

論文の内容の要旨

論文題目 Studies on Synthesis and Reactivities of Heteroatom-Bridged Diruthenium Complexes and their Application to Catalytic Transformations

(ヘテロ原子架橋二核ルテニウム錯体の合成および反応性と触媒的変換反応への応用)

氏名 森山 太一

1. 諸言

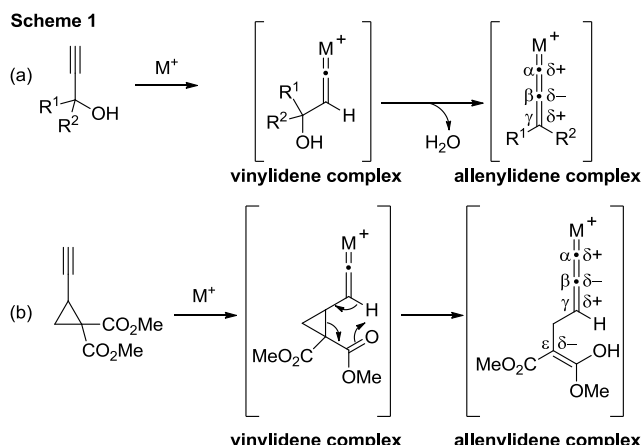
多核金属錯体は金属間の共同効果に由来する単核錯体には見られない特異な反応性を発現することが期待される。これまで、多核錯体の興味深い反応性が数多く報告されているが、その多くは化学量論反応にとどまっており触媒反応へと展開された例は限られている。当研究グループでは、硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いたプロパルギルアルコールを基軸とする特異な分子変換反応の開発に成功している。これらの反応はルテニウム-アレニリデン錯体を鍵中間体として進行する新規触媒反応であり、いずれも単核ルテニウム錯体を用いた場合には進行しない。しかし、アレニリデン錯体を発生させる前駆体はプロパルギルアルコールに限られており、これを克服することがより広範な触媒反応へと展開する際の検討課題であった。本研究ではアレニリデン錯体の新たな前駆体の設計を行い、新規触媒反応の開発を検討した。

また、多核金属錯体を利用した触媒反応の例が限られている原因の一つとして錯体の立体環境、電子状態の調節の困難さが挙げられる。一般に単核錯体とは異なり、多核錯体では配位子や電荷の調節を行う場合、錯体全体の構造が大きく変化し、当初に設計した骨格を合成できないことが頻繁に見られる。それ故、多核錯体の反応性を系統的に検討することが出来ず、新しい触媒反応を開発する際の障害の一つであった。これまで硫黄架橋二核ルテニウム錯体を基本骨格として、ヘテロ原子上の置換基、架橋カルコゲン原子配位子、ハロゲン配位子及び全体の電荷を系統的に変えた錯体をそれぞれ合成し、これらの因子が反応性に及ぼす影響を検討してきた。その結果、選択性を含む触媒能が大きな影響を受けることや新しい触媒活性の発現を見出してきている。本研究では、更なる新規触媒反応の開発を目指し、二核錯体のルテニウム上の価数の調節や、架橋ヘテロ原子としてカルコゲン元素以外の他のヘテロ原子を導入した新しい錯体の合成とその触媒能に関する検討を行った。

2. ルテニウム-アレニリデン錯体を鍵中間体とするエチニルシクロプロパンとアルデヒドやアルジミンとの触媒的[3+2]環化付加反応

遷移金属アレニリデン錯体は特徴的な反応性を示す興味深い反応中間体であるが、アレニリデン錯体の合成法はプロパルギルアルコールやその誘導体を前駆体とする方法に限られており、こ

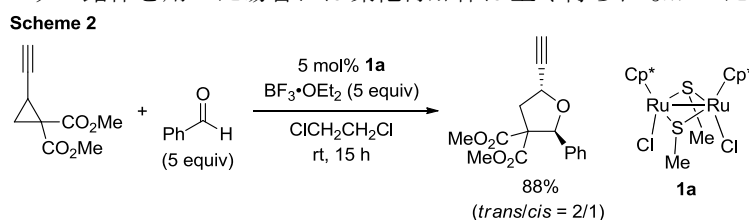
れが有機合成化学的な利用を妨げる要因の一つとなっていた(Scheme 1a)。そこで、アレニリデン錯体を合成する新たな前駆体としてカルボキシル基を有するエチニルシクロプロパンを設計した(Scheme 1b)。ビニリデン錯体生成後に環開裂を伴いアレニリデン錯体の生成が期待される。更に、この方法で得られるアレニリデン錯体は、従来のアレニリデン錯体には見られなかった ϵ 位炭素が



求核性を有するなどの特長ある反応性を持っており、新たな触媒反応の開発が期待できる。実際、エチニルシクロプロパンと硫黄架橋二核ルテニウム錯体とから系中で生成するアレニリデン錯体に対してアルデヒドやイミンを作用させることで触媒的な[3+2]環化付加反応が進行することを見出した。

