

シクロトリホスファートルテニウム錯体の合成と反応性

Synthesis and Reactivities of Ruthenium Complexes with a Cyclotriphosphato Ligand

応用化学専攻 金尾 啓一郎
KANAO Keiichiro

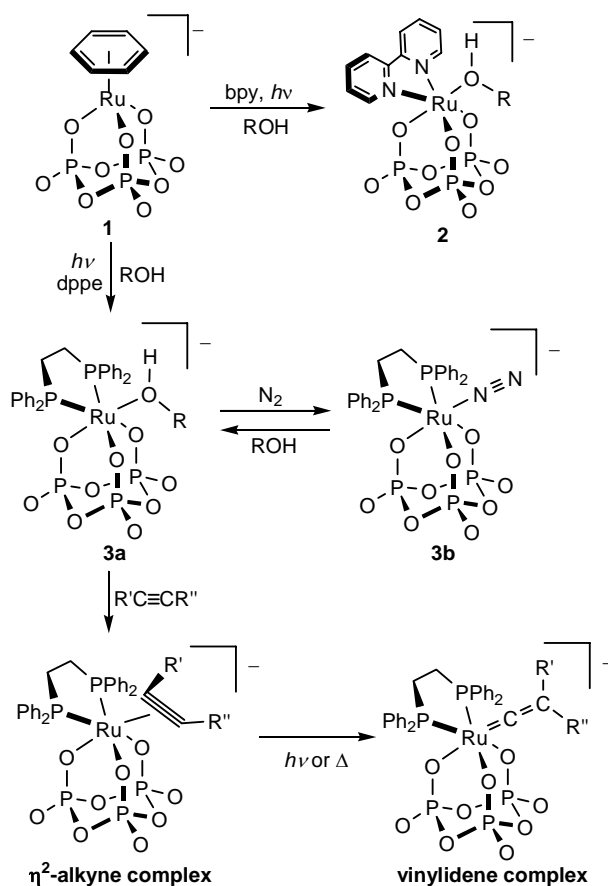
縮合リン酸であるシクロトリホスファートを配位子とするルテニウム錯体を用いて光置換反応を行うことによりルテニウム中心にアルキン類などの有機基質を導入することに成功した。また、用いる補助キレート配位子が2,2'-ビピリジンと二座ホスフィン類の場合でルテニウム中心の配位環境に差異があることを見出した。

1. 緒言

最近ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) を担体としたルテニウム触媒が、酸素分子によるアルコールの酸化反応に対して極めて高い活性を示すことが報告された¹⁾。当研究室では、このヒドロキシアパタイト担持ルテニウム触媒の均一系モデル化合物として、シクロトリホスファートルテニウム錯体 $(\text{PPN})[\text{Ru}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{C}_6\text{H}_6)]$ (**1**) ($\text{PPN} = (\text{PPh}_3)_2\text{N}^+$) に着目し、このルテニウム中心への有機基質の導入ならびに変換反応の開拓を検討している。その中でごく最近、ルテニウム錯体 **1** をアルコール中、二座キレート配位子 2,2'-ビピリジン (bpy) やビス(ジフェニルホスフィノ)エタン (dppe) の存在下で紫外線照射すると、ルテニウム上のベンゼン配位子が容易に置換されて、系中に $(\text{PPN})[\text{Ru}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{bpy})(\text{ROH})]$ (**2**) や $(\text{PPN})[\text{Ru}(\text{P}_3\text{O}_9)(\text{dppe})(\text{ROH})]$ (**3a**) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) と推定される化学種が生成することが見出された。2, **3a** は比較的置換されやすいアルコール配位子を持ち、実際 **3a** に関しては光照射または加熱条件下でアルコール配位子が窒素分子やアルキンなどの小分子と置換し、さらに η^2 -配位したアルキンがピリデンへと変換するという興味深い反応も見出された (Scheme 1)²⁾。そこで本研究では bpy やビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)メタン (dcpm) などの二座キレート配位子に着目し、dppe 錯体 **3**

