

グリーンサステイナブルケミストリーを指向した アルコールの空気酸化によるアルデヒドおよびケトンの合成

張 丹洪[†]・大屋 優樹[‡]・挾間 祥平[‡]・鈴木 俊彰^{†,‡}

Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes or Ketones Directed to Green Sustainable Chemistry

Danhong, ZHANG, Yuki OHYA, Syohei HASAMA, Toshiaki SUZUKI

Abstract:

The selective oxidation of primary and secondary alcohols to the corresponding aldehydes and ketones, respectively, is a ubiquitous and pivotal reaction in organic synthesis and the chemical industry. Zerovalent ruthenium complex, Ru(cot)(dmfm)₂ (cot = 1,3,5-cyclooctatriene, dmfm = dimethyl fumarate), which is synthesized originally by our group, showed high catalytic activity and high selectivity for a simple and practical aerobic oxidation of alcohols to aldehydes or ketones under 1 atm of O₂ or air. Our original novel ruthenium(0) complexes, Ru(cot)(dmfm)(N-N) (N-N = 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline) and Ru(cot)(dmfm)(N-N) (cod = 1,5-cyclooctadiene) also showed the catalytic activity for these oxidations.

1. はじめに

グリーンサステイナブルケミストリー (green sustainable chemistry, GSC) とは、「人と環境にやさしく、持続可能な社会の発展を支える化学」であり、より具体的には、「有害な化学物質をできるだけ使用せず、無駄な廃棄物を出さないように物質や反応を設計し、有用な化学物質を作ること」である。20世紀には、大量生産・大量消費により、日本経済は目覚ましい発展を成し遂げたが、21世紀においては、自然と共存できる循環型社会を構築する必要があり、経済的合理性をもちつつも、環境、安全、健康にも配慮した取り組みを進める必要がある。本研究では、グリーンケミストリーの12箇条¹を念頭に、アルコールの分子状酸素による酸化反応の設計と実践を行った。

また、グリーンケミストリーの観点から、有機合成反応においては触媒の使用が不可欠である。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、本研究では合わせて、一連の新規ルテニウム(0)錯体 (Scheme 1) の反応性および触媒活性についても検討した。

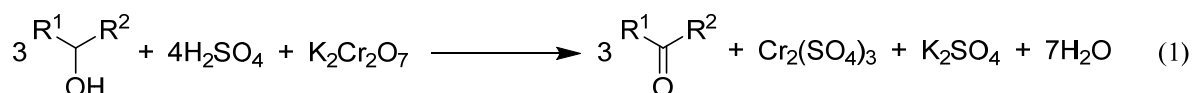
2. アルコールの酸化反応

第一級および第二級アルコールのアルデヒドおよびケトンへ選択的酸化反応は、有機合成においてきわめて重要な反応である。従来、クロム酸 CrO₃、二クロム酸カリウム K₂Cr₂O₇、過マンガン酸カリウム KMnO₄、二酸化マンガン MnO₂等の金属酸化物による量論的な酸化反応が知られている。しかし、これらの酸化剤に

[†] 横浜国立大学教育学研究科

[‡] 横浜国立大学教育人間科学部

よる酸化コストは高く、使用モル数、使用質量ともに多く、消費される酸化剤は副生成物（廃棄物）となる。例えば、高等学校で使用されている「化学」の教科書には、「アルコールを硫酸酸性下で二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を用いて酸化するとアルデヒドやケトンが生成する」と記載されているが、この方法でアルコールを酸化する (eq. 1) と、アルコール 1 mol (エタール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$)であれば 46 g) を酸化するのに、二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ だけでも約 100 g 使用し、1000 円程度のコストがかかり、硫酸クロム $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ も約 130 g 副生する。また、用いる硫酸は劇物であり、二クロム酸カリウムは劇物、かつ、第一類危険物（酸化性固体）に指定されている。

