

「ルテニウムクラスターによるシランの活性化と触媒反応」

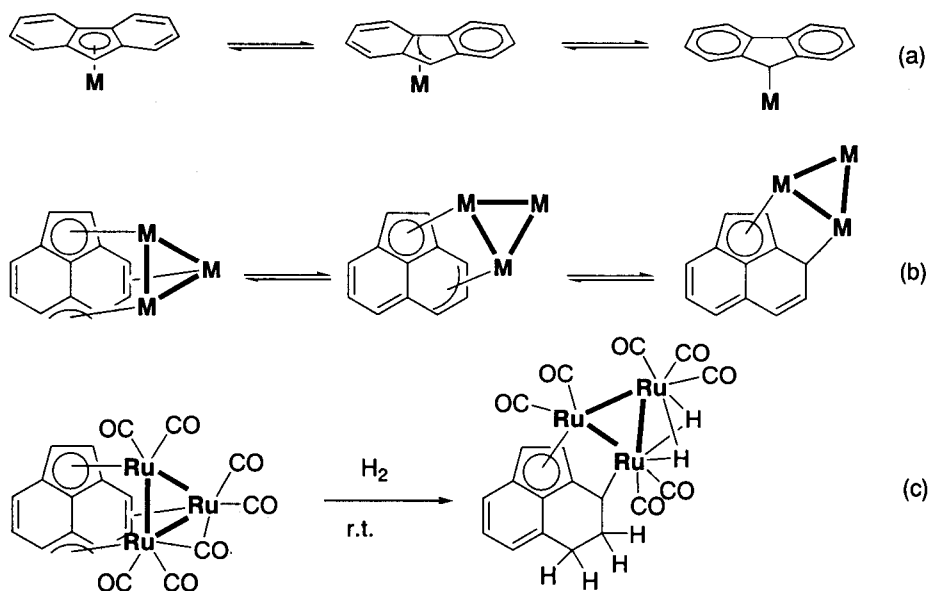
(九大機能研) 永島 英夫

1. はじめに

有機金属クラスターは、金属の集合体が単独の金属にない物性や反応活性をもっていること、金属の核種、核数、クラスターの構造、クラスターの支持配位子を変化させることにより、多種多様な物性や反応性を発現することが可能であることから、次世代の機能性分子として期待される。触媒作用はその重要な機能のひとつであり、従来においても種々のクラスターを触媒とした反応が有機化学の視点から研究されてきた。しかしながら、反応設計、触媒設計の観点から見ると、クラスターが分子としては大きく、その構造解析や動的挙動、反応性を検討する分析手段が限られることから、クラスター特有の素反応過程の解明と、触媒活性種に関する研究にまだ不明な点が多い。クラスター触媒においては、触媒反応条件下でクラスター骨格が保持されたまま、種々の基質を活性化して触媒サイクルを形成するが、本質的に弱いクラスター中の金属-金属結合の解裂によるクラスター骨格の分解を防止しつつ、クラスター特有の反応性を引き出す手法が問題である。この問題の解決手段として、従来、クラスター骨格を固定する架橋配位子の導入が試みられてきた。しかしながら、クラスター骨格を強固に保持する架橋配位子は、クラスター自体の反応的なフレキシビリティを低下させるため、触媒作用を示さない。一方、クラスター骨格をゆるやかに保持する架橋配位子は、触媒反応条件でクラスターを保持できず、クラスター特有の性質を発揮できない。したがって、クラスター触媒の研究上のターゲットは、「クラスター骨格を保持し」、「高い反応性を与える」架橋配位子の設計に帰することができる。われわれは、この問題に対して、hemi-labile 配位子、すわわち、原系では錯体を十分に安定化し、反応系ではその一部が容易に金属から解離して反応活性種を与える配位子、の開発を基本方針として研究を進めてきた。クラスター錯体と、その比較対象である単核錯体において、共役 π 電子系、ヘテロ共役系配位子をもつ一連の錯体を合成し、その構造、動的挙動、触媒作用に関する研究から、これらの配位子の有効性を示すことができた。本講演では、それらのうち、共役 π 電子系配位子をもつルテニウム3核クラスターの量論的、触媒的ヒドロシラン活性化についての研究成果を報告する。

