3.58(s)	7.06(m)	1.9(m)	1.15(qu)	-	0.5	-
V_a	Pt	Cl	5.73(t,*)	3.65(s) 3.72(*)	-	1.9(m)	1.12(qu)	99.6	1.5	3.2
V_b	Pd	Cl	5.56(s)	3.60(s) 3.64(s)	-	1.9(m)	1.13(qu)	-	0	-

Spectra were recorded in CCl_4.

Multiplicity : s=singlet, t=triplet, qu=characteristic 1:4:6:4:1 quintet for the trans-PEt_3, m=multiplet, *=singlet and doublet due to the coupling with ^{195}Pt.

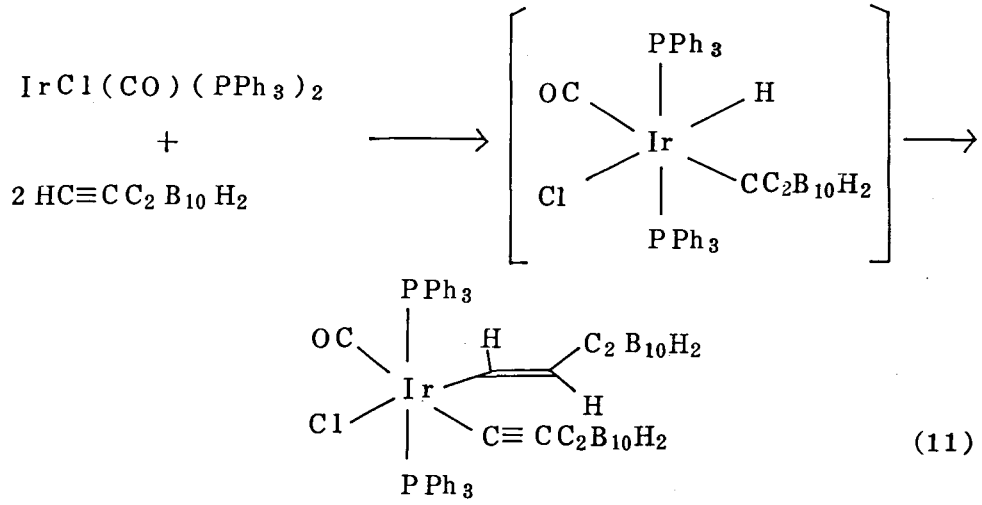
またヒドリドクロルパラジウム錯体〔L_2PdHCl〕へのDMADの挿入反応の反応性を調べるために0価錯体〔$L_2Pd(DMAD)$〕に等モルの塩化水素を室温で作用させた。その結果(10)式に示すようにV_bが84%の収率で得られた。



(10)

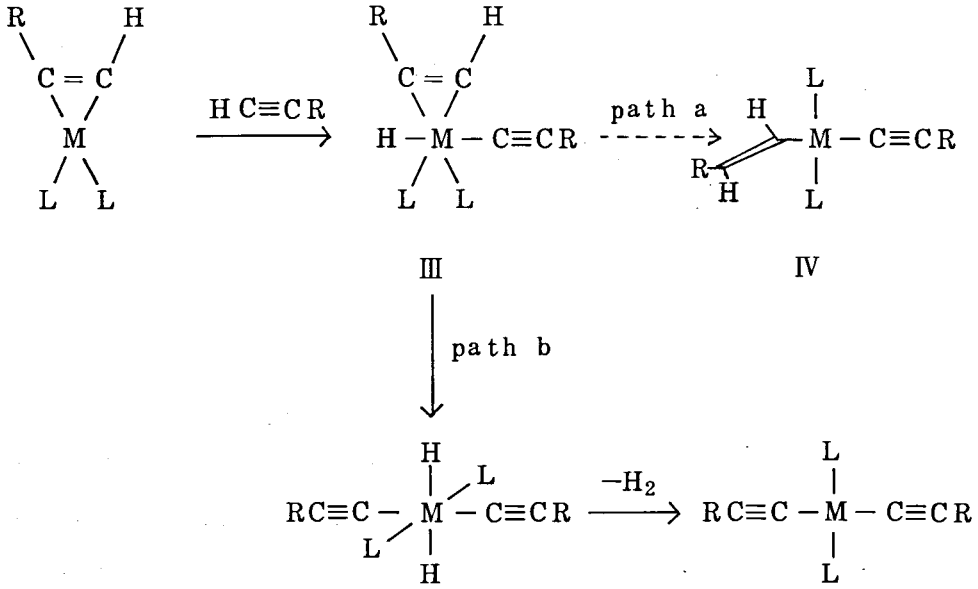
Vbが Pd −H結合へのDMADの cis 挿入により生成したものであることはVbがIVbを塩化水素で処理して得られる錯体と一致することより明らかである。(10)式のPd −H結合へのDMADの挿入反応と〔$(Et_3P)_2PdCl(C{\equiv}CPh)$〕へのDMADの挿入反応(Table 2−1)を比較することにより白金錯体同様，アセチレンの挿入反応性は，Pd −H≫Pd −C≡CPhの順になっていることがわかった。

ヒドリドエチニル錯体へのアセチレンの挿入がM−H結合で起こるという間接的な例がVaska錯体でも知られている。[13] (11)式



(11)

このような反応例からⅧ族金属のヒドリドエチニル錯体Ⅲへのアセチレンの挿入反応は一般にM－H結合で起こることが示された。しかしながら白金，パラジウムのヒドリドエチニル錯体Ⅲと末端アセチレンの反応ではM－H結合へのアセチレンの挿入以外の反応も知られている。Scheme 2－2



Scheme 2－2

Scheme 2－2においてヒドリドエチニル錯体Ⅲが末端アセチレンと反応して挿入反応（Path a）をするか酸化的付加（Path b）をするかを決定する要因は現在のところ明らかではない。

2－3 実　　験

すべての反応は窒素雰囲気下で行なわれた。NMRスペクトルは日立Perkin－ElmerR－20を用い，テトラメチルシランを内部標準として測定した。赤外スペクトルは日本分光Jasco Model DC－402G Spectrophotometerを用いて測定した。融点測定は柳本製微量融点測定装置を用いて行ない補正はしなかった。ESCAスペクトルは島津－Dupon 650 Electron Spectrometerを用いMg－Kα X 線

源を使用した。測定サンプルを微粉末とし金板上にめのうの乳棒でこすりつけるか両面テープで支持して測定した。炭素Is 軌道レベルを285.0 ev として補正した。

錯体の反応

(1) 〔trans－$(Et_3P)_2PdI(CE{=}CEMe)$〕, IIa

0.485g (1m mole) の〔$(Et_3p)_2PdIMe$〕と0.284g (2m mole) のDMADを5mlのジオキサンに溶かし室温(20℃)中，15時間放置した。ジオキサンを留去後，反応混合物をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製した。ベンゼン溶出部に0.57g (0.12m mole) の橙色結晶〔trans－$(Et_3P)_2PdI_2$〕が得られた。ベンゼン－酢酸エチル(9：1)溶出部をメタノールで再結晶すると0.248g (0.40m mole) のIIa，〔trans－$(Et_3P)_2PdI(CE{=}CEMe)$〕($E{=}CO_2Me$) が単離された。

(2) 〔trans－$(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CE{=}CECH{=}CPh_2)$〕, IIa

0.570g (0.71mmole) の〔$(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CH{=}CPh_2)$〕と0.200g (1.4mmole) のDMADを6mlのジオキサンに溶かし100℃に1時間加熱した。赤色の反応溶液をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとベンゼン溶出部に0.48g (0.53mmole) のIIa，〔trans－$(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CE{=}CECH{=}CPh_2)$〕が単離された。

(3) 〔trans－$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(NO_3)Ph$〕とDMADの反応

1.24g (2mmole) の〔$(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$〕を40mlのメタノールに溶かし2mlの1n－$AgNO_3$水溶液をかくはんしながら滴下した。5分後，塩化銀をロ過し，溶媒を留去した後，残った結晶をヘキサンで再結晶すると1.03g (1.6mmole) の白色針状晶(m.p. 84℃)が得られた。この物質は〔$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(NO_3)Ph$〕として元素分析値が一致した。

Calcd. for $C_{30}H_{59}NO_3P_2Pd$: H 9.15%, C 55.42%, N 2.15%.

Found : H 9.43%, C 55.15%, N 2.10%.

0.33g (0.5mmole) の〔$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(NO_3)Ph$〕と0.14g (1mmole) のDMADをジオキサン5mlに溶かし100℃に加熱した。溶液はすぐに橙赤色と

なった。加熱1時間後，アルミナカラムクロマトグラフィーで処理した。ベンゼン—酢酸エチル（9：1）溶出部に無色結晶が得られた。このものをメタノールで再結晶すると0.027g（0.075mmole）のIIIgが得られた。

(4) 〔trans−$(Et_3P)_2Pt(CE{=}CEH)(C{\equiv}CPh)$〕，IVa

0.356g（0.667mmole）の〔$(Et_3P)_2PtH(C{\equiv}CPh)$〕[9]と0.190g(1.33mmole)のDMADを40mlのジオキサンに溶かし25℃，2時間，かくはんした。反応後，ジオキサンを減圧留去し残った結晶をメタノールで再結晶すると0.084gの無色結晶VIa〔$(Et_3P)_2Pt(CE{=}CEH)(C{\equiv}CPh)$〕が得られた。再結晶残渣をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとベンゼン溶出部に0.140gのIVaが得られた。収率45％；m.p. 89−91℃；IR $\nu(C{\equiv}C)$2100cm^{-1}，$\nu(C=O)$ 1,690cm^{-1}（Nujol）

Calcd. for $C_{26}H_{42}O_4P_2Pt$：C 46.22％，H 6.27％

Found：C 46.12％，H 6.33％

(5) 〔trans−$(Et_3P)_2PtCl(CE{=}CEH)$〕

0.303g（0.647mmole）の〔$(Et_3P)_2PtHCl$〕と0.190g(1.33mmole)のDMADを10ml.のジオキサンに溶かした。250℃（室温）で1晩放置したがTLCより反応が起こっていないことが確認された。100℃，3時間，加熱かくはん後，ジオキサンを留去すると橙色結晶が得られた。アルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとベンゼン—酢酸エチル（9：1）溶出部に0.298g.の淡黄色結晶Va〔$(Et_3P)_2PtCl(CE{=}CEH)$〕が得られた。収率76％；m.p.172−174℃；IR，$\nu(C=O)$ 1,710cm^{-1}，$\nu(Pt-Cl)$ 294cm^{-1}.

Calcd for $C_{18}H_{37}ClO_4P_2Pt$：C 35.44％，H 6.11％

Found：C 35.34％，H 6.33％

(6) 〔trans−$(Et_3P)_2Pd(CE{=}CEH)(C{\equiv}CPh)$，IVb

0.479g（1mmole）の〔$(Et_3P)_2PdCl(C{\equiv}CPh)$〕を30ml.のエーテルに溶かし−78℃に冷却後，1mmoleのn−BuLi（1.7nヘキサン溶液）を滴下した。

室温まで放置してゆっくり温度を上昇させた。この時，反応容器中のガスには1ーブテンは全く含まれていなかった。0.215g（1.5mmole）のDMADを10mlのエーテルに溶かし滴下後，1時間室温に放置した。この時，反応容器中のガスに1ーブテンが生成していることがGLCにより確認された。さらに2時間かくはんした後，0℃に冷却し10mlの水を加え有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去後，アルミナカラムクロマトグラフィーで精製した。ベンゼン一酢エチ（9：1）溶出部をヘキサンで再結晶すると白色の結晶IVbが0.326g得られた。収率52％；m.p. 87−88℃；IR ν(C≡C) 2100 cm^{-1}，ν(C=O) 1720，1710 cm^{-1}，ν(C=C) 1610 cm^{-1} (Nujol)

Calcd for $C_{26}H_{42}O_4P_2Pd$：C 53.20％，H 7.21％，

Found：C 53.22％，H 7.45％，

(7) 〔trans−$(Et_3P)_2PdCl(CE=CEH)$〕，Vb

(a) 0.413g（1mmole）の〔$(Et_3P)_2PdCl_2$〕を30mlのエーテルに溶かし，系をエチレン置換した。0℃に冷却後，かくはんしながらn−BuLi（1.7nヘキサン溶液）1.4ml（2mmole）を滴下する。10分後，0.170g（1.2mmole）の，DMADエーテル溶液を加える。生成した〔$(Et_3P)_2PdDMAD$〕を単離することなく0℃で1.5mmoleの塩化水素エーテル溶液（約1規定）を滴下した。室温にもどして30分後，かくはんしながら30mlの水を加え有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後アルミナカラムクロマトグラフィーのベンゼン一酢酸エチル溶出部に0.478gの淡黄色結晶が得られた。収率84％；m.p.（dec.）158−162℃；IR ν(C=O) 1715 cm^{-1}，1720 cm^{-1}，ν(Pd−Cl) 298 cm^{-1} Calcd for $C_{18}H_{37}ClO_4P_2Pd$：C 41.47％，H 7.15％

Found：C 41.69％，H 7.36％

(b) 0.293g（0.5mmole）のIVbを20mlのエーテルに溶かし，かくはんしながら0℃で，塩化水素エーテル溶液（1mmole）を滴下した。そのまま室温（25℃）に1時間放置した後，減圧下にエーテルを追い出した後n−ヘキサンより再結晶すると0.225gのVbが得られた。

References

1) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 54 (1975).

2) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, J. Organometal. Chem., 110, C53 (1976).

3) a) P. Cossee, Rec. Trav. Chim., 85, 1151 (1966); B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 464 (1968); P. M. Maitlis, Pure and Applied Chem., 33, 489 (1973); irem., ibid., 30, 427 (1972).

b) J. Halpern, J. Harrold, and B. R James, J. Am. Chem. Soc., 88, 5150 (1966); M. C. Baird, J. T. Mague, J. A. Osborn, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1347 (1967).

4) D. R. Fahey and B. A. Baldwin, J. Organometal. Chem., 70, C11 (1974).

5) H. Masai, K. Sonogashira, and N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jappan, 41, 750 (1968).

6) R. G. Peason, Inorg, Chem., 12, 712 (1973).

7) a) H. C. Clark and C. S. Wong, J. Organometal., Chem., 92, C31 (1975).

b) A. J. Deeming, B. F. G. Jonson, and J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton., 1848 (1973).

c) M. H. Chisholm and H. C. Clark, Accounts Chem. Res., 6, 202 (1973).

8) P. M. Bailey, B. E. Mann, I. D. Brown, and P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 238 (1976); E. A. Kelly, P. M. Bailey, and P. M. Maitlis, ibid., 289 (1977); H. Reinheimer, H. Dietl, J. Moffat, D. Wolff, and P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., 90, 5321 (1968).

9) R. F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry," Academic Press, New York and London (1974), p. 176.

10) F. Glockling and K. A. Hooton, J. Chem. Soc. (A), 1066 (1967).

11) H. C. Clark and C. S. Wong, J. Organometal. Chem., 92, C31 (1975).

12) T. Yasuda, Y. Kai, N. Yasuoka, and N. Kasai, Bull. Chem. Soc. Jappan, 50, 2888 (1977).

13) M. F. Hawthone, J. Am. Chem. Soc., 95, 4574 (1973).

14) J. H. Nelson, H. B. Jonassen, and D. M. Roundhill, Inorg. Chem., 8, 2591 (1969); J. H. Nelson, A. W. Verstuyet, J. D. Kelly, and H. B. Jonassen, Inorg. Chem., 13, 27 (1974).

第3章　活性水素化合物によるパラジウム－炭素σ結合の開裂反応

3－1　序

活性水素化合物による遷移金属一炭素σ結合の開裂反応は錯体化学の基本的な反応として重要である。[1] パラジウム錯体においては，〔cis－$(Et_3P)_2PdMe_2$〕錯体において若干の活性水素化合物との反応が報告されているにすぎない。[2] 第1章，第2章で明らかにしたようにジアルキルパラジウム錯体〔trans－L_2PdR_2〕とモノアルキルパラジウム錯体〔trans－L_2PdRX〕とではπ－酸であるDMADによる結合開裂様式が大きく異なり，前者では還元的脱離反応が後者では挿入反応が特異的に起こることが分かった。本章ではこれらのジアルキル錯体，およびモノアルキル錯体とプロトン酸である活性水素化合物との反応を検討した結果について述べる。

3－2　結果と考察

3－2－1　塩化水素との反応

種々のジアルキル－およびモノアルキル－パラジウム2価錯体と塩化水素との反応を検討した。結果をTable3－1に示す。

Table 3-1 Reaction of Palladium Complexes with Hydrogen Chloride

Complex[a)] (mMol)	HCl (mMol)	Solvent[b)] (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	1	20	-78→20	1	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	2	20	-30	1	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	2.2	20	-78→20	3	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl_2$	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)_2$ 1	1	20	-78→20	0.7	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl(C{\equiv}CPh)$	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl(C{\equiv}CPh)$ 1	1	20	20	0.5	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl_2$	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$ 1	1	20	-78→20	1	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$ $HC{\equiv}CPh$	95 90
$(Et_3P)_2Pd(CE{=}CHE)(C{\equiv}CPh)$ 0.34	0.5	20	20	1	$(Et_3P)_2PdCl(CE{=}CHE)$	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CCF_3)_2$ 0.5	2	20	20	3	recovery of the complex	100

(Table 3-1 continued)

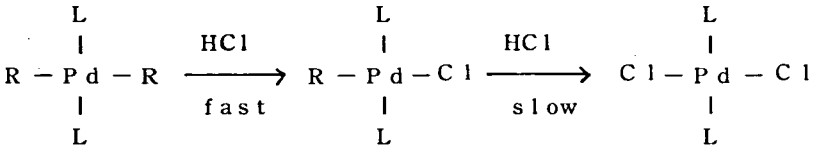
Complex[a)] (mMol)	HCl (mMol)	Solvent[b)] (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
$(Et_3P)_2PdCl(CE{=}CHE)$ 0.3	1	15	20	3	recovery of the complex	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl(CE{=}CEC{\equiv}CPh)$ 0.3	1	15	20	3	recovery of the complex	100
$(Et_3P)_2Pd(DMAD)$[c)] 1	1.5	30	-30→20	0.5	$(Et_3P)_2PdCl(CE{=}CHE)$	84
$(Et_3P)_2Pd(PhC{\equiv}CPh)$[c)] 1	1.5	30	-30→20	2	$PhC{\equiv}CPh$	90

a) $E{=}Co_2Me$.

b) Solvent = ether.

c) These complexes were used without isolation.

対称ジアルキル錯体〔 trans-L_2PdR_2 〕(R = Ph , C ≡ CPh) においては Pd − C 結合の第1段階の開裂は − 30 ℃付近でも進行する。生成したモノアルキル錯体〔 trans-L_2PdClR 〕の塩化水素による Pd − C 結合の開裂は − 30 ℃では起こらず反応温度 0 ℃以上で起こることがわかった (式 1)。



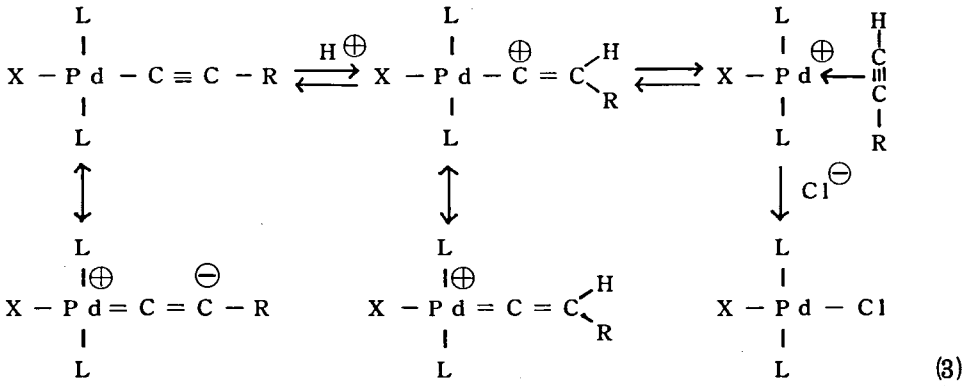
(1)

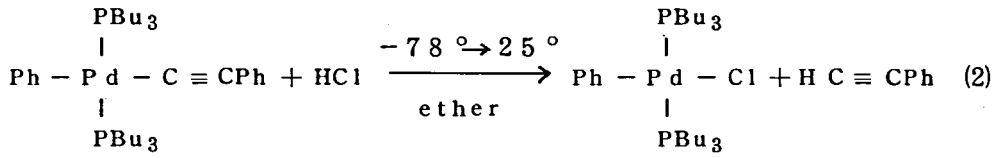
R = Ph , C ≡ CPh

L = Et_3P , n − Bu_3P

このようなジアルキル錯体とモノアルキル錯体の塩化水素による反応速度の違いは対応する白金錯体〔 trans-(Et_3P)$_2$ $PtPh_2$ 〕においても観察されている。[3] しかしシス体〔 cis − (Et_3P)$_2$ $PtPh_2$ 〕 においてはモノクロル体との反応性に大差がないことが報告されている。[4]

また非対称ジアルキル錯体〔 trans − (n-Bu_3P)$_2$ PdPh (C ≡ CPh) 〕 では等モルの塩化水素によって選択的に Pd − C ≡ CPh 結合が開裂することがモノフェニル錯体〔 trans-(n-Bu_3P)$_2$ PdClPh 〕 の単離およびガスクロマトグラフィーによるフェニルアセチレンの定量により確かめられた (2 式)。この事実はパラジウム−エチニル結合が d π − p π 多重結合性を持つことから考えられる熱力学的安定性[5], さらに還元的脱離反応における安定性からの予測に反する結果である。従って逆にこの事実より塩化水素によるパラジウム−エチニル結合の開裂は他の Pd − C 結合の開裂の場合とは異なった活性化が考えられる。その機構としては, 白金−エチニル結合開裂で考えられているような[6], d π − p π 逆供与の結果, プロトンが β − エチニル炭素を攻撃するものと考えられる (3 式)。





さらに同じ P d − C 結合でも Pd − Ph , Pd − C ≡ CPh 結合は塩化水素により開裂するが Pd − C ≡ CCF_3 , Pd − CE = CEH , Pd − CE = CEC ≡ CPh 結合 (E = CO_2Me) は同じような条件下では全く反応しないことがわかった。不安定なジアルキル錯体〔 cis−(Et_3P) $_2$ $PdMe_2$〕はエタノールでも Pd − Me 結合が開裂し Pd − OEt 結合になることが報告されている。[2] Pd − Ph , Pd − C ≡ CPh 結合はエタノール，メタノールに対しては全く安定で反応しなかった。これらの事実より活性水素合物の反応性と Pd − C の反応性の相対的な関係によって開裂反応が進行するかどうかが決まるものと考えられる。Pd − C の反応性に関しては錯体〔 trans−(Et_3P) $_2$ PdBr(mesityl)〕が臭化水素酸によっても変化しないのは Pd − C 結合の立体障害すなわちオルト安定化効果[2)7)] のためであると考えられている。同様に Pd − CE = CEH , Pd − CE = CEC ≡ cPh 結合 (E = CO_2Me) の安定性にも立体障害が寄与していると考えられる。

Pd − C ≡ CCF_3 が安定なのは CF_3 基の強い電子吸引効果によるものであると考えられる。

次に塩化水素以外の活性水素化合物による Pd − C 結合開裂について検討した結果について述べる。

Table 3-2 Reaction of $L_2Pd\ Ar_2$ with Terminal Acetylenes

Complex (mMol)	Acetylene (mMol)	Solvent (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 2	$HC{\equiv}CPh$ 50	neat -	r.t.	24	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$	97
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	$HC{\equiv}CPh$ 50	neat -	100	3	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$ polymer of acetylene	84 90
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe)_2$ 1	$HC{\equiv}CPh$ 50	neat -	100	3	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe)(C{\equiv}CPh)$	65
$(Et_3P)_2PdPh_2$ 1	$HC{\equiv}CPh$ 50	neat -	r.t.	24	$(Et_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$ $(Et_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)$	- -
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 0.33	$HC{\equiv}CCO_2Me$ 33	benzene 5	70	3	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CCO_2Me)$	54
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	$HC{\equiv}CCH{=}CH_2$ 26	benzene 5	70	6	$(n\text{-}BU_3P)_2PdPh(C{\equiv}CCH{=}CH_2)$	36
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	$HC{\equiv}CCH_3$ - 50	toluene 5	70	7	recovery of the complex	
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	$HC{\equiv}CCH_3$ - 50	toluene 3	120	3	decomposition of the complex	

3－2－2 末端アセチレンとジフェニル錯体との反応

結果をTable 3－2に示す。

〔 trans-(n-Bu_3P) $_2$ $PdPh_2$ 〕は末端アセチレンHC≡CRと反応して選択的に1つのPd－Ph　結合だけを開裂させることがわかった。(4)式

$$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2 + HC\equiv CR \longrightarrow (n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CR) + C_6H_6$$

$$R : CO_2Me > Ph > CH=CH_2 \gg Me \qquad (4)$$

この反応における末端アセチレンの反応性は酸性度の順と同じ傾向であり酸性度の最も弱いメチルアセチレンではPd－Ph結合は開裂しなかった。一方，トリエチルホスフィン錯体〔 trans$(Et_3P)_2PdPh_2$〕とフェニルアセチレンの反応では選択性が悪く，一部ジエチニル錯体が生成することがわかった。

またアリール置換基による反応性の差を調べるためにフェニルアセチレン中での〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4Me\text{-}p)_2$ 〕と〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe\text{-}p)_2$ 〕の反応速度をＮＭＲで比較してみた。(5)式

$$(n\text{-}Bu_3P)_2PdAr_2 + HC\equiv CPh \xrightarrow[37\,℃]{neat} (n\text{-}Bu_3P)_2PdAr(C\equiv CPh) + ArH$$

Ar	k ($hour^{-1}$)
p－C_6H_4Me	1.6×10^{-1}
p－C_6H_4OMe	2.6×10^{-1}

より電子供与性の大きな置換基を持つジアニシル錯体の方がジトリル錯体より1.6倍反応速度が早いことがわかった。

3－2－3　その他の活性水素化合物とジフェニル錯体〔 trana-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕との反応

結果をTable　3－3に示す。

Table 3-3 Reaction of Palladium Complexes with Active Hydrogene Compounds

Complex (mMol)	Reagent (mMol)	Solvent (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	HCN 20	benzene 10	20	1	recovery of the complex	(100)
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	HCN 20	benzene 10	50	1	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CN)Ph$	95
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	HCN 40	benzene 10	110	4	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pa(CN)_2$	88
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 0.5	HOPh 0.5	ether 5	20	1	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(OPh)Ph$	97
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 1	$o\text{-}(HO)_2C_6H_4$ 1	benzene 20	80	2	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(OC_6H_4OH\text{-}o)Ph$	95
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 0.5	$HOCOCH_3$ 4	ether 5	20	15	recovery of the complex	(100)
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 0.5	$CH_2(COCH_3)_2$ 3.5	THF 10	66	3	recovery of the complex	(100)

(Table 3-3 continued)

Complex (mMol)	Reagent (mMol)	Solvent (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 0.2	H_2 (120 atm)	toluene 2	80	4	C_6H_6 Pd-metal	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)_2$ 0.2	H_2 (120 atm)	toluene 2	80	3	$HC{\equiv}CPh$ Pd-metal	100
$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$ 0.2	H_2 (120 atm)	toluene 2	80	4	C_6H_6 $HC{\equiv}CPh$ Pd-metal	98 92

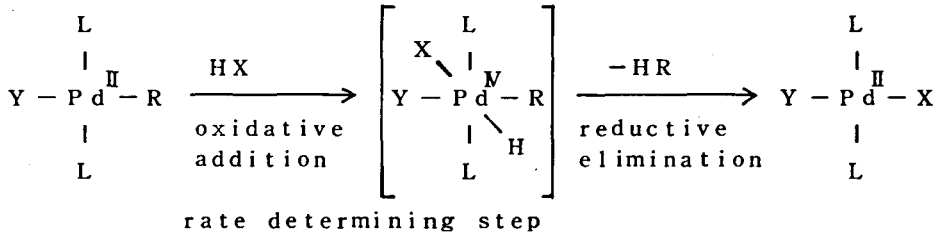
シアン化水素，フェノール類は塩化水素と同様Pd－Ph結合を開裂させるが反応活性は低いことがわかった。一方，酢酸，アセチルアセトンは酸性度は高いがジフェニル錯体のPd－Ph結合を開裂させない。それに反し水素分子は定量的にPd－Ph 結合，Pd－C≡Cph 結合を開裂しそれぞれベンゼン，フェニルアセチレンを与える。しかも８０℃という加熱条件下で還元的脱離が全くおさえられていることよりこれらのパラジウム錯体と水素との間に強い相互作用が存在することがわかった。対応する白金錯体でも水素分子は活性な反応性を示すことが報告されている。[4)]

以上の反応例より〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕に対する活性水素化合物の反応性をその酸性度（ pKa ）と共にTable ３－４にまとめる。

Table ３－４　Reactivity of Protic Compound with 〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕

Protic Compound	pKa	Reactivity
HCl	－6.1	◎
CH_3CO_2H	4.3	×
$CH_3COCH_2COCH_3$	9.0	×
HCN	9.2	○
HOC_6H_4OH－o	9.5	○
HOC_6H_5	10.0	○
C_2H_5OH	16	×
$HC{\equiv}CCO_2Me$	－	○
$HC{\equiv}Cph$	18.5	○
$HC{\equiv}CCH{=}CH_2$	－	○
$HC{\equiv}CMe$	－	×
H_2	－	○

この表より明らかなように活性水素化合物の反応性はその酸性度に完全には相関していない。従ってこれらのプロトン酸によるＰｄ－Ｃ結合開裂反応もπ－酸であるＤＭＡＤによるＰｄ－Ｃ結合開裂反応（還元的脱離反応，挿入反応）と同様イオン的な反応ではないことがわかった。これらのアルキルパラジウム錯体における Pd－C 結合開裂反応の機構としては次のような事実より(6)式に示すような酸化的付加－還元的脱離により進行するものと考えられる。



(6)

すなわち，遷移金属錯体への酸化的付加反応は一般に錯体の電子密度が大きいほど早いが活性水素化合物に対してジアルキルパラジウム錯体の方がモノアルキルパラジウム錯体よりも反応性が高い事実は酸化的付加がこの反応の律速段階であることを強く示唆している。またこのような遷移金属－炭素結合の塩化水素による開裂が酸化的付加－還元的脱離による機構で進行することは，ニッケル同族体〔 trans($Et_3P)_2Ni(mesityl)_2$ 〕[8]および白金同族体〔 trans$(Et_3P)_2PtPh_2$ 〕[3]の場合にも指摘されていてニッケル，パラジウム，白金同族体に共通した反応性であると言える。さらにパラジウム－エチニル結合の塩化水素による開裂反応で考えられた(3)式の反応も特殊な場合の酸化的付加－還元的脱離として説明され得ると考えられる。

