

窒素二座配位子をもつルテニウム錯体による 1-アルキンの触媒的 *anti*-Markovnikov 水和によるアルデヒドの合成

長友 未希^{†,*}・鈴木 俊彰^{†,‡}

Catalytic *anti*-Markovnikov Hydration of 1-Alkynes to Aldehydes by Ruthenium Complexes with Bidentate Nitrogen Ligands

Miki Nagatomo, Toshiaki SUZUKI

Abstract:

Highly regioselective, efficient, and substituent-tolerant *anti*-Markovnikov hydration of terminal alkynes occurs to give *n*-aldehyde by use of a catalytic amount of easily available cyclopentadienylruthenium complexes bearing appropriate bidentate nitrogen ligands. Typically, RuCpCl(bipy) catalyzes the addition of water to 1-octyne at 90 °C to give hexanal quantitatively; 2-octanone is not detected at all. The plausible reaction mechanisms are discussed.

1. はじめに

水は最も身近で安全な試薬の 1 つであり、これを利用した反応は経済性、安定性、環境への影響など多くの点で優れている。そのため、グリーンサステナブルケミストリー (Green Sustainable Chemistry, GSC)¹⁾ の観点からも、水を利用した反応は有機合成においてきわめて重要な反応である。その中でも 1-アルキンの水和は合成的に重要な変換反応であり、利用価値の高い生成物を効率よく得る方法が提供されれば極めて有用な反応となりうる。

また、グリーンサステナブルケミストリーにおいては触媒の使用も不可欠である。しかし、多種多様な有機金属錯体が合成されているものの、その反応性や触媒活性については未知の錯体も多い。そこで、本研究では、**Figure 1** に示す窒素二座配位子をもつルテニウム錯体、クロロ(シクロペンタジエニル)(2,2-ビピリジル)ルテニウム(II) RuCpCl(bipy) (**1**; Cp = cyclopentadienyl (C₅H₅), bipy = 2,2-bipyridyl) に着目して検討を行った。

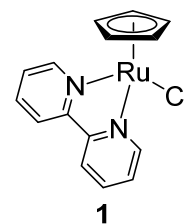
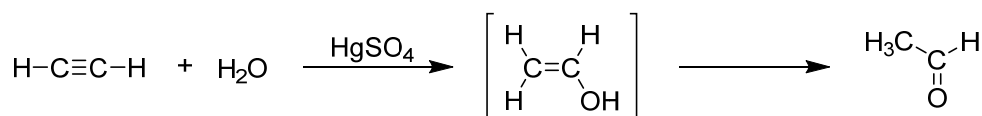


Figure 1. RuCpCl(bipy) (**1**)

2. 1-アルキンへの水の Markovnikov 付加と *anti*-Markovnikov 付加

『高等学校 化学』の教科書においては、「硫酸水銀(II)などを触媒としてアセチレンに水を付加させると、不安定なビニルアルコールを経て、ただちに異性体のアセトアルデヒドに変わる」(**Scheme 1**)と記載



Scheme 1. Hydration of acetylene

[†] 横浜国立大学教育学研究科

^{*} 品川区立浜川中学校

[‡] 横浜国立大学教育学部

また、発展的内容として「Markovnikov の法則」が記載されている。これは、ロシアの化学者 Markovnikov が発表した「プロペンなどのように、分子構造が二重結合に対して対称でないアルケンに HX 型 (H-Cl, H-OH など) の分子が付加する場合、アルケンの二重結合を形成する炭素原子のうち、水素原子の多い方に H が、水素原子の少ない方に X が付加しやすい」 (**Scheme 2**) という経験則である。したがって、酸触媒による 1-アルケン (エチレンを除く) への水の付加では、第一級アルコールを得ることはできない。

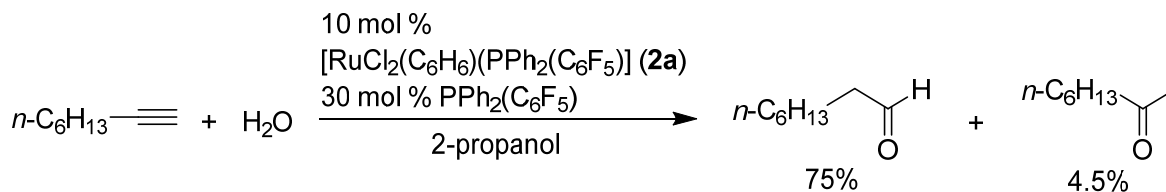

$$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{catalyst}} \begin{cases} \left[\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{H} \end{array} \right] \longrightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \\ \left[\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right] \longrightarrow \text{RCH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \end{cases}$$