とは配位環境の異なるルテニウム上に新たな有機基質を導入して、反応性にどのような変化があるのかについて検討を加えた。

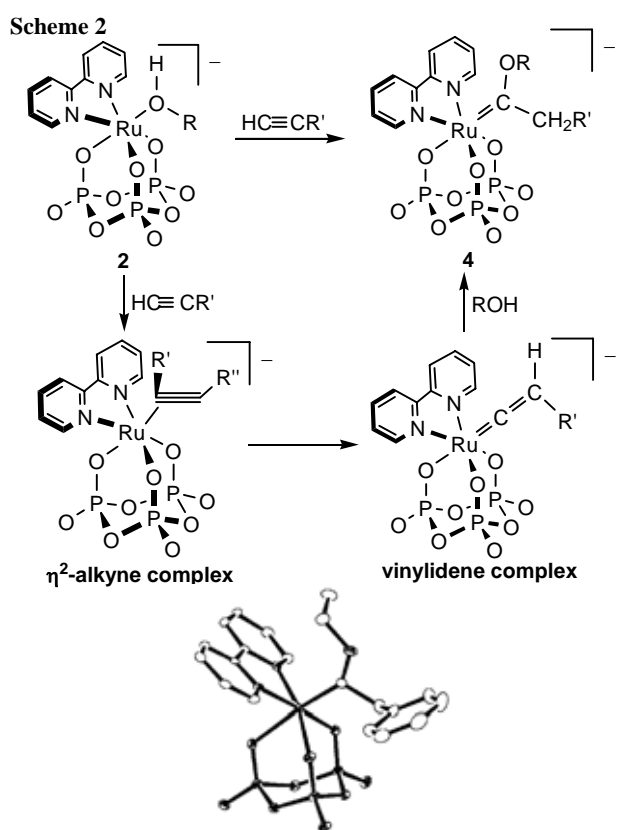
Scheme 1



2. 実験結果と考察

2-1 ビピリジンを補助配位子とするルテニウム錯体の反応性

まず bpy を補助配位子とするルテニウム錯体 2 について小分子との置換反応を検討した。錯体 1 をアルコール溶媒中 bpy 存在下で照射することで系中にアルコール錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(bpy)(ROH)] (2) を発生させたのち、これと末端アルキンであるプロピオール酸メチルあるいはフェニルアセチレンとを反応させたところ、フィッシャーカルベン錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(bpy){=C(OR)CH₂R'}] (4a: R = Me, R' = COOMe; 4b: R = Et, R' = Ph) が赤黒色結晶として収率 27–44% で得られた (Scheme 2)。



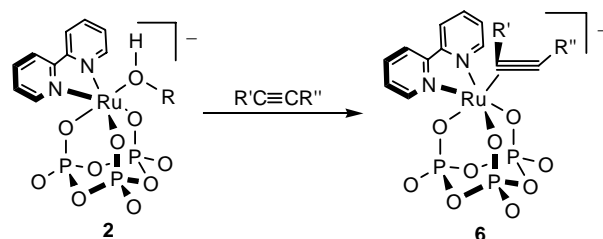
4 は ¹³C{¹H} NMR において δ 302 (4a), 309 (4b)にカルベン炭素に特徴的なシグナルをそれぞれ示すほか、¹H NMR ではカルベン炭素上の OR 基に由来するプロトンシグナル (4a: δ 3.64 (s, 3H); 4b: δ 4.42 (q, J = 6.8, 2H), 0.93 (t, J = 6.8, 3H)) を示すことから、アルコキシカルベン錯体と同定できる。また、メタノール溶媒中での 2 とプロパルギルアルコール HC≡CC(OH)Ph₂ を用いた同様の反応からは、水の脱離を伴ってメトキシビニルカルベン錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(bpy){=C(OMe)-

