

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550083

研究課題名(和文) 架橋スズ配位子を有する二核ルテニウム錯体の合成と反応性

研究課題名(英文) Synthesis and Reactivity of Diruthenium Complexes Containing a Bridging Tin Ligand

研究代表者

竹本 真 (Takemoto, Shin)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20347511

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属であるルテニウムと典型金属であるスズからなる異種金属錯体は、新たな均一系触媒として、また、工業的に重要な不均一系Ru-Sn触媒のモデルとして興味を持たれる。本研究では、配位不飽和な二核ルテニウム錯体にスタンニレン配位子(SnX<sub>2</sub>)を導入する新規反応を開発することにより、Ru<sub>2</sub>Snの基本骨格を有する一連の新規な二核ルテニウム錯体の合成に成功するとともに、得られた錯体の触媒活性および錯体化学的に興味深いいくつかの化学量論反応を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Bimetallic complexes containing ruthenium and tin are of great scientific interest because of their potential application as new homogeneous catalysts and as molecular models of industrially important heterogeneous Ru-Sn catalysts. In this research, a novel method for the introduction of a stannylene unit (SnX<sub>2</sub>) into a coordinatively unsaturated diruthenium has been developed and used to synthesize a series of diruthenium complexes containing a bimetallic Ru<sub>2</sub>Sn core structure. Catalytic activity as well as some interesting stoichiometric reactivity of the resulting Ru<sub>2</sub>Sn complexes have been revealed.

研究分野：有機金属化学

キーワード：スタンニレン錯体 スタンニリン錯体 ルテニウム錯体 スズ配位子 異種金属錯体 Ru-Sn触媒

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属とスズとの合金は、アルカンの脱水素反応 (Pt-Sn 合金) やカルボニル基の選択的水素化反応 (Ru-Sn 合金) などの優れた触媒となることが知られている。このような合金触媒において、スズは遷移金属中心からの生成物の解離を加速するほか、ルイス酸点として基質の活性化部位としても働くことが示唆されてきた。一方、遷移金属錯体化学においては、ある種のスズ配位子が配位子置換反応の加速効果を示すことや、配位スズ原子が基質活性化に関与するいくつかの興味深い例が報告されているが、一般にスズ配位子の化学は対応する炭素配位子の化学と比較して研究が遅れていた。

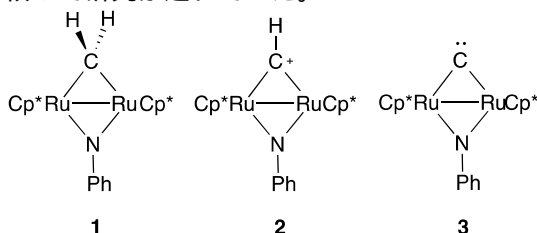


図 1

研究代表者らは、カルベン、カルバイン、カーバイドなどの炭素配位子を有する配位不飽和な二核ルテニウム錯体 (図 1) を合成し、それらの構造、化学反応性および触媒活性を調査してきた。これらの炭素配位子に対応するスズ配位子として、スタニレン、スタニリンおよびスタニド配位子がある。これらのスズ配位子を有する二核ルテニウム錯体を合成できれば、元素化学の観点から興味もたれるだけでなく、スズ配位子の特徴を解明するための反応場として有用な Ru-Sn 錯体が得られるものと期待された。

## 2. 研究の目的

本研究では、スズ配位子の電子的特性および遷移金属とスズの相乗作用に基づく新たな分子変換反応の開拓とその発現機構の解明を目指し、架橋スズ配位子をもつ 2 核 Ru 錯体の合成と反応性の解明に取り組む。これまでの研究で見出された炭素配位子を有する錯体との比較を通じてスズ配位子の特徴を解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) スタニレン架橋 2 核 Ru 錯体の合成

アミド錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-NPh})]_2$  とスズ塩との反応により、一連の 2 核スタニレン錯体を合成する。スタニレン配位子の変換によりハロスタニレン錯体やヒドロスタニレン錯体を合成する。各種スペクトル、元素分析によ

り錯体を同定し、X 線構造解析と DFT 計算により錯体の構造と電子状態を解明する。

### (2) スタニレン架橋 2 核 Ru 錯体の反応性

スタニレン架橋 2 核 Ru 錯体と様々な基質との化学量論反応を検討する。過去に合成したカルベン架橋錯体との反応性の比較を通じてスズ配位子の特徴を明らかにし、その発現機構を理解する。

