T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ルテニウムとコバルトを含む三核異種金属ポリヒドリド錯体を用いた触媒反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	長岡正宏
Author(English)	Masahiro Nagaoka
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10129号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高尾 俊郎,村橋 哲郎,田中 健,川口 博之,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10129号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成二十七年度　学位論文

ルテニウムとコバルトを含む三核異種金属ポリヒドリド錯体を用いた触媒反応の開発

東京工業大学大学院　理工学研究科

応用化学専攻　高尾研究室

長岡 正宏

目次

第 1 章　序論

第 1 節　第一周期遷移金属の性質　3
第 2 節　金属クラスターの反応性　8
第 3 節　異種金属クラスター　12
第 4 節　本研究の目的　16

第 2 章　Ru_2M 型テトラヒドリド錯体 (1, M = Co; 2, M = Rh; 3, M = Ir) の合成および性質

第 1 節　緒言　21
第 2 節　Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**1**) の合成　26
第 3 節　Ru_2Rh 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**2**) の合成　33
第 4 節　錯体 **1, 2, 3** の分子構造の比較および電子的評価　36
第 5 節　錯体 **1, 2, 3** のプロトン化反応　47
第 6 節　錯体 **1, 2, 3** と一酸化炭素との反応　61

第 3 章　Ru_2M 型テトラヒドリド錯体と内部アルキンとの反応

第 1 節　緒言　75
第 2 節　錯体 **1, 2, 3** と内部アルキンとの反応による垂直配位型アルキン錯体の合成　78
第 3 節　垂直配位型アルキン錯体の生成機構　89
第 4 節　垂直配位型アルキン錯体の動的挙動およびそれに伴う異性化　96
第 5 節　理論計算に基づく異性体間の安定性に関する考察　102

第 4 章　Ru_2M 型テトラヒドリド錯体とヒドロシランとの反応

第 1 節　緒言　115
第 2 節　錯体 **1, 2, 3** と一級シランとの反応による三重架橋シリル錯体の合成　118
第 3 節　三重架橋シリル錯体の性質および反応性　132
第 4 節　錯体 **1, 2, 3** と三級シランとの反応および触媒的シリル化反応への展開　144

第 5 章　Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体による 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応

第 1 節　緒言　153
第 2 節　錯体 **1** によるピリジン類のカップリング反応　158
第 3 節　錯体 **1, 2, 3** と 4-位置換ピリジンとの反応による平行配位型ピリジル錯体の合成および性質　170
第 4 節　錯体 **1** と 4-ピコリンとの量論反応 –触媒反応の中間体捕捉–　185

第 6 章　総括　199

実験の部　209

第 1 章

序論

第 1 章　序論

第 1 節　第一周期遷移金属の性質

遷移金属は触媒活性や電子物性といった重要な性質を有する元素であり、これらの性質を十分に理解することは、新規な分子変換反応や電子材料の開発に適切な指針を与えることにつながる。遷移金属は周期表の 3 族から 11 族に位置し、その最外殻の *d* 軌道の準位により第一周期遷移金属 (3*d*)、第二周期遷移金属 (4*d*)、および第三周期遷移金属 (5*d*) と分類されている。典型元素と同様に、遷移金属も同族元素の性質には類似性がみられているが、第一周期遷移金属は、第二、第三周期遷移金属とは性質が異なる傾向も観察されている。[1,2]

遷移金属の原子半径を Figure 1-1 に示す。第一周期遷移金属の原子半径は、第二、第三周期遷移金属と比較して約 0.1 Å 程小さくなっている。この要因は、第三周期遷移金属の原子半径がランタノイド収縮および相対効果により、第一、第二周期遷移金属から想定される増加傾向から外れるためであると理解されている。しかしながら、第一周期遷移金属の原子半径が相対的に小さくなるのは、3*d* 軌道の空間的な小ささだけでなく、内核電子の少なさに起因する有効核電荷の増大も関係しているものと推測される。

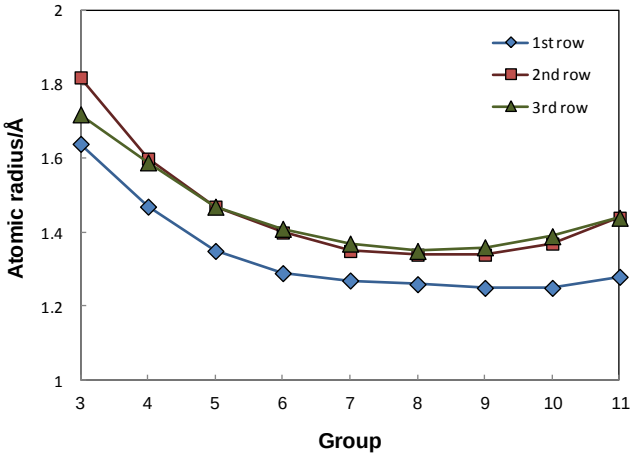


Figure 1-1.　遷移金属の原子半径 [2]

原子のサイズは立体的な性質だけでなく、電子的な性質にも影響を及ぼす。Allred および Rochow は電気陰性度 (λ) は原子表面の電場の強さに比例するとし、原子半径 (r) および有効核電荷 (Z_{eff}) を用いて各元素の電気陰性度を eq. 1-1 のように提唱した。Allred-Rochow の定義による遷移金属の電気陰性度を Figure 1-2 に示す。原子半径が小さく、有効核電荷も大きい第一周期遷移金属の電気陰性度は大きく、第二、第三周期遷移金属より電子を強く引き付ける性質がうかがえる。一方、第二、第三周期遷移金属では原子半径に大きな差はないものの、第三周期遷移金属の有効核電荷がやや大きいため、電気陰性度は第二周期遷移金属と比較して大きくなる傾向が観察される。しかし、その差は第一、第二周期遷移金属間の差と比較すると小さい。

[1] Mingos, D. M. P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*; Oxford University Press, New York, 1997.
[2] Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Inotganic Chemistry, 4th edition*; Oxford University Press, 2006.

$$\lambda = 0.744 + \frac{35.90\ Z_{eff}}{(r/pm)^2} \qquad (1\text{-}1)$$

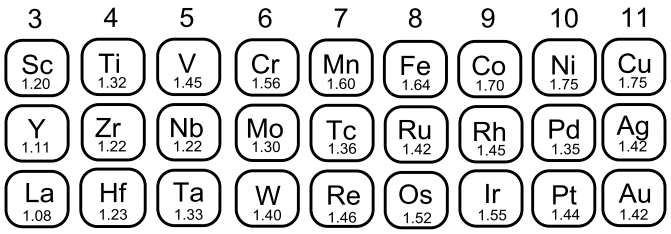


Figure 1-2.　Allred-Rochow の電気陰性度

錯体化学・有機金属化学の観点から、遷移金属の周期の違いが錯体の性質や触媒活性に与える影響を調査するため、これまでに実験および理論の双方によって研究がされてきた。それらの一例として、6 族金属のヘキサカルボニル錯体 $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) の M–C 結合について比較する (Table 1-1)。[3] 赤外吸収スペクトルでは、C–O 伸縮振動 (ν(CO)) の値はいずれの金属でもほとんど変化しない。この事実は、金属中心からカルボニル配位子への逆供与は、全ての金属で同程度であることを意味する。一方で M–C 結合間距離は、Cr 錯体で短く、Mo, W 錯体ではその差はほとんどない。Cr 錯体が最も短くなっている原因は、Cr の 3*d* 軌道および 4*s* 軌道が Mo, W の最外殻の n*d*, (n+1)*s* 軌道よりも小さいためである。Mo 錯体と W 錯体では同程度の M–C 結合間距離を示すが、これは第三周期遷移金属の W では相対効果により内殻電子、特に *s* 軌道の収縮があり、カルボニル配位子と内殻電子との反発が相対的に小さいためであると理解されている。結果的に、M–C 間の距離は原子半径と相関することとなる。

金属の種類によって、系統的な差が現れるのは、M–C 間の結合エネルギーである。これは、金属の周期が上にいくにしたがい小さくなる傾向がみられている。*d* 軌道は *s* 軌道とは異なり、原子核上に節をもつため、相対効果の影響が少ない。そのため、*d* 軌道半径 $r_{max}(nd)$ は W (5*d*) > Mo (4*d*) > Cr (3*d*) の順番で小さくなる。*d* 軌道とカルボニル配位子との軌道の重なりが小さい Cr 錯体では配位子との結合が弱く、軌道の重なりが大きくなるに伴い、すなわち周期表の下にいくにしたがって、M–C 間の結合はより強固になる傾向が観察されている。

Table 1-1.　$M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) の比較

M	ν(CO) [cm^{-1}]	M–C bond length [Å]	M–C bond energy [kcal mol^{-1}]
Cr	2000	1.91～1.92	37.0
Mo	2004	2.05～2.06	39.9
W	1998	2.03～2.06	45.9

[3] (a) Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717. (b) Ziegler, T.; Tschinke, V.; Ursenbach, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4825. (c) 宮浦憲夫, 鈴木寛治, 小澤文幸, 矢本陽介, 永島英夫, 有機金属化学の最前線, 東京化学同人 (2011).

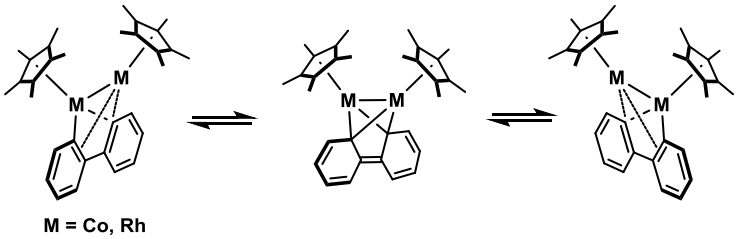
Armentrout らは、第一周期遷移金属と第二周期遷移金属の金属–水素結合 (M–H 二原子間) の結合エンタルピーをイオンビーム質量分析法により決定している (Table 1-2)。[4] ここでも、概ね第一周期遷移金属の M–H 結合は第二周期遷移金属よりも小さくなることが示されている。さらに、これらの傾向は理論計算からも支持されている。[5]

Table 1-2. M–H 間の結合エネルギー [kJ mol^{-1}]

	3	4	5	6	7	8	9	10
1st row	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	202 ± 8	197	172 ± 17	172 ± 13	126 ±17	191 ±13	190 ±10	243 ±13
2nd row				Mo		Ru	Rh	Pd
				208 ±15		234 ±21	247 ±21	234 ±25

第一周期遷移金属の金属–配位子間結合が弱くなる傾向は、カルボニル錯体やヒドリド錯体だけでなく、アルキル錯体、アミド錯体、およびアルコキソ錯体など種々の錯体でも観察されており、[1] いずれの場合も第一周期遷移金属の *d* 軌道の広がりが小さいためであると考えられている。

金属–配位子間の結合が弱くなることで、配位子の動的挙動に影響が現れることが Jones らによって報告されている。[6] Scheme 1-1 に示すように Co および Rh の二核ビフェニル錯体では、ビフェニル配位子に対して σ 結合する金属と π 結合する金属が入れ替わる動的挙動が観察されている。その動的挙動の活性化エネルギーは Co 錯体および Rh 錯体でそれぞれ $\Delta G_{(350)}^{\ddagger}$ = 11.4 kcal mol^{-1}, $\Delta G_{(248)}^{\ddagger}$ = 16.8 kcal mol^{-1} であり、Co 錯体の方が Rh 錯体よりも速いことが示されている。



Scheme 1-1.　Co および Rh のビフェニル錯体の動的挙動

金属と配位子との軌道の重なりが小さくなると、それに対応して配位子場分裂エネルギーも小さくなる (Table 1-3)。[1] このため、第一周期遷移金属の配位場分裂エネルギーは第二、第三周期遷移金属と比較して小さくなり、しばしば高スピン状態になることが知られている。例えば、一連の 8 族金属のトリスアセチルアセトナト錯体 M(acac)$_3$ (M = Fe, Ru, Os; acac =

[4] (a) Armentrout, P. B.; Kickel, B. L. In *Organometallic Ion Chemistry; Freiser*, B. S., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, 1996. (b) Georgiadis, R.; Fisher, E. R.; Armentrount, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4251. (c) Kant, A.; Moon. K. A. *High Temp. Sci.* **1981**, *14*, 23. (d) Kant, A.; Moon. K. A. *High Temp. Sci.* **1979**, *11*, 52. (d) Simões, J. A. M.; Beauchamp, J. L. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629.

[5] (a) Uddin, J.; Morales, C. M.; Maynard, J. H.; Landis, C. R. *Organometallics* **2006**, *25*, 5566. (b) Musaev, D.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996,** *100*, 6509.

[6] Perthuisot, C.; Edelbach, B. L.; Zubris, D. L.; Jones, W. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 2016.

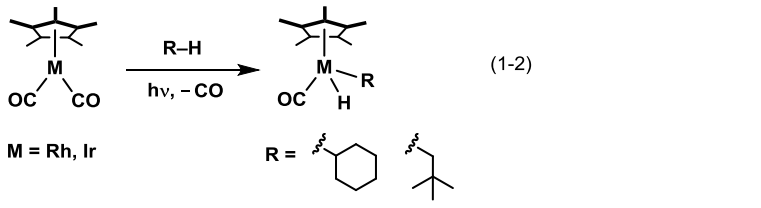
acetylacetonato) の場合、Ru, Os 錯体では $S = 2$ の低スピン錯体となるのに対して、Fe 錯体では $S = 6$ の高スピン錯体となる。

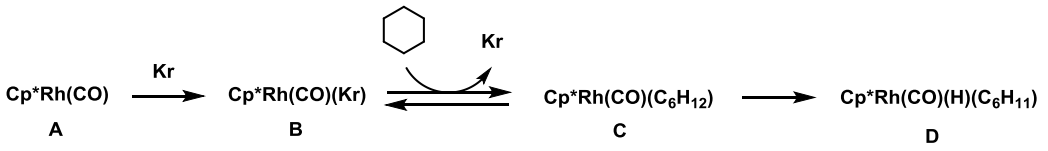
Table 1-3. 配位場分裂エネルギー

	Δ [kJ mol^{-1}]		Δ [kJ mol^{-1}]		Δ [kJ mol^{-1}]
$[MnF_6]^{2-}$	261	$[Co(en)_3]^{3+}$	287	$[Ni(PF_3)_4]^{+}$	102
$[TcF_6]^{2-}$	340	$[Rh(en)_3]^{3+}$	419	$[Pd(PF_3)_4]^{+}$	222
$[ReF_6]^{2-}$	392	$[Ir(en)_3]^{3+}$	490	$[Pt(PF_3)_4]^{+}$	252

en = ethylenediamine

錯体のスピン状態の違いは、その反応性に大きな影響を及ぼすことも明らかにされている。Bergman および Graham らは Cp*M(CO)$_2$ (Cp* = η^5-C_5Me_5; M = Rh, Ir) が光照射下で、アルカンの C–H 結合を切断し、Cp*M(CO)(H)(R) を与えることを報告している (eq. 1-2)。[7] この反応について Bergman は Rh 錯体とシクロヘキサンとの反応を液体 Kr 中で行い、反応機構の詳細を明らかとした。[7a,b] Scheme 1-2 にその反応機構を示す。Cp*Rh(CO)$_2$ の光照射により 1 つのカルボニル配位子が解離することで生成する **A** は Kr の配位を受けて、中間体 **B** を与える。その後、中間体 **B** から Kr が解離し、シクロヘキサンが配位した中間体 **C** を与えるが、ここでは **B** と **C** の間に前駆平衡があるものと推測されている。最終的に、中間体 **C** の配位シクロヘキサンの C–H 結合が Rh 中心に酸化的付加することで生成物 **D** を与える。





Scheme 1-2. Cp*Rh(CO)$_2$ とシクロヘキサンとの反応

このような C–H 結合切断反応は同族体である CpCo(CO)$_2$ (Cp = η^5-C_5H_5) および Cp*Co(CO)$_2$ ではまったく観察されていない。しかも、Co 錯体の場合は希ガスやアルカンの配位さえ観察されていない。[8] この Co 錯体の反応性の低さを Siegbahn は計算化学的手法を

[7] (a) Schultz, R. H.; Bengali, A. A.; Tauber, M. J.; Weiller, B. H.; Wasserman, E. P.; Kyle, K. R.; Moore, C. B.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7369. (b) Bengali, A. A.; Schultz, R. H.; Moore, C. B.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9585. (c) Hoyano, J. K.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3723.

[8] Bengai, A. A.; Bergman, R. G.; Moore, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3879.

用いて考察している。[9]

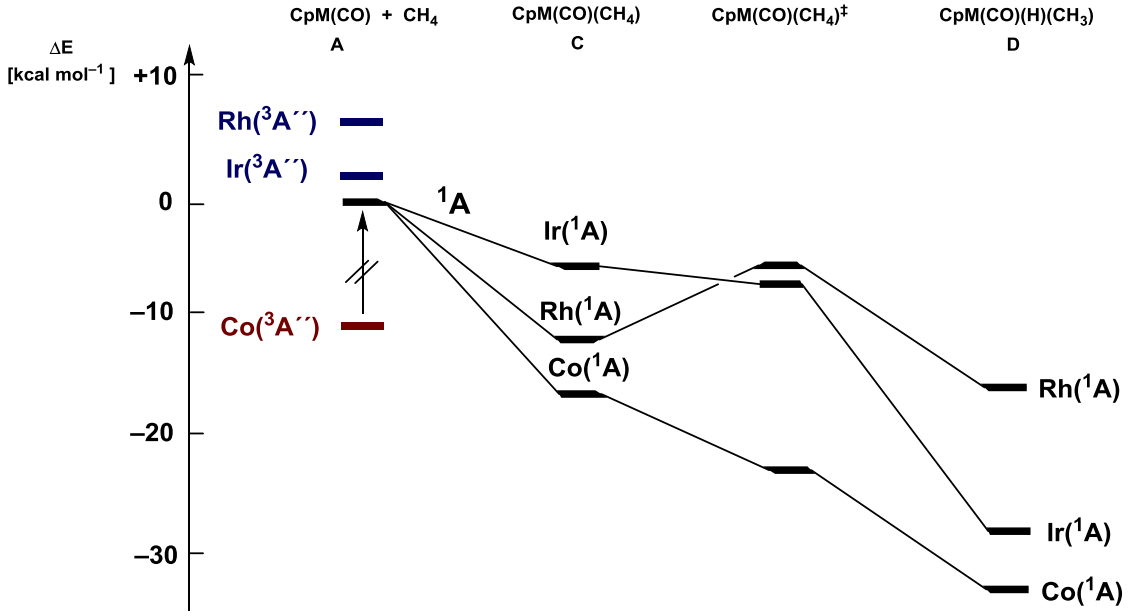


Figure 1-3.　CpM(CO) によるメタンの C–H 結合切断反応のエネルギー図
(M = Co, Rh, Ir)

Co, Rh, Ir 錯体とアルカンとの反応のエネルギー図を Figure 1-3 に示す。$CpM(CO)_2$ (M = Co, Rh, Ir) からカルボニル配位子の脱離により生じる CpM(CO) の基底状態は Rh, Ir 錯体では一重項 (^{1}A) であるのに対して、Co 錯体では三重項 (^{3}A″) であり、Co 錯体ではアルカンの C–H 結合切断反応が進行する一重項状態 (^{1}A) に戻る必要があると示されている。しかしながら、このスピンのクロスオーバーは大きな活性化エネルギーを要し、実際には進行しない。つまり Co 錯体では、三重項状態の安定性がアルカンとの反応性の低さの原因であると結論されている。

第一周期遷移金属の錯体では、構造、反応性および磁性など対応する第二、第三周期遷移金属の錯体と比較して異なる性質がしばしば観察されている。これらの特徴を錯体の設計指針に適切に取り入れることで、新規な反応性の発現につながるものと期待される。

[9] Siegbahn, P. E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1487.

第 2 節　金属クラスターの反応性

金属クラスターは分子内に複数の金属中心を有し、それらが金属–金属結合により集積された多核錯体である。均一系反応における触媒探索は、単核錯体をベースに行われているが、金属クラスターは隣接する複数の金属中心が基質に作用できる (多点配位) と同時に、金属–金属結合を介した電子授受 (多電子移動) が可能であるため、単核錯体とは異なる様式での基質の活性化が期待されている。[10]

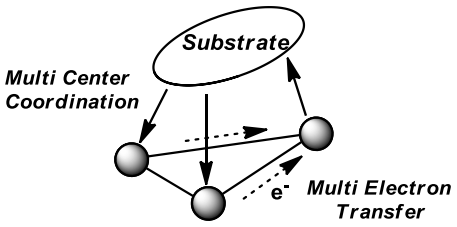
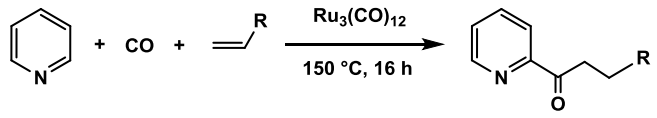
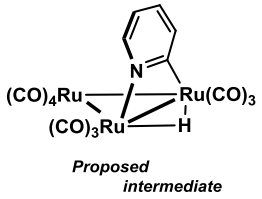


Figure 1-4. クラスターによる基質の活性化のモデル

Moore らは $Ru_3(CO)_{12}$ を触媒として用いることで、ピリジンの 2 位選択的なアシル化反応を達成している (eq 1-3)。[11] $Ru_3(CO)_{12}$ はピリジン類をはじめとして種々の含窒素芳香族化合物と反応し、オルトメタル化された錯体が得られていることから、[12] Moore らは 1 つの Ru がピリジンの N を捕捉するとともに、隣接する 2 つ目の Ru が 2 位の C–H 結合を切断するため、アシル化反応の位置選択性が発現するものと推察している。しかしながら、彼らは実際の触媒系中では中間体に相当する架橋ピリジル錯体を観察できておらず、また、単核錯体でもピリジン類の 2 位選択的な官能基化が進行していることから、[13] 複核種が触媒反応に関与しているかどうかは、不明のままである。





(1-3)

これまでは、主に合成や取り扱いが容易なカルボニル配位子を有する金属クラスターを用いて、反応開発がされてきた。[14] しかし、これらのクラスターは熱や光により分解しやすいことが多く、詳細な反応機構の解析や中間体の捕捉などを困難にしている。そのため、単核錯体では進行しない、金属クラスターならではの反応性は未だ十分に見出されていないものと考えられる。

---

[10] For example, Adams, R.; Cotton, F. A. *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Wiley-VCH, New York, 1991, and references cited therein.

[11] Moore E. J.; Pretzer, W. R.; O´Connel, T. J.; Harris, J.; LaBounty, L.; Chou, L.; Grimmer, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5888.

[12] (a) Fish, R. H.; Kim, T.-J.; Steward, J. L.; Bushweller, J. H.; Rosen, R. K.; Dupon, J. W. *Organometallics* **1986**, *5*, 2193. (b) Deeming, A. J.; Peters, R.; Hursthouse, M. B.; Backer-Dirks, J. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 787. (c) Bruce, M. I.; Humphrey, M. G.; Snow, M. R.; Teikink, E. R. T.; Wallis, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 311. (d) Cabeza, J. A.; Pruneda, V. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7249. (e) Cabeza, J. A.; Río, I.; Carreño, E. P.; Pruneda, V. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5425.

[13] Jordan, R. F.; Taylor, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 778.

[14] (a) Chatani, N.; Fukuyama, T.; Kakiuchi, F.; Murai. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 493. (b) Chatani, N.; Fukuyama, T.; Tatamidani, H.; Kakiuchi, F.; Murai, S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4039. (c) Tsukada, N.; Mitsuboshi, T.; Setoguchi, H.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12102. (d) Godura, K.; Sezen, B.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3648.

これに対して、所属研究室では架橋ヒドリド配位をもつ金属クラスターの合成法を確立し、その反応性を明らかとしてきた。これまでに、二核から五核までの Cp 類を支持配位子に有するルテニウムヒドリドクラスターを合成し (Figure 1-5)、[15] それらのクラスターが高い安定性をもつとともに、多点配位・多電子移動を活かした結合切断が進行することを見出してきた。

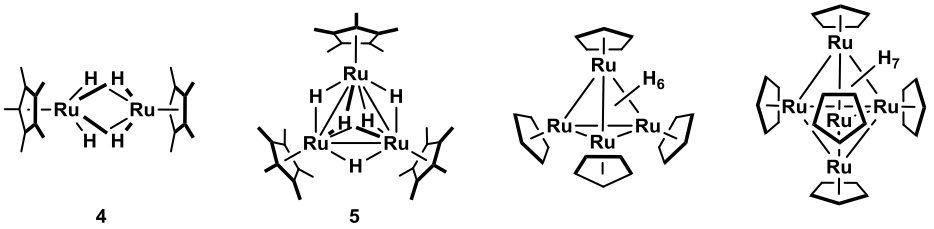
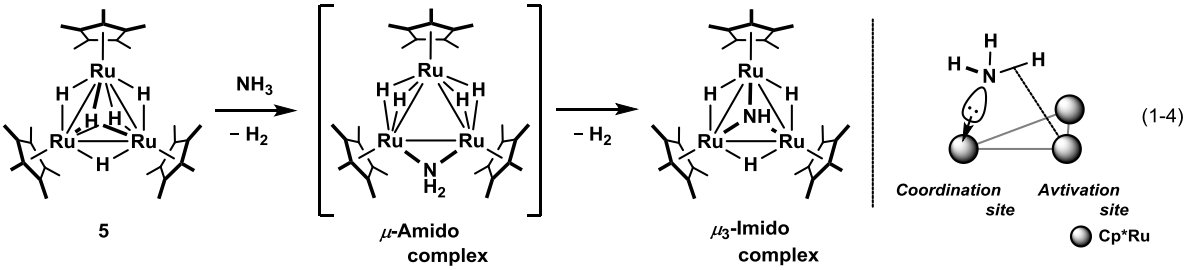


Figure 1-5.　所属研究室で合成されたルテニウムヒドリドクラスター

Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)_2$ (**5**) とアンモニアとの反応では、アンモニアの 2 つの N–H 結合の切断が進行することで、三重架橋イミド錯体が得られた (eq. 1-4)。[16] この反応では、1 つの Ru が N 上の孤立電子対を捕捉し、もう一方の Ru が N–H 結合を切断する。通常、単核錯体とアンモニアとの反応では N 上の孤立電子対が金属に配位することでアンミン錯体を与え、強固な N–H 結合の切断には至らない。しかし、複数の金属中心がアンモニアに対して協同的に作用することで、単核錯体では困難な反応が達成されたものと考えられる。



(1-4)

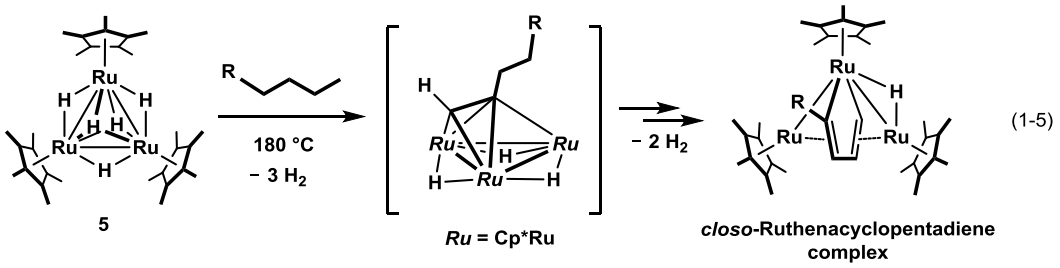
錯体 **5** の結合切断能は極めて高く、アルカンの C–H 結合でさえ切断する。稲垣は、錯体 **5** とアルカンとの反応により、複数の中間体を経て、*closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体が得られることを見出した (eq. 1-5)。[17] 反応の進行には 180 °C の高温が必要ではあるが、クラスター骨格の分解は観察されず、三核骨格を保持したまま合計 6 つの C–H 結合の切断が達成されている。

---

[15] (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2243. (b) Ohki, Y.; Uehara, N.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4085. (c) Ohki, Y.; Uehara, N.; Suzuki, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 59. (d) Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67.

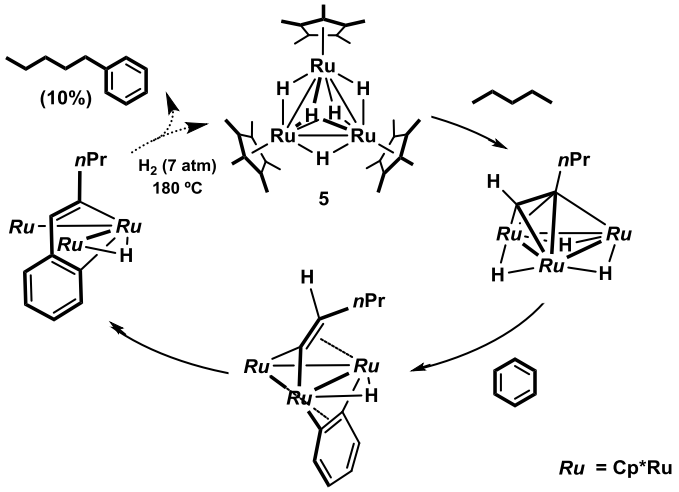
[16] (a) Nakajima, Y.; Kameo, H.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 950. (b) Kameo, H.; Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1793.

[17] (a) Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki,H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404. (b) Takao. T.; Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 443.



(1-5)

錯体 **5** のアルカンに対する反応性を触媒的な分子変換反応へと展開すべく、守谷はペンタンおよびベンゼンの直接的なカップリング反応を検討している。錯体 **5** とペンタンとの反応により生じるペンチン錯体に対してベンゼンを作用させることで、三核平面の上下を跨る形でペンタンとベンゼンがカップリングすることが見出されている。ペンタンは立体的に空いている末端位から選択的に反応するため、直鎖アルキルベンゼンの触媒的な合成が期待される。しかし、実際には直鎖アルキルベンゼンの生成には過酷な条件を要し、反応は触媒的に進行しないことが明らかとなっている (Scheme 1-2)。[18]



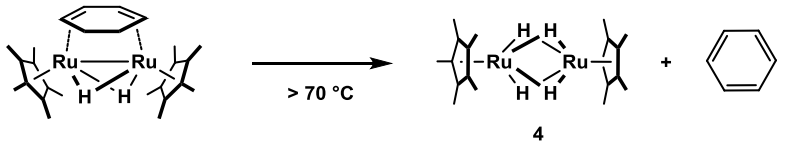
Scheme 1-2.　Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** によるペンタンおよびベンゼンのカップリング反応

これまでに合成したルテニウムヒドリドクラスターは、クラスター骨格を保持したまま、アンモニアや種々の炭化水素化合物とユニークな反応性を示すことが明らかにされてきた。しかしながら、基質と金属との間に複数形成される結合は非常に強固であり、所属研究室で合成されてきたクラスターは基質の取り込みには効果的であるが、基質の脱離には不利であることも理解されてきた。

クラスター反応場からの基質の脱離を促進させるため、金属中心の電子密度を下げ、還元的脱離を誘起する検討がされてきた。守谷は *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体に対して、フェリシニウム塩 $[Cp_2Fe][PF_6]$ を作用させることで、炭化水素配位子の脱離を検討した。

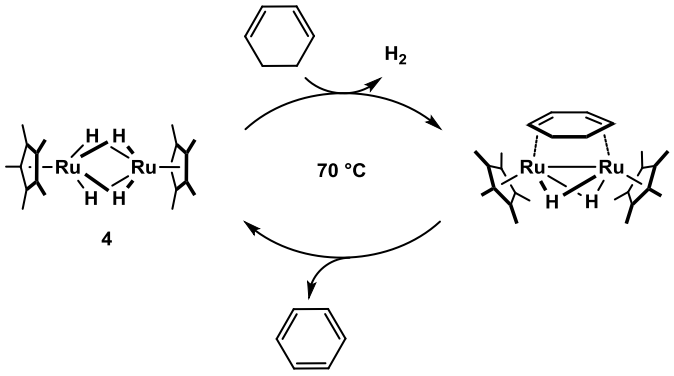
[18] M, Moriya.; Tahara, A.; Takao, T.; Suzuki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3393.

[19] しかし、*closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体の 1 電子および 2 電子酸化反応は進行したものの、取り込んだ炭化水素配位子の還元的脱離は観察されず、代わりに金属上の電子密度の低下を補うように炭化水素配位子の配位様式の変化が観察されている。また、支持配位子に電子求引性基を導入する検討もされているが、[20] Ru 中心の電子密度を下げるだけでは基質の円滑な脱離は達成されていないことが示されてきた。



4　　(1-6)

一方、芳香族形成に伴う安定化エネルギーを利用することで、クラスター反応場に取り込んだ基質の円滑な脱離が見出されている。[21] Ru_2 型シクロヘキサジエン錯体の加熱反応では、シクロヘキサジエン配位子からの脱水素が進行し、ベンゼンの脱離が観察されている (eq. 1-6)。ジエン配位子の脱離はシクロペンタジエン錯体およびシクロヘプタジエン錯体では観察されないことから、芳香族形成の重要性が明らかとされている。[21a] シクロヘキサジエン錯体からベンゼンが脱離することで、錯体 **4** ではシクロヘキサジエンの触媒的な脱水素化反応の進行が確認されている (Scheme 1-3)。



Scheme 1-3.　錯体 **4** によるシクロヘキサジエンの触媒的脱水素化反応

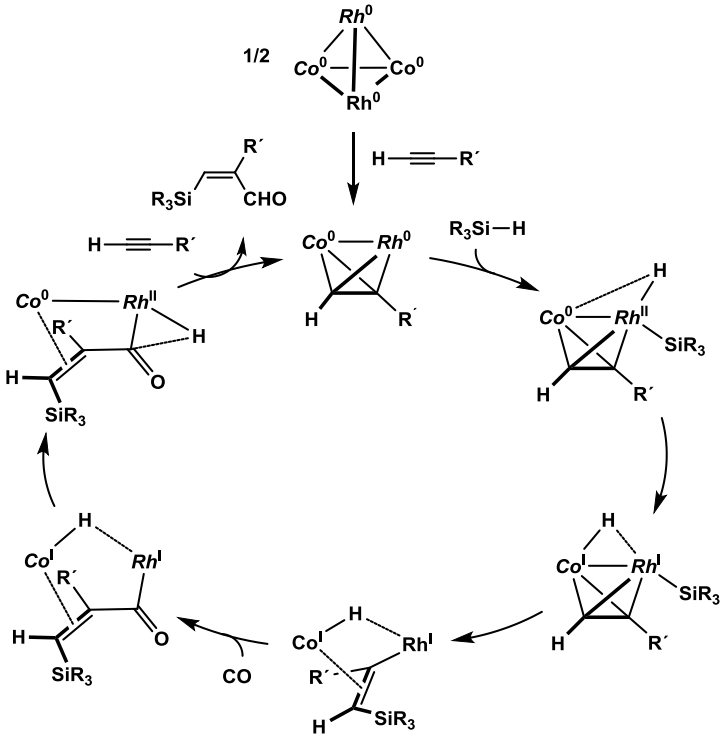
芳香族形成を伴う基質の脱離は、錯体 **4, 5** によるピリジン類の脱水素カップリング反応でもみられ、クラスター反応場で形成された 2,2′-ビピリジン類が脱離する際の駆動力となっている。[21b,c] しかしながら、このような手法は生成物が芳香族化合物である場合しか適用できないため、触媒反応の開発は大きく制限される。

[19] 守谷 誠, 学位論文, 東京工業大学 (2006)
[20] 河原 知博, 修士論文, 東京工業大学 (2015)
[21] (a) Takao, T.; Obayashi, N.; Zhao, B.; Akiyoshi, K.; Omori, H.; Suzuki, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 5057. (b) Kawashima, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11006. (c) Takao, T.; Kawashima, T.; Kanda, H.; Okamura, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 4817.

第 3 節　異種金属クラスター

不均一系触媒では、複数種の金属を混合することによる触媒活性の向上がしばしば観察される。[22] これに着想を得て、これまでに多くの異種金属クラスターが合成され、その反応性が調査されてきた。[23] 複数種の金属から構成される異種金属クラスターは、反応場に電子的な異方性が生じることから、それぞれの金属の機能分担が明確となり、同種金属クラスターよりも高い活性が期待される。

尾島は $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ による触媒的なアルキンのシリルホルミル化反応について報告している。[24] 同様のシリルホルミル化反応は Rh のみを含む $Rh_4(CO)_{12}$ でも進行するが、40–100 °C の加熱および 10–50 atm の CO 圧が必要となる。これに対して、Co と Rh から成る異種金属クラスターでは、室温下 1 気圧の CO 圧で反応が円滑に進行する。四核骨格である $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ はアルキンと反応して、 CoRh 型アルキン錯体を選択的に与えることや、アルキンおよびヒドロシランとの量論反応では、常に CoRh 骨格が保持されることを実験的に明らかにしている。これらの実験事実に基づき、中村らは理論計算により CoRh 型錯体によるシリルホルミル化の反応機構を解析し (Scheme 1-4)、それぞれの金属の役割について言及している。[25] 彼らの計算では、Si–H 結合の酸化的付加やシリル配位子およびカルボニル配位子の挿入反応は専ら Rh 中心で進行することが示されている。Co は C=C 部位に π 配位することで、クラスター上に基質を固定し、Rh 上での反応をサポートしていることがうかがえる。さらに、Co–Rh 間でヒドリド配位子と電子の授受がみられており、Co は Rh 上の電子状態を適切に調整していることが推測された。異種金属クラスターは、同種金属クラスターと比較してその合成お



Scheme 1-4.　CoRh 型二核錯体によるアルキンのシリルホルミル化反応の機構
(カルボニル配位子は省略した。)

[22] Sinfelt, J. H. *Bimetallic Catalysis*; Wiley-VCH, New York, 1983.
[23] (a) Buchwalter, P.; Rosé, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 28. (b) Ritle, V.; Chetcuti, M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 797. (c) Fulton, J. R.; Hanna, T. A.; Bergman, R. G. *Organometallics* **2000**, *19*, 602. (d) Stephan, D. W. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.
[24] (a) Ojima, I.; Ingallina, P.; Donovan, R. J.; Clos, N. *Organometallics* **1991**, *10*, 38. (b) Ojima, I.; Li, Z.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 279.
[25] Yoshikai, N.; Yamanaka, M.; Ojima, I.; Morokuma, K.; Nakamura, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3867.

よび反応中間体の同定は複雑であるものの、多点配位・多電子移動といった金属クラスターの特徴を効率的に誘起できることが強く示されている。

所属研究室でも、[Cp*Ru] ユニットの組み合わせとして、これまでに Mo, W, Re, Os, Rh, Ir を含む二核および三核異種金属クラスターを合成し (Figure 1-6)、Ru のみを含むクラスターとは異なる反応性を明らかとしてきた。[26]

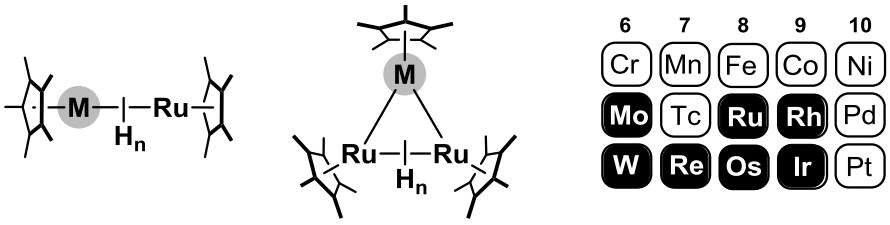
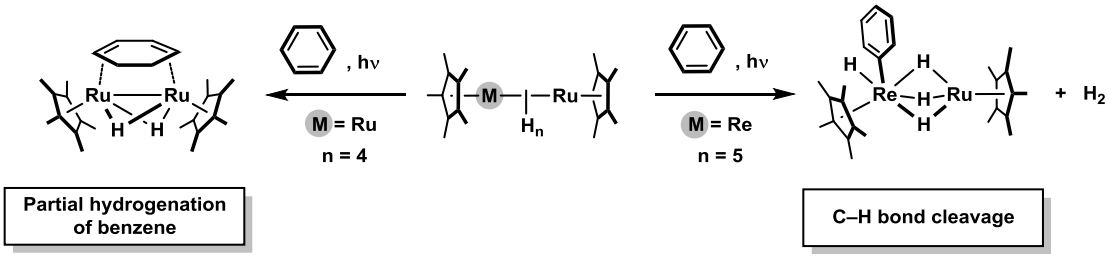


Figure 1-6.　異種金属ポリヒドリドクラスター

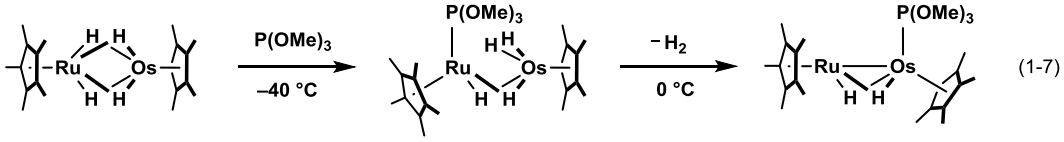
二核錯体とベンゼンとの反応では、反応性の違いが顕著に現れている (Scheme 1-5)。Ru_2 型テトラヒドリド錯体とベンゼンとの反応では、ベンゼンの部分水素化が進行することで、架橋シクロヘキサジエン錯体を与える。[27] これとは対照的に、RuRe 型ペンタヒドリド錯体とベンゼンとの反応では、ベンゼンの C–H 結合の酸化的付加が進行し、フェニル錯体が生成する。[28] 第三周期遷移金属の 5*d*-6*s* は第二周期遷移金属の 4*d*-5*s* よりも混成しやすく、軌道のエネルギー分布が広い。そのため、電気陰性度では僅かに第二周期遷移金属の方が小さいものの、実際の錯体中では第三周期遷移金属の方が高原子価を取りやすい傾向がしばしばみられている。[29] また、理論計算からも金属の周期が下にいくにつれて、酸化付加が容易に進行することが報告されている。[30] このことから、第三周期遷移金属である Re を導入したことで、ベンゼンの C–H 結合の酸化的付加が進行するとともに、生じるフェニル配位子は選択的に Re に配位したものと思われる。

[26] (a) Shima, T.; Sugimura, Y. Suzuki, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 871. (b) Shima, T.; Ito, J.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 10. (c) Ito, J.; Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2006**, *25*, 1333. (d) Ito, J.; Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 2447. (e) Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 3939. (f) Kameo, H.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 4248. (g) Kameo, H.; Shima, T.; Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 2535. (h) Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 2420.
[27] 室井勇輝, 修士論文, 東京工業大学 (2012)
[28] 安田俊尚, 修士論文, 東京工業大学 (2012)
[29] (a) Caulton, K. G. *J, Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 56. (b) Jiménez-Cataño, R.; Niu, S.; Hall, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 1962. (c) Spivak, G. J.; Coalter, J. N.; Olián, M.; Eisentein, O.; Caulton, K. G. *Organometallics* **1998**, *17*, 999. (d) Gusev, D. G.; Lough, A. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 2601.
[30] Su, M.; Chu, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 1621.

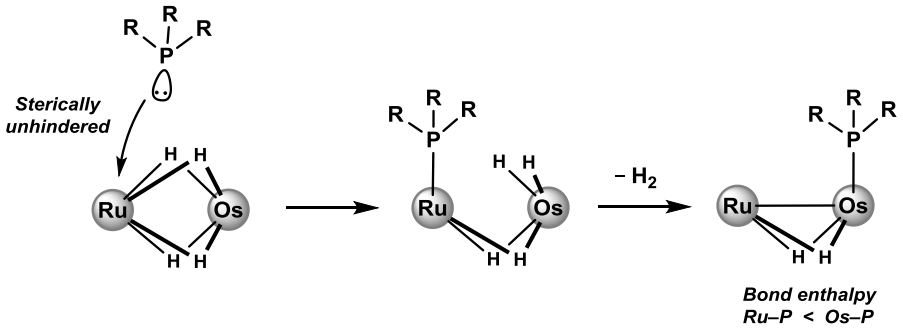


Scheme 1-5.　二核錯体とベンゼンとの反応

また、亀尾は Os と Ru から成る二核錯体とホスフィン類との反応を詳細に調査しており、RuOs 型テトラヒドリド錯体は Ru_2 型および Os_2 型錯体よりも速やかにホスフィンと反応することを明らかとしている。[31]



RuOs 型テトラヒドリド錯体とホスフィンとの反応では、ホスフィンは最初に Ru に配位し、その後脱水素するとともに Os に移動する様子が観察されている (eq. 1-7)。さらに、密度汎関数 (DFT) 法により求めた RuOs 型テトラヒドリド錯体の最適化構造からはヒドリド配位子が Os 側に接近しており、Ru 側は立体的に空いていることが明らかとなった。このため、ホスフィンが最初に Ru に配位するのは立体的な要因であることが示唆された。Os 側にヒドリド配位子が接近するのは、第三周期遷移金属の方が高原子価状態になりやすい性質が反映されているものと理解される。最終的にホスフィン配位子は Ru から Os へと移動するが、これはより高周期である Os の方が Ru よりもホスフィンとの結合が強固であるためだと推測される (Scheme 1-6)。



Scheme 1-6.　RuOs 型テトラヒドリド錯体とホスフィンとの反応

所属研究室ではこれまで主に第二、第三周期遷移金属から成る金属クラスターの反応性を調査してきたが、第一周期遷移金属についてはヒドリドクラスターの合成が困難であり、[32] そ

[31] Kameo, H.; Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10159.
[32] Ohki, Y.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3120.