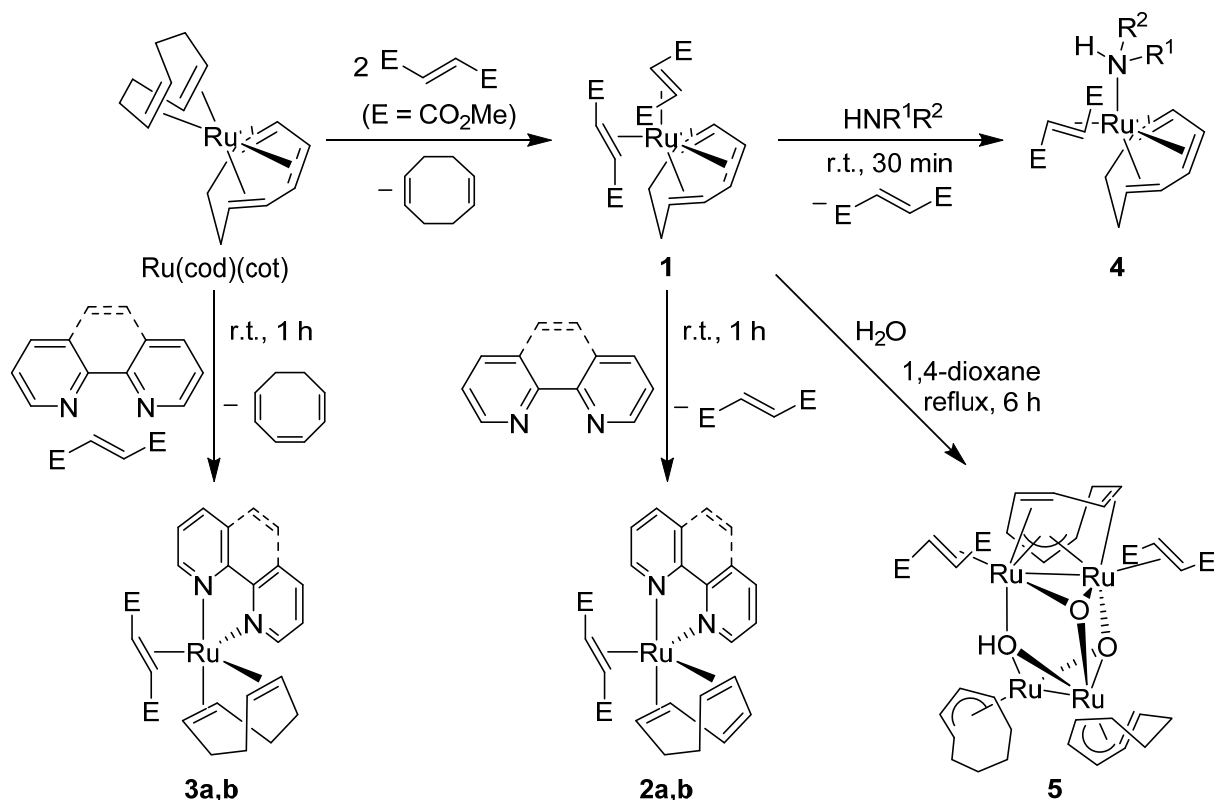


近年、グリーンケミストリーの観点から有機合成が見直され、多くの優れた手法が考案されている。そのひとつに分子状酸素を酸化剤として用いる酸化反応がある。地球は大気に覆われ、その大気の 21%は酸素である。この酸素を酸化剤として用いることができれば、極めて経済的で、クリーンな酸化法となる。しかし、分子状酸素の酸化能力はあまり高くないため、触媒を用いることが必要である。テトラ *n*-プロピルアンモニウムペルルテナート $\text{Pr}^n_4\text{NRuO}_4$ (TPAP)², ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ /ヒドロキノン/炭酸カリウム K_2CO_3 ³, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ /2,2',6,6'-テトラメチルピペリジン *N*-オキシル(TEMPO)⁴, ルテニウムサレン錯体 (Chloronitrosyl[*N,N*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,1,2-tetramethylethylenediaminato]ruthenium (IV))⁵, 酢酸パラジウム(II) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /ピリジン $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ /モレキュラーシーブ MS3A⁶, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 /ジメチルスルホキシド(dimethyl sulfoxide, DMSO)⁷, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /バソフェナントロリンジスルホン酸 (4,7-bis(4-sulfophenyl)-1,10-phenanthroline)⁸などの遷移金属錯体を用いる触媒系が報告されているが、触媒系が複雑である、反応基質が限定されている、反応圧力が高い、特殊な溶媒を用いる、光照射が必要などの問題も残されており、さらなる改良が必要である。

