

(ポリピラゾリルボラト)ルテニウム錯体上での配位 NO 分子の結合形成反応
およびアルキン類への付加反応に関する研究
Study of Bond Formation of Ligating NO and Addition Reactions to Alkynes
on (Polypyrazolylborato)ruthenium

生産科学研究科 物質科学専攻 浅山大樹

序論 ニトロシル(NO)金属錯体の形成は、一部の前周期遷移金属元素を除くほとんど全ての遷移金属元素でよく知られている。金属原子 M に結合したニトロシル配位子は、金属原子 M との柔軟な電子移動により直線型 $M-NO^+$ ⇌ 屈曲型 $M-NO^-$ の結合様式の可逆的変換の可能性をもたらすため、様々なニトロシル錯体の開発とその性質の研究が現在も活発に取り組まれている。しかし全体的には、ニトロシル錯体自体の構造変化と電気化学に注目する研究が主で、ニトロシル錯体の化学反応性、特に有用化合物への物質変換等を意識した有機金属化学的な視点での取り組みは限られている。ニトロシル配位子自身が反応に関与するケース、例えばニトロシル配位子の転移挿入反応、求核および求電子反応、不均化反応などの興味深い素反応も知られているので、有機金属化学の蓄積された学問、情報、手法、技術等を基盤とするニトロシル金属錯体の研究は、実り多い新しい知見と新しい学問領域の開拓を導くものと確信する。

第一章 アルキニル(ニトロシル)ルテニウム錯体の合成とその付加反応 ハイドロトリリス(ピラゾリル)ボラト(Tp)が配位した(ニトロシル)ルテニウム “TpRu(N≡O)” (Fig. 1)のモノ(アルキニル)錯体の水和反応で、 π -アルキンを經由した Markovnikov 付加物の生成を有川、大西らは見出している。一般にルテニウムを用いた水和反応では、ビニリデンを經由した anti-Markovnikov 付加物を与えると考えられていることから、NO の電子的な効果が関与している。そこで、アルキニル配位子上の置換基による反応性の違いを調べた。置換基にトリメチルシリル基を有するアルキニル錯体を合成し、水和反応を行ったところ、Markovnikov 付加物を与えた。これまでの π -アルキン中間体ではなく、ビニリデンを經由していることがわかった。また、HCl (aq.)との反応では、 CH_2Cl_2 を反応溶媒として用いることで、HCl 分子がアルキニル部位に付加した生成物も得られることがわかった。

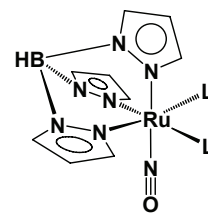


Fig.1. TpRu(N≡O)L₂

第二章 ジイニル配位子を有する(ニトロシル)ルテニウム錯体の合成とその反応性に関する研究 ジイニル配位子は、ビニリデン類似物であるブタトリエニリデン中間体を形成することが期待される。そこで、モノおよび対称型ビス(ジイニル)錯体、さらに非対称型の(3-ヒドロキシアルキニル)(ジイニル)錯体を合成し、ホスフィンとの反応を検討した。モノおよび対称型ビス(ジイニル)錯体では、 π -アルキン中間体へのホスフィンの付加による β -ホスホニオ錯体が得られた。しかし、非対称型の(3-ヒドロキシアルキニル)(ジイニル)錯体では、アレニリデン中間体へのホスフィンの付加による α -ホスホニオ錯体が得られた。また、この α -ホスホニオ錯体は、加熱により[4+2]環化付加が起こり、異性体であるナフタレン骨格を縮合するメタラサイクル錯体を形成することがわかった。

第三章 (ニトロシル)ルテニウム錯体における特異な N-N カップリング反応：新規

N(=O)-N(=O)架橋二核錯体の単離

TPRuCl₂(N≡O)とピラゾールの反応を Et₃N 存在下で行ったところ、前例のない N(=O)-N(=O)架橋二核錯体の単離、特徴付けに成功した。この単結晶 X 線構造解析から、N(=O)-N(=O)部位は N-N 間の距離が一般的な N-N 単結合距離よりも長く、異常な距離をとっている。この N-N 間の結合性は DFT 計算などにより明らかにされた。N(=O)-N(=O)部位は酸化により N-N 間の結合が容易に開裂して二つの N≡O 配位子を形成し、また、還元によって N-N 間に結合が再生する可逆変化も見出した。さらに、この N(=O)-N(=O)架橋二核錯体は、プロトン処理によりオキソ架橋二核錯体を生成し、N₂O 分子を放出した。

第四章 (ニトロシル)ルテニウム錯体における N-C カップリング反応：ピリジル基を有す

るアルキンおよびアルケンとの反応

窒素系芳香族およびアルキン部位を有する 2-エチニルピリジンと TPRuCl₂(N≡O)との反応を行ったところ、NO の窒素と 2-エチニルピリジンの炭素間に結合を形成した N-C カップリング生成物である五員環および六員環メタラサイクル錯体をそれぞれ得た。また、2-ビニルピリジンとの反応を行ったところ、後者の六員環メタラサイクル錯体のみが得られた。この六員環メタラサイクル錯体をプロトン酸で処理したところ、六員環部位への求核付加反応が進行することがわかった。

第五章 (ニトロシル)ルテニウム錯体における N-C カップリング反応：ホスフィン類との

反応における Et₃N の活性化

TPRuCl₂(N≡O)と三級ホスフィンとの反応を Et₃N 存在下で行ったところ、Cl 配位子一つがホスフィンと置換したモノ(ホスフィン)錯体並びに NO 配位子の窒素が N-C カップリングすることにより形成した五員環メタラサイクル錯体を得られた。さらに、この五員環メタラサイクル錯体は、空气中でモノ(ホスフィン)錯体を Et₃N の存在下で処理することで得られた。これらのことより、五員環部位は Et₃N に由来していることが示唆された。

第六章 結論

ポリピラゾリルボラトが配位した(トリメチルシリルアルキニル)(ニトロシル)ルテニウム錯体は、anti-Markovnikov 型の付加反応が進行し、アルキニル部位の置換基の効果が見られた。また、非対称型の(3-ヒドロキシアルキニル)(ジエニル)錯体のホスフィン付加では、α-ホスホニオ錯体を与え、これは熱によりナフタレン骨格を融合するメタラサイクルへと異性化した。次に、TPRuCl₂(N≡O)とピラゾールの反応では、架橋 N(=O)-N(=O)部位をもつ前例のない二核錯体の単離、特徴付けに成功した。また、N(=O)-N(=O)⇌2(N≡O)の可逆な変換および N(=O)-N(=O)部位からの N₂O 分子の脱離も発見した。さらに、TPRuCl₂(N≡O)とピリジル基を有するアルキンおよびアルケン、さらに Et₃N 存在下におけるホスフィン類との反応では、NO の窒素と有機基質の炭素間に N-C カップリング反応が進行した。本研究は、NO を用いた新たな触媒反応および量論反応を開発する上での重要な手掛かりになると考えられる。