３－３　実　験

すべての反応は窒素雰囲気下で行なった。ＮＭＲスペクトルは日立Perkin－Elmer　Ｒ－２０を用い，テトラメチルシランを内部標準として測定した。赤外スペクトルは日本分先Jasco Model DC－４０２Ｇ　Spectrophotometer を用いて測定した。融点測定は柳本製微量融点測定装置を用いて行ない補正はしなかった。分子量はKnauer Vaper Pressure Osmometer を使用し塩化メチレン溶液で測定した。

錯体の反応

(1)〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CPh)$ 〕と塩化水素との反応

0.69g・(1.0mmole)の〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C\equiv Cph)$ 〕を20mlのエーテルに溶かし－78℃に冷却した。つくりたての0.85Nの塩化水素エーテル溶液1.18mlをゆっくり滴下した後，反応容器をドライアイスバスより取り出し室温に放置した。1時間後，反応溶液をGLCで分析すると（SE－30　2mカラム，トルエン内部標準　2×10^{-1} Mole／L）0.90mmole のフェニルアセチレンと0.02mmole のベンゼンが検出された。エーテルを減圧で追い出した後，残った結晶をエーテル－メタノールで再結晶すると0.59g（0.95mmole）の〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$ 〕が得られた。

(2)〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕とフェニルアセチレンとの室温での反応

1.33g（2mmole）の〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕を5.10gのフェニルアセチレンに懸濁させ室温下（25℃）で1日かくはんした。反応後，フェニルアセチレンを減圧留去し残った結晶をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製した。ヘキサン－ベンゼン（9：1）溶出部に1.33g，（1.94mmole）〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CPh)$ 〕が得られた。この錯体は〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$〕と $PhC\equiv CLi$ より合成された錯体（第1章，実験項参照）と融点，IR，UVスペクトルが一致した。

(3)〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe\text{-}p)$ 〕とフェニルアセチレンとの100℃での反応

0.72g（1mmole）の〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe\text{-}p)_2$ 〕を5.10gのフェニルアセチレンに溶かし100℃，3時間加熱した。フェニルアセチレンを減圧留去した後，ヘキサン50mlを加えヘキサン可溶部をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとヘキサン－ベンゼン（3：1）溶出部に0.47g（0.65mmole）の淡黄色結晶〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe\text{-}p)(C\equiv Cph)$ 〕が得られた。融点71－82℃（MeOH より再結晶）分析値はTable 3－5 にまとめて示した。

(4)〔 trans−$(n-Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕とプロピオール酸メチルとの反応

0.22g（0.33 mmole）の〔 $(n-Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕と2.77g（33 mmole）のプロピオール酸メチルを5mlのベンゼンに溶かす。70℃に3時間加熱した後アルミナクロマトグラフィーで処理する。ベンゼン溶出部をエーテル−メタノールで再結晶すると0.125gの〔 trans−$(n-Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CCO_2Me)$ 〕が得られた。

(5)〔 trans−$(n-Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕とビニルアセチレンとの反応

0.665g（1 mmole）の〔 $(n-Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕と3mlのビニルアセチレンを5mlのベンゼンに溶かし口の開いた耐圧ガラス管に入れ100mlのオートクレーブ中，70℃で6時間反応させた。反応混合物を常法に従って処理すると0.23g（0.36 mmole）の白色結晶〔 trans−$(n-Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CCH=CH)$ 〕が得られた。

(6)〔 trans−$(n-Bu_3P)_2Pd(C_6H_4Me-p)_2$ 〕と〔 trans−$(n-Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe-p)_2$ 〕とのフェニルアセチレンに対する交換速度の比較

NMR測定管中に37mgの〔 $(n-Bu_3P)_2Pd(C_6H_4Me-p)$ 〕を0.6mlのフェニルアセチレンに溶かし，37℃の測定室中で15分〜20分ごとに約3時間，連続的にスペクトルを観測した。はじめδ 2.20に鋭い一重線であった出発錯体のメチル水素の吸収が時間がたつにつれてやや線巾が広くなり吸収強度が小さくなって行った。それにつれてはじめの吸収より0.11 ppm高磁場測にトルエンの鋭い吸収が現われてきた。前者の吸収強度をa，後者の吸収強度をbとすると反応の進行度を $\frac{b}{0.5a+b}$ で現わしてt＝0における一次反応速度をグラフで外挿した。〔 $(n-Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe-p)$ 〕の場合も同様にδ 3.64における出発錯体のメトキシ基の吸収強度と反応の進行につれて増えてくるそれより0.02 ppm 高磁場の〔 $(n-Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe)(C\equiv CPh)$ 〕のメトキシ基の吸収強度の和と出発錯体より0.14 ppm 高磁場に見られるアニソールの吸収強度の比より同様の計算，操作により反応速度を求めた。

(7)〔 trans$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕とシアン化水素との反応

(a) 0.66 g（1 mmole）の〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕を10 mlのベンゼンに溶かし注射器で1 ml（約20 mmole）のシアン化水素を加え，ジムロート冷却器をつけて50℃に1時間加熱した。シアン化水素，ベンゼンを減圧下に追い出し，残った結晶をヘキサンで再結晶すると0.61 gの無色針状晶〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CN)Ph$ 〕が得られた。この錯体はメタノール中，〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$ 〕と2倍量のシアン化カリウムを反応させて得られた錯体に一致した。

(b)開口した耐圧ガラス管に0.66 gの〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕と10 mlのベンゼン，2 mlのシアン化水素を加え100 mlのオートクレーブで4時間110℃に加熱した。少量のぞうげ色の沈でんを含んだ無色の溶液を短いアルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとヘキサン－ベンゼン溶出部に0.49 gの〔 trans$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CN)_2$ 〕が得られた。

(8)〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕とカテコールとの反応

0.66 g（1 mmole）の〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕とベンゼンから再結晶した0.11 g（1 mmole）のカテコールを20 mlのベンゼンに溶かしおだやかに加熱還流させた。2時間後，溶媒を追い出し残った結晶をヘキサンより再結晶すれば0.66 gの無色結晶〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(OC_6H_4OH\text{-}o)$ 〕が得られた。

ν（OH）3360 cm^{-1}

(9)〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$ 〕と水素との反応

0.132 g（0.2 mmole）を2 mlのトルエンにとかし開口した耐圧管に入れ，100 mlのオートクレーブ中120気圧の水素圧下，80℃に4時間加熱した。反応後，パラジウム金属が析出し溶液は赤色であった。GLCによりベンゼン，フェニルアセチレンの濃度が決定された。

Table 3-5 Characterization of the Complexes

Complex	M.P (°C)	Analysis, Found (Calcd.) C (%)	H (%)	N (%)	M.W.
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CCF_3)_2$	73.5	-	-		-
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CN)Ph$	105	60.46 (60.63)	10.07 (9.68)	2.12 (2.28)	623 (614.2)
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CN)_2$	75-76	55.11 (55.46)	9.89 (9.67)	5.15 (4.97)	561 (563.1)
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(OPh)Ph$	110-112[a)]	64.81 (63.47)	10.06 (9.47)		675 (681.3)
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(OC_6H_4OH\text{-}o)Ph$	115-117	61.93 (62.01)	9.18 (9.25)		692 (697.3)
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CCO_2Me)Ph$	65-67	60.46 (60.66)	9.68 (9.58)		660 (673.2)
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CCH{=}CH_2)Ph$	115-124	63.92 (63.89)	9.91 (9.78)		656 (639.2)
$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)(C_6H_4OMe\text{-}p)$	71-82	65.30 (65.12)	9.14 (9.25)		689 (719.3)

a) Decomposition point

References

1) F. R. Hartley, "The Chemistry of Platinum and Palladium," p. 339, Applied Science Publishers, London (1973).

2) G. Calvin and G. E. Coates, J. Chem. Soc., 2008 (1960).

3) U. Belluco, U. Croatto, P. Uguagliati, and R. Pietropaolo, Inorg. Chem., 2, 718 (1967);
U. Belluco, M. Giustiniai, and M. Graziani, J. Am. Chem. Soc., 89, 6494 (1967).

4) J. Chatt and B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 4020 (1959).

5) a) H. Masai, K. Sonogashira, and N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 2226 (1971);
J. Organometal. Chem., 26, 271 (1971).
b) D. R. Fahey and B. A. Baldwin, ibid., 70, C11 (1974).

6) a) 金子勇雄，正井治夫，茨　邦夫，金　富準，菌頭健吉，萩原信衛 有機金属化合物討論会要旨集 p. 196 (1969).
b) M. I. Bruce, D. A. Harbourne, F. Waugh, and F. G. A. Stoue, J. Chem. Soc. (A), 356 (1968).
c) H. D. Empshall, B. L. Shaw, and A. S. Stringer, J. Organometal, Chem., 96, 461 (1975).
d) M. H. Chisholm and D. A. Couch, J. Chem Soc. Chem Comm., 42 (1974); R. A. Belland and M. H. Chisholm, ibid., 200 (1976).

7) G. E. Coates, M. L. H. Green, and K. Wacle, "Organometallic Compounds " Vol. 2, Methuen, London, p.224 (1968).

8) R. Heck and D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., 85, 2779 (1963).

第4章　ビス（トリアルキルホスフィン）パラジウム０価錯体によるフェニルアセチレンの直鎖三量化反応

4－1　序

遷移金属触媒による一置換アセチレンの重合は直鎖重合[1) 2)]と環化重合[3) 4)]に大別される。従来の直鎖重合の研究は生成物の分子量分布の大きな重合か直鎖二量化反応[2)]がほとんどであり直鎖三量化に関しては〔 $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ 〕触媒による１例が報告されているにすぎない。[5)]

本研究においてフェニルアセチレンに対する〔 trans-$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕の反応性を検討中，この錯体がフェニルアセチレンを転化率よく重合させ，ある条件下では直鎖三量体(I)がかなりの好収率で得られることがわかった。Ｉの構造はニッケル触媒で得られているフェニルアセチレンの直鎖三量体(II)と異なっていることがわかった。本章では三量体(I)の構造決定と生成機構について検討する。

4－2　結果と考察

4－2－1　フェニルアセチレン直鎖三量体(I)の構造決定

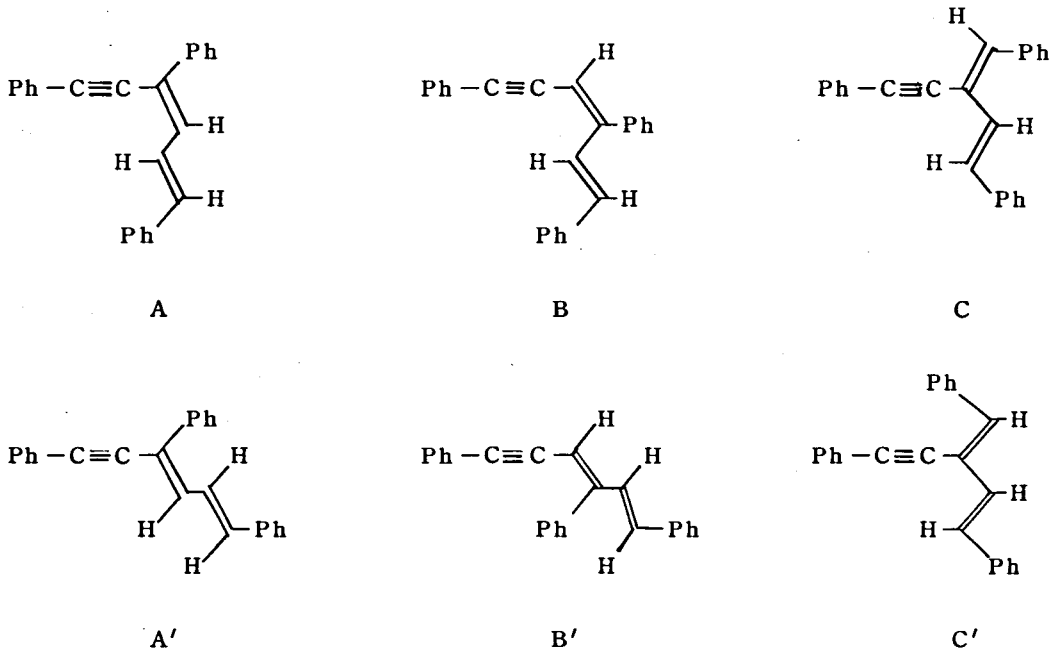
パラジウム触媒で得られた三量体(I)およびニッケル触媒で得られた三量体（II)の種々のスペクトルをTable 4－1 に示す。

Table 4－1　Spectra of Linear Trimer I and II

	I	II
mp	112～113℃	109℃
M. W（m／e）	306	306
UV	229nm（4.31）[a] 274nm（4.45） 283nm（4.43） 358nm（4.63）	248nm（4.52）[a] 280nm（4.46） 320nm（4.21） 335nm（4.03）
IR	963 cm^{-1}	954 cm^{-1}
Raman	2200 cm^{-1}	2200 cm^{-1}
PMR	δ 6.72（d，1H） J 15.0 Hz	δ 6.32（d，1H） J 16.8 Hz

a）（logε）

Table 4－1 からわかるように二つの三量体は構造的によく似ておりいずれも二置換アセチレン三重結合とトランス位に2つの水素を持った二重結合が存在する。このことから三量体(I), (II)は次の六つの可能な構造A～C′が考えられる。



Iの構造を決定するためにI〔(PhC≡CH)$_3$〕および重水素化フェニルアセチレンの三量体(I－d)〔(PhC≡CD)$_3$〕をPd／$BaSO_4$ 触媒で水添した。その飽和アルカン(I－h_8)および(I－d_3－h_8)の ^{1}H－NMRスペクトルをFig 4－1に示す。

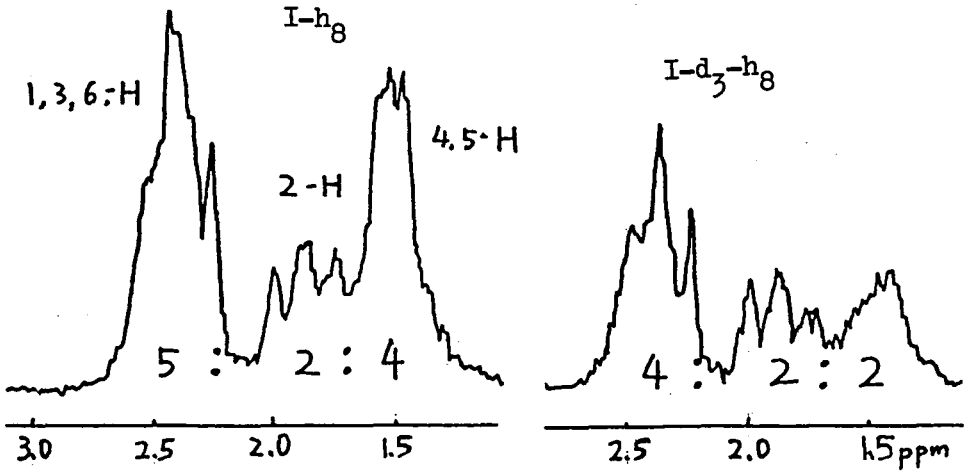
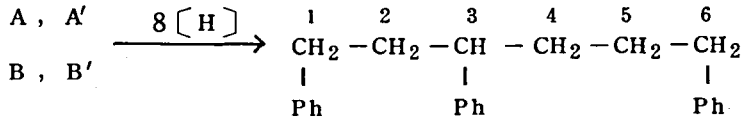
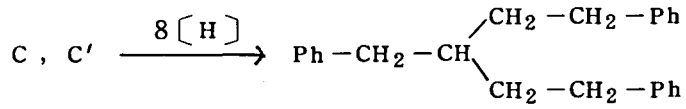


Fig. 4-1 PMR Spectra of the Compounds, I-h_8 and I-d_3-h_8

一方，A～C′の化合物が水添されると次のような化合物になることがわかる。

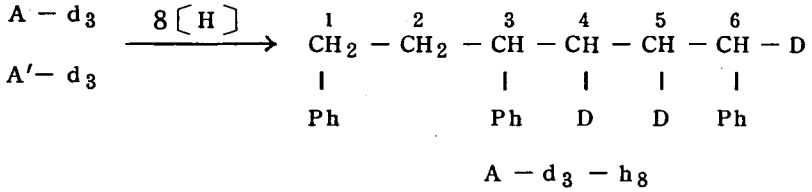


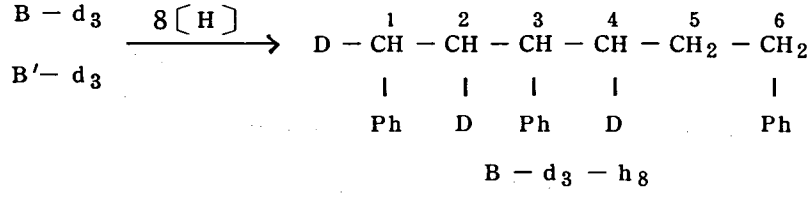
A − h_8



C − h_8

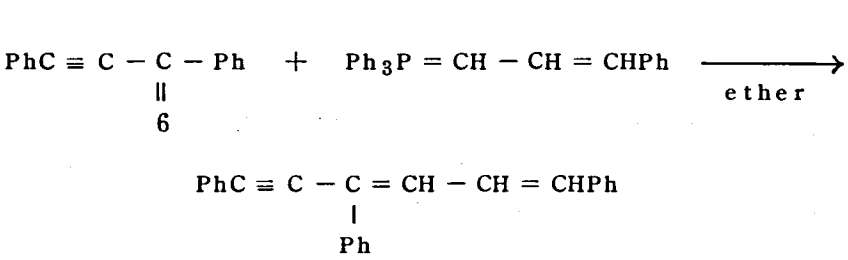
I − h_8 のスペクトルは明らかにC − h_8 のような単純な構造の化合物のものではなくA − h_8 の構造を指示している。従ってIはA，A′，BまたはB′の内の1つであると考えられる。（A～d_3 ）～（B′− d_3 ）が水添されると下式のような（A − d_3 − h_8 ），（B − d_3 − h_8 ）になる。





（Ｉ－h_8）のスペクトルで一番高磁場側にある４個の水素による吸収は化合物（Ａ－h_8）のC_4，C_5 位に結合した水素によるものと考えられる。（Ｉ－d_3－h_8）のスペクトルではこの位置の吸収は半分の２個の水素によるものになっている。このことよりＩはＡまたはＡ′の構造であることが推測できた。

このことを確認するために次のルートで標品会成を行なった。この反応より融点



１０５～１０８℃の黄色結晶がアルミナカラムクロマトグラフィー精製により得られた。この標品のＵＶスペクトルはＩのそれに一致した。（Fig 4－2）

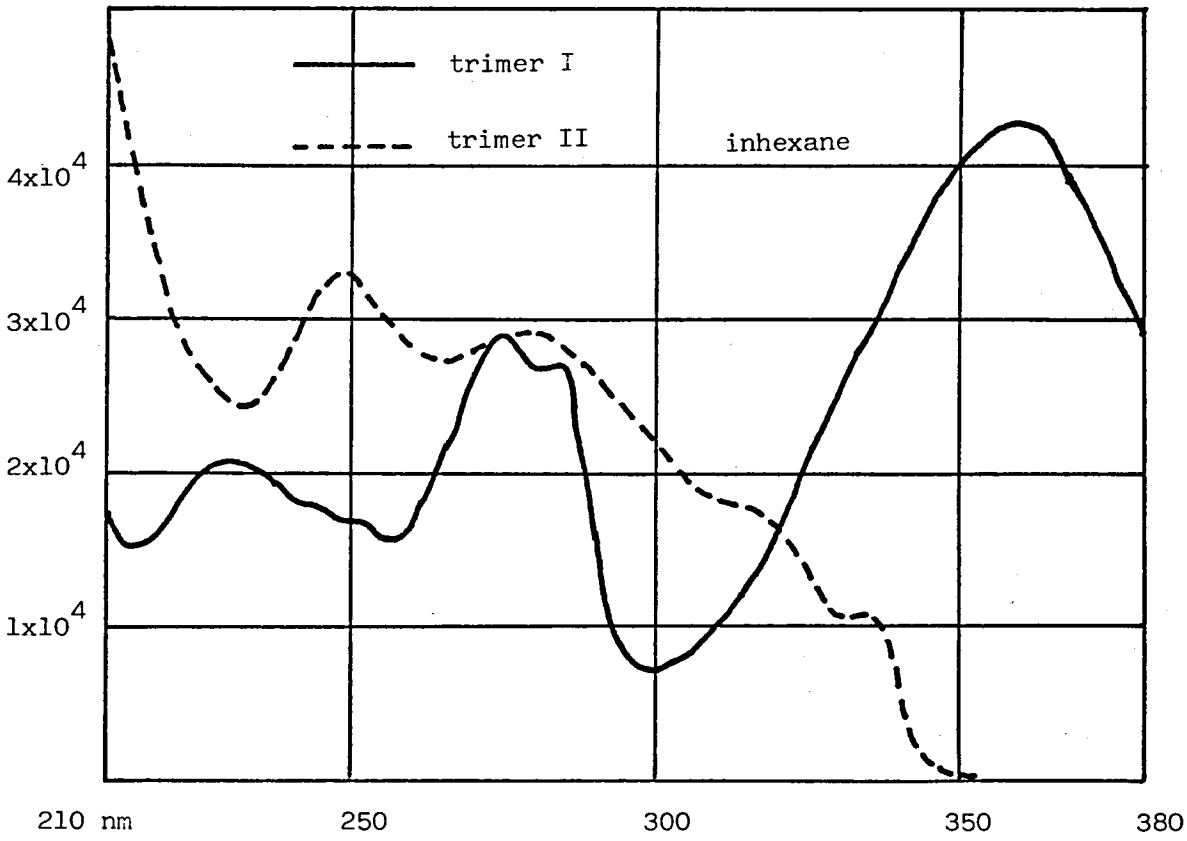


Fig. 4-2　UV spectra of the Trimer I and II

以上の検討よりＩがＡの構造であるかそのシストランスの異性体A'であるかは判定できない。しかしアセチレン類の遷移金属－炭素結合（第２章文献　参照）および遷移金属－水素結合への挿入反応[6]はほとんど例外[7]なくシス挿入であることからＩはＡの構造を持っと考えられる。

ニッケル触媒によるフェニルアセチレンの直鎖三量体Ⅱの構造についてはⅡが完全に飽和炭化水素まで還元できなかったので決定できなかった。しかしＩと異性体でありシス挿入反応による生成物であると考えられるのでⅡはＢの構造であると推定されよう。

４－２－２　三量化触媒の検討

種々のアルキルパラジウム２価錯体およびパラジウム０価錯体，アルキルニッケ

ル２価錯体，アルキル白金２価錯体のフェニルアセチレン重合反応の触媒能について検討した。結果をTable ４－２に示す。

Table 4-2 Oligomerization of Phenylacetylene Catalyzed by Various Catalysts

Run	Catalyst (m Mole)	Phenylacetylene (m Mole)	Solvent (m L)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conv. (%)	Yield of I (%)	Other products (%)
1	$n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ (1)	(50)	Ethanol (10)	Reflux	(3)	(52)	(0)	
2	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ (1)	(50)	Toluene (5)	(100)	(3)	(90)	(25)	
3	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ (1)	(50)	Toluene (5)	Refur	(3)	(95)	(36)	
4	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ (1)	(50)	Neat	(80)	(3)	(45)	(0)	
5	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(90)	(30)	
6	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4Me\text{-}o)_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(65)	(32)	
7	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4Me\text{-}p)_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(80)	(49)	
8	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4OMe\text{-}p)_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(95)	(48)	

Table 4-2 (continued)

Run	Catalyst (m Mole)	Phenylacetylene (m Mole)	Solvent (m L)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conv. (%)	Yield of I (%)	Other products (%)
9	$(Et_3P)_2PdPh_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(98)	(44)	
10	$(Et_3P)_2Pd(C_6H_4Me\text{-}p)_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(90)	(39)	
11	$(Et_3P)_2Pd(C_6H_4OMe\text{-}p)_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(82)	(47)	
12	$(me_3P)_2PdPh_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(99)	(0)	a)
13	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(66)	(0)	
14	$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(76)	(34)	
15	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(3)	(40)	(0)	
16	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)_2$ (1)	(50)	Neat	(120)	(3)	(50)	(17)	

Table 4-2 (continued)

Run	Catalyst (m Mole)	Phenylacetylene (m Mole)	Solvent (m L)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conv. (%)	Yield of I (%)	Other Products (%)
17	$(Ph_3P)_4Pd$ (0.3)	(50)	Toluene (5)	(100)	(3)	(51)	(0)	a)
18	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(t\text{-}ECH{=}CHE)$[b] (0.2)	(40)	Neat	(100)	(3)	(46)	(11)	
19	$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_2H_4)$ (0.5)	(10)	Benzene (10)	Reflux	(2)	(95)	(35)	(1)[c]
20	$(Et_3P)_2Pd(C_2H_4)$ (0.5)	(10)	Toluene (10)	Reflux	(1)	(95)	(39)	(28)[c]
21	$(Et_3P)_2Pd(C_2H_4)$ (2)	(5)	Ether (5)	Reflux	(5)	(95)	(35)	
22	$(n\text{-}Bu_3P)_2NiPh_2$ (1)	(50)	Toluene (5)	(100)	(3)	(80)	(0)	(21)[d]
23	$(n\text{-}Bu_3P)_2Ni(C{\equiv}CPh)_2$ (1)	(50)	Neat	(100)	(2)	(90)	(0)	(10)[e]
24	trans$(Et_3P)_2PtPh_2$ (0.3)	(50)	Neat	(100)	(5)	(3)	(0)	

Table 4-2 (continued)

Run	Catalyst (m Mole)	Phenylacetylene (m Mole)	Solvent (m L)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conv. (%)	Yield of I (%)	Other Products (%)
25	No Catalyst	(50)	Neat	(100)	(3)	(1.2)	(0)	
f	$(Ph_3P)_2Ni(CO)_2$ (0.52)	(64)	Benzene (100)	(75)	(0.5)	-	(0)	(32)[e]
g	trans$(Ph_3P)_2Pt(C{\equiv}CPh)_2$ (0.1)	(75)	Neat	Reflax	(4)	(100)	(0)	(1)[d]

a) Deposition of palladium metal.

b) E = CO_2Me.

c) Dimer of Phenylacetylene, $PhC{\equiv}CCH{=}CHPh$.

d) 1, 2, 4 - Triphenylbenzene.

e) Trimer II.

f) Ref. 5).

g) Ref. 1a).

