

【専任教員の研究紹介】

フルバレンで架橋した二核錯体の酸化的付加反応 中島 寛

酸化的付加と還元的脱離は有機金属化学において大変重要な反応である。ジカルコゲニド試薬の酸化的付加反応によって得られる二核 Cp-Ru 錯体は触媒活性を持ち、その程度は二つの Cp-Ru の位置関係に大きく依存する。この酸化的付加反応の機構がわかれば、目的とする触媒のデザインにつながる。そのため我々は典型的な硫黄架橋の二核ルテニウム触媒が形成される機構を明らかにするため研究を開始した。

実験では、Fv(フルバレン)-Ru 錯体にジスルフィド試薬 $RSSR$ ($R = \text{alkyl, aryl}$) を反応させてその反応を追跡した。その結果、酸化的付加が起こる前に、ジスルフィド結合を保ったまま Ru と結合した中間体が存在することを明らかにした。その反応の中間体は結晶として単離することが可能であり、単結晶 X 線構造解析によって詳細な構造を明らかにした。図 1 に示すように、ジスルフィド試薬はその結合を保ったまま二つの Ru に配位していた。

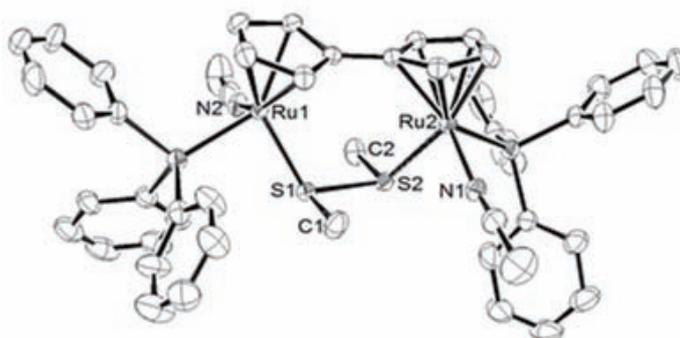


図 1 中間体の構造

次に、この中間体の NMR シグナル強度の経時変化を調べて二核触媒が形成される反応の反応速度定数を求めた。その結果、反応速度は用いる溶媒の種類によって大きく異なることを見出した。すなわち、極性の大きい溶媒では速やかに進行するのに対し、極性の小さい溶媒ではゆっくりと進行した。また、この反応の際に脱離するニトリルの溶媒和安定化エネルギーを DFT 計算により求めた。この反応

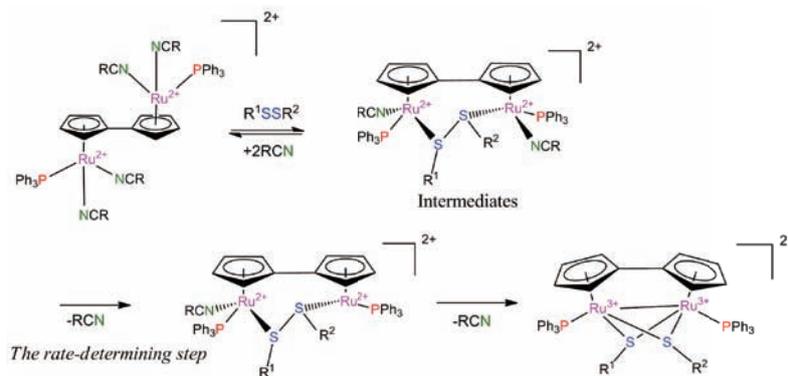


図 2 提案された酸化的付加反応の機構

の反応速度定数とニトリルの溶媒和安定化エネルギーにはよい相関がみられ、脱離するニトリルの溶媒和安定化がこの反応の反応速度を決定することがわかった。溶媒和安定化エネルギーが小さな溶媒では、配位したジスルフィド試薬の立体的な因子も効いてくることも一連の中間体の単結晶 X 線構造解析によりわかった。提案された酸化的付加反応の機構を図 2 に示す。今後、中間体からニトリルが段階的に脱離するかどうかを詳細に検討する必要がある。

ジスルフィド以外のジカルコゲニド試薬 $REER$ ($E = \text{Se, Te; R} = \text{alkyl, aryl}$) を用いても同様の検討を行った。その結果、Se では中間体から二核触媒への反応が複雑になり、NMR により配位したジスルフィド試薬の動的過程も推測された。このため、NMR 以外にも電子スペクトルの経時変化によりこの反応の反応速度定数を求めている。また、Te では新たな中間体の存在が示唆された。

今後、オスミウム錯体についても検討することを計画している。ルテニウム錯体では単離が難しいジテルリドの中間体の単離を期待しており、さらなる展開を図りたい。

- 1) H. Yasuhara, K. Koga, and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 600-607 (2013).
- 2) H. Yasuhara, M. Kaneko, K. Koga, T. Tahara, and S. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 498-505 (2014).