### (3) スタニレン架橋 2 核 Ru 錯体による触媒反応の開発

アリルベンゼンの異性化反応に対する種々のスタニレン架橋 2 核 Ru 錯体の触媒活性を調査し、スズ配位子の効果を解明する。また、

### (4) 架橋スタニリンおよびスタニド配位子を有する 2 核 Ru 錯体の合成と反応性

ジハロゲノスタニレン錯体からのハロゲンの引抜きや還元反応により、スタニリン錯体を合成する。また、スタニド錯体の合成も検討する。

## 4. 研究成果

### (1) 2 核 Ru 錯体ジフェニルスタニレン錯体の合成

2 核 Ru 錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-}^2\text{-toluene})]$  と  $\text{Ph}_3\text{SnH}$  との反応により、ジフェニルスタニレン配位子を有する新規な 2 核 Ru 錯体 4 が得られることを見出した (図 2)。は、カチオン性ジヒドリド錯体 5 を経ての脱水素反応により、配位不飽和な Ru 中心を有するイミド・スタニレン錯体 6 へと変換できた。これは、配位不飽和な架橋スタニレン錯体の最初の例である。

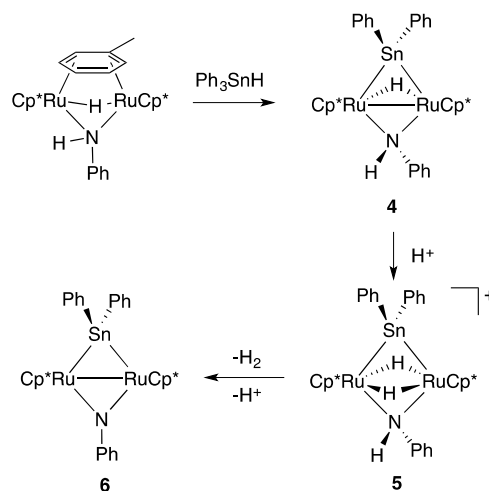


図 2

(2) 2核 Ru 錯体と種々の 2価スズ化合物との反応

アミド錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-NPh})]_2$  とイリド  $\text{Ph}_2\text{S}=\text{CH}_2$  を反応させると、架橋メチレン配位子の付加とともにアニリンが脱離し、配位不飽和なイミド錯体 **1** が得られることが分かっている。この反応をスズへと拡張することを目的として、アミド錯体  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-NPh})]_2$  と、スタンニレンの前駆体となる種々の 2 価スズ化合物との反応を検討した (図 3)。

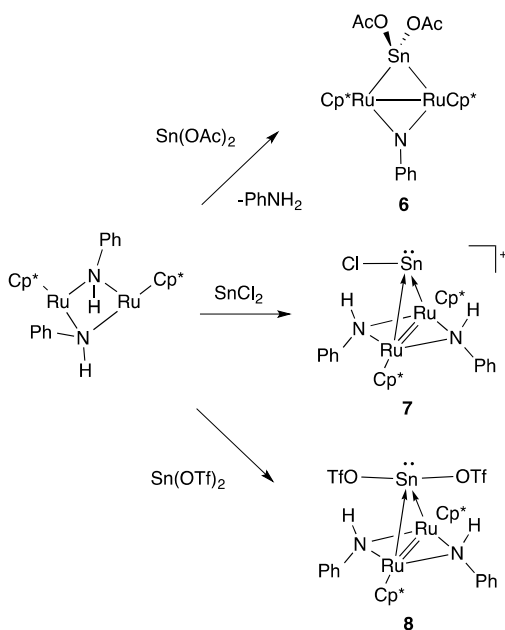


図 3

酢酸スズとの反応では、アニリンの脱離を伴って、カルベン錯体 **1** に対応するスタンニレン錯体 **7** が高収率で得られた。一方、塩化スズおよびトリフルオロメタンスルホン酸スズとの反応では、アニリンが脱離せず、かわりにスズ上からアニオンが部分的に解離したスタンニリン錯体 **8** およびスタンニド錯体 **9** が得られることが分かった。X 線構造解析および分子軌道計算の結果、錯体 **7** における Ru-Sn 結合は、一般的な単結合であるのに対して、錯体 **8** および **9** における Ru-Sn 結合は、Ru から Sn への供与結合であることが分かった。これは遷移金属-Sn の新しい結合様式である。

