

水溶性有機金属錯体をもちいた pH 選択的
触媒反応の開発

油 努

博士（理学）

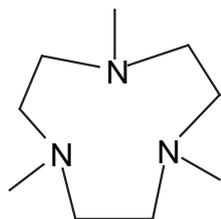
総合研究大学院大学
数物科学研究科
構造分子科学専攻

平成 14 年度
(2002)

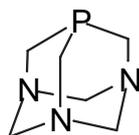
－目次－

本文中で用いる略号	… 2
序論	… 3
第1部 水溶性ヒドリド錯体を用いた水中での pH 選択的水素移動型還元反応の開発	
序	… 16
第1章 ルテニウムヒドリド錯体を用いたカルボニル化合物の pH 選択的水素移動型還元反応	… 24
第2章 イリジウムヒドリド錯体を用いたカルボニル化合物の pH 選択的水素移動型還元反応	… 45
第2部 水溶性ヒドリド錯体を用いたスチレンの pH 選択的重合反応の開発	
序	… 66
第1章 ルテニウムヒドリド錯体を用いたスチレンの pH 選択的重合反応	… 76
第3部 総括	… 90
発表論文リスト	… 92
謝辞	… 93

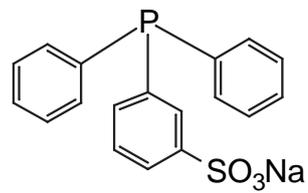
本号でもちいる記号



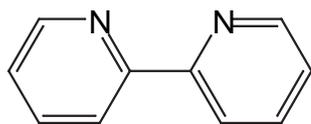
Cn



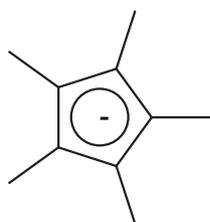
PTA



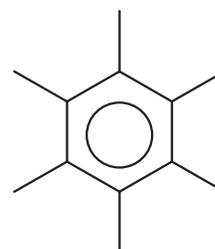
TPPMS



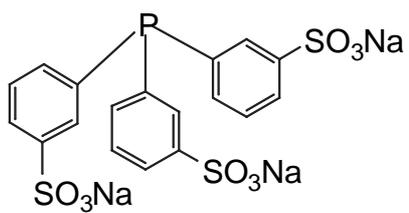
bpy



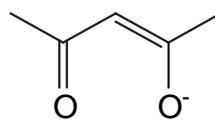
Cp^*



C_6Me_6



TPPTS



acac

序論

研究背景

水溶性有機金属化合物

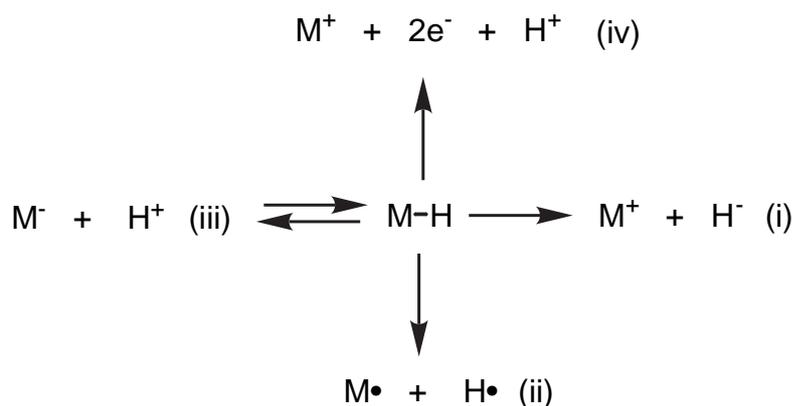
自然共生化学の創成は継続的な社会の発展のために不可欠である。¹ 水中での物質変換の研究は枯渇性資源由来の有機溶媒の使用を最小限とし、その環境負荷を軽減する環境調和型化学プロセスの開発に通ずる。² 有機合成化学において重要な役割を担っている有機金属化合物を水中での物質変換に用いることは以下の観点より興味深い。³

- (1) 基質や溶媒の脱水操作が必要ない。
- (2) 水—有機溶媒の2相系で反応が行える。
- (3) **pH 制御による選択的な合成が可能である。**
- (4) 水を反応試薬として使用できる。

しかしながら、これまで有機溶媒中で触媒として用いられてきた多くの有機金属化合物は水に溶解せず、水と反応し、触媒としての活性を失う。そのため、水中での物質変換を行なうために、**水溶性有機金属触媒を合成することは重要である。**

ヒドリド錯体

ヒドリド錯体はいろいろな有機合成反応において次の4種類の反応性を示す (Scheme 1 参照)。(i) 求核攻撃をおこなうヒドリド源、(ii) 水素原子供与体、(iii) プロトン酸、そして、(iv) 2電子とプロトンの供給源として働く。



Scheme 1.

(i) の性質を利用した反応はこれまで数多く知られている．主な反応は不飽和基質の水素化反応⁴，ヒドロホルミル化反応⁵，及び，オレフィンの挿入反応⁶などである．また，(ii) の性質はラジカル反応⁷で，(iii) の性質は可逆な H/D 交換反応⁸で確認されている．そして，(iv) の性質はただ一例，Hembre らによって報告されている．彼らは水素より合成するルテニウムヒドリド錯体をヒドロゲナーゼのモデルとして一電子移動反応に適用し，はじめてヒドロゲナーゼの反応性を人工錯体で見い出した (Figure 1).⁹

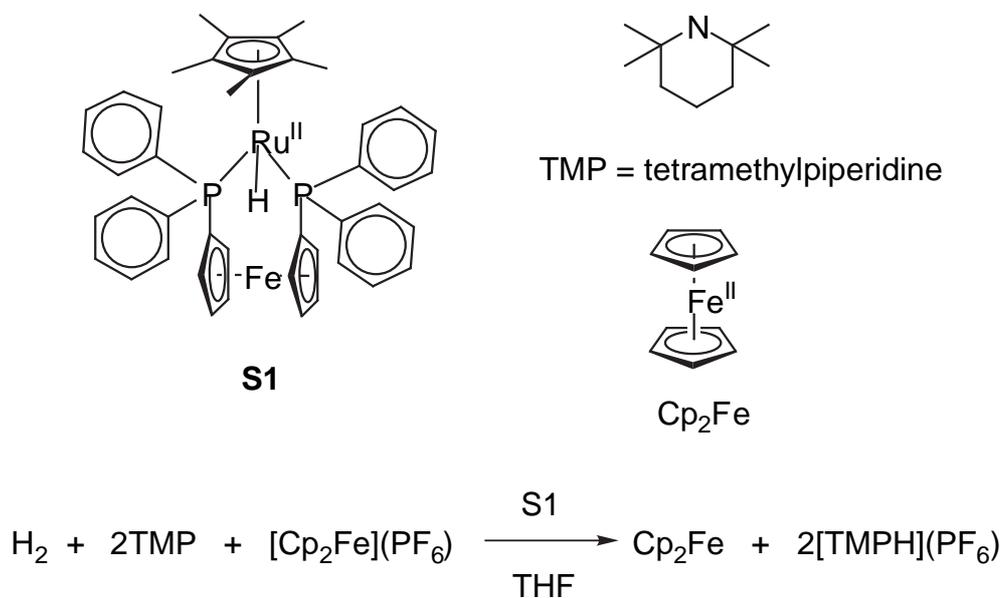
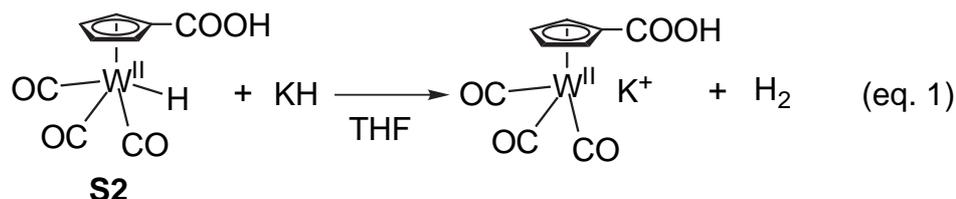
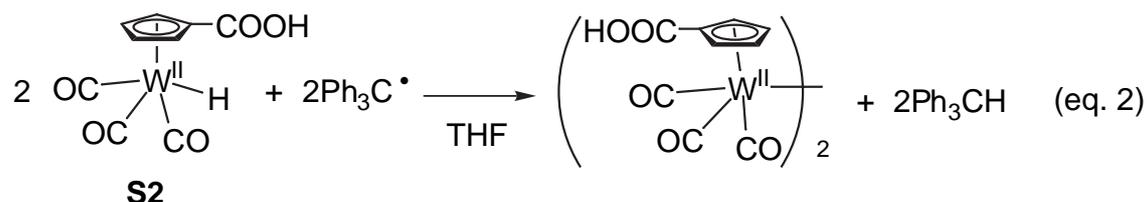


Figure 1

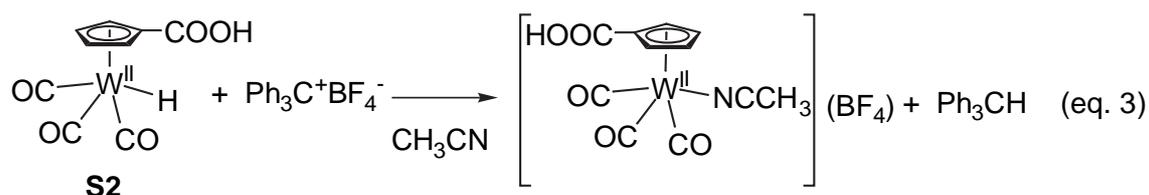
そこで、なぜヒドリド錯体が多様な反応性を示すのかについて Bullock らによって合成された水溶性の **S2** の反応性から考察する。¹⁰ この錯体は (i) - (iii) の性質に由来する反応を行なう。まず、**S2** は THF 中で KH と反応して水素を放出する (eq. 1)。この反応で **S2** はブロンステッド酸であり、分子内のカルボン酸より、高い酸性度を示す。



また、**S2** は ($\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$) と THF 中で反応し、2 量化する (eq. 2)。このとき **S2** は水素原子 (H^\bullet) 供与体として作用する。



さらに、**S2** はヒドリド源としてアセトニトリル中で $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ と反応する (eq. 3)。



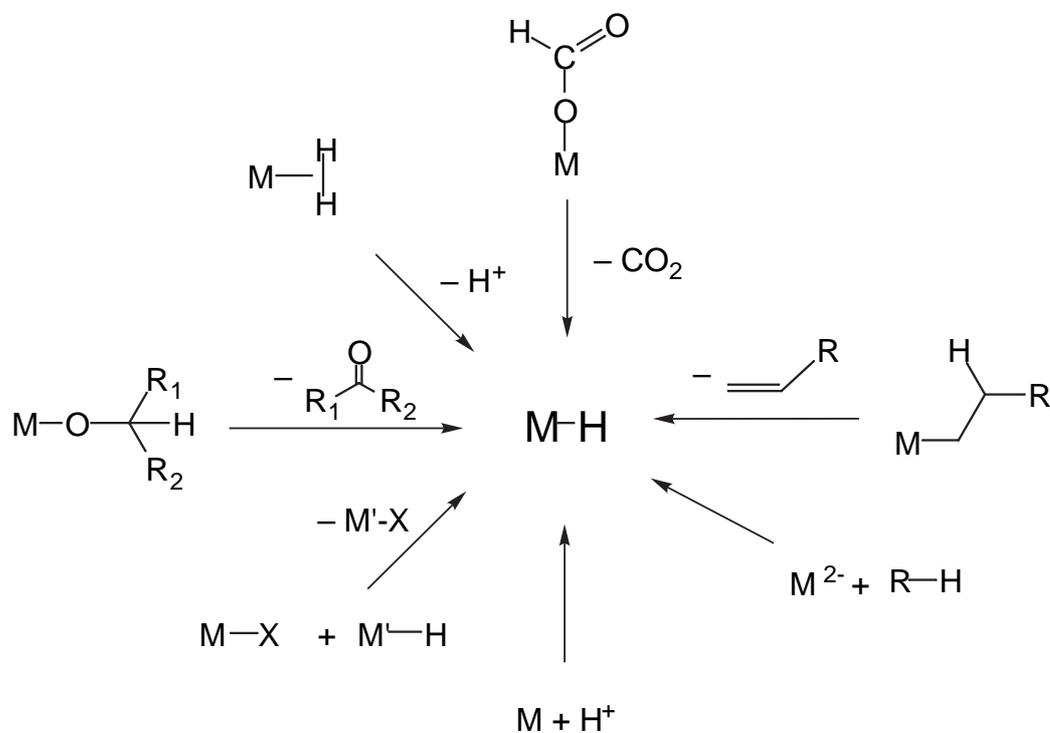
これら結果は、反応する基質、及び条件によってヒドリド錯体の4つの性質に由来する反応性が変化することを示唆している。

水溶性ヒドリド錯体

上述のようにヒドリド錯体は基質，及び，反応条件によって様々な反応性を示す．そのため，水溶性ヒドリド錯体を合成し，様々な基質との反応を調べることは水中での物質変換プロセスを開発するために興味深い．しかしながら，ヒドリド錯体は水中でプロトンによる攻撃を受け，水素を発生し，分解する (eq. 4)．そのため，従来，水中で合成が難しいと考えられてきた．



近年，水溶性ヒドリド錯体の合成は錯体をカチオン錯体にする (Figure 2a)，もしくは，錯体の分子内にプロトンが付加できる置換基を組み込む (Figure 2b) ことで達成された．さらに，水溶液の pH がヒドリド錯体の水中での安定性に重要であるということが認識された．現在，様々な水溶性ヒドリド錯体は Scheme 2 のような方法で合成されている．Table 1 にこれまで合成が確認されている水溶性ヒドリド錯体と反応を示す．



Scheme 2

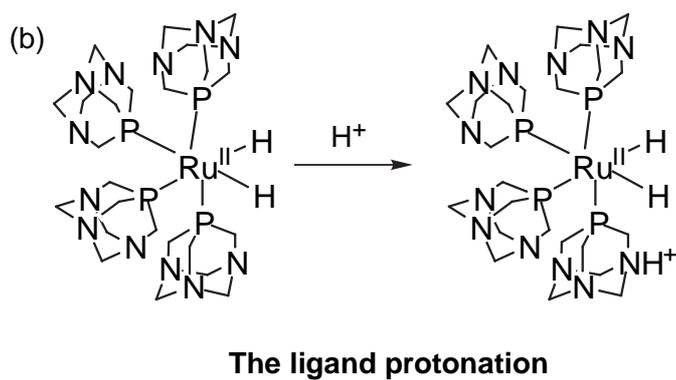
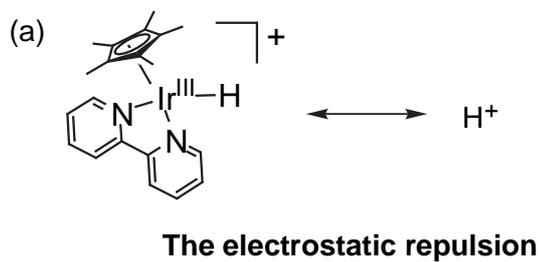


Figure 2

Table 1.

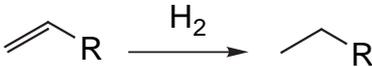
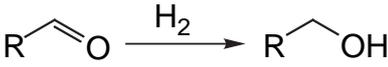
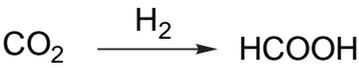
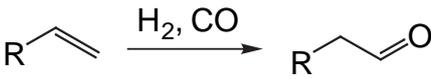
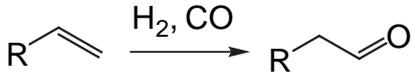
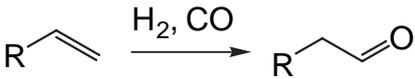
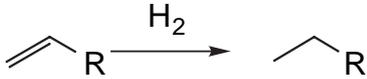
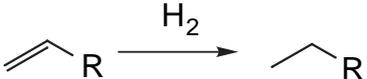
Hydrido complex (Characterization)	Reaction	Ref.
$[\text{HRu}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{TPPMS})_3]$ (^1H NMR, ^{31}P NMR)		11
$[\text{H}_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{TPPMS})_4]$ (^1H NMR, ^{31}P NMR)		12
$[\text{H}_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{PTA})_4]$ (^1H NMR, ^{31}P NMR)		13
$[\text{H}_2\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{TPPMS})_3]$ (^1H NMR, ^{31}P NMR)		14
$[\text{HRh}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})(\text{TPPMS})_3]$ (^1H NMR, ^{31}P NMR)		14
$[\text{HRh}^{\text{I}}(\text{CO})(\text{TPPMS})_3]$ (^1H NMR, ^{31}P NMR)		14
$[\text{H}_2\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CO})\text{Cl}(\text{TPPMS})_2]$ (^1H NMR, ^{31}P NMR)		15
$[\text{HIr}^{\text{I}}(\text{CO})_2(\text{TPPMS})_2]$ (^1H NMR, ^{31}P NMR)		15

Table 1 (continued).

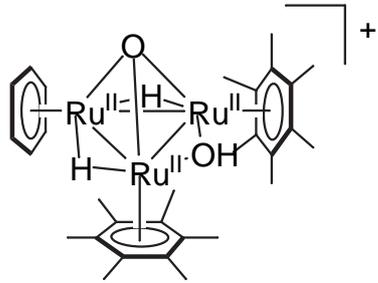
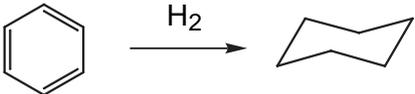
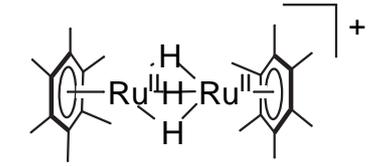
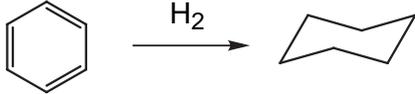
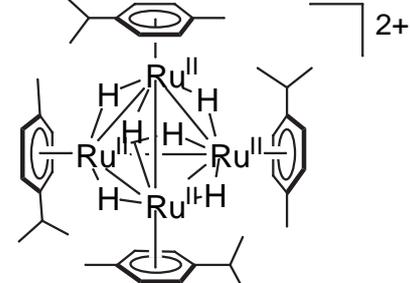
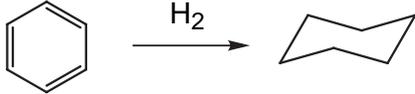
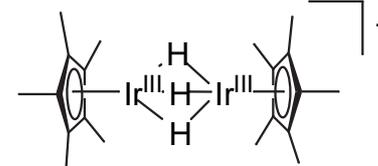
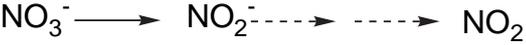
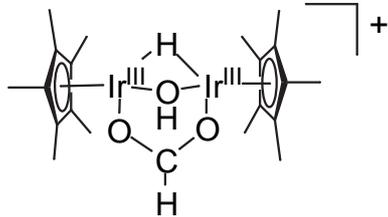
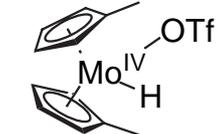
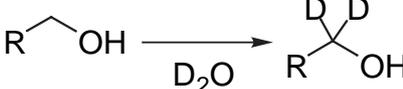
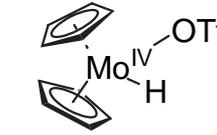
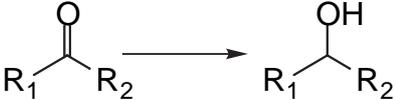
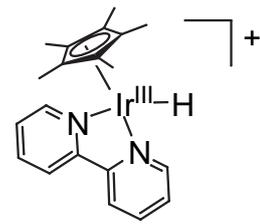
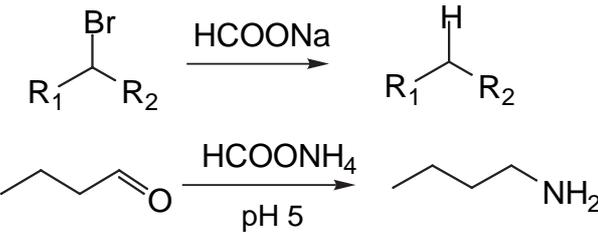
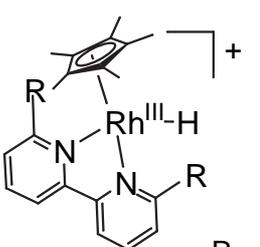
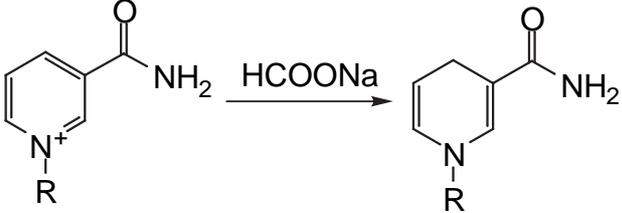
Hydrido complex (Characterization)	Reaction	Ref.
 <p>(X-ray, ^1H NMR, IR)</p>		16
 <p>(X-ray, ^1H NMR, IR)</p>		17
 <p>(X-ray, ^1H NMR)</p>		18
 <p>(X-ray, ESI-MS, ^1H NMR)</p>		19

Table 1 (continued).

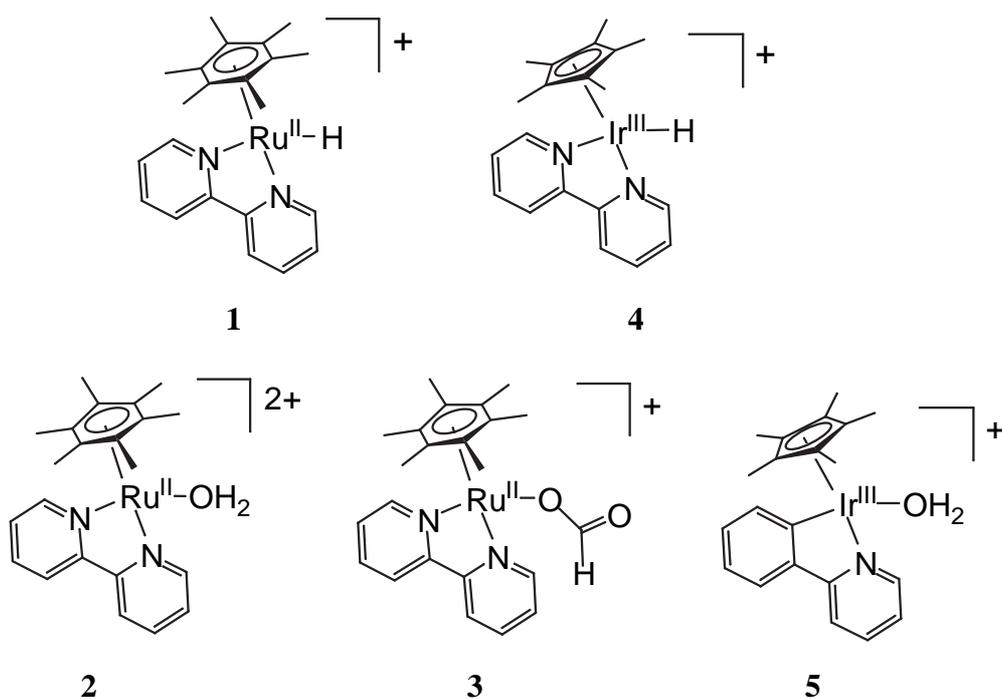
Hydrido complex (Characterization)	Reaction	Ref.
 <p>(X-ray, ESI-MS, ¹H NMR, IR)</p>		20
 <p>(X-ray, ¹H NMR)</p>		21
 <p>(X-ray, ¹H NMR)</p>		22
 <p>(¹H NMR)</p>		23
 <p>(¹H NMR)</p> <p>R = Me, H</p>		24

研究目的と進め方

Table 1 に示すようにこれまでにいろいろな水溶性ヒドリド錯体が合成され、種々の反応が検討されてきた。そして、水溶液の pH が水溶性ヒドリド錯体の安定性に大きく影響していることが明らかとなってきた。そのため、pH に注目することで、水中で水溶性ヒドリド錯体を触媒とする反応の制御が可能になるのではないかと考えた。本研究の目的は「**水溶性ヒドリド錯体をもちいた水中での pH 選択的触媒反応の開発**」である。

pH に注目してヒドリド錯体の反応性を検討した研究はまだ少ない。例えば、近年、Joó らは水溶性有機リン配位子をもつヒドリド錯体をもちい pH 選択的なカルボニル化合物の還元とオレフィンの還元成功した。²⁵ さらに、我々のグループも pH に依存した水溶性ヒドリド錯体による触媒反応を開発した。^{19,20,23,26} しかしながら、これらの研究はメカニズムの不明な点が多く、反応活性も低い。そのため、水中でヒドリド錯体をもちいた反応がどのように進行するのか、及び、反応活性をどのように向上させるのかなどの課題も多い。

研究を進めるにあたり、まず私は反応にもちいる水溶性ヒドリド錯体の合成をおこなった。合成するヒドリド錯体に求めた性質は**水に溶解すること、及び熱的に安定なこと**である。そして、次に示すような錯体を合成し、構造を明らかとし、これらの錯体をもちいて pH 選択的触媒反応を開発した。



測定装置及び測定法

- (1) 水溶液の pH は硝酸、及び、水酸化ナトリウム水溶液を用いて調整した。pH (1-13)は pH メーター（装置：TOA HM-18E, 電極：GS-5015C, 及び, 装置：TOA HM-20J, 電極：GST-5725C）を用い測定した。pH 1 以下の値は調整した硝酸水溶液の濃度から概算した。例えば, pH 0 は 1M の硝酸溶液である。
- (2) NMR の測定は JEOL-EX 270, JEOL JNM-AL300, JEOL JNM-ECP400X, 及び, Varian, VRX-300S を用いて行なった。水溶液の測定には標準物質として TSP (3-(trimethylsilyl)propionic-2,2,3,3,- d_4 acid, sodium salt)を使用した。TSP は D_2O に溶解させ, ガラスキャピラリー（内径 1.5 mm）に封じ, そのガラスキャピラリーを NMR チューブ（内径 5.0 mm）に入れて測定した。
- (3) ESI マススペクトルは API 300 (PE-Sciex)質量分析装置を用いて行なった。
- (4) IR の測定は Thermo Nicolet NEXUS 870 FT-IR で KBr 法で行なった。
- (5) H_2 , CO_2 ガスの検出は島津 GC-8A (熱伝導度検出器, カラム：Unibeads 60/80 2m, GL Science 社製)で行なった。
- (6) X 線回折の測定は Rigaku/MSC Mercury CCD (Mo K_{α} , $\lambda = 0.7107$)で行なった。すべての計算は Molecular Structure 社製の解析ソフトウェア teXsan を用いて行なった。

参考文献

- (1) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford Science Publications, Oxford **1998**.
- (2) (a) Collins, T. J. *Green Chemistry*, MacMillan, Encyclopedia of Chemistry, MacMillan Inc., New York **1997**. (b) Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686-694. (c) Eissen, M.; Metzger, J. O. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3580-3585.
- (3) (a) Joó, F. In *Catalysis by Metal Complexes*; Ugo, R., James, B. R., Series Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2001**; vol. 23, *Aqueous Organometallic Catalysis*, p. 300, and references therein. (b) Cornils, B.; Herrmann, W. A. In *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*; WILEY-VCH: Weinheim, **1998**; p. 615; (c) Li, C.-J.; Chan, T.-H. In *Organic Reactions in Aqueous Media*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997; p. 199; (d) Joó, F. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 738-745. (e) Mecking, S.; Held, A.; Bauers, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 544-561. (f) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524-1544.
- (4) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022, and references therein.
- (5) Joó, F. In *Catalysis by Metal Complexes*; Ugo, R., James, B. R., Series Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2001**; vol. 23, *Aqueous Organometallic Catalysis*, p. 300, and references therein.
- (6) Ritleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731-1769, and references therein.
- (7) (a) Cabelli, D. E.; Shafiq, F.; Creutz, C.; Bullock, R. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 3729-3737, (b) Berning, D. E.; Noll, B. C.; DuBois, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11432-11447.
- (8) (a) Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5961-5976, (b) Lenges, C. P.; Brookhart, M.; Grant, B. E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 199-203, (c) Trost, B. M. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2405-2412, (d) Trost, B.M.; Romero, D. L.; Rise, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4268-4278.
- (9) (a) Hembre, R. T.; McQueen, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 65-67, (b) Hembre, R. T.; McQueen, J. S.; Day, V. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 798-803.
- (10) Shafiq, F.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Bullock, R. M. *Organometallics* **2000**, *19*, 824-

- (11) Borowski, A. F.; Cole-Hamilton, D. J.; Wilkinson, G. *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 137.
- (12) Joó, F. *Acc Chem. Res.* **2002**, *35*, 738-745, and references therein.
- (13) Laurenxzy, G.; Joó, F.; Nádasdi, L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5083-5088.
- (14) Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. C.; Nádasdi, L.; Laurenxzy, G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 193-199.
- (15) (a) Kovacs, J.; Todd, T. D.; Reibenspies, J. H.; Joo, F.; Darensbourg, D. *Organometallics* **2000**, *19*, 3963-3969, (b) Paterniti, D. P.; Francisco, L. W.; Atwood, J. D. *Organometallics* **1999**, *18*, 123-127.
- (16) (a) Plasseraud, L.; Süss-Fink, G. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 163-170, (b) Meister, G.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1994**, 3215-3223.
- (17) Jahncke, M.; Meister, G.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 1137-1143.
- (18) Süss-Fink, G.; Faure, M.; Ward, T. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 99-101.
- (19) Ogo, S.; Nakai, H.; Watanabe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 597-601.
- (20) Ogo, S.; Makihara, N.; Watanabe, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 5470-5474.
- (21) (a) Breno, K. L.; Tyler, D. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 3864-3868, (b) Balzarek, C.; Weakley, T. J. R.; Tyler, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9427-9434, (c) Balzarek, C.; Tyler, D. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2406-2408.
- (22) Kuo, L. Y.; Weakley, T. J. R.; Awana, K.; Hsia, C. *Organometallics* **2001**, *20*, 4969-4972.
- (23) Ogo, S.; Makihara, N.; Kaneko, Y.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4903-4910.
- (24) (a) Hollmann, F.; Schmid, A.; Steckhan, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 169-171, (b) Lo, H. C.; Leiva, C.; Buriez, O.; Kerr, J. B.; Olmstead, M. M.; Fish, R. H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6705-6716, (c) Lo, H. C.; Buriez, O.; Kerr, J. B.; Fixh, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1429-1432, (d) Westerhausen, V. D.; Herrmann, S.; Hummel, W.; Steckhan, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1529-1531, (e) Steckhan, E.; Herrmann, S.; Ruppert, R.; Dietz, E.; Frede, M.; Spika, E. *Organometallics* **1991**, *10*, 1568-1577.
- (25) Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. C.; Kathó, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 969-

970.