ジフェニル錯体〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕はフェニルアセチレンを溶媒なしに100℃に加熱することにより30％の収率で直鎖三量体Iに重合させる（ run 5 ）。反応後の錯体として〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CPh)$ 〕が81％の収率で回収された（第3章参照）。同じ触媒で反応温度を80℃前後に下げるとフェニルアセチレン転化率が下がるとともに三量体Iが生成しなくなる（ run 1，4 ）。一方，トルエン溶媒中でも100℃以上に加熱すると30％前後の収率でIが単離される（ run 2，3 ）。〔 $(Me_3P)_2PdPh_2$ 〕錯体は不安定でフェニルアセチレンとともに加熱するとすぐにパラジウム金属に分解する。フェニルアセチレンの転化率はよいがIは全く得られなかった（ run 12 ）。〔 $(Et_3P)_2PdPh_2$ 〕は同様の条件でトリブチルホスフィン錯体よりやや好収率でIを与える（ run 9 ）。オルト置換基の立体効果のため安定化している〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_6H_4Me\text{-}o)_2$ 〕は同じ条件下では転化率が悪く反応後に出発錯体が70％回収される（ run 6 ）。パラ位に電子供与性置換基を持ったジアリール錯体はジフェニル錯体よりも収率よくIを与えることがわかった。（ run 7，8，10，11 ）。これらの触媒あたりの三量体Iの転化率は約2,000 ％である。

その他のビスホスフィンパラジウム2価錯体についても触媒能を同様の条件下で検討してみた。モノフェニル錯体〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdClPh$ 〕，ジエチニル錯体〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C\equiv CPh)_2$ 〕は触媒能を持たない（ run 13，15 ）。後者の錯体は反応温度を120℃にあげると低収率ながらIが得られる（ run 16）。錯体〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CPh)$ 〕はジフェニル錯体をフェニルアセチレンと処理すれば簡単に得られる（第3章）がこの錯体は元のジフェニル錯体と同程度の触媒能を持っている（ run 14 ）。

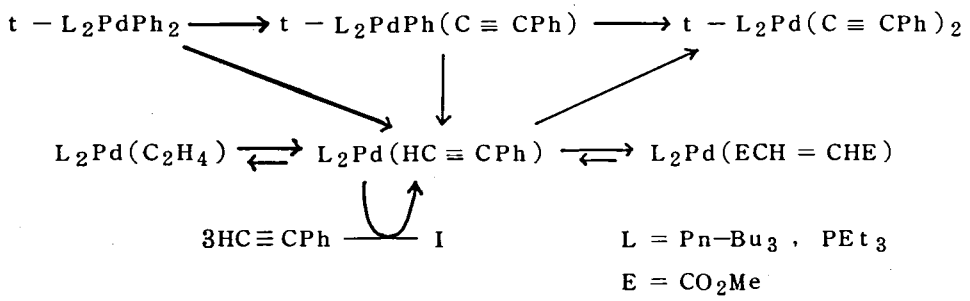
三量体I以外の生成ポリマーを検討するため最も代表的な反応例であるrun 5の反応生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとベンゼン溶出部にヘキサンおよびベンゼンに可溶な橙色固体ポリマーが得られた。このポリマーは一定の融点を示さない混合物でその平均分子量は蒸気圧下法で測定して約500であった。二量体および環化三量体である1，2，4－および1，3，5－トリフェニルベンゼンは検出できなかった。

以上のデータより本反応に活性な触媒はビスホスフィンジアルキルパラジウム2

価錯体であることが明らかになった。一方，これらのジアルキル錯体は第一章で明らかにしたようにπ－酸の存在下容易に還元的脱離してパラジウム0価錯体に変化する。従がって触媒活性種はビスホスフィンパラジウム0価錯体である可能性が考えられる。そこで2，3のパラジウム0価錯体について触媒活性を調べてみた。

系中で合成したビスホスフィンパラジウムエチレン錯体（〔$L_2Pd(C_2H_4)$〕，$L = Et_3P$，$n-Bu_3P$）はジフェニルパラジウム2価錯体が不活性な低温においても直鎖三量体Iを与えることがわかった（run 19，21）。この事実は先の予想通り，ジアルキルパラジウム2価錯体は触媒活性種の前駆体であり真の活性種はビストリアルキルホスフィン（μ－フェニルアセチレン）パラジウム0価錯体〔$L_2Pd(HC\equiv CPh)$〕であることを強く示唆している。（μ－エチレン）錯体触媒によるIの収率はいずれの条件下（run 19～21）でも30～40％と一定である。この触媒の場合，副生成物として直鎖二量体$PhC\equiv CCH = CHPh$が1～10％生成する。反応後に単離される錯体としてはこのような反応温度では全く触媒能のないジエチニル錯体〔$L_2Pd(C\equiv CPh)_2$〕だけである。同じビストリアルキルホスフィンパラジウム0価錯体でもパラジウム－オレフィン結合の強固な（μ－ジメチルフマル酸）パラジウム錯体〔$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(MeO_2CCH = CHCO_2Me)$〕ではエチレン錯体に比べ触媒能が悪い（run 18）。また100℃におけるフェニルアセチレンの無触媒熱重合はほとんど起こらないことがわかった（run 25）。

以上の実験より直鎖三量体Iを与える触媒活性種はビストリアルキルホスフィン（μ－フェニルアセチレン）パラジウム0価錯体であることが推定された。種々の錯体の活性化と失活の経路はScheme 4－1に要約されよう。



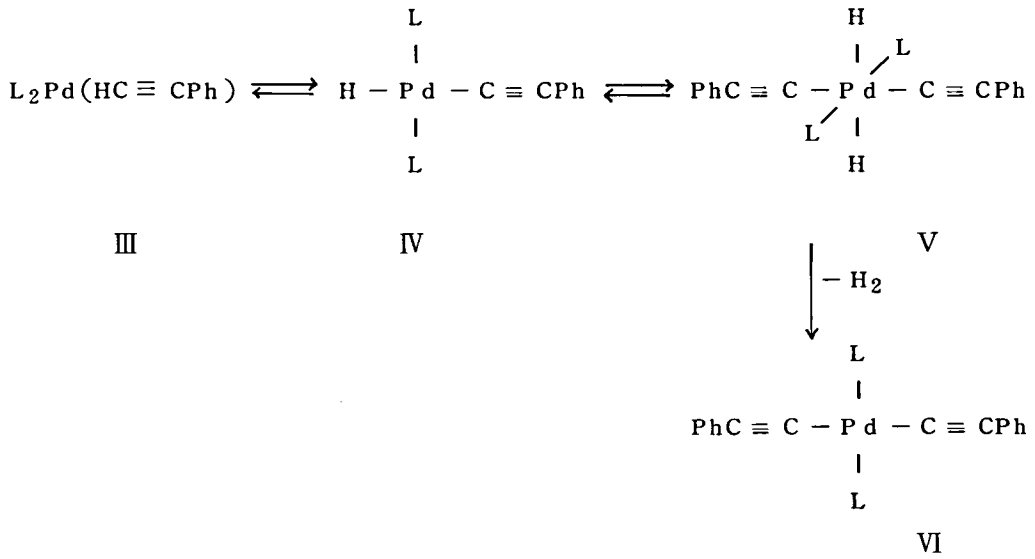
Scheme 4－1 Activation and Deactivation of the Catalysts

またパラジウム錯体の同族体としてニッケル－および白金－ジアルキル錯体についても検討してみた。ニッケルジフェニル錯体〔 trans−$(n\text{-}Bu_3P)_2NiPh_2$ 〕はフェニルアセチレンを環化三量体である１，２，４－トリフェニルベンゼンに（run 22），ニッケルジエチニル錯体〔 trans−$(n\text{-}Bu_3P)_2Ni(C{\equiv}CPh)_2$ 〕は直鎖三量体Ⅱを与える（ run 23 ）がいずれもＩは全く生成しなかった。また白金ジフェニル錯体〔 trans−$(Et_3P)_2PtPh_2$ 〕は安定でフェニルアセチレンの重合には不活性であることがわかった（ run 24 ）。

4－2－3　直鎖三量体Ｉの生成機構の推定

パラジウム０価錯体〔 $L_2Pd(HC{\equiv}CPh)$ 〕が活性種であることがわかったが，このような０価錯体とフェニルアセチレンとの可能な反応経路は次の３種類のものが考えられる（ Scheme 4－2，4－3および4－4 ）。

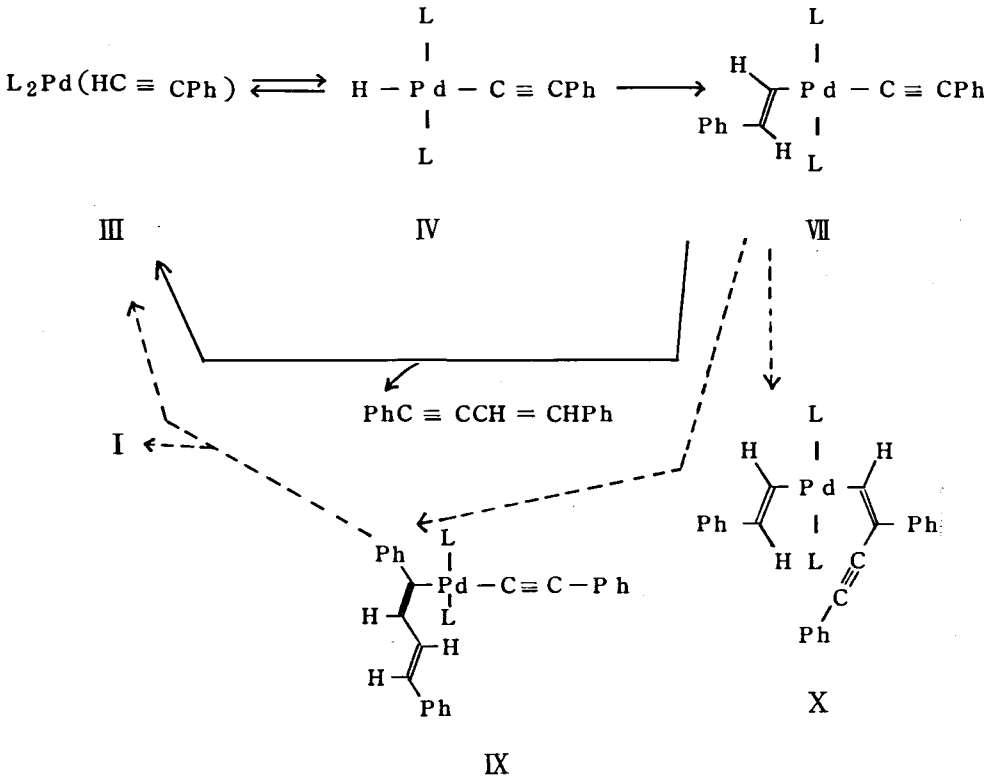
１つは０価錯体〔 $L_2Pd(HC{\equiv}CPh)$ 〕をフェニルアセチレンと反応させた時に単離されるジエチニル錯体を生成させる経路である。これは第４章で述べたように次のようなものであると考えられる（ Scheme 4－2 ）。



Scheme 4－2　Deactivation of Catalytic Species

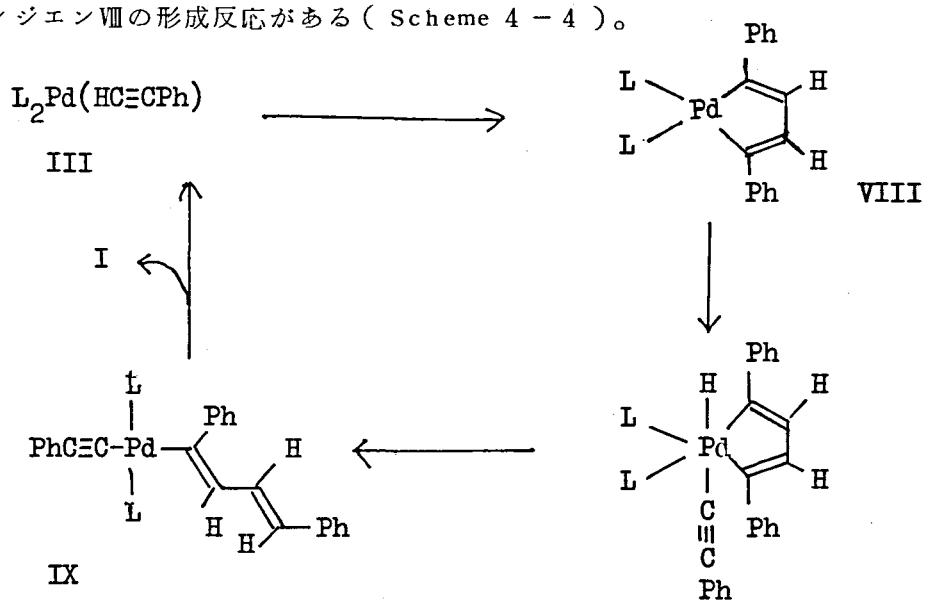
4価ジヒドリド錯体Vは対応する白金錯体においても水素分子を還元的脱離する反応だけで他の4価アルキル白金錯体同様，不飽和分子の挿入反応は考えられない。従ってこの反応経路は触媒の失活経路でありIの生成経路ではないことがわかる。

次は2価のヒドリド錯体IVにアセチレンが挿入する経路である（Scheme 4－3）。これは第3章後半で述べたように多くの錯体触媒で直鎖二量体が生成する時に考えられているものである。アセチレン挿入はヒドリドーエチニル錯体IVのM－C結合ではなくより反応性の高いM－H結合へ起こることが第3章で明らかにされた。[2] この経路で三量体Iが生成するためにはビニルーエチニル体VIIのどちらかのPd－C結合へのフェニルアセチレンが挿入しなければならないがVIIの還元的脱離反応のしやすさ（第1章参照）から考えるとこの経路で直鎖三量体Iが生成しているとは考えにくい。本研究におけるパラジウム触媒ではむしろ副生成物である直鎖二量体（PhC≡CCH＝CHPh）の生成経路として最も確かなものである。



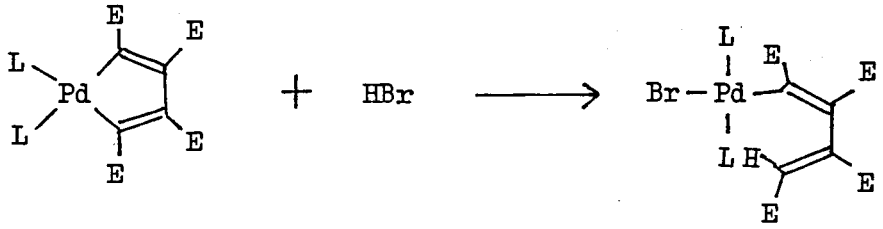
Scheme 4－3　Possible Mechanism of Dimerization and Trmerization of Phenylacetylene

パラジウム0価錯体Ⅲのアセチレンに対する第三の反応性としてはメタラシクロペタンジエンⅧの形成反応がある（Scheme 4－4）。



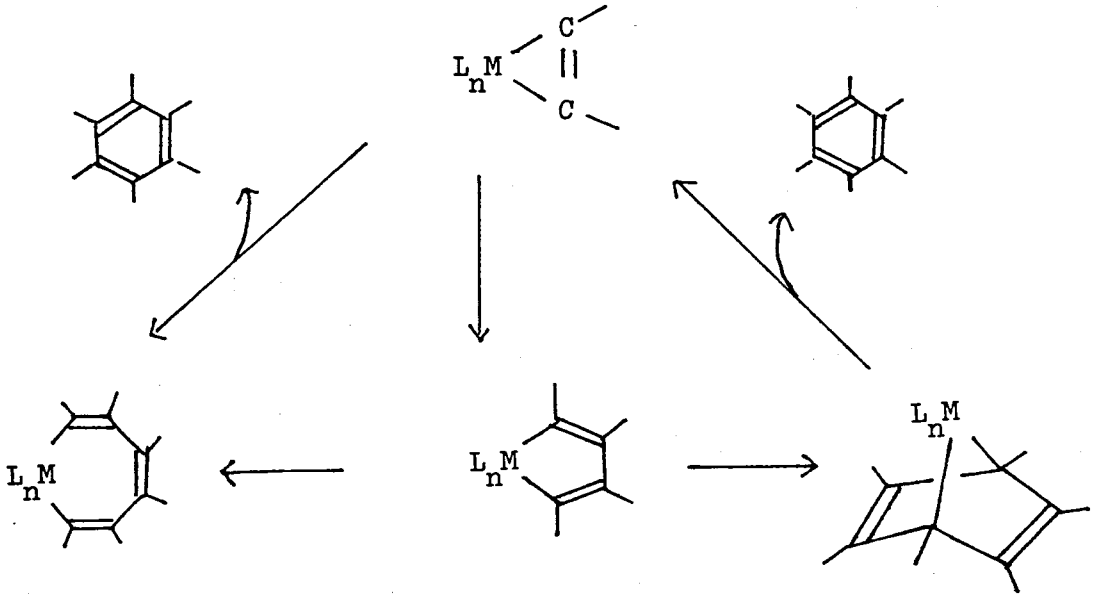
Scheme 4-4 A Possible Mechanism of Linear Trimerization of Phenylacetylene

メタラシクロペンタジエン錯体Ⅷの形成反応はフェニルアセチレンでは直接知られていないが他のアセチレンではパラジウム錯体[9]やその他の金属錯体[10]で単離確認されている。Ⅷから直鎖三量体Ⅰが生成するためにはⅧの1つのPd－C結合が末端アセチレンの活性水素により開裂しⅨになり続いて還元的脱離が起こる経路が考えられる。ⅧからⅨへの類似反応としては下式に示すようなメタラシクロペンタジエン錯体の臭化水素酸による開環反応が報告されている。[11] Ⅷのようなメ



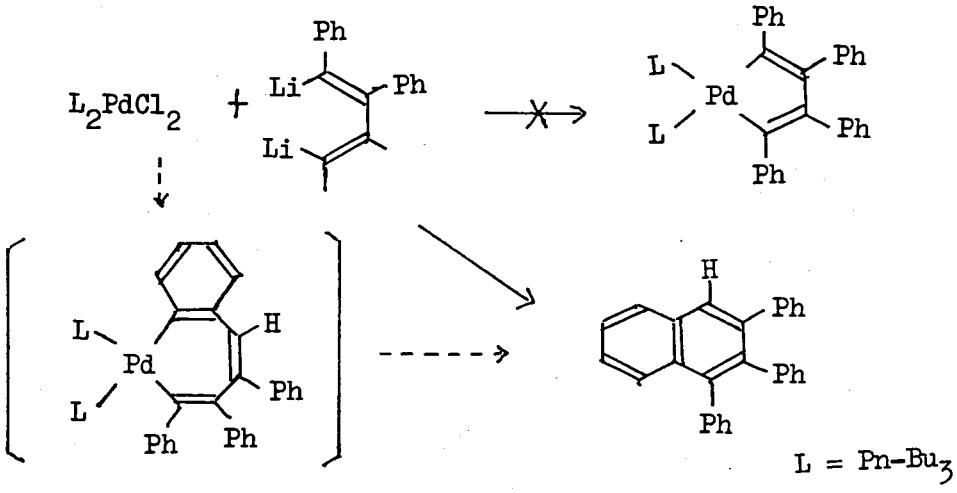
タラシクロペンタジエン錯体とアセチレンの反応例は普通Scheme 4－5に示すようなアセチレンの環化三量化反応であり，ここに検討した直鎖三量化反応において1，2，4－トリフェニルベンゼンが副成していないことは逆にScheme 4－4が

Ｉの生成経路として疑問が持たれる。しかし第１章から第３章に述べたようなジアルキル錯体の反応性の検討よりＩの生成経路としてScheme ４－３よりScheme ４－４がより妥当であると考えられる。



Scheme 4-5 A Possible Mechanism of Cyclic Trimerization of Acetylenes

Scheme ４－４におけるＩの生成経路を確かめるために次のような反応でパラジアシクロペンタジエンを合成しようと試みたが錯体は生成せずにジフェニルアセチレンの二量体である。１，２，３－トリフェニルナフタレンが単離された。このものは下式のようなパラジアシクロヘプタトリエンを経由していると推定される。



4－2－4　その他のアセチレン類の重合

〔 trans$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕を触媒としてフェニルアセチレン以外のアセチレン類の重合反応を検討してみた。結果をTable 4－3に示す。

Table 4-3 Polymerization of Some Acetylenes Catalyzed by $\left((n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2\right)$

run	Acetylene (mMol)	Catalyst (mMol)	Solvent (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conv. (%)	Product	Yield (%)
1	$CH_3C{\equiv}CH$ (50)	(0.6)	toluene (3)	(120)	(3)	trace	1,2,4-Trimethylbenzene (main product) 1,3,5-Trimethylbenzene	
2	$CH_2{=}CHC{\equiv}CH$ (50)	(1)	toluene (3)	(100)	(3)	trace		-
3	$CH_3O_2CC{\equiv}CH$ (30)	(0.5)	benzene (5)	(70)	(3)	trace		-
4	$CH_3O_2CC{\equiv}CCO_2Me$ (6)	(0.5)	toluene (5)	(100)	(1)	100	hexamethyl meritate	(18)
5	$PhC{\equiv}Ph$ (5)	(0.2)	toluene (3)	(100)	(0.1)	0		-

メチルアセチレン，ビニルアセチレン，およびジフェニルアセチレンはトルエン中，１００℃に加熱すると触媒錯体の分解が先行してパラジウム黒を生成し，アセチレンの重合はほとんど起こらなかった。メチルアセチレンの反応混合物をＧＬＣにより分析すると低収率で生成した環化三量体，１，２，４－トリフェニルベンゼンと１，３，５－トリフェニルベンゼンの生成比は１０：１であることがわかった。また，ＤＭＡＤはジフェニルパラジウム触媒の存在下，爆発的に重合してヘキサメチルメリト酸を与えることがわかった。これらのアセチレンの重合はScheme ４－５に示したようにパラジアシクロペンタジエンを経由して進行しているものと考えられる。

４－３　実　験

すべての実験は窒素雰囲気下で行なわれた。ＮＭＲスペクトルは日立Perkin－Elmer　Ｒ－２０を用い，テトラメチルシランを内部標準として測定した。赤外スペクトルは日本分光　Jasco Model DC－４０２G　Spectrophotometerを用いて測定した。融点測定は柳本製微量融点測定装置を用いて行ない補正はしなかった。紫外スペクトルは日立ＥＰＳ－３Ｔを用いて測定した。

(1)〔 trans$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$〕 触媒によるフェニルアセチレンの重合

(a) 5.１０g のフェニルアセチレンを0.６６g の〔 $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 〕と共に８０℃，３時間加熱した。フェニルアセチレンを減圧下に完全に追い出し，反応容器に残った残査の重量よりアセチレンの転化率を求めた（４５％）。残査を５０mℓのｎ－ヘキサンに溶かし，直径５cm，長さ２０cmのアルミナカラムで生成物を分離した。ヘキサン溶出物に無色結晶（ｍ．ｐ．５４～５５℃）の〔 trans$(n\text{-}Bu_3P)_2$ PdPh(C≡CPh)〕が0.５１g得られた。さらにヘキサン－ベンゼン（１０：１）溶出部に黄色結晶（ｍ.ｐ．４５～５７℃）の〔 trans$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh$(C≡CPh)〕が0.２０g得られた。（後者はアルミナカラムクロマトグラフィーでさらに精製しても黄色で同一の融点を保っているが，ＩＲ．ＵＶスペクトル，および元素分析では前者およびその標品（第１章実験項参照）に一致した。）ヘキサン－ベンゼン（５：１）溶出部からベンゼン溶出部にかけて連続的に橙色油状のフェニルアセチ

レン重合物が0.53g，さらにベンゼン溶出部に1.71gの橙赤色の結晶形を持っていない固体ポリマーが得られた。最後のメタノール溶出部に0.11gの橙赤色ポリマーが得られた。

(b) 5.10gのフェニルアセチレンを0.66gの〔$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$〕と共に100℃，3時間加熱した。未反応のアセチレンを減圧下に追い出した後，50mlのn－ヘキサンを加えると黄色ポリマーIが結晶として1.78g得られた。このものをヘキサンより再結晶すると融点112－113℃の黄色結晶が得られた。

Calcd. for $C_{24}H_{18}$ ：C 94.09，H 5.92，M.W. 306

Found ：C 94.15，H 5.72，M.W. 314（by VPO）

306（by Mass Spectum）

また同様にして重水素化フェニルアセチレン（DC≡CPh）の三量体I－d_3が30％の収率で得られた。

融点111.5～113℃

Calcd. for $C_{24}H_{15}D_3$ ：C 93.17，H(D) 6.87，M.W.309

Found ：C 93.41，H(D) 6.57，M.W.317（by VPO）

n－ヘキサン可溶部をアルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとヘキサン－ベンゼン（10：1）溶出部に0.56gの白色および黄色の結晶〔$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C\equiv CPh)$〕が得られた。ベンゼン溶出部に橙色の無定形固体が3.21g得られた。このもののVPOによる分子量は532であった。

(2)〔$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_2H_4)$〕触媒によるフェニルアセチレンの重合

エチレン雰囲気下，0.29g（0.5mmole）の〔$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl_2$〕を10mlのベンゼンに溶かし，0℃に冷却して0.59ml（1mmole）のn－ブチルリチウム（1.7Nヘキサン溶液）を滴下した。すぐに塩化リチウムの白沈が生じた。10分後，0℃で1.02g（10mmole）のフェニルアセチレンを加え1時間，加熱還流すると橙黄色液色になった。溶媒，フェニルアセチレンを完全に追い出した後，残査をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離精製した。ヘキサン－ベンゼン（1：19）溶出部に0.10gの淡黄色結晶PhC≡CCH＝CHPh（ヘキサンより再結晶，m.p. 99℃）が，ヘキサン－ベンゼン（1：5）溶出部に0.35

gの黄色結晶Ｉが，またヘキサン－ベンゼン（２：３）溶出部に0.１５gの〔（n－$Bu_3P)_2Pd(C\equiv CPh)_2$〕が得れた。

(3)〔（n－$Bu_3P)_2NiPh_2$〕触媒によるフェニルアセチレンの重合

5.１０gのフェニルアセチレンと0.６２gの〔（n－$Bu_3P)_2NiPh_2$〕を５mlのトルエンに溶かし１００℃に３時間加熱した。溶媒および未反応アセチレンを追い出した後，アルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとヘキサン－ベンゼン（１：１９）溶出部に1.０１gの１，２，４－トリフェニルベンゼン（白色結晶，融点１１４～１２４℃）が得られた。

Calcd for $C_{24}H_{18}$ ：C 94.08，H 5.92，MW 306

Found ：C 93.98，H 5.97，MW 312

ベンゼン溶出部に約３gの赤褐色油状ポリマーが得られた。

(4)フェニルアセチレン三量体Ｉの水素添加反応

0.１５３gのＩを１５mlのベンゼンに溶かし0.０２gのＰｄ（５％）／$BaSO_4$触媒で室温（１４℃），常圧下の水素により還元した。２日間で３８mlの水素が吸収された。反応後，アルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとヘキサン溶出部に0.１３７gの無色の液体が得られた。このものを減圧下で溶媒を充分留去した後，ＮＭＲスペクトルを測定した。（Fig ４－１）

(5)１，３，６－トリフェニル－ヘキサ－1－イン－3.5－ジエン(I)の別途合成

1.８４g（４mmole）の（$PhCH=CHCH_2PPh_3)^+Br^-$ を５０mlにけん濁させ０℃に冷却し，４mmole のｎ－ブチルリチウム（1.５６Ｎヘキサン溶液2.６ml）を１０分間で滴下した。ただちに深赤色に変わった。このイリド溶液に0.８２４g（４mmole）の１，３－ジフェニルプロパ－１－オン－２－インのエーテル溶液を滴下した。すぐに反応液は黄色になった。室温５時間かくはんした後，飽和塩化アンモニウム水で加水分解し，無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を追い出した後，アルミナカラムクロマトグラフィーで精製するとヘキサン－ベンゼン（１：５）溶出部に0.１２gの黄色結晶が得られた。このものをｎ－ヘキサンで再結晶す

ると融点１０５－１０８℃の黄色結晶５㎎が得られた。

(6)〔$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$〕触媒によるＤＭＡＤ重合反応

0.３３ｇの〔$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$〕と0.８５ｇのアセチレンジカルボン酸ジメチル（ＤＭＡＤ）を５㎖のトルエンに溶かし１００℃に１時間加熱した。反応混合物をアルミナクロマトグラフィーで精製するとベンゼン－酢酸エチル（１：１）溶出部に0.１５ｇのヘキサメチルメリト酸が得られた。（白色針状晶，メタノールより再結晶，融点１５０－１５３℃）

References

1) a) A. Furlani, I. Collamati, and G. Sartori,
J. Organometal. Chem., 17, 463 (1969).

b) M. F. Farona, P. A. Lofgren, and G. Sar P. S. Woon,
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 246 (1974).

2) a) P. L. Coe and N. E. MI N. E. Miler,
J. Organometal. Chem., 70, 147 (p974).

b) M. M. T. Khan and A. E. Martell,
Homogeneous Catalysis by Metal Complexes Vol. 2,
Academic press (1974) p.129.

3) a) J. Collman, Inorg. Chem., 7, 1298 (1968).

b) P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1604 (1971).

c) A. J. Chalk, J. Am. Chem. Soc., 94, 5928 (1972).

d) D. R. Weyenberg and L. E. Nelson, J. Org. Chem.,
30, 2618 (1965).

e) R. B. King and M. N. Ackermann, J. Organometal. Chem.,
67, 431 (1974).

f) K. P. C. Volhardt and R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc.,
96, 4996 (1974).

g) K. L. Kaiser and P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Comm.,
942 (1970).

4) P. Chini, N. Palladio, and A. Santombrogio, J. Chem. Soc. (C),
836 (1969).

5) L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G, W, Kennerly, and

R. N. Rausch, J. Org. Chem., 26, 5155 (1961); 26, 5163(1961).

6) P. M. Maitlis, Pure and Applied Chem., 30, 427 (1972); 33, 489 (1973).

7) B. L. Booth and R. G. Hargreaves, J. Chem. Soc. (A), 2766 (1969).

a) J. H. Nelson, H. B. Jonassen, and D. M. Roundhill, Inorg. Chem., 8,2591 (1969).

b) J. H. Nelson, A. W. Verstuyet, J. D. Kelly, and H. B. Jonassen, Inorg. Chem., 13, 27 (1974).

8) a) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, J. Organometal. Chem., 110, C53 (1976).

b) M. F. Hawthone, J. Am. Chem. Soc., 95, 4574 (1973).

9) a) T. Ito, S. Hasegawa, Y. Takahashi, and Y. Ishii, J. Organometal. Chem., 73, 401 (1974).

b) K. Moseley and P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton, 169 (1974).

10) a) H. Alt and M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc., 96, 5936 (1974).

b) G. Fachnetti and C. Floriani, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 66 (1974).

c) A. Greco, F. Piriuori, and G. Dall'' asta, J. Organometal. Chem., 60, 115 (1973).

d) R. B. King, I. Haiduc, and C. W. Eavenson, J. Am. Chem. Soc., 95, 5068 (1973);

R. Bau, ibid., 95, 5068 (1973).

e) G. Ferraris and G. Gervasis, J. Chem. Soc. Dalton., 1933 (1973).

f) Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu, and H. Yamazaki, Tetrahedron Lett., 4549 (1974).

g) J. T. Mageu Inorg. Chem., 12, 2649 (1973); J. T. Mageu and G. Wilkinson, ibid., 7, 542 (1968); S. A. Gardner, P. S. Andrews, and M. D. Rausch, ibid., 12, 2396 (1973).

h) W. H. Baddley, J. Organometal. Chem., 67, C16 (1974).

11) D. M. Roe, P. M. Maitlis P. M. Bailey, K. Moseley, and P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1273 (1972).

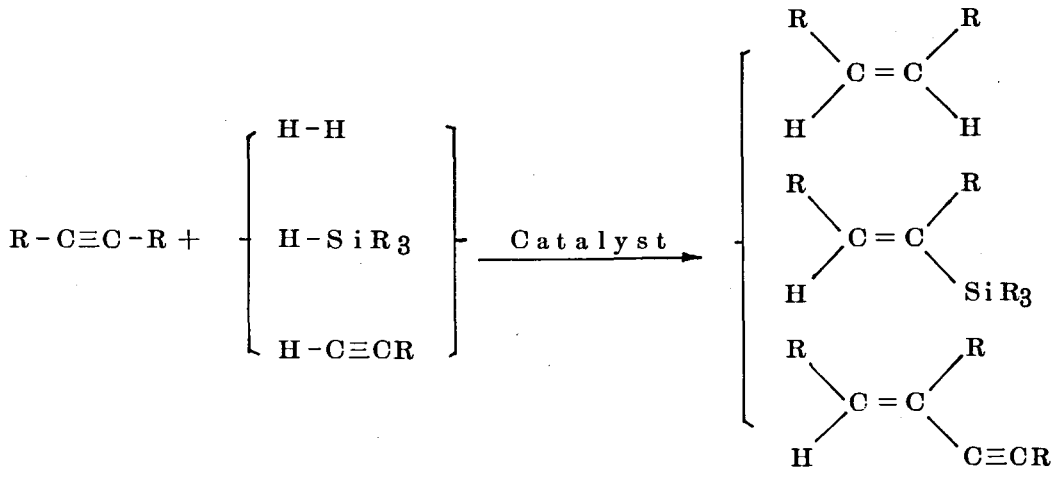
12) a) J. J. Eisch and A. Damasevitz, J. Organometal. Chem., 96, C19 (1975); J. J. Eisch and J. E. Galle, ibid., 96, C23 (1975).

13) L. I. Smith and H. H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc., 63, 1184 (1941).