3. 新規なルテニウム(0)錯体

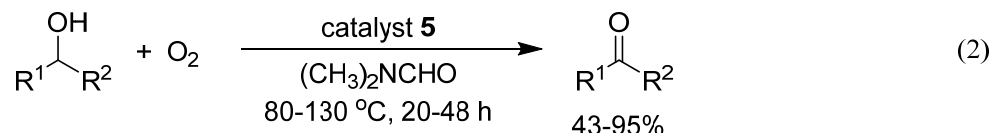
ルテニウム(0)錯体はその触媒活性について注目されているものの、(1,5-シクロオクタジエン)(1,3,5-シクロオクタトリエン)ルテニウム(0)錯体 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ (cod = 1,5-cyclooctadiene, cot = 1,3,5-cyclooctatriene)やドデカカルボニル三ルテニウム $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などわずかであり、新たな触媒の開発が望まれている。そのような中、鈴木らは、 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ とフマル酸ジメチルの反応により、新規なルテニウム(0)錯体、(1,3,5-シクロオクタトリエン)ビス(フマル酸ジメチル)ルテニウム(0)錯体 $\text{Ru}(\text{cot})(\text{dmfm})_2$ (**1**, dmfm = dimethyl fumarate)の合成に成功した⁹。この錯体 **1**は、温和な条件下での2,5-ノルボルナジエン (bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene)の炭素-炭素結合の切断を伴う二量化によるペンタシクロ [6.6.0.0^{2,6}.0^{3,13}.0^{10,14}]テトラデカ-4,11-ジエンの合成に高活性かつ高選択性を示し、このことは世界的にも注目された。錯体 **1**の錯体レベルでの反応性に関する研究は、鈴木らにより精力的に行われ、例えば **Scheme 1**に示すように、2,2'-ビピリジルや1,10-フェナントロリンとの反応により錯体 **2a,b**¹⁰が、モノアミンとの反応により錯体 **4**¹¹が得られるなど、種々の新規錯体が合成された¹²。一方、 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ と2,2'-ビピリジルや1,10-フェナントロリンを、フマル酸ジメチル存在下で反応させると、錯体 **3a,b**が得られ¹⁰、また、錯体 **1**と水との反応により新規な(μ_3 -オキソ)四核ルテニウムクラスター**5**が得られている¹³。

錯体 **1**の触媒活性については、アミノアルケンの分子内環化反応¹⁴や、アルキンやアルケンの共二量化・共三量化反応¹⁵などが報告されているに過ぎない。さらに、錯体 **2a,b** および錯体 **3a,b** に関しては、触媒としての利用は全く検討されてこなかった。一方、錯体 **5**は、オキソ配位子を有するため、酸化反応の触媒としての機能が期待され、アルコールの空気酸化について報告されている (eq. 2)¹⁶。このような経緯から、



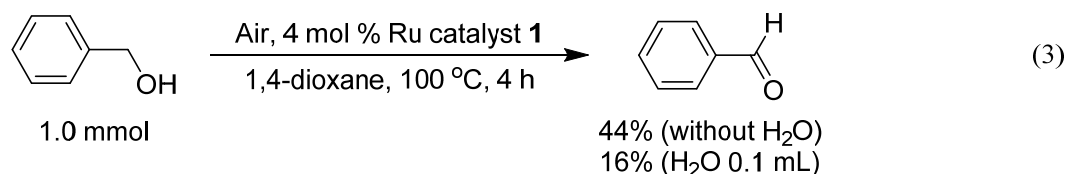
Scheme 1. Syntheses of a series of novel zerovalent ruthenium complexes **1–4** and μ -oxo complex **5**.

