

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	三核ルテニウム錯体に垂直配位したアルキン配位子の骨格変換機構の 解明
Title(English)	
著者(和文)	天神林隆一
Author(English)	Ryuichi Tenjimbayashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6791号, 授与年月日:2007年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6791号, Conferred date:2007/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成十八年度 学位論文

三核ルテニウム錯体に垂直配位した
アルキン配位子の骨格変換機構の解明

東京工業大学大学院理工学研究科

応用化学専攻 鈴木寛治研究室

04D08060 天神林 隆一

**Elucidation of the Skeletal Rearrangement of
a Perpendicularly Coordinated Alkyne Ligand on
the Triruthenium Cluster**

Ryuichi Tenjimbayashi

目次

第1章	序論	1
第1節	三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 1 と炭化水素類との反応	3
第2節	カルボニルクラスターにおけるアルキン錯体の研究	7
第3節	本研究の目的	14
第2章	アルキン配位子の動的挙動におよぼす置換基の電子的影響	15
第1節	緒言	17
第2節	フェニルアセチレン配位子の動的挙動におよぼす置換基の電子的影響	19
第3節	アルキン配位子の動的挙動におよぼす置換基の電子的影響	23
第3章	プロトン化を利用したアルキン配位子の骨格変換反応	33
第1節	緒言	35
第2節	$\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体のプロトン化反応	38
第3節	カチオン性 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体と一酸化炭素との反応	49
第4節	カチオン性 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体の加熱による骨格変換反応	52
第5節	水素化反応	70
第4章	$\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体と μ_3 -ピリリデン錯体の平衡を利用した反応	73
第1節	緒言	75
第2節	$\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体と一酸化炭素やトリメチルホスフィンとの反応	76
第3節	二酸化炭素との反応	82
第5章	総括	97
	実験項	105

第1章

序論

第1章 序論

第1節 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** と炭化水素類との反応

不均一系触媒は、高い活性を有しており生成物との分離が容易であることから、今日の化学工業の発展において大きな役割を担っている。固体触媒の反応の特徴は、複数の活性点による多点相互作用と、基質と金属表面間の多電子移動に基づくと考えられている。固体触媒は優れた反応活性を示すが、反応に高い温度が必要であることや、目的生成物への反応選択性がしばしば問題となる。他方、均一系触媒では精密に配位子を設計することによって高選択的に目的生成物を得ることができるが、C-H あるいは C-C 結合の切断が関与する反応に適用することは難しい。このような状況を踏まえ、所属研究室ではこれまでに多金属中心による協同効果と配位子による反応場の制御が可能なクラスター触媒に向けた研究を展開してきた。¹

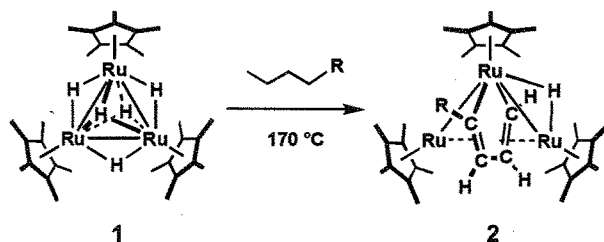
所属研究室ではこれまでに *multimetallc activation* が可能なクラスターとして、Cp 系支持配位子を有するポリヒドリドクラスターの系統的な合成法を検討し、二核から五核に至る一連のポリヒドリドクラスターの合成^{1a-f} や二核および三核ルテニウムクラスターへの架橋配位子の導入による反応場の電子状態制御、^{1g-q} 電荷の制御を目的としたアニオンクラスターの合成、^{1r} ルテニウムクラスター系以外への展開として異種金属クラスターの合成^{1s-z} を達成してきた。

特に三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})_2$ (**1**, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) の反応は詳細に検討されてきた。錯体 **1** はアルカン、アルケン、アルキンといった様々な種類の炭化水素化合物と反応し、多金属中心の協同的な働きにより効果的に基質を活性化する能力を有することが明らかにされた。² 化学的に不活性なアルカンとも反応し、直鎖のアルカンからは *closo* 型ル

¹ (a) Ohki, Y.; Uehara, N.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4085-4087. (b) Ohki, Y.; Uehara, N.; Suzuki, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 59-64. (c) Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87. (d) 大木 靖弘, 学位論文, 東京工業大学(2002). (e) 上原 直樹, 学位論文, 東京工業大学(2006). (f) 西牟田直子, 修士論文, 東京工業大学(2007). (g) Omori, H.; Suzuki, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1989**, *8*, 2270-2272. (h) Tada, K.; Oishi, M.; Suzuki, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 2422-2424. (i) Ohki, Y.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2994-2997. (j) 福山 武, 修士論文, 東京工業大学(1991). (k) 多田 賢一, 学位論文, 東京工業大学(1997). (l) Okamura, R.; Tada, K.; Matsubara, K.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 4772-4774. (m) 松原 公紀, 修士論文, 東京工業大学(1995). (n) 大崎 彰子, 修士論文, 東京工業大学(1998). (o) 川上 公徳, 修士論文, 東京工業大学(2001). (p) 岡村 玲, 学位論文, 東京工業大学(2002). (q) 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学(2004). (r) 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学(2003). (s) Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 2420-2422. (t) Shima, T.; Ito, J.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 10-12. (u) Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 3939-3945. (v) Ito, J.; Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2006**, *25*, 1333-1336. (w) 島 隆則, 学位論文, 東京工業大学(2001). (x) 杉村 ゆみ, 修士論文, 東京工業大学(2001). (y) 加藤 剛史, 修士論文, 東京工業大学(2002). (z) 伊藤 淳一, 学位論文, 東京工業大学(2004).

² (a) Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779-10780. (b) Inagaki, A.;

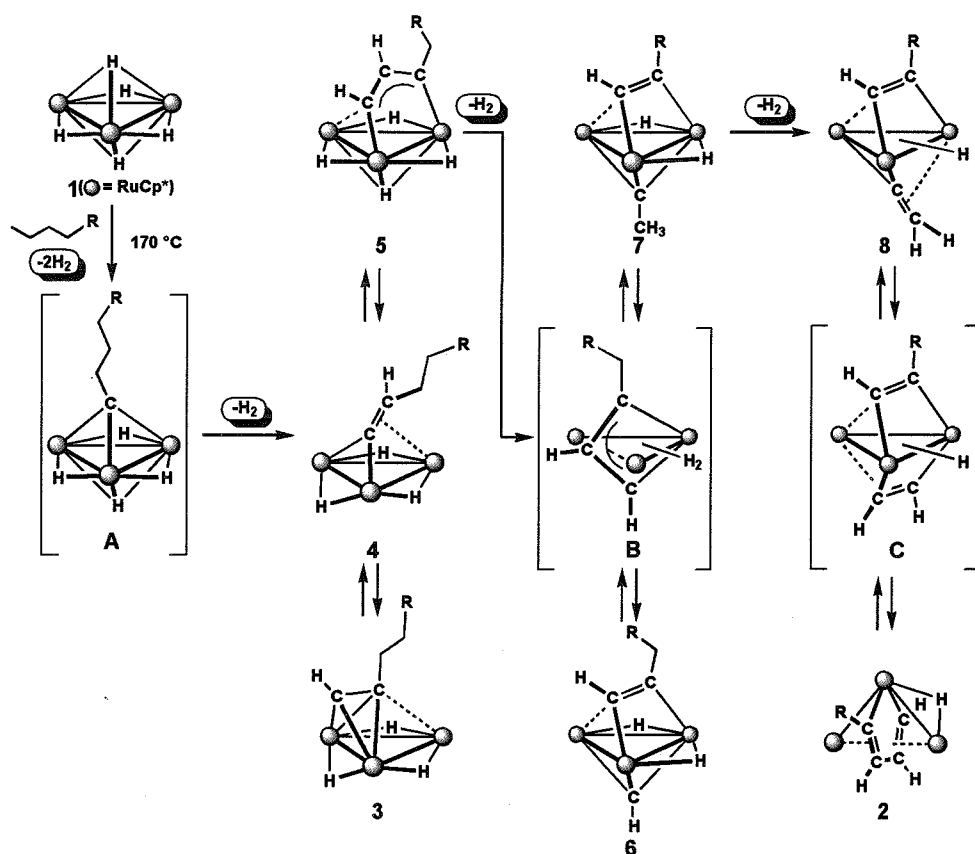
テナシクロペンタジエン錯体 **2** がほぼ定量的に得られる (Eq. 1-1)。^{2d,e} 本反応は、アルカンを原料とした選択的な化学変換反応を設計する上で重要な反応である。これまでの研究の結果から、錯体 **1** と直鎖のアルカンとの反応に対しては Scheme 1-1 に示すような機構が提案されている。³ 反応の第一段階では、アルカンの末端 C-H 結合の酸化的付加によって μ_3 -アルキリジン錯体 **A** が生成する。アルカン活性化の反応条件ではこの錯体は不安定であり、速やかに β 水素脱離と H_2 の解離が進行して μ_3 -ビニリデン錯体 **4** に変換される。錯体 **4** は加熱条件下で垂直配位型アルキン錯体 **3**、 μ_3 -ジルテナアリル錯体 **5** と平衡状態になり、錯体 **5** から水素分子が脱離することによりさらに骨格変換反応が進行する。このような多段階におよぶ配位子の変換反応を経て、熱力学的に安定な錯体 **2** が生成すると考えられている。骨格変換の反応機構を詳細に研究することによって、水素分子の脱離による不飽和サイトの発生が不可逆的な骨格変換を誘起していることが示唆された。



Eq. 1-1

Takaya, Y.; Takemori, T.; Suzuki, H. Tanaka, M.; Haga, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 625-626. (c) Takemori, T.; Inagaki, A.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1762-1763. (d) Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404-406. (e) Suzuki, H.; Inagaki, A.; Matsubara, K.; Takemori, T. *Pure. Appl. Chem.* **2001**, *73*, 315-318. (f) Takao, T.; Kakuta, S.; Tenjimbayashi, R.; Takemori, T.; Murotani, E.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6090-6093. (g) Takao, T.; Takaya, Y.; Murotani, E.; Tenjimbayashi, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6094-6096. (h) 高谷 佳輝, 修士論文, 東京工業大学 (1994). (i) 室谷 英介, 修士論文, 東京工業大学 (2000). (j) 高尾 昭子, 学位論文, 東京工業大学 (2000). (k) 竹森 利郁, 学位論文, 東京工業大学 (2001).

³ (a) Matsubara, K.; Inagaki, A.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7421-7422. (b) 守谷 誠, 学位論文, 東京工業大学 (2005).



Scheme 1-1. 錯体1とアルカンとの反応の推定反応機構.

このアルカン活性化反応の中間体として観察される垂直配位型アルキン錯体**3**は、錯体**1**とアルカン以外の炭化水素化合物との反応においても生成する。錯体**1**とスチレンとの室温下での反応では、 μ_3 -スチリリデン錯体**4a**が生成した後に異性化し、 $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン錯体**3a**が生成する (Eq. 1-2)。^{2k} また、錯体**1**とフェニルアセチレンとの反応では、室温下で速やかに錯体**3a**が生成する (Eq. 1-3)。²⁸ 一方、錯体**1**と1,3-ヘキサジエンとの反応では、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-1-エチルジメタロアリル}$ 錯体**5b**が生成し、**5b**の加熱反応によって $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-1-ヘキセニリデン}$ 錯体**4b**へと異性化した後に、 $\mu_3(\perp)\text{-1-ヘキシン}$ 錯体**3b**が生成することが確認されている (Eq. 1-4)。^{2k} このように錯体**1**とほとんどすべての種類の炭化水素化合物との反応において錯体**3**の生成が観察される。以上からも分かるように $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体**3**は三核ルテニウム錯体に用いた炭化水素類との反応において重要な役割を担っており、この錯体を介してアルカン、アルケン、アルキン、ジエンの相互変換の可能性が示された (Figure 1-1)。ここで、水素分子の脱離や各段階の平衡を支配している要因を明らかにすることによって平衡を制御し、炭化水素類を原料とした新しい反応が見出されることが期待される。

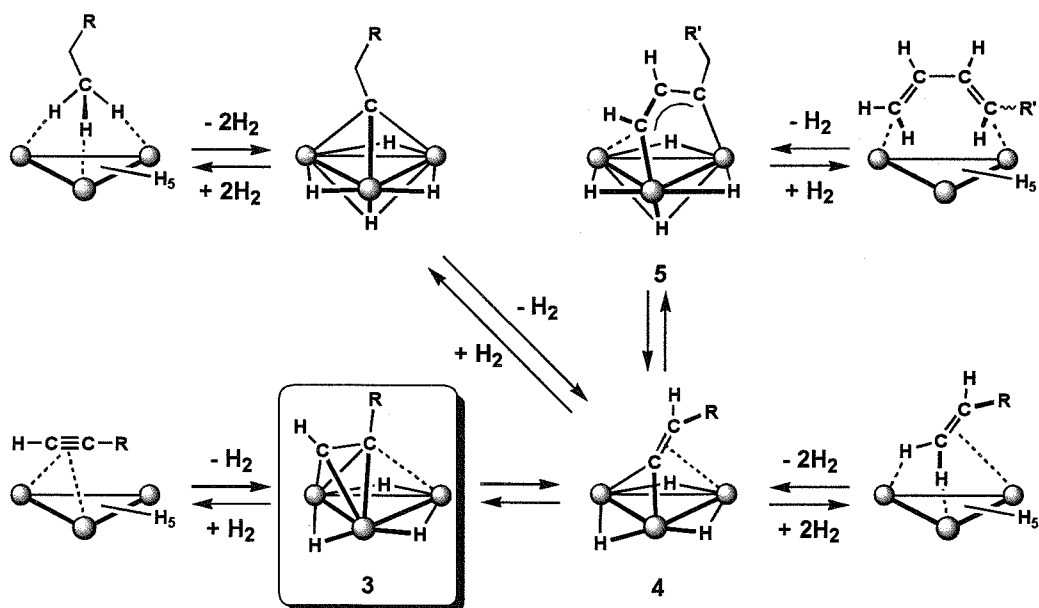
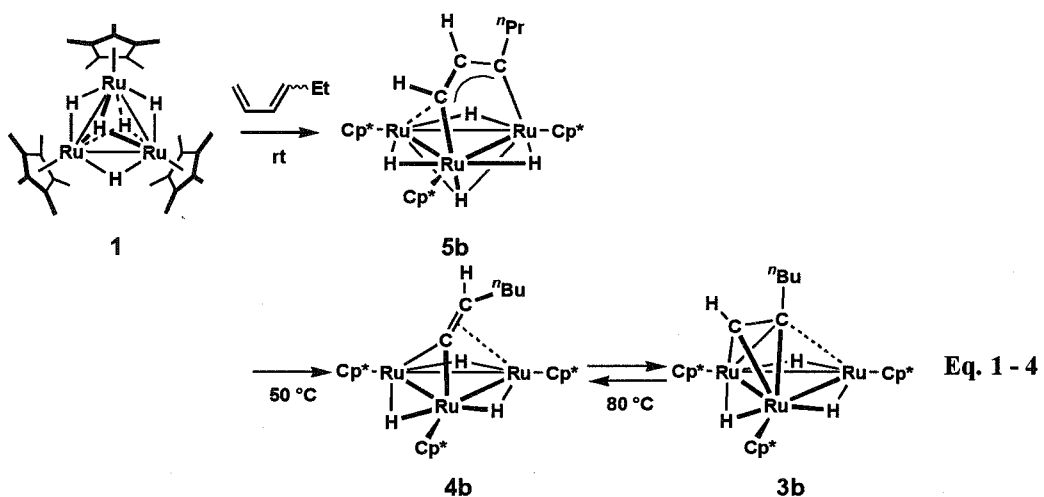
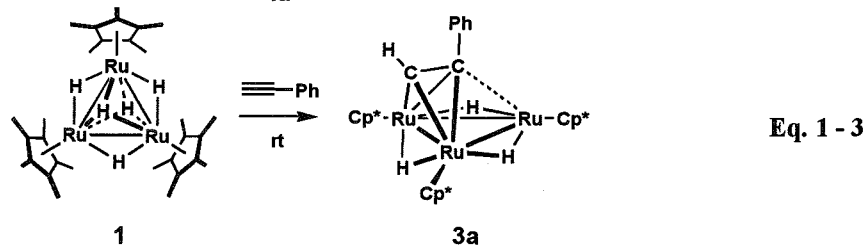
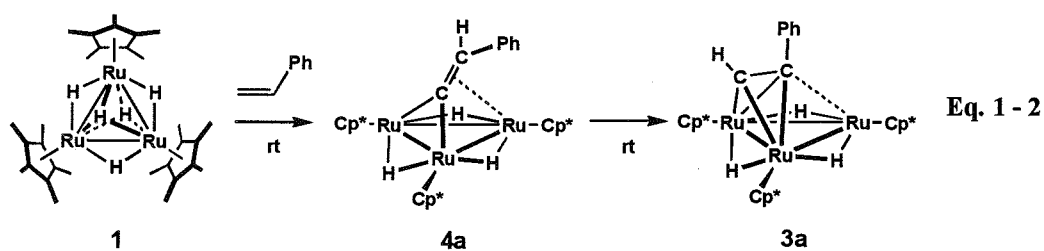


Figure 1 - 1. 錯体 3 を介した炭化水素類の相互変換の可能性.

第2節 カルボニルクラスターにおけるアルキン錯体の研究

カルボニルクラスターにおけるアルキン錯体は、固体表面のアセチレン吸着種のモデルと考えられ、⁴ 詳細に研究が行なわれてきた。⁵ 三核クラスターにおいてアルキン配位子の配位様式には、一つの金属結合に対して $C\equiv C$ 結合が平行に配位した平行配位型と垂直に配位した垂直配位型が存在する。多面体骨格電子対理論 (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory; PSEP) によると、垂直配位型アルキン配位子を有する三核錯体は閉じた三角面多面体の *closo* 型と考えられ、平行配位型アル

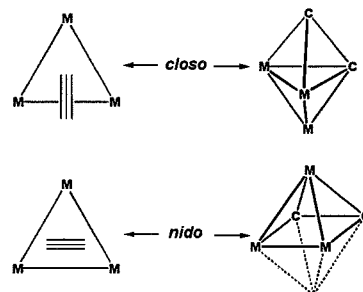


Figure 1 - 2. *closo* 型錯体と *nido* 型錯体

キン錯体は *closo* 型から一つ頂点を失った *nido* 型と考えることができる (Figure 1 - 2)。⁶ 平行配位型および垂直配位型アルキン錯体の例を Table 1 - 1 と Table 1 - 2 にまとめた。アルキン炭素間距離は平行配位型では 1.33-1.47 Å、垂直配位型では 1.35-1.44 Å であり、配位様式の違いによって $C\equiv C$ 結合距離に大きな差は見られない。

これまでに報告されている錯体数の違いから、垂直配位型に比べ平行配位型の方が熱力学的に安定であることが示唆された。平行配位型錯体の骨格電子対は 7 となり、33 kcal mol⁻¹ の安定化が得られるが、垂直配位型では骨格電子対は 6 であるため 15 kcal mol⁻¹ しか安定化されない。そのために平行配位型の方が安定に生成すると述べられている。⁶ このような考察は、拡張 Hückel 法を用いた理論計算によっても支持されている。⁷

⁴ (a) Muetterties, E. L. *Science*, **1977**, *196*, 839-848. (b) Muetterties, E. L.; Rhodin, T. N.; Band, E.; Brucker, C. F.; Pretzer, W. R. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91-137. (c) Zaera, F. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2651-2693.

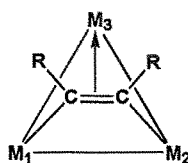
⁵ (a) Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 204-239. (b) Deabate, S.; Giordano, R.; Sappa, E. *J. Clust. Sci.* **1997**, *8*, 407-459.

⁶ Wade, K. In "Transition Metal Clusters"; Johnson, B. F. G., Ed. Wiley: New York, **1980**; p 193.

⁷ Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y.; Lissillor, R.; McGlinchey, M. J.; Jaouen, G. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 218-224.

Table 1 - 1. 平行配位型アルキン錯体の主な結合長 (Å).

Clusters	M ₁ -M ₂	M ₂ -M ₃	M ₁ -M ₃	C-C	Ref.
(CpNi) ₂ Fe(CO) ₃ (C ₂ H ₂)	2.395(2)	2.391(2)	2.396(2)	1.334(18)	8
(CpNi) ₂ Fe(CO) ₃ (C ₂ Ph ₂)	2.381(5)	2.388(4)	2.404(4)	1.34(2)	9
(CpNi) ₂ Ru(CO) ₃ (C ₂ Ph ₂)	2.418(4)	2.496(3)	2.418(4)	1.40(3)	9
(CpNi)CoFe(CO) ₆ (C ₂ Et ₂)	2.494(1)	2.402(1)	2.432(1)	1.371(7)	9
(CpNi)CoFe(CO) ₅ (PPh ₃)(C ₂ Ph ₂)	2.390(4)	2.467(4)	2.486(4)	1.34(2)	10
(CpNi)CoRu(CO) ₆ (C ₂ Ph ₂)	2.565(1)	2399(1)	2560(1)	1377(9)	10
(CpNi)CoOs(CO) ₆ (C ₂ Ph ₂)	2.570(1)	2.5865(5)	26875(5)	1.370(3)	10
Co ₂ Ru(CO) ₉ (C ₂ Ph ₂)	2.4535(5)	2.5865(5)	2.6875(5)	1370(3)	10
[(CpNi)Fe ₂ (CO) ₆ (C ₂ Ph ₂)] [NiPMe ₃ Cp]	2.506(1)	2.453(1)	2.474(1)	1.383(7)	11
Co ₂ Fe(CO) ₉ (C ₂ Et ₂)	2.479(1)	2489(1)	2576(1)	137(1)	12
Os ₃ (CO) ₉ (PPh ₃)(C ₂ Et ₂)	2.734(1)	2.847(1)	2.890(1)	1.393(15)	13
Os ₃ (CO) ₆ (C ₆ H ₆)(C ₂ Me ₂)	2.791(1)	2.708(1)	2.832(1)	1.44(2)	14
(CpW) ₂ Os(CO) ₇ [C ₂ (C ₆ H ₄ Me) ₂]	2.836(2)	2.857(1)	3.158(1) ^{W-W}	1.46(3)	15
	2.871(1)	2.987(1)	2.987(1) ^{Os-W}	1.42(3)	
(CpW) ₂ Os(CO) ₇ [C ₂ (C ₆ H ₄ Me) ₂]	2.863(2)	2.839(2)	3.159(2) ^{W-W}	1.47(3)	16
	3.017(2)	2.876(2)	2.981(2) ^{Os-W}	1.43(3)	
Pt ₂ (PPh ₃) ₂ Os(CO) ₃ (C ₂ Me ₂)	2.664(2)	2.669(2)	3.033(2)	1.40(1)	17
Os ₃ (CO) ₇ (PBu ₃)(dppm)(C ₂ Ph ₂)	2.783(1)	2774(1)	2885(1)	1.38(2)	18
H ₂ Ru ₃ (CO) ₉ (C ₂ Ph ₂)	2.734(2)	2.829(2)	3.008(2)	1388(8)	19
H ₂ Ru ₃ (CO) ₉ (MeC ₂ OMe)	2.743(1)	2.827(1)	2.797(1)	1.402(8)	20
H ₂ Ru ₃ (CO) ₉ (HC ₂ OEt)	2.824(2)	2.770(2)	3.006(2)	1.40(5)	21
H ₂ Ru ₃ (CO) ₇ (PPh ₃) ₂ (C ₂ Et ₂)	2.889(2)	2.757(2)	2.993(2)	1.342(11)	22
H ₂ Ru ₃ (CO) ₆ (PPh ₃) ₃ (C ₂ Et ₂)	2.891(1)	2.744(1)	3.077(1)	1.368(10)	22
H ₂ Ru ₃ (CO) ₇ (dppm)C ₈ H ₉	2.852(1)	2.728(1)	3.020(1)	1.37(1)	23
H ₂ Ru ₃ (CO) ₈ (HC ₂ C ₆ H ₄ PPh ₂)	2.731(1)	2.874(1)	3.021(1)	1.44(3)	24
	2.7497(4)	2.871(1)	3.016(1)	—	
HRu ₃ (CO) ₉ [PhC ₂ (CN ^t Bu)]	2.7497(4)	2.7372(4)	2.9644(5)	1.415(3)	25
H ₂ Ru ₃ (CO) ₉ (C ₂ Me ₂)	2.858(1)	2.763(1)	3.013(1)	1.434(4)	26
Fe ₃ (CO) ₁₀ [C ₂ (CH ₂ OMe) ₂]	2.665(1)	2.534(1)	2.534(1)	1.349(6)	27
Ru ₃ (CO) ₁₀ (C ₂ Me ₂)	2.7271(7)	2.7092(6)	2.8304(7)	—	28
	2.7213(6)	2.7092(6)	2.8186(7)	1.359(7)	
Ru ₃ (CO) ₈ (PMe ₂ Ph) ₂ [C ₂ (COOMe) ₂]	2.717(1)	2.720(1)	2.817(1)	1.379(7)	29
Ru ₃ (CO) ₇ (C ₂ Ph ₂)([2,2]paracyclophane)	2.6969(13)	2.6957(12)	2.8006(13)	1.409(13)	30



⁸ Sironi, A.; Gervasio, G.; Sappa, E. *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 535-549.

⁹ Sappa, E.; Lanfredi, A. M. M.; Tripicchio, A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, C65-C70.

¹⁰ (a) Einstein, F. W. B.; Tyers, K. G.; Tracey, A. S.; Sutton, D. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1631-1640. (b) Einstein, F. W. B.; Freeland, B. H.; Tyers, K. G.; Sutton, D.; Waterous, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 371-372.

¹¹ (a) Bruce, M. I.; Rodgers, J. R.; Snow, M. R.; Wong, F. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1285-1287. (b)

Aime, S.; Milone, L.; Osella, D.; Tiripicchio, A.; Lanfredi, A. M. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 501-505.

¹³ Rosenberg, E.; Novak, J. B.; Gellert, R. W.; Aime, S.; Gobetto, R.; Osella, D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 163-185.

¹⁴ Braga, D.; Grepioni, F.; Johnson, B. F. G.; Parisini, E.; Martinelli, M.; Gallop, M. A.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 807-812.

¹⁵ Shapley, J. R.; Park, J. T.; Churchill, M. R.; Bueno, C.; Wasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7385-7387.

¹⁶ Busetto, L.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Mills, R. M.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1101-1103.

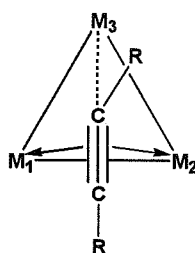
Table 1 - 1. (Continued)

Clusters	M ₁ -M ₂	M ₂ -M ₃	M ₁ -M ₃	C-C	Ref.
Os ₃ (CO) ₁₀ C ₂ Ph ₂	2.711(1)	2.844(1)	2.883(1)	1.439(10)	31
Os ₃ (CO) ₁₀ C ₂ Et ₂	2.755(1)	2.763(1)	2.832(1)	1.378(3)	32
Os ₃ (CO) ₈ (dppm)(C ₂ Me ₂)	2.758(1)	2.766(2)	2.810(1)	1.41(4)	33
Os ₃ (CO) ₈ (dppm)[C ₂ (CF ₃) ₂]	2.785(2)	2.790(2)	2.818(2)	1.36(4)	33
Os ₃ (CO) ₁₀ [C ₂ (COOMe) ₂]	2.722(1)	2.802(1)	2.850(1)	1.53(2)	34
(CpRh) ₃ (μ-CO)[C ₂ (C ₆ F ₅) ₂]	2.672(1)	2.599(1)	2.588(1)	1.39(1)	35
(CpNi)(CpRu)Ru(CO) ₄ (C ₂ H ₂)	2.550(3)	2.712(3)	2.553(2)	1.383(7)	36
(CpRu) ₂ Fe(CO) ₅ (C ₂ H ₂)	2.676(1)	2.672(1)	2.676(1)	1.412(7)	37
(CpRu) ₂ Ru(CO) ₅ [C ₂ (CF ₃) ₂]	2.705(1)	2.728(1)	2.852(1)	1.413(5)	37
(CpCo)(CpRh)Ru(CO) ₄ [C ₂ (CF ₃) ₂]	2.69	2.61	2.72	—	38
(CpRh)(μ ₃ -CO)(C ₂ Ph ₂)	2.655(1)	2.638(1)	2.674(1)	1.39(1)	35
(CpRh) ₂ Rh(CO)(O ₂ CMe ₃ CHMe ₃)[C ₂ (CF ₃) ₂]	2.654(1)	2.692(1)	2.635(1)	1.413(8)	39
Os ₃ (CO) ₉ (CH ₂)(C ₂ Ph ₂)	2.736(1)	2.738(1)	2.765(1)	1.413(8)	40
Fe ₃ (CO) ₈ (C ₂ Ph ₂) ₂	2.457(5)	2.469(5)	2.592(5)	1.39(3)	41
Ru ₃ (CO) ₈ (C ₂ Ph ₂) ₂	2.6566(6)	2.6646(7)	2.7264(7)	1.401(5)	28
Os ₃ (CO) ₇ (C ₂ Ph ₂) ₂ (C ₂ Ph)	2.744(2)	2.814(2)	2.680(2)	1.33(3)	42
(CpW)Re ₂ (CO) ₈ (μ ₃ -SPh)(HC ₂ Ph)	2.926(1)	2.967(1)	4.620(2)	1.42(2)	43
[(μ-Cl)Ru ₃ (CO) ₉ (C ₂ Ph ₂)] [PPN]	2.777(1)	2.775(1)	3.659(1)	1.412(8)	28
(H)(PPh ₂)Ru ₃ (CO) ₉ (C ₂ Ph ₂)	2.908(1)	2.813(1)	3.838(1)	1.415(11)	44
Pt ₃ (CO)(dppm) ₃ [HC ₂ (OEt)]	2.623(1)	3.205(1)	3.462(1)	1.38(2)	45

- ¹⁷ Farrugia, L. J.; Howard, J. A. K.; Mitprachachon, P.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 162-170.
- ¹⁸ (a) Clucas, J. A.; Dolby, P. A.; Harding, M. M.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1829-1831. (b) Harding, R. A.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 117-123.
- ¹⁹ Cauzzi, D.; Giordano, R.; Sappa, E.; Tripicchio, A.; Camellini, M. T. *J. Cluster Sci.* **1993**, *4*, 279-296.
- ²⁰ Churchill, M. R.; Fetting, J. C.; Keister, B. J.; See, R. F.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1985**, *4*, 2112-2116.
- ²¹ Deeming, A. J.; Kabir, S. E.; Nuel, D.; Powell, N. I. *Organometallics* **1989**, *8*, 717-722.
- ²² Paw, W.; Lake, C. H.; Churchill, M. R.; Keister, B. *Organometallics* **1995**, *14*, 3768-3782.
- ²³ Bruce, M. I.; Hinchliffe, J. R.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *495*, 141-148.
- ²⁴ Bruce, M. I.; Nicholson, B. K.; Williams, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 69-78.
- ²⁵ MacLaughlin, S. A.; Johnson, J. P.; Taylor, N. J.; Carty, A. J.; Sappa, E. *Organometallics* **1983**, *2*, 352-355.
- ²⁶ Aime, S.; Bertocello, R.; Busetti, V.; Gobetto, R.; Granzzi, G.; Osella, D. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4004-4011.
- ²⁷ Lentz, D.; Renter, M. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 773-775.
- ²⁸ Rivomanana, S.; Lavigne, G.; Lugan, N.; Bonnet, J.-J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2285-2297.
- ²⁹ Bruce, M. I.; Humphrey, P. A.; Miyamae, H.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 431-437.
- ³⁰ Blake, A. J.; Dyson, P. J.; Ingham, S. L.; Johnson, B. F. G.; Martin, C. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 862-868.
- ³¹ (a) Tachikawa, M.; Shapley, T. R.; Pierpont, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7172-7174. (b) Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 636-639.
- ³² Rosenberg, E.; Novak, J. B.; Gellert, R. W.; Aime, S.; Gobetto, R.; Osella, D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, 163-185.
- ³³ Brown, M. P.; Dolby, P. A.; Harding, M. M.; Mathews, A. J.; Smith, A. K.; Osella, D.; Arbrun, M.; Gobetto, R.; Raithby, P. R.; Zanello, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 827-834.
- ³⁴ Deeming, A. J.; Senior, A. M. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 177-188.
- ³⁵ Trihn-Toan; Broach, P. W.; Gardner, S. A.; Rausch, M. R.; Dahl, L. F. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 279-289.
- ³⁶ Sappa, E.; Tripicchio, A.; Camellini, M. T. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 175-184.
- ³⁷ Adams, K. J.; Barker, J. J.; Charmant, J. P. H.; Ganter, C.; Klatt, G.; Knox, S. A. R.; Orpen, A. G.; Ruile, S. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 477-484.
- ³⁸ Takats, J. *J. Cluster Sci.* **1992**, *3*, 479-488.
- ³⁹ Dickson, R. S.; Paravagna, O. M. *Organometallics* **1991**, *10*, 721-729.
- ⁴⁰ Clauss, A. D.; Shapley, J. R.; Wilson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7387-7388.
- ⁴¹ Dodge, R. P.; Shomaker, V. J. *Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 274-284.
- ⁴² Ferraris, G.; Gervasio, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1933-1936.

Table 1 - 2. 垂直配位型アルキン錯体の主な結合長 (Å).

Clusters	M ₁ -M ₂	M ₂ -M ₃	M ₁ -M ₃	C-C	Ref.
Fe ₃ (CO) ₉ (C ₂ Ph ₂)	2.501(9)	2.480(10)	2.579(11)	1.41(2)	46
Fe ₃ (CO) ₉ (C ₂ Et ₂)	2.4749(5)	2.4734(5)	2.56666(5)	1.391(4)	47
(CpMo) ₂ Fe(CO) ₆ [(C ₂ C ₆ H ₄ Me) ₂]	2.764(1)	2.761(1)	2.732(1)	1.399(4)	48
(CpW) ₂ Fe(CO) ₆ [(C ₂ C ₆ H ₄ Me) ₂]	2.745(1)	2.747(1)	2.731(1)	1.399(3)	49
(CpMo) ₂ Fe(CO) ₅ (O)[(C ₂ C ₆ H ₄ Me) ₂]	2.677(1)	2.848(1)	2.747(2)	1.441(11)	49
CpFe ₂ Mo(CO) ₅ (HC ₂ Ph)	2.777(1)	2.568(1) ^{Fe-Fe}	2.625(1)	1.414(7)	50
CpFe ₂ W(CO) ₅ (HC ₂ Ph)	2.786(1)	2.567(2) ^{Fe-Fe}	2.627(1)	1.41(1)	50
RuFe ₂ (CO) ₉ (C ₂ Ph ₂)	2.564(2)	2.582(3)	2.588(3)	1.41(2)	51
Ru ₃ (CO) ₇ (dppm)(C ₂ Ph ₂)	2.6683(6)	2.6520(6)	2.8120(7)	1.406(9)	52
Ru ₃ (CO) ₆ (μ-H)(dppm)(^t BuC ₂ Ph)	2.7311(4)	2.8936(4)	2.8716(4)	1.35(5)	53
Os ₃ (CO) ₇ (dppm)(C ₂ Ph ₂)	2.689(1)	2.680(1)	2.850(1)	—	54
Os ₃ (CO) ₆ (dppm)P(OMe) ₃ (C ₂ Ph ₂)	2.684(2)	2.6972(2)	2.865(2)	1.39(2)	55

⁴³ Peng, J.-J.; Peng, S.-M.; Lee, G. H.; Chi, Y. *Organometallics* **1995**, *14*, 626-633.⁴⁴ MacLaughlin, S. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 392-399.⁴⁵ Muir, L. M.; Muir, K. W.; Rashidi, D.; Shoettel, G.; Puddephat, R. *Organometallics* **1991**, *10*, 1719-1727.

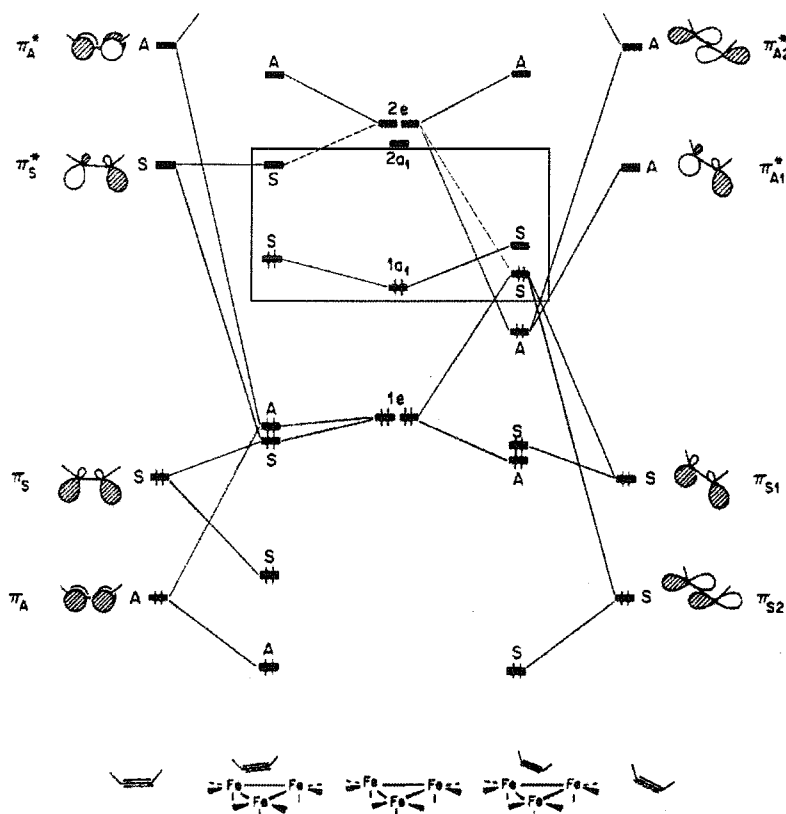


Figure 1 - 3. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ とアセチレンの軌道相関図 (左: 垂直配位型, 右: 平行配位型).^{56a}

配位飽和な 48 電子錯体ではアルキン配位子は平行配位型をとり易く、配位不飽和な 46 電子錯体では垂直配位型をとり易い。⁵⁶ Hoffmann らは、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ フラグメントとアセチレンとの軌道相関図を用いてこれを説明している (Figure 1 - 3)。^{56a} $\text{Fe}_3(\text{CO})_3$ と C_2H_2 とにより形成される 46 電子錯体では、アセチレンの π^* 軌道と金属フラグメントの $1e$ 軌道との対称性が合う、垂直配位型の方が安定であるが、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_3$ と $(\text{C}_2\text{H}_2)^{2-}$ とにより形成される 48 電子錯体では、垂直配位型で LUMO にあたる π^*_s 軌道に電子が収容されることになるため、垂直配位型の方が不安定に

⁴⁶ Blount, J. F.; Dahl, L. F.; Hoogzand, C.; Hubel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 292-301.

⁴⁷ Carty, A. J.; Taylor, N. J.; Sappa, E. *Organometallics* **1988**, *7*, 405-409.

⁴⁸ Garcia, M. E.; Jeffrey, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1209-1214.

⁴⁹ Busetto, L.; Jeffery, J. C.; Mills, R. M.; Stone, F. G. A.; Went, M. J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 101-109.

⁵⁰ Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K.; Solan, G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1671-1677.

⁵¹ Busetti, V.; Granozzi, G.; Aime, S.; Gobetto, R.; Osella, D. *Organometallics* **1984**, *3*, 1510-1515.

⁵² Rivomanana, S.; Mongin, C.; Lavigne, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 1195-1207.

⁵³ Bruce, M. I.; Humphrey, P. A.; Skepton, B. W.; White, A. H.; Costuas, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 479-489.

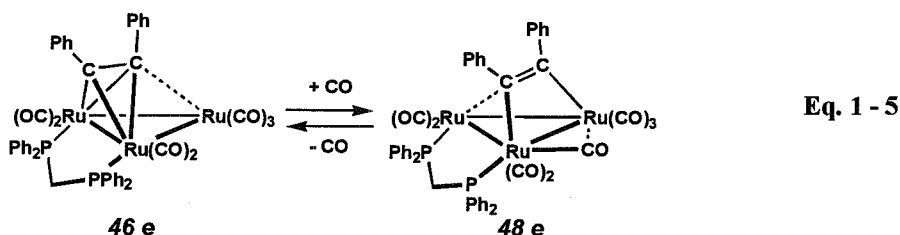
⁵⁴ Harding, R. A.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 117-123.

⁵⁵ Clucas, J. A.; Dolby, P. A.; Harding, M. M.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1829-1831.

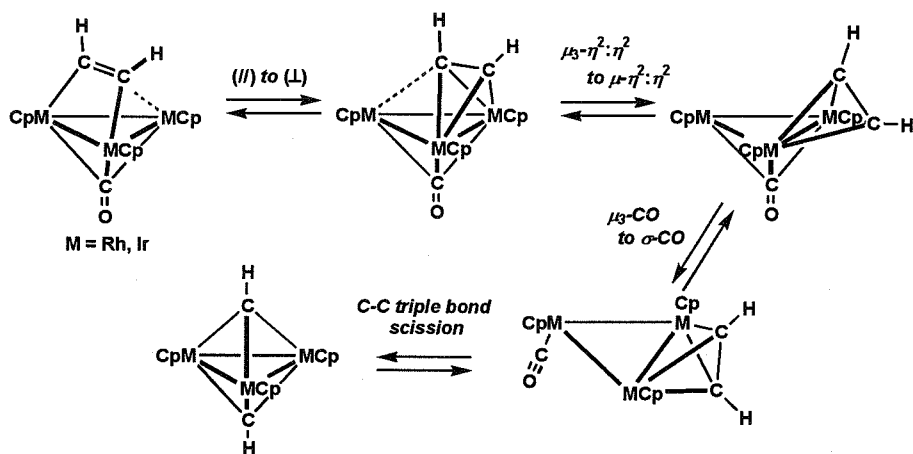
⁵⁶ (a) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3456-3467. (b) Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y.; Lissillor, R.; McGlinchey, M. J.; Jaouen, G. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 218-224.

なると述べている。

電気化学的還元や 2 電子供与配位子との反応においてこのようなアルキン配位子の配位様式の変換反応が確かめられている。例えば、Osella らは、垂直配位型アルキン錯体 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Et}_2)$ の 2 電子還元によってジアニオン性の平行配位型のアルキン錯体が生成することを報告している。^{33, 57} また、Lavigne らはジフェニルホスフィノメタン (dppm) を支持配位子に有する三核ルテニウムクラスターにおいて、CO の配位によりアルキン配位子が垂直配位型から平行配位型へ変換することを報告している (Eq. 1 - 5)。⁵⁸ 三核オスmiumクラスターにおいてもこのような CO の配位と脱離による垂直配位型と平行配位型の可逆的な変換が報告されている。¹⁸



垂直配位型アルキン錯体は $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合切断反応の中間体として重要である。⁵⁹ Shapley と Hoffmann らは、平行配位型アルキン錯体 $\text{Cp}_3\text{M}_3(\text{CO})(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) の瞬間真空熱分解法 (Flash Vacuum Pyrolysis; FVP) によって、ビスアルキリジン錯体 $\text{Cp}_3\text{M}(\text{CPh})_2$ が生成することを報告し、拡張 Hückel 法によりこの反応の反応機構を理論的に明らかにしている (Scheme 1 - 2)。^{59a}



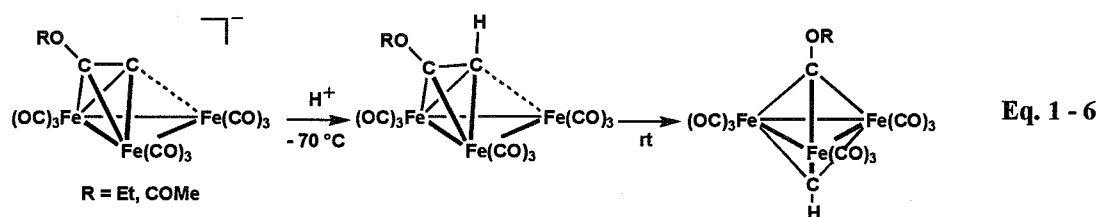
Scheme 1 - 2. アルキン配位子切断反応の反応機構 (拡張 Hückel 法)。^{59a}

⁵⁷ (a) Osella, D.; Gobetto, R.; Montangero, P.; Zanello, P.; Cinquantini, A. *Organometallics* **1986**, *5*, 1247-1253. (b) Osella, D.; Pospisil, L.; Fiedler, J. *Organometallics* **1993**, *12*, 3140-3144.

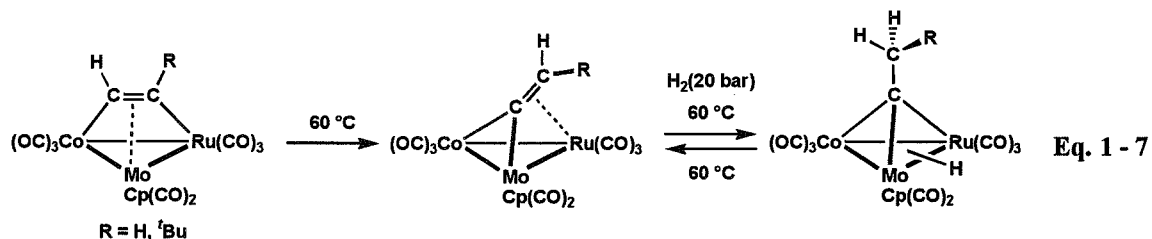
⁵⁸ (a) Rivomanana, S.; Lavigne, G.; Lugan, N.; Bonnet, J.-J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4110-4112. (b) Rivomanana, S.; Mongin, C.; Lavigne, G. *Organometallics*, **1996**, *15*, 1195-1207.

⁵⁹ (a) Clauss, A. D.; Shapley, J. R.; Wiker, C. N.; Hoffmann, R. *Organometallics*, **1984**, *3*, 619-623. (b) Nuel, D.;

彼らは、平行配位したアルキン配位子が垂直配位型に変換した後に、金属結合上に移動し、COの脱離を伴って $C\equiv C$ 結合が切断されるという機構で進行すると述べている。また、Shriver らはアニオン性アセチリド錯体 $[PPN][Fe_3(CO)_9(CCOR)]$ ($R = COMe, Et$) とトリフルオロメタンスルホン酸との反応を $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行なうと、 α 炭素がプロトン化されて速やかに垂直配位型アルキン錯体 $Fe_3(CO)_9(HCCOR)$ ($R = COMe, Et$) が生成し、室温まで温度を上げるとさらに $C\equiv C$ 結合の切断反応が進行して、ビスアルキリジン錯体 $Fe_3(CO)_9(CH)(COR)$ が生成すると報告している (Eq. 1-6)。^{59d}



一方、Varhrenkamp らはビニリデン配位子とアルキリジン配位子の可逆な相互変換を報告している。⁶⁰ ルテニウム-タングステン-モリブデンアルキン錯体を $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で加熱することにより、ビニリデン錯体が生成し、この錯体を 20 bar の水素雰囲気下で加熱するとアルキリジン錯体が生成する (Eq. 1-7)。水素が存在しない状態でアルキリジン錯体を加熱すると、ビニリデン錯体に戻ることが確認されている。



このようにカルボニルクラスターにおけるアルキン錯体の研究は、1960年代から盛んに進められており、アルキン分子と三核金属中心との相互作用や、 $C\equiv C$ 結合の切断、アルキン-ビニリデン-アルキリジンの相互変換の機構については断片的にはあるが明らかにされている。しかしながら、機構の解析から得られた知見に基づいて骨格変換反応を制御し、新しい反応を見出そうとする研究は未だ行なわれていない。

Dahan, F.; Mathieu, R. *Organometallics*, **1985**, *4*, 1436-1439. (c) Chi, Y.; Shapley, J. R. *Organometallics*, **1985**, *4*, 1900-1901. (d) Hriljac, J.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6010-6015.

⁶⁰ Bernhardt, W.; Schnering, C. V.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 279-280.

第3節 本研究の目的

本研究では、錯体 **1** と炭化水素類との反応において鍵となる、垂直配位型アルキン錯体 **3** に注目した。この錯体の炭化水素配位子骨格変換反応の反応機構を明らかにすることによって、反応の制御に関する知見を得ることを目的とした。

本論文は5章より構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、アルキン分子が配位した三核クラスターについてこれまでの研究を概括し、アルキン錯体の研究を進めることの重要性を指摘すると共に、骨格変換反応を支配する要因を明らかにするという本研究の目的を述べた。

第2章では、アルキン配位子の動き易さを支配する要因を明らかにするために、置換基の電子的な効果がアルキン配位子の動的挙動 (*switchback motion*) の活性化エネルギーに与える影響を調べた。電子求引性の置換基を持つ錯体ほど、アルキン配位子が動きにくくなることを明らかにした。

第3章では、ヒドリド配位子の脱離を誘起して骨格変換を促進させることを目的に錯体 **3** のプロトン化を検討した。プロトン化によって生成したカチオン性錯体上では、ヒドリド配位子が水素として脱離し、不飽和サイトが生じることによって容易に $C\equiv C$ 結合が切断された。また、直鎖のアルキル基を有する錯体のプロトン化ではカチオン性 μ_3 -アルキリジン錯体が生成した。 μ_3 -アルキリジン配位子を有する錯体は、錯体 **1** と直鎖のアルカンとの反応の初期段階で生成していると考えられる重要な化学種である。

第4章では、錯体 **3** と CO や PMe_3 との反応を検討し、末端アルキンを持つ錯体では μ_3 -ピリデン中間体を經由することによって反応が進行することを明らかにした。さらに錯体 **3** は μ_3 -ピリデン中間体を系内で発生させることによって CO_2 とも反応し、三核ルテニウム上にカルボニル配位子を有する錯体を生成することを明らかにした。

第5章では、本研究の成果を概括し、実験の部に実験の詳細を示した。

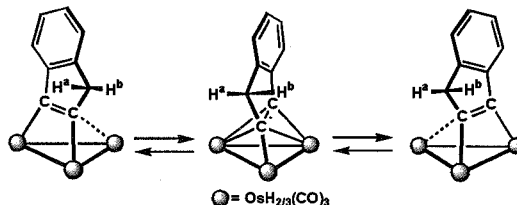
第 2 章

アルキン配位子の
動的挙動におよぼす
置換基の電子的影響

第2章 アルキン配位子の動的挙動におよぼす置換基の電子的影響

第1節 緒言

金属クラスターに配位した分子の動的挙動の解析は、固体表面に吸着した分子の拡散など、直接観察することが困難な表面吸着種の動的挙動のモデルとなると考えられている。¹ これまでに三核カルボニルクラスターに配位したアルキン分子の動的挙動について詳細な研究が行なわれている。² Deeming らは、三核オスミウム $\mu_3(\text{H})$ -インジン錯体 $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\eta^2(\text{H})\text{-Indyne})$ の温度可変 NMR を測定し、インジン配位子のメチレンシグナルが昇温によって融合することから、その機構を垂直配位型を経由する *pivot-motion* 機構で移動していることを明らかにしている (Scheme 2 - 1)。^{2b} インジン配位子の 295 K での動的挙動の活性化エネルギーは約 14 kcal mol⁻¹、ヒドリド配位子の 268 K での動的挙動の活性化エネルギーは約 12 kcal mol⁻¹ であり、インジン配位子とヒドリド配位子はそれぞれ独立した経路でクラスター上を移動している。また、彼らはベンジン配位子やシクロペンチン配位子を持つクラスターについても、同様な挙動を観察している。^{2a, d}



Scheme 2 - 1. 三核オスミウムクラスターに配位したインジン配位子の動的挙動。^{2b}

これまでに、所属研究室では三核ルテニウム上に配位したアルキン分子の動的挙動について報告してきた。³ 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})_2$ (**1**, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) とシクロペンテンとの反応で生成する $\mu_3(\perp)$ -シクロペンチン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-C}_5\text{H}_6)$ (**3d**) の温度可変 ¹H NMR 測定によって、アルキン配位子の挙動を明らかにした。シクロペンチン配位子の三核コア内側のメチレンシグナルと外側のメチレンシグナルが昇温するにつれて融

¹ Muetterties, E. L.; Rhodin, T. N.; Band, E.; Brucker, C. F.; Pretzer, W. R. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 91-137.

² (a) Cantym, A. J.; Domingos, A. J. P.; Evans, J.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2056-2061. (b) Deeming, A. J.; Kinber, R. E.; Underhill, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2589-2595. (c) Deeming, A. J.; Underhill, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1415-1419. (d) Evans, J.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Matheson, T. W. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 97, C16-C18. (e) Deeming, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 150, 123-128. (f) Aime, S.; Deeming, A. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 828-832. (g) Deeming, A. J.; Rothwell, I. P.; Hursthouse, M. B.; Backer-Dirks, J. D. J.; College, Q. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1879-1885. (h) Busetto, L.; Green, M.; Hessner, B.; Howard, J. A. K.; Jeffery, J. C.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 519-525. (i) Rosenberg, E.; Bracker-Novak, J.; Gellert, R. W.; Aime, S.; Gobetto, R.; Osella, D. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 163-185.

³ (a) 高谷 佳輝, 修士論文, 東京工業大学 (1994). (b) 室谷英介, 修士論文, 東京工業大学 (2000). (c) 高尾昭子, 学位論文, 東京工業大学 (2000). (d) 竹森 利郁, 学位論文, 東京工業大学 (2001). (e) Takao, T.; Kakuta, S.; Tenjimbayashi, R.; Takemori, T.; Murotani, E.; Suzuk, H. *Organometallics* **2004**, 23, 6090-6093. (f) Takao, T.;

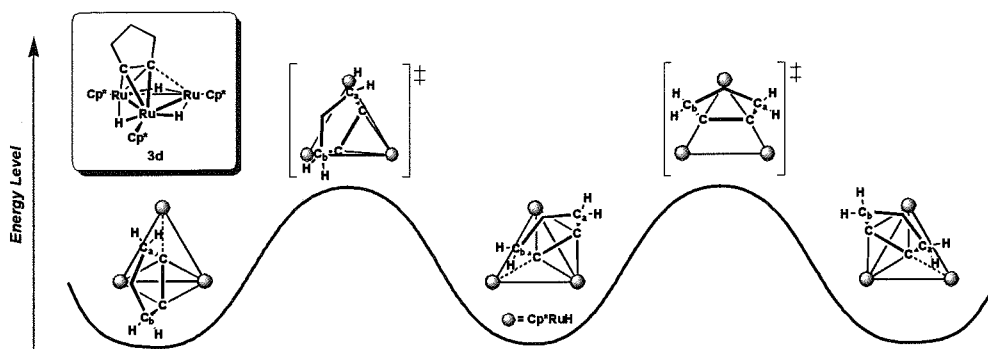


Figure 1 - 1. 錯体 3d のアルキン配位子の *switchback motion* のエネルギープロファイル.

合する。この結果からアルキン配位子は、三核コア内側のアルキン炭素と外側のアルキン炭素が交互に入れ替わるように三核ルテニウム中心上を移動する機構、すなわち *switchback motion* であることが明らかにされている (Figure 1 - 1)。^{3a} このようなアルキン配位子の動的挙動は、理論計算によっても支持されている。⁴ Morokuma らは、モデル錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\text{L})\text{-HCCH}\}$ のアセチレン配位子の動的挙動の反応機構について理論計算を行ない、平行配位型を経由する機構の方が内側のアルキン炭素を軸に回転する機構よりエネルギー的に有利であると述べている。

4b

室谷は $\mu_3(\text{L})$ -フェニルアセチレン錯体 3a のフェニル基のパラ位を置換した一連の錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\text{L})\text{-p-RC}_6\text{H}_4\text{CCH}\}$ (3a-R) を合成し、アルキン配位子の *switchback motion* の活性化エネルギーにおよぼす置換基の電子的影響を調べた。^{3b} これらの錯体ではフェニル基のパラ位のみを修飾しているため、*switchback motion* におよぼす置換基の立体的な影響を無視できる。置換基の Hammett の σ_p 値に対して活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}}$ は線形な相関を示し、置換基が電子求引性であるほどアルキン配位子は動きにくくなることが明らかとなった

(Figure 2 - 1)。

サイクリックボルタンメトリー

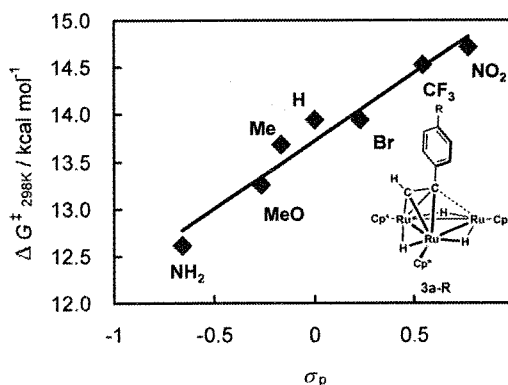


Figure 2 - 1. 置換基の Hammett の σ_p 値と *switchback motion* の活性化エネルギーの相関関係。^{3b}

Takaya, Y.; Murotani, E.; Tenjimbayashi, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6094-6096.

