

# Pd(II) 2-(β位置換エテニル)-8-キノリノール錯体の合成と立体相互作用

嶺本浩二\* 大淵真一\*\*

## Synthesis and Steric Interaction of Pd(II) 2-(β-Substituted Ethenyl)-8-Quinolinol Complexes

Kouji MINEMOTO\* Shinichi OHFUCHI\*\*

### ABSTRACT

In the presence of 2,6-disubstituted pyridine, the reaction of palladium(II) with 2-(β-substituted ethenyl)-8-quinolinols in methanol gave palladium(II) complex containing 5,5-condensed chelate ring and 2,6-disubstituted pyridine as a monodentate ligand. In this paper, we reported the synthesis and characterization of palladium(II)-8-quinolinol complexes having various 2,6-disubstituted pyridine. In the case of 2-(β-substituted ethenyl)-8-quinolinol compound that has methoxycarbonyl at β-position carbon of quinolinol-2-position, complexes **3e**, **3f** possessing 2-bromopyridine, 2-chloro-6-methylpyridine as monodentate ligand were measured diastereoisomer in <sup>1</sup>H NMR spectra. In the case of ethoxycarbonyl at β-position carbon, complexes **4b**, **4c** possessing 2-ethylpyridine, 2-propylpyridine as monodentate ligand were measured diastereoisomer in <sup>1</sup>H NMR spectra. We confirmed that β-position carbon substituent and 2,6-substituent of pyridine ring affect Pd-N rotation

*Keywords* : 8-quinolinol, β-position carbon substituent, 2,6-disubstituted pyridine, Pd-N rotation hinder

### 1. 序論

パラジウム(Pd)は4d遷移金属元素の一つであり、酸化状態として0, +1, +2, および+4価をとる。Pd(II)は有機金属化学において特に重要であり、Pd(II)錯体は一般に四配位平面構造を有する<sup>1)</sup>。これまでの研究により、Pd(II)塩に三座配位子である2-(β位エトキシカルボニル置換エテニル)-8-キノリノールを室温 KOH 存在下メタノール溶媒中で反応させると、2-(β位置換エテニル)-8-キノリノールのO, N, CとPdが結合し、キノリノール: Pd=1:1の5,5-縮合キレート環を持つ安定な錯体が合成できる<sup>2)</sup>。このときPdは四配位なので一つの配位部分に空きができる。このPd(II)錯体の利点として、一つの空いた配位部に様々な単座配位子を用いることにより、錯体へ新たな化学的特徴の付加が期待できる。そして様々な単座配位子を用いたPd(II)錯体の合成及び立体構造の研究により、キレート環α位炭素置換基、β位炭素置換基、及び単座配位子の三者は相互作用を持つ事が報告された<sup>3)</sup>。特に、β

位炭素置換基にエチルエステル基をもつ2-(β位置換エテニル)-8-キノリノール、単座配位子にかさ高い配位子を用いた時、キレート環β位炭素置換基と単座配位子の立体相互作用により、Pdと単座配位子の結合間で回転障害が生じる。

単座配位子にピリジンを用いて生成するPd(II)錯体はβ位炭素置換基のエチルエステル基とピリジン環との立体相互作用がほとんどなくPd-N(ピリジン)結合間で回転障害がないため、結果としてキレート環α位の不斉炭素によりCDCl<sub>3</sub>溶媒における<sup>1</sup>H NMRスペクトル上で一成分エナンチオマーとして観察された<sup>4)</sup>。次に単座配位子にキノリンを用いて生成するPd(II)錯体では、<sup>1</sup>H NMRスペクトル上でエステル末端のブロードなピークの観察によりβ位炭素置換基のエチルエステル基とキノリン環との立体相互作用は確認されたが、Pd-N(キノリン)結合間の回転障害への影響はなく、生成するPd(II)錯体は一成分エナンチオマーとして観察された<sup>4)</sup>。しかし、単座配位子として2-メチルキノリンを用いて生成するPd(II)錯体では、β位炭素置換基のエチルエステル基が2-メチルキノリンの2位メチル

\* 日本ペイント(株)(平成16年応用化学専攻修了)

\*\* 応用化学科 教授

基やキノリン環との立体相互作用が大きく, Pd-N(2-メチルキノリン)結合間に回転障害が生じる. その結果, このPd(II)錯体は二つの異なった配位方向による軸不斉と $\alpha$ 位の不斉炭素による二箇所の不斉のため $^1\text{H}$  NMRスペクトル上でジアステレオマーとして観察され, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより二成分に容易に分割された<sup>4)</sup>.

