

四座 PNNP 配位子を有するコバルト錯体によるアルキンの選択的部分水素化反応

(産総研 IRC3¹・筑波大院数理²) ○王 涛^{1,2}・下山 祥弘¹・中島 裕美子^{1,2}

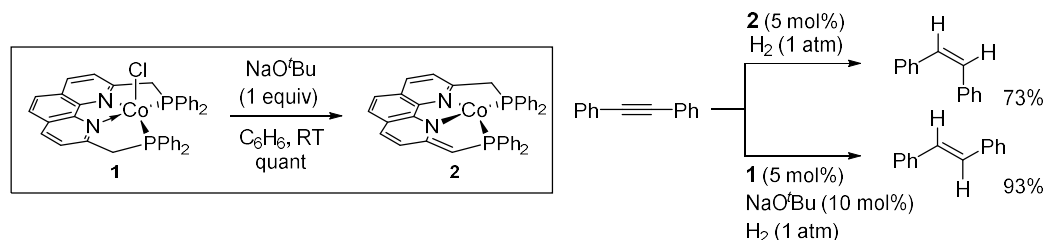
Selective Semi-hydrogenation of Alkynes by a Cobalt Complex Bearing a Tetradentate PNNP Ligand (¹AIST, ²University of Tsukuba) ○TAO WANG,^{1,2} Yoshihiro Shimoyama,¹ Yumiko Nakajima^{1,2}

Selective semi-hydrogenation of alkynes is important in synthetic chemistry.¹⁾ It is also known that precisely stereo-controlled semi-hydrogenation of alkynes is a powerful tool for the synthesis of various important pharmaceutical products. In this study, selective semi-hydrogenation of diphenylacetylenes was achieved using a Co(I) catalyst bearing a phenanthroline-based tetradentate PNNP ligand (2,9-bis((diphenylphosphino)methyl)-1,10-phenanthroline). In the presence of [CoCl(PNNP)] (**1**) (5 mol%) and NaO^tBu (10 mol%), diphenylacetylene reacted with 1 atm H₂ to give *trans*-stilbene as a major product (93% NMR yield). In contrast, employing [Co(PNNP')] (**2**) as a catalyst, which was synthesized via deprotonation of **1** with 1 equiv NaO^tBu,²⁾ resulted in the selective formation of *cis*-stilbene (73%).

Keywords : Alkyne; Semi-hydrogenation; PNNP Ligand; Cobalt(I) Complex; Hydrogen

アルキンの立体選択的部分水素化は、合成化学的に重要な反応である¹⁾。特に、これらの反応における立体選択性の制御は、様々な医薬品の合成に有用なツールとなる。本研究では、四座 PNNP 配位子 (2,9-bis((diphenylphosphino)methyl)-1,10-phenanthroline) を有する Co(I)錯体を触媒として用いて、常圧の水素を還元剤とするジフェニルアセチレン類の選択的部分水素化反応を達成した。

PNNP 配位子を有するコバルト(I)クロリド錯体[CoCl(PNNP)] (**1**) に NaO^tBu を作用させると、配位子のサイドアームに位置するメチレン鎖水素の引き抜きが進行し、配位子後方が脱芳香族化された[Co(PNNP')] (**2**) が定量的に得られる²⁾。触媒量(5 mol%)の錯体 **2** 存在下、ジフェニルアセチレンは 1 気圧の水素と 80 °C で反応し、*cis*-スチルベンが単一生成物として 73%の収率で得られた。これに対して、5 mol% の錯体 **1** および 10 mol% の NaO^tBu を触媒前駆体として用い、同様の反応を行うと、*trans*-スチルベンが 93%収率で得られた。



1) Kumara Swamy, K. C.; Reddy, A. S.; Sandeep, K.; Kalyani, A. *Tetrahedron Lett.* **2018**, 59, 419-429.

2) Jheng, N.; Ishizaka, Y.; Naganawa, Y.; Sekiguchi, A.; Nakajima, Y. *Dalton trans.* **2020**, 49, 14592-14597.