CH=CPh₂}] (4c) が収率 50% で生成した。これらのカルベン錯体の構造の詳細は全て X 線結晶構造解析により明らかとしたが、そのうち 4b の ORTEP 図を Figure 1 に示す。いずれのカルベン配位子も [Ru(P₃O₉)(bpy)] フラグメントの擬似鏡面上に位置していた。ルテニウム–炭素間距離は 1.855(5)–1.874(8) Å となっており、これは従来報告されているルテニウム–カルベン炭素間の距離と同程度である。これらフィッシャーカルベン 4 の生成は、まず錯体 2 と末端アルキンとが反応して、ビニリデンあるいはアレニリデン錯体を中間体として与えたのち、その α-炭素に対して溶媒分子であるアルコールが求核攻撃するという反応機構によって理解される (Scheme 2)。

そこで、この中間体単離を目的として、DMF 溶媒中で光置換反応を行い、引き続き DMF 中 110 °C にて末端アルキンとの反応を試みた。その結果、プロピオール酸メチル、フェニルアセチレンのいずれの反応からも 1937 cm⁻¹ にカルボニル由来の赤外吸収を示すカルボニル錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(bpy)(CO)] (5) の生成が確認された。これは、系中に微量存在する水がアルコールに代わってビニリデン中間体に求核攻撃し、生成したヒドロキシカルベン錯体が脱カルボニル化を受けて、カルボニル錯体 5 を与えたものと推定される³⁾。しかし、現在までのところ、この水和と脱カルボニル化反応に伴って生成する酢酸メチルあるいはトルエンを反応系中から検出することには成功していない。

また、錯体 2 と種々の内部アルキンとの反応においては、η²-アルキン錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(bpy)(η²-RC≡CR')] (6) (R' = R'' = COOMe (6a), R' = R'' = COOEt (6b), R' = R'' = Ph (6c); R' = Me, R'' = Ph (6d)) が収率 22–42% で得られた (Scheme 3)。

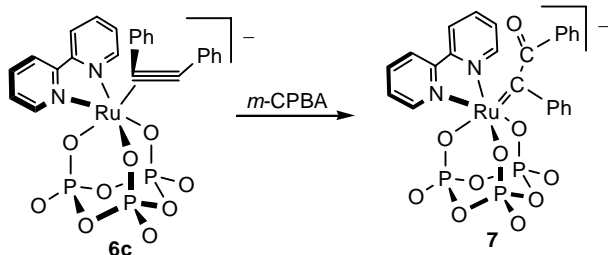
Scheme 3



構造の詳細は **6a** と **6d** のX線解析により決定したが、**6a** と **6d** 中の η^2 -アルキン配位子は bpy の N-N軸とほぼ平行に位置していた。アルキン配位子の炭素間距離は 1.216(4)–1.23(2) Å と非配位のアルキンよりも長く、またアルキン炭素周りの結合角は共に 153–163° と直線から大きく外れており、配位アルキンがルテニウム中心からの強い逆供与を受けていることを示唆している。

内部アルキンのルテニウム上での反応性を調べるため、アルキン錯体の酸化反応を検討した。**6c** と *m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) を室温で反応させたところ、アルキン上で酸化反応が進行して α -ケトカルベン錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(bpy)(=C(Ph)-COPh)] (**7**) が暗緑色結晶として収率 18% で得られた (Scheme 4)。

Scheme 4



7 は 1590 cm⁻¹ に C=O に帰属される赤外吸収を示すほか、X線解析から β 炭素が酸化されているものと同定した。 α -ケトカルベン分子はアセチレン類の *m*-CPBA やルテニウムオキソ錯体による酸化反応において中間体であると考えられているが⁴⁾、単離された例はほとんどなく非常に興味深い結果である。

2-2 ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)メタンを補助配位子とするルテニウム錯体の反応性