本研究では2-メチルキノリンで回転障害が認められたことからキノリン環2位置換基がPd-N(2-メチルキノリン)結合間の回転障害に大きく影響を与えているものと推測し, 2,6位置換ピリジン(**a-f**)を単座配位子とする錯体を合成し, Pd-N(ピリジン)結合間の回転障害の影響を $\text{CDCl}_3$ 溶媒における $^1\text{H}$  NMRスペクトルから検討した(Scheme 1).

なお, 本研究ではキレート環 $\beta$ 位炭素置換基にメチルエステル基をもつ錯体を**3**系, エチルエステル基をもつ錯体を**4**系とした.

## 2. 実験

**2.1 測定装置** 機器分析には次の機種および測定条件を用いた. 融点: 柳本製作所製 微量融点測定装置 MP型. IR: 日本分光 JASCO FT/IR-300 赤外分光光度計(KBr).  $^1\text{H}$  NMR: BRUKER DRX500 (500MHz), 溶媒, ジュウテリオクロロホルム(内部標準 TMS, 0ppm). 元素分析: 柳本 CHN-Corder MT-5型.

### 2.2 配位子の合成

**2.2.1 Dimethyl 2-(8-hydroxy-2-quinolyl)-methylidenemalonate (1)の合成** 既報<sup>2)</sup>に従って合成した. 融点 133-134°C(lit.<sup>2)</sup> 133-134°C).

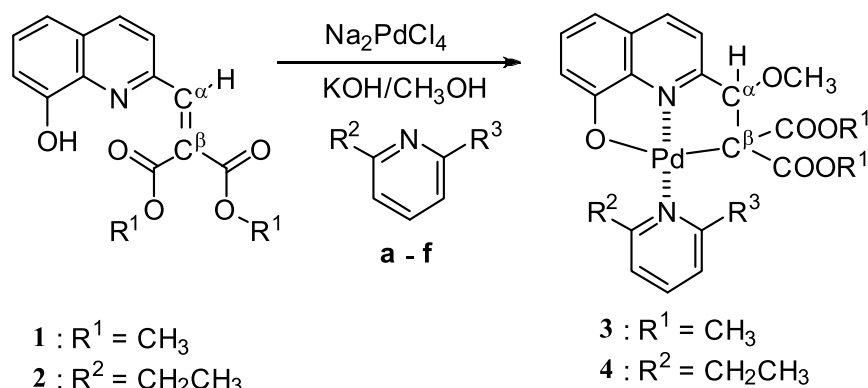
**2.2.2 Diethyl 2-(8-hydroxy-2-quinolyl)-methylidenemalonate (2)の合成** 既報<sup>2)</sup>に従って合成した. 融点 84-88°C(lit.<sup>2)</sup> 84-88°C).

### 2.3 錯体の合成

**2.3.1 {Dimethyl 2-[methoxy(8-oxy-*O*-2-quinolyl)-*M*methyl]malonato-*O* (2-methylpyridine) palladium(II) (3a)の合成**

**1**(143.6 mg, 0.5 mmol)のメタノール溶液 50 mL にテトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム( $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ )(147.1 mg, 0.5 mmol)のメタノール溶液 50 mL と水酸化カリウム(KOH)(112.2 mg, 2.0 mmol)のメタノール溶液 20 mL を加えた. 室温で20分間攪拌後, 単座配位子として2-メチルピリジン(69.8 mg, 0.75 mmol)を加え, さらに24時間攪拌した. 反応終了後, 溶媒をロータリーエバポレーターで留去し, 残留物をクロロホルムで抽出した. 水洗後, クロロホルム層に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した. ろ過後, ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を除去した後, 残留物をカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200, 溶離液 酢酸エチル: エタノール=9:1)にて精製し, 目的物を黄色固体として得た(収量 124.6 mg, 収率 48%). 融点 130-133°C.  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$ [ppm] 3.20(bs, 6H, ester $\text{CH}_3$ , py- $\text{CH}_3$ ), 3.61(bs, 6H, ester $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 5.92(bs, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.89(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.96(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.27-7.31(m, 2H, 3,5-pyH), 7.38-7.41(m, 2H, 3,6-quiH), 7.71(t, 1H,  $J=7.4\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.23(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.66(bd, 1H,  $J=4.5\text{Hz}$ , 6-pyH). IR  $1711\text{cm}^{-1}$ (C=O). 元素分析値 C, 50.74; H, 4.48; N, 5.04%.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  としての計算値 C, 50.68; H, 4.35; N, 5.37%.

