

平成 21 年 4 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550101

研究課題名（和文）ルテニウム錯体と酸触媒の協同効果を利用した置換フェノール類の分子変換反応

研究課題名（英文）Molecular Transformation Reactions of Substituted Phenols Promoted by Cooperative Effect between Ruthenium Complex and Acid Catalyst

研究代表者

平野 雅文 (HIRANO MASAFUMI)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・准教授

研究者番号：70251585

研究成果の概要：置換フェノキシ基を持つ一連のルテニウム(II)錯体  $\text{RuCp}(\text{OAr})(\text{PPh}_3)_2$  を新規に合成した。2-アリルフェノキシ基を持つ錯体  $\text{RuCp}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2$  では、触媒量のブレンステッド酸により、炭素—水素結合が切断され、アリル錯体  $\text{RuCp}[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-2})](\text{PPh}_3)$  が定量的に生成した。この反応は、酸素の孤立電子対およびベンジル位の水素とブレンステッド酸が水素結合をした酸会合体を経由し、協奏的な炭素—水素結合が切断される新規な結合切断機構により進行していることを熱力学及び動力学的研究により解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・反応有機化学

キーワード：炭素—水素結合の活性化、ルテニウム、酸、フェノール誘導体、反応機構

## 1. 研究開始当初の背景

これまでにアルコキシまたはアリーロキシ後周期遷移金属には酸素上の孤立電子対  $p_\pi$  軌道と金属上の  $d_\pi$  軌道との軌道間反発により、高い塩基性が発現することが見出されており、外部のアルコール類との水素結合すること、酸との反応によりプロトン分解が進行し、アルコールやフェノールが遊離することなどが知られていた。しかし、申請者らの予備的研究によると、新規に合成した(アリーロキシ)ルテニウム(II)錯体では、酸との反応により、アリーロキシ基のプロトン分解が進行せずに、炭素—水素結合の切断反

応が進行することを見出した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、先例のない(アリーロキシ)ルテニウム(II)錯体と酸との相互作用および炭素—水素結合の切断機構を解明し、置換フェノール類の分子変換反応への応用を目的とした。

## 3. 研究の方法

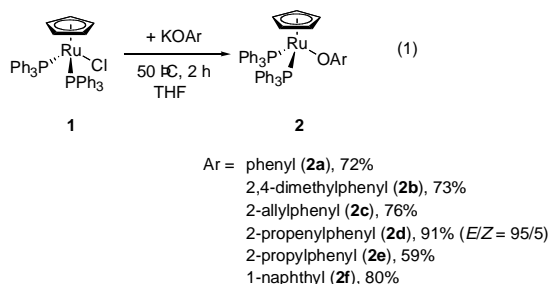
本研究は、新規な反応機構による新しいタイプの結合切断が含まれるため、以下のような手法により、合成化学的研究、速度論的研

究および熱力学的研究に分けて研究を推進した。

- (1) 新規な(アリアルオキシ)ルテニウム(II)錯体の合成
- (2) (アリアルオキシ)ルテニウム(II)錯体の性質
- (3) (アリアルオキシ)ルテニウム(II)錯体と酸との反応
- (4) 酸によって促進される炭素—水素結合の切断反応機構

#### 4. 研究成果

RuCpCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1)と各種カリウムアリアルオキシドのメタセシス反応により、はじめてシクロペンタジエニル基を持つ(アリアルオキシ)ルテニウム(II)を合成した。