Scheme 3. Hydration of 1-alkynes

実験室規模の実験においては、1-アルキンをアルデヒドに変換する方法として、ヒドロホウ素化を利用する方法が知られている。まず、1-アルキンをヒドロホウ素化してトリアルケニルホウ素を合成し、それをアルカリ存在下で過酸化水素を用いて酸化した後、加水分解するものである (**Scheme 4**)。しかし、この方法は、量論反応であるため原子効率が悪いことや、大量のホウ酸塩が副生するなどの問題がある⁹。



33



Scheme 5. First *anti*-Markovnikov hydration of 1-alkyne to aldehyde

がわずか 7.5 という事など、改善の余地が残されていた。なお、この触媒系において $\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$ 等の特殊なホスフィンを用いているのは、ルテニウムからホスフィンが解離して脱カルボニルが起こり、炭素数が 1 つ少ないアルカンが生成するのを防ぐためである。

その後、鈴木に加わった研究グループにおいて研究が重ねられた結果、二座ホスフィン配位子をもつ $\text{RuCpCl}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)$ ($n = 1$ (**3a**), 2 (**3b**), 3 (**3c**), 4 (**3d**)) や少なくとも 1 つのアルキル基をもつモノホスフィン配位子をもつ $\text{RuCpCl}(\text{P}(\text{CH}_3)_n\text{Ph}_{3-n})_2$ ($n = 1$ (**4a**), 2 (**4b**), 3 (**4c**)) などのシクロペンタジエニルルテニウム(II) 錯体を用いることにより、世界で初めて、ケトンを全く副生することなくアルデヒドのみを得ることに成功した (**Figure 2, Scheme 6**)。なお、ターンオーバー数については、実験的に示されたのみであるが、100 を超える¹¹。

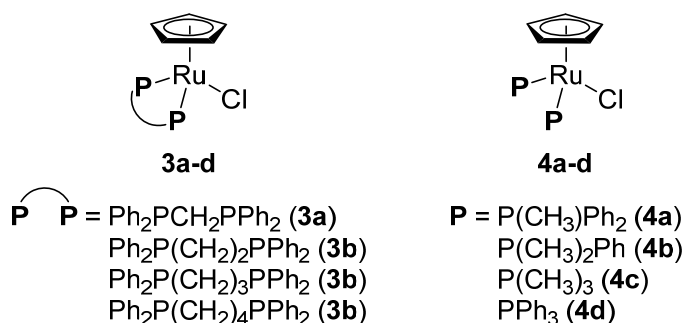
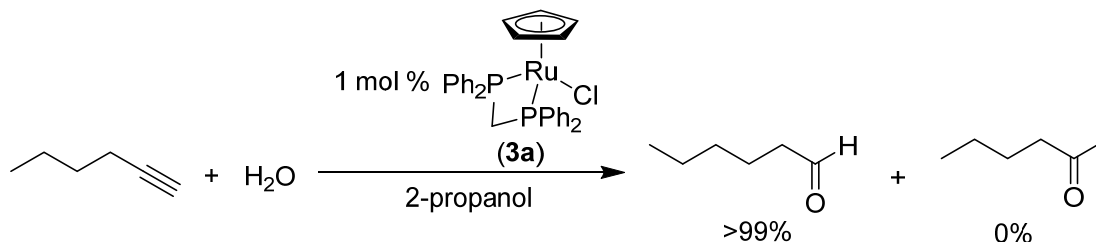


Figure 2. Cyclopentadienyl ruthenium(II) complexes **3a-d** and **4a-d**



Scheme 6. First exclusive *anti*-Markovnikov hydration of 1-alkyne to aldehyde

本研究では、リンと同族の窒素を含む配位子を有するルテニウム錯体触媒を用いて 1-アルキンの水和反応を行い、その錯体の触媒活性について検討を行った。一般に同族の元素は同様の傾向をもつと言われているが、ホスフィンは酸化されやすい物質であるのに対し、アミンは安定な物質である。そのため、アミンを配位子として有する錯体を有効的に反応に使用することができれば、より簡易にアルキンの水和反応を行うことができるようになる。そこで、これまで検討されていない含窒素化合物を配位子として有する錯体 $\text{RuCpCl}(\text{bipy})$ (**1**) を使用して、1-アルキンの水和反応を検討した。錯体 **1** はこれまで、有機合成反応の触媒として用いられたことはほとんどない。