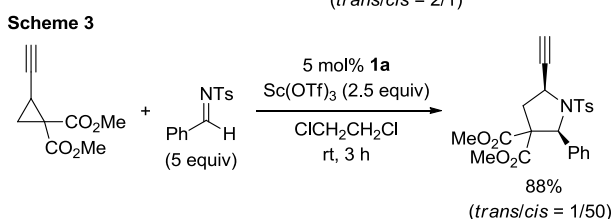
触媒量の **1a** と $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 存在下、エチニルシクロプロパンとベンズアルデヒドとを反応させたところ、対応する環化付加生成物であるテトラヒドロフラン誘導体が収率88%で得られた(Scheme 2)。本反応は単核のルテニウム錯体を用いた場合には環化付加体は全く得られなかった。

また、アルデヒドの代わりにアルジミンを反応基質として用いた場合には、対応するピロリジン誘導体が得られた(Scheme

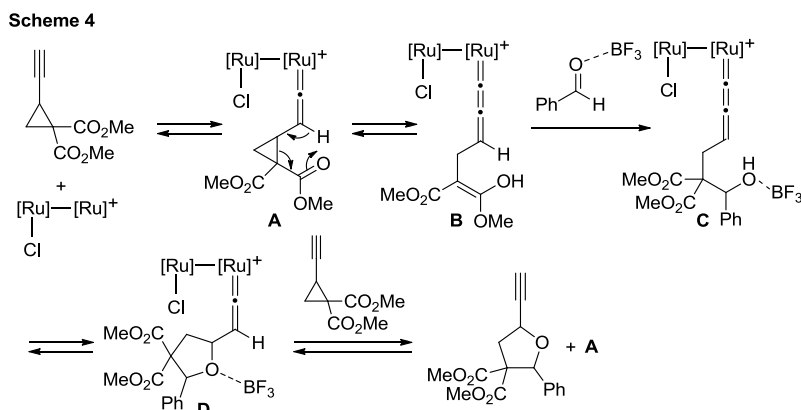


3)。触媒量の **1a** と $\text{Sc}(\text{OTf})_3$

(OTf = OSO_2CF_3) 存在下、エチニルシクロプロパンと *N*-トシルアルジミンとを反応させたところ、ピロリジン誘導体が収率88%、高シス選択的に得られた。



本触媒反応の推定機構をScheme 4に示す。最初に、**1a**とエチニルシクロプロパンとからビニリデン錯体 **A** が生成する。続いてシクロプロパン環の炭素-炭素結合開裂を伴いアレニリデン錯体 **B** が生成する。ルイス酸で活性化されたアルデヒドのカルボニル炭素を ϵ 位のエノール炭素が求核攻撃することで、新たなアレニリデン錯体 **C** が生成し、分子内環化反応で **D** を与えた後、基質との配

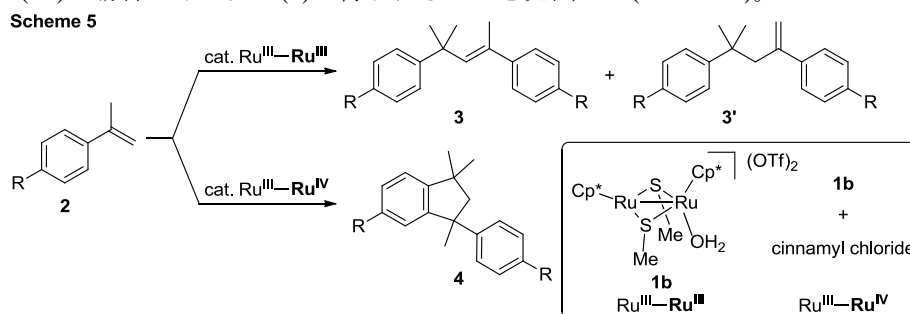


位子交換により、生成物を与えると共に **A** が再生する。化学量論反応の検討では、反応中間体であるアレニリデン錯体の生成は確認出来ていないが、理論計算の結果は提案した反応機構を支持している。

3. α -メチルスチレンの触媒的二量化反応

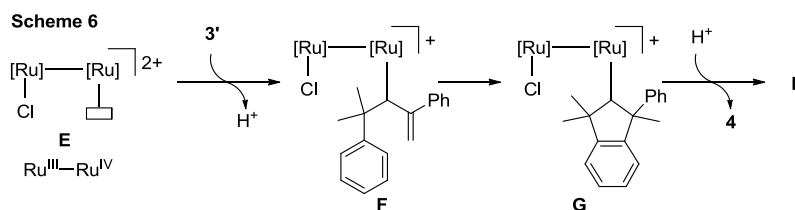
当研究グループでは、硫黄架橋二核ルテニウム錯体の電子状態の調節を行うことで、異なる反応性を示すことを見出している。本研究では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体の価数が触媒能に及ぼす顕著な効果について検討を行った。興味深いことに、 α -メチルスチレンの二量化反応において、二核錯体のルテニウム原子の価数がRu(III)-Ru(III)の場合は非環状二量体(**3/3'**)が得られるのに対し、Ru(III)-Ru(IV)の場合はインダン(**4**)が得られることを見出した(Scheme 5)。