錯体 2c については、単結晶 X 線構造解析によりその分子構造を明らかとした(図 1)。

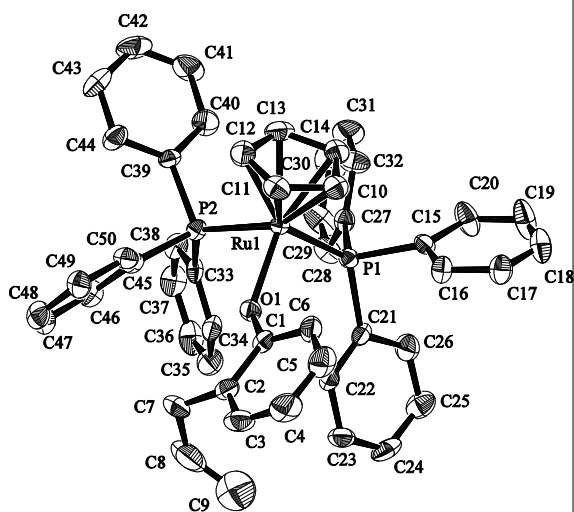
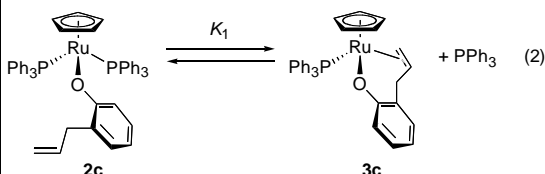


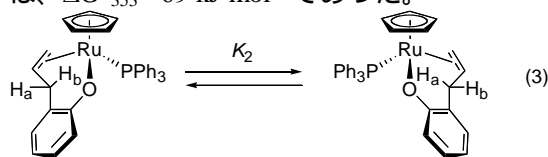
図 1. 錯体 2c の分子構造

このうち 2-アリルフェノキシ錯体 2c は、溶液中で 1 当量のリン配位子を解離し、アリル基が配位した錯体 3c と平衡関係にあり、ベンゼン中での van't Hoff プロットより、この平衡  $K_1$  は、 $\Delta H = 29 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{298} = 3 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and  $\Delta S = 87 \pm 5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であることが明らかとなった。

また、3c は中心不斉化合物であるが、 $K_2$

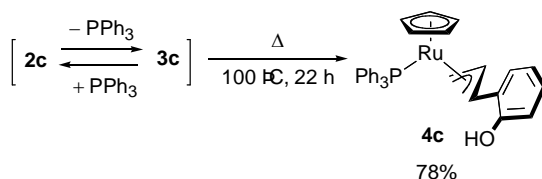


で示される平衡によりラセミ化する挙動の存在が確認され、その活性化自由エネルギーは、 $\Delta G_{353}^\ddagger = 69 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。



2c と 3c の平衡混合物は、トルエン中 100 °C に加熱をするとゆっくりと炭素—水素結合が切断され、アリル錯体 4c を生成した (Scheme 1)。

Scheme 1



錯体 4c についてはその分子構造を単結晶 X 線構造解析により解明した(図 2)。

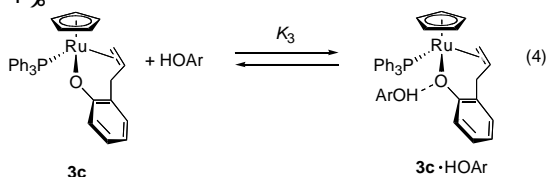
QuickTimey C?  
TJFFAilZWAj ëLiEVEqEOëãÉÁ  
Ç™ÇæÇÄEsENE EEC%ã©ÇÇÇÇ%Ç...ÇÖIKovÇ-ÇÇB

図 2. 錯体 4c の分子構造

また錯体 2c と 3c の平衡混合物にフェノール ( $pK_a = 10.0$ )などのブレンステッド酸を入れるとベンゼン中 50 °C においても 55 分間で定量的に 4c を与えた。2-アリルフェノール ( $pK_a = 10.23$ )やトリフルオロエタノール ( $pK_a = 12.4$ )、メタノール ( $pK_a = 15.5$ )、エタノール ( $pK_a = 16.0$ )などのブレンステッド酸では、4c を生成し、その速度は酸性度の強さに対応していた。より強い酸である HCl ( $pK_a = -7.0$ )や