2. アセナフチレンおよびアズレン錯体の hemi-lability

配位的なフレキシビリティをもつ hemi-labile 配位子としてよく研究されている例に、拡張 π 電子系をもつシクロペンタジエニル配位子がある。¹⁾Scheme 1(a)に示すように、これらは hapticity 変化により活性種を生成する。このような hapticity 変化をクラスターに導入した例は従来ほとんどないが、われわれは、アセナフチレンやアズレンのような5員環を含む多環式芳香族化合物や環状ポリエンを hemi-labile 配位子として利用することにより、Scheme 1 (b)に3核錯体の例で示すような反応により



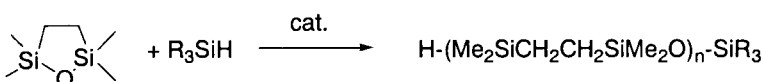
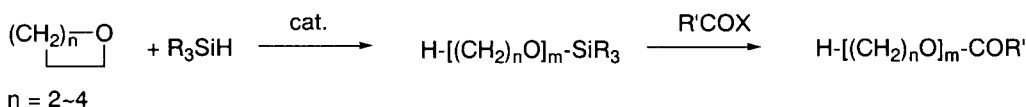
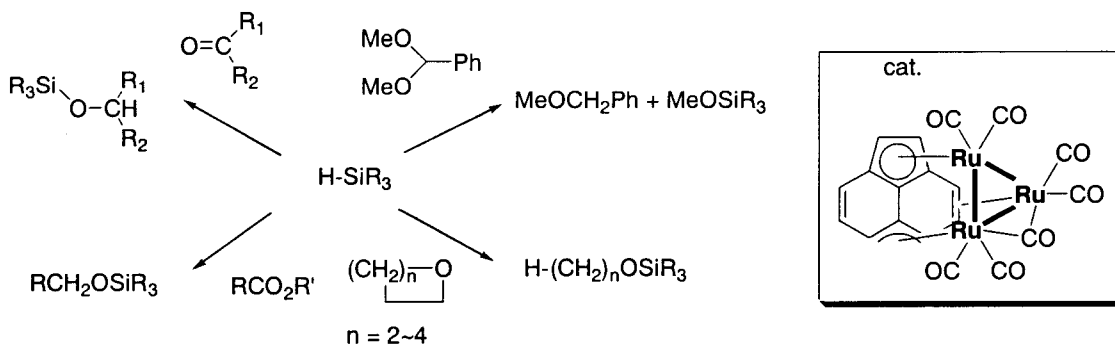
Scheme 1

活性種を発生する反応性クラスターの合成に成功した。²⁾Scheme 1 (c)に代表例を示すように、通常ルテニウムカルボニル錯体では高温を要する水素の活性化が、錯体 1 では室温で起こる。さらに、2 分子の水素が活性化され、1 分子はアセナフチレンの水素化に、もう 1 分子はジヒドリド種の生成を生み出す。注目すべきことに、反応はクラスター骨格を保持したままで起こり、アセナフチレンの配位様式が大きく変化している。この配位様式の変化は、Scheme 1 (b)に示したような hapticity 変化の関与により説明される。この事実は、水素以外の反応基質の容易な活性化も可能であることを示唆しており、われわれは次にヒドロシランの活性化に注目した。

