



ケトンの不斉還元にも有効なルテニウム錯体の同定

山村知也¹、田中慎二²、北村雅人³

1 名古屋大学大学院理学研究科、2 名古屋大学物質科学国際研究センター、
3 名古屋大学大学院創薬科学研究科

1. 背景と研究目的

当研究室においてこれまでに、 sp^3P 、 sp^2N 、 sp^3N からなる光学活性三座配位子、BINAN-Py-PPh₂ をもつルテニウム錯体を用いると、かさ高い置換基をもつケトン類をエナンチオ選択的に水素化できることを見いだした¹。単純ケトン類、キレート可能な官能基化ケトンいずれも水素化できる初めての触媒系として注目されている。触媒前駆体には、三つの DMSO が補助配位子として結合しており、これが触媒構造を facial 異性体に単一化していることが高い触媒機能発現に重要な役割を果たしている。これまでの予備的な検討により、これをメタノール中塩基処理すると、二つの DMSO がヒドリドとメトキシド配位子に置換された構造を獲ると想定される。しかし、メタノール溶媒を留去するとメトキシ基が解離するためその構造を確認することが困難である。本実験では、メタノール中での構造を XAFS 測定によって確認することを目的とした。

2. 実験内容

EXAFS スペクトルでは、金属中心に配位する原子の種類および数を理論計算によるシミュレーションと比較することによって推定できる。BINAN-Py-PPh₂、ヒドリド、DMSO の配位は核磁気共鳴スペクトル測定により確認されていることから、他の二つの配位場を占める配位原子を検証した。対象となる錯体は空気に不安定であり、固体として取り出すこともできないため、新たに設計した独自の試料セルを用いて測定を行なった。

3. 結果および考察

Fig. 1 に得られた EXAFS スペクトルおよび fitting 曲線を示す。この結果から、Ru に N あるいは O 原子が三つ、S あるいは P に対応する原子が二つ配位した構造を想定したシミュレーション曲線がもっともよい一致を示した。この結果は、想定したルテニウムアルコキシド錯体構造を支持している。メタノールが脱離したアミド錯体やさらに DMSO 等が配位した構造の fitting ではよい一致はみられなかった。ただし、通常 N と S 原子に由来するピークは明確に分かれて観測されるが、本測定結果では単一のピークのみが観測されている点に疑問が残る。メトキシ基の交換が速いため、構造が揺動していることに由来していると考えている。今後、より低温下で測定するなどにより詳細に検証していく予定である。

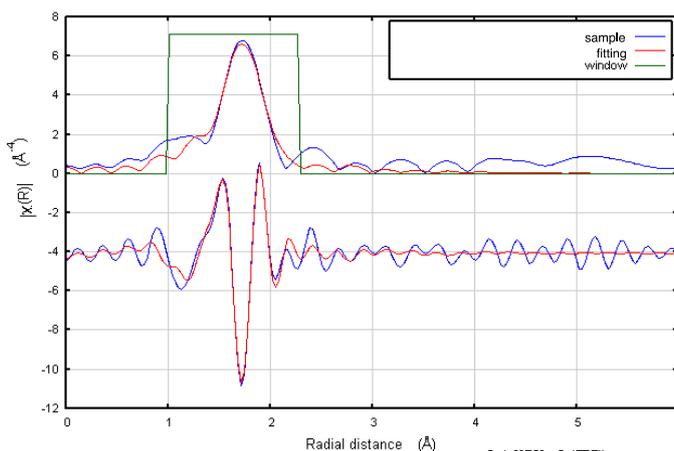


Fig.1 EXAFS スペクトルおよび fitting 曲線

4. 参考文献

1. "Asymmetric Hydrogenation of *tert*-Alkyl Ketones: DMSO Effect in Unification of Stereoisomeric Ruthenium Complexes," Yamamura, T.; Nakatsuka, H.; Tanaka, S.; Kitamura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9313–9315.