HPF<sub>6</sub>(*pK<sub>a</sub>* = -20)ではアリールオキシ基がプロトン分解され、2-アリールフェノールと2-プロペニルフェノールを与えたが、この反応は同位体ラベル実験などにより、4cをすばやく生成した後にアリール基がプロトン分解されることが明らかとなった。従って本反応は、強い酸ほど高速に炭素—水素結合を切断し、4cを与える反応であることが明らかとなった。

そこで、錯体2cと3cとの平衡混合物と酸との反応を解明するために、酸として2-アリールフェノールを用いて<sup>1</sup>H NMRによるScatchardプロットからその会合定数を求めたところ、錯体3cのみが酸と酸会合体を高速かつ可逆的に形成し、ベンゼン中30°Cにおける会合定数 $K_3 = [3c \cdot \text{HOAr}] / ([3c][\text{HOAr}]) = 12 \pm 3 \text{ M}^{-1}$ であることを明らかにした(式4)。



酸による炭素—水素結合切断反応、すなわち4cの形成反応をベンゼン中で紫外可視分光スペクトルにより追跡したところ、2c/3cの初濃度0.0012 Mにおいて250当量の過剰のアリールフェノールを酸とした場合、反応は擬1次反応速度式に従った。そこで酸の濃度と見かけの1次速度定数 $k_{\text{obs}}$ の関係を求めたところ、ほぼ比例関係にあることが明らかとなった(図3)。

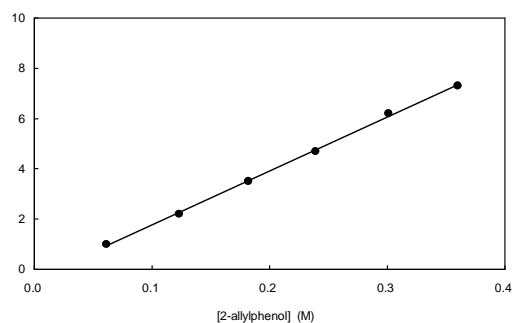
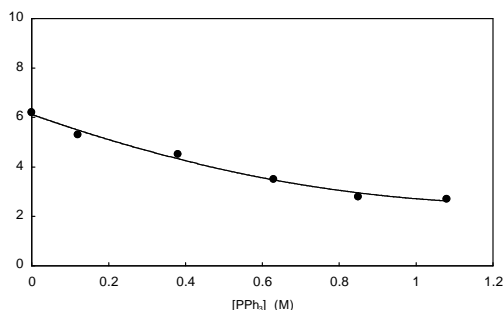


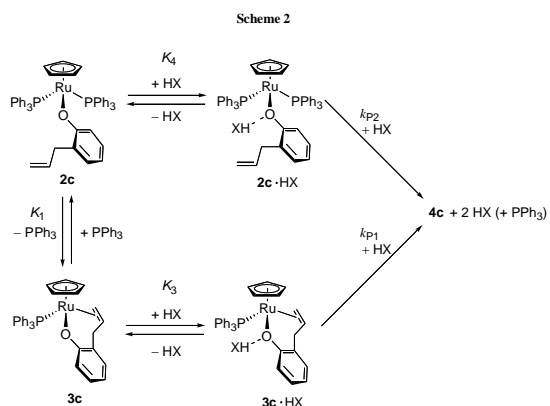
図3. アリールフェノール濃度と見かけの1次反応速度定数 $k_{\text{obs}}$ の関係。ベンゼン中30°C、[2c/3c]の初濃度0.0012 M。

また、トリフェニルホスフィンの濃度と見かけの1次反応速度定数の関係を調べたところ、ホスフィンの濃度の上昇に伴い、非線形にみかけの速度定数が減少することが明らかとなった(図4)。