の性質は十分に明らかにされていない。高周期遷移金属とは異なる性質を有する第一周期遷移金属をクラスター骨格に導入することで、クラスターの性質・反応性の劇的な変化が期待される。

第 4 節　本研究の目的

所属研究室でこれまでに合成されてきたルテニウムヒドリドクラスターは、アルカンやベンゼン等の種々の炭化水素やアンモニアやニトリルといった含窒素化合物とユニークな反応性を示すことが見出されてきた。これは、隣接する複数の金属中心の協同効果により、基質の取り込みが促進されるためだと考えられる。しかしながら、クラスター反応場と基質との間に複数形成される結合は非常に強く、基質の脱離には不利に働くことも明らかとなってきた。そのため、クラスター反応場上で分子変換を達成しても、その特異的な反応性を触媒反応へと展開できた例は非常に限られている。ヒドリドクラスターの特徴を活かした触媒反応を開発するためには、分子変換後の基質をクラスター反応場から速やかに脱離させることが重要である。金属と基質との結合を弱め、基質を円滑に脱離させるために、本研究では金属–配位子間の結合の弱い第一周期遷移金属に着目した。クラスター骨格に第一周期遷移金属を導入することにより、芳香族形成を伴う分子変換だけでなく、多様な基質の触媒反応が達成できるものと期待される。

本研究では、Ru と第一周期遷移金属から成る新規異種金属クラスターを合成するとともに、合成した新規クラスターと種々の基質との化学量論反応から、第一周期遷移金属がクラスター反応場に与える影響を定量的に評価する。そのため、本研究で標的となる新規クラスターの支持配位子は Cp* に、架橋配位子はヒドリド配位子に統一することとした。これは、これまでに合成してきた第二、第三周期遷移金属から成るクラスターと性質・反応性の変化を厳密に比較するためである。また、同族体である Ru_2Rh 型 **(2)** および Ru_2Ir 型テトラヒドリド錯体 **(3)** が既に合成されている点を考慮し、[26a] 第一周期遷移金属として 9 族の Co を含む Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 **1** を標的にした (Figure 1-7)。

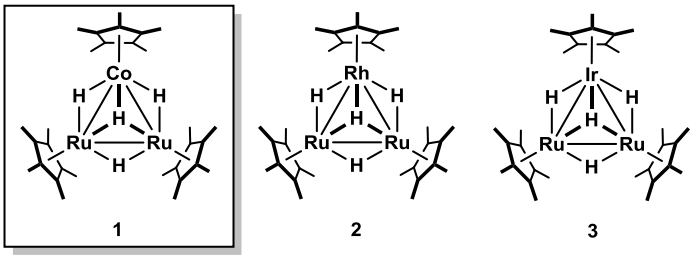


Figure 1-7.　一連の 9 族金属を含むテトラヒドリド錯体

一連の 9 族金属を含む異種金属錯体 **1, 2, 3** の性質の評価は、X 線構造解析、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定および DFT 法による分子軌道計算によって行う。これら一連の解析から、クラスター反応場のサイズ、酸化還元電位等の立体的・電子的な性質が明らかにされるものと推測される。

続いて、含まれる 9 族金属の周期の違いが反応性に与える影響について調査する。異種金属クラスターを系統的に合成し、その反応性まで検討された例は限られている。金属の性質を様々な角度から調査するためには、種々の基質との反応性を系統立てて検討することが重

要である。本研究では、反応基質として、Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** および Ru_2Ir 型テトラヒドリド錯体 **3** との反応が既に調査されている、ヒドロシラン、アルキン、ピリジンを選択した。一連の 9 族金属を含む異種金属錯体 **1, 2, 3** とこれらの基質との反応性を比較することで、金属の周期の違いがクラスターの反応性に与える影響を明確にできるものと期待される。

本論文は 6 章から構成されており、

第 1 章では、第一周期遷移金属の特徴およびクラスターの特徴的な反応性について述べた。また、所属研究室で合成されてきたルテニウムヒドリドクラスターは基質の脱離が困難であり、これが触媒反応の障害になっていることを指摘するとともに、本研究の目的を示した。

第 2 章では、第一周期遷移金属として Co を含む異種金属錯体 **1** の合成を検討した。また、一連の 9 族金属を含む錯体 **1, 2, 3** の立体的・電子的な性質を比較した。

第 3 章では錯体 **1, 2, 3** と内部アルキンとの反応について示し、含まれる 9 族金属の違いにより、アルキンの安定な架橋位置が異なることを明らかとした。

第 4 章では錯体 **1, 2, 3** とヒドロシランとの反応について示した。一級シランでは、それぞれ対応する三重架橋シリル錯体が得られた。一方、三級シランとの反応では可逆的な Si–H 結合の切断・形成が観察された。

第 5 章では錯体 **1** による 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応について示し、錯体 **1** は錯体 **2, 3** および Ru のみを含むクラスター **4, 5** よりも高活性であることを明らかとした。

第 6 章では研究の成果を総括した。

第 2 章

Ru_2M 型テトラヒドリド錯体

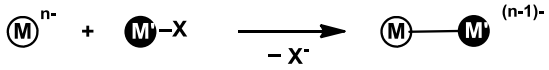
(1, M = Co; 2, M = Rh; 3, M = Ir) の合成および性質

第 2 章　Ru_2M 型テトラヒドリド錯体 (1, M = Co; 2, M = Rh; 3, M = Ir) の合成および性質

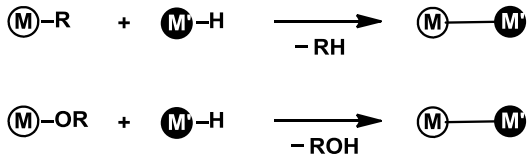
第 1 節　緒言

1959 年に Fe と Co を含むカルボニル錯体が報告されて以来、[1] 有機金属化学の発展とともに様々な金属の組み合わせで異種金属錯体が合成されてきた。当初の研究は、中心金属の異なるカルボニル錯体を混合し、加熱もしくは光照射によって生成する複数の生成物の中から分離された異種金属錯体について、構造や組成を分析するといったアプローチで進められ、異種金属錯体の合理的な合成法に関する研究は限定的なものであった。しかし、合成例が蓄積されることで、異種金属錯体の合成法は体系化され、新規な異種金属錯体の合成戦略の立案に大きく寄与することになった。以下に主要な 4 つの合成戦略を挙げる。[2]

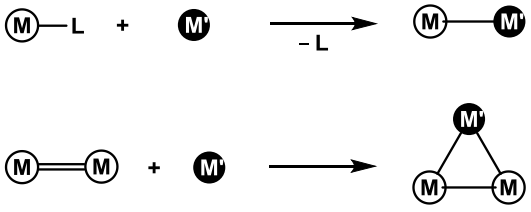
1. Ligand Substitution Reaction ～ハロゲン配位子の脱離による M–M´ 結合形成～



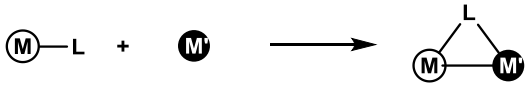
2. Condensation Reaction ～小分子の脱離による M–M´ 結合形成～



3. Addition Reaction ～配位不飽和種の付加による M–M´ 結合形成～



4. Bridge-assisted Reaction ～架橋配位子を足掛かりとする M–M´ 結合形成～



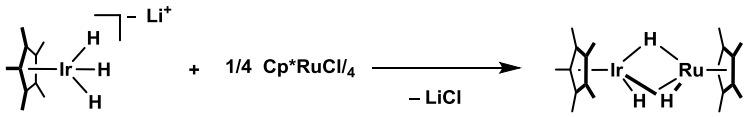
[1] Chini, P. 17th *Int. Congr. Pure. Appl. Chem.*, 1959.
[2] (a) Roberts, D, A.; Geoffroy, G. L. *COMC-I*, **1982**, *40*, 763. (b) Adams, R. D. *COMC-II*, **1995**, *10*, 1. (c) Comstock, M. C.; Shapley, J. R. *Cood. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 501. (d) Chetcuti, M. J.; Ritleng, V. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 797. (e) Stephan, D. W. *Cood. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41.

既に報告されている異種金属錯体では、カルボニル配位子を有するものが非常に多い。これは、カルボニル配位子が電子求引性であるために、低原子価な金属中心を安定化し、様々な ligand substitution reaction の原料錯体を供給できるからである。さらに、カルボニル配位子自身が加熱または光照射により脱離することで容易に配位不飽和種を生成し、addition reaction の良いシントンとなりうるためである。また、架橋配位子としてリン、硫黄および不飽和炭化水素を有する異種金属錯体も数多く合成されている。これらの配位子は孤立電子対やπ 電子をもつため、金属間に架橋しやすく、bridge-assisted reaction を円滑に進行させることが知られている。

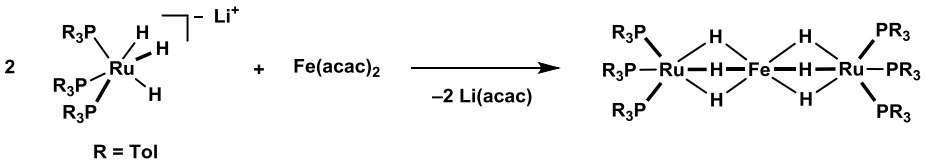
本研究では、序論で述べたように架橋配位子としてヒドリド配位子のみから構成される異種金属錯体の合成を目的としている。カルボニル錯体と比べて、原料として用いることのできる金属錯体は大きく制限され、加えてリン配位子等を用いた bridge-assisted reaction は適用できない。しかしながら、適切な原料錯体を選択することで、ligand substitution reaction, condensation reaction, addition reaction といった合成手法が異種金属ポリヒドリド錯体にも適用できることが明らかになってきた。具体例を以下に述べる。

脱塩カップリング反応　–Ligand substitution reaction–

アルカリ金属ハライドの脱離を駆動力として異種金属骨格を形成する反応であり、ligand substitution reaction に相当する。アニオン性ヒドリド錯体が入手できる場合は、極めて高選択的な合成法となる (eq. 2-1[3], eq. 2-2[4])。しかしながら、シントンとして利用できる取り扱い容易な単核のアニオン性ポリヒドリド錯体は限られているため、異種金属ポリヒドリド錯体を合成する一般的な手法とはなり難い。



(2-1)



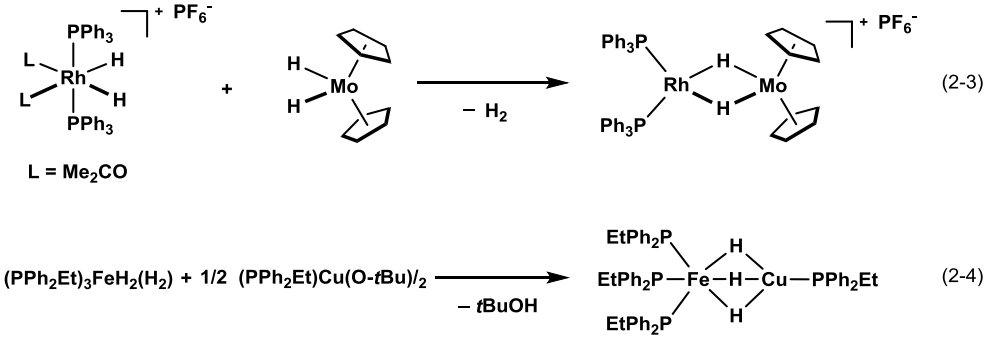
(2-2)

脱水素カップリング反応、脱アルコールカップリング反応　– Condensation reaction –

脱塩カップリング反応の汎用性の低さを補うものとし、ヒドリド錯体同士またはヒドリド錯体とアルコキソ錯体との反応から縮合反応により異種金属骨格を与える反応が挙げられる。この手法は、選択性が高いだけでなく、用いることのできるヒドリド錯体およびアルコキソ錯体が比較的豊富に存在するため、脱塩カップリング反応よりも汎用性にも富む (eq. 2-3[5],

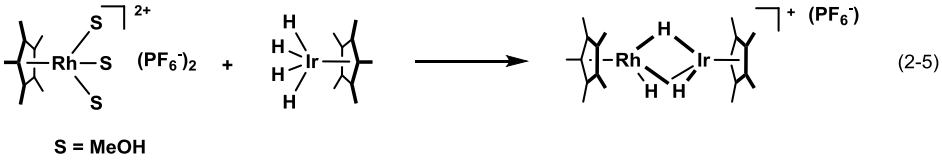
[3] Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 2420.
[4] Plois, M.; Hujo, W.; Grimme, S.; Schwickert, C.; Bill, E.; Bruin, D. B.; Pöttgen, R.; Wolf, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1314.
[5] Howth, O. W.;McAtree, C. H.; Moore, P.; Morris, G. E.; Alcock, N. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**,

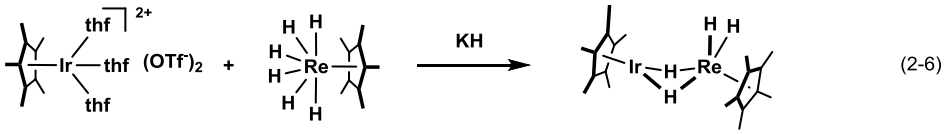
2-4[6])。



配位不飽和種とヒドリド錯体との反応　– Addition reaction –

配位不飽和種もしくは置換活性な配位子を有する錯体がヒドリド錯体に付加することで、異種金属骨格を形成する手法である。配位不飽和種の発生法が問題となるが、島は置換活性な MeOH 配位子を有する $[Cp^*Rh(MeOH)_3][PF_6]_2$ と Cp^*IrH_4 との反応により、高選択的に $[(Cp^*Rh)(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3][PF_6]$ を合成している (eq. 2-5)。[7] また、$[Cp^*Ir(THF)_3][TfO]_2$ (TfO^- = $CF_3SO_3^-$) と Cp^*ReH_6 との反応でも、THF の脱離によって、IrRe 型テトラヒドリド錯体が生成する (eq. 2-6)。[8]

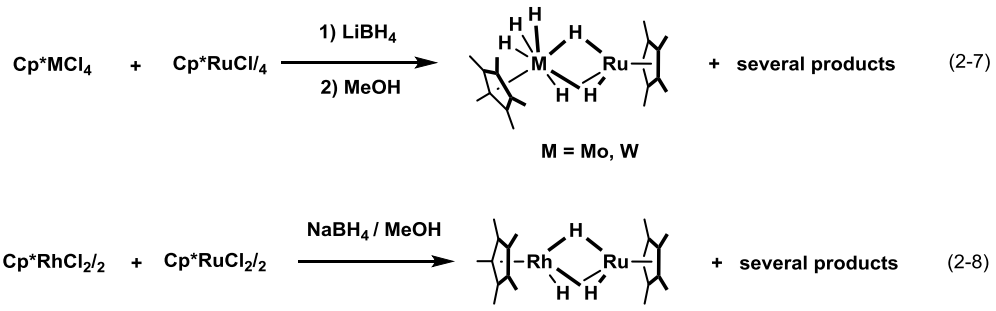




ハライド錯体とヒドリド試薬との反応　– Metal halides with hydride reagent –

ヒドリド錯体に特有の合成法として、2 種類のハライド錯体に対して直接ヒドリド試薬を作用させる合成法がある。この合成法は上記の 3 種類と比べて選択性に欠き、また核数の制御も困難である。しかし、目的の異種金属錯体に対する適切な単離方法があれば、汎用性が高く、省ステップな合成法でもある。実際に、この方法によって様々な異種金属ヒドリド錯体が合成されてきた (eq. 2-7[9], 2-8[10])。

541.
[6] Sluys, L. S.; Miller, M. M.; Kubas, G. J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2513.
[7] 島 隆則, 学位論文, 東京工業大学 (2001)
[8] 長岡 正宏, 高尾 俊郎, 鈴木 寛治, 日本化学会第 94 春季年会, 2014, 4F5-20.
[9] Shima, T.; Ito, J.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 10.
[10] 杉村 ゆみ, 修士論文, 東京工業大学 (2001)



所属研究室では上記 4 つの合成法を駆使することで、[Cp*Ru] との組み合わせとして Mo, W, Re, Os, Rh, Ir を含む二核および三核の異種金属クラスターを合成してきた (Table 2-1)。しかしながら、第一周期遷移金属を含むクラスターに関しては適切な合成法が確立されていない。その理由としては、主に適切なシントンが入手できないことが挙げられる。例えば、Cp^*ReH_6,[11] Cp^*OsH_5,[12] $Li[Cp^*OsH_4]$,[12] Cp^*IrH_4,[13] $Li[Cp^*IrH_3]$[14] といった単核のヒドリド錯体は異種金属クラスターの合成において極めて優れたシントンであるが、対応する第一周期遷移金属の単核ヒドリド錯体は知られていない。

Table 2-1.　異種金属ヒドリドクラスターの合成法

	Complex	Method[a]	Synthetic reaction	Ref.
Mo	$(Cp^*Ru)(Cp^*Mo)(H)_6$	D	1/4 $(Cp^*Ru)_4(\mu_3\text{-}Cl)_4$ + Cp^*MoCl_4 + $LiBH_4$	9
	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Mo)(H)_5$	B	$(Cp^*MoH_3)(\mu\text{-}H)_3RuCp^*$ + 1/2 $(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}OMe)_2$	15
W	$(Cp^*Ru)(Cp^*W)(H)_6$	D	1/4 $(Cp^*Ru)_4(\mu_3\text{-}Cl)_4$ + Cp^*WCl_4 + $LiBH_4$	9
	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*W)(H)_5$	B	$(Cp^*WH_3)(\mu\text{-}H)_3RuCp^*$ + 1/2 $(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}OMe)_2$	15
Re	$(Cp^*Ru)(Cp^*Re)(H)_5$	B	$(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H)_4$ + Cp^*ReH_6	16
	$(Cp^*Ru)(Cp^*Re)(H)_5$	C	1/4 $(Cp^*Ru)_4(\mu_3\text{-}Cl)_4$ + Cp^*ReH_6 + *n*BuLi	16
	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Re)(H)_4$	B	$(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H)_4$ + Cp^*ReH_6	16
Os	$(Cp^*Ru)(Cp^*Os)(H)_4$	A	1/4 $(Cp^*Ru)_4(\mu_3\text{-}Cl)_4$ + $Li[Cp^*OsH_4]$	12
	$(Cp^*Ru)(Cp^*Os)(H)_4$	B	1/2 $(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}OMe)_2$ + Cp^*OsH_5	12
	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Os)(H)_5$	B	$(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H)_4$ + Cp^*OsH_5	17

[11] Herrmann, W. A.; Okuda, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 1092.
[12] Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 3939.
[13] Gilbert, T. M.; Bergman, R. G. *Organometallics* **1983**, *2*, 1458.
[14] Gilbert, T. M.; Hollande, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem .Soc.* **1985**, *107*, 3508.
[15] Ito, J.; Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2006**, *25*, 1333.
[16] Ito, J.; Shima, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 2447.
[17] Kameo, H.; Shima, T.; Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 2535.

Rh	$(Cp^*Ru)(Cp^*Rh)(H)_3$	D	$(Cp^*RuCl)_2(\mu\text{-}Cl)_2 + (Cp^*RhCl)_2(\mu\text{-}Cl)_2 + NaBH_4$	10
	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(H)_4$	D	$(Cp^*RuCl)_2(\mu\text{-}Cl)_2 + (Cp^*RhCl)_2(\mu\text{-}Cl)_2 + NaBH_4$	18
Ir	$(Cp^*Ru)(Cp^*Ir)(H)_3$	A	$[Cp^*Ru(CH_3CN)_3][BF_4] + Li[Cp^*IrH_3]$	3
	$(Cp^*Ru)(Cp^*Ir)(H)_3$	A	$1/4\ (Cp^*Ru)_4(\mu_3\text{-}Cl)_4 + Li[Cp^*IrH_3]$	7
	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(H)_4$	B	$(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H)_4 + Cp^*IrH_4$	18

[a] A: Ligand substitution reaction, B: Condensation reaction, C: Addition reaction, D: Metal halides with hydride reagent

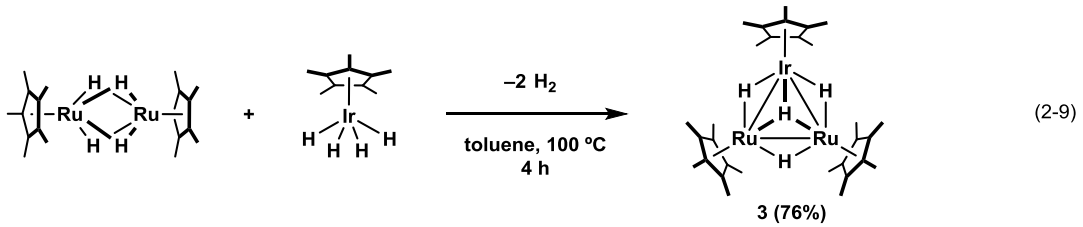
本章では適切なシントンになる Co 錯体を選択しながら、上記の 4 種類の合成法に基づいて Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**1**) の合成に取り組んだ。また、Ru_2Rh 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**2**) は既に杉村らにより合成されているが、収率および選択性に課題を残していたため、新規な合成法を開発した。また、合成した錯体 **1** を含む一連の異種金属錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*M)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**1**, M = Co; **2**, M = Rh; **3**, M = Ir) について、単結晶 X 線構造解析、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定、DFT 計算を用い、金属中心の違いに基づくクラスター反応場の性質について定量的な評価を試みた。

[18] Shima, T.; Sugimura, Y.; Suzuki, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 871.

第 2 節　Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (1) の合成

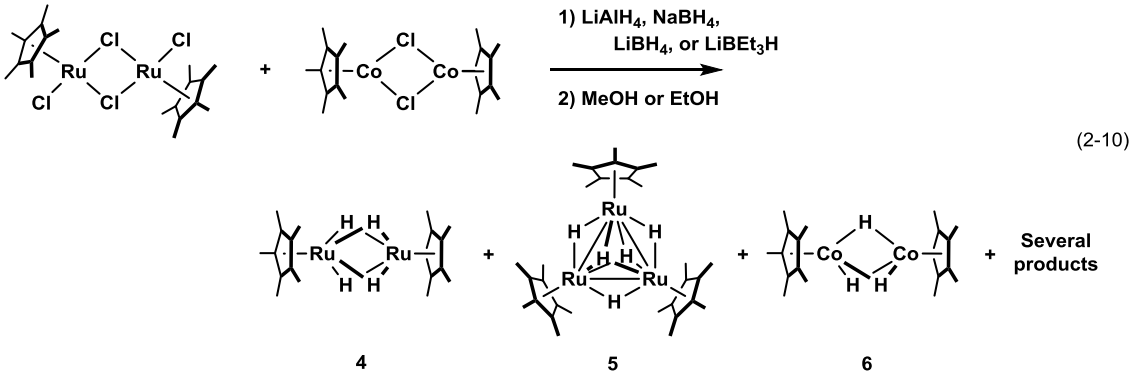
ハライド錯体とヒドリド試薬との反応による錯体 1 の合成法の検討

Table 2-1 で示したように Ru_2Ir 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**3**) は $(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H)_4$ と単核 Ir テトラヒドリド錯体 Cp^*IrH_4 との脱水素カップリング反応により合成され、Ru 種と Ir 種の混合比を調整することで、高選択的かつ良好な収率で錯体 **3** が得られる (eq. 2-9)。[18] しかしながら、Cp^*CoH_4 のような単核の Co ヒドリド錯体は存在しないため、錯体 **1** を脱水素カップリング反応によって合成することはできない。そこで、容易に合成できるクロライド錯体 $(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}Cl)_2$[19] をシントンとしてヒドリド試薬との反応を検討した。



(2-9)

$(Cp^*RuCl)_2(\mu\text{-}Cl)_2$[20] および $(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ の THF 溶液に対して、各種ヒドリド試薬を添加することで錯体 **1** の合成を試みた (eq. 2-10)。しかしながら、ヒドリド試薬の種類 ($LiAlH_4$, $NaBH_4$, $LiBH_4$, $LiBEt_3H$)、クロライド錯体の混合比およびクエンチの条件等について種々検討したが、錯体 **1** の生成は観察されなかった。いずれの条件でも $(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H)_4$ (**4**),[21] $(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)_2$ (**5**),[22] $(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}H)_3$ (**6**) [23] 等を含む混合物が得られた。

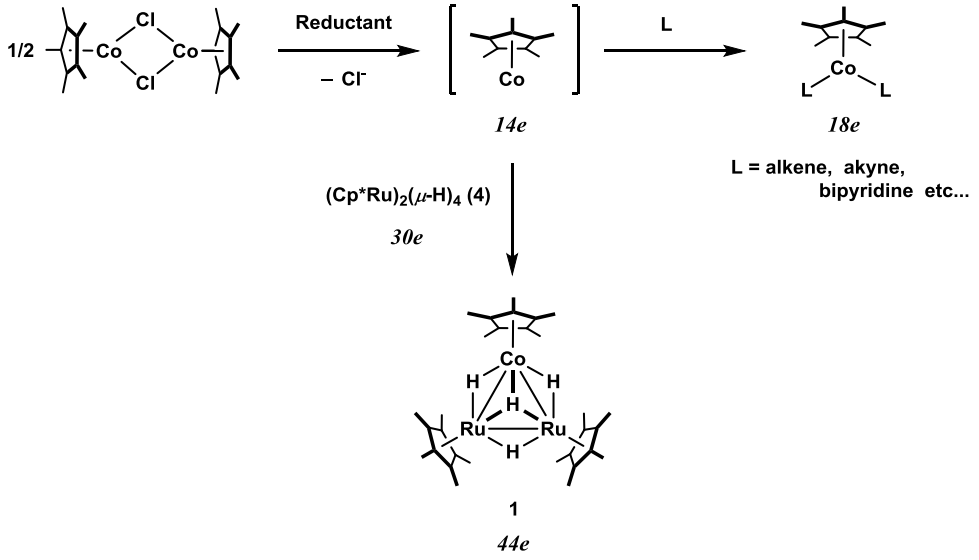


(2-10)

[19] (a) Halbert, T. R.; Leonowicz, M, E.;Maydonovich, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5101. (b) Kölle, U.; Fuss, B.; Belting, M.; Raabe, E. *Organometallics* **1986**, *5*, 980.
[20] Oshima, N.; Suzuki, H.; Moro-oka, Y. *Chem. Lett.* **1984**, 1161.
[21] Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2243.
[22] Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67.
[23] (a) Kersten, J. L.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H.; Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hop, C. E. C. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1341. (b) Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4607.

配位不飽和種とヒドリド錯体との反応による錯体 1 の合成法の検討

$(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ の 1 電子還元により生じる 14 電子の [Cp*Co] 種は容易に 2 分子の L 型配位子 (もしくは 1 分子の L_2 型配位子) と反応し、熱力学的に安定な 18 電子の Cp^*CoL_2 錯体を与えることが知られている (Scheme 2-1)。[24,25] 実際には [Cp*Co] 種は芳香族溶媒やエーテル系溶媒により安定化されていると考えられており、[26] 単離することはできないが錯体 **4** の共存下で [Cp*Co] 種を発生させれば、[Cp*Co] 種が Ru_2 骨格に付加し、錯体 **1** が得られるものと期待した。また、錯体 **1** は 44 電子錯体であり、[Cp*Co] 種は 14 電子および錯体 **4** は 30 電子であることから、電子数を考慮しても合理的な合成戦略であると思われる。



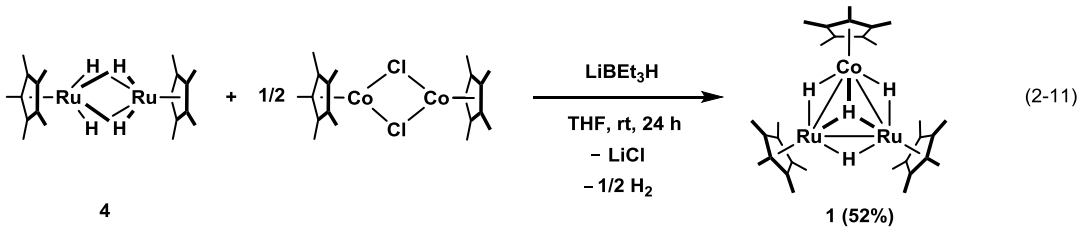
Scheme 2-1.　錯体 **1** の合成戦略

$(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ の還元剤として Li ディスパージョンを選択し、錯体 **4** の共存下で 20 時間攪拌させた。その後、アルミナカラムクロマトグラフィーにより Li 塩を除去するとともに、得られた生成物を分離し、錯体 **1** を収率 51% で得た。Li ディスパージョンと錯体 **4** は室温下では反応しないことから、Scheme 2-1 に示したような機構で錯体 **1** が生成したものと推測される。また、この反応では Ru_2Co_2 型の四核錯体等の高次に多核化した錯体の生成は観察されなかった。しかしながら、Li ディスパージョンを用いた反応は不均一な状態で進行するため、反応時間の制御が困難であり、再現性も悪いことが課題となった。

そこで、均一系反応による [Cp*Co] 種の発生について検討することにした。還元剤として Li ディスパージョンの代わりに $LiBEt_3H$ を用いたところ、再現性良く錯体 **1** が得られるこ

[24] Lenges, C. P.; White, P. S.; Marshall, W. J.; Brookhart, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 1247.
[25] (a)Kölle, U.; Khozami, F.; Fuss, B. *Angew. Chem. Int. Engl.* **1982**, *94*, 131. (b) Kölle, U.; Fuss, B. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 116. (c) Lenges, C. P.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6965. (d) Wang, W.; Inoue, S.; Enthaler, S.; Driess, M. *Angew, Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167. (e) Kaim, W.; Reinhardt, R.; Waldhör, E.; Fiedler, J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 195.
[26] Hung-Low, F.; Tye, J. W.; Chenga, S.; Bradley, C. A. *Dalton Trans*, **2012**, *41*, 8190.

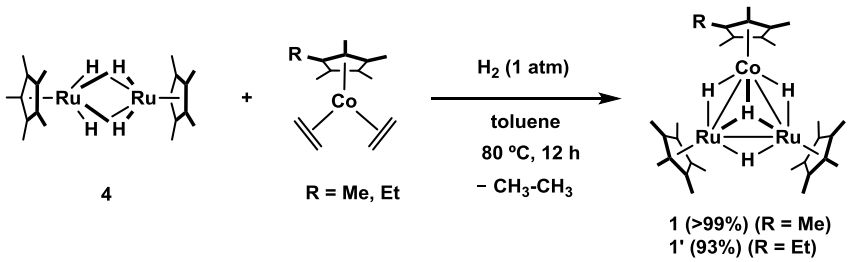
とを見出した (eq. 2-11)。



(2-11)

水素分子の生成を直接観察することはできなかったが、この反応では、$LiBEt_3H$ はヒドリド剤 (H^-) ではなく、電子的な還元剤 ($\underline{e^-}$ + 1/2 H_2) として機能しているものと推測される。実際に、$(Cp^*RuCl)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ から $(Cp^*Ru)_4(\mu\text{-}Cl)_4$ への還元反応でも $LiBEt_3H$ が用いられている。[27] eq. 2-11 による合成法では選択的に錯体 **1** が生成するものの、未反応の錯体 **4** を除くためアルミナカラムクロマトグラフィーによる精製過程が必要となる。しかし、錯体 **1** はアルミナカラム上で徐々に分解するため、収率は 52% に低下する。

$Cp^*Co(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ のエチレン配位子は置換活性であることが知られており、加熱によりエチレン配位子が脱離し、ジエンや NHC 等と容易に置換される。[24,28] 更なる収率の向上を目指し、$Cp^*Co(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ の脱エチレンを利用した [Cp*Co] 種の発生法を検討した。錯体 **4** と $Cp^*Co(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ のトルエン溶液を水素雰囲気下 80 ºC で 12 時間加熱した結果、錯体 **1** がほぼ定量的に得られた。また、Co の支持配位子を Cp** (Cp** = $\eta^5\text{-}C_5EtMe_4$) とした錯体 **1´** も収率 93% で得られた (eq. 2-12)。



(2-12)

錯体 **1** は室温下 1 気圧のエチレンと反応し、エチリジン錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}CCH_3)$ [29] を与えるが、この条件では、エチリジン錯体の生成はほとんど観察されなかった。また、錯体 **4** は完全に消費されており、$Cp^*Co(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ は [Cp*Co] 種のよい前駆体であることが明らかとなった。この反応では、水素分子の導入が重要であり、Ar 雰囲気下で反応を行うと選択性・収率の減少がみられた。NMR チューブ中で本反応を行うと、エタンが観察され、Co 上のエチレン配位子は水素化されていることが確認された。

---

[27] Fagan, P. J.; Michael, D. W.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.

[28] (a) Dzwiniel, T. L.; Stryker, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9184. (b)Perthuisot, C.; Edelbach, B. L.; Zubris, D. L.; Jones, W. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 2016. (c)Dürr, S.; Zarzycki, B.; Ertler, D.; Ivanovic-Burmazovic, I.; Radius, U. *Organometallics* **2012**, *31*, 1730.

[29] ^{1}H NMR data of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}CCH_3)$ (400 MHz, C_6D_6, rt): δ –23.62 (s, 2H, μ-*H*), –15.25 (s, 1H, μ-*H*), 1.98 (s, 30H, $C_5\mathit{Me}_5Ru$), 2.10 (s, 15H, $C_5\mathit{Me}_5Co$), 3.94 ppm (s, 3H, -CCH_3).

錯体 1 の同定

錯体 **1** は ^{1}H, ^{13}C NMR および元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **1** の分子構造については後述する。錯体 **1** の ^{1}H NMR では Co に配位した Cp* に由来するシグナルが δ 1.75 に、Ru 上の Cp* のシグナルが δ 2.02 に 1 : 2 の強度比で観測された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは –120 ºC で δ–6.12, –10.90 および –30.49 に 3 種類が 2 : 1 : 1 の強度比で観測され、それぞれ Ru–Co 間 (H_C)、Ru–Ru 間 (H_A) に架橋したもの、および三重架橋したヒドリド配位子 (H_B) であると帰属した。ヒドリド配位子間には速いサイト交換がみられ、これらのシグナルは昇温するにしたがい融合し、室温では δ–13.48 に 4H 分のシャープなシグナルを与えた。温度可変 ^{1}H NMR スペクトルを Figure 2-1 にシグナルの融合温度および縦緩和時間 (T_1) を Table 2-2 に示す。

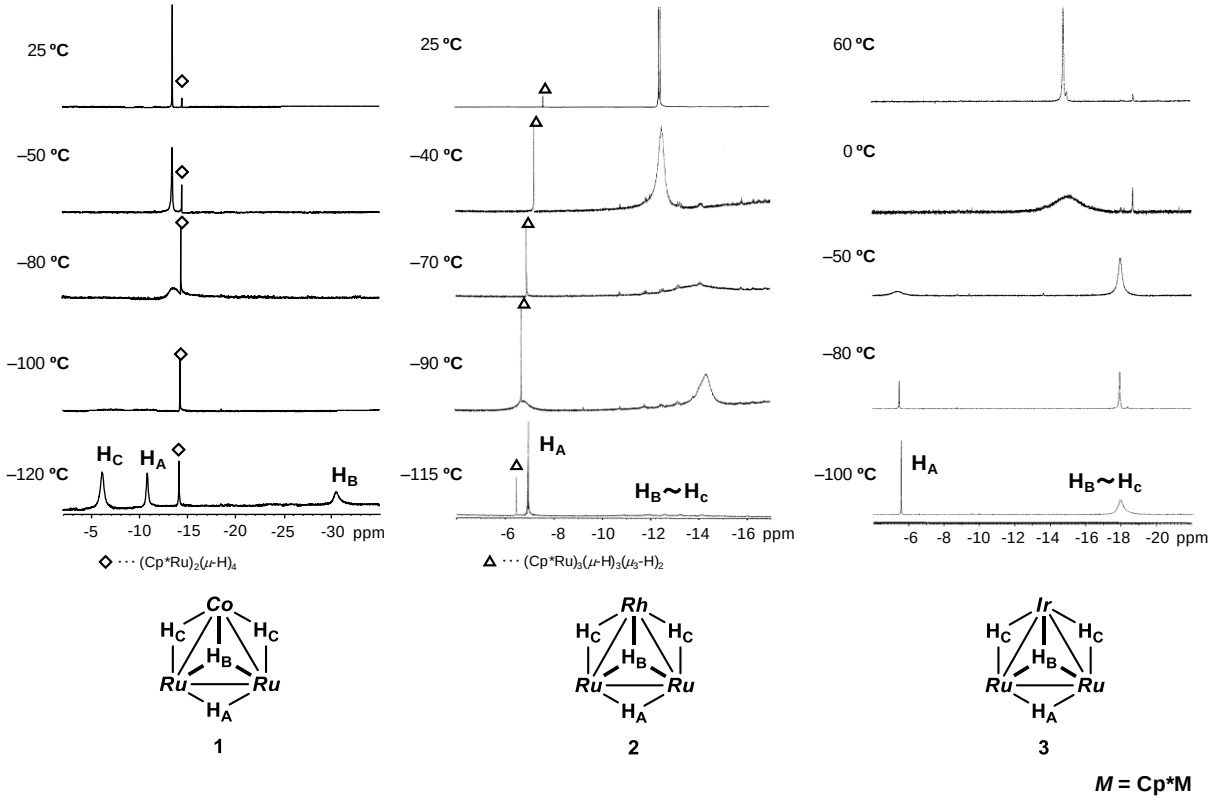


Figure 2-1.　錯体 **1**, **2**, **3** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル (ヒドリド領域)
(400 MHz, **1** : THF-d_8/toluene-d_8 = 5/1, **2**, **3** : THF-d_8)

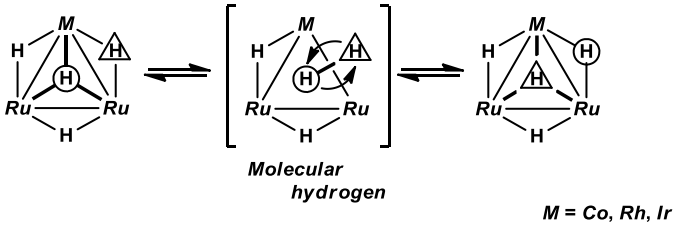
Table 2-2.　ヒドリド配位子のシグナルの融合温度および縦緩和時間

	融合温度 [ºC]	縦緩和時間 [ms]
Ru_2Co (**1**)	–100	120　(–80 ºC)
Ru_2Rh (**2**)	–80	760　(–70 °C)
Ru_2Ir (**3**)	0	560 (H_A), 790 (H_B,H_C)　(–70 ºC)

Co を Rh に置換した錯体 **2** の –115 ºC で測定したスペクトルでは δ –6.88 に観測されるシグナルは ^{103}Rh とのカップリングが観測されなかった。したがって、Ru–Ru 間に架橋した H_A と帰属した。これに基づき、錯体 **1, 3** においても比較的低磁場に観測される積分強度比 1H のシグナルを H_A と帰属した。錯体 **2, 3** では H_B, H_C のシグナルは融合したままであったが、錯体 **1** ではそれぞれが分離して観測され、積分強度比 2H のシグナルを H_C 、高磁場に観測される積分強度比 1H のシグナルを H_B と帰属した。

シグナルの融合温度は錯体 **3** から **1** にかけて低下する傾向が観察された (Table 2-2)。これは、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、ヒドリド配位子のモビリティーが向上することを意味している。このような例は Ru と 6 族金属からなる二核錯体 $(Cp^*Ru)(Cp^*M)(H)_6$ (M = Mo, W) でも観測されており、伊藤は RuMo 型ヘキサヒドリド錯体の方がヒドリド配位子のモビリティーが高いことを温度可変 ^{1}H NMR 測定により明らかにしている。[9] 金属の周期が上にいくと金属–配位子間の結合は弱くなることから、ヒドリドクラスターにおいても金属–ヒドリド間の結合が弱くなり、ヒドリド配位子のサイト交換が加速されたものと推測される。

ヒドリド配位子のシグナルの縦緩和時間 (T_1) は、水素間距離の 6 乗に比例する。したがって、ポリヒドリド錯体上で、ヒドリド配位子間の距離が短くなった場合、特に分子水素配位子が形成される場合には、縦緩和時間は大幅に減少する。一般的に、分子水素錯体のヒドリド配位子の縦緩和時間は 50 ms 以下であり、それ以上に長い縦緩和時間を有する場合は古典的ヒドリド錯体に分類される。[30] 錯体 **1, 2, 3** のヒドリド配位子のシグナルの縦緩和時間は、いずれも 100 ms 以上であり、古典的ヒドリド錯体とみなすことができる。しかし、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、縦緩和時間が減少する傾向がみられたことから、分子水素性の寄与が高まるものと推察された。この結果は、ヒドリド配位子の交換が分子状水素配位子を有する中間体を経由して進行することを示唆するものである (Scheme 2 -2)。

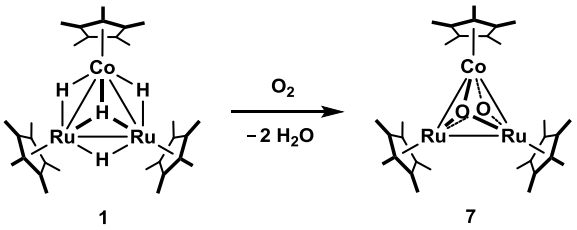


Scheme 2-2.　ヒドリド配位子のサイト交換の推定機構

–120 ºC で錯体 **1** のヒドリド配位子に由来するシグナルは 3 種類に分離して観測されるのに対して、錯体 **2, 3** では 9 族金属に結合した 3 つのヒドリド配位子のシグナルが融合したままであった。これは、錯体 **2, 3** では、H_B, H_C の化学シフトの差が対応する錯体 **1** の化学シフトの差よりも小さいことに起因するものと考えられるが、ヒドリド配位子の交換が低温限界に達していないため、断定はできない。

[30] Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and σ-Bond Complexes*; Kulwer Academic/Plenum Publishers; New York, 2001.

錯体 1 の諸性質



(2-13)

錯体 **1** は錯体 **2, 3** と同様に、水に対しては安定であったが、酸素分子に対しては不安定であった。錯体 **1** の溶液に酸素分子を導入すると溶液の色は茶褐色から緑色へと速やかに変化し、ビスオキソ錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu_3\text{-}O)_2$ (**7**)[31] が生成した (eq. 2-13)。また、この反応は固体状態でも徐々に進行することが明らかとなった。錯体 **7** は ^{1}H NMR スペクトルにより同定し、単結晶 X 線構造解析によりその構造を確認した。

錯体 **7** のジエチルエーテル溶液を室温で静置することによって得られた緑色ブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[32] 錯体 **7** の分子構造を Figure 2-2 に主な結合長を Table 2-3 に示す。錯体 **7** の分子構造では、金属中心間でのディスオーダーが存在し、分子内には O1, O2 を通る三回回転軸が存在した。そのため、詳細な結合長を明らかにすることはできなかったが、2 つのオキソ配位子がそれぞれ三重架橋していることを確認した。

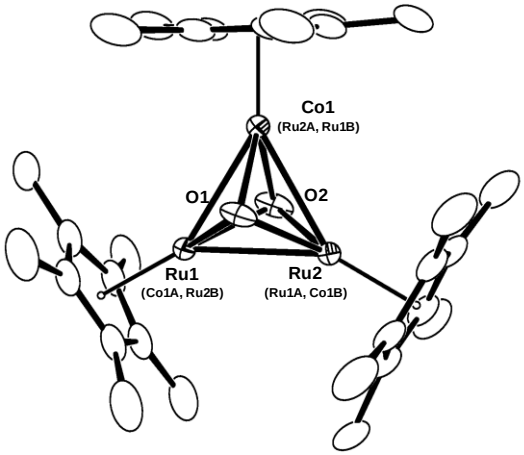


Figure 2-2.　錯体 **7** の分子構造 (30% probability)

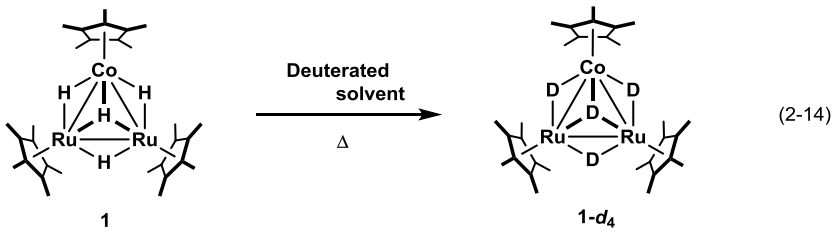
Table 2-3.　錯体 **7** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1–Co1	2.6111(7)	Ru1–O1	1.955(3)	Ru1–O2	1.972(3)

[31] ^{1}H NMR data of **7** (400 MHz, C_6D_6, rt): δ 1.63 (s, 15H, C_5Me_5Co), 1.74 ppm (s, 30H, C_5Me_5Ru).