さらに、本研究において、錯体 **1** が 1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応に高活性を示すことが明らかになれば、他の有機合成反応においても高い触媒活性を示す可能性が高くなり、大きく発展していく可能性も大きい。錯体 **1** は、 $\text{RuCpCl(PPh}_3)_2$ (**4d**)や RuCpCl(cod) (**5**; $\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$)の代替触媒として用いられる可能性があるばかりでなく、これらの錯体の活性をしのぐ触媒ともなりうる。また、ホスフィン配位子は空气中で容易に酸化されてしまうため、 $\text{RuCpCl(PPh}_3)_2$ (**4d**)を用いる反応はアルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気で行う必要があったが、錯体 **1** のビピリジル配位子は容易に酸化されないという利点もあり、反応を空气中で行える可能性も十分にありうる。

以上のように、本研究は、「1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応」においても重要な反応であるが、錯体 **1** の触媒活性や有機合成触媒としての発展性を調べるという点においても、大きな意義のある研究である。

3. クロロ(シクロペンタジエニル)(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II) RuCpCl(bipy) (**1**)の合成

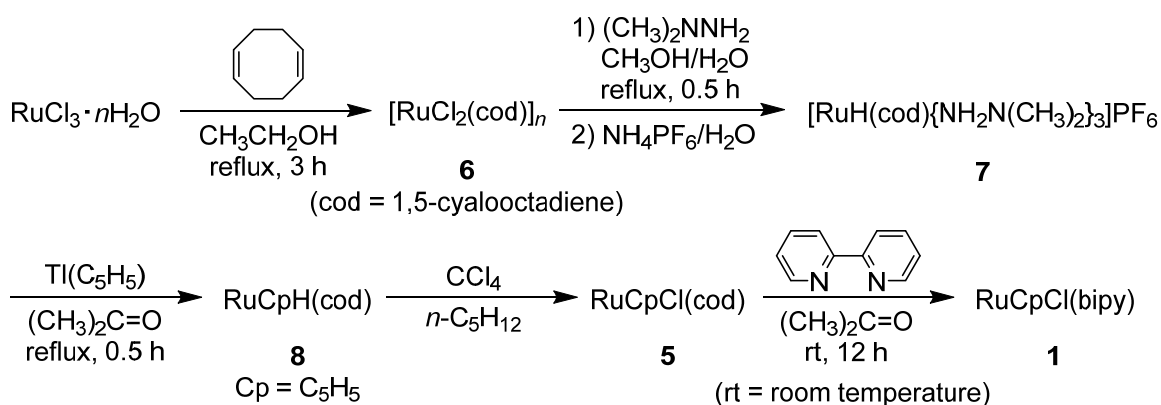
RuCpCl(bipy) (**1**) は、Scheme 7 に示すように 5 段階の反応を経て合成した。塩化ルテニウム RuCl_3 から RuCpCl(cod) (**5**)までの合成方法を 1 つにまとめた論文は、筆者らの知る限り存在しないので、その合成手順についてもここにまとめる。なお、錯体合成に必要なシクロペンタジエニルタリウム(I) $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$ も Scheme 8 に示す手順で合成した。

(1) ジクロロ(1,5-シクロペンタジエン)ルテニウム(II) $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n$ (**6**)の合成¹²

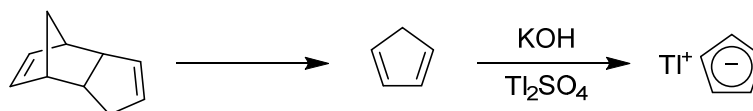
市販の塩化ルテニウム水和物 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 10.0 g ($n = 3$ として 38.2 mmol) をエタノール 400 mL に溶かし、還流温度まで昇温した後、1,5-シクロオクタジエン C_8H_{12} 50 mL (0.41 mol) を加え、3 時間反応させた。冷却後、上澄み液を捨て、沈殿していた茶色固体をエタノール 50 mL で 3 回洗浄し、減圧乾燥した。生成物 **6** は定量的に得られた。