第５章　数種の遷移金属錯体触媒による末端アセチレンと内部アセチレンの選択的共重合

５－１　序

アセチレン類と種々の不飽和分子との環化共重合はよく研究されていて有機合成反応として有用なものである。[1] 一方，２種のアセチレン間の選択的直鎖共重合はほとんど知られていない。[2] 末端アセチレンの直鎖低重合反応では，それがどんな触媒機構であるにせよ全体の反応を大きく次の二つの反応部に分けることができる。第１は末端アセチレンの三重結合が触媒の金属－水素結合または金属－炭素結合に挿入する生長反応部であり，第２は末端アセチレンの活性水素が引き起こす，いわゆる連鎖移動部である。従って末端アセチレンの触媒的直鎖重合反応系に末端アセチレンよりも挿入活性な不飽和分子，この場合では内部アセチレンを共存させておくと，生長反応部は内部アセチレンだけで起こり連鎖移動反応部で１分子の末端アセチレンが組みこまれた１：ｎのアセチレン組成比を持つ直鎖共重合体が得られるはずである。特に１：１の共二量体のみが得られるならば末端アセチレンを水素添加反応における水素分子，ヒドロシリル化におけるヒドロシランのように単なる活性水素化合物として触媒反応において取りあつかえることになり，これらの有用な触媒反応との関連において非常に興味が持たれる。またヒドロアルキニル化反応としてアセチレン化合物の合成法として有用なものとなろう。



末端アセチレンの直鎖低重合反応としては現在次のような反応が知られている。

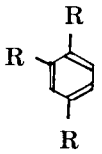
$$2\,RC{\equiv}CH \xrightarrow[Cu_2O^{4)}]{RhCl(pph_3)_3{}^{2)\,3)}} RC{\equiv}C\text{-}CH{=}CHR \qquad (1)$$

$$2\,RC{\equiv}CH \xrightarrow{[Cr(OBu\text{-}t)_4+ZrEt_2]^{5)}} RC{\equiv}C\text{-}\underset{\underset{R}{|}}{C}{=}CH_2 \qquad (2)$$

$$3\,RC{\equiv}CH \xrightarrow{(R_3P)_2Pd(RC{\equiv}CH)\ (\text{前章})} RC{\equiv}C\text{-}\underset{\underset{R}{|}}{C}{=}CHCH{=}CHR \qquad (3)$$

$$3\,RC{\equiv}CH \xrightarrow{Ni(CO)_2(PPh_3)_2{}^{6)}} RC{\equiv}C\text{-}CH{=}\underset{\underset{R}{|}}{C}\text{-}CH{=}CHR \qquad (4)$$

$$+$$



これらの異なった触媒によってなぜ異なった生成物が得られるのかという疑問には現在のところ満足すべき解答は得られていない。もしこれらの触媒によってこのような共重合が可能ならばその生成物の組成・構造などから金属触媒の性質の違いが明らかになると考えられる。

5－2　結果と考察

5－2－1　ビス（トリアルキルホスフィン）パラジウム0価錯体による共重合

結果をTable 5－1に示す。電子受容性の強いアセチレンジカルボン酸ジメチル（DMAD）はPd-CおよびPd-H結合によく挿入することが第2章において明らかになったので，フェニルアセチレンと内部アセチレン，DMADを共重合させてみた。触媒としてジアルキルパラジウム錯体（A,B,C）を使用したが，第4章の考察より触媒活性種はこれらの2価錯体が還元的脱離したパラジウム0価錯体(D)であると考えられる。

Table 5-1 Cooligomerization of Terminal and Internal Acetylenes Catalyzed by Bis(trialkylphosphine)palladium Complexes

run	Terminal Acetylene (mMol)	Internal Acetylene (mMol)	Catalyst[a)] (mMol)	Soluvent (mL)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product[b)]	Yield[c)] (%)
1	PhC≡CH (20)	EC≡CE[d)] (20)	A (0.36)	benzene (3)	36	48	I II III	11 14 25
2	PhC≡CH (10)	EC≡CE (5)	B (0.15)	toluene (10)	110[e)]	0.5	IV	17
3	PhC≡CH (5)	EC≡CE (5)	C (0.03)	dioxane (5)	101	3	IV	34
4	PhC≡CH (20)	EC≡CE (10)	D (1)	toluene (2)	110	0.5	IV	10
5	PhC≡CH (14)	MeC≡CE (12)	B (0.15)	toluene (2)	105	3	V VI	19 13[f)]

a) Catalyst : A=trans$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$, B=trans$(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$, C=trans$(Et_3P)_2Pd(CE{=}CEH)(C{\equiv}CPh)$, D=$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(EC{\equiv}CE)$.

b) Product : I=[(EC≡CE)(PhC≡CH)], II=[$(EC{\equiv}CE)_2$(PhC≡CH)], III=[$(EC{\equiv}CE)_3$(PhC≡CH)], IV=[$(EC{\equiv}CE)_2$(PhC≡CH)], V=[(MeC≡CE)(PhC≡CH)], VI=[(MeC≡CE)$(PhC{\equiv}CH)_2$].

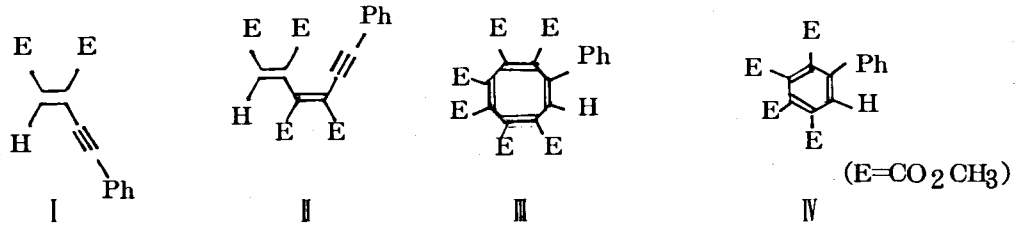
c)Yields are based on internal acetylenes.

d) E=CO_2Me.

e) Vigorous reaction occurs after a few minutes.

f) Yield is based on phenylacetylene.

Table 5 - 1から明らかなように反応温度により生成物は全く変わってくる。(run 1～4) 低温においては直鎖共二量体(Ⅰ)，直鎖共三量体(Ⅱ)，および環化共四量体(Ⅲ)が得られた。主生成物はⅢである。Ⅰ，Ⅱの構造についてはIRスペクトル(Table 5-5)においてアセチレンの伸縮振動が2190 cm^{-1}および2185 cm^{-1}に，またNMRスペクトル(Table 5-4)においてビニルプロトンが(δ) 6.39，6.44にそれぞれ観測されることから直鎖体であることがわかる。ⅢについてはIR，Raman 両スペクトルに三重結合による吸収が見られないこと，NMRスペクトルでビニル水素が(δ)6.31に観測されること，および電子スペクトル(Table 5-6)からイス型構造が安定なシクロオクタテトラエン誘導体であることが推定される。



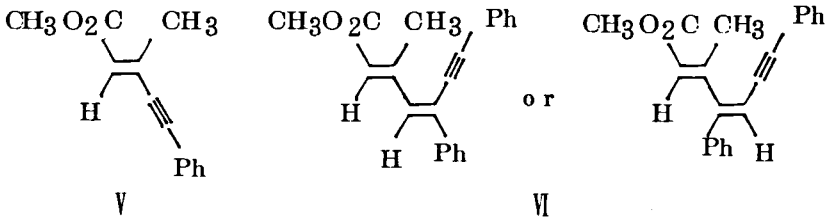
反応温度が100℃以上になると環化共三量体Ⅳのみが得られた。ⅣはI.RおよびRaman スペクトルに三重結合の伸縮振動が見られないこと，δ 7.85 に芳香族性水素が観測されることより環化共三量体であることがわかる。

また，フェニルアセチレンとテトロール酸メチル($CH_3C{\equiv}CCO_2CH_3$)との共重合(run 5)では反応温度が高温であるにもかかわらず環化共三量体は得られず直鎖共二量体Ⅴおよび直鎖共三量体Ⅵが得られた。Ⅵの組成は元素分析(Table 5 -5)，NMRスペクトル(Table 5-4)よりテトロール酸メチル：フェニルアセチレンが1：2になっている。このことよりPd-HまたはPd-C結合に挿入するアセチレンの活性が

$MeO_2CC{\equiv}CCO_2Me$ ＞ $MeC{\equiv}CCO_2Me$ ＞ $PhC{\equiv}CH$

の順になっていることがうかがえる。

Ⅴ，ⅥはTable 5-5に示したように，三重結合の伸縮振動が観測されることよりene-yne体であることが明らかである。また，Ⅴ，ⅥのNMRスペクトル(Table 5-4)はビニル水素とメチル水素との間にアリルカップリングと考えられる[7] 1.2 Hz の結合を示す。これらの事実よりⅤ，Ⅵは下に示すような構造であると考えられる。



また二重結合に対してシス－トランスの異性体が考えられるが遷移金属－水素結合および遷移金属－炭素結合への不飽和化合物の挿入はシス挿入が一般的[8] なので図のような立体配置が適当と考えられる。（Ⅵについては現在のところ，図に示した二つの可能な構造のどちらであるかについて確かなデーターが不足している。）

5－2－2　Wilkinson 錯体〔$RhCl(PPh_3)_3$〕による共重合

Wilkinson錯体は水添[9]，ヒドロシリル化[10]の触媒としてよく知られているが末端アセチレンの二量化触媒としても有効であることが報告されている。[2)3)] 式(1)　この触媒による末端アセチレンと内部アセチレンの共重合の結果をTable 5－2に示す。

フエニルアセチレンとDMDAを室温で共重合させると無色の結晶が少量析出して来た。（run 6）この物質は式(1)から予想される直鎖共二量体Ⅰ（CEH=CEC≡CPh）ではなく環化共三量体Ⅳ〔$(EC{\equiv}CE)_2(PhC{\equiv}CH)$〕であった。Ⅳの収率は加熱により向上することがわかった。（run 7）

一方，フエニルアセチレンとテトロール酸メチルとの共重合生成物は予想通り直鎖共二量体Ⅴであり他の副生成物は単離されなかった。Ⅴはパラジウム触媒で得られたものと同一である。（run 8）　同様にフェニルプロピオール酸メチル（$PhC{\equiv}CCO_2Me$）とフェニルアセチレンの共重合も主生成物は1：1の直鎖共二量体Ⅶであった。（run 9）この場合はフェニルアセチレンだけの直鎖二量体Ⅷも一部副生していることが確認された。このことよりRh^{III}－H結合へのアセチレンの挿入活性は

$$MeC{\equiv}CCO_2Me > PhC{\equiv}CCO_2Me > PhC{\equiv}CH$$

であることがわかる。

又，メチルアセチレンとDMADの共重合ではⅣと同じような環化共三量体Ⅸが生成していることがNMRスペクトルより確認された。（run 10）

Table 5-2 Cooligomerization of Acetylenes Catalysed by Tris (triphenylphosphine) rhodiumchloride

run	Terminal Accetylene (m mole)	Internal Accetylene (m mole)	Catalyst (m mole)	Solvent (ml)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product[a)]	Yield[b)] (%)
6	PhC≡CH (10)	EC≡CE[c)] (8.7)	$2x10^{-2}$	neat	20	24	IV	5
7	PHC≡CH (5)	EC≡CE (5)	$2x10^{-2}$	toluene (15)	110	3	IV	36
8	PhC≡CH (5)	MeC≡CE (5)	$2x10^{-2}$	toluene (5)	110	3	V	60
9	PhC≡CH (5)	PhC≡CE (5)	$2x10^{-2}$	toluene (5)	110	3	VII VIII	64 10
10	MeC≡CH (a ml)	EC≡CE (10)	$2x10^{-2}$	toluene (3)	110	140	IX	74

a) VII = (PhC≡CE)(PhC≡CH)

VIII = $(Ph(C{\equiv}CH)_2$, IX = $CEC{\equiv}CE)_2(MeC{\equiv}CH)$

b) Yields are based on inner acetylenes.

c) E = CO_2Me

Wilkinson 触媒による選択的共二量化反応の機構を調べるために

PhC≡CH / MeC≡C CO$_2$Me / RhCℓ(PPh$_3$)$_3$ 系の反応速度を調べた。

(式(5), Fig 5-1)

$$\mathrm{PhC{\equiv}CH} + \mathrm{MeC{\equiv}C\,CO_2Me} \xrightarrow[\mathrm{RhC\ell(PPh_3)_3}]{\mathrm{toluene,\ 50\,^\circ C}} \mathrm{Dimer} \qquad (5)$$

[RhCℓ(PPh$_3$)$_3$] (Mole/L)	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	2×10^{-3}
[PhC≡CH]$_{t=0}$ (Mole/L)	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}
[MeC≡C CO$_2$Me]$_{t=0}$ (Mole/L)	1.1×10^{-1}	5.0×10^{-1}	10.2×10^{-1}
$-d/dt$[PhC≡CH]$_{t=0}$ (Mole/L·min)	1.7×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.5×10^{-4}

[RhCℓ(PPh$_3$)$_3$] (Mole/L)	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}
[MeC≡C CO$_2$Me]$_{t=0}$ (Mole/L)	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}
[PhC≡CH]$_{t=0}$ (Mole/L)	1.0×10^{-1}	3.5×10^{-1}	5.2×10^{-1}	9.1×10^{-1}
$-d/dt$[MeC≡C CO$_2$Me]$_{t=0}$ (Mole/L·min)	0.8×10^{-4}	2.6×10^{-4}	6.9×10^{-4}	7.1×10^{-4}

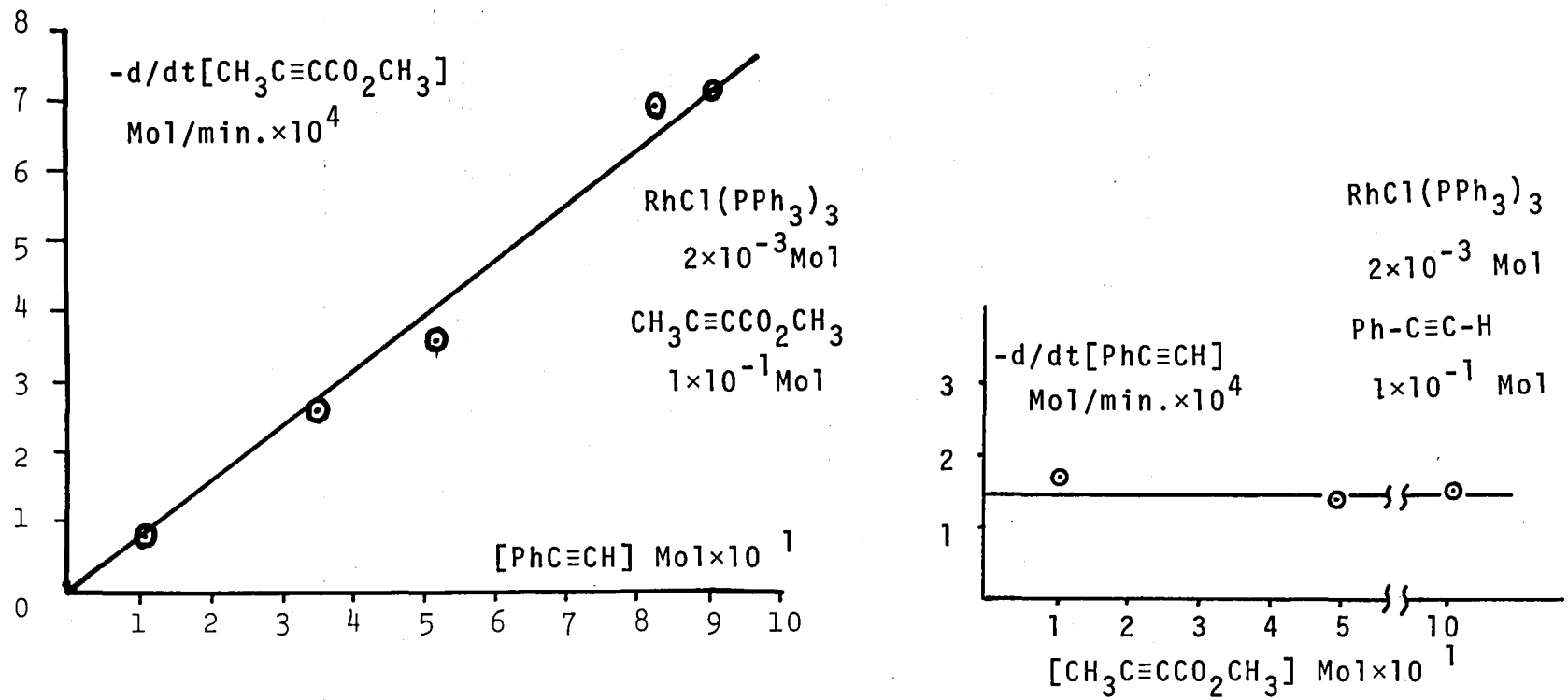
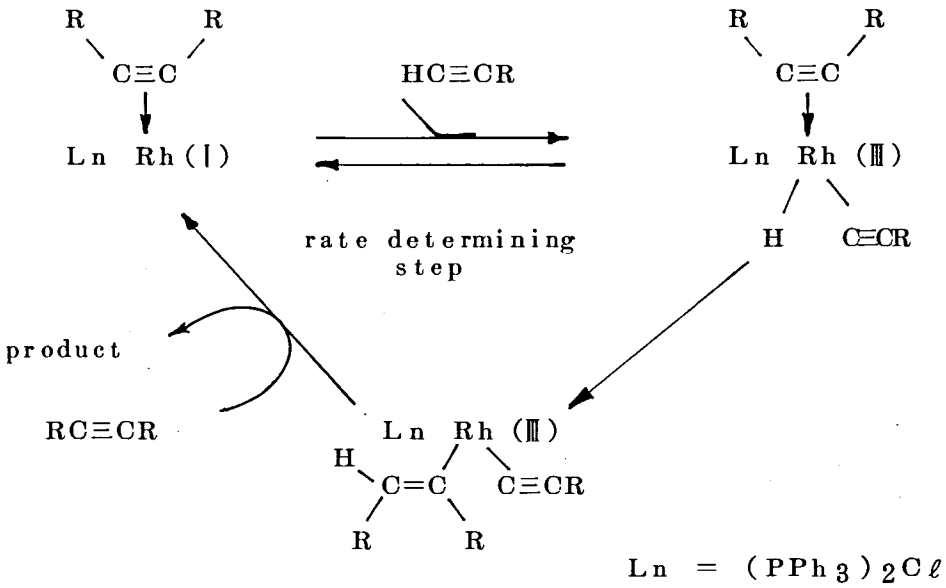


Fig. 5-1 Kinetic of the Reaction:

$$PhC{\equiv}CH + MeC{\equiv}CCO_2Me \longrightarrow PhC{\equiv}CC(Me){=}CHCO_2Me$$

Fig 5－1 から明らかなようにこの共二量化反応は末端アセチレンの濃度に一次，内部アセチレンの濃度に0次の反応であることがわかった。従ってこの重合反応の律速段階は連鎖移動反応の1つである末端アセチレンのロジウム1価錯体への酸化的付加であることが結論される。（Scheme 5－1）



Scheme 5－1

5－2－3　ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルジカルボニル錯体による共重合

この触媒によるフェニルアセチレンの単独重合では式(4)に示すように直鎖三量体と環化三量体を与えるが微妙な条件の違いによって生成物の比は大きく異なってくる。[6] フェニルアセチレンとDMADの共重合では環化共三量体Ⅳのみが得られた。（Table 5－3, run 11）

5－2－4　フェニルアセチレン銅錯体による共重合

酢酸中，酸化第1銅が末端アセチレンを直鎖二量化させるという報告[3] があるが，この反応の活性種はアセチレン銅であることが推測される。従って本研究では純品を得ることが困難な酸化第1銅の代りにフェニルアセチレン銅〔(PhC≡CCu)n〕を触媒として使用した。結果をTable 5－3に示す。

Table 5-3 Cooligomerization of Acetylenes Catalyzed by Nickel (0) and Cupper (I) Complexes

run	Terminal Acetylene (m mole)	Internal Acetylene (m mole)	Catalyst (m mole)	Solvent (ml)	Temp. (°C)	Time (hr)	Product[a)]	Yield[b)] (%)
11	PhC≡CH (10)	EC≡CE[c)] (10)	$Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ (8×10^{-2})	benzene (20)	80	5	IV	20
12[d)]	PhC≡CH (20)	EC≡CE (7)	$Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ (8×10^{-2})	benzene (30)	80	2	X XI IV XII	- 6 32 3
13	PhC≡CH (7)	EC≡CE (7)	$(CuC{\equiv}CPh)_n$ (100 mg)	acetic acid (20)	120	3	I	65
14	PhC≡CH (7)	PhC≡CE (7)	$(CuC{\equiv}CPh)_n$ (100 mg)	acetic acid (20)	120	6	VIII	60

a) X = $(PhC{\equiv}CH)_3$, XI = $(EC{\equiv}CE)(PhC{\equiv}CH)_2$,

XII = $(EC{\equiv}CE)_3$

b) Yields are based on inner acetylenes.

c) E = CO_2Me

d) DMAD was added after phenylacetylene had begun to react.

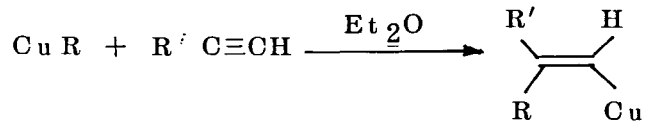
フェニルアセチレンとDMADの反応では好収率で予想される1：1の直鎖共二量体Ⅰが得られた。（run 13） しかし，フェニルアセチレンとフェニルプロピオール酸メチルとの反応では共重合生成物Ⅶは全く得られずフェニルアセチレンの二量体Ⅷのみが得られた。このことは Cu(Ⅰ) −C≡CPh 結合に挿入するアセチレンの活性は次の順であることが結論できる。

$MeO_2C\,C{\equiv}CCO_2Me > Ph\,C{\equiv}CH > Ph\,C{\equiv}C\,CO_2Me$

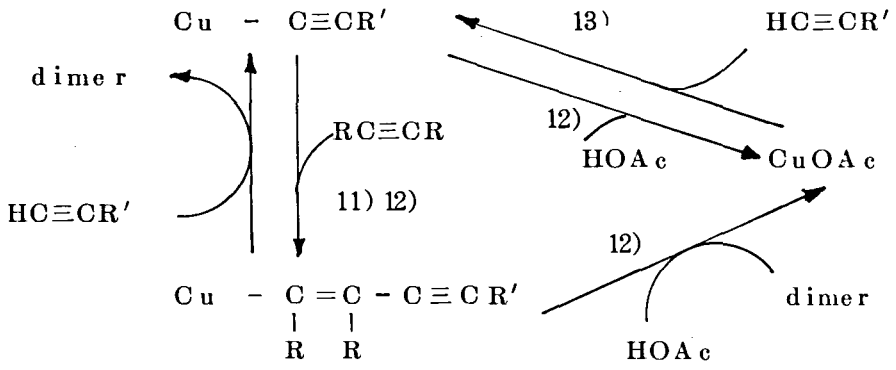
5－2－5 種々の触媒による共重合機構の比較

本研究で使用した触媒はいずれも末端アセチレン直鎖重合させることがわかっているものであるから，それらの触媒により得られる直鎖共重合物の生成機構はもとの末端アセチレンだけの重合機構とほとんど同じであることが考えられる。一方，使用した個々の触媒種によって異なった共重合生成物が得られているのはそれぞれの触媒作用に差があるためであろう。以下にそれぞれの触媒機構を比較する。

パラジウム触媒（第4章 Scheme 4－2）とWilkinson錯体触媒（Scheme 5－1）による共二量体の生成機構は先に述べた通り，ヒドリドアルキニル錯体に内部アセチレンが挿入するもので，二つの触媒の作用は本質的に同じものであろう。それに対して，1価銅触媒によるアセチレンの共二量化反応は全く異なったものであることが次の事実より推論できる。すなわち，銅－アルキル結合へのアセチレンの挿入反応のしやすさ[11) 12)]（6式） および塩基性1価銅塩から銅アセチリドへの変換の容易さ[13)]より次のようなアセチレンの二量化反応機構が考えられる。



(6) [11)]



Scheme 5 - 2

また，実際に得られた直鎖共重合物の生成経路をこれらの重合機構（Scheme 4 - 1, 5 - 1,および5 - 2）によって説明することにより，

直鎖共重合するアセチレンのPd - H, Rh - H および Cu - C 結合への挿入活性はScheme 5 - 3 のようになる。

Schme 5—3 Reactivity of Acetylenes in the Insertion into M-H and M-C Bond

Pd^{II}-H： EC≡CE>MeC≡CE> PhC≡CH>PhC≡C CH=CH Ph

Rh^{III}-H：(EC≡CE>MeC≡CE>PhC≡CE>PhC≡CH>PhC≡C CH=CH Ph

Cu^{I}-C： EC≡CE> PhC≡CH>PhC≡CE ~PhC≡C CH=CH Ph

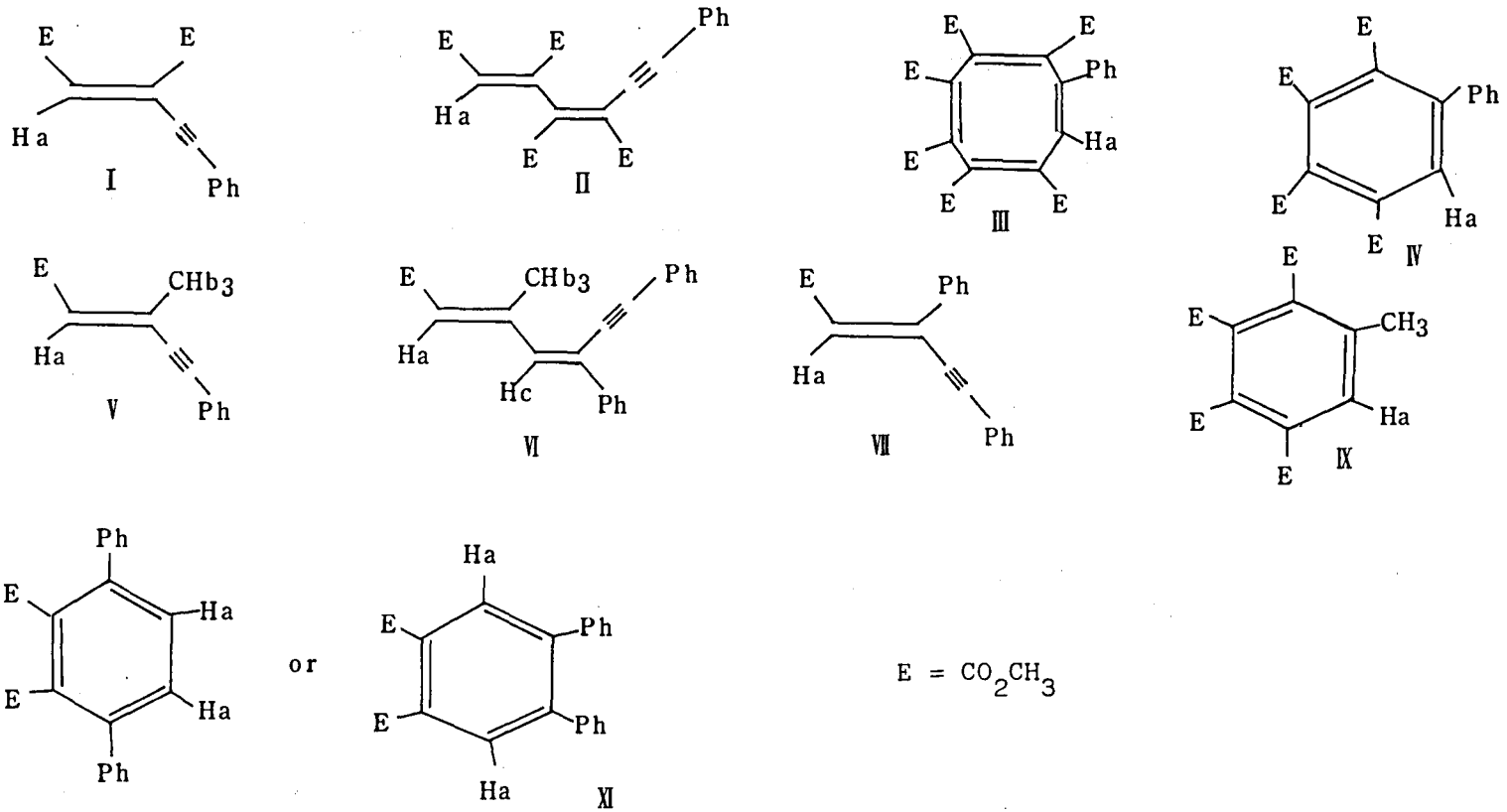
（E=CO_2Me）

この事実よりアセチレンの遷移金属－水素および－炭素σ結合への挿入の反応性は上記いずれの場合も電子受容性の大きなアセチレンほど，言いかえれば，π－酸性の大きなアセチレンほど反応性が高いことがわかる。同じような傾向はPt^{II}－Me 結合へのアセチレン類の挿入反応でも報告されており[14] Ⅷ族付近の金属のM－H，M－C結合の一般的な反応性であると言えよう。

さらに，Scheme 5－3においてフェニルアセチレンとフェニルアセチレン二量体（PhC≡C CH=CH Ph）の反応性を比較することによりアセチレンの電子的要因（π－酸の強さ）が同程度ならば，立体障害の小さい（すなわち置換基の数が少なく，また小さい）アセチレンほど反応性が高いことが明らかである。また,Pd-HとRh－H 結合のアセチレンの挿入に対する反応性がほとんど同じであるが，Cu－C≡CR 結合への反応性は，Ph C≡C CO_2Me ― PhC≡CH において逆転している。このことは換言するとM－H結合より，M－C≡CR 結合の方がアセチレンの立体障害により敏感であることになるが，この違いは M－H 結合に比べ M－C≡CR 結合が，よりかさ高いことに原因していると考えられる。

パラジウム，ニッケル，ロジウム触媒でフェニルアセチレンとDMADを共重合させると，いずれも共通の環化共三量体Ⅳ〔（MeO_2CC≡C CO_2Me）$_2$（Ph C≡CH）〕が特異的に生成した。Ⅳに1分子の挿入活性のより弱い末端アセチレンが組みこまれていることは，その生成過程中で末端アセチレンの活性水素が特殊な役割を果していることを示唆して，内部アセチレンだけが環化三量体をつくる機構（Scheme 4－5）とは全く違うことがうかがえる。このことはDMADだけの環化三量化が〔Rh Cℓ（PPh$_3$）$_3$〕および〔Ni（CO）$_2$（PPh$_3$）$_2$〕では全く起こらないことからも支持される。従ってⅣの生成経路の途中までは直鎖重合と同じ機構であると考えられる。明らかにこの場合と異なる種類の反応であるが，パラジウム触媒によりアセチレンが直鎖重合型の生長経路を経ながら，最終的に環化三量化および環化四量化する例も報告されている[15]ので，本研究で見出されたⅣの生成機構が直鎖型の生長経路を持っているとしても不思議ではない。しかし，詳細は現在のところ明らかではない。

Table 5-4 ^{1}H-NMR Spectra of the Cooligomers



(Table 5-4 Continued)

Cooligomer	Solvent	Chemical Shift (δ value) and Coupling Constant[a)]
I	CCl_4	6.39(S,Ha), 3.73(S,3H), 3.83(S,3H), 74.(m,5H).
II	CCl_4	6.44(S,Ha), 3.71(S,3H), 3.77(S,6H), 3.84(S,3H), 7.3(m,5H).
III	CCl_4	6.31(S,Ha), 3.49)S,6H), 3.53(S,3H), 3.80(S,6H), 3.83(S,3H), 7.3(m,5H).
III	C_6D_6	6.54(S,Ha), 3.22(S,6H), 3.39(S.3H), 3.48(S,6H), 3.56(S.3H), 7.1(m,5H)
IV	C_6D_6	7.85(S.Ha), 3.30(S.3H), 3.41(S,3H), 3.51(S.3H), 3.73(S.3H), 7.1(m,5H).
V	CCl_4	6.09(2,Ha, J_{Ha-Hb}=1.2Hz), 2.27(d,Hb,J_{Ha-Hb}=1.2Hz), 3.67(S.3H), 7.3(m,5H).
VI	CCl_4	6.22(q,Ha,J_{Ha-Hb}=1.2Hz), 2.67(d,Hb,J_{Ha-Hb}=1.2Hz), 6.70(S,Hc), 3.67(S,3H), 7.4(m,10H).
VII	CCl_4	6.39(S,Ha), 3.61(S,3H), 7.5(m,10H).
IX	CCl_4	7.47(S,Ha), 2.00(S,3H), 3.43(S,3H), 3.47(S.3H),3.50(S,3H), 3.70(S,3H).
XI	CCl_4	7.70(S.Ha), 3.86(S,6H), 7.13(M,10H).
XI	C_6D_6	7.85(S,Ha), 3.62(S,6H), 7.00(m,10H)

a) S=singlet, d=doublet, q=guartet, m=multiplet.