[32] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –120 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三方晶系に属し、空間群は *R*-3 (#148) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。分子内には O1, O2 を通る三回回転軸が存在した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

錯体 **1** は熱的に安定であり、錯体 **1** の溶液を 120 ºC に加熱しても分解は観測されなかった。また、種々の重水素化溶媒中で加熱した場合、錯体 **1** のヒドリド配位子には H/D 交換反応が観察された (eq. 2-14)。各条件でのヒドリド配位子の重水素化率を Table 2-4 に示す。



1　　**1-d_4**　　(2-14)

Table. 2-4　錯体 **1** と重水素化溶媒との H/D 交換反応

Solvent	Temp.	Time	Conv.
Octane-d_{18}	100 ºC	39 h	47%
Benzene-d_6	80 ºC	45 h	99%
THF-d_8	100 ºC	96 h	9%
Acetone-d_6	80 ºC	18 h	11%
CD_3OD	rt	96 h	36%

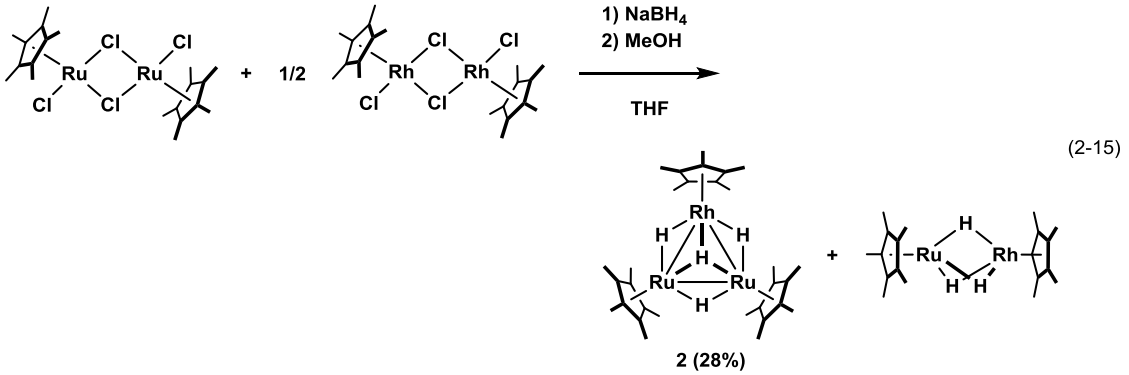
各種溶媒との H/D 交換反応は錯体 **2, 3** でも進行するが、錯体 **1** よりもやや遅い傾向がみられた。このことから、錯体 **1** では溶媒分子の取り込みと脱離が錯体 **2**, **3** よりも円滑に進行していることが示唆される。特筆すべき点は、重水素化オクタンとの H/D 交換反応であり、Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** の場合は、H/D 交換反応の進行に 140 ºC 程度の加熱を要したが、[33] 錯体 **1** は 100 ºC でも円滑に進行することが明らかとなった。錯体 **1** を重水素オクタン中で 39 時間加熱すると、錯体 **1** のヒドリド配位子は 47% が重水素化され、δ –13.56 (**1**-d_0), –13.87 (**1**-d_1), –14.21 (**1**-d_2), –14.57 (**1**-d_3) にそれぞれアイソトポマーに基づくシグナルが観察された。また、錯体 **5** と同様に、錯体 **1** と重水素化オクタンとの反応でも立体的に空いているオクタンの末端位で優先的に H/D 交換が進行することが明らかとなった。加熱前に測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、重水素化オクタンのプロトン残存ピークの積分強度は、内部と末端の比が 12 : 6 であったが、100 ºC で 39 時間加熱した後には、12 : 7 になっていることを確認した。

錯体 **1** の溶液を 120 ºC 以上の高温で加熱すると、錯体 **1** は徐々に分解し、デカメチルルテノセン Cp^*_2Ru と未同定の黒色沈殿を与えた。同様の分解反応は、同族体の錯体 **2, 3** でも確認されている。

[33] Takao, T.; Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 443.

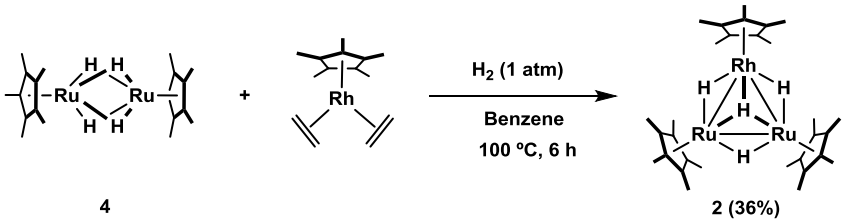
第 3 節　Ru_2Rh 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (2) の合成

錯体 **2** は $(Cp^*RuCl)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ および $(Cp^*RhCl)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ の THF 溶液に $NaBH_4$ を加えることで合成できることが、杉村、守谷により報告されている (eq. 2-15)。[18,34] しかし、この合成法は再現性が悪いことに加え、RuRh 型トリヒドリド錯体 $Cp^*Ru(\mu\text{-}H)_3RhCp^*$ が副生することが問題である。研究対象とする錯体の十分な供給ルートを確保する意味でも、錯体 **2** の高収率かつ高選択的な合成法が求められるが、Co の系と同様に Cp^*RhH_4 のような単核のヒドリド錯体は入手できず、脱水素カップリング反応を適用することはできない。そこで、錯体 **2** でも錯体 **1** の合成法に倣い、錯体 **4** と $Cp^*Rh(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ [35] との反応を検討した。



(2-15)

錯体 **4** と $Cp^*Rh(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ のベンゼン溶液に水素を導入し、100 ºC で 6 時間加熱した。生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製することで、錯体 **2** が収率 36% で得られた (eq. 2-16)。



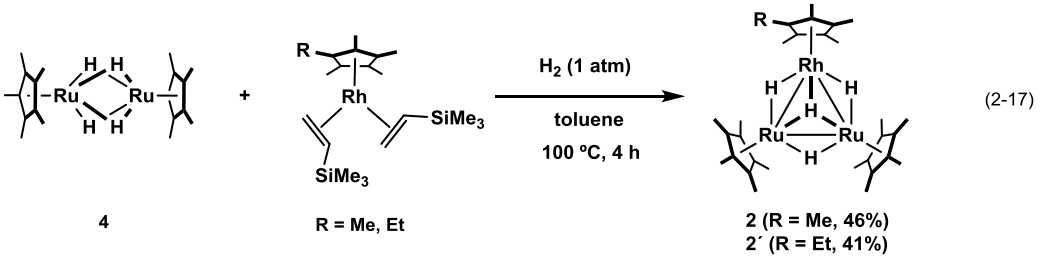
(2-16)

本反応では溶媒の選択が重要であり、ベンゼンを用いた時のみで錯体 **2** が生成し、トルエン等を用いると錯体 **2** は生成せず $(Cp^*Ru)_4(\mu\text{-}H)_6$ を含む複雑な混合物を与えた。また、水素雰囲気下で反応を行うことにより収率の向上が確認された。NMR サンプルチューブ中で本反応を行うと、$Cp^*Rh(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ のエチレン配位子は水素化され、エタンとして脱離していることが確認されたことから、水素分子が [Cp*Rh] 種の発生を促していることが示唆された。RuRh 型トリヒドリド錯体 $Cp^*Rh(\mu\text{-}H)_3RuCp^*$ の生成はまったく観察されず、反応の選択性の向上は確認されたが、錯体 **2** の収率は 36% と大幅な改善はされなかった。アルミナカラムによる精製前に測定した ^1H NMR スペクトルからは、未反応の錯体 **4** が大量に観

[34] 守谷 誠, 学位論文, 東京工業大学 (2006)
[35] Moseley, K.; Kang, J. W.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 2875.

察され、反応の転化率の低さが明らかとなった。

Brookhart は $Cp^*Rh(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ のエチレン配位子をビニルトリメチルシラン配位子に変えることで、立体的な要因によりオレフィン配位子が Rh 中心から脱離しやすくなり、外部基質との反応が円滑に進行することを報告している。[36] これに着想を得て、錯体 **2** の収率の向上を目指し、$Cp^*Rh(\eta^2\text{-}CH_2{=}CHSiMe_3)_2$ を用いた合成法を検討した。反応条件を種々検討した結果、錯体 **2** を収率 46% で得ることができた。また、同様の反応によって錯体 **2´** も 41% の収率で得られた (eq. 2-17)。



(2-17)

Co を含む錯体 **1** の合成と比較して錯体 **2** の合成ではやや高温を要する。また、収率も Co の系では 90% 以上で錯体 **1**, **1´** を与えたが、Rh を含む錯体 **2** の合成では 50% 以下に留まった。これは、Rh とオレフィン配位子の結合が対応する Co 錯体よりも強固なため、ビニルトリメチルシランを用いても [Cp*Rh] 種が発生しにくいものと推測される。しかしながら、アルミナカラムによる精製前に測定した ^{1}H NMR スペクトルからは、錯体 **2**, **2´** はともに 60–70% 程度の NMR 収率で生成していることが確認された。そのため、単離収率が 50% 以下まで低下する原因は、錯体 **2**, **2´** がアルミナカラム上で徐々に分解するためであることが明らかとなった。この合成反応でも、RuRh 型トリヒドリド錯体 $Cp^*Rh(\mu\text{-}H)_3RuCp^*$ の生成はまったく観察されなかったことから、錯体 **2**, **2´** の選択性は改善されたものの、最適な分離・精製法を見出すには至らなかった。

錯体 **2** および **2´** は既に杉村によって同定されている。今回、新規合成法で得られた錯体 **2**, **2´** の ^{1}H NMR スペクトルは既報のそれと一致することを確認した。[37] また、錯体 **2** の分子構造については後述する。

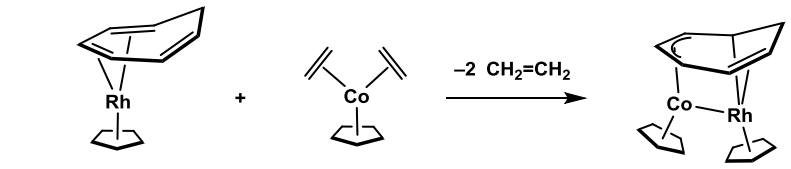
オレフィン配位子の脱離を利用して異種金属錯体を合成する方法は、既にいくつか報告されているが、[38] ヒドリド錯体に関するものは知られていなかった (eq. 2-18,[38a] 2-19[38b])。今回、錯体 **1**, **2** の合成を通して、これらの手法がヒドリド種との反応にも適用でき、高選択的に異種金属骨格を構築できることを新たに見出した。

---

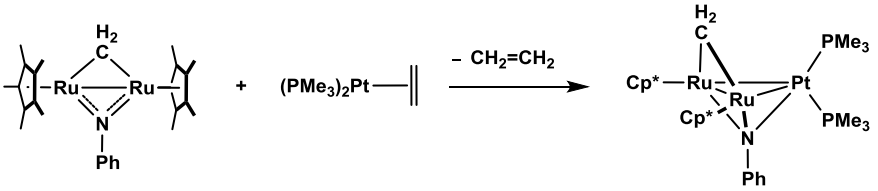
[36] (a) Lenges, C. P.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4385. (b) Lenges, C. P.; Brookhart, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3533.

[37] ^{1}H NMR data of **2** (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −11.98 (d, J_{RhH} = 26.8 Hz, 4H, μ-*H*), 1.79 (s, 15H, C_5Me_5Rh), 2.02 ppm (s, 30H, C_5Me_5Ru). ^{1}H NMR data of **2´**: (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −11.93 (d, J_{RhH} = 26.8 Hz, 4H, μ-*H*), 0.95 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, CH_3CH_2-), 1.77 (s, 6H, C_5Me_4EtRh), 1.89 (s, 6H, C_5Me_4EtRh), 2.02 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 2.33 ppm (q, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH_3CH_2-).

[38] (a) Wadepohl, H.; Galm, W.; Wolf, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 193. (b) Takemoto, S.; Morita, H.; Kamikawa, K.; Matsuzaka, H. *Chem. Commun.* **2006,** 1328. (c) Herrmann, W. A.; Barnes, C.; Zahn, T.; Ziegler, M. L. *Organometallics* **1985**, *4*, 172. (d) Barnes, C. E.; Dail, M. R.; Orvis, J. A. *Organometallics* **1990**, *9*, 1021. (e) Boag, N. M.; Green, M.; Mills, R. M.; Pain, G. N.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1171.


Rh
+
Co
–2 CH2=CH2
Co
Rh

(2-18)


H2
C
Ru
Ru
N
Ph
+
(PMe3)2Pt
– CH2=CH2
H2
C
PMe3
Cp*
Ru
Pt
Ru
Cp*
PMe3
N
Ph

(2-19)

第 4 節　錯体 1, 2, 3 の分子構造の比較および電子的評価

単結晶 X 線構造解析

支持配位子がすべて Cp* である錯体 **1, 2, 3** は、Ru と 9 族金属との間でディスオーダーが生じ、擬 3 回回転軸を有する構造を与える。そのため、金属–金属間距離や金属と Cp* との距離などがすべて平均化されてしまい、詳細な構造解析には適さない。本論文では、金属間のディスオーダーを避け、構造に関する詳細な知見を得るため、9 族金属の支持配位子を Cp** とした錯体 **1′, 2′, 3′** の解析結果について議論する。

錯体 1′ の分子構造

錯体 **1′** のペンタン溶液を室温で静置することによって得られた黒色の板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[39] 錯体 **1′** の分子構造を Figure 2-3 に、主な結合長、結合角を Table 2-5 に示す。

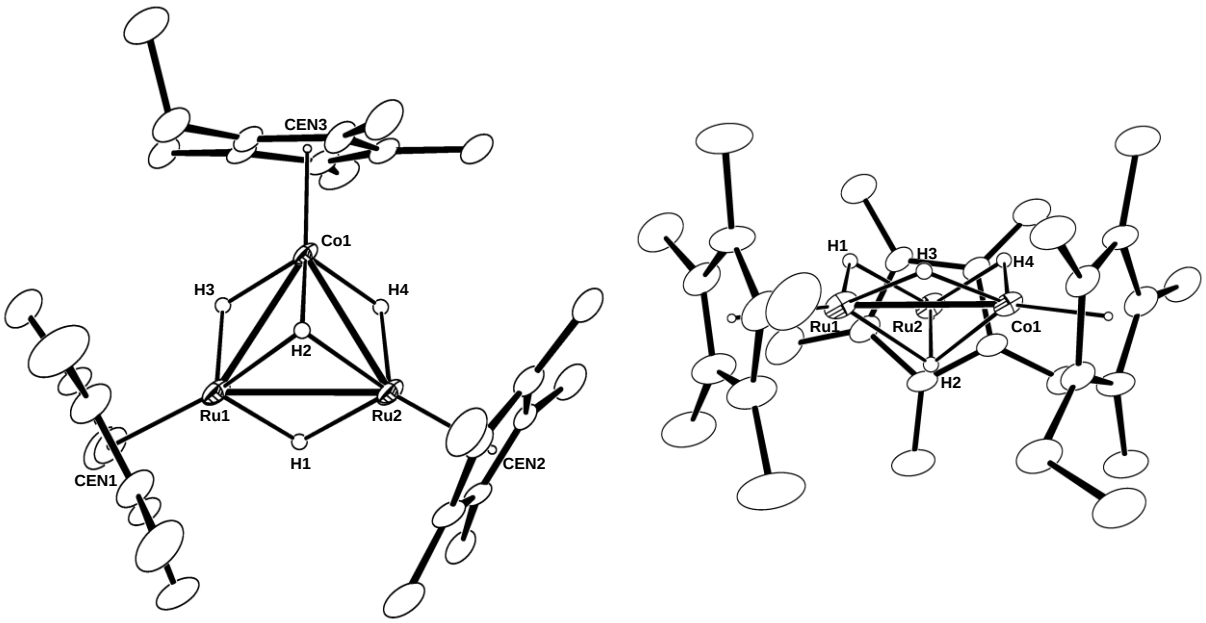


Figure 2-3. 錯体 **1′** の分子構造 (30% probability)

Table 2-5. 錯体 **1′** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.5858(9)	Ru2-Co1	2.5789(8)	Ru1-Ru2	2.6774(7)
Ru1-CEN1	1.8141	Ru2-CEN2	1.81157	Co1-CEN3	1.6924
Ru1-Co1-Ru2	62.45(2)	Co1-Ru1-Ru2	58.65(2)	Co1-Ru2-Ru1	58.90(2)

[39] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

錯体 **1′** の Ru–Ru 結合間距離は 2.6774(7) Å, Ru–Co 結合間距離は 2.5858(9), 2.5789(8) Å であり、金属コアは Ru–Ru 結合が長い二等辺三角形の構造となっていた。Ru–Co 結合間距離は共有結合半径の和 (2.59 Å) とほぼ同じであり、また、現在までに報告されている Ru–Co 間結合距離 (2.487–3.098 Å)[40] の範囲内であった。いずれの Cp* の分子面も金属コアのなす平面に対して約 4° 傾いていた。これは、二重架橋ヒドリド配位子 (H_1, H_3, H_4) との立体反発によるものであり、錯体 **2′**, **3′** および Co_3 型テトラヒドリド錯体 (Cp*Co)(μ-H)$_3$(μ_3-H) でも同様の現象が観測されている (Figure 2-4)。[23]

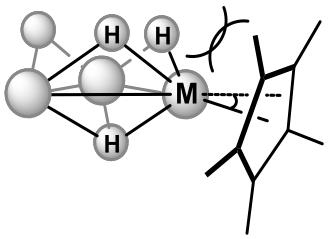


Figure 2-4. μ-H と Cp* との立体反発

錯体 2′ の分子構造

錯体 **2′** のヘプタン/THF = 5/1 溶液を –20 ºC で静置することによって得られた褐色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[41] 錯体 **2′** の分子構造を Figure 2-5 に、主な結合長、結合角を Table 2-6 に示す。

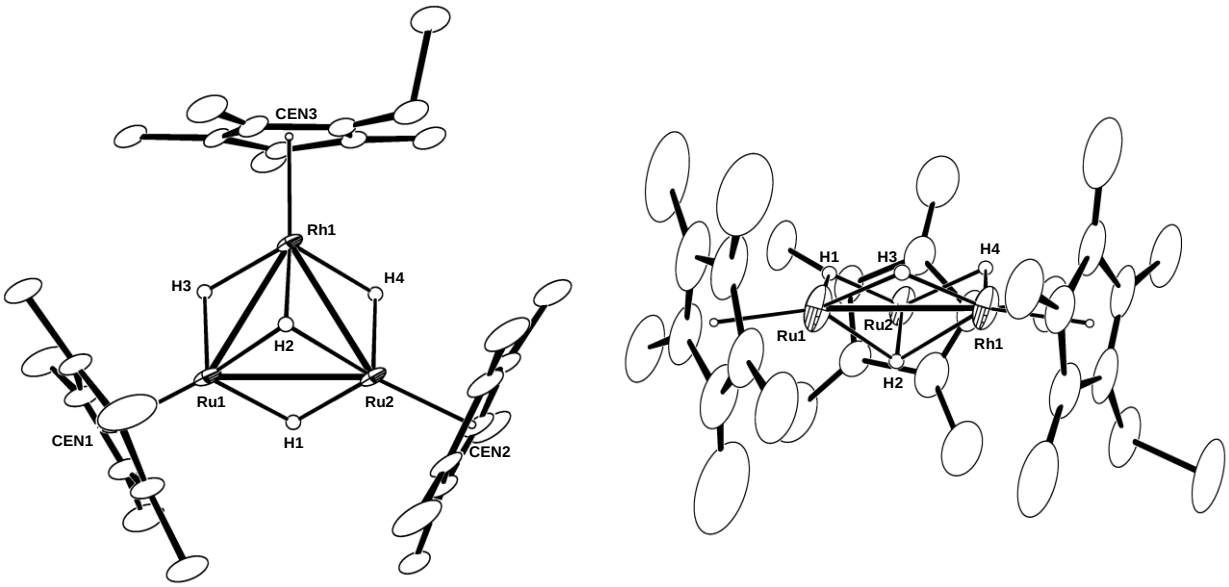


Figure 2-5. 錯体 **2′** の分子構造 (30% probability)

[40] Stractural data for 214 complexes having a Ru–Co bond(s) were obtained from Cambridge Stractural Database System Version 5.36 (November 2014 + 1 updates): Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B52*, 380.
[41] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

Table 2-6. 錯体 **2′** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.6797(5)	Ru2-Rh1	2.6788(6)	Ru1-Ru2	2.7014(5)
Ru1-CEN1	1.8070	Ru2-CEN2	1.8028	Rh1-CEN3	1.8299
Ru1-Rh1-Ru2	60.547(14)	Rh1-Ru1-Ru2	59.710(14)	Rh1-Ru2-Ru1	59.743(14)

錯体 **2′** の Ru–Ru 結合間距離は 2.7014(5) Å, Ru–Rh 結合間距離は 2.6797(5), 2.6788(6) Å であり、金属コアは錯体 **1′** と同じく Ru–Ru 結合が長い二等辺三角形となっていた。Ru–Rh 結合間距離は共有結合半径の和 (2.68 Å) と同程度であり、また、現在までに報告されている Ru–Rh 間結合距離 (2.614–3.292 Å)[42] の範囲内であった。Cp* は H_1, H_3, H_4 との立体反発のために金属コアのなす面に対して約 7° 傾いていた。

錯体 1′, 2′, 3′ の構造の比較

錯体 **3′** の分子構造は島によって既に報告されている。[18] 本研究で明らかとなった錯体 **1′**, **2′** の主な結合長と併せて Table 2-7 にまとめる。

Table 2-7. 錯体 **1′**, **2′**, **3′** の主な結合長および 9 族金属の原子半径 (Å)、^{13}C NMR スペクトルの比較

	Ru–group 9 metal	Ru–Ru	Cp^*_{CEN}–group 9 metal	Cp^*_{CEN}–Ru	Atomic radius of group 9 metal	δ_C (C_5Me_5Ru)[a]
Ru_2Co (**1′**)	2.582	2.677	1.692	1.815	1.25	84.9
Ru_2Rh (**2′**)	2.679	2.701	1.830	1.805	1.34	82.3
Ru_2Ir (**3′**)	2.695	2.738	1.833	1.794	1.36	80.4

[a] ^{13}C NMR data of **1**, **2**, **3** (100 MHz, benzene-d_6)

錯体 **1′**, **2′**, **3′** の金属コアはすべて Ru–Ru 結合が長い二等辺三角形の構造を有していた。9 族金属の周期が上にいくにしたがい、9 族金属の原子半径に応じて Ru–9 族金属間距離は短くなる傾向がみられた。さらに、錯体 **3′** から錯体 **1′** にかけて Ru–Ru 間距離も系統的に短くなっており、三核骨格全体が小さくなっていることが明らかとなった。

金属と Cp^*_{CEN} との距離は、金属の原子半径だけでなく、金属上の電子密度にも依存する。高原子価な金属中心では Cp* への逆供与が弱くなるため金属と Cp* との距離が長くなるのに対し、低原子価の金属中心は反対に Cp* との距離が短くなる。この傾向は Ru_3 型ヒドリド錯体でも観察されている (Table 2-8)。モノアニオン性テトラヒドリド錯体 $[(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)]^-$ の分子構造は明らかになっていないが、中性ペンタヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)_2$ (**5**) とモノカチオン性ヘキサヒドリド錯体 $[(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_6]^+$ の Cp^*_{CEN}–Ru の距離を比較すると、Ru 中心が相対的に低原子価な錯体 **5** の方が短くなっている。さらに、金属が低原子価になり Cp* への逆供与が増大することで、Cp* の環炭素は磁気的な遮蔽を受け、^{13}C NMR スペクトルでは Cp* の環炭素に基づくシグナルの高磁場シフ

[42] Stractural data for 129 complexes having a Ru–Rh bond(s) were obtained from Cambridge Stractural Database System Version 5.36 (November 2014 + 1 updates): Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B52*, 380.

トが顕著に観察されている。

Table 2-8.　Ru_3 型錯体の形式酸化数、主な結合長 (Å)、^{13}C NMR スペクトルの比較

	Formal charge of a Ru center	Ru–Ru	Cp^*_{CEN}–Ru	δ_C (C_5Me_5Ru)	Ref.
$[(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_6]^+$	3.3	2.706	1.841	97.8	22
$(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)_2$ (**5**)	2.7	2.750	1.810	85.7	22
$[(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)]^-$	2.0	–	–	78.1	43

Table 2-7 に示した錯体 **1′**, **2′**, **3′** の Cp^*_{CEN}–Ru は、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい系統的に長くなる様子が観察された。よって、錯体 **3′** から **1′** にかけて、含まれる Ru は徐々に高原子価状態になることが推測された。この Ru の電子状態の変化は、^{13}C NMR スペクトルからも支持されており、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、Ru に配位した Cp* の環炭素シグナルが低磁場シフトする傾向が観察された。$[(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_6]^+$ および $(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)_2$ (**5**) の Cp^*_{CEN}–Ru の結合長や Ru に配位した Cp* の環炭素の化学シフトから判断すると、錯体 **1′**, **2′**, **3′** の Ru の酸化数は +2 から +3 価であると考えられる。すなわち、9 族金属も含めた金属コア全体の電荷分布は、Figure 2-6 のように推察され、9 族金属上は周期が上がるにつれて低原子価状態となるものと考えられる。この傾向は、電気陰性度が大きい第一周期遷移金属の特徴と高原子価になりやすい第三周期遷移金属の特徴が現れたものと思われる。

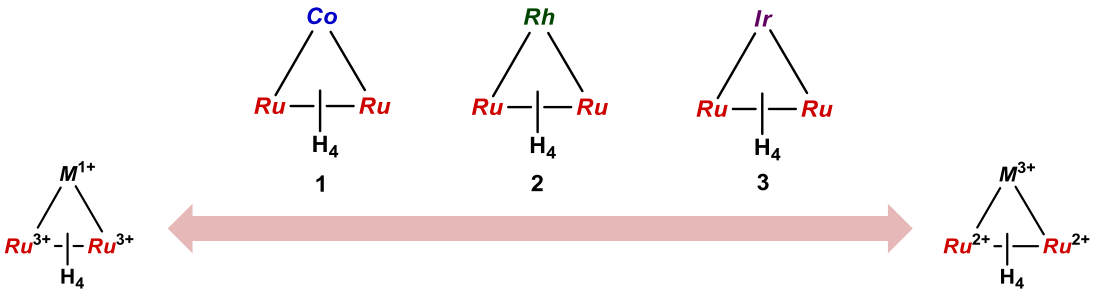


Figure 2-6.　錯体 **1**, **2**, **3** の電荷分布

密度汎関数法 (DFT) による錯体 1, 2, 3 の最適化構造および分子軌道の計算

Ru_2M 骨格 (M = Co, Rh, Ir) を形成する 9 族金属の周期による錯体の性質の差を明らかにするため、錯体 **1**, **2**, **3** の DFT 計算を行った。Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** の場合、汎関数に B3PW91[44] を用いることで、実際の構造を良く再現できることが亀尾により報告されている。[45] DFT 計算でしばしば用いられている B3LYP[46] に比べて、B3PW91 は水素結合や

[43] 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学 (2003)
[44] (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (c) Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
[45] 亀尾 肇, 学位論文, 東京工業大学 (2009)
[46] (a) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

van der Waals 力による弱い結合に対しての再現性が優れているため、ポリヒドリドクラスターにおいて良い結果を与えたものと思われる。そこで、錯体 **1**, **2**, **3** の DFT 計算でも汎関数として B3PW91 を採用した。単結晶 X 線構造解析により決定された錯体 **1´**, **2´**, **3´** の分子構造に基づいて初期構造を設定し、Gaussian 09 program[47] によって構造最適化および振動計算を行った。基底関数は金属原子が SDD、ヒドリド配位子が 6-311G(d,p)、Cp* が 6-31G(d) とした。振動計算では、計算終了後に虚数振動がないことを確認した。最適化構造を Figure 2-7 に主な結合長、結合角を Table 2-9 に示す。

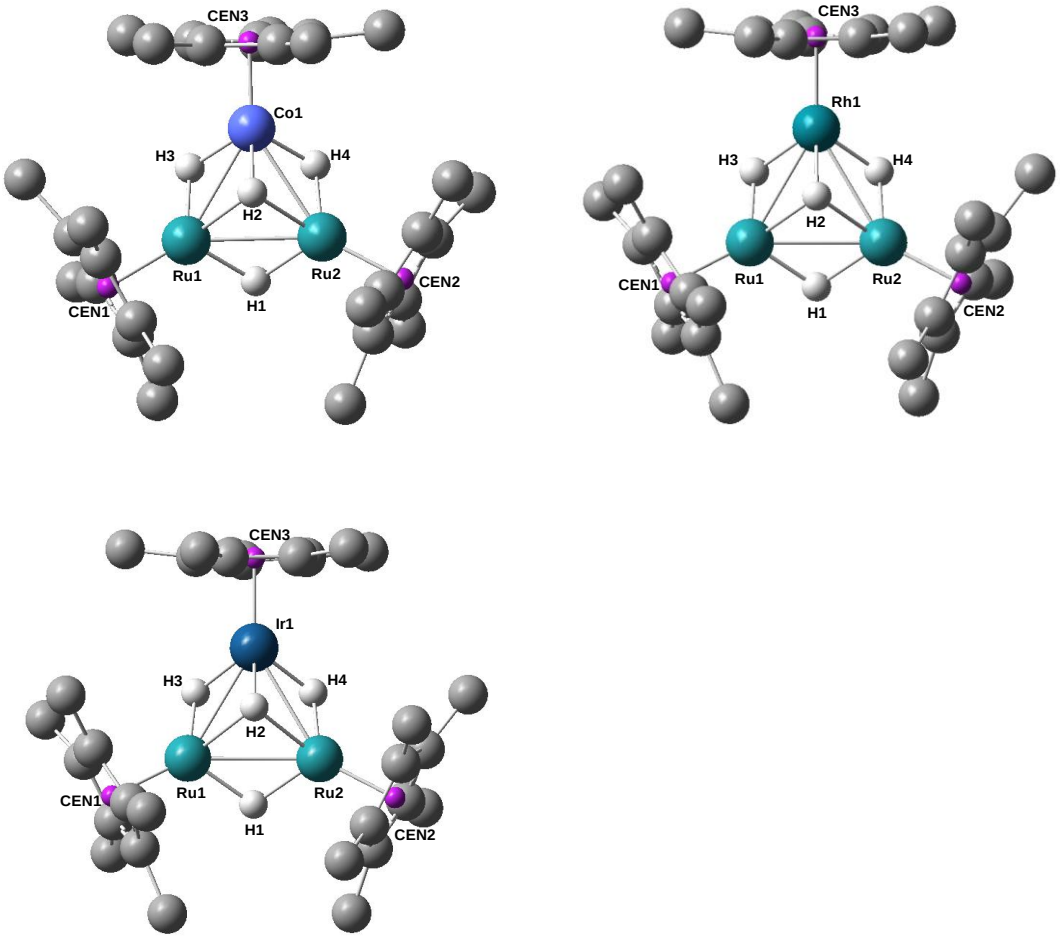


Figure 2-7.　DFT 法による **1** (左上), **2** (右上), **3** (左下) の最適化構造
(Cp* のメチル水素は省略した。)

[47] (25) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

Table 2-9.　1, 2, 3 の最適構造の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

	1 (M = Co)	**2** (M = Rh)	**3** (M = Ir)
(a) Bond Lengths (Å)			
Ru1–M1	2.5700	2.6981	2.7221
Ru2–M1	2.5701	2.6986	2.7238
Ru1–Ru2	2.6881	2.7118	2.7466
Ru1–CEN1	1.8244	1.8118	1.8042
Ru2–CEN2	1.8251	1.8110	1.8025
M1–CEN3	1.7026	1.8686	1.8742
Ru1–H1	1.7368	1.7294	1.7292
Ru1–H2	1.8846	1.9172	1.9561
Ru1–H3	1.7075	1.7445	1.7870
Ru2–H1	1.7301	1.7361	1.7358
Ru2–H2	1.8956	1.9038	1.9486
Ru2–H4	1.7106	1.7416	1.7830
M1–H2	1.7259	1.8209	1.7931
M1–H3	1.6305	1.7121	1.7043
M1–H4	1.6283	1.7149	1.7058
(b) Bond Angles (°)			
Ru(1) –M(1)–Ru(2)	63.063	60.330	60.575
M(1)–Ru(1)–Ru(2)	58.469	59.844	59.743
M(1)–Ru(2)–Ru(1)	58.467	59.826	59.682

金属–金属間結合、Cp^*_{CEN}–金属間結合は、単結晶 X 線構造解析の構造を良く再現していた。また、ヒドリド配位子も温度可変 ^{1}H NMR スペクトルや単結晶 X 線構造解析から支持されるように、二重架橋ヒドリド配子位が 3 つ、三重架橋ヒドリド配子位が 1 つ存在することを確認した。ヒドリド配位子と金属との距離は、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、すなわち三核コアが収縮するにしたがって、短くなる傾向がみられた。

錯体 **1**, **2**, **3** の HOMO–1 から LUMO+1 までの分子軌道とエネルギー準位を Figure 2-8 に示した。

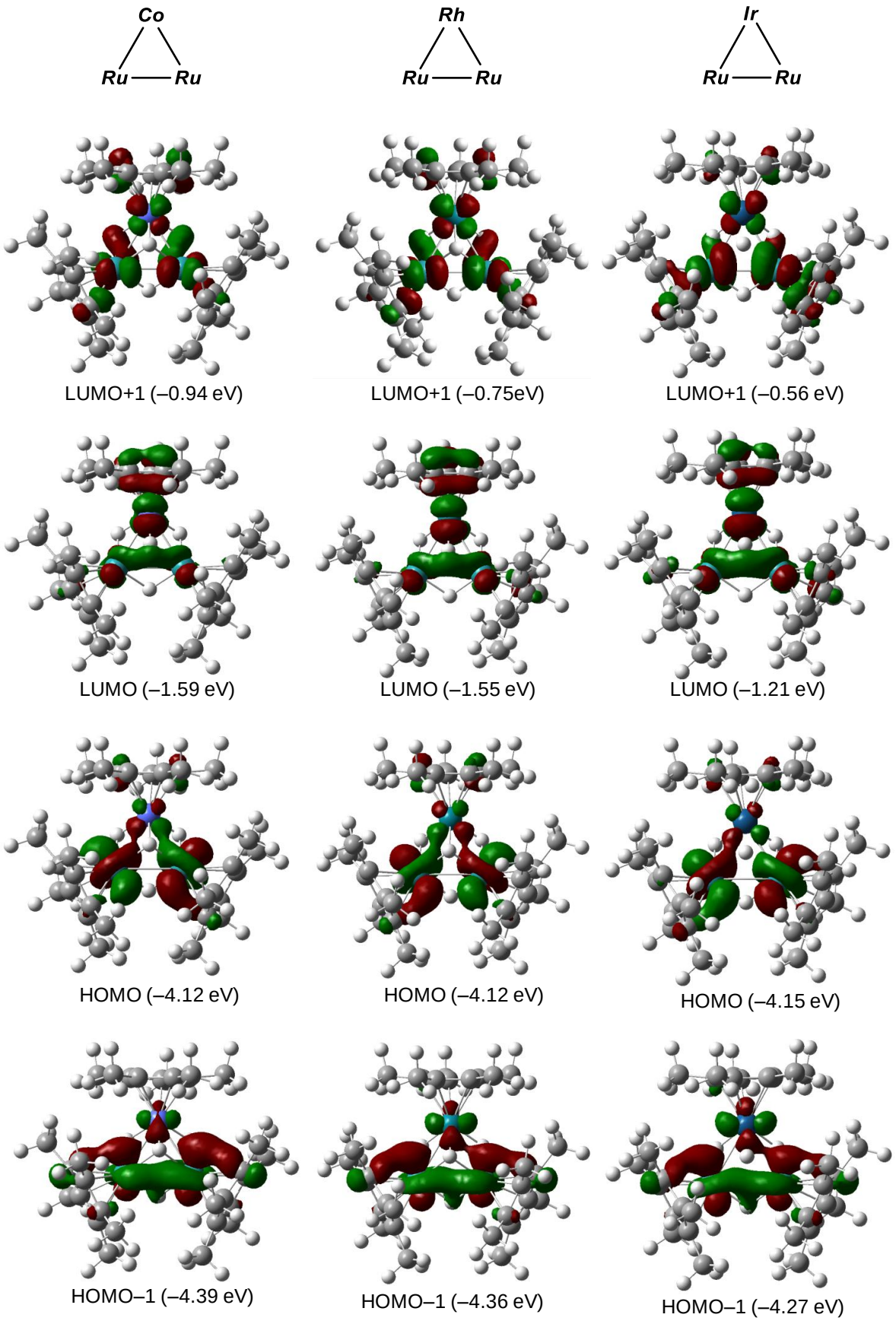


Figure 2-8.　錯体 **1**, **2**, **3** の分子軌道

錯体 **1, 2, 3** では、HOMO–1 から LUMO+1 の分子軌道の形状に大きな差は観測されなかった。HOMO はすべての金属で d_{xy} の寄与が大きく、特に Ru 上の軌道が大きく張り出していた。軌道の重なりは小さいものの、Ru–9 族金属間は結合性の相互作用がみられ、Ru–Ru 間は反結合性の相互作用が観察された。一方、LUMO はすべての金属で d_{zx} の寄与が大きく、9 族金属に配位した Cp* 上の軌道も大きく張り出していた。Ru と 9 族金属は非結合性であり、Ru–Ru 間には結合性の相互作用がみられた (Figure 2-9)。

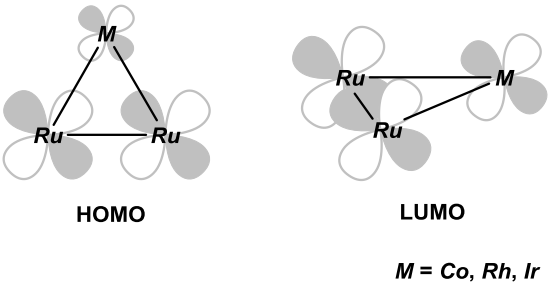


Figure 2-9. HOMO および LUMO の分子軌道の概略図

錯体 **1**, **2**, **3** の HOMO および LUMO のエネルギー準位と HOMO–LUMO ギャップを Table 2-10 に示す。HOMO のエネルギー準位はいずれの錯体も同程度であるが、LUMO は含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、低くなる傾向がみられた。結果として、HOMO–LUMO ギャップは錯体 **1** から錯体 **3** にかけて大きくなることが明らかとなった。HOMO の分子軌道は主に Ru 上に分布しており、9 族金属からの寄与は少ないが、LUMO の分子軌道は 9 族金属上にも分布している。そのため、含まれる 9 族金属の違いは、LUMO のエネルギー準位に強く反映されているものと推測される。金属の周期が下にいくにしたがい、高原子価になりやすいことから Ru_2Co(**1**) < Ru_2Rh(**2**) < Ru_2Ir (**3**) の順番で LUMO の準位が上昇したものと推測される。

Table 2-10. 錯体 **1**, **2**, **3** の HOMO および LUMO のエネルギー準位と HOMO–LUMO ギャップ

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	HOMO–LUMO gap [eV]
Ru_2Co (**1**)	–4.12	–1.59	2.533
Ru_2Rh (**2**)	–4.12	–1.55	2.572
Ru_2Ir (**3**)	–4.15	–1.21	2.942

錯体 1, 2, 3 のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

錯体 **1, 2, 3** の酸化還元挙動を明らかにするため、CV 測定を行った。サイクリックボルタモグラムを Figure 2-10 に測定結果を Table 2-11 に示す。

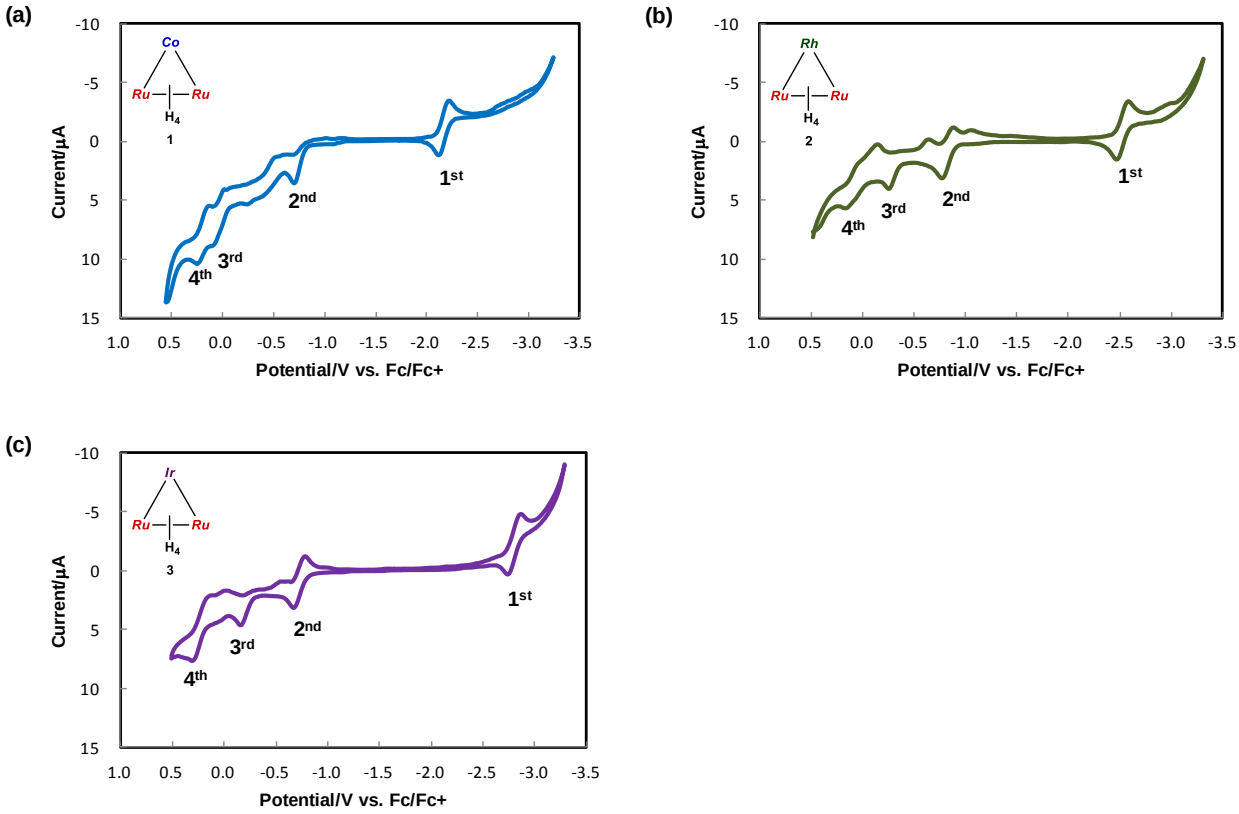


Figure 2-10. (a) 錯体 **1** (b) 錯体 **2** (c) 錯体 **3** のサイクリックボルタモグラム (測定温度 : rt, 測定溶媒 : THF, 支持電解質 : $TBAPF_6$ (0.1 M), 作用電極 : Pt, 参照電極 : Ag/Ag^+ ($TBAPF_6$ / CH_3CN), 掃引速度 : 50 mV/s)

Table 2-11. CV の測定結果

	Resting Potential [mV]	Wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{/12}$ [mV]	$\Delta E_{/p}$ [mV]	$\lvert i_{pc}\rvert/\lvert i_{pa}\rvert$	Reversibility
Ru_2Co (**1**)	–914	1st	–2125	–2029	–2077	96	1.12	reversible
		2nd	–646					irreversible
		3rd	+86					irreversible
		4th	+127	+259	+193	132	3.45	quasi-reversible
Ru_2Rh (**2**)	–857	1st	–2565	–2454	–2510	11	1.42	reversible
		2nd	–841	–735	–788	106	1.22	quasi-reversible
		3rd	–212					irreversible
		4th	+250					irreversible
Ru_2Ir (**3**)	–816	1st	–2891	–2763	–2827	128	1.30	reversible
		2nd	–727	–616	–671	111	1.11	reversible
		3rd	–171					irreversible
		4th	+107	+256	181	149	1.86	quasi-reversible

いずれの錯体でも –2～–3 V に可逆的な酸化還元波 (1st) が観察された。これらの酸化還元波は、1 電子還元体の酸化還元 ($Ru_2M^{-1/0}$) に対応しており、DFT 計算から求められた LUMO の傾向を反映し、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがって高電位側にシフトする傾向が観察された。加えて、–0.6～–0.8 V には、1 電子酸化体との酸化還元に対応する波 (2nd: $Ru_2M^{0/+1}$) がいずれの錯体でも観察されており、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがって、その可逆性が失われる傾向がみられた。$Ru_2M^{0/+1}$ の電位は、錯体 **1**, **2**, **3** を通して顕著な変化はなく、DFT 計算から求められた HOMO の傾向を再現している。E_{pc} ($Ru_2M^{-1/0}$) – E_{pc} ($Ru_2M^{0/+1}$) を比較すると Ru_2Co (**1**): 1383 mV < Ru_2Rh (**2**): 1719 mV < Ru_2Ir (**3**): 2147 mV の順に、その電位差が大きくなる。これも DFT 計算から求めた HOMO-LUMO ギャップの傾向が現れている。

錯体 **1**, **2** における 3rd, 4th で示した波は、電位の掃引幅を狭くすることで消失もしくは大きく減少する。すなわち、これらは 2nd で生じた 1 電子酸化体に基づく化学種の酸化還元が影響しているものと推測される。

亀尾は Ru と Os を含む一連の三核錯体を合成し、その CV を比較している。[45] いずれの錯体でも擬可逆な $M_3^{0/+1}$ が観察されており、含まれる Os の数が多くなるにしたがい、$M_3^{0/+1}$ の電位が徐々に低電位シフトする傾向が観察されている (Figure 2-11)。 8 族金属から成る三核錯体の HOMO の分子軌道が明らかにされていないため詳細な議論はできないが、

これらの 8 族金属から成る三核錯体でも錯体 **1**, **2**, **3** と同様にクラスターを構成している金属の周期が下にいくにつれて、酸化還元電位は低電位シフトする傾向が共通してみられた。