これらの事実から、本反応の反応機構を考察した。

図4. トリフェニルホスフィン濃度と見かけの速度定数。ベンゼン中30°C、[2c/3c]の初濃度0.0012 M。



すなわち、錯体2cは、ホスフィンの解離を伴ってアリール基が配位した錯体3cと平衡混合物となる。ホスフィンの添加を行わない場合、この平衡定数は熱力学的測定より、 $K_1 = 0.38 \text{ M}$ であるので、今回の動力学的実験の反応条件においては、 $[2c]/[3c] = 1/99$ と、この平衡 $K_1$ はほぼ3cに偏っている。また、3cと酸HXとの会合定数は、 $K_3 = 12 \pm 3 \text{ M}^{-1}$ であった。ここでもしも4cが、直接3cから生成されるのであれば、 $k_{\text{obs}}$ は、 $[3c \cdot \text{HX}]$ の濃度に比例し、酸の濃度 $[\text{HX}]$ には比例しないはずである。しかし、実際には、図1より酸の濃度 $[\text{HX}]$ を(0.0613 M から 0.360 M)と、6倍に増加させた場合、平衡定数 $K_3$ から求めた $[3c]/[3c \cdot \text{HX}]$ の比は、58/42から19/81と酸会合体濃度 $[3c \cdot \text{HX}]$ は、ほぼ2倍にしかならないが、この時に見かけの速度定数 $k_{\text{obs}}$ は( $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  から  $7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )と7.3倍加速された。

この事実は、この見かけの速度定数 $k_{\text{obs}}$ は、酸会合体濃度 $[3c \cdot \text{HX}]$ とは比例せず、酸の濃度 $[\text{HX}]$ にほぼ比例していることを示している。従って、この炭素—水素結合切断反応は、酸との会合体 $3c \cdot \text{HX}$ から直接進行するものではなく、 $3c \cdot \text{HX}$ がさらにもう1当量の酸と反応して進行することを意味している。従って、この反応はScheme 2に示した機構により進行していると考えられる。この際に、Scheme 2から求められる反応速度式は式5の通りである。

$$\frac{d([\text{Ru}]_{\text{total}} - [4c])}{dt} = \frac{(k_{p1}K_1K_3 + k_{p2}K_4[\text{PPh}_3])[\text{HX}]^2([\text{Ru}]_{\text{total}} - [4c])}{(K_1K_3 + K_4[\text{PPh}_3])[\text{HX}] + [\text{PPh}_3] + K_1} \quad (5)$$

図3における酸の濃度と見かけの速度定数の関係ならびに図4におけるホスフィン濃度とみかけの速度定数の関係における力

ーブフィッティングから、式5における平衡定数ならびに速度定数は、以下のように見積もることができる。

$$K_3 = 32 \pm 17 \text{ M}^{-1}, K_4 = 2 \pm 2 \text{ M}^{-1}, k_{p1} = 2.1 \pm 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ and } k_{p2} \approx 0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

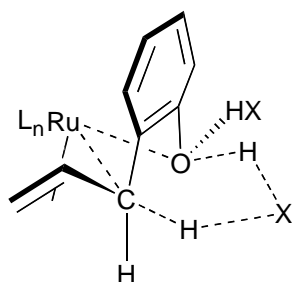
従って、これらの値は、実験的に求めた  $K_3 = 12 \pm 3 \text{ M}^{-1}$  とも実験誤差範囲内で一致しており、NMRによる観察から錯体2cが酸との会合をほとんどしないという事実とも一致している。また、この結果は、炭素—水素結合の切断反応は、モノホスフィン錯体の酸会合体3c·HXのみから進行し、ビスホスフィン錯体2cの酸会合体2c·HXからは進行しないことを示している。実際にキレートリン配位子であるDPPE配位子(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)を持つ2-アリルフェノキソ錯体RuCp[OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)](DPPE)を別途したところ、この錯体は酸との会合を示さず、炭素—水素結合の切断反応も進行しないことが明らかとなった。このように式5および実験結果から推定される平衡定数や速度定数は、実際の観測結果とよく一致する。