本研究では、アルコールの空気酸化とルテニウム錯体 **1**, **2** および **3** の触媒活性について検討した。



4. ルテニウム(0)錯体を用いる分子状酸素によるアルコールの酸化反応

ルテニウム錯体 **1** と水の反応に得られる錯体 **5** がアルコールの空気酸化触媒として働く (eq.2) ¹⁶ ことから、水 H_2O 共存下でルテニウム錯体 **1** を用いれば、アルコールの空気酸化によりアルデヒドが触媒的に得られると考えられる。そこで、まず、ルテニウム錯体 **1** を触媒として用い、水共存下および無水条件下でのベンジルアルコール $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ の空気酸化について検討した (eq. 3)。その結果、ベンジルアルコールの空気酸化反応において、無水溶媒および蒸留した基質を使用し、乾燥空気雰囲気下で行った完全に無水な反応系でも空気酸化反応は進行し、水共存下で反応させたときよりも高収率でベンズアルデヒド $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ のみが選択的に得られた¹⁷。このことから、錯体 **1** はアルコールの空気酸化に触媒活性を有するが、必ずしも反応中間体として錯体 **5** を経由しているのではないということが分かった。



次に、溶媒について検討を行った。錯体 **5** を用いるアルコールの空気酸化では、溶媒として *N,N*-ジメチルアセトアミド $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ を用いている。しかし、沸点が 165°C と高いため、生成物の沸点が溶媒の沸点

よりも低い場合も多く、生成物を単離するには溶媒をすべて蒸留除去したりする必要があるため、実験作業的にも困難であり、エネルギー的にもグリーンケミストリーの観点からは好ましくない。そこで、沸点の低い極性溶媒である1,4-ジオキサン $O(CH_2CH_2)_2O$ (沸点 101 °C) と無極性溶媒であるトルエン $C_6H_5CH_3$ (沸点 111 °C) を用いて反応を行った (eq. 4)。錯体 **1** または **3a** を用い、1,4-ジオキサンまたはトルエン中、80 °C で24時間、ベンジルアルコールの空気酸化反応を行ったところ、錯体 **1**、錯体 **3a** のいずれを用いた場合も、トルエン中で反応を行った時の方がベンズアルデヒドの収率が高かった。この理由は、1,4-ジオキサンの方が反応基質であるアルコールやルテニウム錯体の溶解性が高いものの、1,4-ジオキサンの酸素原子がルテニウムに配位し、反応が阻害されるためであると推測される。