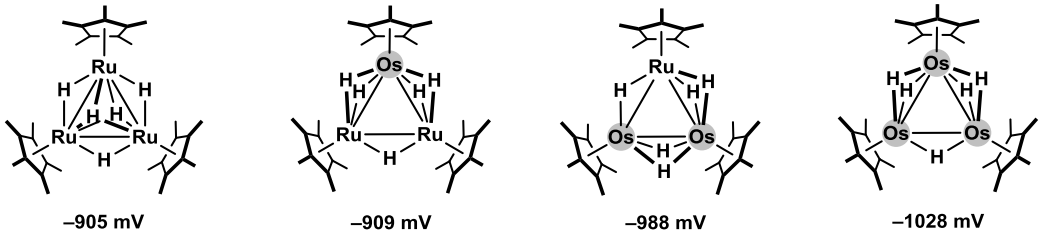
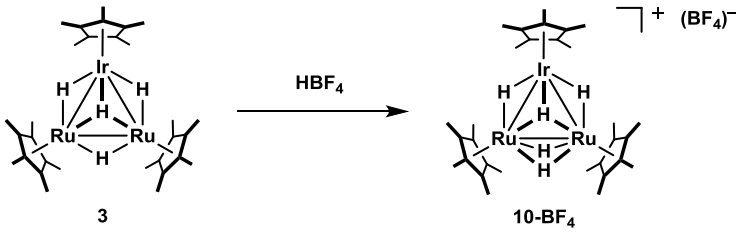


Figure 2-11.　Ru と Os をから成る一連の三核錯体とその $M_3^{0/+1}$ の電位

第 5 節　錯体 1, 2, 3 のプロトン化反応

錯体 **3** と HBF_4 との反応ではプロトン化が進行し、モノカチオン性ペンタヒドリド錯体 $[(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_4(\mu_3\text{-}H)]$ (BF_4) (**10-BF_4**) が生成する (eq. 2-20)。[7] モノカチオン性錯体 **10-BF_4** は中性錯体 **3** と比較してヒドリド配位子のモビリティーの向上が見出されている。[48] 本節では、錯体 **1, 2** のプロトン化を検討し、Ir を含む系と併せてプロトン化による構造・性質の違いを議論する。

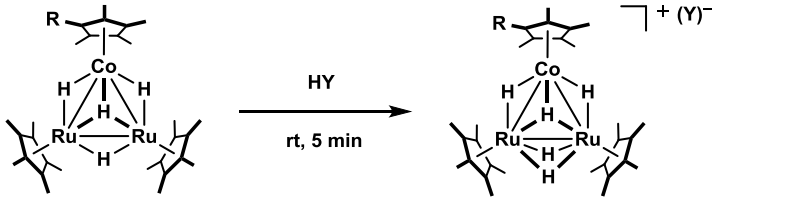


3　　10-BF_4

(2-20)

錯体 1 のプロトン化

錯体 **1**, **1´** のジエチルエーテル溶液に HBF_4 を作用させると速やかにプロトン化が進行し、カチオン性ペンタヒドリド錯体 $[(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_4(\mu_3\text{-}H)]$ (BF_4) (**8-BF_4**) および $[(Cp^*Ru)_2(Cp^{**}Co)(\mu\text{-}H)_4(\mu_3\text{-}H)]$ (BF_4) (**8´-BF_4**) が赤褐色沈殿として生成した。いずれも反応は定量的に進行し、過剰量の HBF_4 を添加してもジカチオン性錯体は得られなかった。また、HBF_4 の代わりに TfOH（$TfO^- = CF_3SO_3^-$）を作用させることで、カウンターアニオンが異なる **8-TfO**, **8´-TfO** が得られた (eq. 2-21)。



1 (R = Me)
1´ (R = Et)

8-BF_4 (R = Me, Y = BF_4), 8´-BF_4 (R = Et, Y = BF_4)
8-TfO (R = Me, Y = TfO), 8´-TfO (R = Et, Y = TfO)

(2-21)

錯体 **8-BF_4**, **8´-BF_4**, **8-TfO**, **8´-TfO** は ^1H, ^{13}C NMR により同定し、錯体 **8´-TfO** については単結晶 X 線構造解析によってその構造を明らかとした。錯体 **8-BF_4** の ^1H NMR では Co に配位した Cp* に由来するシグナルが δ1.71 に、Ru に配位した Cp* に由来するシグナルが δ2.05 に 1 : 2 の比で観測された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは δ–11.20 に 5H 分がシャープな一重線で観測され、ヒドリド配位子は速やかにサイト交換していることが明らかとなった。低温で ^1H NMR を測定したが、中性錯体 **1** とは異なり –80 ºC においても依然として 5H 分がシャープな一重線で観測された。そのため、ヒドリド配位子の架橋位置に関する情報を ^1H NMR スペクトルから得ることはできなかった。単結晶 X 線構造解析でもヒドリド配位子の位置を精密化することはできなかったが、後述する DFT 計算により上

[48] (a)ウ 貞貞, 学士論文, 東京工業大学 (2009)　(b) 牛 妍, 修士論文, 東京工業大学, (2012)

記の架橋位置であることが示唆された。また後述するように、Rh の同族体 **9** の単結晶 X 線構造解析では、上記の架橋位置にヒドリド配位子を精密化することができた。

錯体 8´-TfO の分子構造

錯体 **8´-TfO** の THF 溶液に室温下でペンタンを拡散させることによって得られた褐色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[49] 錯体 **8´-BF_4** を用いても予備的にその分子構造が確認されたが、カウンターアニオンである BF_4^- のディスオーダーを精密化させることができなかった。錯体 **8´-TfO** の分子構造を Figure 2-12 に、主な結合長、結合角を Table 2-12 に示す。

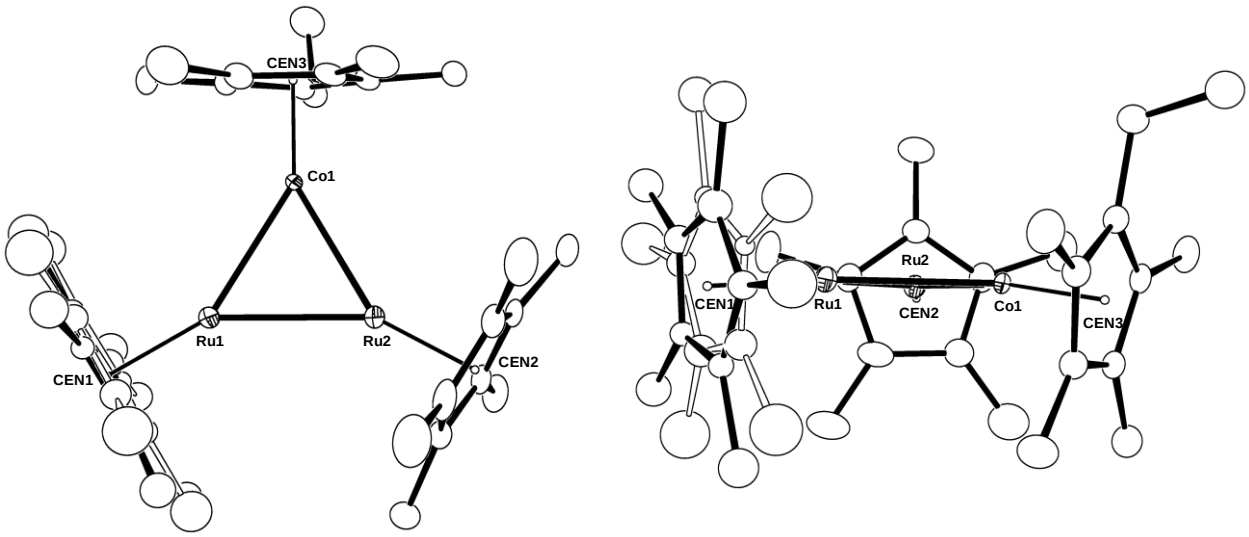


Figure 2-12.　錯体 **8´-OTf** のカチオン部の分子構造 (30% probability)

Table 2-12.　錯体 **8´-TfO** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.6255(8)	Ru2-Co1	2.6213(8)	Ru1-Ru2	2.6538(6)
Ru1-CEN1	1.8656	Ru2-CEN2	1.8248	Co1-CEN3	1.7008
Ru1-Co1-Ru2	60.77(2)	Co1-Ru1-Ru2	59.54(2)	Co1-Ru2-Ru1	59.69(2)

解析の途中では、ヒドリド配位子のピークが想定した架橋位置に観測されたが、それらの位置を精密化することはできなかった。錯体 **8´-TfO** の Ru–Ru 結合間距離は 2.6538(6) Å, Ru–Co 結合間距離は 2.6255(8), 2.6213(8) Å であり、金属コアは正三角形に近い構造をしていた。Ru に配位した Cp* のなす面と金属コアとの角度はほぼ垂直であったが、Co に配位し

[49] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。Ru1 に配位した Cp* にディスオーダーが存在し、その占有率を 70% : 30% とすることで構造を最適化した。また、1 分子の錯体に対して TfO^- アニオンが 1 分子存在していた。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、ディスオーダーしている原子以外の非水素原子を非等方性に展開した。

た Cp* では約 5º 傾いていた。これは Co の周りでは、二重架橋ヒドリド配位子が三核平面の片面にしか存在しないのに対して、Ru の周りでは、二重架橋ヒドリド配位子が三核平面の上下に存在することを強く示唆している (Figure 2-13)。

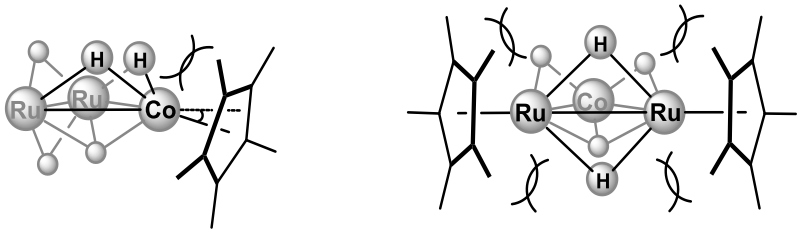


Figure 2-13.　錯体 **8′-TfO** における架橋ヒドリド配位子と Cp* との立体反発

錯体 **1′** とカチオン性錯体 **8′-TfO** の結合長を Figure 2-14 に示す。錯体 **1′** と比較して錯体 **8′-TfO** の金属コアは Ru–Co 間距離が 0.0411 Å 長くなり、また、Ru–Ru 間距離は 0.0237 Å 短くなることで二等辺三角形から正三角形に近い構造となっていた。Figure 2-8 に示したように、錯体 **1** の HOMO では Ru–Co 間は結合性の相互作用がみられ、Ru–Ru は反結合性の相互作用がみられた。そのため、プロトン化によって HOMO 電子密度が減少することで、Ru–Co 間は伸長し、Ru–Ru 間は短くなったものと思われる。

Cp* と金属との距離はいずれもプロトン化によって伸長していた。これは錯体 **1′** から錯体 **8′-TfO** になることで、金属中心の形式酸化数が増大し、Cp* への逆供与が弱くなったためだと推測される。Cp^*_{CEN}–金属間距離の伸長は特に Ru 側で大きく、主に Ru 上の電子密度の減少が示唆された。

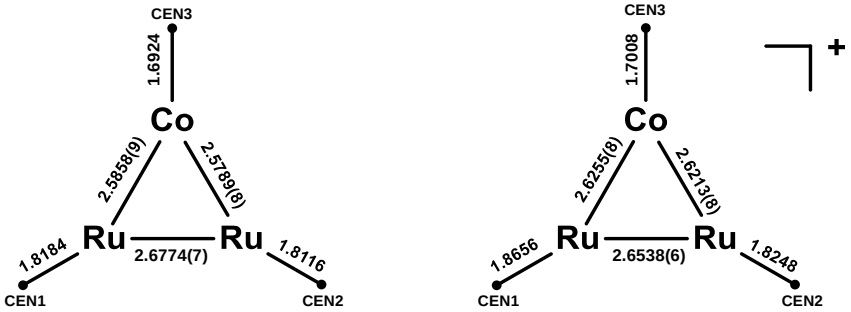
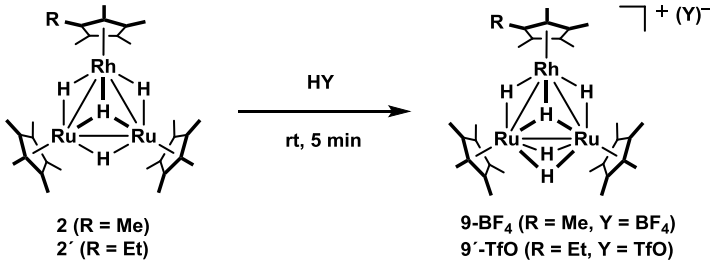


Figure 2-14.　中性錯体 **1′** (左) とカチオン性錯体 **8′-TfO** (右) の構造の比較

錯体 2 のプロトン化

錯体 **2** のジエチルエーテル溶液に HBF_4 を作用させると速やかにプロトン化が進行し、カチオン性ペンタヒドリド錯体 $[(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_4(\mu_3\text{-}H)]$ (BF_4) (**9-BF_4**) が暗緑色沈殿として生成した。また、単結晶 X 線構造解析のために、錯体 **2′** と TfOH との反応から錯体 **9′-TfO** を得た (eq. 2-22)。



(2-22)

錯体 **9-BF_4** は ^{1}H, ^{13}C NMR により同定した。錯体 **9-BF_4** の ^{1}H NMR では、Rh に配位した Cp* に基づくシグナルが δ 1.88 に Ru に配位した Cp* に基づくシグナルが δ 2.01 に積分強度 1 : 2 の比で観測された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは δ –10.70 (d, J_{RhH} = 20.8 Hz) に 5H 分が ^{103}Rh とのカップリングを伴って二重線として観測された。低温で ^{1}H NMR を測定したものの –80 ºC においても依然として 5H 分がシャープに観測され、温度可変 ^{1}H NMR からはヒドリド配位子の架橋位置に関する情報は得られなかった。しかし、^{103}Rh とヒドリド配位子とのカップリング定数 (J_{RhH}) は、中性錯体 **2** の値 (J_{RhH} = 26.8 Hz) よりもカチオン性錯体 **9-BF_4** の値 (J_{RhH} = 20.8 Hz) は小さく観測された。これはプロトン化により ^{103}Rh とカップリングしない Ru 周りのヒドリド配位子の増加を意味し、後述する単結晶 X 線構造解析や DFT 計算からもヒドリド配位子は上記の架橋位置であることが示された。

錯体 9´-TfO の分子構造

錯体 **9´-TfO** の THF 溶液に室温下でペンタンを拡散させることによって得られた暗緑色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[50] 錯体 **9´-TfO** の分子構造を Figure 2-15 に、主な結合長、結合角を Table 2-13 に示す。

[50] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。Ru1 に配位した Cp* にディスオーダーが存在し、その占有率を 52% : 48% とすることで構造を最適化した。また、1 分子の錯体に対して TfO^- アニオンが 1 分子存在していた。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、ディスオーダーしている原子以外の非水素原子を非等方性に展開した。

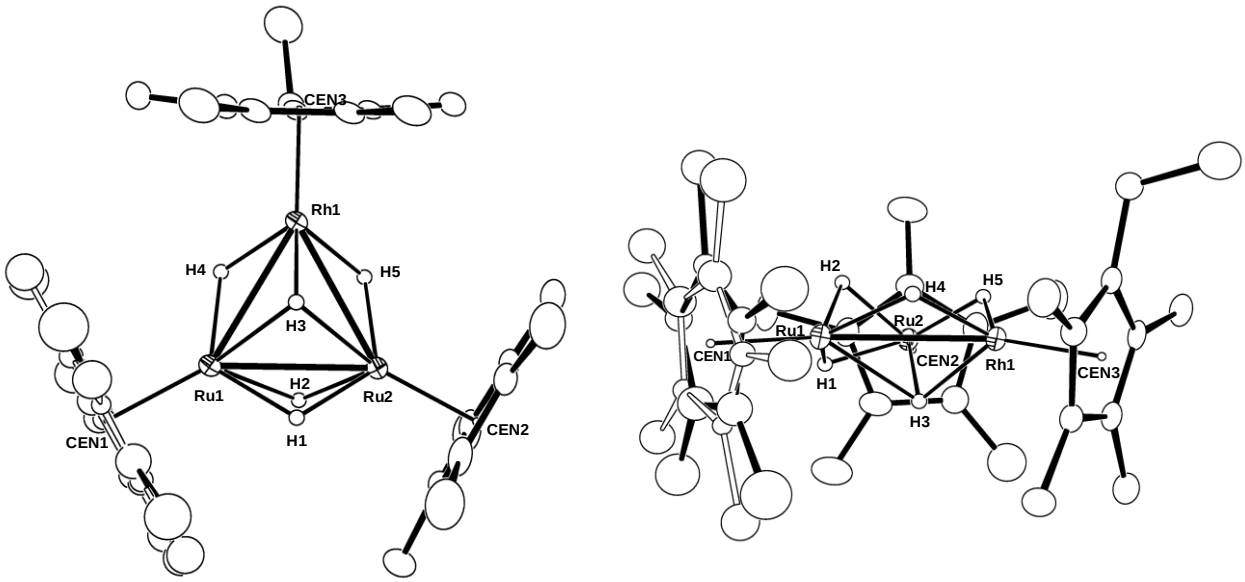


Figure 2-15.　錯体 **9′-TfO** のカチオン部の分子構造 (30% probability)

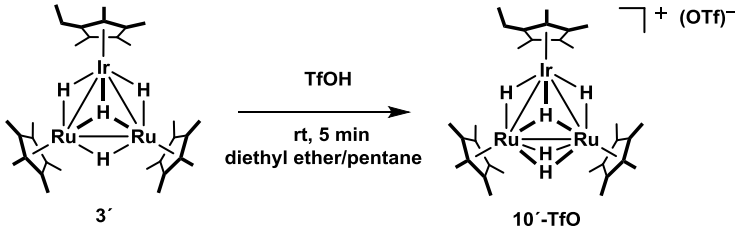
Table 2-13.　錯体 **9′-TfO** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.7216(6)	Ru2-Rh1	2.7243(6)	Ru1-Ru2	2.6728(6)
Ru1-CEN1	1.8269	Ru2-CEN2	1.8213	Rh1-CEN3	1.8258
Ru1-Rh1-Ru2	58.785(17)	Rh1-Ru1-Ru2	60.656(17)	Rh1-Ru2-Ru1	60.558(17)

ヒドリド配位子の位置も精密化することができ、Ru–Ru 間に 2 つのヒドリド配位子 (H1, H2) が存在した。錯体 **9′-TfO** の Ru–Ru 結合間距離は 2.6728(6) Å, Ru–Rh 結合間距離は 2.7216(6), 2.7243(6) Å であり、金属コアは若干 Ru–Ru 間距離が短い二等辺三角形であった。Cp* 配位子と金属コアのなす平面との角度は、Ru に配位した Cp* で約 5 °、Rh に配位した Cp* で 8 ° であり、錯体 **8′-TfO** と同様に 9 族金属上の Cp* の方がやや大きく傾いていることが明らかとなった。

錯体 10′-TfO の分子構造

前述した通り、錯体 **3** と HBF_4 との反応によりカチオン性錯体 **10-BF_4** が生成する。しかし、錯体 **10-BF_4** の単結晶 X 線構造解析では、金属間のディスオーダーにより詳細な分子構造が明らかにされていない。[7] 本研究では金属中心に基づくディスオーダーを避けるため、錯体 **3′** と TfOH との反応により錯体 **10′-TfO** を合成し (eq. 2-23)、その単結晶 X 線構造解析を行った。



(2-23)

錯体 **10´-TfO** の THF 溶液に室温下でペンタンを拡散させることによって得られた黒褐色ブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[51] 錯体 **10´-TfO** の分子構造を Figure 2-16 に、主な結合長、結合角を Table 2-14 に示す。

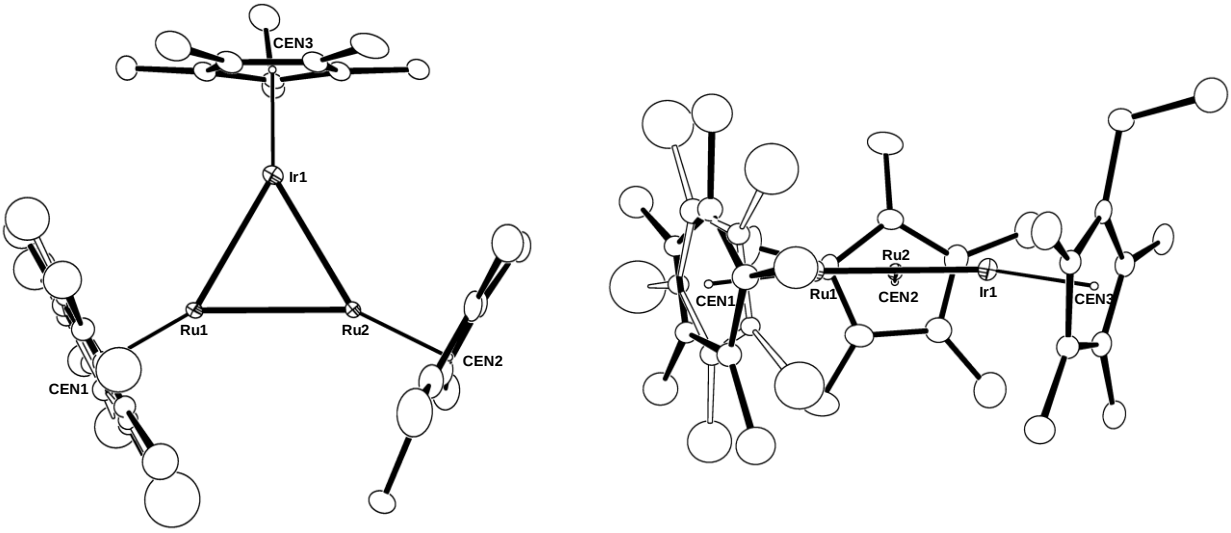


Figure 2-16.　錯体 **10´-TfO** のカチオン部の分子構造 (30% probability)

Table 2-14.　錯体 **10´-TfO** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ir1	2.7107(5)	Ru2-Ir1	2.7221(5)	Ru1-Ru2	2.6707(7)
Ru1-CEN1	1.8507	Ru2-CEN2	1.8145	Ir1-CEN3	1.8370
Ru1-Ir1-Ru2	58.890(15)	Ir1-Ru1-Ru2	60.768(15)	Ir1-Ru2-Ru1	60.342(15)

Ru–Ru 結合間距離は 2.6707(7) Å, Ru–Ir 結合間距離は 2.7107(5), 2.7221(5) Å であり、金属コアは若干 Ru–Ru 間距離が短い二等辺三角形であった。いずれの Cp* 配位子も金属コアのなす平面に対して傾いて配位しており、Ru に配位した Cp* は約 5 °、Ir に配位した Cp* は 8 ° 傾いて配位していた。また、ヒドリド配位子の位置は精密化することはできなかった。後述するが、錯体 **10-BF_4** の低温で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、ヒドリド配位子に基づくシグナルは等価に 5H 分が観察され、架橋位置に関する情報は得られていない (Figure 2-17)。

[51] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。Ru1 に配位した Cp* にディスオーダーが存在し、その占有率を 71% : 29% とすることで構造を最適化した。また、1 分子の錯体に対して TfO^- アニオンが 1 分子存在していた。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、ディスオーダーしている原子以外の非水素原子を非等方性に展開した。

錯体 8´-TfO, 9´-TfO, 10´-TfO の構造の比較

カチオン性錯体 **8´-TfO**, **9´-TfO**, **10´-TfO** の主な結合長と中性錯体 **1´**, **2´**, **3´** の主な結合長を Table 2-15 に示す。

Table 2-15. Ru_2M (M = Co, Rh, Ir) 型クラスターの結合長 (Å) および ^{13}C NMR スペクトルの比較

	Ru–group 9 metal	Ru–Ru	Cp^*_{CEN}–group 9 metal	Cp^*_{CEN}–Ru	δ_C (C_5Me_5Ru)
Ru_2Co^+ (**8´-TfO**)	2.623	2.654	1.704	1.845	95.3 [a]
Ru_2Rh^+ (**9´-TfO**)	2.723	2.673	1.826	1.824	93.9 [a]
Ru_2Ir^+ (**10´-TfO**)	2.716	2.671	1.837	1.833	94.4 [a]
Ru_2Co (**1´**)	2.582	2.677	1.692	1.815	84.9 [b]
Ru_2Rh (**2´**)	2.679	2.701	1.830	1.805	82.3 [b]
Ru_2Ir (**3´**)	2.695	2.738	1.833	1.794	80.4 [b]

[a] ^{13}C NMR data (100 M Hz, THF-d_8)　[b] ^{13}C NMR data (100 M Hz, benzene-d_6)

いずれの錯体でもプロトン化によって Ru–Ru 間距離は短くなるが Ru–9 族金属間距離は伸長する傾向が観察された。これは前述したように、錯体 **1**, **2**, **3** の HOMO では Ru–9 族金属間は軌道の重なりが小さいものの結合性の相互作用であるのに対して、Ru–Ru 間は反結合性であるためだと推測される。

また、プロトン化によって Cp^*_{CEN}–Ru 間距離が長くなる傾向がすべての錯体で観察されており、これは金属中心の酸化数の増大に起因するものと推測される。さらに、Cp* の環炭素の化学シフトは 10 ppm 以上低磁場シフトしていることからもプロトン化による金属中心の電子密度の低下が支持されている。これに対して Cp* と 9 族金属との距離には大きな変化は観察されず、Ru 中心と比較して、顕著な電子密度の変化はないものと考えられる。これは、プロトンの付加が Ru–Ru 上で進行していることを強く支持している。

錯体 8-BF_4, 9-BF_4, 10-BF_4 の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル

カチオン性錯体 **8-BF_4, 9-BF_4, 10-BF_4** のヒドリド配位子も中性錯体 **1, 2, 3** と同じくサイト交換による動的挙動が存在した。ヒドリド配位子の架橋位置を決定するために温度可変 ^{1}H NMR を測定したが、サイト交換速度が非常に速いため、ヒドリド配位子のシグナルは分離せず、架橋位置に関する情報は得られなかった (Figure 2-17)。中性錯体 **1, 2, 3** では –80 ºC においてシグナルの顕著なブロードニングもしくは分離が観測された。しかし、カチオン性錯体 **8-BF_4, 9-BF_4, 10-BF_4** では –80 ºC においてもシグナルは依然としてシャープであり、ヒドリド配位子のモビリティーの向上が明らかとなった。プロトン化によるモビリティーの向上は既に Ir を含む錯体 **10-BF_4** について報告されているが、[48] Co および Rh の系においても同様の傾向が観測された。

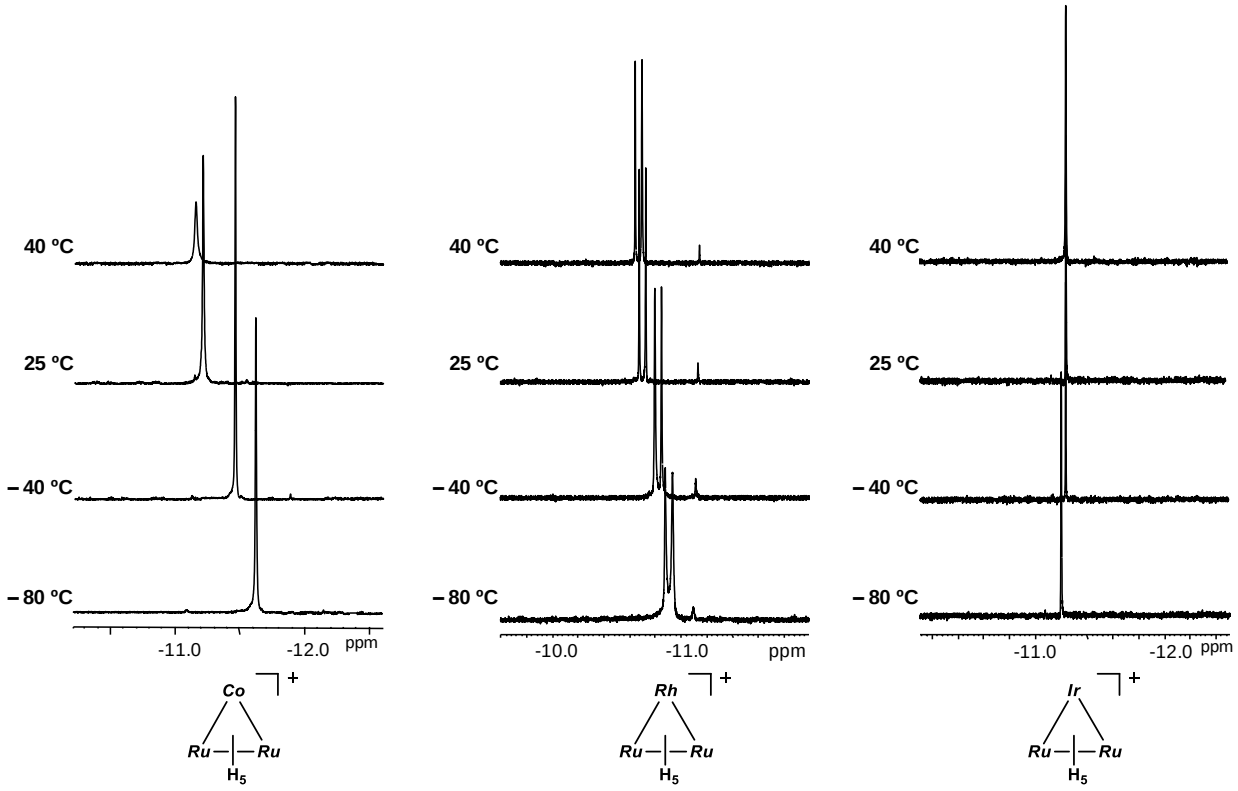


Figure 2-17.　カチオン性錯体 **8-BF_4** (左), **9-BF_4** (中), **10-BF_4** (右) の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル (400 MHz, THF-d_8) (ヒドリド領域のみ示した。)

錯体 **8-BF_4** のヒドリド配位子のシグナルは –40 ºC で最もシャープであり、それより高温では温度の上昇に伴いブロードニングする様子が観察された。これは、常磁性種との平衡によるものと推測される。すなわち、錯体 **8-BF_4** は低温では反磁性 (S = 1) であるが、昇温に伴い常磁性 (S = 3) になるものと考えられる。[52] 昇温によるシグナルのブロードニングは Rh および Ir を含む錯体 **9-BF_4, 10-BF_4** では観測されず、錯体 **8-BF_4** に特有の現象であった。

[52] 室温および液体窒素温度で錯体 **8-BF_4** の ESR を測定したが、シグナルは得られなかった。

錯体 **8-BF_4** の Cp* に由来するシグナルを Figure 2-18 に示す。–60 ºC では Ru および Co に配位した Cp* に由来するシグナルは、同程度の半値幅でシャープに観測されるが、昇温に伴い Co 上の Cp* のシグナルのみが急激にブロードニングした。さらに、80 ºC では Ru 上の Cp* のシグナルもブロードに観測された。

シグナルのブロードニングに伴い、化学シフトが大きく変化することも明らかとなった (Figure 2-19)。Ir を含む錯体 **10-BF_4** では、Cp* の化学シフトがほとんど変化していないが、Co を含む錯体 **8-BF_4** では、シグナルのブロードニングに伴い化学シフトが大きく変化する様子が観察された。

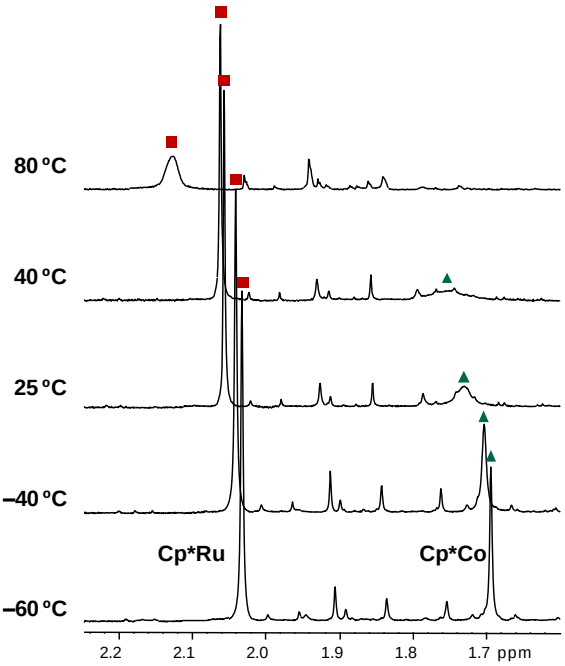


Figure 2-18.　錯体 **8-BF_4** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル (400 MHz, THF-d_8)

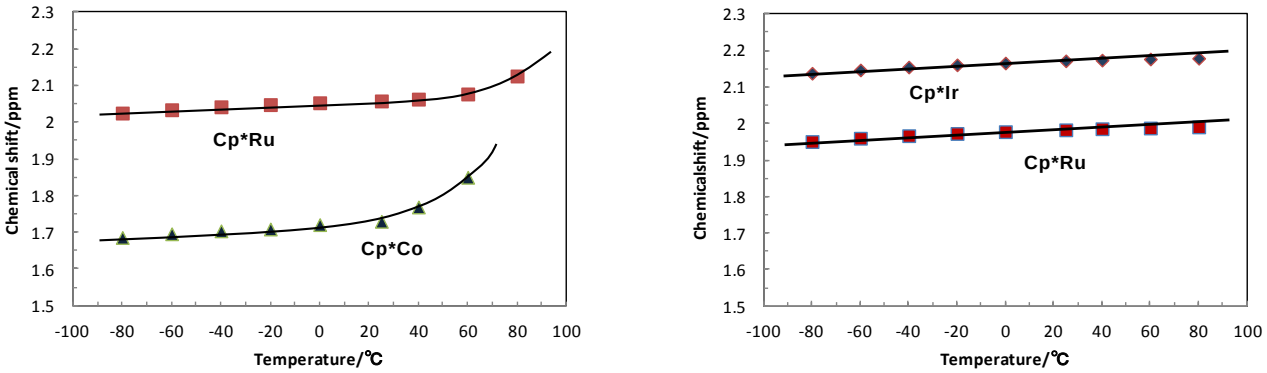
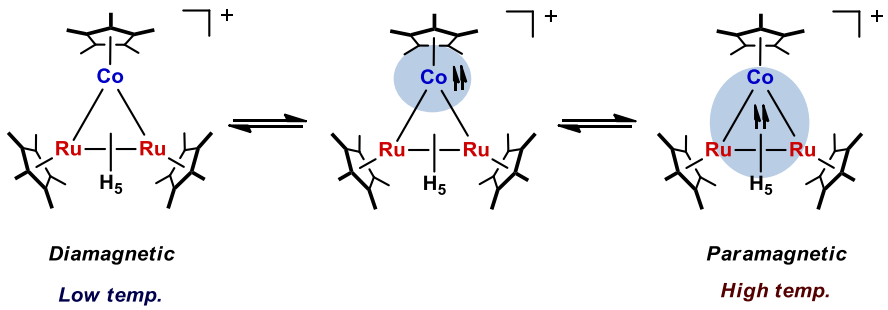


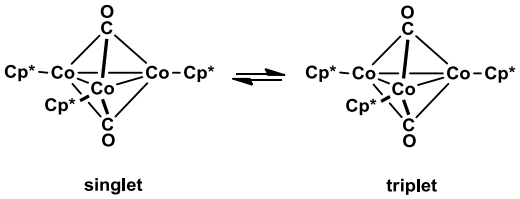
Figure 2-19.　錯体 **8-BF_4** (左) と錯体 **10-BF_4** (右) の Cp* の化学シフト (^{1}H NMR, 400 MHz, THF-d_8)

シグナルのブロードニングや化学シフトの大きな変化は Co に配位した Cp* で顕著なことから、不対電子は Co 上で生じるものと推測される。すなわち、低温では反磁性であった錯体 **8-BF_4** は、昇温により Co 上で不対電子が生じることで常磁性となり、更に高温になることで不対電子がクラスター全体に非局在化するものと推測される (Scheme 2-3)。また、錯体 **8-BF_4** は熱的に不安定であり、80 ºC 以上では分解し、複数の常磁性錯体を与えた。



Scheme 2-3.　錯体 **8-BF$_4$** のスピンの異性化

スピンの異性化は Co_3 型ジカルボニル錯体 $(Cp^*Co)_3(\mu_3\text{-}CO)_2$ でも報告されている。[53] この錯体は低温では一重項状態であるが、昇温に伴い三重項状態との平衡が存在する。Cp* に由来するシグナルの化学シフトは温度が上昇するにつれて、すなわち、磁化率が増加するに伴い大きく変化する様子が観察されている。一方、同族体である Rh_3 型ジカルボニル錯体 $(Cp^*Rh)_3(\mu_3\text{-}CO)_2$ では一重項状態しか観測されていない。また、小嶋、永井は Fe_2Ir 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Fe)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ のスピンの異性化について報告している。[54] 錯体 **8-BF$_4$** と同様に昇温に伴って Cp* の化学シフトが顕著に変化し、特に Fe 上の Cp* の変化の方が大きく変化することが観察されている。



Scheme 2-4.　Co_3 型クラスターのスピンの異性化

このほかにも温度による錯体のスピンの異性化は数多く報告されているが、[55] いずれも中心金属が第一周期遷移金属であることが多く、これは軌道の分裂が小さく高スピン状態になりやすい特徴が現れているものと推測される。

DFT 計算によるヒドリド配位子の架橋位置の推定

温度可変 ^{1}H NMR からはヒドリド配位子の架橋位置を明らかにすることはできなかったので、DFT 計算によって安定なヒドリド配位子の架橋位置を見積もった。錯体 **8´-TfO**, **9´-TfO**, **10´-TfO** の単結晶 X 線構造解析により決定された分子構造を基に **A**～**E** のモデルを構築し、それらを初期構造とした (Figure 2-20)。汎関数には B3PW91 を用いて Gaussian 09 program によって構造最適化、振動計算を行った。基底関数は金属原子が SDD、ヒドリド配位子が 6-311G(d,p)、Cp* が 6-31G とした。

[53] Olson, W. L.; Stacy, A. M.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7646.
[54] (a) 小嶋 貴博, 学位論文, 東京工業大学 (2005)　(b) 永井 彰信, 修士論文, 東京工業大学 (2009)
[55] See, for example (a) Bachmann, B.; Hahn, F.; Heck, J.; Wünsch, M. *Organometallics* **1989**, *8*, 2523. (b) Jones, S. C.; O'Hare, D. *Chem. Commun.* **2003**, 2208. (d) Barnes, C. E.; Dail, M. R.; Orvis, J. A. *Organometallics* **1990**, *9*, 1021.

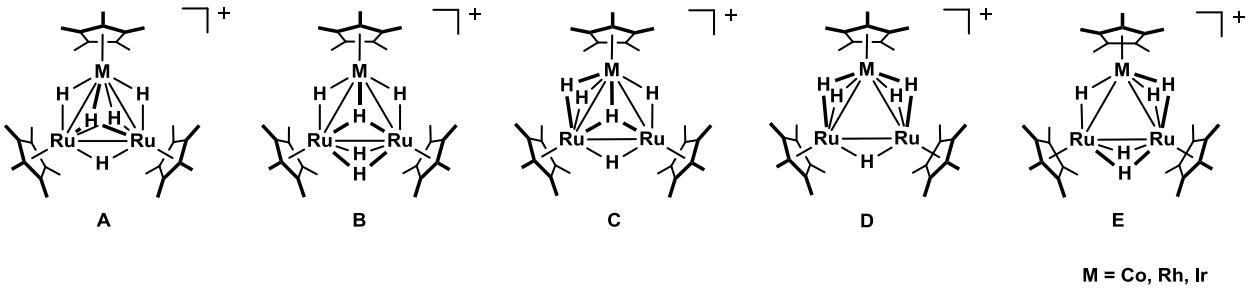
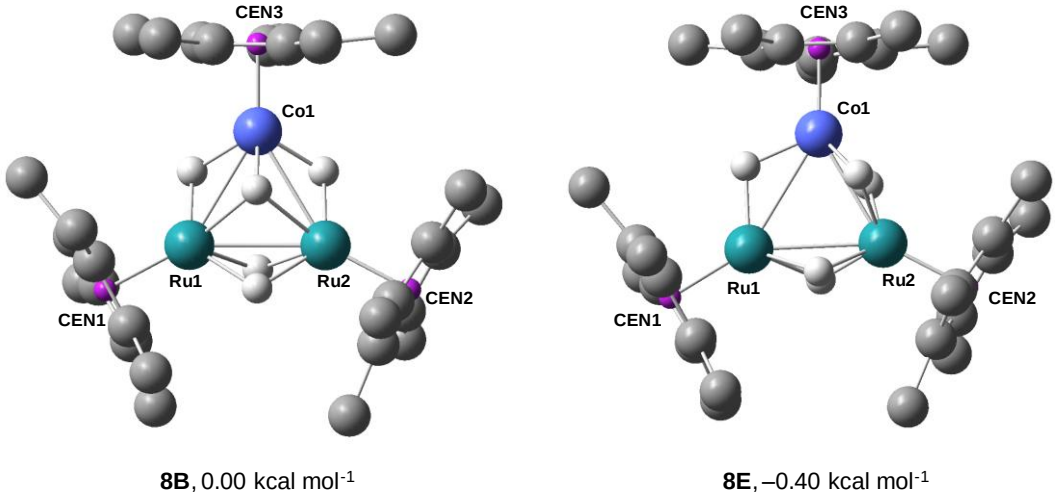


Figure 2-20 .　DFT 計算の初期構造

錯体 8 の DFT 計算

Co を含む錯体 **8** では、**8B**, **8E** が安定構造として得られた。最適化構造を Figure 2-21 に主な結合長、結合角を Table 2-16 に示す。



8B, 0.00 kcal mol^{-1}　　**8E**, –0.40 kcal mol^{-1}

Figure 2-21.　DFT 法による錯体 **8B** (左), **8E** (右) の最適化構造
錯体番号右の数値は **8B** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)
(Cp* のメチル水素は省略した。)

Table 2-16.　**8B** および **8E** の主な結合長 (Å)

	Ru1-Co1	Ru2-Co1	Ru1-Ru2	Ru1-CEN1	Ru2-CEN2	Co1-CEN3
8B	2.6048	2.6091	2.6498	1.8640	1.8628	1.7076
8E	2.7026	2.5509	2.6683	1.8442	1.8948	1.7104
8´ (X-ray)	2.6255(8)	2.6213(8)	2.6538(6)	1.8656	1.8248	1.7008

8B と **8E** のエネルギー差は僅かであることから、実際の錯体 **8** は **8B** と **8E** の平衡混合物であると考えられる。単結晶 X 線構造解析により決定された分子構造と **8B**, **8E** の構造を比較すると、**8B** の方が実際の構造を良く再現している。例えば、錯体 **8´-TfO** の分子構造では、Ru1–Co1 と Ru2–Co1 の結合長は 2.6255(8), 2.6213(8) Å とほぼ等しいが、この特徴を再現しているのは **8B** である。さらに、**8B** の Co に配位した Cp* は三核コアの平面に対して

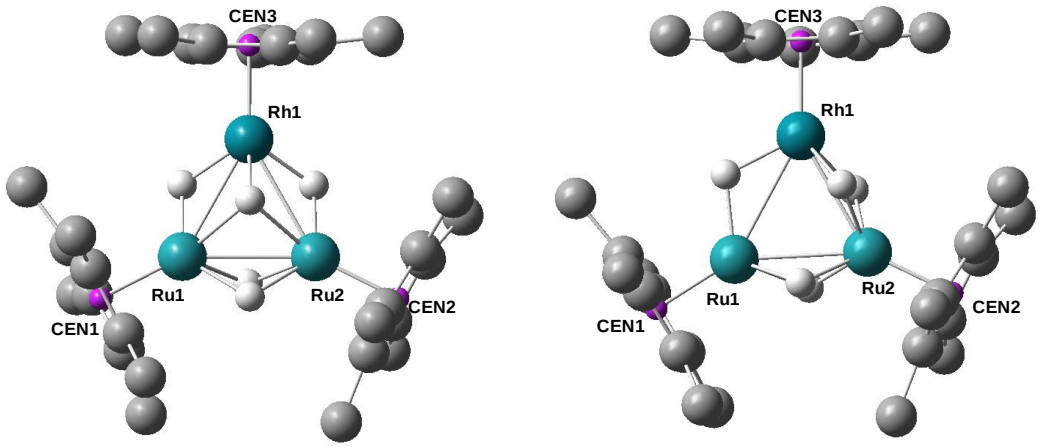
7.3 ° 傾いて配位しており、単結晶 X 線構造解析から求めた錯体 **8´-TfO** の構造でもその傾き (4.9 °) が観察されている。一方、**8E** の Co 周りでは、二重架橋ヒドリド配位子が三核平面の上下に存在するため、Cp* の傾き (1.6 °) はほとんどみられない。

DFT 計算から求められたエネルギーでは、**8E** の方が 0.40 kcal mol^{-1} 安定であることが示されたが、この差は非常に小さく、計算の誤差範囲とみなせる。実際には、**8B** の方が安定であり、そのため、単結晶 X 線構造解析においても **8B** の構造的特徴が強く反映されたものと考えられる。

また、スピン異性体を考慮し、三重項状態の計算も行ったが、構造最適化させることはできなかった。

錯体 9 の DFT 計算

Rh を含む錯体 **9** の系でも **9B**, **9E** が安定構造として得られた。最適化構造を Figure 2-22 に主な結合長、結合角を Table 2-17 に示す。



9B, 0.00 kcal mol^{-1}　　**9E**, +0.17 kcal mol^{-1}

Figure 2-22.　DFT 法による錯体 **9B** (左), **9E** (右) の最適化構造
錯体番号右の数値は **9B** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)
(Cp* のメチル水素は省略した。)

Table 2-17.　**9B** および **9E** の主な結合長 (Å)

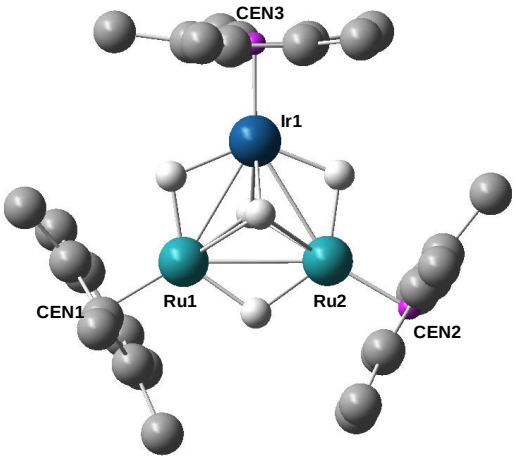
	Ru1-Rh1	Ru2-Rh1	Ru1-Ru2	Ru1-CEN1	Ru2-CEN2	Rh1-CEN3
9B	2.7267	2.7259	2.6512	1.8566	1.8563	1.8834
9E	2.7928	2.6850	2.6652	1.8436	1.8835	1.8836
9´ (X-ray)	2.7216(6)	2.7243(6)	2.6728(6)	1.8269	1.8213	1.8258

錯体 **9-BF_4** のヒドリド配位子と ^{103}Rh とのカップリング定数は、中性錯体 **2** と比較して小さい (**2**: J_{RhH} = 26.8 Hz, **9-BF_4**: J_{RhH} = 20.8 Hz)。これは、錯体 **9-BF_4** は錯体 **2** と比べて Rh 周りのヒドリド配位子の割合が減少しているためだと推測される。錯体 **2** の Rh 周りのヒド

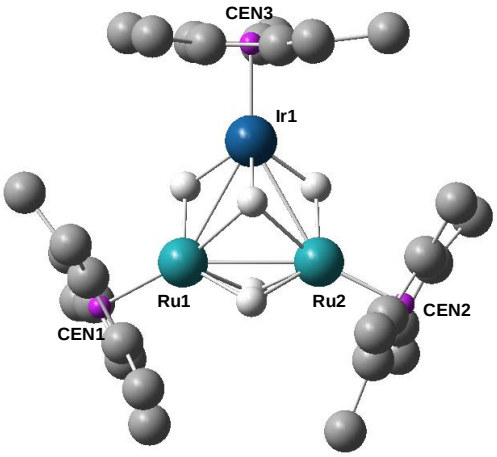
リド配位子の割合は 3/4 であるが、DFT 計算により求められた **9B**, **9E** ではいずれも 3/5 であることから、両者は合理的な構造であると考えられる。エネルギー的にも **9B** と **9E** は同程度であることから、Co の系と同様に錯体 **9** は **9B** と **9E** の平衡混合物であると推測される。しかしながら、単結晶 X 線構造解析により決定された錯体 **9´-TfO** の構造をよく再現しているのは **9B** であり、実際の系では DFT 計算から見積もられる以上に **9B** が安定であると思われる。

錯体 10 の DFT 計算

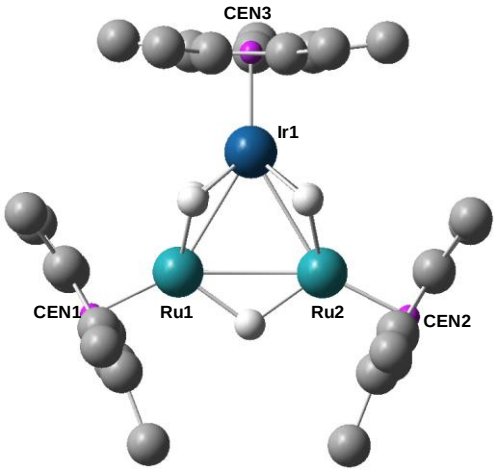
Ir を含む錯体 **10** の系では、**10B**, **10E** に加えて **10A**, **10D** でも安定構造が得られた。最適化構造を Figure 2-23 に主な結合長、結合角を Table 2-18 に示す。



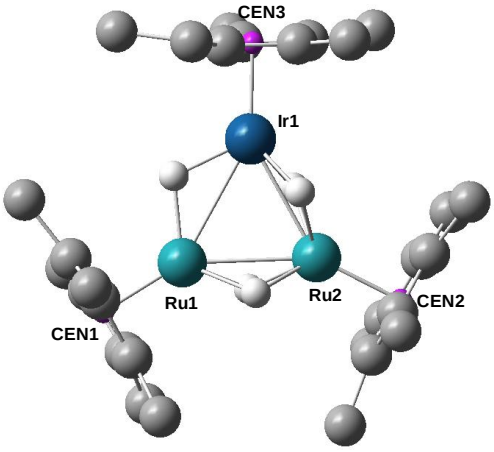
10A, +7.30 kcal mol^{-1}



10B, 0.00 kcal mol^{-1}



10D, +8.00 kcal mol^{-1}



10E, +0.06 kcal mol^{-1}

Figure 2-23.　DFT 法による錯体 **10A** (左上), **10B** (右上), **10D** (左下), **10E** (右下) の最適化構造 (Cp* のメチル水素は省略した。) 錯体番号右の数値は **10B** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)

Table 2-18.　**10A**, **10B**, **10D** および **10E** の主な結合長 (Å)

	Ru1-Ir1	Ru2-Ir1	Ru1-Ru2	Ru1-CEN1	Ru2-CEN2	Ir1-CEN3
10A	2.7191	2.7224	2.7966	1.8332	1.8336	1.8966
10B	2.7368	2.7311	2.6602	1.8525	1.8573	1.9056
10D	2.7014	2.7014	2.7719	1.8552	1.8551	1.9141
10E	2.7971	2.6942	2.6690	1.8439	1.8777	1.9061
10´ (X-ray)	2.7107(5)	2.7221(5)	2.6707(7)	1.8507	1.8145	1.8370

単結晶 X 線構造解析によって決定された分子構造を最も良く再現しているのは **10B** であるが、**10E** も同程度に安定な構造であることが示された。**10A**, **10D** は相対的に不安定ではあるが、**10B**, **10E** とのエネルギー差は決して大きくなく、それらの寄与は無視できないものと推測される。

10B, **10E** は Ru 周りにヒドリド配位子が多く存在する構造であるが、**10A**, **10D** は Ir 周りにヒドリド配位子が多く存在する。Ir を含む錯体 **10** のみで **A**, **D** が安定構造として得られた理由は、Ir が Rh, Co よりも高原子価を取りやすいためであると推測される。高周期の遷移金属の方が高原子価になりやすく、ヒドリド配位子と多くの結合をもつ傾向は Ru と Os から成る三核錯体でもみられている。亀尾は一連の三核錯体について DFT 計算を行い、最も安定なヒドリド配位子の架橋位置を決定しており (Figure 2-24)、Os は Ru よりも常に多くのヒドリド配位子と結合していることが示唆されている。[17]

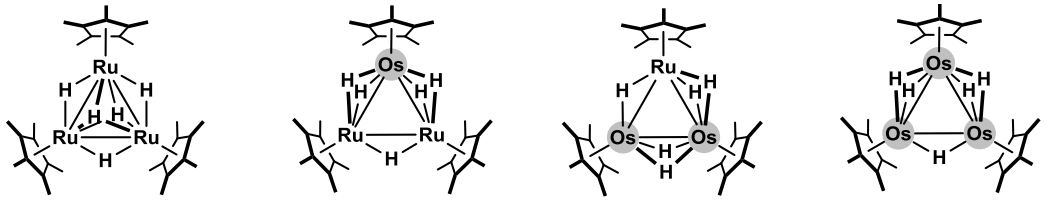


Figure 2-24.　Ru と Os から成る三核錯体のヒドリド配位子の架橋位置

第 6 節　錯体 1, 2, 3 と一酸化炭素との反応

カルボニル錯体の CO 伸縮振動は、金属中心の電子密度の増大に伴い、大きく低波数シフトすることが知られている。これは、金属からカルボニル配位子への逆供与が強まり、C–O 間の結合次数が低下するためである。そのため、同じ $[M(CO)_6]$ 型の錯体であってもカチオン性の $[Mn(CO)_6]^+$ では ν(CO) が 2090 cm^{-1} に観察されるのに対して、ジアニオン性の $[Ti(CO)_6]^{-2}$ では 1747 cm^{-1} と非常に低波数側に ν(CO) が観察されている。[56]

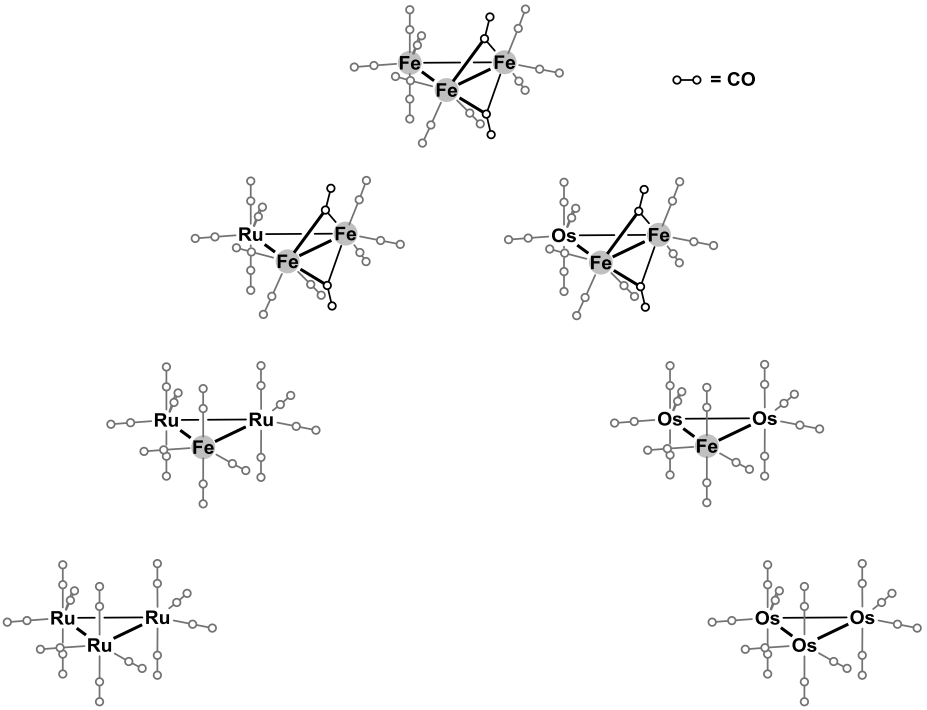


Figure 2-25.　8 族から成る三核ドデカカルボニルクラスター$M_3(CO)_{12}$ (M = Fe, Ru, Os) の分子構造

序論の Table 1-1 でも示したように、周期表の縦の変化に対して ν(CO) は、ほとんど差が観察されない ($Cr(CO)_6$: 2000 cm^{-1}, $Mo(CO)_6$: 2004 cm^{-1}, $W(CO)_6$: 1998 cm^{-1})。しかしながら、複核錯体上では金属中心の周期の違いによって、カルボニル配位子の架橋様式の変化が観察されている。例えば、一連の 8 族から成る三核ドデカカルボニルクラスター $M_3(CO)_{12}$ (M = Fe, Ru, Os) では、2 つ以上の Fe を含む場合のみ、Fe–Fe 間で架橋カルボニルが形成される (Figure 2-25)。[57] これは、第一周期遷移金属の *d* 軌道の広がりの小ささに起因すると考えられている。[58] 金属中心から架橋カルボニル配位子への逆供与の軌道相互作用の図を Figure 2-26 に示すが、2 種類の相互作用とも金属–金属間は反結合性の相互作用であることが分かる。相対的に *d* 軌道の広がりが小さい Fe では、金属–金属間が反結合性の相互作用であっ

[56] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, Fifth Edition*; Wiley, 2009.
[57] Hunstock, E.; Calhorda, M. J.; Hirva, P.; Pakkanen, T. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 4624.
[58] Braga, D.; Grepioni, F.; Byrne, J. J.; Calhorda, M. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3287.

ても Fe–Fe 間の反発は比較的小さく、カルボニル配位子が架橋できるが、Ru, Os では *d* 軌道の広がりが大きいため、金属–金属間の反発が大きく、そのため架橋配位が不安定化されるものと推測されている。

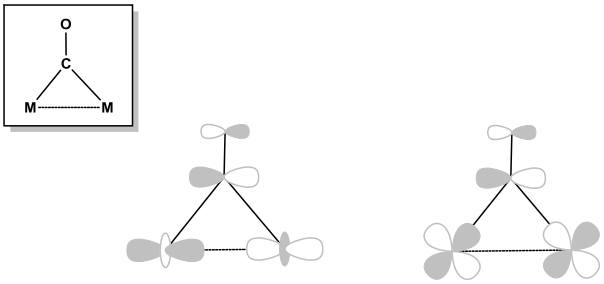
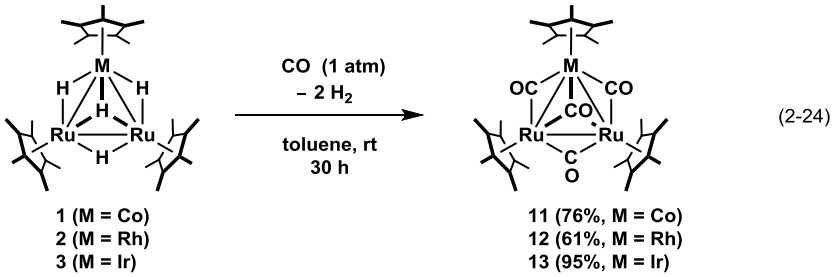


Figure 2-26.　金属中心から架橋カルボニル配位子への逆供与の軌道相互作用

錯体 **1, 2, 3** でもクラスターを構成している金属の種類に伴い、一酸化炭素との反応性や得られるカルボニル錯体の構造に違いが現れるものと期待される。そこで、一連の 9 族金属を含む異種金属錯体 **1, 2, 3** について、それぞれ一酸化炭素との反応を検討した。

錯体 1, 2, 3 と一酸化炭素との反応

錯体 **1, 2, 3** のトルエン溶液に一酸化炭素を導入した後、生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製することで、テトラカルボニル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*M)(\mu\text{-}CO)_3(\mu_3\text{-}CO)$ (**11**, M = Co; **12**, M = Rh; **13**, M = Ir) が得られた (eq. 2-24)。



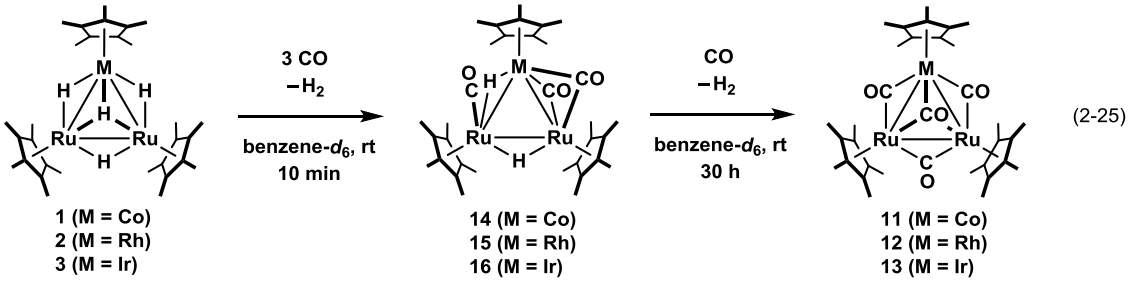
(2-24)

錯体 **11**, **12**, **13** は ^{1}H, ^{13}C NMR, 元素分析、赤外分光法および ESI-MS により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **11** の ^{1}H NMR スペクトルでは Co に配位した Cp* に由来するシグナルが δ1.51 に、Ru に配位した Cp* に由来するシグナルが δ1.66 に 1 : 2 の比で観測された。錯体 **12, 13** の ^{1}H NMR スペクトルでも Cp* に基づくシグナルは 1 : 2 の強度比で 2 つのシグナルが観察された。錯体 **11** の ^{13}C NMR スペクトルでは、二重架橋カルボニル配位子に由来するシグナルが δ252.7, 254.1 に、三重架橋カルボニル配位子に由来するシグナルが δ 271.5 にそれぞれ観察された。Ir を含む錯体 **13** の ^{13}C NMR スペクトルでも、二重架橋 (δ 233.2, 251.9) および三重架橋カルボニル配位子 (δ 255.4) に基づくシグナルが観察されたが、Rh を含む錯体 **12** では、溶解性の低さと ^{103}Rh とのカップリングのため、三重架橋カルボニル配位子に由来するシグナルは観測することができなかった。溶解性の向上を狙い、Rh の支持配位子を Cp** とした錯体 **12´** を錯体 **2´** と

一酸化炭素との反応により合成した。錯体 **12′** の ^{13}C NMR スペクトルでは、鮮明なシグナルが観測され、Ru–Rh 間に架橋したカルボニル配位子および三重架橋カルボニル配位子に基づくシグナルはそれぞれ δ241.2 (d, J_{RhC} = 34 Hz), 260.3 (d, J_{RhC} = 28 Hz) に ^{103}Rh とのカップリングを伴って二重線として観察された。また、Ru–Ru 間に架橋したカルボニル配位子は δ 253.1 (s) に一重線で観察された。錯体 **11**, **12**, **13** の赤外吸収スペクトルおよび単結晶 X 線構造解析については後述する。

反応中間体について

錯体 **1**, **2**, **3** と一酸化炭素との反応を ^{1}H NMR によって追跡すると、一酸化炭素の導入後、トリカルボニルジヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*M)(\mu\text{-}H)_2(\mu\text{-}CO)_3$ (**14**, M = Co; **15**, M = Rh; **16**, M = Ir) が速やかに生成し、徐々にテトラカルボニル錯体 **11**, **12**, **13** に変化する様子が観測された (eq. 2-25)。



(2-25)

錯体 **14**, **15**, **16** は単離することができなかったが、^{1}H, ^{13}C NMR により同定した。Rh を含む錯体 **15** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Cp* に由来するシグナルが δ1.77, 1.80, 1.86 に 1 : 1 : 1 の比で観測された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは、Ru–Rh 間に架橋したものが δ–20.39 (d, J_{RhH} = 26.8 Hz) に ^{103}Rh とのカップリングを伴って観測され、Ru–Ru 間に架橋したものは δ –19.34 に一重線で観測された。錯体 **15** の ^{13}C NMR スペクトルでは、錯体 **15** の溶解性の低さや ^{103}Rh とのカップリングの問題により、カルボニル配位子に由来するシグナルが十分に観測されなかったが、錯体 **14** では δ 203.3, 261.2, 265.1 に、錯体 **16** では δ 203.5, 237.5, 243.2 にそれぞれ 3 種類が観測された。それぞれ高磁場側に末端カルボニル配位子に由来するシグナル (**14**: δ203.3, **16**: δ203.5) が観測されたことから、錯体 **14**, **15**, **16** は末端カルボニル配子を 1 つ、二重架橋カルボニル配位子を 2 つ有することが示唆された。錯体 **1**, **2**, **3** は 44 電子の配位不飽和な錯体であるため、速やかに一酸化炭素と反応し、48 電子の配位飽和な錯体 **14**, **15**, **16** を与えたものと推測される。

錯体 11, 12, 13 の分子構造

錯体 **11** のヘキサン溶液を室温下で徐々に濃縮することによって得られた褐色ブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[59] また、錯体 **12**, [60] **13**[61] についても同様の手法で得られた結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。錯体 **11**, **12**, **13** の分子構造を Figure 2-27 に、主な結合長、結合角を Table 2-19, 2-20, 2-21 に示す。

[59] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は正方晶系に属し、空間群は $P4_32_12$ (#96) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。金属中心にはディスオーダーが存在したため、Ru1-Ru2-Co1, Ru1A-Ru2A-Co1A, Ru1B-Ru2B-Co1B の 3 つの構造がそれぞれ 47% : 38% : 15% の割合で存在するものとして構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

[60] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は正方晶系に属し、空間群は $P4_32_12$ (#96) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。金属中心にはディスオーダーが存在したため、Ru1-Ru2-Rh1, Ru1A-Ru2A-Rh1A, Ru1B-Ru2B-Rh1B の 3 つの構造がそれぞれ 39% : 33% : 28% の割合で存在するものとして構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

[61] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は正方晶系に属し、空間群は $P4_32_12$ (#96) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。金属中心にはディスオーダーが存在したため、Ru1-Ru2-Ir1, Ru1A-Ru2A-Ir1A, Ru1B-Ru2B-Ir1B の 3 つの構造がそれぞれ 48% : 31% : 21% の割合で存在するものとして構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

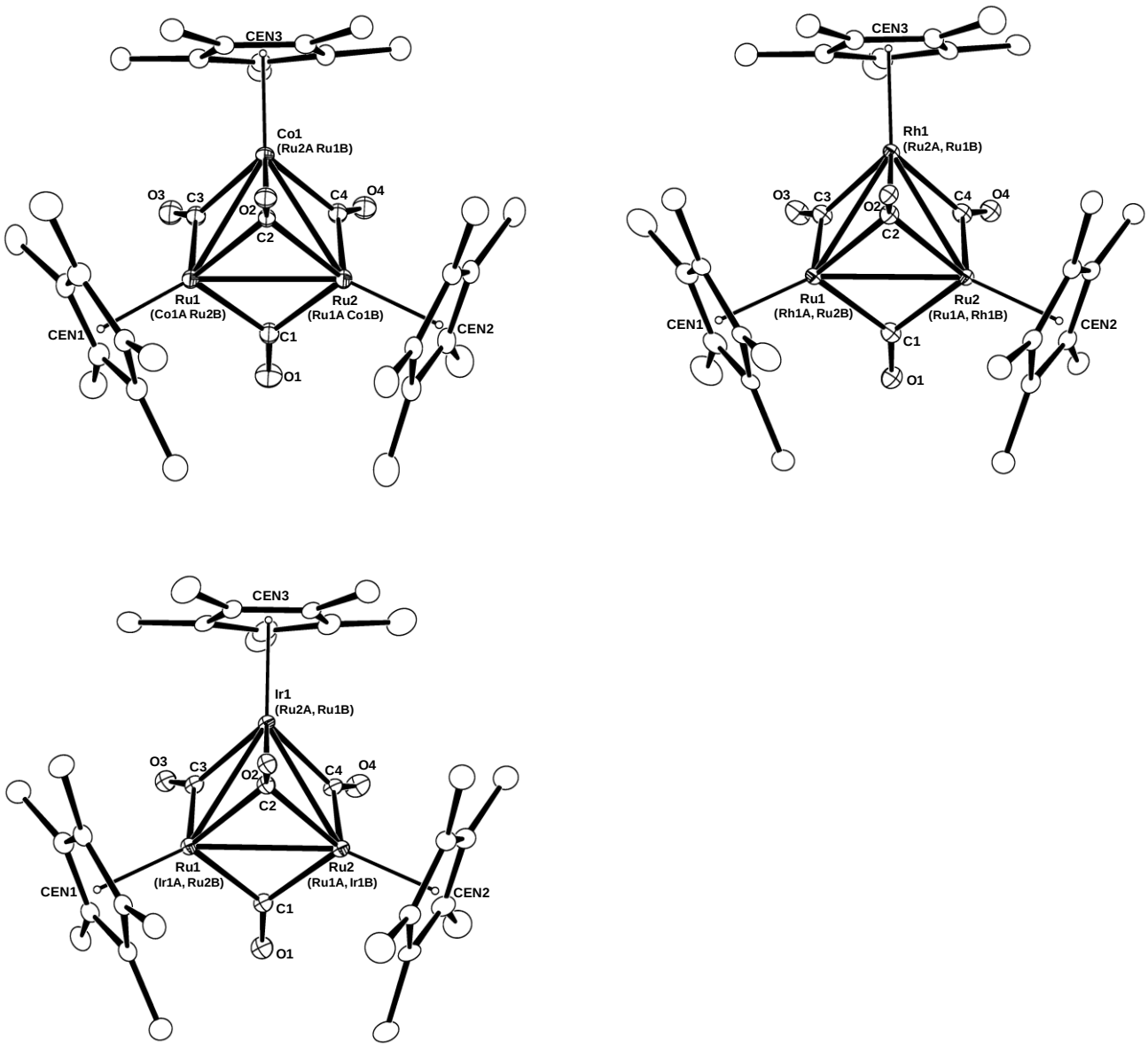


Figure 2-27.　錯体 **11** (左上), **12** (右上), **13** (左下) の分子構造 (30% probability)

Table 2-19.　錯体 **11** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.6289(3)	Ru2-Co1	2.6740(3)	Ru1-Ru2	2.6831(3)
Ru1-C1	2.022(3)	Ru2-C1	1.992(3)	Ru1-C2	2.078(2)
Ru2-C2	2.065(2)	Co1-C2	2.066(2)	Ru1-C3	1.962(3)
Co1-C3	1.992(3)	Ru2-C4	1.995(3)	Co1-C4	1.991(3)
C1-O1	1.182(3)	C2-O2	1.204(3)	C3-O3	1.186(3)
C4-O4	1.187(3)	Ru1-CEN1	1.8576	Ru2-CEN2	1.9018
Co1-CEN3	1.9399				
Ru1-Co1-Ru2	60.783(8)	Co1-Ru1-Ru2	60.439(9)	Co1-Ru2-Ru1	58.778(8)

Table 2-20. 錯体 **12** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.7268(3)	Ru2-Rh1	2.7330(3)	Ru1-Ru2	2.7278(3)
Ru1-C1	2.045(3)	Ru2-C1	2.024(3)	Ru1-C2	2.117(3)
Ru2-C2	2.098(3)	Rh1-C2	2.101(3)	Ru1-C3	2.020(3)
Rh1-C3	2.032(3)	Ru2-C4	2.028(3)	Rh1-C4	2.015(3)
C1-O1	1.168(4)	C2-O2	1.198(3)	C3-O3	1.176(4)
C4-O4	1.181(4)	Ru1-CEN1	1.9081	Ru2-CEN2	1.9159
Rh1-CEN3	1.9070				
Ru1-Rh1-Ru2	59.949(8)	Rh1-Ru1-Ru2	60.138(8)	Rh1-Ru2-Ru1	59.912(8)

Table 2-21. 錯体 **13** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ir1	2.7420(5)	Ru2-Ir1	2.7375(5)	Ru1-Ru2	2.7344(5)
Ru1-C1	2.022(7)	Ru2-C1	2.017(7)	Ru1-C2	2.092(6)
Ru2-C2	2.114(7)	Ir1-C2	2.120(6)	Ru1-C3	2.003(7)
Ir1-C3	2.036(7)	Ru2-C4	2.026(7)	Ir1-C4	2.032(7)
C1-O1	1.189(8)	C2-O2	1.214(8)	C3-O3	1.183(8)
C4-O4	1.180(8)	Ru1-CEN1	1.9041	Ru2-CEN2	1.9088
Ir1-CEN3	1.9094				
Ru1-Ir1-Ru2	59.871(13)	Ir1-Ru1-Ru2	59.981(13)	Ir1-Ru2-Ru1	60.147(14)

いずれの構造でも 3 つの二重架橋カルボニルと 1 つの三重架橋のカルボニルをもつことが明らかとなった。しかしながら、すべての錯体で金属中心にディスオーダーが存在したため、詳細な分子構造を明らかにすることはできなかった。また、ディスオーダーを避けるため、Rh の支持配位子を Cp** とした錯体 **12′** の単結晶 X 線構造解析も試みたが、解析に適した単結晶を得ることができなかった。

赤外吸収スペクトルの比較

カルボニル配位子は多くの金属中心に架橋するにしたがって、金属中心からの逆供与を強く受けて ν(CO) が低波数シフトすることが知られている。錯体 **11**, **12**, **13** の赤外吸収スペクトルでは、二重架橋カルボニル配位子の ν(CO) が 1810–1720 cm^{-1} に、三重架橋カルボニル配位子の ν(CO) が 1640–1620 cm^{-1} に観察された。錯体 **11**–**13** の赤外吸収スペクトルを Figure 2-28 に示す。

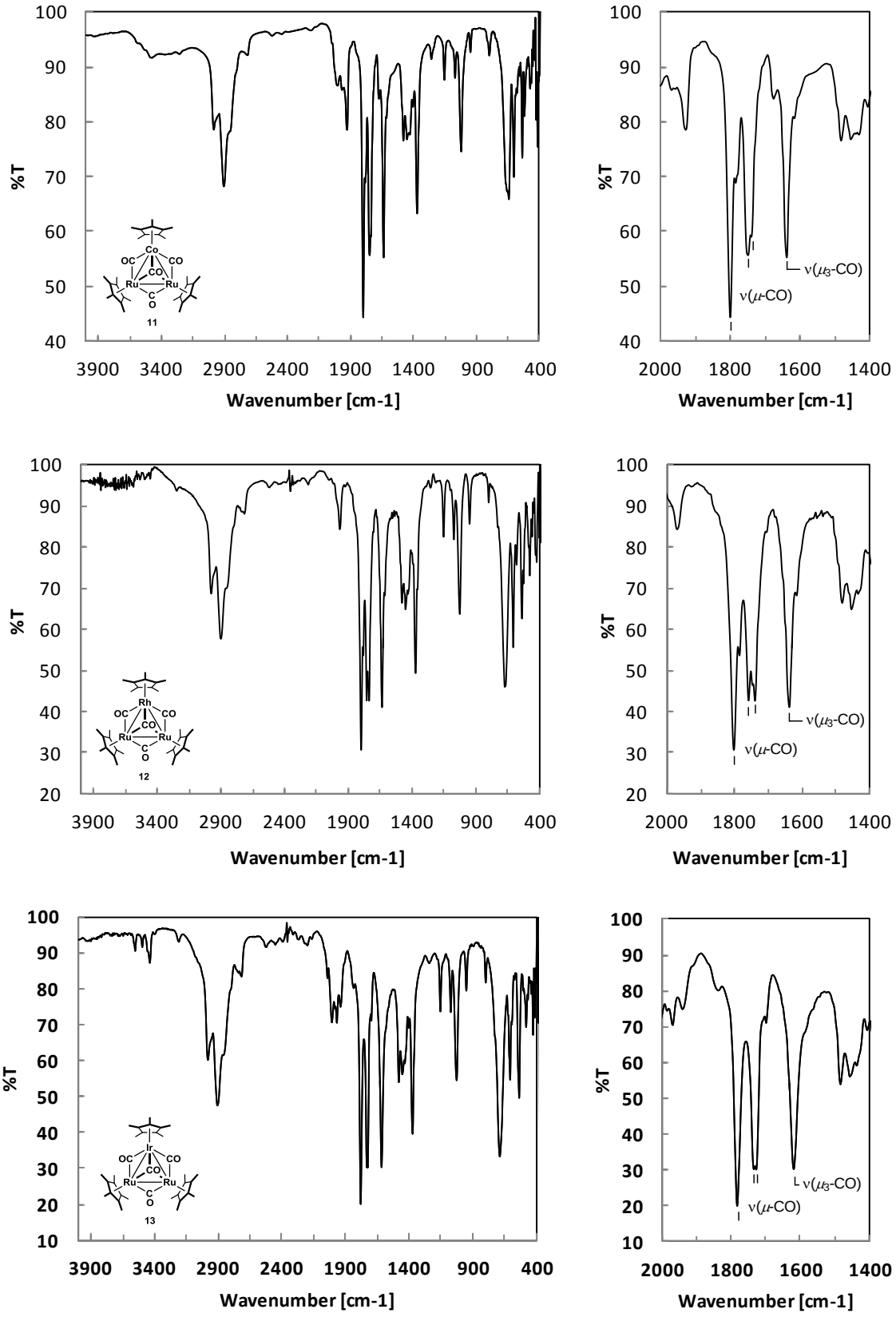


Figure 2-28.　錯体 **11** (上段), **12** (中段), **13** (下段) の赤外吸収スペクトル

錯体 **11–13** の赤外吸収スペクトルデータと関連するカルボニル錯体のデータを併せて Table 2-22 に示す。

Table 2-22.　三核および二核カルボニル錯体の赤外吸収スペクトル

	μ-CO	μ_3-CO	Ref.
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})$ (**11**)	1801, 1750, 1742	1639	This Work
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})$ (**12**)	1802, 1759, 1739	1638	This Work
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})$ (**13**)	1782, 1734, 1727	1618	This Work
$(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})$	1782, 1735	1615	22
$(Cp^*Ru)_2(CpCo)(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})$	1821, 1734, 1759	1660	62
$(Cp^*Co)_2(\mu\text{-CO})_2$	1747		63
$(Cp^*Rh)_2(\mu\text{-CO})_2$	1736		63
$(Cp^*Ir)_2(\mu\text{-CO})_2$	1690		63

錯体 **11**, **12** の ν(CO) の値には顕著な変化はみられないものの、錯体 **13** の ν(CO) の値は錯体 **11**, **12** に比べ 10–20 cm^{-1} 程度低波数側に観測された。同様の傾向は、一連の 9 族金属から成る二核ジカルボニル錯体 $(Cp^*M)_2(\mu\text{-CO})_2$ (M = Co, Rh, Ir) でもみられているが、その理由については明らかにされていない。

Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** と一酸化炭素との反応でもテトラカルボニル錯体 $(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})$ が得られているが、[22] この錯体の ν(CO) の値と錯体 **13** の値は非常に近い。また、若槻らによって合成されている Co 上の支持配位子が Cp である $(Cp^*Ru)_2(CpCo)(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})$[62] と錯体 **11** の赤外吸収スペクトルを比較すると、錯体 **11** の ν(CO) の方が 20 cm^{-1} 程度低波数シフトして観察されている。これは、より電子供与性の高い Cp* によって金属中心が電子豊富になったことを表している。

錯体 11, 12, 13 の DFT 計算

錯体 **11**, **12**, **13** の単結晶 X 線構造解析では金属中心にディスオーダーが存在し、詳細な構造を明らかにすることはできなかった。そのため、DFT 法による構造最適化および振動計算を行った。錯体 **11**, **12**, **13** の単結晶 X 線構造解析により決定された分子構造を初期構造とし、汎関数には B3LYP を採用した。基底関数は金属原子が SDD、カルボニル配位子が 6-31G(d)、Cp* が 6-21G とした。**11**, **12**, **13** の最適化構造を Figure 2-29 に、主な結合長および結合角を Table 2-23, 2-24, 2-25 に示す。

[62] Nakajima, T.; Shimizu, I.; Kobayashi, K.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **1998**, *17*, 262.
[63] Barnes, C. E.; Dail, M. R.; Orvis, J. A.; Staley, D, L.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1990**, *9*, 1021.

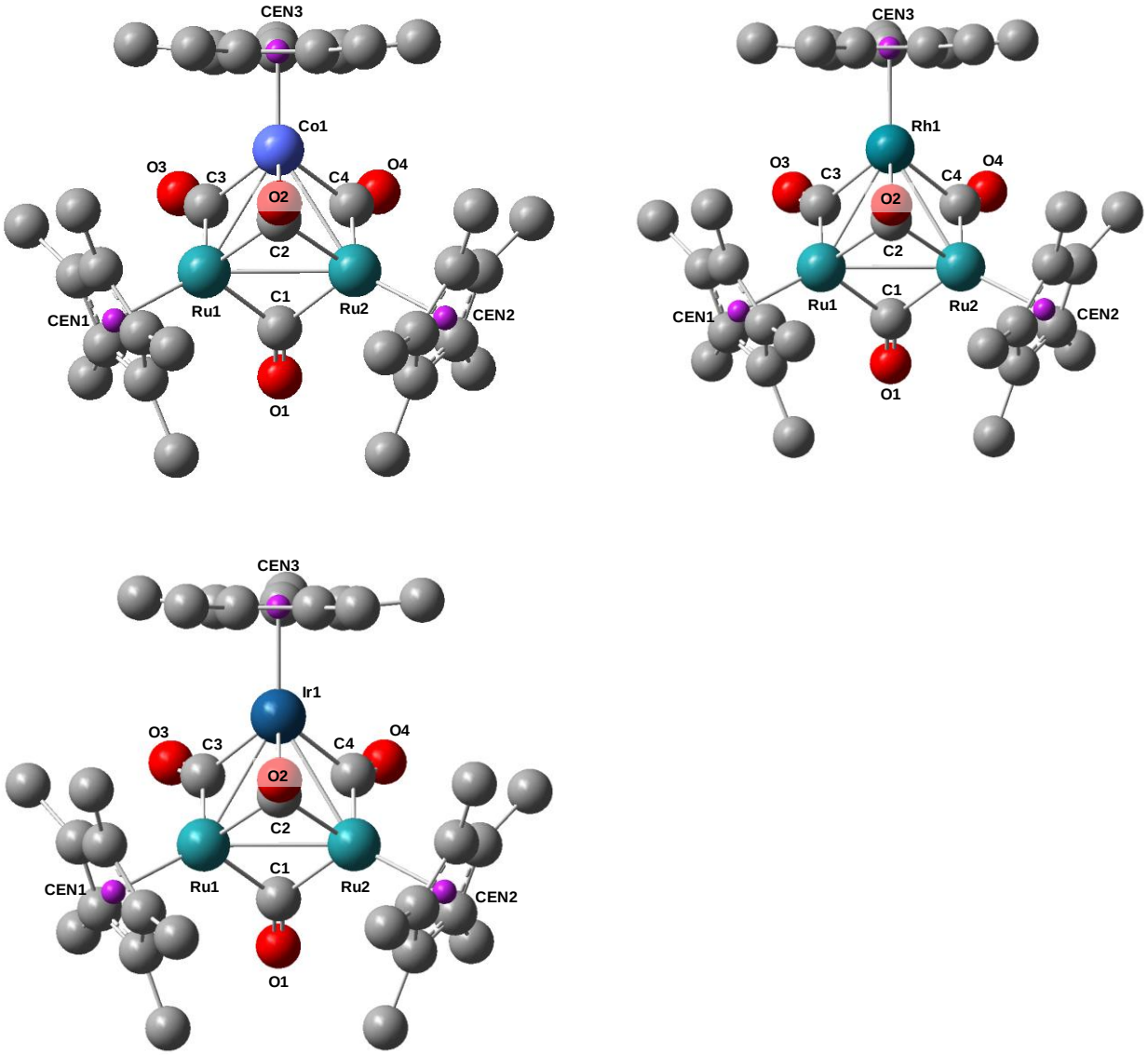


Figure 2-29.　DFT 法による **11**(左上), **12**(右上), **13**(左下) の最適化構造
(Cp* のメチル水素は省略)

Table 2-23.　**11** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.6507	Ru2-Co1	2.6513	Ru1-Ru2	2.7580
Ru1-C1	2.0305	Ru2-C1	2.0309	Ru1-C2	2.0593
Ru2-C2	2.0607	Co1-C2	2.0742	Ru1-C3	1.9492
Co1-C3	2.0014	Ru2-C4	1.9474	Co1-C4	2.0070
C1-O1	1.1920	C2-O2	1.2129	C3-O3	1.1865
C4-O4	1.1863	Ru1-CEN1	1.9892	Ru2-CEN2	1.9885
Co1-CEN3	1.9078				
Ru1-Co1-Ru2	62.69	Co1-Ru1-Ru2	58.67	Co1-Ru2-Ru1	58.64

Table 2-24.　12 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.7499	Ru2-Rh1	2.7506	Ru1-Ru2	2.7657
Ru1-C1	2.0343	Ru2-C1	2.0355	Ru1-C2	2.0739
Ru2-C2	2.0737	Rh1-C2	2.1727	Ru1-C3	1.9659
Rh1-C3	2.0911	Ru2-C4	1.9638	Rh1-C4	2.0962
C1-O1	1.1915	C2-O2	1.2122	C3-O3	1.1876
C4-O4	1.1873	Ru1-CEN1	1.9780	Rh2-CEN2	1.9782
Rh1-CEN3	2.0077				
Ru1-Rh1-Ru2	60.37	Rh1-Ru1-Ru2	59.83	Rh1-Ru2-Ru1	59.80

Table 2-25.　13 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

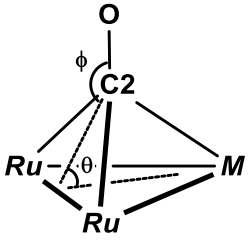
Ru1-Ir1	2.7591	Ru2-Ir1	2.7594	Ru1-Ru2	2.7604
Ru1-C1	2.0342	Ru2-C1	2.0328	Ru1-C2	2.0708
Ru2-C2	2.0703	Ir1-C2	2.2051	Ru1-C3	1.9819
Ir1-C3	2.0729	Ru2-C4	1.9835	Ir1-C4	2.0695
C1-O1	1.1917	C2-O2	1.2153	C3-O3	1.1928
C4-O4	1.1931	Ru1-CEN1	1.9798	Ru2-CEN2	1.9804
Ir1-CEN3	2.0233				
Ru1-Ir1-Ru2	60.03	Ir1-Ru1-Ru2	59.99	Ir1-Ru2-Ru1	59.98

Co を含む錯体 **11** では、Ru–9 族金属間距離が錯体 **12**, **13** と比べて 0.1 Å 程度短くなっており、結果として、三核コアは含まれる 9 族金属の周期が下にいくにしたがって、Ru–Ru 間距離が長い二等辺三角形から正三角形に近くなる傾向が観察された。また、Ru–9 族金属間に架橋した二重架橋カルボニル配位子は、錯体 **11** では Ru–Co 間のほぼ中間の距離に位置したが、錯体 **12**, **13** では 9 族金属とカルボニル配位子の距離が僅かに伸長し、二重架橋カルボニル配位子は Ru に近づく傾向がみられた。これらの構造の変化は、9 族金属の原子半径が影響しているものと推測される。錯体 **11**, **12**, **13** の三重架橋カルボニル配位子に関して、振動計算により得られた赤外吸収スペクトルのシミュレーション値とその周りの結合長、結合角を Table 2-26 に示す。

Table 2-26.　錯体 **11**, **12**, **13** の三重架橋カルボニル配位子に関する情報

	ν(μ_3-CO) (cm^{-1})		Bond lengths (Å)		Angles (º)	
	observed	simulated	Ru–C2 (av.)	Group 9 metals–C2	θ	ϕ
Ru_2Co (**11**)	1639	1704	2.060	2.074	62.80	156.04
Ru_2Rh (**12**)	1638	1706	2.074	2.173	63.14	157.25
Ru_2Ir (**13**)	1618	1690	2.071	2.205	64.03	157.05

赤外吸収スペクトルのシミュレーション値は実際の値よりも大きい値であったが、その傾向は再現されていた。三重架橋カルボニル配位子の C2 と 9 族金属との距離は、周期が下にいくにしたがい伸長しており、Co を含む錯体 **11** で特に短くなっていることから、これは金属の原子半径の違いに起因するものと考えられる。また、カ



ルボニル配位子の三重架橋性を示す指標として θ, ϕ が用いられるが、[63] この値は錯体 **11–13** で大きな差はみられなかった。Ru と 9 族金属から成る一連のテトラカルボニル錯体 **11**, **12**, **13** では、カルボニル配位子の架橋様式の変化は観察されなかったが、含まれる 9 族金属の原子半径の違いに基づき、金属間距離および金属とカルボニル配位子との結合距離の変化が観察された。

第 2 章では、Co を含む異種金属錯体 **1** の合成法を確立するとともに、その合成法が Rh の同族体 **2** の合成にも適用できることを明らかとした。

一連の 9 族金属を含む錯体 **1′**, **2′**, **3′** の単結晶 X 線構造解析からは、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがって、Ru–9 族金属間距離だけでなく、Ru–Ru 間距離も短くなっており、三核コア全体が収縮していることを明らかとした。また、Cp^*_{CEN}–Ru 間の距離は、錯体 **1′** から錯体 **3′** にかけて短くなることから、含まれる Ru は徐々に低原子価になることが示唆された。すなわち、錯体 **1** から錯体 **3** にいくにしたがい、$(Ru^{III}, Ru^{III}, M^{I})$ から $(Ru^{II}, Ru^{II}, M^{III})$ (M = Co, Rh, Ir) の電荷の分布に近くなるものと推測される。

中性錯体である錯体 **1**, **2**, **3** にプロトン酸を作用させるとモノカチオン性錯体 **8**, **9**, **10** が得られた。錯体 **8**, **9**, **10** の DFT 計算からは、ヒドリド配位子の架橋位置は **B** および **E** であることが示された。さらに、Ir を含む錯体 **10** では、Ir 周りにヒドリド配位子が多く配位した **A**, **D** も安定構造として得られた。この結果は、高周期の遷移金属の方がより高原子価になりやすい性質を反映しているものと推測される。

錯体 **1**, **2**, **3** は一酸化炭素と反応して、それぞれ対応するテトラカルボニル錯体 **11**, **12**, **13** を与えた。錯体 **11**, **12**, **13** では、9 族金属の違いに基づくカルボニル配位子の架橋様式の変化は観察されなかった。

第 3 章

Ru_2M 型テトラヒドリド錯体と内部アルキンとの反応

第 3 章　Ru_2M 型テトラヒドリド錯体と内部アルキンとの反応

第 1 節　緒言

金属クラスターとアルキン類との反応は、触媒的な水素化やオリゴマー化のメカニズムの解明と関連して、1950 年代から盛んに研究が行われてきた。[1] また、多くのカルボニルクラスターはアルキン類と選択的に反応し、単一の生成物を与えるため、[2] 金属クラスターの性質をみるための良いプローブとなっている。

三核錯体上ではアルキンの配位様式として主に以下に示す 2 種類が知られている。1 つはアルキンの C–C 結合が 1 つの M–M 結合に対して平行に配位子した構造 (平行配位) であり、もう一方は M–M に対して垂直に配位した構造 (垂直配位) である (Figure 3-1)。[3] アルキン配位子の架橋様式と錯体の電子数との間には関連性があり、一般的に配位飽和な 48 電子錯体では平行配位となり、配位不飽和な 46 電子錯体では垂直配位となる傾向がみられている。

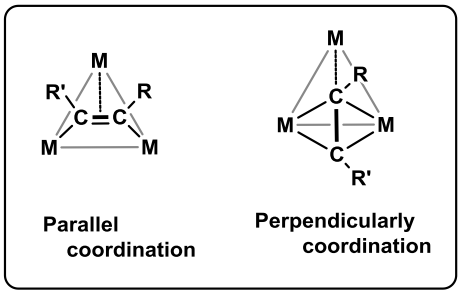


Figure 3-1.　三核錯体上でのアルキンの配位様式

電子数の違いに伴うアルキン錯体の構造の変化は、Wade-Mingos 則によって説明されてきた。[4] すなわち、48 電子錯体の場合は金属とアルキン炭素からなる 5 つの頂点の骨格電子対 (Skeletal electron pairs: SEP) が 7 であることから *nido* 型構造に対応し、四方錐を形成するのに対して、46 電子錯体の場合は骨格電子対が 6 の *closo* 型構造となり、三方両錐になると理解されている (Figure 3-2)。また、分子軌道計算からも 48 電子錯体の場合は平行配位、46 電子錯体の場合は垂直配位が安定であることが明らかにされている。[5]

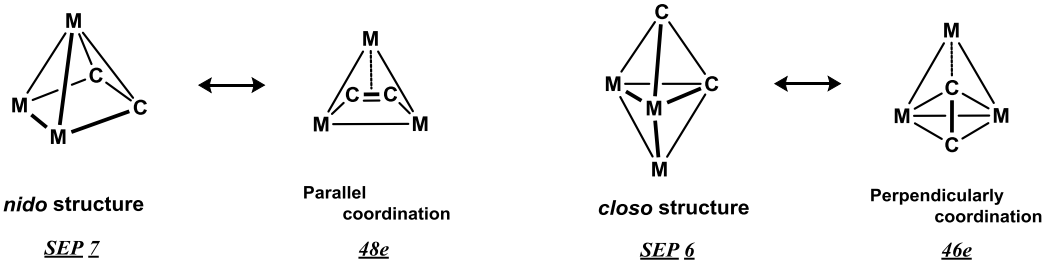
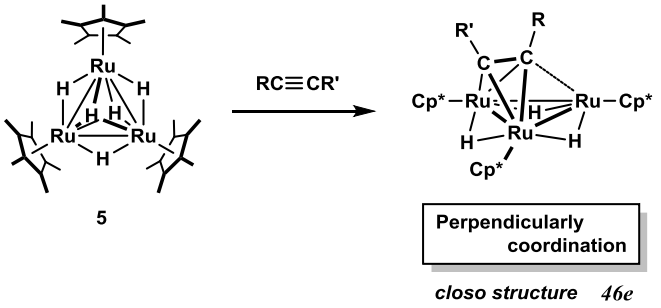


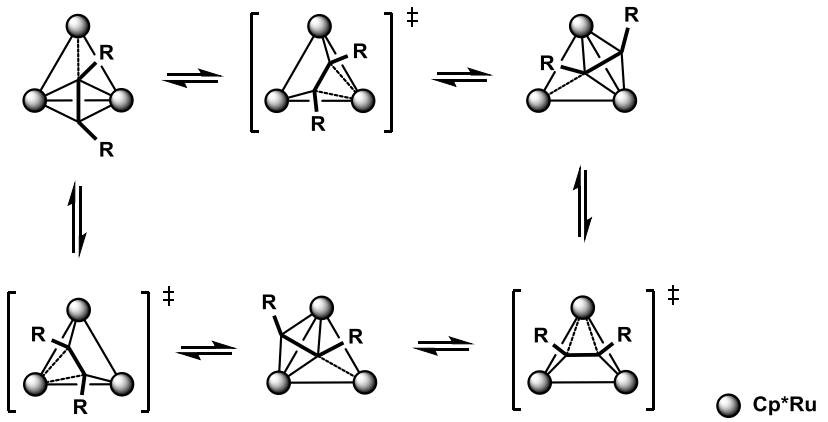
Figure 3-2.　Wade-Mingos 則および 18 電子則からみたアルキン錯体の構造

[1] Adams, R.;Cotton, F. A. *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Wiley-VCH, New York, 1991, and references cited therein.
[2] (a) Cabrera, G. S.; Cruz, F. J. Z.; Hoz, M. J. R. *J. Cluster Sci.* **2014**, *25*, 51. (b) Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203. (c) Sappa, Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 219. (d) Sappa, E.; Tiripichio, A.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **1995**, *83*, 2651.
[3] Deabate, S. Giordano, R.; Sappa, E. *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 407.
[4] (a) Wade, K. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1. (b) Mingos, D. M. P. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311.
[5] (a) Halet, J. F.; Saillard, J. Y.; Lissillour, R.; McGlinchey, M. J.; Jaouen, G. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 218. (b) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3456.



(3-1)

垂直配位型アルキン錯体は平行配位型アルキン錯体に比べて報告例は限られているが、[6] Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** は様々なアルキン類と反応し、対応する垂直配位型アルキン錯体を与えることが明らかとされている (eq. 3-1)。[6a,b] また、Ru_3 骨格に配位したアルキン配位子には動的挙動が観察されており、これは三核反応場のエッジを移動する *switchback motion* であることが、実験的および計算化学的に明らかにされている (Scheme 3-1)。[6a,7]



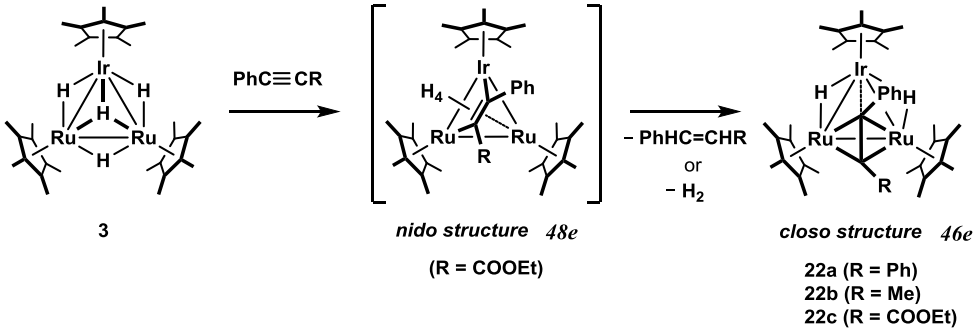
Scheme 3-1.　垂直配位型アルキン錯体の動的挙動 (*switchback motion*)

錯体 **5** とアルキン類との反応性の調査と並行して、Ru_2Ir 型テトラヒドリド錯体 **3** と内部アルキン類との反応も検討されており、錯体 **3** とアルキン類との反応でも垂直配位型アルキン錯体 **22a–c** が得られている。錯体 **22a–c** のアルキン配位子は Ru–Ru 間に選択的に

[6] (a) Takao, T.; Kakuta, S.; Tenjimbayashi, R.; Takemori, T.; Murotani, E.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6090. (b) Takao, T.; Takaya, Y.; Murotani, E.; Tenjimbayashi, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, *23*, 6094.(c) Clucas, J. A.; Dolby, P. A.; Harding, M. M.; Smith, A. K. *Chem. Commun.* **1987**, 1829. (d) Carty, A. J.; Taylor, N. J.; Sappa, E. *Organometallics* **1988**, *7*, 405. (e) Jeffery, J. C.; Ruiz, M. A.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1131. (f) Rivomanana, S.; Lavigne, G.; Lugan, N.; Bonnet, J.-J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4110. (g) Rivomanana, S.; Mongin, C.; Lavigne, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 1195. (h) Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K.; Solan, G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1671. (i) Blount, J. F.; Dahl, L. F.; Hoogzand, C.; Hubel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 292. (j) Moreno, C.; Marcos, M.-L. Macazaga, M.-J. Gonzaiez, J. G.; Gracia, R.; Lopez, F. B.; Gimeno, E. M.; Amaz, A.; Medina, M.-E.; Pastor, C.; Velasco, J. G.; Medina, R.-M. *Organometallics* **2007**, *26*, 5199. (k) Garcia, M. E.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1209. (l) Busetto, L.; Jeffery, J. C.; Mills, R. M.; Stone, F. G. A. Went, M. J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 101. (m) Busetti, V.; Granozzi, G.; Aime, S.; Gobetto, R.; Osella, D. *Organometallic* **1984**, *3*, 1510. (n) Pergola, R. D.; Garlaschelli, L.; Manassero, M.; Manassero, C.; Sironi, A.; Strumolo, D.; Fedi, S.; Grigiotti, E.; Zanello, P. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, *362*, 331. (o) Peng, J.-J.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Chi, Y.; *Organometallics* **1995**, *14*, 626. (p) Harding, R. A.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 117.

[7] Riehl, J.-F.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1994**, *13*, 4765.

架橋し、Ru–Ir 間に架橋した異性体は観察されていない。[8] また、錯体 **3** とフェニルプロピオル酸エチルとの反応を低温で行うと、垂直配位型アルキン錯体 **22c** の中間体として平行配位型アルキン錯体が観察されている (Scheme 3-2)。したがって、垂直配位型アルキン錯体 **22a**,**b** も平行配位型アルキン錯体を経由して生成しているものと示唆される。平行配位型アルキン錯体から垂直配位型アルキン錯体への反応は、配位飽和な 48 電子錯体から配位不飽和な 46 電子錯体への変換であるが、Wade-Mingos 則では、*nido* 構造から熱力学的に最も安定な *closo* 構造への変換に対応している。



Scheme 3-2.　錯体 **3** とアルキン類との反応

ルテニウムと一連の 9 族を含む異種金属錯体 **1**, **2**, **3** の性質の違いをアルキンとの反応を通して明らかにするため、本章では、錯体 **1**, **2** でも内部アルキン類との反応を検討した。その結果、それぞれ対応する垂直配位型アルキン錯体 **17**–**20** が生成することを明らかとし、含まれる 9 族金属の種類によってアルキン配位子の安定な架橋位置が異なることを見出した。

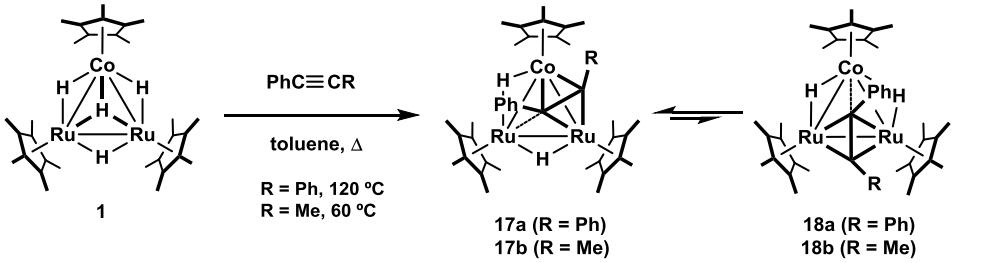
[8] 島 隆則, 学位論文, 東京工業大学 (2001)

第 2 節　錯体 1, 2, 3 と内部アルキンとの反応による垂直配位型アルキン錯体の合成

錯体 **1, 2** と内部アルキンとの反応を検討したところ、それぞれ対応する垂直配位型アルキン錯体 **17**–**20** が得られた。本節では、垂直配位型アルキン錯体 **17**–**20** の同定について述べる。また、錯体 **3** と内部アルキンとの反応は島によって報告されているが、[8] 得られる垂直配位型アルキン錯体 **22** の分子構造やアルキン配位子の動的挙動については明らかにされていない。そのため本節では、錯体 **3** と内部アルキンとの反応についても再度検討した。

錯体 1 と内部アルキンとの反応

錯体 **1** にジフェニルアセチレンまたは 1-フェニル-1-プロピンを作用させると対応する垂直配位型アルキン錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_2\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-}PhC{\equiv}CR\}$ (**17**, **18**) が得られた (eq. 3-2)。Ir を含む錯体 **3** とジフェニルアセチレンまたは 1-フェニル-1-プロピンとの反応は、それぞれ 80 °C および室温で進行する。これに対して Co を含む錯体 **1** の場合には、ジフェニルアセチレンとの反応では 120 °C、1-フェニル-1-プロピンとの反応では 60 °C の加熱を要した。これは錯体 **1** の三核骨格が錯体 **3** よりも小さく、アルキンを取り込みにくいためだと推測される。得られた垂直配位型アルキン錯体はアルキンが Co–Ru 間に架橋した錯体 **17** と Ru–Ru 間に架橋した錯体 **18** の平衡混合物として存在した。–30 °C で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、異性体の存在比が **17a** : **18a** = 74 : 26 および **17b** : **18b** = 77 : 23 であり、平衡は錯体 **17** 側に偏っていることが明らかとなった。



(3-2)

錯体 **17b** は ^{1}H, ^{13}C NMR および元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。–30 °C で測定した錯体 **17b** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Cp* に由来するシグナルが δ 1.77, 1.78, 1.80 に 1 : 1 : 1 の比で観測され、錯体 **17b** が対称面をもたない構造であることが明らかとなった。同様に、ヒドリド配位子 (δ –20.63, –5.98) 、フェニル基のオルト位 (δ 4.99, 5.79) 、メタ位 (δ 6.88, 7.04) に基づくシグナルも非等価に観測された。オルト位の化学シフトは芳香族のプロトンにしては高磁場シフトして観測されたが、これは Cp* の環電流による磁気的な遮蔽に起因するものと推測される。–50 °C で測定した ^{13}C NMR スペクトルでは、金属コアの内側に位置するアルキン炭素が δ 75.5 に、外側に位置するアルキン炭素が δ 181.1 に観測された。内側のアルキン炭素は三重架橋の炭素としては極めて高磁場に観測されるが、これは Cp* の環電流による遮蔽、三重架橋性を帯びたアルキリジン炭

素としての性質、[9] および 5 配位という特異的な環境に起因すると考えられ、垂直配位型アルキン錯体に特徴的なシグナルである。錯体 **18b** は存在比が少ないために、全てのシグナルを観察することはできなかったが、–30 ℃ で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、ヒドリド配位子 (δ–12.01)、アルキン配位子のメチル基 (δ2.51)、フェニル基のオルト位 (δ5.66) に由来するシグナルが錯体 **17b** のシグナルと分離して観測された。2 つのヒドリド配子位は等価に観察されたことから錯体 **18b** は C_s 対称をもつ構造であることが明らかとなった。

錯体 **17a**, **18a** のアルキン配位子の動的挙動が非常に速く、[10] 静的な構造に対応する NMR スペクトルデータを十分に得ることはできなかった。錯体 **17a** の –30 ºC で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、Co に配位した Cp* に由来するシグナルが δ 1.59 に、Ru に配位した Cp* のシグナルが δ1.66 に 1 : 2 の比で観測された。Ru に配位した Cp* のシグナルはアルキン配位子の速い動的挙動によって 2 つの Cp* のシグナルが融合したものである。フェニル基のシグナルは、三核コアの内側と外側に位置する 2 つが δ 6.50 (*o-Ph*), 6.82 (*m-Ph*), 6.95 (*p-Ph*) に等価に観測された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは δ–22.61, –5.21 に観測された。錯体 **18a** は存在比が少なかったため、全てのシグナルを観察することはできなかったが、–30 ºC で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、ヒドリド配位子に由来するシグナルが δ–12.45 に観測された。単結晶 X 線構造解析では、錯体 **17a**, **18a** の混晶 ([**17a**-**18a**] と定義する) であることが明らかとなり、構造を最適化することはできなかった。

これまでに報告されている異種金属骨格 (M_2M') を有する垂直配位型アルキン錯体では、Ir を含む錯体 **22** のように同種金属間 (M–M) にアルキンが架橋している錯体だけでなく、[6m] 異種金属間 (M–M′) に架橋している錯体も知られている。[6e,l,n,k]

錯体 17b の分子構造

錯体 **17b**, **18b** の THF 溶液を室温で静置することで得られた紫色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[11] 錯体 **17b** の分子構造を Figure 3-3 に主な結合長を Table 3-1 に示す。

---

[9] Green, M.; Guy Orpen, A.; Schaverien, C. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1333.

[10] 動的挙動の詳細については後述する。

[11] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –120 ℃ で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は *C*2/*m* (#12) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。分子内には Ru1, C1 ~ C4 および C7 を含む対称面が存在したため、Co1 および Ru2 の存在率を 50% : 50% とした。また、Ru1 に配位した Cp* にディスオーダーが存在し、その占有率を 50% : 50% とすることで構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、ディスオーダーをもつ炭素原子以外の非水素原子を非等方性に展開した。

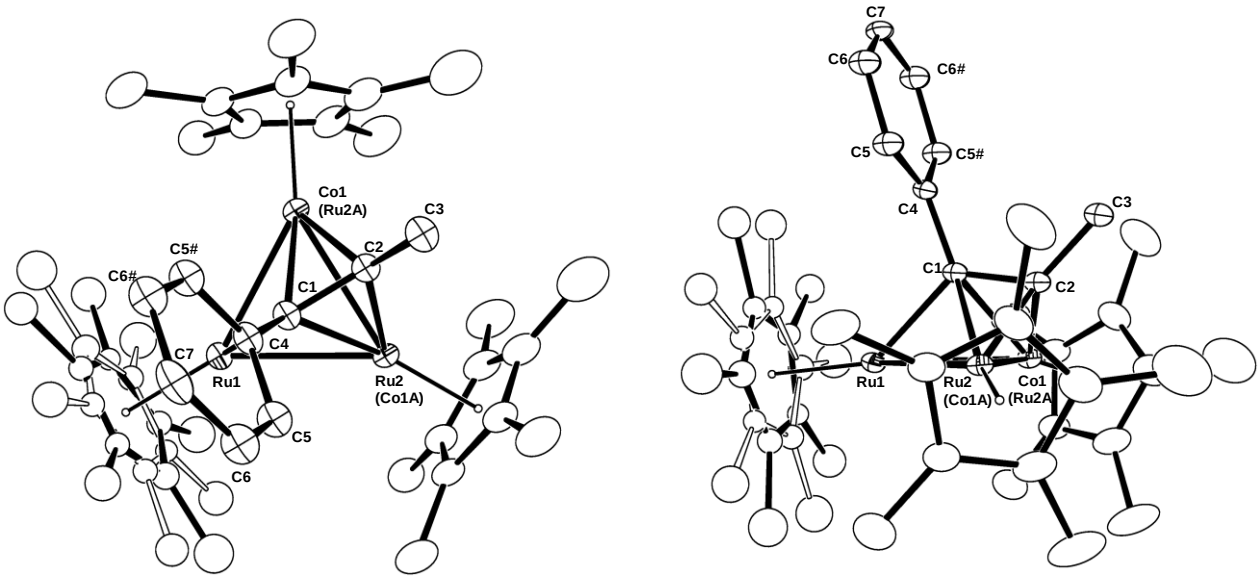


Figure 3-3.　錯体 **17b** の分子構造 (30% probability)

Table 3-1.　錯体 **17b** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ru2	2.6812(4)	Ru1-Co1	2.6812(4)	Ru2-Co1	2.7558(6)
C1-C2	1.405(6)	Ru1-C1	2.098(4)	Ru2-C1	2.196(3)
Co1-C1	2.196(3)	Ru2-C2	1.976(3)	Co1-C2	1.976(3)
Ru2-Ru1-Co1	61.841	Ru1-Ru2-Co1	59.076(7)	Ru1-Co1-Ru2	59.076(7)
Ru1-C1-Ru2	77.26(12)	Ru1-C1-Co1	77.26(12)	Ru1-C1-C2	126.5(3)

1-フェニル-1-プロピンが Co1–Ru2 結合に対して垂直配位していることが確認された。Co1 および Ru2 に配位した Cp* との立体反発を避けるように、より嵩高いフェニル基は三核コアの内側に位置していた。Co1 と Ru2 のディスオーダーにより、Ru1, C1 ~ C4 および C7 を含む対称面が存在した。Co 上の配位子を Cp** とした錯体 **17b´** の単結晶 X 線構造解析も試みたが、Ru とのディスオーダーを避けることはできなかった。また、アルキンが架橋している Ru2–Co1 間距離は、Ru1–Co1, Ru1–Ru2 間距離よりも伸長していることが明らかとなった。

[17a-18a] の分子構造

錯体 **17a**, **18a** のトルエン溶液に室温下でアセトンを拡散させることによって得られた褐色ブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[12] 解析の結果、金属中心間での

[12] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。金属中心にはディスオーダーが存在したため、Ru1-Ru2-Co1, Ru1A-Ru2A-Co1A, Ru1B-Ru2B-Co1B の 3 つの構造がそれぞれ 49% : 8% : 43% の割合で存在するものとして構造を最適化した。また、結晶中には錯体 1 分子に対して結晶化溶媒であるアセトンが 1 分子存在していた。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化

ディスオーダーが存在し、得られた分子構造は錯体 **17a**, **18a** の混晶 [**17a-18a**] であることが明らかとなった。[**17a-18a**] の分子構造を Figure 3-4 に主な結合長を Table 3-2 に示す。

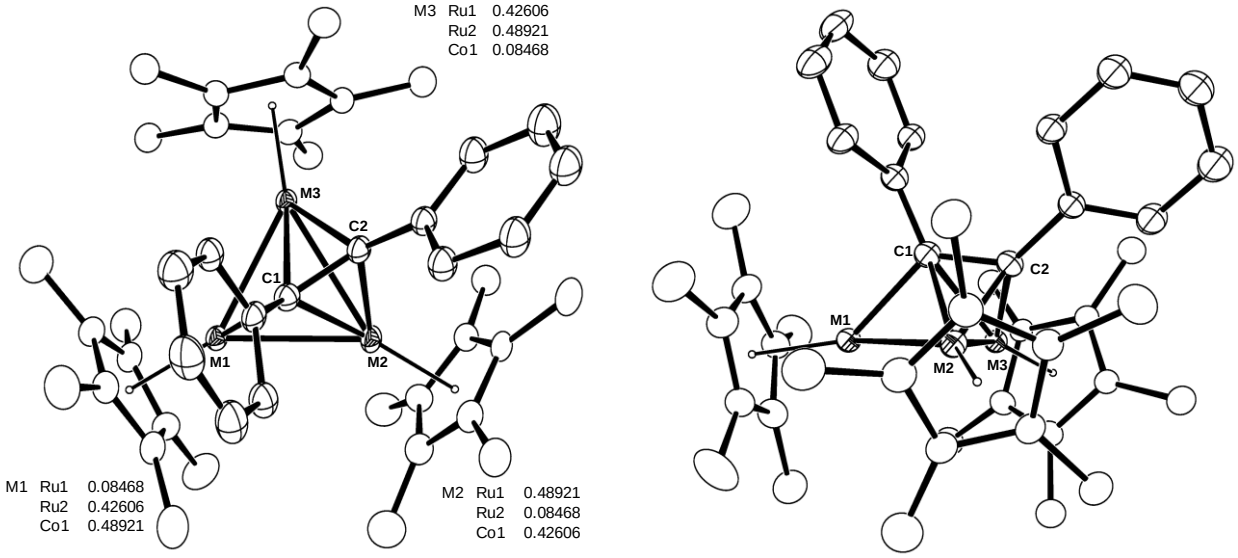


Figure 3-4.　[**17a-18a**] の分子構造 (30% probability)

Table 3-2　[**17a-18a**] の分子構造の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

M1-M2	2.6188(7)	M1-M3	2.6585(6)	M2-M3	2.7931(5)
C1-C2	1.419(7)	M1-C1	2.053(4)	M2-C1	2.178(5)
M3-C1	2.262(4)	M2-C2	2.039(4)	M3-C2	2.020(3)
M2-M1-M3	63.905(16)	M1-M2-M3	58.739(14)	M1-M3-M2	57.356(15)
M1-C1-M2	76.41(13)	M1-C1-M3	75.88(12)	M1-C1-C2	126.8(3)

1 つの M–M 結合に対してジフェニルアセチレンが垂直配位していることが確認された。金属間の距離は M1–M2: 2.6188(7) Å, M1–M3: 2.6585(6) Å, M2–M3: 2.7931(5) Å であった。いずれもこれまでに報告されている Ru–Co 間距離 (2.487–3.098 Å)[13] および Ru–Ru 間距離 (2.141–3.243 Å)[14] の範囲内であったが、錯体 **17b** と同様にアルキンが架橋している M2–M3 間距離の伸長がみられた。アルキン配位子から金属への供与および金属からアルキン配位子への逆供与により、ジフェニルアセチレン配位子の C1–C2 間距離 (1.419 Å) は対応する非配位の C≡C 三重結合の距離 (1.198 Å)[15] と比較して大きく伸長していた。

し、非水素原子を非等方性に展開した。

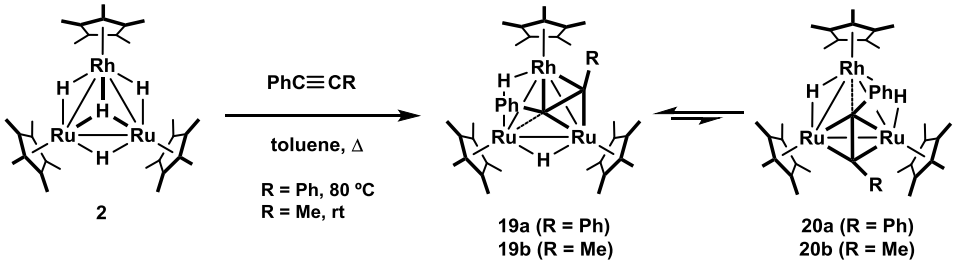
[13] Structural data for 214 complexes having a Ru–Co bond(s) were obtained from Cambridge Structural Database System Version 5.36 (November 2014 + 1 updates): Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B52*, 380.

[14] Structural data for 5305 complexes having a Ru–Ru bond(s) were obtained from Cambridge Structural Database System Version 5.36 (November 2014 + 1 updates): Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B52*, 380.

[15] Baranovic, G. Colombo, L.; Skare, D. *J. Mol. Struct.* **1986**, *147*, 275.

錯体 2 と内部アルキンとの反応

錯体 **2** に内部アルキンを作用させると垂直配位型アルキン錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_2\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-}PhC{\equiv}CR\}$ (**19**, **20**) が得られた (eq. 3-3)。Ru_2Co 骨格よりも大きい反応場をもつことが反映され、反応はより低い温度でスムーズに進行することが明らかとなった。得られた垂直配位型アルキン錯体はアルキンが Rh–Ru 間に架橋した錯体 **19** と Ru–Ru 間に架橋した錯体 **20** の平衡混合物として存在した。–50 ℃ で測定した錯体 **19a**, **20a** の ^{1}H NMR スペクトルでは、異性体の存在比が **19a** : **20a** = 94 : 6 であった。また、–30 ℃ で測定した錯体 **19b**, **20b** の ^{1}H NMR スペクトルでは、**19b** : **20b** = 83 : 17 であり、Co の系と同様にアルキン配位子は Ru–9 族金属間に架橋した異性体が多く存在することが明らかとなった。



(3-3)

錯体 **19b** は ^{1}H, ^{13}C NMR および元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。–20 ºC で測定した錯体 **19b** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Cp* に由来するシグナルが δ1.77, 1.78, 1.82 に 1 : 1 : 1 の比で観測され、錯体 **19a** が対称面をもたないことが確認された。同様に、ヒドリド配位子も非等価に観測され、Ru–Rh 間に架橋したヒドリド配位子に由来するシグナルは δ–20.03 (d, J_{RhH} = 30.8 Hz) に ^{103}Rh とのカップリングを伴って観測され、Ru–Ru 間に架橋したヒドリド配位子のシグナルは δ–4.65 に一重線で観測された。フェニル基のオルト位に由来するシグナルは δ 5.33, 5.95 に観測された。–40 ºC で測定した ^{13}C NMR スペクトルでは、金属コアの内側に位置するアルキン炭素が δ 76.8 (d, J_{RhC} = 23 Hz) に、外側に位置するアルキン炭素が δ 172.0 (d, J_{RhC} = 20 Hz) に両方とも ^{103}Rh とのカップリングを伴って観測された。錯体 **20b** は存在比が少ないために全てのシグナルを観察することはできなかったが、–20 ºC で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、ヒドリド配位子 (δ –9.47 (d, J_{RhH} = 27.6 Hz)、アルキン配位子のメチル基 (δ3.18)、フェニル基のオルト位 (δ5.62) に基づくシグナルが錯体 **19b** のシグナルと分離して観測された。2 つのヒドリド配子位およびフェニル基のオルト位に基づくシグナルは等価に観察されたことから錯体 **20b** の構造は C_s 対称であることが明らかとなった。

錯体 **19a**, **20a** は ^{1}H, ^{13}C NMR および元素分析により同定したが、アルキン配位子の動的挙動が非常に速く、静的な構造に対応する NMR スペクトルデータを得ることはできなかった。–60 ºC で測定した錯体 **19a** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Rh に配位した Cp* に由来するシグナルが δ1.81 に、Ru に配位した Cp* のシグナルが δ1.60 に 1 : 2 の比で観測された。Ru に配位した Cp* のシグナルはアルキン配位子の速い動的挙動によって 2 つの Cp* のシグナルが融合したものである。フェニル基のシグナルは、三核コアの内側と外側に位置する 2 つが δ6.45 (*o-Ph*), 6.79 (*p-Ph*), 6.95 (*m-Ph*) に等価に観測された。ヒドリド配位子に由

来するシグナルは δ–20.92 (d, J_{RhH} = 30.4 Hz), –5.21 (s) それぞれ観測された。錯体 **20a** は存在比が少ないために全てのシグナルを観測することができなかったが、–60 ºC で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、ヒドリド配位子に基づくシグナルが δ–10.17 (d, J_{RhH} = 26.0 Hz) に観測された。また、単結晶 X 線構造解析では、錯体 **19a**, **20a** の混晶 ([**19a**-**20a**]) であることが明らかとなり、構造を最適化することはできなかった。

錯体 19b の分子構造

錯体 **19b**, **20b** のトルエン溶液に室温下でアセトンを拡散させることによって得られた茶色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[16] 錯体 **19a** の分子構造を Figure 3-5 に、結晶学的データを Table 3-3 に示す。

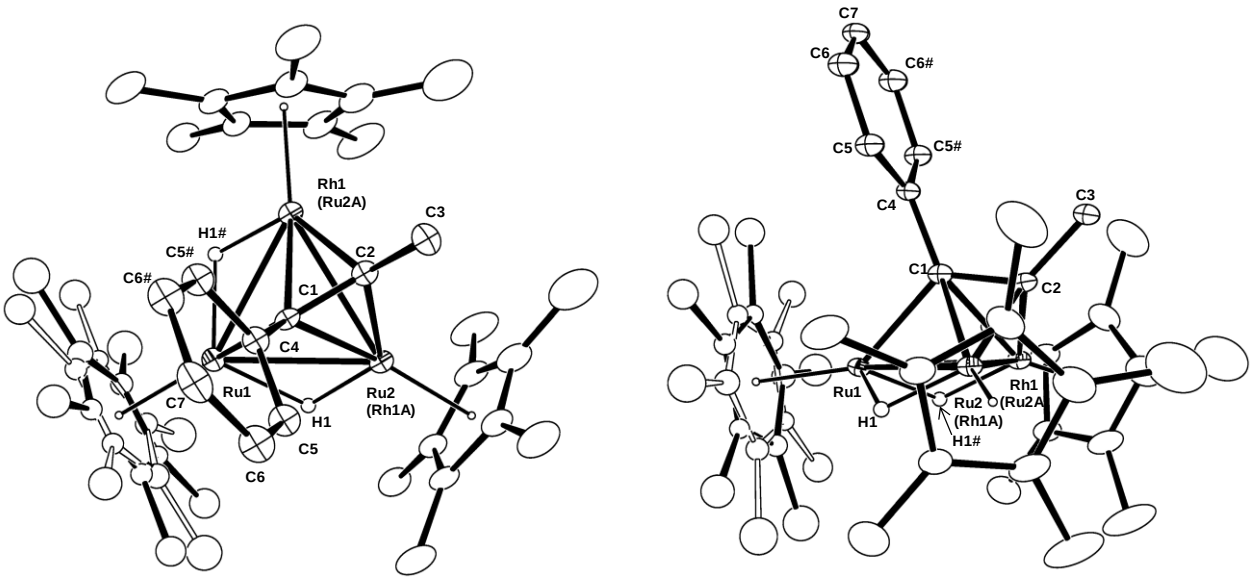


Figure 3-5.　錯体 **19b** の分子構造 (30% probability)

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

Ru1-Ru2	2.7391(4)	Ru1-Rh1	2.7391(4)	Ru2-Rh1	2.8694(6)
C1-C2	1.411(7)	Ru1-C1	2.106(5)	Ru2-C1	2.253(4)
Rh1-C1	2.253(4)	Ru2-C2	2.009(4)	Rh1-C2	2.009(4)
Ru2-Ru1-Rh1	63.170	Ru1-Ru2-Rh1	58.414(7)	Ru1-Rh1-Ru2	58.414(7)
Ru1-C1-Ru2	77.78(15)	Ru1-C1-Rh1	77.78(15)	Ru1-C1-C2	125.8(4)

[16] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 ºC で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は *C*2/*m* (#12) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。分子内には Ru1, C1 ~ C4 および C7 を含む対称面が存在したため、Rh1 および Ru2 の存在率を 50% : 50% とした。また、Ru1 に配位した Cp* にディスオーダーが存在し、その占有率を 50% : 50% とすることで構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、ディスオーダーをもつ炭素原子以外の非水素原子を非等方性に展開した。

Rh1 と Ru2 のディスオーダーにより、Ru1, C1 ~ C4 および C7 を含む対称面が存在したが、1-フェニル-1-プロピンが Rh1–Ru2 結合に対して垂直配位していることが確認された。Co を含む錯体 **17b** と同様に、錯体 **19b** でもメチル基よりも嵩高いフェニル基は三核コアの内側に位置していた。また、フーリエ合成によってヒドリド配位子の位置も精密化することができた。後述するが、錯体 **19b** の DFT 計算からも 2 つのヒドリド配位子は上記の位置に存在することが示されている。

[19a-20a] の分子構造

錯体 **19a**, **20a** のジオキサン溶液に室温下でメタノールを拡散させることによって得られた褐色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[17] 解析の結果、金属中心間のディスオーダーが存在し、得られた分子構造は錯体 **19a**, **20a** の混晶 ([**19a-20a**]) であることが明らかとなった。[**19a-20a**] の分子構造を Figure 3-6 に主な結合長を Table 3-4 に示す。

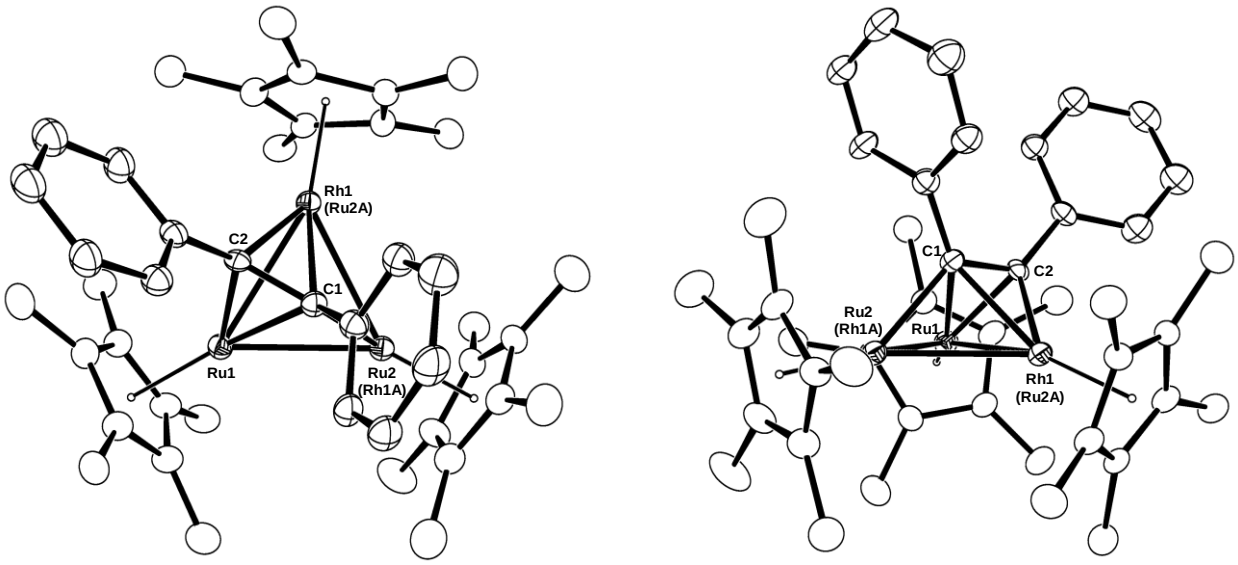


Figure 3-6.　[**19a-20a**] の分子構造 (30% probability)

[17] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。金属中心にはディスオーダーが存在したため、Ru2-Rh1 : Rh1A-Ru2A の 2 つの構造がそれぞれ 74% : 26% の割合で存在するものとして構造を最適化した。また、結晶中には錯体 1 分子に対して結晶化溶媒であるジオキサンが 1 分子存在していた。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

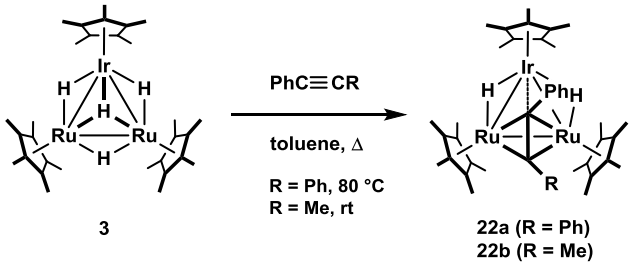
Table 3-4.　[**19a**-**20a**] の分子構造の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.8350(8)	Ru2-Rh1	2.7487(7)	Ru1-Ru2	2.6973(7)
C1-C2	1.403(8)	Ru1-C1	2.286(7)	Ru2-C1	2.125(7)
Rh1-C1	2.225(5)	Ru1-C2	2.043(7)	Rh1-C2	2.020(6)
Ru1-Rh1-Ru2	57.748(18)	Ru2-Ru1-Rh1	59.521(18)	Ru1-Ru2-Rh1	62.731(19)
Ru1-C1-Ru2	75.3(2)	Ru1-C1-Rh1	77.86(18)	Ru1-C1-C2	125.6(5)

Ru1–Rh1 または Ru1–Ru2A に対してジフェニルアセチレンが垂直配位していることが確認された。Co を含む錯体 **17a**, **18a** の分子構造と同様に、アルキンが架橋している金属間距離の伸長が観察された。

錯体 3 と内部アルキンとの反応

錯体 **3** に内部アルキンを作用させることで垂直配位型アルキン錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_2\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-}PhC{\equiv}CR\}$ (**22a**, R = Ph; **22b**, R = Me) を得た (eq. 3-4)。Co, Rh の系とは異なり、アルキンは Ru–Ru 間に架橋した異性体のみが観察され、Ru–Ir に架橋した異性体は観察されなかった。



3　　22a (R = Ph)
22b (R = Me)

(3-4)

錯体 **22a** は ^{1}H, ^{13}C NMR スペクトルおよび元素分析によって同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **22a** の –30 ºC で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、Ir に配位した Cp* に由来するシグナルが δ1.56 に、Ru に配位した Cp* に由来するシグナルが δ 1.85 に 1 : 2 の比で観測された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは δ –11.60 に 2H 分が等価に観測された。また、金属コアの内側に位置するフェニル基 (δ 5.61 (*o*-*Ph*^{in}), δ 6.64 (*p*-*Ph*^{in}), δ 6.19 (*m*-*Ph*^{in})) と外側に位置するフェニル基 (δ 6.97 (*o*-*Ph*^{out}), δ 7.08 (*p*-*Ph*^{out}), δ 7.54 (*m*-*Ph*^{out})) はそれぞれ分離して観測された。–30 ºC で測定した ^{13}C NMR スペクトルでは、金属コアの内側に位置するアルキン炭素が δ 103.2 に、外側に位置するアルキン炭素が δ 208.0 に観測された。

錯体 **22b** も ^{1}H, ^{13}C NMR スペクトルおよび元素分析によって同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **22b** の –30 ºC で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、Ir に配位した Cp* に由来するシグナルが δ1.79 に、Ru に配位した Cp* に由来するシグナルが δ 1.87 に 1 : 2 の比で観測された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは δ –11.82 に 2H 分が等価に観測された。オルト位 (δ5.76)、メタ位 (δ7.09) も等価に観測された。室温で測定した ^{13}C NMR スペクトルでは、金属コアの内側に位置するアルキン炭素が δ102.4 に、外側に位置するアルキン炭素が δ211.4 に観測された。

錯体 22a の分子構造

錯体 **22a** のトルエン溶液に室温下でアセトンを拡散させることによって得られた茶色板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[18] 錯体 **22a** の分子構造を Figure 3-7 に、結晶学的データを Table 3-5 に示す。

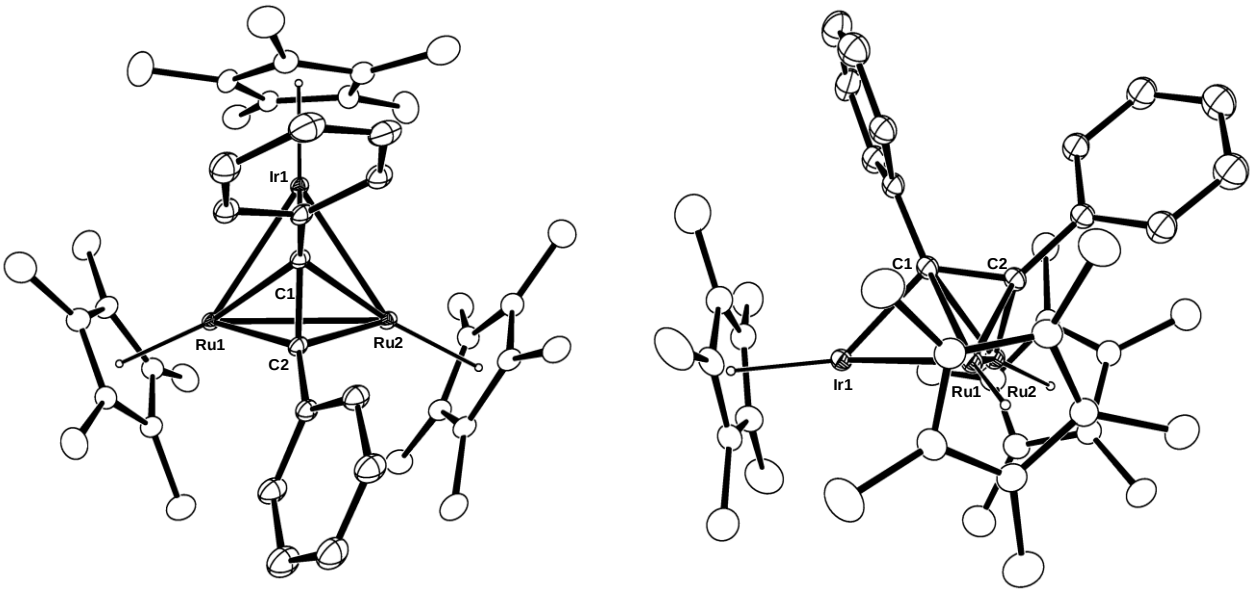


Figure 3-7.　錯体 **22a** の分子構造 (30% probability)

Table 3-5.　錯体 **22a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ir1	2.7690(3)	Ru2-Ir1	2.7450(3)	Ru1-Ru2	2.9599(4)
C1-C2	1.428(5)	Ir1-C1	2.079(3)	Ru1-C1	2.323(3)
Ru2-C1	2.292(3)	Ru1-C2	2.033(3)	Ru2-C2	2.058(3)
Ru1-Ir1-Ru2	64.929(8)	Ru2-Ru1-Ir1	57.144(8)	Ru1-Ru2-Ir1	57.927(8)
Ir1-C1-Ru1	77.75(10)	Ir1-C1-Ru2	77.65(11)	Ir1-C1-C2	124.9(2)

金属間にディスオーダーは観察されず、ジフェニルアセチレンは Ru–Ru 間に選択的に架橋していることが確認された。C1–C2 間距離は 1.428(5) Å であり、Co, Rh を含むジフェニルアセチレン錯体の C1–C2 間距離 ([**17a**-**18a**]: 1.405(6) Å, [**19a**-**20a**]: 1.403(8) Å) と比較して伸長していた。これは、Ru_2Co, Ru_2Rh 錯体よりも Ru_2Ir 錯体の方がアルキン配位子への逆供与が大きいことを示唆している。

錯体 22b の分子構造

錯体 **22b** のトルエン溶液に室温下でアセトンを拡散させることによって得られた茶色板

[18] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。また、1 分子の錯体 **22a** に対してアセトンが 1 分子存在していた。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[19] 錯体 **22b** の分子構造を Figure 3-8 に、結晶学的データを Table 3-6 に示す。

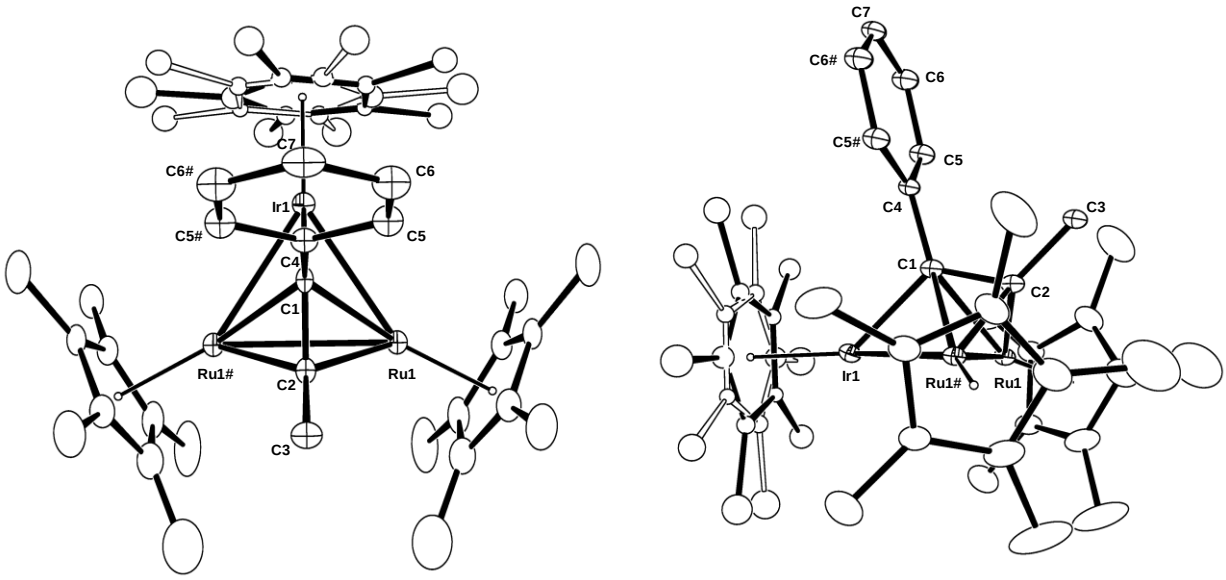


Figure 3-8.　錯体 **22b** の分子構造 (30% probability)

Table 3-6.　錯体 **22b** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

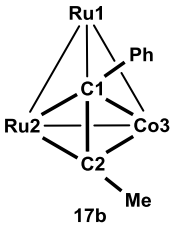
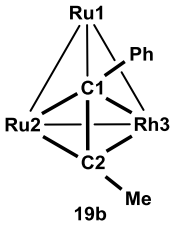
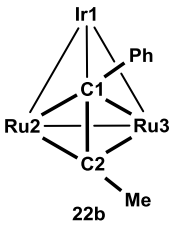
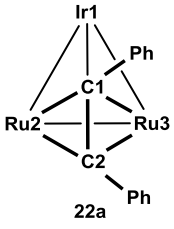
Ru1-Ir1	2.7578(4)	Ru1-Ru1#	2.9687(6)	C1-C2	1.432(8)
Ir1-C1	2.066(5)	Ru1-C1	2.279(5)	Ru1-C2	2003(4)
Ru1-Ir1-Ru2	65.127	Ru2-Ru1-Ir1	57.436(7)	Ir1-C1-Ru1	78.63(16)
Ir1-C1-C2	124.2(4)				

Ir1, C1 ~ C4 および C7 を含む対称面が存在したが、Ru と Ir との間のディスオーダーは観察されず、1-フェニル-1-プロピンが Ru1–Ru2 結合に対して垂直配位していることが確認された。アルキン配位子の架橋位置は、Co, Rh を含む錯体 **17b**, **19b** とは異なるが、錯体 **22b** の構造的特徴は錯体 **17b**, **19b** と酷似しており、錯体 **22b** でもフェニル基が三核コアの内側に位置するとともに、アルキンが架橋している Ru1–Ru1# 結合の伸長も観察されている。

[**17a-18a**] および [**19a-20a**] の単結晶 X 線構造解析では、アルキン配位子の架橋位置の異なる異性体の混晶であることが示された。それに対して、錯体 **17b**, **19b**, **22a**,**b** は一方の異性体の分子構造として精密化することができた。錯体 **17b**, **19b**, **22a**,**b** の分子構造の主な結合長および結合角を Table 3-7 にまとめた。

[19] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は *C*2/*m* (#12) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、パターソン法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。分子内には Ir1, C1 ~ C4 および C7 を含む対称面が存在した。また、Ir1 に配位した Cp* にディスオーダーが存在し、その占有率を 50% : 50% とすることで構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、ディスオーダーをもつ Cp* 以外の非水素原子を非等方性に展開した。

Table 3-7.　Ru と 9 族金属から成る垂直配位型アルキン錯体の主な結合長 (Å) と結合角 (º)

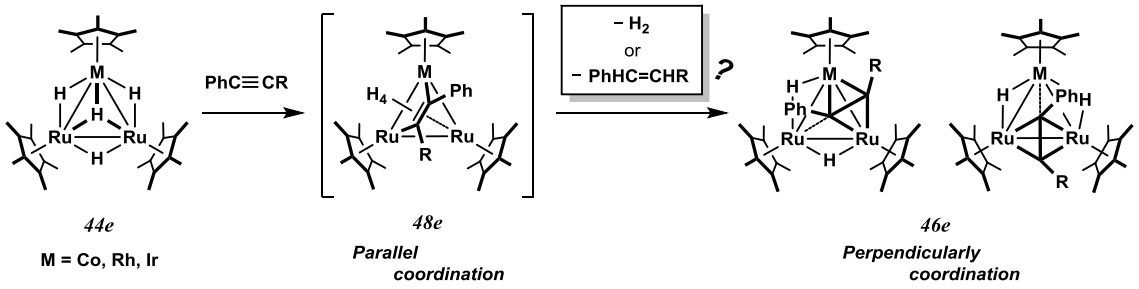
	 17b	 19b	 22b	 22a
(a) Bond Lengths (Å)				
M1 – M2	2.6812(4)	2.7391(4)	2.7578(4)	2.7450(3)
M1 – M3	2.6812(4)	2.7391(4)	2.7578(4)	2.7690(3)
M2 – M3	2.7558(6)	2.8694(6)	2.9687(6)	2.9599(4)
C1 – C2	1.405(6)	1.411(7)	1.432(8)	1.428(5)
M1 – C1	2.098(4)	2.106(5)	2.066(5)	2.079(3)
M2 – C1	2.196(3)	2.253(4)	2.279(5)	2.292(3)
M3 – C1	2.196(3)	2.253(4)	2.279(5)	2.323(3)
M2 – C2	1.976(3)	2.009(4)	2.003(4)	2.058(3)
M3 – C2	1.976(3)	2.009(4)	2.003(4)	2.033(3)
(b) Bond Angles (º)				
M2 – M1 – M3	61.841	63.170	65.127	64.929(8)
M1 – M2 – M3	59.076(7)	58.414(7)	57.436(7)	57.927(8)
M1 – M3 – M2	59.076(7)	58.414(7)	57.436(7)	57.144(8)
M1 – C1 –M2	77.26(12)	77.78(15)	78.63(16)	77.65(11)
M1 – C1 –M3	77.26(12)	77.78(15)	78.63(16)	77.75(10)
M1 – C1 – C2	126.5(3)	125.8(4)	124.2(4)	124.9(2)

いずれの錯体もアルキン配位子が架橋した M2–M3 が伸長することが明らかとなったが、金属間距離は含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがって、短くなる傾向が観察された。アルキン配位子の影響を受けにくい M1–M2, M1–M3 は Co を含む錯体 **17b** で顕著に短くなっており、これは 9 族金属の原子半径が強く反映されたものと考えられる。アルキン配位子の C1–C2 結合長は含まれる 9 族金属の周期が上にいくにつれて、僅かではあるが短くなる傾向がみられ、アルキン配位子への逆供与の程度が小さくなっていることが示唆された。

Ir を含む垂直配位型アルキン錯体 **22a**,**b** について比較したが、アルキン配位子の置換基の違いによる分子構造の変化はほとんど観察されなかった。

第 3 節　垂直配位型アルキン錯体の生成機構

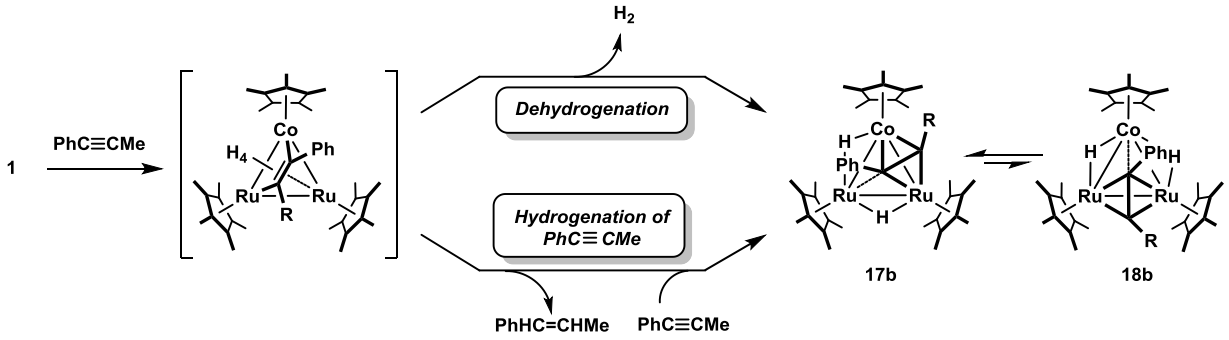
錯体 **3** とアルキン類との反応では、垂直配位型アルキン錯体 **22c** の中間体として平行配位型アルキン錯体が観察されている。Co および Rh を含む錯体 **1, 2** とアルキン類との反応では、平行配位型アルキン錯体は観察されていないが、Ir を含む系と同様の経路で反応が進行しているものと推測される。錯体 **1, 2, 3** は配位不飽和な 44 電子錯体なので、アルキン分子の単純な配位によって 4 電子分を獲得し、48 電子の平行配位型アルキン錯体を与えるものと思われる。しかし、平行配位型アルキン錯体からどのように 2 つのヒドリド配位子が脱離して垂直配位型アルキン錯体が形成されるのかは明らかにされていない (Scheme 3-3)。本節では、錯体 **1** と 1-フェニル-1-プロピンとの反応の経時変化からヒドリド配位子の脱離の経路について明らかにした。また、錯体 **1** とジフェニルアセチレンとの反応では、垂直配位型アルキン錯体 **17a, 18a** に加えて、ビスベンジリジン錯体 **23** が得られたので併せて議論する。



Scheme 3-3.　垂直配位型アルキン錯体の生成機構

錯体 1 と 1-フェニル-1-プロピンとの反応

反応機構を明らかにするため、錯体 **1** と 1-フェニル-1-プロピンとの反応を ^{1}H NMR スペクトルを用いて追跡した。経時変化を Figure 3-9 に示す。ヒドリド配位子が水素分子として脱離している場合は、錯体 **17b**, **18b** の生成量と 1-フェニル-1-プロピンの消費量が等しくなるが、ヒドリド配位子が 1-フェニル-1-プロピンの水素化によって脱離している場合には、錯体 **17b**, **18b** の生成量に対して 2 当量の 1-フェニル-1-プロピンが消費量されることが予測される (Scheme 3-4)。



Scheme 3-4.　錯体 **1** と 1-フェニル-1-プロピンとの反応

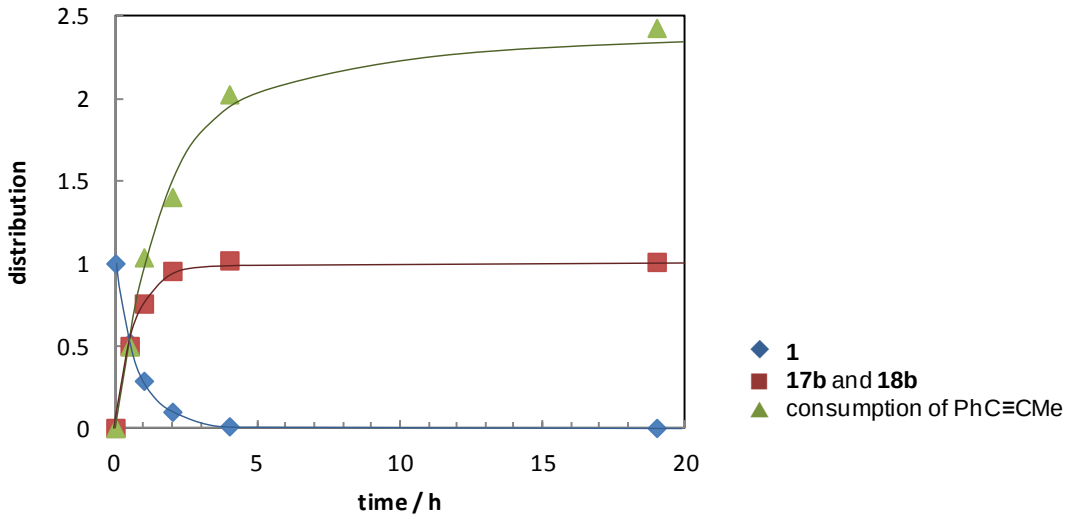
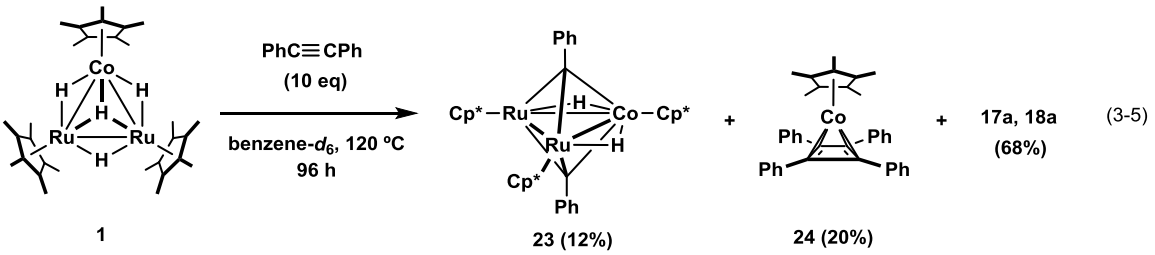


Figure 3-9.　錯体 **1** と 1-フェニル-1-プロピンとの反応の経時変化 (benzene-d_6, 80 °C)

1-フェニル-1-プロピンを錯体 **1** に対して 8 当量添加して 0.5 時間加熱したときは、1-フェニル-1-プロピンの消費量と錯体 **17b**, **18b** の生成量が等しかった。さらに、^{1}H NMR スペクトルでは水素分子に基づくシグナル (δ 4.48) が観察されていることから、ヒドリド配位子は水素分子として脱離していることが確認された。しかし、0.5 時間以降ではアルキンの消費量が錯体 **17b**, **18b** の生成量よりも徐々に上回る様子が観察されたことから、1-フェニル-1-プロピンの水素化によってヒドリド配位子が脱離する経路が存在することも明らかとなった。反応が完結した 4 時間後の時点では、1-フェニル-1-プロピンは錯体 **17b**, **18b** に対して 2 当量消費されている。このため、系中に水素分子が存在するときは平行配位型アルキン錯体が過剰のアルキンを触媒的に水素化するものと推測される。また、垂直配位型アルキン錯体 **17b**, **18b** はアルキンの水素化活性がないことを別途確認している。

錯体 1 とジフェニルアセチレンとの反応

錯体 **1** と 1-フェニル-1-プロピンとの反応では定量的に錯体 **17b**, **18b** を与えるのに対して、[20] 錯体 **1** とジフェニルアセチレンとの反応では、錯体 **17a**, **18a** に加えてビスベンジリジン錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}CPh)$ (**23**) および単核 Co シクロブタジエン錯体 $Cp^*Co(\eta^4\text{-}C_4Ph_4)$ (**24**) の生成が観察された (eq. 3-5)。ビスベンジリジン錯体の生成やクラスター骨格の分解は、Ru_3 型ジフェニルアセチレン錯体への光照射によっても観察されている。[21] これに対して、錯体 **2**, **3** とアルキン類との反応では、アルキリジン錯体の生成や単核種への分解は観察されず、選択的に垂直配位型アルキン錯体を与えた。



(3-5)

錯体 **24** は既知化合物であり、ジカルボニル錯体 $Cp^*Co(CO)_2$ やビスエチレン錯体 $CpCo(\eta^2\text{-}CH_2{=}CHC_2)_2$ などの単核の Co(I) 錯体とジフェニルアセチレンとの反応により生成する。[22,23] 3-5 式で生成する錯体 **24** は ^{1}H NMR スペクトルを既報のものと比較することで同定した。[22] 錯体 **1** とジフェニルアセチレンとの反応では、1-フェニル-1-プロピンとの反応に比べて高温の反応条件を要するため、錯体 **1** の一部が分解し、それによって生じた単核の Co 種とジフェニルアセチレンとの反応によって錯体 **24** が生成したものと推測される。一方、錯体 **17a**, **18a** は錯体 **1** よりも熱的に安定であり、120 °C 以上でも分解しないことを確認している。

錯体 **23** はアルミナカラムクロマトグラフィーによって精製した後、^{1}H, ^{13}C NMR により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **23** の ^{1}H NMR スペクトルでは Ru に配位した Cp* に基づくシグナルが δ 1.91 に、Co に配位した Cp* は δ 1.05 に観測された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは δ –20.45 に 2H 分が観測され、三核平面の上下に位置する 2 つのフェニル基に由来するシグナルも δ 7.24 (*p-Ph*), 7.36 (*m-Ph*), 7.56 (*o-Ph*) に等価に観測された。また、^{13}C NMR スペクトルでは、アルキリジン炭素に由来するシグナルが δ 293.1 に観測された。錯体 **23** には、ヒドリド配位子の架橋位置が異なる異性体の存在が考えられるが、NMR スペクトルでは、異性体に基づくシグナルは観測されなかった。

Co に配位した Cp* に由来するシグナルは、Ru に配位した Cp* と比較して大きく高磁場

[20] 結晶化によって精製することで単離収率は 61% となる。
[21] 天神林 隆一, 修士論文, 東京工業大学 (2003)
[22] (a) King, R. B.; Efraty, A. E.; Douglas, W. M. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 345. (b) Schneider, J. J.; Denninger, U.; Heinemann, O.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 592.
[23] Hellbach, B.; Rominger, F.; Gleiter, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5846.

シフトしていることが明らかになった。これはフェニル基の面が Co 側に向けられるため、環電流による遮蔽が Co 上で強められたものと推測される。フェニル基の向きについては、錯体 **23** の単結晶 X 線構造解析からも支持されている。同様の現象はイミドベンジリジン錯体 $(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}NPh)(\mu_3\text{-}CPh)$ でも観察されており、^{1}H NMR スペクトルではベンゼン環の環電流により強い遮蔽を受けた Cp* に基づくシグナルは δ 1.08 に観測されており、脱遮蔽された Cp* の化学シフト (δ1.84) よりも高磁場に観測されている。[24]

錯体 23 の分子構造

錯体 **23** のトルエン/アセトン (2/1) の溶液を –30 ºC で静置することによって得られた紫色プリズム状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[25] 錯体 **23** の分子構造を Figure 3-10 に、主な結合長、結合角を Table 3-8 に示す。

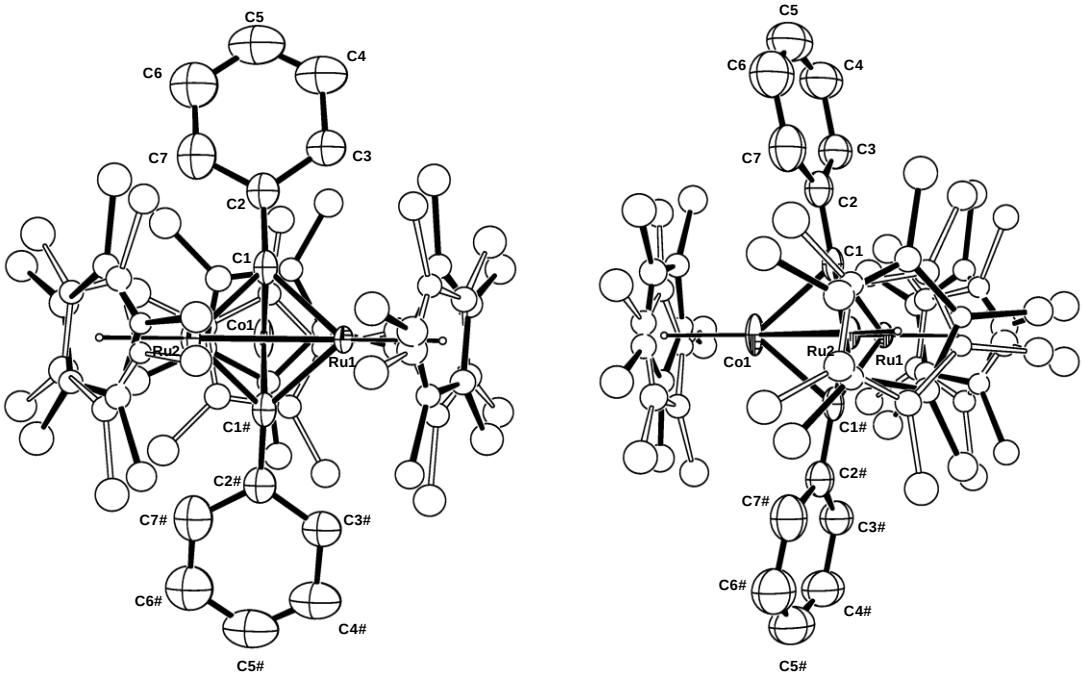


Figure 3-10.　錯体 **23** の分子構造 (30% probability)

[24] Kanda, H.; Kawashima, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 1917.

[25] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は斜方晶系に属し、空間群は *Pnma* (#62) であった。解析においては SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。分子内には Ru1, Ru2, Co1 を含む対称面が存在した。また、Cp* にディスオーダーが存在し、その占有率を 50% : 50% とすることで構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、Cp* 以外の非水素原子を非等方性に展開した。

Table 3-8.　錯体 **23** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

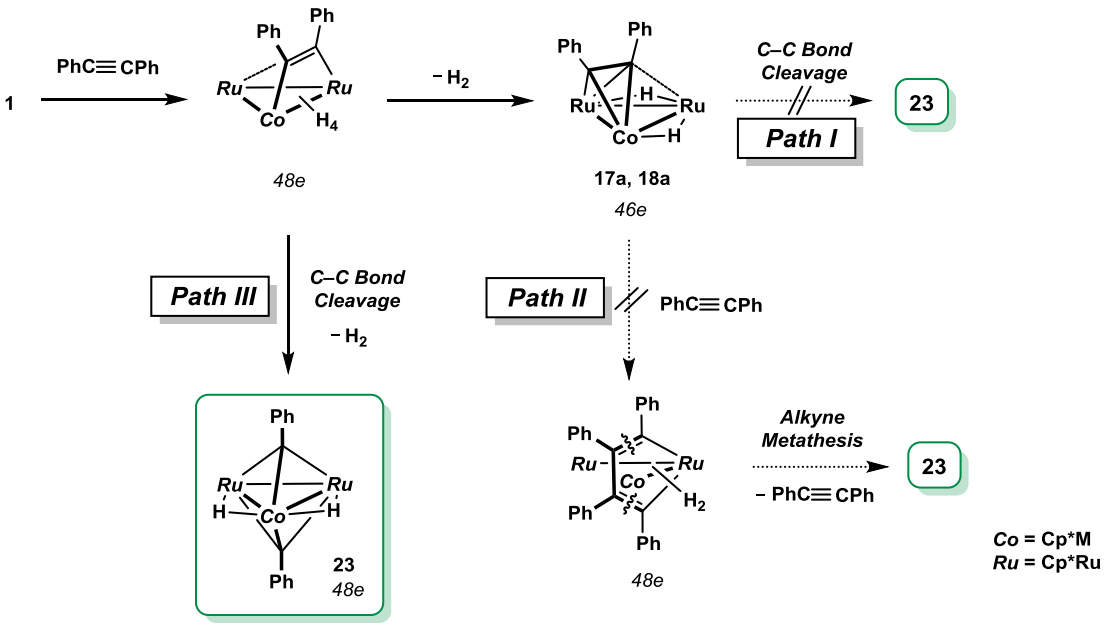
Ru1-Co1	2.5387(14)	Ru2-Co1	2.5581(14)	Ru1-Ru2	2.7195(9)
Ru1-C1	2.012(7)	Ru2-C1	1.991(7)	Co1-C1	2.004(8)
Ru1-Co1-Ru2	64.49(4)	Co1-Ru1-Ru2	58.10(3)	Co1-Ru2-Ru1	57.41(3)

分子内には、Ru1, Ru2, Co1 を含む対称面が存在した。Co 中心と Ru 中心はディスオーダーしておらず、これはフェニル基の面が選択的に Co 側を向いたためだと推測される。金属間距離は、Ru1–Co1: 2.5387(14) Å, Ru2–Co1: 2.5581(14) Å, Ru1–Ru2: 2.7195(9) Å であり、Ru–Ru 間距離が長い二等辺三角形であった。

錯体 23 の生成機構

錯体 **23** の生成機構は、以下に示す 3 つの経路が考えられる (Scheme 3-5)。Path I は垂直配位型アルキン錯体 **17a**, **18a** からアルキン配位子の C≡C 結合切断反応によって錯体 **23** を与える経路である。錯体 **23** は錯体 **17a**, **18a** と同じく *closo* 構造であるとともに、配位飽和な 48 電子錯体なので、錯体 **17a**, **18a** よりも熱力学的に安定であると推測される。また、いくつかの三核アルキン錯体では、アルキン配位子の C≡C 結合の切断が観察されていることからも Path I の反応経路が想定されるが、[26] 単離した錯体 **17a**, **18a** の加熱反応では錯体 **23** が生成しなかったことから、この反応経路は否定された。Path II は錯体 **17a**, **18a** にもう一分子のジフェニルアセチレンが関与し、アルキンメタセシスによって錯体 **23** を与える経路である。垂直配位型アルキン錯体に対して 2 分子目のアルキンが作用することによるメタラシクロペンタジエンの形成は、カルボニルクラスターとアルキンとの反応でしばしば観察されている。[27] しかし、錯体 **17a**, **18a** とジフェニルアセチレンとの反応は進行せず、錯体 **23** の生成も観察されなかった。したがって、反応中間体である平行配位型アルキン錯体において C≡C 結合の切断が進行し、錯体 **23** を与えるものと考えられる (Path III)。

[26] (a) Clauss, A. D.; Shapley, J. R.; Wilker, C. N.; Hoffmann, R. *Organometallics* **1984**, *3*, 619. (b) Chi, Y.; Shapley, J. R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1900.
[27] (a) Blount, J. F.; Dahl, L. F.; Hoogzand, C.; Hübel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 292. (b) Dodge, R. P.; Schomaker, V. *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 274. (c) Cabrera, E.; Daran, J.-C.; Jeannin, Y.; Kristiansson, O. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 367. (d) Rosenberg, E.; Aime, S.; Milone, L.; Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Lanfredi, A. M. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2023.



Scheme 3-5. 錯体 **23** の生成経路

錯体 **1** に対して 10 当量のジフェニルアセチレンを添加し、重水素化ベンゼン中 120 °C で加熱した。^{1}H NMR スペクトルによって反応を追跡すると、錯体 **23** の増加は反応の初期にみられ、錯体 **17a**, **18a** と競争的に生成していることが確認できた (Figure 3-11)。20 時間程度で反応はほぼ完結し、それ以降は錯体 **17a, 18a** および錯体 **23** の生成量に変化は観察されなかった。これらの事実は、錯体 **23** が錯体 **17a, 18a** を経由せずに Path III によって生成していることを強く支持している。

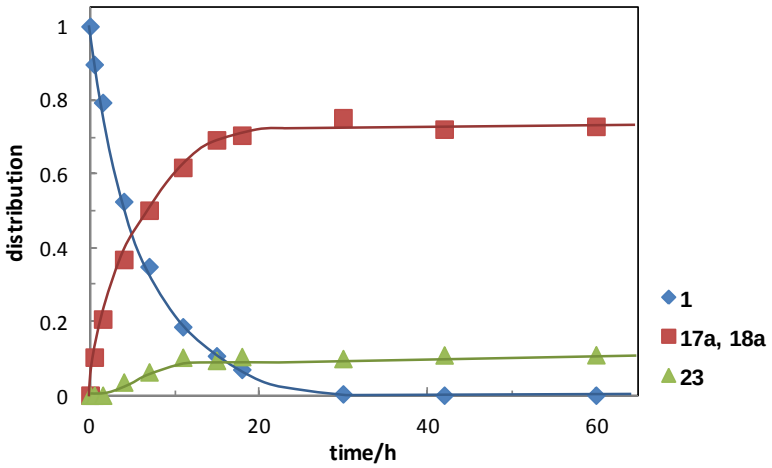


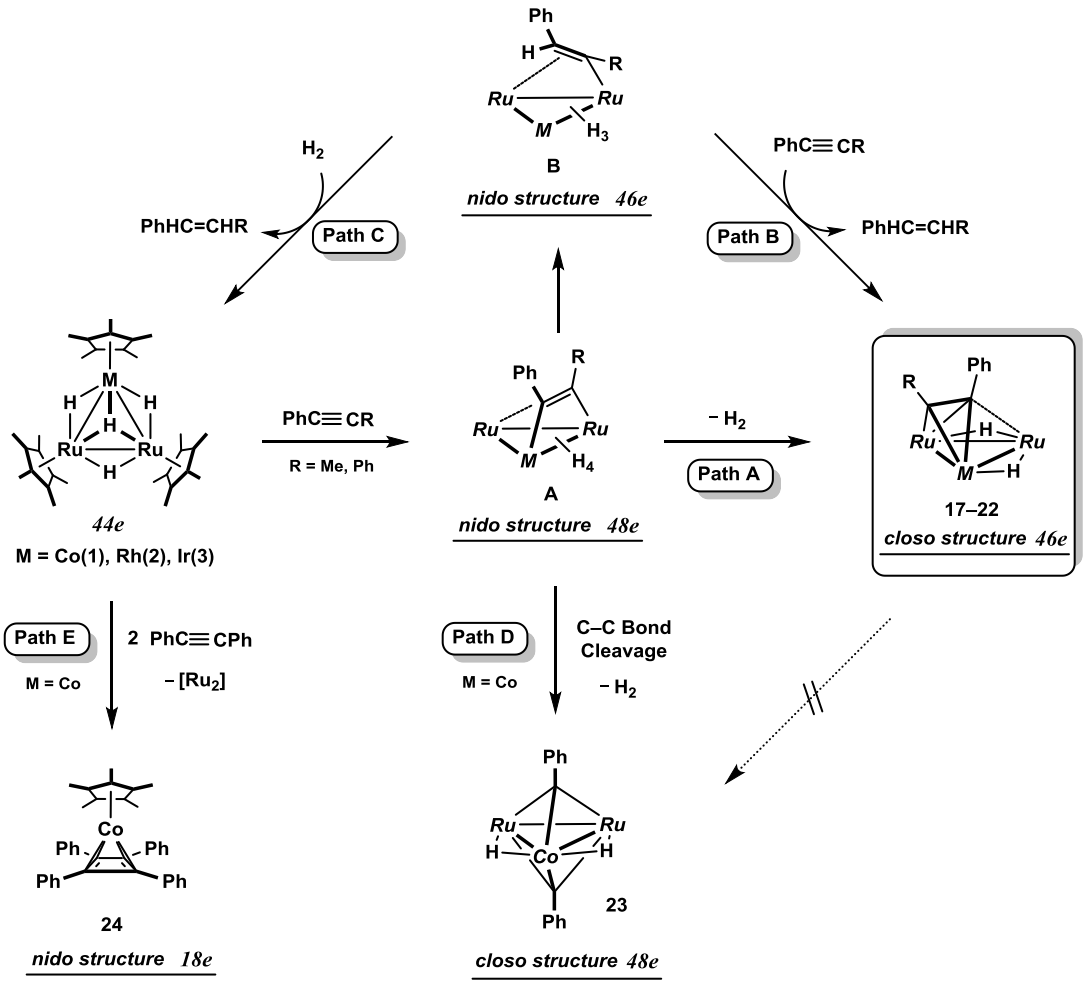
Figure 3-11.　錯体 **1** とジフェニルアセチレンとの反応の経時変化 (benzene-d_6, 120 °C)

垂直配位型アルキン錯体の生成機構

錯体 **1, 2, 3** と内部アルキンとの反応を Scheme 3-6 に示す。緒言で述べたように錯体 **3** とフェニルプロピオル酸エチルとの反応では平行配位型アルキン錯体 **A** が観察されているこ

とから、一連のテトラヒドリド錯体 **1, 2, 3** と内部アルキンとの反応でも錯体 **A** を経由して反応が進行しているものと推測される。錯体 **1** と 1-フェニル-1-プロピンとの反応では、脱水素による垂直配位型アルキン錯体 **17b**, **18b** の生成が確認されたことから、Path A の存在が示された。また、反応の終了時には、錯体 **1** に対して 2 当量の 1-フェニル-1-プロピンが消費されることから、ビニル錯体 **B** を経由する Path B, C によってアルキンが水素化されていることが示唆された。Co を含む錯体 **1** とジフェニルアセチレンとの反応では、垂直配位型アルキン錯体 **17a**, **18a** に加えて、ビスベンジリジン錯体 **23** およびシクロブタジエン錯体 **24** が得られた。錯体 **23** は錯体 **A** から (Path D)、錯体 **24** は錯体 **1** から生成しているものと推測される (Path E)。

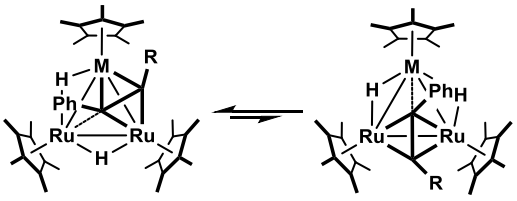
一連の反応で最終的に得られる錯体は、単核錯体 **24** を除き、Wade-Mingos 則で熱力学的に最も安定である *closo* 構造であることが明らかとなった。



Scheme 3-6.　錯体 **1, 2, 3** と内部アルキンとの反応による垂直配位型アルキン錯体 **17–22** の生成機構

第 4 節　垂直配位型アルキン錯体の動的挙動およびそれに伴う異性化

Co, Rh を含む垂直配位型アルキン錯体 **17–20** はそれぞれアルキン配位子の架橋位置の異なる平衡混合物として存在する (Scheme 3-7)。本節では、温度可変 ^{1}H NMR スペクトルによりアルキン配位子の動的過程、すなわち異性化の機構を明らかとした。Ir を含む垂直配位型アルキン錯体 **22a** では、アルキン配位子が Ru–Ir 間に架橋した異性体の存在は確認できなかったが、温度可変 ^{1}H NMR 測定によってその平衡の存在について明らかにすることができた。



17a (M = Co, R = Ph)
17b (M = Co, R = Me)
19a (M = Rh, R = Ph)
19b (M = Rh, R = Me)

18a (M = Co, R = Ph)
18b (M = Co, R = Me)
20a (M = Rh, R = Ph)
20b (M = Rh, R = Me)

Scheme 3-7.　垂直配位型アルキン錯体 **17–20** の平衡

スピン飽和移動 (Spin-Saturation Transfer) 実験

異性化機構の調査に先立ち、スピン飽和移動 (SST) 実験によって錯体 **17** と **18** および錯体 **19** と **20** が平衡の関係にあることを確認した。錯体 **17b**, **18b** の結果を Figure 3-12 に示す。

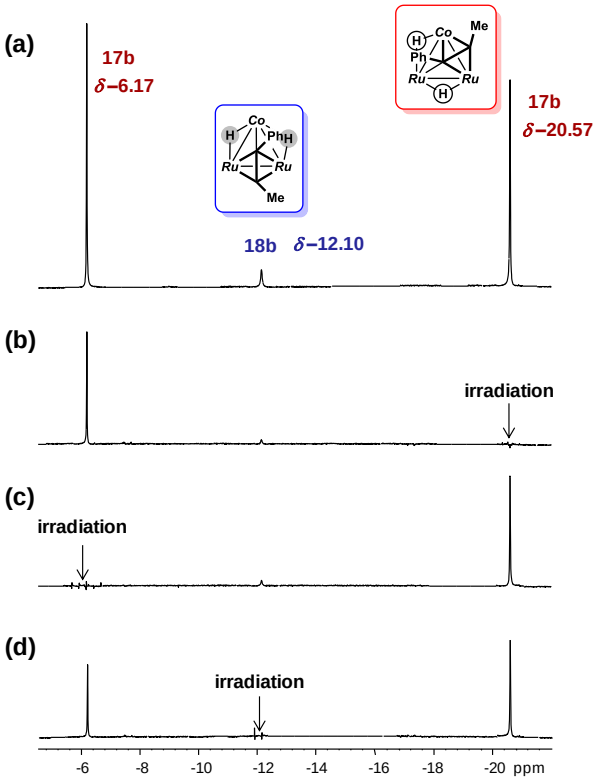


Figure 3-12.　錯体 **17b**, **18b** における SST 実験 (400MHz, THF-d_8, –20 ºC)

(a) のスペクトルは照射前のスペクトルである。δ –6.17, –20.57 に錯体 **17b** に基づくシグナルが観察され、δ–12.10 にはアルキンの架橋位置の異なる錯体 **18b** に基づくシグナルがみられる。**(b)** は δ –20.57 のシグナルを照射したスペクトルである。錯体 **17b** の δ –6.17 のシグナル強度が 63% 減少するとともに錯体 **18b** に由来する δ –12.10 のシグナル強度も 79% 減少することが確認された。同様に δ–6.17 のシグナルに照射すると、δ–20.57 のシグナル強度が 40% 減少し、δ–12.10 のシグナル強度は 63% 減少した (Figure 3-12 (**c**))。また、錯体 **18b** に基づく δ –12.10 のシグナルに照射した場合でも、錯体 **17b** に基づく δ –6.17, –20.57 のシグナル強度はそれぞれ 91%, 53% 減少する様子が観察された (Figure 3-12 (**d**))。以上の結果から、錯体 **17b** と錯体 **18b** は互いに平衡の関係にあることが明らかとなった。

同様の実験を錯体 **17a**, **18a**、錯体 **19a**, **20a**、錯体 **19b**, **20b** においても行い、それぞれ平衡が存在することを確認した。

錯体 17a, 18a の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル

ジフェニルアセチレンを配位子に有する錯体 **17a**, **18a** の平衡混合物の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルを Figure 3-13 に示す。

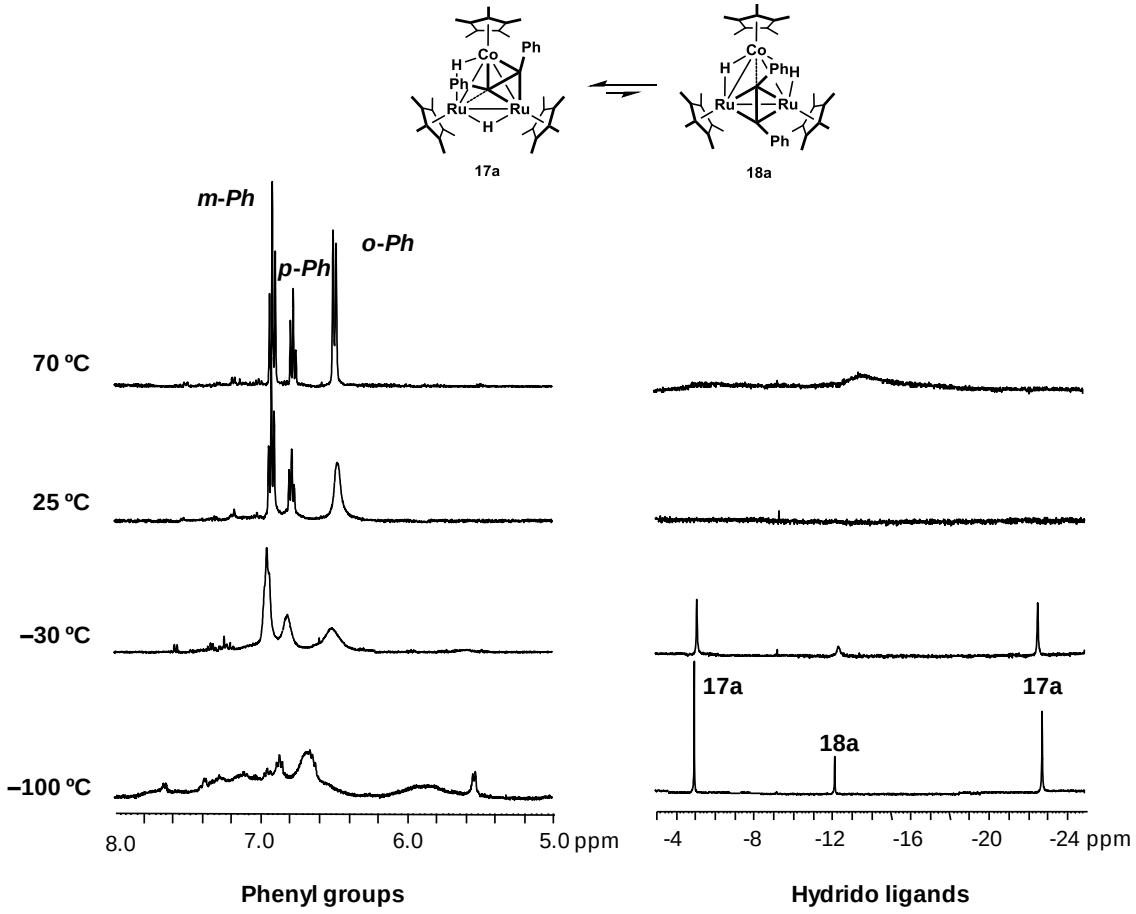
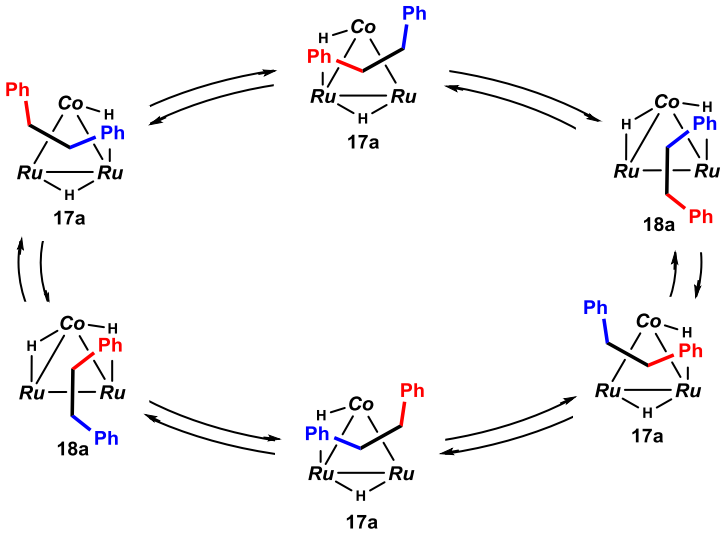


Figure 3-13.　錯体 **17a**, **18a** の平衡混合物の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル
(400 MHz, THF-d_8)

錯体 **17a, 18a** は金属コアの内側と外側に 2 つの非等価なフェニル基を有している。しかし、–30 °C より高温で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、それら 2 つのフェニル基は等価に観測された。したがって、ジフェニルアセチレン配位子の内側の置換基と外側の置換基が交換しながら Ru_2Co コアのエッジを移動する *switchback motion* の存在が確認され、この動的挙動により錯体 **17a** と **18a** が異性化していることを明らかとした (Scheme 3-8)。*Switchback motion* は Ru_3 型の垂直配位型アルキン錯体でも観測されているが、Ru_3 型錯体のように対称な金属コアを有するアルキン錯体では、アルキンの架橋位置が変化しても異性化にはならない。また、Ru_3 型の垂直配位型アルキン錯体は 3 つの架橋ヒドリド配位子を各 Ru–Ru 間に有しているのに対し、錯体 **17a**, **18a** ではアルキンが架橋していない M–M 間に 2 つ架橋ヒドリド配位子をもつ。このため、アルキンの架橋位置の変化に伴い、ヒドリド配位子の位置も変化していることが明らかとなった。



Scheme 3-8.　錯体 **17a** と錯体 **18a** の異性化の機構

温度可変 ^{1}H MNR 測定では –100 °C まで測定温度を下げたが、低温限界に達しなかった。–100 °C でのフェニル基のシグナルは、2 種類の異性体 **17a, 18a** に基づくシグナルがそれぞれブロードに観察されるため、非常に複雑なパターンとなった。また、Cp* に由来するシグナルは、いずれの温度でも 1 : 2 の強度比で 2 つ観察された。一方、化学シフト差が大きいヒドリド配位子のシグナルは、–100 °C で 2 種類の異性体 **17a**, **18a** に由来するシグナルがそれぞれシャープに観測された。昇温するにしたがいアルキン配位子の動的挙動、すなわち錯体 **17a** と錯体 **18b** の異性化の速度が速くなり、ヒドリド配位子に由来するシグナルは平均化される様子が観察された。

