

## B-4

## PBP ピンサーRu 錯体の合成と性質および水素化触媒としての応用

## Syntheses and Properties of PBP-Pincer Ru Complexes and Their Application as a Hydrogenation Catalyst

応用化学専攻 宮田 卓真

MIYADA Takuma

## 【背景および研究目的】

脂肪族直鎖アルコール類は洗剤やポリマーの可塑性の原料として大量に生産される。例えば1-ブタノールは、プロピレンの直鎖選択的ヒドロホルミル化と続く水素化により年間 300 万トン以上合成されている。2段階目の水素化は、高温・高圧で反応を行っており、均一系触媒を用いてより低温・低圧条件で運転すれば、省エネルギー効果が期待できる。

一方、ホスフィン側鎖とアニオン性配位子 X からなる PXP ピンサー配位子を持つ金属錯体は、その骨格由来の高い熱安定性とアニオン性配位子 X の高い電子供与性を生かして、均一系触媒反応に広く用いられている<sup>1)</sup>。当研究室では最近、ボリル配位子の高いσ電子供与性に着目し、含ホウ素 PBP ピンサー配位子前駆体 **1** を合成してきた<sup>2)</sup>。前駆体 **1** は Ir, Rh, Pt, Co と容易に錯形成することに加え、PBP 錯体群は O-H 結合や C-C 結合を速やかに切断できること、アミンボランの脱水素やアルケンのヒドロシリル化の触媒となること、がわかっている<sup>2)</sup>。

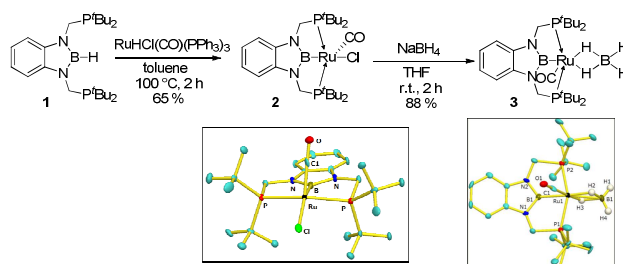
本研究では、PBP 錯体の新しい反応性を開拓し、触媒反応へのさらなる応用を行うため、多様な酸化状態を取り得る Ru 錯体の合成を行い、その触媒反応活性を調べた。また検討中に見いだした B=O 二重結合性を持つ Ru 錯体の性質の解明も行った。

## 【研究内容】

## 1) [PBP]Ru(CO)錯体の合成

ヒドロボラン **1** を  $\text{RuHCl(CO)(PPh}_3)_3$  と反応させることで、[PBP]Ru(CO)Cl (**2**)を得た(Scheme 1)。**2** の結晶の X 線構造解析を行ったところ、CO 配位子を頂点と

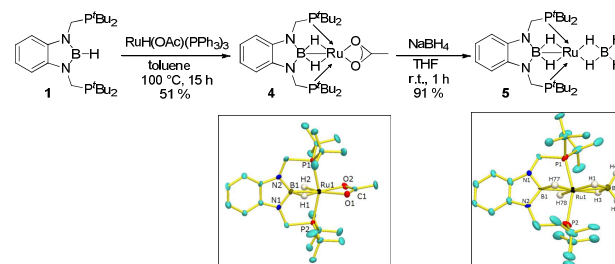
Scheme 1



する四角錐構造であり、Cl 配位子とボリル配位子は trans の関係にあることが分かった(Scheme 1)。Ru-Cl 結合の長さは 2.4387(17)Å と対応する[PCP]錯体<sup>3)</sup>の Ru-Cl 結合 2.4200(17)Å よりも長いことから、ボリル配位子の高い電子供与性が裏付けられる。また **2** と NaBH<sub>4</sub> を反応させると、[PBP]Ru(CO)BH<sub>4</sub> (**3**)が得られた。この錯体は BH<sub>4</sub> 配位子がη<sup>2</sup>型σ配位構造を形成していた。

## [2] [PBP]Ru 錯体の合成

Scheme 2



ヒドロボラン **1** を 100 °C で  $\text{RuH(OAc)(PPh}_3)_3$  と反応させることで B-H 結合の酸化的付加、PPh<sub>3</sub> の解離を経て、対応する[PBP]RuH<sub>2</sub>(OAc) (**4**)を得た(Scheme 2)。X 線結晶構造解析の結果、アセタト配位子は 2 座で配位していること、2 つのヒドリド配位子[δH -16.9 (br)]は、ホウ素と Ru を架橋していることがわかった。後者の弱い相互作用は <sup>11</sup>B をデカップルした <sup>1</sup>H NMR スペクトルによっても確認できた。また **4** に NaBH<sub>4</sub> を反応させることで、対応する[PBP]RuH<sub>2</sub>BH<sub>4</sub> (**5**)を得た(Scheme 2)。**5** は **4** と同様に二個のヒドリド配位子が

ホウ素と Ru を架橋しながら  $\text{BH}_4$  が  $\eta^2$  型で配位しており、中心の Ru 原子周りには合計 4 個のヒドリド配位子を有していることがわかった。