**2.3.2 {Dimethyl 2-[methoxy(8-oxy-*O*-2-quinolyl)-*M*methyl]malonato-*O* (2-ethylpyridine) palladium(II) (3b)の合成** 単座配位子として2-エチルピリジン 1 mL を用い 2.3.1 と同様に行った. 黄色固体 127.0 mg(収率 48%)を得た. 融点 116-118°C.  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$ [ppm] 1.49(t, 3H,  $J=7.1\text{Hz}$ , py- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.16(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.61(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.63(s, 3H,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 3.69-3.81(m, 2H, py- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.91(bs, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.88(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.95(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.26-7.33(m, 2H, 3,5-pyH), 7.38-7.41(m, 2H, 3,6-quiH), 7.76(t, 1H,  $J=7.7\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.23(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-qui-



Scheme 1

- a**:  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$   
**b**:  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$   
**c**:  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
**d**:  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Cl}$   
**e**:  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Br}$   
**f**:  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{Cl}$

H), 8.68(bd, 1H,  $J=4.5\text{Hz}$ , 6-pyH). IR  $1685\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$ . 元素分析値 C, 51.89; H, 4.34; N, 4.98%.  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$  としての計算値 C, 52.04; H, 4.56; N, 5.28%.

**2.3.3 {Dimethyl 2-[methoxy(8-oxy-*O*-2-quinolyl-*M*)methyl]malonato-*G*(2-propylpyridine) palladium(II) (3c) の合成** 単座配位子として 2-プロピルピリジン 1 mL を用い 2.3.1 と同様に行った. 黄色固体 154.0mg(収率 57%)を得た. 融点  $148\text{-}153^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR  $\delta[\text{ppm}]$  1.08(t, 3H,  $J=7.2\text{Hz}$ , py- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.92-2.00(m, 2H, py- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.17(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.52-3.61(m, 2H, py- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.61(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.64(s, 3H,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 5.91(s, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.88(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.95(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.26-7.33(m, 2H, 3,5-pyH), 7.38-7.41(m, 2H, 3,6-quiH), 7.74(t, 1H,  $J=7.7\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.22(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.70(bs, 1H, 6-pyH). IR  $1684\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$ . 元素分析値 C, 52.48; H, 5.00; N, 5.11%.  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  としての計算値 C, 52.47; H, 4.86; N, 5.10%.

**2.3.4 {Dimethyl 2-[methoxy(8-oxy-*O*-2-quinolyl-*M*)methyl]malonato-*G*(2-chloropyridine) palladium(II) (3d) の合成** 単座配位子として 2-クロロピリジン(85.2 mg, 0.75 mmol)を用い 2.3.1 と同様に行った. 黄色固体 74.3 mg(収率 28%)を得た. 融点  $144\text{-}148^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR  $\delta[\text{ppm}]$  3.39(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.62(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.67(s, 3H,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 5.92(bs, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.91-6.99(m, 2H, 5,7-quiH), 7.27-7.46(m, 3H, 3,6-quiH, 5-pyH), 7.54(d, 1H,  $J=8.1\text{Hz}$ , 3-pyH), 7.82(t, 1H,  $J=7.8\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.24(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.65(bd, 1H,  $J=5.1\text{Hz}$ , 6-pyH). IR  $1716\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$ .

**2.3.5 {Dimethyl 2-[methoxy(8-oxy-*O*-2-quinolyl-*M*)methyl]malonato-*G*(2-bromopyridine) palladium(II) (3e) の合成** **1**(114.9 mg, 0.4 mmol)と  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (117.7 mg, 0.4 mmol)と KOH(84.2 mg, 1.5 mmol)を用い, 単座配位子として 2-ブromoピリジン 1 mL を用い 2.3.1 と同様に行った. ジアステレオマー混合物として黄色固体 96.3 mg(収率 41%)を得た. 融点  $87\text{-}92^\circ\text{C}$ . これをさらにカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200, 溶離液 酢酸エチル : エタノール = 8 : 2)にて分離し, 二つの画分 A, B を得た.

**3e-A** :  $^1\text{H}$  NMR  $\delta[\text{ppm}]$  3.32(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.61(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.62(s, 3H,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 5.89(s, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.92(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.98(d, 1H,  $J=8.1\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.39-7.55(m, 4H, 3,6-quiH, 3,5-pyH), 7.85(t, 1H,  $J=7.6\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.23(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.84(d, 1H,  $J=5.2\text{Hz}$ , 6-pyH).

