

P707

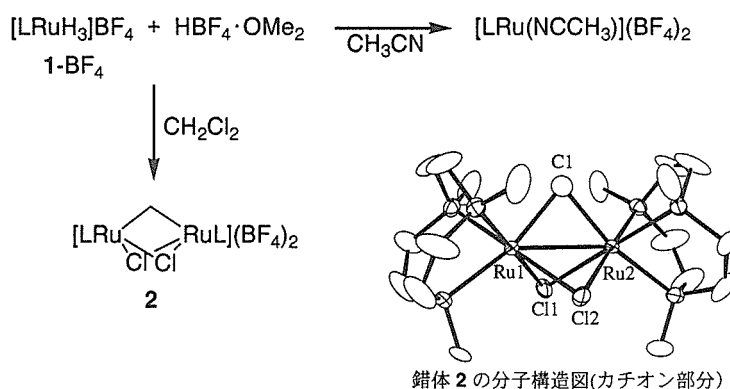
N₃型配位子を有するルテニウムヒドリド錯体の合成と多核化

東工大院理工・CREST ○角田聡・川上公德・鈴木寛治

[目的] これまでに報告されてきたルテニウムヒドリド錯体はシクロペンタジエニルやホスフィンなどのπ酸性配位子を有するものがほとんどで、強いσ供与性を示す窒素配位子を有するヒドリド錯体の研究例は少ない。配位子の電子的性質が異なるヒドリド錯体を合成することができればこれまでとは異なる反応性が期待される。本研究は N₃型 fac-三座配位子である 1,4,7-トリアザシクロノナンを支持配位子とするポリヒドリド錯体を合成しその性質を明らかにし、さらにポリヒドリドクラスターへ展開することを目的としている。

[実験および結果・考察] エタノール中、LRuCl₃(L=1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン)を NaBH₄と反応させた後、アニオン交換することにより[LRuH₃]X(X=BF₄, PF₆, BPh₄)(1)を高収率で得た。錯体 1 はルテニウム四価錯体であり、形式的には 16 電子で配位不飽和であるにもかかわらずアセトニトリルやホスフィンなどの二電子供与体とは反応しない。しかしながら、反応系にプロトン酸を添加することにより水素分子の脱離を伴いアセトニトリル或いはトルエン中では溶媒が配位した錯体が良好な収率で得られた。

溶媒に塩化メチレンを用いた場合には塩化メチレンの酸化的付加が起こり、二核架橋メチレン-架橋ジクロリド錯体 2 が生成した。このプロトン酸による錯体 1 の活性化は多核錯体合成にも適用することが可能である。錯体 1 と RuH₂(PPh₃)₄のメタノール懸濁液に NH₄PF₆を添加して加熱還流することで二核トリヒドリド錯体 [LRu(PPh₃)(μ-H)₂RuH(PPh₃)₂]PF₆を合成することに成功した。また、照射による多核錯体の合成についても検討したので併せて報告する。



P708

超臨界二酸化炭素中における溝呂木-Heck反応の高効率化

東工大院理工・CREST ○榎木啓人・野口雄志・碓屋隆雄

【目的】 これまで、我々は超臨界二酸化炭素 (scCO₂) がホスファイト配位子を有するパラジウム触媒を用いる高効率カルボニル化反応のおよび、シラン類をメディエーターとするラジカルカルボニル化反応の媒体として有用であることを見出し、報告した。今回、超臨界流体触媒反応法のオレフィン類のアリール化反応 (溝呂木-Heck反応) への適用を検討した。二酸化炭素中における反応の相挙動を詳細に調べた結果、scCO₂-液相の二相系反応においてアリール化反応の反応効率が制御できる可能性を見出した。

【結果および考察】 トリフェニルホスファイト配位子を有するパラジウム錯体、PdCl₂[P(OC₆H₅)₃]₂を触媒として用い、ヨードベンゼンとアクリル酸エチルとの反応を無溶媒条件下(130 °C, 41 h)で行うと、基質/触媒比(S/C) = 10,000,000でも反応は円滑に進行し、転化率99%以上で桂皮酸エチルがほぼ定量的に得られた。そこで、さらに本触媒を用いて、高速無溶媒反応と超臨界流体による生成物の抽出を連続的に行う、液相-超臨界相の二相系触媒反応を試みた。例えば、パラジウム触媒によるエチレンのアリール化を行うと、反応の進行とともにscCO₂によりモノアリール化生成物が効果的に抽出され、結果として選択性が向上し、ジアリール化体の生成を抑制できることを見いだした。実際下図に示す様に、p-ブロモトルエンとエチレンとの反応において、媒体の圧力増加に伴い置換スチレンは効率よく反応相から超臨界相に溶解・抽出されるため、高い選択性で得られる。アリール化反応の相変化を詳細に調べたところ、CO₂ 100 atmの条件下におけるプロモアレンおよびパラジウム錯体のscCO₂への溶解性は低いことから、反応は反応基質の液相中で進行していると考えられる。

