

ヘテロ元素置換アルキンの Ru-P 結合への位置選択的挿入反応

(中央大学¹・京都工業繊維大学²) ○堀之内 陽樹¹・太田 菜穂¹・穂本 純花¹・原田 遼芽¹・岩本 貴寛²・石井 洋一¹

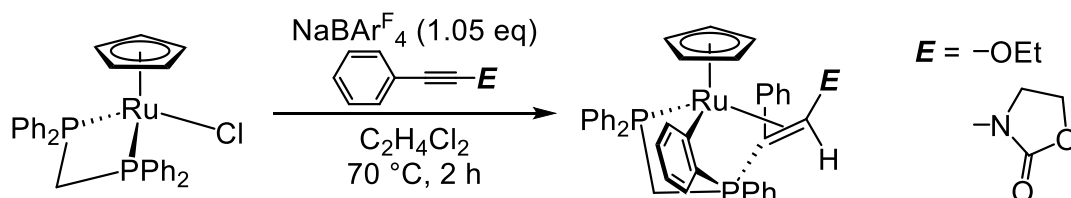
Regioselective Insertion of Heteroatom-Substituted $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CR}^3$ Alkynes into a Ruthenium-Phosphine Coordination Bond (¹*Chuo University*, ²*Kyoto Institute of Technology*) ○Haruki Horinouchi,¹ Naho Ota,¹ Sumika Akimoto,¹ Ryoga Harada,¹ Takahiro Iwamoto,² Youichi Ishii¹

Although insertion reactions of alkynes into a metal represent an elementary step in the chemistry of transition metal complexes, insertion into metal-phosphine coordination bonds is not necessarily well-understood. Previous studies by this laboratory have revealed that treatment of in-situ generated $[\text{CpRu}(\text{dppm})]^+$ with $\text{PhC}\equiv\text{CCOPh}$ leads to the alkyne insertion into the Ru-P bond, where the regioselectivity is opposite to Michael addition. In this study, we have investigated the regioselectivity of similar insertion reactions of alkynes with heteroatom substituents. For example, in the reaction of $\text{PhC}\equiv\text{COEt}$, the P atom was found to be introduced regioselectively to the alkyne carbon adjacent to the Ph group.

Keywords : Heteroatom-Substituted Alkyne; Alkyne Insertion; Ruthenium

不飽和化合物の挿入反応は有機金属化学における重要な素反応であるが、金属-リン配位結合への挿入反応は限られている。^{1,2} 当研究室ではこれまでに、系中で発生させた $[\text{CpRu}(\text{dppm})]^+$ に対して $\text{PhC}\equiv\text{CCOPh}$ を作用させると、Ru-P 配位結合へのアルキン挿入がマイケル付加とは逆の位置選択性で進行した後、P-Ph 基のオルトメタル化を経てホスホニオアルケン錯体を与えることを見出している。一方、 $[\text{CpRu}(\text{dppm})]^+$ に対して $\text{PhC}\equiv\text{CCOPh}$ が η^2 配位した錯体に PMe_3 を作用させると、 PMe_3 はマイケル付加型の位置選択性で付加が進行する。また、非対称ジアリアルアルキンの反応でも、電子求引性置換基側のアルキン炭素に P 原子が導入されることが確認されており、本反応の位置選択性には誘起効果が影響していることが示唆された。

本研究では、ヘテロ元素置換基をもつアルキンを作用させた場合の位置選択性について検討した。 $\text{PhC}\equiv\text{COEt}$ 、および $\text{PhC}\equiv\text{C}(1,3\text{-oxazolidin-2-on-3-yl})$ の反応では、いずれの場合も P 原子はフェニル基側のアルキン炭素に位置選択的に導入された。興味深いことに、これらの反応は炭素二置換アルキンとの反応の場合よりも、より穏和な条件で速やかに進行することも明らかとなった。発表では、本反応において予想される中間体の構造に関する考察についても報告する。



(1) Kambe, N. et al. *Organometallics* **2015**, 34, 1373–1376. (2) Lin, W. et al. *Organometallics* **1999**, 18, 2922–2925.