**3e-B** :  $^1\text{H}$  NMR  $\delta[\text{ppm}]$  3.41(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.61(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.68(s, 3H,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 5.93(s, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.93(d, 1H,  $J=7.8\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.96(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.39-7.46(m, 3H, 3,6-quiH, 5-pyH), 7.69-7.72(m, 2H, 3,4-pyH), 8.23(d, 1H,  $J=8.6\text{ Hz}$ , 4-quiH), 8.60(m, 1H,

6-pyH). IR (A,B 混合物)  $1684\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$ . 元素分析値 (A,B 混合物) C, 42.85; H, 3.36; N, 4.81%.  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_6\text{Pd}$  としての計算値 C, 43.36; H, 3.29; N, 4.82%.

**2.3.6 {Dimethyl 2-[methoxy(8-oxy-*O*-2-quinolyl-*M*)methyl]malonato-*G*(2-chloro-6-methylpyridine) palladium(II) (3f) の合成** 単座配位子として 2-クロロ-6-メチルピリジン(95.7 mg, 0.75 mmol)を用い 2.3.1 と同様に行った. 黄色固体 79.4 mg(収率 29%)を得た. 融点  $251\text{-}255^\circ\text{C}$ (分解).  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの強度比より, 二つの成分の生成比 A : B は 6 : 4 だった.

**3f-A** :  $^1\text{H}$  NMR  $\delta[\text{ppm}]$  3.18(s, 3H, py- $\text{CH}_3$ ), 3.43(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.56(s, 3H,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 3.70(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 5.89(s, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.89(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.95(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.26(d, 1H,  $J=6.4\text{Hz}$ , 5-pyH), 7.35-7.42(m, 3H, 3,6-quiH, 3-pyH), 7.68(t, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.23(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-quiH).

**3f-B** :  $^1\text{H}$  NMR  $\delta[\text{ppm}]$  3.24(s, 3H, py- $\text{CH}_3$ ), 3.27(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 3.58(s, 3H,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 3.63(s, 3H, ester $\text{CH}_3$ ), 5.90(s, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.90(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.95(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.26(d, 1H,  $J=6.4\text{Hz}$ , 5-pyH), 7.35-7.42(m, 3H, 3,6-quiH, 3-pyH), 7.68(t, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.23(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-quiH). IR (A,B 混合物)  $1685\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$ ; 元素分析値 (A,B 混合物) C, 48.00; H, 4.03; N, 4.91%.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{Pd}$  としての計算値 C, 47.93; H, 3.84; N, 5.08%.

**2.3.7 {Diethyl 2-[methoxy(8-oxy-*O*-2-quinolyl-*M*)methyl]malonato-*G*(2-methylpyridine) palladium(II) (4a) の合成** 2.3.1 で **1** の代わりに **2**(110.4 mg, 0.35 mmol)を用い,  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (103.0 mg, 0.35 mmol)と KOH(78.6 mg, 1.4 mmol)と単座配位子として 2-メチルピリジン 1 mL を用いて同様に行い, 黄色固体 128.3 mg(収率 67%)を得た. 融点  $74\text{-}77^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR  $\delta[\text{ppm}]$  0.87(bs, 3H, ester $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.98(t, 3H,  $J=7.0\text{Hz}$ , ester $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.21(bs, 3H, py- $\text{CH}_3$ ), 3.51(bs, 1H, ester $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.63(s, 3H,  $\text{C}^\alpha\text{OCH}_3$ ), 3.88(bs, 1H, ester $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.07(bs, 1H, ester $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.13(bs, 1H, ester $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.88(s, 1H,  $\text{C}^\alpha\text{H}$ ), 6.88(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.95(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.27-7.31(m, 2H, 3,5-pyH), 7.37-7.40(m, 2H, 3,6-quiH), 7.71(t, 1H,  $J=7.7\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.22(d, 1H,  $J=8.6\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.73(d, 1H,  $J=5.5\text{Hz}$ , 6-pyH). IR  $1711\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$ . 元素分析値 C, 51.46; H, 4.89; N, 4.98%.  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd} \cdot \text{H}_2\text{O}$  としての計算値 C, 51.21; H, 5.01; N, 4.98%.

**2.3.8 {Diethyl 2-[methoxy(8-oxy-*O*-2-quinolyl-*M*)methyl]malonato-*G*(2-ethylpyridine) palladium(II) (4b) の合成** 2.3.1 で **1** の代わりに **2**(157.7 mg, 0.5 mmol)を用い, 単座配位子として 2-エチルピリジン 1 mL を用いて同様に行い, ジアステレオマー混

合物として黄色固体 116.0 mg(収率 59%)を得た. 融点 95 °C. これをさらにカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200, 溶離液 酢酸エチル : エタノール = 9 : 1)にて分離し, 二つの画分 A, B を得た.