(26) Makihara, N.; Ogo, S.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 497-500.

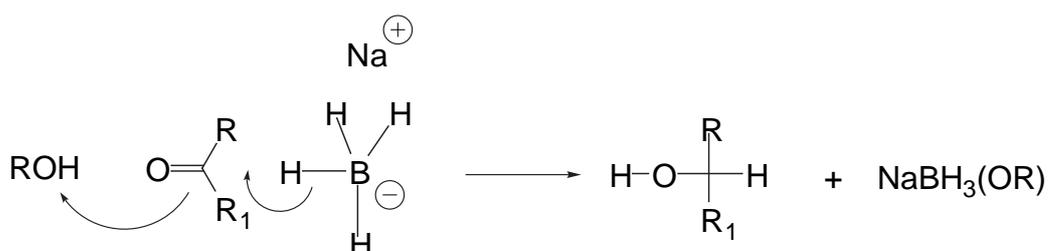
第 1 部

水溶性ヒドリド錯体を用いた水中での pH 選択的水素移動型還元反応の
開発

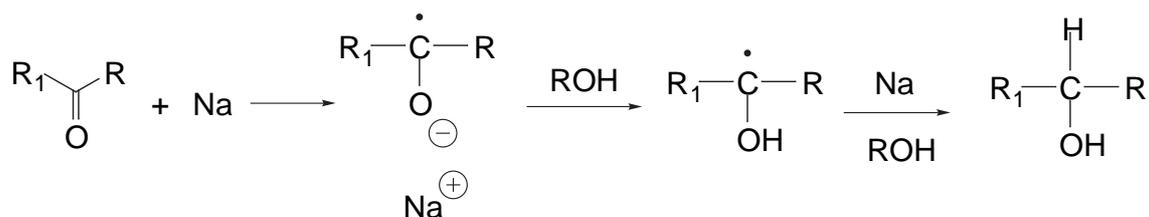
序

水中での物質変換は有機溶媒使用による環境負荷の軽減，及び，pH 選択的な反応の開発のため今後重要になると考えられる．カルボニル化合物のアルコールへの還元はヒドリド錯体が触媒する代表的な反応であり，有機合成化学の分野で重要である．

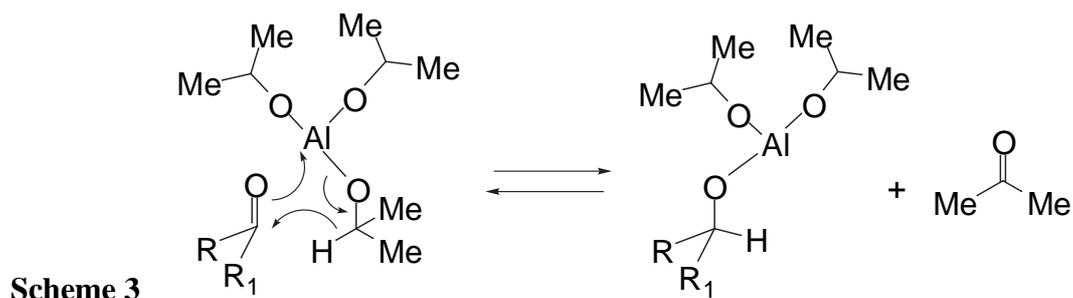
古くから知られている代表的なカルボニル化合物の還元反応は金属水素化物（例えば， NaBH_4 ）を用いるヒドリド還元反応（Scheme 1），金属ナトリウム－エタノールによる電子移動型還元反応（Scheme 2），及び，アルミニウムイソプロポキシド－イソプロパノールを用いる水素移動型還元反応（Scheme. 3）である．¹



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

しかし、これらの反応の活性は弱い、もしくは、当量反応で進行する。そこで、触媒反応を開発することは意味がある。Table 1 に有機溶媒中で遷移金属触媒をもちい、水素、2 級アルコール、ギ酸イオンを水素源とする触媒的還元反応の例を示す。

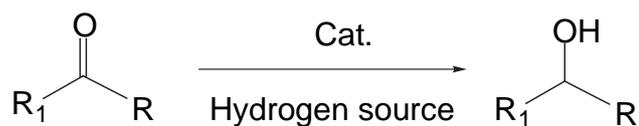


Table 1. The catalyst precursors of hydrogenation of carbonyl compounds

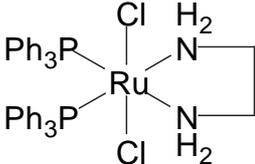
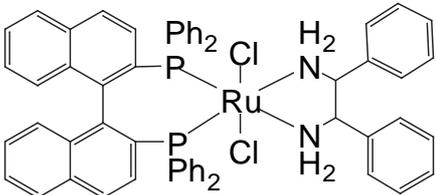
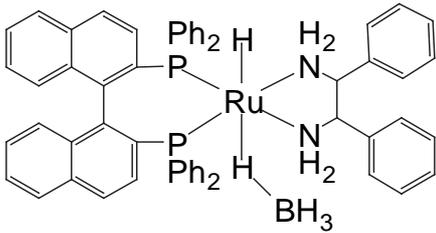
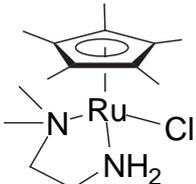
Precursor	Hydrogen source	Ref.
	H ₂	2
	H ₂	2
	H ₂	2
	H ₂	3

Table 1 (continued). The catalyst precursors of hydrogenation of carbonyl compounds

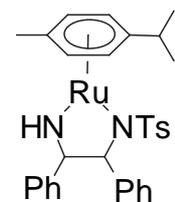
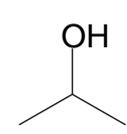
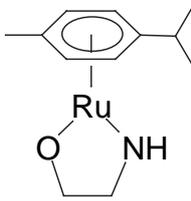
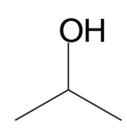
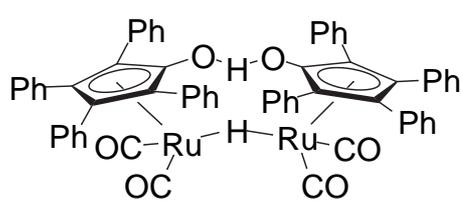
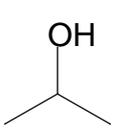
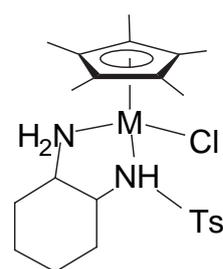
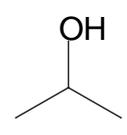
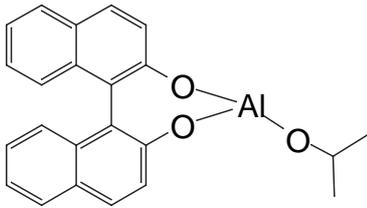
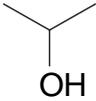
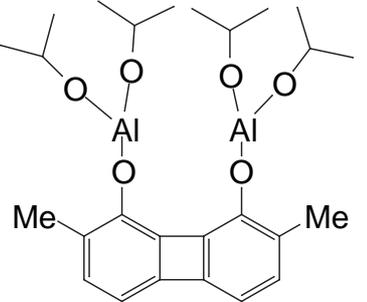
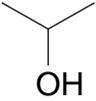
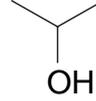
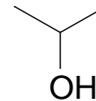
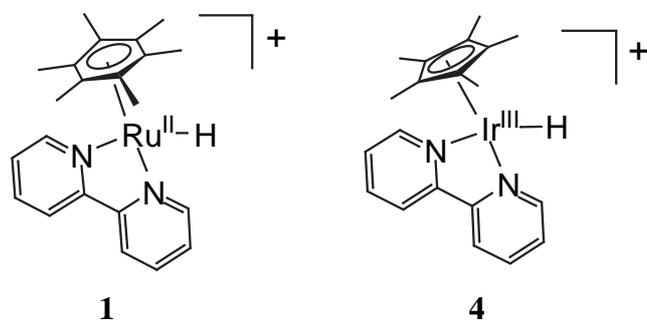
Precursor	Hydrogen source	Ref.
	 HCOOH	4
		5
	 HCOOH H ₂	6
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	HCOOH	7
 M = Ir, Rh		8

Table 1 (continued). The catalyst precursors of hydrogenation of carbonyl compounds

Precursor	Hydrogen source	Ref.
		9
		10
$\text{Sm}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2)_3$		11
		12

これまで、水中でのカルボニル化合物の還元は pH 7 で NaBH_4 、塩基性で不安定なものは pH 3 で NaBH_3CN を用いて行なわれてきた。しかしながら、これらの反応は当量反応であり、触媒反応ではない。¹⁴

本研究では水中でヒドリド錯体 **1**, **4** を合成し、水中でこれらの錯体を触媒としてギ酸イオンを水素源とするカルボニル化合物の pH 選択的水素移動型還元反応の開発を行なった。



参考文献

- (1) March, J. *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**, p.762.
- (2) (a) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40-73, (b) Ohkuma, T.; Koizumi, M.; Muniz, K.; Hilt, G.; Kabuto, C.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6508-6509, (c) Ohkuma, T.; Ishii, D.; Takeno, H.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6510-6511, (d) Doucet, H.; Ohkuma, T.; Murata, K.; Yokozawa, T.; Kozawa, M.; Katayama, E.; Englang, A. F.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703-1707, (e) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675-2676.
- (3) Ito, M.; Hirakawa, M.; Murata, K.; Ikariya, T. *Organometallics* **2001**, *20*, 379-381.
- (4) (a) Haack, K.-J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285-288, (b) Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521-2522, (c) Uematsu, N.; Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917.
- (5) Kenny, J. A.; Versluis, K.; Heck, A. J. R.; Walsgrove, T.; Wills, M. *Chem. Commun.* **2000**, 99-100.
- (6) (a) Menashe, N.; Salant, E.; Shvo, Y. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *514*, 97-102, (b) Menashe, N.; Shov, Y. *Organometallics* **1991**, *10*, 3885-3891, (c) Shvo, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400-7402, (d) Blum, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y.; Shvo, Y. *Organometallics* **1985**, *4*, 1459-1461, (e) Casey, C. P.; Singer, S. W.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; Kavana, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090-1100.
- (7) Watanabe, Y.; Ohta, T.; Tsuji, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2441-2444.
- (8) Murata, K.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *64*, 2186-2187.
- (9) Campbell, E. J.; Zhou, H.; Nguyen, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1020-1022.
- (10) Ooi, T.; Miura, T.; Maruoka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2347-2349.
- (11) Namy, J. L.; Soupe, J.; Collin, J.; Kanga, H. B. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2045-2049.

- (12) Evans, D. A.; Nelson, S. G.; Gagne, M. R.; Muci, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9800-9801.
- (13) (a) Collins, T. J. *Green Chemistry*, MacMillan, Encyclopedia of Chemistry, MacMillan Inc., New York **1997**. (b) Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686-694. (c) Eissen, M.; Metzger, J. O. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3580-3585.
- (14) (a) Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897-2904, (b) Lane, C. F. *In Selections form the Aldrichimica Acta*, Aldrich Chemical Company, Inc. **1984**; p. 67.

第 1 章

「ルテニウムヒドリド錯体を用いたカルボニル化合物の pH 選択的水素
移動型還元反応」

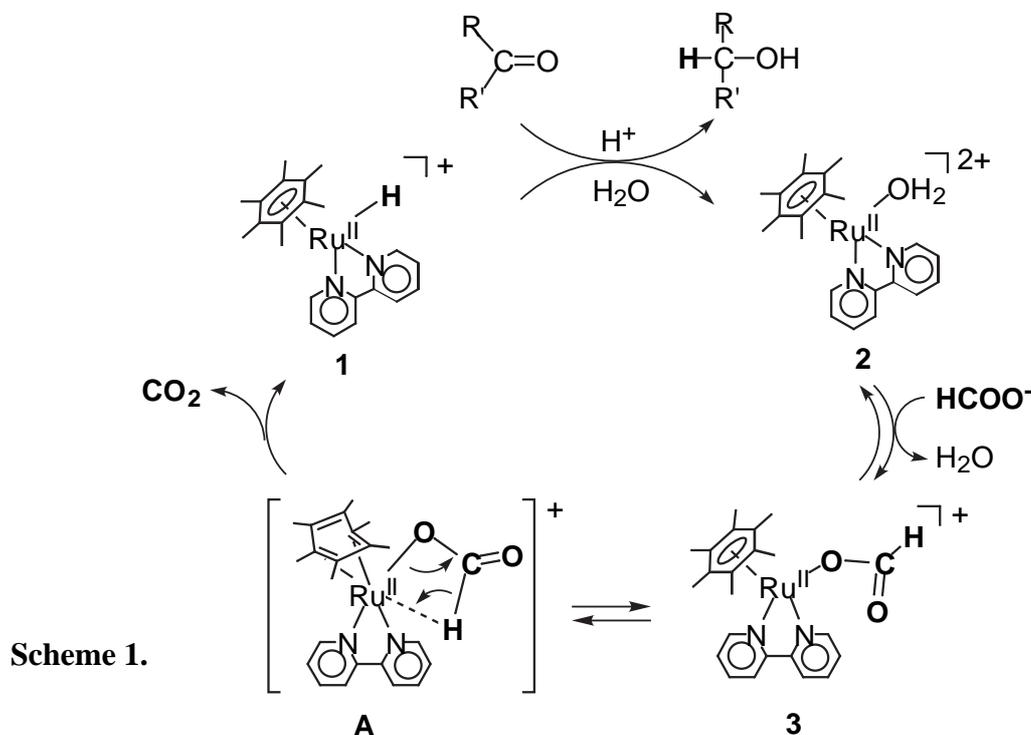
Organometallics **2002**, *21*, 2964-2969

Seiji Ogo, Tsutomu Abura, Yoshihito Watanabe

序

水中での物質変換は枯渇性資源由来の有機溶媒の使用による環境負荷を軽減すること、及び、pH 選択的な反応が行なえることから注目されている。¹ 水溶性ヒドリド錯体は水中で多様な反応を行なう可能性があり、水中での物質変換を実現するための有望な反応試薬の 1 つとして興味を持たれる。² カルボニル化合物のアルコールへの還元はヒドリド錯体が触媒する代表的な反応である。しかしながら、水中でヒドリド錯体がどのように触媒として作用するのかについては明らかにされていない。これまでに、ヒドリド錯体の水中での安定性は pH に影響されることが分ってきた。³ そこで、本研究では pH とヒドリド錯体の触媒活性の相関に注目した。

この章で私は新規な水溶性ヒドリド錯体 $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)H]^+$ (**1**, bpy = 2,2'-bipyridine) を合成し、構造を明らかにした。さらに、触媒前駆体であるアクア錯体 $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)(H_2O)]^{2+}$ (**2**), 及び、反応中間体であるギ酸錯体 $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)(HCOO)]^+$ (**3**) の構造も明らかとした。そして、水中でのヒドリド錯体生成の pH 依存性を検討した。また、**1** を触媒活性種とし、ギ酸イオンを水素源とした水溶性、及び、非水溶性カルボニル化合物の水素移動型還元反応⁴ の pH 依存性について研究し、水中での水素移動型還元反応のメカニズムを考察した (Scheme 1)。



結果と考察

水溶性ヒドリド錯体 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{H}]^+$ (**1**)

水溶性ヒドリド錯体 **1** は pH 7 でアクア錯体 $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (**2**)とギ酸ナトリウムを反応させることによって合成した。反応はアクア錯体のアクア配位子がギ酸イオンと置換し、ギ酸錯体 $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{HCOO})]^+$ (**3**)が生成するところからスタートする。その後、**3** は脱炭酸を伴う、 β -水素脱離⁵により **1** を生成する (Scheme 1)。この際、**3** の β -水素脱離は Scheme 1 の **A** に示すような、 C_6Me_6 配位子がリングスリップ⁶ を起こした遷移状態を経由する。また、このとき生成する CO_2 はガスクロマトグラフィーによって検出した。Figure 1 に錯体 **1**(CF_3SO_3)の結晶構造を示す。⁷ この錯体は C_6Me_6 配位子、bpy 配位子、そして、ヒドリド配位子で八面体構造をとる。また、このとき Ru-H 間の距離は 1.78 Å である。これは水中で水素移動型還元反応の触媒活性種である単核のヒドリド錯体の構造が明らかとなったはじめての例である。結晶中で錯体 **1** のヒドリド配位子に水素結合は観測されなかった。

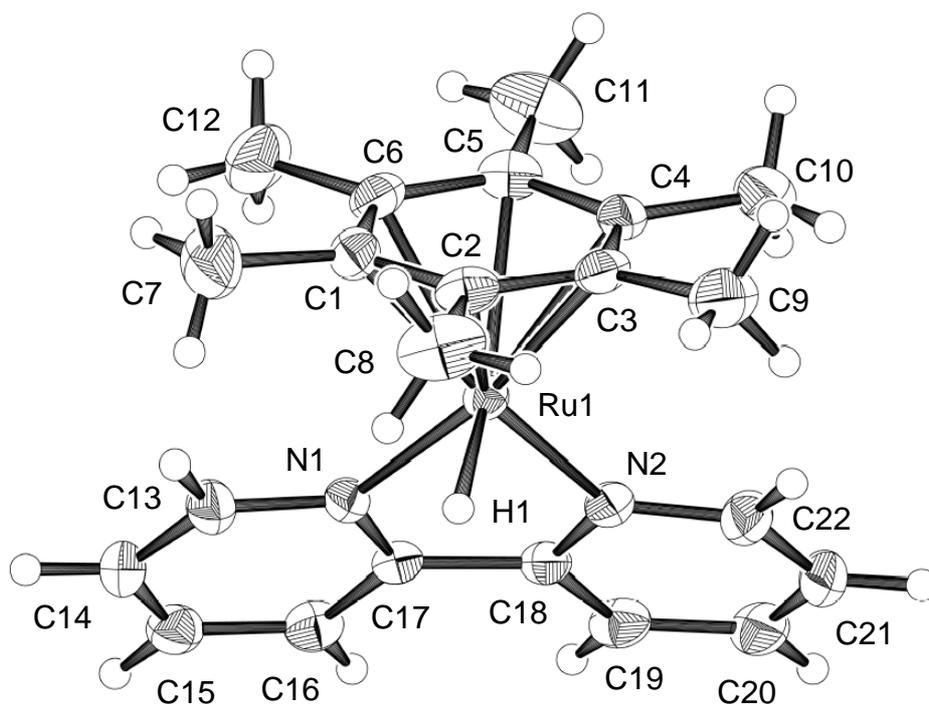


Figure 1. ORTEP drawing of **1**(CF_3SO_3). The anion (CF_3SO_3) is omitted for clarity.

またアクア錯体 $2(\text{PF}_6)$ の構造 (Figure 2) ⁸ と反応中間体のギ酸錯体 $3(\text{HCOO})\cdot(\text{HCOOH})$ の構造 (Figure 3) ⁹ も明らかにした. これらの錯体はいずれもヒドリド錯体と同じように八面体構造をとっている. 結晶状態ではギ酸錯体のギ酸の水素原子と中心金属の Ru は相互作用していない (3.17 Å). このような β -水素脱離の中間体であるギ酸錯体の構造が明らかとなった例はこれまでに Casey らによる一例しか知られていない. ¹⁰

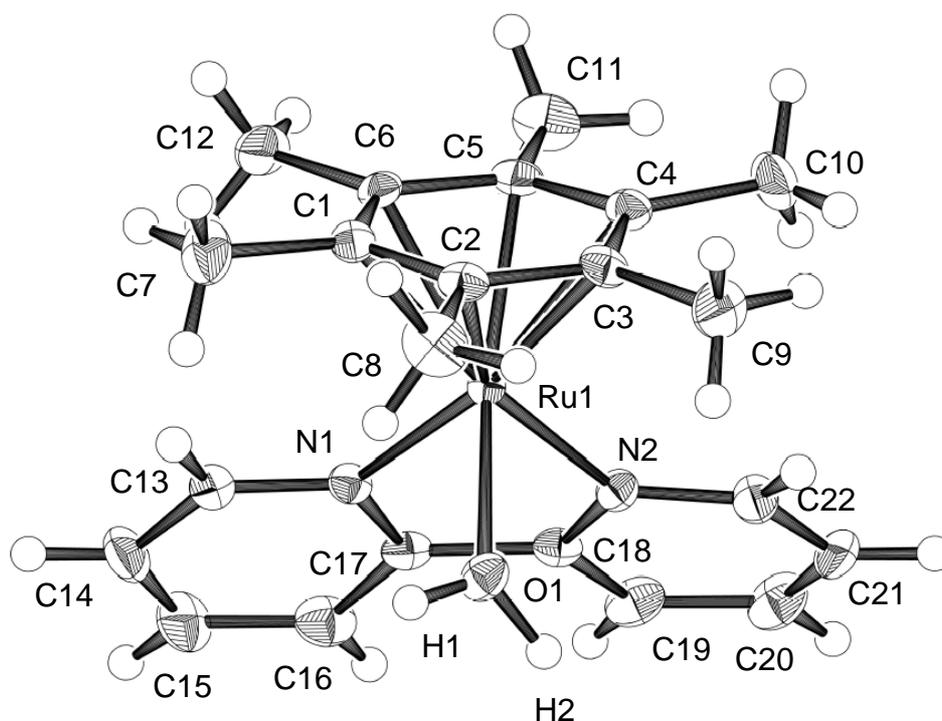


Figure 2. ORTEP drawing of $2(\text{PF}_6)$. The anion (PF_6) is omitted for clarity.

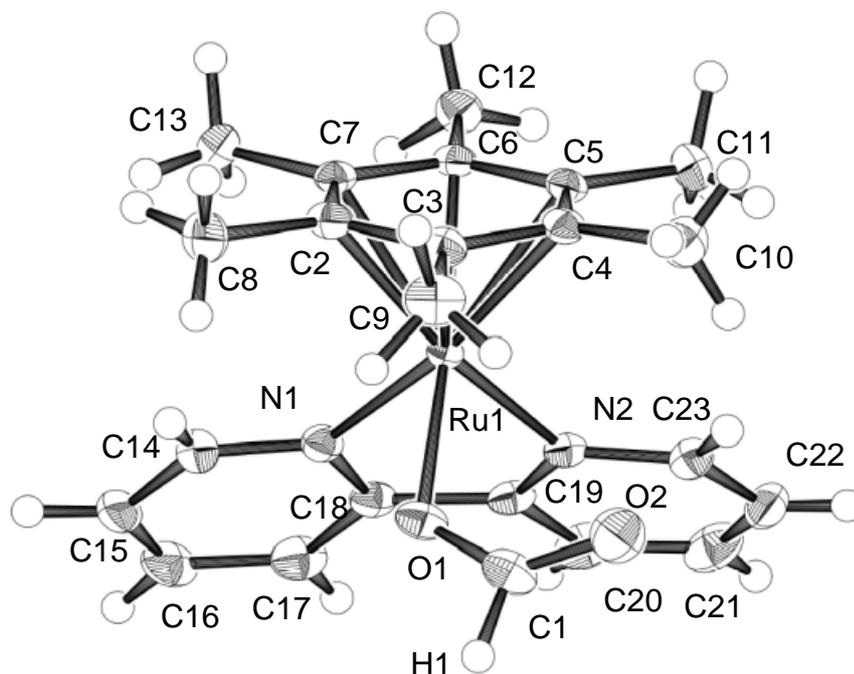


Figure 3. ORTEP drawing of **3(HCOO)•HCOOH**. The anion (HCOO) and HCOOH are omitted for clarity.