⁴ (a) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R. *Acta. Chem. Scand.* **1979**, *3*, 231-232. (b) Riehl, J.-F.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallic*, **1994**, *13*, 4765-4780.

は、遷移金属錯体の HOMO のエネルギーレベルを評価するための簡便な方法である。⁵ Fenske らは、 $\text{Mn}(\text{CO})_{6-n}(\text{CNCH}_3)_n^+$ の酸化電位と理論計算により求めた HOMO のエネルギーレベルには非常に良い相関があると報告している。^{5a} 本章では、置換基の電子的な影響をより顕著に観察するために、 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体のサイクリックボルタモグラムを測定した。その結果を基に、アルキン配位子上の置換基が錯体の HOMO のエネルギーレベルとアルキン配位子の *switchback motion* におよぼす影響について検討した結果を述べる。フェニル基のパラ位を置換した一連の $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン錯体においては、電子求引性置換基は錯体の HOMO レベルを低下させることによってアルキン配位子の動きを抑制していることが明らかにした。一方、フェニルアセチレン以外のアルキン配位子を有する錯体においては、HOMO のエネルギーレベルの安定性だけでなく、置換基のかさ高さも *switchback motion* に大きな影響をおよぼすことが明らかとなった。

第2節 フェニルアセチレン配位子の動的挙動におよぼす置換基の電子的影響

フェニル基のパラ位を置換した一連の $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-}p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CCH})$ (**3a**; R = H, **3a-OMe**; R = OMe, **3a-Me**; R = Me, **3a-Br**; R = Br, **3a-CF₃**; R = CF₃, **3a-NO₂**; R = NO₂)^{3b} のサイクリックボルタモグラムを THF 溶液中で 23 °C において白金電極を使用して測定した。それぞれの錯体のサイクリックボルタモグラムを Figure 2-2 に示し、測定結果を Table 2-1 に示した。一連の錯体は THF の電位窓内で置換基によらずほぼ同じ波形を示し、擬可逆な 0 価/+1 価の酸化還元波と複数の酸化波が観察された。

1 段目の過程の酸化電流と還元電流の比 ($|i_{\text{po}}|/|i_{\text{pa}}|$) はほぼ 1 であるが、酸化波と還元波の電位差 (ΔE_p) が 99~156 mV であり、可逆性の目安となる 60 mV よりも大きな値を示すことから、⁶ この 1 段目の酸化還元過程を擬可逆であるとした。

白金回転ディスク電極を用いて錯体 **3a** のサイクリックボルタモグラムと限界電流値を測定した。その測定結果を Figure 2-3 に示した。Levich プロットの結果に基づいて、錯体 **3a** の 1 段目酸化還元波の電子移動量を見積もった。⁷ Levich の式とその結果を Figure 2-4 に示した。この 1 段目の酸化還元波は 1 電子移動過程であることを確認した。

⁵ (a) Sarapu, A. C.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 247-253. (b) Beurich, H.; Madach, T.; Richter, F.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 690-691. (c) Giraudeau, A.; Lemoine, P.; Gross, M.; Braunstein, P. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 455-468. (d) Lemoine, P.; Graudeau, A.; Gross, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 77-78. (e) Lemoine, P. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 55-88. (f) Zanello, P.; Aime, S.; Osella, D. *Organometallics* **1984**, *3*, 1374-1378.

⁶ Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831-847.

⁷ 魚崎浩平; 喜多英明 著, 電気化学を志す人へ 電気化学の基礎, 技報堂出版 (1997).

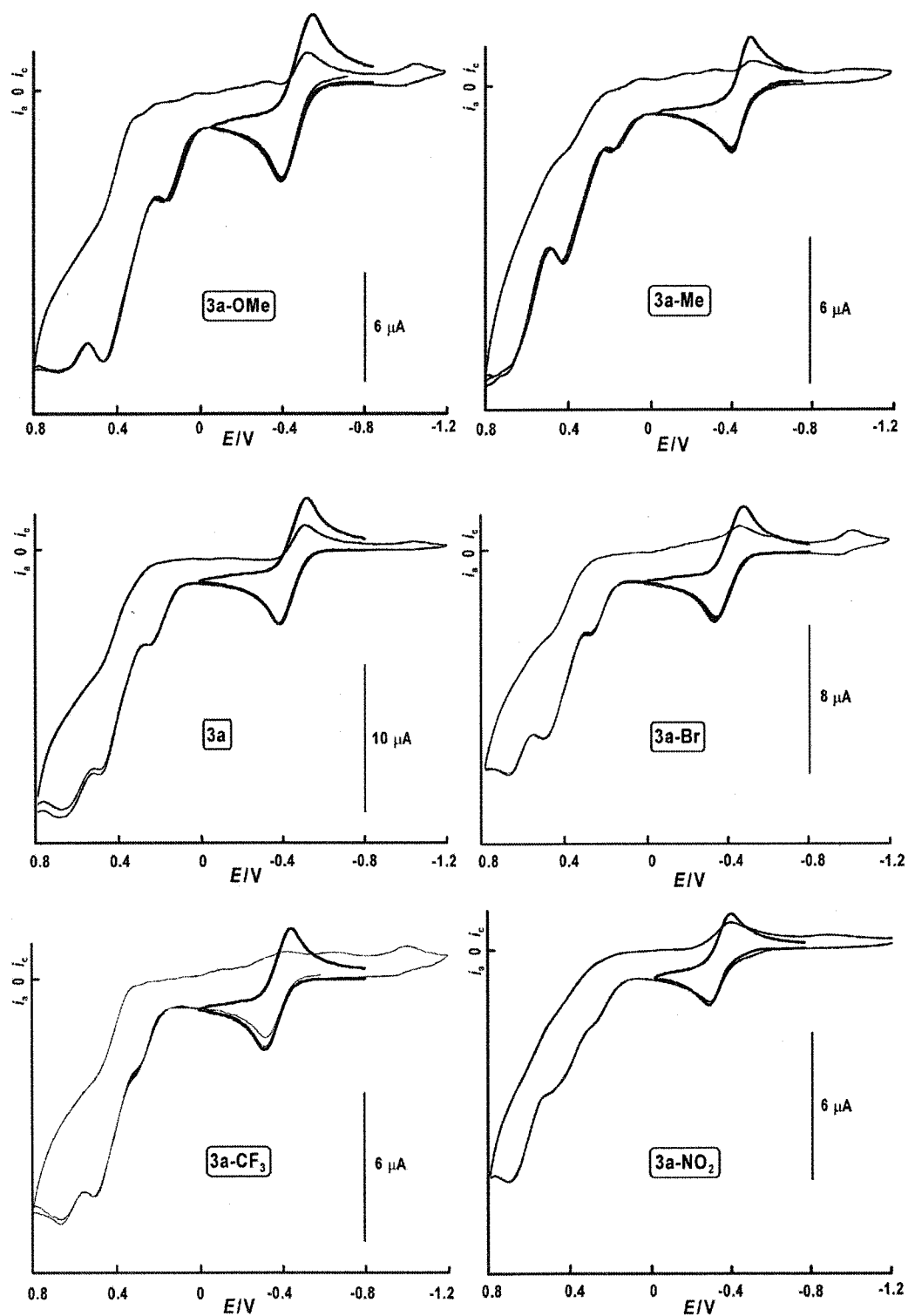


Figure 2 - 2. 錯体 **3a-R** のサイクリックボルタモグラム (測定温度; rt, 溶媒; THF, 支持電解質; TBAPF₆ (0.1M), 作用電極; Pt, 参照電極; Ag/Ag⁺ (TBAPF₆/MeCN), 掃引速度; 50 mV s⁻¹, 掃引範囲; -1.2 mV ~ 0.8 mV).

Table 2 - 1. 錯体 **3a-R** の酸化還元電位 [V vs Ag/Ag⁺].

Complexes (σ_p)	Resting potential [mV]	Wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_p [mV]	$ i_{pc} / i_{pa} $	Reversibility
3a-OMe (-0.268)	-720	1 st	-402	-538	-470	136	1.05	quasi-reversible
		2 nd	+169					irreversible
		3 rd	+462					irreversible
		4 th	+697					irreversible
3a-Me (-0.170)	-695	1 st	-412	-511	-462	99	0.95	quasi-reversible
		2 nd	+183					irreversible
		3 rd	+419					irreversible
3a (0)	-724	1 st	-383	-519	-451	136	1.00	quasi-reversible
		2 nd	+236					irreversible
		3 rd	+486					irreversible
		4 th	+676					irreversible
3a-Br (0.232)	-669	1 st	-338	-479	-409	141	1.03	quasi-reversible
		2 nd	+268					irreversible
		3 rd	+505					irreversible
		4 th	+683					irreversible
3a-CF₃ (0.551)	-586	1 st	-316	-442	-379	156	1.03	quasi-reversible
		2 nd	+300					irreversible
		3 rd	+497					irreversible
		4 th	+667					irreversible
3a-NO₂ (0.778)	-432	1 st	-289	-405	-347	116	1.10	quasi-reversible
		2 nd	+281					irreversible
		3 rd	+486					irreversible
		4 th	+689					irreversible

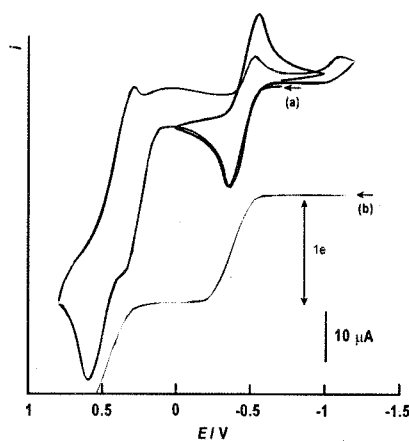


Figure 2 - 3. 白金回転ディスク電極を用いて測定した TBAPF₆ (0.1 M) を含む錯体 **3a** の THF 溶液 (1.1 mM) の (a) サイクリックボルタモグラム (掃引速度: 50 mV s⁻¹); (b) 限界電流値 (回転数: 500 rpm).

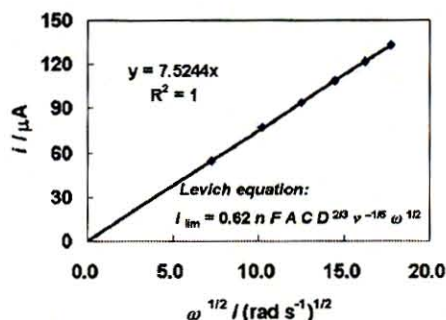


Figure 2 - 4. 1 段目の酸化還元波の Levich プロット (i_{lim} : 限界電流値(mA), n : 電子数, F : ファラデー定数 ($C \text{ mol}^{-1}$), A : 電極表面積 (cm^2), C : 濃度 (M), D : 拡散係数($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν : 動粘度 ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ω : 角速度 (rad s^{-1})).

各錯体の 0 価/+1 価の酸化還元電位を Hammett の σ_p 値に対してプロットした結果を Figure 2 - 5 に示した。電子求引性の置換基を持つ錯体ほど、 $E_{1/2}^{0/+1}$ がより正にシフトすることが分かった。この結果は、電子求引性置換基を有する錯体では HOMO が安定化され、酸化されにくくなるという定性的な理解に一致する。置換基の σ_p 値に対して各錯体の $E_{1/2}^{0/+1}$ は良い相関関係を示すことから、置換基の電子的性質は錯体の HOMO のエネルギーレベルに直接的な影響をおよぼしていることが示唆された。

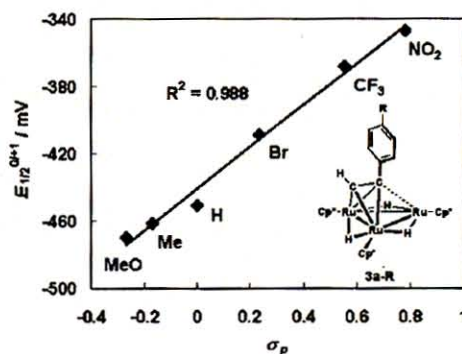


Figure 2 - 5. 錯体 3a-R の Hammett の σ_p 値と $E_{1/2}^{0/+1}$ の相関。

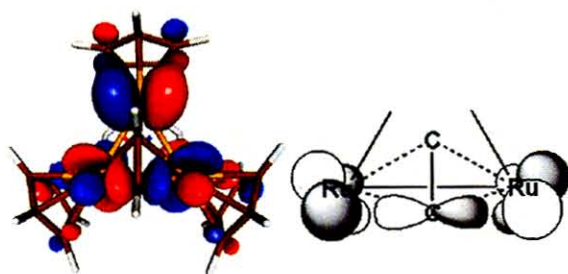


Figure 2 - 6. モデル錯体 3' の HOMO.⁸

モデル錯体 $\{\text{CpRu}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-(L)-HCCH})$ (3') の分子軌道計算の結果、⁸ HOMO において外側のアルキン炭素とルテニウム中心との間の反結合性相互作用の寄与が観察された (Figure 2 - 6)。この結果から、アルキン配位子上の電子求引性置換基は、HOMO のエネルギーレベルを低下させることにより、HOMO における反結合性の相互作用を弱めているものと考えられる。

⁸ Inagaki, A. unpublished results.

以上の結果から、一連の錯体 **3a-R** において、0 価/+1 価の酸化還元電位とアルキン配位子の *switchback motion* の活性化エネルギーは線形な相関を示し (Figure 2 - 7)、電子求引性置換基を有する錯体では、アルキン配位子の *switchback motion* は遅くなることが明らかとなった。前述のモデル錯体 **3'** の HOMO において観察されたアルキン配位子と金属中心との軌道の対称性を基に考察すると、電子求引性置換基は炭素-金属間の反結合性相互作用を弱めることによって、アルキン配位子の動きを抑制すると考えられる。

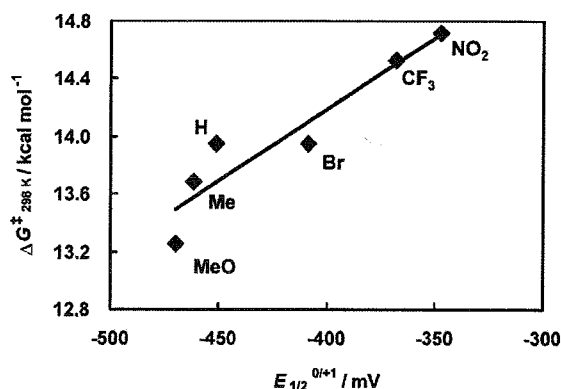


Figure 2 - 7. 錯体 **3a-R** の $E_{1/2}^{0/+1}$ と *switchback motion* の $\Delta G_{298 K}^{\ddagger}$ の相関。

第3節 アルキン配位子の動的挙動におよぼす置換基の電子的影響

本節ではフェニルアセチレン以外のアルキン配位子を有するアルキン錯体の 0 価/+1 価酸化還元電位と *switchback motion* の活性化エネルギーの相関を調べた。その結果、置換基の立体的なサイズが大きく異なる系では、HOMO のエネルギーレベルの安定性だけでなく立体的な影響も重要であることが明らかとなった。

2-3-1. $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体のサイクリックボルタモメトリー測定

前節と同様に、 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-R}^1\text{CCR}^2)$ (**3d**; $\text{R}^1\text{CCR}^2 = \text{C}_5\text{H}_6$, **3e**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, **3f**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, **3g**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, **3h**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$, **3i**; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$)⁹ のサイクリックボルタモグラムを THF 溶液中で 23 °C において白金電極を用いて測定した。それぞれの錯体のサイクリックボルタモグラムを Figure 2 - 8 に示し、測定結果を Table 2 - 2 に示した。各錯体は THF の電位窓内で $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン錯体と同様な波形を示し、擬可逆な 0 価/+1 価の酸化還元波と複数の酸化波が観察された (Table 2 - 2)。

⁹ **3d**; Ref. 3e, **3e**; Ref. 3a, **3f-h**; See experimental section, **3i**; Ref. 3d.

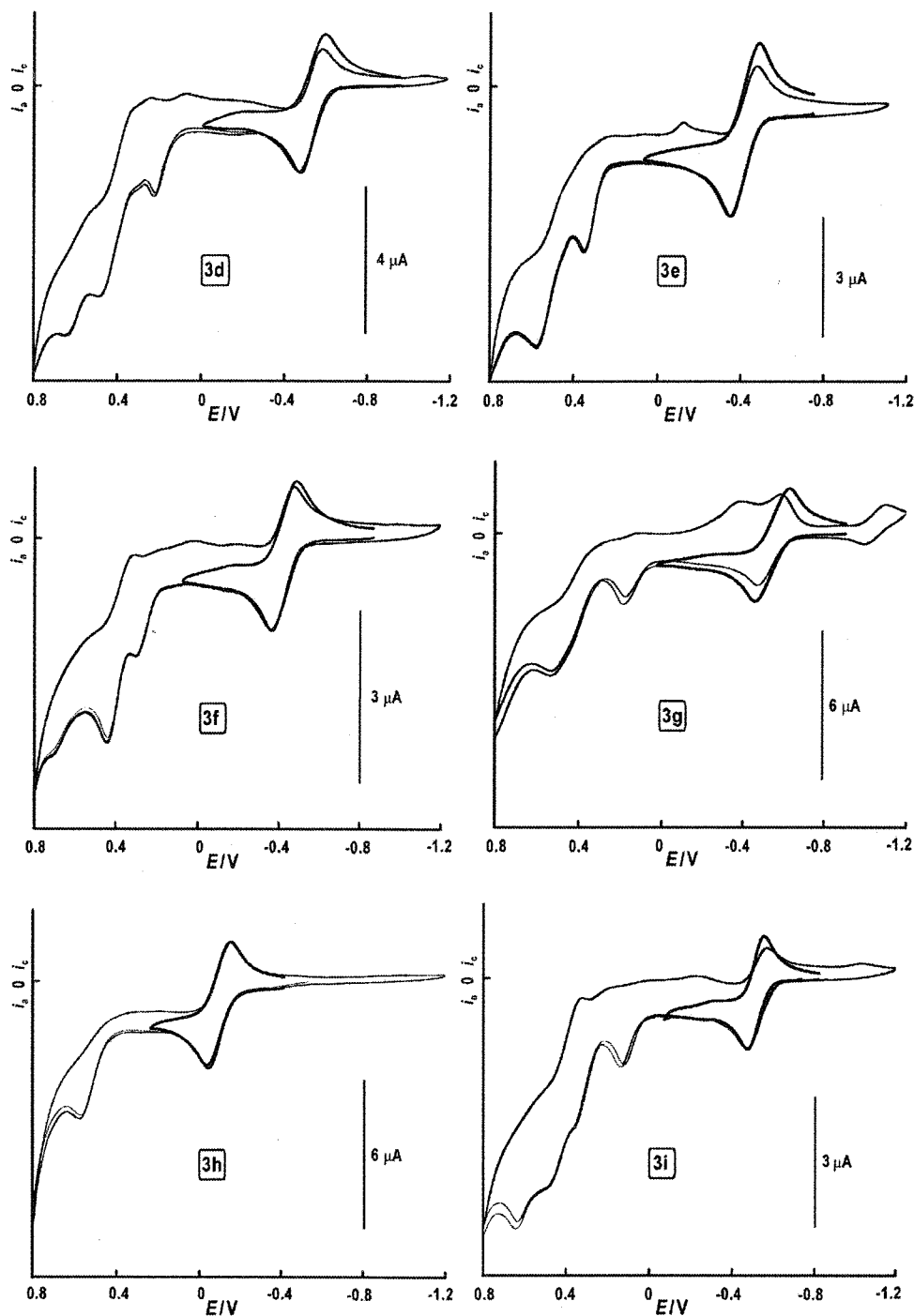


Figure 2 - 8. 錯体 **3d-i** のサイクリックボルタモグラム (測定温度; rt, 溶媒; THF, 支持電解質; TBAPF₆ (0.1M), 作用電極; Pt, 参照電極; Ag/Ag⁺ (TBAPF₆/MeCN), 掃引速度; 50 mV s⁻¹, 掃引範囲; -1.2 mV ~ 0.8 mV).

フェニル基のパラ位を置換した一連の錯体 **3a-R** と同様に、電子求引性置換基を有する錯体ほど、0 価/+1 価の酸化還元電位は正にシフトし、HOMO のエネルギーレベルが安定化していることが明らかとなった。例えば 2-ブチンが配位した錯体 **3g** とトリフルオロ-2-ブチンが配位した錯

Table 2 - 2. 錯体 3d-i の酸化還元電位 [V vs Ag/Ag⁺].

Complexes (alkyne)	Resting potential. [mV]	Wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_p [mV]	$ i_{pc} / i_{pa} $	Reversibility
3d (C ₅ H ₆)	-686	1 st	-490	-595	-543	105	1.11	quasi-reversible
		2 nd	+214					irreversible
		3 rd	+484					irreversible
		4 th	+641					irreversible
3e (PhCCMe)	-602	1 st	-409	-543	-476	134	1.02	quasi-reversible
		2 nd	+330					irreversible
		3 rd	+565					irreversible
		-165 ^a						
3f (PhCCPh)	-583	1 st	-372	-479	-426	107	1.06	quasi-reversible
		2 nd	-294					irreversible
		3 rd	+431					irreversible
3g (MeCCMe)	-763	1 st	-466	-631	-549	165	1.00	quasi-reversible
		2 nd	+177					irreversible
		3 rd	+526					irreversible
		-399 ^a						
3h (CF ₃ CCCF ₃)	-532	1 st	-55	-157	-106	102	1.07	quasi-reversible
		2 nd	+574					irreversible
3i (HCCMe)	-745	1 st	-482	-577	-530	95	1.05	quasi-reversible
		2 nd	+129					irreversible
		3 rd	+631					irreversible
		-256 ^a						

^a 3rd E_{pa} までの範囲で掃引すると現われる還元波。

体 **3h** の $E_{1/2}^{0/+1}$ を比較すると、錯体 **3h** の方が 443 mV 正にシフトしており、電子求引性置換基の影響が顕著に観察された。また、錯体 **3e** と錯体 **3f** の値を比較すると錯体 **3f** の方が 50 mV 正にシフトしており、アルキン配位子上の置換基を電子供与性メチル基から電子求引性のフェニル基に替えたことによる効果が観察された。

シクロペンチンが配位した錯体 **3d** と 2-ブチンが配位した錯体 **3g** の $E_{1/2}^{0/+1}$ はほぼ同じ値を示した (-543 mV and -549 mV)。この結果から、環形成による歪みは HOMO のエネルギーレベルに与える影響は小さいと考えられる。また、錯体 **3g** の 0 価/+1 価の酸化電位と還元電子の差 ΔE_p は、錯体 **3d** よりも 60 mV 大きく観察された。この結果は錯体 **3g** の方が電位の変化に対する応答性が低いことを示している。

Morokuma らは $\mu_3(\text{L})$ -フェニルアセチレン錯体 **3a** の *ab initio* 計算に基づいて、立体的影響によって、三核コアの内側のアルキン炭素にフェニル基が置換した錯体は外側アルキン炭素に置換した場合より 17 kcal mol⁻¹ 安定であると述べている。^{4b} 一方、 $\mu_3(\text{L})$ -プロピン錯体 **3i** では電子的影響によりメチル基は外側のアルキン炭素に置換したものの方が 5 kcal mol⁻¹ 安定であると報告している。^{4b} 実際にこれらの錯体の温度可変 ¹H NMR 測定によって、錯体 **3a** ではフェニル基が内側のアルキン炭素に置換したものだけであり、錯体 **3i** では外側にメチル基が置換したものだけであることが確認されている。^{3d, f} これらの結果から、内側のアルキン炭素の上に置換基が存在

するか、あるいは外側に置換基が来るのかの違いが錯体におよぼす影響を考察することができる。フェニル基やメチル基を有するアルキン錯体の $E_{1/2}^{0/+1}$ を Table 2-3 に示した。

内側のアルキン炭素上の置換基が H 基からフェニル基に替わると 54 mV 正にシフトするが (3i vs 3e)、外側のアルキン炭素の場合は 25 mV しかシフトしない (3a vs 3f)。Fe₃(CO)₉ フラグメントとアセチレンとの相互作用において、垂直配位型では C₂H₂ の π^* 軌道と金属フラグメントの 1a₁ 軌道の対称性が合うために安定な結合を形成することが明らかとなっている。¹⁰ Granozzi らは、CNDO 法による量子化学計算を行ない、内側のアルキン炭素に強い金属中心からの逆供与が見られると報告している。¹¹ これらの結果を基に考察すると、フェニル基が内側のアルキン炭素上に置換することによって、金属中心からの逆供与が有利に働くようになるため、このような電位の変化が観察されたものと考えられる。

外側のアルキン炭素上の置換基が H 基からメチル基に替わると 25 mV 負にシフトするが (3a vs 3e)、内側のアルキン炭素の場合は 19 mV しかシフトしない (3g vs 3i)。これはメチル基はカルベン性の炭素を安定化するために、外側のアルキン炭素上に置換したほうが電子的に有利であるという理論計算の結果に一致している。^{4b}

メチル基を有する錯体 3e、3g、3i では、3段目の酸化電位が現われる電位まで掃引した後に折り返すと、-200 mV ~ -400 mV 付近に不可逆な還元波が観察された。この結果は高酸化状態においてメチル基と金属中心との相互作用により骨格変換反応が進行し、新しい化学種が生成することを示している。メチル基を有する錯体に共通する特徴を明らかにするために、錯体 3e の酸化反応を検討した。

Table 2 - 3. 置換位置の違いによる 0 価/+1 価の酸化還元電位への影響.

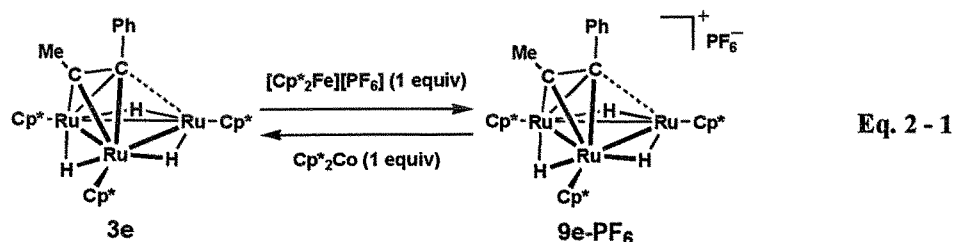
Complexes (alkyne)	Substituent on alkyne ligand		$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV vs Ag/Ag ⁺]	ΔE [mV]
	inner	outer		
3g (MeCCMe)	Me	Me	-549	19
3i (HCCMe)	H	Me	-530	54
3e (PhCCMe)	Ph	Me	-476	25
3a (PhCCH)	Ph	H	-451	25
3f (PhCCPh)	Ph	Ph	-426	

¹⁰ Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3456-3467.

¹¹ Granozzi, G.; Tondello, E.; Casarin, M.; Amie, S.; Osella, D. *Organometallic*, **1983**, *2*, 430-434.

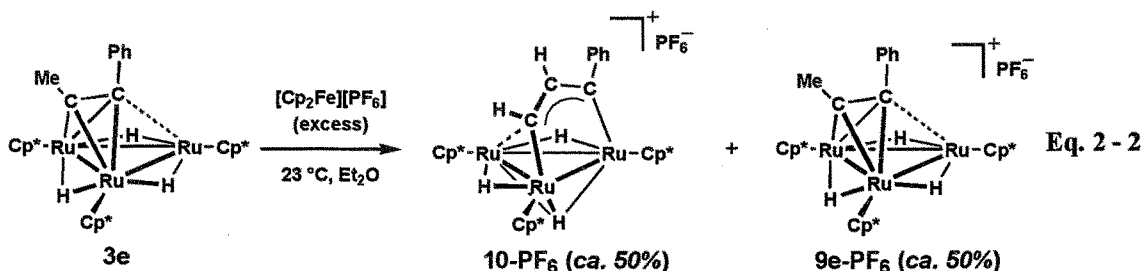
2-3-2. $\mu_3(\text{L})$ -1-フェニル-1-プロピン錯体 **3e** の酸化反応

錯体 **3e** と 1 倍モルのデカメチルフェリシニウム塩 $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ との反応を行なったところ、錯体が 1 電子酸化され常磁性錯体 $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\text{L})\text{-PhCCMe})\}[\text{PF}_6](\mathbf{9e}\text{-PF}_6)$ が生成した。また、錯体 **9e-PF₆** と 1 当量のデカメチルコバルトセン $[\text{Cp}^*_2\text{Co}]$ との反応により錯体 **3e** が再生した (Eq. 2-1)。



錯体 **9e-PF₆** は ^1H NMR データと元素分析によって同定した。錯体 **9e-PF₆** の Cp^* 基のシグナルは 23°C で測定した ^1H NMR データにおいて、 δ 24.94 ppm と δ 28.52 ppm に 2 : 1、それぞれ半値幅が 375 Hz と 750 Hz で観察された。錯体 **3e** と比較して、^{3f} この Cp^* 基のシグナルが非常に低磁場にシフトし、ブロードに観察されていることから、錯体 **9e-PF₆** は常磁性錯体である。錯体 **9e-PF₆** の 1 電子還元反応によって錯体 **3e** が再生することから、アルキン配位子は酸化によって骨格変換は進行していないと考えられる。錯体 **3e** のサイクリックボルタモグラムの観察された擬可逆な 0 価/+1 価の酸化還元過程は、1 電子酸化によって生成した常磁性錯体 **9e-PF₆** が 1 電子還元により錯体 **3e** に戻る過程であることを確認した。

錯体 **3e** をジエチルエーテル溶媒中で過剰量のフェリシニウム塩 $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ を用いて酸化したところ、カチオン性 μ_3 -1-フェニル-ジメタロアリル錯体 $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C(Ph)CHCH})\}[\text{PF}_6](\mathbf{10}\text{-PF}_6)$ と常磁性錯体 **9e-PF₆** がほぼ 1 : 1 で生成した (Eq. 2-2)。



錯体 **10-PF₆** は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 測定に基づいて同定した。 Cp^* 基のシグナルは 3 種類の非等価なシグナルとして観察され、分子内に対称面を持たないことが分かる。ヒドリドシグナルは δ -17.79 ppm、 δ -15.94 ppm、 δ -15.77 ppm にそれぞれ、doublets of doublet ($J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, 4.4 Hz)、doublet ($J_{\text{H-H}} = 4.4$ Hz)、doublet ($J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz) で観察された。 C^2 、 C^3 上の水素はそれぞれ δ 5.94 ppm、

δ 5.99 ppm にお互いに 5.6 Hz のカップリングを伴って *doublet* で観察された。ヒドリド配位子を有するジルテナアリル錯体では、一般的にヒドリド配位子と 2 位のアリルの水素とのカップリングが観察される。¹² 錯体 **10-PF₆** ではそのようなカップリングが観察されないことから三つのヒドリド配位子の一つが三重架橋であるとした。

¹³C NMR において、アリル配位子の C¹、C²、C³ はそれぞれ、 δ 149.8 ppm、 δ 68.9 ppm、 δ 188.9 ppm に *singlet*、*doublet* ($J_{C-H} = 175.5$ Hz)、*doublet* ($J_{C-H} = 182.3$ Hz) で観察された。これまでに報告されている、ジメタロアリル骨格を有する三核錯体のアリル配位子の ¹³C NMR データを Table 2-4 に示した。

Table 2-4. 三核ジメタロアリル錯体のアリル配位子の ¹³C NMR データ (δ /ppm, J_{C-H}).

Complexes	C ¹	C ²	C ³	Ref.
1. Ru ₃ (CO) ₉ { μ_3 - η^3 -C(Et)CHC(Me)}	-	119.8 (-)	-	12b
2. Fe ₃ (CO) ₈ (μ_3 -CF){ μ_3 - η^3 -CFCHC(Me)}	241.6	120.4 (-)	208.1	13
3. Fe ₃ (CO) ₈ (μ_3 -CF){ μ_3 - η^3 -CFCHC(Ph)}	241.6	120.9 (-)	208.1	13
4. Ru(CO) ₃ Cp ₂ (μ_3 -CCF ₃){ μ_3 - η^3 -C(CF ₃)C(CF ₃)C(CF ₃)}	173.9	122.0 (-)	173.9	14
5. Ru ₃ (CO) ₉ (μ -H){ μ_3 - η^3 - <i>cyclo</i> -C ₁₂ H ₁₅ }	196.2	118.7	199.3	12e
6. Ru ₃ (CO) ₉ (μ -H){ μ_3 - η^3 -C(OMe)CHCH}	229.2	94.5 (158.3 Hz)	158.8 (148.0 Hz)	12c
7. Ru ₃ Cp* ₃ H ₄ { μ_3 - η^3 -C(Me)CHCH}	175.6	110.3 (145.9 Hz)	165.9 (140.1 Hz)	3d
8. [Ru ₃ Cp* ₃ (μ -H)(μ_3 -CH){ μ_3 - η^3 -CHC(Me)CH}][BF ₄]	146.7 (156.7 Hz)	114.7	146.7 (156.7 Hz)	3c
9. [{Cp*Ru(μ -H)} ₃ (μ_3 - η^3 -C(Ph)CHCH)][PF ₆](10-PF₆)	149.8	68.9 (175.5 Hz)	188.9 (182.3 Hz)	This work.

錯体 **10-PF₆** のアリル配位子の C² のケミカルシフトは、これまでに報告されている錯体に比べて高磁場シフトして観察され、カップリング定数も大きな値を示した。これは C² の *s* 性が増加したことを示している。

Valle らは、Ru₃(CO)₁₂ と 1-ペンテンとの反応において、 μ_3 - η^2 : η^2 -1-メチル-3-エチル-3-アレニル錯体 **B** の異性化により μ_3 - η^3 -1,3-ジメチル-ジメタロアリル錯体 **C** が生成すること明らかにしている (Eq. 2-3)。¹⁵ また、錯体 **B** と水素との反応により μ_3 - η^2 (//)-2-ペンチン錯体 **A'** が生成すること

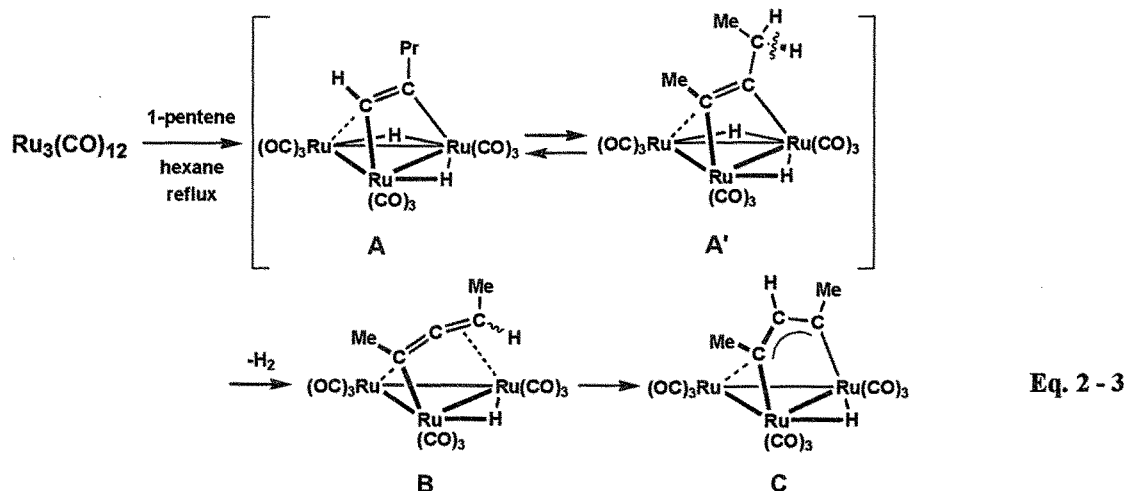
¹² (a) Bruce, M. I.; Cairns, M. A.; Cox, A.; Green, M.; Smith, M. D. H.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 735-736. (b) Evens, M.; Hursthouse, M.; Randall, E. W.; Rosenberg, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 545-546. (c) Baenan, L. R.; Keister, J. B. *Organometallics*, **1985**, *4*, 1713-1721. (d) Rao, K. M.; Angelici, R. J.; Young, V. G. Jr. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 211-217. (e) Bruce, M. I.; Fun, H.-K.; Nicholson, B. K.; Shawkataly, O.; Thomson, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 751-754. (f) 伊藤 淳一, 学位論文, 東京工業大学(2004).

¹³ Lentz, D.; Micheal-Schulz, H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4396-4401.

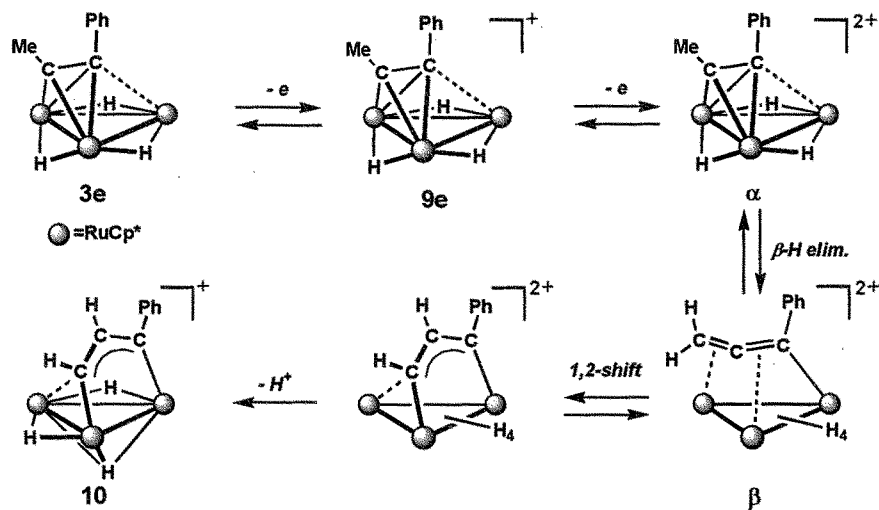
¹⁴ Adams, K. J.; Barker, J. J.; Knox, S. A. R.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 975-988.

¹⁵ (a) Castiglioni, M.; Milone, L.; Osella, D.; Vaglio, G. A.; Valle, M. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 394-396. (b) Gervasio;

を確認している。



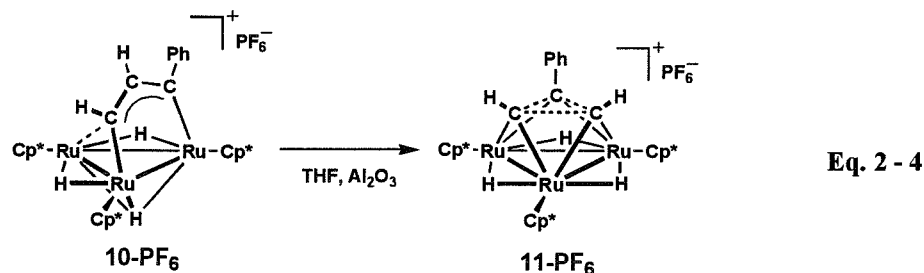
この結果に基づいて錯体 **3e** の酸化による錯体 **10-PF₆** の生成機構を推定した (Scheme 2 - 2)。錯体 **3e** と 2 当量のフェリシニウム塩との反応により速やかにジカチオン性錯体 **α** が生成し、メチル基の C-H 結合の切断反応が進行してジカチオン性アレニル錯体 **β** が生成する。さらにアレニル配位子の 1,2 転位と脱プロトンによって錯体 **10-PF₆** が生成すると考えられる。



Scheme 2 - 2. 錯体 **3e** の酸化による錯体 **10** の生成の推定反応機構。

カラムクロマトグラフィー (アルミナ/THF) によって錯体 **10-PF₆** の単離を試みたところ、錯体 **10-PF₆** はカチオン性 μ_3 -1-フェニル-トリスカルベン錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C(Ph)CHCH})]\text{-}[\text{BF}_4]$ (**11-PF₆**) に変換された (Eq. 2 - 4)。室谷は錯体 **3e** の酸化反応をトルエン溶媒中に行なうと錯体 **11-PF₆** が生成することを報告している。^{3b} これらの結果から、溶媒の極性やカラム上の酸

点などに影響によって μ_3 -ジメタロアリル錯体 **10-PF₆** は μ_3 -トリスカルベン錯体 **11-PF₆** に容易に変換されるものと考えられる。



前述のように、メチル基を有する $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体のサイクリックボルタモグラムのにおいて、高電位側まで掃引した後に折り返すと、元の錯体とは異なる化学種に基づく還元波が観察された。これは、高酸化状態の錯体上でメチル基の β 水素脱離によって生成した化学種に基づくものであることを明らかにした。

2-3-3. $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体の 0 価/+1 価の酸化還元電位とアルキン配位子の *switchback motion* の活性化エネルギーの相関

$\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-R}^1\text{CCR}^2)$ (**3d**; $\text{R}^1\text{CCR}^2 = \text{C}_5\text{H}_6$, **3e**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, **3f**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, **3g**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, **3h**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$) の 0 価/+1 価の酸化還元電位とアルキン配位子の *switchback motion* の活性化エネルギーを Table 2-5 に示した。錯体 **3d-h** の $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ は、温度可変 ^1H NMR を測定して得られたチャートの波形解析によって、各温度ごとのアルキン配位子の交換の速度定数を求め、Eyring の式にしたがって活性化パラメータを算出した。¹⁶

0 価/+1 価の酸化還元電位には置換基の電子的影響が顕著に観察された。例えば 2-ブチンが配位した錯体 **3g** とヘキサフルオロ-2-ブチンが配位した錯体 **3h** を比較すると、電子求引性置換基を有する錯体 **3h** の方が、 $E_{1/2}^{0/+1}$ の値は 400 mV 以上正にシフトしていた。しかしながら、 $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ の値はそれほど変わらなかった。さらに、ジフェニルアセチレンが配位した錯体 **3f** と **3h** を比較すると、錯体 **3f** は $E_{1/2}^{0/+1} = -428\text{ mV}$ 、錯体 **3g** は $E_{1/2}^{0/+1} = -105\text{ mV}$ であり、錯体 **3g** の方が HOMO レベルは安定化されているのにも関わらず、活性化エネルギーは錯体 **3f** の方が約 6 kcal mol^{-1} 大きく、ジフェニルアセチレン配位子の方が非常に動きにくくなっていた。これらの結果から、フェニルアセチレンのパラ位を置換した一連の錯体 **3a-R** の場合と異なり、置換基の立体的な影響を無視できない場合には、やはり置換基の立体的な影響も重要であることが確認された。フェニル基を有する錯体 **3a**、**3e**、**3g** は比較的大きな活性化エネルギーの値を示すことから、かさ高い置換基を有する錯体では *switchback motion* の遷移状態が大きく不安定化されていることが考え

¹⁶ **3d**; Ref. **3e**, **3e-h**; See experimental section.

られる。稲垣はモデル錯体 **3'** の *switchback motion* の理論計算を用いた解析によって、平行配位型アルキン錯体が遷移状態であることを明らかにしている。⁸ Morokuma らは、フェニルアセチレン配位子が平行配位型になる構造は、非常に不安定で静止構造として得ることはできないと述べており、^{4b} これはここで考察を支持する結果である。

Table 2 - 5. 錯体 **3a**, **3d-h** の 0 価/+1 価の酸化還元電位と *switchback motion* の活性化パラメータ.

	3a (PhCCH)	3d (C ₅ H ₆)	3e (PhCCMe)	3f (PhCCPh)	3g (MeCCMe)	3h (CF ₃ CCCF ₃)
$E_{1/2}^{0/+1}$ [mV]	-451	-543	-473	-428	-527	-105
$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol ⁻¹]	14.0(3) ^{3b}	13.2(1) ^{3e}	17.0(4)	17.2(6)	8.6(1)	10.6(1)
$\Delta S^\ddagger$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	0.2(10) ^{3b}	1.0(4) ^{3e}	-0.2(1)	-2.8(19)	-7.8(6)	-2.9(3)
$\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}}$ [kcal mol ⁻¹]	14.0(0)	12.9(0)	17.0(4)	18.0(0)	10.9(0)	11.5(0)

第 3 章

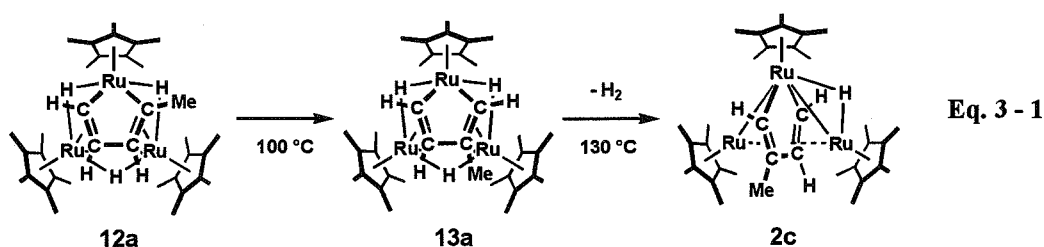
プロトン化を利用した アルキン配位子の 骨格変換反応

第3章 プロトン化を利用したアルキン配位子の骨格変換反応

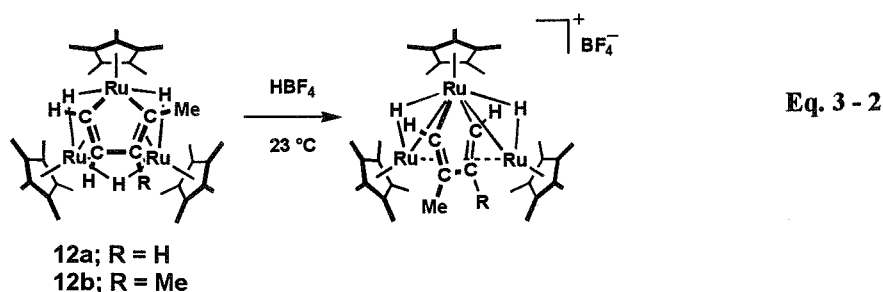
第1節 緒言

第1章で述べたように、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** による炭化水素類の活性化反応では、ヒドリド配位子が水素として脱離することによる配位不飽和サイトの生成が不可逆な炭化水素配位子の骨格変換反応を誘起する。そこで、 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体 **3** の骨格変換反応でも、ヒドリド配位子の脱離を促進させることによって骨格変換が容易に進行することが考えられる。その手法として、錯体 **3** のプロトン化を検討した。

これまでに所属研究室では、プロトン化によって炭化水素配位子骨格変換反応が容易に進行することを報告してきた。¹ *nido* 型 2-メチル-ルテナシクロペンタジエン錯体 **12a** は 100 °C で加熱することによってルテナシクロペンタジエン配位子の異性化反応が進行し、3-メチル体 **13a** が生成する。反応温度を上げ、130 °C で加熱するとヒドリド配位子の脱離を伴って *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体 **2c** が生成する (Eq. 3-1)。

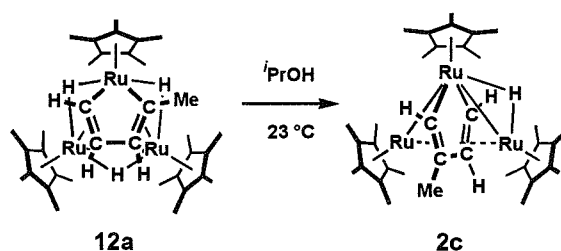


これに対して錯体 **12** とプロトン酸との反応を行なうと、23 °C の条件でヒドリド配位子の脱離を伴って速やかに骨格変換が進行する (Eq. 3-2)。^{1a} また過剰量のアルコールを用いた場合でも速やかに反応が進行する (Eq. 3-3)。² これはアルコールが弱いプロトン酸として働き、ルテナシクロペンタジエン骨格の変換反応を促進させたためである。



¹ 高尾 昭子, 学位論文, 東京工業大学(2000).

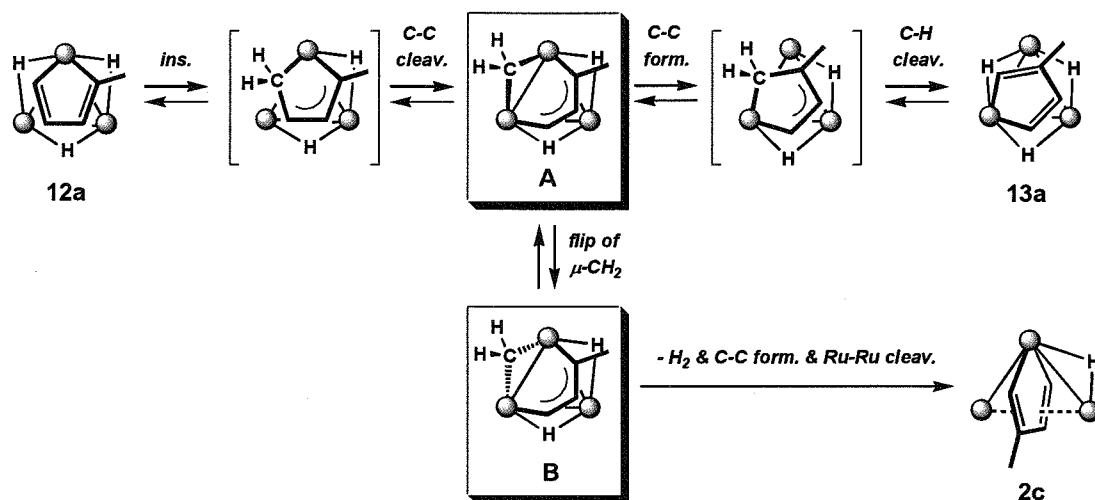
² 鈴木 智美, 修士論文, 東京工業大学(2005).



Eq. 3 - 3

錯体 **12a** からの錯体 **13a** や **2c** の生成機構は、理論計算の結果から Scheme 3 - 1 のように進行すると推定されている。³ Ru-H 結合にルテナシクロペンタジエン配位子の 4 位の二重結合が挿入し、C⁴-C⁵ 結合の開裂によってジルテナリル、 μ -メチレン中間体 **A** が生成する。100 °C の条件では中間体 **A** 上で、C-C 結合の生成と C-H 結合の切断によって異性化反応が進行し、錯体 **13a** が生成する。一方、130 °C の反応条件では中間体 **A** は μ -メチレン配位子の *flipping* によって中間体 **B** に変換され、ヒドリド配位子の脱離、C-C 結合の生成と Ru-Ru 結合の開裂により錯体 **2c** が生成すると推定されている。

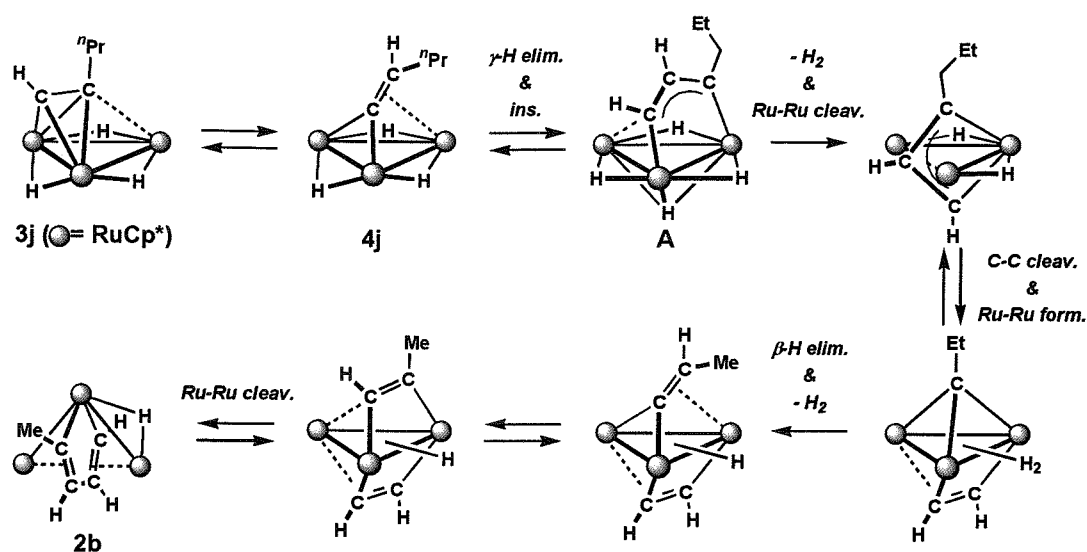
このような機構解析に基づいて、プロトン化による骨格変換促進の効果は、プロトンが金属中心に配位子した後に、ルテナシクロペンタジエン配位子の二重結合に作用することによって錯体 **12a** から中間体 **A** への変換を容易にするためであると考えられている。


Scheme 3 - 1. 錯体 **12a** の骨格変換反応の推定反応機構.³

所属研究室ではこれまでに、中性の $\mu_3(\eta)$ -アルキン錯体 **3** の加熱による骨格変換反応が検討されている。⁴ 守谷と梶ヶ谷は、直鎖のプロピル基を有する錯体 **3j** から **2b** への骨格変換反応の機

³ (a) Inagaki, A.; Musaev, D. G.; Toshifumi, T.; Suzuki, H.; Morokuma, K. *Organometallics* **2003**, 22, 1718-1727. (b) Inagaki, A.; Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2003**, 22, 2196-2198.

⁴ (a) 室谷英介, 修士論文, 東京工業大学(2000). (b) 守谷 誠, 学位論文, 東京工業大学(2006). (c) 梶ヶ谷 真奈, 修士論文, 東京工業大学(2007).

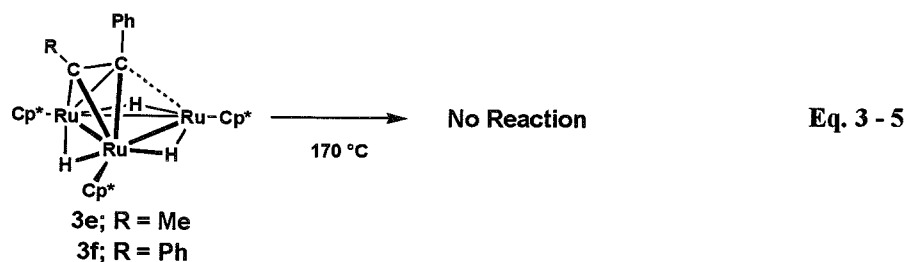
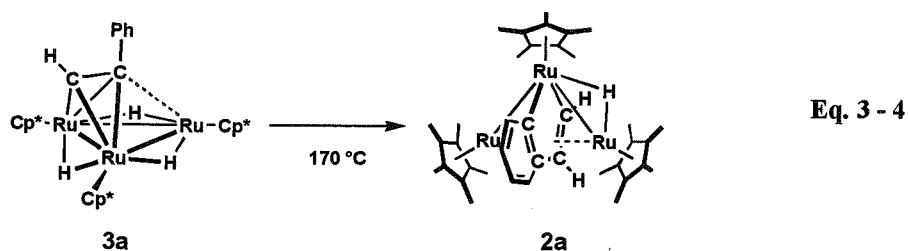


Scheme 3 - 2. 直鎖のアルキル基を有するアルキン錯体の骨格変換反応の推定反応機構。⁴

構を Scheme 3 - 2 のように推定した。^{4b} 加熱条件下で錯体 **3j** は μ_3 -ペンテニリデン錯体 **4j** との平衡混合物になり、ペンテニリデン配位子の γ 水素脱離によってジメタロアリル錯体 **A** が生成する。さらに多段階の骨格変換反応を経て、*closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体 **2b** が生成すると提案している。^{4b}

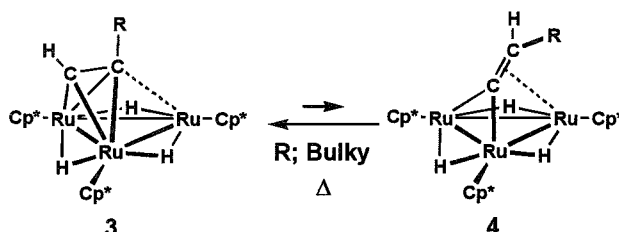
室谷は、 $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン錯体 **3a** の加熱による骨格変換反応を報告している。^{4a} この反応は 170 °C で進行して 2,3 位にベンゼン環が縮環した *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体 **2a** が生成する (Eq. 3 - 4)。一方、内部アルキンである 1-フェニル-1-プロピンやジフェニルアセチレンが配位した錯体では同様の加熱条件でも配位子の骨格変換は全く進行しない (Eq. 3 - 5)。

5



⁵ See Experimental Section.