3. 触媒的シランの活性化

ヒドロシランは水素と同様に金属種への酸化的付加反応を起こす。後述するように、Scheme 1 (c)で示したアセナフチレン配位子をもつルテニウム 3 核クラスター 1 は、ヒドロシランと反応して、3 核構造を保ったまま、ヒドロシランが酸化的付加した化合物を与える。³⁾これは、3 核構造を保ったままでのヒドロシランの活性化の可能性を示しており、触媒的ヒドロシリル化について検討をおこなった。Scheme 2 にまとめるように、1 はオレフィン、アセチレンのヒドロシリル化にも触媒活性を示すが、とくに、含酸素化合物のヒドロシリル化によい活性を示す。ケトン、アルデヒドのヒドロシリル化は、 $RhCl(PPh_3)_3$ に代表される従来の触媒よりも高活性であり、選択性も異なる。³⁾興味深いことに、1 はカルボン酸、エステルのヒドロシリル化にも有効で、1mol%の触媒存在下で、室温、数時間で対応するアルコールまたはエーテルを与える。エステルやカルボン酸のヒドロシランによる還元は、最近、いくつかの例が報告されているが、1 の触媒活性は他と比較して優れている。

ヒドロシリル化が本質的に、活性化されたヒドロシランが不飽和結合に付加する反応であるため、アセタール、環状エーテルなどの還元は遷移金属触媒で進行した例は少ない。ところが、錯体 1 で触媒的に活性化されたヒドロシランはアセタールの還元、

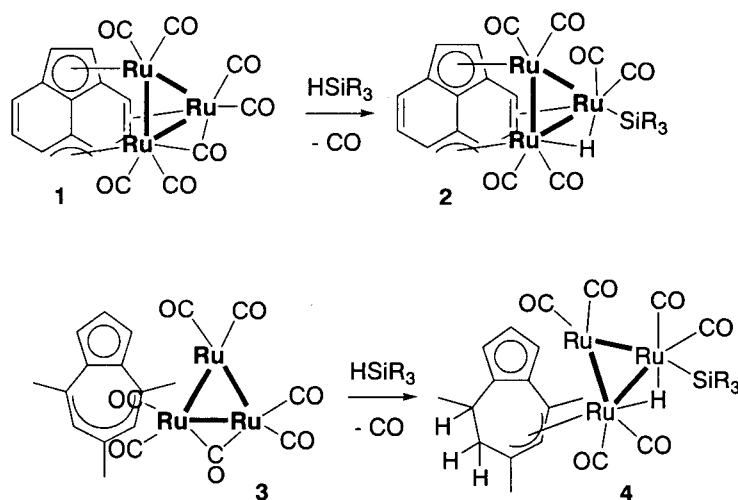


Scheme 2

環状エーテルの開環的ヒドロシリル化を進行させる。³⁾さらに、環状エーテルにおいては、条件を工夫することにより、ヒドロシランの Si-H の間に複数の環状エーテルが環を開きながら挿入する反応がおり、ポリアルキレンオキシドのシリルエーテルが生成する。この反応はとくに THF で副反応なくおこり、末端にブチル基とシロキシ基をもつ、分子量千~数十万、分子量分布 1.7~2.0 (単離精製後 1.3~1.4) のポリ THF が得られた。末端シロキシ基は、酸ハライドと反応させることによりエステルに変換できる。⁴⁾この反応を利用して、ポリ THF の種々の化学変換を達成した。また、環状エーテルだけでなく、5 員環構造を含む環状シロキサンの重合も可能であり、分子量数千~数十万のポリシロキサンを触媒的に得ることができる。連鎖移動剤としてアセトンを用いた反応で、末端のシロキシ基とイソプロピル基が確認できることから、環状エーテルと同様な反応が進行していると考えられる。⁵⁾

4. クラスタとヒドロシランの素反応過程

先に述べたように、クラスター 1 はヒドロシランと反応して、クラスター構造を保ったままでヒドロシランが酸化付加した錯体を与える。生成物 2 の X 線結晶構造解析により、Scheme 3 に示す反応が起こっていることが明らかとなった。生成物 2 自体はヒドロシリル化に対して触媒活性を示さないが、NMR によるシランと 1 との反応の解析により、2 に類似したクラスター