(2) ヒドリド(1,5-シクロペンタジエン)(*N,N*-ジメチルヒドラジン)ルテニウム(II)ヘキサフルオロリン酸塩(**7**)の合成¹³

実験操作はすべて窒素雰囲気下で行った。(1) で合成した錯体 **6** 全量にメタノール 125 mL を加えたのち、窒素を吹き込んでバブリングし、脱気した。還流温度まで昇温した後、脱気した *N,N*-ジメチルヒドラジン $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 125 mL (1.6 mol) と H_2O 25 mL の混合溶液を 10 分間かけて加え、その後、20 分間還流を続けた。反応終了後、ヘキサフルオロアンモニウム NH_4PF_6 10 g (61 mmol)を脱気した H_2O 100 mL に溶かした水溶液を加えた。反応混合物を濃縮し、沈殿した白色固体をろ別し、洗液が無色に近くなるまで脱気水で洗浄し、減圧乾燥した。生成物 **7** は 11.1 g (20.7 mmol) 得られ、収率は 54% ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 基準($n = 3$ として))であった。



Scheme 7. Synthesis of chloro(cyclopentadienyl)(2,2'-bipyridyl)ruthenium complex **1**



Scheme 8. Synthesis of cyclopentadienyl thallium (I)

(3) シクロペンタジエニルタリウム(I)の合成¹⁴

水 50 mL に硫酸タリウム(I) Tl_2SO_4 12.5 g (25 mmol)を加えて懸濁させておき、それを 30%水酸化カリウム水溶液 100 mL に室温で加えた。よく攪拌しながら、ジシクロペンタジエンを加熱分解して蒸留して得たばかりのシクロペンタジエン 3.3 g (50 mmol)を滴下した。反応混合物に超音波を 30 分間照射し、再度 1 時間攪拌した。次いで、超音波照射と攪拌を 4 時間続けた。反応終了後、沈殿した生成物をろ別し、水とエタノールで洗浄し、減圧乾燥した。白色の生成物がほぼ定量的に得られた。

(4) ヒドリド(シクロペンタジエニル) (1,5-シクロペンタジエン)ルテニウム(II) (**8**) とクロロ(シクロペンタジエニル) (1,5-シクロペンタジエン)ルテニウム(II) (**5**)の合成¹⁵

実験操作はすべて窒素雰囲気下で行った。錯体 **7** (18.6 g, 34.8 mmol) とシクロペンタジエニルタリウム $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 10.3 g (38.1 mmol) に脱気アセトン 420 mL を加えたのち、30 分間還流した。セライトろ過により細かな固体を除去した後、ろ液を減圧下で乾固した。残った粘稠なガム状物質に脱気ペンタン 50 mL を用いて 5 回、生成物 **8** を抽出し、黄色溶液を得た。生成物 **8** は空気に極めて不安定なため単離せず、黄色溶液に直接、四塩化炭素 CCl_4 3.5 mL を加えると山吹色の固体が析出した (0.5 mL を加えたあたりで、どっと析出した)。ろ別後、ペンタンで洗浄し、減圧乾燥した。生成物 **5** は 2.53 g (8.2 mmol) 得られ、収率は 56% (錯体 **7** 基準) であった。

(5) クロロ(シクロペンタジエニル) (ビピリジル)ルテニウム(II) (**1**)の合成¹⁶

錯体 **5** (0.93 g, 3.0 mmol) とビピリジル $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 0.49 g (3.1 mmol) にアセトン 75 mL を加え、室温で 12 時間反応させた。反応終了後、生じた黒色沈殿をろ別し、アセトンで洗浄した後、減圧乾燥した。生成物 **1** は 1.01 g (2.8 mmol) 得られ、収率は 94% (錯体 **5** 基準) であった。

4. $\text{RuCpCl}(\text{bipy})$ (**1**)を触媒とする 1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応

(1) 代表的な実験方法

磁気回転子を入れた 20 mL 栓付き試験管に触媒量のルテニウム錯体 $\text{RuCpCl}(\text{bipy})$ (**1**) を入れ、窒素で置換した後、窒素雰囲気下で溶媒 2.5 mL, 蒸留水 0.75 mL, 1-アルキン 1.0 mmol を加えた。密栓した後、攪拌しながら、オイルバス中、所定温度で所定時間反応させた。収率は GC 分析の結果より算出した。

(2) 触媒 **1** による 1-オクチンの *anti*-Markovnikov 水和反応の溶媒検討

反応溶媒は、1-アルキンと水のいずれとも混和する溶媒が好ましいため、エタノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエタノールを用いて検討した。2 mol %の触媒 **1** を用い、1-オクチンを 90 °C のオイルバス中で 24 時間反応させた結果を **Table 1** に示す。