次に単離されたヒドリド錯体 **1** の性質について調べた。錯体 **1** は溶液中では酸素に不安定であるが、固体状態では空気中でも取り扱うことができる。Figure 4 に **1**(CF₃SO₃) を IR で測定した結果を示す。Ru-H 結合の伸縮振動は 1916.4 cm⁻¹ であった。これは一般的な末端ヒドリド錯体の M-H 結合の伸縮振動 (2100.0-1500.0 cm⁻¹) の範囲内である。¹¹ また、**1** のヒドリド配位子を D に置換したところ、Ru-D 結合の伸縮振動は 1331.3cm⁻¹ に検出された。一般に、同位体をもちいたシグナルは eq. 1 に従って、観測値を予想できる (Hooke の法則)。M-H 結合の場合、重水素置換をおこなうと $1916.4 \times 2^{-1/2} = 1355.1 \text{ cm}^{-1}$ となり、この計算値付近で実際にシグナルが検出された。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_r}} \quad (\text{eq. 1}) \quad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{eq. 2})$$

ν = 振動数, f = 結合の強さをあらわす定数

m_r = 換算質量

m_1, m_2 = 原子1,2の質量

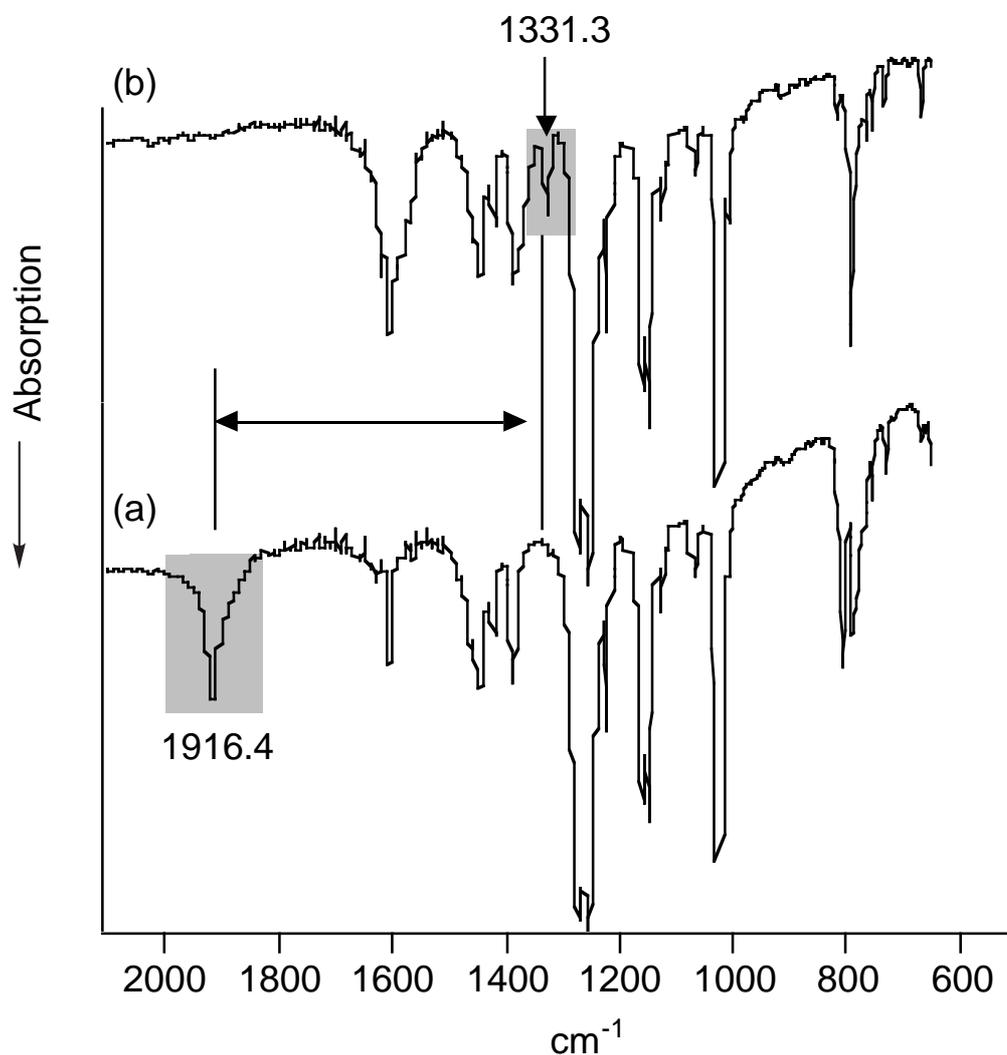


Figure 4. Infrared spectra of $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)H](CF_3SO_3)$ (**1**) (a), and $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)D](CF_3SO_3)$ (**1d**) (b).

アクア錯体 $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)(H_2O)]^{2+}$ (**2**)とギ酸ナトリウムの重水中での反応混合物を 1H NMRで測定した (Figure 5)。その結果、3種類の錯体が存在していることが明らかとなった。最も特徴的なシグナルとして、 $\eta^6-C_6Me_6$ のプロトンは2.1 ppm付近に3種類存在し、それぞれ、**1** (2.14 ppm), **2** (2.13 ppm), **3** (2.09 ppm)と帰属した (Figure 5b)。また、錯体**1**のヒドリド配位子由来のシグナルは-7.45 ppmに観測した (Figure 5c)。

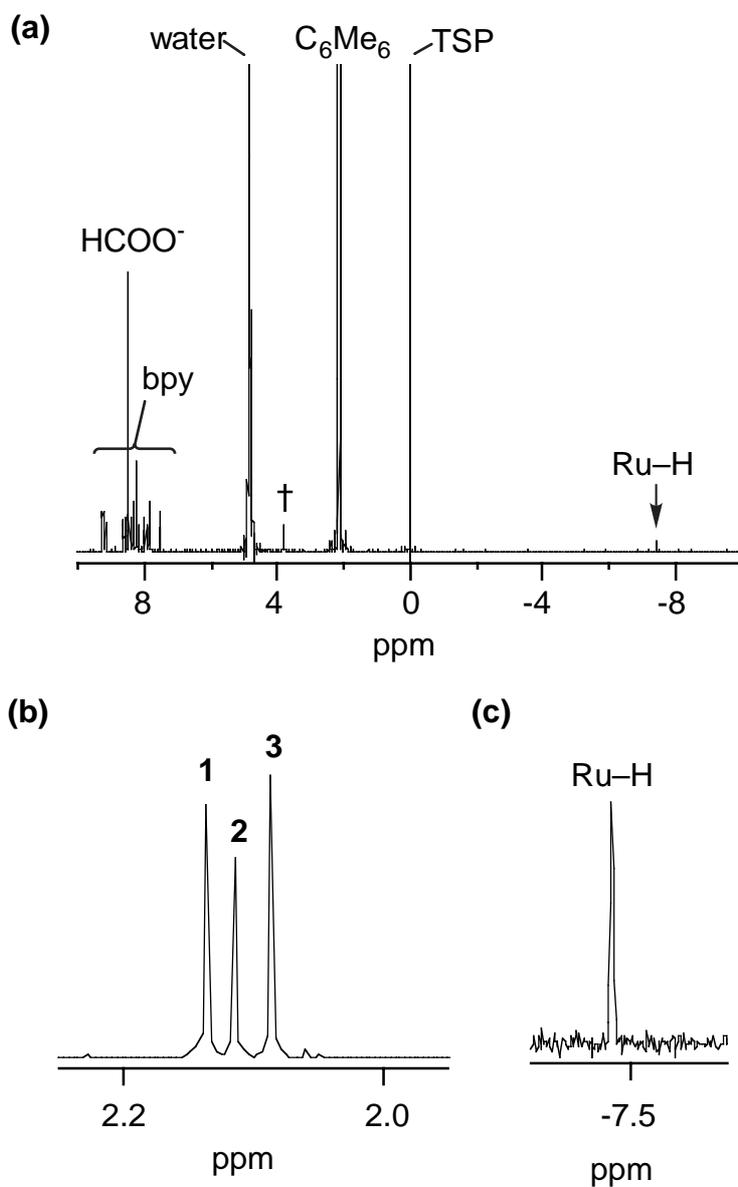


Figure 5. (a) ^1H NMR spectrum of the reaction mixture of **1**, **2**, and **3** in D_2O at 25 °C at pD 4.5. TSP: the reference with the methyl proton resonance set at 0.00 ppm. †: an impurity. ^1H NMR (270 MHz, in D_2O , reference to TSP): **1**: δ 2.14 (s, 18H), 7.48 (t, 2H), 7.93 (t, 2H), 8.19 (d, 2H), 8.57 (d, 2H), -7.45 (s) and **3**: δ 2.09 (s, 18H), 7.78 (t, 2H), 8.17 (t, 2H), 8.29 (d, 2H), 9.20 (d, 2H). (b) The signals derived from the C_6Me_6 ligands of **1**, **2**, and **3**. (c) The signal derived from the hydrido ligand of **1**.

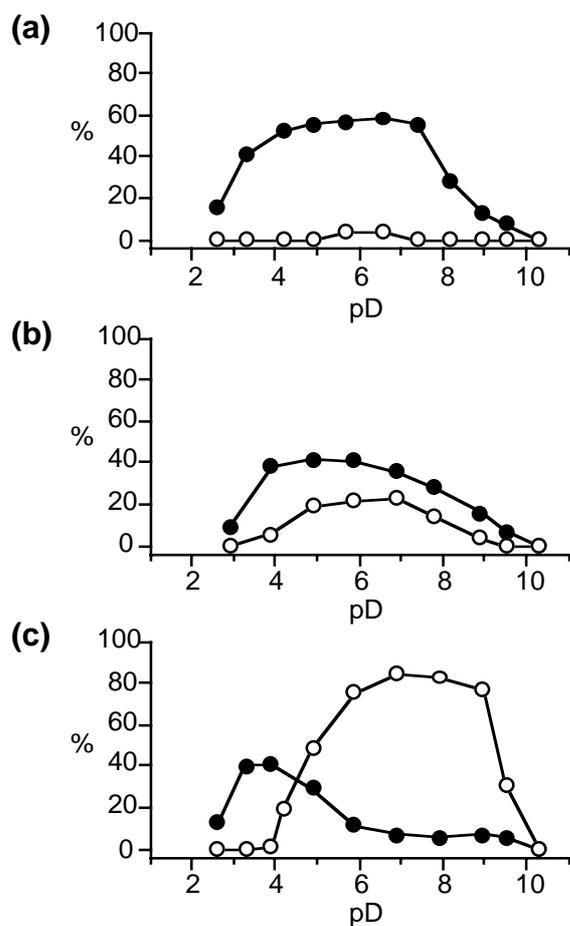
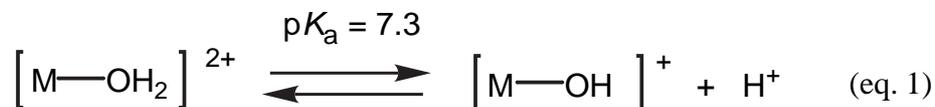


Figure 6. pD-Dependent formation ratio of **1** (○) and **3** (●) in the reaction mixtures prepared by the reactions of **2**(SO₄) (5 μmol) with 10 equivalents (50 μmol) of HCOONa in D₂O (1 mL) at 25 °C (Figure 6a), 45 °C (Figure 6b), and 70 °C (Figure 6c) for 5 minutes.

¹H NMR で錯体 **1-3** の検出が可能であるため、単位時間あたりにおけるヒドリド錯体 **1** とギ酸錯体 **3** の生成の pH 依存性を ¹H NMR で調べた。Figure 6 は **2**(SO₄) (5 μmol) と 10 当量の HCOONa を 1 mL 中の重水中で 5 分間、各 pD¹² で反応させたときの結果である。25 °C (Figure 6a) ではヒドリド錯体はほとんど生成せず、ギ酸錯体 **3** のみが pD に依存して生成する。このときの **3** の生成の pD 依存性は次の 2 つの理由から説明される。一つ目はギ酸イオンの pK_a は 3.6 であり、pD が 3.6 以下では HCOOH として存在しているため、アクア錯体と反応しにくくなり、**3** の生成が減少したことである。また、2 つ目の理由は **2** のアクア配位子の pK_a が 7.3 で (eq. 1), pD が 7.3 以上ではアクア配位子がヒドロ

キソ配位子 (OH⁻) になるため、ギ酸イオンとの置換がおこり難くなることである。



45°C (Figure 6b) ではヒドリド錯体が生成することが分った。このときのヒドリド錯体 **1** の生成は **3** の生成プロファイルとよく似ている。このことはギ酸錯体が反応温度の上昇に伴いβ-水素脱離によってヒドリド錯体を生成することを示している。ただし、pD が 6 以下では生成したヒドリド錯体が水中のプロトンによる攻撃を受け、水素を放出するために分解する (eq. 2)。そのため、ヒドリド錯体の生成は pH が小さいと減少する。発生する H₂ はガスクロマトグラフィーにより確認した。



70°C で行なった反応 (Figure 6c) では pD が大きくなるに従って、生成する **3** はすべてすみやかに **1** に変換された。ただし、pD が小さいときは生成するヒドリド錯体がプロトンによる攻撃を受け、水素を放出するために **1** の生成が支配的になることはなかった。

Figure 7 は pD 7.5 (a), pD 4.3 (b), pD 2.4 (c) におけるヒドリド錯体 **1** とギ酸錯体 **3** の生成の時間変化を検討したものである。**1**, **3** の生成は 2(SO₄) (5 μmol) と 100 当量の HCOONa を 1 mL 中の重水中で反応させることにより行なった。そして、錯体の生成は ¹H NMR により決定した。Figure 7a はギ酸錯体 **3** から、時間が経過するのに伴い、ヒドリド錯体 **1** が生成することを示している。しかし、Figure 7b では **1** の生成が上昇しない、これは生成した **1** がプロトンによる攻撃を受け水素を放出し、**2** に戻り、さらに、**3** を再生することを示している。Figure 7c は **3** の生成が抑制されていることを示している。そして、生成する **1** もすみやかにプロトンによる攻撃を受け水素を放出し、**2** にもどることがわかった。

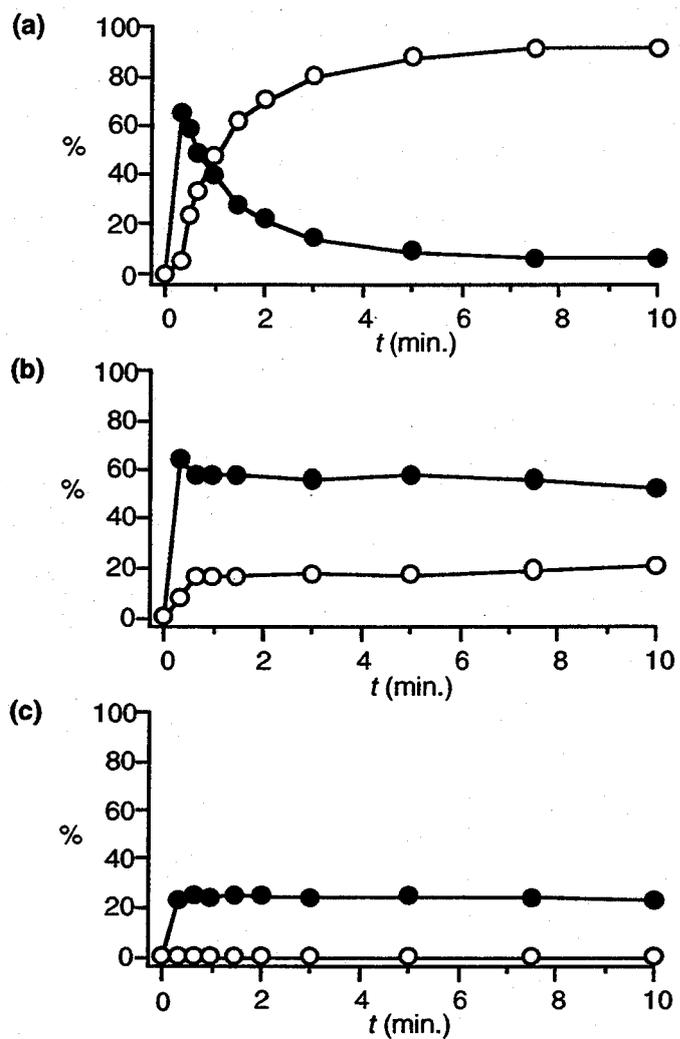
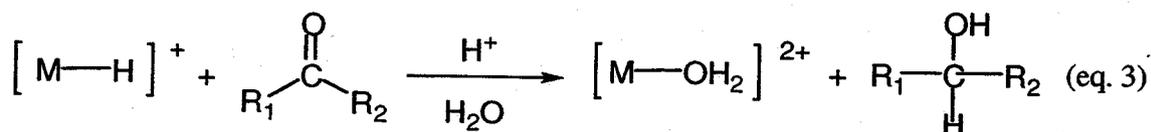


Figure 7. Time course of the formation ratio of 1 (○) and 3 (●) in the reaction mixtures prepared by the reactions of 2(SO₄) (5 μmol) with 100 equivalents (500 μmol) of HCOONa in D₂O (1 mL) at 70 °C at pD 7.5 (Figure 7a), pD 4.3 (Figure 7b), and pD 2.4 (Figure 7c).

ヒドリド錯体による水素移動型還元反応

本研究ではヒドリド錯体 **1** を水溶液中で水素移動型還元反応の触媒活性種として用いるためにカルボニル化合物との反応性を調べた。基質には水溶性、及び非水溶性のカルボニル化合物を用いた。当量反応の条件下 ($1/a$ or $e/HCOONa = 1/1/0$), 10 分間, pH 4, 70°C で **1** は水溶性基質である cyclohexanone (**a**) を cyclohexanol に還元した (収率 20%)。また, 非水溶性基質である acetophenone (**e**) も 1-phenyl-1-ethanol に収率 16% で還元した (eq. 3)。このとき, 大部分のヒドリド錯体はプロトンの攻撃を受け, 水素を放出することがわかった。



次に私は触媒反応条件下 ($1/a$ or $e/HCOONa = 1/200/6000$), pH 4, 4 時間, 70°C で, ギ酸イオンを水素源とした水素移動型還元反応を行なった。その結果, 収率 99% でカルボニル化合物は対応するアルコールを生成するということがわかった。Figure 8 は **e** の水素移動型還元反応の反応混合物を $CDCl_3$ で抽出した溶液の 1H NMR スペクトルである。抽出された溶液には acetophenone と生成物の 1-phenyl-1-ethanol が検出された。

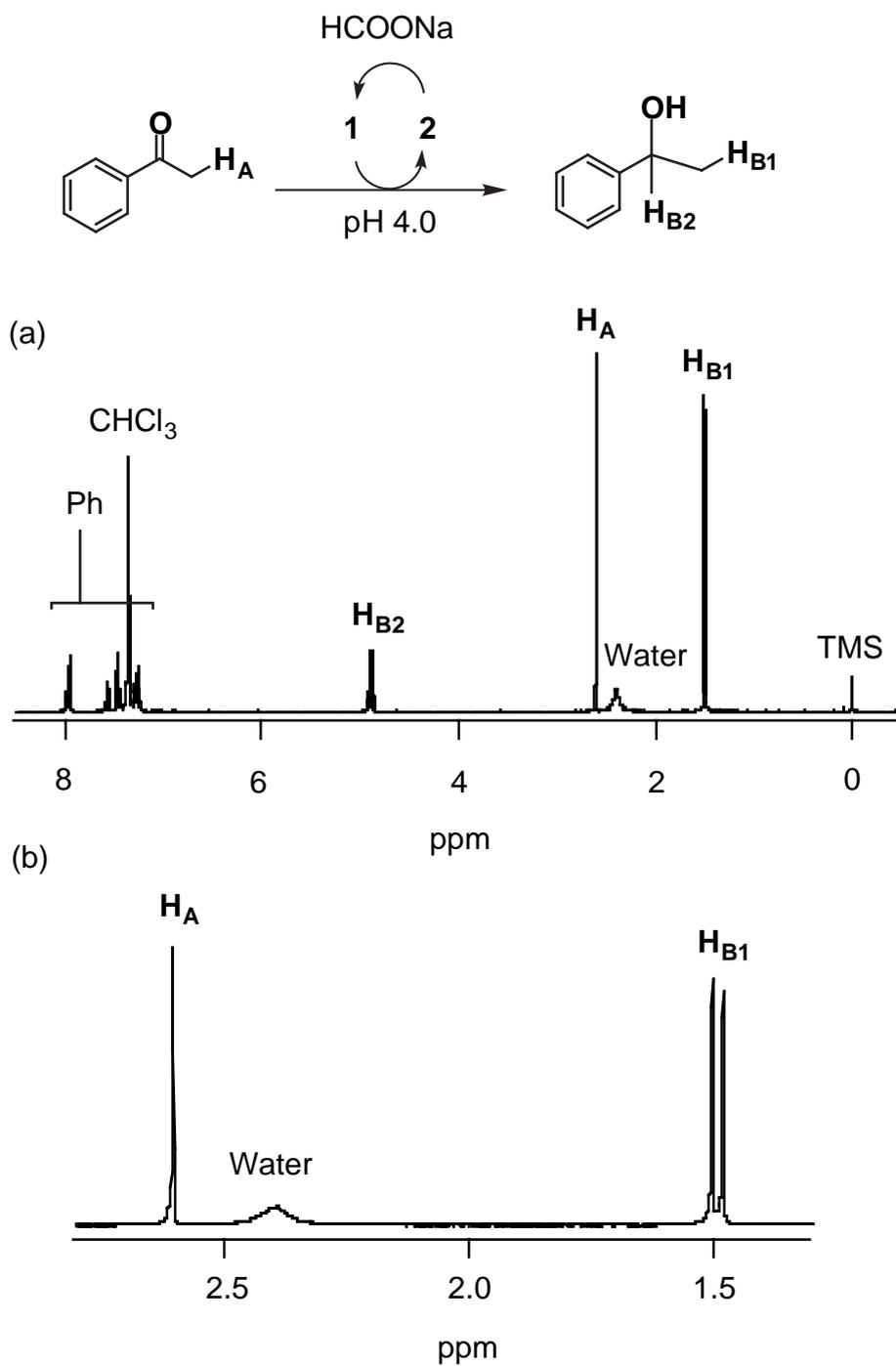


Figure 8. (a) ^1H NMR spectrum of the extract in CDCl_3 from the reaction mixture of $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ ($1.6 \mu\text{mol}$), acetophenone (0.32 mmol) and HCOONa (9.6 mmol) in water (3mL) at $\text{pH } 4.0$. (b) The signals derived from Methyl groups of acetophenone (\mathbf{H}_A) as a substrate and 1-phenyl-1-ethanol as a product (\mathbf{H}_{B1}) of the transfer hydrogenation.

Figure 9 は **1** を触媒活性種とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応の pH 依存性を求めたものである。反応は触媒前駆体 **2** (1.6 μmol)/**a** or **e** (0.32 mmol)/HCOONa (9.6 mmol) = 1/200/6000, 70°C, 1 時間でおこなった。Figure 9 の横軸の TOF は 1 時間当たりのターンオーバー数を示している。反応活性は pH 4 でもっとも高かった。

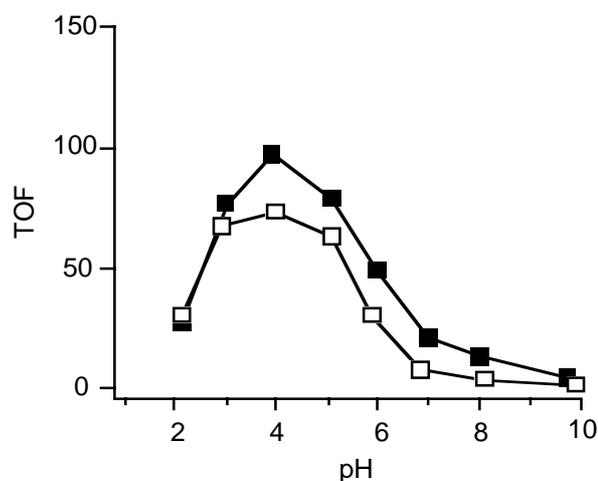


Figure 9. ■: pH-dependent profiles of the transfer hydrogenation of **a** (0.32 mmol) with **2**(SO₄) (1.6 μmol) and 6000 equivalents (9.6 mmol) of HCOONa in water (3 mL) at 70 °C for 1 hour. □: pH-dependent profiles of the transfer hydrogenation of **e** (0.32 mmol) with **2**(SO₄) (1.6 μmol) and 6000 equivalents (9.6 mmol) of HCOONa in water (3 mL) at 70 °C for 1 hour.