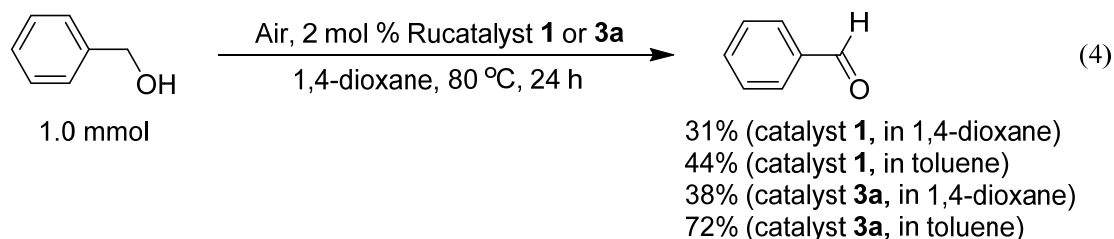


Table 1 に種々のアルコールの空気酸化を行った結果を示す。いずれの反応も、生成物はアルデヒドあるいはケトンのみであり、選択的に酸化反応が進行した。

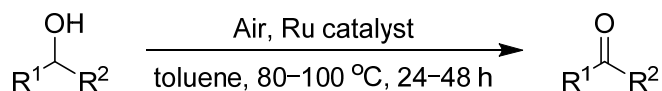
芳香族第一級アルコールであるベンジルアルコール $C_6H_5CH_2OH$ の空気酸化では、錯体 **1** の活性が最も高く、90 °C で24時間反応させると、ベンズアルデヒド C_6H_5CHO が92%収率で得られた。反応時間を48時間に延ばすと、収率は97%に向上した。また、80 °C で48時間反応させた場合にも、ベンズアルデヒドは96%収率で得られた。錯体 **2a**, **2b**, **3a** は、錯体 **1** よりやや活性が落ちるものの、90 °C で48時間反応させるとそれぞれ89%, 82%, 96%収率でベンズアルデヒドが得られた。錯体 **3b** を用いた場合には、反応を100 °Cで行うと収率71%でベンズアルデヒドが得られ、錯体 **2b** と同程度の活性があるものと推測される。反応温度を90 °Cに上げると、錯体 **1**, **2a**, **2b** を用いた場合には、収率も向上した。さらに反応温度を100 °Cに上げると、錯体 **2b** および **3a** を用いた場合には、収率は低下した。以上より、ベンジルアルコールの空気酸化は90 °Cで行うのが最適と考えられる。

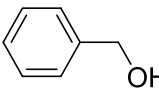
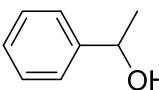
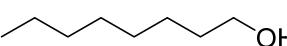
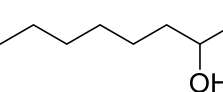
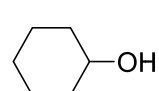
芳香族第二級アルコールである1-フェニルエタノール $C_6H_5CH(CH_3)OH$ の空気酸化では、錯体 **1** の活性が最も高く、90 °C で48時間反応させると、アセトフェノン $C_6H_5C(=O)CH_3$ が定量的に得られた。錯体 **2** および **3** は、錯体 **1** よりやや活性が落ちるが、高収率でアセトフェノンが得られた。ベンジルアルコールの場合と異なり、錯体 **2b** および **3a** を用いた場合には、反応温度を100 °Cに上げて、収率は向上した。なお、錯体 **2b** を用い、1,3,5-トリメチルベンゼンを溶媒として140 °Cで反応させると、アセトフェノンが99%収率で得られた。以上より、2-フェニルエタノールの空気酸化は、140 °C以下の範囲では、反応温度が高い方が収率が高いと思われる。

脂肪族第一級アルコールである1-オクタノール $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ の空気酸化においても、錯体 **1** の活性が最も高く、90 °C で48時間反応させると1-オクタナール $CH_3(CH_2)_6CHO$ が選択的に得られたものの、収率は47%であった。収率が低い理由の1つとして、ベンジルアルコールや1-フェニルエタノールの酸化反応では、生成物がベンゼン環と共役したカルボニル化合物が得られるのに対し、1-オクタノールの酸化により生成する1-オクタナールは共役化合物でないということが挙げられる。錯体 **2** および **3** は活性が低く、反応温度80 ~100 °C、24時間の反応で得られる生成物の収率は21~33%と低く、反応時間を48時間に延ばしても、収率はほとんど向上しなかった。錯体 **2b** を用いて140 °Cで反応させても、1-オクタナールの収率は27%と低く、反応温度を上げて収率の向上は見られなかった。

脂肪族第二級アルコールである2-オクタノール $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3$ の空気酸化も同様に、錯体 **1** の活性が最も高かったが、90 °C、48時間の反応で、2-オクタノン $CH_3(CH_2)_5C(=O)CH_3$ の収率は40%とあまり高く

Table 1. Ruthenium complex-catalyzed aerobic oxidation of alcohols to aldehydes or ketones.¹⁾



alcohol	Ru cat.	yield/% ²⁾					
		80 °C		80 °C		100 °C	
		24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
	1	44	96	92	97	—	—
	2a	72	—	78	89	—	—
	2b	52	—	69	82	57	71
	3a	—	—	84	96	41	49
	3b	—	—	—	—	58	71
benzyl alcohol							
	1	49	66	81	99	—	—
	2a	—	—	52	63	—	—
	2b	—	—	80	69	63	94
	3a	—	—	56	—	85	68
	3b	—	—	—	—	86	—
1-phenylethanol							
	1	25	34	39	47	—	—
	2a	29	—	33	34	—	—
	2b	24	—	25	27	23	26
	3a	—	—	25	—	24	25
	3b	—	—	—	—	21	—
1-octanol							
	1	34	38	34	40	—	—
	2a	—	—	12	14	15	17
	2b	—	—	20	28	20	24
	3a	—	—	17	—	19	24
	3b	—	—	—	—	35	33
2-octanol							
	1	26	30	30	—	—	—
	2a	—	—	16	16	—	—
	2b	—	—	16	18	13	—
	3a	—	—	9	—	18	—
	3b	—	—	13	—	15	—
cyclohexanol							