生成物の収率の違いは、溶媒の沸点とその性質の違いにあると推測される。本反応における溶媒の役割の中で重要なことは、極性の高い水、ほとんど極性のない 1-アルキン、触媒の 3 つを溶かし、均一な溶液の状態で反応させることにある。それぞれの溶媒の沸点はエタノール (78.4 °C) < 2-プロパノール (82.4 °C) < 1-メトキシ-2-プロパノール (118 °C) < 2-メトキシエタノール (124 °C) の順に高い。反応は密閉容器中で行っているが、沸点が 90 °C より低いエタノール、2-プロパノールを用いた場合には、反応混合物の温度が 90 °C まで上がっていない可能性があるため、未反応あるいは低収率であったと考えられる。一方、2-メトキシエタノールを用いた場合の収率が低かったのは、エタノールと同様に極性が高い

Table 1. Effects of solvents in *anti*-Markovnikov hydration of 1-octyne catalyzed by RuCpCl(bipy) (**1**)^a

$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{—}\equiv$ + H_2O 1.0 mmol 0.75 mL		2 mol % RuCpCl(bipy) (1) solvent, 2.5 mL 90 °C, 24 h in a 20 mL sealed tube	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{—CH}_2\text{—CHO}$
solvent		yield (%) ^b	
ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0	
2-propanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	16	
1-methoxy-2-propanol	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	38	
2-methoxyethanol	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	8	

^a Conditions: 1-octyne, 1.0 mmol; RuCpCl(bipy), 2 mol %; H_2O , 0.75 mL; solvent, 2.5 mL in a sealed tube at 90 °C for 24 h. ^b Determined by GC.

ため、アルキンや触媒と混和しにくかったことが理由の1つと考えられる。

(3) 触媒 **1** による各種 1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和

6 mol %の触媒 **1** を用い、各種 1-アルキンを 90 °Cのオイルバス中で 24 時間反応させた結果を **Table 2** に示す。脂肪族モノアルキンだけでなく、芳香族アルキンや脂肪族ジアルキンからも対応するアルデヒドが高収率で得られた。反応温度や反応時間が異なるため正確な比較はできないが、シクロペンタジエニル基をもたない触媒系である **2a**/PPh₂(C₆F₅)や **2b**/P{C₆H₄(3-SO₃Na)}₃と比較すると、明らかに触媒活性と選択性は高い。また、シクロペンタジエニル基とホスフィン配位子をもつ錯体 **3a–c**、錯体 **4a–c**と比較してもほぼ同等の触媒活性をもつことが分かった。RuCpCl(PPh₃)₂錯体 **4d**を用いた場合に脱カルボニルにより生成してしまう炭素数の1つ少ないアルカンは全く生成しなかった。これは、窒素2座配位子をもっていることの効果1つである。

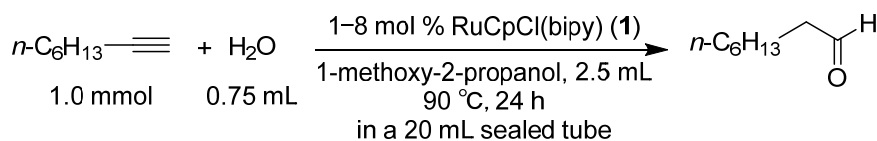
Table 2. *anti*-Markovnikov hydration of various 1-alkynes to aldehydes catalyzed by RuCpCl(bipy) (**1**)^a

$\text{R—}\equiv$ + H_2O 1.0 mmol 0.75 mL		6 mol % RuCpCl(bipy) 1-methoxy-2-propanol, 2.5 mL 90 °C, 24 h in a 20 mL sealed tube	$\text{R—CH}_2\text{—CHO}$
1-alkyne		yield (%) ^b	
1-octyne	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{—}\equiv$	66	
1-decyne	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{—}\equiv$	100	
1-dodecyne	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{—}\equiv$	90	
phenylacetylene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\equiv$	100	
1,9-decadiyne	$\equiv\text{—}(\text{CH}_2)_6\text{—}\equiv$	82	

^a Conditions: 1-alkyne, 1.0 mmol; RuCpCl(bipy), 6 mol %; H_2O , 0.75 mL; 1-methoxy-2-propanol, 2.5 mL in a sealed tube at 90 °C for 24 h. ^b Determined by GC.