Scheme 1 に示すように二座ホスフィン dppe を補助配位子とするシクロトリホスファトルテニウム錯体でいくつかの興味深い反応性が見出されている。そこで本研究ではルテニウム中心上により電子供与性が高く、キレート環員数も異なる二座ホスフィン配位子である dcpm を導入して小分子の活性化を比較検討することとした。まず

dcpm 存在下、窒素雰囲気下メタノール-ジクロロエタン混合溶媒中で錯体 **1** に光照射を行ったところ、窒素錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(dcpm)(N₂)] (**8**) を収率 40% で得た (Scheme 5)。

Scheme 5

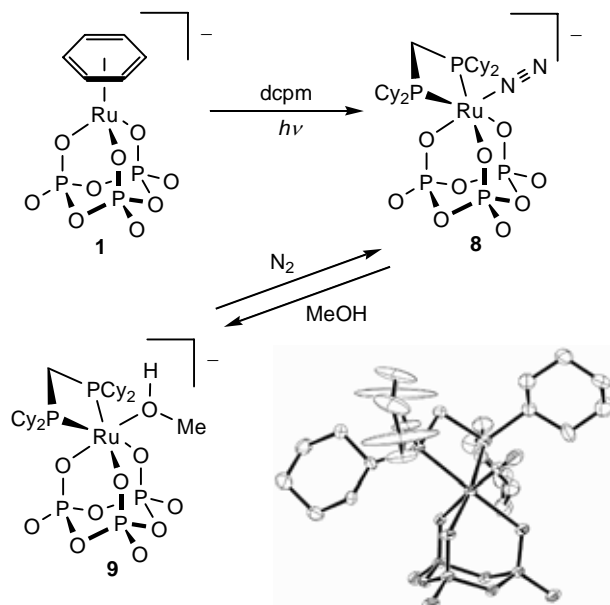


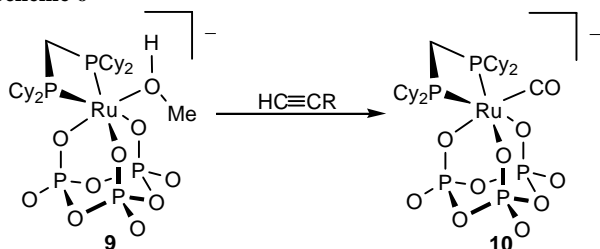
Figure 2 ORTEP drawing of the anionic part of **8**

dppe を補助配位子とする窒素錯体 **3b** は配位窒素に由来する赤外吸収を 2154 cm⁻¹ に示すが、**8** の配位窒素は 2116 cm⁻¹ に低波数シフトした吸収を示し、**3b** よりも配位窒素への逆供与が強いことが示唆された。また **8** の構造の詳細は X線解析により決定した (Figure 2)。**8** の窒素配位子は end-on で配位しており、Ru–N, N–N 間距離はそれぞれ 1.905(5) Å, 1.101(8) Å、Ru–N–N 結合角 (174.7(5)°) はほぼ直線状である。

3b と同様に **8** もアルゴン雰囲気下メタノール溶媒中で加熱攪拌することで配位窒素の交換が起こり、メタノール錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(dcpm)(MeOH)] (**9**) を与えた。また、本配位子置換反応は可逆的であり、**9** を窒素雰囲気下ジクロロエタン溶媒中で加熱攪拌することで元の錯体 **8** を再生する (Scheme 5)。そこで次に種々の有機小分子の [Ru(P₃O₉)(dcpm)] フラグメント上への取り込みを検討することにした。錯体 **9** と末端アルキンとの反応を検討すべく、ジクロロエタン中で **9** とプロピオール酸メチルとの反応を行ったところ、カルボニル錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(dcpm)(CO)] (**10**)