(3) スズ上の配位子置換反応

ジアセトキシスタンニレン錯体 **6** のアセテート配位子を種々の求核剤で置換することにより、スズ上に様々な置換基を有する一連の配位不飽和なイミド・スタンニレン錯体を合成できることを明らかにした (図 4)。置換基として、ハライド、アルコキシド、スルホン酸アミド、アルキル、アリールなどを導入することができた。

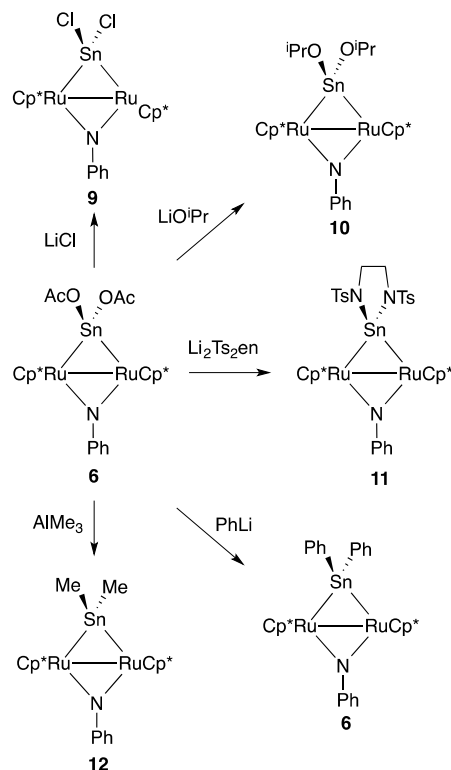


図 4

(4) Ru-Sn 錯体を触媒とするアリルベンゼンの異性化反応

合成した一連の 2 核 Ru スタンニレン錯体の触媒活性を検討した結果、アリルベンゼンのメチルスチレンへの立体選択的異性化反応に触媒活性を示すことを見出した (表 1)。アリルベンゼン誘導体の立体選択的異性化反応は、アネオールやイソオイゲノールなどの香料の製造に有用な反応である。工業的には高温で KOH を触媒として反応が行われるが、収率および E/Z 選択性が高くない。

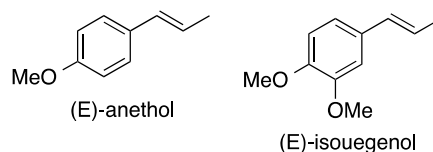
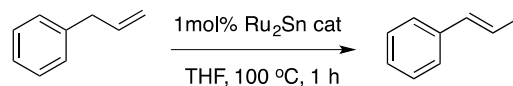


Table 1



| catalyst  | yield (%) | E/Z     |
|---|-----------|---------|
| $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-SnPh}_2)]$ ( <b>7</b> )                    | 34        | 79 : 21 |
| $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-Sn}(\text{OAc})_2)]$ ( <b>6</b> )          | 99        | 99 : 1  |
| $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-SnCl}_2)]$ ( <b>9</b> )                    | 7         | 90 : 10 |
| $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-Sn}(\text{pin})_2)]$                       | 4         | 95 : 5  |
| $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-Sn}(\text{Ts}_2\text{en}))]$ ( <b>11</b> ) | 8         | 98 : 2  |
| $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-SnMe}_2)]$ ( <b>12</b> )                   | 26        | 82 : 18 |
| $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-CH}_2)]$ ( <b>1</b> )                      | 24        | 75 : 25 |

一連の 2 核 Ru スタンニレン錯体の触媒活性を比較した結果、ジアセトキシスタンニレン錯体 6 が際立って高い触媒活性および E/Z 選択性を示すことが明らかになった。カルベン錯体 1 はほとんど触媒活性を示さないことから、スズ配位子の優位性が示された。錯体 6 における酢酸イオンをピバル酸イオン、安息香酸イオンおよび p-アニス酸イオンに置換した触媒を合成し、比較したところ、立体的に小さく、電子供与性の高いカルボン酸イオンを持つ触媒が高い活性を示すことがわかった。これは、カルボン酸イオンがアリルベンゼンのアリル位 C-H 結合活性化に関与していることを示唆している。推定される触媒サイクルを図 5 に示す。