**4b-A** :  $^1\text{H NMR } \delta[\text{ppm}]$  0.84(bs, 3H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.98(t, 3H,  $J=7.1\text{Hz}$ , esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50(t, 3H,  $J=7.2\text{Hz}$ , py-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.48-3.49(m, 1H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.63-3.75(m, 2H, py-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.65(s, 3H, C<sup>o</sup>OCH<sub>3</sub>), 3.84-3.86(m, 1H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.09-4.14(m, 2H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.88(s, 1H, C<sup>o</sup>H), 6.88(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.94(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.26(bs, 1H, 5-pyH), 7.32(d, 1H,  $J=7.7\text{Hz}$ , 3-pyH), 7.37-7.41(m, 2H, 3,6-quiH), 7.76(t, 1H,  $J=6.4\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.22(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.76(d, 1H,  $J=4.9\text{Hz}$ , 6-pyH).

**4b-B** :  $^1\text{H NMR } \delta[\text{ppm}]$  0.96(t, 3H,  $J=7.1\text{Hz}$ , esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.43(bs, 3H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.49(t, 3H,  $J=7.0\text{Hz}$ , py-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.48-3.49(m, 1H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.63-3.75(m, 2H, py-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.65(s, 3H, C<sup>o</sup>OCH<sub>3</sub>), 3.84-3.86(m, 1H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.09-4.14(m, 2H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.89(s, 1H, C<sup>o</sup>H), 6.87(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.94(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.26(t, 1H,  $J=6.4\text{Hz}$ , 5-pyH), 7.32(d, 1H,  $J=7.8\text{Hz}$ , 3-pyH), 7.37-7.41(m, 2H, 3,6-quiH), 7.76(t, 1H,  $J=6.4\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.22(d, 1H,  $J=8.6\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.71(d, 1H,  $J=5.1\text{Hz}$ , 6-pyH). IR (A,B 混合物) 1701cm<sup>-1</sup>(C=O). 元素分析値 (A,B 混合物) C, 51.89; H, 5.15; N, 4.89%. C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd としての計算値 C, 52.04; H, 5.24; N, 4.86%.

### 2.3.9 [Diethyl 2-[methoxy(8-oxy-*o*-2-quinolyl-*M*)methyl]malonato-*o*-(2-propylpyridine) palladium(II) (4c) の合成

2.3.1 で **1** の代わりに **2**(157.7 mg, 0.5 mmol)を用い, 単座配位子として 2-プロピルピリジン(90.9 mg, 0.35 mmol)を用いて同様に行った. ジアステレオマー混合物として黄色固体 52.7 mg(収率 18%)を得た. 融点 131-134°C. これをさらにカラムクロマトグラフィー(ワコーゲル C-200, 溶離液 酢酸エチル : エタノール = 9 : 1)にて分離し, 二つ

の画分 A, B を得た. **4c-A** :  $^1\text{H NMR } \delta[\text{ppm}]$  0.86(bs, 3H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.97(t, 3H,  $J=7.1\text{Hz}$ , esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.08(t, 3H,  $J=6.8\text{Hz}$ , py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.98-2.00(m, 2H, py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.47-3.63 (m, 3H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.66(s, 3H, C<sup>o</sup>O CH<sub>3</sub>), 3.87(bs, 1H, ester-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.07-4.09(m, 2H, ester CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.88(s, 1H, C<sup>o</sup>H), 6.87(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.94(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.25-7.30(m, 2H, 3,5-pyH), 7.37-7.40(m, 2H, 3,6-quiH), 7.73(t, 1H,  $J=7.8\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.22(d, 1H,  $J=8.6\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.76(d, 1H,  $J=5.4\text{Hz}$ , 6-pyH).

**4c-B** :  $^1\text{H NMR } \delta[\text{ppm}]$  0.95(t, 3H,  $J=7.0\text{Hz}$ , esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.08(t, 3H,  $J=7.1\text{Hz}$ , py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.26(t, 3H,  $J=7.1\text{Hz}$ , esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.99(bs, 2H, py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.30(bs, 1H, py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.53(bs, 1H, py-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.65(s, 3H, C<sup>o</sup>OCH<sub>3</sub>), 4.04-4.14(m, 4H, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, esterCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.88(s, 1H, C<sup>o</sup>H), 6.88(d, 1H,  $J=7.7\text{Hz}$ , 7-quiH), 6.95(d, 1H,  $J=8.0\text{Hz}$ , 5-quiH), 7.26-7.30(m, 2H, 3,5-pyH), 7.37-7.41(m, 2H, 3,6-quiH), 7.74(t, 1H,  $J=7.6\text{Hz}$ , 4-pyH), 8.23(d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ , 4-quiH), 8.75(bd, 1H,  $J=4.7\text{Hz}$ , 6-pyH). IR (A,B 混合物) 1684cm<sup>-1</sup>(C=O). 元素分析値 (A,B 混合物) C, 53.39; H, 5.21; N, 4.96%. C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd·0.6H<sub>2</sub>O としての計算値 C, 53.49; H, 5.39; N, 4.80%.