(4) 1-オクチンの *anti*-Markovnikov 水和反応における触媒量の検討

1–8 mol %の触媒 **1** を用い、1-オクチンを 90 °Cのオイルバス中で 24 時間反応させた結果を **Table 3** に示す。触媒量の増加とともに、合計収率はおよそ直線的に収率も増加し、6 mol %以上の触媒を用いると収率 100 %となった。また、触媒量 6 mol %以上でも収率は下がらなかったことから、生成物が触媒活性に悪影響を及ぼしたり、生成物同士や生成物と基質が反応したりすることなく、水和反応が進んでいると考えられる。

Table 3. Effects of amounts of RuCpCl(bipy) (**1**) in *anti*-Markovnikov hydration of 1-octyne to octanal^a

amount of 1 (mol %)	Yield (%) ^b
1	0
2	38
4	66
6	100
8	100

^a Conditions: 1-octyne, 1.0 mmol; RuCpCl(bipy), 1–8 mol %; H₂O, 0.75 mL; 1-methoxy-2-propanol, 2.5 mL in a sealed tube at 90 °C for 24 h. ^b Determined by GC.

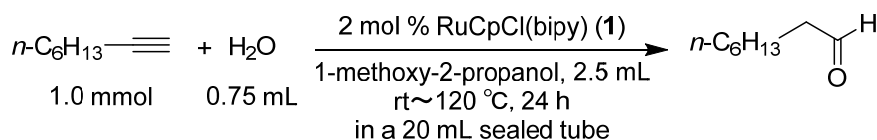
(5) 1-オクチンの *anti*-Markovnikov 水和反応における反応温度の検討

2 mol %の触媒 **1** を用い、1-オクチンを室温～120 °Cのオイルバス中で24 時間反応させた結果を **Table 4** に示す。温度の上昇とともに、収率は増加したが、その増加率は直線的ではなく、60 °Cから90 °Cまでに比較して90 °Cから120 °Cの増加率がゆるやかであった。

一般に化学反応は、反応温度を上げると反応が進みやすくなり、収率も高くなることが予想される。本反応でも同様の傾向が見られた。少なくとも120 °Cまではターンオーバー数も上がり、錯体が失活するということはないことがわかる。ただし、100 °Cを超えると水が沸騰する（溶媒と共沸する場合には、もっと低い温度で沸騰する可能性がある）ため、オイルバスの温度が120 °Cであっても、反応溶液の温度が120 °Cまで上がっていない可能性がある。120 °C以上の沸点を有する溶媒を用い、錯体が分解しない限界点を探すことで、より触媒の効率を上げることができると考えられる。

(6) 1-オクチンの *anti*-Markovnikov 水和反応における反応時間の検討

2 mol %の触媒 **1** を用い、1-オクチンを90 °Cのオイルバス中で0.5～96 時間反応させた結果を **Table 5** に示す。時間の経過とともに収率は増加した。

Table 4. Effects of reaction temperature *anti*-Markovnikov hydration of 1-octyne to octanal^a

temperature (°C)	yield (%) ^b
rt (room temperature)	0
60	11
90	38
120	43

^a Conditions: 1-octyne, 1.0 mmol; RuCpCl(bipy), 2 mol %; H₂O, 0.75 mL; 1-methoxy-2-propanol, 2.5 mL in a sealed tube at rt–120 °C for 24 h. ^b Determined by GC.

Table 5. Effects of reaction temperature in *anti*-Markovnikov hydration of 1-octyne to octanal^a

$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{—}\equiv$ + H_2O 1.0 mmol 0.75 mL		$\xrightarrow[\text{1-methoxy-2-propanol, 2.5 mL}]{\text{2 mol \% RuCpCl(bipy) (1)}}$ 90 °C, 0.5~96 h in a 20 mL sealed tube		$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{—CH}_2\text{—CHO}$
reaction time (h)	yield (%) ^b	reaction time (h)	yield (%) ^b	
0.5	0	8	23	
1	5	16	38	
2	13	24	38	
3	23	48	41	
4	27	96	54	

^a Conditions: 1-octyne, 1.0 mmol; RuCpCl(bipy), 2 mol %; H₂O, 0.75 mL; 1-methoxy-2-propanol, 2.5 mL in a sealed tube at 90 °C for 0.5–96 h. ^b Determined by GC.

