

高機能性窒素及びリン系配位子群に支援された(アルキニル)ルテニウム錯体に関する研究

生産科学研究科 西村佳真

“序章 有機金属ルテニウム錯体化学の略史と現状” ルテニウム錯体に関する研究はここ数年増加の一途をたどっており、カルボニル錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルケン錯体、 η^4 -ジエン錯体、 η^3 -アリル錯体、 η^5 -ジエニル錯体、ヒドリド錯体、カルベン錯体、メタラサイクル錯体、ホスフィン錯体などほとんどすべての種類の錯体が知られている。これらルテニウム錯体は、さまざまな酸化状態、配位様式をとることから、ルテニウム錯体を用いた分子変換反応は多岐にわたり、末端アルキンの環化三量化反応、ビニリデン錯体を經由した反 Markovnikov 的付加反応、オレフィンの開環重合や閉環メタセシス、不斉水素化など非常に有用なものが多く、現在最も注目されている化合物群のひとつである。序章では、これら有機金属ルテニウム錯体の略史と現状を述べると共に、補助配位子である多座配位子の電子的立体化学的特性が及ぼす有機金属ルテニウム錯体の構造や反応の特徴について紹介する。

“第一章 (ポリピラゾリルボラト)(ニトロシル)ルテニウムの新規アルキニルおよびその関連錯体に関する研究” (アルキニル)ルテニウム錯体は、末端アルキンの分子変換反応における中間体として重要で、その反応性はルテニウム周りの配位子によって大きく変化する。そこで、直線型 NO^+ 屈曲型 NO^- の配位様式の変換の可能性を持ち、電子的にフレキシブルな特性を期待できる(ニトロシル)ルテニウム錯体 “ $\text{Ru}(\text{NO})$ ” を注目した。これから誘導されたポリピラゾリルボラト配位モノアルキニル錯体の水和反応では、Markovnikov 付加生成物を与えることを見出した。一般にルテニウムを用いた反応では反 Markovnikov 付加生成物を与えることから、 NO の配位様式の変換が関与していると考えられる。また、ビスアルキニル錯体の水和反応では、炭素-炭素結合形成反応と水和反応を組み合わせたメタラサイクルを形成し、有機合成化学においても興味深い化学反応性が見られた。また、アルキンのハロゲン化反応やホスフィンを用いた反応における求核試薬の攻撃位置と方向の制御がルテニウム錯体で可能になったことは興味深い。一般にアルキンへの親電子付加は *anti*-付加であるのに対して、我々のアルキニル錯体では臭素が *syn*-付加することがわかった。また、 γ -ヒドロキシアルキニル錯体に対するホスフィンの攻撃部位は、アルキニル配位子の置換基の違いによって大きく変化することがわかった。

“第二章 (シクロペンタジエニル)(ニトロシル)ルテニウムの新規アルキニルおよびその関連錯体に関する研究” しばしばポリピラゾリルボラトと比較されるシクロペンタジエニルが配位した(アルキニル)(ニトロシル)ルテニウム錯体を新規に合成した。それらの酸存在下での水和反応では、ポリピラゾリルボラトが配位した錯体と同様、 π -アルキンを經由した Markovnikov 型の反応が進行することがわかった。

“第三章 (ジホスフィノフェロセン)(アルキニル)ルテニウムおよびその関連錯体に関する研究”

フェロセン骨格を持つビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)は、Cp-Fe-Cp 軸周りのねじれと 2 つの Cp 環平面のなす二面角のコンホメーション自由度を持つので、錯体上での反応で最適な立体構造を提供しうる、Induced-Fit が可能な C_2 対称配位子である。

dppf が配位した(ヒドリド)ルテニウム錯体より誘導された新規アルキニル錯体に $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を作用させると、一つの予想されるビニリデン錯体ではなく、アルキニル部位が 1-アルキンとして遊離した配位不飽和錯体を得られた。

X 線構造解析によると、その構造は dppf の 2 つのリン原子が互いにトランスに位置し、フェロセン部位が空いた配位座に覆いかぶさることによって安定化していた。Ru と Fe の距離は $3.2828(8) \text{ \AA}$ で結合がないが、UV-VIS において Fe から Ru への電荷移動吸収バンドが観測された。つまり、Fe と Ru との間には理論的には結合はないが、電子的な相互作用があることを示している。この電荷移動吸収の強度は、溶媒の求核性によって系統的に変化した。さらに、室温付近の $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR では、フラクショナルな挙動が観測された。この配位不飽和錯体に CO や CH_3CN , CNBu^t といった二電子供与性配位子を作用させると、dppf の 2 つのリン原子が互いにシス位で配位した 6 配位 8 面体錯体を与えた。

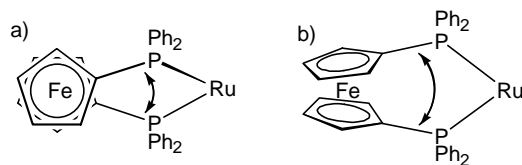


Fig. 1: a) Free torsional rotation around the Cp-Fe-Cp axis
b) Variable dihedral angle between the Cp planes

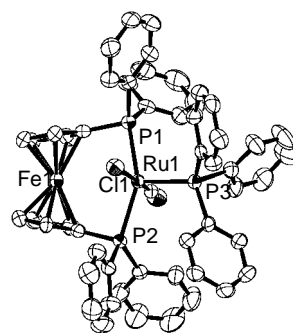


Fig.2 ORTEP drawing of RuCl(CO)(dppf)(PPh₃)

“第四章 (ジホスフィノフェロセン)ルテニウムのジヒドリド錯体の反応”

dppf が配位した(ジヒドリド)ルテニウム錯体にアリルハライドを作用させると、ハロゲン架橋ルテニウム二核錯体を高収率で与えた。ハロゲン架橋は、4-ピコリン、1,4-ピラジン、4,4'-ビピリジルといった窒素系芳香族塩基によって切断され、窒素部位がルテニウムに結合した単核または二核ルテニウム錯体をそれぞれ与えた。チオフェンや CO や PPh_3 によるハロゲン架橋切断反応は進行しなかった。一連の生成物の $-1.5 \sim +1.5\text{V}$ での CV では、いずれも Fe(II)/Fe(III)の可逆波を一組のみ示した。1,4-ピラジン架橋ルテニウム二核錯体においては、溶液中でハロゲン架橋を再生する平衡があることがわかり、分子内の 2 つの Fe 原子間に電子的相互作用があることが示唆された。

“第五章 結論”

シクロペンタジエニルやポリピラゾリルボラトが配位した(アルキニル)(ニトロシル)ルテニウム錯体は、プロトン存在下で Markovnikov 型の水和反応が進行した。一方、分子内に Fe 原子を持ち、2 つのコンホメーション自由度を有する dppf が配位した(アルキニル)ルテニウム錯体は、プロトン付加によるアルキニル配位子の脱離が進行して配位不飽和錯体を与えた。これらの反応では、ニトロシルの配位様式の変換や dppf のコンホメーション変化が関与したと考えられる。展望として、dppf 配位子の Induced-Fit な特性により、安定で実用的な新しいタイプの出発物質を与えることが期待される。また、カルボニル配位子を持つ錯体では実現できなかった種々の量論および触媒反応を、等電子体であるニトロシル配位子に変えることによって実現できるかもしれない。