## 3. 結果と考察

**3.1 錯体の合成** Pd(II)塩に三座配位子として β位炭素置換基にメチルエステル基をもつ 2-(β位置換エチニル)-8-キノリノール **1** と種々の単座配位子 **a-f** を用いて, 室温 KOH 存在下メタノール溶媒中で反応させ, **3** 系錯体の合成を試みた. 又, Pd(II)塩に三座配位子として β位炭素置換基にエチルエステル基をもつ 2-(β位置換エチニル)-8-キノリノール **2** と種々の単座配位子 **a-c** を用いて同様の反応をさせ, **4** 系錯体の合成を試みた(Scheme 1). 得られた各錯体の収率を Table 1 に示す.

錯体の収率は 20~70%と幅広いものとなった. キレート環 β位炭素置換基にメチルエステル基をもつ **3** 系錯体において, ピリジン環にハロゲン基を持つ錯体 **3d**,

Table 1. Yield and melting point for complexes

complexes	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	yield[%]	m.p.[°C]
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	48	130-133
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	48	116-118
<b>3c</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	57	148-153
<b>3d</b>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	28	144-148
<b>3e*</b>	CH <sub>3</sub>	H	Br	41	87-92
<b>3f</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	29	251-255**
<b>4a</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	67	74-77
<b>4b*</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	59	95
<b>4c*</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	18	131-134

\* Diastereomer mixture

\*\* Decomposition

**3e, 3f** の収率は 40% 以下だった。キレート環 β 位炭素置換基にエチルエステル基をもつ **4** 系錯体ではピリジン環 2 位置換基が大きくなる程収率は減少した。

錯体 **3e, 3f, 4b** および **4c** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定したところ、各プロトンピークは二つずつ対となり、生成錯体がジアステレオマーであることを示した。**3e, 4b, 4c** 錯体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより二つの成分 A および B に分割することができたが、**3f** 錯体は二成分の分割ができず、<sup>1</sup>H NMR スペクトルの強度比から二つの成分 A および B の生成比を決定した。

**3.2 錯体の <sup>1</sup>H NMR 挙動** CDCl<sub>3</sub> 溶媒における <sup>1</sup>H NMR スペクトルについて **3** 系錯体のキレート環 α, β-位炭素置換基を Table 2 に、**4** 系錯体のキレート環 α, β-位炭素置換基を Table 3 に示す。Table 2 より **3** 系錯体のキレート環 α 位炭素に結合したメトキシ基やメチン

プロトンはほぼ一定の化学シフト(それぞれ 3.6, 5.9 ppm)をとるのに対し、キレート環 β 位炭素置換基であるメチルエステル基の化学シフトは一定の値を示さず、錯体形成前の三座配位子の状態ではメチルエステル基は二つ共 3.9 ppm だが、錯体形成後は 3.1 から 3.9 ppm までの幅広い値を示した。これは、キレート環 β 位炭素置換基が単座配位子のピリジン環置換基との立体相互作用を受けたためだと考えられる。そしてこのキレート環 β 位炭素置換基の化学シフトが一定値を示さない傾向は Table 3 の **4** 系錯体についても見られ、特にエチルエステル基のメチレンプロトンが 2H のピークにはならず 1H のピーク 2 本になるのもメチレンプロトンのそれぞれのプロトンが異なる環境に存在するためであり、明らかに単座配位子のピリジン環置換基と立体相互作用をしている事が予想される。

Table 2. <sup>1</sup>H NMR data of complexes **3** [ppm]