(Table 5-5 Characterization of the Cooligomers

	Cooligomer	Melting Point (°C)	m/e found (calcd.)	Elemental Analysis found (calcd.) H (%)	C (%)	IR Spectra[a] (cm^{-1}) ν(C≡C)	ν(C+O)
I	$C_{14}H_{12}O_4$	44-44.5	244 (244)	4.74 (4.95)	69.10 (68.85)	2190,	1745, 1735
II	$C_{20}H_{18}O_8$	77-79	386 (386)	4.64 (4.70)	62.26 (62.18)	2185,	1750, 1660, 1735, 1650
III	$C_{26}H_{24}O_{12}$	150-151	528 532[b] (528)	4.39 (4.58)	59.24 (59.09)		1740(broad)
IV	$C_{20}H_{18}O_8$	161-162	386 (386)	4.68 (4.70)	62.33 (62.18)		1750, 1738
V	$C_{13}H_{12}O_2$	oil	200 (200)	6.23 (6.04)	77.93 (77.98)	2195,	1730.
VI	$C_{21}H_{18}O_2$	83-84	302[b] (298)	5.75 (6.01)	83.39 (83.42)	2185,	1720.
VII	$C_{18}H_{14}O_2$	55.5-56	262 (262)	5.14 (5.38)	82.68 (82.42)	2180,	1735
XI	$C_{22}H_{18}O_4$	106-112	346 (346)	5.23 (5.24)	75.61 (76.29)		1735.

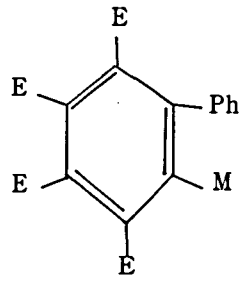
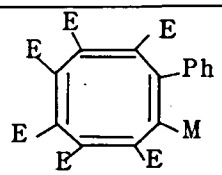
a) In nujol.

b) Molecular weight measured by VPO in CH_2Cl_2 Solution.

Table 5-6 Electronic Spectra of the Cooligomers[a)]

Cooligomer	λ max (nm) and ξ (X10^4)				
PhC≡CCE=CEH (I)	241 (0.57)	252(sh) (0.53)	304 (0.92)	320(sh) (0.83)	
PhC≡CCMe=CEH (V)			296 (1.24)	313(sh) (1.00)	
PhC≡CCPh=CEH (VII)	240(sh) (1.41)	251 (1.36)	299 (1.96)		
PhC≡CCH=CHPh (VIII)	242 (0.82)			317 (1.49)	338(sh) (0.98)
PhC≡CCH=CPh$_2$ (reference)[b)]					327 (1.41)

(Table 5-6 continued)

Cooligomer	λ max (nm) and ξ (X10^{4})			
PhC≡CCE=CECE=CEH (II)	239 (1.50)			331 (1.56)
PhC≡CCPH=CHCMe=CEH (VI)	242(sh) (1.35)	251 (1.37)	266 (1.46)	338 (1.63)
PhC≡CCPh=CHCH=CHPh (reference)[c]	229	274	283	358
PhC≡CCH=CPhCH=CHPh (reference)[c]	248	280	320	335
 (IV) PhCH=CH-CH=CHPh				301(sh) (0.24)
 (III)		290 d) (1.40)		

a) Spectra in n-hexane solution.

b) See chapter 7.

c) See chapter 5.

d) Spectra in dichloromethane.

E = CO_2CH_3

5－3 実験の部

赤外スペクトルは日本分光製Jasco Model DC－402 G Spectrophotometerを用いて測定した。紫外スペクトルは，日立EPS－3Tを用いて測定した。NMR スペクトルは日立Perkin-Elmer R－20 を用い，テトラメチルシランを内部標準として測定した。マススペクトルはJMS－D100型二重収束質量分析計を用いて測定した。また分子量測定はKnauer Vapor Pressure Osmometerを使用し塩化メチレン溶液で測定した。融点測定は柳本製微量融点測定装置を用いて行ない補正はしなかった。すべての反応は窒素雰囲気下で行なった。

○ $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh(C{\equiv}CPh)$触媒によるフェニルアセチレンとDMADの共重合（Table 5－1 run 1）

2,04 g のフェニルアセチレン，2.84 gのDMAD，および 0.25 g の触媒を3 mlのトルエンに溶かし36 ℃に5時間加熱後，室温に2日放置した。反応混合液をワコーゲルC200，20 cmのカラムクロマトグラフィーで分離精製した。ヘキサン－ベンゼン（3：2）の溶出部に回収アセチレンが，ベンゼン溶出部をヘキサンで再結晶して0.54 gのⅠが，ベンゼン－酢酸エチル（19：1）溶出部をメタノールで再結晶して0.53 gのⅡが，ベンゼン酢酸エチル（9：1）溶出部をメタノールで再結晶して0.88 gのⅢが，得られた。

○ $(Et_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)(CE{=}CEH)$触媒によるフェニルアセチレンと，DMADの共重合（Table 5－1，run 3）

0.51 gのフェニルアセチレン，0.71 gのDMADおよび0.02 gの触媒を5 mlのジオキサンに溶かし3時間おだやかに加熱還流した。反応混合物をシリカクロマトグラフィーにかけ，ベンゼン－酢酸エチル（9：1）溶出部をメタールで再結晶すると0.66 gの針状結晶Ⅳが得られた。

○ $(n\text{-}Bu_3P)_2PdPh_2$ 触媒によるフェニルアセチレンとテトロール酸メチルの共重合　（Table 5-1, run 5）

1.43 g のフェニルアセチレン，1.21 g のテトロール酸メチルおよび 0.10 g の触媒を 2 ml のトルエンに溶かし，3 時間加熱還流した。未反応のアセチレン類をエバポレーターで追い出した後，反応混合物をシリカゲルクロマトグラフィーで分離した。ヘキサン溶出部を分子蒸留すると 0.66 g の V が得られた。ベンゼン溶出部をヘキサンで再結晶すると 0.79 g の VI が黄色針状晶として得られた。

○ $RhCl(PPh_3)_3$ 触媒によるフェニルアセチレンとフェニルプロピオール酸メチルとの共重合（Table 5-2, run 9）

0.50 g フェニルアセチレン，0.80 g のフェニルプロピオール酸メチルおよび 0.02 g の触媒を 5 ml のトルエンに溶かし 3 時間おだやかに加熱還流した。反応混合物をアルミナカラムクロマトグラフィーで分離するとヘキサン溶出部に 0.05 g のフェニルアセチレン二量体 VIII が得られた。ベンゼン-酢酸エチル溶出部をヘキサンで再結晶すると 0.84 g の黄色板状晶 VII が得られた。

○ $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ 触媒によるフェニルアセチレンとDMADの共重合（Table 5-3, run 12）

2.04 g のフェニルアセチレンと 0.05 g の触媒を 30 ml のベンゼンに混合し，ゆっくりと加熱して行った。浴の温度が 65 ℃になった時，反応が起こり還流が始まった。30 秒後に 1.00 g のDMADのベンゼン溶液 10 ml を約 5 分かかって滴下した。その後加熱還流 2 時間後，溶媒を一部エバポレーターで追い出しアルミナクロマトグラフィーで処理した。ヘキサン・ベンゼン（2：1）溶出部に 0.51 g の 1.2.4 -トリフェニルベンゼン X（ヘキサン再結　m.p 158-160 ℃)が得られた。ベンゼン溶出部をベンゼンで再結晶すると 0.13 g の XI が得られた。

ベンゼン－酢酸エチル（１：19）溶出部をメタノールで再結晶すると0.032gのヘキサチルルメリト酸Ⅻが得られた。

○〔（CuC≡CPh）n〕[16] 触媒によるフェニルアセチレンとDMADの共重合（Table 5-3）

0.71gのフェニルアセチレン，0.99gのDMADおよび0.10gの触媒を20mlの酢酸に溶かし3時間加熱還流した。反応後，減圧下でほとんどの酢酸を追い出し，50mlの水を加えベンゼンで有機物を抽出した。ベンゼン層を10％炭酸ナトリウム溶液，続いて水で洗い無水硫酸ナトリウムで乾燥し，短いシリカゲルカラムに通した。ベンゼン－酢酸エチル（１：１）溶出部を分子蒸留すると1.10gの黄色結晶Ⅰが得られた。

References

1) a) P. Heinbach, K. J. Plener, and F. Thonal, Angew. Chem., 285 (1971).

b) B. Bussemeiser, P. W. Jolly, and G. Willke, J. Am. Chem. Soc., 96, 4276 (1974)

c) Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu, and H. Yamazaki, Tetrahedron Lett., 4549; (1974). Y. Wakatsuke, H. Yamazaki, and H. Iwasaki, J. Am. Chem. Soc., 75, 5781 (1973).

d) W. H. Baddley and G. B. Tupper, J. Organometal. Chem., 67, C16 (1974).

e) S. Sekiguchi, K. Shinozaki, T. Hirose, and T. Iatagaki, Tetrahedron Lett., 1745 (1974).

f) F. G. D. L. Heras, S. Y. -K. Tam, R. S. K. Klein, and J. J. Fox, J. Org, Chem., 41, 84 (1976).

g) S. A. Gardner, P, S, Andrews, and M, D, Rausch, Inorg. Chem., 12, 2396 (1973).

h) D. H. Aue, and D. Thoms, J. Org. Chem., 40, 2360 (1975).

i) R. Baker, P. Bevan, and R. C. Cookson, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 752 (1975).

2) a) H. Singer and G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 849 (1968).

b) G. D. Shier, U. S. Patent 3, 458, 562 (1969).

3) R. J. Kern, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 706 (1968);

R. J. Kern, J. Polymer Science : A-1, 7, 621 (1969).

4) R. F. Garwood, E. Oskay, and B. C. L. Weedon, Chem. Ind.,

684 (1962).

5) N. Hagihara and M. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Jappan, 34, 893 (1961).

6) L. S. Meriwether, E. C. Cilthup, G. W. Kennerly, and R. N. Reusch, J. Org. Chem., 26, 5155 (1961).

7) L. M. Jackman and S. Sternhell, "Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemisty" 2nd Ed. Pergamon Press (1959) p.323.

8) a) P. Cossee, Rec. Trav. Chem., 85, 1151 (1966).

b) B. L. Shaw, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 464 (1968).

c) P. M. Maitlis, Pure and Applied Chem., 30 427 (1972); 33, 489 (1973).

d) J. Halpern, J. F. Harrold, J. A. Osborn, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1347 (1967).

9) a) C. A. Tolman, P. Z. Meakin, D. L. Linder, and J. P. Jeason, J. Am. Chem. Soc., 96, 2762 (1974).

b) Ed. by G. N. Schrauzer, "Transition Metals in Homogeneous Catalysis.", Marcel Dekker, (1971) p.33.

c) B. R. James, "Homogeneous Hydrogenation" , Wiley, (1972) p.p. 204-247.

10) P.N. Rylander, "Organic Synthesis with Novel Movel Metal Catalysts", Academic Press (1973) p.p. 274-291.

11) a) J. F. Normant and M. Bourgain, Tetrahedron Lett., 2583 (1971); J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit, A.

Alexakis, and J. Villieras, J. Organometal. Chem., 40, C49 (1972); J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit, and J. Villieras, J. Organometal. Chem., 77, 269, 281 (1974); J. F. Normant, G. Cahiez, M. Bourgain, C. Chuit, and J. Villieras, Bull. Soc. Chim. Fr., 1656 (1974); P. L. Coe and N. E. Milner, J. Organometal. Chem., 70, 147 (1974).

b) J. F. Normant, Synthesis, 63 (1972); W. F. Truce and M. J. Lusch, J. Org, Chem., 39, 3174 (1974); J. Meijer and P. Vermeer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 94, 14 (1975).

c) J. K. Crandall and F. Collonges, J. Org, Chem., 41, 4089 (1976).

12) a) R. Levene, J. Y. Becker, and J. Klein, J. Organometal. Chem., 67, 467 (1974).

b) J. F. Normant, G. Chahiez, and C. Chuit. J. Organometal. Chem., 77, 269 (1974); 77 281 (1974).

c) J. B. Siddall, M. Bishup, and J. H. Fried, J. Am. Chem. Soc., 91, 1853 (1969).

13) a) R. D. Stephans and C. E.Castro, J. Org. Chem., 28, 3313 (1963).

b) M. Bourgain and J. F. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr. 2447 (1969).

c) T. Tsuda, K. Ueda, and T. Saegusa, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 380 (1974).

d) D. Cummins, E. D. Mckenzie, and A. Segnitz, J. Organometal. Chem., 81, 87, C19 (1975).

14) a) H. C. Clark and R. J. Puddephatt, Inorg. Chem., 9, 2670 (p970).

b) T. G. Appleton, M. H. Chisholm, and H. C. Clark, J. Am. Chem. Soc., 94, 8912 (1972).

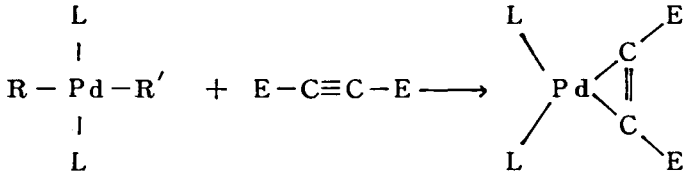
15) P.M. Bailey, B. E. Mann, I. D. Brown, and P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 208 (1976).

16) C.E. Castro, E. J. Goughan, and D.C. Dwsley, J. Org. Chem., 31, 4071 (1966); R. D. Stephans and C. E. Castro, ibid., 28, 3313 (1963).

第６章　ヨウ化第１銅とトランスービス（トリフエニルホスフィン）ジクロルパラジウムを触媒とした末端アセチレンとハロゲン化ビニル，ハロゲン化アリールおよび酸塩化物とのクロスカップリング反応

６－１　序

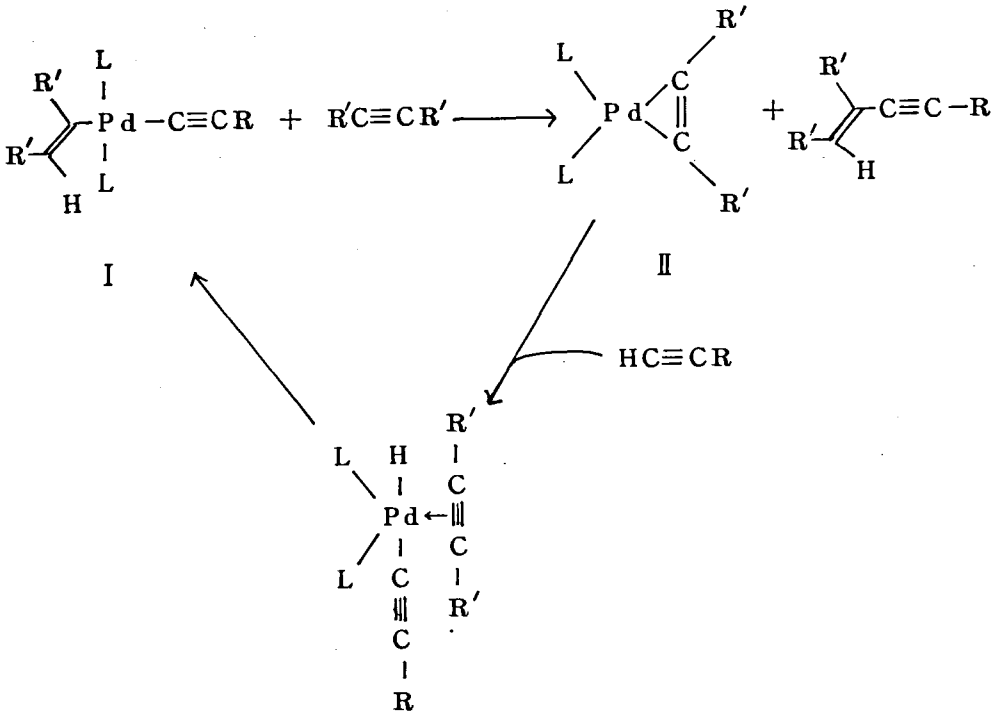
第１章で明らかにしたようにトランスービス（トリアルキルホスフィン）ジアルキルパラジウム錯体（Ⅰ)はアセチレンジカルボン酸ジメチル（ＤＭＡＤ）のようなπ－酸の存在下で還元的脱離反応を起こしてパラジウム０価錯体（Ⅱ)とアルキル基どうしのカップリング生成物，Ｒ－Ｒ′を生成させることがわかった。（１式）このことよりジアルキル錯体Ⅰが０価錯体Ⅱより同一系中で連続的に合成できれば(1)式の



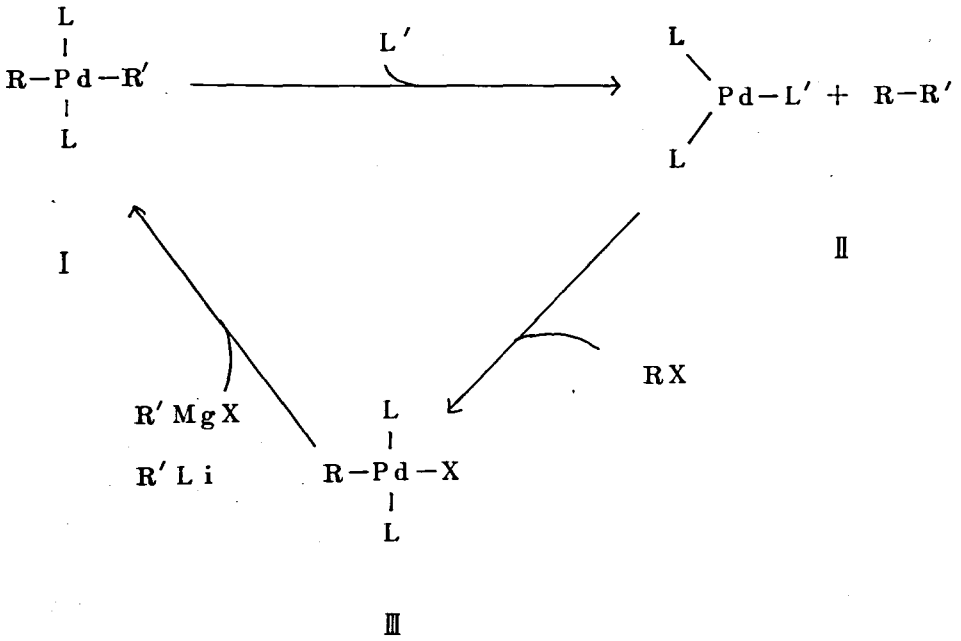
(1)

Ⅰ　　Ⅱ

ようなクロスカップリング反応が触媒的に進行することとなろう。そのような反応系の一例としては第５章および第６章で述べた末端アセチレンの直鎖二量化反応の系がある。（２式）パラジウム０価錯体Ⅱからジアルキルパラジウム２価錯体Ⅰを合成する経路としてはその他に(3)式に示したようなハロゲン化アルキルのⅡへの酸化的付加と生成したモノアルキル錯体Ⅲの Grignard 試薬やアルキルリチウムのようなカルボアニオン性試薬によるアルキル化の経路も考えられる。



(2)



(3)

このような反応経路によるGrignard 試薬やアルキルリチウムとハロゲン化アリールやハロゲン化ビニルとのクロスカップリング反応はすでにニッケル[1]，鉄[2]，パラジウム[3]錯体触媒で報告されている。また銅[4]，ロジウム[5]錯体では化学量論的なクロスカップリング反応も知られている。さらに同じような考え方から(3)式におけるカルボアニオン性試薬の代りにヘテロ原子を含む種々の求核試薬（CN^-, RO^-, RS^- etc）を使ったハロゲン化アリールやハロゲン化ビニルの触媒的な置換反応がニッケル触媒で開発されている。[6]

一方，活性水素を持った有機物は適当な塩基性条件下でカルボアニオンとなり得るので(3)式のようなクロスカップリング反応におけるGrignard 試薬やアルキルリリチウムの代りになる可能性がある。萩原研究室でなされた一連の遷移金属－ハロゲン結合のアルキニル化反応の研究の結果（(4)～(6)式），ほとんどの末端アセチレンは(7)式に示すようにジエチルアミン中 CuI 触媒によって定量的に遷移金属－ハロゲン結合をアルキニル化することがわかった。またその反応機構は Scheme 6 －1に示したものであると考えられている。

$$L_2MX_2 + 2HC{\equiv}CR + 2NHEt_2 \longrightarrow L_2M(C{\equiv}CR)_2 + 2HX\cdot NHEt_2 \quad (4)^{7)}$$

$$L_2MX_2 + 2CuC{\equiv}CR \longrightarrow L_2M(C{\equiv}CR)_2 + 2CuX \quad (5)^{8)}$$

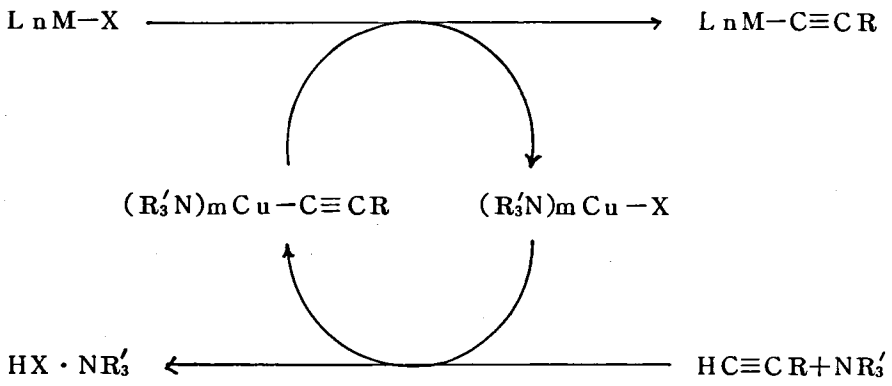
$$L_2PdX_2 + L_2Pd(C{\equiv}CR)_2 \xrightarrow{CuI-TMEDA} 2L_2PdX(C{\equiv}CR) \quad (6)^{8)}$$

$$L_2MX_2 + 2HC{\equiv}CR + 2NHEt_2 \xrightarrow{CuI(catalyst)} L_2M(C{\equiv}CR)_2 + 2HX\cdot NHEt_2 \quad (7)^{9)}$$

（M＝Ni，Pd，Pt
L＝trialkylphosphine，X＝Cl，Br，I，
R＝H，CH_3，CH_2OH，C≡CH，CH＝CH_2，Ph，CO_2Me）

$$CpNiLX + HC{\equiv}CR + NHEt_2 \xrightarrow{CuI\,(catalyst)} CpNiL(C{\equiv}CR) + HX\cdot NHEt_2 \qquad (7')^{9)}$$

$(L{=}PPh_3)$



Scheme 6－1 ： M=Ni，Pd，Pt

そこで HC≡CR−NHEt₂／CuI（触媒）の系を(3)式におけるカルボアニオン性試薬の代りとして用いるとパラジウム0価錯体触媒による末端アセチレンと種々のハロゲン化アルキルとのクロスカップリング反応が達成できる可能性があるので検討してみた。

6－2 結果と考察

6－2－1 末端アセチレンとハロゲン化ビニルおよびハロゲン化アリールとのクロスカップリング反応

6－2－1－1 触媒系の検討

ジエチルアミン中，フェニルアセチレンとヨウドベンゼンのクロスカップリング反応についてCuI を共触媒として種々のパラジウム錯体の触媒活性を調

べてみた。生成するジフェニルアセチレンをＧＬＣで追跡した結果をFig. 6－1に示す。

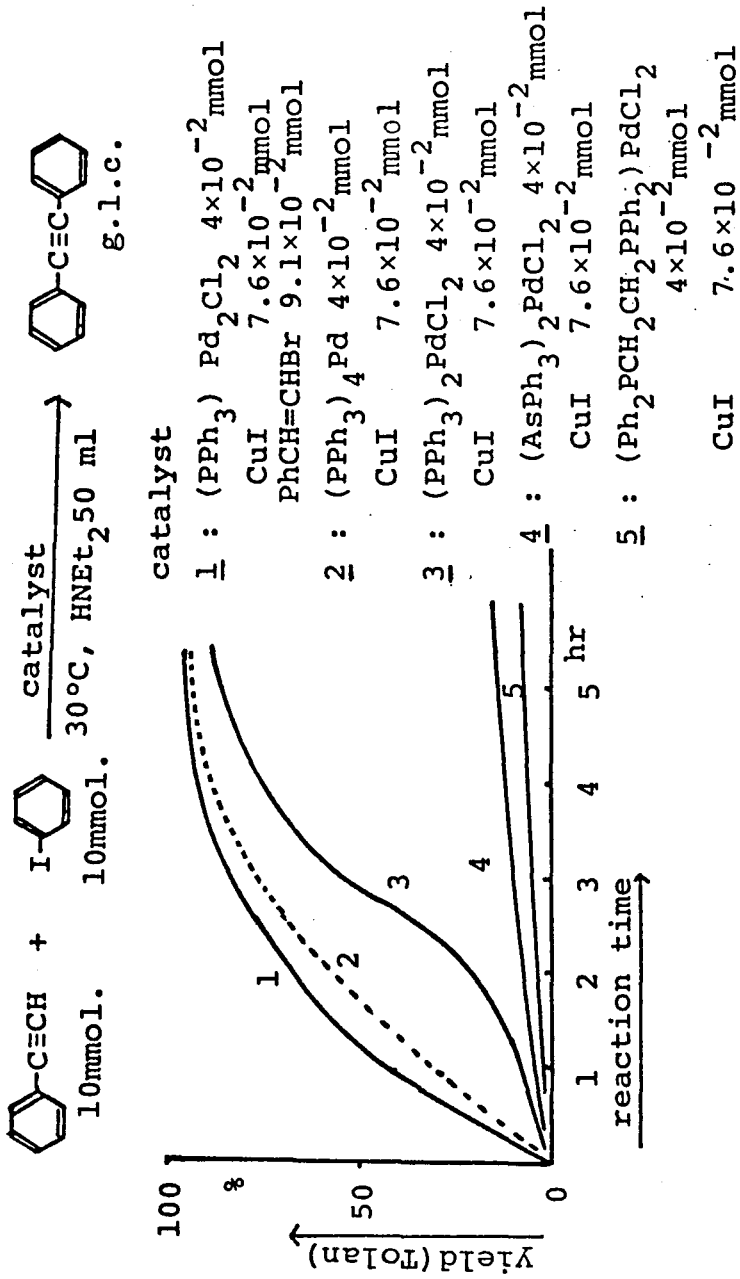


Fig 6-1

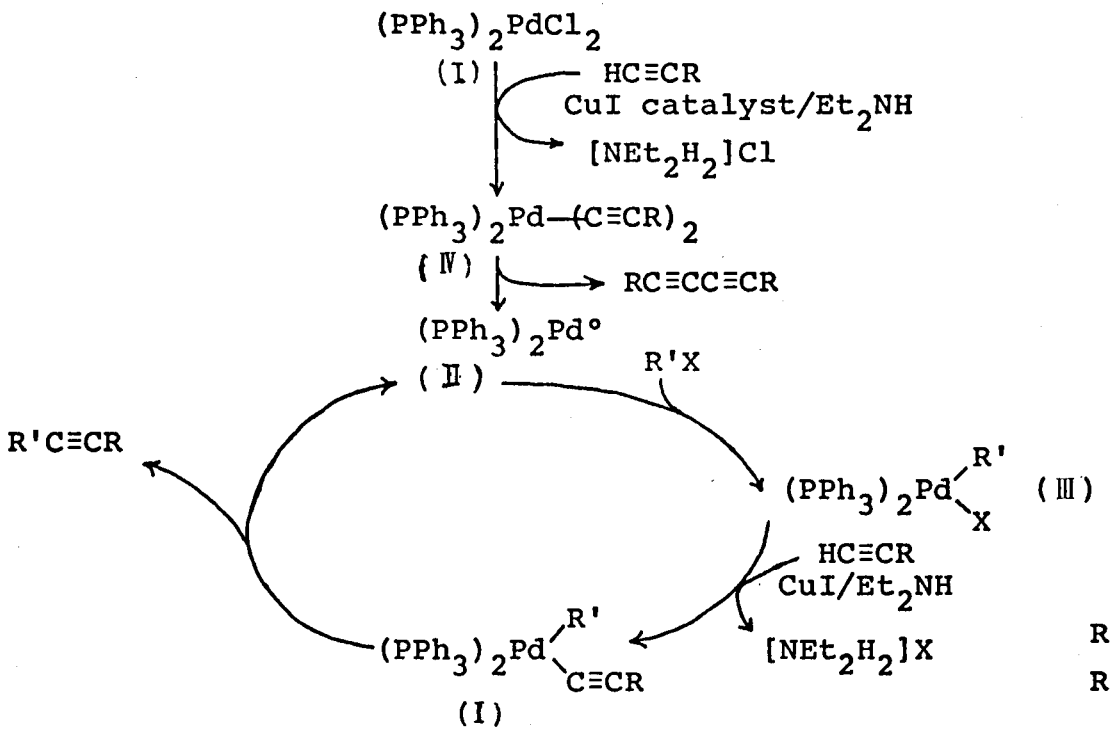
Fig. 6－1の2の$(Ph_3P)_4Pd-CuI$触媒系では反応は誘導期なしに進行する。3の$(Ph_3P)_2PdCl_2-CuI$ 触媒系を用いた場合には誘導期がある。この場合は(8)式に示すように系中で生成した〔$(Ph_3P)_2Pd(C\equiv CPh)_2$〕が誘導期中に還元的脱離を起こして2の場合と同様なパラジウム0価活性種を生成するものと考えられる。〔$(Ph_3P)_2Pd(C\equiv CPh)_2$〕の還元的脱離を促進すると考えられるより強いπ－酸としてβ－ブロムスチレンを共存させると1に示すように反応は誘導期なしに進行した。4，5に示すようなアルシン錯体やジホスフィン錯体は不活性であることがわかった。また，CuI共触媒がなければ$(Ph_3P)_2PdCl_2$ 触媒単独では反応は進行しなかった。

$$(Ph_3P)_2PdCl_2 \xrightarrow[PhC\equiv CH-NHEt_2]{CuI} (Ph_3P)_2Pd(C\equiv CPh)_2 \longrightarrow$$

$$\text{“}(Ph_3P)_2Pd\text{”} \qquad (8)$$

さらに$(n-Bu_3P)_2PdCl_2$では CuI 存在下でも触媒反応は全く起こらなかった。これは最初に生成するジアルキニル錯体〔$L_2Pd(C\equiv CPh)_2$〕の安定性に差があるためと考えられる。すなわちトリブチルホスフィン体では第1章で述べたように非常に安定であるがトリフェニルホスフィン体ではホスフィンの供与性の減少に対応して Pd－C 結合が不安定になっているため，後者のジアルキニル錯体では比較的容易に還元的脱離反応を起こし0価種を生成しやすいためであると考えられる。

これらの結果より，空気に不安定な0価錯体〔$(Ph_3P)_4Pd$〕[10]を使用しなくても安定で合成も簡単な〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕を触媒として使用できることがわかった。また$(Ph_3P)_2PdCl_2-CuI$触媒による反応機構はScheme 6－2に示すようなものであると考えられる。



R =H,C_6H_5,CH_2OH
R'=aryl, alkenyl
pyridyl,
acyl,
carbamoyl.