一般に、化学反応は反応時間を長くすると収率が高くなる場合もあるが、一定の時間を過ぎると、副反応が進行したり、生成物が分解したりする場合もあり、収率が必ずしも高くなるとは限らない。本実験では、時間の経過とともに収率は高くなった。生成物の増加率は時間とともに低下したのは、反応が進行して反応基質の濃度が減少したためである。

(7) 開放系での 1-オクチンの *anti*-Markovnikov 水和反応の検討

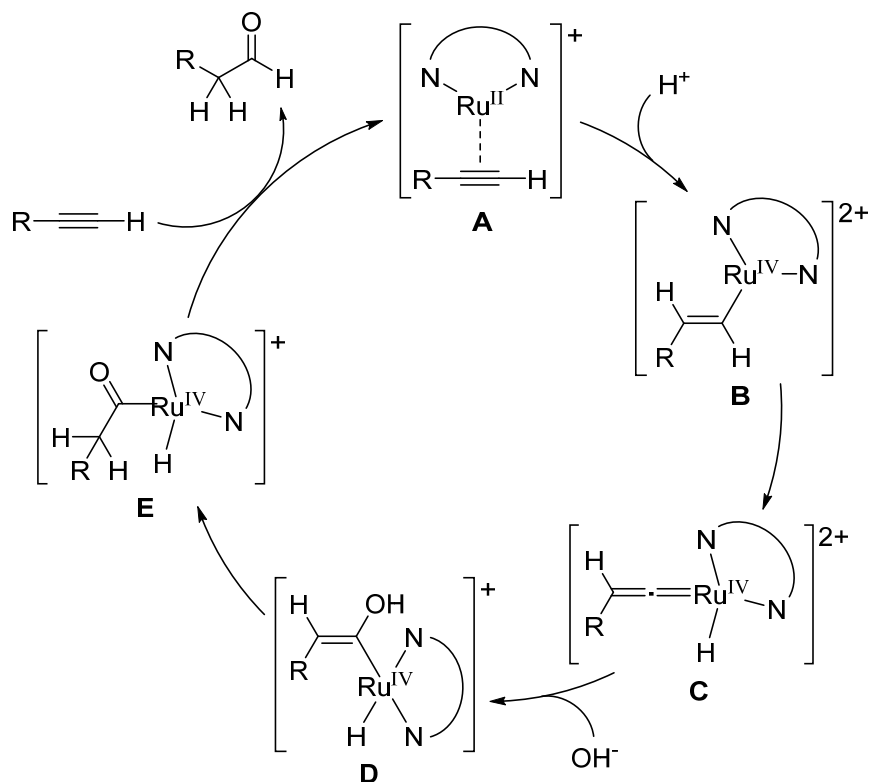
反応容器として用いる 20 mL 栓付き試験管に栓をせずに、2 mol %の触媒 **1** を用い、1-オクチンを 60 °C あるいは 90 °C のオイルバス中で 24 時間反応させた。いずれの場合も反応は進行しなかった。

含窒素配位子をもつルテニウム錯体を用いれば、1-アルキンの水和反応を空気中で行うことができる可能性があるが、空気中では反応は進行しなかった。これは、反応中間体である 4 価ルテニウムのビニリデン錯体が非常に不安定であるために空気中で分解してしまうためと考えられる。しかし、ホスフィン錯体 **3a–c** および **4a–c** が空気中では長期間安定に存在できないのに対し、錯体 **1** は、10 年以上前に合成し、空気中で保管していた錯体であっても、分解することなく、本反応に用いることができたという点においては、ホスフィン錯体よりも扱いやすい錯体であると言える。

5. RuCpCl(bipy) (**1**) を触媒とする 1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応の反応機構

ホスフィン配位子をもつシクロペンタジエニルルテニウム錯体 **3a–c** および **4a–c** を触媒とする 1-アルキンの *anti*-Markovnikov 水和反応の反応機構系の反応機構については、実験結果および計算科学による考察から、鈴木らの研究グループによってすでに報告されている¹⁷。本反応も、Scheme 9 に示す同様の反応機構によって進むと推測される。

まず、錯体 **1** から塩化物イオンが解離してカチオン性ルテニウム(II)錯体となり、その空いた配位座に 1-アルキンが配位してアルキン配位錯体 **A** が生成する。次いで、プロトン化されてアルケニルルテニウム(IV) **B** となり、ヒドリドがルテニウム上に転移してビニリデンルテニウム(IV) **C** が生成する。続いて、カルベン炭素がヒドロキシイオンによる求核付加を受けてヒドロキシアルケニルルテニウム(IV) **D** が生成すると、すぐにアシルルテニウム(IV) **E** に異性化する。最後に、アルデヒドが還元的脱離をし、空いた配位座に 1-アルキンが配位するとアルキン配位錯体 **A** が再生し、触媒サイクルが完成する。