1) Alcohol, 1.0 mmol; Ru complex, 0.020 mmol (2 mol %), toluene, 1.0 mL; 80–100 °C; 24–48 h; in a test tube. 2) Determined by gas chromatography.

はなかった。この場合も、収率が低い理由の1つは、生成物の 2-octanone は共役化合物でないということが挙げられる。錯体 **2** および **3** は、活性が低く、反応温度 90~100 °C, 24 時間の反応で得られる生成物の収率は 12~35% と低く、反応時間を 48 時間に延ばしても、収率の向上はほとんど見られなかった。

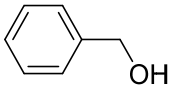
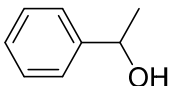
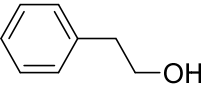
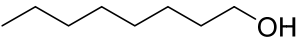
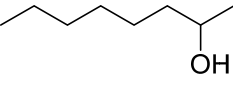
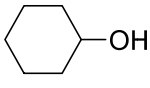
脂環式第二級アルコールであるシクロヘキサノール $\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHOH}}$ の空気酸化においても、錯体 **1** の活性が最も高かったが、90 °C, 24 時間の反応で、シクロヘキサノン $\overline{\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C=O}}$ の収率は 30% と低収率であった。錯体 **2** および **3** は活性が低く、アルコールの立体障害が大きくなったことが収率低下の原因である

と考えられる。

以上の結果から、空気雰囲気下でのルテニウム触媒のアルコールの空気酸化に対する活性は錯体 **1** が最も高く、錯体 **2** および **3** には大きな差は見られなかった。この理由は、錯体 **2** および錯体 **3** には窒素二座配位子である 2,2'-ピピリジンあるいは 1,10-フェナントロリンが配位しているため、触媒の安定性は高まるものの、

Table 2. Ruthenium complex-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes or ketones.¹⁾

$$\text{R}^1\text{CH(OH)R}^2 \xrightarrow[\text{toluene, 80-100 }^\circ\text{C, 6-18 h}]{\text{O}_2, \text{ Ru catalyst}} \text{R}^1\text{C(O)R}^2$$

alcohol	Ru cat.	temp/ $^\circ\text{C}$	yield/% ²⁾		
			6 h	12 h	18 h
	1	80	97	100	100
	2a	80	76	89	
	2b	80	65	80	91
	3a	80	66	71	76
	3b	80	73	83	87
benzyl alcohol					
	1	80	100	100	100
	2a	90	55	64	79
	2b	90	45	52	62
	3a	90	39	49	58
	3b	90	48	54	64
1-phenylethanol					
	1	90	90	—	—
	2b	100	96	—	—
	3a	100	96	—	—
	3b	100	97	—	—
2-phenylethanol					
	1	90	55	74	76
	2a	90	40	42	44
	2b	80	29	35	38
	3a	80	22	30	32
	3b	90	31	36	38
1-octanol					
	1	90	61	67	75
	2a	90	26	36	44
	2b	90	21	30	40
	3a	90	14	24	34
	3b	90	6	16	33
2-octanol					
	1	100	41	45	49
	2b	100	22	30	26
	3a	100	21	27	29
	3b	100	13	20	24
cyclohexanol					

1) Alcohol, 1.0 mmol; Ru complex, 0.020 mmol (2 mol %), toluene, 1.0 mL; 80–100 $^\circ\text{C}$; 24–48 h; in a 50 mL sealed tube connected oxygen balloon. 2) Determined by gas chromatography.

