

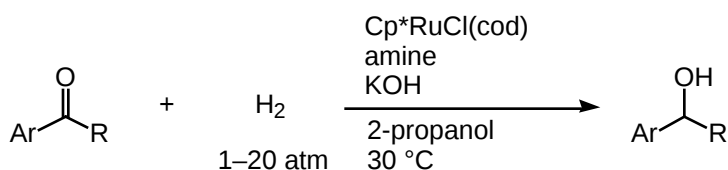
1級アミン化合物を配位子とするCp*Ru錯体による単 純ケトン類の水素化反応

(東工大工) 伊藤正人・○平川真・碓屋隆雄

Hydrogenation of Ketonic Substrates Catalyzed by Cp*Ru Complexes Bearing Primary Amine Ligands (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology) Ito, Masato; Hirakawa, Makoto; Ikariya, Takao

1. 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種々の小分子の活性化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、2-propanol中ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を有するRu錯体と一級アミン及びKOHから調整した触媒系が単純ケトン類の水素化に対して極めて高い活性を示すことを見いだした。

2.3. 下式に示す反応において、Me₂NCH₂CH₂NH₂をアミンとして用いた触媒系がアセトフェノン類の水素化に最も高い活性を示し、その触媒効率(TOF: turnover frequency)は室温、水素圧20atmでTOF=1170 h⁻¹に達する(TOF: turnover frequency)。



Ru:amine:KOH = 1:1:1

TOF: up to 1170 h⁻¹

アミノ基とその窒素上の水素の存在が触媒機能発現には必須であり、アミンを添加しない場合や3級アミンを添加した場合には反応は全く進行しない。本反応は用いる溶媒に大きく影響され、2-propanolは著しい加速効果を示す。重水素化された2-propanolを用いた同位体標識実験により本反応が水素移動型還元ではなく水素化であること、水素源として水素分子と共に2-propanolの水酸基の水素が反応に関わっていること等が明らかとなった。

L-proline由来の光学活性非対称ジアミンを用いると不斉水素化は円滑に進行し最高89%eeで光学活性アルコールが得られる。アセトフェノンの不斉水素化において、得られる生成物の立体選択性は下図のようにNHの位置によって大きく影響される。以上の結果に基づき水素化の機構や2-propanolの役割等について考察を行う。