Scheme 9. Plausible mechanism for hydration of 1-alkyne catalyzed by RuCpCl(bipy) (**1**)

6. まとめ

本研究では RuCpCl(bipy) (**1**)を用いた 1-アルキンの水和反応の検討を行った。6 mol %の錯体 **1** を触媒として加えることで、脂肪族 1-アルキンである 1-オクチン、1-デシン、1-ドデシン、芳香族 1-アルキンであるフェニルアセチレン、脂肪族ジ 1-インである 1,9-デカジインのいずれも水和され、対応するアルデヒドが高収率で得られた。すなわち、錯体 **1** が 1-アルキンの水和反応の触媒として働くことが確認できた。

また、錯体 **1** は、これまで有機合成反応の触媒として用いられたことはほとんどなかったが、1-アルキンの水和反応の触媒として活性を示したということは、他の有機合成反応の触媒として働く可能性があることを明確に示している。つまり、錯体 **1** は、触媒活性がないから使われてこなかったのではなく、おそらくは、合成するのが困難であるから使われなかったと思われ、今後の発展が大きく期待される。

本研究は「不飽和炭化水素の水和反応」を扱っているという点で、『高等学校 化学』の「有機化合物の性質と利用」の単元の内容に含まれるが、① 錯体が非常に高価である、② 錯体の合成だけでなく水和反応も窒素雰囲気下という特別な環境で行わなければならない、という 2 点より、本研究をそのままこの単元の実験として使用することや学習内容として使用することは難しく、直接的に生徒に還元できるものではない。しかし、教科書に記載されている有機反応の中には、化学式のみで実験の方法は書かれていないものも多く、水和反応もその 1 つである。高等学校の化学の範囲は、その時点では実験できないような内容や実際に見せることのできない内容も扱わなければならないが、どうやってこの反応は進むのか、なぜこのような反応が進むのかを概要だけでも学ぶことの意義は大きい。

参考文献

- 1 Anastas, P. T.; Warner, J. C. 「グリーンケミストリー」 日本化学会・科学技術戦略推進機構 訳編, 渡辺 正, 北島 昌夫 訳; 丸善(株), 1999; p.29.
- 2 (a) Thomas, R. J.; Cambell, K. N.; Hennion, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 718; (b) Larock, R. C.; Leong, W. W. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Semmelhack, M. F., Eds.; Pergamon: Oxford, U.K., 1991; Vol. 4, p.269; (c) March, J. In *Advanced Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1992; p.762.
- 3 Fukuda, Y.; Utimoto, K. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729.
- 4 (a) Halpern, J.; James, B. R.; Kemp, A. L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4097; (b) Halpern, J.; James, B. R.; Kemp, A. L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5142; (c) Taqui Khan, M. M.; Halligudi, S. B.; Shukla, S. *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 299.
- 5 Blum, J.; Huminer, H.; Alper, H. *J. Mol. Catal.* **1992**, *75*, 153.
- 6 (a) Hiscox, W.; Jennings, P. W. *Organometallics* **1990**, *9*, 1997; (b) Hartman, J. W.; Hiscox, W. C.; Jennings, P. W. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7613.
- 7 Baidossi, W.; Lahav, M.; Blum, J. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 669.
- 8 (a) Meier, I. K.; Marsella, J. A. *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 31; (b) Hu, N. X.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6099.
- 9 近藤 輝幸 科学と教育 **2006**, *54*, 212-213.
- 10 Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2867.
- 11 (a) Suzuki, T.; Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 735-737; (b) 鈴木 俊彰, 若槻 康雄, 徳永 信 日本国特許庁公開特許公報特開 2002-114730, 特許公報特許第 3624312 号.
- 12 Abel, E. W.; Bennett, M. A.; Wilkinon, G. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3178.
- 13 Ashworth, T. V.; Singleton, E.; Hough, J. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1809.
- 14 Neto, A. F.; Borges, A. D. L.; Miller, J.; Darin, V. A. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1997**, *27*, 1299.
- 15 (a) Albers, M. O.; Robinson, D. J.; Shaver, A.; Singleton, E. *Organometallics* **1986**, *5*, 2199; (b) 日本化学会編 「第4版 実験化学講座 18 有機金属錯体」 丸善(株), 1991; p.273.
- 16 Albers, M. O.; Robinson, D. J.; Singleton, E. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 207.
- 17 Tokunaga, M.; Suzuki, T.; Koga, N.; Fukushima, T.; Horiuchi, A.; Wakatsuki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11917.