Scheme 6-2

触媒サイクル中で生成する非対称型ジアルキル錯体(I)(Fig. 1の場合，R＝Ph，R′＝Ph)は誘導期に生成しているジアルキニル錯体(Ⅳ)(R=Ph)に比べて容易に還元的脱離を起こすことは第1章で検討した(I),(Ⅳ)のモデル錯体の反応性から理解できる。

さらに触媒反応の機構をくわしく調べるために誘導期のない$(Ph_3P)_4Pd-CuI$触媒系においてそれぞれの触媒の濃度を変化させた時のジフェニルアセチレン生成の初速度を検討した。結果をFig. 6－2およびFig. 6－3に示す。

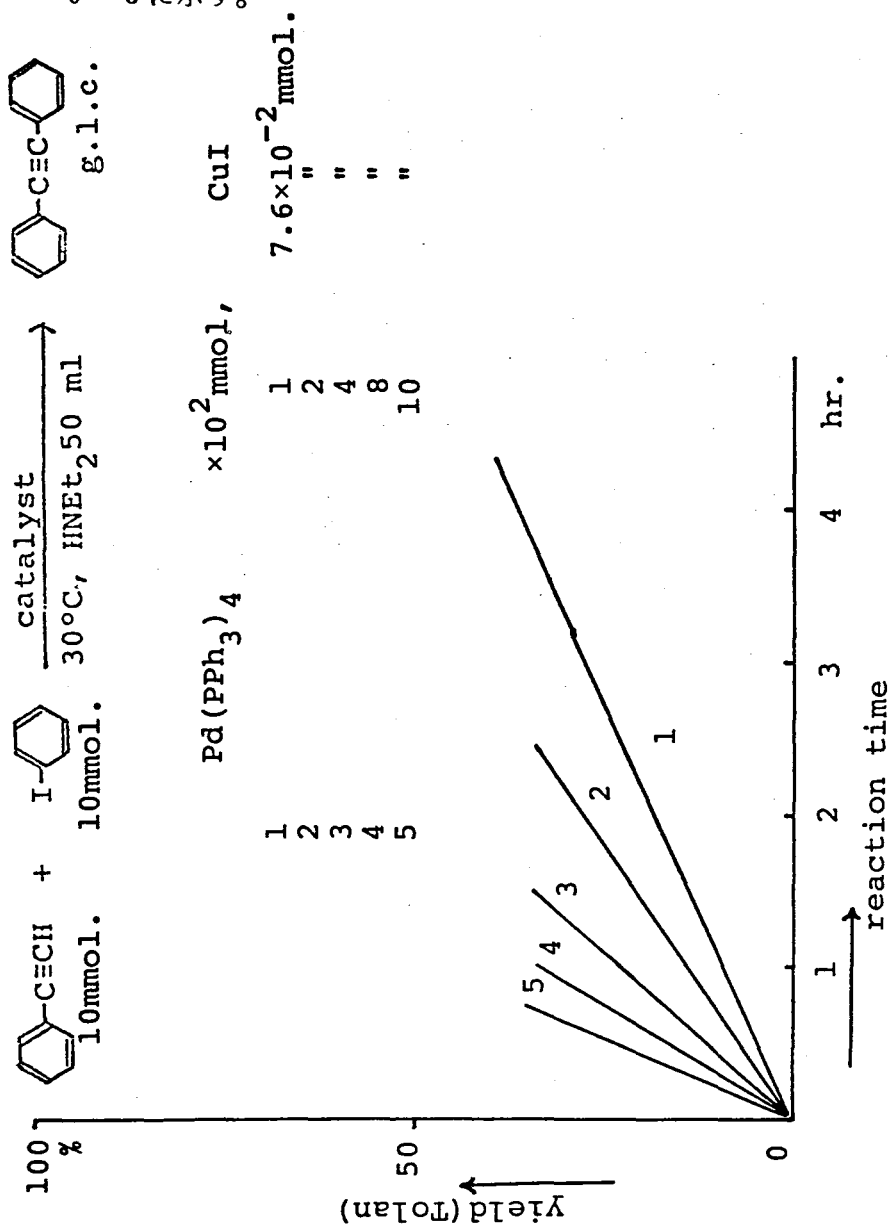


Fig 6－2

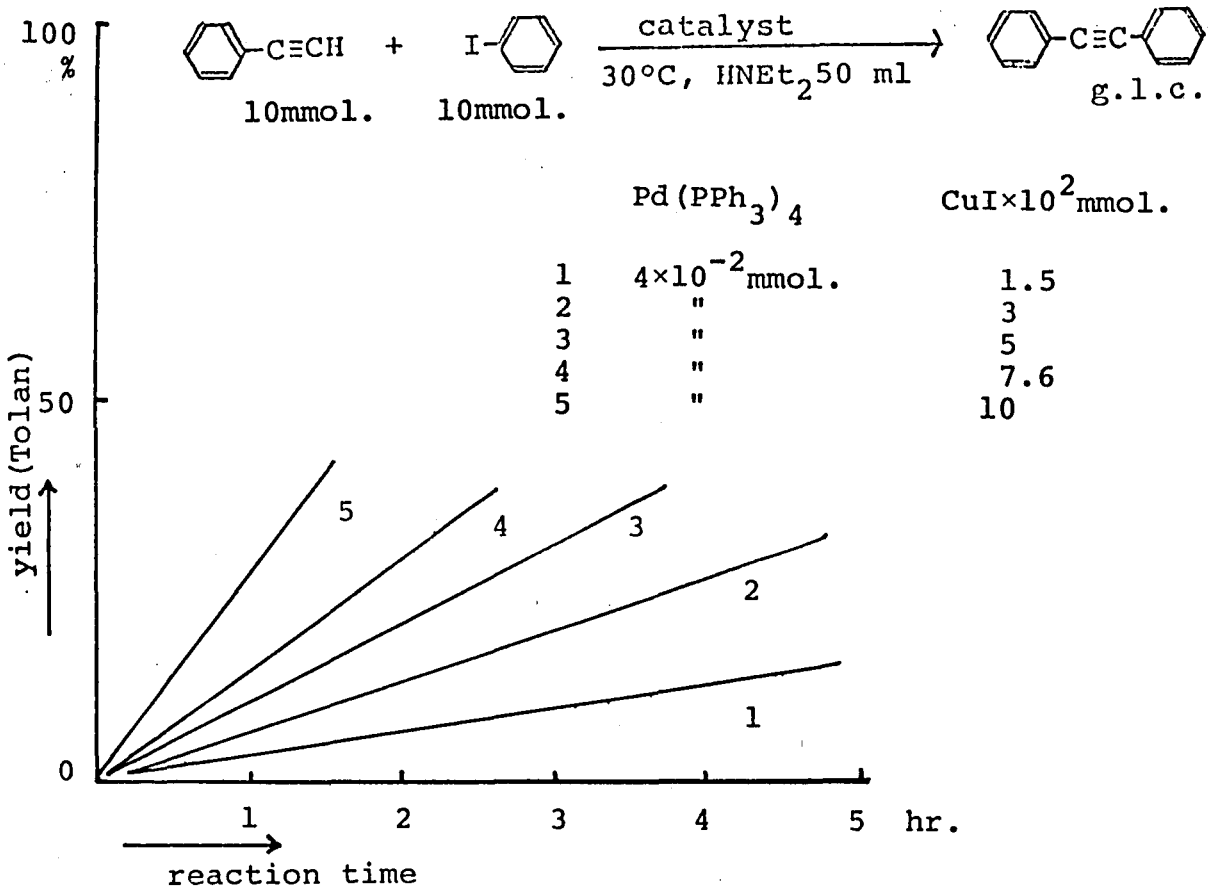
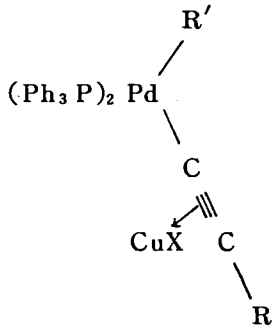

100
%
50
0
yield (Tolan)
C≡CH
+
I-
catalyst
30°C, HNEt2 50 ml
C≡C
g.l.c.
10mmol.
10mmol.
Pd(PPh3)4
CuI×10^2 mmol.
1 4×10^-2 mmol. 1.5
2 " 3
3 " 5
4 " 7.6
5 " 10
5
4
3
2
1
1
2
3
4
5
hr.
reaction time

Fig 6-3

Fig. 6－2より反応速度は$(Ph_3P)_2PdCl_2$触媒濃度について一次，またFig. 6－3よりCuI 触媒濃度について一次であることがわかった。この結果を Scheme 6－2の反応機構と対応させるとジフェニルアセチレン生成の律速段階はⅢ→Ⅰの銅触媒によるパラジウム－ハロゲン結合のアルキニル化反応であることが示唆される。しかし下図に示したような

ような相互作用の結果，Ⅰの還元的脱離反応が律速段階である可能性も否定できない。Scheme 6－2において酸化的付加が律速段階でないことははっきりしている。



Ⅰ′

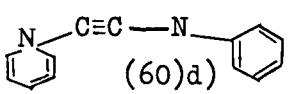
6－2－1－2　触媒反応の適用範囲の検討

種々の末端アセチレンとハロゲン化アリールおよびハロゲン化ビニルとのクロスカップリング反応の結果を Table 6－1に示す。

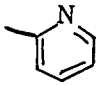
Table 6-1 Preparation of Acetylenes by $(ph_3P)_2PaCl_2$-CuI Catalyst in $NHEt_2$ Solution at Room Temperature

run	Halide (mmole)	Acetylene (mmole)	Solbent (ml)	Catalyst[a)]	Time (hr)	Product (Yield)[c)] (%)	M.p. or B.p. (°C)
I	PhI (10)	HC≡CH b)	(60)	A	(6)	PhC≡CPh (85)[d)]	
2	PhI (10)	PhC≡CH (10)	(20)	A	(3)	PhC≡CPh (90)	
3	PhI (20)	n-BuC≡CH (20)	(20)	A	(6)	n-BuC≡CPh (85)	
4	PhI (10)	$HOCH_2C{\equiv}CH$ (10)	(20)	A	(3)	$HoCH_2C{\equiv}CPh$ (80)	
5	$P\text{-}I_2C_6H_4$ (5)	PhC≡CH (10)	(20)	A	(3)	$PhC{\equiv}CC_6H_4C{=}CPh$ (98)	
6	$CH_2{=}CHBr$ (60)	PhC≡CH (40)	(60)	B	(3)	$PhC{\equiv}CCH{=}CH_2$ (91)	
7	$CH_2{=}CHBr$ (140)	$HOCH_2C{\equiv}CH$ (100)	(140)	B	(3)	$HOCH_2C{\equiv}CCH{=}CH_2$ (40)	

(Table 6-1-2 Continued)

run	Halide (mmole)	Acetylene (mmole)	Solvent (ml)	Catalyst	Time (hr)	Product(Yield) (%)	M.p. or B.p. (°C)
8	E-BrCH=CHPh (20)	HC≡CH b)	(20)	B	(6)	PhCH=CHC≡CCH=CHPh (95)[d]	m.p.131-2
9	E-BrCH=CHPh (10)	PhC≡CH (10)	(10)	A	(3)	E-PhC≡CCH=CHph (90)	m.p.99
10	E-BrCH=CHPh (20)	n-BuC≡CH (20)	(20)	A	(3)	n-BuC≡CCH=CHPh (85)	
11	E-BrCH=CHPh (40)	$HOCH_2C{\equiv}CH$ (40)	(40)	A	(3)	$HOCH_2C{\equiv}CCH{=}CHPh$ (70)	
12	$BrCH{=}CPh_2$ (5)	PhC≡CH (5)	(10)	A	(3)	$PhC{\equiv}CCH{=}CPh_2$ (99)	m.p.106-7
13	Br (30)	PhC≡CH (30)	(30)	A	(3)	PhC≡C (95)	b.p.90/1mmHg
14	Br (30)	$HOCH_2C{\equiv}CH$ (30)	(30)	A	(3)	$HOCH_2C{\equiv}C$ (70)	b.p.83/3mmHg
15	Br (20)	HC≡CH b)	(20)	B	(6)	 (60)d)	

(Table 6-1-3 Continued)

run	Halide (mmole)	Acetylene (mmole)	Solvent (ml)	Catalyst	Time (hr)	Product (Yield) (%) M.p. or B.p.
16	(40)	PhC≡CH (40)	(40)	A	(3)	PhC≡C  (99)
17	(30)	$HOCH_2C{\equiv}CH$ (30)	(30)	A	(3)	$HOCH_2C{\equiv}C$ (27) b.p. 125/3mmHg
18	$CH_2{=}CHCl$ (10ml)	PhC≡CH (40)	(40)	C	(40)	$PhC{\equiv}CCH{=}CH_2$ (90)
19	$CH_2{=}CHCl$ (14ml)	$HOCH_2C{\equiv}CH$ (100)	(40)	C	(40)	$HOCH_2C{\equiv}CCH{=}CH_2$ (40)
20	ClCH=CHCl (20)	PhC≡CH (40)	(40)	C	(40)	PhC≡CH=CHC≡CPh (85)
21	O-MeC_6H_4I (5)	PhC≡CH (7)	(35)	A	(3)	$PhC{\equiv}CC_6H_4Me$-O (95)[d]
22	O-$NH_2C_6H_4I$ (5)	PhC≡CH (7)	(35)	A	(3)	$PhC{\equiv}CC_6H_4NH_2$-O (90)[d]

a) Catalyst, A; 20mg of $(Ph_3P)_2PdCl_2$ and 20mg of CuI.

B; 60mg of $(Ph_3P)_2pdCl_2$ and 40mg of CuI.

C; 57mg of $(Ph_2PCH_2)_2PdCl_2$ and 40mg of CuI.

b) Gentle Stream of acetylene gas was passed during the reaction.

c) Yields are based on terminal acetylenes.

d) Yields are baseu on halides.

アセチレン，1－ヘキシン，プロパルギルアルコール，およびフェニルアセチレンなどの末端アセチレンに対してこの反応が適用できることがわかった。特にアセチレン（C_2H_2）は室温，常圧下でハロゲン化アリール，ハロゲン化ビニルと反応して対称ジアルキルアセチレンを高収率で与えることがわかった。（run 1,8,15）またプロパルギルアルコールのように水酸基を持った末端アセチレンも本反応に支障をきたさないことがわかった。（run 4,7,11,14,17）

ハロゲン化アルキルとしてはクロルベンゼン，ブロムベンゼンは室温下では反応しなかった。パラジウム0価錯体により酸化的付加しやすいヨウドベンゼン[11]は末端アセチレンと収率よく反応することがわかった。（run 1～4）また活性な2－ブロムピリジンも反応した。（run 15～17）ほとんどの臭化ビニルが反応するが（run 6～14）立体障害の大きなトリフェニルビニルブロミドはジエチルアミン還流下でも反応しなかった。これは触媒反応の中間体である〔trans－$(Ph_3P)_2Pd(CPh{=}CPh_2)(C{\equiv}CPh)$〕が安定で還元的脱離反応を起こさないためであることが(9)式のトリブチルホスフィン錯体のモデル反応より推測されを。

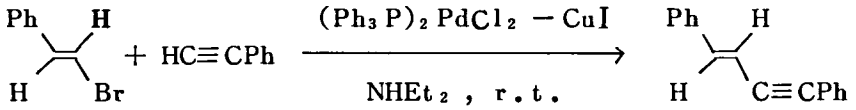
$$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C_2H_4) + BrCPh{=}CPh_2 \xrightarrow[\text{ether}]{} (n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CPh{=}CPh_2)$$

$$\xrightarrow[NHEt_2/CuI]{HC{\equiv}CPh} (n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CPh{=}CPh_2)(C{\equiv}CPh)$$

$$\xrightarrow[60℃]{DMAD} \text{no reaction} \qquad (9)$$

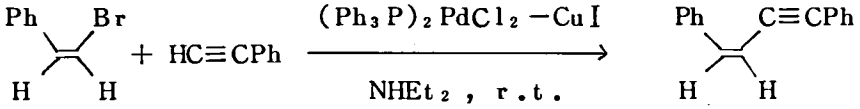
(9)式におけるエチニル化反応は$LiC{\equiv}CPh$では全く進行しないが$HC{\equiv}CPh-NHEt_2/CuI$系では収率よくジアルキル錯体〔trans－$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(CPh{=}CPh_2)(C{\equiv}CPh)$〕が得られた。このジアルキル錯体は非常に安定でDMADの存在下60℃に加熱しても全く変化しなかった。（第1章参照）

本反応において臭化ビニルの立体配位が保持されるかどうかを検討するため，Z－およびE－β－ブロムスチレンとフェニルアセチレンのクロスカップリング反応を行なった。原料および生成物のZ／Eの比は高速液体クロマトグラフィーで分析した。結果を(10)(11)式に示す。この結果より本反応におけるβ－ブロムスチレンの立体化学はほぼ保持されることがわかった。白金0価錯体へのE－β－ブロムスチレンの酸化的付加ではオレフィンの立体化学は保持されていることより[12] Scheme 6－2に示した各段階の反応（酸化的付加，還元的脱離）でビニル基の立体化学は保持されていることが推測される。



(10)

E／Z＝93／7　　E／Z＝94／6



(11)

Z／E＝91／9　　Z／E＝87／13

6－2－2　末端アセチレンと酸塩化物とのクロスカップリング反応

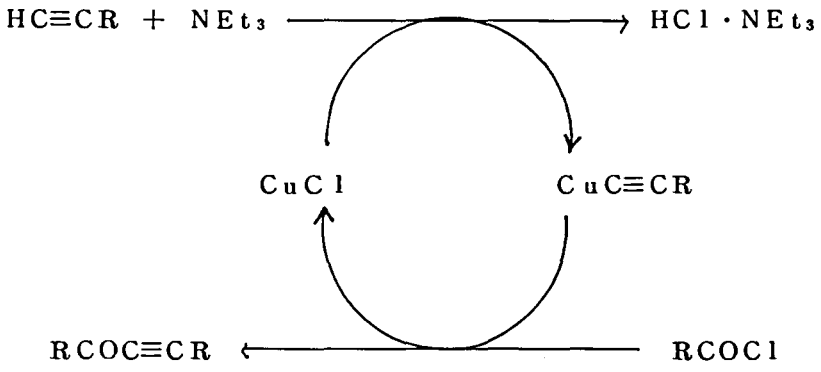
6－2－2－1　触媒系の検討

Ⅷ族低原子価金属錯体に酸化的付加しやすいハロゲン化物として，ハロゲン化ビニルやハロゲン化アリールの他に酸塩化物がある。[13] そこで酸塩化物と末端アセチレンのクロスカップリング反応を検討した。ジエチルアミンのような第二アミンは酸塩化物とただちに反応して酸アミドを生成するのでこの反応における脱ハロゲン化水素試薬として第三アミンのトリエチルアミンを用いた。塩化ベンゾイルとフェニルアセチレンの反応をCuI，$(Ph_3P)_2PdCl_2$，$(Ph_3P)_2PdCl_2$－CuI の三種の触媒系で検討した。結果を(12)式に示す。

$$\underset{10\text{mmole}}{PhCOCl} + \underset{10\text{mmole}}{HC{\equiv}CPh} \xrightarrow[NEt_3\ 20ml]{catalyst} PhCOC{\equiv}CPh + HCl\cdot NEt_3 \qquad (12)$$

catalyst	room. temp.		reflux	
	time	yield	time	yield
CuI (50mg)	15hr	17%	4hr	87%
$(Ph_3P)_2PdCl_2$ (20mg)	15	4	15	0
$(Ph_3P)_2PdCl_2$ (20mg), CuI (20mg)	15	96	2	95

(12)式の検討より酸塩化物のクロスカップリング反応においても $(Ph_3P)_2PdCl_2$ －CuI 触媒系が最も優れていることがわかった。興味あることに $(Ph_3P)_2PdCl_2$ 触媒単独では反応は全く進行しないがCuI 触媒単独では加熱時にかなりの収率でカップリング生成物が得られることがわかった。エチニル化銅は等モルの酸塩化物やハロゲン化アリールと容易に反応してカップリング生成物を与えることが知られているので[4)]，CuI 触媒単独での反応経路は Scheme 6－3 に示すようなものであると考えられる。



Scheme 6－3

一方，銅ーアルキニル結合と異なりパラジウムーアルキニル結合は酸塩化物では開裂しにくいことが(13)式のモデル実験より明らかになった。従って $(Ph_3P)_2PdCl_2$－CuI 系触媒では上述の Scheme 6－2 の機構で反応が進行しているものと考えられる。

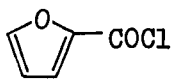
$$(n\text{-}Bu_3P)_2Pd(C{\equiv}CPh)_2 + PhCOCl \xrightarrow[NEt_3]{reflux} \text{no reaction} \qquad (13)$$

これらの2種の触媒 $(Ph_3P)_2PdCl_2$－CuI，CuI の反応機構には次のような大きな相異点がある。CuI 単独触媒ではまず末端アセチレンが触媒種と反応し次に酸塩化物が反応して生成物が得られる。(Scheme 6－3)一方，$(Ph_3P)_2PdCl_2$－CuI 触媒ではまず酸塩化物と主触媒であるパラジウム活性種が反応し、次に末端アセチレンがCuI 共触媒の助けをかりてこのパラジウム活性種と反応して生成物を与える。(Scheme 6－2)銅触媒とパラジウム触媒で機構が大きく異なっている例としては，他にも第4章で述べた末端アセチレンの直鎖二量化反応がある。Ib 族金属とⅧ族金属の反応性の違いを反映した興味深い例であろう。

6－2－2－2　触媒反応の適用範囲の検討

$(Ph_3P)_2PdCl_2$－CuI 触媒による種々の末端アセチレンと酸塩化物のカップリング反応の例を Table 6－2に示す。

Table 6-2 Preparation of 1-AlKynyl Ketones and 2-AlKynamides [a)]

run	Acetylene	Acyl Halide	Temp.	Time (hr)	Solvent[b)]	Yield[c)] (%)	M.p. or B.p. (lit. m.p. or b.p.)
1	PhC≡CH	PhCOCl	r.t.	15	A	96	m.p. 49-50° (49-50°) [20)]
2	PhC≡CH	PhCH=CHCOCl	r.t.	15	B	75	m.p. 73.5-74.0° (69-70°) [21)]
3	PhC≡CH		r.t.	15	B	80	m.p. 52.0-52.2°
4	PhC≡CH	t-BuCOCl	r.t.	15	C	79	b.p. 73°/1mmHg
5	PhC≡CH	i-PrCOCl	r.t.	15	A	76	b.p. 130°/3mmHg
6	PhC≡CH	Me_2NCOCl	90°	6	A[a)]	92	m.p. 100-100.5° (100°) [22)]
7	n-BuC≡CH	PhCOCl	r.t.	15	A	81	b.p. 146°/3mmHG (104°/1mmHg) [23)]
8	n-BuC≡CH	i-PrCOCl	50°	3	A	61	b.p. 75°/10mmHg
9	n-BuC≡CH	Me_2NCOCl	90°	6	A[a)]	40	b.p. 95°/0.5mmHg (87°/0.1mmHg) [24)]

a) Catalyst system: 20mg of $(Ph_3P_2)PdCl_2$ and 20mg of CuI.

b) Solvent system: A=40 ml of NEt_3 ; B=The solution of the organic chloride in 10 ml of beugene was added dropuirse to the solution of acetylenes and catalysts in 40 ml of NEt_3; C=40 ml of NEt_3 and 20 ml of pyridine.

c) Yields of isolated product obtained from the reaction of 1-alkyne (20 mmole) with organic chloride (20 mmole) in the solvent given.

d) The reaction is carried out in the presence of PPh_3 (27 mg) to avoid decomposition of palladium catalyst which may lead to a decrease in yield.

Table 6－2の結果より末端アセチレンの反応性は PhC≡CH>n－BuC≡CH であることがわかった。HC≡CH を反応させた場合は予期されたアセチレンジケトンは生成しなかった。これは一度生成したアセチレンジケトンが溶媒のジエチルアミンと反応するためであると考えられる。酸塩化物（RCOCl）の反応性は収率より

R：Ph>2－Furyl>PhCH=CH>i－Pr>t－Bu>NMe_2

であることがわかった。塩化－N，N－ジメチルカルバミン酸の場合はヨウ化銅と等モルのトリフェニルホスフィンを加えると生成物の収率はほぼ定量的になる。トリフェニルホスフィンが存在しない場合はパラジウム触媒が分解してパラジウム黒になるために収率が悪い。塩化アセチルとフェニルアセチレンの反応では対応するアセチレンケトンは得られなかった。塩化アセチルのα－水素とトリエチルアミンが反応してケテン生成などの副反応が起こるためであろう。

他にα－水素を持った酸塩化物として塩化イソブチロイルを試みたがこの場合は対応するアセチレンケトンが好収率で得られた。塩化イソブチロイル（Me_2 CHCOCl）のメチル基の立体障害により副反応のα－水素脱離が抑制されているためであると考えられる。一般に脂肪酸塩化物の反応性は低く反応には加熱を必要とする。また，クロル蟻酸エチルは反応しなかった。

6－2－3　他の類似反応との比較

クロスカップリング反応の一般的な反応経路である(3)式において本反応系は活性なGrignard 試薬やアルキルリチウムを用いないため，試薬や生成物に対する制約がすくなくケトンやアルコールなどの官能基を持ったアセチレン類の合成が可能になった。

末端アセチレンとハロゲン化ビニルやハロゲン化アリールなどの触媒的カップリング反応については本研究と相前後してHeck[14]等やCasser[15]のパラジウムトリフェニルホスフィン錯体だけを用いた例があるが1価銅塩を共触媒に使用した我々の触媒系では反応条件が温和で且つ収率がよい。さらにアセチレンガスとは常温常圧で反応する特徴がある。以上のような点において他の方法より我々の触媒系が数段と

優れていることがわかった。

6－3 実　験

反応はすべて窒素雰囲気中で行なった。

高速液体クロマトグラフィーは島津－Du Pont LC 830を使い，固定層には Permaphase ODS 2,1 φ×1 mカラムを用いた。1，4－ジフェニル－1－エン－3－インの分析には移動層にメタノール－水（65／35）を用いカラム入口圧は70kg／cm² で行なった。検出器は254nmの紫外線吸光光度計で測定した。NMRスペクトルは日立 Perkin－Elmer R－20を用いテトラメチルシランを内部標準として測定した。赤外スペクトルは日本分光 Jasco Model DC－402G Spectrophotometer を用いて測定した。マススペクトルはJMS－D100型二重収束質量分析計を用い試料は直接導入法で測定した。融点は柳本製MP－S2型微量融点測定装置を使用して測定し補正はしなかった。

ジフェニルアセチレン生成速度は次のように測定した。

1.020g（10mmole）のフェニルアセチレン，2.080g（10mmole）のヨウドベンゼン，0.308g（2mmole）のジフェニルを50mlのジエチルアミンに溶かし30℃の恒温槽に入れた。窒素気流中で所定の触媒を加え反応を開始した。シーラムキャップより注射器で1mlの反応溶液を抜き取り，減圧下ですみやかに溶媒を留去し5mlの水と5mlのn－ヘキサンを加え触媒を不活性化した後，ヘキサン溶液をサンプルビンに保存し，GLC（SG550カラム）で生成物を分析した。

(1) CuI 触媒による〔trans－$(n-Bu_3P)_2PdBr(CPh{=}CPh_2)$〕のフェニルエチニル化

0.845g，（1m mole）の〔$(n-Bu_3P)_2PdBr(CPh{=}CPh_2)$〕と0.306g，（3m mole）のフェニルアセチレンを20mlのジエチルアミンに溶かし，系を窒素置換した後，30mgのヨウ化第1銅[19]を加え室温（25℃）で1日かくはんした。反応後，アミンを減圧留去し50mlの水を加え錯体をベンゼンで抽出した。ベンゼン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し，アルミナカラムクロマトグラフィーで精製した。ヘキサン－ベンゼン（1：4）溶出部に0.840gの無色結晶が得られた。収率91％。m.p.110～111℃（メタノールより再結晶）

Calcd.for $C_{52}H_{74}P_2Pd$: C 72.00, H 8.60

Found : C 72.47, H 9.08

(2) 〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕－CuI 触媒によるジフェニルアセチレンの合成

(a) 新しく蒸留した2.40 g（10 m mole）のヨウドベンゼン，30 mgの〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕[10]，20 mgのよくすりつぶしたヨウ化銅[19]を60 mlの窒素置換したジエチルアミンに加え5分間かくはんした。このジエチルアミン溶液に室温下，マグネチックスターラーでかくはんしながらアセチレンガスをおだやかに通じた。6時間後，溶媒を減圧留去し，生成したアンモニウム塩を溶かすため50 mlの水を加え有機物をベンゼンで抽出した。塩化カルシウムで乾燥後，触媒を除くため約5 cmのアルミナカラムに通すと1.51 gの無色結晶が得られた。（m/e 178）

(b) 蒸留したての2.40 g（10mmole）のヨウドベンゼンと1.02 gのフェニルアセチレンを20 mlのジエチルアミンに溶かした。系を窒素置換した後30 mgの〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕および20 mgの粉末状ヨウ化銅を加え，室温で3時間かくはんした。以下，上と同様の操作で1.60 gのジフェニルアセチレンが得られた。

(3) 〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕－CuI 触媒による1－フェニル－1－ヘキシンの合成