の生成が確認された (Scheme 6)。10 は 1934 cm^{-1} にカルボニルに由来する赤外吸収を示す。

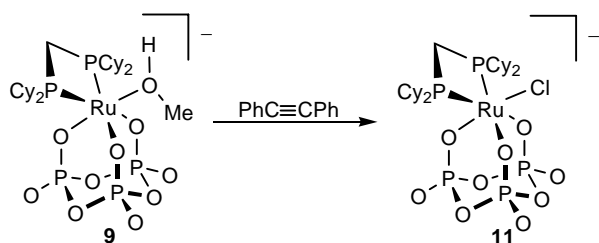
Scheme 6



10 は先に述べたピニリデン中間体への水和、脱カルボニル化を経て生成したものと考えられるが、本反応は 9 の配位メタノールが存在するにも関わらず、系内の微量の水との反応が優先して進行しており、bpy を補助配位子とする錯体 2 と反応性に差が現れた。

次に 9 と内部アルキンとの反応を検討した。9 とジフェニルアセチレンをジクロロエタン中 70 °C で反応させたところ、常磁性種の生成が $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR において示唆された。ジクロロエタン-エーテルから再結晶することにより、常磁性 Ru(II) クロロ錯体 (PPN)[RuCl(P₃O₉)(dcpm)] (11) を収率 88% で得た (Scheme 7)。Ru(II) クロロ錯体の生成も bpy 錯体 (Scheme 3) とは異なった挙動といえる。

Scheme 7

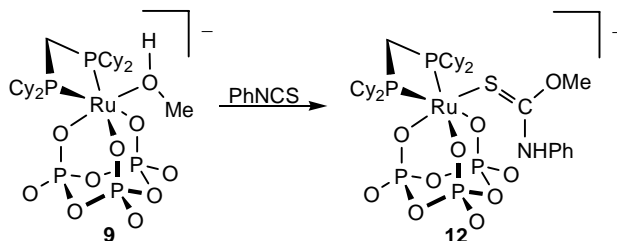


なおジフェニルアセチレン非存在下において 9 をジクロロエタン中 70 °C で加熱した場合においても 11 の生成が確認された。このことから配位メタノールの内部アルキンへの置換反応は進行せず、ルテニウム中心の酸化を伴い塩素が導入されたと考えられる。現在のところ本反応の機構は不明であるが、11 のルテニウム上の塩素は溶媒分子のジクロロエタン由来であると考えられる。

次に有機基質としてヘテロクムレンの導入を検討した。メタノール錯体 9 とイソチオシアン酸フェニルをジクロロエタン中で反応させたところ、

イソチオシアン酸フェニルのメタノール付加体が配位した錯体 (PPN)[Ru(P₃O₉)(dcpm)-{S=C(OMe)NHPh}] (12) が収率 51% で得られた (Scheme 8)。

Scheme 8



12 の構造の詳細は X 線結晶構造解析により明らかとした。12 の生成機構としてはまず 9 の配位メタノールとイソチオシアン酸フェニルが配位子交換した後、イソチオシアン酸フェニルの炭素へメタノールが求核付加するものと考えている。

3. 結論

今回、ルテニウム錯体 1 を用いて bpy および dcpm を補助配位子とする錯体を合成し、ルテニウム中心へ有機基質の導入を検討した。特に末端アルキンを用いた場合には bpy 錯体ではアルコキシカルベンが生成するのに対し、dcpm 錯体では末端アルキンの脱カルボニル化が進行すること、ジクロロエタンによる Ru(II) クロロ錯体への酸化が起こりやすいことなどの相違を見いだした。

4. 参考文献

- 1) Kaneda, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7144.
- 2) 金尾、石井ら、日本化学会第 86 春季年会 1F4-16 (2006); 第 87 春季年会 1L2-34 (2007).
- 3) Zanobini, F. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4585.
- 4) Schwab, P. A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4866.; Espenson, J. H. *et al. J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7728.

5. 発表状況

第 52 回有機金属化学討論会 PA125 (2005)