### [3] カルボニル化合物の水素化

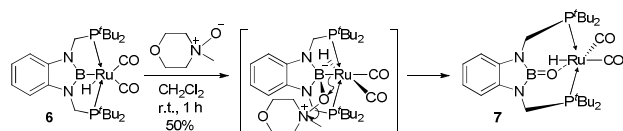
Table 1. Catalytic Hydrogenation of Aldehyde

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \xrightarrow[\text{H}_2, 6.0 \text{ MPa}]{[\text{PBP}]\text{Ru cat.}} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$							
entry	[PBP]Ru	Solvent	Temperature	t [h]	Conv. [%]	Yield [%]	TON
1	4 (0.01 mol%)	neat	140	23	53	31	3100
2	3 (0.01 mol%)	neat	140	23	98	87	8700
3	5 (0.01 mol%)	neat	140	23	100	99	9900
4	5 (0.002 mol%)	neat	180	22	94	63	31500

得られた Ru 錯体 **3,4,5** を用いて、アルデヒドの触媒的水素化反応を試みた (Table 1)。[PBP]Ru 錯体を触媒として 1-hexanal の水素化を試みたところ、ガスクロマトグラフィーにより 1-hexanol が選択的に生成したことが確認された。用いた触媒を比較すると **3,4** に比べて **5** の方が触媒活性が高かった。これは **3** においてカルボニル配位子が Ru 上の電子密度を下げていることと、**4** の 2 座アセタト配位子よりも、**5** の  $\sigma$  配位  $\text{BH}_4$  配位子の方が解離しやすく、活性種である Ru-H 種が生成しやすいこと、に起因すると考えられる。また、反応温度を 180 度に上げることにより、[PBP]Ru 錯体を用いた系において最高の TON=31500 を達成した。

### [4] B=O 二重結合性の配位子を持つ Ru 錯体の合成

#### Scheme 3



ヒドロボラン **1** に  $\text{Ru}(\text{CO})_5(\text{cod})$  を反応させてジカルボニル錯体  $[\text{PBP}]\text{RuH}(\text{CO})_2$  (**6**) を得た。続いて、錯体 **6** に対して N-methylmorpholine N-oxide (NMO) を反応させると、NMO のホウ素に対する求核攻撃と続く B-Ru 結合への酸素原子の挿入により、 $[\text{PBP}]\text{ORu}(\text{CO})_2\text{H}$  (**7**) が得られた。結晶構造中で錯体 **7** の B-O 結合は  $1.329\text{\AA}$  と、ホウ素と酸素の共有結合半径の和である  $1.54\text{\AA}$  と比べて短縮しており、これまでに観測された最短の B=O 二重結合の  $1.296\text{\AA}$  に近いことから、B=O 二重結合構造の寄与が大きいものと考えられる<sup>4)</sup>。

また、結合次数を示す Wiberg Bond Indices (WBI) 計算を行ったところ、Ru-O 結合(0.4672)は Ru-P、Ru-

H 単結合よりも弱く、B-O 結合(1.0366)は逆電子供与により二重結合性を持つ Ru-C 結合と同程度であったことから、B=O 二重結合構造の特徴を持つことが示唆された。

Table 2. WBI in **7** (B3LYP, LanL2DZ, cc-pvdz)

bond	WBI	bond	WBI
Ru-O	0.4672	Ru-H	0.6712
B-O	1.0366	Ru-C	1.2455 (trans to O)
Ru-P	0.6888		0.9987 (trans to H)
	0.6887	C≡O	2.0701 (trans to O)
			2.1500 (trans to H)

### 【結論】

本研究では、含ホウ素多座配位子 PBP ピンサー-Ru 錯体の合成に成功し、いくつかの錯体がアルデヒド類の水素化反応触媒に活性を示すことを見出した。また、二重結合性を有する BO 配位子を持った遷移金属錯体の合成と性質の解明にも成功した。

### 【参考文献】

- (1) (a) Gupta, M.; Hagen, C.; Flesher, J. R.; Kaska, C. W.; Jensen, M. C. *Chem Commun.* **1996**, 2083. (b) Huff, A. C.; Sanford, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122. (2) (a) Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201. (b) Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 6234. (c) Hasegawa, M.; Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6956. (d) Masuda, Y.; Hasegawa, M.; Yamashita, M.; Nozaki, K.; Ishida, N.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7142. (e) Ogawa, H.; Yamashita, M. *Dalton Trans.* **2013**, *45*, 625. (f) Lin, T.; Peters, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15310. (3) Gusev, G. D.; Madott, M.; Dolgushin, M. F.; Lyssenko, A. K.; Antipin, Y. M. *Organometallics*, **2000**, *19*, 1734. (4) Wang, Y.; Hu, H.; Zhang, J.; Cui, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2816.

### 【対外発表リスト】

- Miyada, T.; Yamashita, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 5281.  
 Takuma MIYADA, Makoto YAMASHITA OMCOS 17 (ポスター).  
 宮田 卓真・山下 誠 日本化学会第 93 春季年会(口頭). 宮田 卓真・山下 誠 錯体化学会第 62 回討論会(ポスター). Takuma MIYADA, Makoto YAMASHITA 25th International Conference on Organometallic Chemistry. (ポスター)