

亜リン酸エステル配位子を有するルテニウム三核錯体を触媒としたベンズアルデヒドのヒドロシリル化に対する活性評価

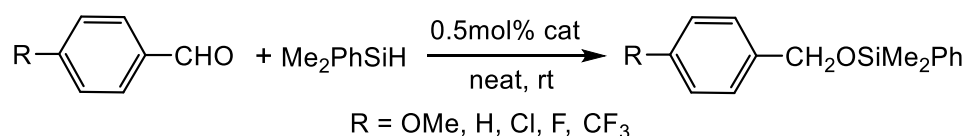
(北里大院理) ○田中 鈴・弓削 秀隆

Evaluation of the catalytic activity of phosphite-ligated μ_3 -oxido-triruthenium acetate complexes for hydrosilylation of benzaldehydes (*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Suzu Tanaka, Hidetaka Yuge

A series of μ_3 -oxido-triruthenium acetate complexes catalyze hydrosilylation of ketones. The $\text{Ru}^{\text{III}}_3\text{O}$ species were found to be active, but the $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{O}$ were inactive. In this study, we have investigated the substituent effect on the hydrosilylation reaction of *para*-substituted benzaldehydes with the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_5\{\text{OP}(\text{OMe})_2\}(\text{Me}_2\text{py})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ catalyst. The reactions were accelerated by the electron-withdrawing substituents of the benzaldehydes.

Keywords : Phosphite Esters; μ_3 -Oxido-triruthenium Acetate Complexes; Catalytic Hydrosilylation; Benzaldehydes

Ru_3O 核をもつ酢酸架橋錯体は、ケトン類のヒドロシリル化反応を触媒する。これまでいくつかの末端配位子置換体で、還元型 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{O}$ 種と酸化型 $\text{Ru}^{\text{III}}_3\text{O}$ 種の触媒活性を比較すると後者のみ活性を示すことを見出した。また $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{Me}_2\text{py})_2(\text{L})]^+$ においては、 $\text{L}=\text{CO}$ は $\text{L}=\text{Me}_2\text{py}$ に比べて高活性であった。このため、 π 酸性配位子の CO が脱離して反応場を提供していると推定した。本研究では、 π 酸性配位子置換体間の触媒活性比較、および $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_5\{\text{OP}(\text{OMe})_2\}(\text{Me}_2\text{py})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ を用いて *p*-置換ベンズアルデヒドを基質とした下式のヒドロシリル化触媒反応における電子的影響を考察した。



$\text{R}=\text{OMe}, \text{H}, \text{Cl}, \text{CF}_3$ においては右図のように、置換基の電子求引性の大きい順に変換率が増大し、同じ反応機構で反応が進行することが示唆された。それに対して、 $\text{R}=\text{F}$ のみ異なるパターンで変換率が変化した。触媒における π 酸性配位子の影響と推定反応機構についてはポスターにて詳述する。