Figure 10 はカルボニル化合物の水素移動型還元反応の最適な条件を求めた結果である。Figure 10a は錯体に対するギ酸イオンのモル比が反応にどのような影響を与えるのかを求めたものである。また、反応温度が触媒活性にどのような影響を与えるのかについても検討した (Figure 10b)。Figure 10c は反応の時間変化を調べたものである。アルコールの生成のターンオーバー数は時間に対して直線となり、触媒の分解や中間体の蓄積はないと考えられる。

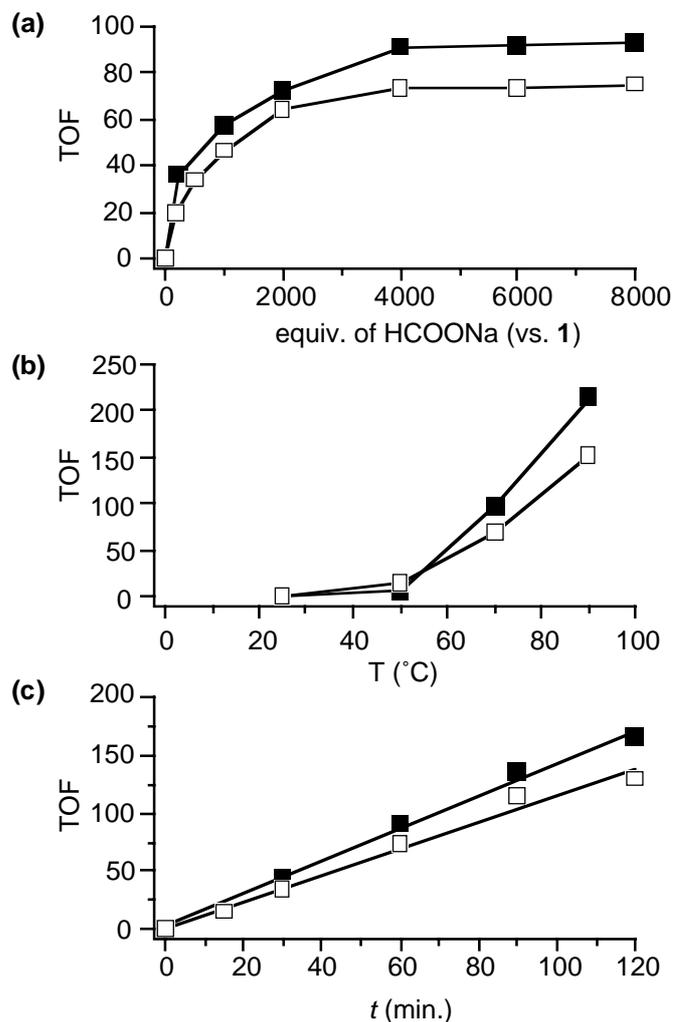
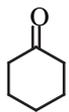
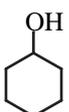
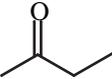
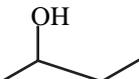
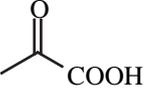
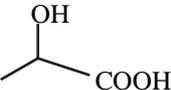
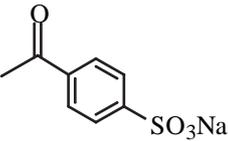
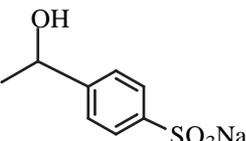
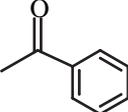
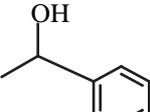
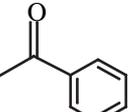
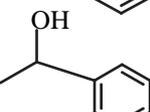
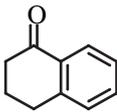
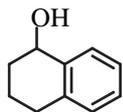


Figure 10. (a) ■: TOFs depending upon the number of mole of HCOONa of the transfer hydrogenation of **a**. □: TOFs depending upon the number of mole of HCOONa of the transfer hydrogenation of **e**. Conditions: $2(\text{SO}_4)$ ($1.6 \mu\text{mol}$), 0-8000 equiv. HCOONa (0-12.8 mmol), 200 equiv. the substrate ($0.32 \mu\text{mol}$) and H_2O (3 mL). (b) ■: temperature-dependent TOFs of the transfer hydrogenation of **a**. □: temperature-dependent TOFs of the transfer hydrogenation of **e**. (c) ■: time course of the TONs of the transfer hydrogenation of **a**. □: time course of the TONs of the transfer hydrogenation of **e**. Conditions: $2(\text{SO}_4)$ ($1.6 \mu\text{mol}$), 6000 equiv. HCOONa (9.6 mmol), 200 equiv. the substrate ($0.32 \mu\text{mol}$) and H_2O (3 mL) at pH 4.0 at 70°C

Table 1 に **1** を触媒活性種とした様々なカルボニル化合物の水素移動型還元反応を示す. 反応条件は **2**/カルボニル化合物/HCOONa = 1/200/6000, 70°C, pH 4.0 である. 水溶性のカルボニル化合物として, 環状ケトンの **a**, 直鎖のケトンである **b**, ケト酸の **c**, 及び, 非水溶性ケトンの acetophenone の誘導体 **d** をもちいた. また, 非水溶性のカルボニル化合物には芳香族ケトンである **e**, acetophenone に電子吸引基をもつ誘導体 **f**, 芳香族環状ケトンの **g** をもちいた. いずれのカルボニル化合物も良好な収率を与えた.

Table 1. Transfer Hydrogenation of Water-soluble Carbonyl Compounds (a-d) and Water-insoluble Carbonyl Compounds (e-g) with $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ as a Catalyst Precursor and HCOONa as a Hydrogen Donor in Water and in Biphasic Media at pH 4.0^a

	substrate	product	TOF ^{b,c}	t(h)	yield(%) ^c
(a)			98	4	99
(b)			58	6	97
(c)			96	4	99
(d)			103	3	98
(e)			75	4	98
(f)			153	4	99
(g)			21	13	97

^a The reaction was carried out at 70 °C using a ketone (0.32 mmol) in H₂O (3 mL) with **2**/ketone/HCOONa = 1/200/6000. ^b Turnover frequency: (mol of product/mol of **2**)/h. ^c Detected by ¹H NMR analysis.

水素移動型還元反応のメカニズム

ヒドリド錯体 **1** を用いたカルボニル化合物の水素移動型還元反応のメカニズムについて考察した。 **1** は触媒活性種として pH 4.0 でカルボニル化合物の水素移動型還元反応を行なう。 pH 4.0 でもっとも触媒反応の活性が高いことは次の2つの理由による。(1) pH が4以下ではヒドリド錯体へのプロトンの攻撃が優先的に起こり、ヒドリド錯体が分解して水素を放出するため、反応活性が低下してしまう、(2) pH が4以上では水中のプロトン濃度が減少し、プロトンによるカルボニル化合物の活性化ができないために、ヒドリド錯体による還元反応が起こりにくい。これらの水素移動型還元反応の pH 依存から、私は Figure 11 のような遷移状態で反応が進行していると考えた。この際、プロトンはルイス酸としてカルボニル化合物に作用している。

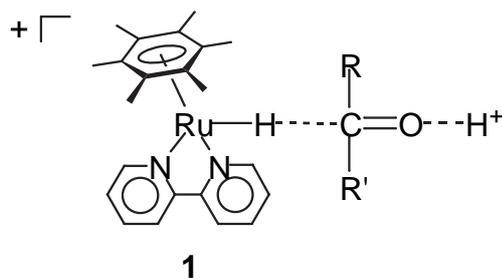
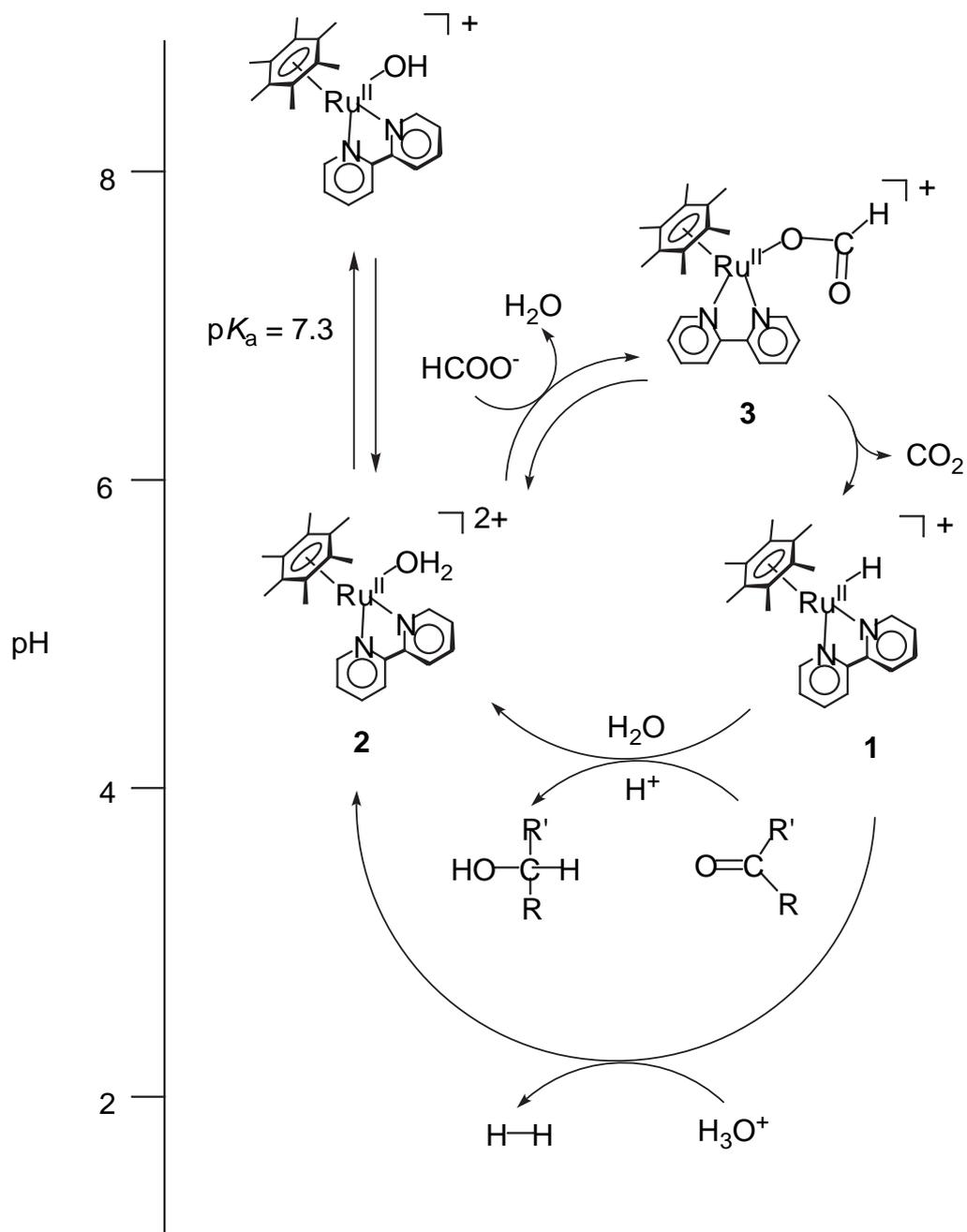


Figure 11. Mechanism for the hydrogen transfer.

結論

本研究では水中でアクア錯体 **2** とギ酸イオンから、水素移動型還元反応の触媒活性種となるルテニウムヒドリド錯体 **1** の合成をおこない、その構造を明らかとした。また、**1** を合成する際の間体であるギ酸錯体 **3** の構造も明らかとした。**1** を触媒活性種とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応は pH 4.0 で最も活性が高いことがわかった。この結果は水中でヒドリド錯体の反応活性は pH に依存しているということを示唆している。最後に、我々は水中でのカルボニル化合物のヒドリド錯体による還元反応のメカニズムを明らかとした。Scheme 2 にこの結果をまとめた。



Scheme 2

実験項

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{H}](\text{CF}_3\text{SO}_3) \quad \mathbf{1}(\text{TfO})$

0.1M 水酸化ナトリウム水溶液で pH 8.0 に調整した, $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ (0.1 mmol, 53.3 mg) と HCOONa (10 mmol, 680 mg) を含む水溶液 (5 mL) をアルゴン雰囲気下, 70°C で 10 分間攪拌した. このときガスの発生が確認され, 反応溶液は黄色から赤色に変化する. 10 分後, 反応溶液に pH 8 に調整した NaCF_3SO_3 (0.1mmol) 水溶液 (2mL) を加えると, $\mathbf{1}(\text{TfO})$ の沈澱が生成した. 反応溶液を 0°C で冷却し, ろ過により赤色 $\mathbf{1}(\text{TfO})$ を得た. その後, 少量の水で洗浄し, 減圧下で乾燥させ, 赤色粉末を得た. 【収率 33%, $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ 基準】. $^1\text{H NMR}$ (270MHz, in D_2O , 25°C): σ 2.14 (s, 18H), 7.48 (t, 2H), 7.93 (t, 2H), 8.19 (d, 2H), 8.57 (d, 2H).

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4) \quad \mathbf{2}(\text{SO}_4)$

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_3](\text{SO}_4)^{13}$ (1.2 mmol, 496.1 mg) の水溶液 (100 mL) に 2,2'-bipyridine (1.2 mmol, 187.2 mg) を加えて, アルゴン雰囲気下, 室温で 12 時間攪拌した. このとき反応溶液は黄色からオレンジ色に変化する. エバポレーターで水を除去し, 減圧乾燥することにより $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ の黄色の固体を得た (収率 90%). $^1\text{H NMR}$ (270MHz, in D_2O , 25°C): σ 2.13 (s, 18H), 7.88 (t, 2H), 8.20 (t, 2H), 8.40 (d, 2H), 9.16 (d, 2H). 元素分析: $\mathbf{2}(\text{PF}_6)$, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{OP}_2\text{Ru}$, 理論値: C, 36.32; H, 3.88; N, 3.85. 観測値: C, 36.30; H, 3.82; N, 3.80.

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{HCOO})](\text{HCOO}) \quad \mathbf{2}(\text{HCOO})$

3M HCOOH 水溶液で pH 4.0 に調整した, $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ (0.1 mmol, 53.3 mg) と HCOONa (40 mmol, 2.72 g) の水溶液 (10 mL) をアルゴン雰囲気下, 40°C で 30 分間攪拌した. 30 分後, 反応溶液を CHCl_3 (5×10mL) で抽出した. CHCl_3 相は Na_2SO_4 で乾燥した. CHCl_3 を除去した後, CHCl_3 /ジエチルエーテルで再結晶を行なった (収率 50%, $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ 基準). 黄色粉末は空気に不安定である. $^1\text{H NMR}$ (270MHz, in CDCl_3 , 25°C): σ 2.10 (s, 18H), 7.67 (t, 2H), 7.79 (s, 1H), 8.16 (d, 2H), 8.46 (d, 2H), 9.14 (d, 2H).

水素移動型還元反応

あらかじめ pH を決めておいた, $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ (1.6 μmol), HCOONa (9.6 mmol), カルボニル化合物 (0.32 mmol), 及び水 (3 mL) からなる溶液をアルゴン下, 70°C

で反応させた。反応終了後、反応容器を氷浴し、反応を停止した。反応生成物は $^1\text{H NMR}$ で決定した。

X 線構造解析

X 線回折の測定は Rigaku/MSM Mercury CCD ($\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.7107$)で行なった。すべての計算は Molecular Structure 社製の解析ソフトウェア teXsan を用いて行なった。1(CF_3SO_3)の結晶は錯体のメタノール溶液をエーテル中に 0°C で拡散させることで生成した。得られた錯体は赤色、角柱で、空気中で取り扱うことができる。オレンジ色のブロック状の 2(PF_6)の結晶は pH 5.0 の水溶液を室温で、乾固することで得た。酸素に不安定な 3(HCOO)•(HCOOH)の黄色ニードル状結晶は CHCl_3 溶液をエーテル中に拡散させることで得た。これらの結晶はいずれも 0.5 mm のガラスキャピラリー中に封じ、測定した。

参考文献

- (1) (a) Cornils, B.; Herrmann, W. A. In *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*; WILEY-VCH: Weinheim, 1998; p. 615; (b) Li, C.-J.; Chan, T.-H. In *Organic Reactions in Aqueous Media*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997; p. 199; (c) Horváth, I. T.; Joó, F. In *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1995; p. 317; (d) Joó, F.; Kathó, Á. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 3-26; (e) Koelle, U. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 623-650; (f) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524-1544.
- (2) Joó, F. In *Catalysis by Metal Complexes*; Ugo, R., James, B. R., Series Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2001**; vol. 23, *Aqueous Organometallic Catalysis*, p. 300, and references therein.
- (3) (a) Ogo, S.; Makihara, N.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4903-4910; (b) Makihara, N.; Ogo, S.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 497-500; (c) Ogo, S.; Makihara, N.; Watanabe, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 5470-5474, (d) Joó, F.; Kovács, J.; Bényei, A. C.; Kathó, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 969-970.
- (4) (a) Haack, K.-J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285-288, (b) Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521-2522, (c) Uematsu, N.; Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917, (d) Menashe, N.; Shov, Y. *Organometallics* **1991**, *10*, 3885-3891, (e) Menashe, N.; Salant, E.; Shov, Y.; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *514*, 97-102, (f) Casey, C. P.; Singer, S. W.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; Kavana, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090-1100, (g) Katho, A.; Carmona, D.; Viguri, F.; Remacha, C. D.; Kovacs, J.; Joo, F.; Oro, L. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593/594*, 299-306, (h) Watanabe, Y.; Ohta, T.; Tsuji, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2441-2444, (i) Rhyoo, H. Y.; Park, H.-J.; Chung, Y. K. *Chem. Commun.* **2001**, 2064-2065, (j) Lo, H. C.; Buriez, O.; Kerr, J. B.; Fish, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1429-1432.
- (5) Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals 2nd ed.* John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1997**, and references therein.

- (6) (a) O'Connor, J. M.; Casey, C. P. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307-318; (b) Basolo, F. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 19-24.
- (7) Crystal data for **1**(CF₃SO₃): C₂₃H₂₇F₃N₂O₃RuS, MW 569.60, monoclinic, space group P2₁/c (No. 14), $a = 13.371(7)$, $b = 13.509(6)$, $c = 13.778(7)$ Å, $\beta = 107.307(6)$ deg, $V = 2376(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.592$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 7.99$ cm⁻¹, $R = 0.044$, and $R_w = 0.105$.
- (8) Crystal data for **2**(PF₆)₂: C₂₂H₂₈F₁₂N₂OP₂Ru, MW 727.47, monoclinic, space group P2₁/n (No. 14), $a = 10.4363(8)$, $b = 14.969(1)$, $c = 16.966(1)$ Å, $\beta = 92.079(4)$ deg, $V = 2648.7(3)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.824$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 8.19$ cm⁻¹, $R = 0.037$, and $R_w = 0.092$.
- (9) Crystal data for **3**(HCOO)•HCOOH: C₂₅H₃₀N₂O₆Ru, MW 555.59, monoclinic, space group P2₁/n (No. 14), $a = 9.1194(5)$, $b = 14.5247(8)$, $c = 17.880(1)$ Å, $\beta = 94.482(3)$ deg, $V = 2361.1(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.563$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 7.08$ cm⁻¹, $R = 0.028$, and $R_w = 0.064$.
- (10) Casey, C. P.; Singer, S. W.; Powell, D. R. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1002-1011.
- (11) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 5th ed. Part B*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1997**, and references therein.
- (12) pD = pH meter reading + 0.4. (a) Glasoe, P. K.; Long, F. A. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 188-190; (b) Mikkelsen, K.; Nielsen, S. O. *J. phys. Chem.* **1960**, *64*, 632-637.
- (13) Dadci, L.; Elias, H.; Frey, U.; Hornig, A.; Koelle, U.; Merbach A. E.; Paulus H.; Schneider J. S. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 306-315.
- (14) (a) Jahncke, M.; Meister, M.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, J.; Süss-Fink, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 1137-1143, (b) Stebler-Rothlisberger, M.; Ludi, A. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1217-1221.

第 2 章

「イリジウムヒドリド錯体を用いたカルボニル化合物の pH 選択的水素
移動型還元反応」

J. Am. Chem. Soc. **in press.**

Tsutomu Abura, Seiji Ogo, Yoshihito Watanabe, Shunichi Fukuzumi

序論

水中での物質変換は有機溶媒使用による環境負荷の軽減，合成操作の簡略化（溶媒の蒸留等が不要）及び，pH 選択的な反応の開発の可能性から注目されている。¹ 酸性領域，もしくはアルカリ性領域での pH 選択的な反応の開発は塩基，もしくは酸に不安定な化合物を扱う上で重要である。

これまで，カルボニル化合物の酸性領域での還元反応は NaBH_3CN を用い，当量反応でおこなわれてきた。² しかしながら，この化合物は可燃性で吸湿性のある固体で，反応の副生成物として毒性の HCN ガスを放出する。そして，これにかわるものはこれまでに報告されていない。

本研究では $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})\text{H}]^+$ (**4**, Cp^* = pentamethylcyclopentadiene, bpy = 2,2'-bipyridine) を合成し，³ 構造を明らかとした。そして，この錯体を触媒し，ギ酸を水素源とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応⁴ を pH 変化に依存する触媒活性に注目して研究をおこなった。その結果，この反応は酸性領域の pH 2 で最も活性が高いことがわかった。また，本研究では水中における pH 依存的水素移動型還元反応のメカニズムを明らかにした。さらに，イリジウムヒドリド錯体 **4** と第 1 章で報告したルテニウムヒドリド錯体 **1** の還元活性⁵ の比較もおこなった。

結果と考察

$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})\text{H}]^+$ (**4**) の合成

ヒドリド錯体 **4** はアクア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (**5**)³ と HCOONa から脱炭酸を伴う β -水素脱離を経由して合成できる。このとき発生する CO_2 はガスクロマトグラフィーにより検出した。Figure 1 に **4**(PF_6) の結晶構造を示す。**4** は Cp^* 配位子， bpy 配位子，ヒドリド配位子からなる八面体構造である。Ir-H 間は $1.73(5)\text{\AA}$ であった。⁶ このような水中で触媒活性種となるような単核イリジウムヒドリド錯体の構造が明らかとなった例は今までにない。また，結晶中でヒドリド配位子に水素結合は観測されなかった。

錯体 **5** と HCOONa の反応によるヒドリド錯体 **4** の合成では反応中間体であるギ酸錯体は検出されなかった。この理由はギ酸錯体からの脱炭酸を伴う β -水素脱離が速やかに進行するからであると考えた。

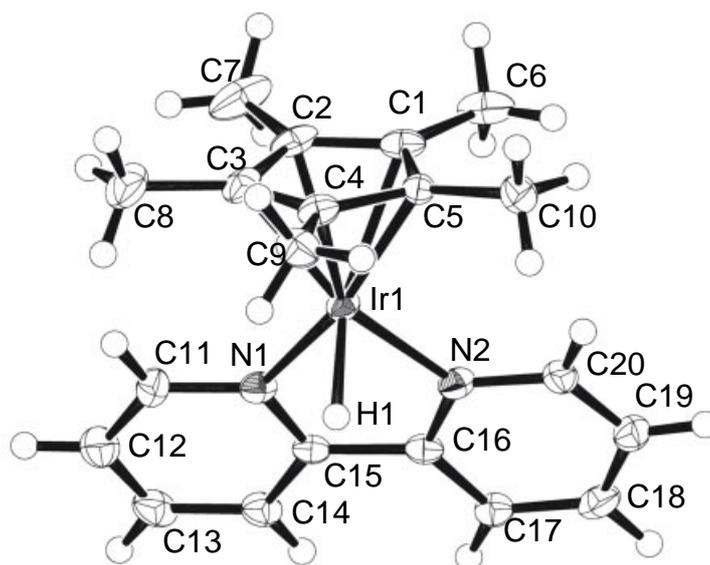


Figure 1. ORTEP drawing of **4**(PF₆). The anion (PF₆) is omitted for clarity.

イリジウムヒドリド錯体 **4** の構造を確認したので、次に水中での単位時間あたりの **4** の生成の pH 依存性について検討した。 **4** の生成の pH 依存性はアルゴン下、 **5**(SO₄) と 100 当量の HCOONa を 70°C、各 pH で 5 分間反応させ、反応混合物を ¹H NMR で測定することから求めた。その結果を Figure 2 に示す。ヒドリド錯体は pH 3 以上でほぼ 100% の収率で生成していることが分った。しかし、pH 3 より下では生成するヒドリド錯体がプロトンによる攻撃を受け、水素を放出し、 **5** を再生するため反応溶液中でのヒドリド錯体の存在比は減少した (eq. 1)。このとき発生する H₂ ガスはガスクロマトグラフィーにより検出した。



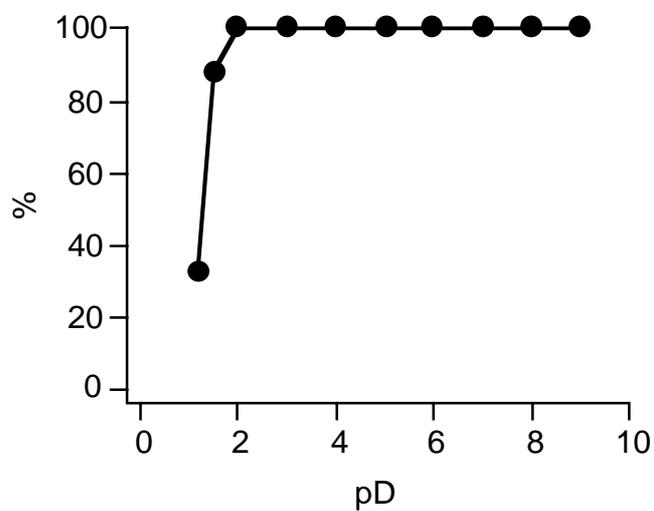


Figure 2. pD-dependent formation ratio of **4** (●) in the reaction mixtures prepared by the reactions of **5**(SO₄) (5 μmol) with 100 equivalents (500 μmol) of HCOONa in D₂O (1 mL) at 70 °C for 5 minutes.

[Cp*Ir^{III}(bpy)H]⁺ (**4**)の性質

単離したヒドリド錯体 **4** の性質について調べた。錯体 **4** は溶液中で酸素に不安定であるが、固体では空気中で取り扱うことができる。Figure 3 に **4**(PF₆) を IR で測定した結果を示す。Ir-H 結合の伸縮振動は 2088.35 cm⁻¹ であった。これは一般的な末端ヒドリド錯体の M-H 結合の伸縮振動 (2100-1500cm⁻¹) の範囲内である。⁷ また、**4** のヒドリド配位子を D に置換したところ、Ir-D 結合の伸縮振動は 1426.3 cm⁻¹ に検出された (Figure 3b)。一般に、同位体を用いたシグナルは eq. 1 に従って、予想できる。Ir-H 結合の場合、重水素置換を行なうと 2088.4 × 2^{-1/2} = 1476.7 cm⁻¹ となり、この計算値付近で実際にシグナルが検出できた。

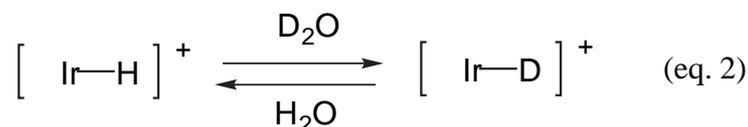
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_r}} \quad (\text{eq. 1}) \quad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{eq. 2})$$

ν = 振動数, f = 結合の強さをあらわす定数

m_r = 換算質量

m_1, m_2 = 原子1,2の質量

Figure 4 に pH 5, 重水中の **4** の ¹H NMR チャートを示す。Ir-H のシグナルは -11.8 ppm に観測された。**4** のヒドリド配位子は重水中、70°C で H/D 交換を行なう (eq. 2)。Figure 4b に **4** を pD 5.0, 70°C の重水中で反応させたときの Ir-H の ¹H NMR シグナルを示す。Ir-H のシグナルは 60 分後にほぼ消失する。このとき、この溶液を ²H NMR で測定すると Ir-D が -11.8 ppm で検出された (Figure 4c)。



Ir = Cp*Ir^{III}(bpy)

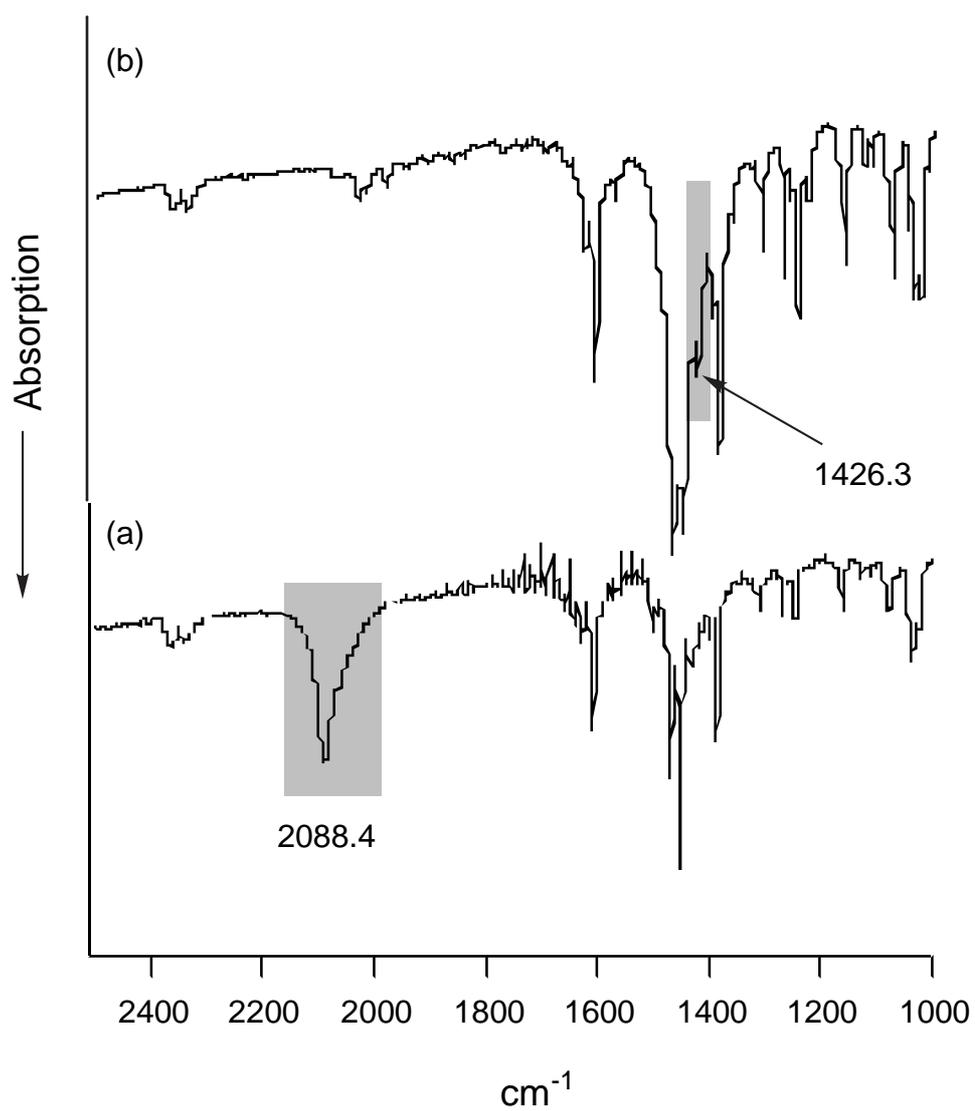


Figure 3. Infrared spectra of [Cp*Ir^{III}(bpy)H](PF₆) (**4**, a), and [Cp*Ir^{III}(bpy)D](PF₆) (**4b**, b).