	Methyl ester		Methoxy	Methine
	COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	C <sup>α</sup> OCH <sub>3</sub>	C <sup>α</sup> H
<b>1*</b>	3.90 (s, 3H)	3.91 (s, 3H)	—	7.85 (s, 1H)
<b>3a</b>	3.20 (bs**, 3H)	3.61 (bs, 3H)	3.61 (bs, 3H)	5.92 (bs, 1H)
<b>3b</b>	3.16 (s, 3H)	3.61 (bs, 3H)	3.63 (s, 3H)	5.91 (bs, 1H)
<b>3c</b>	3.17 (s, 3H)	3.61 (s, 3H)	3.64 (s, 3H)	5.91 (s, 1H)
<b>3d</b>	3.39 (s, 3H)	3.62 (s, 3H)	3.67 (s, 3H)	5.92 (bs, 1H)
<b>3e-A</b>	3.32 (s, 3H)	3.61 (s, 3H)	3.62 (s, 3H)	5.89 (s, 1H)
<b>3e-B</b>	3.41 (s, 3H)	3.61 (s, 3H)	3.68 (s, 3H)	5.93 (s, 1H)
<b>3f-A</b>	3.18 (s, 3H)	3.43 (s, 3H)	3.56 (s, 3H)	5.89 (s, 1H)
<b>3f-B</b>	3.27 (s, 3H)	3.63 (s, 3H)	3.58 (s, 3H)	5.90 (s, 1H)

\* Ref.(2)

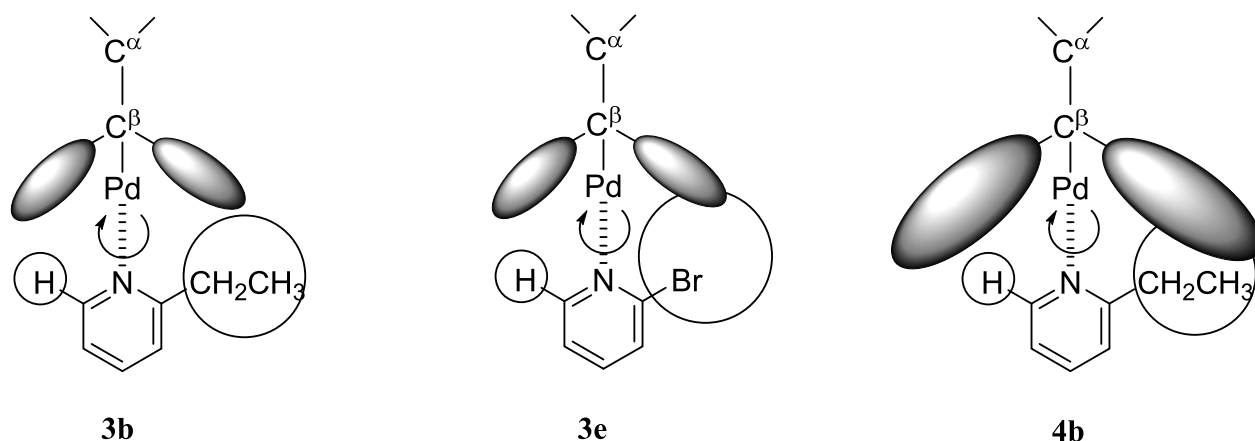
\*\* Broad singlet

Table 3. <sup>1</sup>H NMR data of complexes **4** [ppm]

	Ethyl ester		Methoxy	Methine
	COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sup>α</sup> OCH <sub>3</sub>	C <sup>α</sup> H
<b>2*</b>	4.36 (q, 2H, J=7.2Hz)	1.37 (t, 3H, J=7.2Hz)	—	7.80 (s, 1H)
	4.42 (q, 2H, J=7.2Hz)	1.28 (t, 3H, J=7.2Hz)		
<b>4a</b>	3.51 (bs**, 1H), 3.88 (bs, 1H)	0.87 (bs, 3H)	3.63 (s, 3H)	5.88 (s, 1H)
	4.07 (bs, 1H), 4.13 (bs, 1H)	0.98 (t, 3H, J=7.0Hz)		
<b>4b-A</b>	3.48-3.49 (m, 1H), 3.84-3.86 (m, 1H)	0.84 (bs, 3H)	3.65 (s, 3H)	5.88 (s, 1H)
	4.09-4.14 (m, 2H)	0.98 (t, 3H, J=7.1Hz)		
<b>4b-B</b>	3.48-3.49 (m, 1H), 3.84-3.86 (m, 1H)	0.96 (t, 3H, J=7.2Hz)	3.65 (s, 3H)	5.89 (s, 1H)
	4.09-4.14 (m, 2H)	1.43 (bs, 3H)		
<b>4c-A</b>	3.47-3.63 (m, 1H), 3.87 (bs, 1H)	0.86 (bs, 3H)	3.66 (s, 3H)	5.88 (s, 1H)
	4.07-4.09 (m, 2H)	0.97 (t, 3H, J=7.1Hz)		
<b>4c-B</b>	4.04-4.14 (m, 2H)	0.95 (t, 3H, J=7.0Hz)	3.65 (s, 3H)	5.88 (s, 1H)
	4.04-4.14 (m, 2H)	1.26 (t, 3H, J=7.1Hz)		

\* Ref.(2)

\*\* Broad singlet

Figure 1. Pd-N(pyridine) rotation for **3b**, **3e** and **4b**.