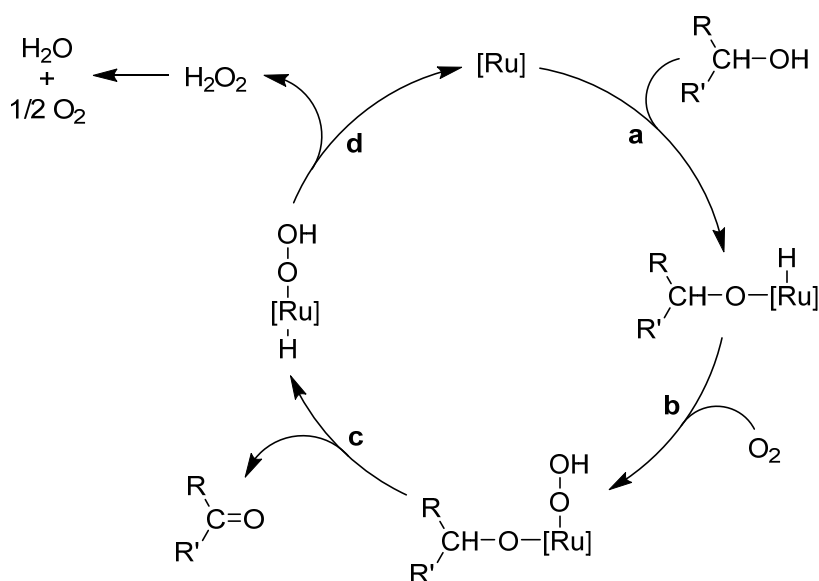
立体障害によりアルコールがルテニウムに配位できなかつたり、触媒の活性サイトを塞いでしまつたりするため、触媒活性が低くなつたと推測される。

次に、空気ではなく 1 atm の酸素雰囲気下で、種々のアルコールの酸化反応を行った。その結果を **Table 2** に示す。ベンジルアルコールおよび1-フェニルエタノールの酸化では、どのルテニウム触媒を用いた場合も、反応は短時間に進行し、それぞれベンズアルデヒドおよびアセトフェノンが高収率で得られた。2-フェニルエタノールの酸化反応では、生成物は共役アルデヒドではないが、2-フェニルアセトアルデヒドが高収率で得られた。1-オクタノールおよび2-オクタノールの酸化においても、錯体 **1** を用いた場合には1-オクタノールおよび2-オクタノンが 75%以上の高収率で得られた。シクロヘキサノールの酸化も、空気雰囲気下の時よりも短時間で進行し、シクロヘキサノンの収率も 49%まで向上した。

以上の結果から、酸化反応を酸素雰囲気下で行うと、予測された結果とはいえ、空气中よりも反応が速く、生成物の収率も高くなることが確認できた。なお、酸素中で行つた場合にも、アルデヒドあるいはケトン以外の生成物は確認できなかったことから、酸化反応は選択的に起こっていることが分かる。また、酸素雰囲気下で行う場合も加圧せずに 1 atm で酸化反応が進行したことは、グリーンケミストリーの観点からも、その意義は大きい。

5. 分子状酸素によるアルコールの酸化の反応機構

Scheme 2 に分子状酸素によるアルコールの酸化反応の考えられ得る触媒サイクルを示す。錯体 **1** と錯体 **2** および **3** との大きな違いは、錯体 **1** では電子不足のフマル酸ジメチルが 2 分子配位しているのに対し、錯体 **2** および **3** ではフマル酸ジメチルは 1 分子しか配位しておらず、その代わりに電子供与性の 2,2'-ビピリジンや 1,10-フェナントロリンが配位していることである。触媒活性の違いの要因はここにあると思われる。まず、アルコールがルテニウムに酸化的付加をしてアルコキシ錯体が生成する (step a)。アルコキシ錯体は、電子求引性配位子により安定化され、電子供与性配位子により不安定化すると推測される。そのため、フマル酸ジメチルがより多く配位し、窒素配位子の配位していない錯体 **1** の触媒活性が最も高いと思われる。次いで、酸素分子が Ru-H 結合に挿入し (step b)、 β -水素脱離によりアルデヒドまたはケトンが解離し (step c)、過酸化水素が還元的脱離して触媒活性種が再生する (step d)。脱離した過酸化水素は水と酸素に分解すると思われる。



Scheme 2. Plausible catalytic cycle for ruthenium complex catalyzed aerobic oxidation of alcohols.