4.80 g（20mmole）のヨウドベンゼンと1.64 g（20mmole）の1－ヘキシンを20 mlのジエチルアミンに溶かし系を窒素置換した後，30 mgの〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕と20 mgのCuI を加え室温下6時間かくはんした。溶媒を減圧留去し，50 mlの水を加え有機物をベンゼンで抽出し塩化カルシウムで乾燥後，ベンゼン溶液を東洋ろ紙No.131でろ過し減圧蒸留すると沸点110－115℃／15 mmHg に2.69 gの1－フェニル－1－ヘキシン（m／e 158）が得られた。

(4) 〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕－CuI 触媒によるZ－1，4－ジフェニル－ブター1－エン－3－インの合成

文献記載の方法で得られたZ－ω－ブロムスチレン（高速液体クロマトグラフィーによるZ，E－異性体の吸収面積比91：9）1.73 g（10mmole）とフェニルアセチレン（10mmole）を10 mlのジエチルアミンに溶かし30 mgの〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕と20 mgのCuI を加え室温下3時間かくはんした。溶媒を減

圧留去し５０㎖の水を加え有機物をベンゼンで抽出，乾燥後，短いアルミナカラムクロマトグラフィーで精製した。1.８３ｇの油状物質が得られた。このものを一部メチルアルコールに溶かし高速液体クロマトグラフィーで分析するとＺ体とＥ体の紫外線吸収面精比が８７／１３である１，４－ジフェニルブター１－エン－３－インであることがわかった。

(5) 〔$(Ph_2PCH_2)_2PdCl_2$〕－CuＩ 触媒による１－フェニルブター１－イン－３－エンの合成

１００㎖のカラスオートクーブ中に4.０８ｇ（４０mmole）のフェニルアセチレン，４０㎖のジエチルアミン，３８㎎（0.2mmole）のCuＩ，５７㎎（0.1mmole）の〔$(Ph_2PCH_2)_2PdCl_2$〕を入れ，オートクレーブをドライアイスーアセトン浴で冷却し，ボンベより１０㎖の塩化ビニルモノマーを導入した。室温中，４０時間かくはんした後，常法により生成物を単離した。b.p.９５℃／２０㎜Hｇ

(6) CuＩ 触媒による１，３－ジフェニル－プロパ－１－オン－２－インの合成

1.０２ｇのフェニルアセチレンと1.４１ｇの塩化ベンゾイルを２０㎖のトリエチルアミンに溶かし，系を窒素置換した後，細かく砕いた５０㎎のヨウ化銅を加えかくはんしながら４時間加熱還流させた。反応溶液を冷却した後，２０㎖のメチルアルコールを加え溶媒をエバポレーターで留去し５０㎖の水を加えアンモニウム塩を溶かした後ベンゼンで有機物を抽出した。短いアルミナカラムクロマトグラフィーのベンゼン溶出部に2.６６ｇの淡黄色結晶，１，３－ジフェニル－プロパ－１－オン－2－インが得られた。（８７％）融点４９－５０℃（ヘキサンから再結晶）

(7) 〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕－CuＩ－PPh_3 触媒によるＮ，Ｎ－ジメチル－１－フェニルプロピオール酸アミドの合成

４０㎖のトリエチルアミンに２６㎎のトリフェニルホスフィン，２０㎎のヨウ化銅，２０㎎の〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕，2.０４ｇのフェニルアセチレン，2.１６ｇの塩化－Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバミルを加え９０℃に６時間加熱した。溶媒を留去した後５０㎖の水を加え，有機物をベンゼンで抽出した。アルミナカラムクロマトグラフィーのベンゼン－酢酸エチル（９：１）溶出部に1.５８ｇの無色結晶が得られた。（９２％）融点１００.0～１００.5℃（ヘキサンから再結晶）

(8) 〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕－CuI 触媒による２－メチル－５－フェニルペンタ－４－イン－３－オンの合成

２０㎎の〔$(Ph_3P)_2PdCl_2$〕，２０㎎のヨウ化銅，2.０４ｇのフェニルアセチレン，2.１２ｇの塩化イソブチロイルを２０㎖のトリエチルアミンに溶かし室温で，１５時間かくはんした。反応後，溶媒を留去して５０㎖の水を加え生成物をベンゼンで抽出し，シリカゲルカラムクロマトグラフィーのベンゼン溶出部を減圧蒸留すると１１６～１３２℃／３㎜Hｇに2.６２ｇ（７６％）の生成物が得られた。元素分析値その他のデーターは Table ６－３にまとめて示す。

Table 6-3 Characterization of Acetylenes

Acetylene	m.p. on b.p.	Found (Calcd.) Analysis (%) C	H	N	Mass Spectra (m/e)	IR Spectra $(Cm)^{-1}$
2,2-Dimethyl-5-phenylpenta-4-yne-3-one	b.p. 73°/1mmHg				186	2190,1670.
$C_{19}H_{18}N_4O_4$ a)	m.p. 202-203.50°	62.08 (62.29)	4.75 (4.95)	15.40 (15.29)		
2-Methyl-5-phenylpenta-4-yne-3-one	b.p. 116-132°/5mmHg				172	2190,1675.
$C_{18}H_{16}N_4O_4$ a)	m.p. 164.5-165°	61.34 (61.36)	4.38 (4.58)	15.86 (15.90)		
2-Methylnona-4-yne-3-one	b.p. 75°/1mmHg				152	2200,1680.
$C_{16}H_{20}N_4O_4$ a)	m.p. 68°	57.69 (57.82)	5.99 (6.07)	16.70 (16.86)		
1-(2-Furyl)-3-Phenylpropa-2-yne-1-one	m.p. 52.0-52.2	79.62 (79.58)	3.90 (4.11)	(-)	196	2190,1620.

a) 2,4- Dinitrophenylhydrazone derivatives of the above compounds.

References

1)a) K. Tamao, K. Sumitani, and K. Kumada, J. Am, Chem. Soc., 94, 4374 (1972); K. Tamao, Y. Kiso, K. Sumitani, ibid., 94 9268 (1972).

b) K. Tamao, M. Zembayashi, Y. Kiso, and K. Kumada, J. Organometal. Chem., 55, C91 (1973).

c) R. J. P. Corriu and J. P. Masse, J.C.S. Chem. Comm., 144 (1972).

d) A. A. Millard and M. W. Rathke, J. Am. Chem. Soc., 99, 4833 (1977).

2)a) M. Tamura and J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 93, 1487 (1971).

b) R. S. Smith and J. K. Kochi, J. Org, Chem., 41, 502 (1976).

c) S. M. Neumann and J. K. Koche, ibid., 40, 599 (1975).

3)a) M. Yamamura, I. Moritani, and S. Murahashi, J. Organometal. Chem., 91, C39 (1975).

b) A. O. King, N. Okukado, and E. Negishi, J. C. S. Chem. Comm., 683 (1977); A. O. Kingand E. Negishi, J. Org, Chem., 43, 359 (1978).

4)a) G. H. Posner, Org. Reactions, 22, 253 (1975).

b) T. F. Rutledge, " Acetylenic Compouads ". Reingold Book Coorporation, New York, p.86 (1968).

5)a) L. S. Hegedus, P. M. Kendall, S. M. Lo, and J. R. Sheats, J. Am. Chem. Soc., 97, 5448 (1975).

b) J. Schwartz, D. W. Hart, and J. L. Holden, J. Am. Chem. Soc., 94, 1269 (1972).

c) M. F. Semmelhack and L. Ryono, Tetrahedron Lett., 2628 (1973).

6)a) R. Cramer and D. R. Coulson, J. Org. Chem., 40, 2267 (1975).

b) L. Casser and M. Foa, J. Organometal. Chem., 74, 75 (1974); L. Casser and M. Foa, ibid., 51, 381 (1973).

c) M. F. Semmelhack, R. D. Stauffer, and T. D. Rogerson, etrahedron Lett., 4519 (1973).

d) Y. Hirusawa, M. Oku, and K. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jappan, 30, 667 (1957).

e) N. G. Rapino, Ph. D. Thesis, Unb. of Toledo, (1971).

f) E. C. Hughes, F. Veatch, and V. Elersich, Ind. Eng. Chem., 42, 787 (1950).

7) I. Kaneko, Ph. D. Thesis, Osaka Uni. (1972).

8) Y. Fujikura, Ph. D. Thesis, Osaka Uni. (1974).

9) K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, and N. Hagihara, J. C. S. Chem. Comm., 291 (1977).

10) F. R. Hartley, Organometal, Chem. Rev. A, 6, 119 (1970).

11) G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc., 96, 2360 (1974).

12) J. Rajaram, R. G. Reason, and J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 96, 2103 (1974).

13) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto, and K. Ataka, J. Am. Chem. Soc., 95, 8180 (1973).

14) H. A. Dieck and F. R. Heck, J. Organometal. Chem., 93, 259 (1975).

15) L. Casser, J. Organometal. Chem., 93, 253 (1975).

16) K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. Hagihara, Tetrahedron Lett., 4467 (1975).

17) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, Synthesis, 777 (1977).

第７章　ビス（トリアルキルホスフィン）ニッケル(Ⅱ)、パラジウム(Ⅱ)、および白金(Ⅱ)錯体のマススペクトル

７－１　序

有機金属錯体のマススペクトルについては錯体の不安定性や分析計の汚染に対する懸念から系統的研究例はほとんどない。本章ではニッケル，パラジウム，および白金２価のビスホスフィン四配位錯体．L_2MX_2，L_2MRX，L_2MR_2の一連のマススペクトルを系統的に測定した結果について述べる。またこれらの錯体のフラグメンテーションのパターンと錯体の構造および反応性などの相関関係について議論する。

７－２　結果と考察

７－２－１　ビス（トリアルキルホスフィン）金属ジハロゲン錯体〔L_2MX_2〕のマススペクトル

不安定なアルキル錯体を検討する前に，より安定な金属ジハロゲン錯体について調べた。各スペクトルに共通して見られる特徴的なピークをTable ７－１に示す。

これらの安定な金属ジハロゲン錯体においても既に分子イオンピーク（P^+）のの強度は他のフラグメントピークの強度に比べて弱い。白金，パラジウム，ニッケルはいずれも多同位体元素なので金属を含んでいるイオンピークは特徴的なパターンを示す。（Fig ７－１～Fig ７－３参照）分子イオンピークおよび含金属フラグメントピーク（$[L_2MX]^+$，$[L_2M]^+$）の強度はいずれも中心金属(M)が白金，パラジウム，ニッケルの順に減少する。最も特徴的なピークは転位イオンピークである$[LX]^+$である。このホスホニウムイオンピークは中心金属の種類（（白金，パラジウム，ニッケル）および錯体の形（テトラヘドラル，シス，トランス）にかかわらず出現し，〔$NiBr_2(n\text{-}Bu_3P)_2$〕以外の錯体では基準ピークとして観測される。

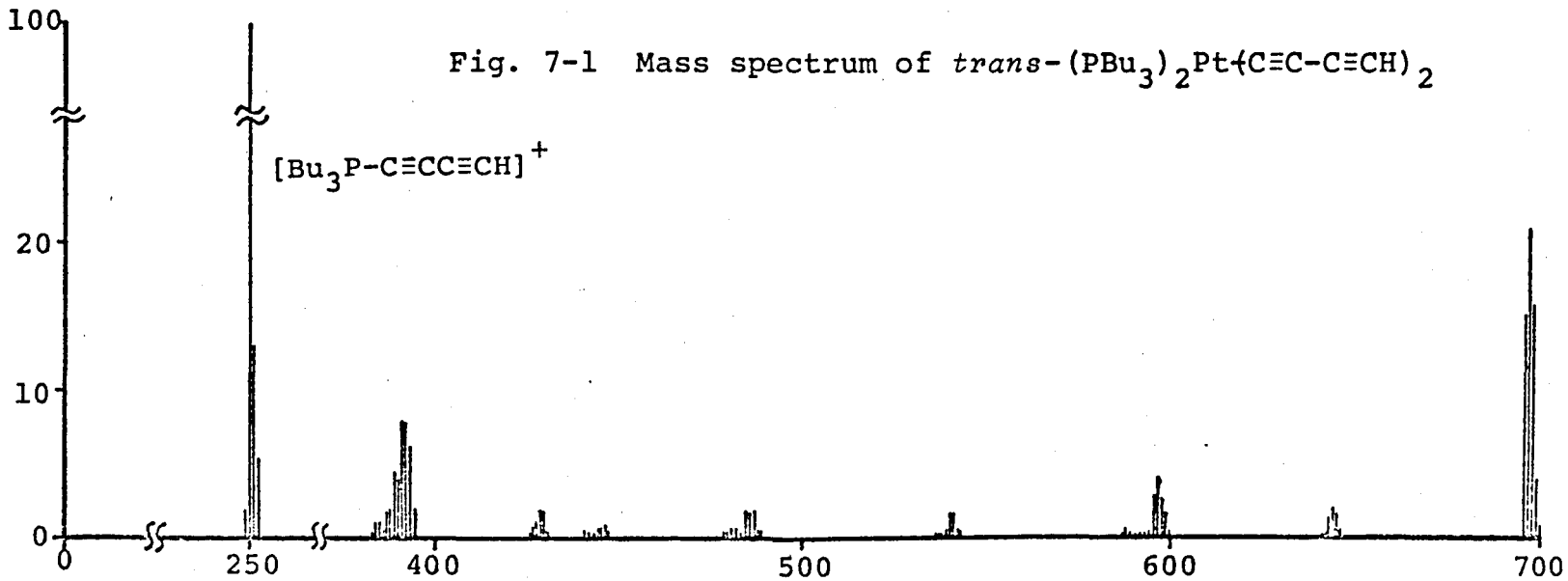


Fig. 7-1 Mass spectrum of *trans*-$(PBu_3)_2Pt(C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH)_2$

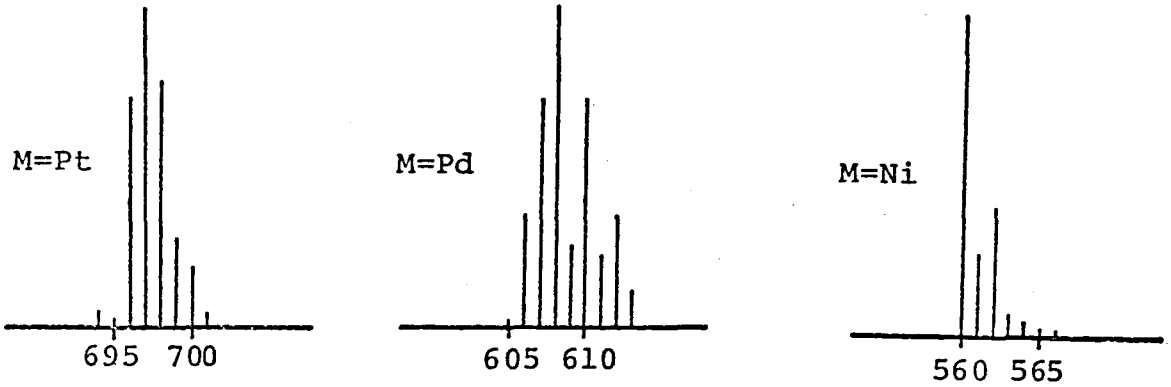


Fig. 7-2 Parent peaks of *trans*-$(PBu_3)_2M\{C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH)_2$

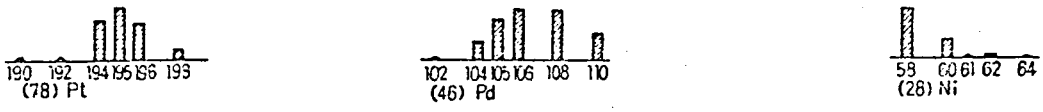
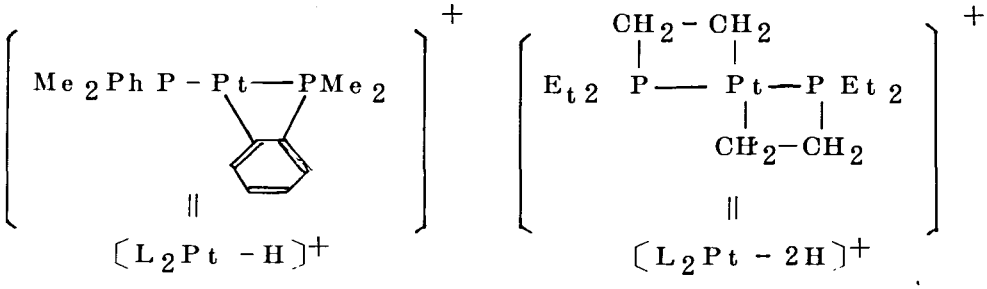


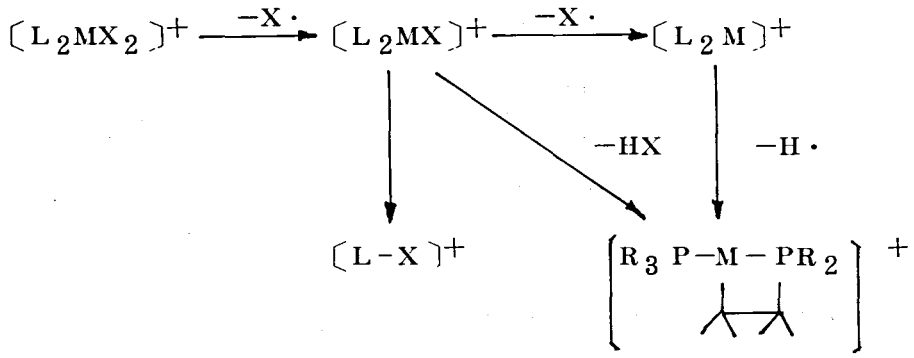
Fig. 7-3 Natural Abandance of Metals

パラジウム錯体では〔L_2Pd〕$^+$ピークが一般に観測されているが，白金錯体においてはむしろ〔L_2Pt-H〕$^+$，〔L_2Pt-2H〕$^+$ピークがより強いピークとなっていることが知られている。[1] これらのフラグメントイオンの構造は下に示すようなホスフィン配位子がオルトメタレーションしたものと考えられている。



Scheme 7－1に金属ジハロゲン錯体〔L_2MX_2〕の一般的なフラグメンテーションパターンを示す。

トリフェニルホスフィン錯体 trans－〔$(Ph_3P)_2MC\ell_2$〕(M=Ni, Pd,Pt)のマススペクトルは〔PPh_3〕$^+$が強く明確な〔$Ph_3PC\ell$〕$^+$は検出されなかった。



Scheme 7－1 Fragmentation Patten of 〔L_2MX_2〕$^+$

7－2－2 トランスービス(トリアルキルホスフィン)金属アルキルハロゲン錯体〔L_2MRX〕のマススペクトル

結果をTable 7－2に示す。

分子イオン強度は金属ジハロゲン錯体同様，パラジウム錯体より白金錯体の方が強く，前者ではしばしば観測できない。このタイプの錯体のマススペクトルの中で最も特徴的なピークは2種類のホスホニウムイオン〔LR〕$^+$および〔LX〕$^+$に対応するピークである。一般に〔LR〕$^+$ピークは〔LX〕$^+$ピークより2～10倍強く，ほとんどの場合基準ピークになっている。

〔L_2MX〕$^+$ピークおよび〔L_2MR〕$^+$ピークはホスホニウムイオンピーク〔LX〕$^+$および〔LR〕$^+$に比べてはるかに小さく、しばしば観測されない。中でも〔L_2MR〕$^+$ピークは特に小さい。

これらの事実は分子イオン〔L_2MRX〕$^+$におけるM－C結合とM－X結合の安定性の差で説明できる。

Table 7-1 Mass Spectra of Bis(trialkylphosphine) dihalogene-metal, $[L_2MX_2]$

Complex				Relative Intensities				
M	L	X	Configuration	$[P]^+$	$[L_2MX]^+$	$[L_2M]^+$	$[LM]^+$	$[LX]^+$
Ni	n-Bu_3P	Br	tetrahedral	0	0	0	0	100
Pd	Et_3P	Cℓ	trans	2	0	0.6 0.8[a]	0	100
Pd	n-Bu_3P	Cℓ	trans	0.3	0	0	2.2[a]	100
Pd	Et_3P	Br	trans	2	0.3	1 [a]	0	100
Pd	n-Bu_3P	CN	trans	3	1 [a]	0	0	100
Pt	Et_3P	Cℓ	trans	7	0.8	2 [b]	3 [b]	100
Pt	Et_3P	Cℓ	cis	10	2	3 [b]	5 [b]	100
Pt	n-Bu_3P	Cℓ	cis	10	0.6	5 [a] 6 [b]	0	100
Pt	Me_2PhP	Cℓ	cis	19	11	11 [a]	21 [a]	100

a) $[L_2M - H]^+$

b) $[L_2M - 2H]^+$

Table 7-2 Mass Spectra of trans-Bis(trialkylphoshine) alkylhalogenemetal, $[L_2MRX]$

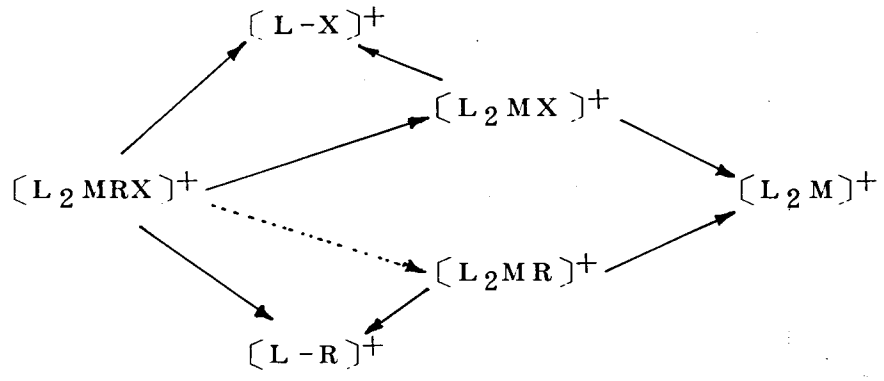
Complex				Relative Intensities							
M	L	X	R	$[P]^+$	$[L_2MR]^+$	$[L_2MX]^+$	$[L_2M]^+$	$[LM]^+$	$[LX]^+$	$[LR]^+$	$[RX]^+$
Pd	Et_3P	I	Me	0.7	0	6	19 22[a]	4[a]	12	100	70
Pd	$n\text{-}Bu_3P$	Cl	C≡CPh	0	0	0	0	3[a]	7	100	0
Pd	$n\text{-}Bu_3P$	Br	$CH{=}CPh_2$	0	0	0	0.8[b]	5 6[a]	60	100	15
Pd	Et_3P	Br	$CPh{=}CPh_2$	2	0	0	19	0	25	100	60
Pd	Et_3P	Cl	CE=CEH	0.04	0	0.5	7	0	40	100	0
Pd	Et_3P	I	CE=CEMe	1	17	3	23	0	29	100	107
Pd	Et_3P	Cl	CE=CEC≡CPh	0	0	0	0	0	46	100	0
Pd	$n\text{-}Bu_3P$	Cl	CE=CEC≡CPh	0	0	0	0.7	3[a]	22	100	0
Pd	$n\text{-}Bu_3P$	Br	CE=CEC≡CPh	0	0	0	1	3[a]	15	100	0
Pd	Et_3P	I	CE=CEC≡CPh	2	5	7	4 5[a]	0	15	100	2
Pd	Et_3P	Br	CE=CEC≡CMe	0.2	0.6	0	3	0	42	100	0
Pt	Et_3P	Cl	H	3	0	0	25	16[a]	6	98	-
Pt	Me_3P	Cl	$C_6H_4F\text{-}m$	3	0	2	100	32[a]	12	68	0
Pt	Et_3P	Cl	C≡CPh	0	0	0	0	5[a]	21	100	0
Pt	Et_3P	Cl	CE=CEH	16	5	12	39	23	16	100	0

a) $(LM - H)^+$ or $(L_2M - H)^+$

b) $(L_2M - 2H)^+$

このような中心金属が3価のカチオン錯体と2価の中性錯体〔L_2MRX〕のM－C結合とM－X結合の反応性の差（たとえば〔L_2MRX〕へのDMADの挿入反応，第2章参照）は同じ傾向にある。

モノアルキル錯体の一般的なフラブメンテーションパターンをSchcme 7－2に示す。



Scheme 7－2　Fragmentation Pattern of trans－〔L_2MRX〕$^+$

7－2－3　トランス－ビス（トリアルキルホスフィン）ジアルキル金属錯体 trans－〔L_2MRR'〕のマススペクトル

結果をTable 7－3に示す。

パラジウムジアルキル錯体の分子イオンピーク（P^+）の強度は弱いがホスホニウムイオン〔LR〕$^+$，〔LR′〕$^+$のピーク強度は非常に強い。これらピークは、非対称型ジアルキル錯体のアルキル基の構造を決定するのに非常に有用である。[2)] また二つのアルキル基の分子内カップリング生成物イオン〔RR′〕$^+$もかなりの強度で観察された。フラグメンテーションは10^{-5}～10^{-6} mm Hgの高真空下での一分子分解反応であるからトランス－ジアルキル錯体カチオン trans－〔L_2MRR'〕$^+$から直接〔RR〕$^+$を生成する経路は考えられない。これはScheme7-3に示すように分子イオン trans－〔L_2MRR'〕$^+$が先にシスカチオン cis〔L_2MRR'〕$^+$に異性化した後，アルキル基の協奏的シス脱離の結果生成したものと考えられる。

Table 7-3 Mass Spectra of trans-Bis(trialkylphosphine)dialkylmetal

$[L_2MR^1R^2]$

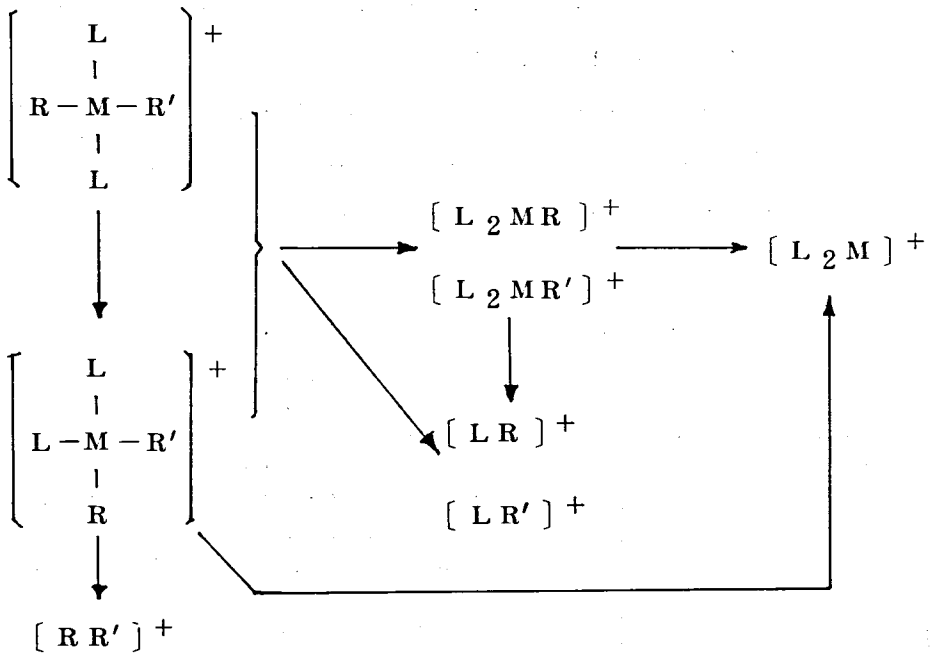
Complex				Relative Intensities						
M	L	R^1	R^2	$[P]^+$	$[L_2MR^1]^+$	$[L_2MR^2]^+$	$[L_2M]^+$	$[LR^1]^+$	$[LR^2]^+$	$[R^1R^2]^+$
Ni	n-Bu_3P	C≡CH	C≡CH	12	0	—	8	100	—	—
Pd	n-Bu_3P	Ph	Ph	0.06	2	—	3	100	—	—
Pd	Et_3P	C≡CPh	C≡CPh	2	0	—	1	100	—	8
Pd	n-Bu_3P	C≡CC≡CH	C≡CC≡CH	3	0	—	0.5	100	—	—
Pd	n-Bu_3P	C≡CCF_3	C≡CCF_3	0.6	0	—	0	100	—	0
Pt	n-Bu_3P	Ph	Ph	3	8	—	69	92	—	100
Pd	Et_3P	C≡CPh	CH=CPh_2	0	0	0	3[a]	100	63	71
Pd	Et_3P	C≡CPh	CE=CEH	0.09	0.07	0	1.5	100	5	14
Pt	Et_3P	C≡CPh	CE=CEH	10	0.8	0.9	42	100	5	0
Pt	n-Bu_3P	Ph	p-C_6H_4F	3	10	7	80	63	64	40
Pt	n-Bu_3P	C≡CPh	Ph	5	0	0	17[a]	100	46	26
Pt	Eu_3P	C≡CPh	H	11	0	0	73	100	73	91

a) $[L_2M-H]^+$

白金ジアルキニル錯体〔$L_2Pt(C{\equiv}CR)_2$〕におけるシス，トランス両異性体のマススペクトルの比較をTable 7-4に示す。この比較から明らかなように，トランス体に比べシス体のアルキルカップリング生成物イオン〔$RC{\equiv}C-C{\equiv}CR$〕$^+$の強度は大きい。この事実よりもScheme 7-3に示した trans〔L_2MRR'〕$^+$ cis〔L_2MRR'〕$^+$ 〔RR'〕$^+$の分解経路が支持されよう。

Table 7-4 Mass Spectra of cis-and trans-〔$L_2Pt(C{\equiv}CR)_2$〕

Complex L	R		Relative Intensities $[P]^+$	$[L_2Pt]^+$	$[LC{\equiv}CR]^+$	$[(RC{\equiv}C)_2]^+$
n-Bu_3P	H	cis	—	62.5	100	31.3
n-Bu_3P	H	trans	1.0	2.8	100	0.8
n-Bu_3P	C≡CH	cis	20.9	125	100	38.1
n-Bu_3P	C≡CH	trans	33.9	7.3	100	1.6
PEt_3	H	cis	6.0	182	100	45.8
PEt_3	H	trans	19.4	—	100	7.8
PEt_3	Ph	cis	16.1	3.2	100	8.9
PEt_3	Ph	trans	13.7	1.0	100	6.7



Scheme 7-3 Fragmentation Pattern of trans-$[L_2MRR']^+$

7－2－4　分子イオンと他の類似錯体の反応性の比較

ここで検討した錯体はすべてd^8－2価錯体でありその電子配置として非結合性のd軌道をHOMOに持っている。[3] 有機化合物のマススペクトルでは分子イオンはフラグメンテーションを起こす前に最も安定な電子配置に電子がすみやかに再配列されることが知られており，このことは金属錯体においても同様に適用できると考えられる。従って普通のd^8－錯体の分子イオンはそのHOMOのd電子が1つ飛ばされたd^7－電子配置を持っており，中心金属の形式的酸化数は3価であると考えられる。一方，最近のd^8－アルキル錯体の還元的脱離の研究において，この反応の遷移状態，もしくは極限的な活性化状態は中心金属が一電子酸化された，d^7－カチオン錯体ではないかという考えが呈出され，[4] 種々の方法で酸化されたd^7－カチオン錯体の反応性が検討されている。[5] （第1章参照） その中で下式に示すようなニッケルジアルキル錯体の高原子価金属塩による酸化反応において，[5a] 通常の還元的脱離反応の生成物の他に，アルキル基とホスフィン配位子のカップリ

ング生成物であるホスホニウムイオンが検出されたことはマススペクトルのフラグメントパターンと対応していて，d^7－カチオン錯体に特有な反応性として注目される。またモノアルキル錯体〔L_2MRX〕より

$$\mathrm{trans}\text{-}(Et_3P)_2Ni(C_6H_4OMe\text{-}o)_2 \xrightarrow[IrCl_6^{2-}]{} [Et_3PC_6H_4OMe\text{-}o]^+ + (C_6H_4OMe\text{-}o)_2$$

$$\mathrm{trans}\text{-}(Et_3P)_2NiBr(C_6H_4OMe\text{-}o)_2 \xrightarrow[Tl(TFA)_3\ (TFA=OCOCF_3)]{} [Et_3P(C_6H_4OMe\text{-}o)]^+$$

ホスホニウム塩を生成する反応もマススペクトル以外に数例知られているが[6]いずれも弱い酸化的条件での反応である。

7－3 結　論

ビス（トリアルキルホスフィン）金属アルキル錯体〔L_2MRR'〕および〔L_2MRX〕のマススペクトルを検討した結果，分子イオンピークの他に特徴的な再配列イオンとしてホスホニウムイオンピーク〔LR〕$^+$，〔LR'〕$^+$，〔LX〕$^+$が観測されることがわかった。これらのホスホニウムイオンピークは特に非常対称ジアルキル錯体の構造決定には有用であることがわかった。

7－4 実　　験

測定は日本電子ＪＭＳ－Ｄ１００型二重収束質量分析計を用い，直接導入法によった。測定条件は次の通りである。サンプル温度：３５～４５℃，イオン化室温度：１５０～２５０℃，圧力：1×10^{-6}～5×10^{-6}mm Hg，イオン化電圧：75 eV.

