

Hoveyda-Grubbs 型錯体の反応性におけるベンジリデン配位子上の硫黄原子の効果

(奈良先端大・物質創成¹⁾) ○衣川 翼¹・廣田 俊¹・松尾 貴史¹

Effect of a Sulfur Atom in the Benzyldiene Ligand of Hoveyda-Grubbs-type Complexes on Their Catalytic Activities (¹*Division of Materials Science of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology*) ○Tsubasa Kinugawa,¹ Shun Hirota,¹ Takashi Matsuo.¹

Olefin Metathesis (OM), a C-C double bond rearrangement reaction, is expected to be applicable for biomolecular chemistry because of its high functional group selectivity. To achieve efficient OM reactions in aqueous media, the structural modification of Hoveyda-Grubbs 2nd (**HG-II**) complexes has been studied. We previously reported that **HG-II**-type complex with an ethylenamide group at the terminal of a 2-alkoxybenzylidene ligand on a **HG-II**-type complex has a hydrogen bond between the amide moiety and a chlorido ligand, resulting in a high stability with a similar reactivity to **HG-II**¹⁾. Accordingly, we synthesized **HG-II**-type complexes with a chalcogen atom at the terminal of the 2-alkoxybenzylidene ligand, assuming that the chalcogen atom contributes to the complex stability. The 1:1 ligand exchange reaction between **HG-II** and **1** showed 77% conversion, indicating that **[Ru]_s** is more stable than **HG-II**. The catalytic activity of **[Ru]_s** was found to be similar to that of the previously reported **HG-II**-type complex with an amide moiety.

Keywords : Olefin Metathesis; Ligand Exchange; Chalcogen Atom

オレフィンメタセシスは、C-C 二重結合の組み換え反応であり、その高い官能基選択性から、生体分子化学分野での適用も試みられ、水中で効率よくオレフィンメタセシスを進行させるため、Hoveyda-Grubbs 第2世代錯体 (**HG-II**)の構造修飾が行われている。我々は、2-アルコキシベンジリデン配位子末端にエチレンアミド基を有する錯体が NH...Cl 水素結合を形成により、触媒活性を保ちつつ **HG-II** 錯体よりも安定な錯体であることを報告した¹⁾。しかし、水中における NH...Cl 水素結合の効果の有無が懸念された。そこで本研究では、水素結合に代わって錯体の安定性を向上と触媒活性を有する錯体を得るため、16 族元素を導入した配位子 **1, 2** 及び錯体 **[Ru]_s**, **[Ru]_o** の合成を行った。

配位子 **1** と **HG-II** 錯体を 1:1 に混合して配位子交換反応を行ったところ、硫黄原子を有する **[Ru]_s** が収率 77% で生成し、50% を超える収率であることから、**[Ru]_s** は **HG-II** 錯体よりも安定であることが分かった。また、N-tosyldiallylamine の閉環メタセシス反応活性は、エチレンアミド基を有する錯体と同等の触媒活性であった。このことから、**[Ru]_s** は触媒活性を保ちつつ安定性が高い錯体であることが明らかになった。

1) T. Matsuo et al, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 11618-11627.