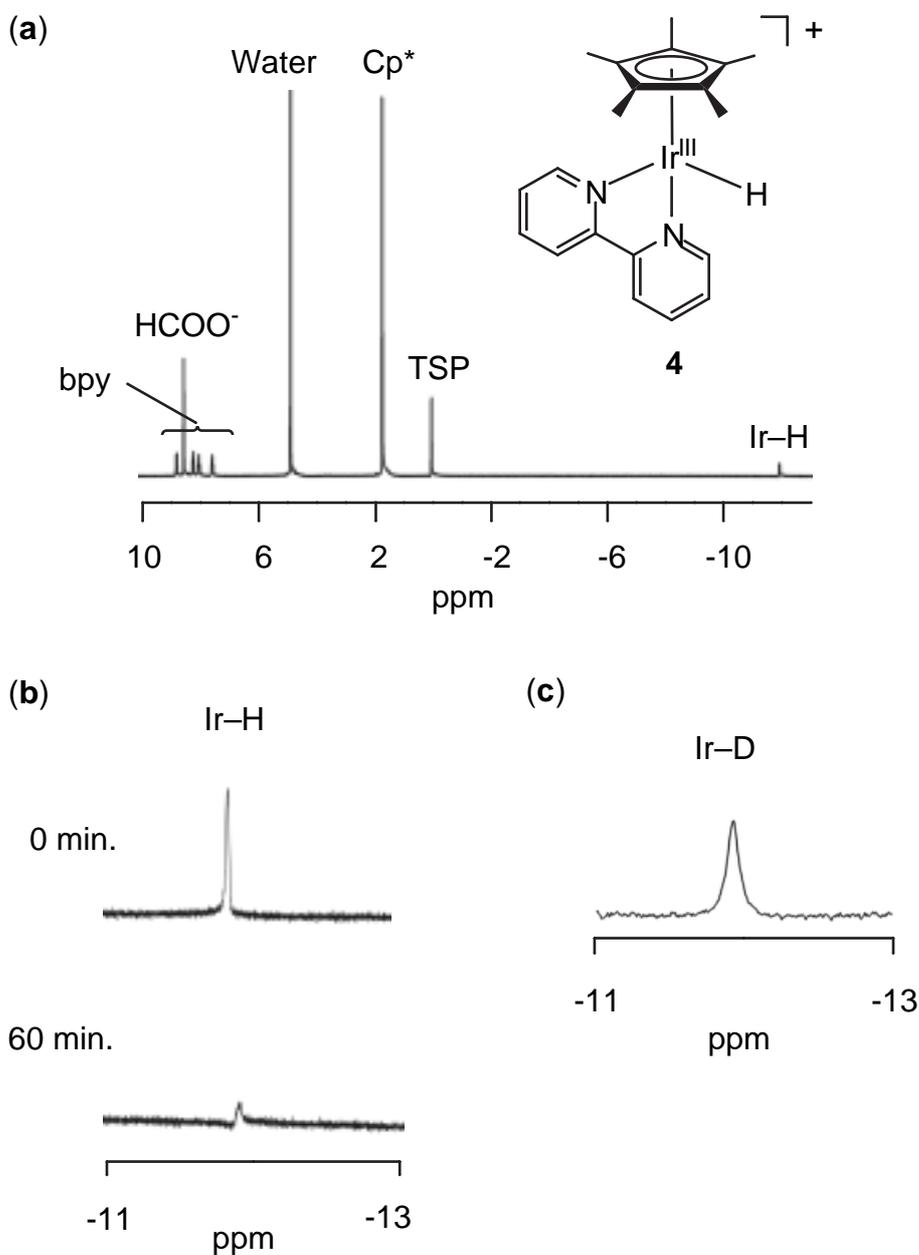
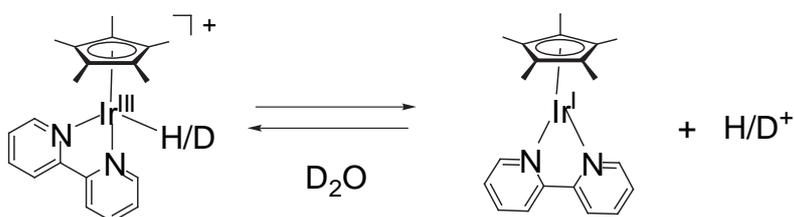
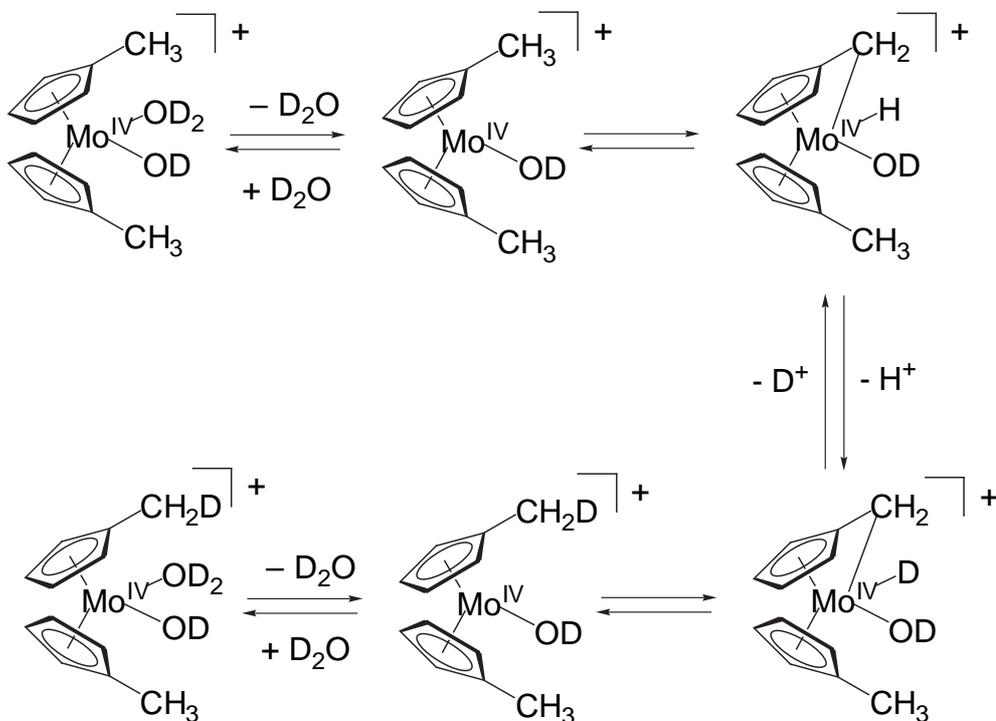


Figure 4. (a) ^1H NMR spectrum of the reaction mixture of **5** in D_2O at 25 $^\circ\text{C}$ at pD 5.0. TSP: the reference with the methyl proton resonance set at 0.00 ppm. †: an impurity. ^1H NMR (300 MHz, in D_2O , reference to TSP): **4**: δ 1.78 (s, 15H), 7.62 (t, 2H), 8.11 (t, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.90 (d, 2H), -11.80 (s, 1H). (b) H/D exchange of **4** (5 μmol) with D^+ (0.1 M $\text{DNO}_3/\text{D}_2\text{O}$, 1 mL, at pD 5.0) at 70 $^\circ\text{C}$ monitored by ^1H NMR for 60 min. The signal at -11.80 ppm corresponds to the hydrido ligand of **4**. (c) The signal of the deuterated hydrido ligand of **4_d** by ^2H NMR in D_2O .

次に、H/D 交換のメカニズムについて考察する。ヒドリド錯体 **4** はカチオン錯体である。そのため、この錯体を配位不飽和 18 電子錯体にプロトンが付加していると考えることができる。付加しているプロトンは外部の D^+ と交換しうる。そして、**4** のヒドリド配位子の可逆な H/D 交換が起こる (Scheme 1)。この性質はヒドリド錯体のプロトンの性質である。このような水中でのカチオン性ヒドリド錯体の脱プロトン過程を伴う可逆な H/D 交換反応は既に Tyler らによって報告されている (Scheme 2)。⁸

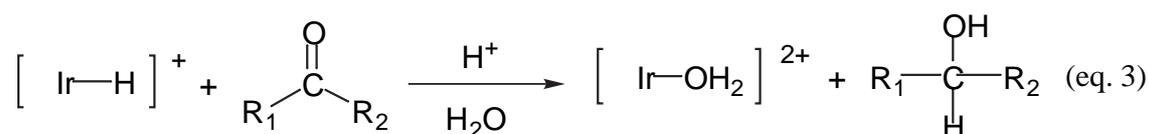


Scheme 1

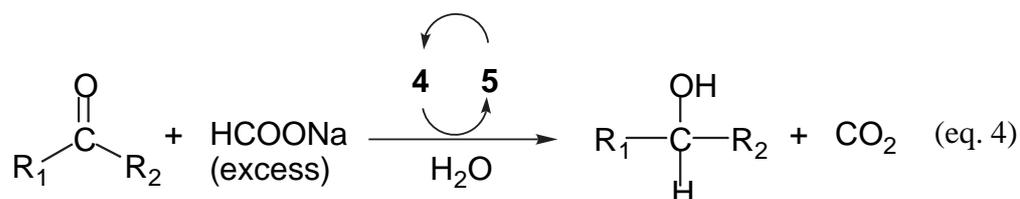


Scheme 2

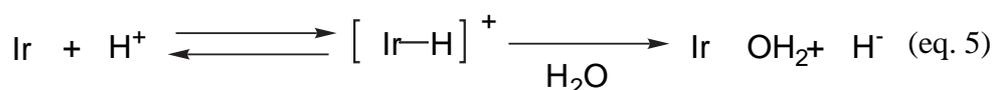
また、**4** は求核攻撃をおこなうヒドリド錯体としてカルボニル化合物の還元反応を行なう。当量反応条件下、**4** は pH 2, 70°C, 反応時間 20 分で水溶性の cyclohexanone (**a**), 非水溶性の acetophenone (**e**) と反応し, cyclohexanol と 1-phenyl-1-ethanol をそれぞれ収率 43%と 40%で与える (eq. 3). このとき, 錯体はカルボニル化合物の還元を行なう以外に, プロトンと反応し, 水素の発生を行なっている。



そして、**4** は触媒反応条件下 (**4**/カルボニル化合物/HCOONa = 1/200/1000), 70°C, pH 2 で **a**, **e** を対応するアルコールに収率 99%で還元する (eq. 4).



ここで、ヒドリド錯体 **4** の性質についてまとめると、**4** は水中で不可逆なヒドリド源と可逆なプロトン酸の 2 つの性質を示す (eq. 5).



ヒドリド錯体による水素移動型還元反応

Figure 5 に **4** を触媒活性種として用いたカルボニル化合物の水素移動型還元反応の pH 依存性を示す。反応は触媒前駆体として **5** (1.6 μmol)/**a** or **e** (0.32 mmol)/HCOONa (1.6 mmol)= 1/200/1000, 70°C, 15 分間反応を行なった。TOF は 1 時間当たりの触媒の活性を表している。その結果、いずれのカルボニル化合物も pH 2 でもっとも活性が高かった。

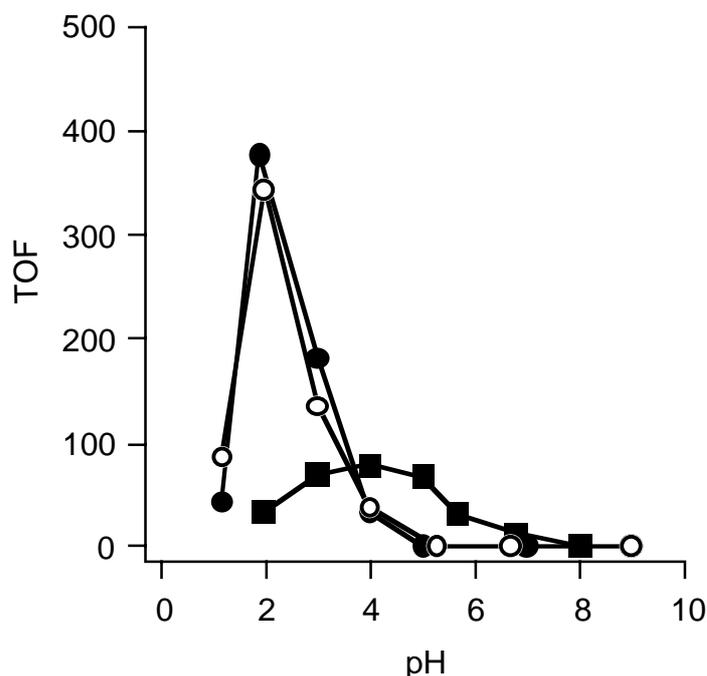


Figure 5. ●: pH-dependent profile of TOFs for the transfer hydrogenation of **a** (0.32 mmol) with **5**(SO₄) (1.6 μmol) and 1000 equivalents (1.6 mmol) of HCOONa in water (3 mL) at 70 °C for 15 min. ○: pH-dependent profile of TOFs for the transfer hydrogenation of **b** (0.32 mmol) with **5**(SO₄) (1.6 μmol) and 1000 equivalents (1.6 mmol) of HCOONa in water (3 mL) at 70 °C for 15 min. ■: pH-dependent profile of TOFs for the transfer hydrogenation of **b** (0.32 mmol) with **2**(SO₄) (1.6 μmol) and 6000 equivalents (1.6 mmol) of HCOONa in water (3 mL) at 70 °C for 15 min.

ここで、**1** の反応性と比較を行なった。■は前章で行なった **1** による **b** の水素移動型還元反応の結果である。**4** は **1** と比較して反応活性が約 4 倍高く、もっとも活性が高い pH が 4 から 2 になることが分った。

Figure 6 は **4** を触媒活性種としたカルボニル化合物の水素移動型還元反応の最適な条件を求めた結果である。Figure 6a は錯体に対するギ酸イオンのモル比が反応にどのような影響を与えるのかを求めたものである。また、反応温度が触媒活性にどのような影響を与えるのかも検討した (Figure 6b)。Figure 6c は反応の時間変化を調べたものである。アルコールの生成のターンオーバー数は時間に対して直線となり、触媒の分解はないと考えられる。

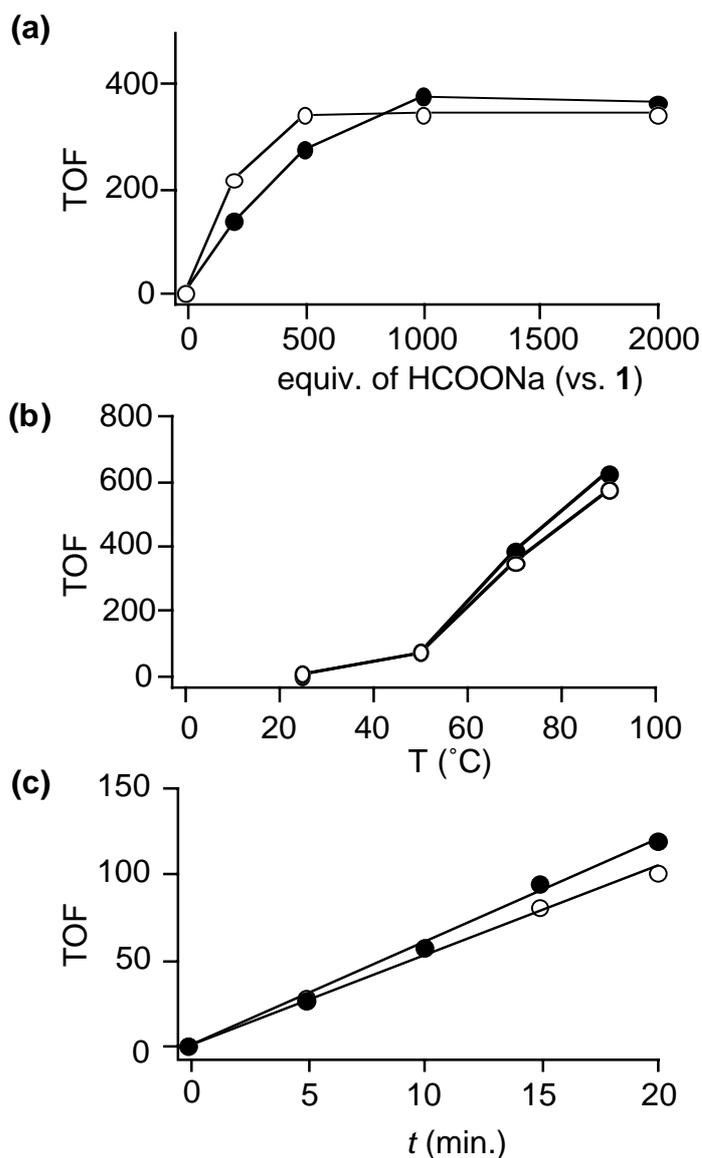
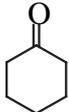
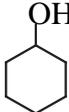
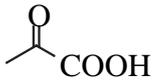
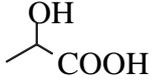
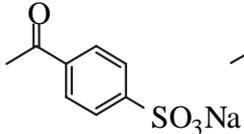
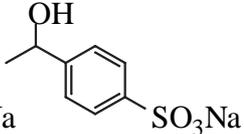
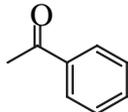
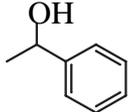
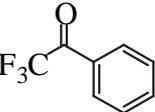
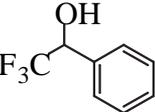
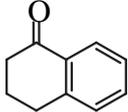
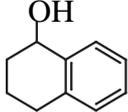


Figure 6. (a) ●: TOFs depending upon the number of mole of HCOONa of the transfer hydrogenation of **a**. ○: TOFs depending upon the number of mole of HCOONa of the transfer hydrogenation of **e**. Conditions: **5**(SO₄) (1.6 μmol), 0-2000 equiv. HCOONa (0-3.2 mmol), 200 equiv. the substrate (0.32 μmol) and H₂O (3 mL) at pH 2.0 at 70°C. (b) ●: temperature-dependent TOFs of the transfer hydrogenation of **a**. ○: temperature-dependent TOFs of the transfer hydrogenation of **e**. (c) ●: time course of the TONs of the transfer hydrogenation of **a**. ○: time course of the TONs of the transfer hydrogenation of **e**. Conditions: **2**(SO₄) (1.6 μmol), 1000 equiv. HCOONa (1.6 mmol), 200 equiv. the substrate (0.32 μmol) and H₂O (3 mL) at pH 4.0 at 70°C

Table 1. Transfer Hydrogenation of Water-soluble Carbonyl Compounds (a-d) and Water-insoluble Carbonyl Compounds (e-g) with $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ as a Catalyst Precursor and HCOONa as a Hydrogen Donor in Water and in Biphasic Media at pH 2.0^a

	substrate	product	TOF ^{b,c}	t(h)	yield(%) ^c
(a)			376	1	99
(b)			150	4	99
(c)			481	1	98
(d)			419	1	99
(e)			343	1	97
(f)			525	1	99
(g)			203	3	98

^a The reaction was carried out at 70°C using a ketone (0.32 mmol) in H_2O (3 mL) with $\mathbf{5}$ /ketone/ HCOONa = 1/200/1000. ^b Turnover frequency: (mol of product/mol of $\mathbf{5}$)/h. ^c Determined by ^1H NMR analysis.

Table 1 に **4** を触媒活性種とした様々なカルボニル化合物の水素移動型還元反応を示す。反応条件は **5**/カルボニル化合物/HCOONa = 1/200/1000, 70°C, pH 2.0 である。水溶性のカルボニル化合物として、環状ケトンの **a**, 直鎖のケトンである **b**, ケト酸の **c** と非水溶性ケトンの acetophenone の誘導体 **d** を用いた。また、非水溶性のカルボニル化合物には芳香族ケトンである **e**, acetophenone に電子吸引基をもつ誘導体 **f**, 芳香族環状ケトンの **g** を用いた。いずれのカルボニル化合物も前章で報告した **1** による水素移動型還元反応と同様に、良好な収率を与えた。

Figure 8 に基質 **d** の水素移動型還元反応の反応混合物の ^1H NMR スペクトルを示す。**d** は時間とともに対応するアルコールに **4** によって還元されていった。また、**4** は重水中では H/D 交換反応をおこなうので、反応生成物のアルコールの 20%は重水素イオンが取り込まれた。

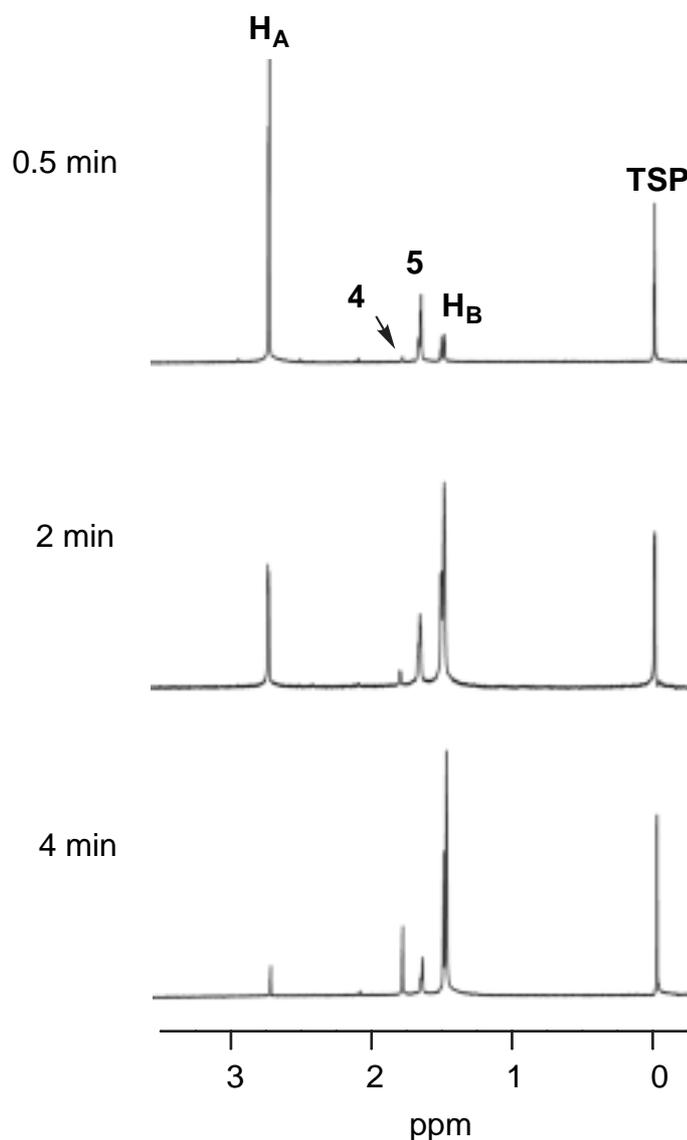
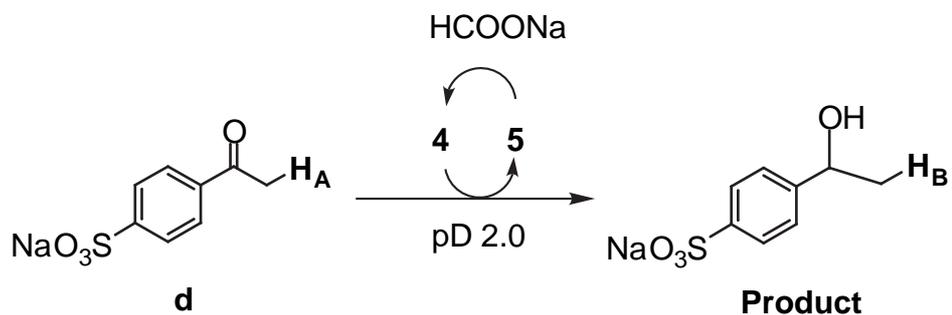


Figure 7. ^1H NMR spectra of the reaction mixture of **5**(SO_4) ($16.7 \mu\text{mol}$), **d** (0.33 mmol) and HCOONa (1.67 mmol) in D_2O at pH 2.0. The transfer hydrogenation of **d** monitored for 4 min. The signals derived from the Cp* ligand of **4** and **5**. **H_A** and **H_B** express the signals of methyl group of **d** and **product**, respectively.