このような反応性の違いは、加熱条件下で末端アルキンを含む錯体では μ_3 -ビニリデン型に変換されるが、内部アルキン配位子ではそのような配位様式を取ることができないためである。加熱条件下で、 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **3** と μ_3 -ビニリデン錯体 **4** は平衡状態にあり、アルキン配位子上の置換基の立体的な影響によって組成が大きく変化する (Scheme 3-3)。⁶ フェニル基や *t*-ブチル基のようなかさ高い置換基を有する錯体では、平衡は垂直配位型に大きく偏っているが、加熱条件では μ_3 -ビニリデン型に変換される。錯体 **3a** におけるこのような平衡の存在は、スピ

Scheme 3-3. 錯体 **3** と錯体 **4** の平衡反応.

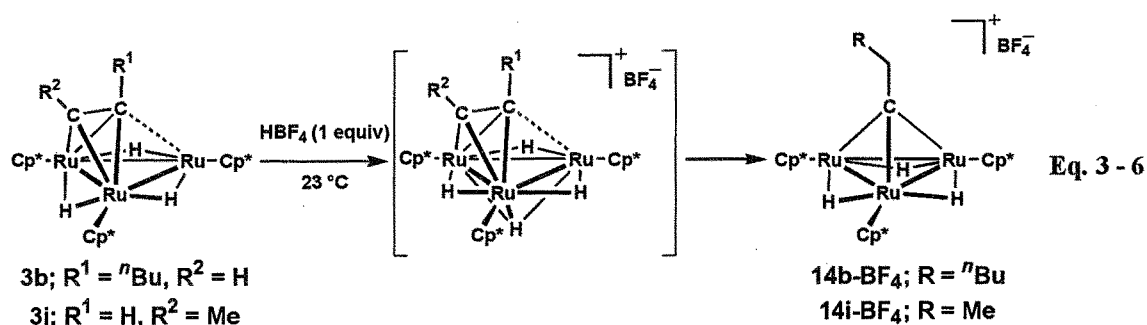
本章では $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **3** のプロトン化を利用した、アルキン配位子骨格変換の促進とその反応機構を考察した結果について述べる。直鎖のアルキル基を置換基に有する錯体のプロトン化では、カチオン性 μ_3 -アルキリジン錯体 **14** が生成した。 μ_3 -アルキリジン配位子を有する錯体は、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** と直鎖のアルカンとの反応の初期段階で生成していると推定されている重要な錯体である。かさ高い置換基を有する錯体や内部アルキンを含む錯体ではプロトン化によってカチオン性 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **15** が生成した。このカチオン性錯体では中性の錯体と異なり、容易にヒドリド配位子が水素として脱離することによってアルキン配位子の C≡C 結合の切断が進行した。

第2節 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体のプロトン化反応

3-2-1. $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体のプロトン化反応～カチオン性 μ_3 -アルキリジン錯体の合成

直鎖のアルキル基を有する末端アルキン錯体 **3b**、**3i** と 1 当量のテトラフルオロホウ酸と反応では、カチオン性 μ_3 -アルキリジン錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-CCH}_2\text{R})][\text{BF}_4]$ (**14b-BF₄**; R = ⁿBu, **14i-BF₄**; R¹ = Me) が生成した (Eq. 3-6)。

⁶ 竹森 利郁, 学位論文, 東京工業大学(2001).



錯体 14b-BF₄、14i-BF₄ は ¹H NMR と ¹³C NMR データに基づいて同定した。錯体 14b-BF₄、14i-BF₄ の ¹H NMR データと ¹³C NMR データをそれぞれ Table 3 - 1、Table 3 - 2 に示した。

錯体 14b-BF₄ と 14i-BF₄ は分子内に 3 回軸を有しており、ヒドリド配位子のシグナルはそれぞれ、 δ -2.39 ppm と δ -2.34 ppm に等価に観察され、Cp*基のシグナルは二つの錯体とも δ 1.76 ppm に等価に観察された。 μ_3 -アルキリジン配位子の α 炭素はそれぞれ、 δ 477.4 ppm と δ 478.5 ppm に観察され、Cp*基の環炭素は二つの錯体とも δ 99.2 ppm に観察された。これまでに所属研究室で報告されている μ_3 -アルキリジン配位子を有する錯体の α 炭素と Cp*基の環炭素の ¹³C NMR データを Table 3 - 3 に示した。カチオン性錯体 14 の α 炭素のケミカルシフトは、これまで報告されている値 (δ 297 ~ 424 ppm) よりも低磁場に観察され、Cp*基の環炭素のケミカルシフトはこれまでに報告されている値 (δ 90 ~ 99 ppm) とほぼ同じであった。このような α 炭素の低磁場シフトは、錯体全体が正電荷を帯びることによって金属中心上の電子密度が減少し、 μ_3 -アルキリジンの α 炭素への遮蔽効果が弱められていることを示している。

Table 3 - 1. 錯体 14b-BF₄、14i-BF₄ の ¹H NMR データ (δ /ppm).

Complexes	Ru-H	C ₅ Me ₅	Others
14b-BF ₄	-2.39	1.76	0.36 (C ² H ₂), 0.64 (C ³ H ₃), 0.76 (C ⁶ H ₃), 0.94 (C ⁴ H ₂), 1.12 (C ⁵ H ₂)
14i-BF ₄	-2.34	1.76	0.40 (Et)

Table 3 - 2. 錯体 14b-BF₄、14i-BF₄ の ¹³C NMR データ (δ /ppm).

Complexes	μ_3 -C	C ₅ Me ₅	Others
14b-BF ₄	477.4	99.2	73.5 (C ²), 31.4 (C ⁴), 29.0 (C ³), 22.9 (C ⁵), 14.2 (C ⁶), 12.1 (C ₅ Me ₅)
14i-BF ₄	478.5	99.2	65.4 (C ²), 13.8 (C ³), 12.0 (C ₅ Me ₅),

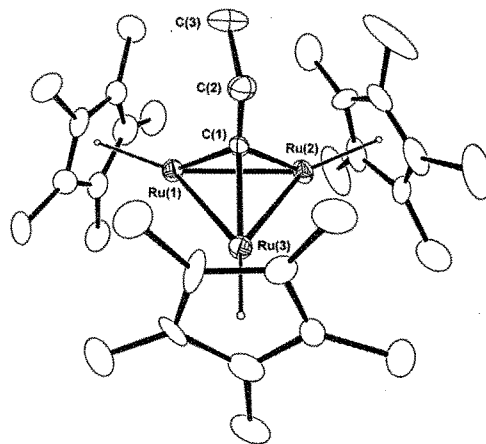
⁷ Takao, T.; Takaya, Y.; Murotani, E.; Tenjimbayashi, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6094-6096.

Table 3-3. 三核ルテニウム μ_3 -アルキリジン錯体の主な ^{13}C NMR データ (δ/ppm).

Complexes	$\mu_3\text{-C}$	C_5Me_5	Ref.
1. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})$	343.0	93.7	8
2. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-CMe})$	342.6	93.4	8
3. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})$	309.1	95.6	9
4. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2^t\text{Bu})$	315.6	94.2	10
5. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_{10})$	324.6	94.3	10
6. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CPh})$	297.0	94.7	10
7. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CMe})$	309.5	94.6	11
8. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})$	316.6	93.3	8
9. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PPh})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})$	299.2	95.4	11
10. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PPh})(\mu_3\text{-CCH}_2^t\text{Bu})$	348.3	94.9	11
11. $\{(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu\text{-CO})\}_3(\mu_3\text{-C}^t\text{Bu})$	320.4	98.9	6
12. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HCCH})(\mu_3\text{-CMe})$	310.3	94.1 _{av}	12
13. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-CHCHC(Me)})(\mu_3\text{-CMe})$	332.0	93.4 _{av}	12
14. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-AlMe})(\mu_3\text{-CMe})$	308.3	92.5	13
15. $\{(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-Li})(\mu_3\text{-CMe})$	418.9	86.8	14
16. $\{(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-ZnEt})(\mu_3\text{-CMe})$	424.3	90.0	14
17. $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-CCH}_2^t\text{Bu})][\text{BF}_4]$ (14b-BF₄)	477.4	99.2	This work
18. $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Me})][\text{BF}_4]$ (14i-BF₃)	478.5	99.2	This work

予備的な結果であるが、錯体 **14i-BF₄** の分子構造を単結晶 X 線構造解析によって確認した。錯体 **14i-BF₄** のカチオン部分の分子構造を Figure 3 - 1 に示した。錯体 **14i-BF₄** は μ_3 -エチリジン配位子を有する錯体であることを確認した。

μ_3 -アルキリジン配位子を有する錯体は、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** と直鎖のアルカンとの反応の初期段階でも生成していると考えられている重要な化学種である。¹⁵ 錯体 **14-BF₄** とヒドリド試薬との反応によって、この μ_3 -アルキリジン錯体の合成を試みた。錯体 **14-BF₄** と 1 当量の水素化ホウ素トリエチルリチウムとの反応を検討したが中性の μ_3 -アルキリジン錯体は得られず、 μ_3 -ビニリデン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C=CHR})$ (**4b**; R = ^tBu , **4i**; R = Me) が生成した (Eq. 3 - 7)。

**Figure 3 - 1.** 錯体 **14i-BF₄** のカチオン部分の分子構造 (予備的な結果).

⁸ 岡村玲, 学位論文, 東京工業大学(2002).

⁹ Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108-1109.

¹⁰ Matsubara, K.; Inagaki, A.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7421-7422.

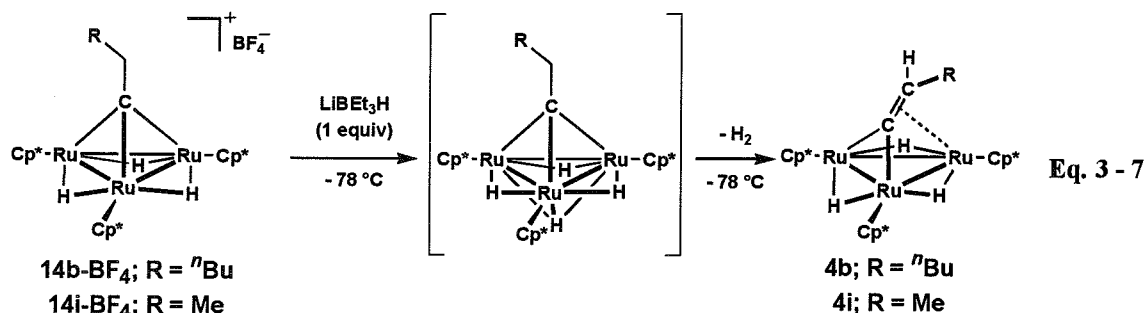
¹¹ 松原公紀, 学位論文, 東京工業大学(2001).

¹² Takao, T.; Takemori, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 5190-5203.

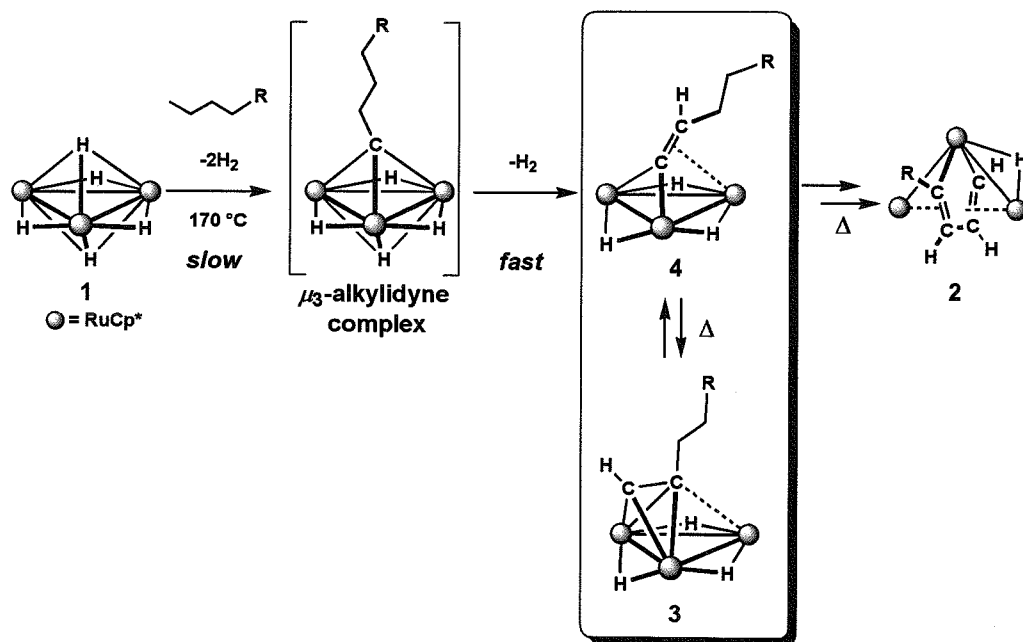
¹³ 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学(2004).

¹⁴ 大橋理人, 学位論文, 東京工業大学(2002).

¹⁵ Suzuki, H.; Inagaki, A.; Matsubara, K.; Takemori, T. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 315-318.



この結果は中性の μ_3 -アルキリジン配位子を有する錯体は不安定であり、 β 水素脱離によって容易に μ_3 -ビニリデン錯体へと変換されることを意味している。錯体 **1** と直鎖のアルカンとの反応では、末端 C-H 結合の切断によって μ_3 -アルキリジン錯体が生成するものと考えられているが、生成した後は速やかに β 水素脱離によって μ_3 -ビニリデン錯体 **4** さらに $\mu_3(\text{I})$ -アルキン錯体 **3** へと変換されることが示唆された (Scheme 3 - 4)。三核カルボニルクラスター上での μ_3 -アルキリジン錯体から μ_3 -ビニリデン錯体への変換や、逆に μ_3 -ビニリデン錯体から μ_3 -アルキリジン錯体への変換は良く知られた反応である。¹⁶

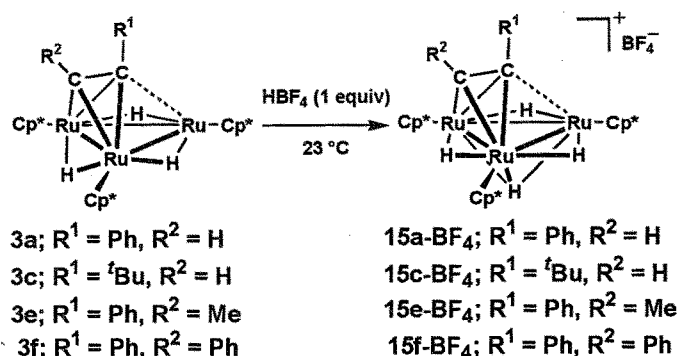


Scheme 3 - 4. 錯体 **1** と直鎖のアルカンとの推定反応機構。

¹⁶ (a) Vites, J. C.; Jacobsen, G.; Dutta, T. K.; Fehlner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5563-5565. (b) Bernhardt, W.; Schnering, C. V.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 279-280. (c) Suades, J.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 335-341. (d) Dutta, T. K.; Vites, J. C.; Fehlner, T. P. *Organometallics* **1986**, *5*, 385-386. (e) Dutta, T. K.; Meng, X.; Vites, J. C.; Fehlner, T. P. *Organometallics* **1987**, *6*, 2191-2200. (f) Seyferth, D.; Hoke, J.

3-2-2. $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体のプロトン化反応～カチオン性 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体の合成

アルキン配位子上にかさ高い置換基や内部アルキン配位子を有する $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-R}^1\text{CCR}^2)$ (**3a**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, **3c**; $\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, **3e**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, **3f**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) と 1 当量のヘキサフルオロホウ酸との反応では、金属中心へのプロトン化によってカチオン性 μ_3 -アルキン錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-R}^1\text{CCR}^2)][\text{BF}_4]$ (**15a-BF₄**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, **15c-BF₄**; $\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, **15e-BF₄**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, **15f-BF₄**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) が生成した (Eq. 3-8)。



Eq. 3-8

カチオン性 μ_3 -アルキン錯体 **15a-BF₄**、**15c-BF₄**、**15e-BF₄**、**15f-BF₄** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR データに基づいて同定した。各錯体の ^1H NMR データ、 ^{13}C NMR データをそれぞれ Table 3-4 と Table 3-5 に示した。

Table 3-4. 錯体 **15a-BF₄**、**15c-BF₄**、**15e-BF₄**、**15f-BF₄** の ^1H NMR データ (δ/ppm).

Complexes (Alkyne)	Measurement Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Ru-H	C_5Me_5	Others
15a-BF₄ (PhCCH)	23	-14.67 (s)	1.92 (s)	5.83 (d, Ph), 6.92 (t, Ph), 7.20 (t, Ph), 10.49 (s, CCH)
15c-BF₄ (tBuCCH)	23	-14.28 (s)	2.02 (s)	0.72 (s, tBu), 10.77 (CCH)
15e-BF₄ (PhCCMe)	23	-19.80 (br) -10.15 (br)	1.92 (br)	2.49 (s, CCMe), 5.83 (d, Ph), 6.92 (t, Ph) 7.20 (t, Ph)
	-80	-23.31 (br, 1H) -17.30 (br, 1H) -9.93 (s, 2H)	1.60 (s, 15H) 1.96 (s, 30H)	2.41 (s, CCMe), 5.80 (d, Ph), 6.87 (d, Ph), 7.18 (d, Ph)
15f-BF₄ (PhCCPh)	23	-14.83 (s)	1.72 (s)	6.54 (d, Ph), 7.07 (t, Ph), 7.22 (t, Ph)
	-80	-17.57 (br, 1H) -14.05 (s, 3H)	1.74 (s)	6.49 (d, Ph), 7.08 (t, Ph), 7.25 (t, Ph)

錯体 **15a-BF₄**、**15c-BF₄**、**15f-BF₄** の 23 $^{\circ}\text{C}$ におけるヒドリドシグナルは δ -14 ppm 付近に *singlet* として等価に観察され、 Cp^* 基のシグナルは δ 1.7 ~ 2.0 ppm に *singlet* として等価に観察された (Table 3-4)。一方、中性の錯体 **3c** や錯体 **3f** では、23 $^{\circ}\text{C}$ でヒドリド配位子と Cp^* 基のシグナルは

それぞれ、1:2 で観察され、分子内に対称面を有する構造と一致する。^{7, 17} また、錯体 **3a** では同じ温度条件でヒドリド配位子と Cp*基のシグナルはそれぞれブロードシグナルとして、1:2 で観察される。⁷ これは錯体 **3a** では錯体 **3c** や **3f** と比較してアルキン配位子の *switchback motion* が速く、NMR のタイムスケール内では対称面を有する構造として観察されないことを示している。すなわち、錯体 **15a-BF₄**、**15c-BF₄**、**15f-BF₄** の ¹H NMR データの結果は、これらの錯体ではさらにアルキン配位子が速く交換しており、NMR のタイムスケール内での時間平均で3回軸を持つ構造として観察されていることを示している。

錯体 **15e-BF₄** の 23 °C におけるヒドリドシグナルは、 δ -19.80 ppm と δ -10.15 ppm にそれぞれブロードシグナルとして 1:1 で観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.92 ppm にブロードシグナルとして等価に観察された (Table 3 - 5)。これは、錯体 **15a-BF₄**、**15c-BF₄**、**15f-BF₄** と比較して 23 °C でのアルキン配位子の動きが遅いことを示している。温度可変 ¹H NMR を測定したところ、-80 °C においてヒドリドシグナルは二つのブロードシグナル (δ -23.31, -17.30 ppm) と鋭い一つのシグナル (δ -9.93 ppm) に 1:1:2 で観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.60 ppm と δ 1.96 ppm にそれぞれシングレットとして 1:2 で観察された (Table 3 - 5, Figure 3 - 2)。これは、-80 °C ではアルキン配位子は静止しているが、 δ -23.31 ppm と δ -17.30 ppm に観察される二つのヒドリド配位子は交換していることを示している。この結果から、この測定温度での対称面上の架橋ヒドリ

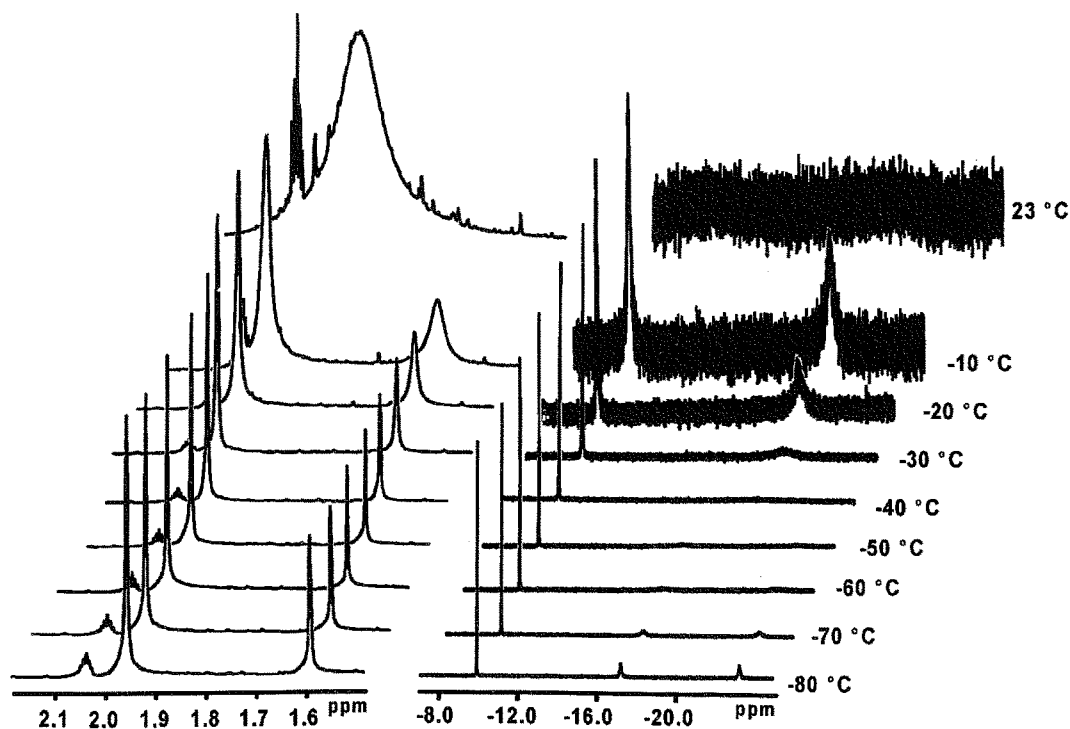
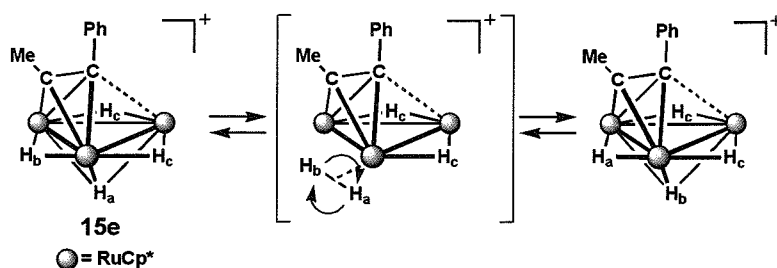


Figure 3 - 2. 錯体 **15e-BF₄** の温度可変 ¹H NMR スペクトル (左: Cp*基, 右: Ru-H).

¹⁷ Complex **3f**: See experimental section for Chapter 2.



Scheme 3 - 5. 錯体 **15e-BF₄** の-80 °Cにおける μ_3 -H と μ -H の推定交換機構。

ド配位子と三重架橋ヒドリド配位子の交換が示唆された (Scheme 3 - 5)。

錯体 **15a-BF₄**、**15f-BF₄** の-80 °C での ¹H NMR 測定では、錯体 **15c-BF₄** と異なる様子が観察された。錯体 **15a-BF₄** のヒドリド配位子のシグナルはブロードに観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.94 ppm に等価に観察された。これは、-80 °C でヒドリド配位子のシグナルは融合温度付近に達するが、アルキン配位子の *switchback motion* は速く、3 回軸のある構造として観察されていることを示している。錯体 **15f-BF₄** のヒドリド配位子のシグナルは δ -17.57 ppm と δ -14.05 ppm に 3 : 1 で、Cp*基のシグナルは δ 1.72 ppm にシングレットピークとして等価に観察され、フェニル基のシグナルは 1 種類のみが観察された (Table 3 - 4)。この結果は、錯体 **15f-BF₄** では-80 °C においてもアルキン配位子の *switchback motion* は速く、NMR のタイムスケールで 3 回軸のある構造として観察されるが、ヒドリド配位子は三重架橋位と架橋位とで非等価に観察されること示している。

カチオン性錯体とプロトン化する前の錯体の ¹³C NMR データを比較すると (Table 3 - 5)、アルキン炭素のケミカルシフトと Cp*基の環炭素のケミカルシフトはともにカチオン性錯体の方が低磁場に移動して観察された。また、アルキン配位子のメチン炭素のカップリング定数は、カチオン性錯体の方が大きく観察された。これは、プロトン化によって金属中心の電子密度が低下し、アルキン炭素や Cp*基への逆供与が減少したためであると考えられる。錯体 **15f-BF₄** のアルキン炭素のケミカルシフトは他の錯体と異なり、等価に観察された (Table 3 - 5)。そのケミカルシフト

Table 3 - 5. 錯体 **15a-BF₄**、**15c-BF₄**、**15e-BF₄**、**15f-BF₄** と錯体 **3a**、**3c**、**3e**、**3f** の主な ¹³C NMR データ (23 °C, δ /ppm).

Complexes (Alkyne)	inner	Alkyne ligand outer (J_{C-H})	C ₅ Me ₅	Ref.
15a-BF₄ (PhCCH)	74.2	175.9 (195.7 Hz)	97.7	This work
15c-BF₄ (t-BuCCH)	68.6	168.8 (193.4 Hz)	96.6	This work
15e-BF₄ (PhCCMe)	76.4	184.9	97.9	This work
15f-BF₄ (PhCCPh)		123.2	98.7	This work
3a (PhCCH) ^a	66.3	178.5 (183.4 Hz)	84.7, 89.9	7
3c (t-BuCCH)	60.4	160.5 (181.7 Hz)	84.5, 87.5	7
3e (PhCCMe)	73.7	181.0	85.5, 90.8	7
3d (PhCCPh)	74.3	172.6	86.1, 91.7	This work

^a -40 °C で測定

は、ほぼ他の錯体の内側と外側のアルキン炭素の値を平均した位置に観察された。これは測定温度においてアルキン配位子の *switchback motion* が速く、アルキン配位子上に同じ種類の置換基を持つためである。

3-2-3. 錯体 **15e-BF₄** の単結晶 X 線構造解析

錯体 **15e-BF₄** のエタノール/ジエチルエーテル混合溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することによって得られた褐色平板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行ない、その分子構造を確認した。単位格子内に独立な 2 分子を含んでいた。錯体 **15e-BF₄** のカチオン部分の分子構造を Figure 3 - 3 に示した。主な結合長と結合角を Table 3 - 6 に示した。比較のため、錯体 **3e** の主な結合長と結合角を Table 3 - 7 に示した。¹⁸

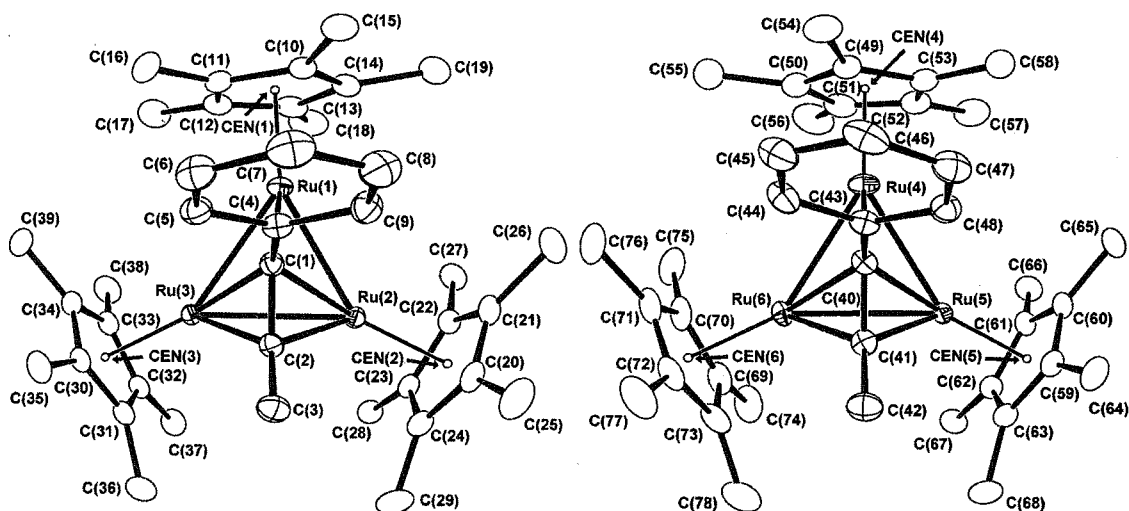


Figure 3 - 3. 錯体 **15e-BF₄** のカチオン部分の分子構造 (熱振動長円体を 40% の占有率で表示した).

錯体 **15e-BF₄** は錯体 **3e** と同様に、1-フェニル-1-プロピンが一つの Ru-Ru 結合に対して垂直に配位した構造を有する。アルキン配位子の $\text{C}\equiv\text{C}$ 間距離は約 $1.40\text{ \AA}$ であり、これまでに報告されている結合長に一般的な値であった。¹⁹ カチオン性錯体 **15e-BF₄** の NMR データでは、*switchback motion* が速くなる様子やアルキン炭素シグナルの低磁場シフトが観察されたが、構造上は中性の錯体 **3e** と比較してアルキン配位子の $\text{C}\equiv\text{C}$ 間距離やルテニウム-炭素間距離、アルキン配位子の結合角に大きな差は見られなかった (Table 3 - 7)。

¹⁸ 高谷佳輝, 修士論文, 東京工業大学(1994).

¹⁹ See chapter 1, Table 1-2.

Table 3 - 6. 錯体 **15e-BF₄** の主な結合長 (Å) と結合角 (°).

Ru(1)-Ru(2)	2.7134(3)	Ru(2)-Ru(3)	2.8085(3)	Ru(1)-Ru(3)	2.7986(3)
Ru(1)-C(1)	2.146(3)	Ru(2)-C(1)	2.291(3)	Ru(2)-C(2)	2.055(3)
Ru(3)-C(1)	2.250(3)	Ru(3)-C(2)	2.043(3)	C(1)-C(2)	1.397(4)
C(2)-C(3)	1.495(4)	C(1)-C(4)	1.487(4)	Ru(1)-CEN(1)	1.84
Ru(2)-CEN(2)	1.84	Ru(3)-CEN(3)	1.85		
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.875(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	57.883(7)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.242(7)	Ru(1)-C(1)-C(2)	127.79(19)		
C(1)-C(2)-C(3)	126.6(2)	C(2)-C(1)-C(4)	117.3(2)		
Ru(4)-Ru(5)	2.7599(3)	Ru(5)-Ru(6)	2.8071(3)	Ru(4)-Ru(6)	2.7649(3)
Ru(4)-C(40)	2.147(3)	Ru(5)-C(40)	2.275(3)	Ru(5)-C(41)	2.059(3)
Ru(6)-C(40)	2.248(3)	Ru(6)-C(41)	2.038(3)	C(40)-C(41)	1.393(4)
C(41)-C(42)	1.501(4)	C(40)-C(43)	1.487(4)	Ru(4)-CEN(4)	1.84
Ru(5)-CEN(5)	1.85	Ru(6)-CEN(6)	1.85		
Ru(4)-Ru(5)-Ru(6)	59.551(8)	Ru(5)-Ru(6)-Ru(4)	59.375(8)		
Ru(5)-Ru(4)-Ru(6)	61.074(8)	Ru(4)-C(40)-C(41)	128.67(19)		
C(40)-C(41)-C(42)	127.6(2)	C(41)-C(40)-C(43)	118.6(2)		

Table 3 - 7. 錯体 **3e** の主な結合長 (Å) と結合角 (°).¹⁸

Ru(1)-Ru(2)	2.7928(8)	Ru(2)-Ru(3)	2.8468(8)	Ru(1)-Ru(3)	2.7932(7)
Ru(1)-C(1)	2.130(4)	Ru(2)-C(1)	2.249(5)	Ru(2)-C(2)	2.027(5)
Ru(3)-C(1)	2.249(5)	Ru(3)-C(2)	2.031(5)	C(1)-C(2)	1.418(7)
Ru(1)-CEN(1)	1.84	Ru(2)-CEN(2)	1.86	Ru(3)-CEN(3)	1.84
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.37(2)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.53(2)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.28(2)	C(2)-C(1)-C(4)	116.2(4)		

3-2-4. 錯体 **15e-BF₄** のアルキン配位子の *switchback motion* の活性化エネルギー

温度可変 ¹H NMR により測定した、錯体 **15e-BF₄** の Cp* 基シグナルの形状解析によってアルキン配位子の *switchback motion* の速度定数を求めた。観察されたスペクトルとシミュレーションの結果を Figure 3 - 4 に示した。得られた速度定数を用いて活性化パラメータを算出した。錯体 **3e** の値と共に結果を Table 3 - 8 に示した。

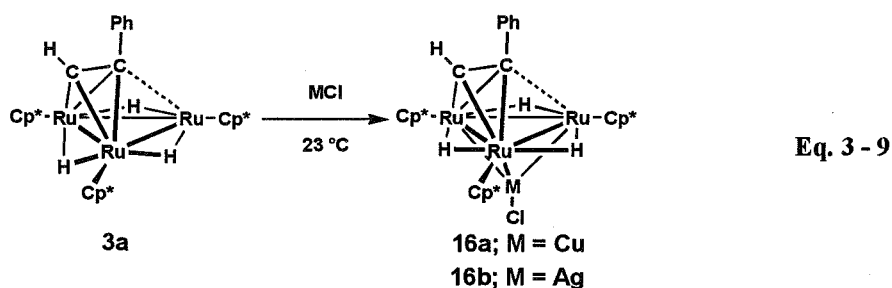
カチオン性錯体 **15e-BF₄** の活性化エンタルピーは錯体 **3e** と比較して約 1 kcal mol⁻¹ 減少し、活性化エントロピーは約 12 cal mol⁻¹ K⁻¹ 正に増加した。錯体 **15e-BF₄** の 298 K における活性化エネルギーは錯体 **3e** と比較して約 4 kcal mol⁻¹ 減少しており、金属中心のプロトン化によってアルキン配位子が動き易くなることが分かる。活性化エンタルピーはそれほど変化せず、活性化エントロピーが正に増加したことは、*switchback motion* の遷移状態における自由度が増加することによってアルキン配位子が動き易くなることを示している。

アルキン配位子の *switchback motion* は、三核コアへの三重架橋配位子の導入によっても変化することが報告されている。川上は銅や銀を三核コアに導入した、μ₃(L)-アルキン錯体 {Cp*Ru-

Table 3 - 8. 錯体 **15e-BF₄** と錯体 **3e** の *switchback-motion* の活性化パラメータ.

Complexes	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol ⁻¹]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}}$ [kcal mol ⁻¹]
15e-BF₄	16.2(7)	12(3)	12.6(2)
3e	17.0(4)	-0.2(1)	17.0(4)

(μ -H)₃(μ_3 - η^2 : η^2 -(Δ)-PhCCH)(μ_3 -MCl) (**16a**; M = Cu, **16b**; M = Ag) を合成し (Eq. 3 - 9)、三重架橋配位子を導入することによってアルキン配位子の動きが速くなることを報告している。²⁰ 錯体 **3a**、**16a**、**16b** の活性化パラメータを Table 3 - 9 に示した。錯体 **16** の活性化パラメータは $\Delta H^\ddagger$ が約 9 ~ 10 kcal mol⁻¹、 $\Delta S^\ddagger$ が約 -3 cal mol⁻¹ K⁻¹ であり、錯体 **3a** と比較して活性化エンタルピーが約 4 kcal mol⁻¹ 減少していた。これは、三重架橋配位子を導入することによって金属中心の電子密度が低下し、金属中心とアルキン配位子との結合が弱められたため、アルキン配位子が動き易くなったと理解される。錯体 **15e-BF₄** はこの変化と対照的に $\Delta S^\ddagger$ が正に増加することによってアルキン配位子が動き易くなることを確認した。この結果は、カチオン性錯体上では *switchback motion* の遷移状態において錯体全体の自由度が増加していることを示している。遷移状態ではアルキン配位子が平行配位型に近い状態であり、アルキン配位子が平行配位型になるとアルキン配位子上の置換基と Cp*基との立体反発が大きくなることが理論計算によって確かめられている。²¹ 以上の結果から、カチオン性錯体では錯体全体が正電荷を帯びることによってルテニウムと Cp*基との結合が弱められ、アルキン配位子上の置換基と Cp*基との立体反発が軽減するためにアルキン配位子が動き易くなると考えられる。

Table 3 - 9. 錯体 **3a** と錯体 **16a**, **16b** の *switchback motion* の活性化パラメータ.

Complexes	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol ⁻¹]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}}$ [kcal mol ⁻¹]	Ref.
3a	14.0(3)	0.2(10)	14.0(0)	4a
16a	10.0(5)	-4(2)	11.0(1)	20
16b	9.1(2)	-3.8(9)	10.2(1)	20

²⁰ 川上公德, 修士論文, 東京工業大学(2001).

²¹ (a) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R. *Acta. Chem. Scand.* **1979**, *3*, 231-232. (b) Riehl, J.-F.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics*, **1994**, *13*, 4765-4780.

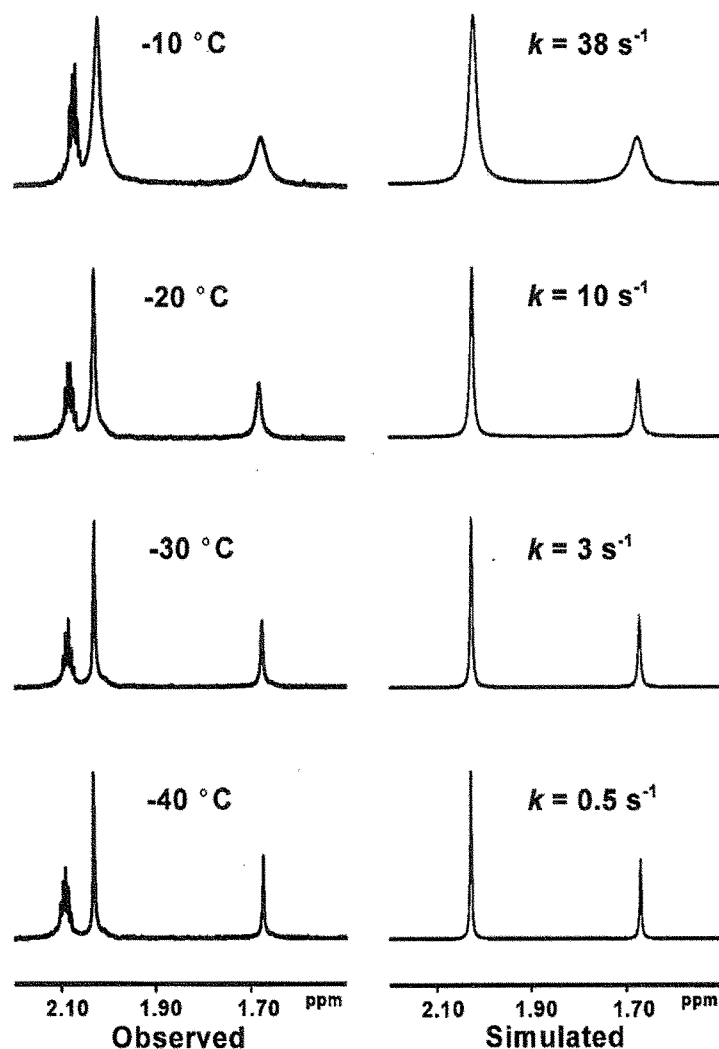
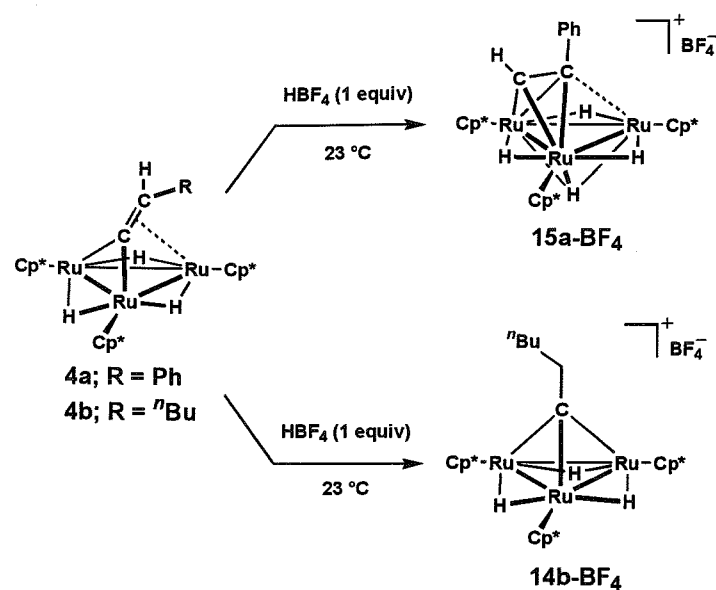


Figure 3 - 4. 錯体 $15e\text{-BF}_4$ の温度可変 ^1H NMR スペクトル (左; 実際のチャート, 右; シミュレーションの結果).

3-2-5. 錯体 3 のプロトン化で観察された選択性についての考察

$\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体 3 のプロトン化では、アルキン配位子の違いによって異なる生成物が得られた。このような選択性がどのような要因に基づくのかを明らかにするために、 μ_3 -ビニリデン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C=CHR})$ (4a; R = Ph, 4b; R¹ = ⁿBu) を三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 1 とアルケンとの反応によって別途合成し、⁶これらの錯体と 1 倍モルのヘキサフルオロホウ酸との反応を検討した。

フェニル基を有する錯体 4a ではカチオン性 $\mu_3(\text{L})$ -フェニルアセチレン錯体 $15a\text{-BF}_4$ が生成し、*n*-ブチル基を有する錯体 4b ではカチオン性 μ_3 -ヘキシリジン錯体 $15b\text{-BF}_4$ が生成した (Eq. 3 - 10)。



Eq. 3 - 10

この選択性は $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体 **3** のプロトン化の結果と同じであった。中性の錯体 **3** は加熱条件下で μ_3 -ビニリデン錯体 **4** と平衡状態になることを緒言で述べた。錯体 **4** のプロトン化の結果は、カチオン性錯体上でも $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体と μ_3 -ビニリデン錯体との平衡が存在し、C2 配位子の置換基のサイズによってこの平衡が支配されていることを示している。すなわち、かさ高い置換基を有する錯体は $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体が熱力学的に安定であるが、直鎖のアルキル基のようなかさの小さい置換基を有する錯体では μ_3 -ビニリデン中間体が安定であるため、Ru-H 結合への挿入反応が進行し、 μ_3 -アルキリジン配位子に変換されることを示している。

第3節 カチオン性 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体と一酸化炭素との反応

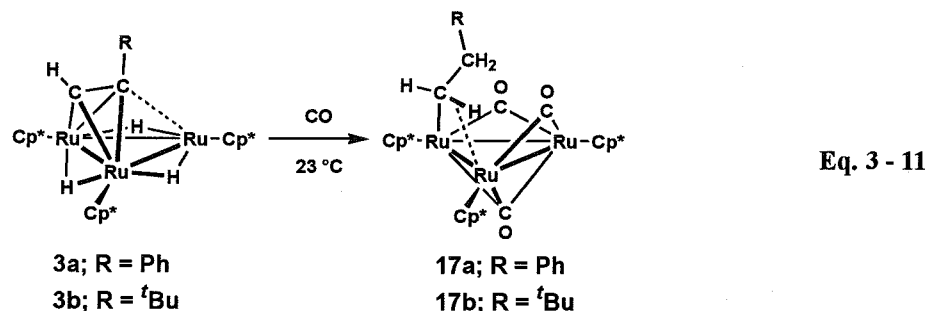
温度可変 ^1H NMR の結果から、カチオン性錯体上では対称面上にある二つのヒドリド配位子の速い交換が観察された (Figure 3 - 2)。この交換は分子状水素錯体を經由して進行するものと考えられ、新たな 2 電子配位子が接近した場合には水素の脱離が容易に起こることを示唆する結果である。例えば、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体は重水素と容易に H/D 交換し、²² DFT 計算によってこの交換は分子状水素錯体を經由して進行することが示されており、²³ 分子状水素錯体の形成はクラスター上における反応点の形成と密接に関連している。プロトン化によるヒドリド配位子の *mobility* の増加によって脱水素反応が起こりやすくなることが期待された。

中性の末端アルキン配位子を有する錯体 **3** と CO との反応ではヒドリド配位子の脱離は観察されず、Ru-H 結合へのアルキン配位子の挿入反応が進行し、アゴスティック相互作用を有する μ -

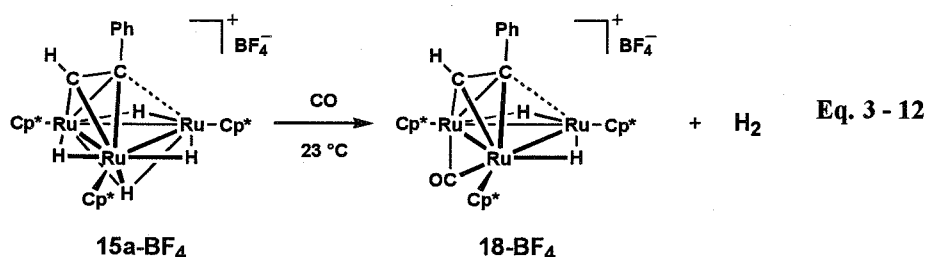
²² Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129-1146.

²³ Tussupbayev, S.; Vyboishchikov, S. F. *Organometallics* **2007**, *26*, 56-64.

アルキル錯体 **17** が生成する。²⁴



カチオン性錯体 **15a-BF₄** では、この結果と異なりヒドリド配位子が水素分子として脱離してカチオン性 $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン、 μ -カルボニル錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH})\text{-}(\mu\text{-CO})][\text{BF}_4]$ (**18-BF₄**) が生成した (Eq. 3 - 12)。



錯体 **18-BF₄** は ¹H NMR、¹³C NMR データに基づいて同定した。¹H NMR データと ¹³C NMR データをそれぞれ Table 3 - 10 と Table 3 - 11 に示した。ヒドリド配位子のシグナルは δ -2.82 ppm に等価に観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.58 ppm と δ 2.10 ppm に 1:2 で観察された。アルキン配位子のメチン水素のシグナルは δ 9.72 ppm に観察された。また、内側のアルキン炭素のケミカルシフトは δ 44.5 ppm、外側のアルキン炭素のケミカルシフトは δ 164.5 ppm にメチン水素との 205.0 Hz のカップリングを伴って *doublet* で観察された。これまでに報告されている末端アルキンが配位した $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体の主な NMR データを Table 3 - 12 に示した。三核ルテニウム錯体では、三重架橋配位子の種類によらず、外側のアルキン炭素上の水素は、 δ 9.36 ~ 11.62 ppm

Table 3 - 10. 錯体 **18-BF₄** の ¹H NMR データ (δ /ppm).

Ru-H	C ₅ Me ₅	$\mu_3(\perp)$ -PhCCH	Ph
-2.82	1.58 (15 H), 2.10 (30H)	9.72	5.86, 6.81, 7.06

Table 3 - 11. 錯体 **18-BF₄** の ¹³C NMR データ (δ /ppm).

C ₅ Me ₅	μ -CO	$\mu_3(\perp)$ -PhCCH	$\mu_3(\perp)$ -PhCCH (<i>J</i> _{C-H})
93.5, 101.6	255.1	44.5	164.6 (205.0 Hz)

²⁴ Tenjimbayashi, R.; Murotani, E.; Takemori, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *J. Organomet Chem.* **2006**, ASAP.

に観察され、錯体 **18-BF₄** の値もこの範囲内であった。錯体 **18-BF₄** の μ -カルボニル配位子のケミカルシフトは δ 255.1 ppm に観察され、三核ルテニウムクラスターの μ -カルボニル配位子の値とほぼ同じであった (Table 3 - 13)。

Table 3 - 12. $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体の主な NMR データ (δ /ppm).

	Complexes	¹ H NMR	¹³ C NMR (<i>J</i> _{C-H})		Ref.
		-CCH	Alkyne		
			<i>inner</i>	<i>outer</i>	
1.	{Cp*Ru(<i>μ</i> -H)} ₃ (PhCCH) (3a)	9.91	67.2	177.5 (180.1 Hz)	7
2.	{Cp*Ru(<i>μ</i> -H)} ₃ (^{<i>n</i>} BuCCH) (3b)	10.22	67.2	180.7 (176.6 Hz)	1
4.	{Cp*Ru(<i>μ</i> -H)} ₃ (^{<i>t</i>} BuCCH) (3c)	9.77	60.4	160.5 (181.7 Hz)	7
6.	(Cp*Ru) ₃ (PhCCH)(<i>μ</i> -CH)	10.85	103.8	218.0 (-)	4c
7.	[{Cp*Ru(<i>μ</i> -H)} ₃ (<i>μ</i> ₃ -H)(PhCCH)][BF ₄] (14a-BF₄)	10.49	74.2	175.6 (195.7 Hz)	This work
8.	{Cp*Ru(<i>μ</i> -H)} ₃ (PhCCH)(<i>μ</i> ₃ -CuCl) (16a)	10.06	78.7	180.2 (187.2 Hz)	20
9.	{Cp*Ru(<i>μ</i> -H)} ₃ (PhCCH)(<i>μ</i> ₃ -AgCl) (16b)	9.36	73.8	170.8 (200.0 Hz)	20
10.	(Cp*Ru) ₃ (<i>μ</i> -H)(PhCCH)(<i>μ</i> ₃ -BH)	10.14	83.9	199.3 (183.6 Hz)	8
11.	(Cp*Ru) ₃ (<i>μ</i> -H) ₂ (PhCCH)(<i>μ</i> ₃ -ZnEt)	11.62	81.3	203.6 (181.8 Hz)	14
12.	(Cp*Ru) ₃ (<i>μ</i> -H)(PhCCH)(<i>μ</i> ₃ -GaMe)	11.09	91.1	208.1 (177.1 Hz)	25
13.	[(Cp*Ru) ₃ (<i>μ</i> -H) ₂ (PhCCH)(<i>μ</i> -CO)][BF ₄] (18-BF₄)	9.72	44.5	164.5 (205.0 Hz)	This work

Table 3 - 13. 三核ルテニウム錯体上のカルボニル配位子の ¹³C NMR データ (δ /ppm).

	Complexes	μ -CO	μ_3 -CO	Ref.
1.	(Cp*Ru) ₃ (μ -CO) ₂ (μ_3 -CO)(CH ₂ CH ₂ Ph) (17a)	253.4	263.5	24
2.	(Cp*Ru) ₃ (μ -CO) ₂ (μ_3 -CO)(CH ₂ CH ₂ ^t Bu) (17b)	251.9	263.3	24
3.	{Cp*Ru(μ -CO)} ₃ (μ_3 -CH)	247.1	-	24
4.	(Cp*Ru) ₃ (μ -CO) ₂ (μ_3 -CO)(μ_3 (η)-C ₆ H ₈)	238.4	261.5	26
5.	[(Cp*Ru) ₃ (μ -H) ₂ (PhCCH)(μ -CO)][BF ₄] (18-BF₄)	255.1	-	This work

²⁵ 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学(2004).

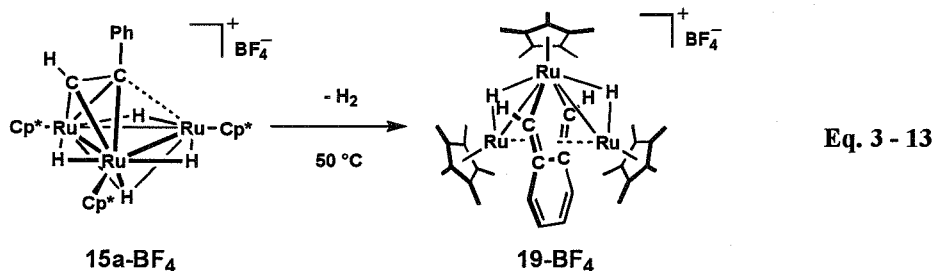
²⁶ Takao, T.; Kakuta, S.; Tenjimbayashi, R.; Takemori, T.; Murotani, E.; Suzuk, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6090-6093.

第4節 カチオン性 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体の加熱による骨格変換反応

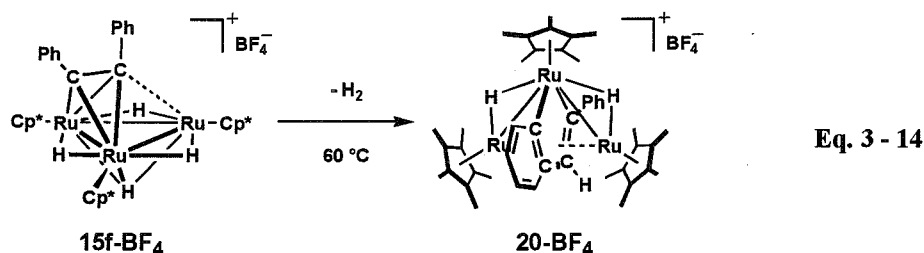
錯体 **15a-BF₄** と一酸化炭素との反応によりカチオン性錯体ではヒドリド配位子が水素分子として脱離しやすいことを確認した。本節ではカチオン性錯体 **15** の加熱によるアルキン配位子骨格変換反応を検討し、カチオン性錯体ではヒドリド配位子が脱離することによってアルキン配位子の C≡C 結合の切断が容易に進行することを見出した。

3-4-1. フェニルアセチレンやジフェニルアセチレンが配位した錯体の加熱反応

錯体 **15a-BF₄** を 50 °C で加熱したところ、3,4 位にベンゼン環が縮環したルテナシクロペンタジエン骨格を有するカチオン性 *closo* 型 3,4-ベンゾ、ルテナシクロペンタジエン錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH})\}(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**19-BF₄**) が生成した (Eq. 3 - 13)。錯体 **15-BF₄** も同様な反応条件でアルキン配位子の骨格変換反応が進行し、カチオン性 *closo* 型 2,3-ベンゾ、ルテナシクロペンタジエン錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-CH=CPh})\}(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**20-BF₄**) が生成した (Eq. 3 - 14)。



Eq. 3 - 13



Eq. 3 - 14

錯体 **19-BF₄**、**20-BF₄** の同定は、¹H NMR、¹³C NMR、COSY、HMQC データに基づいて行なった。¹H NMR データを Table 3 - 15 に、主な ¹³C NMR データを Table 3 - 14 に示した。

錯体 **19-BF₄** の二つのヒドリドシグナルは δ -7.14 ppm に等価に観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.58 ppm と δ 2.22 ppm に 2:1 で観察された。また、錯体 **20-BF₄** も同様に二つのヒドリドシグナルは δ -7.35 ppm に等価に観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.48 ppm と δ 2.17 ppm に 2:1 で観察された。これはこれら二つの錯体が分子内に鏡面对称を有するためである。これまでに報告されているカチオン性 *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体の主な ¹H NMR データを Table 3 - 16 に示した。

Table 3 - 15. 錯体 **19-BF₄**、**20-BF₄** の ¹H NMR データ (δ/ppm).

Complexes	Ru-H	C ₅ Me ₅	Ruthenacycle
20-BF₄	-7.14	1.58 (30 H), 2.22 (15H)	3.79 (s, C ² H), 7.49 (dd, C ³ H), 6.73 (dd, C ⁴ H)
21-BF₄	-7.35	1.48 (30H), 2.17 (15H)	8.35 (s, C ² H), 8.35 (dd, C ³ H), 7.23 (dd, C ⁴ H), 6.47 (dd, C ⁵ H), 6.36 (d, C ⁶ H), 6.63-7.08 (Ph)

Table 3 - 14. 錯体 **19-BF₄**、**20-BF₄** の主な ¹³C NMR データ (δ/ppm).

Complexes	C ₅ Me ₅	Ruthenacycle
20-BF₄	90.5, 96.5	77.2 (C ^{2a}), 109.1 (d, C ²), 126.8 (dd, C ³), 128.8 (dd, C ⁴).
21-BF₄	89.8, 96.7	118.8 (C ¹), 65.5 (C ²), 79.9 (C ^{2a}), 128.4 (C ³), 127.8 (C ⁴), 119.8 (C ⁵), 144.9 (C ⁶), 127.7 (C ^{6a})

ルテナシクロペンタジエン骨格にベンゼン環が縮環した錯体は (Table 3 - 16, No.1, 2, 3)、縮環していない錯体と比べてヒドリド配位子が低磁場にシフトして観察された。これは、ルテナシクロペンタジエン骨格の共役系が拡張されたことによって金属中心の電子密度が低下し、ヒドリド配位子への遮蔽効果が減少したためであると考えられる。

Table 3 - 16. カチオン性 *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体の主な ¹H NMR データ (δ/ppm).

Complexes	Ru-H	C ₅ Me ₅		Ref.
		30H	15H	
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-CH-(C ₆ H ₄)-CH)(H) ₂][PF ₆] (19-BF₄)	-7.14	1.58	2.22	This work
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-(C ₆ H ₄)-CH=CPh)(H) ₂][PF ₆] (20-BF₄)	-7.35	1.48	2.17	This work
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-(C ₆ H ₄)-CH=CH)(H) ₂][PF ₆]	-7.81	1.62	2.15	27
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-CH=CMe-CH=CH)(H) ₂][PF ₆]	-8.11	1.89	2.11	1
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-C(=Pr)=CH-CH=CH)(H) ₂][PF ₆]	-8.15	1.90	2.09	1
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-CH=CMe-CMe=CH)(H) ₂][PF ₆]	-7.92	1.87	2.14	28

錯体 **19-BF₄** の分子構造は、エタノール/ジエチルエーテル混合溶液を-30 °C で静置することによって得られた赤色小片状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析によって確認した。錯体 **19-BF₄** のカチオン部分の分子構造を Figure 3 - 5 に示し、主な結合長と結合角を Table 3 - 18 に示した。また、錯体 **20-BF₄** のアニオンを BPh₄ アニオンに交換して錯体 **20-BPh₄** を得た。この錯体 **20-BPh₄** の構造は、THF/ジエチルエーテル溶液を-30 °C で静置することによって得られた赤色小片状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析によって確認した。錯体 **21-BPh₄** のカチオン部分の分子構造を Figure 3 - 5 に示し、主な結合長と結合角を Table 3 - 17 に示した。

²⁷ 今村 蕾, 学士論文, 東京工業大学(1999).

²⁸ Takao, T.; Inagaki, A.; Imamura, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2006**, *25*, 5511-5514.

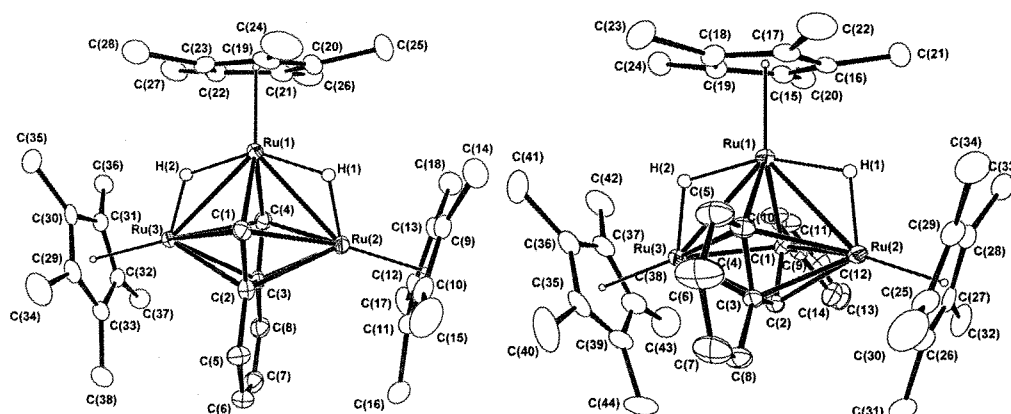


Figure 3-5. 錯体 19-BF₄ と錯体 20-BPh₄ カチオン部分の分子構造 (左; 錯体 19, 右; 錯体 20, 熱振動長円体は 40% の占有率で表示した).

Table 3-18. 錯体 19-BF₆ の主な結合長 (Å) と結合角(°).

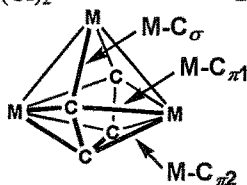
Ru(1)-Ru(2)	2.7661(7)	Ru(1)-Ru(3)	2.7721(7)	Ru(2)-Ru(3)	3.7774 (18)
Ru(1)-C(1)	2.111(5)	Ru(1)-C(4)	2.092(5)	Ru(2)-C(1)	2.334(5)
Ru(2)-C(2)	2.240(6)	Ru(2)-C(3)	2.238(5)	Ru(2)-C(4)	2.297(5)
Ru(3)-C(1)	2.326(5)	Ru(3)-C(2)	2.240(5)	Ru(3)-C(3)	2.222(5)
Ru(3)-C(4)	2.293(6)	C(1)-C(2)	1.444(8)	C(2)-C(3)	1.487(8)
C(3)-C(4)	1.452(7)	C(2)-C(5)	1.467(8)	C(5)-C(6)	1.341(8)
C(6)-C(7)	1.454(10)	C(7)-C(8)	1.370(9)	C(8)-C(3)	1.458(8)
Ru(1)-H(1)	1.66(4)	Ru(2)-H(1)	1.58(4)	Ru(1)-H(2)	1.67(5)
Ru(3)-H(2)	1.53(9)				
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	85.35(2)	Ru(1)-C(1)-C(2)	118.9(4)		
C(1)-C(2)-C(3)	113.3(5)	C(2)-C(3)-C(4)	111.5(4)		
C(3)-C(4)-Ru(1)	120.2(4)	C(4)-Ru(1)-C(1)	76.1(2)		

Table 3-17. 錯体 20-BPh₄ 主な結合長 (Å) と結合角(°).

Ru(1)-Ru(2)	2.7857(15)	Ru(1)-Ru(3)	2.7784(14)	Ru(2)-Ru(3)	3.7774(18)
Ru(1)-C(1)	2.144(5)	Ru(1)-C(4)	2.096(5)	Ru(2)-C(1)	2.362(5)
Ru(2)-C(2)	2.233(5)	Ru(2)-C(3)	2.237(5)	Ru(2)-C(4)	2.355(6)
Ru(3)-C(1)	2.277(5)	Ru(3)-C(2)	2.206(5)	Ru(3)-C(3)	2.262(5)
Ru(3)-C(4)	2.370(6)	C(1)-C(2)	1.456(7)	C(2)-C(3)	1.467(8)
C(3)-C(4)	1.456(7)	C(4)-C(5)	1.446(8)	C(5)-C(6)	1.357(9)
C(6)-C(7)	1.429(10)	C(7)-C(8)	1.352(10)	C(3)-C(8)	1.450(7)
C(1)-C(9)	1.481(7)	Ru(1)-H(1)	1.74(7)	Ru(2)-H(1)	1.73(7)
Ru(1)-H(2)	1.78(6)	Ru(3)-H(2)	1.63(6)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	85.51(3)	Ru(1)-C(1)-C(2)	116.2(4)		
C(1)-C(2)-C(3)	114.4(4)	C(2)-C(3)-C(4)	113.7(4)		
C(3)-C(4)-Ru(1)	118.2(4)	C(4)-Ru(1)-C(1)	77.5(2)		

Table 3 - 19. *closo* 型メタラシクロペンタジエン錯体の主な結合長 (平均値, Å)

Complexes	M-C _σ	M-C _{π1}	M-C _{π2}	C-C	Ref.
(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-CHCMeCMeCH)(H)	2.06	2.31	2.20	1.46	1
(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-CEtCHCHCH)(H)	2.06	2.32	2.19	1.45	1
(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-(C ₆ H ₄)CHCH)(H)	2.06	2.36	2.22	1.48	4a
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-CHCMeCHCH)(H) ₂][PF ₆]	2.10	2.30	2.21	1.45	1
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-CHCMeCMeCH)(H) ₂][PF ₆]	2.10	2.30	2.21	1.45	28
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-CH(C ₆ H ₄)CH)(H) ₂][BF ₄] (19-BF₄)	2.10	2.31	2.24	1.46	This Work
[(Cp*Ru) ₂ (Cp*Ru-(C ₆ H ₄)CHCPh)(H) ₂][BPh ₄] (20-BPh₄)	2.12	2.34	2.23	1.46	This Work
(CpRu) ₂ {Ru(CO) ₃ -C(CF ₃)C(CF ₃)C(CO ₂ Me)C(CO ₂ Me)}	2.14	2.23	2.18	1.47	29
Ru ₃ (CO) ₈ (-CPhCPhCPhCPh)	2.21	2.30	2.34	1.46	30
Ru ₃ (CO) ₈ {-C ^t BuCHC ^t BuC(CHCH ^t Bu)}	2.20	2.28	2.31	1.43	31
Ru ₃ (CO) ₈ (-CMeC ^t PrCMeC ^t Pr)	2.18	2.27	2.33	1.44	32
Ru ₃ (CO) ₈ {-CPhC-(1,1'-ferrocenyl)-CCPh}	2.22	2.30	2.33	1.45	33
Ir ₃ (COD) ₃ (-CHCHCHCH)(H)	2.09	2.38	2.30	1.48	34
Fe ₃ (CO) ₈ {-CEtCEtCHC(CH ₂ NMeCH ₂ Ph)}	2.05	2.12	2.16	1.44	35
Fe ₃ (CO) ₈ (-CPhCPhCPhCPh)	2.05	2.12	2.14	1.45	36
Fe ₃ (CO) ₈ (-CFCHCHCF)	1.98	2.10	2.17	1.42	37
Fe ₃ (CO) ₈ (-CFCHCHCF)	1.98	2.09	2.20	1.44	37
Fe ₃ (CO) ₈ (-CFCFCMeCPh)	2.02	2.11	2.18	1.42	37
Fe ₃ (CO) ₈ {-CMeC-(CH ₂ NHCH ₂)-CCMe}	2.06	2.11	2.19	1.44	38
Fe ₃ (CO) ₈ {-C(Ph)C(NEt ₂)C(Ph)C(C ₂ Ph)}	2.03	2.12	2.20	1.46	39
Fe ₃ (CO) ₈ {-C(OEt)CMeCPhCPh}	2.06	2.12	2.19	1.44	40
Fe ₃ (CO) ₈ {-CMeC(OEt)C(SiMe ₃)C(SiMe ₃)}	2.06	2.13	2.17	1.45	40
(Cp*HfCl) ₂ (Cp*HfCl-C ₄ H ₄)(Cl) ₂	2.30	2.48	2.38	1.45	41
Re ₂ Fe(CO) ₉ {-(C ₆ H ₄)-CHCH}	2.02	2.35	2.35	1.47	42
WCp*{Re(CO) ₆ }{ ₂ {-(C ₆ H ₈)-CHCH}(CO)(H)}	2.17	2.42 ^{W-C} 2.34 ^{Re-C}	2.21 ^{W-C} 2.30 ^{Re-C}	1.43	43
(Cp*HfCl) ₂ (Cp*HfCl-CHCMeCMeCH)(Cl) ₂	2.34	2.42	2.45	-	44



- ²⁹ Adams, K. J.; Barker, J. J.; Knox, S. A. R.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1996**, 975-988.
- ³⁰ Capparelli, M. V.; Sanctis, Y. D.; Arce, A. *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 1819-1822.
- ³¹ Sappa, E.; Sandfredi, A. M. M.; Tripicchio, A. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 255-261.
- ³² Rosenberg, E.; Aime, S.; Milone, L.; Sappa, E.; Tripicchio, A.; Landfredi, A. M. M. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1981**, 2023-2028.
- ³³ Onitsuka, K.; Miyaji, K.; Adachi, T.; Yoshida, T.; Sonogashira, K. *Chem. Lett.* **1994**, 2279-2282.
- ³⁴ Muller, J.; Akhnoukh, T.; Pickardt, J.; Siewing, M.; Westphal, B. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 325-333.
- ³⁵ Calderon, R.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 113-118.
- ³⁶ Dodge, R. P.; Schomaker, V. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 274-284.
- ³⁷ Lentz, D.; Micheal-Schultz, H.; Reuter, M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2916-2922.
- ³⁸ Gervasio, Giordano, R.; Sappa, E.; Costa, M.; Predieri, G.; Tripicchio, A. *J. Cluster Sci.* **1993**, *4*, 33-48.
- ³⁹ Daran, J. C.; Gilbert, E.; Gouygou, M.; Halut, S.; Heim, E.; Jeannin, Y. *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 373-400.
- ⁴⁰ Nuel, D.; Dahan, F.; Mathieu, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1658-1664.

ともにルテナシクロペンタジエン骨格を有する錯体であり、錯体 **19-BF₄** においてはルテナサイクルの 3,4 位にベンゼン環が縮環しており、錯体 **20-BPh₄** においては 2,3 位にベンゼン環が縮環した構造であることを確認した。

これまでに報告されている、三核 *closo* 型メタラシクロペンタジエン錯体の主な結合長を Table 3 - 19 に示した。錯体 **19-BF₄** の Ru-C σ 結合の結合距離の平均は 2.10 Å、Ru-C π 結合の結合距離の平均は 2.28 Å であり、三核 *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体に一般的な値であった。錯体 **20-BPh₄** の Ru-C 間結合距離も三核 *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体に一般的な値であった。

カチオン性錯体 **15a-BF₄** と **15f-BF₄** の加熱による骨格変換反応は、中性の錯体 **3a**、**3f** と比較して容易に進行した。カチオン性錯体上での骨格変換反応の推定反応機構を Scheme 3 - 6 に示した。錯体 **15e-BF₄** の温度可変 ¹H NMR 測定より μ_3 -H と μ -H 配位子の速い交換を観察し、錯体 **15e-BF₄** と CO との反応によってヒドリド配位子の脱離と CO の配位を確認した。これらの結果から、カチオン性錯体では加熱反応によってヒドリド配位子が水素として脱離し、配位不飽和種 **A** を生じやすいことが示唆される。

この錯体 **A** のアルキン配位子が三重架橋型から架橋型に変換して中間体 **B** が生成し、金属結合上で C≡C 結合の切断反応が進行する。このような三核錯体上でのアルキン配位子の挙動は Shapley と Hoffmann らが理論計算により明らかにしている。⁴⁵ さらに、ビス- μ_3 -アルキリジン錯体 **C** における Ru-H 結合へのアルキリジン配位子の挿入とオルトメタル化とによって、中間体 **D** が生成する。中間体 **D** において、置換基 R のかさ高さによってその後の反応経路が異なる。R = H の場合は C¹-C⁴ 結合の生成と Ru-Ru 結合の開裂によって錯体 **19** が生成し、かさ高いフェニル基の場合は Cp*基との立体反発によって C¹-C⁴ 結合の生成が不利になるため、C¹-C² 結合の生成と Ru-Ru 結合の開裂が進行して錯体 **20** が生成すると考えた。

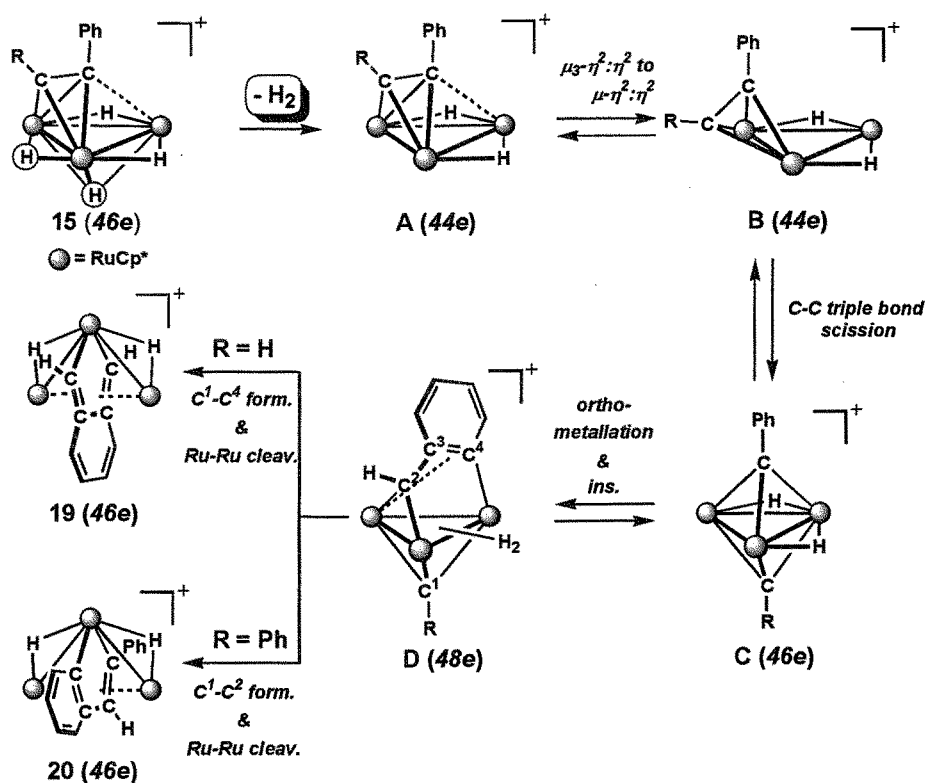
⁴¹ Hessen, B.; Spek, A. L.; Teuben, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1058-1059.

⁴² Shaposhnikova, A. D.; Kamalov, G. L.; Stanichenko, R. A.; Pasynskii, A. A.; Eremenko, I. L.; Nefedov, S. E.; Struchkov, Y. T.; Yanovski, A. I. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 111-120.

⁴³ Peng, J.-J.; Horng, K.-M.; Cheng, P.-S.; Chi, Y.; Pen, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1994**, *13*, 2365-2374.

⁴⁴ Visser, C.; Johannes, R.; Hende, V. D.; Meetsma, Hessen, B. *Organometallics* **2003**, *22*, 615-617.

⁴⁵ Clauss, A. D.; Shapley, J. R.; Wiker, C. N.; Hoffmann, R. *Organometallics* **1984**, *3*, 619-623.



Scheme 3-6. 錯体 15 の加熱による骨格変換反応の推定反応機構。

錯体 **15f-BF₄** の加熱による骨格変換反応を重アセトン中で行なったところ、錯体 **20-BF₄** のヒドリド配位子とルテナシクロペンタジエン骨格の C² 位と C³ 位に重水素が取り込まれた。それぞれの D 化率は約 40%、70%、70% であった。錯体 **20-BF₄-d_n** の ²H NMR チャートを Figure 3-6 に示した。これは加熱反応において錯体 **15f-BF₄** のヒドリド配位子と重アセトンの重水素が交換し、重水素化されたヒドリド配位子が骨格変換反応の途中でルテナシクロペンタジエン骨格に取り込まれたものである。この結果からも骨格変換は錯体 **C** と錯体 **D** の平衡を経由することが示された。

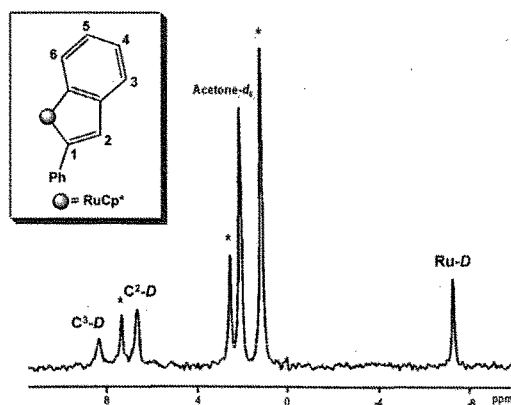
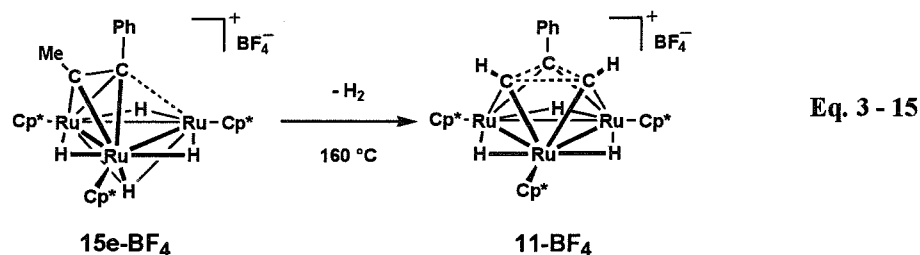


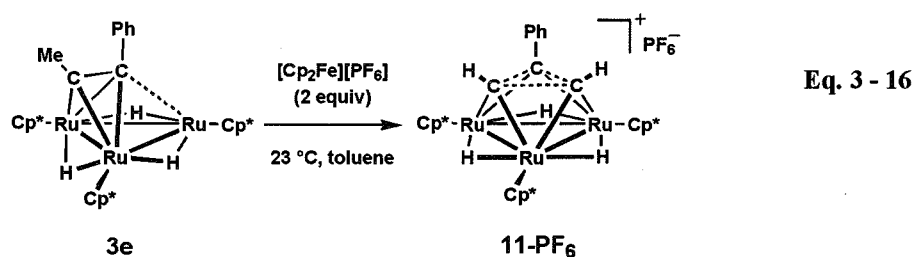
Figure 3-6. 錯体 **20-BF₄-d_n** の ²H NMR チャート (δ/ppm; -7.35 (Ru-H), 6.61 (C²-H), 8.31 (C³-H)).

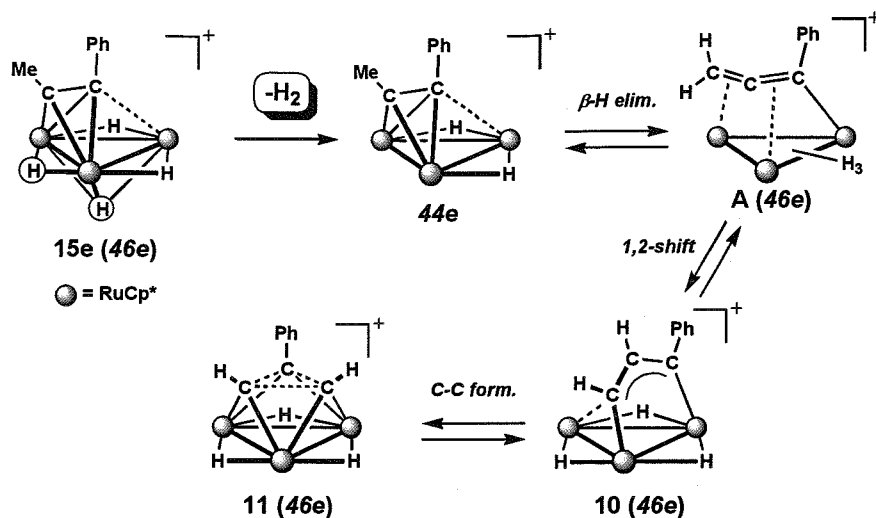
3-4-2. 1-フェニル-1 プロピンが配位した錯体の加熱反応

アルキン配位子上にメチル基を有する錯体 **15e-BF₄** の加熱による骨格変換反応は、錯体 **15a-BF₄** や錯体 **15f-BF₄** と異なり、メチル基の C-H 結合の切断と C-C 結合生成が進行し、カチオン性 μ_3 -1-フェニル-トリスカルベン錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-PhCHCH})][\text{BF}_4^-]$ (**11-BF₄**) が生成した (Eq. 3 - 15)。



錯体 **3e** のトルエン溶媒中での酸化反応によっても錯体 **11-PF₆** が生成することが報告されている (Eq. 3 - 16)。^{4a} また第2章3節で、錯体 **3e** のジエチルエーテル中での酸化反応では、カチオン性 μ_3 -1-フェニル-ジメタロアリル錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C(Ph)CHCH})][\text{PF}_6^-]$ (**10-PF₆**) が生成し、錯体 **10-PF₆** は容易に錯体 **11-PF₆** に変換されることを述べた。錯体 **15e-BF₄** の加熱による骨格変換反応も錯体 **3e** の酸化反応と類似の反応機構、すなわち Scheme 3 - 7 に示す経路で反応が進行すると推定した。このように、アルキン炭素の隣に C-H 結合を有する場合には、水素の脱離によって生成した不飽和サイトによって β 水素脱離が進行するため、アルキン配位子の $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の切断は進行せず、カチオン性 μ_3 -トリスカルベン錯体 **11-PF₆** が生成した。



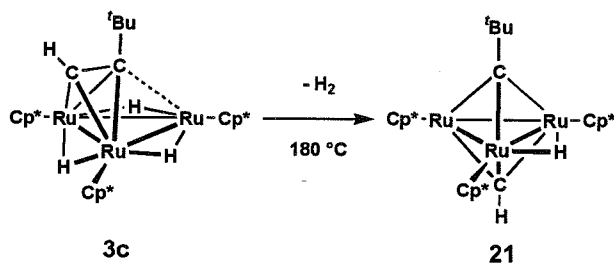


Scheme 3 - 7. 錯体 11 の推定生成機構.

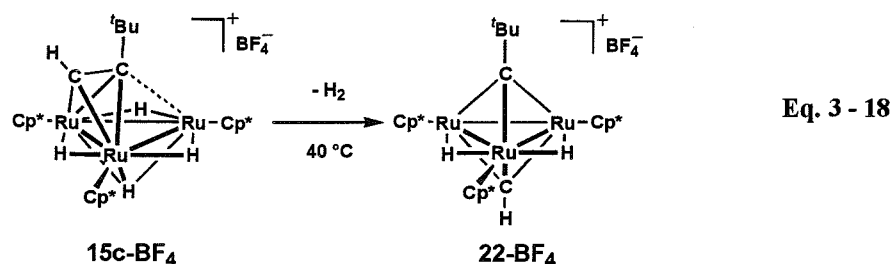
3-4-3. *t*-ブチルアセチレンが配位した錯体の加熱反応

カチオン性フェニルアセチレン錯体の骨格変換反応では、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の切断を経て *closo* 型ベンゾルテナシクロペンタジエン錯体を得られることを明らかにしたが、ビス- μ_3 -アルキリジン錯体を直接観察することができなかった。これは、 μ_3 -ベンジリジン配位子のオルト位の C-H 結合切断が容易に起こるためであると考えられる。またアルキン炭素に隣接した C-H 結合、すなわち β 水素を有する場合には $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の切断が起らず、 β 水素脱離によってアレニル錯体を経て、ジルテナアリル錯体へと変換される。ビス- μ_3 -アルキリジン錯体の単離を目的として、 $\mu_3(\perp)$ -*t*-ブチルアセチレン錯体 **3c** の加熱による骨格変換反応を検討した。

錯体 **3c** は 180°C で加熱することによって $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の切断が進行し、 μ_3 -ネオペンチリジン、 μ_3 -メチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-H})$ (**21**) が生成した (Eq. 3 - 17)。さらに加熱を続けることにより複数の錯体が生成した。これらの生成物については次の節で述べる。一方、カチオン性錯体 **15c-BF₄** では、 40°C で反応が進行し、カチオン性 μ_3 -ネオペンチリジン、 μ_3 -メチリジン錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**22-BF₄**) が生成した (Eq. 3 - 18)。



Eq. 3 - 17



錯体 **21** は ^1H NMR データと元素分析に基づいて同定した。錯体 **21** の ^1H NMR データを Table 3 - 20 に示した。錯体 **21** は分子内に鏡面对称を有する構造を持ち、ヒドリド配位子のシグナルは δ -3.83 ppm に観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.64 ppm と δ 2.09 ppm に観察された。 μ_3 -メチリジン配位子のシグナルは δ 15.95 ppm に観察された。これは μ_3 -メチリジン配位子のケミカルシフトとして一般的な値であった。

Table 3 - 20. 錯体 **21** の ^1H NMR データ (δ/ppm).

Ru-H	C_5Me_5	$\mu_3\text{-CH}$	^tBu
-3.83	1.64 (30 H), 2.09 (15H)	15.95	0.89

錯体 **21** のトルエン溶液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することによって析出した黒褐色平板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行ない、その分子構造を確認した。錯体 **21** の分子構造を Figure 3 - 7 に、主な結合長および結合角を Table 3 - 21 に示した。ネオペンチリジン配位子とメチリジン配位子

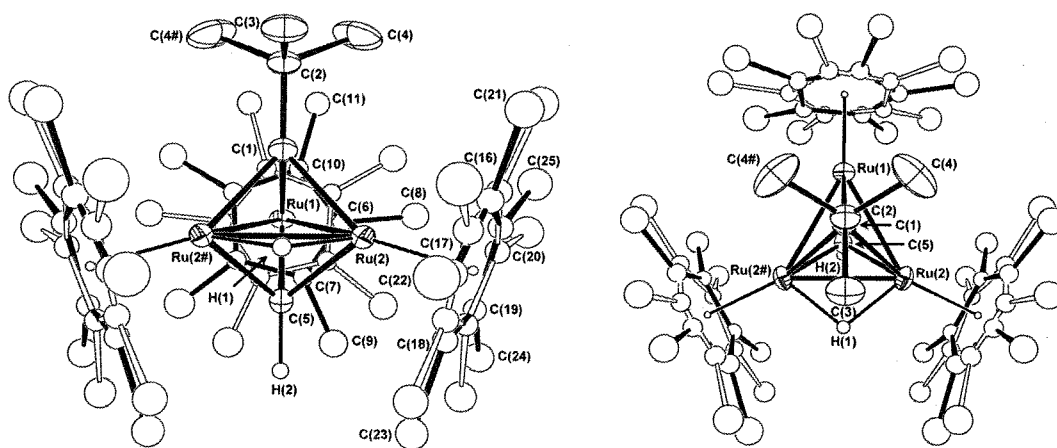


Figure 3 - 7. 錯体 **21** の分子構造 (熱振動長円体は 40% の占有率で表示した).

Table 3 - 21. 錯体 **21** の主な結合長 ($\text{\AA}$) と結合角 ($^\circ$).

Ru(1)-Ru(2)	2.7216(8)	Ru(2)-Ru(2#)	2.5780	Ru(1)-C(1)	1.961(8)
Ru(2)-C(1)	2.147(6)	Ru(1)-C(5)	1.944(7)	Ru(2)-C(5)	2.055(6)
C(2)-C(3)	1.538(12)	C(2)-C(4)	1.533(8)	Ru(2)-H(1)	1.68(7)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(2#)	56.538	Ru(1)-Ru(2)-Ru(2#)	61.731	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	82.8(2)
Ru(2)-C(1)-Ru(2#)	73.8(2)	Ru(1)-C(5)-Ru(2)	85.7(3)	Ru(2)-C(5)-Ru(2#)	77.7(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(2#)-H(1)	179.06				

が三核ルテニウム平面の両側に配位した構造であることを確認した。三核平面とヒドリド配位子の成す角度はほぼ 180° であり、三つのルテニウムとヒドリド配位子は同一平面内に存在している。

これまでに報告されている、三核ビス- μ_3 -アルキリジン錯体の金属- α 炭素間結合距離を Table 3

Table 3 - 22. ビス μ_3 -アルキリジン錯体の M-C $^\alpha$ 間結合距離 (平均値, Å)

	Complexes	M-C $^\alpha$	Ref.
1.	[Mo ₃ (OAc) ₃ (H ₂ O) ₃ (μ_3 -CMe) ₂][SbF ₆]	2.06	46
2.	Fe ₃ (CO) ₉ (μ_3 -CF) ₂	1.92	47
3.	Fe ₃ (CO) ₉ (PMe ₃)(μ_3 -CF) ₂	1.91	48
4.	Fe ₃ (CO) ₉ (μ_3 -CMe)(μ_3 -COMe)	1.94	49
5.	Fe ₃ (CO) ₉ (μ_3 -COMe)(μ_3 -COMe)	1.96	50
6.	Fe ₃ (CO) ₉ (μ_3 -CCO ₂ Me)(μ_3 -CH)	1.93	51
7.	Fe ₃ (CO) ₉ { μ_3 -C-(C $\equiv$ C) ₂ -Fp*} ₂ (Fp* = Fe(Cp*)(CO) ₂)	1.96	52
8.	Fe ₃ (CO) ₉ { μ_3 -C-(C $\equiv$ C) ₂ -RuCp(Ph ₃) ₂ } ₂	1.98	53
9.	(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -C ^t Bu)(μ -CH)(μ -H) (21)	2.03	This Work
10.	Os ₃ (CO) ₉ (μ_3 -CPh)(μ_3 -COMe)	2.10	54
11.	Os ₃ (CO) ₉ (η^1 -C(OMe)Ph)(μ_3 -CPh)(μ_3 -COMe)	2.11	55
12.	CpFe(CO) ₃ (CpCo) ₂ (μ_3 -CPh)	1.97	56
13.	(CpCo) ₃ (μ_3 -CMe) ₂	1.85	57
14.	(CpCo) ₃ (μ_3 -CPh) ₂	1.86	58
15.	[(CpCo) ₃ (μ_3 -CPh) ₂][ClO ₄]	1.89	58
16.	[(CpCo) ₃ (μ -Cl)(μ_3 -CPh) ₂][PF ₆]	1.91	59
17.	[(CpCo) ₃ (μ -Br)(μ_3 -CPh) ₂][SbF ₆]	1.89	59
18.	[(CpCo) ₃ (μ -I)(μ_3 -CPh) ₂][SbF ₆]	1.90	59
19.	(Cp*Co) ₃ (μ_3 -CMe) ₂	1.87	60
20.	(CpCo) ₃ (μ_3 -COOMe) ₂	1.86	61
21.	(Cp*Rh) ₃ (μ_3 -CH) ₂	2.23	62
22.	(CpRh) ₃ (μ_3 -CPh) ₂	1.99	63
23.	(CpRh) ₂ (CpCo)(μ_3 -CPh) ₂	1.94	63
24.	(CpRh)(CpCo) ₂ (μ_3 -CPh) ₂	1.91	63

⁴⁶ (a) Bino, A.; Cotton, F. A.; Dori, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 243-244. (b) Ardon, M.; Bino, A.; Cotton, F. A.; Dori, Z.; Kaftory, M. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4083-4090.

⁴⁷ Lentz, D.; Brudgam, I.; Hartl, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 119-120.

⁴⁸ Lentz, D.; Michael, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 111-120.

⁴⁹ Wong, W.-K.; Chiu, K. W.; Wilkinson, G.; Gaias, A. M. R.; Thomtom-Pett, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1983**, 1557-1563.

⁵⁰ Aradi, A. A.; Grevels, F.-W.; Kruger, C.; Raabe, E. *Organometallic* **1988**, *7*, 812-818.

⁵¹ Lentz, D.; Michael, H. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1481-1483.

⁵² Akita, M.; Sakurai, A.; Moro-oka, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 101-102.

⁵³ Bruce, M. I.; Kelly, B. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 150-156.

⁵⁴ Yeh, W.-Y.; Shapley, J. R.; Ziller, J. W.; Churchil, M. R. *Organometallic* **1986**, *5*, 1757-1763.

⁵⁵ Yeh, W.-Y.; Wilson, S. R.; Shapley, J. R. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 257-267.

⁵⁶ Freeland, B. H.; Payne, N. C.; Stalteri, M. A.; Van Leeuwen, H. *Acta Crystallogr., C* **1983**, *39*, 1533-1535.

⁵⁷ Wadepohl, H.; Pritzkow, H. *Polyhedron* **1989**, *8*, 1939-1944.

⁵⁸ Ebihara, M.; Iiba, M.; Minami, H.; Kawamura, T. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 533-540.

⁵⁹ Ebihara, M.; Iiba, M.; Matsuoka, H.; Kawamura, T. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1236-1242.

⁶⁰ (a) Pardy, R. B. A.; Smith, G. W.; Vickers, M. E. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 341-346. (b) Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hallenbeck, S. L.; Hyashi, R. K.; Powell, D. R.; Smith, G. W. *Organometallic* **1994**, *13*, 1521-1607.

⁶¹ O'Connor, J. M.; Bunker, K. D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 1-7.

⁶² Miguel, A. V.; Isobe, K.; Bailey, P. M.; Meanwell, N. J. *Organometallic* **1982**, *1*, 1604-1607.

- 22 に示した。M-C^α間結合距離は金属原子と炭素原子の共有結合半径の和にほぼ等しい値となっており、⁶⁴ 錯体 **21** についても同様であった。単結晶 X 線構造解析により構造が確認されているもののうち、アルキン C≡C 結合の切断によって生成するものは No. 7, 8, 20 のみであり、しかも単核のアルキン錯体を原料とするものや、⁶¹ アルキンと二核錯体との反応により生成するものである。^{52, 53} 錯体 **21** は、三核錯体に配位したアルキン配位子の C≡C 結合の切断によって生成したビス-μ₃-アルキリジン錯体を単結晶 X 線構造解析によって確認した初めての例である。

錯体 **21** の生成に伴って水素分子 (δ 4.65 ppm) が脱離することを ¹H NMR によって確認した (Eq. 3 - 17)。この結果は、 β 水素やフェニル基を持たないアルキン配位子を有する錯体の骨格変換反応は、ヒドリド配位子の脱離によって生成した配位不飽和錯体上での C=C 結合の切断によって進行することを示している。

錯体 **22-BF₄** は ¹H NMR データおよび ¹³C NMR データに基づいて同定した。¹H NMR データおよび ¹³C NMR データをそれぞれ Table 3 - 23 と Table 3 - 24 に示した。錯体 **22-BF₄** は分子内に鏡面对称を有しており、ヒドリド配位子のシグナルは δ -4.90 ppm に等価に観察され、Cp*基のメチルプロトンのシグナルは δ 1.56 ppm と δ 2.13 ppm に 1 : 2 で観察された。μ₃-ネオペンチリジン配位子の四級炭素は δ 427.5 ppm に観察され、μ₃-メチリジン配位子のシグナルは ¹H NMR では δ 17.33 ppm に、¹³C NMR では δ 381.6 ppm に 166.7 Hz のカップリングを伴って *doublet* で観察された。これらの値は、今までに報告されている μ₃-アルキリジン配位子のケミカルシフトとしては一般的な値である (Table 3 - 3)。

錯体 **15c-BF₄** の加熱による骨格変換反応を検討することにより、カチオン性錯体上ではヒドリド配位子が容易に水素として脱離することによってアルキン C≡C 結合が切断されることを確認した。

Table 3 - 23. 錯体 **22-BF₄** の ¹H NMR データ (δ /ppm).

Ru-H	C ₅ Me ₅	μ ₃ -CH	^t Bu
-4.90	1.56 (15 H), 2.13 (30H)	17.33	0.54

Table 3 - 24. 錯体 **22-BF₄** の主な ¹³C NMR データ (δ /ppm).

C ₅ Me ₅	μ ₃ -C ^t Bu	μ ₃ -CH (<i>J</i> _{C-H})
92.4, 103.9	427.5	381.6 (166.7 Hz)

⁶³ Ebihara, M.; Iiba, M.; Higashi, N.; Tsuzaki, T.; Kawamura, T. *Polyhedron* **2003**, 22, 3413-3422.

⁶⁴ Emsley, J. *The Elements*: 3rd ed.; Oxford University Press, New York, 1998.

3-4-4. *t*-ブチルアセチレン錯体 **3c** の骨格変換反応のその後の生成物

錯体 **3c** のアルキン配位子の骨格変換反応は、 μ_3 -ネオペンチリジン、 μ_3 -メチリジン錯体 **21** が生成した後、さらに骨格変換反応が進行した (Eq. 3 - 19)。 $\mu_3(//)$ -*i*-プロピルアセチレン、 μ_3 -メチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}i\text{-PrCCH})(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-H})_2$ (**23**)、 $\mu_3(\perp)$ -*i*-プロピルアセチレン、 μ_3 -メチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-}i\text{-PrCCH})(\mu_3\text{-CH})$ (**24**)、 μ_3 -2-メチルプロペニリデン、 $\mu_3(//)$ -エチン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C=C(Me)Me})(\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-HCCH})(\mu\text{-H})$ (**25**)、 μ_3 -1,2-ジメチルジメタロアリル、 μ_3 -メチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C(Me)C(Me)CH})(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-H})$ (**26**) が逐次的に生成した。反応の経時変化を Figure 3 - 8 に示した。錯体 **3c** が減少して錯体 **21** が生成し、さらにその後錯体 **23**、**24**、**25**、**26** が順番に生成する様子が観察された。

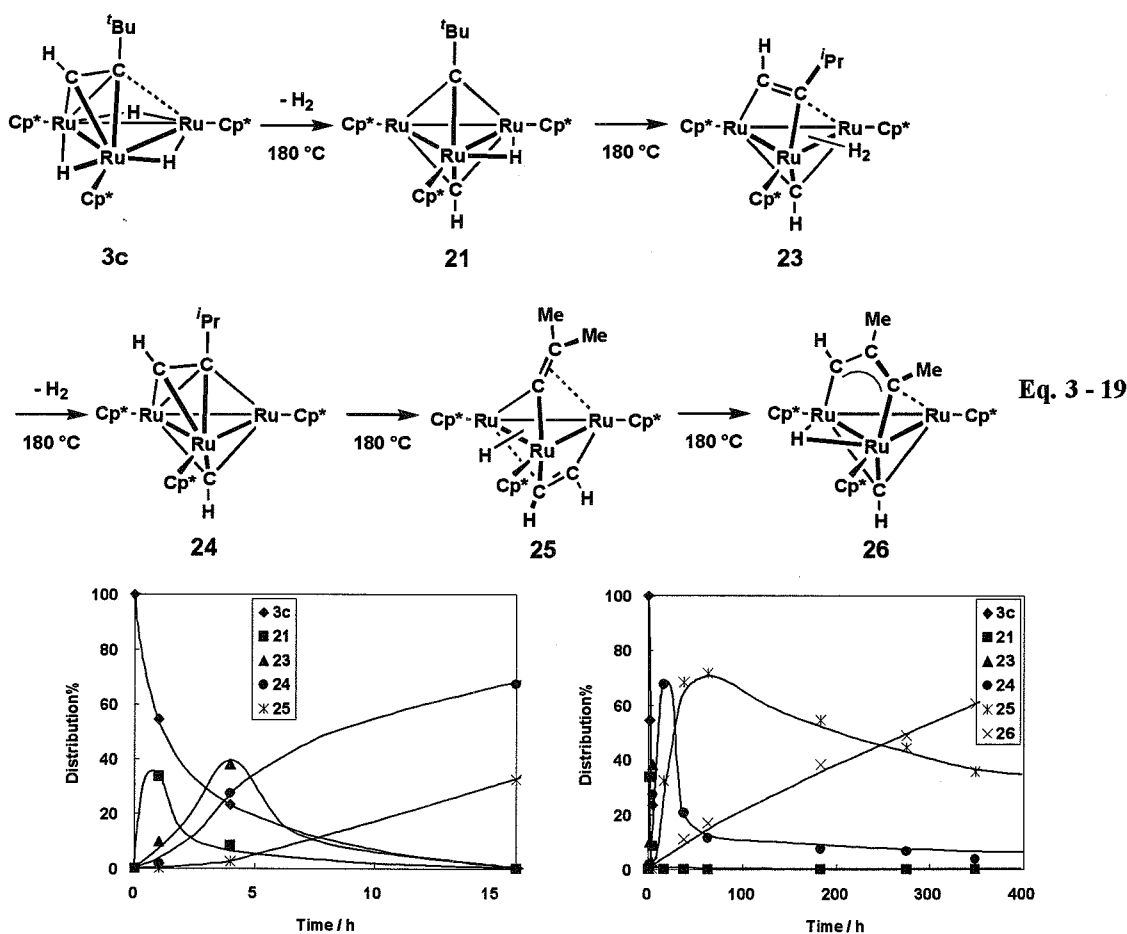


Figure 3 - 8. 錯体 **3c** の 180 °C での加熱反応の経時変化 (左; 反応開始から 16 時間後までの経時変化, 右; 反応開始から 349 時間後までの経時変化).

錯体 **23** は ¹H NMR データに基づいて同定した。錯体 **23** の主な ¹H NMR データを Table 3 - 25 に示した。ヒドリド配位子のシグナルは δ -22.42 ppm と δ -16.02 ppm にブロードシグナルとして 1 : 1 で観察された。また Cp* 基のシグナルは δ 1.79 ppm と δ 1.88 ppm に 1 : 2 で観察され、 δ 1.88 ppm のシグナルはブロードに観察された。この結果、分子内での動的挙動が示唆された。これ

Table 3-25. 錯体 23 の ^1H NMR データ (23 °C, δ/ppm).

Ru-H	C_5Me_5	$\mu_3(\perp)\text{-}^i\text{PrCCH}$	$\mu_3\text{-CH}$
-22.42 (br), -16.02 (br)	1.79 (15 H), 1.88 (br, 30H)	8.20	15.95

までに同様な炭化水素配位子を有する $\mu_3(\parallel)$ -エチン, μ_3 -エチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\text{-}(\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-HCCH})(\mu_3\text{-CMe})(\mu\text{-H})_2$ の動的挙動が温度可変 ^1H NMR によって解析されている。¹² -35 °C から 30 °C の温度範囲では二つのヒドリド配位子のサイト交換が観察され、さらに昇温するとエチン配位子が *pivot-motion* で金属中心上を移動することが明らかにされている。錯体 23 も同様な機構でアルキン配位子とヒドリド配位子が分子内で移動していると考えられる。

錯体 23 のペンタン溶液を 23 °C で静置することによって析出した赤褐色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行ない、その分子構造を確認した。錯体 23 の分子構造を Figure 3-9 に、主な結合長と結合角を Table 3-26 に示した。

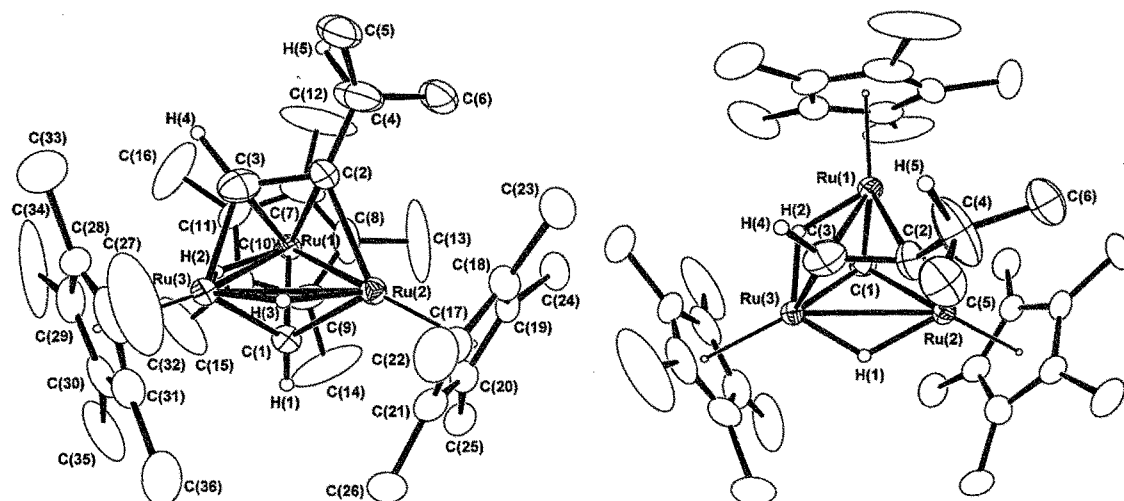


Figure 3-9. 錯体 23 の分子構造 (熱振動長円体は 30% の占有率で表示した).

Table 3-26. 錯体 23 の主な結合長 (Å) と結合角 (°).

Ru(1)-Ru(2)	2.7156(9)	Ru(2)-Ru(3)	2.7483(9)	Ru(1)-Ru(3)	2.7282(9)
Ru(1)-C(1)	2.001(8)	Ru(2)-C(1)	2.031(7)	Ru(3)-C(1)	1.973(8)
Ru(1)-C(2)	2.196(10)	Ru(1)-C(3)	2.103(12)	Ru(2)-C(2)	2.238(10)
Ru(3)-C(3)	2.020(13)	C(2)-C(3)	1.442(16)	C(2)-C(4)	1.510(15)
C(4)-C(5)	1.431(17)	C(4)-C(6)	1.498(18)	Ru(1)-H(2)	1.53
Ru(3)-H(2)	1.56	Ru(2)-H(1)	1.68	Ru(3)-H(1)	1.52
C(1)-H(3)	0.891(8)	C(3)-H(4)	1.233(12)	C(4)-H(5)	1.226(18)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.91(2)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.45(2)		
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.64(2)	Ru(2)-C(2)-C(3)	103.8(7)		
Ru(2)-C(2)-C(4)	136.1(10)	C(3)-C(2)-C(4)	119.9(11)		
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(3)	52.3(3)	Ru(3)-C(3)-C(2)-C(4)	167.5(10)		

Table 3 - 27. 三核ルテニウム $\mu_3(\eta^2)$ -アルキン, μ_3 -メチリジン錯体の主な結合長 (Å)

Complexes	C≡C	M-C ^α (alkylidyne) _{av.}	Ref.
1. (Cp*Ru) ₃ (μ_3 - η^2 (//)-HCCH)(μ_3 -CMe)(μ -H) ₂	1.30	2.03	12
2. (Cp*Ru) ₃ (μ_3 - η^2 (//)-HCCCCOOMe)(μ_3 -CH)(μ -H) ₂	1.36	1.99	6
3. (Cp*Ru) ₃ (μ_3 - η^2 (//)-PhCCH)(μ_3 -CH)(μ -H) ₂	1.45	2.03	6
4. (Cp*Ru) ₃ (μ_3 - η^2 (//)-C ₅ H ₆)(μ_3 -CH)(μ -H) ₂	1.33	2.01	65
5. (Cp*Ru) ₃ (μ_3 - η^2 (//)-HCCH)(μ_3 -CH)(μ -CO)	1.42	2.01	6
6. (Cp*Ru) ₃ (μ_3 - η^2 (//)-C ₆ H ₈)(μ_3 -CH)(μ -H) ₂	1.42	1.99	7
7. (Cp*Ru) ₃ (μ_3 - η^2 (//)-PhCCMe)(μ_3 -CH)(μ -H) ₂	1.40	2.00	66
8. (Cp*Ru) ₃ (μ_3 - η^2 (//)- ^{<i>i</i>} PrCCH)(μ_3 -CH)(μ -H) ₂ (23)	1.44	2.00	This work

錯体 **23** は、平行配位した *i*-プロピルアセチレン配位子と μ_3 -メチリジン配位子を有する。これまでに報告されている、三核ルテニウム $\mu_3(\eta^2)$ -アルキン, μ_3 -アルキリジン錯体の主な結合長を Table 3 - 27 に示した。錯体 **23** のアルキン炭素間距離は 1.442(16) Å であり、これまでに報告されている $\mu_3(\eta^2)$ -アルキン錯体の値 (1.33 ~ 1.53 Å) の範囲内であった。ルテニウム-アルキリジン炭素間距離の平均は 2.00 Å であり、これまでに報告されている値とほぼ同じであった (Table 3 - 27)。Ru(3)-C(3) 距離と比較して、Ru(2)-C(2) 距離は約 0.2 Å 長くなっていた。これはかさ高い *i*-プロピル基と Cp*基との立体反発の影響であると考えられる。

錯体 **23** の推定生成機構を Scheme 3 - 8 に示した。*t*-ブチル基が *i*-プロピル基に変換されていることから、 μ_3 -ネオペンチリジン配位子の β 炭素脱離が進行していることが示唆された。錯体 **21** 上での β 炭素脱離によって μ_3 -2,2-ジメチル-ビニリデン, メチル錯体 **A** が生成する。この錯体上でのヒドリド配位子の挿入と C-H 結合の切断によって μ_3 -2-メチル-プロピリジン, μ -メチリジン錯体 **B** が生成し、 μ_3 -アルキリジン配位子と μ -メチリジン配位子のカップリングにより錯体 **23** が生成すると推定した。Shapley らは、 μ_3 -アルキリジン, μ -メチリジン錯体と $\mu_3(\eta^2)$ -アルキン錯体の可逆的な相互変換を報告しており (Eq. 3 - 20),⁶⁷ これは Scheme 3 - 8 に示した機構を支持するものである。

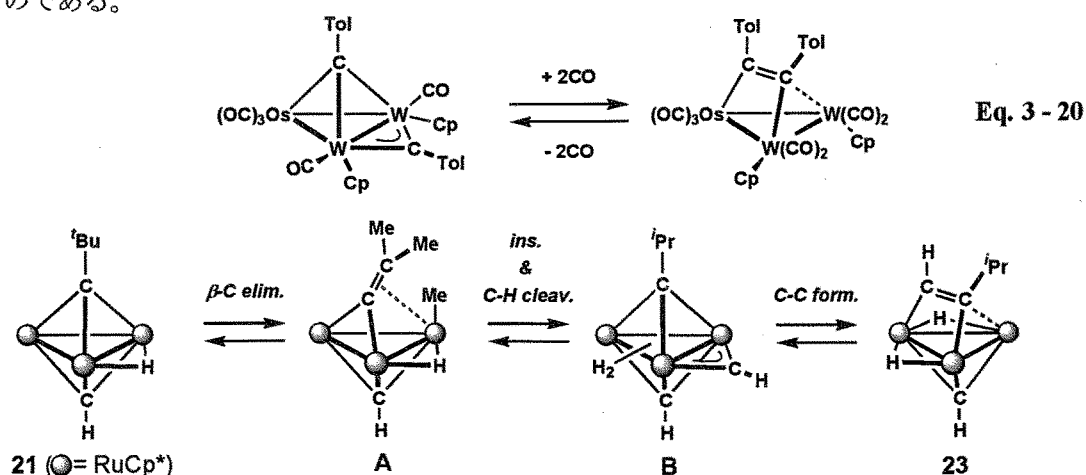
**Scheme 3 - 8.** 錯体 **23** の推定生成機構.⁶⁵ Takemori, Y.; Inagaki, A.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1762-1763.

Table 3 - 30. 錯体 **24** の ^1H NMR データ (23 °C, δ/ppm).

C_5Me_5	$^i\text{PrCCH}$	$\mu_3\text{-CH}$	$\text{Me}_2\text{HC-}$	$\text{Me}_2\text{HC-}$
1.69 (br, 30 H), 1.83 (br, 15H)	11.23	16.58	0.69 (d)	3.03 (quintet)

Table 3 - 29. 錯体 **24** の主な ^{13}C NMR データ (23 °C, δ/ppm).

C_5Me_5	$\mu_3(\perp)\text{-}^i\text{PrCCH}$ ($J_{\text{C-H}}$)	$\mu_3(\perp)\text{-}^i\text{PrCCH}$	$\mu_3\text{-CH}$ ($J_{\text{C-H}}$)
93.3, 90.5	206.1 (179.2 Hz)	No data	346.6 (153.4 Hz)

錯体 **24** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR データに基づいて同定した。錯体 **24** の ^1H NMR データおよび ^{13}C NMR データをそれぞれ Table 3 - 30 と Table 3 - 29 に示した。 Cp^* 基のシグナルは δ 1.69 ppm と δ 1.83 ppm にブロードシグナルとして 2 : 1 で観察された。この結果から、分子内での動的挙動の存在が示唆された。これまでに報告されている、三核ルテニウム $\mu_3(\perp)$ -アルキン、 μ_3 -メチリジン錯体の主な ^1H NMR データと ^{13}C NMR データを Table 3 - 28 に示した。錯体 **24** と同様にこれらの錯体でも動的挙動の存在が示唆されている。^{66, 68}アルキン配位子が垂直配位型であり、 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **3** と電子数が同じ 46 電子錯体であることから、錯体 **3** と同様に金属中心上をアルキン配位子が *switchback motion* をしていると考えられる。

Table 3 - 28. 三核ルテニウム $\mu_3(\perp)$ -アルキン、 μ_3 -メチリジン錯体の主な NMR データ (δ/ppm).

Complexes	^1H NMR		^{13}C NMR		Ref.	
	-CCH	$\mu_3\text{-CH}$	Alkyne <i>inner</i> <i>outer</i> ($J_{\text{C-H}}$)	$\mu_3\text{-C}^\alpha$ ($J_{\text{C-H}}$)		
(Cp*Ru) ₃ (PhCCMe)($\mu_3\text{-CH}$)	-	17.28	108.9	223.6	348.8 (153.3 Hz)	66
(Cp*Ru) ₃ (2-naphtyl-CCMe)($\mu_3\text{-CH}$)	-	17.37	108.0	223.1	348.3 (152.1 Hz)	68
(Cp*Ru) ₃ (PhCCH)($\mu_3\text{-CH}$) ^a	10.85	17.21	103.8	218.0	348.5	68
(Cp*Ru) ₃ (PhCCPh)($\mu_3\text{-CH}$) ^b	-	17.08	101.0	210.7	347.2 (156.0 Hz)	68
(Cp*Ru) ₃ (ⁱ PrCCH)($\mu_3\text{-CH}$) (24)	11.23	16.58	No data	206.1 (179.2 Hz)	346.6 (153.4 Hz)	This work

a) -70 °C のデータ. b) -80 °C のデータ.

錯体 **24** のアルキン配位子メチン水素のシグナルは δ 11.23 ppm に観察され、このアルキン炭素のシグナルは水素との 179.2 Hz のカップリングを伴って δ 206.1 ppm に *doublet* で観察された。

錯体 **24** のメチリジン配位子のシグナルは ^{13}C NMR データでは δ 16.58 ppm に観察され、 ^{13}C NMR データでは δ 346.6 ppm に水素との 153.4 Hz のカップリングを伴って *doublet* で観察された。

錯体 **24** のトルエン溶液を -30 °C で静置することによって析出した赤褐色板状結晶を用いて単

⁶⁶ 守谷 誠, 学位論文, 東京工業大学(2006).

⁶⁷ Chi, Y.; Shapley, J. R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1900-1901.

⁶⁸ 梶ヶ谷 真奈, 修士論文, 東京工業大学(2007).

結晶 X 線構造解析を行ない、その分子構造を確認した。錯体 **24** の分子構造を Figure 3 - 10 に、主な結合長と結合角を Table 3 - 31 に示した。これまでに報告されている、三核ルテニウム $\mu_3(\perp)$ -アルキン、 μ_3 -メチリジン錯体の主な結合長を Table 3 - 32 に示した。

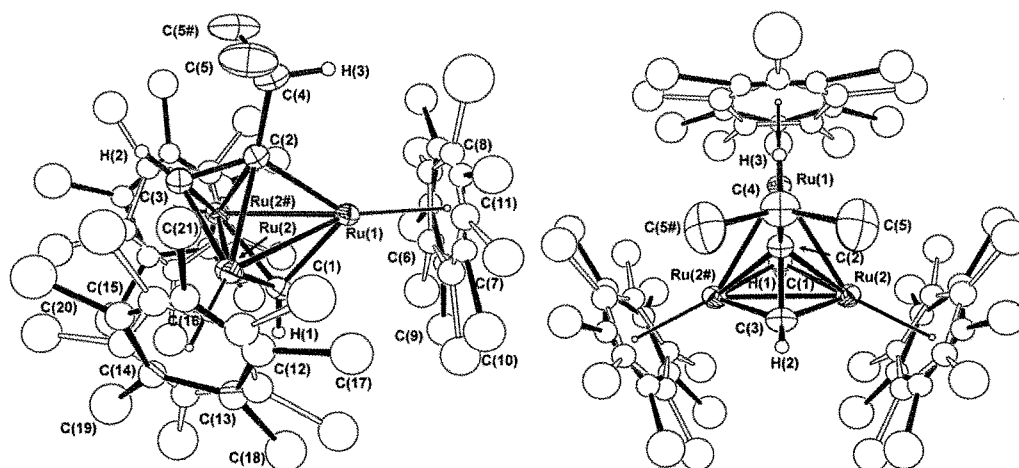


Figure 3 - 10. 錯体 **24** の分子構造 (熱振動長円体は 30% の占有率で表示した).

Table 3 - 31. 錯体 **24** の主な結合長 (Å) と結合角 (°).

Ru(1)-Ru(2)	2.6885(7)	Ru(2)-Ru(2#)	2.6697(7)	Ru(1)-C(1)	1.967(8)
Ru(2)-C(1)	2.009(7)	Ru(1)-C(2)	2.093(8)	Ru(2)-C(2)	2.232(7)
Ru(2)-C(3)	1.990(7)	C(2)-C(3)	1.438(12)	C(2)-C(4)	1.535(14)
C(4)-C(5)	1.512(11)	C(1)-H(1)	0.99(4)	C(3)-H(2)	0.88(4)
C(4)-H(3)	1.000(8)				
Ru(1)-Ru(2)-Ru(2#)	60.23(2)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(2#)	59.54(2)		
C(3)-C(2)-C(4)	116.8(5)				

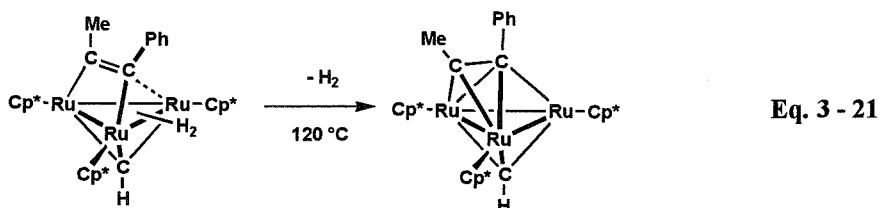
Table 3 - 32. 三核ルテニウム $\mu_3(\perp)$ -アルキン、 μ_3 -メチリジン錯体の主な結合長 (Å)

Complexes	C≡C	M-C ^α (alkylidyne) _{av.}	Ref.
1. (Cp*Ru) ₃ ($\mu_3(\perp)$ -PhCCMe)(μ_3 -CH)	1.47	1.99	66
2. (Cp*Ru) ₃ ($\mu_3(\perp)$ -C ₆ H ₃ FCCMe)(μ_3 -CH)	1.47	1.99	68
3. (Cp*Ru) ₃ ($\mu_3(\perp)$ -2-naphthyl-CCMe)(μ_3 -CH)	1.45	2.00	68
4. (Cp*Ru) ₃ ($\mu_3(\perp)$ - ⁱ PrCCH)(μ_3 -CH) (24)	1.44	1.99	This work

錯体 **24** は垂直配位した *i*-プロピルアセチレン配位子と μ_3 -メチリジン配位子を有する錯体であることを確認した。アルキン炭素間距離は 1.438(12) Å、ルテニウム-メチリジン α 炭素間距離は約 1.99 Å であり、これまでに報告されている三核ルテニウム $\mu_3(\perp)$ -アルキン、 μ_3 -メチリジン錯体値とほぼ同じ値であった。

守谷は $\mu_3(\parallel)$ -1-フェニル-1-プロピン、 μ_3 -メチリジン錯体 (Cp*Ru)₃($\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)$ -PhCCMe)(μ_3 -CH)-(μ -H)₂ の加熱反応では、水素分子が脱離して $\mu_3(\perp)$ -1-フェニル-1-プロピン、 μ_3 -メチリジン錯体

(Cp*Ru)₃(μ₃(L)-PhCCMe)(μ₃-CH) が生成することを報告している。⁶⁶ 錯体 **24** も同様に、錯体 **23** のヒドリド配位子が水素分子として脱離することによって生成したと考えられる。

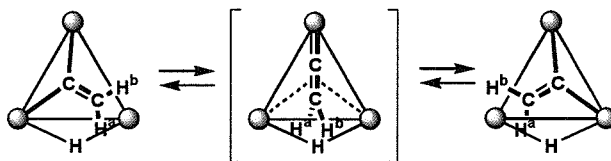


錯体 **25** は ¹H NMR データに基づいて同定した。錯体 **25** の ¹H NMR データを Table 3 - 33 に示した。ヒドリド配位子のシグナルは δ -28.29 ppm に観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.45 ppm、δ 1.87 ppm と δ 1.95 ppm に 1 : 1 : 1 で観察された。Cp*基の二つのシグナル (δ 1.45 ppm, δ 1.95 ppm) と μ₃(//)-エチン配位子のシグナル (δ 8.11 ppm, δ 8.88 ppm) がブロードに観察されたことから分子内での動的挙動の存在が示唆された。

Table 3 - 33. 錯体 **25** の ¹H NMR データ (23 °C, δ/ppm).

Ru-H	C ₅ Me ₅	μ ₃ (//)-HCCH
-28.29	1.45 (br), 1.87, 1.95 (br)	8.11 (br), 8.88 (br)

類似の炭化水素配位子を有する、μ₃-ビニリデン、μ₃(//)-エチン錯体 (Cp*Ru)₃-(μ₃-CCH₂)(μ₃-η²(//)-HCCH) (μ-H) の μ₃-ビニリデン配位子の動的挙動が温度可変 ¹H NMR 測定によって、明らかにされている。



Scheme 3 - 9. μ₃-ビニリデン配位子の交換機構.¹²

¹² 23 °C における Cp*基のシグナルは、δ 1.44 ppm、δ 1.83 ppm と δ 1.88 ppm に 1 : 1 : 1 で鋭いシングレットとして観察され、μ₃(//)-エチン配位子のシグナルは δ 8.25 ppm と δ 9.18 ppm にお互いに 2.4 Hz のカップリングを伴って観察される。昇温すると二つの Cp*基のシグナル (δ 1.44 ppm, 1.88 ppm) とエチン配位子のシグナルがブロードになるが、ビニリデン配位子のシグナルは変化しないことから、Scheme 3 - 9 のような機構でビニリデン配位子が移動する。錯体 **25** ではビニリデン配位子上に二つのメチル基を有することから、Cp*基との立体反発によって 23 °C においてもこのような配位子の交換が起こっていると考えられる。

予備的な結果であるが、錯体 **25** の分子構造を単結晶 X 線構造解析によって確認した。錯体 **26** のトルエン溶液を -30 °C で静置することによって析出した赤褐色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行なった。錯体 **25** の分子構造を Figure 3 - 11 に示した。錯体 **25** は三核平面の片側に μ₃-2,2-ジメチルビニリデン配位子を有し、もう一方の面に μ₃(//)-エチン配位子を有する錯体であることが分かる。

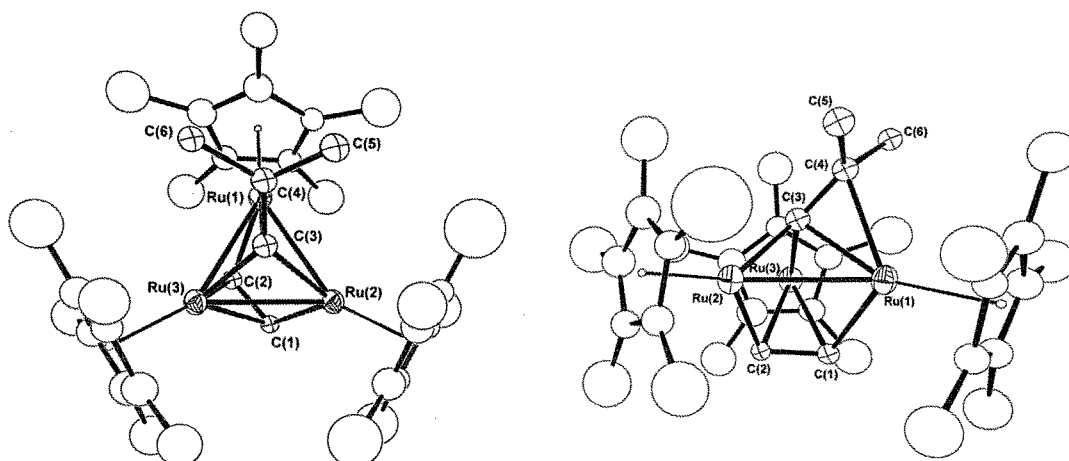
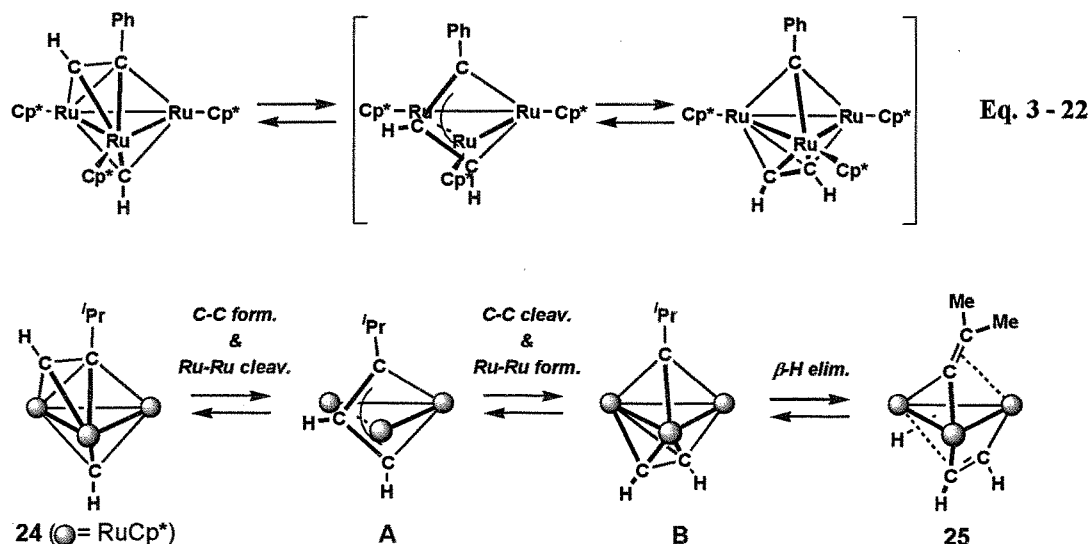


Figure 3 - 11. 錯体 25 の分子構造 (予備的な結果).

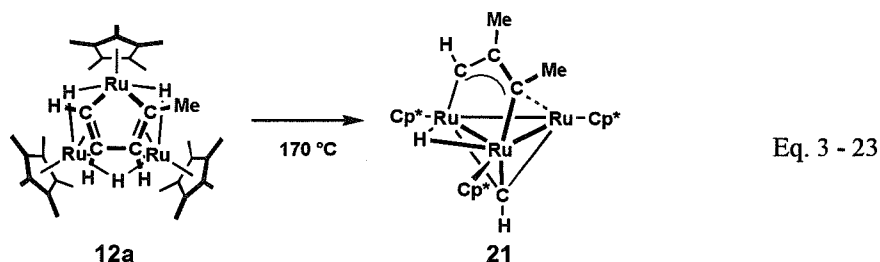
錯体 25 の推定生成機構を Scheme 3 - 10 に示した。梶ヶ谷は $\mu_3(\text{L})$ -フェニルアセチレン、 μ_3 -メチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{L})\text{-PhCCH})(\mu_3\text{-CH})$ のメチリジン水素とアルキン配位子のメチン水素との交換をスピン飽和移動実験によって確認しており、Ru-Ru 結合の開裂によって生成する $\eta^3\text{-}\eta^3$ -アリル中間体を経由する機構で交換すると推定している (Eq. 3 - 22)。⁶⁸ この結果から、錯体 20 の生成においても同様に $\eta^3\text{-}\eta^3$ -アリル中間体 A を経由すると推定した。錯体 A 上での C-C 結合の切断と Ru-Ru 結合の再結合によって錯体 B が生成し、 μ_3 -2-メチル-プロピリジン配位子の β 水素脱離により錯体 25 が生成すると考えられる。



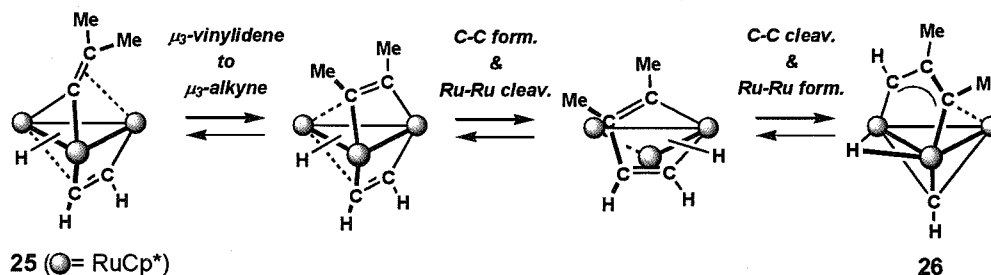
Scheme 3 - 10. 錯体 25 の推定生成機構.

錯体 26 は ^1H NMR データに基づいて同定した。ヒドリド配位子のシグナルは δ -23.31 ppm に観察され、 Cp^* 基のシグナルは δ 1.60, 1.74, 1.79 ppm に 1 : 1 : 1 で観察された。 μ_3 -メチリジン配位子のシグナルは δ 16.38 ppm、 μ_3 -ジメタロアリル配位子のメチン水素は δ 8.22 ppm に観察された。稲垣は *nido* 型ルテナシクロペンタジエン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\text{CMe}=\text{CMeCH}=\text{CH})$ (12a) の加熱に

よる骨格変換反応によって錯体 **26** が生成することを報告しており (Eq. 3 - 23)、^{1a} その ¹H NMR データを参考にした。



錯体 **25** から錯体 **26** の生成機構はよく分かっていないが、これまでの研究において生成が確認されている錯体を参考にして Scheme 3 - 11 のように進行すると推定した。 μ_3 -2-メチル-プロピニリジン配位子が μ_3 (*ll*)-2-ブチン配位子に変化した後に、炭素-炭素間結合の生成と金属-金属間結合の開裂によって *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体が生成し、炭素-炭素間結合の開裂と金属-金属間結合の再生より錯体 **26** が生成したと考えられる。



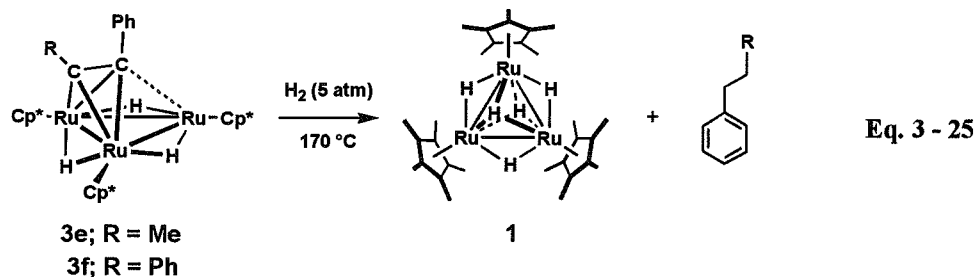
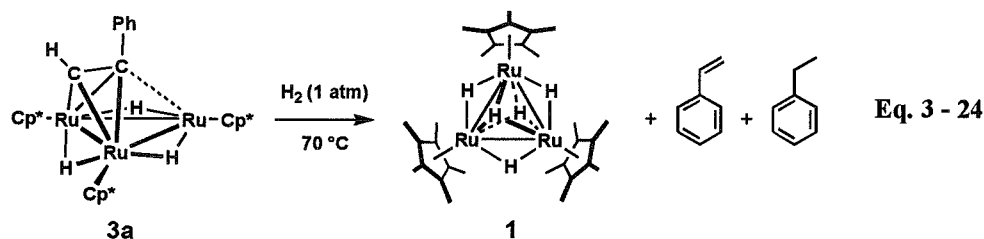
Scheme 3 - 11. 錯体 **26** の推定生成機構。

第5節 水素との反応

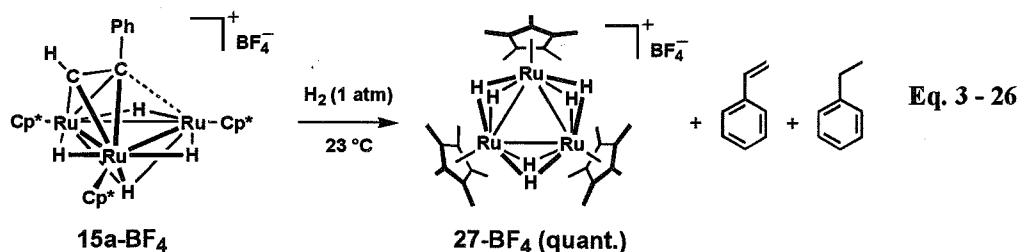
第1章で三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** と直鎖のアルカンとの反応では、可逆的な骨格変換反応と水素の脱離を伴う不可逆的な骨格変換反応を繰り返すことによって、熱力学的に安定な *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体 **2** が最終生成物として生成することを述べた。すなわち、水素の脱離を制限することによって、炭化水素配位子の骨格変換をコントロールできることが期待される。そこで、 μ_3 (*ll*)-アルキン錯体 **3** やカチオン性 μ_3 (*ll*)-アルキン錯体 **15** と水素との反応を検討した。これらの錯体の水素化反応では、ヒドリドクラスターの再生と炭化水素類の生成が期待され、クラスターを用いた触媒反応を設計する上で重要である。

錯体 **3a** と 1 atm の水素との反応は 70 °C で進行し、アルキン配位子が脱離して錯体 **1** が再生した (Eq. 3 - 24)。⁷ 反応の初期の段階ではスチレンとエチルベンゼンが観察されたが、スチレンは最終的にはすべてエチルベンゼンに水素化された。一方、内部アルキンを配位子に持つ錯体

3e と 3f ではより厳しい条件 (5 atm, 170 °C) が必要であった (Eq. 3 - 25)。^{7, 69} また、末端アルキンを配位子に有する錯体 3a と異なり、アルケニルベンゼンの脱離は観察されなかった。厳しい反応条件であるために一旦脱離したアルケニルベンゼンの水素化が進行したものなのか、あるいはクラスター上でアルキルベンゼンにまで還元されたものかは現時点では不明である。この末端アルキンと内部アルキンとの水素化反応の反応性の違いについては、第4章で考察する。



カチオン性 $\mu_3(\text{L})$ -フェニルアセチレン錯体 **15a-BF₄** の水素との反応は中性錯体よりも温和な条件で進行した (Eq. 3 - 26)。1 atm の水素雰囲気下、23 °C で反応させることによってほぼ定量的にカチオン性ヘキサヒドリド錯体 [**Cp*₃Ru**($\mu\text{-H}$)₂]₃][BF₄]**(27-BF₄)** が生成した。中性錯体 **3a** と同様に、反応の初期段階ではスチレンとエチルベンゼンの脱離が観察されたが、スチレンは最終的にエチルベンゼンに水素化された。錯体 **27-BF₄** は ¹H NMR データに基づいて同定した。ヒドリド配位子のシグナルは δ -11.09 ppm に等価に観察され、Cp*基のシグナルは δ 2.01 ppm に等価に観察された。錯体 **27-BF₄** は錯体 **1** とヘキサフルオロホウ酸との反応によって生成することが報告されており、⁷⁰ そのデータを参考にした。

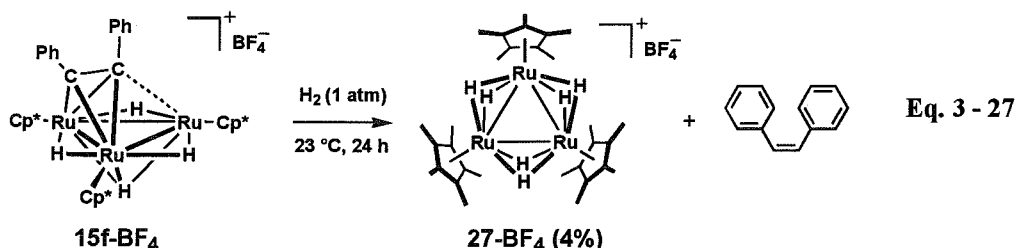


ジフェニルアセチレンが配位した錯体 **15f-BF₄** の水素化反応は同一条件では、24 時間後に収率

⁶⁹ See experimental section for the hydrogenation of complex 3f.

⁷⁰ Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem.*

4%で錯体 **27-BF₄** が生成した。また、生成した錯体 **27-BF₄** とほぼ等量の *cis*-スチルベンの生成を ¹H NMR で確認した (Eq. 3 - 27)。



このようにカチオン性錯体 **15-BF₄** は中性錯体 **3** よりも容易に水素化反応が進行した。特に、中性の内部アルキンを有する錯体 **3f** については、配位子の水素化脱離反応に厳しい条件が必要であるのに対して、カチオン性錯体 **15f-BF₄** では 1 atm の水素雰囲気下、23 °C でも反応が進行した。

本章第2節において、カチオン性錯体では、アルキン配位子の *switchback motion* が速くなることを明らかにした。また、カチオン性 $\mu_3(\perp)$ -1-フェニル-1-プロピン錯体 **15e-BF₄** の *switchback motion* の速度論的解析により、カチオン性錯体では遷移状態における自由度の増加によってアルキン配位子が動き易くなることが示唆された。すなわち、カチオン性錯体上では *switchback motion* の遷移状態における立体反発が軽減していることが考えられる。*switchback motion* の遷移状態はアルキン配位子が平行配位型に近い状態であることが理論計算によって確かめられており、⁷¹ 1 分子目の水素が配位して 48 電子錯体となる際にはアルキン配位子が平行配位型となることが予想される。⁷² 以上のことから、カチオン性錯体ではルテニウム-Cp*基結合が弱められ、アルキン配位子が平行配位型を取りやすくなるために水素化反応も容易に進行したと考えられる。

Soc. Jpn. **2005**, *78*, 67-87.

⁷¹ Riehl, J.-F.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics*, **1994**, *13*, 4765-4780.

⁷² (a) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3456-3467. (b) Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y.; Lissillor, R.; McGlinchey, M. J.; Jaouen, G. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 218-224.

第 4 章

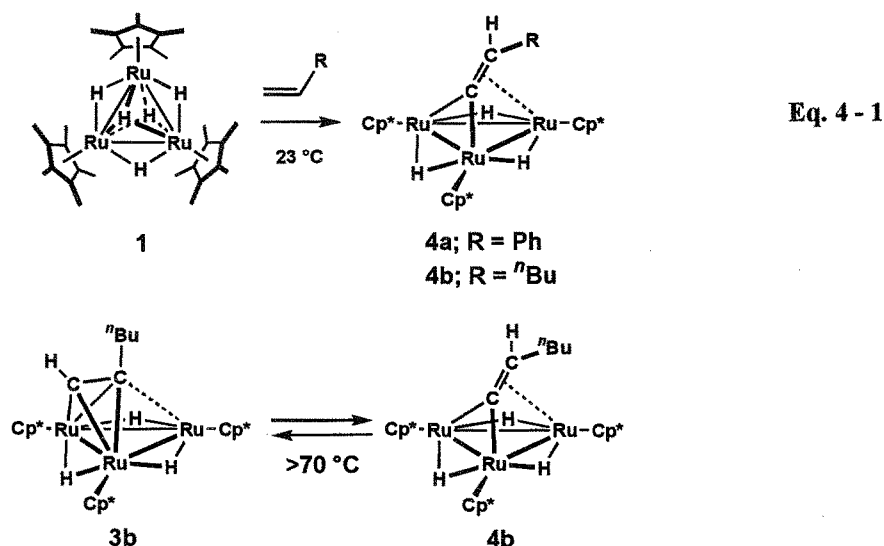
$\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体と
 μ_3 -ビニリデン錯体の
平衡を利用した反応

第4章 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体と μ_3 -ビニリデン錯体の平衡を利用した反応

第1節 緒言

末端アルキンを配位子とする $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **3** のプロトン化では、アルキン配位子の違いによって異なる生成物が得られた。フェニル基や *t*-ブチル基のようなかさ高い置換基を有する錯体では、プロトン化によってカチオン性 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **15** が生成するが、直鎖のアルキル基を有する錯体では、カチオン性 μ_3 -アルキリジン錯体 **14** が生成した。このような反応の選択性は、置換基の立体的なかさ高さによって支配された $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体と μ_3 -ビニリデン錯体の平衡に依存することを指摘した。本章では、 $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **3** と μ_3 -ビニリデン錯体 **4** との平衡を利用した反応について述べる。

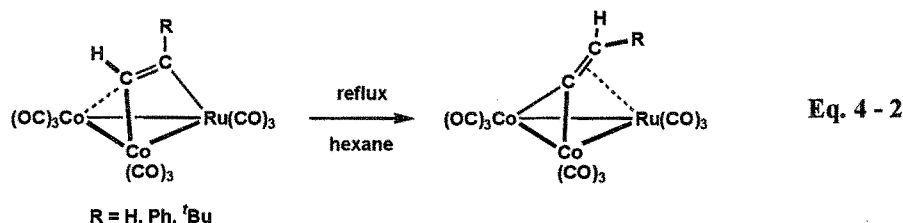
錯体 **4** は、錯体 **1** とアルケンとの反応によって生成し (Eq. 4-1)、ビニリデン配位子上の置換基によって錯体 **4** の熱力学的安定性が異なる。¹ フェニル基のようなかさ高い置換基を有するものでは、23 °C の条件でも $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン錯体 **3a** に変換される。一方、1-ヘキセンとの反応で生成する μ_3 -1-ヘキシニリデン錯体 **4b** は 23 °C では安定であるが、昇温すると $\mu_3(\perp)$ -1-ヘキシニ錯体 **3b** との平衡混合物になる (Scheme 4-1)。この平衡反応の熱力学的パラメータは、 $\Delta H^\circ = 6.5 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta S^\circ = 18 \pm 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と算出され、錯体 **3b** から錯体 **4b** への異性化は吸熱的である。²

Scheme 4-1. 錯体 **3b** と錯体 **4b** の平衡反応.

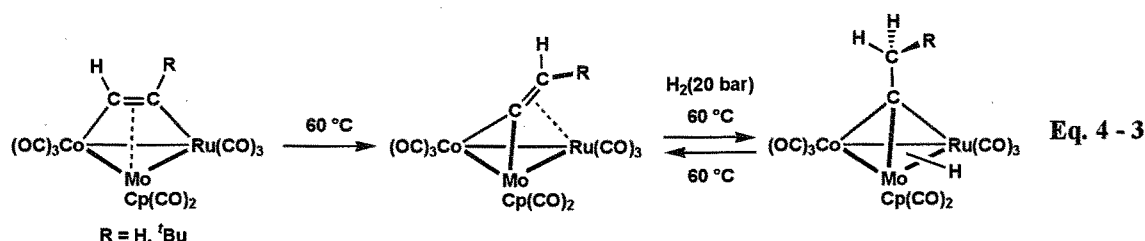
¹ 竹森 利郁, 学位論文, 東京工業大学(2001).

² Tenjimbayashi, R.; Murotani, E.; Takemori, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 692, 442-454.

これまでの三核カルボニルクラスターにおける μ_3 -ビニリデン錯体の研究は、固体表面でのアセチレン吸着種の活性化機構に関連して行なわれており、 μ_3 -アルキン錯体や μ_3 -アルキリジン錯体との相互変換の観点から研究されてきた。³ Vahrenkamp らは、ルテニウム-コバルトカルボニルクラスター $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ とアルキンとの反応によって生成する $\mu_3(\eta^1)$ -アルキン錯体は、ヘキサン溶媒中での還流条件において、不可逆的に μ_3 -ビニリデン錯体に変換されることを報告している (Eq. 4-2)。⁴



三核カルボニルクラスターにおける μ_3 -アルキン、 μ_3 -ビニリデン、 μ_3 -アルキリジンの相互変換では、 μ_3 -ビニリデン型が最も安定である。⁵ ルテニウム-タングステン-モリブデン- μ_3 -アルキンクラスターの 60°C における加熱反応では、 μ_3 -ビニリデン錯体に変換された後に水素雰囲気下ではさらに μ_3 -アルキリジン錯体に変換されるが、水素が存在しない状態で加熱すると μ_3 -アルキリジン錯体は μ_3 -ビニリデン錯体に再変換される (Eq. 4-3)。⁶



このようなクラスター上のアルキン配位子の変換機構は、固体表面上のアセチレン吸着種の挙動と関連付けられている。例えば、アセチレンの $\text{Pt}(111)$ 表面への吸着の様子が詳細に研究され、低温ではアセチレン分子は $\mu_3\text{-}\eta^2$ 配位していることが明らかにされた。⁷ 昇温すると $\mu_3\text{-}\eta^2$ ビニリデン種に変換し、水素やヒドリド種がある場合には熱力学的に最も安定な μ_3 -エチリジン種に変換される (Figure 4-1)。

³ Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257.

⁴ (a) Roland, E.; Vahrenkamp, H. *J. Mol. Catal.* **1983**, *21*, 233-237. (b) Bernhardt, W.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 141-142.

⁵ Vahrenkamp, H. *Z. Naturforsch. B.* **1989**, *44*, 1060-1066.

⁶ Bernhardt, W.; Schnering, C. V.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 279-280.

⁷ Kesmodel, L. L.; Dubois, L. H.; Somorjai, G. A. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2180-2188.

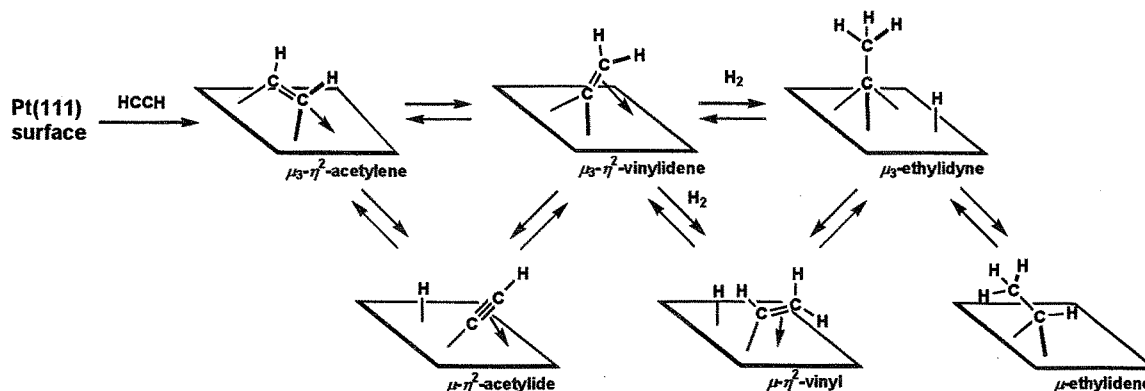
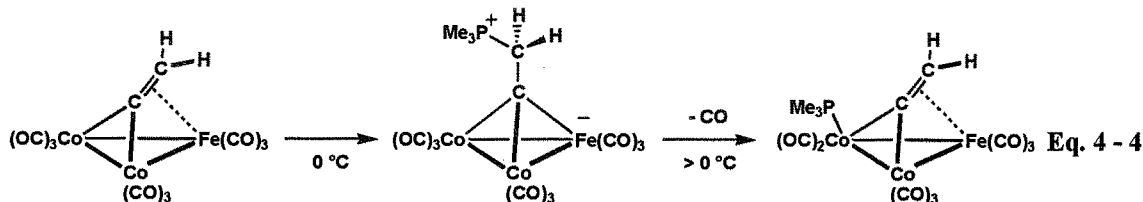


Figure 4 - 1. Pt(111) 表面におけるアセチレン吸着種の挙動.

クラスターに配位したビニリデン配位子の β 炭素は、求電子的であると考えられている。⁸ Vahrenkamp らは、鉄-コバルト- μ_3 -ビニリデンクラスター $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CCH}_2)$ とトリメチルホスフィンとの反応において、 0°C 以下の反応では β 炭素に PMe_3 が付加して双性イオン錯体が生成し、昇温すると PMe_3 がコバルト上の CO と置換して μ_3 -ビニリデン錯体に戻ることを報告している (Eq. 4 - 4)。⁹ また、ルテニウムの類縁体やかさ高いホスフィンを用いた場合には、昇温した場合と同じようにコバルト上の CO の置換反応が観察されることを明らかにしている。



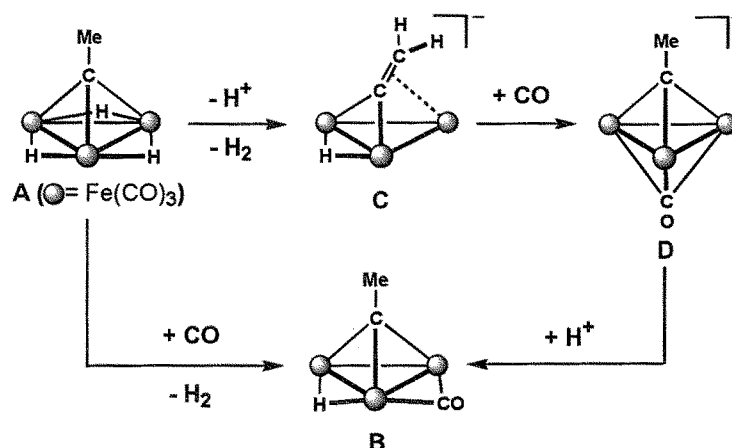
Fehlner らは、 μ_3 -ビニリデン錯体を利用した反応を報告している (Scheme 4 - 2)。¹⁰ μ_3 -エチリジン錯体 **A** と CO との反応は 60°C で進行し、 μ -カルボニル錯体 **B** を収率 40% で与える。錯体 **A** の脱プロトン化反応では水素の脱離を伴いアニオン性 μ_3 -ビニリデン錯体 **C** が生成する。この錯体 **C** は CO と速やかに反応し、生成物のプロトン化によって錯体 **B** を定量的に与える。この結果は、脱プロトン化/プロトン化のような反応を利用して反応経路を変えることができることを示しており、 μ_3 -ビニリデン配位子が高活性なアニオンクラスターを安定化する効果を利用した反応である。

本章では $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **3** と μ_3 -ビニリデン錯体 **4** との平衡を利用した反応について述べ

⁸ Seyferth, D. *Adv. Organomet. Chem.* 1976, 14, 97-.

⁹ Albiez, T.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987, 26, 572-573.

¹⁰ (a) Vites, J. C.; Jacobsen, G.; Dutta, T. K.; Fehlner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5563-5565. (b) Dutta, T. K.; Vites, J. C.; Fehlner, T. P. *Organometallics* 1986, 5, 385-386. (c) Dutta, T. K.; Meng, X.; Vites, J. C.; Fehlner, T. P. *Organometallics* 1987, 6, 2191-2200.

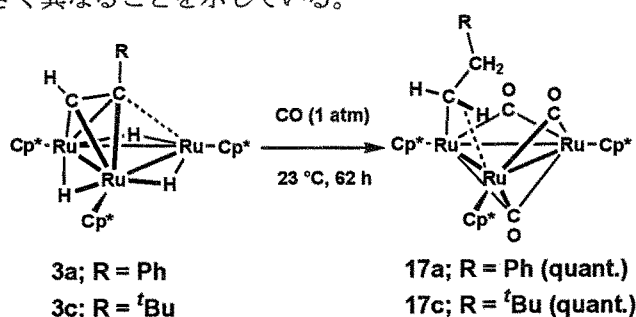


Scheme 4-2. 三核鉄カルボニルクラスター上における配位子の変換を利用した反応。¹⁰

る。末端アルキンを含む錯体 **3** と一酸化炭素やトリメチルホスフィンとの反応では μ_3 -ビニリデン錯体 **4** を中間体として反応が進行することが明らかとなった。これは平衡を通じて、炭化水素配位子の配位様式を変えることにより、クラスターの反応性を高めることができることを示す結果である。この錯体 **3** と錯体 **4** の平衡を利用して二酸化炭素の活性化を検討したところ、水分子の脱離を伴って μ_3 -ビニリデン、 μ -カルボニル錯体が生成した。

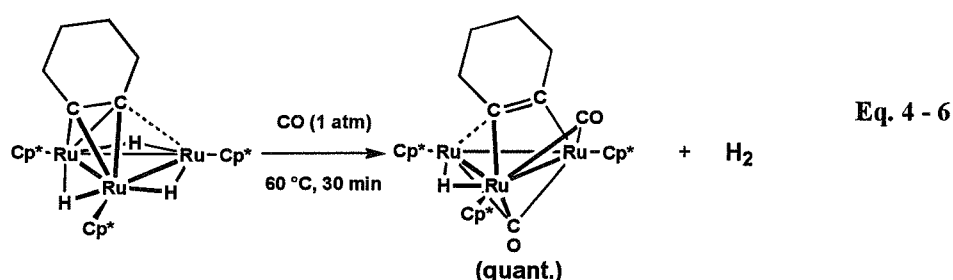
第2節 $\mu_3(\text{I})$ -アルキン錯体 **3** と一酸化炭素やトリメチルホスフィンとの反応

末端アルキン配位子として有する錯体 **3** と CO との反応では、23 °C で反応が進行して Ru-H 結合へのアルキン配位子の挿入反応が進行し、 μ -アルキル錯体 **17** が生成するが (Eq. 4-5)²、内部アルキンを含む錯体では反応に加熱が必要であり、またアルキン配位子の挿入反応は進行せず $\mu_3(\text{I})$ -アルキン錯体が生成する (Eq. 4-6)。¹¹ これらの結果は、末端アルキン配位子は μ_3 -ビニリデン配位子に変換されるが内部アルキン配位子ではそのような配位様式を取れないために、CO との反応性が大きく異なることを示している。

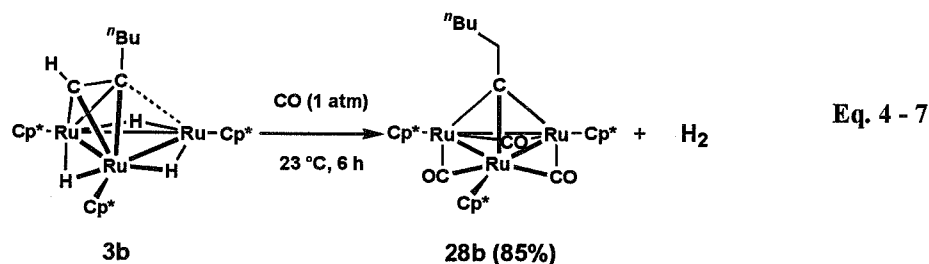


Eq. 4-5

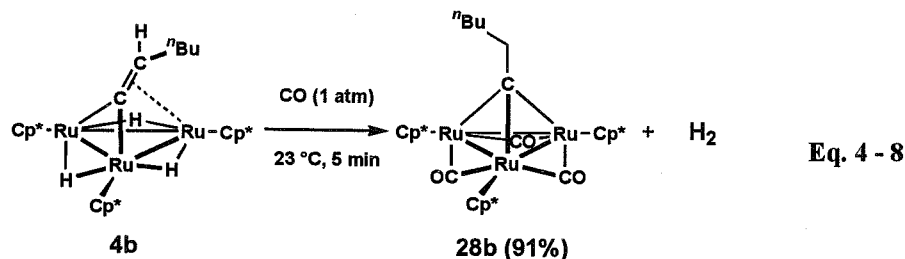
¹¹ Takao, T.; Kakuta, S.; Tenjimbayashi, R.; Takemori, T.; Murotani, E.; Suzuk, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6090-6093.



n -ブチル基を有する錯体 **3b** はフェニル基を有する錯体 **3a** と比較して対応する μ_3 -ビニリデン錯体 **4b** が熱力学的に安定であることから、CO との反応も容易に進行することが予想された。錯体 **3b** と一酸化炭素との反応は数時間で終了し、水素分子の脱離を伴って μ_3 -ヘキシリジン、トリ- μ -カルボニル錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_3\text{-CO})\}_3(\mu_3\text{-CCH}_2^i\text{Bu})$ (**28b**) が生成した (Eq. 4 - 7)。錯体 **28b** は ^1H NMR データに基づいて同定した。錯体 **28b** は 3 回軸を有し、 Cp^* 基のシグナルは δ 1.66 ppm に等価に観察され、 μ_3 -ヘキシリジン配位子の β 水素のシグナルは δ 4.73 ppm に *triplet like* なシグナルとして観察された。 μ_3 -ペンチリジン配位子を有する錯体が既に報告されており、^{1, 12} 帰属にはその NMR データを参考にした。

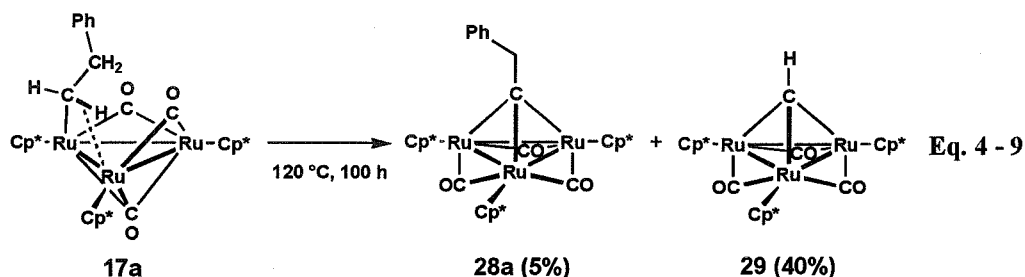


かさ高いフェニル基や t -ブチル基を有する錯体 **3a** や **3c** の場合と異なり、錯体 **3b** と CO との反応では水素 (δ 4.54 ppm) の脱離を伴って、 μ_3 -アルキリジン配位子を有する錯体 **28b** が生成した。また、錯体 **3a** や **3c** と CO との反応では反応の完結に数十時間必要であるが、錯体 **3b** では数時間で完了した。これは、アルキン配位子上の置換基が直鎖のアルキル基のようにかさ小さく、 μ_3 -ビニリデン錯体 **4** に容易に変換される錯体では CO との反応が容易に進行することを示している。また、 μ_3 -ビニリデン錯体 **4** の熱力学的安定性によって生成物が異なることが示唆された。錯体 **4** を経由して CO が反応することを確認するために μ_3 -ヘキシセニリデン錯体 **4b** と CO との反応を行なったところ、反応は速やかに進行し、錯体 **28b** が生成した (Eq. 4 - 8)

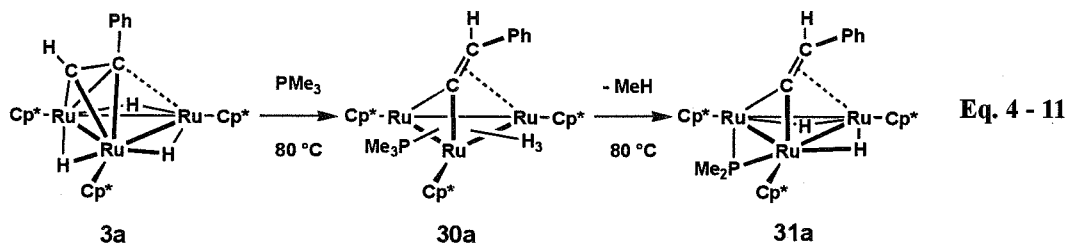
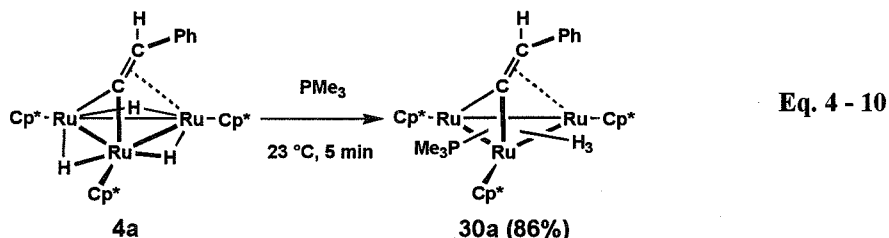


¹² 室谷 英介, 修士論文, 東京工業大学(2000).

これらの結果から、錯体 **3** と CO との反応は μ_3 -ビニリデン錯体 **4** を経由して進行することが明らかとなった。錯体 **3a** と CO との反応によって生成する μ -フェネチル錯体 **17a** の加熱反応では、C-H 結合や C-C 結合の酸化的付加が進行して μ_3 -アルキリジン錯体 **28a**, **29** が生成する (Eq. 4-9)。²これらの結果は、錯体 **3** と CO との反応では μ -アルキル錯体 **17** は速度論的生成物であり、 μ_3 -アルキリジン錯体 **28** は熱力学的生成物であることを示している。

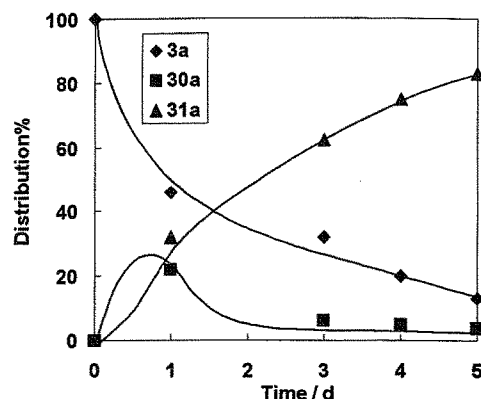


錯体 **3** と基質との反応が μ_3 -ビニリデン錯体 **4** を経由することは、 PMe_3 との反応においても確認された。 μ_3 -スチリリデン錯体 **4a** と PMe_3 との反応は 23 °C で速やかに進行し、 μ_3 -スチリリデン、ホスフィン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CCHPh})(\text{PMe}_3)$ (**30a**) が生成する (Eq. 4-10)。²一方 $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン錯体 **3a** と PMe_3 との反応を完結させるためには 80 °C に加熱する必要がある。錯体 **30a** が生成した後にさらに加熱を続けると、P-C 結合の切断とメタンの脱離によって μ -スチリリデン、 μ -ホスフィド錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CCHPh})(\mu\text{-PMe}_2)$ (**31a**) が生成した (Eq. 4-11)。錯体 **3a** と PMe_3 との反応の経時変化を Figure 4-2 に示した。



錯体 **31a** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR と ^{31}P NMR データに基づいて同定した。錯体 **31a** の ^1H NMR データを Table 4 - 1 に ^{13}C NMR データを Table 4 - 2 に示した。

ヒドリド配位子のシグナルは、 δ -21.80 ppm と δ -21.76 ppm にそれぞれリンとのカップリングを伴って *doublet* に観察された。Cp*基のシグナルは δ 1.68 ppm、 δ 1.77 ppm、 δ 1.86 ppm に 1:1:1 で観察された。ビニリデン配位子の水素は δ 6.01 ppm に観察された。これまでに報告され

Figure 4 - 2. 錯体 **3a** と PMe_3 との反応 (80 °C).

ている μ_3 -ビニリデン配位子を有する三核錯体の主な NMR データを Table 4 - 4 に示した。 β 水素は δ 6.7 ppm ~ δ 4.1 ppm の間に観察されており、錯体 **31a** の値もこの範囲内であった。ビニリデン配位子の α 炭素は δ 286.7 ppm、 β 炭素は δ 83.1 ppm に水素との 154.0 Hz のカップリングを伴って *doublet* で観察された。

Table 4 - 1. 錯体 **31a** の主な ^1H NMR データ (δ /ppm).

Ru-H ($J_{\text{P-H}}$)	C_5Me_5	$\mu_3\text{-CCHPh}$	PMe_2 ($J_{\text{P-H}}$)
-21.80 (d, 6.4 Hz), -21.76 (d, 8.4 Hz)	1.68, 1.77, 1.86	6.01	1.55 (9.6 Hz), 1.72 (8.8 Hz)

Table 4 - 2. 錯体 **31a** の主な ^{13}C NMR データ (δ /ppm).

C_5Me_5	$\mu_3\text{-C=CHPh}$ ($J_{\text{C-H}}$)	$\mu_3\text{-C=CHPh}$	PMe_2 ($J_{\text{C-H}}$)
85.5, 92.9, 93.7	83.1 (154.0 Hz)	286.7	23.6 (124.3 Hz), 29.0 (129.1 Hz)

μ -ホスフィド配位子の ^{31}P NMR を測定したところ、 δ 133.3 ppm に観察された。これまでに報告されている μ -ホスフィド配位子のケミカルシフトを Table 4 - 3 に示した。 μ -ホスフィド配位子は一般的に δ 90 ppm ~ δ 160 ppm に観察される。

Table 4 - 3. 三核 μ -ホスフィド錯体の ^{31}P NMR データ (δ /ppm).

Complexes	$\mu\text{-PR}_2$	Ref.
1. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_4(\mu\text{-Me}_2)$	97.5	13
2. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_4(\mu\text{-PEt}_2)$	154.7	14
3. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_4(\mu\text{-Ph}_2)$	82.0	17
4. $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-PHMe})$	109	18
5. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCHPh})(\mu\text{-PMe}_2)$ (32a)	133.3	This work
6. $\text{Fe}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$	163.7	15
7. $\text{Ru}_2\text{Co}(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PPh}_2)$	166.8	16

¹³ 松原 公紀, 学位論文, 東京工業大学(2001).

¹⁴ 大木 靖弘, 学位論文, 東京工業大学(2002).

Table 4 - 4. 三核 μ_3 -ビニリデン錯体の主な NMR データ (δ/ppm).

Complexes	^1H NMR		^{13}C NMR	Ref.
	$\mu_3\text{-C=CHR}$	$\mu_3\text{-C=CHR}$	$\mu_3\text{-C=CHR}$ ($J_{\text{C-H}}$)	
$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCHPh})\}$ (4a)	5.19	324.9	79.7 (155.0 Hz)	1
$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})\}$ (4b)	4.45	326.3	79.3 (154.9 Hz)	1
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCHPh})(\mu\text{-I})$	4.96	298.3	82.7 (153.4 Hz)	12
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})(\mu\text{-I})$	4.32	301.5	92.2 (150.9 Hz)	12
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCHPh})(\mu\text{-NH}_2)$	5.41	290.9	82.5 (153.7 Hz)	17
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})(\mu\text{-NH}_2)$	4.64	292.4	92.7 (151.2 Hz)	17
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_2)(\mu\text{-PMe}_2)$	4.45	284	61.3 (156 Hz)	18
$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCHPh})(\text{PMe})_3\}$ (30a)	5.36	265.7	79.3 (155.3 Hz)	2
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCHPh})(\mu\text{-PMe}_2)$ (31a)	6.01	286.7	83.1 (154.0 Hz)	This work
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Pr})(\mu_3\text{-O})$	4.91	296.3	88.8 (153.3 Hz)	19
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_4(\mu_3\text{-CCHPh})(\mu_3\text{-ZnEt})$	5.48	261.3	83.9 (153.8 Hz)	20
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_4(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})(\mu_3\text{-ZnEt})$	4.70	261.2	83.0 (152.0 Hz)	20
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_4(\mu_3\text{-CCH}_2)(\mu_3\text{-ZnEt})$	4.13	267.4	63.9 (155.7 Hz)	20
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCH}_2)(\mu_3\text{-AlMe})$	5.07	279.3	67.6 (154.6 Hz)	21
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{Rh})(\text{H})_4(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Pr})$	4.55	264.8	83.0 (152.8 Hz)	22
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{Ir})(\text{H})_4(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Pr})$	4.81	235.9	82.7 (157.5 Hz)	23
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-CCHPh})$	-	274.1	102.7 (159 Hz)	24
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})$	6.04	285.6	102.3 (156 Hz)	24
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-CCH}_2)$	5.3	292.3	75.5 (169.8 Hz)	25
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CCHPh})][\text{PPh}_4]$	-	278	97.3 (-)	26
$\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2\text{Ru}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-CCHPh})$	6.28	290.6	91.1 (-)	27
$\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2\text{Ru}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-CCH}_2)$	4.61	295.9	71.2 (-)	27
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\mu_3\text{-CCMe}(\text{OMe})\}$	-	214.2	149.8	28
$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\{\mu_3\text{-CCH}^n(\text{Pr})\}$	6.74	201.7	103.3 (155 Hz)	29

¹⁵ Patel, V. D.; Charkas, A. A.; Nucciarone, D.; T aylor, N. J.; Carty, A. *Organometallics* **1985**, *4*, 1792-1800.

¹⁶ Regragui, R.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1984**, *3*, 1020-1025.

¹⁷ 岡村 玲, 学位論文, 東京工業大学(2002).

¹⁸ 松原 公紀, 修士論文, 東京工業大学(1995).

¹⁹ 高尾 昭子, 学位論文, 東京工業大学(2000).

²⁰ 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学(2003).

²¹ 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学(2004).

²² 杉村 ゆみ, 修士論文, 東京工業大学(2001).

²³ 島 隆則, 学位論文, 東京工業大学(2001).

²⁴ Seyferth, D.; Hoke, J. B.; Cowie, M.; Hunter, A. D. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 91-104.

²⁵ Lourdichi, M.; Mathieu, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 2067-2071.

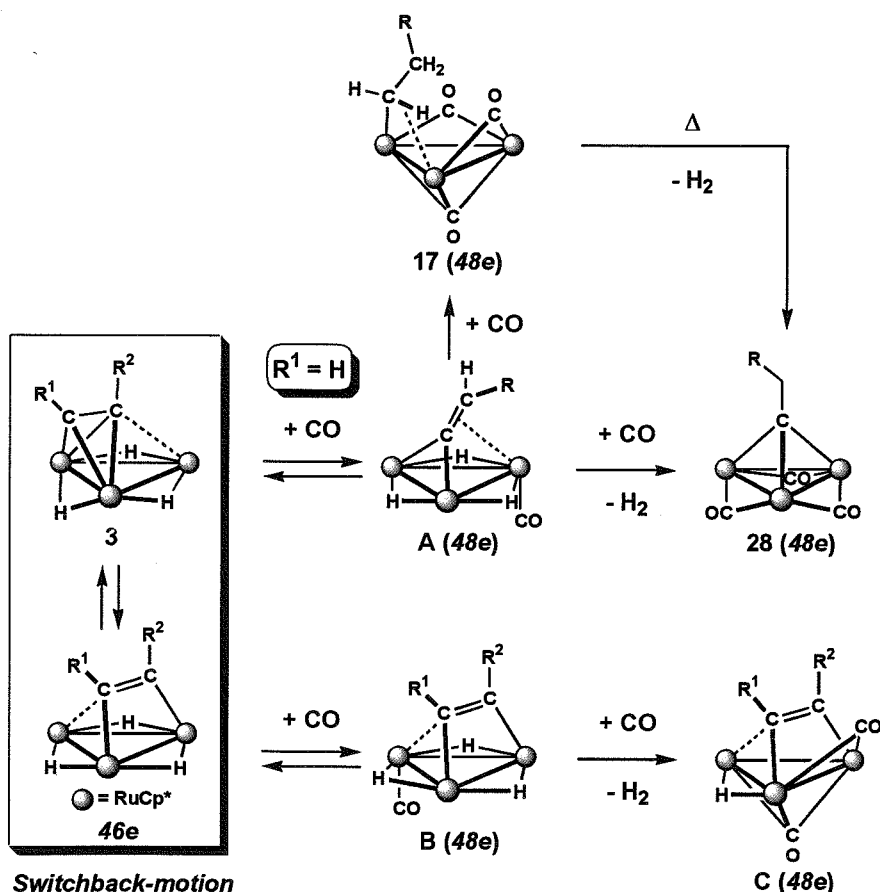
²⁶ Suades, J.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 335-341.

²⁷ Adams, H.; Gill, L. J.; Morris, M. J. *Organometallics* **1999**, *15*, 4182-4189.

²⁸ Sailor, M. J.; Brock, C. P.; Schriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6015-6022.

²⁹ (a) Green, M.; Orpen, A. G.; Schaverien, C. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 37-39. (b) Green, M.; Orpen, A. G.; Schaverien, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1989**, 1333-1340.

末端アルキンを配位子とする錯体 **3** と PMe_3 との反応も μ_3 -ビニリデン錯体 **4** を経由して進行する。以上より、錯体 **3** の加熱による骨格変換反応、水素化反応、CO や PMe_3 との反応は、 μ_3 -ビニリデン錯体 **4** への変換の起こりやすさに支配されるということが示された。以上の結果に基づいて、 $\mu_3(\text{I})$ -アルキン錯体 **3** と CO との反応を Scheme 4-3 のように推定した。末端アルキンを有する錯体は CO の配位によって μ_3 -ビニリデン錯体 **A** に変換される。錯体 **A** において、かさ高い置換基を有し、 μ_3 -ビニリデン型が熱力学的に不安定な錯体では速やかにヒドリド配位子の移動挿入が起こり、 μ -アルキル錯体 **17** が生成する。一方、かさの小さい置換基を有し、 μ_3 -ビニリデン型が熱力学的に安定な錯体ではヒドリド配位子が脱離して、 μ_3 -アルキリジン錯体 **28** が生成する。内部アルキンを有する錯体では μ_3 -ビニリデン型に変換されないため、CO の配位によって配位飽和な 48 電子 $\mu_3(\text{I})$ -アルキン錯体 **B** が生成し、さらにヒドリド配位子の脱離と CO の配位によって錯体 **C** が生成すると考えた。



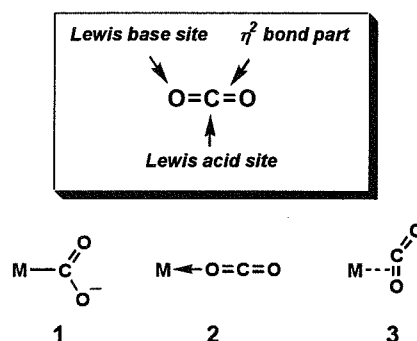
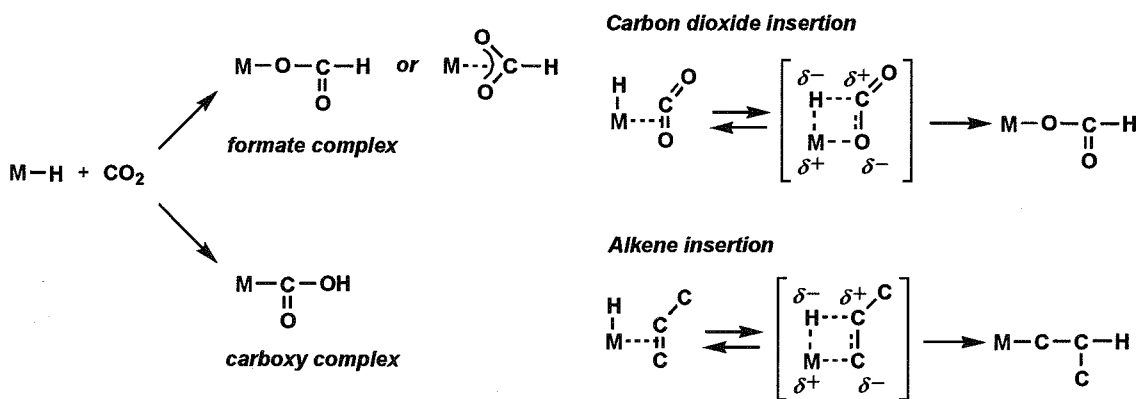
Scheme 4-3. 錯体 **3** と CO との反応の推定反応機構。

第3節 二酸化炭素との反応

末端アルキンを配位子に有する錯体 **3** と CO あるいは PMe_3 との反応は μ_3 -ビニリデン錯体 **4** を経由して進行することが明らかとなった。これに基づけば、反応系中で μ_3 -ビニリデン中間体を発生させることによって、不活性な基質とも反応させることができるものと考えられる。本節では、この錯体 **3** と錯体 **4** の平衡を利用した二酸化炭素の活性化を検討した結果について述べる。 CO_2 は炭化水素類の燃焼によって生成する最終生成物であり、熱力学的に非常に安定な化合物である。 CO_2 を原料としたより有用な化合物への変換反応は、遷移金属錯体の研究に関わるものにとって挑戦的なテーマである。

CO_2 はヘテロクムレンであり、三通りの様式で金属中心に配位する。³⁰ 中心の炭素原子は Lewis 酸点 (1)、酸素原子は Lewis 塩基点として働き (2)、さらに $\text{C}=\text{O}$ の π 結合によって η^2 配位する (3) (Figure 4-3)。

一般的に、 CO_2 の金属-ヒドリド結合への挿入はアルケンの挿入と類似の機構で進行し、ホルマー錯体が生成する (Scheme 4-4)。逆に $\text{M}-\text{C}$ 結合が形成され、カルボキシ錯体が生成する経路も考えられるが、これまでにカルボキシ錯体が安定に単離された例はない。

Figure 4-3. CO_2 の特徴と配位様式.Scheme 4-4. 金属-ヒドリド結合への CO_2 の挿入機構.

二酸化炭素が金属に $\eta^2\text{-C}_2\text{O}$ 配位した錯体として、 $\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2(\eta^2\text{-CO}_2)$ や $\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\text{CH}_2\text{-SiMe}_3)(\eta^2\text{-CO}_2)$ が知られている。³¹ $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ の結合角は $132 \sim 133^\circ$ であり、遊離の CO_2 と比べ大きく曲げられている。榊らは、モデル錯体 $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{CO}_2)$ の *ab initio* 分子軌道計算によって三つの

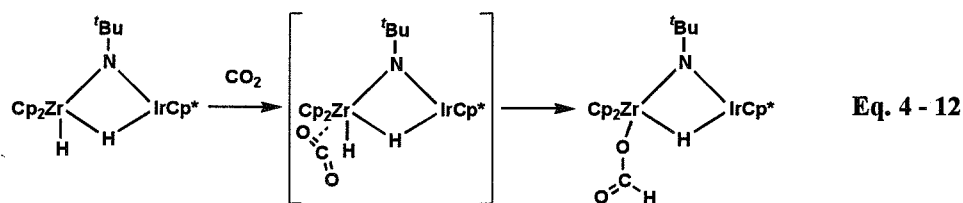
³⁰ Darensbourg, D. J.; Kudarowski, R. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 2, 129-168.

³¹ (a) Aresta, M.; Nobile, C. F.; Albano, V. G.; Froni, E.; Manassero, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 636-637. (b) Aresta, M.; Nobile, C. F. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1977**, 708-711. (c) Bristow, G. S.; Hitchcock, P.

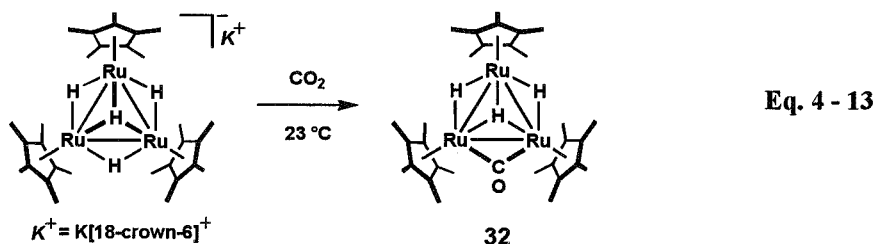
配位様式のうち $\eta^2\text{-C}_2\text{O}$ が最も安定であり、 O-C-O の結合角が 138° の時に π^* 軌道への逆供与が効率的に働き、結合エネルギーが極小になるとを報告している。³²

M-H 結合への CO_2 の挿入反応では、金属中心の求核性が重要である。³³ Berke らは、 $\text{ReH}(\text{CO})_{5-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 2, 3, 4$) と CO_2 との反応を検討し、 $n = 3, 4$ の錯体では 1 atm の CO_2 と室温下で反応して η^1 -ホルマー錯体 $\text{Re}(\text{OCOH})(\text{CO})(\text{L})_n(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3$) が生成するが、 $n = 2$ の錯体では昇温しても反応しないと報告している。^{33b}

一方、前周期-後周期遷移金属二核錯体の M-H 結合への CO_2 の挿入反応については、Bergman らによって報告されている。³⁴ 二核ジルコニウム-イリジウムジヒドリド錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\mu\text{-H})-(\mu\text{-NtBu})\text{IrCp}^*$ と CO_2 との反応では、末端の Zr-H 結合に CO_2 が挿入し、 η^1 -ホルマー錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OCOH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-NtBu})\text{IrCp}^*$ が生成する (Eq. 4-12)。



所属研究室でもポリヒドリドクラスターを用いた CO_2 の還元反応を報告している。³⁵ 大橋は、アニオン性三核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})][\text{K}(18\text{-crown-6})]$ と CO_2 との反応を検討し、この反応は M-H 結合への CO_2 の挿入反応ではなく、アニオン性クラスターから CO_2 への 1 電子移動によって生成した CO_2^- と常磁性種とが反応し、 μ -カルボニル錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu\text{-CO})$ (**32**) が生成することを明らかにしている (Eq. 4-13)。^{35a}



B.; Lapport, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1145-1146.

³² Sakaki, S.; Kitaura, K.; Morokuma, K. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 760-765.

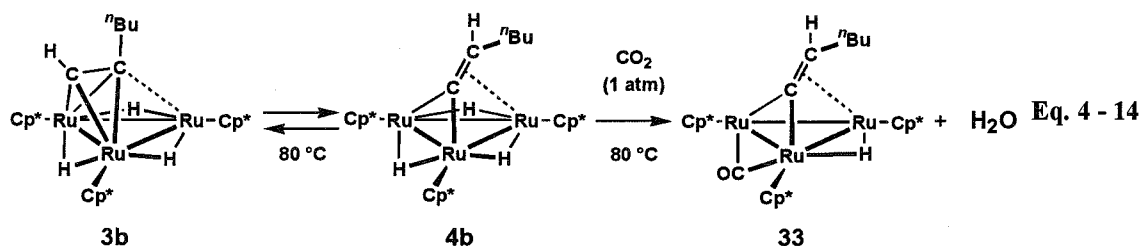
³³ (a) Nietlispach, D.; Bosch, H. W.; Berke, H. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2403-2451. (b) Nietlispach, D.; Veghini, D.; Berke, H. *Helv. Chim. Acta.* **1994**, 77, 2197-2208.

³⁴ Hanna, T. A.; Baranger, A. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11363-11364.

³⁵ (a) 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学(2003). (b) 伊藤 淳一, 学位論文, 東京工業大学(2004).

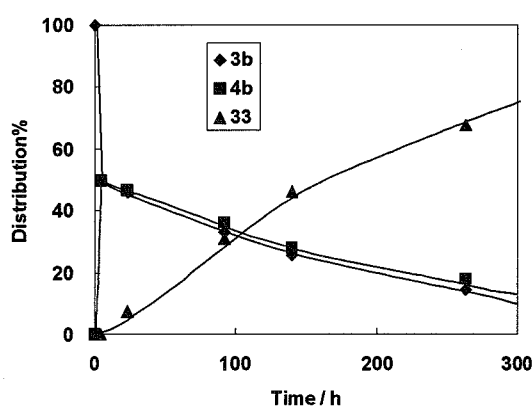
4-3-1. μ_3 -ビニリデン錯体 **4** と二酸化炭素との反応

$\mu_3(\text{L})$ -1-ヘキシシ錯体 **3b** と 1 atm の CO_2 との反応を 80°C で行なったところ、 μ_3 -1-ヘキセニリデン錯体 **4b** との平衡混合物になった後に、水分子の脱離を伴って μ_3 -1-ヘキセニリデン、 μ -カルボニル錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})(\mu\text{-CO})$ (**33**) が生成した (Eq. 4 - 14)。反応の経時変化を Figure 4 - 3 に示した。



錯体 **33** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR データに基づいて同定した。 ^1H NMR データを Table 4 - 6 に ^{13}C NMR データを Table 4 - 5 に示した。

錯体 **33** のヒドリドシグナルは δ -10.17 ppm に観察され、 Cp^* 基のシグナルは δ 1.64, 1.70, 1.83 ppm に 1 : 1 : 1 の強度比で観察された。 μ_3 -1-ヘキセニリデン配位子の β 水素は δ 6.73 ppm に観察さ



Scheme 4 - 5. 錯体 **3b** と CO_2 との反応 (1 atm, 80°C)

れた。これまでに報告されている μ_3 -ビニリデン錯体の β 水素のケミカルシフトは、 Cp^* 基を支持配位子に有する三核ルテニウム錯体では δ 4.13 ~ 6.01 ppm に観察されており (Table 4 - 4)、それらと比較するとやや低磁場シフトしていた。 μ_3 -1-ヘキセニリデン配位子の α 炭素は δ 77.3 ppm に 151.6 Hz のカップリングを伴って doublet で観察され、 β 炭素は δ 297.3 ppm に観察された。これらの値は、 μ_3 -ビニリデン配位子に一般的な値であった (Table 4 - 4)。

μ -カルボニル配位子は δ 264.6 ppm に観察され、これまでに報告されている μ -カルボニル配位子のケミカルシフトの値、 δ 238.4 ~ 255.1 ppm と比較して低磁場シフトして観察された (Table 4 -

Table 4 - 6. 錯体 **33** の ^1H NMR データ (δ /ppm).

Ru-H	C_5Me_5	$\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu}$	^nBu
-10.17	1.64, 1.70, 1.83	6.73	1.10 (Me), 1.34 (CH_2), 1.6 (CH_2)*, 2.52 (CH_2)

* Confirmed by H-H COSY spectrum

Table 4 - 5. 錯体 **33** の主な ^{13}C NMR データ (δ /ppm).

C_5Me_5	$\mu_3\text{-C=CHPh}$ ($J_{\text{C-H}}$)	$\mu_3\text{-C=CHPh}$	$\mu\text{-CO}$
83.8, 90.5, 94.2	77.3 (151.6 Hz)	297.3	264.6

Table 4 - 7. 三核ルテニウム錯体上のカルボニル配位子の ^{13}C NMR データ (δ/ppm).

	Complexes	$\mu\text{-CO}$	$\mu_3\text{-CO}$	Ref.
1.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})$ (17a)	253.4	263.5	2
2.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-CH}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})$ (17b)	251.9	263.3	2
3.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-CH}_2\text{CH}_2^n\text{Bu})$ (28b)	248.9	-	1
4.	$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-CO})\}_3(\mu_3\text{-CH})$	247.1	-	2
5.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})(\mu_3(\text{I})\text{-C}_6\text{H}_8)$	238.4	261.5	36
6.	$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3(\perp)\text{-PhCCH})(\mu\text{-CO})][\text{BF}_4]$ (18-BF ₄)	255.1	-	This work
7.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})(\mu\text{-CO})$ (33)	264.6	-	This work

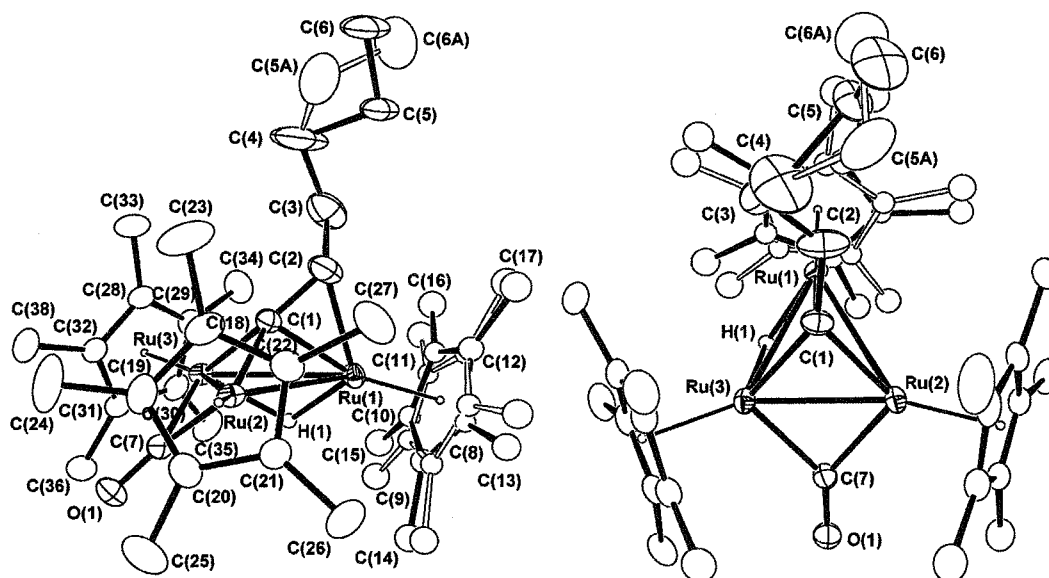
Table 4 - 8. 三核ルテニウム錯体上のカルボニル配位子の IR データ (cm^{-1}).

	Complexes	$\mu\text{-CO}$	$\mu_3\text{-CO}$	Ref.
1.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})$ (17a)	1758, 1723	1611	2
2.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-CH}_2\text{CH}_2^t\text{Bu})$ (17b)	1753, 1719	1618	2
3.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-CH}_2\text{CH}_2^n\text{Bu})$ (28b)	1777, 1729	-	1
4.	$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-CO})\}_3(\mu_3\text{-CH})$	1777, 1734	-	2
5.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CO})(\mu_3(\text{I})\text{-C}_6\text{H}_8)$	1726	1642	36
6.	$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})(\mu\text{-CO})$ (33)	1716	-	This work

7). μ -カルボニル配位子の伸縮振動は 1716 cm^{-1} に観察され、これはこれまでに報告されている μ -カルボニル配位子に近い値を示した (Table 4 - 8)。

錯体 **33** の分子構造は、トルエン溶液を -30°C で静置することにより析出した緑色角柱状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析によって確認した。錯体 **33** の分子構造を Figure 4 - 4 に、主な結合長と結合角を Table 4 - 9 に示した。

錯体 **33** は μ_3 -1-ヘキセニリデン配位子と μ -カルボニル配位子を有する錯体である。 μ_3 -1-ヘキセニリデン配位子の $\text{C}=\text{C}$ 結合距離は $1.395(4)\text{ \AA}$ であり、これまでに報告されている μ_3 -ビニリデン

Figure 4 - 4. 錯体 **33** の分子構造 (熱振動長円体は 40% の占有率で表示した)。

³⁶ Takao, T.; Kakuta, S.; Tenjimbayashi, R.; Takemori, T.; Murotani, E.; Suzuk, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6090-6093.

Table 4 - 9. 錯体 33 の主な結合長 (Å) と結合角 (°).

Ru(1)-Ru(2)	2.9896(4)	Ru(2)-Ru(3)	2.5981(3)	Ru(1)-Ru(3)	2.8789(3)
Ru(1)-C(1)	2.009(3)	Ru(2)-C(1)	1.986(3)	Ru(3)-C(1)	2.014(3)
Ru(1)-C(2)	2.191(4)	Ru(2)-C(7)	1.979(2)	Ru(3)-C(7)	2.022(3)
Ru(1)-H(1)	1.72(7)	Ru(3)-H(1)	1.93(7)	C(1)-C(2)	1.395(4)
C(2)-C(3)	1.459(5)	C(3)-C(4)	1.594(7)	C(4)-C(5)	1.631(10)
C(5)-C(6)	1.507(15)	C(4)-C(5A)	1.622(10)	C(5A)-C(6A)	1.535(14)
C(7)-O(1)	1.191(3)				
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.550(10)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	65.932(10)		
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	52.510(10)	Ru(2)-C(1)-C(2)	133.5(3)		
Ru(3)-C(1)-C(2)	144.5(3)	C(1)-C(2)-C(3)	125.6(4)		
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)-C(1)	49.34(10)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(7)	133.31(10)		

Table 4 - 10. 三核 μ_3 -ビニリデン錯体の C=C 間結合距離 (Å)

Complexes	C=C	Ref.
1. (Cp*Ru) ₃ (μ -H) ₃ { μ_3 -CC-C(O)O(CH ₂) ₂ -}	1.35(3)	1
2. (Cp*Ru) ₃ (μ -H)(μ_3 -CCH ^t Pr)(μ_3 -O)	1.395(6)	19
3. (Cp*Ru) ₃ (μ -H)(μ_3 -CCH ^t Bu)(μ -CO) (33)	1.395(4)	This work
4. Fe ₃ (CO) ₉ (μ_3 -CC(OMe)(CH=NCy))	1.391(7)	37
5. Fe ₃ (CO) ₉ { μ_3 -CC(^t Pr)(OPPh ₂)}	1.388(5)	38
6. Fe ₃ (CO) ₁₀ (μ_3 -CCHPh)	1.378(3)	24
7. Fe ₃ (CO) ₁₀ (μ_3 -CCH ₂)	1.399(9)	39
8. [Fe ₃ (CO) ₈ (μ -PPh ₂)(μ_3 -CCH ^t Bu)][PPh ₄]	1.378(5)	40
9. Fe ₃ (CO) ₈ (μ -PPh ₂)(μ_3 -CCH ₂)	1.35 (1)	41
10. Ru ₃ (CO) ₉ { μ_3 -CC(^t Pr)(PPh ₂)}	1.408(7)	38
11. Ru ₃ (CO) ₁₀ { μ_3 -CC(Me)(OMe)}	1.387(3)	28
12. Ru ₃ (CO) ₉ (μ -H) ₂ { μ_3 -CC(Me)(Ph)}	1.379(8)	42
13. Os ₃ (CO) ₉ (μ -H) ₂ { μ_3 -CCH(OEt)}	1.39(2)	43
14. Os ₃ (CO) ₉ (μ -H) ₂ { μ_3 -CC-(CH ₂) ₃ -}	1.38(2)	44
15. Os ₃ (CO) ₉ (μ -H)(μ -Br)(μ_3 -CCHPh)	1.37(2)	45

配位子の C=C 結合距離の範囲 (1.35 ~ 1.40 Å) に収まっている (Table 4 - 10)。

フェニル基のようなかさ高い置換を有し、 μ_3 -ビニリデン錯体への異性化が観察されない $\mu_3(\perp)$ -フェニルアセチレン錯体 3a は、同一条件ではやはり CO₂ と反応しない (Eq. 4 - 15)。

³⁷ Aumann, R.; Heinen, H.; Kruger, C.; Goddard, R. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 401-404.

³⁸ Fogg, D. E.; MacLaughlin, S. A.; Kewk, K.; Cherkas, A. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, C17-C21.

³⁹ Aradi, A. A.; Grevels, F.-W.; Kruger, C.; Raabe, E. *Organometallics* **1988**, *7*, 812-818.

⁴⁰ Suades, J.; Dahan, F.; Mathieu, R. *Organometallics* **1989**, *8*, 842-844.

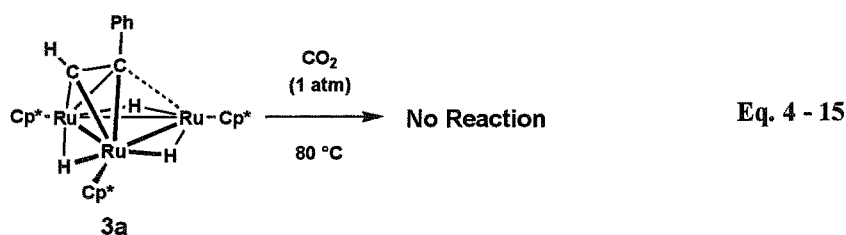
⁴¹ Grist, N. J.; Hogarth, G.; Knox, S. A. R.; Lloyd, B. R.; Morton, D. A. V.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 673-675.

⁴² Dodsworth, R.; Dutton, T.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. *Acta Crystallogr.* **1989**, *45*, 707-710.

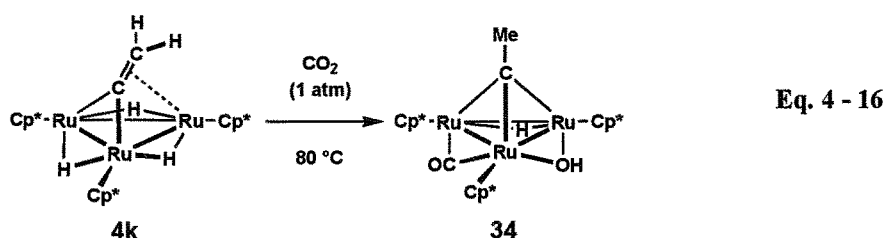
⁴³ Boyar, E.; Deeming, A. J.; Felix, M. S. B.; Kabir, S. E.; Adatia, T.; Bhusate, R.; McPartlin, M.; Powell, H. R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1989**, 5-12.

⁴⁴ (a) Koridze, A. A.; Kizas, O. A.; Kolobova, N. E.; Petrovskii, P. V.; Fedin, E. I. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, C33-C36. (b) Batsanov, A. S.; Andrianov, V. G.; Struchkov, Y. T.; Kizas, O. A.; Kolobova, N. E. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 401-404.

⁴⁵ Henrick, K.; McPartlin, M.; Deeming, A. J.; Hasso, M.; Manning, P. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1982**, 899-906.



また、この μ_3 -ビニリデン錯体と CO_2 の反応では、 μ_3 -ビニリデン配位子上の置換基の違いによって異なる生成物が得られた。無置換の μ_3 -ビニリデン錯体 $\{\text{CpRu}(\mu_3\text{-H})\}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CCH}_2)$ (**4k**) を錯体 **1** とエチレンとの反応によって合成し、¹ この錯体 **4k** と CO_2 との反応を行なったところ、 μ_3 -エチリジン、 μ -カルボニル、 μ -ヒドロキシ錯体 $(\text{CpRu})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CCH}_2)(\mu\text{-CO})(\mu\text{-OH})$ (**34**) が生成した (Eq. 4 - 16)。



錯体 **34** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR データに基づいて同定した。錯体 **34** の ^1H NMR データを Table 4 - 6 に、 ^{13}C NMR データを Table 4 - 5 に示した。

Table 4 - 11. 錯体 **34** の ^1H NMR データ (δ/ppm).

Ru-H	C_5Me_5	$\mu\text{-OH}$	$\mu_3\text{-CMe}$
-19.57	1.61, 1.63, 1.86	1.34	4.13

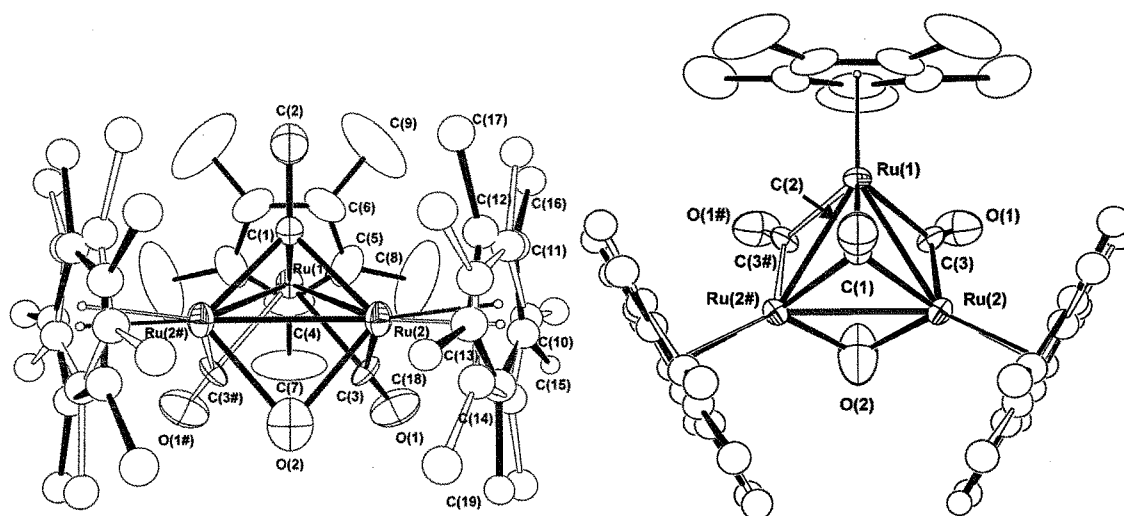
Table 4 - 12. 錯体 **34** の主な ^{13}C NMR データ (δ/ppm).

C_5Me_5	$\mu_3\text{-CMe}$	$\mu_3\text{-CMe}$	$\mu\text{-CO}$
90.9, 94.2, 96.8	325.5	45.7	246.8

ヒドリド配位子のシグナルは δ -19.57 ppm に観察され、 Cp^* 基のシグナルは δ 1.61, 1.63, 1.86 ppm に観察された。 μ -ヒドロキシ配位子のシグナルは δ 1.34 ppm に観察された。このシグナルは NMR サンプルに D_2O を加えると消失した。

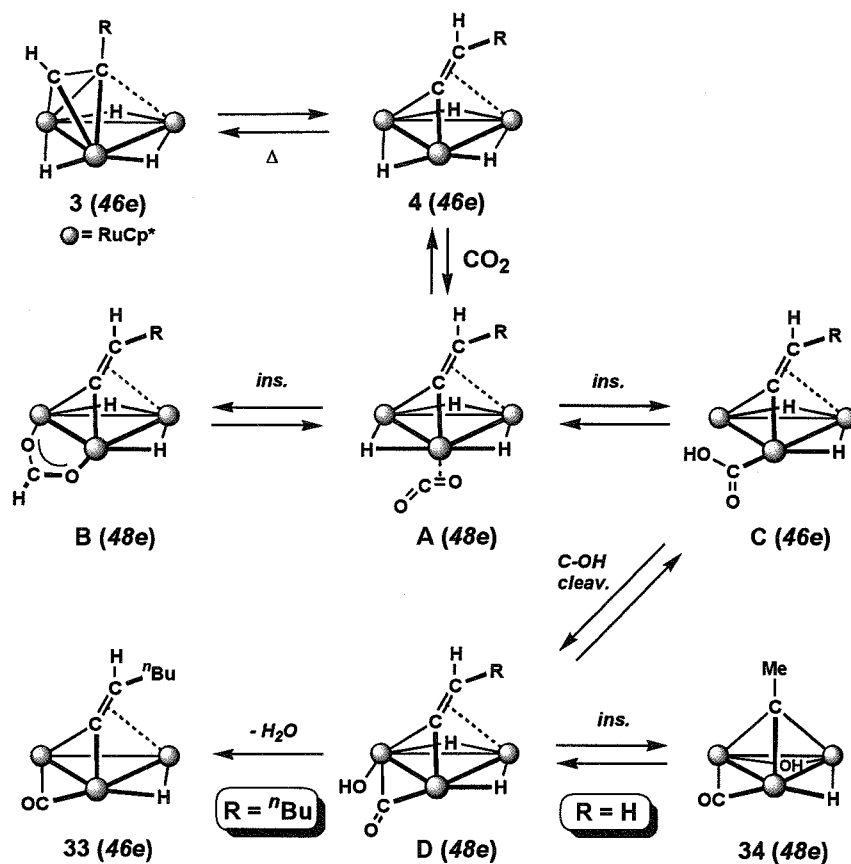
μ_3 -エチリジン配位子の α 炭素のシグナルは δ 325.5 ppm に観察され、 μ -カルボニル配位子のシグナルは δ 246.8 ppm に観察された。 μ -カルボニル配位子の伸縮振動は 1727 cm^{-1} に観察された。 μ -ヒドロキシ配位子の伸縮振動は、 3000 cm^{-1} 付近に非常にブロードな吸収として観察された。

錯体 **34** の分子構造は、THF 溶液を $-15\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することによって析出した褐色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析によって確認した。錯体 **34** の分子構造を Figure 4 - 5 に示し、主な結合長と結合角を Table 4 - 13 に示した。錯体 **34** は μ_3 -エチリジン配位子、 μ -カルボニル配位子と μ -ヒドロキシ配位子を有する錯体である。

Figure 4 - 5. 錯体 **34** の分子構造 (熱振動長円体は 30% の占有率で表示した).Table 4 - 13. 錯体 **34** の主な結合長 (Å) と結合角 (°).

Ru(1)-Ru(2)	2.7292(9)	Ru(2)-Ru(2#)	2.7141	Ru(1)-C(1)	2.012(10)
Ru(2)-C(1)	2.041(8)	Ru(1)-C(3)	2.110(14)	Ru(2)-C(3)	2.104(15)
Ru(2)-O(2)	2.138(15)	C(1)-C(2)	1.413(18)	C(3)-O(1)	1.11(2)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(2#)	59.63(3)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(2#)	60.18		
Ru(1)-C(3)-Ru(2)	80.7(5)	Ru(2)-O(2)-Ru(2#)	78.8(7)		
Ru(2#)-Ru(1)-Ru(2)-C(3)	117.1	Ru(1)-Ru(2)-Ru(2#)-O(2)	111.7		

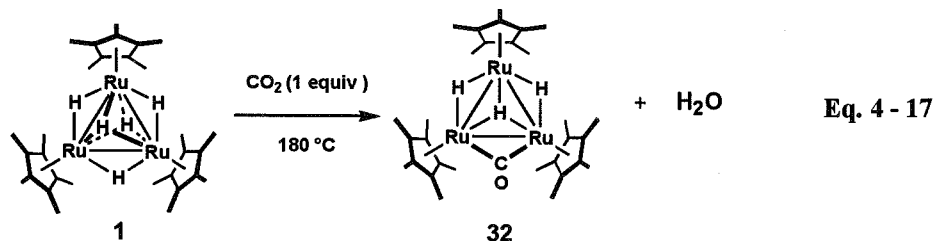
μ_3 -1-ヘキセニリデン錯体 **4b** と CO_2 との反応では水分子の脱離を伴って μ_3 -1-ヘキセニリデン、 μ -カルボニル錯体 **33** が生成し、 μ_3 -ビニリデン錯体 **4k** の反応では μ_3 -エチリジン、 μ -カルボニル、 μ -ヒドロキシ錯体 **34** が生成した。これらの結果を基に、 μ_3 -ビニリデン錯体 **4** と CO_2 との反応の機構を Scheme 4 - 6 のように推定した。加熱条件下で錯体 **3** と錯体 **4** の平衡状態になり、錯体 **4** への CO_2 の配位によって中間体 **A** が生成する。中間体 **A** 上で Ru-H 結合への C=O 結合の挿入反応が進行してホルマー錯体 **B** とカルボキシ錯体 **C** の平衡状態となる。さらに錯体 **C** 上で C-O 結合の切断が進行して μ -カルボニル、ヒドロキシ錯体 **D** が生成し、置換基の違いによってその後の反応経路が変わると考えられる。すなわち、 $\text{R} = \text{tBu}$ の場合は Ru-H 結合への μ_3 -ビニリデン配位子の挿入が不利であるために H_2O の脱離が進行して錯体 **33** が生成するが、 $\text{R} = \text{H}$ の場合は置換基が小さく、Ru-H 結合への挿入が容易であるために錯体 **34** が生成すると推定した。このように μ_3 -ビニリデン錯体 **4** と CO_2 との反応による錯体 **33** や **34** の生成反応では、一般に考えられているホルマー錯体が生成する経路とは反対のカルボキシ錯体が生成する経路で、Ru-H 結合への CO_2 の挿入反応が進行していると考えられる。



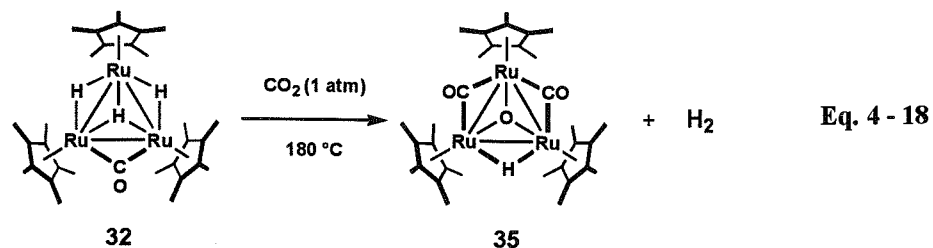
Scheme 4-6. μ_3 -ビニリデン錯体 4 と CO_2 との反応の推定反応機構。

4-3-2. 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 1 と二酸化炭素との反応

錯体 1 と CO_2 との反応は、より厳しい条件のもとで進行する。錯体 1 に対して 1 当量の CO_2 との反応を 180°C で行なうと、 μ -カルボニル錯体 32 が生成した (Eq. 4-17)。さらに錯体 32 はもう 1 分子の CO_2 と反応して、ジ- μ -カルボニル、 μ_3 -オキシ錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-O})$ (35) が生成した。



Eq. 4-17



Eq. 4-18

錯体 **35** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR データに基づいて同定した。ヒドリド配位子のシグナルは、 δ -22.00 ppm に観察され、Cp*基のシグナルは δ 1.80, 1.83 ppm に 1:2 で観察された。 μ -カルボニル配位子のシグナルは δ 226.6 ppm に観察された。これまでに報告されているケミカルシフトと比較して (Table 4 - 8)、若干高磁場シフトしていた。 μ -カルボニル配位子の伸縮振動は 1786 cm^{-1} と 1758 cm^{-1} に観察された。

錯体 **35** の分子構造は、THF 溶液を -15°C で静置することによって析出した褐色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析によって確認した。錯体 **35** の分子構造を Figure 4 - 6 に示し、主な結合長と結合角を Table 4 - 14 に示した。

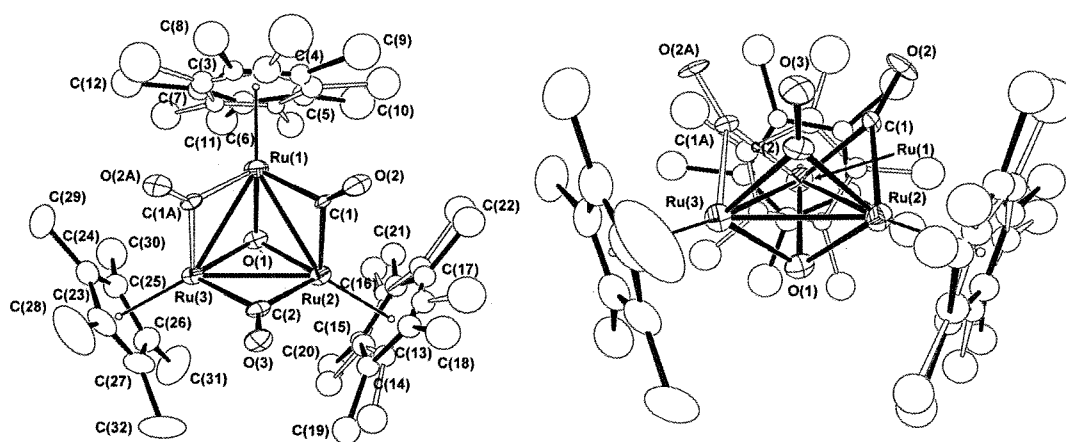


Figure 4 - 6. 錯体 **35** の分子構造 (熱振動長円体は 40% の占有率で表示した).

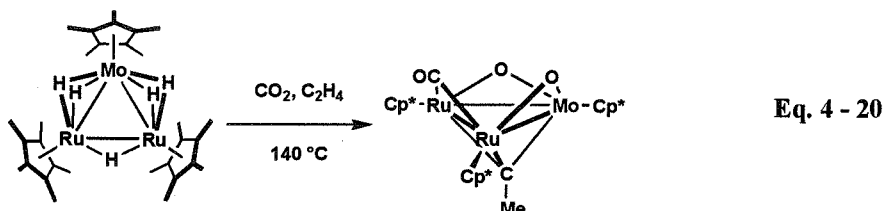
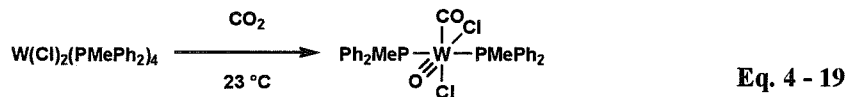
Table 4 - 14. 錯体 **35** の主な結合長 (Å) と結合角 ($^\circ$).

Ru(1)-Ru(2)	2.7229(8)	Ru(2)-Ru(3)	2.6855(7)	Ru(1)-Ru(3)	2.7154(7)
Ru(1)-C(1)	2.039(8)	Ru(2)-C(1)	2.083(8)	Ru(2)-C(2)	2.047(6)
Ru(3)-C(2)	2.068(6)	Ru(1)-C(1A)	2.022(8)	Ru(3)-C(1A)	2.058(8)
Ru(1)-O(1)	1.996(3)	Ru(2)-O(1)	2.000(3)	Ru(3)-O(1)	2.001(3)
C(1)-O(2)	1.159(11)	C(2)-O(3)	1.173(7)	C(1A)-O(2A)	1.192(10)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.27(2)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.55(2)		
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.18(1)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	82.7(3)		
Ru(2)-C(2)-Ru(3)	81.5(2)	Ru(1)-C(1A)-Ru(3)	83.4(3)		
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)-C(1)	118.9(3)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-C(2)	114.56(19)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)-C(1A)	118.9(3)

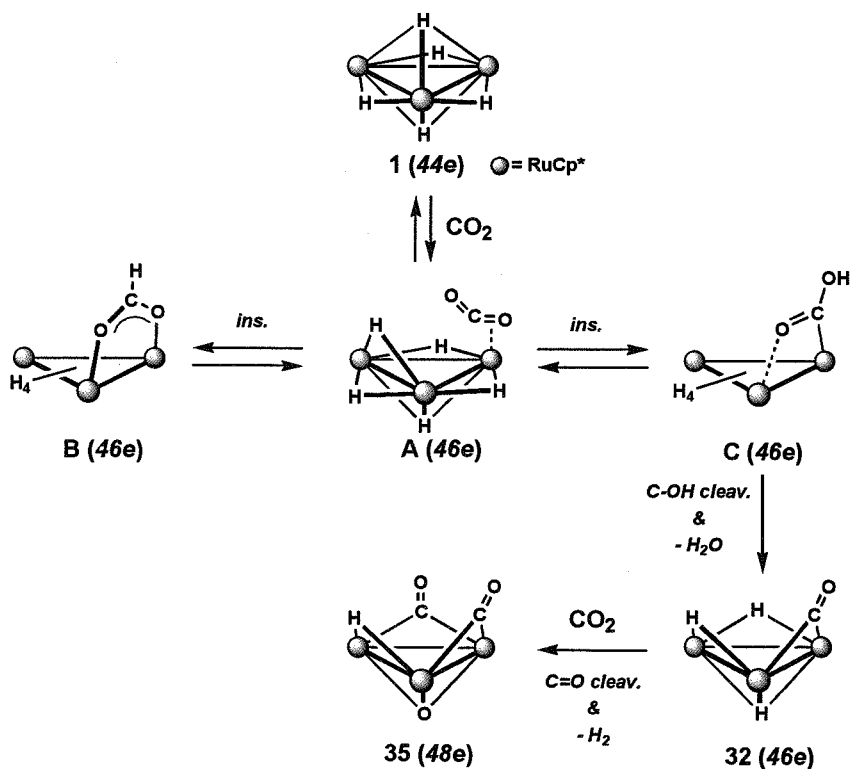
錯体 **35** は二つの μ -カルボニル配位子と一つの μ_3 -オキシ配位子を有する。二つのカルボニル配位子のうち一つにはディスオーダーが見られた。Ru-O 結合距離は約 2.0 Å であり、 μ_3 -オキシ配位子の結合長としては一般的な値であった。

錯体 **35** は錯体 **32** 上での CO_2 の酸化的付加によって生成した。このような遷移金属錯体上での CO_2 の C=O 結合の切断によってカルボニル配位子とオキシ配位子が形成される反応は、これ

までに単核タングステン錯体の反応や (Eq. 4-19)、⁴⁶ 三核モリブデン-ルテニウム-ルテニウム錯体の反応が報告されているのみであり (Eq. 4-20)、⁴⁷ 非常に珍しい反応である。



これらの結果に基づいて、錯体 **1** と CO_2 との反応の機構を Scheme 4-7 のように推定した。錯体 **1** とホスフィン類との反応は会合機構で進み、ホスフィンが金属中心に配位したペンタヒドリド錯体 (**46e**) が単離されていることから、⁴⁸ CO_2 との反応においても同様に中間体 **A** (**46e**) のような CO_2 付加体が生成していると考えられる。Ru-H 結合への C=O 結合の挿入によって、ホル



Scheme 4-7. 錯体 **1** と CO_2 との反応の推定反応機構。

⁴⁶ (a) Bryan, J. C.; Geib, S. J.; Rheingold, A. L.; Mayer, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2826-2828. (b) Bryan, J. C.; Mayer, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2298-2308.

⁴⁷ 伊藤 淳一, 学位論文, 東京工業大学(2004).

⁴⁸ Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87.

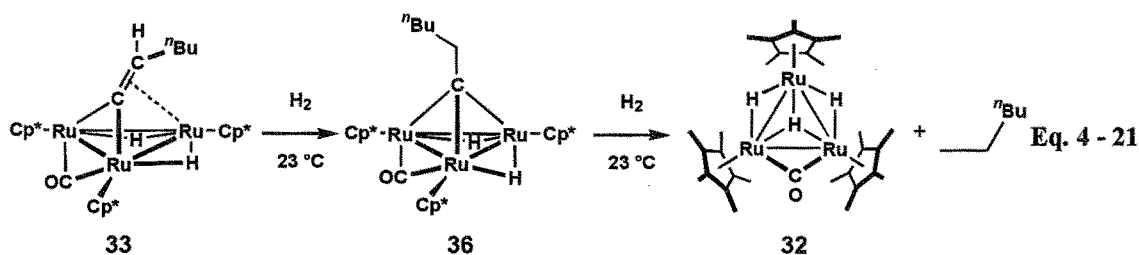
マート錯体 **B** とカルボキシ錯体 **C** が生成し、錯体 **C** 上での炭素-ヒドロキシ結合の切断と H_2O の脱離によって μ -カルボニル錯体 **32** が生成する。さらに錯体 **32** への CO_2 の酸化的付加と H_2 の脱離によって錯体 **35** が生成すると推定した。

三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** と CO_2 との反応は、 180°C に加熱する必要があるが、 μ_3 -ビニリデン錯体 **4** と CO_2 との反応はより温和な条件で進行した。M-H 結合への C=O 結合の挿入反応では、金属中心の求核性が重要であることが指摘されているが、³³ 三核ルテニウム錯体の反応においても μ_3 -ビニリデン配位子を有する錯体では金属中心の求核性が高められているものと考えられる。

4-3-3. μ -カルボニル配位子の脱離反応の試み

μ_3 -ビニリデン錯体 **4** は CO_2 と反応し、C-O 結合の切断によってカルボニル配位子を形成することが明らかとなった。このカルボニル配位子をクラスター上から脱離させることができれば、 CO_2 を原料とした触媒反応に向けての大きな手がかりとなる。第3章第4節で $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体 **3** の水素化反応によってアルキン配位子が脱離し、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** が再生することを述べた。そこで、 μ_3 -1-ヘキセニリデン、 μ -カルボニル錯体 **33** の水素化反応を検討した。

錯体 **33** と水素との反応を 23°C で行なうと、速やかに μ_3 -ヘキシリジン、 μ -カルボニル錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_2^t\text{Bu})(\mu\text{-CO})$ (**36**) が生成したのち、 μ_3 -ヘキシリジン配位子が脱離して錯体 **32** が生成した (Eq. 4-21)。反応の経時変化を Figure 4-7 に示した。



錯体 **36** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、H-H COSY、HMQC に基づいて同定した。ヒドリド配位子のシグナルは、 δ -6.22 ppm に観察され、 Cp^* 基のシグナルは δ 1.55, 1.97 ppm に 1:2 でややブロードに観察された。 μ_3 -ヘキシリジン配位子の α 炭素のシグナルは δ 396.9 ppm に観察され、 μ_3 -アルキリジン配位子の α 炭素の値として一般的な値であった。⁴⁹ μ -カルボニル配位子のシグナルは δ 256.8 ppm に観察された。この値も μ -カルボニル配位子の値として一般的な値であった (Table 4-7)。

⁴⁹ See chapter 3 section 2 table 3-3.

水素を導入した直後に錯体 **33** が消失して錯体 **36** が生成し、その後錯体 **36** が減少して錯体 **32** が増加した (Figure 4 - 7)。錯体 **32** の生成とほぼ等量のヘキサゲンが生成することを ^1H NMR で確認した。反応開始後すぐに錯体 **1** の生成が確認されたがその後増加する様子は観察されなかった。

第3章第4節で、 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体 **3** のプロトン化によって生成するカチオン性 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体 **15** は中性の錯体と比較して容易に水素化

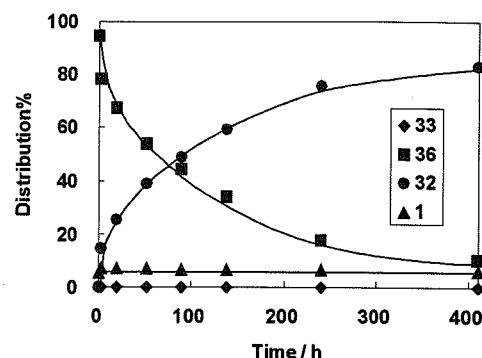
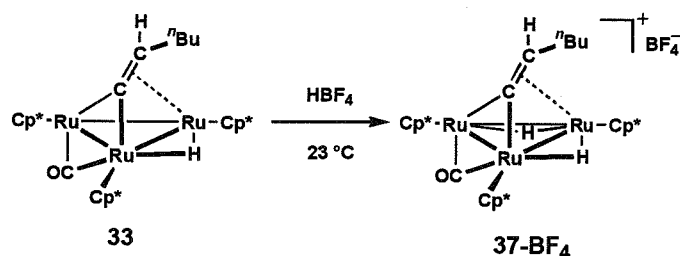


Figure 4 - 7. 錯体 **33** の水素化反応 (23 °C).

反応が進行することを述べた。これから類推すると、錯体 **33** のプロトン化によって生成するカチオン性錯体でも同様に、配位子の脱離反応が容易に進行することが期待される。そこで錯体 **33** のプロトン化とその生成物の水素化反応を検討した。

錯体 **33** のプロトン化によってカチオン性 μ_3 -1-ヘキセニリデン、 μ -カルボニル錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}^n\text{Bu})(\mu\text{-CO})][\text{BF}_4]$ (**37-BF₄**) が生成した (Eq. 4 - 22)。

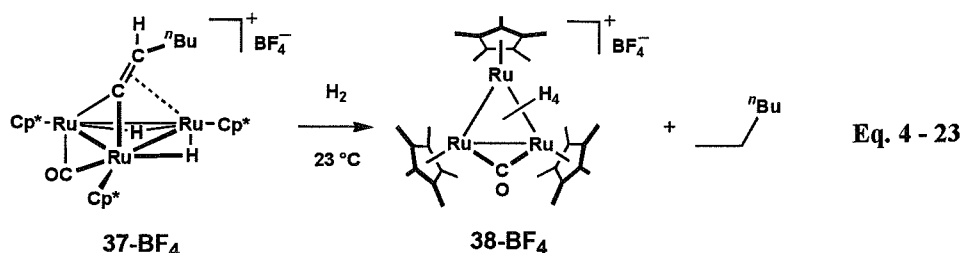


Eq. 4 - 22

錯体 **37-BF₄** は、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、H-H COSY、HMQC、IR データに基づいて同定した。ヒドリド配位子のシグナルは δ -19.03, -15.74 ppm にお互いに 2.0 Hz のカップリングを伴って doublet で観察された。Cp* 基のシグナルは δ 1.75, 1.83, 1.91 ppm に 1:1:1 で観察された。 μ_3 -1-ヘキセニリデン配位子の β 水素は δ 5.44 ppm に doublet of doublets ($J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, 2.8 Hz) で観察された。これは n -ブチル基の自由回転が Cp* 基との立体反発によって抑制され、 γ 位のメチレン水素とのカップリングが非等価に観察されるためである。

μ_3 -1-ヘキセニリデン配位子の α 炭素は δ 85.0 ppm に 157.7 Hz のカップリングを伴って doublet で観察され、 β 炭素は δ 324.4 ppm に観察された。 μ -カルボニル配位子のシグナルは δ 240.4 ppm に観察された。 μ -カルボニル配位子の伸縮振動は 1774 cm^{-1} に観察された。

次いで錯体 **37-BF₄** を水素化条件に付したところ、 μ -1-ヘキセニリデン配位子が脱離して、カチオン性 μ -カルボニル錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-CO})][\text{BF}_4]$ (**38-BF₄**) が生成した (Eq. 4 - 23)。反応の経時変化を Figure 4 - 8 に示した。



錯体 **37-BF₄** の水素化反応では錯体 **37-BF₄** の減少とともに錯体 **38-BF₄** が生成し、錯体 **38-BF₄** とほぼ等量のヘキサンが脱離した。反応開始直後にカチオン性ヘキサヒドリド錯体 **27-BF₄** が生成したがその後増加する様子は観察されなかった (Figure 4 - 8)。

錯体 **38-BF₄** は μ -カルボニル錯体 **32** のプロトン化によって別途合成して同定した (Eq. 4 - 24)。

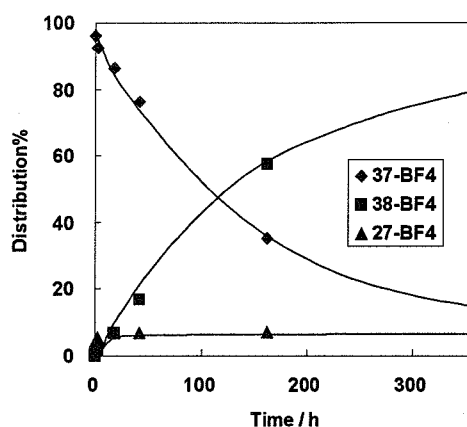
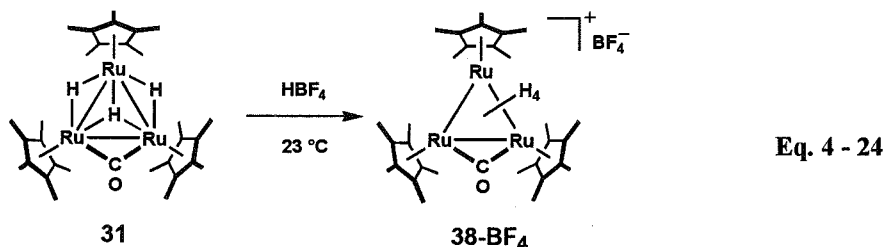


Figure 4 - 8. 錯体 **37-BF₄** の水素化反応 (23 °C).