Scheme 3

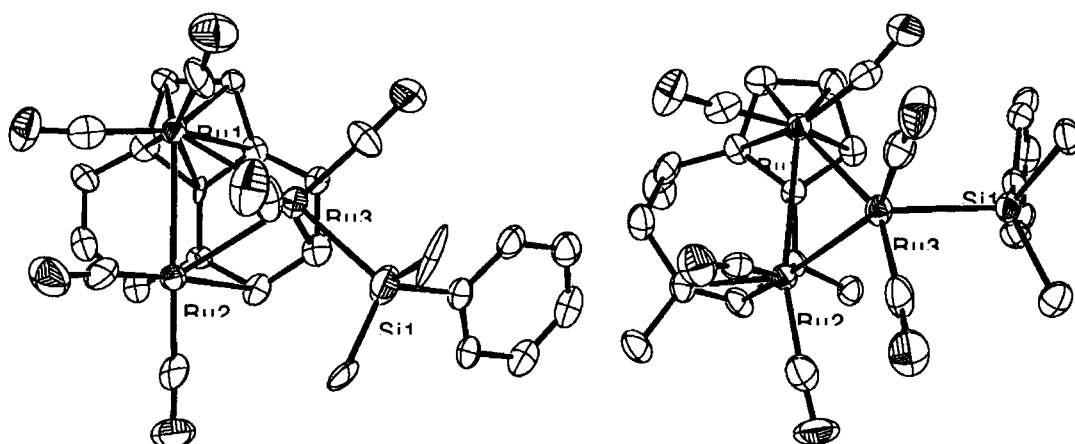


Fig. 1 錯体 2 (左)、錯体 4 (右)の ORTEP 図

構造をもつ不安定な反応中間体の存在が示唆された。³⁾そこで、反応を遅くし中間体を捕捉しやすとする目的で、トリメチルアズレンを配位子としてもつルテニウム 3 核錯体 3 とヒドロシランとの反応を検討した。Scheme 3 に示すように、この反応で得られたのはアズレン配位子の部分水素化と hapticity 変化を経由して生成した 3 核シリル錯体 4 であり、その X 線結晶構造解析から、このクラスターが配位不飽和種であることが明らかとなった。また、3 と 4 の触媒的ヒドロシリル化の検討結果から、4 のほうが反応が早いこと、および、3 の触媒反応の系中に 4 が検出されることから、4 が反応の中間体であることが示唆された。⁶⁾

5. おわりに

以上の研究を通じて、クラスター触媒の可能性が錯体化学的に示唆され、かつ、従来の触媒よりも活性と反応的特長をもつヒドロシリル化反応を開発することができたことは、将来のクラスター触媒の可能性を hemi-labile 配位子開発を通じて追求する研究の有効性が示されたものと考えている。今後、この考え方をさらに他の金属やヘテロ共役系配位子に展開することにより、新しい触媒反応の開発を追及していきたいと考えている。

6. 文献

- 1) J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, and R. G. Fink, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry" University Science Books, Mill Valley, California (1987)
- 2) H. Nagashima, T. Fukahori, K. Aoki, and K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10430 (1993). H. Nagashima, A. Suzuki, M. Nobata, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 687 (1996). H. Nagashima, *Monatsch für Chemie*, **131**, 1225 (2000) (Review)
- 3) H. Nagashima, A. Suzuki, T. Iura, K. Ryu, and K. Matsubara, *Organometallics*, **19**, 3579 (2000)
- 4) T. Iura, K. Matsubara, and H. Nagashima, *The Report of IAMS, Kyushu University*, **14**, 119 (2000)
- 5) K. Matsubara, J. Terasawa, and H. Nagashima, *manuscript in preparation*.
- 6) K. Matsubara, T. Maki, K. Ryu, T. Iura, and H. Nagashima, *manuscript in preparation*.