測定した錯体の合成法，性質は１章～６章に述べた通りである。各錯体のスペクトルを以下に示す。白金，パラジウム，ニッケルは多同位体元素であり天然存在比はＦｉｇ　７－３に示す通りである。各イオンのピーク強度は ^{195}Pt，^{106}Pd，^{58}Ni，および ^{35}Cℓ，^{79}Br よりなるイオン強度を示してある。質量差が１の２つの含金属イオンピーク M^+，$(M-1)^+$ が重なっている場合は M^+ に相当する全ピーク強度をそのまま表示した。質量数の横についている星印は含金属ピークであることを示す。また $[P]^+$ は分子イオン，Ｌはトリアルキルホスフィン，Ｅはカルボメトキシ基を示す略号として用いた。

(1) tetrahedral$(n\text{-}Bu_3P)_2NiBr_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
326	3	
281	25	$[LBr]^+$
257	1	
218	12	
203	20	$[LH]^+$
202	100	$[L]^+$
201	20	$[L-H]^+$
189	31	
173	—	
160	56	
146	—	
131	—	
118	—	
110	69	
104	—	

(2) trans$(Et_3P)_2PdCl_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
412*	2	$[P]^+$
354	1	
343*	0.9	$[L_2PdH]^+$
342*	0.6	$[L_2Pd]^+$
341*	0.8	$[L_2Pd-H]^+$
326	7	

311*	0.7	
218	5	
167*	4	
153	100	$[LCl]^+$
149	10	
119	14	$[LH]^+$
118	31	$[L]^+$
117	9	$[L-H]^+$
110	—	

(3) trans$(n\text{-}Bu_3P)_2PdCl_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
580*	0.3	$[P]^+$
326*	1.4	
307*	2.2	$[PdL-H]^+$
251*	4	$[PdL-H-C_4IH_8]^+$
237	100	$[LCl]^+$
203	15	$[LH]^+$
202	40	$[L]^+$
201	14	$[L-H]^+$
173	76	
160	17	
146	40	
145	16	
12		
131	45	
118	68	$[PHBu_2]^+$
104	—	

(4) trans$(Et_3P)_2PdBr_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
500*	2	$[P]^+$
421*	0.3	$[L_2PdBr]^+$
393*	0.3	$[L_2PdBr-C_2H_4]^+$
341*	1	$[L_2Pd-H]^+$
313*	1	$[L_2Pd-H-C_2H_4]^+$
311*	1	
285*	1	$[L_2Pd-H-2C_2H_4]^+$
283*	0.9	
275*	1	
247*	2	
206	9	
197	100	$[LBr]^+$
177*	6	
145	4	
128	4	
119	19	$[LH]^+$
118	17	$[L]^+$
117	13	$[L-H]^+$
103	7	

(5) trans$(Bu_3P)_2Pd(CN)_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
562*	3	$[P]^+$
535*	1	$[P-HCN]^+$
479*	1	

388	5	
354	14	
311	5	
298	5	
279	39	
228	100	$[LCN]^+$
219	12	
202	47	$[L]^+$
186	22	
173	70	
160	28	
149	30	
146	45	
131	41	
118	67	
104	72	

(6) trans$(Et_3P)_2PtCl_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
501*	7	$[P]^+$
466*	0.8	$[L_2PtCl]^+$
437*	1	$[L_2PtCl-H-C_2H_4]^+$
429*	2	$[L_2Pt-2H]^+$
401*	2	$[L_2Pt-2H-C_2H_4]^+$
369*	2	
341*	2	
311*	3	$[LPt-2H]^+$

283*	4	$[LPt-2H-C_2H_4]^+$
255*	3	$[LPt-2H-2C_2H_4]^+$
227*	0.4	$[LPt-2H-3C_2H_4]^+$
177	1	
153	100	$[LCl]^+$
151	2	
149	3	
119	22	$[LH]^+$
118	—	$[L]^+$
117	12	$[L-H]^+$
103	13	
90	120	$[PHEt_2]$
75	18	
62	—	$[PH_2Et]$

(7) $cis(Et_3P)_2PtCl_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
501*	10	$[P]^+$
466*	2	$[L_2PtCl]^+$
437*	2	$[L_2PtCl-H-C_2H_4]^+$
429*	3	$[L_2Pt-2H]^+$
401*	4	$[L_2Pt-2H-C_2H_4]^+$
369*	3	
354	3	
341*	4	
326	3	
311*	5	$[LPt-2H]^+$

283*	6	$[LPt-2H-C_2H_4]^+$
253*	6	
218	6	
186	5	
153	100	$[LCl]^+$
149	12	
119	25	$[LH]^+$
118	—	$[L]^+$
117	16	$[L-H]^+$
110	—	

(8) cis$(n\text{-}Bu_3P)_2PtCl_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
669*	10	$[P]^+$
634*	0.6	$[L_2PtCl]^+$
598*	5	$[L_2Pt-H]^+$
597*	6	$[L_2Pt-2H]^+$
576*	3	
541*	3	$[L_2Pt-2H-C_4H_8]^+$
520*	2	
485*	0.8	$[L_2Pt-2H-2C_4H_8]^+$
429*	1	$[L_2Pt-2H-3C_4H_8]^+$
393*	7	
391*	8	
335*	7	
295*	1	
237	100	$[LCl]^+$

218	7	
203	—	$[LH]^+$
202	—	$[L]^+$
201	22	$[L-H]^+$
199	—	

(9) cis$(Me_2PhP)_2PtCl_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
541*	19	$[P]^+$
506*	11	$[L_2PtCl]^+$
470*	11	$[L_2Pt-H]^+$
466*	3	
409*	1	
393*	1	
377*	2	
346*	2	
332*	21	$[LPt-H]^+$
315*	11	
302*	10	
270*	2	
255*	4	
239*	8	
215	4	
213	2	
183	2	
173	100	$[LCl]^+$
149	9	

139	5	$[LH]^+$
138	—	$[L]^+$
137	9	$[L-H]^+$
123	—	
121	—	
109	41	
107	32	

(10) trans-$(Et_3P)_2PdMeI$

m/e	Relative Intencity	Assignment
484*	0.7	$[P]^+$
469*	6	$[L_2PdI]^+$
441*	0.9	$[L_2PdI-C_2H_4]^+$
357*	2	
342*	19	$[L_2Pd]^+$
341	22	$[L_2Pd-H]^+$
329	4	
313*	10	$[L_2Pd-C_2H_4-H]^+$
295*	3	
285	5	
255*	1	
245	12	$[LI]^+$
223*	4	$[LPd-H]^+$
195*	6	
167*	11	
145	16	
142	70	$[MeI]^+$
133	100	$[LMe]^+$

127	39	$[I]^+$
119	63	$[LH]^+$
118	85	$[L]^+$
117	20	$[L-H]^+$
103	43	

(11) trans $-(n-Bu_3P)_2PdCl(C{\equiv}CPh)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
353*	0.3	
309*	3	
307*	3	$[LPd-H]^+$
303	100	$[LC{\equiv}CPh]^+$
273	0.7	
251*	4	$[LPd-H-C_4H_8]^+$
237	7	$[LCl]^+$
217	1	
202	4	$[L]^+$
195	5	
173	7	
163*	4	
161*	5	
146	4	
133	8	

(12) $(n\text{-}Bu_3P)_2PdBr(CH{=}CPh_2)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
768*	0	$[P]^+$
508*	0.8	$[L_2Pd-2H]^+$
381	100	$[LCH{=}CPh_2]^+$
358	31	
323	10	
308*	5	$[LPd]^+$
307*	6	$[LPd-H]^+$
281	60	$[LBr]^+$
267	13	
258	15	$[BrCH{=}CPh_2]^+$
252*	12	
239	5	
203	19	$[LH]^+$
202	40	$[L]^+$
201	17	$[L-H]^+$
180	63	
179	85	$[CH{=}CPh_2]^+$
178	88	
173	110	
167	50	
165	69	
152	25	
146	46	
131	67	
118	81	
104	111	

(13) $(Et_3P)_2PdBr(CPh=CPh_2)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
675*	2	$[P]^+$
558*	5	$[LPdBr(CPh=CPh_2)]^+$
479*	10	$[LPd(CPh=CPh_2)]^+$
373	100	$[LCPh=CPh_2]^+$
342*	19	$[L_2Pd]^+$
334	60	$[BrCPh=CPh_2]^+$
255	320	$[CPh=CPh_2]^+$
239	113	
228	29	
226	39	
215	32	
202	29	
197	25	$[LBr]^+$
195	25	
178	160	
165	50	
149	80	
126	83	
118	133	$[L]^+$

(14) trans$(Et_3P)_2PdCl(CE=CEH)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
519*	0.04	$[P]^+$
489*	0.2	$[P-OMe]^+$
461*	0.2	$[P-CO_2Me]^+$

377*	0.5	$[L_2PdCl]^+$
367*	0.3	$[LPdCE{=}CEH]^+$
342*	7	$[L_2Pd]^+$
314*	2	$[L_2Pd-C_2H_4]^+$
286*	1	$[L_2Pd-2C_2H_4]^+$
261	100	$[LCE{=}CEH]^+$
227	5	
203	5	
167	4	
153	40	$[LCl]^+$
118	—	$[L]^+$

(14)′ trans$(Et_3P)_2PdCl(CE = CHE)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
489*	0.4	
463*	0.4	
379*	0.6	
369*	0.3	
342*	9	$[L_2Pd]^+$
303	6	
261	100	$[LCE = CHE]^+$
227	8	
203	6	
167	7	
153	51	$[LCl]^+$
119	27	$[LH]^+$
118	37	$[L]^+$

(15) trans$(Et_3P)_2PdI(CE = CEMe)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
626*	1	$[P]^+$
595*	1	$[P - OMe]^+$
499*	17	$[L_2Pd(CE = CEMe)]^+$
469*	3	$[L_2PdI]^+$
381*	40	
342*	23	$[L_2Pd]^+$
323*	9	

314*	9	$[L_2Pd - C_2H_4]^+$
295*	12	
284	107	
275	100	$[LCE = CEMe]^+$
252	253	
245	29	$[LI]^+$
241	20	
225	100	
215	50	
197	31	
195	31	
149	67	
127	187	$[I]^+$
118	300	$[L]^+$
103	167	

(16) trans$(Et_3P)_2PdCl(CE = CEC \equiv CPh)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
384*	2	
361	100	$[LCE = CEC \equiv CPh]^+$
354	15	
344	15	
329	14	
286	12	
225	21	
219	20	
186	33	

153	46	$[LCl]^+$

(17) trans$(n-Bu_3P)_2PdCl(CE=CEC\equiv CPh)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
549*	0.3	
510*	0.7	$[L_2Pd]^+$
495*	0.9	
445	100	$[LCE=CEC\equiv CPh]^+$
389	1	
307*	3	$[LPd-H]^+$
251	4	
237	22	$[LCl]^+$
229	3	
203	9	$[LH]^+$
202	8	$[L]^+$
173	18	
160	5	
146	9	$[L-C_4H_8]^+$
121	10	
118	14	
104	17	

(18) trans(n − $Bu_3P)_2PdBr$(CE = CEC ≡ CPh)

m/e	Relative Intensity	Assignment
551*	0.4	
510*	1	$[L_2Pd]^+$
495*	1	
445	100	$[LCE = CEC \equiv CPh]^+$
389	1	
307*	3	$[LPd - H]^+$
281	15	$[LBr]^+$
251*	5	$[LPd - H - C_4H_8]^+$
229	4	
203	12	$[LH]^+$
202	11	$[L]^+$
173	23	
160	6	
149	11	
146	12	$[PHBu_2]^+$
131	13	
118	20	
104	23	

(19) trans$(Et_3P)_2PdI$(CE = CEC ≡ CPh)

m/e	Relative Intencity	Assignment
712*	2	$[P]^+$
681*	0.4	$[P - MeO]^+$
584*	5	$[L_2Pd(CE = CEC \equiv CPh)]$

467*	7	$[L_2PdI]^+$
456	1	
439*	5	$[L_2PdI - C_2H_4]^+$
411*	1	$[L_2PdI - 2C_2H_4]^+$
397	1	
381*	1	
370	2	$[ICE = CEC \equiv CPh]^+$
361	100	$[LCE = CEC \equiv CPh]^+$
351*	2	
342*	4	$[L_2Pd]^+$
341*	5	$[L_2Pd - H]^+$
323*	4	
313	3	
303	3	
295	4	
262	3	
245	15	$[LI]^+$
229	13	
203	7	
186	12	
149	14	
145	10	
126	14	
119	20	$[LH]^+$
118	22	$[L]^+$
117	10	$[L - H]^+$
115	17	

(20) trans$(Et_3P)_2PdBr(CE = CEC \equiv CMe)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
602*	0.2	$[P]^+$
587*	0.5	
571*	0.2	
543*	0.8	
523*	0.6	$[L_2Pd(CE = CEC \equiv CPMe)]^+$
493*	0.2	
455*	0.3	
423*	0.3	
405*	0.5	
377*	0.5	
342*	3	$[L_2Pd]^+$
314*	1	$[L_2Pd - C_2H_4]^+$
313*	2	$[L_2Pd - C_2H_4 - H]^+$
299	100	$[LCE = CEC \equiv CMe]^+$
197	42	$[LBr]^+$
118	–	

(21) trans$(Et_3P)_2PtHCl$

m/e	Relative Intencity	Assignment
467*	3	$[P]^+$
431*	25	$[L_2Pt]^+$
403*	26	$[L_2Pt - C_2H_4]^+$
375*	36	$[L_2Pt - 2C_2H_4]^+$
347*	21	$[L_2Pt - 3C_2H_4]^+$
319*	6	$[L_2Pt - 4C_2H_4]^+$
312*	16	$[LPt - H]^+$
283*	19	
255*	15	
153	6	$[LCl]^+$
149	5	
119	98	$[LH]^+$
118	67	$[L]^+$
117	33	$[L - H]^+$
103	40	
90	100	$[PHEt_2]^+$
62	400	$[PH_2Et]^+$

(22) trans$(Me_3P)_2PtCl(C_6H_4F - m)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
477*	3	$[P]^+$
440*	2	
426*	1	
422*	0.7	

382*	2	$[L_2PtCl]^+$
364*	3	
350*	22	
347*	100	$[L_2Pt]^+$
332*	17	
316*	3	
302*	2	
286*	3	
270*	32	$[LPt - H]^+$
255*	10	
239*	9	
225*	1	
191	2	
171	68	$[LC_6H_4F]^+$
156	6	
141	6	
111	12	$[LCl]^+$
109	11	
96	13	$[C_6H_5F]^+$
95	9	$[C_6H_4F]^+$
91	23	
77	27	$[LH]^+$
76	70	$[L]^+$
75	50	$[L - H]^+$

(23) trans$(Et_3P)_2PtCl(C \equiv CPh)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
328*	1	
312*	5	$[LPt - H]^+$
285*	3	
283*	3	
257*	3	
256*	3	
255*	3	
254*	3	
253*	2	
219	100	$[LC \equiv CPh]^+$
191	3	
161	4	
159	1	
153	21	$[LCl]^+$
133	15	
119	8	$[LH]^+$
118	17	$[L]^+$
117	15	$[L - H]^+$
103	17	
102	19	

(24) trans$(Et_3P)_2PtCl(CE = CEH)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
609*	16	$[P]^+$
574*	5	$[L_2Pt(CE = CEH)]^+$
550*	4	
530*	1	
514*	4	
466*	12	$[L_2PtCl]^+$
455*	4	
431*	39	$[L_2Pt]^+$
403*	36	$[L_2Pt - C_2H_4]^+$
375*	16	$[L_2Pt - 2C_2H_4]^+$
313*	23	$[LPt]^+$
285*	16	$[LPt - C_2H_4]^+$
261	100	$[LCE = CEH]^+$
201	14	
153	16	$[LCl]^+$
149	6	
143	14	
118	–	$[L]^+$

(25) trans$(n - Bu_3P)_2Ni(C \equiv CH)_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
512*	12	$[P]^+$
486*	1	
462*	8	$[L_2Ni]^+$

260*	2	$[LNi]^+$
227	100	$[LC \equiv CH]^+$
203	9	$[LH]^+$
202	39	$[L]^+$
201	10	$[L - H]^+$
189	8	
173	85	
160	20	
154	24	
146	45	$[PHBu_2]^+$
131	54	
118	85	
104	106	

(26) trans(n − $Bu_3P)_2PdPh_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
664*	0.06	$[P]^+$
587*	2	$[L_2PdPh]^+$
531*	2	$[L_2PdPh - C_4H_8]^+$
510*	3	$[L_2Pd]^+$
475*	0.5	$[L_2PdPh - 2C_4H_8]^+$
454*	0.8	$[L_2Pd - C_4H_8]^+$
419*	0.2	$[L_2PdPh - 3C_4H_8]^+$
388*	0.5	$[L_2Pd - 2C_4H_8]^+$
363*	0.2	$[L_2PdPh - 4C_4H_8]^+$
355	0.8	
342*	0.4	$[L_2Pd - 3C_4H_8]^+$

327*	0.4	
308*	0.8	
299	1	
287	1	
279	100	$[LPh]^+$
277	3	
271*	0.8	
257	2	
252*	1	
223	3	
202	–	$[L]^+$

(27) trans$(Et_3P)_2Pd(C \equiv CPh)_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
544*	2	$[P]^+$
426*	0.2	$[LPd(C \equiv CPh)_2]^+$
342*	1	$[L_2Pd]^+$
319	0.4	
291	0.4	
269*	0.3	
241	2	
233	0.6	
219	100	$[LC \equiv CPh]^+$
202	8	$[PhC \equiv CC \equiv CPh]^+$
161	2	
149	2	
133	8	
103	4	
102	4	

(28) trans(n − $Bu_3P)_2Pd(C \equiv CC \equiv CH)_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
608*	3	$[P]^+$
577*	0.4	
510*	0.5	$[L_2Pd]^+$
495*	0.3	
440*	0.5	
406*	1	
396*	0.4	
354*	0.6	
350*	0.9	
301	4	
299	2	
287	0.9	
251	100	$[LC \equiv CC \equiv CH]^+$
203	6	$[LH]^+$
202	20	$[L]^+$
201	8	$[L - H]^+$
189*	7	
173	37	
160	8	
146	18	$[PHBu_2]^+$
131	21	
118	29	
104	30	

(29) trans(n − $Bu_3P)_2Pd(C \equiv CCF_3)_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
696*	0.6	$[P]^+$
678*	0.3	
640*	0.3	$[P - C_4H_8]^+$
494*	0.2	$[P - L]^+ = [LPd(C \equiv CCF_3)_2]^+$
441*	0.08	
401*	0.2	$[LPd(C \equiv CCF_3)]^+$
389	0.3	
387	0.3	
369	2	
295	100	$[LC \equiv CCF_3]^+$
245	0.8	
203	2	$[LH]^+$
202	1	$[L]^+$
173	3	

(30) trans(n − $Bu_3P)_2PtPh_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
753*	3	$[P]^+$
676*	8	$[L_2PtPh]^+$
599*	69	$[L_2Pt]^+$
542*	83	$[L_2Pt - H - C_4H_8]^+$
485*	48	$[L_2Pt - 2H - 2C_4H_8]^+$
429*	29	$[L_2Pt - 2H - 3C_4H_8]$
392*	27	

373*	21	$[L_2Pt-2H-4C_4H_8]^+$
336*	17	
316*	11	
279	92	$[LPh]^+$
277	17	
237	3	
223	6	
203	17	$[LH]^+$
202	23	$[L]^+$
201	13	$[L-H]^+$
199	10	
189	6	
178	19	
173	40	
160	10	
154	100	$[PhPh]^+$
149	40	
138	16	
131	30	
118	42	
104	44	

(31) trans$(Et_3P)_2Pd(CH=CPh_2)(C\equiv CPh)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
622*	0	$[P]^+$
504*	0.4	
482*	0.6	

426*	0.7	
406*	1	
370*	4	
356	4	
341*	3	$[L_2Pd - H]^+$
297	63	$[LCH - CPh_2]^+$
280	71	$[PhC \equiv CCH = CPh_2]^+$
265	10	
252	11	
239*	7	
219	100	$[LC \equiv CPh]^+$
191	29	
178	43	$[CH = CPh_2 - H]^+$
165	34	
152	14	
138	11	
133	46	
118	83	$[L]^+$
103	54	

(32) trans$(Et_3P)_2Pd(C \equiv CPh)(CE = CEH)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
586*	0.09	$[P]^+$
555*	0.03	$[P - OMe]^+$
544*	0.3	
478*	0.06	
443*	0.07	$[L_2Pd(C \equiv CPh)]^+$

415*	0.1	$[L_2Pd(C \equiv CPh) - H]^+$
387*	0.07	
342*	1.5	$[L_2Pd]^+$
314*	0.4	$[L_2Pd - C_2H_4]^+$
276*	0.5	
261	5	$[LCE = CEH]^+$
244	14	$[PhC \equiv CCE = CEH]^+$
229	23	
219	100	$[LC \equiv CPh]^+$
201	6	
185	115	
173	–	

(33) trans$(Et_3P)_2Pt(CE = CEH)(C \equiv CPh)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
675*	10	$[P]^+$
644*	0.9	$[P - OMe]^+$
633*	1.4	
616*	1.1	$[P-CO_2Me]^+$
577*	0.6	$[LPt(CE = CEH)(C \equiv CPh)]^+$
532*	0.8	$[L_2Pt(C \equiv CPh)]^+$
514*	0.7	$[L_2Pt(C \equiv CPh) - C_2H_4]^+$
470*	1.4	
456*	0.9	$[LPt(CE = CEH)]^+$
431*	42	$[L_2Pt]^+$
403*	35	$[L_2Pt - C_2H_4]^+$
375*	28	$[L_2Pt - 2C_2H_4]^+$

347*	9	$[L_2Pt - 3C_2H_4]^+$
312*	10	$[LPt - H]^+$
284*	8	$[LPt - H - C_2H_4]^+$
261	5	$[LCE = CEH]^+$
256*	5	$[LPt - H - 2C_2H_4]^+$
219	100	$[LC \equiv CPh]$
149	13	
133	8	
118	6	$[L]^+$

(34) trans$(n - Bu_3P)_2PtPh(C_6H_4F - p)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
771*	3	$[P]^+$
694*	7	$[L_2Pt(C_6H_4F)]^+$
676*	10	$[L_2PtPh]^+$
599*	80	$[L_2Pt]^+$
598*	79	$[L_2Pt - H]^+$
598*		
543*	100	$[L_2Pt - C_4H_8]^+$
486*	81	$[L_2Pt - H - 2C_4H_8]^+$
429*	41	$[L_2Pt - 2H - 3C_4H_8]^+$
393*	33	
372*	18	
336*	26	
317*	9	$[L_2Pt - 2H - 5C_4H_8]^+$
297	64	$[LC_6H_4F]^+$
295	21	

279	63	$[LPh]^+$
277	14	
203	9	$[LH]^+$
202	7	$[L]^+$
201	12	$[L - H]^+$
199	9	
189	48	
173	16	
172	40	$[PhC_6H_4F]^+$
171	17	
170	12	
149	43	
118	16	
104	16	

(35) trans$(n - Bu_3P)_2PtPh(C \equiv CPh)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
777*	5	$[P]^+$
598*	17	$[L_2Pt - H]^+$
542*	75	$[L_2Pt - H - C_4H_8]^+$
485*	37	$[L_2Pt - 2H - 2C_4H_8]^+$
428*	13	$[L_2Pt - 2H - 3C_4H_8]^+$
392*	28	
373*	9	$[L_2Pt - 2H - 4C_4H_8]^+$
336*	15	
316*	9	
303	100	$[LC \equiv CPh]^+$

279	46	$[LPh]^+$
203	16	$[LH]^+$
202	7	$[L]^+$
201	9	$[L - H]^+$
178	26	$[PhC \equiv CPh]^+$
173	12	
154	48	
101	45	$[C \equiv CPh]^+$

(36) trans$(Et_3P)_2PtH(C \equiv CPh)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
533*	11 (24)	$[P]^+$
503*	2 (4)	
474*	1 (3)	
431*	73 (164)	$[L_2Pt]^+$
403*	81 (182)	$[L_2Pt - C_2H_4]^+$
375*	100 (224)	$[L_2Pt - 2C_2H_4]^+$
347*	49 (109)	$[L_2Pt - 3C_2H_4]^+$
319*	18 (39)	$[L_2Pt - 4C_2H_4]^+$
299	6 (15)	
219	45 (100)	$[LC \equiv CPh]^+$
149	9 (20)	
133	12 (27)	
119	32 (73)	$[LH]^+$
118	68 (152)	$[L]^+$
102	41 (91)	$[HC \equiv CPh]$

(37) trans(n − $Bu_3P)_2Pt(C \equiv CC \equiv CH)_2$

m/e	Relative Intensity	Assignment
697*	13	$[P]^+$
669*	0.6	
667*	0.5	
646*	1	
639*	1	
621*	0.7	
597*	4	$[L_2Pt - 2H]^+$
590*	3	
584*	2	
541*	3	
535*	3	
528*	3	
495*	1	
485*	3	
479*	3	
473*	2	
445*	2	
429*	2	
343*	10	
342*	11	
341*	12	
354	2	
235*	10	
301	5	
251	100	$[LC \equiv CC \equiv CH]^+$

(38) $(n-Bu_3P)_2Pd(CHE \equiv CHE)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
510*	10	$[L_2Pd]^+$
455*	2	$[L_2Pd - C_4H_8]^+$
398*	1	$[L_2Pd - 2C_4H_8]^+$
354*	2	
342*	1	$[L_2Pd - 3C_4H_8]^+$
308*	1	$[LPd]^+$
287*	2	
252*	2	$[LPd - C_4H_8]^+$
218	20	
202	100	$[L]^+$
189	52	
173	172	
160	52	
146	100	$[PHBu_2]^+$
144	18	$[CHE = CHE]^+$
134	44	
131	92	
120	56	
118	160	
113	288	
104	160	

(39) $(n-Bu_3P)_2Pd(CF_3C \equiv CCF_3)$

m/e	Relative Intensity	Assignment
703*	0.5	
672*	1.0	$[P]^+$
652*	3.7	
510*	100	$[L_2Pd]^+$
454*	20*	$[L_2Pd - C_4H_8]^+$
398*	14	$[L_2Pd - 2C_4H_8]^+$
365	5	$[LCF_3 = CF_3H]^+$
342*	5	$[L_2Pd - 3C_4H_8]^+$
341*	6	$[L_2Pd - 3C_4H_8 - H]^+$
308*	11	$[LPd]^+$
307*	16	$[LPd - H]^+$
285*	3	$[L_2Pd - 4C_4H_8 - H]^+$
283*	2	
257	30	
252*	17	$[LPd - C_4H_8]^+$
251*	22	$[LPd - C_4H_8 - H]^+$
221	3	$[LF]^+$
203	89	$[LH]^+$
202	78	$[L]^+$
201	44	$[L - H]^+$
196*	20	$[LPd - 2C_4H_8]^+$
195*	25	$[LPd - 2C_4H_8 - H]^+$
173	133	
162	37	$[CF_3C \equiv CCF_3]^+$
160	32	
146	69	
143	67	
131	70	
118	111	
104	111	

References

1) P. Haake and S. H. Mastin, J. Am. Chem. Soc., 93, 6823 (1971).

2) Y. Tohda, K. Sonogashira, and N. Hagihara, J. Organometal. Chem., 110, C53 (1976); irem, J. C. S. Chem. Comm., 55 (1975).

3) M. L. H. Green, " Organometallic Compounds ", Vol. 2, Methuen, London (1968) p.223.

4) D. G. Morrell and J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 97, 7262 (1975).

5) a) T. T. Tsou and J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 100, 1634 (1978).

   b) M. Almemark and B. Akermark, J. C. S. Chem. Comm., 66 (1978).

6) a) D. R. Coulson, J. S. S. Chem. Comm., 2457 (1973).

   b) L. Casar and M. Foa, J. Organometal. Chem., 74, 75 (1974).

   c) Y. Hirusawa, M. Oka, and K. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 30, 667 (1957).

謝　　辞

この研究を行なうにあたり、終始御親切な御指導を賜わりました萩原信衛教授、薗頭健吉助教授に心から感謝致します。

また、活発な討論で激励し、適切な御助言を頂きました城崇助教授、高橋成年助手、萩原研究室の皆様、さらに元素分析、分子量測定、ＩＲ、マス、ＥＳＣＡ、ＮＭＲスペクトルの測定に労をとられた産業科学研究所の諸氏に御礼申し上げます。