この反応におけるEyringプロットにより動力学的パラメータを求めたところ、 $\Delta G^\ddagger_{298} = 91 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 59 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -108 \pm 17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となり、大きな負の活性化エントロピーを示した。これは、遷移状態において3c·HXと酸が会合していることを示唆する結果である。

また、この反応は、ガルビノキシルの存在下においても速度が変化せず、ラジカル反応は否定される。また、溶媒極性と反応速度の関係は、ベンゼン中が最も速く、テトラヒドロフラン、アセトン中ではやや遅い結果が得られた。このような非極性溶媒中で反応が速い事実は、基底状態よりも遷移状態の分極が少ないことを意味している。

従って、本反応における遷移状態は、2当量の酸が酸素の孤立電子対に水素結合し、酸の共役塩基部分がベンジル位の水素の1つと水素結合をしたChart Iのような遷移状態をとっていると考察した。

Chart 1



また<sup>1</sup>H NMRによる観測結果から、1等量目の酸が3cと会合する際に、2-アリルフェノキソ基のベンジル位のメチレン水素の1つが、低磁場シフトすることから、1等量目の酸HXがすでに酸素の孤立電子対とベンジル位の水素との間で水素結合をしており、2等量目の酸が酸素の残りの孤立電子対に水素結合することによってはじめて炭素—酸素結合の切断が進行すると考察した。2等量目の酸の役割は、酸素の孤立電子対へ水素結合することにより、酸素からルテニウムへの電子供与を阻害し、それによりルテニウム中心の電子密度が減少し、求電子的なベンジル位の炭素へ攻撃が促進されことによりベンジル位の炭素—水素結合が切断されるためであると考えられる。

以上のようにアリルフェノキソ基の炭素—水素結合が酸により促進されることを見出し、その反応機構を解明した。また、この反応は、アリルフェノールからプロベニルフェノールなどへの分子変換反応となるばかりでなく、アリルルテニウム錯体の反応性を利用した反応への展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

- (1) M. Hirano, T. Kuga, M. Kitamura, S. Kanaya, N. Komine, and S. Komiya, Acid-Promoted Hydrogen Migration in (2-Allylphenoxo)ruthenium(II) To Form an η<sup>3</sup>-Allyl Complex, *Organometallics*, **27**, 3635-3638 (2008). (査読有り)

その他参考論文

- (2) M. Hirano, I. B. Izhah, N. Kurata, K. Koizumi, N. Komine, S. Komiya, *Dalton Trans.*, 3270-3279 (2009). (査読有り)
- (3) M. Hirano, H. Sato, N. Kurata, N. Komine, and S. Komiya, Carbon-Hydrogen Bond Cleavage Reactions of *ortho*-Substituted Phenols by Ruthenium(II) Complexes, *Organometallics*, **26**, 2005-2016 (2007). (査読有り)

[学会発表](計4件)

- (1) 久我、小峰、平野、小宮、「酸によって促進される2-アリルフェノキソルテニウム(II)錯体からの<sup>3</sup>-アリル錯体への変換反応機構」、第55回有機金属化学討論会、(東

大阪)、2008年9月29日

(2)久我、小峰、平野、小宮、「Acid Promoted Hydrogen Migration in 2-Allylphenoxoruthenium(II) to Form an  $\eta^3$ -Allyl Complex」第23回有機金属化学国際会議、(フランス、レンヌ)2008年7月17日

(3)久我、小峰、平野、小宮、「酸により促進される2-アリルフェノキソルテニウム(II)錯体の炭素-水素結合の切断反応」、第57回錯体化学討論会、(名古屋)2007年9月26日

(4)久我、小峰、平野、小宮、「酸により促進される2-アリルフェノキソルテニウム(II)錯体の炭素-水素結合の切断反応」、第88日本化学会春季年会(池袋)2007年3月27日

〔その他〕

学会発表(2)のフランスにおける国際会議において Recognition of innovative work in the field of Organometallics としてポスター賞を受賞

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

平野 雅文

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・准教授

研究者番号：70251585

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし