

ルイス酸添加をトリガーとしたシライミン配位子の解離により発生する配位不飽和ルテニウム二核錯体とハロゲン化アリールとの反応

(弘前大院理工¹・弘前大理工²)○葛西 晃平¹・米山 駿介²・太田 俊¹・岡崎 雅明¹

Generation of a coordinatively unsaturated diruthenium complex through the dissociation of a silanimine ligand, triggered by the addition of a Lewis acid, and its reaction with aryl halides (¹Grad. Sch. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ., ²Fac. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ.)

○Kohei Kasai,¹ Shunsuke Yoneyama,² Shun Ohta,¹ Masaaki Okazaki¹

We previously reported that the reaction of the silanimine complex **1** with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ as a Lewis acid in toluene led to the formation of a toluene-bridged diruthenium complex. This reaction involves the dissociation of one silanimine ligand and two hydrido ligands. In this study, we investigated the reaction of **1** with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in bromobenzene. Under mild conditions (40 °C, 20 h), the reaction resulted in the cleavage of the carbon-bromine bond, yielding complexes **2** and **3** in 23% and 14% yields, respectively (Scheme 1). Additionally, we examined the reaction of **1** with $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in various aryl halides, including dihalogenated derivatives, to evaluate the scope of this transformation.

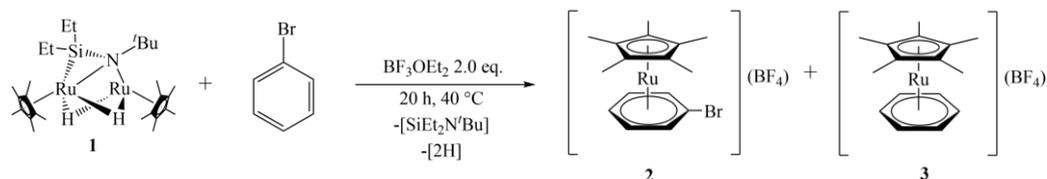
Keywords: Organometallic Chemistry; Activation of Small Molecules; Dinuclear Complex; Silanimine Complex

トルエンを溶媒として用いて、シライミン錯体 **1** とルイス酸として $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ とを反応させると、シライミン部位および二つの架橋水素が脱離し、トルエンが架橋配位したルテニウム二核錯体が生成し、架橋トルエンの芳香環では結合交替が見られた¹⁾。本研究では、ハロゲン化アリールを溶媒として用いて、シライミン錯体 **1** と $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ との反応を検討したところ、温和な条件下で炭素-ハロゲン結合の切断が観測されたので、以下報告する。

シライミン錯体 **1** のブロモベンゼン溶液に $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を二当量加え、40 °C で 20 時間反応させることで、錯体 **2** および錯体 **3** がそれぞれ収率 23% および 14% で生成した (Scheme 1)。錯体 **3** は、炭素-臭素結合が切断されベンゼンが η^6 配位したサンドイッチ構造をとっており興味深い。また、フルオロベンゼンを溶媒として用いて実験を行ったところ、同様な条件下で炭素-フッ素結合の切断が観測された。

本発表ではハロゲン二置換体を含めて、各種ハロゲン化アリールの活性化反応を同様な条件下で行ったので、併せて報告する。

Scheme 1.



- 1) Okazaki, M. *et al.*, *The 72nd Conference of Japan Society of Coordination Chemistry*, 1PD-15.