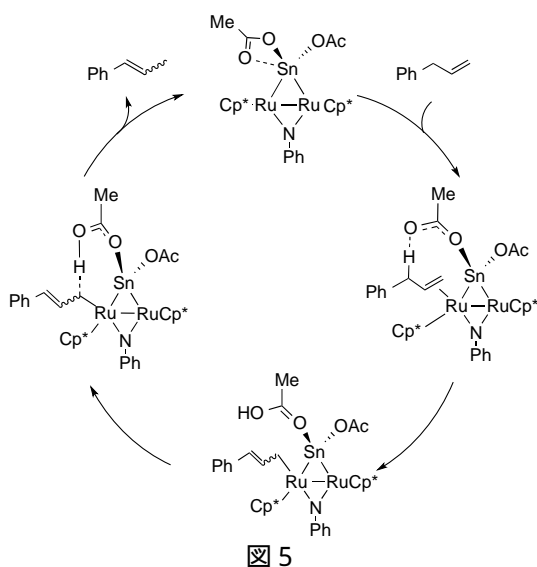


図 5

(5) クロロスタンニリン錯体の合成および可逆的な Sn-Sn 結合形成反応

炭素が 2 または 3 配位の安定な化合物を形成するのに対して、スズやケイ素のような高周期 14 族元素は、4 配位または高配位数の化合物を形成する傾向が高く、2 配位または 3 配位の低配位状態をとることは少ない。ヘテロ元素化学の分野では、嵩高い置換基を利用して、低配位状態のスズ化合物を合成し、その構造と反応性を解明する研究が注目されてきた。本研究では 2 核 Ru スタンニレン錯体のスズ上の配位子脱離反応により、低配位状態スズ中心を有する 2 核 Ru 錯体の合成を検討した結果、ジクロロスタンニレン錯体のヒドリド還元により、3 配位のスズ中心を有するクロロスタンニレン錯体の合成に成功するとともに、分子間での可逆的な Sn-Sn 結合形成反応により、3 配位状態と 4 配位状態の可逆的な相互変換が可能であることを明らかにした。

ジクロロスタンニレン錯体 13 を  ${}^n\text{Bu}_4\text{NBH}_4$  で還元したところ、三角錐型のクロロスタンニリン配位子を有する二核 Ru 錯体 14 が得られた (図 6)。

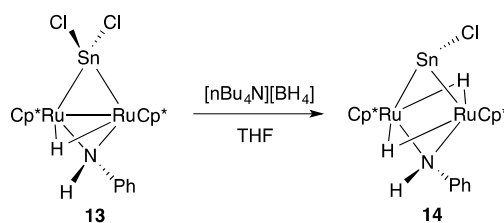


図 6

この反応ではルテニウム上にヒドリドが加し、ルテニウムからスズへの 1 電子移動とともにスズからクロライドが脱離している。錯体 14 は収率 68% で単離し、各種 NMR、元素分析および単結晶 X 線構造解析により同定した (図 7)。