水素移動型還元反応のメカニズム

ヒドリド錯体 **4** を用いたカルボニル化合物の水素移動型還元反応のメカニズムについて考察する。まず、**4** はアクア錯体 **5** とギ酸イオンが反応することによって生成する。**4** は触媒活性種として pH 2.0 でカルボニル化合物の水素移動型還元反応を行なう。pH 2.0 で最も触媒反応の活性が高い理由は、ルテニウムヒドリド錯体 **1** を用いた反応と同様の理由で、次の2つによる。それらは (1) pH が 2 以下ではヒドリド錯体へのプロトンの攻撃が優先的に起こり、反応活性が低下してしまう、(2) pH が 2 以上では水中のプロトン濃度が減少し、プロトンによるカルボニル化合物の活性化ができないために、ヒドリド錯体による還元反応がおこりにくいからである。この水素移動型還元反応の pH 依存から、我々は Figure 8 のような遷移状態を経て反応が進行していると考えた。この遷移状態では、プロトンはルイス酸としてカルボニル化合物に作用している。

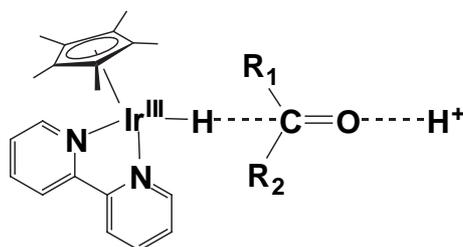


Figure 8. Mechanism for the hydrogen transfer.

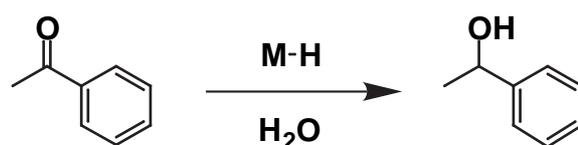
イリジウムヒドリド錯体とルテニウムヒドリド錯体の反応性の比較

イリジウムヒドリド錯体 **4** はルテニウムヒドリド錯体 **1** と比較して、触媒活性が 4 倍近く上昇した。また、最も活性が高かった pH が 1 の水素移動型還元反応では 4 であったが、**4** では 2 となった (Table 2)。以下にこれらの理由について考察する。

イリジウムアクア錯体 **5** は水中で $pK_a = 6.6$ を示すことが以前の研究より明らかとなっている (eq. 6)。また、ルテニウムアクア錯体 **2** の pK_a は 7.4 である (eq. 7)。これらの結果から、**5** は **2** よりもブロンステッド酸性が高いことがわかる。そのため、**4** の中心金属であるイリジウムは **1** のルテニウムよりルイス酸性度が高い。イリジウムがルテニウムよりルイス酸性度が高いことから、ヒドリド

錯体において、Ir-H 結合のほうが、Ru-H 結合よりも強い。そして、これは IR による測定結果からも Ir-H (2088.4 cm^{-1}) > Ru-H (1916.4 cm^{-1}) わかる。そのため、**4** は **1** よりもプロトンによる攻撃に安定であり、**4** はカルボニル化合物の水素移動型還元反応においてより酸性側で活性が高くなる。このような例は NaBH_4 が pH 7 付近で還元活性を示すのに対し、電子吸引基のシアノ基を有する NaBH_3CN は B 原子のルイス酸性度が上昇するため pH 3 で活性を示すことで知られている。¹ また、水素移動型還元反応は Figure 8 のような遷移状態を経て進行することから、より酸性側で活性を示す **4** のほうが **1** よりも反応活性が高い。

Table 2. Transfer Hydrogenation in Acidic Aqueous Solution of Acetophenone to 1-Phenyl-ethanol Catalyzed by Metal-Hydride compounds



M-H	pH	TOF ^c
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{H}]^+$, 1 ^b	4	75
$[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})\text{H}]^+$, 4 ^a	2	343
NaBH_3CN	3	Stoichiometric

^a The reaction was carried out at 70°C using a ketone (0.32 mmol) in H_2O (3 mL) with **4**/Acetophenone/ HCOONa = 1/200/1000.

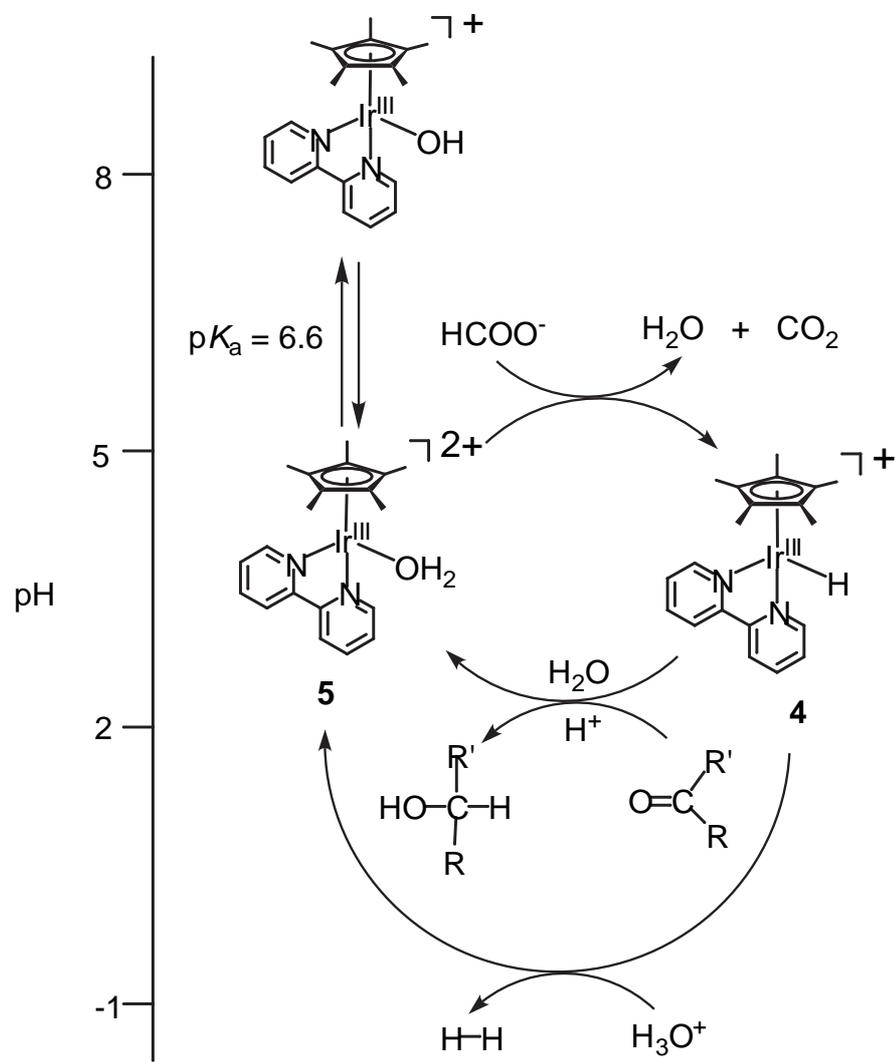
^b The reaction was carried out at 70°C using a ketone (0.32 mmol) in H_2O (3 mL) with **1**/Acetophenone/ HCOONa = 1/200/6000.

^c Turnover frequency: (mol of product/mol of **1** or **4**)/h.



結論

本研究では水中で水素移動型還元反応の触媒活性種であるイリジウムヒドリド錯体 **4** の構造を明らかとした。 **4** を触媒活性種とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応は pH 2 でもっとも活性が高く、前章で報告したルテニウムヒドリド錯体 **1** よりも触媒作用が大きい。イリジウムヒドリド錯体を用いたカルボニル化合物の水中での水素移動型還元反応を Scheme 3 にまとめる。



Scheme 3

実験項

[Cp*Ir^{III}(bpy)H](PF₆) 4(PF₆)

pH 5.0 に調整した **5**(SO₄) (0.1 mmol, 60 mg) と HCOONa (10 mmol, 680 mg) を含む水溶液 (5 mL) をアルゴン雰囲気下, 70°C で 10 分間攪拌した. このとき気泡の発生を確認した. 15 分後, 反応溶液に pH 5 に調整した NaPF₆ (0.1mmol) 水溶液 (2mL) を加えた. **4**(PF₆) の沈澱が生成し, 反応溶液を氷で冷却した. 生成した黄色 **4**(PF₆) はろ過により回収し, 少量の水で洗浄し, 減圧下で乾燥した.

(収率 35%, **5**(SO₄) 基準). ¹H NMR (300MHz, in D₂O, at 25°C): σ -11.80 (s, 1H), 1.78 (s, 15H), 7.62 (t, 2H), 8.11 (t, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.90 (d, 2H).

水素移動型還元反応

あらかじめ pH を決めておいた, **5**(SO₄) (1.6 μmol), HCOONa (9.6 mmol), カルボニル化合物 (0.32 mmol), 及び水 (3 mL) からなる溶液をアルゴン下, 70°C で反応させた. 反応終了後, 反応容器を氷浴し, 反応を停止した. 反応生成物は ¹H NMR で決定した.

X 線構造解析

4(PF₆) の結晶は錯体のメタノール溶液をエーテル中に 0°C で拡散させることで得た. この結晶はオレンジ色, 角柱で, 空気中で取り扱うことができ, 内径 0.5 mm のガラスキャピラリーに入れて X 線構造解析を行なった. X 線回折の測定は Rigaku/MSM Mercury CCD (Mo Ka, λ = 0.7107) で行なった. すべての計算は Molecular Structure 社製の解析ソフトウェア teXsan を用いて行なった.

参考文献

- (1) (a) Joo, F. *Aqueous Organometallic Catalysis*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002, (b) Koelle, U. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 623-650, (c) Joo, F.; Kovacs, J.; Benyei, A. Cs.; Katho, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *38*, 969-970, (d) Ogo, S.; Naki, H.; Watanabe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 597-601, (e) Nakai, H.; Ogo, S.; Watanabe, Y. *Organometallics*, **2002**, *21*, 1674-1678, (f) Makihara, N.; Ogo, S.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 497-500. (g) Ogo, S.; Makihara, N.; Watanabe, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 5470-5474.
- (2) (a) Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2897-2904, (b) Lane, C. F. *In Selections from the Aldrichimica Acta*, Aldrich Chemical Company, Inc. **1984**; p. 67.
- (3) Ogo, S.; Makihara, N.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4903-4910.
- (4) (a) Haack, K.-J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285-288, (b) Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521-2522, (c) Uematsu, N.; Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917, (d) Menashe, N.; Shov, Y. *Organometallics* **1991**, *10*, 3885-3891, (e) Menashe, N.; Salant, E.; Shov, Y.; *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *514*, 97-102, (f) Casey, C. P.; Singer, S. W.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; Kavana, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090-1100, (g) Katho, A.; Carmona, D.; Viguri, F.; Remacha, C. D.; Kovacs, J.; Joo, F.; Oro, L. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593/594*, 299-306, (h) Watanabe, Y.; Ohta, T.; Tsuji, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2441-2444, (i) Rhyoo, H. Y.; Park, H.-J.; Chung, Y. K. *Chem. Commun.* **2001**, 2064-2065, (j) Lo, H. C.; Buriez, O.; Kerr, J. B.; Fish, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1429-1432.
- (5) Ogo, S.; Abura, T.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2002**, *21*, 2964-2969.
- (6) Crystal data for **4**(PF₆): C₂₀H₂₄F₆IrO₃N₂P, MW 629.61, monoclinic, space group *P2₁/c* (No. 14), *a* = 8.924(1), *b* = 15.025(2), *c* = 15.823(6) Å, β 96.569(6) deg, *V* = 2107.7(4) Å³, *Z* = 4, *D_c* = 1.984 g cm⁻³, μ (Mo K α) = 6.489 cm⁻¹, *R* = 0.030, and *R_w* = 0.062.

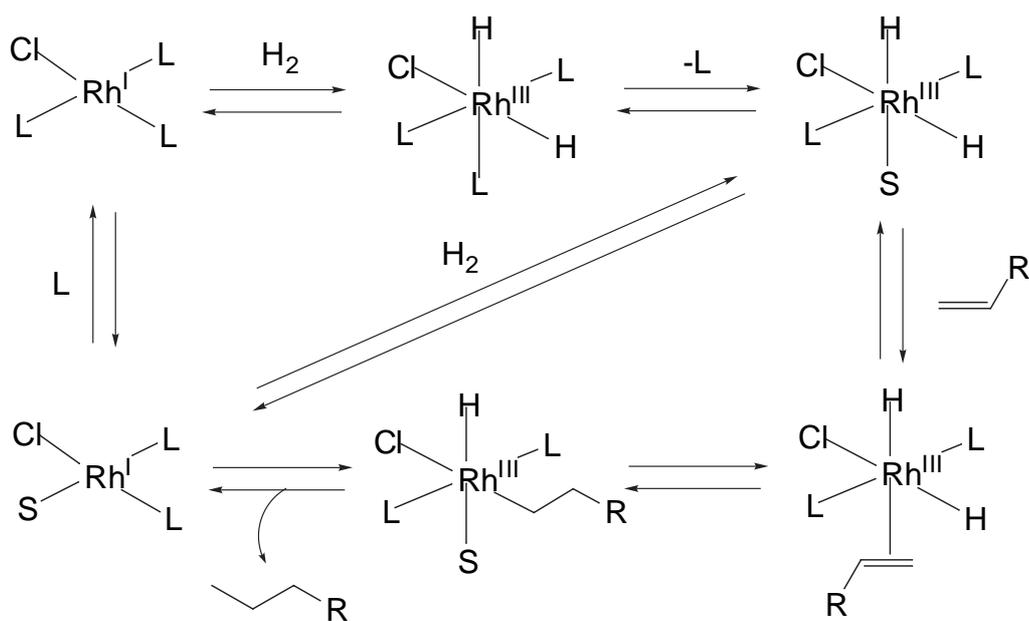
- (7) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 5th ed. Part B*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1997**, and references therein.
- (8) (a) Balzarek, C.; Weakley, T. J. R.; Tyler, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9427-9434, (b) Balzarek, C.; Weakley, T. J. R.; Kuo, L. Y., Tyler D. R. *Organometallics* **2000**, *19*, 2927-2931, (c) Balzarek, C.; Tyler, D. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2406-2408.

第 2 部

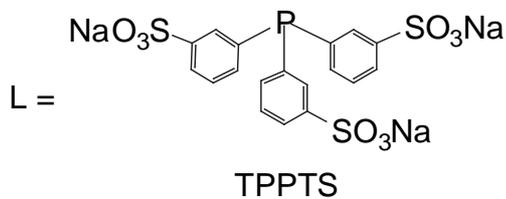
水溶性ヒドリド錯体を用いたスチレンの pH 選択的重合反応の開発

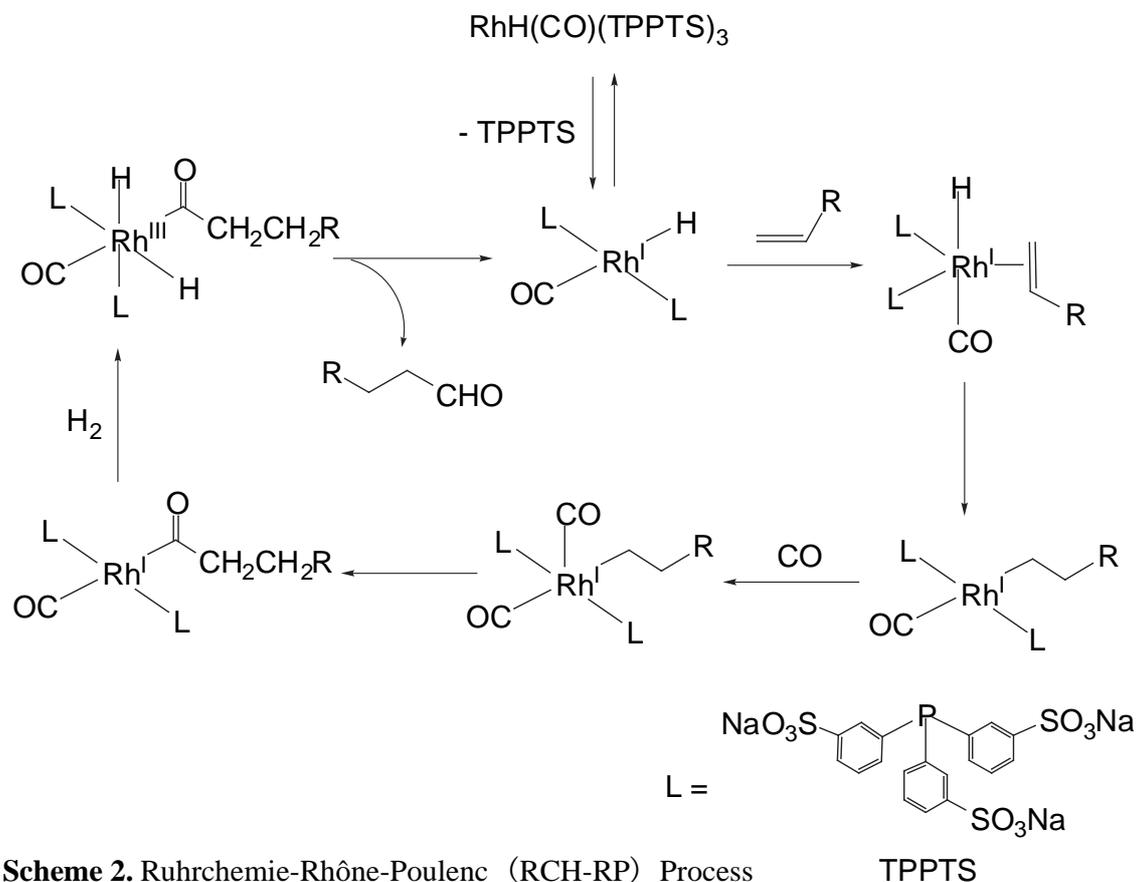
序

水中で遷移金属ヒドリド錯体を用いる物質変換は有機溶媒使用による環境負荷の軽減，及び，pH 選択的な反応の開発のため注目されている．オレフィンのヒドリド錯体への挿入反応は水素化反応¹，ヒドロホルミル化反応²，重合反応³の開始反応として重要である．水溶性遷移金属ヒドリド錯体を触媒とする水中での水素化反応（例えば，Scheme 1），及び，ヒドロホルミル化反応（例えば，Scheme 2）はこれまでに報告されている．また，ロジウム錯体を用いるヒドロホルミル化反応は Ruhrchemie-Rhône-Poulenc (RCH-RP) プロセスとして工業的にアルデヒドの生産に用いられている．しかしながら，水溶性ヒドリド錯体を用いる水中での重合反応はこれまでに報告されていない．



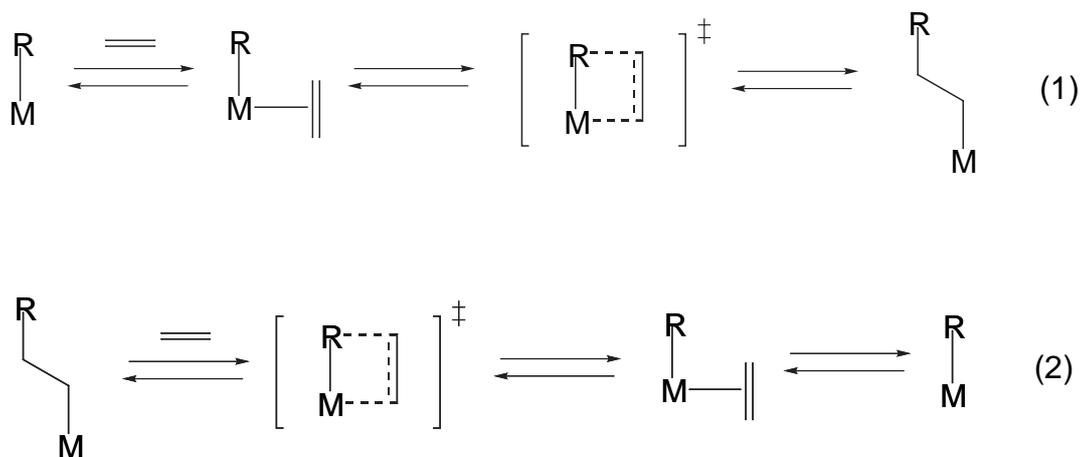
Scheme 1





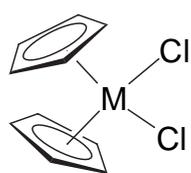
Scheme 2. Ruhrchemie-Rhône-Poulenc (RCH-RP) Process

遷移金属を触媒として用いる配位重合反応は一般に次の2つの反応からなる。(1) 金属とアルキル基（ヒドリド配位子）の間にモノマーであるオレフィンが連続して挿入する成長反応。(2) ポリマー鎖の β -水素脱離反応によりポリマー鎖が金属から離れていく停止反応 (Scheme 3)。配位重合は1950年代のZieglerとNattaの研究から始った。⁴ 彼らは TiCl_4 と $\text{Al}(\text{CH}_2\text{H}_5)_3$ を炭化水素系溶媒中で混合することで得られる固体を触媒としてエチレンの重合を行なった。現在では反応条件の最適化がなされMg担持型の触媒によりポリマーの工業生産が行なわれている。⁵ この反応の活性種は明らかでないもののアルキル化されたチタン化合物であると考えられている。即ちこの反応の鍵はチタンのアルキル化と考えられている。

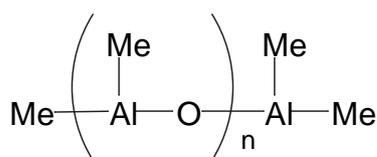


Scheme 3 R = H or Alkyl

一方、均一系遷移金属重合触媒の開発は Kaminsky らによる高活性メタロセン触媒 (Figure 1) の研究を基に発展してきた。⁶ この触媒系の活性発現の鍵は助触媒としてはたらく MAO の発見であった。触媒メカニズムを Scheme 4 に示す。MAO の役割の 1 つは錯体をアルキル化することにある。

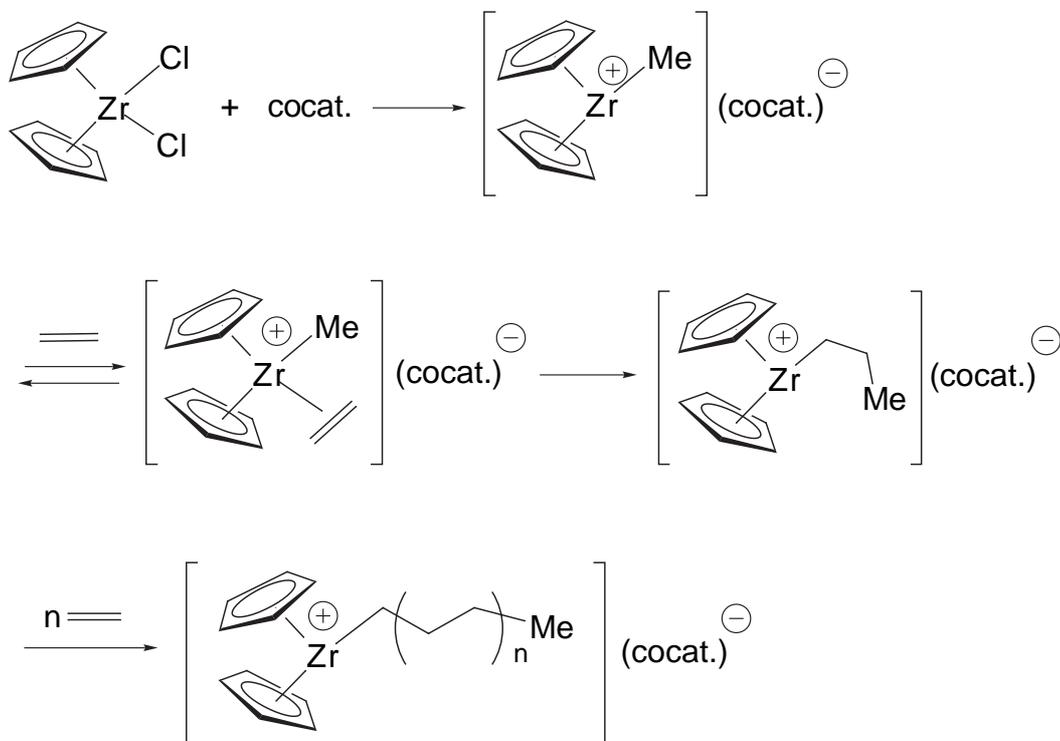


M = Ti^{IV}, Zr^{IV}



Methyl Aluminoxane (MAO), n = 4-20

Figure 1



Scheme 4

近年，均一系遷移金属ヒドリド錯体による重合反応は助触媒を用いない反応として注目されている．この反応ではヒドリド錯体へのオレフィンの挿入反応による錯体のアルキル化を鍵とし，その後のオレフィンの連続挿入反応によりポリマーが得られる．これまでに知られているヒドリド重合触媒の中心金属は3族，4族，及び，ランタノイド金属である (Figure 2)．

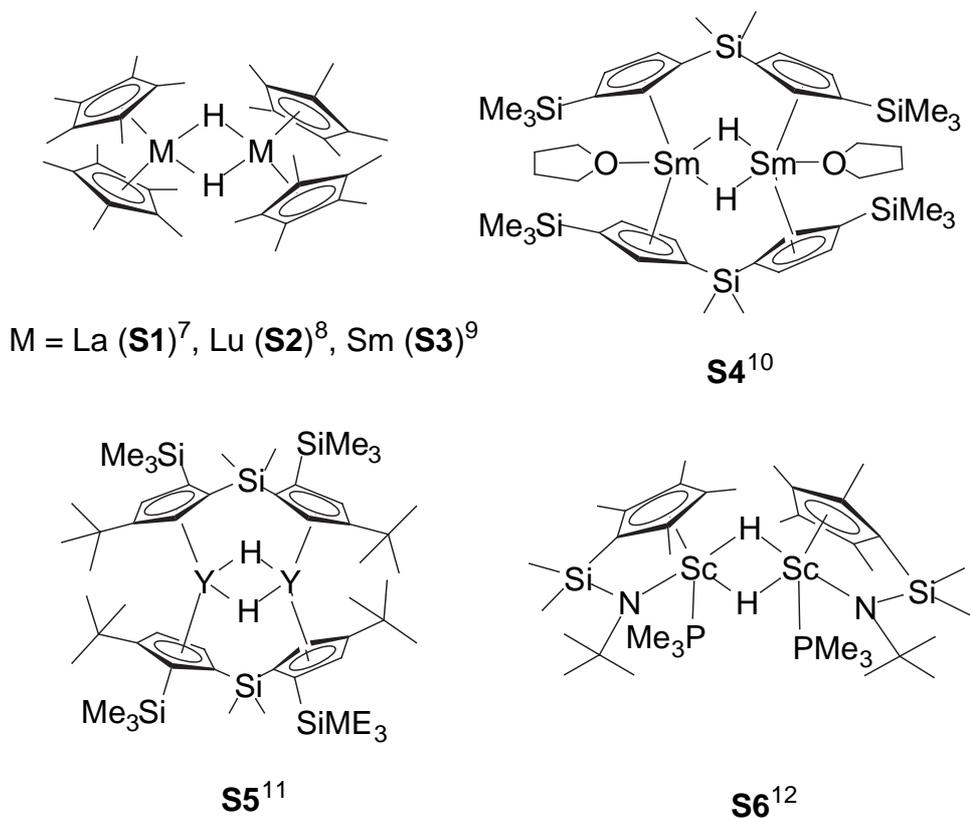


Figure 2

1990年代半ばまでは重合触媒の中心金属元素には主に前周期金属元素、及び、ランタノイドが用いられ、反応は厳密に酸素、及び、水を除いた条件で行なわれていた。後周期金属を用いた触媒による重合反応は Brookhart らの Pd 触媒 (**S1**) の報告を期に、発展する。一般に後周期金属は酸素親和性が低く、これまで触媒毒であった水、及び、酸素に対してある程度不活性である。Figure 3 に代表的な後周期金属を用いる重合触媒を示す。

