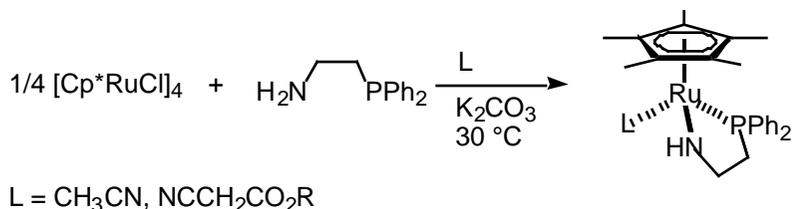


1級アミン化合物を配位子とするCp*Ru錯体によるマイケル付加反応

(東工大工) 伊藤正人・杉澤真理子・碓屋隆雄

Michael Reaction Catalyzed by Cp*Ru Complexes Bearing Primary Amine Ligands
(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology) Ito, Masato; Sugisawa, Mariko; Ikariya, Takao

- われわれは金属-窒素共有結合を有する配位不飽和遷移金属錯体による水素分子の活性化を基軸とするカルボニル化合物の水素化反応についてこれまで研究を行ってきた。今回この研究の一環として新たに合成したアミド錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH})\text{L}$ (L=活性メチレン化合物) が活性メチレン化合物のマイケル付加反応に対し有効な触媒となることを見いだしたので報告する。
- 2,3. ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を持つ4核ルテニウム錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ は K_2CO_3 及び有機ニトリル化合物存在下、 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ と反応してアミド錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH})(\text{RCN})$ を収率よく与える。



シアノ酢酸エチルより合成された錯体はシアノ酢酸エチルとアクリル酸エチルのマイケル反応の触媒として有効であり、マイケル付加生成物が収率よく得られる。2核ルテニウムメトキシ錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-OMe})_2]$ に $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ を加えて調整される触媒系も同等の触媒活性を示すことに着目して、種々の配位子の添加効果を検討した。その結果アミノ基とその窒素上の水素の存在が触媒機能発現に必須であり、中でも2-ピコリルアミンや $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ が高い触媒活性を示した。さらにこれらの触媒系は他のニトロアルカン、マロン酸ジエステル及びアセチルアセトン等の活性メチレン化合物とオレフィン類とのマイケル反応の触媒となることが明らかとなった。