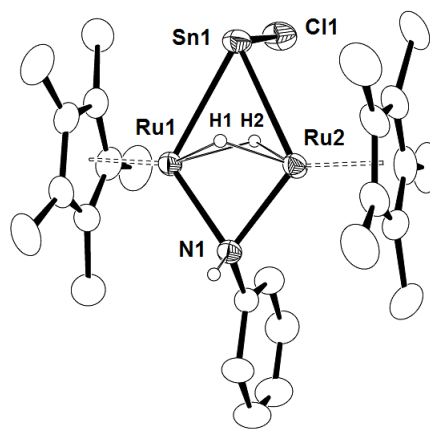


図 7

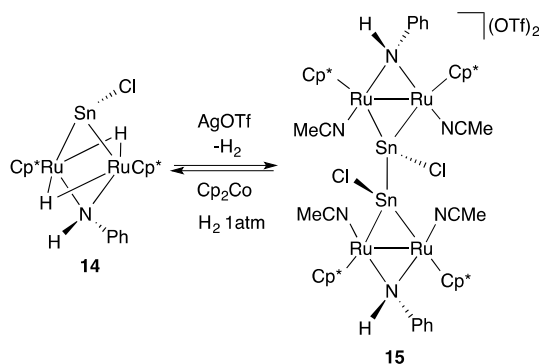


図 8

クロロスタンニリン錯体 14 の Sn 上からクロライドを取り除くことにより、Sn 中心がより低配位状態にあるスタンニド錯体が得られると考えられる。そこで、クロライドの引き抜きを期待して、錯体 14 と AgOTf との反応を検討した。錯体 14 に対して 1 当量の AgOTf をアセトニトリル存在下、THF 中で反応させたところ、予想していた Sn 上からのクロライドの脱離ではなく、錯体の一電子酸化および分子間での Sn-Sn 結合形成反応が進行し、ジカチオン性 4 核 Ru ジクロロジスタンニル錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})(\text{MeCN})_2]_2(\mu\text{-}^1\text{-}^1\text{-}^1\text{-}\text{Sn}_2\text{Cl}_2)](\text{OTf})_2$  (15) が収率 82% で得られた (図 8)。反応の過程でヒドリド配位

子がおそらく水素分子として脱離し、空いた配位座にアセトニトリルが配位した構造となっている。錯体 **15** は、各種 NMR および X 線構造解析により同定した(図 9)。さらに、錯体 **15** を水素雰囲気下で還元すると、錯体 **14** が再生することもわかった。これは、スタニレン錯体の可逆的な Sn-Sn 結合形成反応の初めての例である。

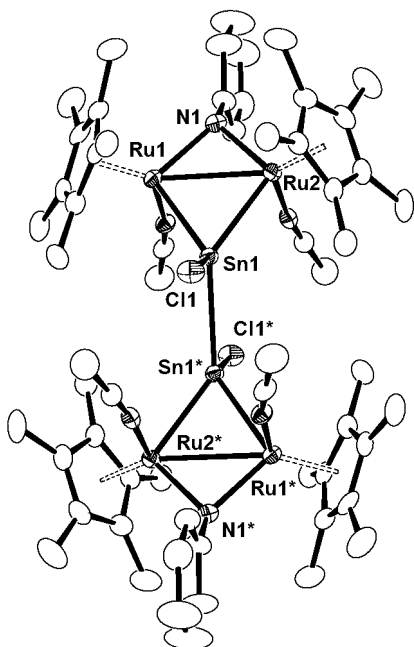


図 9

#### 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 2 件)

(1) S. Takemoto, J. Ohata, K. Umetani, M. Yamaguchi, H. Matsuzaka  
"A Diruthenium  $\mu$ -Carbido Complex That Shows Singlet-Carbene-like Reactivity"  
*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15889-92.  
(doi: 10.1021/ja509364d)  
査読有り

(2) S. Takemoto, J. Ohata, K. Umetani, M. Yamaguchi, H. Matsuzaka  
"Synthesis and N-H Reductive Elimination Study of Dinuclear Ruthenium Imido Dihydride Complexes"  
*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17027-35.  
(doi: 10.1021/ja3005682)  
査読有り

[学会発表](計 6 件)

(1) 山野高広・竹本真・松坂裕之  
"架橋プルンピレン配位子を有する二核ルテ

ニウム錯体の合成と反応性"

日本化学会第 94 春季年会

(2014 年 3 月 27 日) 名古屋大学

(2) 山野高広・吉井要・竹本真・松坂裕之  
"二核ルテニウムスタニレン錯体の合成と Sn-Sn 結合形成反応"

錯体化学会第 63 回討論会

(2013 年 11 月 3 日) 琉球大学

(3) 山野高広・吉井要・山崎祐亮・西森里絵・竹本真・松坂裕之

"2 核 Ru イミド・スタニレン錯体の合成と反応性および触媒作用"

第 60 回有機金属化学討論会

(2013 年 9 月 12 日) 学習院大学

(4) 山野高広・竹本真・松坂裕之

"ジクロロスタニレンおよびクロロスタニレン配位子を有する 2 核 Ru 錯体の合成と反応性"

日本化学会 第 93 春季年会

(2013 年 3 月 25 日) 立命館大学

(5) 竹本真・吉井要・山野高広・柴田恵里・松坂裕之

"低配位スズ中心を有する Ru<sub>2</sub>Sn 多核錯体の合成と性質"

錯体化学会第 62 回討論会

(2012 年 9 月 22 日) 富山大学

(6) 吉井要・山野高広・竹本真・松坂裕之

"Ru<sub>2</sub>Sn 多核錯体における配位子置換および脱離反応"

第 59 回有機金属化学討論会

(2012 年 9 月 14 日) 大阪大学

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹本 真 (TAKEMOTO SHIN)

大阪府立大学・理学系研究科・准教授

研究者番号: 20347511