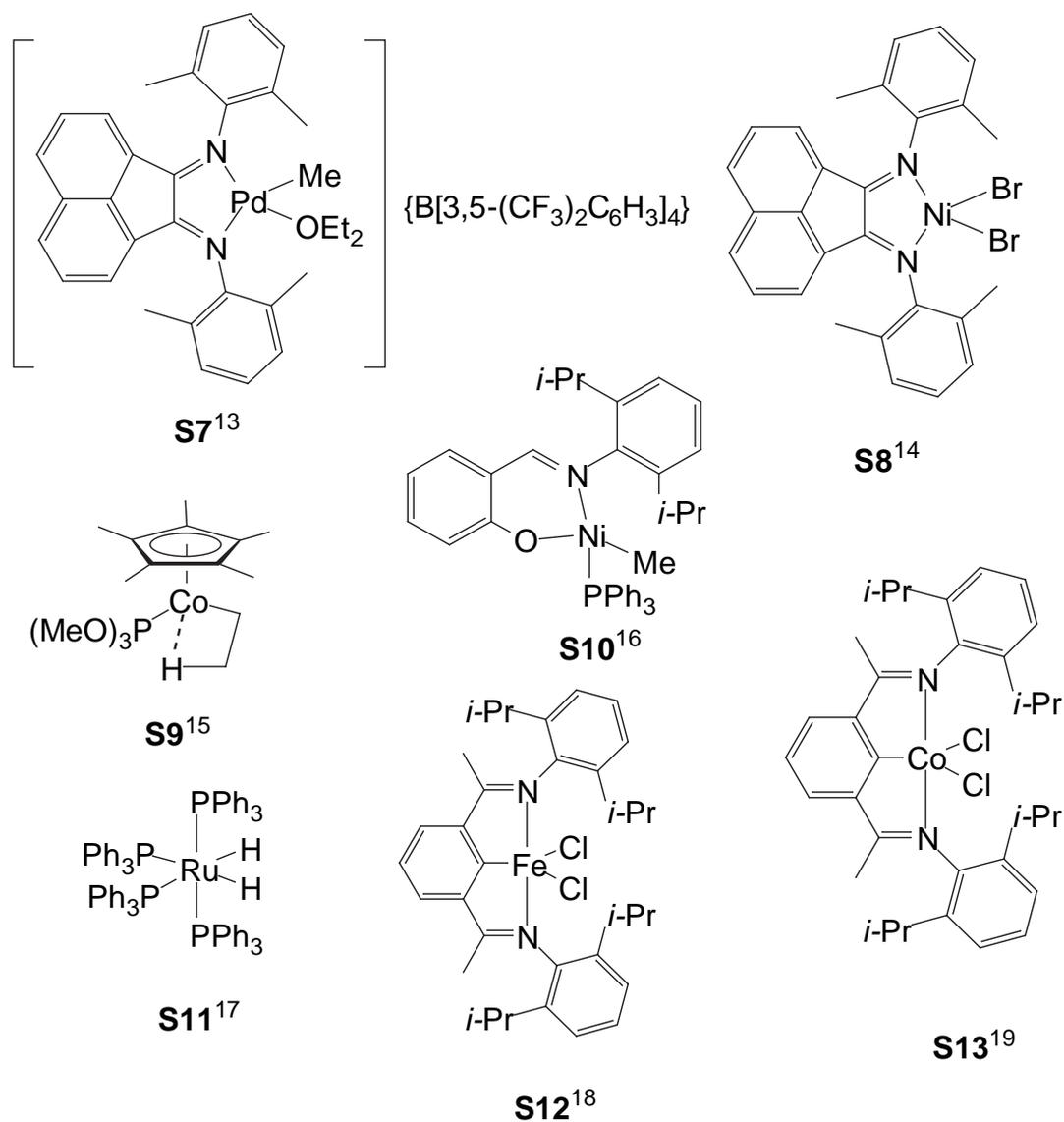


Figure 3

水中での重合反応はこれまで触媒活性種が水と反応し、分解するため不可能と考えられていた。しかしながら、酸素親和性の低い後周期金属触媒をもちいる重合反応が報告されたことで、水溶性遷移金属錯体を用いる水中での重合反応の開発に道が開けた。水中での重合反応の利点を次に示す。

- (1) 水は引火性、毒性がなく、環境にやさしい化学プロセスとなる。
- (2) 生成するポリマーが水に浮くため、分離が容易である。
- (3) これまで有機溶媒中では使用できなかったモノマーによる重合反応が可能となる。

これまでに報告されている水中での重合触媒を Table 1 に示す. 今のところ, 重合活性は有機溶媒中での反応に及ばないが, これまで不可能と思われていた反応が可能となった意味は大きい. さらに現在, 新たな水中重合触媒開発に向け, 研究が行なわれている.

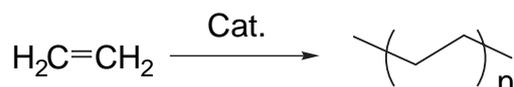
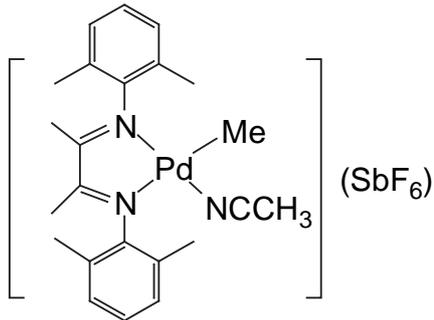
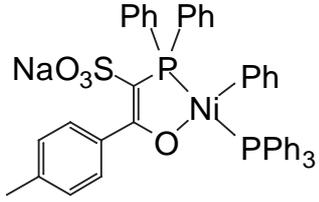


Table 1.

Cat.	Cocat.	Ref.
[Rh(Me)(OH)(H ₂ O)(Cn)](TfO)		20
	[Rh(CH ₂ =CH ₂) ₂ (acac)]	21
	[Rh(CH ₂ =CH ₂) ₂ (acac)]	22

本研究でははじめてルテニウムヒドリド錯体触媒による水中での pH 選択的
重合反応を行ない, 水中での新たな重合反応の開発の可能性について検討した.

参考文献

- (1) Joó, F. In *Catalysis by Metal Complexes*; Ugo, R., James, B. R., Series Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2001**; vol. 23, *Aqueous Organometallic Catalysis*, p. 300, and references therein.
- (2) (a) Cornils, B.; Herrmann, W. A. In *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*; WILEY-VCH: Weinheim, 1998; p. 615; (b) Li, C-J.; Chan, T-H. In *Organic Reactions in Aqueous Media*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997; p. 199; (c) Horváth, I. T.; Joó, F. In *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1995; p. 317; (d) Joó, F.; Kathó, Á. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 3-26.
- (3) Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals 2nd ed.* John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1997**, and references therein.
- (4) Boor, J. Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*. Academic Press: New York, **1979**.
- (5) Belg. Patent, 650679.
- (6) (a) Scheirs, J.; Kaminsky, W. *Metallocene-Based Polyolefins*, Wiley Series in Polymer Science, **2000**, (b) Krentsel, B. A.; Kissin, Y. V.; Kleiner, V. J.; Stotskaya, L. L. *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*, Hanser Publishers: Munich Vienna New York, **1997**.
- (7) Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. *J. J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091-8103.
- (8) Stern, D.; Sabat, M.; Marks, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558-9575.
- (9) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908-4910.
- (10) Desurmont, G.; Li, Y.; Yasuda, H.; Maruo, T.; Kanehisa, N.; Kai, Y. *Organometallics* **2000**, *19*, 1811-1813.
- (11) Desurmont, G.; Tokimitsu, T.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7679-7681.
- (12) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Brecaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869.
- (13) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415.

- (14) Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664-11665.
- (15) (a) Schmidt, G. F.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1433-1444, (b) Tanner, M. J.; Brookhart, M.; DeSimone, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7617-7618, (c) Brookhart, M.; Lincoln, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8719-8720, (d) Brookhart, M.; Volpe, A. F. J.; Lincoln, D. M.; Horvath, I. T.; Millar, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5634-5636, (e) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- (16) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrichi, S. K.; Grubbs, R. H.; Dansleben, D. A. *Science* **2000**, *287*, 461.
- (17) Yamamoto, T.; Yamamoto, A.; Ikeda, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 101.
- (18) (a) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143-7144, (b) Griffiths, E. A. H.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Gould, I. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, *14*, 1333-1334.
- (19) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050.
- (20) Wang, L.; Lu, R. S.; Bau, R.; Flood, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6999.
- (21) (a) Held, A.; Mecking, S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4623-4629, (b) Held, A.; Bauers, M.; Mecking, S. *Chem. Commun.* **2000**, 301-302.
- (22) Bauers, F. M.; Mecking, S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1165-1171.
- (23) Ogo, S.; Abura, T.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2002**, *21*, 2964-2969.

第 1 章

「ルテニウムヒドリド錯体を用いたスチレンの pH 選択的重合反応」

J. Am. Chem. Soc. **submitted.**

Seiji Ogo, Tsutomu Abura, Yoshihito Watanabe, Shunichi Fukuzumi

序

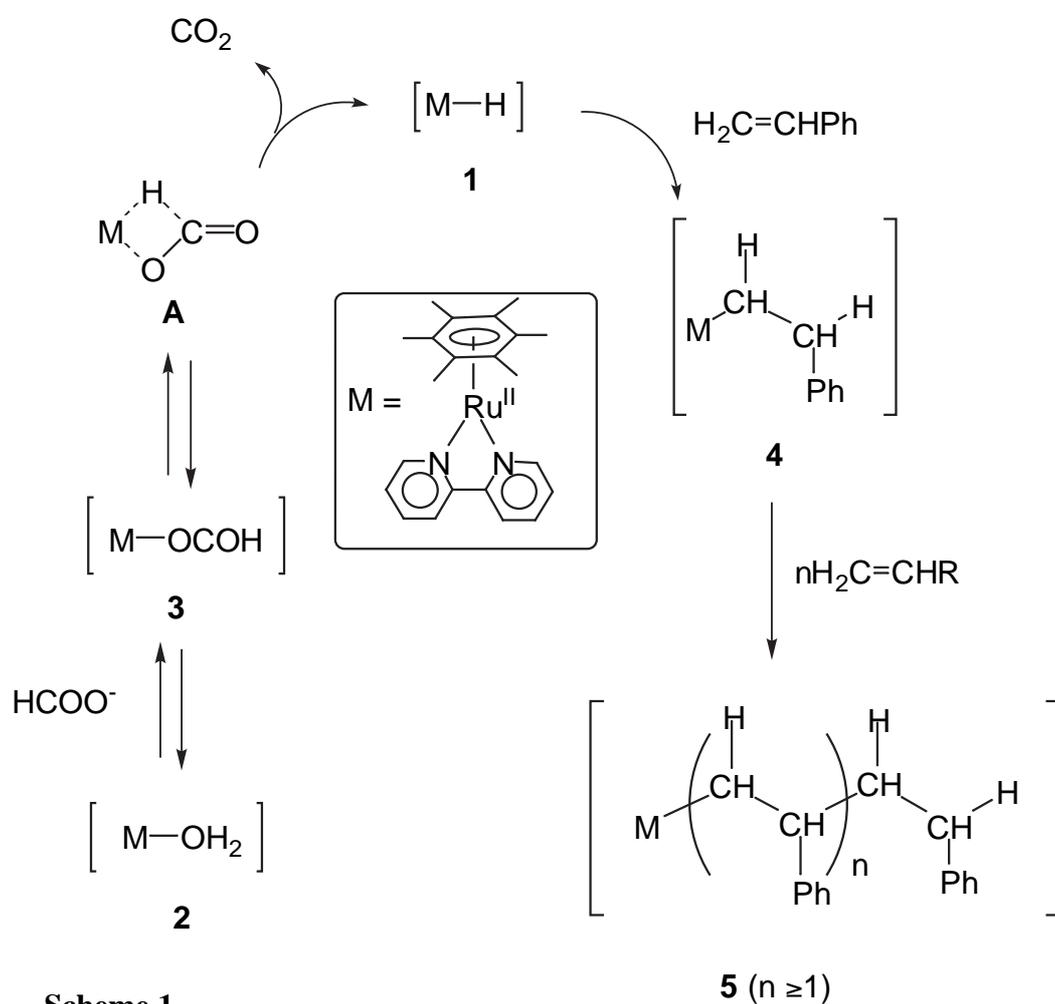
水中での物質変換は枯渇性資源由来の有機溶媒の使用を最小限とし、その環境負荷を軽減すること、及び、pH 選択的な反応の開発が可能となるので注目されている。¹ ヒドリド錯体は反応条件、及び、基質によって様々な反応性を示す。² その中でオレフィン類のヒドリド錯体への挿入反応は水素化³、ヒドロホルミル化⁴、及び、重合反応⁵の開始反応として重要である。

水中での重合反応は従来の方法と比較して環境負荷が小さいこと、蒸留などの前処理が必要でないこと、及び、2 相系での重合など新たな工業的な応用につながることから興味もたれている。⁶ しかしながら、ラジカルリビング重合⁷を除いて、一般に金属錯体を用いる配位重合では水は触媒毒であった。^{8,9} 近年、いくつかのグループにより後周期金属を用いた水溶性錯体を触媒とする重合反応が開発された¹⁰。しかしながら、触媒の設計、反応条件の設定などまだ試行錯誤の域を脱しない。そして、これまでに水溶液中でヒドリド錯体を用いた重合反応は報告されていない。本研究では前章までに、水溶性ルテニウムヒドリド錯体 **1** が pH 4 でカルボニル化合物の水素移動型還元反応を行なうことを明らかとした。¹¹ 本章では **1** を触媒とし、ヒドリド錯体へのオレフィンの挿入反応による錯体のアルキル化を鍵とする水中でのスチレンの重合反応について報告する (Scheme 1)。また、反応中間体の直接観測を行ない、反応メカニズムを推測した。そして、反応条件は pH に注目して最適化した。

結果と考察

Figure 1 (a) は錯体 **2**(SO₄) (18 μmol)、ギ酸ナトリウム (1.8 mmol)、及びスチレン (180 μmol) を H₂O/PhCN で、95°C、10 分間反応させたときの PhCN 相の ESI-MS スペクトルである。このとき、反応溶液は黄色から濃赤色に変化し、PhCN 相に錯体が溶解する。m/z = 525.3 に金属-炭素結合を有する [(C₆Me₆)Ru^{II}(bpy)(CH₂CH₂C₆H₆)]⁺ (**4**) が検出された。**4** はヒドリド錯体 **1** にスチレンが挿入した錯体である。Figure 1 (b) は検出された **4** の同位体分布であり、計算による同位体分布 (■) とよく一致している。m/z = 629.2, 733.3, 837.3 のシグナルは **5** に一致し、それぞれ n = 1 (c), 2 (d), 3 である。これらの錯体が ESI-MS で検出されたことから、配位重合によりポリマーが生成するというこ

とがわかった. また, $m/z = 420.2$ は **1**, **4**, **5** のフラグメントイオン $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)]^+$ と考えられる. そして, $m/z = 455.1, 465.2$ のシグナルは, それぞれ, $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)Cl]^+$, $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)(HCOO)]^+$ に一致する. **1**, **4**, 及び, **5** にスチレンが挿入する反応は C_6Me_6 配位子のリングスリップを伴ったメカニズムで進行すると推測した (Scheme 2).¹²



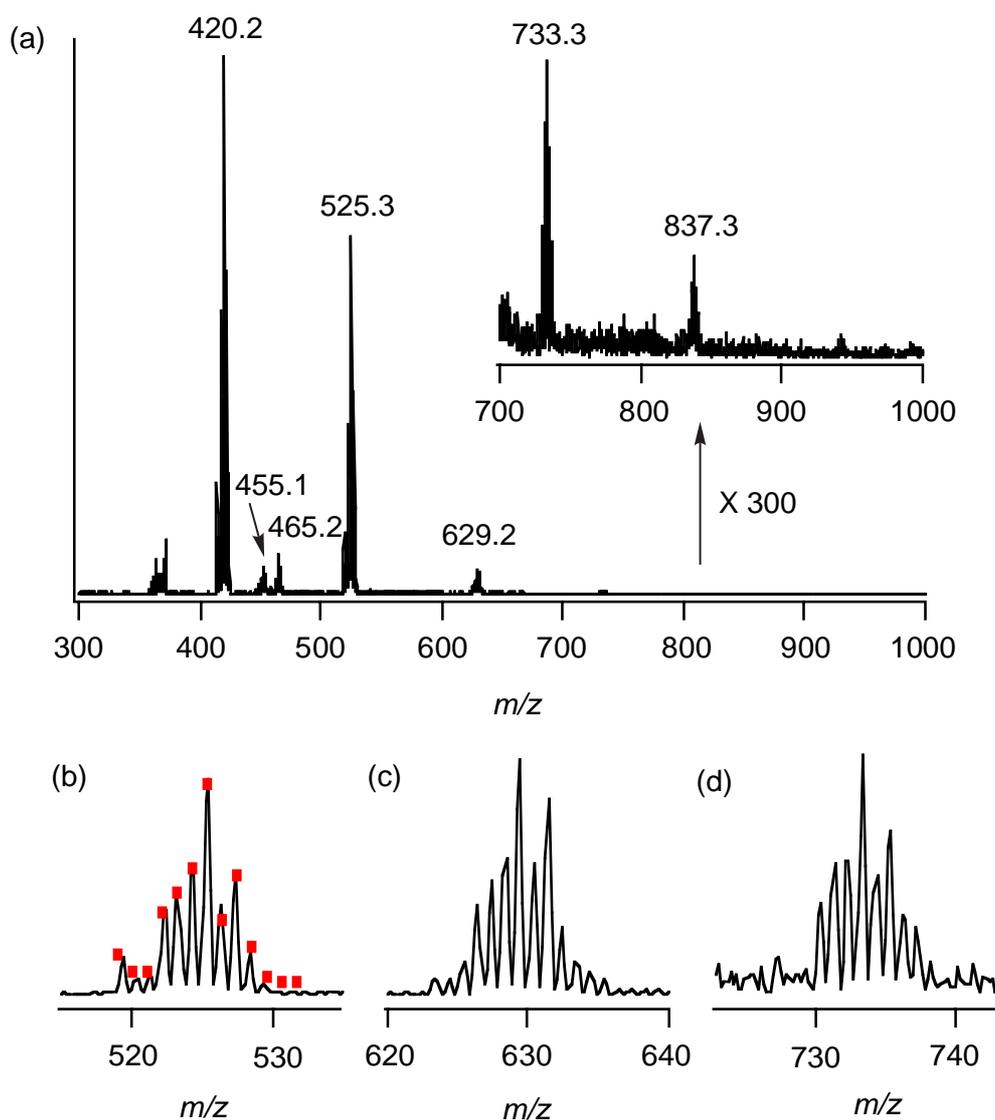


Figure 1. (a) Positive-ion ESI mass spectra of the reaction mixture of **2**(SO₄), HOONa and Styrene. The reaction was carried out at 95 °C at pH 7.0 in H₂O/PhCN (4/1). **2**/HCOONa/Styrene = 1/100/10. The signals at *m/z* 525.3 (b), 629.2 (c), 733.3 (d) and 837.3 correspond to **4**, **5** (*n*=1,2 and 3), and at 420.1 is supposed to the fragment ion [(C₆Me₆)Ru^{II}(bpy)]⁺ of **4** and **5**. [(C₆Me₆)Ru^{II}(bpy)(HCOO)]⁺ and [(C₆Me₆)Ru^{II}(bpy)Cl]⁺ ions are observed at 465.2 and 455.1, respectively. Calculated isotopic distribution (■) for **4**.

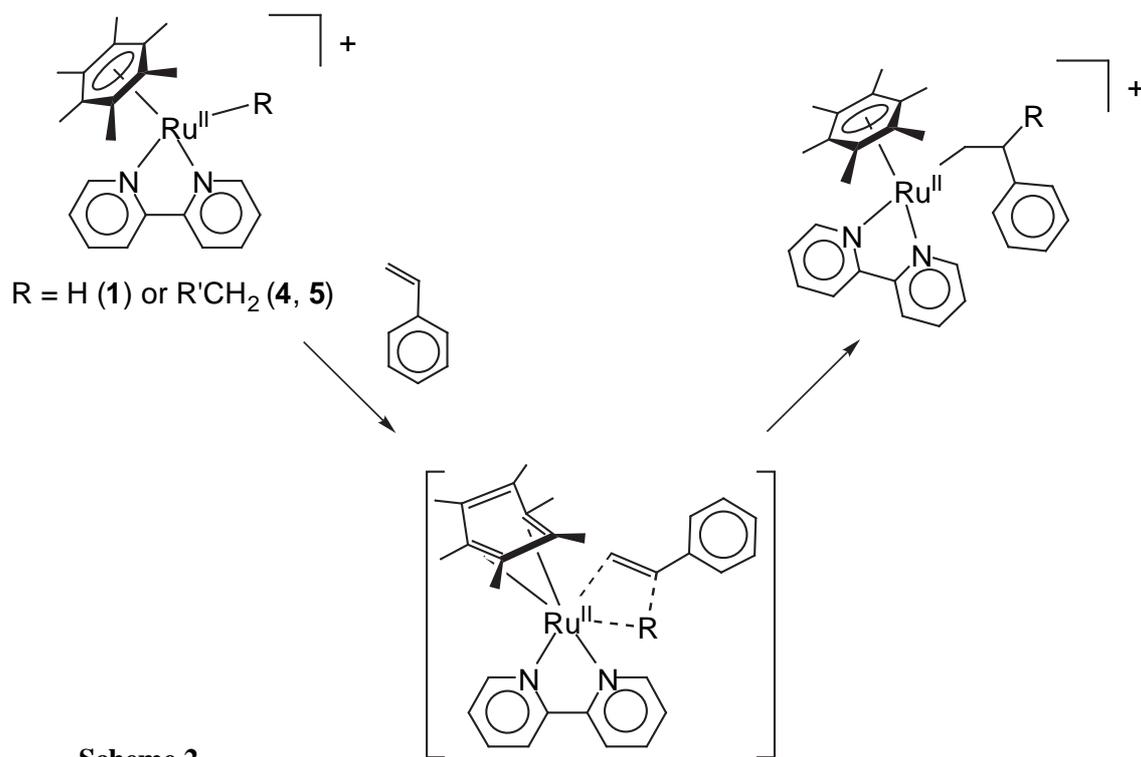


Figure 2 に HCOONa のかわりに DCOONa を使用したときの ESI-MS のスペクトルを示す. $m/z = 526.2$ のシグナルは $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)(CH_2CHDC_6H_6)]^+$ (4d) である. この結果より, ギ酸から生成するヒドリド錯体 **1** にスチレンが挿入すると確認された. $m/z = 420.2$ はフラグメントイオン $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)]^+$ であり, $m/z = 466.1$ のシグナルは $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)(DCOO)]^+$ に一致する.

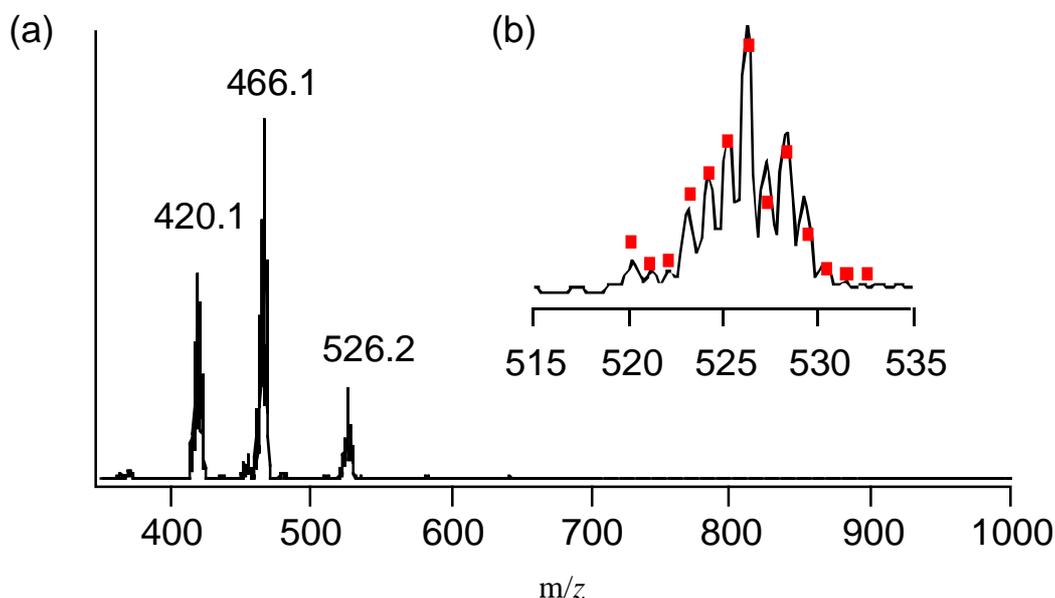


Figure 2. (a) Positive-ion ESI mass spectra of the reaction mixture of **2**(SO₄), DOONa and Styrene. The reaction was carried out at 100 °C at pH 8.0 in D₂O. **2**/DCOONa/Styrene = 1/100/10. The signals at m/z 526.2 corresponds to **4_d**, at 420.1 is supposed to the fragment ion [(C₆Me₆)Ru^{II}(bpy)]⁺ of **4** and **5**, and at 466.1 agrees with [(C₆Me₆)Ru^{II}(bpy)(DCOO)]⁺. (b) The signal at m/z 526.2 and calculated isotopic distribution for **4_d**.

ESI-MS によるスチレンとヒドリド錯体 **1** の反応生成物から水中でポリスチレンの重合が可能であると考えた。そこで、**2** と HCOONa の反応溶液に大過剰のスチレンを加えた (**2**/HCOONa/スチレン = 1/100/1000)。このとき、反応系は錯体 **2** とギ酸イオンが溶解した水相とスチレン相の 2 相からなる。pH 8, 100°C, 1 時間の反応で、反応溶液は黄色から濃赤色に変化し、反応溶液に固体がしだいに懸濁することを確認した。Table 1 にポリスチレンの重合反応の結果を示す。pH 8.0 でポリスチレンは狭い多分散度 ($M_w/M_n = 1.8$) を示した。このことから、重合反応はシングルサイトで進行しており、ESI-MS による重合中間体の観測と一致している。Figure 3 にポリスチレンの GPC の測定結果を示す。また、生成するポリスチレンの構造は ¹³C NMR の解析から、立体規則性のないアタクチックであると決定した (Figure 4)。¹³

Table 1. Results of Styrene Polymerization by $2(\text{SO}_4)^{\text{a}}$

Entry	pH	Time (h)	Yield (%)	$M_n (\text{X}10^3)^{\text{b}}$	M_w/M_n
1	8	1	15	43.3	1.8
2	8	4	38	84.9	1.8
3	8	8	62	101.1	1.8
4	2	8	18	42.0	2.4
5	10	8	57	97.1	1.8

^a Conditions: **2** ($3.75 \mu\text{mol}$), **2**/HCOONa/Styrene = 1/100/1000, H_2O /Styrene = 2.5 (mL)/0.43 (mL), 100°C . ^b Molecular weight was determined by GPC.