**3.3 錯体の立体相互作用** これらの結果から Pd-N(ピリジン)回転障害によるジアステレオマーの形成はキレート環  $\beta$  位炭素置換基と単座配位子のピリジン環 2,6 位置換基との立体相互作用の大きさによって決まると考える。C $^{\alpha}$ -C $^{\beta}$ -Pd-N(ピリジン)の結合を正面から見た場合について **3b**, **3e**, **4b** を検討すると、 $\beta$  位炭素置換基にメチルエステル基、ピリジン環にエチル基をもつ **3b** において一成分エナンチオマーであった事より Pd-N(ピリジン)結合間で回転障害はなく、**3b** はメチルエステル基とピリジン環 2 位エチル基との立体相互作用が小さい事が推測される。これに対し、 $\beta$  位炭素置換基にメチルエステル基、ピリジン環にブロモ基をもつ **3e** や  $\beta$  位炭素置換基にエチルエステル基、ピリジン環にエチル基をもつ **4b** においてジアステレオマーであった事より Pd-N(ピリジン)結合間で回転障害があり、**3e** はメチルエステル基とピリジン環 2 位ブロモ基との立体相互作用が大きく、又 **4b** ではエチルエステル基とピリジン環 2 位エチル基との立体相互作用が大きい事が推測される(Fig. 1)。次に **3a**, **3d**, **3f** について検討すると、ピリジン環 2 位にメチル基をもつ **3a** やクロロ基をもつ **3d** において一成分エナンチオマーであった事より、Pd-N(ピリジン)結合間で回転障害はなく、**3a** や **3d** はキレート環中の O の非共有電子対とピリジン環 6 位プロトンとの立体相互作用が小さい事が推測される。しかし、ピリジン環 2 位にクロロ基をもち 6 位にメチル基をもつ **3f** においてジアステレオマーであった事より、Pd-N(ピリジン)結合間で回転障害があり、**3f** は  $\beta$  位炭素置換基と一方のピリジン環置換基との立体相互作用が小さくても、キレート環中の O の非共有電子対ともう一方のピリジン環置換基では立体相互作用が大きい事が推測される。

#### 4. 総括

これらの実験の結果、次の結論が得られた。

- キレート環  $\beta$  位炭素置換基にメチルエステル基をもつ **3** 系錯体の場合、単座配位子に 2-ブロモピリジン(**e**) や 2-クロロ-6-メチルピリジン(**f**)を用いた時に Pd-N(ピリジン)結合間の回転障害によるジアステレオマーが生成した。
- キレート環  $\beta$  位炭素置換基にエチルエステル基をもつ **4** 系錯体の場合、単座配位子に 2-エチルピリジン(**b**) や 2-プロピルピリジン(**c**)を用いた時に Pd-N(ピリジン)結合間の回転障害によるジアステレオマーが生成した。
- キレート環  $\beta$  位炭素置換基と単座配位子のピリジン環 2,6 位置換基の大きさが Pd-N(ピリジン)結合間の回転障害に影響を与える事が確かめられた。

#### 参考文献

- 1) 山本明夫:「有機金属化合物-合成法および利用法-」, 東京化学同人, p.225, 1991.
- 2) 大淵真一, 北村千寿, 前川嘉彦, George. R. Newkome, 米田昭夫:「2-(2-置換エチニル-8-キノリノールを用いるシクロメタラトパラジウム(II)錯体の合成とキレート環の安定性に及ぼす隣接置換基の立体相互作用」, *日化誌*, pp.151-160, 1999.
- 3) 大淵真一, 北村千寿, George. R. Newkome, 米田昭夫:「C-ドナー原子を持つ 2-置換-8-キノリノールのパラジウム(II)および白金(II) シクロメタラト錯体の合成と錯体の配位子間立体相互作用」, *日化誌*, pp.201-210, 2002.
- 4) 大淵真一:「2 位置換基に炭素ドナー原子を持つ 8-キノリノールの合成と Pd(II), Pt(II)シクロメタラト錯体の立体特性に関する研究」, 博士論文, 姫路工業大学, 姫路, 日本, p.59, 2002.