6. まとめ

本研究では、グリーンサステイナブルケミストリーを指向したアルコールの空気酸化によるアルデヒドおよびケトンの合成について検討した。我々の研究グループで独自に開発した一連の新規ルテニウム(0)錯体を触媒として用いて検討したところ、空気中の酸素分子を酸化剤として、第一級アルコールからはアルデヒドを、第二級アルコールからはケトンを選択的に合成することに成功した。反応原料のアルコールに含まれる原子は、水素2原子を除きすべて目的生成物中に存在するため、原子効率も高い。副生成物は水だけであり、極めてクリーンな酸化反応である。

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, p.29 (1999).
- 2 Markó, I. E.; Giles, P. R.; Tsukazaki, C.; Chellé-Regnaut, M. I.; Urch, C. J.; Brown, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12661.
- 3 Hanyu, A.; Takezawa, E.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5557.
- 4 Dijkman, A.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *Chem. Commun.* **1999**, 1591.
- 5 Miyata, A.; Murakami, M.; Iie, R.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7067.
- 6 Nishimura, T.; Onoue, T.; Ohe, K.; Uemura, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6011.
- 7 Peterson, K. P.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3185.
- 8 ten Brink, G.-J.; Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A. *Science* **2000**, *287*, 1636.
- 9 Mitsudo, T.; Suzuki, T.; Zhang, S.-W.; Imai, D.; Fujita, K.; Manabe, T.; Shiotsuki, M.; Watanabe, Y.; Wada, K.; Kondo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1839.
- 10 Suzuki, T.; Shiotsuki, M.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Organometallics* **1999**, *18*, 3671.
- 11 Suzuki, T.; Shiotsuki, M.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4231.
- 12 (a) Shiotsuki, M.; Miyai, H.; Ura, Y.; Suzuki, T.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Organometallics* **2002**, *21*, 4960. (b) Ura, Y.; Sato, Y.; Shiotsuki, M.; Suzuki, T.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Organometallics* **2003**, *22*, 77. (c) Shiotsuki, M.; Suzuki, T.; Iida, K.; Ura, Y.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Organometallics* **2003**, *22*, 1332. (d) Ura, Y.; Shiotsuki, M.; Sadaoka, K.; Suzuki, T.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Organometallics* **2003**, *22*, 1863.
- 13 Kondo, T.; Tsunawaki, F.; Suzuki, T.; Ura, Y.; Wada, K.; Yamaguchi, S.; Masuda, H.; Yoza, K.; Shiro, M.; Mitsudo, T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 530.
- 14 Kondo, T.; Okada, T.; Suzuki, T.; Mitsudo, T. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 149.
- 15 (a) Shiotsuki, M.; Ura, Y.; Ito, T.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3168. (b) Tsujita, H.; Ura, Y.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Chem. Commun.* **2005**, 5100. (c) Tsujita, H.; Ura, Y.; Matsuki, S.; Wada, K.; Mitsudo, T.; Kondo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5160. (d) Kondo, T.; Takagi, D.; Tsujita, H.; Ura, Y.; Wada, K.; Mitsudo, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5958. (e) Kondo, T.; Yamamoto, K.; Takagi, D.; Shen, L.; Yoshida, Y.; Kimura, Y.; Toshimitsu, A.; Kuramoto, M.; Shiraki, Y. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1565.
- 16 Kondo, T.; Kimura, Y.; Kanda, T.; Takagi, D.; Wada, K.; Toshimitsu, A. *Green and Sustainable Chemistry* **2011**, *1*, 149.
- 17 In ref.16, it is described that Ru(cot)(dmfm)₂ showed no catalytic activity in either the absence or presence of a small amount of H₂O.