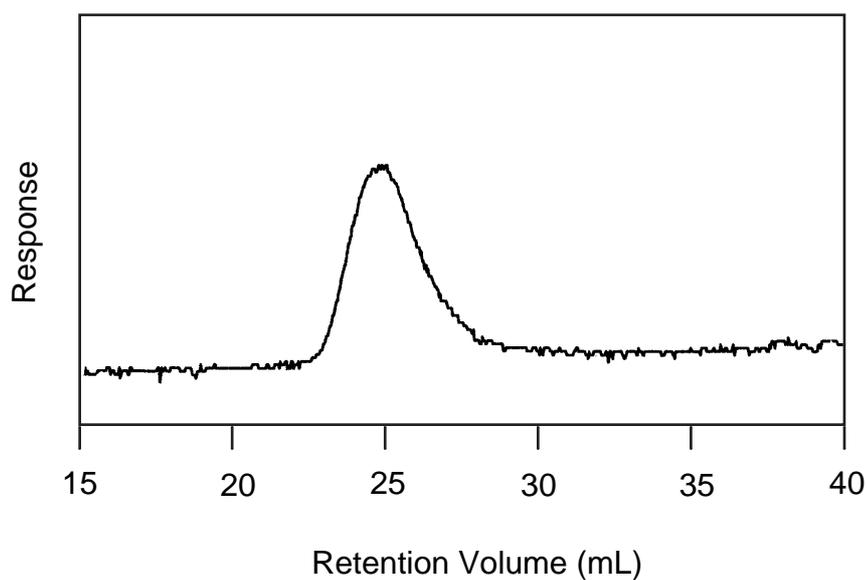


Figure 3. GPC trace of polystyrene obtained from the reaction of styrene (3.7 mmol) with **2**(SO_4) ($3.7 \mu\text{mol}$) and HCOONa (0.37 mmol) at pH 8.0 at 100°C for 8h.

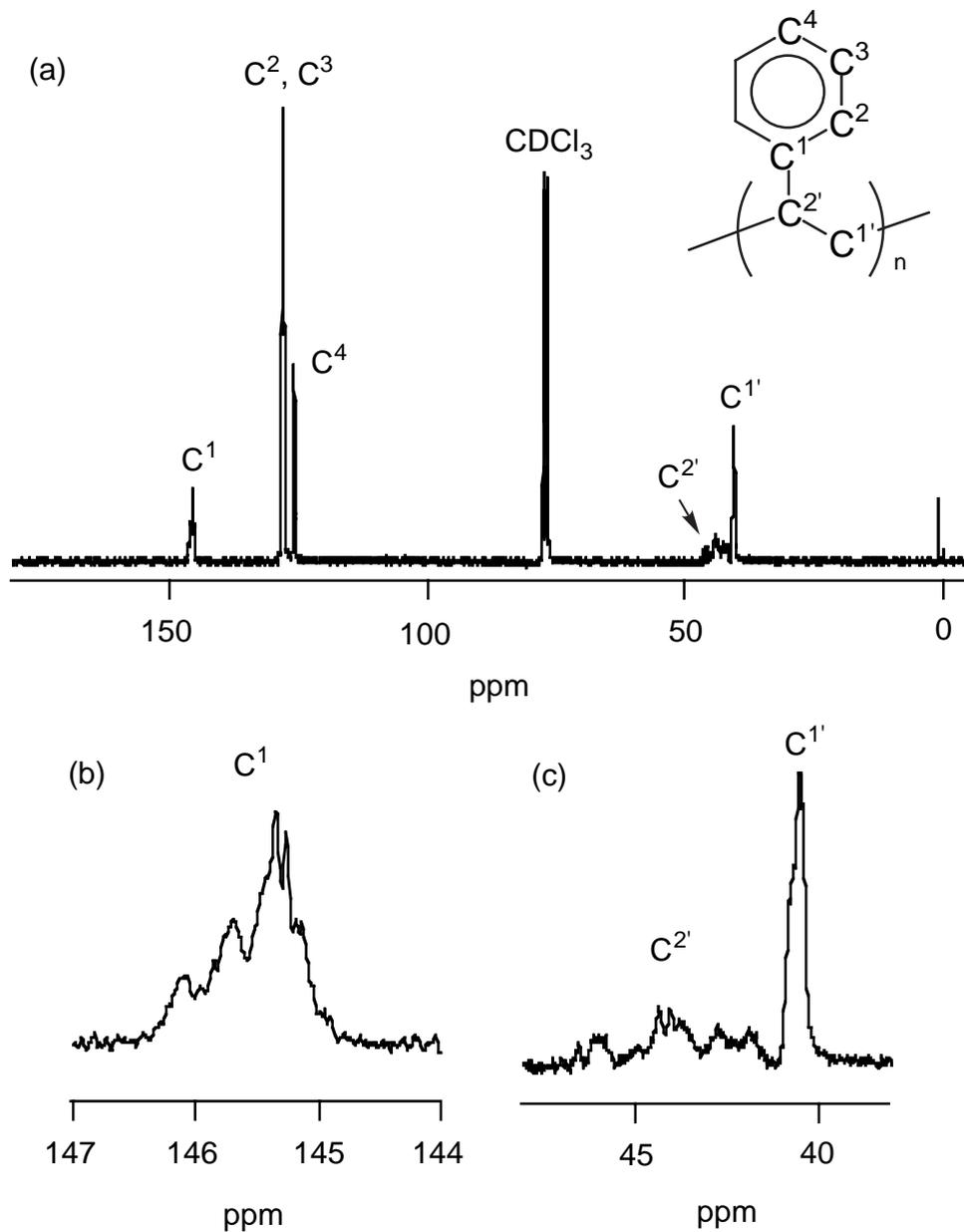


Figure 4. (a) ^{13}C NMR spectrum of polystyrene obtained from the reaction of styrene (3.7 mmol) with $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ (3.7 μmol) and HCOONa (0.37 mmol) at pH 8.0 at 100°C for 8h. (b) The signal of C^1 . (c) The signals of $\text{C}^{1'}$ and $\text{C}^{2'}$.

次にスチレンの重合反応の最適化を溶液の pH に注目して行なった。重合反応は各 pH で、 $\mathbf{2}(\text{SO}_4)$ ($3.75 \mu\text{mol}$), HCOONa (0.375 mmol) の水溶液とスチレン (3.75 mmol) の 2 相系 (水溶液/スチレン = $2.50 \text{ ml}/0.43 \text{ ml}$) で、 100°C , 1 時間行なった。Figure 5 は重合反応の pH プロファイルを示す。横軸の Activity は重合活性を示し、 $\text{g}(\text{ポリマー収量}) \text{ mmol}^{-1}(\text{触媒}) \text{ h}^{-1}$ で表される。その結果、重合活性は pH 7-9 で最も高いことがわかった。このようなスチレンの重合反応の pH 依存性は次の 2 つの理由によると考えられる。(1) 第 1 章の研究より、pH が 6 より小さいときはヒドリド錯体がプロトンによる攻撃を受け、水素を放出してしまう。そのため、スチレンのヒドリド錯体への挿入反応が阻害され、重合反応が進行しにくい。(2) pH が 10 以上では $\mathbf{2}$ が脱プロトン化してヒドロキソ錯体 $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{OH})]^+$ を生成する。そして、この錯体はギ酸イオンと反応しにくくヒドリド錯体の生成が阻害される。そのため、重合反応が進行しない。

Figure 6 は錯体 $\mathbf{1}$ の pH に依存した生成を示している。このプロファイルの最大点は Figure 5 のそれとよく一致する。このことはヒドリド錯体の生成が重合反応の活性をコントロールしていることを示す。また、ギ酸が存在しない条件下、錯体 $\mathbf{1}$ が pH 8 でスチレン重合を行なうことを確認した。さらに、錯体もしくは、ギ酸イオンが存在しない条件下で、重合反応が進行しないことも確認した。

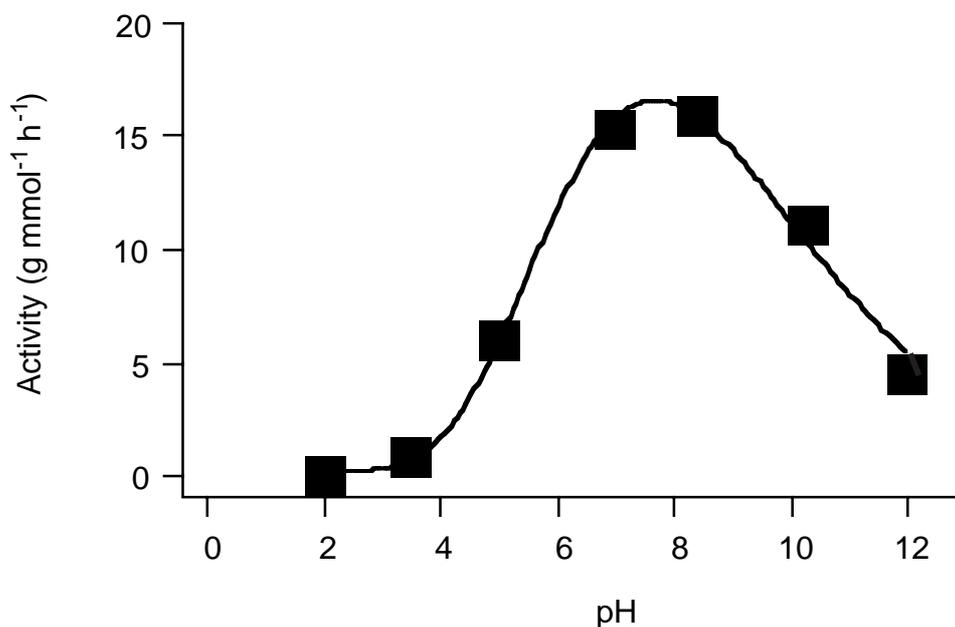


Figure 5. (■) pH-dependent profile of polymerization of styrene with **2**(SO₄) (3.75 mmol) and HCOONa in H₂O (2.5 mL) at 100°C for 1h. 1/HCOONa/styrene = 1/100/1000. Activities in units are expressed as kg (total moles of catalysts)⁻¹ h⁻¹ were determined by weights of obtained polystyrene.

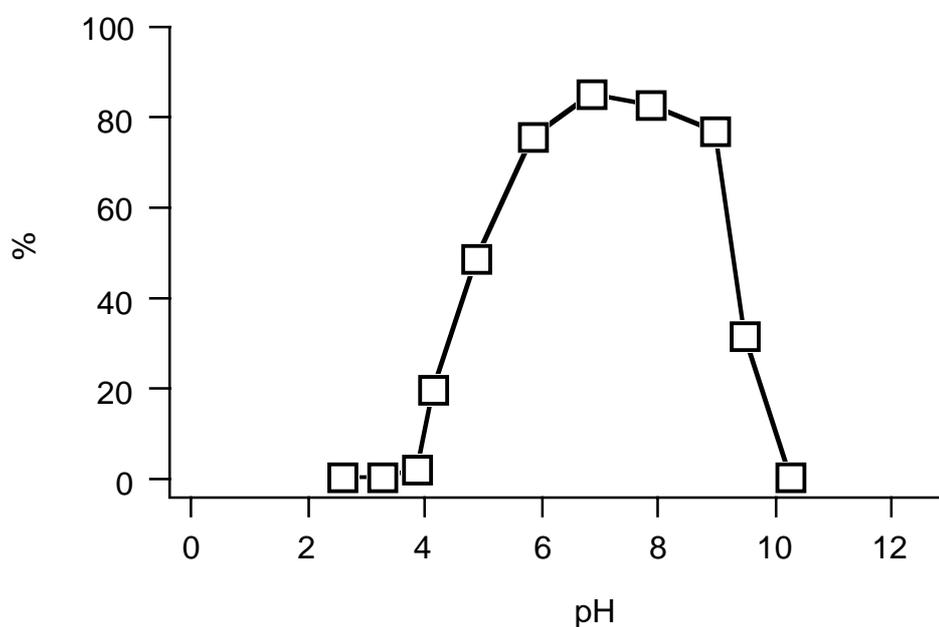
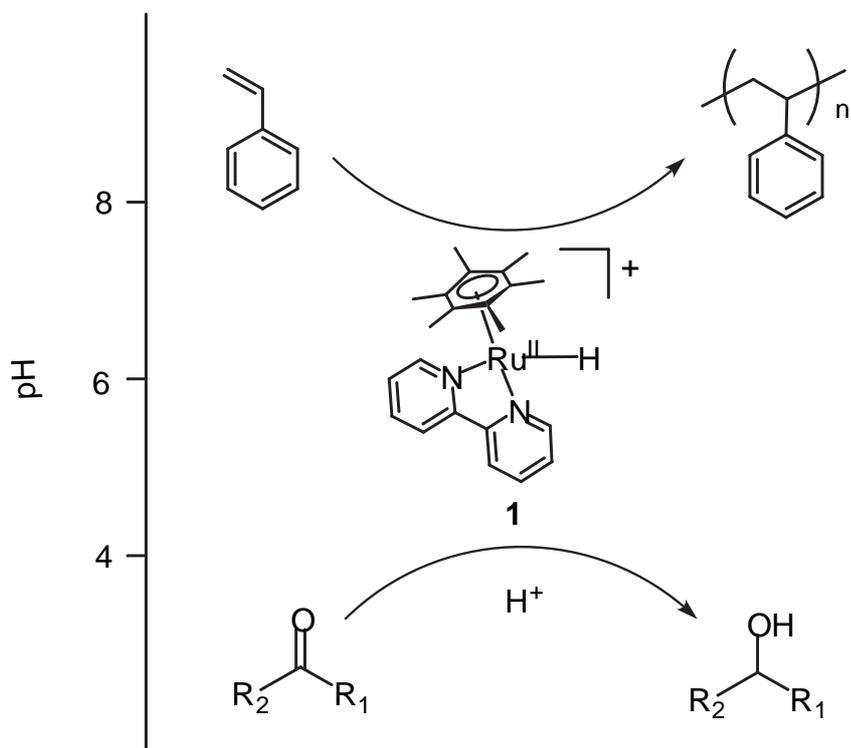


Figure 6. (□) pH-dependent formation ratio of **1** prepared from the reaction of [(C₆Me₆)Ru-(bpy)(H₂O)](SO₄) (5 mmol) with 100 equivalents (500 mmol) of HCOONa in D₂O at 70°C for 5 minutes.

結論

水溶性ヒドリド錯体 **1** にスチレンが挿入した中間体 **4**, **5** を ESI-MS で確認した。そして、過剰なスチレン存在下、**1** の重合活性が pH 7-9 で最も高いことを明らかとした。また、重合反応により生成するポリスチレンは多分散度 (M_w/M_n) 1.8 であった。この結果より、ヒドリド錯体 **1** は pH 4 でカルボニル化合物の水素移動型還元反応、pH 7-9 でスチレンの重合反応を行なうことがわかった (Scheme 3)。



Scheme 3

実験項

重合反応

反応はすべてアルゴン雰囲気下で行なった。あらかじめ pH を調整しておいた $2(\text{SO}_4)$ ($3.75 \mu\text{mol}$) と 100 当量の HCOONa (0.375 mmol) の水溶液 2.5 mL にスチレン (3.75 mmol , 0.43 mL) を加え、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、激しく攪拌した。反応は 2 相系で、重合活性はスチレンに安定剤の有無に関わらず、同じであった。反応時間の終了後、反応混合物を $0 \text{ }^\circ\text{C}$ にすることで反応を停止した。反応混合物を 200 mL のメタノール中に加えると、白色のポリスチレンが沈澱した。生成したポリスチレンはろ過により集め、水、メタノールで洗浄し、乾燥した。その後、ポリマーをベンゼンに溶解させ、凍結乾燥により粘着性のないポリマーを回収した。収率は得られたポリマーの重量から求めた。

分子量測定

ポリスチレンの分子量は GPC (LC ポンプ : Gilson 社製 Model305, 検出器 : PolymerLaboratories (PL) 社製蒸発光散乱検出器 PL-ELS1000, カラム : PL 社製 Plgel Mixed-B) で測定した。サンプルは 1,2,4-トリクロロベンゼンに 2 mg/mL で溶解させた。移動相には *o*-ジクロロベンゼンを使用した。検量線は PL 社製標準品ポリスチレンの測定から求めた。

参考文献

- (1) (a) Joo, F. *Aqueous Organometallic Catalysis*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002. (b) Koelle, U. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 623-650. (c) Joo, F.; Kovacs, J.; Benyei, A. Cs.; Katho, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *38*, 969-970. (d) Ogo, S.; Naki, H.; Watanabe, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 597-601, (e) Nakai, H.; Ogo, S.; Watanabe, Y. *Organometallics*, **2002**, *21*, 1674-1678. (f) Ogo, S.; Makihara, N.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 4903-4910. (g) Makihara, N.; Ogo, S.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 497-500. (h) Ogo, S.; Makihara, N.; Watanabe, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 5470-5474.
- (2) (a) Molander, G. A.; Romero, J. A. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161-2185, (c) Puddephatt, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 157-185, (d) Ritleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731-1769, (e) Suzuki, H.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1009-1023. (f) Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals 2nd ed.* John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1997**, and references therein.
- (3) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022, and references therein.
- (4) For example, (a) Seayad, A.; Ahmed, M.; Klein, H.; Jackstell, R.; Gross, T.; Beller, M. *Science* **2002**, *297*, 1676-1678, (b) Elibracht, P.; Bärfacker, L.; Buss, C.; Hollmann, C.; Kitsos-Rzychon, B. E.; Kranemann, C. L.; Rische, T.; Roggenbuck, R.; Schmidt, A. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3329-3365.
- (5) (a) Casey, C. P.; Tunge, J. A.; Lee, T.-Y.; Carpenetti II, D. W. *Organometallics*, **2002**, *21*, 389-396, (b) Hultsch, K. C.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 227-230, (c) Desurmont, G.; Li, Y.; Yasuda, H.; Maruo, T.; Kanehisa, N.; Kai, Y. *Organometallics* **2000**, *19*, 1811-1813, (c) Yasuda, H.; Furo, M.; Yamamoto, H.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kibino, N. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115-5116, (d) Coughlin, E. B.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7606-7607, (e) Shapiro, P. J.; Bunel, E.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1990**, *9*, 867-869, (f) Stern, D.; Sabat, M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558-9575, (g) Jordan, R. F.; LaPointe, R. E.; Bradley, P. K.; Baenziger, N. *Organometallics* **1989**, *8*, 2893-2903.
- (6) Review: Mecking, S.; Held, A.; Bauers F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 544-561.
- (7) Reviews: (a) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-

3745. (b) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- (8) Reviews: (a) Kaminsky, W. *Catal. Today* **1994**, *20*, 257-271. (b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447. (c) Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236-2257. (d) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- (9) (a) Mahanthappa, M. K.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12093-12094. (b) Mitani, M.; Furuyama, R.; Mohri, J.; Saito, J.; Ishii, S.; Terao, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7888-7889. (c) Lee, B. Y.; Bazan, G. C.; Vela, J.; Komon, Z. J. A.; Bu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5352-5353. (d) Harder, S.; Feil, F.; Knoll, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261-4264. (e) Chakraborty, D.; Chen, E. Y.-C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 13-15.
- (10) (a) Held, A.; Bauers F. M.; Mecking, S. *Chem. Commun.* **2000**, 301-302. (b) Bauers F. M.; Mecking, S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1165-1171. (c) Mander, B. Sciandrone, L.; Hauck, G.; Kristen, M. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4006-4007. (d) Nishikawa, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2204-2209.
- (11) Ogo, S.; Abura, T.; Watanabe, Y. *Organometallics* **2002**, *21*, 2964-2969.
- (12) (a) O'Connor, J. M.; Casey, C.P. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307-318. (b) Basolo, F. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 19-24.
- (13) Kawamura, T.; Toshima, N.; Matsuzaki, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 479-486.

第 3 部

総括

ヒドリド錯体は基質，及び，反応条件に依存して様々な反応性を示す．そして，その反応性は水中での物質変換プロセスの開発に魅力的である．水溶液の pH は酸もしくは，塩基を加えることで簡単に制御できるパラメーターであり，水溶性ヒドリド錯体の安定性に大きく影響している．また，水中ではプロトンによる基質の活性化も無視できない．そのため，pH に注目することで，水中で水溶性ヒドリド錯体を触媒とする反応の制御が可能になるのではないかと考えた．本研究では，水溶性ヒドリド錯体を合成し，その錯体を触媒とする pH 選択的触媒反応の開発を目的とした．以下，本研究を総括する．

熱的に安定である 2 種類の水溶性ヒドリド錯体 $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)H]^+$ (1) と $[Cp^*Ir^{III}(bpy)H]^+$ (4) を合成した．これらの錯体は水を配位子としてもつアクア錯体 $[(C_6Me_6)Ru^{II}(bpy)(H_2O)]^+$ (2) と $[Cp^*Ir^{III}(bpy)(H_2O)]^+$ (5) とギ酸イオンの反応から合成し，X 線解析，IR，NMR で構造を決定した．酸性水溶液中でこれらの錯体はプロトンの攻撃を受け，水素を放出してアクア錯体となることがわかった．

カルボニル化合物のアルコールへの還元はヒドリド錯体が触媒する重要な反応である．1 を触媒とし，ギ酸イオンを水素源とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応を水中で行なった (第 1 部第 1 章参照)．その結果，この反応は pH 4.0 で最も還元活性が高いことがわかった．これは次の 2 つの理由から説明した．(1) pH が 4 以下ではヒドリド錯体へのプロトンの攻撃が優先的におこり，反応活性が低下する，(2) pH が 4 以上では水中のプロトン濃度が減少し，プロトンによるカルボニル化合物の活性化ができないために，ヒドリド錯体による還元反応がおこりにくい．このように 1 のカルボニル化合物の水素移動型還元反応の活性は pH に左右されることを示した．そして，pH 依存の水素移動型還元反応のメカニズムをはじめて決定した．また，4 を触媒とし，ギ酸イオンを水素源とするカルボニル化合物の水素移動型還元反応も水中で行なった (第 1 部第 2 章参照)．4 は pH 2.0 で還元活性が高いとわかった．この理由は 1 による水素移動型還元反応と同様であった．また，同じカルボニル化合物を基質とした場合，4 の pH 2.0 での還元活性は 1 の pH 4.0 のそれよりも，4 倍大きい．これは Ir-H 結合が Ru-H 結合よりもプロトンに対して安定であること，

及び、反応メカニズムから説明した。

オレフィンのヒドリド錯体への挿入反応は重合反応のスタートとして重要である。1 を触媒とするスチレンの pH 選択的重合反応を行なった（第 2 部第 1 章）。重合反応の中間体は ESI-MS で検出した。その結果、ヒドリド錯体にスチレンが連続挿入し、ポリマーが生成することを確認した。また、この反応で得られるポリスチレンは分子量が約 10 万で多分散度が 1.8 であった。しかしながら、立体規則性は観測されなかった。重合反応の活性は pH 7-9 で最も高い。それは pH 7-9 でヒドリド錯体がすみやかに生成するためである。本結果は水中でヒドリド錯体をもちいた重合反応の初めての例であり、水中での重合反応の活性は pH 依存することを示した。

以上の研究により、ヒドリド錯体の反応は特定の pH で選択的に起こることがわかった。また、この研究で得られた結果は今後、新たな水中での pH 選択的物質変換プロセスの開発に重要な知見を与えると期待する。

発表論文

Tsutomu Abura, Seiji Ogo,* Yoshihito Watanabe, Shunichi Fukuzumi*

Isolation and Crystal Structure of Water-Soluble Iridium Hydride. Robust and Highly Active Catalyst for Acid-Catalyzed Transfer Hydrogenations of Carbonyl Compounds in Acid Media

J. Am. Chem. Soc., **submitted**.

Seiji Ogo,* **Tsutomu Abura**, Yoshihito Watanabe*

pH-Dependent Transfer Hydrogenation of Ketones with HCOONa as a Hydrogen Donor Promoted by (η^6 -C₆Me₆)Ru Complexes

Organometallics **2002**, *21*, 2964-2969

Seiji Ogo,* **Tsutomu Abura**, Yoshihito Watanabe, Shunichi Fukuzumi*

pH-Dependent Polymerization of Styrene Catalyzed by a Ruthenium Hydride Complex. Direct Observation of a Ru-Alkylarene Intermediate Formed by Insertion of Styrene into the Ru-H Bond

J. Am. Chem. Soc. **submitted**.

その他の論文

Tsutomu Abura, Seiji Ogo*, Yoshihito Watanabe, Shunichi Fukuzumi*

Iridium-Mediated Hydration of Terminal Alkynes Involving the Formation of the Alkynyl Complex in Water

in preparation

謝辞

本研究は筆者が総合研究大学院大学在籍中に渡辺芳人教授（現：名古屋大学）の御指導のもとにおこなったものです。温かく御指導，御鞭撻を頂きました渡辺芳人教授に心から感謝申し上げます。博士過程 3 年次より，大阪大学の福住俊一教授の研究プロジェクトに参加し，御指導を頂きました。適切な御指導，御鞭撻を頂きました福住俊一教授に心から感謝申し上げます。また，本研究をおこなうに当たり熱意をもって直接御指導頂いた小江誠司助教授（現：大阪大学）に心から感謝申し上げます。

本研究に関し，適切な御助言を頂きました大阪大学の中村晃名誉教授，大阪市立大学の磯邊清教授に厚く御礼申し上げます。研究を進めるに当たり多くの有意義な御助言を頂きました大阪大学の末延知義博士，名古屋大学の上野隆史博士に深く感謝申し上げます。様々な実験技術を教えて頂き，かつ有益な議論をして頂いた中井英隆博士，高良聡博士，林秀樹博士に深く感謝申し上げます。

様々な事務手続きをおこなって下さいました分子科学研究所秘書課の谷澤三佐子さん，太田明代さん，大阪大学工学部物質・生命工学専攻福住研究室秘書の渋谷ひとみさんに感謝申し上げます。

関西大学在籍中に御指導頂きました荒川隆一教授，機器分析化学研究室の皆様方に感謝申し上げます。

本研究が，分子科学研究所関連領域研究系渡辺グループ，名古屋大学大学院理学研究科渡辺研究室，及び，大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻福住研究室の職員，諸先輩，同級生，後輩諸君の多くの支えの上に成し遂げられましたことをここに銘記し，お世話になりました方々に感謝いたします。

最後に，長い間御支援を頂きました両親に心から感謝いたします。

油 努