

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750088

研究課題名（和文）金属間の電子相関を持つヘテロ原子架橋多核金属錯体の合成と触媒反応への応用

研究課題名（英文）Synthesis of Heteroatom-Bridged Multinuclear Complexes and Application to Catalytic Transformations

研究代表者

三宅 由寛 (MIYAKE YOSHIHIRO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：00347270

研究成果の概要（和文）：多核金属クラスターは基質の多点活性化、協同的な効果、金属間での電子移動なども期待できることから興味が持たれており、さかんに研究されている。しかし、「単核錯体」ではなしえない「多核錯体」ならではの触媒的な変換反応の例は限られているのが現状であり、その可能性を引き出しているとは言い難い。本研究では、新しい骨格を有するヘテロ原子架橋複核錯体の合成及び新規な触媒的分子変換反応の開発を目標に研究を推進する。今年度は新たに合成した異種ヘテロ原子架橋多核金属錯体の変換反応を行った。さらに、前年度までに合成した二核ルテニウム錯体を用いた触媒反応への展開も行った。異種ヘテロ原子架橋二核ルテニウム錯体としてはそれぞれのヘテロ原子の持つ特性を併せ持つことができ、ヘテロ原子の組み合わせを変えることで金属間距離や電子状態を制御できる。また、架橋ヘテロ原子が基質の活性化に利用することも可能であり、新しい変換反応への利用も期待できる。しかし、その合成は同種ヘテロ原子架橋錯体に比べ、困難である。そこで、塩素架橋二核ルテニウム錯体に対し、段階的に架橋原子を導入する合成経路を設計した。

研究成果の概要（英文）：Considerable attention has recently been paid to multimetallic complexes bridged by heteroatom ligands because of their potential applicability to various organic transformations. Recently, we disclosed a unique catalytic activity of thiolato- and selenolato-bridged diruthenium complexes $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mu\text{-YR})]_2$ toward propargylic substitution reactions of propargylic alcohols with a variety of nucleophiles. In sharp contrast, tellurolato-bridged diruthenium complexes did not work as effective catalysts for these reactions, suggesting that the nature of bridging ligands plays an important role on the catalysis of these diruthenium complexes. These results prompted us to design and prepare other heteroatom-bridged diruthenium complexes. More recently, we succeeded in the preparation of the monophosphido-bridged diruthenium complex $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-Cl})\text{RuClCp}^*]$ (**1**) and found a different catalytic activity of **1** from that of $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mu\text{-YR})]_2$. In addition, **1** is expected to work as a useful precursor for diruthenium complexes bridged by different heteroatoms because **1** have a bridging chloride ligand which may easily be substituted with a variety of heteroatom ligands. In fact, we also succeeded in the preparation of a variety of hybrid phosphido- and thiolato-bridged complexes $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-SR})\text{RuClCp}^*]$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：有機金属化学、有機合成化学

1. 研究開始当初の背景

多核金属クラスターは基質の多点活性化、協同的な効果、金属間での電子移動なども期待できることから興味が持たれており、さかんに研究されている。しかし、「単核錯体」ではなしえない「多核錯体」ならではの触媒的な変換反応の例は限られているのが現状であり、その可能性を引き出しているとは言いがたく、さらなる展開が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、新しい骨格を有するヘテロ原子架橋複核錯体の合成及び新規な触媒的分子変換反応の開発を目標に研究を行った。

3. 研究の方法

種々の異種ヘテロ原子架橋二核ルテニウム錯体の効率的な合成法を確立し、それらを用いた触媒反応へと展開する。

4. 研究成果

異種ヘテロ原子架橋二核ルテニウム錯体の合成は同種ヘテロ原子架橋錯体に比べ、困難であった。そこで、塩素架橋二核ルテニウム錯体に対し、段階的に架橋原子を導入する合成経路を設計した。我々のグループが合成した、一置換錯体であるモノホスフィド架橋二核ルテニウム錯体を前駆体として用い、架橋配位子としてチオラート配位子、ヒドロスルフィド配位子の導入を検討したところ期待通り、異種ヘテロ原子架橋錯体が収率良く得られた。また、合成したチオラート架橋錯体の高い電子供与能を利用し、エチニルシクロプロパンを C3 ユニットとして用いたアルデヒドやアルジミンとの[3+2]環化付加反応を検討したところ、予想通り反応は進行し、テトラヒドロフランおよびピロリジン誘導体が高収率で得られた。反応機構に関しても新たな知見が得られており、二つのルテニウムが協同的に働くことで触媒反応が進行していることを明らかにした。

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 6 件)

(1) Keiichiro Kanao, Yoshihiro Miyake, Yoshiaki Nishibayashi, Ruthenium-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Propargylation of Thiophenes with Propargylic Alcohols, *Organometallics* **2009**, 28, 2920-2926.

(2) Yoshihiro Miyake, Kazunari Nakajima, Kouitsu Sasaki, Ryuichi Saito, Haruyuki Nakanishi, Yoshiaki Nishibayashi, Design and

Synthesis of Diphosphine Ligands Bearing an Osmium(II) Bis(terpyridyl) Moiety as a Light-Harvesting Unit: Application to Photocatalytic Production of Dihydrogen, *Organometallics* **2009**, 28, 5240-5243.

(3) Gaku Hattori, Akiko Yoshida, Yoshihiro Miyake, Yoshiaki Nishibayashi, Enantioselective Ring-Opening Reactions of Racemic Ethynyl Epoxides via Copper-Allenylidene Intermediates: Efficient Approach to Chiral β -Amino Alcohols, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7603-7607.

(4) Keiichiro Kanao, Yoshihiro Miyake, Yoshiaki Nishibayashi, Ruthenium-Catalyzed Enantioselective [3+3] Cycloaddition of Propargylic Alcohols with 2-Naphthols, *Organometallics* **2010**, 29, 2126-2131.

(5) Masahiro Ikeda, Yoshihiro Miyake, Yoshiaki Nishibayashi, Cooperative Catalytic Reactions Using Organocatalysts and Transition Metal Catalysts: Enantioselective Propargylic Alkylation of Propargylic Alcohols with Aldehydes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7289-7293.

(6) Masahiro Yuki, Yoshihiro Miyake, Yoshiaki Nishibayashi, Preparation of Thiolate-Bridged Dinuclear Ruthenium Complexes Bearing a Phosphine Ligand and Application to Propargylic Reduction of Propargylic Alcohols with 2-Propanol, *Organometallic* **2010**, 29, 5994-6001.

[学会発表] (計 2 件)

(1) 森山太一・遠藤聡・三宅由寛・西林仁昭, ルテニウム-アレニリデン錯体の新しい発生活法の開発: エチニルシクロプロパンとアルデヒド及びアルジミンとの触媒的[3+3]環化付加反応, 第 59 回錯体化学討論会(2009 年 9 月 25-27 日)

(2) 森山太一・遠藤聡・田辺資明・三宅由寛・西林仁昭, Synthesis and Reactivity of Hybrid Phosphido- and Hydrosulfido-bridged Diruthenium Complex, The 24th International Conference on Organometallic Chemistry(2010 年 7 月 19 日)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 由寛 (MIYAKE YOSHIHIRO)

研究者番号：00347270

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：