錯体 **38-BF₄** は ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR データに基づいて同定した。ヒドリド配位子のシグナルは δ -12.55 ppm、Cp*基のシグナルは δ 1.99 ppm にそれぞれ等価に観察され、 μ -カルボニル配位子の動的挙動の存在が示唆された。-80 °C で測定した場合でも、ヒドリド配位子と Cp*基のシグナルの形状に変化なく、それぞれ等価に観察された。プロトン化する前の錯体 **32** のヒドリド配位子のシグナルと Cp*基のシグナルは 23 °C ではそれぞれ δ -12.09 ppm、 δ 1.91 ppm に等価に観察され、-80 °C ではヒドリド配位子のシグナルは δ -21.47、-12.09 ppm に 1 : 2 で、Cp*基のシグナルは δ 1.86 ppm にブロードに観察される。²⁰ この結果は、錯体 **32** の μ -カルボニル配位子が三つの Ru-Ru 結合上を移動していることを示している。錯体 **38-BF₄** も同様な機構で μ -カルボニル配位子が移動していると考えられる。

錯体 **38-BF₄** の μ -カルボニル配位子のシグナルは δ 260.4 ppm に観察され、C=O 結合の伸縮振動は 1774 cm^{-1} に観察された。これらの値は錯体 **32** とほぼ同じであった。²⁰

錯体 **38-BF₄** の分子構造は、アセトン/ジエチルエーテル溶液を 23 °C で放置することによって析出した褐色ブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析によって確認した。錯体 **38-BF₄** のカチオン部分の分子構造を Figure 4 - 9 に示し、主な結合長と結合角を Table 4 - 15 に示した。

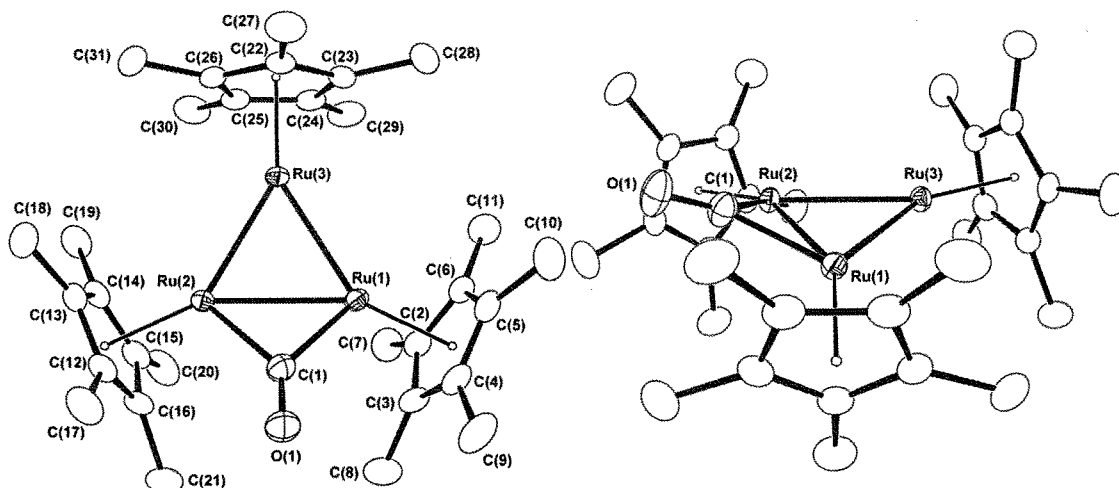


Figure 4 - 9. 錯体 **38-BF₄** のカチオン部分の分子構造 (熱振動長円体は 40% の占有率で表示した).

Table 4 - 15. 錯体 **38-BF₄** の主な結合長 (Å) と結合角 (°).

Ru(1)-Ru(2)	2.7005(5)	Ru(2)-Ru(3)	2.7020(4)	Ru(1)-Ru(3)	2.7176(4)
Ru(1)-C(1)	2.026(2)	Ru(2)-C(1)	2.013(2)	C(1)-O(1)	1.173(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.400(9)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.773(13)		
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.827(8)				
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)-C(1)	149.33(11)				

錯体 **38-BF₄** は μ -カルボニル配位子を有する。三核ルテニウム平面とカルボニル配位子の成す角度は 149.33(11)°であり、錯体 **32** の値と比較して約 7° 大きくなっていた。⁵⁰

今回検討した条件では残念ながらカルボニル配位子の脱離およびカップリング反応は進行しなかったが、これらの μ -カルボニル配位子を有する錯体の脱離反応や錯体上でのカップリング反応を検討することによって、今後クラスターを用いた CO₂ を原料とする反応を見出すための情報が得られるものと考えられる。

⁵⁰ 中島 裕美子, 学位論文, 東京工業大学(2005).

第 5 章

総括

固体触媒の反応は、複数の活性点の協同作用によって基質を効果的に活性化する。その一方で、しばしば目的生成物の選択性や反応に高い温度や圧力が必要なことが問題となる。他方、遷移金属触媒反応は金属中心の環境を精密に制御することによって、高い選択性を実現している。所属研究室では「多金属中心による協同効果」と「支持配位子による反応場の制御」が可能なクラスター触媒に向けた研究を展開してきた。

第1章では、所属研究室はこれまでに *multimetallic activation* が可能なクラスターの系統的な合成法を達成し、特に三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** と炭化水素類との反応を重点的に検討してきたことを述べた。このような研究に基づいて錯体 **1** と炭化水素類との反応では、 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体 **3** が重要な錯体であり、この錯体を介してアルカン、アルケン、アルキン、ジエンの相互変換が可能であることを指摘した。本研究では錯体 **3** の性質や反応性を検討することによって、可逆な骨格変換反応や水素分子の脱離を伴う不可逆な骨格変換反応を支配する要因を明らかにし、反応の制御に関する知見を得ることを目的とすることを述べた。

第2章では、錯体 **3** のアルキン配位子の動的挙動におよぼす置換基の影響について検討した結果について述べた。配位子の動き易さは金属-炭素結合の強さを反映しており、その挙動の解析によって金属中心と配位子の相互作用についての知見が得られると考えられる。錯体 **3** のアルキン配位子は、三核コア内側のアルキン炭素と外側のアルキン炭素が交互に入れ替わるような機構、すなわち *switchback motion* 機構で金属中心上を移動することが明らかにされている (Figure 5 - 1)。フェニル基のパラ位を置換した一連の $\mu_3(\text{L})$ -フェニルアセチレン錯体 (**3a-R**) では、*switchback motion* の起こり易さに与える置換基の電子的な影響をのみを考察できると考えられる。これらの錯体のサイクリックボルタモグラムを測定し、錯体の HOMO のエネルギーレベルとアルキン配位子の *mobility* の相関を検討した。その結果、電子求引性置換基は錯体の HOMO のエネルギーレベルを低下させることによってアルキン配位子の動きを抑制していることを明らかにした (Figure 5 - 1)。他方、これら一連のフェニルアセチレン錯体以外のアルキン配位子を有する錯体においては、置換基の立体的なかさ高さの影響も重要であり、HOMO のエネルギーレベルの安定性だけでは *mobility* を評価できないことを確認した。

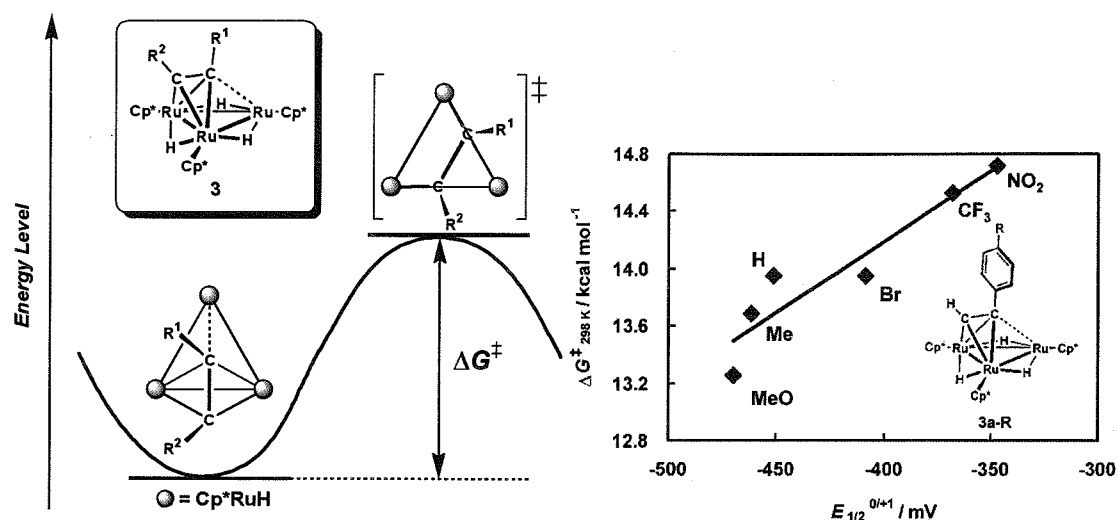
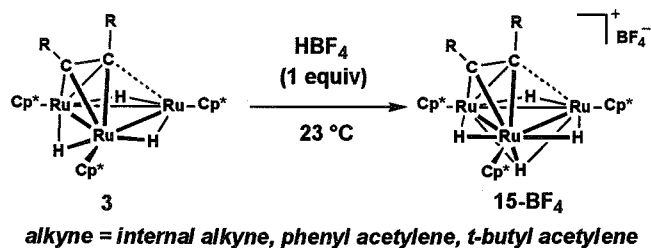


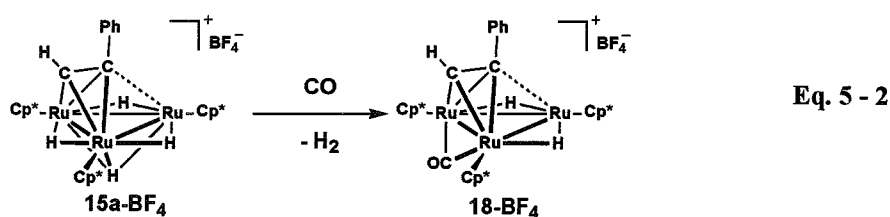
Figure 5 - 1. 錯体 3 のアルキン配位子の動的挙動 (switchback motion) の推定エネルギープロフィール (左図) と錯体 3a-R の 0/+1 価酸化還元電位と switchback-motion の活性化エネルギーの相関 (右図).

第3章では、 $\mu_3(\text{L})$ -アルキン錯体 3 のプロトン化を検討し、カチオン性錯体上でのアルキン配位子の骨格変換の反応様式について考察した結果を述べた。かさ高い置換基や内部アルキンを配位子に有する錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\text{L})\text{-R}^1\text{CCR}^2)$ (3a; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, 3c; $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, 3e; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, 3f; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) では、カチオン性 μ_3 -アルキン錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})\text{-}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\text{L})\text{-R}^1\text{CCR}^2)]\text{[BF}_4\text{]}$ (15a-BF₄; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, 15c-BF₄; $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, 15e-BF₄; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, 15f-BF₄; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) が生成した (Eq. 5 - 1)。錯体 15e-BF₄ の switchback motion の活性化エネルギーは錯体 3e の値と比較して約 4 kcal mol^{-1} 減少しており、カチオン性錯体ではアルキン配位子が動き易くなっていることを確認した。

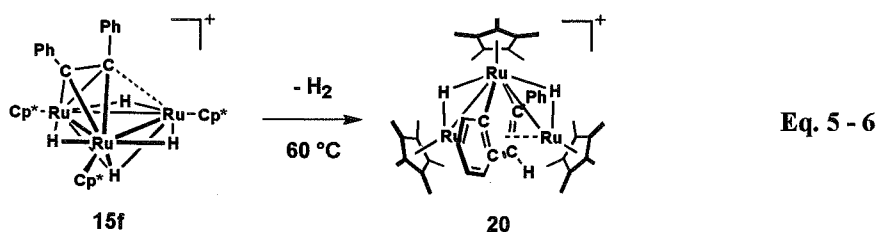
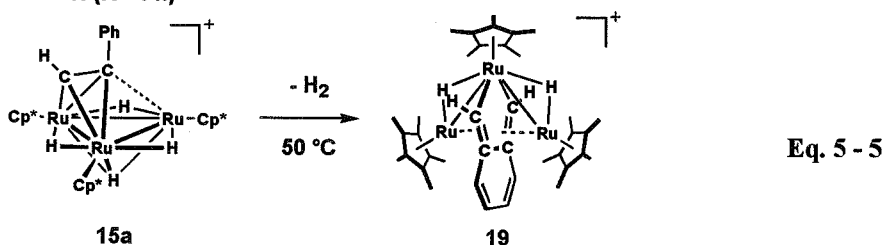
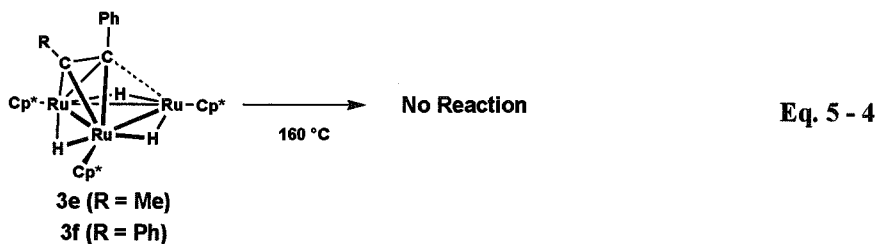
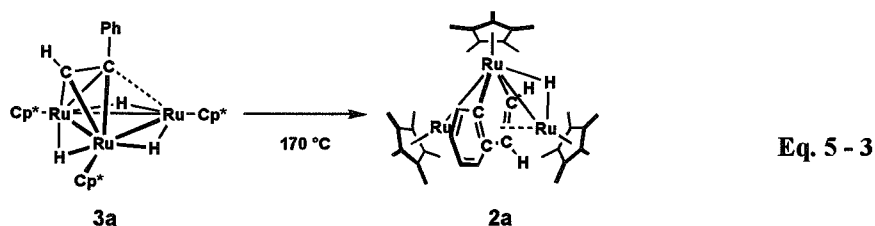
カチオン性錯体 15e-BF₄ の温度可変 ^1H NMR 測定において対称面上の架橋ヒドリド配位子と三重架橋ヒドリド配位子の速い交換が観察された。この交換は分子水素錯体の形成を経由して進行すると考えられ、新たな 2 電子配位子が接近した場合には水素の脱離が容易に起こることを示唆している。錯体 15a-BF₄ と一酸化炭素との反応では水素の脱離と CO の架橋位への配位を確認した (Eq. 5 - 2)。

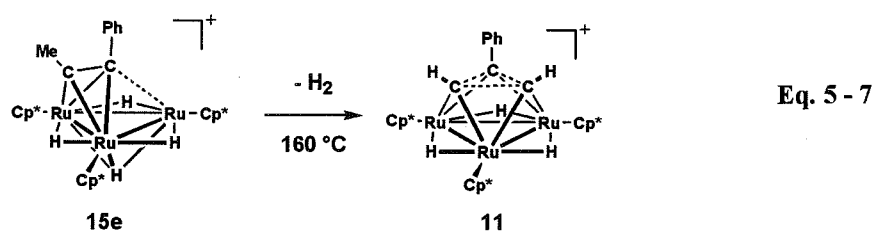


Eq. 5 - 1

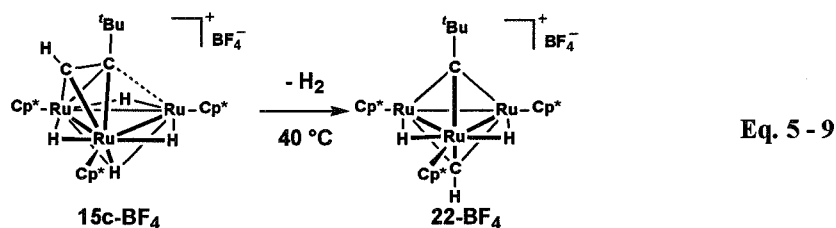
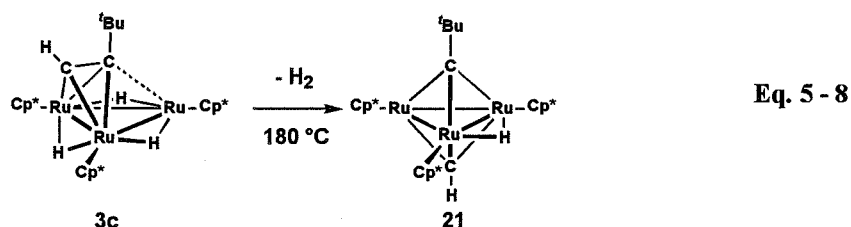


中性錯体 **3a** の骨格変換反応は 170 °C で反応が進行して 2,3 位にベンゼン環が縮環した *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体 **2a** が生成する (Eq. 5 - 3)。内部アルキン配位子を有する錯体 **3e** や **3f** では同様な反応条件で骨格変換反応は進行しない (Eq. 5 - 3)。それに対してカチオン性錯体 **15a-BF₄** ではより低い温度で反応が進行して、3,4 位にベンゼン環が縮環したカチオン性 *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体 [(Cp*Ru)₂(Cp*Ru-μ₃-η⁴:η⁴-CH-C₆H₄-CH)(μ-H)₂][BF₄] (**19-BF₄**) が生成した (Eq. 5 - 5)。内部アルキン配位子を有する錯体 **15f-BF₄** でも 60 °C で骨格変換反応が進行してカチオン性 *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体 [(Cp*Ru)₂(Cp*Ru-μ₃-η⁴:η⁴-C₆H₄-CH=CPh)(μ-H)₂][BF₄] (**20-BF₄**) が生成した (Eq. 5 - 6)。また、アルキン炭素上にメチル基を有する錯体 **15e-BF₄** の骨格変換反応では β 水素脱離反応が進行して、カチオン性-1-フェニル-トリスカルベン錯体[(Cp*Ru)₃(μ₃-η³-CPhCHCH)(μ-H)₃][BF₄] (**11-BF₄**) が生成した (Eq. 5 - 7)。

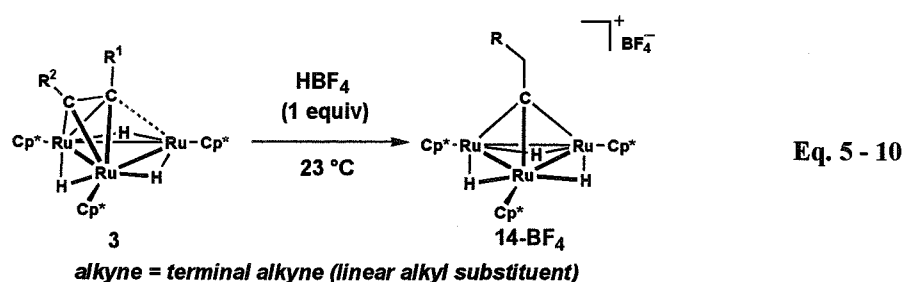




これらの結果から、フェニル基や β 水素を持たない $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体の骨格変換反応では、アルキン $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の切断によってビス- μ_3 -アルキリジン錯体が生成することが予想された。実際に *t*-ブチルアセチレンを配位子に有する錯体 **3f** の骨格変換反応は 180 °C で進行し、 μ_3 -ネオペンチリジン、 μ_3 -メチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-C}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-H})$ (**21**) が生成した (Eq. 5 - 8)。錯体 **3f** のプロトン化によって得られるカチオン性錯体 **15f-BF₄** では容易に反応が進行して同様の骨格を持つカチオン性錯体 **22-BF₄** が生成した (Eq. 5 - 9)。

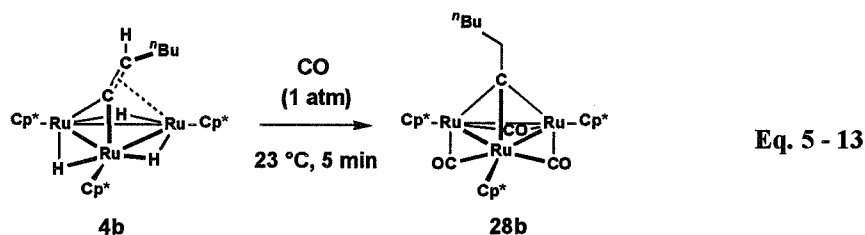
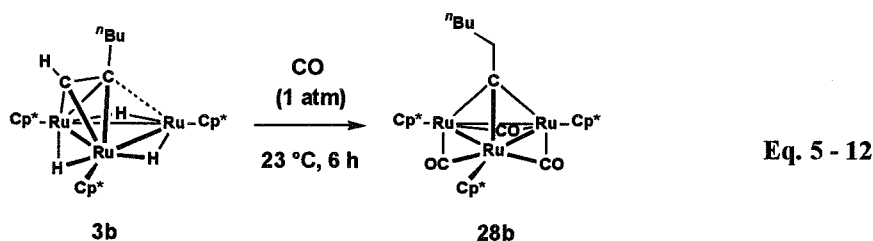
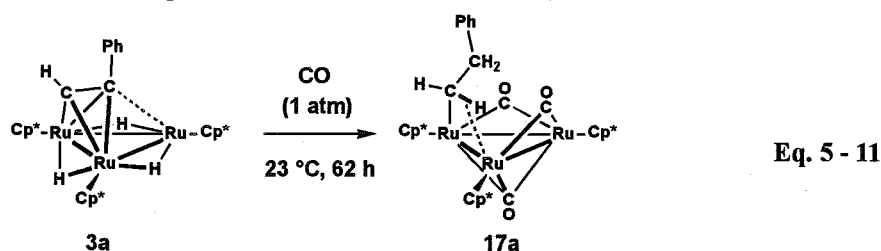


直鎖のアルキル基や末端アルキンを配位子に有する錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_3\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-HCCR})$ (**3b**; $\text{R} = n\text{Bu}$, **3i**; $\text{R} = \text{Me}$) のプロトン化では、カチオン性 μ_3 -アルキリジン錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-CCH}_2\text{R})][\text{BF}_4]$ (**14b-BF₄**; $\text{R} = n\text{Bu}$, **14i-BF₄**; $\text{R}^1 = \text{Me}$) が生成した (Eq. 5 - 10)。中性の $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体 **3** と μ_3 -ビニリデン錯体 **4** は加熱条件下で平衡状態になり、その平衡は置換基の立体的なかさ高さに大きな影響を受ける。フェニル基のようなかさ高い置換基を有する場合には組成は垂直配位型に大きく偏っており、かさの小さい直鎖のブチル基の場合ではほぼ等量の混合物となる。すなわち、プロトン化において観察された置換基に依存した選択性は、カチオン性錯体上でも $\mu_3(\perp)$ -アルキン錯体と μ_3 -ビニリデン錯体の平衡があり、 μ_3 -ビニリデン錯体が熱力学的に安定な場合では Ru-H 結合への挿入が起こり、カチオン性 μ_3 -アルキリジン錯体 **14** が生成することを示している。



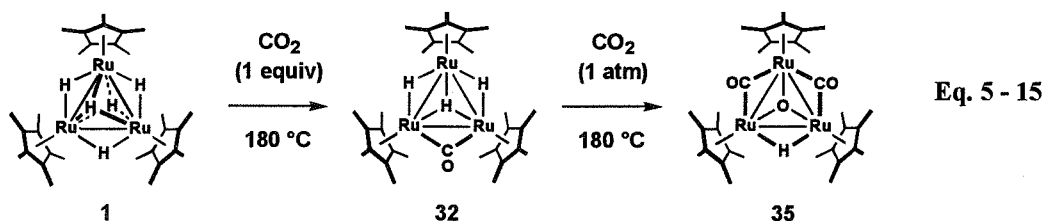
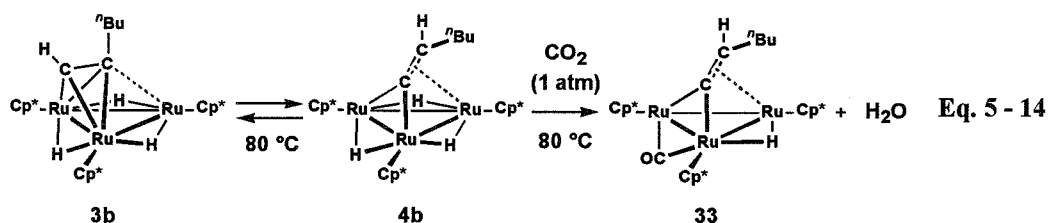
第4章では、末端アルキン配位子に有する $\mu_3(\eta^5)$ -アルキン錯体 **3** は μ_3 -ビニリデン錯体 **4** を経由して反応することを明らかにし、この平衡を利用した反応について述べた。

1-ヘキシシが配位した錯体 **3b** はフェニルアセチレンが配位した錯体 **3a** に比べて容易に一酸化炭素と反応した (Eq. 5 - 11, Eq. 5 - 12)。これは錯体 **3b** の方がビニリデン錯体に変換しやすいためであると考えられ、実際に1-ヘキセニリデン錯体 **4b** を別途合成して一酸化炭素との反応を検討したところ速やかに反応した (Eq. 5 - 13)。



これらの結果から、末端アルキン錯体はビニリデン錯体を経由して反応が進行し、ビニリデン錯体はアルキン錯体よりも高い反応性を有することが明らかとなった。系中でビニリデン錯体を発生させることによって反応性の低い基質の活性化が進行することが予想される。錯体 **3b** と二酸化炭素との反応を検討した。錯体 **3b** を 1 atm の二酸化炭素雰囲気下、80 °C で加熱すると、錯体 **3b** は速やかに 1-ヘキセニリデン錯体 **4b** との平衡混合物になり、水分子の脱離を伴って 1-

ヘキセニリデン、 μ -カルボニル錯体 **33** が生成した (Eq. 5 - 14)。これに対し、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** と二酸化炭素との反応では 180 °C で加熱する必要がある (Eq. 5 - 15)。この結果は、ビニリデン配位子によって金属中心の求核性が高められていることを示唆している。



本研究を通じて、ヒドリド配位子の脱離を促し、金属中心上に配位不飽和サイトを形成させることによってアルキン配位子の骨格変換反応が容易に進行することを明らかにした。また、アルキン錯体 **3** とビニリデン錯体 **4** の平衡反応のように炭化水素配位子の配位様式を変えることによって、クラスターの反応性を高めることができることを示した。今後はこのような炭化水素配位子の配位様式の変化がなぜクラスターの反応性を高めるのかを研究することによって、新しいクラスターの合成方針や反応の設計に対する指針が得られることが期待される。

実験の部

Experimental Section

General. All experiments were carried out under an argon atmosphere. All compounds were treated with Schlenk techniques. Dry toluene, tetrahydrofuran, pentane, methanol, ethanol, and acetone used in this study were purchased from Kanto Chemical Co., Inc.. Diethyl ether was dried over sodium-benzophenone ketyl and stored under an argon atmosphere. Dichloromethane was dried over diphosphorus pentoxide and stored under an argon atmosphere. Decane and 1,3,5-trimethylcyclohexane were degassed and charged with an argon atmosphere, and dried over molecular sieve 3A. Benzene- d_6 , toluene- d_8 , and tetrahydrofuran- d_8 were dried over sodium-benzophenone ketyl and stored under an argon atmosphere. Acetone- d_6 and octane- d_{18} were degassed and charged with an argon atmosphere, and dried over molecular sieve 3A. Triruthenium pentahydrido complex $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})_2$ (**1**) was prepared according to a recently published method [1].

Instruments. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , and ^{31}P NMR spectra were recorded on a Varian INOVA-400 spectrometer. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded with tetramethylsilane as an internal standard. ^{19}F and ^{31}P NMR spectra were recorded with trifluoroacetic acid and 85% aqueous phosphoric acid as an external standard, respectively. IR spectra were recorded on a Nicolet AVATAR 360 E.S.P. spectrometer. Elemental analysis was performed with a Perkin-Elmer 2400 Series CHNS/O analyzer. The X-ray crystallographic studies were performed on a Rigaku RAXIS-CS and RAXIS-RAPID imaging plate with graphite-monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$).

Chapter 2

Preparation of complexes.

A series of $\mu_3(\perp)$ -phenylacetylene complexes $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CCH})$ (**3a**; $\text{R} = \text{H}$, **3a-OMe**; $\text{R} = \text{OMe}$, **3a-Me**; $\text{R} = \text{Me}$, **3a-Br**; $\text{R} = \text{Br}$, **3a-CF₃**; $\text{R} = \text{CF}_3$, **3a-NO₂**; $\text{R} = \text{NO}_2$) was prepared according to previously published literature [2]. $\mu_3(\perp)$ -Alkyne complexes $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-R}^1\text{CCR}^2)$ (**3d**; $\text{R}^1\text{CCR}^2 = \text{C}_5\text{H}_6$, **3e**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, **3i**; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$) were also prepared

¹ Suzuki, H.; Kakigano, K.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matubara, K.; Inagaki, A.; Ohsima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc., Jpn.* **2005**, *78*, 67-87.

² Murotani, E. *Master's thesis*, Tokyo Institute of Technology, **2000**.

according to previously published literature [3].

Preparation of $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-(1)-PhCCPh})$ (**3f**).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a triruthenium pentahydrido complex **1** (117.2 mg, 0.164 mmol), diphenylacetylene (61.7 mg, 0.346 mmol), and toluene (10 mL). The solution was stirred at 100 °C for 48 h. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with toluene. The solvent was removed under reduced pressure, and a complex **3f** was obtained as a dark-brown solid (108.4 mg, 74.3% yield). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ -25.23 (br, $w_{1/2}$ = 45.7 Hz, 1H, Ru-H), -9.11 (br, $w_{1/2}$ = 15.4 Hz, 2H, Ru-H), 1.64 (br, $w_{1/2}$ = 26.3 Hz, 15H, C_5Me_5), 1.74 (br, $w_{1/2}$ = 15.0 Hz, 30H, C_5Me_5), 5.89 (br, $w_{1/2}$ = 22.7 Hz, 2H, Ph), 6.74 (br, $w_{1/2}$ = 32.7 Hz, 1H, Ph), 6.9-7.2 (m, 4H, Ph), 7.39 (br, $w_{1/2}$ = 24.5 Hz, 2H, Ph), 7.50 (dd, $J_{\text{H-H}}$ = 8.2 Hz, $J_{\text{H-H}}$ = 2.2 Hz, 1H, Ph). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ 11.6 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 126.6 Hz, C_5Me_5), 12.1 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 126.6 Hz, C_5Me_5), 74.3 (s, PhCCPh), 86.1 (s, C_5Me_5), 91.7 (s, C_5Me_5), 120-131 (s, Ph), 148.5 (s, *ipso*-Ph), 149.8 (s, *ipso*-Ph), 172.6 (s, PhCCPh). IR (ATR, cm^{-1}): 3056, 2974, 2900, 1584, 1370, 1262, 1095, 1070, 1024, 809, 756. Anal. Calc. For $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Ru}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: C, 59.91; H, 6.91. Found: C, 59.74; H, 6.99.

X-ray Structure Determination for **3f**.

X-ray quality crystal of **3f** was obtained from a mixture of THF and methanol at -30 °C and mounted on glass fibers. Diffraction experiment of **3f** was performed on a Rigaku RAXIS-CS imaging plate with graphite-monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation (λ = 0.71069 Å). The structure of **3f** was solved by the Patterson method and subsequent Fourier difference techniques and refined anisotropically for all non-hydrogen atoms by full-matrix least squares calculation on F^2 using SHELX-97 program package. The positions of the hydrogen atoms bonded to the ruthenium atom of **3f** were located by sequential difference Fourier synthesis and were refined isotropically. Crystal data and results of the analysis of **3f** were listed in Table S - 1. An equivalent of THF was contained in the unit cell. Molecular structure of **3f** was shown in Figure S - 1.

³ (a) Takao, T.; Kakuta, S.; Tenjimbayashi, R.; Takemori, T.; Murotani, E.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6090-6093. For **3d**. (b) Takao, T.; Takaya, Y.; Murotani, E.; Tenjimbayashi, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6094-6096. For **3e**. (c) Takemori, T. *Doctoral thesis*, Tokyo Institute of Technology, **2001**. For **3i**.

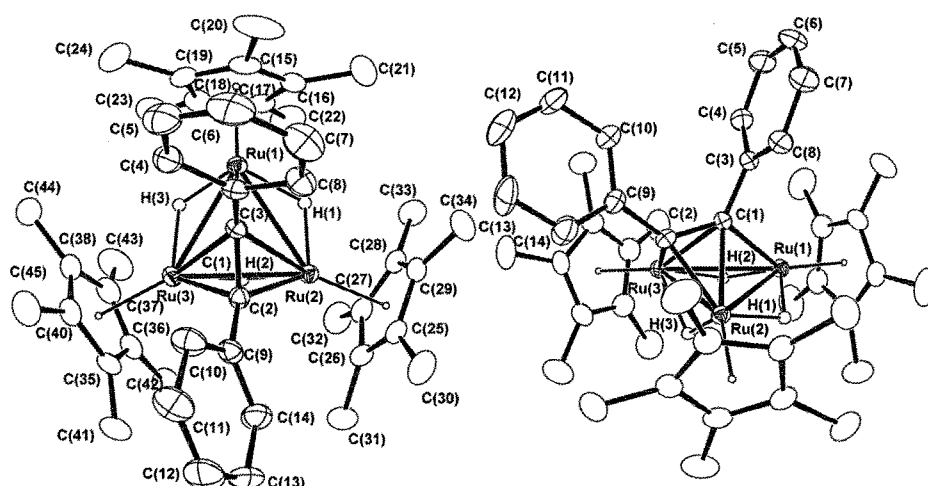


Figure S - 1. Molecular structure and labeling scheme of **3f** with thermal ellipsoids at 40% probability level. THF was omitted for clarity. Selected bond lengths(Å) and angles (deg): Ru(1)-Ru(2), 2.8049(5); Ru(2)-Ru(3), 2.8443(5), Ru(1)-Ru(3), 2.7781(6); Ru(1)-C(1), 2.271(3); Ru(2)-C(1), 2.154(3); Ru(2)-C(2), 2.050(3), Ru(3)-C(1), 2.261(3), Ru(3)-C(2), 2.075(3); C(1)-C(2), 1.411(4); Ru(1)-Ru(2)-Ru(3), 58.909(13); Ru(2)-Ru(3)-Ru(1), 59.839(11); Ru(3)-Ru(1)-Ru(2), 61.253(10); C(1)-C(2)-C(9), 130.3(3); C(2)-C(1)-C(3), 120.6(2).

Table S - 1. Crystallographic data for **3f**.

(a) Crystal data		(b) Intensity measurements	
Empirical formula	C ₄₄ H ₅₈ Ru ₃ ·C ₄ H ₈ O	Diffractometer	Rigaku R-Axis CS
Formula weight	962.22	Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å)
Crystal description	Block	Monochromator	Graphite
Crystal color	Brown	2θ max (°)	60
Crystal size (mm)	0.60 × 0.55 × 0.33	Reflections collected	41624
Crystallizing solution	THF/MeOH (−30 °C)	Independent reflections	11412 (R _{int} = 0.0378)
Crystal system	Monoclinic	Reflections observed (> 2σ)	10241
Space group	P2 ₁ /c (#14)	Abs. correction type	Numerical
a (Å)	11.698(2)	Abs. transmission	0.8459 (min.), 1.1567 (max.)
b (Å)	15.513(3)	(c) Refinement (Shelxl-97)	
c (Å)	23.905(4)	R ₁ (I > 2σ(I))	0.0375
β (°)	94.109(6)	wR ₂ (I > 2σ(I))	0.1023
Volume (Å ³)	3226.1(11)	R ₁ (all data)	0.0431
Z value	4	wR ₂ (all data)	0.1051
D _{calc} (g/cm ³)	1.477	Data / Restraints / Parameters	11056 / 0 / 497
Measurement temp. (°C)	−20	Goodness of fit on F ²	1.154
μ (MoKα) (mm ^{−1})	1.067	Largest diff. peak and hole	0.680 and −0.898 e.Å ^{−3}

Preparation of {Cp*Ru(μ -H)}₃(μ_3 - η^2 : η^2 ($\perp$)-MeCCMe) (3g).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a triruthenium pentahydrido complex **1** (91.1 mg, 0.128 mmol), 2-butyle (20 μ L, 0.256 mmol), and THF (5 mL). The solution was stirred at 23 °C for 19 h. The color of the solution turned from brown to dark-green. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with toluene. The solvent was removed under reduced pressure, and a complex **3g** was obtained as a dark-green solid (48.6 mg, 49.6% yield). ¹H NMR (400 MHz, toluene-*d*₈, -80 °C, TMS): δ -25.33 (s 1H, Ru-H), -8.48 (s, 2H, Ru-H), 1.54 (s, 3H, *Me*), 1.87 (s, 15H, C₅Me₅), 2.10 (s, 30H, C₅Me₅), 3.24 (s, 3H, *Me*).

Preparation of {Cp*Ru(μ -H)}₃(μ_3 - η^2 : η^2 ($\perp$)-CF₃CCCF₃) (3h).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a triruthenium pentahydrido complex **1** (48.9 mg, 68.5 μ mol) and toluene (10 mL). The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of hexafluoro-2-butyne was introduced into the tube. The solution was stirred at 23 °C for 19 h. The solvent was removed under reduced pressure, and a complex **3h** was obtained quantitatively. ¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈, -70 °C, TMS): δ -23.88 (br 1H, Ru-H), -3.77 (br, 2H, Ru-H), 1.81 (s, 15H, C₅Me₅), 1.97 (s, 30H, C₅Me₅). ¹⁹F NMR (376 MHz, THF-*d*₈, -70 °C, CFCl₃): δ -48.9 (dq J_{F-F} = 124.0 Hz, 17.0 Hz, 2F, -CFF₂), -47.7 (t, J_{F-F} = 17.0 Hz, 3F, -CF₃), -45.1 (t, J_{F-F} = 124.0 Hz, 1F, -CFF₂). Anal. Calc. For C₃₄H₄₈F₆Ru₃: C, 46.93; H, 5.54. Found: C, 46.67; H, 5.57.

Electrochemical Studies.

The cyclic voltammograms were recorded on BAS CV-50W and HOKTO DENKO HSV-100. The 0.1 M solution of [ⁿBu₄N][PF₆]/THF was used as supporting electrolyte. THF was dried over sodium-benzophenone ketyl and stored under an argon atmosphere. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate was purified by recrystallization from THF. The concentration of each sample was prepared about 1.0 mM. Measurements were performed at 23 °C in electrochemical three-electrode cell with the Ag/Ag⁺ ([ⁿBu₄N][PF₆]/MeCN) reference electrode. The working electrode and the auxiliary electrode were a platinum electrode and a platinum wire, respectively. The linear sweep voltammogram was measured on HOKTO DENKO HSV-100 using a rotating platinum disk electrode under an atmosphere of argon in glove box. A diffusion coefficient *D* and kinematic viscosity ν were estimated

from Levich plot of the redox process of a ferrocene [4].

Variable-Temperature NMR spectra and Dynamic NMR simulations.

Variable-Temperature NMR studies were performed in flame-sealed NMR tubes in toluene- d_8 for **3e**, **3f**, and **3h** using a Varian INOVA-400 Fourier transform spectrometer with trimethylsilane as internal standard. NMR simulations for the Cp* signals of **3e**, **3f**, **3g**, and **3h** were carried out using a gNMR v4.1.0 (©1995-1999 Ivory Soft). Final simulated line shapes were obtained via a trial-and-error parameter search upon the exchange constant k . The rate constants k that accurately modeled the experimental spectra at each temperature were also shown in . The activation parameters $\Delta H^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$ were determined from the Eyring plot. The standard deviation in $\Delta H^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$ were determined from a standard deviation (σ) in the slope and y-intercept of the Eyring plot. The standard deviation in $\Delta G^\ddagger$ were obtained from the formula: $\sigma(\Delta G^\ddagger)^2 = \sigma(\Delta H^\ddagger)^2 + [T\sigma(\Delta S^\ddagger)]^2 - 2T\sigma(\Delta H^\ddagger)\sigma(\Delta S^\ddagger)$. The activation parameters for **3g** were previously obtained [5].

⁴ Ohashi, M. Unpublished results.

⁵ Takao, T. unpublished results.

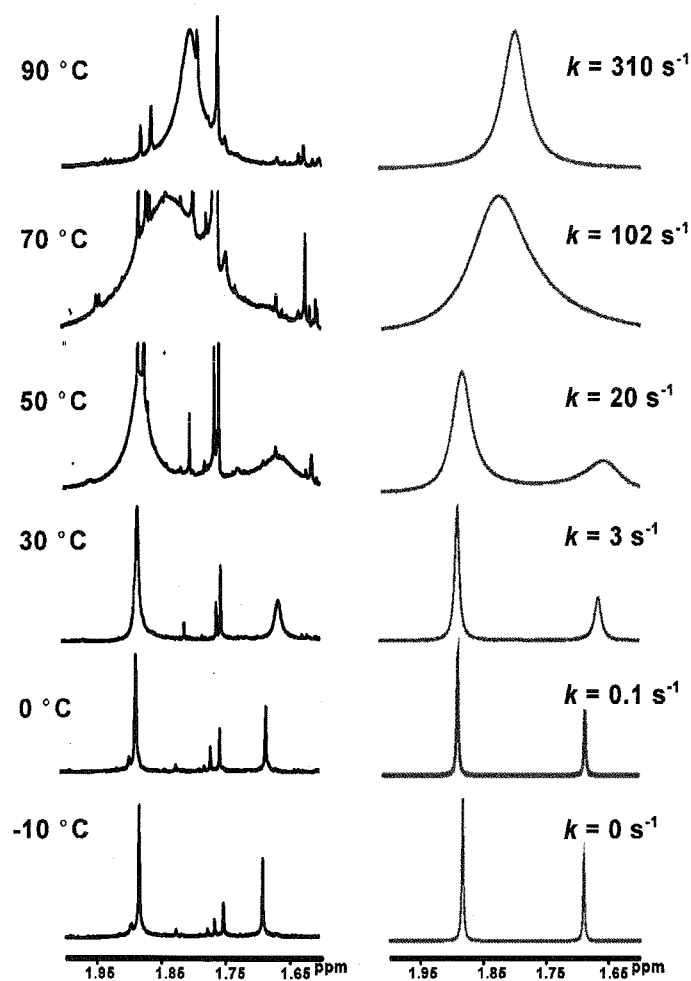


Figure S - 2. Variable-temperature ^1H NMR spectra of $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2 (\perp)\text{-PhCCMe})$ (**3e**) in toluene- d_8 showing Cp^* signals with results of simulation.

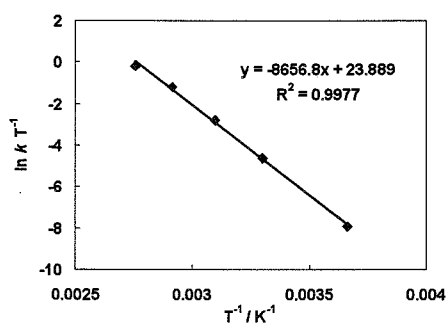


Figure S - 3. Eyring plots for the site-exchange processes of the Cp^* signals of **3e**.

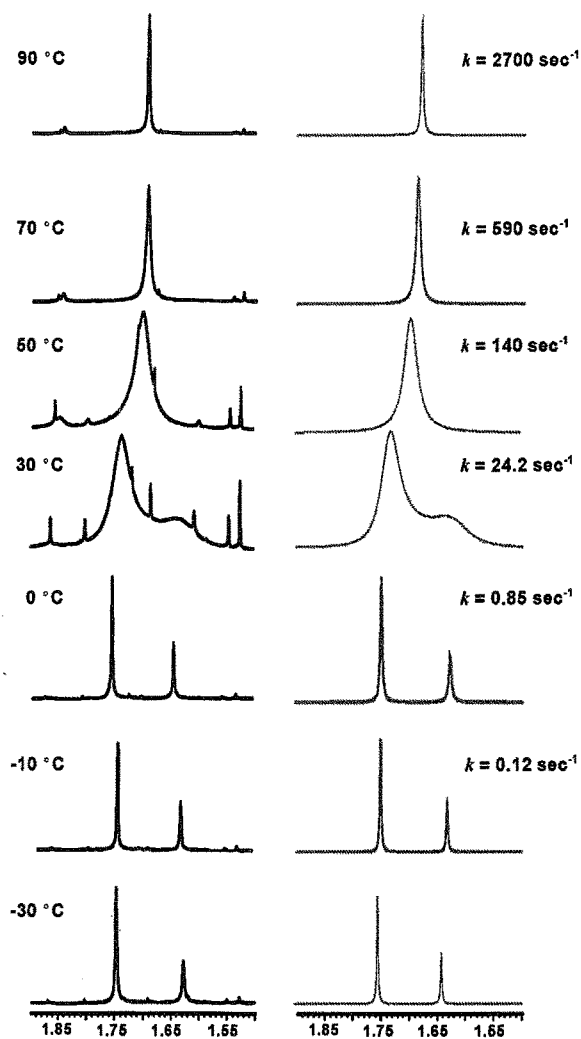


Figure S - 4. Variable-temperature ^1H NMR spectra of $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2 (\perp)\text{-PhCCPh})$ (**3f**) in toluene- d_8 showing Cp^* signals with results of simulation.

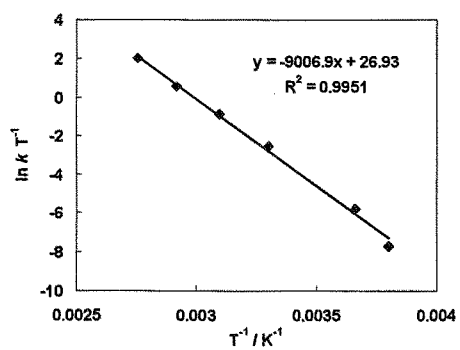


Figure S - 5. Eyring plots for the site-exchange processes of the Cp^* signals of **3f**.

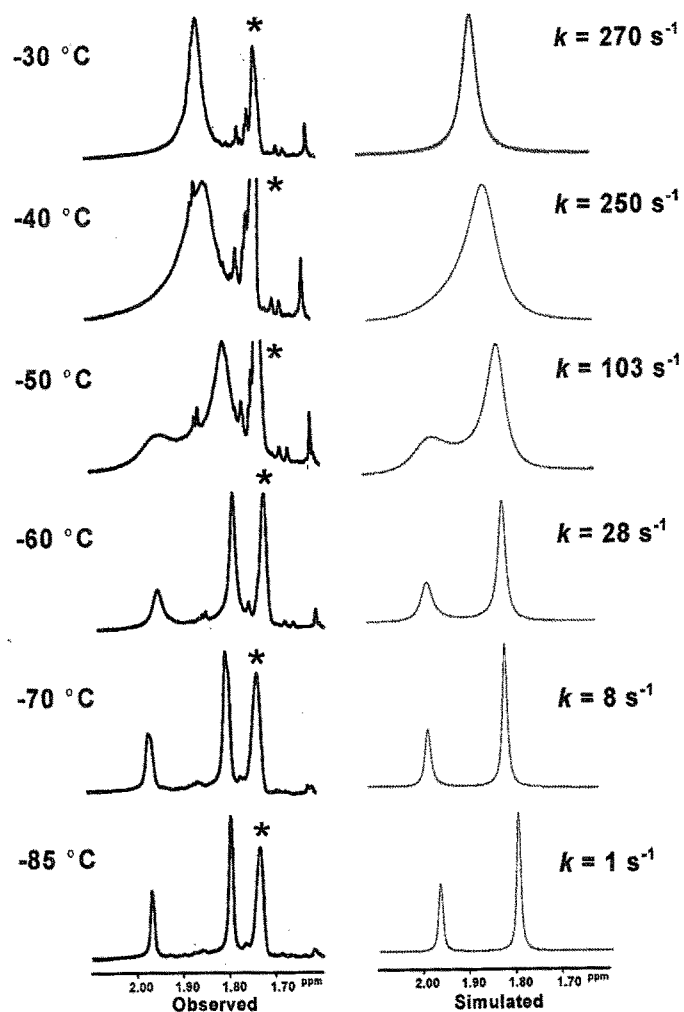


Figure S - 6. Variable-temperature ^1H NMR spectra of $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2 (\perp)\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)$ (**3h**) in toluene- d_8 showing Cp* signals with results of simulation.

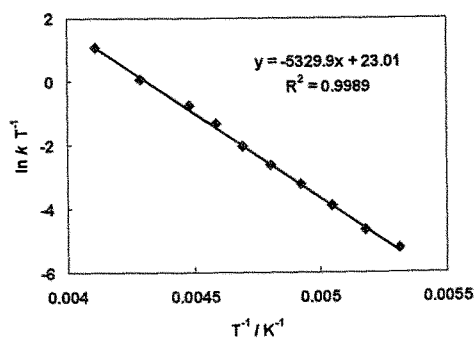


Figure S - 7. Eyring plots for the site-exchange processes of the Cp* signals of **3h**.

Oxidation of 3e.

A 50-mL Schlenk tube was charged with a $\mu_3(\perp)$ -1-phenyl-1-propyne complex **3e** (36.5 mg, 44.1 μmol), toluene (3 mL), $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ (17.5 mg, 43.6 μmol). The solution was stirred at 23 °C for 2 h. The brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with pentane (5 mL $\times$ 4). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a paramagnetic complex $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCMe})][\text{PF}_6]$ (**9e-PF₆**) was obtained as a brown crystalline solid (38.0 mg, 88.6%). ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 23 °C, TMS): δ 24.94 (br $w_{1/2}$ = 375.1 Hz, 30H, C_5Me_5), 28.52 (br $w_{1/2}$ = 750.2 Hz, 15H, C_5Me_5). Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{PRu}_3$: C, 48.14; H, 5.80. Found: C, 47.71; H, 5.58.

Reduction of 9e-PF₆.

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **9e-PF₆** (7.1 mg, 7.3 μmol), THF (1 mL), Cp^*_2Co (4.1 mg, 12.4 μmol). The solution was stirred at 23 °C for 2 h. The color of the solution turned from brown to dark-green. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was extracted with toluene and purified by the use of glass filter on celite. The solvent was removed under reduced pressure, and the complex **3e** was quantitatively yielded.

Oxidation of 3e~ Preparation of $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C(Ph)CHCH})][\text{PF}_6]$ (10-PF₆**).**

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **3e** (35.0 mg, 42.3 μmol), toluene (5 mL), and $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ (28.9 mg, 87.3 μmol). The solution was stirred at 23 °C for 3 h. The brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and a 1 : 1 mixture of a paramagnetic complex **9e-PF₆** and μ_3 -1-phenyl-diruthenaallyl complex **10-PF₆** was obtained on basis of ^1H NMR spectrum of the residual solid. The residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with THF/methanol (1/1). A brown fraction was collected, and the solvent was removed under reduced pressure to yield the mixture of complex **10-PF₆** and complex **11-PF₆** (22.9 mg, **10-PF₆** : **11-PF₆** = 9 : 1 by the means of ^1H NMR spectroscopy). Complex **11-PF₆** was characterized by comparing the spectra with its authentic [2]. ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 23 °C, TMS): δ -17.79 (dd, $J_{\text{H-H}}$ = 4.8 Hz, 4.4 Hz, 1H, Ru-H), -15.94 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 4.4 Hz, 1H, Ru-H), -15.77 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 4.8 Hz, 1H, Ru-H), 1.50 (s, 15H, C_5Me_5), 1.86 (s, 15H, C_5Me_5), 1.89 (s, 15H, C_5Me_5), 5.95 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 5.6 Hz, 1H, C^2H or C^3H), 5.99 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 5.6 Hz, 1H, C^2H or C^3H), 7.24 (t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.6 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.30 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 8.8 Hz, 2H, *o-Ph*), 7.35 (t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz, 2H, *m-Ph*). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone- d_6 , 23 °C, TMS): δ 10.4 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 128.2 Hz, C_5Me_5), 11.0 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 128.0 Hz, C_5Me_5), 12.1 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 127.3 Hz, C_5Me_5), 68.5 (d, $J_{\text{C-H}}$

= 175.5 Hz, C^2), 94.5 (s, C_5Me_5), 100.9 (s, C_5Me_5), 101.1 (s, C_5Me_5), 126.2 (d, J_{C-H} = 161.0 Hz, $p-Ph$), 128.4 (d, J_{C-H} = 157.0 Hz, Ph), 128.6 (d J_{C-H} = 158.7 Hz, Ph), 129.6 (s, $ipso-Ph$), 149.7 (s, C^1), 188.9 (d, J_{C-H} = 182.3 Hz, C^3).

Chapter 3.

Pyrolysis of **3e** and **3f**.

A glass autoclave was charged with a $\mu_3(\perp)$ -1-phenyl-1-propyne complex **3e** (10.1 mg, 12.2 μ mol) and toluene (5 mL). The solution was stirred at 180 °C for 5 d. The solvent was removed under reduced pressure, and the complex **3e** was quantitatively yielded on basis of ^1H NMR spectrum of the residual solid (13.6 mg).

A glass autoclave was charged with a $\mu_3(\perp)$ -diphenyl acetylene complex **3f** (16.5 mg, 18.5 μ mol) and toluene (2.5 mL). The solution was stirred at 160 °C for 5 d. The solvent was removed under reduced pressure, and the complex **3f** was quantitatively yielded on basis of ^1H NMR spectrum of the residual solid (21.4 mg).

Preparation of $\{[Cp^*Ru(\mu-H)]_3(\mu_3-CCH_2^tBu)\}[BF_4]$ (**14b-BF₄**).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a $\mu_3(\perp)$ -1-hexyne complex **3b** (32.3 mg, 39.4 μ mol) and diethyl ether (3 mL). $HBf_4 \cdot Me_2O$ (5.9 μ L, 48.5 μ mol) was added to this solution at 23 °C. The brown precipitate was immediately formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (2 mL $\times$ 5). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex **14b-BF₄** was obtained as a brown crystalline solid (30.3 mg, 84.4% yield). ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 23 °C, TMS): δ -2.39 (s, 3H, Ru-H), 0.35 (t, J_{H-H} = 8.6 Hz, 2H, C^2H), 0.65 (quintet, J_{H-H} = 8.1 Hz, 2H, C^3H), 0.76 (t, J_{H-H} = 7.2 Hz, 3H, C^6H), 0.94 (quintet, J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, C^4H), 1.12 (quintet, J_{H-H} = 7.3 Hz, 2H, C^5H), 1.76 (s, 45H, C_5Me_5). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone- d_6 , 23 °C, TMS): δ 12.1 (q, J_{C-H} = 128.1 Hz, C_5Me_5), 14.2 (q, J_{C-H} = 124.0 Hz, C^6), 22.9 (t, J_{C-H} = 118.6 Hz, C^5), 29.0 (t, J_{C-H} = 120.5 Hz, C^3), 31.4 (t, J_{C-H} = 122.3 Hz, C^4), 73.5 (t, J_{CH} = 124.6 Hz, C^2), 99.2 (s, C_5Me_5), 477.4 (s, C^1). IR (ATR, cm^{-1}): 2960, 2912, 1467, 1377, 1237, 1093, 1052, 1020, 922.

Preparation of $\{[Cp^*Ru(\mu-H)]_3(\mu_3-CCH_2Me)\}[BF_4]$ (**14i-BF₄**).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a $\mu_3(\perp)$ -propyne complex **3i** (54.7 mg, 72.7 μ mol) and diethyl ether (5 mL). $HBf_4 \cdot Me_2O$ (10.5 μ L, 86.3 μ mol) was added to this solution at 23 °C.

Immediately the brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (3 mL $\times$ 5). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex **14i-BF₄** was obtained as a brown crystalline solid (57.7 mg, 94.5% yield). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -2.34 (s, 3H, Ru-*H*), 0.40 (m, 5H, -*Et*), 1.76 (s, 45H, C₅Me₅). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): 12.0 (q, *J*_{C-H} = 127.6 Hz, C₅Me₅), 13.8 (q, *J*_{C-H} = 125.6 Hz, C³), 65.4 (t, *J*_{C-H} = 126.8 Hz, C²), 99.2 (s, C₅Me₅), 478.5 (s, C¹).

Reaction of [{Cp*Ru(μ -H)}₃(μ ₃-CCH₂ⁿBu)][BF₄] (**14b-BF₄**) with LiBEt₃H.

A 50-mL Schlenk tube was charged with a cationic μ ₃-1-hexylidyne complex **14b-BF₄** (38.1 mg, 43.2 μ mol) and THF (2 mL). LiBEt₃H (47.0 μ L, 1.0 M in THF) was added to this solution at -78 °C. The solution was stirred at -78 °C for 1 h. The solvent was removed under reduced pressure, and a μ ₃-1-hexenylidene complex **4b** was 78% yield on basis of ¹H NMR spectrum of the residual solid. Complex **4b** was characterized by comparing the spectra with its authentic [3c].

Reaction of [{Cp*Ru(μ -H)}₃(μ ₃-CCH₂Me)][BF₄] (**14i-BF₄**) with LiBEt₃H.

A 50-mL Schlenk tube was charged with a cationic μ ₃-propylidyne complex **14i-BF₄** (11.0 mg, 13.1 μ mol) and THF (1 mL). LiBEt₃H (14.0 μ L, 1.0 M in THF) was added to this solution at -78 °C. The solution was stirred at -78 °C for 1 h. The solvent was removed under reduced pressure, and a μ ₃-propenylidene complex **4i** was 90% yield on basis of ¹H NMR spectrum of the residual solid. Complex **4i** was characterized by comparing the spectra with its authentic [3c].