触媒 **1b** 存在下、 α -メチルスチレン(**2**)を反応させたところ非環状二量体(**3/3'**)が得られた。対照的に、**1b** と塩化シ



ンナミル共存下で反応を行ったところ、インダン(**4**)が選択的に得られた。当研究グループではRu(III)-Ru(III)の硫黄架橋二核ルテニウム錯体と塩化シナミルとの反応から、Ru(III)-Ru(IV)の二核ルテニウム錯体が生成するという知見を既に得ており、本触媒反応の選択性は、ルテニウム上の酸化数に依存すると考えられる。

推定反応機構を Scheme 6 に示す。最初に、Ru(III)-Ru(IV)種 **E** と非環状二量体 **3'** が反応し、アリルルテニウム種 **F** が生成する。分子内環化が進行することで **G** が生成し、続くプロトン化により、インダン **4** が得られると共に **E** が再生する。一方、Ru(III)-Ru(III)の錯体を用いた場合も **F** と同様のアリルルテニウム錯体は生成するが、Ru(III)-Ru(IV)の錯体に比べて親電子性が低いため分子内環化が進行せず、非環状二量体 **3/3'** が選択的に得られると考えている。



4. ホスフィド-ヒドロスフィド架橋二核ルテニウム錯体の合成と反応性

多核金属錯体における架橋ヘテロ原子配位子の種類は反応性に大きな影響を与えることが考えられ、その合成法や反応性の系統的な研究が望まれる。当研究グループでは、電子供与能の高いリン原子を架橋配位子として有するホスフィド架橋二核ルテニウム錯体 **5** の合成に成功している。**5** は他のヘテロ原子と置換可能な架橋塩素配位子を有しており、実際に **5** を前駆体として他の異種ヘテロ原子架橋錯体であるホスフィド-チオラート架橋二核ルテニウム錯体の合成に成功している。本研究では新たな架橋配位子としてヒドロスフィド配位子を導入したホスフィ

ド-ヒドロスルフィド架橋二核ルテニウム錯体 **6** の合成を検討した。ヒドロスルフィド配位子は脱プロトン化反応によりスルフィド錯体を与えることが知られており、その変換過程を利用した反応場の設計が期待出来る。

錯体 **5** と硫化水素ナトリウムと反応させたところ、期待通り、**6** が収率56%で得られた (Scheme 7a)。次に、錯体 **6** の脱プロトン化反応によるホスフィド-スルフィド架橋錯体の合成を検討した。**6** と $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ とを反応させると、ホスフィド-スルフィド架橋四核ルテニウム錯体 **7** が収率12%で得られた (Scheme 7b)。**6** の脱塩化水素により空配位座を有するスルフィド架橋錯体 **H** が生成後に二量化することで四核錯体 **7** が生成したと考えられる。実際、**6** と $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ との反応をイソシアニド存在下で検討したところ、**8** が収率 33%で得られた (Scheme 7b)。この実験結果は、**H** の生成を示唆している。ホスフィド-ヒドロスルフィド架橋錯体 **6** とトリエチルアミンと非配位性アニオンのナトリウム塩である $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) とを反応させたところ、配位不飽和なカチオン性ホスフィド-スルフィド架橋錯体 **9** が収率 49%で得られた (Scheme 7b)。

単結晶X線構造解析により錯体 **6**、**7**、**8** のリンと硫黄で架橋されたルテニウム二核コア部分のルテニウム間距離はいずれも 2.85~2.87 Å であり二つのルテニウム間には単結合の存在が示唆された。それに対し、配位不飽和錯体 **9** では、ルテニウム間距離は 2.69 Å と **6**、**7**、**8** と比べて短く、金属間での強い相互作用の存在が示唆された。

5. まとめ

本研究ではヘテロ原子架橋二核ルテニウム錯体の合成および反応性と触媒的変換反応への応用に関して以下の3つの反応系の開発に成功した。(1) 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いたエチニルシクロプロパンとアルデヒドまたはアルジミンとの触媒的[3+2]環化付加反応の開発に成功した。エチニルシクロプロパンをアレニリデン前駆体として利用した新規触媒反応であり、今後の触媒反応開発に大きな指針を与える興味深い成果である。(2) α -メチルスチレンの触媒的二量化において、二核錯体のルテニウム原子の価数が触媒能に顕著な影響を及ぼしていることを見出した。同様の骨格を持つ錯体の価電子数により触媒能が制御可能である結果は、触媒設計上極めて重要な知見である。(3) リン架橋二核ルテニウム錯体に対して、新たにヒドロスルフィド架橋配位子を導入することでホスフィド-ヒドロスルフィド架橋二核ルテニウム錯体の合成とその反応性を明らかにした。

