

OCO-ピンサー型カルベン配位子を持つ Ru 錯体の合成とその反応性

(東工大理¹) ○猪股 海渡¹・高橋 講平¹・岩澤 伸治¹

Synthesis and Reactivity of Ru Complexes Bearing an OCO Pincer-type Carbene Ligand
(¹Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology) ○Kaito Inomata¹, Kohei Takahashi¹, Nobuharu Iwasawa¹

The reactivity of Ru(III)-carbene remains elusive although Ru(II)-carbene is well-known as an active species in various catalytic reactions. In this work, a Ru(II) complex bearing an OCO pincer-type carbene ligand was synthesized by treating Grubbs 1st generation catalyst with a newly designed ligand precursor. Cyclic voltammetry measurement revealed that (OCO)Ru(II) is more easily oxidized to Ru(III) than Grubbs 1st generation catalyst. When the (OCO)Ru(II) was reacted with relatively weak single electron oxidants such as CuCl₂, corresponding (OCO)Ru(III) complexes were generated, which are rare examples of Ru(III)-carbene complex. Furthermore, it was revealed that (OCO)Ru complexes catalyze oxidation of primary aliphatic amines to nitriles when an excess amount of CuCl₂ was used as an oxidant. These results gave new insight into preparative method and reactivity of Ru(III)-carbene complexes.

Keywords : Ruthenium, Carbene, Ru(III), catalytic oxidation, paramagnetic

Ru(II)-カルベン錯体は多数の合成反応における活性種として知られる一方、その一電子酸化体である Ru(III)-カルベン錯体の反応性は殆ど知られていない。今回我々は独自に設計した配位子前駆体 **L** と Grubbs 第一世代触媒との反応により OCO ピンサー型ビスフェノキシカルベン Ru(II)錯体を得ることに成功した。サイクリックボルタンメトリー測定により Grubbs 第一世代触媒と比較して(OCO)Ru(II)は、一電子酸化を受けやすいことがわかった。実際に(OCO)Ru(II)錯体に対して CuCl₂ 等の1電子酸化剤を作用させると、前例の少ない Ru(III)-カルベン錯体が生成することが明らかとなった。加えて、触媒としての反応性を検討したところ、(OCO)Ru(II)を触媒とし、再酸化剤として過剰量の CuCl₂ を用いることにより、第一級脂肪族アミンをニトリルへと変換できることを見出した。これらは Ru(III)カルベン錯体の新たな発見法とその反応性を明らかとした重要な結果である。