Preparation of [{Cp*Ru(μ -H)}₃(μ ₃-H)(μ ₃- η^2 : η^2 ($\perp$)-PhCCH)][BF₄] (**15a-BF₄**).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a μ ₃($\perp$)-phenylacetylene complex **3a** (23.7 mg, 29.1 μ mol) and diethyl ether (2 mL). HBF₄·Me₂O (4.3 μ L, 40.0 μ mol) was added to this solution at 23 °C. The brown precipitate was immediately formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (2 mL $\times$ 5). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex **15a-BF₄** was obtained as a brown crystalline solid (24.5 mg, 93.4% yield). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -14.67 (s, 4H, Ru-*H*), 1.92 (s, 45H, C₅Me₅), 6.05 (d, *J*_{H-H} = 6.4 Hz, 2H, *o*-Ph), 6.89 (t, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.13 (t, *J*_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, *m*-Ph), 10.49 (s, 1H, PhCCH). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ 11.7 (q, *J*_{CH} = 127.9 Hz, C₅Me₅), 74.2 (s, PhCCH), 97.7 (s, C₅Me₅), 124.5 (d, *J*_{C-H} = 152.7 Hz, *o*-Ph), 125.2 (d, *J*_{C-H} = 157.0 Hz, *p*-Ph), 128.6 (d, *J*_{C-H} = 150.9 Hz, *m*-Ph), 138.0 (s, *ipso*-Ph), 175.6 (d, *J*_{C-H} = 195.7 Hz, PhCCH). IR (ATR, cm⁻¹): 2986, 2905, 1589, 1470, 1379,

1094, 1053, 764, 703.

Preparation of $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-}^t\text{BuCCH})][\text{BF}_4]$ (15c-BF₄**).**

A 50-mL Schlenk tube was charged with a $\mu_3(\perp)$ -*t*-butylacetylene complex **3c** (37.4 mg, 47.1 μmol) and diethyl ether (4 mL). $\text{HBF}_4\cdot\text{Me}_2\text{O}$ (7.5 μL , 61.6 μmol) was added to this solution at 23 °C. Immediately the brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (5 mL $\times$ 3). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex **15c-BF₄** was obtained as a brown crystalline solid (40.0 mg, 96.3% yield). ^1H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -14.28 (s, 4H, Ru-*H*), 0.72 (s, 9H, -CMe₃), 2.02 (s, 45H, C₅Me₅), 10.77 (s, 1H, -CCH). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ 11.5 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 128.3 Hz, C₅Me₅), 12.1 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 128.3 Hz, C₅Me₅), 35.0 (s, -CMe₃), 68.6 (s, ^{*t*}BuCCH), 96.7 (s, C₅Me₅), 168.8 (d, J_{CH} = 195.7 Hz, -CCH).

Preparation of $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCMe})][\text{BF}_4]$ (15e-BF₄**).**

A 50-mL Schlenk tube was charged with a $\mu_3(\perp)$ -1-phenyl-1-propyne complex **3e** (29.4 mg, 35.5 μmol) and diethyl ether (5 mL). $\text{HBF}_4\cdot\text{Me}_2\text{O}$ (5.0 μL , 41.1 μmol) was added to this solution at 23 °C. Immediately the brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (2 mL $\times$ 5). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex **15e-BF₄** was obtained as a brown crystalline solid (25.7 mg, 79.0% yield). ^1H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -19.80 (br, $w_{1/2}$ = 1080.2 Hz, 2H, Ru-*H*), -10.15 (br, $w_{1/2}$ = 800.2 Hz, 2H, Ru-*H*), 1.92 (br, $w_{1/2}$ = 67.0 Hz, 45H, C₅Me₅), 2.49 (s, 3H, Me), 5.83 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 6.4 Hz, 2H, *o*-Ph), 6.92 (t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.20 (t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.6 Hz, 2H, *m*-Ph). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ 11.6 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 128.4 Hz, C₅Me₅), 25.2 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 128.3 Hz, Me), 76.4 (s, PhCCMe), 97.9 (s, C₅Me₅), 123.9 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 156.9 Hz, *o*-Ph), 124.3 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 159.4 Hz, *p*-Ph), 129.1 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 150.9 Hz, *m*-Ph), 139.9 (s, *ipso*-Ph), 184.9 (s, PhCCMe). ^1H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, -80 °C, TMS): δ -23.31 (br, $w_{1/2}$ = 85.1 Hz, 1H, Ru-*H*), -17.20 (br, $w_{1/2}$ = 88.5 Hz, 1H, Ru-*H*), -9.93 (s, 2H, Ru-*H*), 1.60 (s, 30H, C₅Me₅), 1.96 (s, 30H, C₅Me₅), 2.41 (s, 3H, Me), 5.80 (d, $J_{\text{H-H}}$ = 7.6 Hz, 2H, *o*-Ph), 6.87 (t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.18 (t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.4 Hz, 2H, *m*-Ph). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, -80 °C, TMS): δ 10.8 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 127.6 Hz, C₅Me₅), 11.4 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 127.0 Hz, C₅Me₅), 25.0 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 127.6 Hz, Me), 74.0 (s, PhCCMe), 96.2 (s, C₅Me₅), 97.2 (s, C₅Me₅), 123.4 (d, J_{CH} = 156.3 Hz, *o*-Ph), 123.8 (d, J_{CH} = 156.4 Hz, *p*-Ph), 129.0 (d, J_{CH} = 156.4 Hz, *m*-Ph), 139.6 (s, *ipso*-Ph), 185.0 (s, PhCCMe). Anal. Calcd for C₃₉H₅₇B₁F₄Ru₃: C, 51.14; H, 6.27. Found: C, 51.17; H, 6.22.

Preparation of $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\text{1})\text{-PhCCPh})\}[\text{BF}_4]$ (15f-BF₄**).**

A 50-mL Schlenk tube was charged with a $\mu_3(\text{1})$ -diphenyl acetylene complex **3f** (22.6 mg, 25.4 μmol) and diethyl ether (2 mL). $\text{HBF}_4\cdot\text{Me}_2\text{O}$ (4.0 μL , 32.9 μmol) was added to this solution at 23 °C. Immediately the brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (2 mL $\times$ 5). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex **15f-BF₄** was obtained as a brown crystalline solid (24.4 mg, 98.4% yield). ^1H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -14.83 (s, 4H, Ru-H), 1.72 (s, 45H, *C*₅*Me*₅), 6.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 4H, *o*-Ph), 7.07 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, *p*-Ph), 7.22 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 4H, *m*-Ph). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ 11.6 (q, $J_{\text{C-H}} = 127.8$ Hz, *C*₅*Me*₅), 98.7 (s, *C*₅*Me*₅), 123.2 (s, PhCCPh), 126.2 (d, $J_{\text{C-H}} = 162.4$ Hz, *o*-Ph), 127.8 (d, $J_{\text{C-H}} = 157.0$ Hz, *p*-Ph), 128.7 (d, $J_{\text{C-H}} = 150.9$ Hz, *m*-Ph), 141.9 (s, *ipso*-Ph).

Variable-Temperature NMR spectra and Dynamic NMR simulations of **15e-BF₄.**

Variable-Temperature NMR studies was performed in flame-sealed NMR tube in acetone-*d*₆ for **15e-BF₄** using a Varian INOVA-400 Fourier transform spectrometer with trimethylsilane as internal standard. NMR simulations for the Cp* signals of **15e-BF₄** was carried out using a gNMR v4.1.0 (©1995-1999 Ivory Soft). Final simulated line shapes were obtained via a trial-and-error parameter search upon the exchange constant *k*. The rate constants *k* that accurately modeled the experimental spectra at each temperature was also shown in text. The activation parameters $\Delta H^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$ were determined from the Eyring plot. The standard deviation in $\Delta H^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$ were determined from a standard deviation (σ) in the slope and y-intercept of the Eyring plot. The standard deviation in $\Delta G^\ddagger$ were obtained from the formula: $\sigma(\Delta G^\ddagger)^2 = \sigma(\Delta H^\ddagger)^2 + [T\sigma(\Delta S^\ddagger)]^2 - 2T\sigma(\Delta H^\ddagger)\sigma(\Delta S^\ddagger)$.

Protonation of $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C=CHR})$ (4a**; R = Ph, **4b**; R = ⁿBu).**

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **1** (28.3 mg, 39.6 μmol), THF (4 mL), and styrene (14.0 μL , 124.1 μmol). The solution was stirred at 23 °C for 1 h. The color of the solution turned from red-brown to brown. The solvent was removed under reduced pressure, and a μ_3 -styrelylidene complex **4a** was 51% yield on basis of ^1H NMR spectrum of the residual solid. Complex **4a** was characterized by comparing the spectra with its authentic [3c]. This residual solid was dissolved in diethyl ether (4 mL), $\text{HBF}_4\cdot\text{Me}_2\text{O}$ (5.0 μL , 41.1 μmol) was added to this solution at 23 °C. Immediately the brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (2 mL $\times$ 5). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a cationic $\mu_3(\text{1})$ -phenylacetylene

complex **15a-BF₄** was quantitatively yielded corresponding to the complex **4a** on basis of ¹H NMR of this brown precipitate.

Complex **4b** was prepared according to previously published literature [3c]. A 50-mL Schlenk tube was charged with the complex **4b** (58.7 mg, 73.9 μmol) and diethyl ether (4 mL). HBF₄·Me₂O (11.0 μL, 90.3 μmol) was added to this solution at 23 °C. Immediately the brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (2 mL × 5). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex **14b-BF₄** was obtained as a brown crystalline solid (64.6 mg, 98.5% yield).

Reaction of **15a-BF₄** with CO.

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a complex **15a-BF₄** (36.2 mg, 40.1 μmol), acetone-*d*₆ (0.45 mL), and cyclooctane (1 μL) as an internal standard. The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of carbon monoxide was introduced into the tube. The tube was allowed to react for 5 h at 23 °C. Formation of a cationic μ₃(⊥)-phenylacetylene, μ-carbonyl complex [{Cp*Ru}₃(μ-H)₂(μ₃-η²:η²(⊥)-Ph-CCH)(μ-CO)][BF₄] (**18-BF₄**) was confirmed by ¹H NMR spectroscopy. (60% yield). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -2.82 (s, 2H, Ru-H), 1.58 (s, 15H, C₅Me₅), 2.10 (s, 30H, C₅Me₅), 5.86 (d, *J*_{H-H} = 8.0 Hz, 2H, *o*-Ph), 6.81 (t, *J*_{H-H} = 8.0 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.06 (t, *J*_{H-H} = 8.0 Hz, 2H, *m*-Ph), 9.72 (s, PhCCH). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ 10.2 (q, *J*_{CH} = 128.0 Hz, C₅Me₅), 10.8 (q, *J*_{CH} = 128.1 Hz, C₅Me₅), 44.5 (s, PhCCH), 93.5 (s, C₅Me₅), 101.6 (s, C₅Me₅), 124.8 (d, *J*_{C-H} = 157.2 Hz, Ph), 128.7 (d, *J*_{C-H} = 158.7 Hz, Ph), 129.8 (d, *J*_{C-H} = 162.6 Hz, Ph), 144.2 (s, *ipso*-Ph), 164.6 (d, *J*_{C-H} = 205.0 Hz, PhCCH), 255.1 (s, μ-CO).

Pyrolysis of **15a-BF₄** ~ Preparation of [(Cp*Ru)₂Cp*Ru(μ-η⁴:η⁴-CH-(C₆H₄)-CH)(μ-H)₂][BF₄] (**19-BF₄**).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **15a-BF₄** (7.0 mg, 7.8 μmol) and acetone (2 mL). The solution was stirred at 50 °C for 19 h. The solvent was removed under reduced pressure, and formation of a cationic *closo*-ruthenacyclopentadiene complex **19-BF₄** was confirmed by ¹H NMR spectroscopy (87% yield). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -7.14 (s, 2H, Ru-H), 1.58 (s, 30H, C₅Me₅), 2.22 (s, 15H, C₅Me₅), 3.79 (s, 2H, C²H), 6.73 (dd, *J*_{H-H} = 6.8 Hz, 3.2 Hz, 2H, C⁴H), 7.49 (dd, *J*_{H-H} = 6.8 Hz, 3.2 Hz, 2H, C³H). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ 10.7 (q, *J*_{C-H} = 127.7 Hz, C₅Me₅), 12.5 (q, *J*_{C-H} = 127.3 Hz, C₅Me₅), 77.2 (s, C^{2a}), 90.5 (s, C₅Me₅), 96.5 (s, C₅Me₅), 109.1 (d,

$J_{\text{C-H}} = 161.7 \text{ Hz}$, C^2), 126.8 (d, $J_{\text{C-H}} = 161.6 \text{ Hz}$, C^3), 128.8 (d, $J_{\text{C-H}} = 164.0 \text{ Hz}$, C^4). HMQC ($\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$): 3.79-109.1, 6.73-128.8, 7.49-126.8. HMBC ($\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$): 3.79-126.8, 6.73-77.2, 7.49-109.1.

**Pyrolysis of 15f-BF₄ ~ Preparation of [(Cp*Ru)₂Cp*Ru(μ - η^4 : η^4 -(C₆H₄)-CH=CPh)(μ -H)₂][BF₄]
(20-BF₄).**

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **15f-BF₄** (21.1 mg, 21.6 μmol) and ethanol (3 mL). The solution was stirred at 60 °C for 5 d. The solvent was removed under reduced pressure, and a cationic *closo*-ruthenacyclopentadiene complex **20-BF₄** was quantitatively yield on the basis of ¹H NMR spectroscopy. The residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with THF/methanol (1/1). A red fraction was collected, and the solvent was removed under reduced pressure to yield the complex **20-BF₄** as a red solid (8.5 mg, 40.3% yield). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -7.35 (s, 2H, Ru-H), 1.48 (s, 30H, C₅Me₅), 2.17 (s, 15H, C₅Me₅), 6.36 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, C⁶H), 6.47 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.6 \text{ Hz}$, 6.4 Hz, 1H, C⁵H), 6.63 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.8 \text{ Hz}$, 1.2 Hz, 2H, *o*-Ph), 6.65 (s, 1H, C²H), 6.96 (tt, $J_{\text{H-H}} = 7.4 \text{ Hz}$, 1.2 Hz, *p*-Ph), 7.08 (tt, $J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$, 1.8 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.23 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.6 \text{ Hz}$, 6.4 Hz, 1H, C⁴H), 8.35 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, C³H). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ 10.1 (q, $J_{\text{C-H}} = 127.8 \text{ Hz}$, C₅Me₅), 11.8 (q, $J_{\text{C-H}} = 127.4 \text{ Hz}$, C₅Me₅), 65.5 (d, $J_{\text{C-H}} = 179.2 \text{ Hz}$, C²), 80.0 (s, C^{2a}), 89.8 (s, C₅Me₅), 96.7 (s, C₅Me₅), 118.8 (s, C¹), 119.8 (dd, $J_{\text{C-H}} = 161.3 \text{ Hz}$, 8.3 Hz, C⁵), 126.5 (dt, $J_{\text{C-H}} = 160.9 \text{ Hz}$, 7.5 Hz, *p*-Ph), 127.2 (dt, $J_{\text{C-H}} = 158.6 \text{ Hz}$, 7.8 Hz, *m*-Ph), 127.7 (s, C^{6a}), 127.8 (dd, $J_{\text{C-H}} = 160.1 \text{ Hz}$, 7.8 Hz, C⁴), 128.4 (dd, $J_{\text{C-H}} = 156.9 \text{ Hz}$, 8.0 Hz, C³), 129.0 (dt, $J_{\text{C-H}} = 156.1 \text{ Hz}$, 6.6 Hz, *o*-Ph), 144.9 (dd, $J_{\text{C-H}} = 162.8 \text{ Hz}$, 6.6 Hz, C⁶), 146.9 (s, *ipso*-Ph). Anal. Calc. For C₆₈H₇₇B₁Ru₃ (**20-BPh₄**): C, 67.59; H, 6.42. Found: C, 67.74; H, 6.75.

An NMR tube was charged with a complex **15f-BF₄** and acetone-*d*₆ (0.40 mL). The tube was sealed, and the tube was allowed to react for 5 d at 60 °C. Formation of a complex **20-BF₄** was confirmed by ¹H NMR spectroscopy. (90% yield). The solution was transferred to a 50-mL Schlenk tube, and the solvent was removed under reduced pressure. The residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with THF. A red fraction was collected, and the solvent was removed under reduced pressure to yield the complex **20-BF₄-d_n**. The H/D exchange was observed at Ru-H, C²-H, and C³-H by ²H NMR spectroscopy.

Pyrolysis of 15e-BF₄ ~ Preparation of [(Cp*Ru(μ -H))₃(μ^3 - η^3 -C(Ph)CHCH)][BF₄] (11-BF₄**).**

A glass autoclave was charged with a complex **15e-BF₄** (20.6 mg, 22.5 μmol) and ethanol (2 mL). The solution was stirred at 160 °C for 3 d. The solvent was removed under reduced pressure, and a 1 : 1

mixture of a paramagnetic complex **9e-BF₄** and μ_3 -1-phenyl-triscarbene complex **11-BF₄** was obtained on basis of ¹H NMR spectrum of the residual solid. The residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with THF/methanol (1/1). A yellow-brown fraction was collected, and the solvent was removed under reduced pressure to yield the complex **11-BF₄** (9.5 mg, 46.2% yield). Complex **11-BF₄** was characterized by comparing the spectra with its authentic [2].

Pyrolysis of **3c**.

An NMR tube was charged with a $\mu_3(\perp)$ -*t*-butyl-acetylene complex **3c** (6.0 mg, 7.6 μ mol), octane-*d*₁₈ (0.40 mL), and hexamethyl benzene (1.5 mg, 9.2 μ mol) as an internal standard. The tube was sealed, and the tube was allowed to react at 180 °C. The reaction was monitored by the use of ¹H NMR spectroscopy. The time-conversion curve for the pyrolysis of the complex **3c** was shown in the text. **26**; ¹H NMR (400 MHz, octane-*d*₁₈, 23 °C, TMS): δ -23.31 (s, 1H, Ru-*H*), 1.60 (s, 15H, C₅Me₅), 1.63 (s, 3H, Me), 1.75 (s, 15H, C₅Me₅), 1.79 (s, 15H, C₅Me₅), 2.03 (s, 3H, Me), 8.22 (s, 1H, -CH), 16.38 (s, 1H, μ_3 -CH). Complex **26** was characterized by comparing the spectra with its authentic [6].

A glass autoclave was charged with a complex **3c** (21.5 mg, 27.1 μ mol) and toluene (2 mL). The solution was stirred at 180 °C for 12 h. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with pentane. The solvent was removed under reduced pressure, and μ_3 -neohexylidyne, μ_3 -methylidyne complex (Cp*Ru)₃(μ -H)(μ_3 -C^tBu)(μ_3 -CH) (**21**) was obtained as a brown solid (4.1 mg, 19.2% yield). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 23 °C, TMS): δ -3.83 (s, 1H, Ru-*H*), 0.86 (s, 9H, ^tBu), 1.64 (s, 30H, C₅Me₅), 2.09 (s, 15H, C₅Me₅), 15.95 (s, 1H, μ_3 -CH). Anal. Calc. For C₃₆H₅₆Ru₃: C, 54.59; H, 7.13. Found: C, 54.87; H, 7.45.

A glass autoclave was charged with a complex **3c** (43.7 mg, 55.0 μ mol) and toluene (4 mL). The solution was stirred at 180 °C for 14 h. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with THF. A yellow-brown fraction was collected, and the solvent was removed under reduced pressure to yield a $\mu_3(\parallel)$ -*i*-propyl acetylene, μ_3 -methylidyne complex (Cp*Ru)₃(μ_3 - $\eta^2(\parallel)$ -ⁱPrCCH)(μ_3 -CH)(μ -H)₂ (**23**) as a brown solid (5.8 mg, 13.3%). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 23 °C, TMS): δ -22.42 (s, 1H, Ru-*H*), -16.02 (s, 1H, Ru-*H*), 1.79 (s, 15H, C₅Me₅), 1.88 (br, *w*_{1/2} = 8.4 Hz, 30H, C₅Me₅), 8.20 (s, 1H, ⁱPrCCH), 15.18 (s, 1H, μ_3 -CH).

A glass autoclave was charged with a complex **3c** (35.0 mg, 44.1 μ mol) and *p*-xylene (4 mL). The

⁶ Takao, A. *Doctoral thesis*, Tokyo Institute of Technology, 2000.

solution was stirred at 180 °C for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with toluene. A brown fraction was collected, and the solvent was removed under reduced pressure. A μ_3 -2-propenylidene, μ_3 (//)-ethyne complex $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C=CMe}_2)(\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-HCCH})(\mu\text{-H})$ (**25**) was contained in the brown solid as a major product (16.0 mg). A red fraction eluted with methanol was collected, and the solvent was removed under reduced pressure. A $\mu_3(\perp)$ -*i*-propyl acetylene, μ_3 -methylidyne complex $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2(\perp)\text{-}^i\text{PrCCH})(\mu_3\text{-CH})$ (**24**); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ 0.69 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 6H, -CHMe_2), 3.03 (septet, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 1H, -CHMe_2), 1.69 (br, $w_{1/2} = 9.0$ Hz, 30H, C_5Me_5), 1.83 (br, $w_{1/2} = 12.9$ Hz, 15H, C_5Me_5), 11.23 (s, 1H, $^i\text{PrCCH}$), 16.58 (s, 1H, $\mu_3\text{-CH}$). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ 12.0 (q, $J_{\text{C-H}} = 126.1$ Hz, C_5Me_5), 24.7 (dd, $J_{\text{C-H}} = 125.3$ Hz, 42.5 Hz, -CHMe_2), 93.6 (s, C_5Me_5), 206.1 (d, $J_{\text{C-H}} = 206.1$ Hz, $^i\text{PrCCH}$), 345.6 (d, $J_{\text{C-H}} = 153.4$ Hz, $\mu_3\text{-CH}$). **25**; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ -28.29 (s, 1H, Ru-H), 1.45 (br, $w_{1/2} = 8.9$ Hz, 15H, C_5Me_5), 1.87 (s, 15H, C_5Me_5), 1.95 (br, $w_{1/2} = 11.1$ Hz, 15H, C_5Me_5), 8.11 (br, 1H, HCCH), 8.88 (br, 1H, HCCH).

Pyrolysis of **15c-BF₄**.

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **15c-BF₄** (40.01 mg, 45.4 μmol) and acetone (1 mL). The solution was stirred at 40 °C for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure, and a cationic μ_3 -neoheptylidyne, μ_3 -methylidyne complex $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-C}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-CH})][\text{BF}_4]$ (**22-BF₄**) was contained in the residue as a main product (43.8 mg). ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 23 °C, TMS): δ -4.90 (s, 2H, Ru-H), 0.54 (s, 9H, ^tBu), 1.56 (s, 15H, C_5Me_5), 2.13 (s, 30H, C_5Me_5), 17.33 (s, 1H, $\mu_3\text{-CH}$). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone- d_6 , 23 °C, TMS): δ 11.5 (q, $J_{\text{C-H}} = 127.7$ Hz, C_5Me_5), 12.3 (q, $J_{\text{C-H}} = 128.5$ Hz, C_5Me_5), 92.4 (s, C_5Me_5), 103.9 (s, C_5Me_5), 381.6 (d, $J_{\text{C-H}} = 166.7$ Hz, $\mu_3\text{-CH}$), 427.5 (s, $\mu_3\text{-C}^t\text{Bu}$).

Hydrogenation of **3f**.

A glass autoclave was charged with a complex **3f** and THF. 5 atm of hydrogen was introduced into the glass autoclave. The solution was stirred at 100 °C for 3 d. The solvent was removed under reduced pressure, and the formation of a complex **1** and bibenzyl was confirmed by the use of ^1H NMR spectroscopy (quantitatively).

Hydrogenation of **15a-BF₄**.

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a complex **15a-BF₄** (1.6 mg, 1.8 μ mol), acetone-*d*₆ (0.45 mL). The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of hydrogen was introduced into the tube. The tube was allowed to react for 3 h at 23 °C. Formation of a cationic hexahydrido complex [$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\}_3\text{][BF}_4\text{]$ (**27-BF₄**) was confirmed by ¹H NMR spectroscopy (98% yield). Complex **27-BF₄** was characterized by comparing the spectra with its authentic [1]. Both styrene and ethylbenzene were observed at the initial stage of the reaction, and styrene was finally hydrogenated to ethylbenzene.

Hydrogenation of **15f-BF₄**.

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a complex **15f-BF₄** (8.4 mg, 8.6 μ mol), acetone-*d*₆ (0.45 mL). The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of hydrogen was introduced into the tube. The tube was allowed to react for 24 h at 23 °C. Formation of a cationic hexahydrido complex [$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\}_3\text{][BF}_4\text{]$ (**27-BF₄**) was confirmed by ¹H NMR spectroscopy (5% yield). The equivalence of *cis*-stilbene to the formation of the complex **27-BF₄** was also observed by ¹H NMR spectroscopy.

X-ray Structure Determination for **15e-BF₄**, **19-BF₄**, **20-BPh₄**, **21**, **23**, and **24**.

X-ray quality crystal of **15e-BF₄**, **19-BF₄**, **20-BPh₄**, **21**, **23**, and **24** were obtained from the method described in the text and mounted on glass fibers. Diffraction experiment of **15e-BF₄**, **19-BF₄**, **20-BPh₄**, **21**, **23**, and **24** were performed on a Rigaku RAXIS-RAPID imaging plate with graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71069$ Å). The structure of **15e-BF₄**, **19-BF₄**, **20-BPh₄**, and **23** were solved by the Patterson method and subsequent Fourier difference techniques and refined anisotropically for all non-hydrogen atoms by full-matrix least squares calculation on F^2 using SHELX-97 program package. The structure of **21** and **24** were solved by the Patterson method and subsequent Fourier difference techniques and refined anisotropically except hydrogen atoms and Cp* group by full-matrix least squares calculation on F^2 using SHELX-97 program package. The positions of the hydrogen atoms bonded to the ruthenium atom of **19-BF₄**, **20-BPh₄**, **21**, and **23** were located by sequential difference Fourier synthesis and were refined isotropically. Crystal data and results of the analysis of **15e-BF₄**, **19-BF₄**, **20-BPh₄**, **21**, **23**, and **24** were listed in Table S - 2.

Two molecules were contained in the unit cell of **15e-BF₄**. The Cp* group bounded to Ru(1) was disordered with thermal parameters with 50% : 50% occupancy and the Cp* group bounded to Ru(2) was disordered with thermal parameters with 51.4% : 48.6% occupancy in **21**. The Cp* group bounded to

Ru(1) was disordered with thermal parameters with 50% : 50% occupancy and the Cp* group bounded to Ru(2) was disordered with thermal parameters with 58.3% : 41.3% occupancy in **24**.

Table S - 2. Crystallographic Data for Complexes in Chapter 3.

	15e-BF₄	19-BF₄	20-BPh₄	21	23	24
Formula	C ₃₉ H ₅₇ BF ₄ Ru ₃	C ₃₈ H ₅₃ BF ₄ Ru ₃	C ₆₈ H ₇₇ B ₁ Ru ₃	C ₃₆ H ₅₆ Ru ₃	C ₃₆ H ₅₆ Ru ₃	C ₃₆ H ₅₄ Ru ₃
Fw	915.87	899.82	1208.3	792.02	792.02	790.00
Crystal Color	Brown	Red	Red	Brown	Red	Red
Crystal size (mm)	0.60	0.12	0.20	0.70	0.23	0.28
	0.40	0.11	0.20	0.30	0.17	0.10
	0.07	0.06	0.10	0.08	0.03	0.03
Crystallizing Solution (Temp.)	EtOH / Et ₂ O (-30 °C)	EtOH / Et ₂ O (-30 °C)	THF/Et ₂ O (23 °C)	Toluene (-30 °C)	Pentane (23 °C)	Toluene (-30 °C)
Crystal System	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Tetragonal	Orthorhombic
Space Group	C2/c (# 15)	Pna2 ₁ (#33)	P2 ₁ /c (#14)	Cmca (#64)	P4 ₁ 2 ₁ 2 (#92)	Cmca (#64)
<i>a</i> (Å)	36.2956(5)	20.469(4)	14.317 (8)	17.928(3)	17.210(2)	18.016(4)
<i>b</i> (Å)	22.0009(3)	8.7303(15)	18.111 (11)	18.012(4)		17.431(3)
<i>c</i> (Å)	29.8573(5)	20.214(4)	22.249 (11)	21.192(4)	22.890(4)	21.363(5)
α (°)						
β (°)	140.9330(5)		89.44 (4)			
γ (°)						
<i>V</i> (Å ³)	15026.0(4)	3612.2(11)	5769 (5)	6843(2)	6779.8(17)	6709(2)
<i>Z</i>	16	4	4	8	8	8
ρ_{calc} (g cm ³)	1.619	1.655	1.391	1.538	1.552	1.564
Temp. (°C)	-150	-150	-120	-120	-120	-120
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	1.237	1.285	1.391	1.329	1.342	1.355
2 θ max (°)	60	60	55	60	60	60
Data collected	72550	65176	49620	40307	79733	39657
Unique (<i>R</i> _{int})	22158	5860	13614	5401	5576	5309
	(4.55%)	(4.91%)	(3.59%)	(2.56%)	(11.54%)	(6.54%)
Parameters	903	463	689	178	375	137
Abs. Correction	Numerical	Empirical	Numerical	Empirical	Empirical	Numerical
(min, max)	(0.6255, 0.7942)	(0.6464, 1.0000)	(0.8539, 0.9229)	(0.7073, 0.9602)	(0.5001, 1.0000)	(0.8012, 0.9547)
GOF	1.127	1.034	1.120	1.170	1.015	1.043
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0398	0.0336	0.0527	0.0623	0.0550	0.0683
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0960	0.0723	0.1574	0.1459	0.1396	0.1818
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0472	0.0381	0.0672	0.0646	0.0656	0.0937
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1000	0.0744	0.1660	0.1470	0.1479	0.1981
Largest diff. Peak and hole (e Å ⁻³)	1.345 and -1.342	1.050 and -0.723	5.124 and -0.868	2.373 and -2.058	1.791 and -1.223	1.767 and -0.921

Chapter 4.

Reaction of **3b** with CO.

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a $\mu_3(\perp)$ -1-hexyne complex **3b** (5.0 mg, 6.3 μ mol), *p*-xylene-*d*₁₀ (0.40 mL), and hexamethyl benzene (1.0 mg, 6.0 μ mol) as an internal standard. The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of carbon monoxide was introduced into the tube. The tube

was allowed to react for 6 h at 23 °C. Formation of a μ_3 -hexylidyne, tri- μ -carbonyl complex $\{\text{Cp}^*\text{Ru}-(\mu\text{-CO})\}_3(\mu_3\text{-CCH}_2^{\text{''}}\text{Bu})$ (**28b**) was confirmed by ^1H NMR spectroscopy (84.8% yield). ^1H NMR (400 MHz, *p*-xylene- d_{10} , 23 °C, TMS): δ 1.16 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 3H, *Me*), 1.66 (s, 45H, C_5Me_5), 4.73 (m, 2H, $\mu_3\text{-CCH}_2^{\text{''}}$). Complex **28b** was characterized by comparing the spectra with a μ_3 -pentylidyne, tri- μ -carbonyl complex [2, 3c].

Reaction of 4b with CO.

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a μ_3 -1-hexenylidene complex **4b** (2.0 mg, 2.5 μmol), C_6D_6 (0.40 mL), and hexamethyl benzene (0.4 mg, 2.4 μmol) as an internal standard. The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of carbon monoxide was introduced into the tube. The tube was allowed to react for 5 min at 23 °C. Formation of a complex **28b** was confirmed by ^1H NMR spectroscopy (91.0% yield).

Reaction of 3a with PMe_3 . ~ Preparation of a μ_3 -styrylidene, μ -phosphide complex $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PMe}_2)$ (**31a**)

An NMR tube was charged with a $\mu_3(\perp)$ -phenyl acetylene complex **3a** (9.8 mg, 12.0 μmol), C_6D_6 (0.45 mL), and PMe_3 (3M in toluene, 20 μL). The tube was sealed, and the tube was allowed to react for 5 d at 80 °C. The reaction was monitored by ^1H NMR spectroscopy. The time-conversion curve for the reaction was shown in the text. Formation of a complex **31a** was confirmed by ^1H NMR spectroscopy (83% yield). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ -21.80 (d, $J_{\text{P-H}} = 6.4$ Hz, 1H, Ru-*H*), -21.76 (d, $J_{\text{P-H}} = 8.4$ Hz, 1H, Ru-*H*), 1.55 (d, $J_{\text{P-H}} = 9.6$ Hz, 3H, PMe_2), 1.68 (s, 15H, C_5Me_5), 1.72 (d, $J_{\text{P-H}} = 8.8$ Hz, 3H, PMe_2), 1.77 (s, 15H, C_5Me_5), 1.86 (s, 15H, C_5Me_5), 6.01 (s, 1H, $-\text{C}=\text{CHPh}$), 7.18 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1H *p*-Ph), 7.27 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7.62 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 2H, *o*-Ph). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ 11.5 (q, $J_{\text{C-H}} = 126.4$ Hz, C_5Me_5), 11.7 (q, $J_{\text{C-H}} = 125.9$ Hz, C_5Me_5), 12.9 (q, $J_{\text{C-H}} = 126.5$ Hz, C_5Me_5), 23.6 (q, $J_{\text{C-H}} = 124.3$ Hz, Me_2), 29.0 (q, $J_{\text{C-H}} = 129.1$ Hz, Me_2), 83.1 (d, $J_{\text{C-H}} = 154.0$ Hz, $-\text{C}=\text{CHPh}$), 85.5 (s, C_5Me_5), 92.9 (s, C_5Me_5), 93.7 (s, C_5Me_5), 124.1 (d, $J_{\text{C-H}} = 158.6$ Hz, *Ph*), 126.9 (d, $J_{\text{C-H}} = 148.1$ Hz, *Ph*), 131.0 (d, $J_{\text{C-H}} = 151.4$ Hz, *Ph*), 147.7 (s, *Ph*), 286.7 (s, $-\text{C}=\text{CHPh}$). ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6 , 23 °C, δ/ppm): δ 133.3 (s, $\mu\text{-PMe}_2$).

Reaction of 3b with CO_2 . ~ Preparation of a μ_3 -hexenylidene, μ -carbonyl complex $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}=\text{CH}^{\text{''}}\text{Bu})(\mu\text{-CO})$ (**33**)

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a $\mu_3(\perp)$ -1-hexyne complex **3b** (10.2 mg, 12.8 μmol), C_6D_6 (0.40 mL), and hexamethyl benzene (3.3 mg, 2.0 μmol) as an internal standard. The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of carbon dioxide was introduced into the tube. The tube was allowed to react for 263 h at 80 °C. The reaction was monitored by the use of ^1H NMR spectroscopy. The time-conversion curve for the reaction was shown in the text. Formation of a complex **33** was confirmed by ^1H NMR spectroscopy (68.0% yield).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **3b** (80.0 mg, 100.7 μmol) and toluene (5 mL). The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of carbon dioxide was introduced into the tube. The solution was stirred for 7d at 80 °C. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with toluene. The solvent was removed under reduced pressure. A complex **33** was obtained as a dark-green solid (53.7 mg, 65.0 %). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ -10.17 (s, 1H, Ru-H), 1.10 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 3H, Me), 1.34 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.6* (2H, $-\text{CH}_2-$), 1.64 (s, 15H, C_5Me_5), 1.70 (s, 15H, C_5Me_5), 1.83 (s, 15H, C_5Me_5), 2.52 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.73 (dd, $J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz, 1H, $\mu_3\text{-C}=\text{CH}^n\text{Bu}$). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6 , 23 °C, TMS): δ 10.4 (q, $J_{\text{C-H}} = 126.7$ Hz, C_5Me_5), 11.2 (q, $J_{\text{C-H}} = 126.7$ Hz, C_5Me_5), 12.0 (q, $J_{\text{C-H}} = 126.0$ Hz, C_5Me_5), 14.8 (q, $J_{\text{C-H}} = 125.3$ Hz, $-\text{CH}_3$), 23.5 (t, $J_{\text{C-H}} = 125.3$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 38.2 (t, $J_{\text{C-H}} = 120.9$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 38.8 (t, $J_{\text{C-H}} = 125.3$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 77.3 (d, $J_{\text{C-H}} = 151.6$ Hz, $\mu_3\text{-C}=\text{CH}^n\text{Bu}$), 83.8 (s, C_5Me_5), 90.5 (s, C_5Me_5), 94.2 (s, C_5Me_5), 264.6 (s, $\mu\text{-CO}$), 297.3 (s, $\mu_3\text{-C}=\text{CH}^n\text{Bu}$). H-H COSY: 1.10-1.34, 1.10-1.6, 1.34-1.6, 1.34-2.52. HMQC ($\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$): 6.73-77.3. IR (ATR, cm^{-1}): 2954, 2904, 1721(ν_{CO}), 1461, 1373, 1070, 1023, 643.

Reaction of **3a** with CO_2 .

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a $\mu_3(\perp)$ -phenyl acetylene complex **3a** (27.3 mg, 33.5 μmol), C_6D_6 (0.40 mL), and hexamethyl benzene (2.5 mg, 1.5 μmol) as an internal standard. The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of carbon dioxide was introduced into the tube. The tube was allowed to react for 36 h at 80 °C. The no reaction was observed by the ^1H NMR spectroscopy.

Reaction of **4k with CO_2 . ~ Preparation of a μ_3 -ethynylidene, μ -carbonyl, μ -hydroxy complex $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CMe})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-OH})$ (**34**).**

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **1** (86.4 mg, 121.0 μmol) and THF (7 mL). The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 $^{\circ}\text{C}$, 1 atm of ethylene was introduced into the tube. The solution was stirred at 23 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min. The solvent was removed under reduced pressure, and a μ_3 -vinylidene complex **4k** was 60% yield on basis of ^1H NMR spectrum of the residual solid. Complex **4k** was characterized by comparing the spectra with its authentic [3c]. This residual solid was dissolved in toluene (5 mL), the solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 $^{\circ}\text{C}$, 1 atm of carbon dioxide was introduced into the tube. The solution was stirred for 7d at 80 $^{\circ}\text{C}$. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with toluene/THF(1/1). The solvent was removed under reduced pressure. A complex **34** was obtained as a dark-brown solid (44.4 mg, 46.9%). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 23 $^{\circ}\text{C}$, TMS): δ -19.57 (s, 1H, Ru-H), 1.34 (s, 1H, μ -OH), 1.61 (s, 15H, C_5Me_5), 1.63 (s, 15H, C_5Me_5), 1.86 (s, 15H, C_5Me_5), 4.13 (s, 3H, Me). ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6 , 23 $^{\circ}\text{C}$, TMS): δ 9.7 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 123.1 Hz, C_5Me_5), 10.5 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 126.3 Hz, C_5Me_5), 10.9 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 122.3 Hz, C_5Me_5), 45.7 (q, $J_{\text{C-H}}$ = 124.7 Hz, Me), 90.9 (s, C_5Me_5), 94.2 (s, C_5Me_5), 96.8 (s, C_5Me_5), 246.8 (s, μ -CO), 325.5 (s, μ_3 -C-). HMQC (δ_{H} - δ_{C}): 4.13-45.7. IR (ATR, cm^{-1}): 2978, 2900, 2852, 1727 (ν_{CO}), 1456, 1373, 1025, 1005, 987.

Reaction of **1 with CO_2 . ~ Preparation of a μ -carbonyl complex $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-CO})$ (**32**).**

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex **1** (77.6 mg, 108.7 μmol) and decane (5 mL). The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. An equivalent of carbon dioxide (189 mmHg, 12.765 mL, 130.7 μmol) was introduced into the tube. The solution was stirred at 180 $^{\circ}\text{C}$ for 3 d. The solvent was removed under reduced pressure, and the formation of a complex **32** was confirmed by ^1H NMR spectroscopy (quantitatively). The residual solid was purified by the use of column chromatography on alumina (Merck Art. No. 1097) with toluene. A dark-brown fraction eluted with toluene/THF(10/1) was collected, and the solvent was removed under reduced pressure, and μ -carbonyl complex **32** was obtained as a brown solid (47.0 mg, 58.4% yield). Complex **32** was characterized by comparing the spectra its authentic [7].

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a complex **1** (12.4 mg, 17.4 μmol), octane- d_8 (0.40 mL), and hexamethyl benzene (1.6 mg, 9.9 μmol) as an internal standard. The solution

⁷ Ohashi, M. *Doctoral thesis*, Tokyo Institute of Technology, 2003.

was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of carbon dioxide was introduced into the tube. The tube was allowed to react for 60 h at 180 °C. The formation of a di- μ -carbonyl, μ -carbonyl complex (Cp*Ru)₃(μ -H)(μ -CO)₂(μ -O) (**35**) was confirmed by ¹H NMR spectroscopy (100% yield). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 23 °C, TMS): δ -22.00 (s, 1H, Ru-H), 1.80 (s, 15H, C₅Me₅), 1.83 (s, 30H, C₅Me₅). ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆, 23 °C, TMS): δ 9.6 (q, J_{C-H} = 126.7 Hz, C₅Me₅), 10.8 (q, J_{C-H} = 127.6 Hz, C₅Me₅), 94.1 (s, C₅Me₅), 94.8 (s, C₅Me₅), 226.6 (s, μ -CO). IR (ATR, cm⁻¹): 2984, 2908, 1786(ν_{CO}), 1758(ν_{CO}), 1453, 1374, 1027, 643.

Reaction of **32** with CO₂.

A glass tube equipped with a greaseless valve was charged with a complex **32** (9.1 mg, 12.3 μ mol) and decane (2 mL). The solution was frozen by the use of a liquid-nitrogen bath, and then the tube was evacuated, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of carbon dioxide was introduced into the tube. The solution was stirred for 3 d at 180 °C. The solvent was removed under reduced pressure, and the formation of a complex **35** was confirmed by ¹H NMR spectroscopy (quantitatively).

Hydrogenation of **33**.~ Preparation of a μ_3 -hexylidyne, μ -carbonyl complex (Cp*Ru)₃(μ -H)₂(μ_3 -C-CH₂ⁿBu)(μ -CO) (**36**).

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a complex **33** (9.3 mg, 11.3 μ mol), C₆D₆ (0.40 mL), and hexamethyl benzene (2.4 mg, 14.7 μ mol) as an internal standard. The solution was frozen by the use of a dry ice-methanol bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of hydrogen was introduced into the tube. Immediately the color of solution turned from dark-green to dark-brown. The formation of a complex **36** was confirmed by ¹H NMR spectroscopy (95% yield). The reaction was monitored by ¹H NMR spectroscopy. The time-conversion curve for the hydrogenation of the complex **33** was shown in the text. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 23 °C, TMS): δ -6.22 (s, 2H, Ru-H), 0.98 (t, J_{H-H} = 7.2 Hz, 3H, Me), 1.20 (m, 2H, -CH₂-) 1.39 (m, 4H, -(CH₂)₂-), 1.55 (br s, $w_{1/2}$ = 9.9 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.97 (br s, $w_{1/2}$ = 5.2 Hz, 30H, C₅Me₅), 3.02 (m, 2H, μ_3 -CCH₂-). ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆, 23 °C, TMS): δ 11.2 (q, J_{C-H} = 126.6 Hz, C₅Me₅), 12.1 (q, J_{C-H} = 127.4 Hz, C₅Me₅), 14.6 (q, J_{C-H} = 124.2 Hz, -CH₃), 23.5 (t, J_{C-H} = 122.5 Hz, -CH₂-), 32.0 (t, J_{C-H} = 125.4 Hz), 32.6 (t, J_{C-H} = 123.8 Hz), 61.5 (t, J_{C-H} = 124.2 Hz), 83.8 (s, C₅Me₅), 97.3 (s, C₅Me₅), 256.8 (s, μ -CO), 396.9 (s, μ_3 -C-). H-H COSY: 0.98-1.39, 1.20-1.39, 1.20-3.02. HMQC (δ_H - δ_C): 0.98-14.2, 1.20-23.5, 1.39-32.0, 1.39-32.6, 3.02-61.5. IR (ATR, cm⁻¹): 2965, 2902, 2859, 1707(ν_{CO}), 1457, 1373, 1108, 1070, 1025.

Protonation of 33. ~ Preparation of a cationic μ_3 -hexenylidene, μ -carbonyl complex [(Cp*Ru)₃-(μ -H)₂(μ_3 - η^2 -C=CHⁿBu)(μ -CO)][BF₄] (37-BF₄).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex 33 (38.4 mg, 46.8 μ mol) and diethyl ether (4 mL). HBF₄·Me₂O (7.0 μ L, 57.5 μ mol) was added to this solution at 23 °C. Immediately the brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (3 mL $\times$ 5). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex 37-BF₄ was obtained as a brown crystalline solid (34.8 mg, 81.9% yield). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ -19.03 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, Ru-H), -15.74 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$ Hz, 1H, Ru-H), 0.95 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 3H, Me), 1.51 (m, 4H, -(CH₂)₂-), 1.75 (s, 15H, C₅Me₅), 1.83 (s, 15H, C₅Me₅), 1.91 (s, 15H, C₅Me₅), 2.40 (m, 2H, -CH₂-), 5.44 (dd, $J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, 2.8 Hz, 1H, μ_3 -CCHⁿBu). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C, TMS): δ 9.7 (q, $J_{\text{C-H}} = 127.7$ Hz, C₅Me₅), 10.7 (q, $J_{\text{C-H}} = 128.6$ Hz, C₅Me₅), 11.3 (q, $J_{\text{C-H}} = 128.5$ Hz, -CH₃), 14.3 (q, $J_{\text{C-H}} = 128.5$ Hz, Me), 23.2 (t, $J_{\text{C-H}} = 126.4$ Hz, -CH₂-), 36.4 (t, $J_{\text{C-H}} = 127.0$ Hz, -CH₂-), 37.1 (t, $J_{\text{C-H}} = 127.2$ Hz, -CH₂-), 85.0 (d, $J_{\text{C-H}} = 157.7$ Hz, μ_3 -CCHⁿBu), 98.7 (s, C₅Me₅), 100.8₂ (s, C₅Me₅), 100.8₄ (s, C₅Me₅), 240.4 (s, μ -CO), 324.4 (s, μ_3 -CCHⁿBu). H-H COSY: 0.98-1.51, 1.51-2.40, 2.40-5.44. HMQC (δ_{H} - δ_{C}): 0.98-14.3, 1.51-23.2, 1.51-36.4, 2.40-37.1, 5.44-85.0 IR (ATR, cm⁻¹) 2960, 2910, 1778(ν_{CO}), 1459, 1379, 1092, 1053, 650.

Hydrogenation of 37-BF₄.

An NMR tube equipped with the J. Young valve was charged with a complex 37-BF₄ and acetone-*d*₆ (0.40 mL). The solution was frozen by the use of a dry ice-methanol bath, and then the tube was evacuated. After the tube was warmed up to 23 °C, 1 atm of hydrogen was introduced into the tube. The reaction was monitored by ¹H NMR spectroscopy. The time-conversion curve for the hydrogenation of the complex 37-BF₄ was shown in the text.

Protonation of 32. ~ Preparation of a cationic, μ -carbonyl complex [(Cp*Ru)₃(H)₄(μ -CO)][BF₄] (38-BF₄).

A 50-mL Schlenk tube was charged with a complex 32 (66.7 mg, 90.1 μ mol) and diethyl ether (5 mL). HBF₄·Me₂O (13.0 μ L, 106.8 μ mol) was added to this solution at 23 °C. Immediately the brown precipitate was formed. The solvent was removed under reduced pressure, and the residual solid was washed with diethyl ether (5 mL $\times$ 4). The brown precipitate dried *in vacuo*, and a complex 38-BF₄ was obtained as a brown crystalline solid (66.5 mg, 89.2% yield). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C,

TMS): δ -12.55 (s, 4H, Ru-H), 1.99 (s, 45H, C_5Me_5). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone- d_6 , 23 °C, TMS): δ 11.2 (q, J_{C-H} = 128.5 Hz, C_5Me_5), 98.6 (s, C_5Me_5), 260.4 (s, μ -CO). IR (ATR, cm^{-1}) 2910, 1774(ν_{CO}), 1458, 1380, 1095, 1052.

X-ray Structure Determination for 33, 34, 35, and 38-BF₄.

X-ray quality crystal of 33, 34, 35, and 38-BF₄ were obtained from the method described in the text and mounted on glass fibers. Diffraction experiment of 33, 34, 35, and 38-BF₄ were performed on a Rigaku RAXIS-RAPID imaging plate with graphite-monochromated MoK α radiation (λ = 0.71069 Å). The structure of 33, 34, and 38-BF₄ were solved by the Patterson method and subsequent Fourier difference techniques and refined anisotropically for all non-hydrogen atoms by full-matrix least squares calculation on F^2 using SHELX-97 program package. The position of the hydrogen atoms bonded to the ruthenium atom of 33 was located by sequential difference Fourier synthesis and was refined isotropically. The structure of 35 was solved by the Patterson method and subsequent Fourier difference techniques and refined anisotropically except the two of three Cp* group and the one of two carbonyl group by full-matrix least squares calculation on F^2 using SHELX-97 program package. Crystal data and results of the analysis of 33, 34, 35, and 38-BF₄ were listed in Table S - 3.

The C(5) and C(6) atoms were disordered with thermal parameters with 44.2% : 55.8% occupancy and the Cp* group bounded to Ru(1) were disordered with thermal parameters with 40.4% : 59.6% occupancy in the complex **33**. The Cp* group bounded to Ru(2) was disordered with thermal parameters with 46.3% : 53.7% occupancy in the complex **34**. The Cp* group bounded to Ru(1) was disordered with thermal parameters with 46.8% : 53.2% occupancy and the Cp* group bounded to Ru(2) was disordered with thermal parameters with 50.5% : 49.5% occupancy and the carbonyl group of C(1)-O(2) was disordered with thermal parameters with 48.5% : 51.5% occupancy in **35**.

Table S - 3. Crystallographic Data for Complexes in Chapter 4.

	33	34	35	38-BF ₄
Formula	C ₃₇ H ₅₆ O ₁ Ru ₃	C ₃₃ H ₅₀ O ₂ Ru ₃	C ₃₂ H ₄₆ O ₃ Ru ₃	C ₃₁ H ₄₉ BF ₄ ORu ₃
Fw	820.03	781.94	781.90	827.72
Crystal Color	Green	Brown	Brown	Brown
Crystal size (mm)	0.24 × 0.15 × 0.14	0.15 × 0.12 × 0.05	0.20 × 0.15 × 0.05	0.32 × 0.17 × 0.16
Crystallizing Solution (Temp.)	Toluene (−30 °C)	THF (−15 °C)	THF (−15 °C)	Acetone/Et ₂ O (23 °C)
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space Group	C2/c (#15)	P2 ₁ /m (#11)	P-1 (#2)	P2 ₁ /c (#14)
<i>a</i> (Å)	20.339(2)	8.5175(4)	8.3407(17)	8.684(2)
<i>b</i> (Å)	11.7033(14)	18.2912(9)	11.014(2)	20.402(3)
<i>c</i> (Å)	29.475(3)	11.0113(6)	17.980(5)	18.214(4)
α (°)			89.511(10)	
β (°)	98.549(5)	113.5790(18)	98.549(5)	91.444(9)
γ (°)			109.410(7)	
<i>V</i> (Å ³)	6938.3(13)	1572.28(14)	1550.6(6)	3226.1(11)
<i>Z</i>	8	2	2	4
ρ_{calc} (g cm ^{−3})	1.570	1.652	1.675	1.704
Temp. (°C)	−120	−150	−120	−80
μ (MoK α) (mm ^{−1})	1.316	1.450	1.472	1.432
2 θ max (°)	60	55	55	60
Data collected	42296	15501	24784	38877
Unique (<i>R</i> _{int})	10621 (3.16%)	3709 (3.86%)	7058 (2.14%)	9668 (3.03%)
Parameters	399	140	352	689
Abs. Correction (min, max)	Numerical (0.7730, 0.8785)	Empirical (0.7303, 1.0000)	Empirical (0.7864, 1.0000)	Numerical (0.7396, 0.8749)
GOF	1.044	1.090	1.026	1.040
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0339	0.0750	0.0422	0.0284
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0854	0.1978	0.1132	0.0741
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0359	0.0929	0.0453	0.0338
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0867	0.2169	0.1160	0.0769
Largest diff. Peak and hole (e Å ^{−3})	1.771 and −1.179	3.504 and −2.194	1.299 and −0.837	1.143 and −0.877

業績一覧

学会発表

1. 2003 年 9 月 24 日 第 53 回錯体討論会 (山形、山形大学)
垂直配位型アルキン錯体の動的挙動におよぼす置換基の電子的な影響 (1Ac14)
天神林 隆一、室谷 英介、高尾 俊郎、鈴木 寛治
2. 2004 年 9 月 25 日 第 54 回錯体討論会 (熊本、熊本大学)
三核ルテニウム垂直配位型アルキン錯体の炭素骨格変換反応に及ぼす
プロトン化の影響 (3Ab01)
天神林 隆一、高尾 俊郎、鈴木 寛治
3. 2005 年 3 月 26 日 第 85 回春季年会 (神奈川、神奈川大学)
三核ルテニウム錯体上での炭素-炭素三重結合の段階的切断反応 (1CA-40)
天神林 隆一、室谷英介、高尾 俊郎、鈴木 寛治
4. 2005 年 9 月 15 日 第 52 回有機金属討論会 (京都、同志社大学)
カチオン性三重架橋アルキリジン錯体の合成と同定; 三核ルテニウム錯体上でのアルカン
活性化機構の解明 (PA123)
天神林 隆一、高尾 俊郎、鈴木 寛治
5. 2006 年 9 月 9 日 第 53 回有機金属討論会 (大阪、大阪市立大学)
三重架橋ビニリデン中間体を經由した三核ルテニウム垂直配位型アルキン錯体の骨格変換
反応 (PA202)
天神林 隆一、高尾 俊郎、鈴木 寛治
6. 2007 年 3 月 25 日 第 87 回春季年会 (大阪、関西大学)
三核ルテニウム錯体と二酸化炭素との反応 (1L2-11)
天神林 隆一、室谷英介、高尾 俊郎、鈴木 寛治

投稿論文

1. Fluxional Behavior of a Perpendicularly Coordinated μ_3 -Alkyne Ligand on a Triruthenium cluster.
Synthesis and Structure of a $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)$ -Cycloalkyne Complex
Toshiro Takao, Satoshi Kakuta, Ryu-ichi Tenjimbayashi, Toshifumi Takemori, Eisuke Murotani, and Hiroharu Suzuki
Organometallics **2004**, 23, 6090-6093.
2. Synthesis and Characterization of Triruthenium Complexes Containing a Perpendicularly Coordinated Alkyne Ligand
Toshiro Takao, Yoshiaki Takaya, Eisuke Murotani, Ryu-ichi Tenjimbayashi, and Hiroharu Suzuki
Organometallics **2004**, 23, 6094-6096.
3. Synthesis, structure, and property of a triruthenium cluster having a μ -alkyl ligand: Transformation of a $\mu_3(\perp)$ -alkyne ligand into a μ -alkyl ligand via a μ_3 -vinylidene complex
Ryu-ichi Tenjimbayashi, Eisuke Murotani, Toshifumi Takemori, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
J. Organomet. Chem. **2007**, 692, 442-454.

謝辞

本研究を進めるにつきまして、日頃からご指導やご助力を賜りました鈴木寛治先生に厚く御礼申し上げます。また、本論文を執筆する際にもご自宅で静養中にも関わらず、校正をして頂きまして、ありがとうございました。6年間の研究の集大成として、私なりに満足のいく内容になったと思います。本当にどうもありがとうございました。

助手の高尾俊郎先生には本研究を進めるにあたって直接のご指導をして頂き、大変感謝しております。特に本論文を執筆する際には、論理が飛躍しがちな私の文章を根気良く直して頂き、ありがとうございました。本論文を読む人にこの研究の内容が、より良く伝わる文面になったと思います。

助手の大石理貴先生には新しい機器の使い方や、実験方法を教えて頂きましてどうもありがとうございました。特に有機合成に関する知識や技術は大変参考になりました。これまでに有機合成は教科書で習うのみで実際に自分の手で行なったり、直接目にしたりする機会はほとんど無かったのですが、おかげで少しは有機合成のセンスが身についたと思います。

秘書の市川るりさんには様々な事務手続きをいつも快く引き受けて下さり、心から感謝しております。また、笑顔で挨拶することの大切さを教えて頂きました。

同期の川島敬史君には、実は同期とは思えないほど年が離れているにも関わらず同期として接して頂き、大変感謝しております。有機金属に関することだけでなく、様々なことを良く知っていて、いつも驚かされるばかりでした。研究室の良きライバルとしてとても励みになりました。

既に様々な方面でご活躍の諸先輩方をはじめ、お世話になった鈴木研究室の皆様に感謝しております。6年間もの長い研究生生活を続けてこられたのも皆様のおかげです。

最後に、私の最も良き理解者である両親に深く感謝しております。

平成19年2月

天神林 隆一