錯体 17b, 18b の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル

1-フェニル-1-プロピンを配位子に有する錯体 **17b, 18b** の平衡混合物の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルを Figure 3-14 に示す。

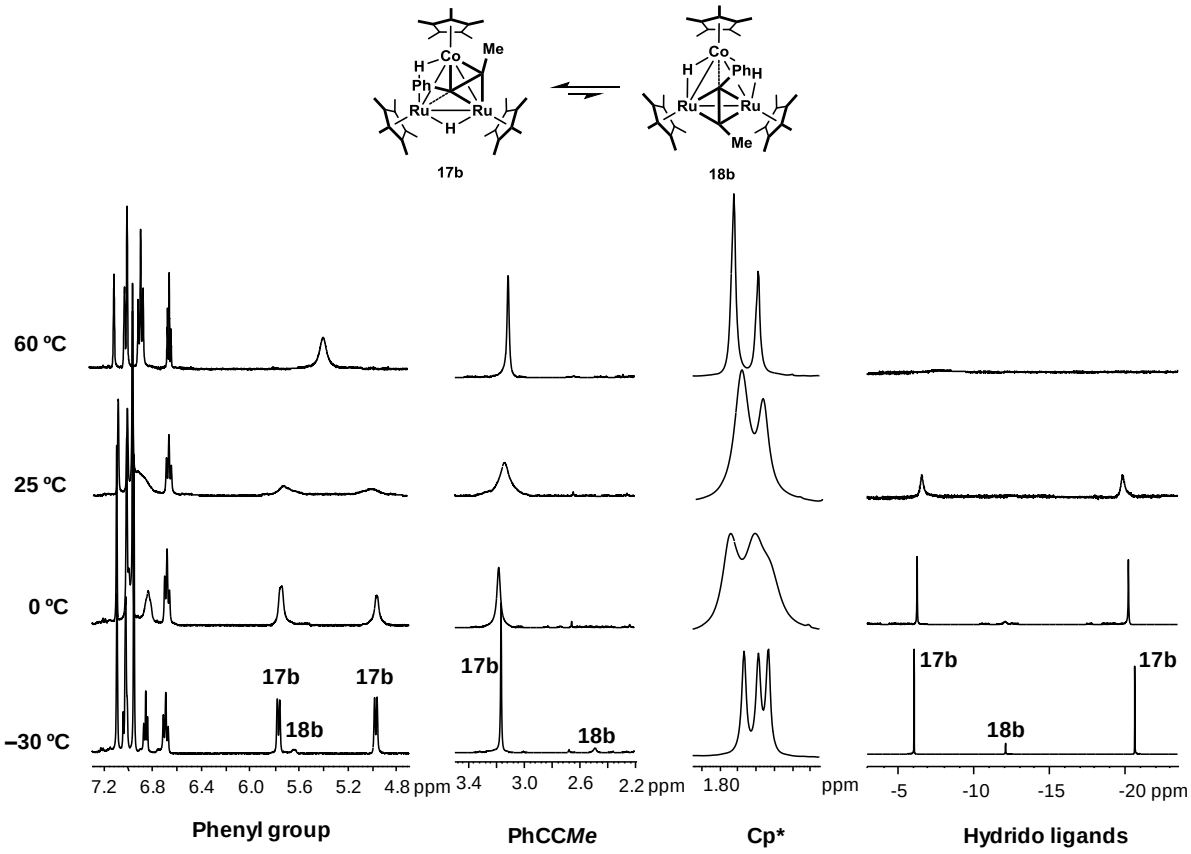


Figure 3-14.　錯体 **17b**, **18b** の平衡混合物の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル
(400 MHz, toluene-d_8)

1-フェニル-1-プロピン配位子を有する錯体 **17b**, **18b** でもアルキン配位子の動的挙動が観測されており、この挙動も *switchback motion* であると推定される。錯体 **17b**, **18b** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルでは、–30 ºC で低温限界に達しており、ジフェニルアセチレン配位子を有する錯体 **17a**, **18a** と比較して動的挙動が遅いことが示された。–30 ºC で測定したスペクトルでは、錯体 **17b** と錯体 **18b** のヒドリド配位子に基づくシグナルがそれぞれ観察され (**17b**: δ –20.63, –5.98; **18b**: δ –12.01)、測定温度の上昇に伴ってシグナルはブロードになる様子がみられた。同様に存在比の少ない異性体 **18b** に基づくシグナルは、アルキン配位子のメチル基 (δ 2.51)、フェニル基のオルト位 (δ 5.66) でも観察され、昇温するにしたがって錯体 **17b** のシグナルと平均化される様子がみられた。–30 ºC で測定したスペクトルでは、錯体 **17b** の Cp* に基づくシグナルが 1 : 1 : 1 の比で 3 つ観測されたが、昇温することで 2 つの 1 : 2 の比のシグナルへと変化した。これは、アルキン配位子の動的挙動が速くなることで、NMR のタイムスケールで C_s 対称になるからである。

1-フェニル-1-プロピン配位子を有する垂直配位型アルキン錯体では、メチル基が三核コアの内側に位置する異性体の存在も想定されるが、嵩高いフェニル基が三核コアの外側を向いた場合、Cp* 配位子との立体反発により 10 kcal mol^{-1} 以上不安定化されることが示されている。[6a] そのため、フェニル基が内側に位置する異性体は NMR では観測できないものと考え

られる。

Rh を含むアルキン錯体 **19, 20** でも温度可変 ^{1}H NMR 測定を行った結果、Co を含むアルキン錯体と同様の結果が得られた。ジフェニルアセチレン配位子を有する錯体 **19a, 20a** では、測定温度の上昇に伴い非等価な 2 つのフェニル基が等価に観測されたことから、*switchback motion* の存在が明らかとなった。また、–50 ºC 以下で測定したスペクトルからは、錯体 **19a** と錯体 **20a** に由来するヒドリド配位子のシグナルはそれぞれ分離して観測された。しかしながら、–100 ºC でも低温限界に達しておらず、フェニル基のシグナルはブロードに観測された。1-フェニル-1-プロピン配位子を有する錯体 **19b, 20b** では、–30 ºC で低温限界に達したことから、ジフェニルアセチレン配位子を有する錯体 **19a, 20a** よりも動的挙動が遅いことが明らかとなった。低温で測定したスペクトルからは、存在比の少ない異性体である錯体 **20b** のヒドリド配位子、1-フェニル-1-プロピンのメチル基およびフェニル基のオルト位に基づくシグナルが観測された。これらのシグナルは昇温に伴い、錯体 **19b** のシグナルと平均化する様子が観測された。

錯体 22a の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル

Co, Rh を含む系とは異なり、Ir を含む錯体 **22a** ではアルキン配位子は選択的に Ru–Ru 間に架橋し、Ru–Ir 間に架橋した異性体は観察されなかった。しかしながら、錯体 **22a** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルからは、異性体の存在を示唆するシグナルの変化が観察された。錯体 **22a** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルを Figure 3-15 に示す。

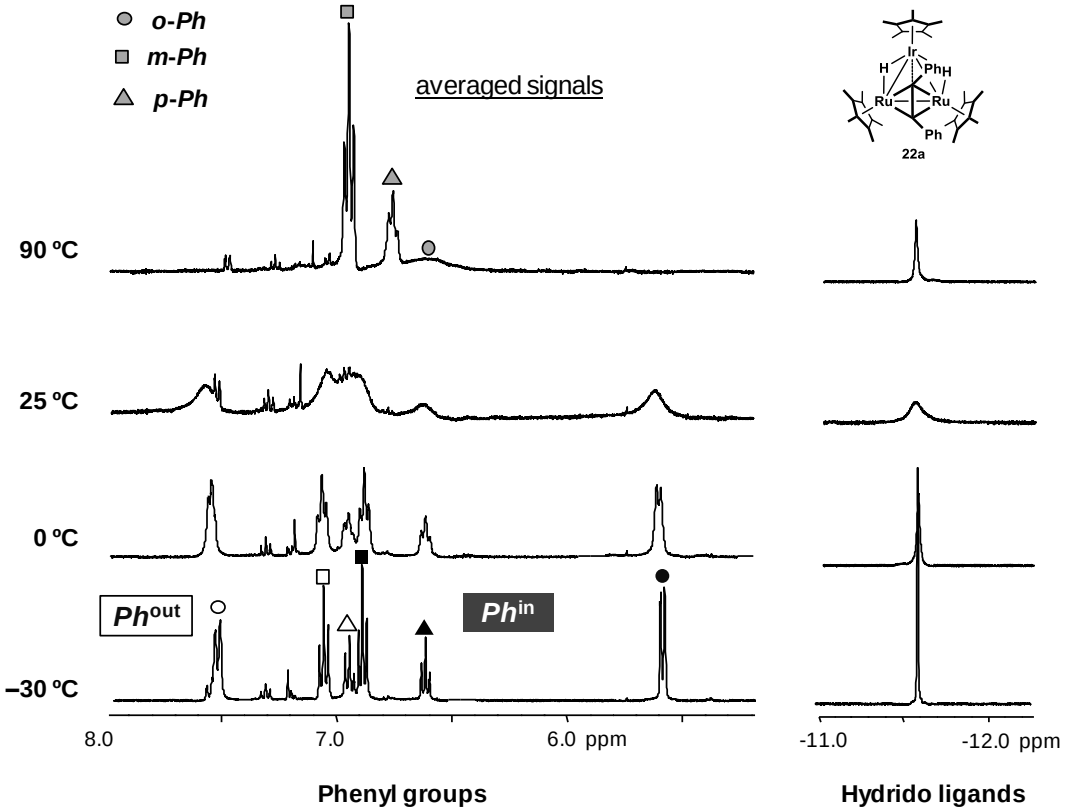
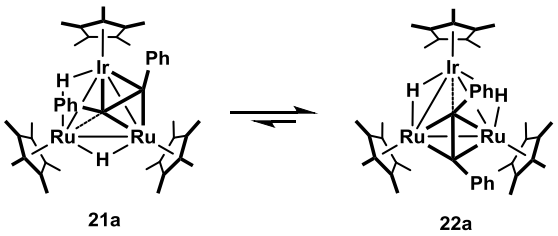


Figure 3-15.　錯体 **18a** 温度可変 ^{1}H NMR スペクトル (400 MHz, THF-d_8)

–30 ºC で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは金属コアの内側のフェニル基 (*Ph*^{in}) と外側のフェニル基 (*Ph*^{out}) が非等価に観測されたが、昇温に伴いそれらは融合し、90 ºC では 2 つのフェニル基が等価に観測された。したがって、Co および Rh の系と同様に錯体 **22a** のジフェニルアセチレン配位子も動的挙動を示すことが明らかとなった。アルキン配位子の *switchback motion* に伴い錯体 **22a** でも異性化が進行するものと思われるが、低温限界においても異性体に由来するシグナルは観測されなかった。しかしながら、等価に観測されるべき錯体 **22a** のヒドリド配位子のシグナルは室温付近で一旦ブロードに観測されたことから、異性体が ^{1}H NMR の検出限界以下の濃度で存在することが強く示唆された。すなわち、ジフェニルアセチレン配位子が Ru–Ir 間に架橋した異性体 **21a** が僅かに存在し、錯体 **21a** と錯体 **22a** のヒドリド配位子が室温付近で融合し始めるため、ブロードニングが観察されたものと推測される (Scheme 3-9)。90 ºC で測定したスペクトルでは、ヒドリド配位子に基づくシグナルは再びシャープに観測されるが、これは錯体 **21a** と **22a** の *switchback motion* による異性化の速度が上昇することで、シグナルが平均化されたためである。



Scheme 3-9.　錯体 **21a** と錯体 **22a** の平衡

一方、錯体 **22b** の温度可変 ^{1}H NMR も測定したが、異性体に基づくシグナルやシグナルのブロードニングは観察されなかった。錯体 **22b** でもアルキン配位子の動的挙動やそれに伴う異性体 **21b** の存在が推測されるが、錯体 **21b** は錯体 **22b** と比較して極めて存在比が少ないため、^{1}H NMR のシグナルに影響を及ぼさなかったものと考えられる。

第 5 節　理論計算に基づく異性体間の安定性に関する考察

Co, Rh の系ではアルキン配位子が Ru–9 族金属間に架橋した錯体 **17**, **19** が安定であるのに対して、Ir の系ではアルキン配位子が Ru–Ru 間に架橋した錯体 **22** の方が安定であることを明らかにした。錯体 **17**, **18** および錯体 **19**, **20** では、^{1}H NMR を用いて異性体比を求め、異性体間のエネルギー差を算出した (Table 3-9)。この際、異性体の存在比は温度によってほとんど影響を受けないことを確認している。一方、Ir を含む系では錯体 **22** しか観察されていないため、異性体間のエネルギー差は Co, Rh の系よりも大きいことがうかがえる。^{1}H NMR の検出限界を考慮すると、アルキン配位子が Ru–Ir 間に架橋した錯体 **21** は、錯体 **22** よりも 3 kcal mol^{-1} 以上不安定であることが推測される。[28]

Table 3-9.　垂直配位型アルキン錯体 **17–18** の異性体比および Ru–M 架橋の異性体を基準とした際のギブズ自由エネルギー

	Position of the alkyne ligand		ΔG [kcal mol^{-1}]	Temp.[°C]
	Ru–M	Ru–Ru		
Ru_2Co-PhCCPh	74% (**17a**)	26% (**18a**)	+0.17	–30
Ru_2Co-PhCCMe	77% (**17b**)	23% (**18b**)	+0.25	–30
Ru_2Rh-PhCCPh	94% (**19a**)	6% (**20a**)	+0.91	–50
Ru_2Rh-PhCCMe	83% (**19b**)	17% (**20b**)	+0.43	–30
Ru_2Ir-PhCCPh	– (**21a**)	> 99% (**22a**)	< –3	
Ru_2Ir-PhCCMe	– (**21b**)	> 99% (**22b**)	< –3	

Saillard らは異種金属骨格 (M_2M') を有する平行配位型および垂直配位型アルキン錯体の分子軌道計算を行っており、[5] 平行配位型アルキン錯体では、アルキン配位子は電子豊富な金属中心と σ 結合を形成した方が安定であると述べられている。これに対して垂直配位型アルキン錯体では、金属中心の電子密度に関わらず、アルキン配位子が同種金属間 (M–M) に架橋する場合と異種金属間 (M–M′) に架橋する場合とではエネルギーに顕著な差は観察されていない。

本節では、垂直配位型アルキン錯体 **17–22** の異性体間の安定性に関する知見を得るため、錯体 **17–22** の DFT 計算を行った。その結果、金属中心とアルキン配位子との結合には特筆すべき差が観察されなかったものの、含まれる 9 族金属の種類によってヒドリド配位子の架橋位置が変化することを明らかとした。

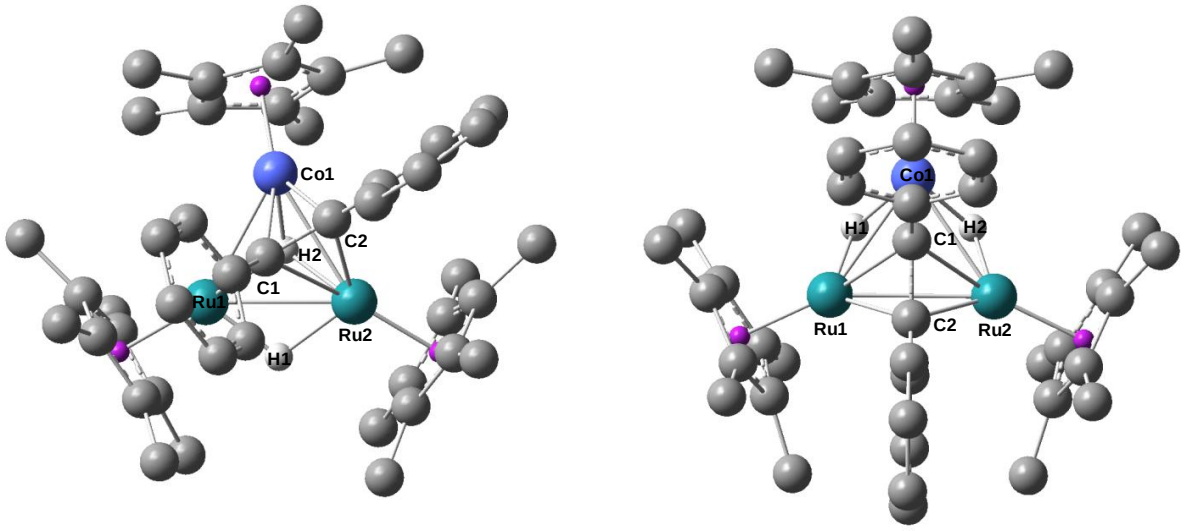
錯体 17, 18 の DFT 計算

一連の垂直配位型アルキン錯体の DFT 計算では、単結晶 X 線構造解析により決定された分子構造を初期構造とし、Gaussian 09 program によって構造最適化および振動計算を行った。基底関数は金属原子が SDD、炭素および水素は 6-31G(d,p) とした。密度汎関数には B3PW91

[28] 3 kcal mol^{-1} のエネルギー差があれば、存在比は **22** : **21** = 300 : 1 程度となる。

を用いた。振動計算においては虚数振動がなく、安定構造であることが確認された。

錯体 **17a, 18a** の最適化構造と相対的なエネルギー値を Figure 3-16 に、主な結合長と結合角を Table3-10 に示す。



17a, 0.00 kcal mol^{-1}　　**18a**, +0.44 kcal mol^{-1}

Figure 3-16.　DFT 法による **17a, 18a** の最適化構造 (炭素に結合した水素は省略した。) 錯体番号右の数値は **17a** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 248.15 K and 1 atm)

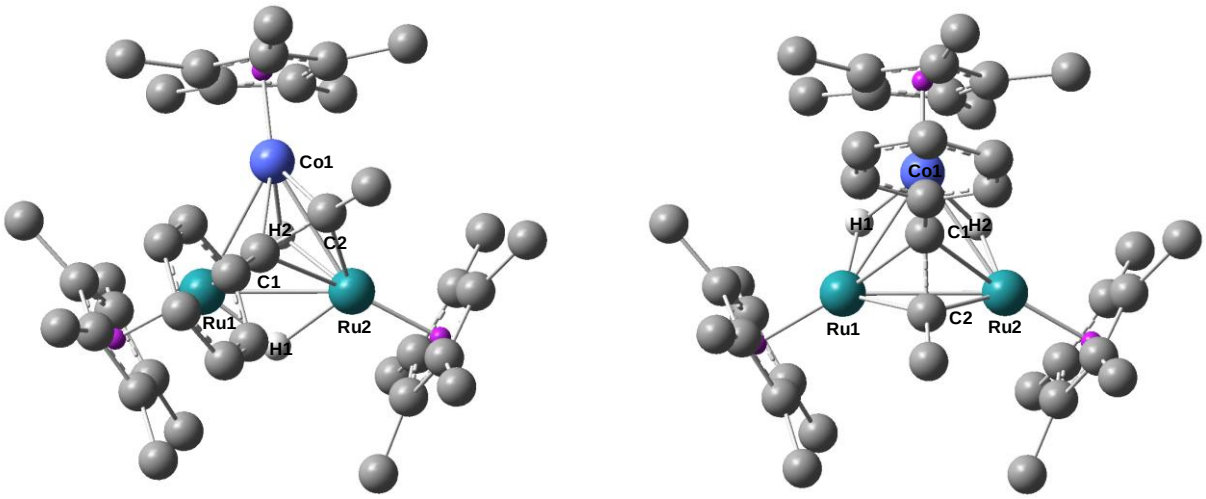
Table 3-10 (a).　錯体 **17a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.6913	Ru2-Co1	2.7581	Ru1-Ru2	2.7240
C1-C2	1.4117	Ru1-C1	2.1177	Ru2-C1	2.3309
Co1-C1	2.1202	Ru2-C2	2.0630	Co1-C2	1.8846
Ru1-H1	1.6865	Ru2-H1	1.7473	Co1-H1	3.3876
Ru1-H2	1.9257	Ru2-H2	1.8795	Co1-H2	1.7360
Ru1-Co1-Ru2	59.969	Ru2-Ru1-Co1	61.233	Co1-Ru2-Ru1	58.798
Ru1-C1-C2	125.237				

Table 3-10 (b).　錯体 **18a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.6538	Ru2-Co1	2.6549	Ru1-Ru2	3.0100
C1-C2	1.4395	Co1-C1	1.9599	Ru1-C1	2.2634
Ru2-C1	2.2632	Ru1-C2	2.0223	Ru2-C2	2.0229
Ru1-H1	1.6771	Ru2-H1	3.0428	Co1-H1	1.6348
Ru1-H2	3.0587	Ru2-H2	1.6762	Co-H2	1.6339
Ru1-Co1-Ru2	69.083	Ru2-Ru1-Co1	55.475	Co1-Ru2-Ru1	55.442
Co1-C1-C2	123.547				

錯体 **17b, 18b** の最適化構造と相対的なエネルギー値を Figure 3-17 に、主な結合長と結合角を Table3-11 に示す。



17b, 0.0 kcal mol^{-1}　　**18b**, +1.2 kcal mol^{-1}

Figure 3-17.　DFT 法による **17b, 18b** の最適化構造 (炭素に結合した水素は省略した。) 錯体番号右の数値は **17b** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 248.15 K and 1 atm)

Table 3-11 (a).　錯体 **17b** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.7009	Ru2-Co1	2.7595	Ru1-Ru2	2.7152
C1-C2	1.4118	Ru1-C1	2.1008	Ru2-C1	2.3166
Co1-C1	2.1296	Ru2-C2	2.0431	Co1-C2	1.8545
Ru1-H1	1.6916	Ru2-H1	1.7462	Co1-H1	3.4030
Ru1-H2	1.9095	Ru2-H2	1.8985	Co1-H2	1.7389
Ru1-Co1-Ru2	59.625	Ru2-Ru1-Co1	61.260	Co1-Ru2-Ru1	59.114
Ru1-C1-C2	124.390				

Table 3-11 (b).　錯体 **18b** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.6493	Ru2-Co1	2.6576	Ru1-Ru2	2.9505
C1-C2	1.4343	Co1-C1	1.9499	Ru1-C1	2.2592
Ru2-C1	2.2805	Ru1-C2	2.0171	Ru2-C2	1.9957
Ru1-H1	1.6758	Ru2-H1	3.0869	Co1-H1	1.6361
Ru1-H2	2.9807	Ru2-H2	1.6816	Co-H2	1.6409
Ru1-Co1-Ru2	67.555	Ru2-Ru1-Co1	56.357	Co1-Ru2-Ru1	56.088
Co1-C1-C2	123.420				

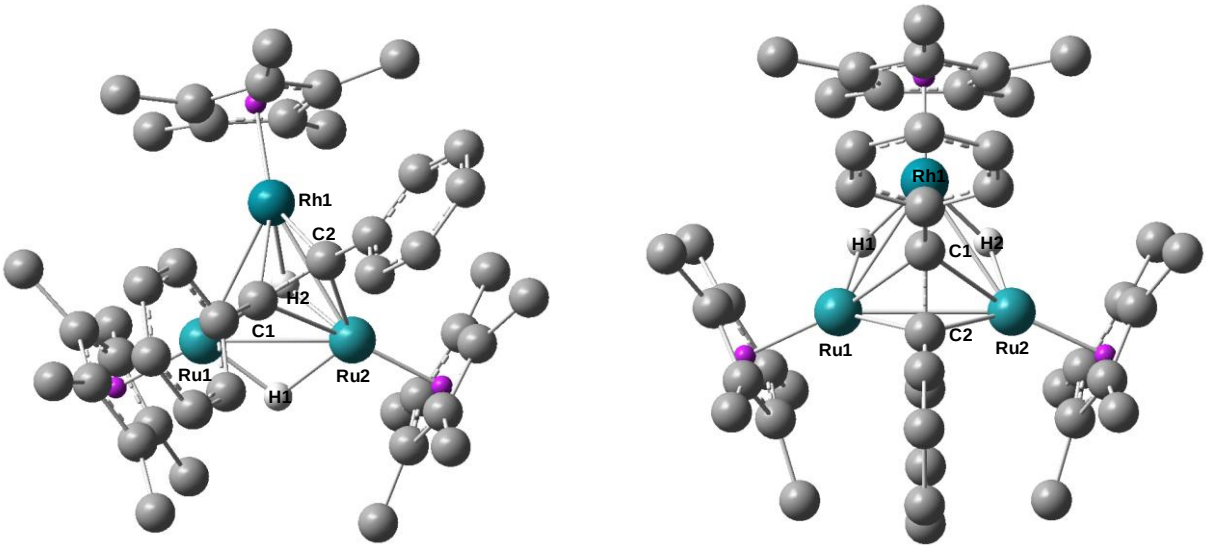
単結晶 X 線構造解析では錯体 **17a, 18a** は混晶であったため、DFT 計算により求めた最適化構造と詳細な結合長・結合角の比較はできない。しかしながら、ジフェニルアセチレン配位子の架橋している金属間距離が長くなる傾向やフェニル基の面の向きは再現されていた。さらに、エネルギー差も **17a** の方が安定であることが示され、実際の傾向が再現されていた。また、錯体 **17a** のヒドリド配位子 H2 は三重架橋位置に近づいていることが明らかとなった。

1-フェニル-1-プロピン配位子を有する **17b** の最適化構造では、実際の分子構造をよく再現していた。一方、錯体 **18b** の構造は実験的に明らかにされていないが、DFT 計算では安定構造として収束した。**17b** は **18b** よりも 1.2 kcal mol^{-1} 安定であることが示され、エネルギ

一差は実際の値 (0.25 kcal mol^{-1}) よりも大きいが、その傾向は再現されていた。また **17a** と同様に、**17b** の最適化構造では、ヒドリド配位子 H2 は三重架橋位置に近づいていることが明らかとなった。

錯体 19, 20 の DFT 計算

錯体 **19a**, **20a** の最適化構造と相対的なエネルギー値を Figure 3-18 に、主な結合長と結合角を Table3-12 に示す。



19a, 0.00 kcal mol^{-1}　　**20a**, –0.53 kcal mol^{-1}

Figure 3-18.　DFT 法による **19a**, **20a** の最適化構造 (炭素に結合した水素は省略した。) 錯体番号右の数値は **19a** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 228.15 K and 1 atm)

Table 3-12 (a).　錯体 **19a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.7994	Ru2-Rh1	2.8675	Ru1-Ru2	2.7115
C1-C2	1.4120	Ru1-C1	2.1411	Ru2-C1	2.3129
Rh1-C1	2.2608	Ru2-C2	2.0690	Rh1-C2	2.0065
Ru1-H1	1.6895	Ru2-H1	1.7473	Rh1-H1	3.5256
Ru1-H2	1.9336	Ru2-H2	1.8978	Rh1-H2	1.8342
Ru1-Rh1-Ru2	57.157	Ru2-Ru1-Rh1	62.685	Rh1-Ru2-Ru1	60.158
Ru1-C1-C2	125.443				

Table 3-12 (b).　錯体 **20a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.7641	Ru2-Rh1	2.7652	Ru1-Ru2	3.0384
C1-C2	1.4337	Rh1-C1	2.0813	Ru1-C1	2.2905
Ru2-C1	2.2896	Ru1-C2	2.0351	Ru2-C2	2.0348
Ru1-H1	1.7074	Ru2-H1	3.1074	Rh1-H1	1.7190
Ru1-H2	3.1116	Ru2-H2	1.7074	Rh1-H2	1.7185
Ru1-Rh1-Ru2	66.666	Ru2-Ru1-Rh1	56.684	Rh1-Ru2-Ru1	56.650
Rh1-C1-C2	124.273				

錯体 **19b, 20b** の最適化構造と相対的なエネルギー値を Figure 3-19 に、主な結合長と結合角を Table3-13 に示す。

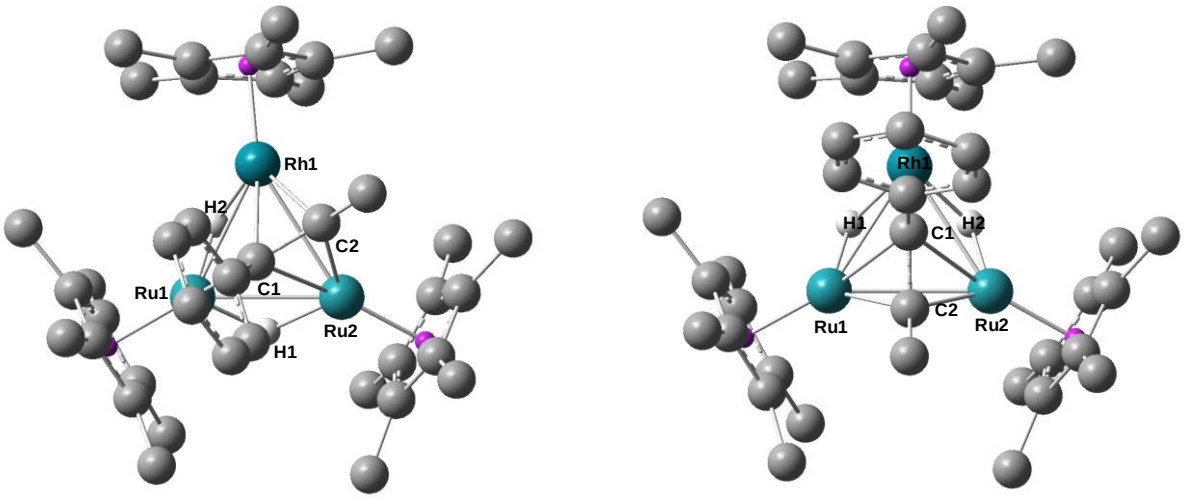


Figure 3-19.　DFT 法による **19b, 20b** の最適化構造 (炭素に結合した水素は省略した。) 錯体番号右の数値は **19b** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 248.15 K and 1 atm)

Table 3-13 (a).　錯体 **19b** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.7575	Ru2-Rh1	2.9285	Ru1-Ru2	2.7657
C1-C2	1.4222	Ru1-C1	1.4222	Ru2-C1	2.3246
Rh1-C1	2.2692	Ru2-C2	2.0017	Rh1-C2	2.0124
Ru1-H1	1.7114	Ru2-H1	1.7350	Rh1-H1	3.2748
Ru1-H2	1.6950	Ru2-H2	2.8780	Rh1-H2	1.7792
Ru1-Rh1-Ru2	58.116	Ru2-Ru1-Rh1	64.040	Rh1-Ru2-Ru1	57.845
Ru1-C1-C2	124.034				

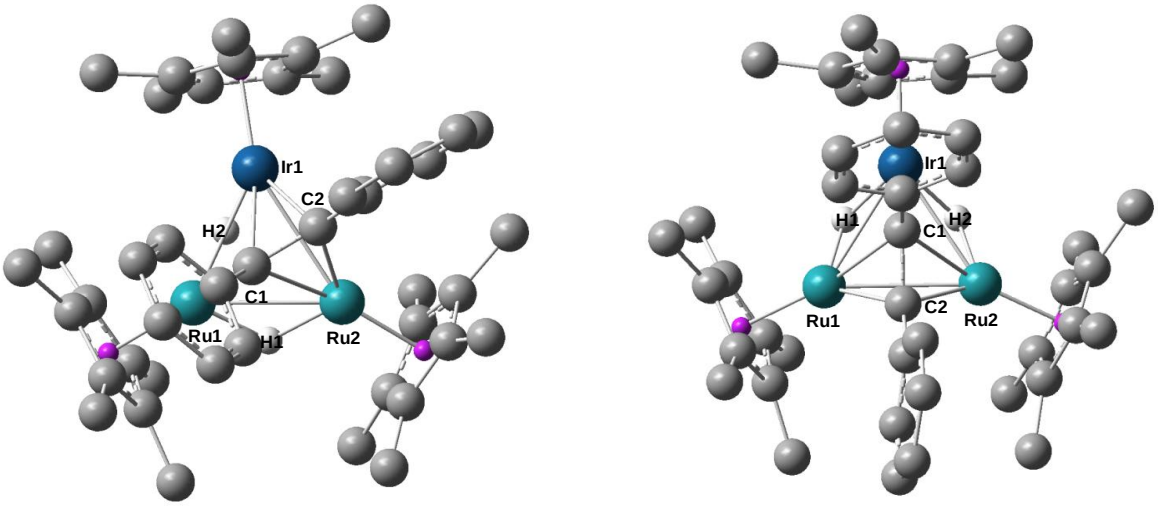
Table 3-13 (b).　錯体 **20b** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.7590	Ru2-Rh1	2.7687	Ru1-Ru2	2.9797
C1-C2	1.4282	Rh1-C1	2.0685	Ru1-C1	2.2851
Ru2-C1	2.3088	Ru1-C2	2.0257	Ru2-C2	2.0118
Ru1-H1	1.7059	Ru2-H1	3.0890	Rh1-H1	1.7257
Ru1-H2	3.0895	Ru2-H2	1.7085	Rh1-H2	1.7243
Ru1-Rh1-Ru2	65.237	Ru2-Ru1-Rh1	57.538	Rh1-Ru2-Ru1	57.225
Rh1-C1-C2	124.174				

金属間距離の傾向については単結晶 X 線構造解析の結果が再現されていたものの、異性体間のエネルギー差については再現されておらず、**20a,b** の方が安定であることが示された。**19a** のヒドリド配位子 H2 は Co の系と同様に、三重架橋位置に近づく傾向が観察されているが、**19b** では Ru1–Rh1 間の二重架橋位置に存在していた。

錯体 21, 22 の DFT 計算

錯体 **21a**, **22a** の最適化構造と相対的なエネルギー値を Figure 3-20 に、主な結合長と結合角を Table3-14 に示す。



21a, 0.0 kcal mol^{-1}　　**22a**, –4.3 kcal mol^{-1}

Figure 3-20.　DFT 法による **21a**, **22a** の最適化構造 (炭素に結合した水素は省略した。) 錯体番号右の数値は **21a** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)

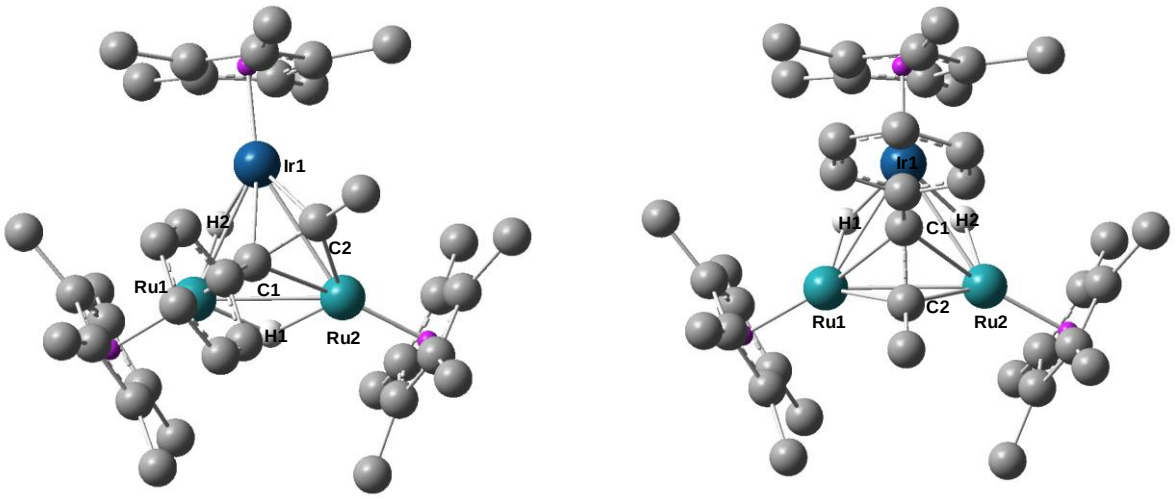
Table 3-14 (a).　錯体 **21a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ir1	2.7660	Ru2-Ir1	2.9619	Ru1-Ru2	2.7777
C1-C2	1.4296	Ru1-C1	2.0976	Ru2-C1	2.3305
Ir1-C1	2.2750	Ru2-C2	2.0280	Ir1-C2	2.0494
Ru1-H1	1.6968	Ru2-H1	1.7439	Ir1-H1	3.3346
Ru1-H2	1.7359	Ru2-H2	2.7684	Ir1-H2	1.7596
Ru1-Ir1-Ru2	57.897	Ru2-Ru1-Ir1	64.589	Ir1-Ru2-Ru1	57.514
Ru1-C1-C2	124.853				

Table 3-14 (b).　錯体 **21a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ir1	2.7944	Ru2-Ir1	2.7848	Ru1-Ru2	3.0264
C1-C2	1.4342	Ir1-C1	2.0786	Ru1-C1	2.3292
Ru2-C1	2.3243	Ru1-C2	2.0429	Ru2-C2	2.0477
Ru1-H1	1.7338	Ru2-H1	3.0977	Ir1-H1	1.7172
Ru1-H2	3.1085	Ru2-H2	1.7300	Ir1-H2	1.7216
Ru1-Ir1-Ru2	65.700	Ru2-Ru1-Ir1	56.998	Ir1-Ru2-Ru1	57.302
Ir1-C1-C2	124.169				

錯体 **21b**, **22b** の最適化構造と相対的なエネルギー値を Figure 3-21 に、主な結合長と結合角を Table 3-15 に示す。



21b, 0.0 kcal mol^{-1}　　**22b**, –4.4 kcal mol^{-1}

Figure 3-21.　DFT 法による **21b**, **22b** の最適化構造 (炭素に結合した水素は省略した。) 錯体番号右の数値は **21b** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)

Table 3-15 (a).　錯体 **21b** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ir1	2.7779	Ru2-Ir1	2.9413	Ru1-Ru2	2.7706
C1-C2	1.4294	Ru1-C1	2.0784	Ru2-C1	2.3280
Ir1-C1	2.2870	Ru2-C2	2.0113	Ir1-C2	2.0175
Ru1-H1	1.7146	Ru2-H1	1.7328	Ir1-H1	3.2981
Ru1-H2	1.7276	Ru2-H2	2.8603	Ir1-H2	1.75920
Ru1-Ir1-Ru2	57.868	Ru2-Ru1-Ir1	64.026	Ir1-Ru2-Ru1	58.106
Ru1-C1-C2	124.063				

Table 3-15 (b).　錯体 **22b** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ir1	2.7851	Ru2-Ir1	2.7926	Ru1-Ru2	2.9967
C1-C2	1.4310	Ir1-C1	2.0712	Ru1-C1	2.3122
Ru2-C1	2.3298	Ru1-C2	2.0261	Ru2-C2	2.0146
Ru1-H1	1.7300	Ru2-H1	3.1018	Ir1-H1	1.7284
Ru1-H2	3.1071	Ru2-H2	1.7326	Ir1-H2	1.7326
Ru1-Ir1-Ru2	64.995	Ru2-Ru1-Ir1	57.623	Ir1-Ru2-Ru1	57.382
Ir1-C1-C2	123.636				

22a,**b** の最適化構造は単結晶 X 線構造解析の結果を良く再現しており、異性体間のエネルギー差も実際の傾向と一致していた。**21a**,**b** のヒドリド配位子の架橋位置は、Co, Rh を含む **17a**,**b**, **19a** とは異なり、Ru1–Ir1 間に二重架橋していることが明らかとなった。

一連の垂直配位型アルキン錯体 **17**–**22** の異性体間のエネルギー差を実際の値と併せて Table 3-16 にまとめた。

Table 3-16.　錯体 **17–22** の Ru–M 架橋の異性体を基準とした際のギブズ自由エネルギー

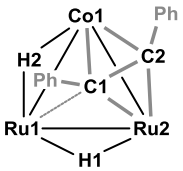
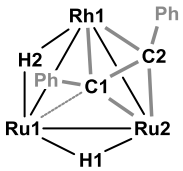
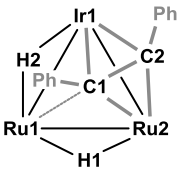
	ΔG [kcal mol^{-1}]		Temp. [°C]
	DFT	exp.	
Ru_2Co-PhCCPh (**17a**, **18a**)	+0.40	+0.17	–30
Ru_2Co-PhCCMe (**17b**, **18b**)	+1.2	+0.25	–30
Ru_2Rh-PhCCPh (**19a**, **20a**)	–0.53	+0.91	–50
Ru_2Rh-PhCCMe (**19b**, **20b**)	–1.2	+0.43	–30
Ru_2Ir-PhCCPh (**21a**, **22a**)	–4.3	< –3	25
Ru_2Ir-PhCCMe (**21b**, **22b**)	–4.4	< –3	25

Rh を含む **19**, **20** では分子構造は再現されたものの、異性体間の安定性が再現されなかった。しかし、Co, Ir の系ではエネルギー値も実験値と比較的よい一致がみられ、含まれる 9 族金属によってアルキン配位子の安定な架橋位置が異なることが再現された。

垂直配位型アルキン錯体 17–22 の安定性を支配する要因

DFT 法によって求めた垂直配位型アルキン錯体 **17a**, **19a**, **21a** の最適化構造を Table 3-17 に、**18a**, **20a**, **22a** の最適化構造を Table 3-18 にまとめた。

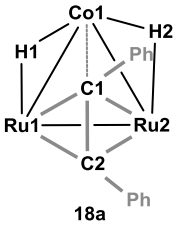
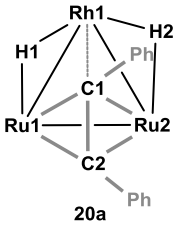
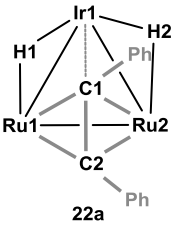
Table 3-17.　**17a**, **19a**, **21a** の最適化構造の比較 (M = Co, Rh, Ir)

	 **17a**	 **19a**	 **21a**
Bond Lengths (Å)			
Ru1 – C1	2.1177	2.1411	2.0976
Ru2 – C1	2.3309	2.3129	2.3305
Ru2 – C2	2.0630	2.0690	2.0280
M1 – C1	2.1202	2.2608	2.2750
M1 – C2	1.8846	2.0065	2.0494
C1 – C2	1.4117	1.4120	1.4296
Ru1 – H1	1.6865	1.6895	1.6968
Ru2 – H1	1.7473	1.7473	1.7439
M1 – H1	3.3876	3.5256	3.3346
Ru1 – H2	1.9257	1.9336	1.7359
Ru2 – H2	1.8795	1.8978	2.7684
M1 – H2	1.7360	1.8342	1.7596

アルキン配位子と金属との距離は、M1–C1 および M1–C2 (M = Co, Rh, Ir) で変化がみられ、Co を含む **17a** では、Rh, Ir を含む **19a**, **21a** と比較して 0.15 Å 短くなる様子が観察された。これは Co の原子半径の小ささが反映されているものと推測される。一方、Ru2–H2 間距離は Ir を含む **21a** で顕著に長くなることが明らかとなった。すなわち、**17a**, **19a** ではヒドリ

ド配位子 H2 は三重架橋位置に存在するのに対して、**21a** では Ru1–Ir1 間の二重架橋位置に存在することが明らかとなった。

Table 3-18.　18a, **20a**, **22a** の最適化構造の比較 (M = Co, Rh, Ir)

	 **18a**	 **20a**	 **22a**
Bond Lengths (Å)			
M1 – C1	1.9599	2.0813	2.0786
Ru1 – C1	2.2634	2.2905	2.3292
Ru1 – C2	2.0223	2.0351	2.0429
Ru2 – C1	2.2632	2.2896	2.3243
Ru2 – C2	2.0229	2.0348	2.0477
C1 – C2	1.4395	1.4337	1.4342
Ru1 – H1	1.6771	1.7074	1.7338
Ru2 – H1	3.0428	3.1074	3.0977
M1 – H1	1.6348	1.7190	1.7172
Ru1 – H2	3.0587	3.1116	3.1085
Ru2 – H2	1.6762	1.7074	1.7300
M1 – H2	1.6339	1.7185	1.7216

一方、アルキン配位子が Ru–Ru 間に架橋した **18a**, **20a**, **22a** では、Co 周りの結合が Rh, Ir と比較して短くなる様子がみられたものの、Ir を含む **22a** では顕著な構造の変化は観察されていない。この他にも、自然電荷や Wiberg bond index 等を確認したが、一連の錯体 **17**–**22** では大きな差は観察されなかった。

以上のことから、垂直配位型アルキン錯体 **17**–**22** では、ヒドリド配位子の架橋位置が錯体の安定性に大きな影響を及ぼしていることがうかがえた。**17a**,**b**, **19a** でみられた構造 (A)、**19b** でみられた構造 (B)、および **18a**,**b**, **20a**,**b**, **22a**,**b** でみられた構造 (C) では 9 族金属周りのヒドリド配位子の数が異なり、それぞれ [M–H]/[Ru–H] (M = Co, Rh, Ir) の比は 0.25 (A), 0.33 (B), 1 (C) となっている (Figure 3-22)。電気陰性度が大きな第一周期遷移金属の Co では低原子価状態をとりやすいため、A の構造が安定になるものと推測されるが、9 族金属の周期が下にいくにしたがい、B, C の構造も安定になるものと思われる。特に高原子価状態をとりやすい第三周期遷移金属の Ir では、ヒドリド配位子との結合を多くもつ C の構造が非常に安定になったものと推察される。高周期遷移金属がヒドリド配位子と多くの結合を形成する傾向は、モノカチオン性錯体 **8**, **9**, **10** や Ru と Os から成る三核ペンタヒドリド錯体でも観察されている。[29]

[29] Kameo, H.; Shima, T.; Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 2535.

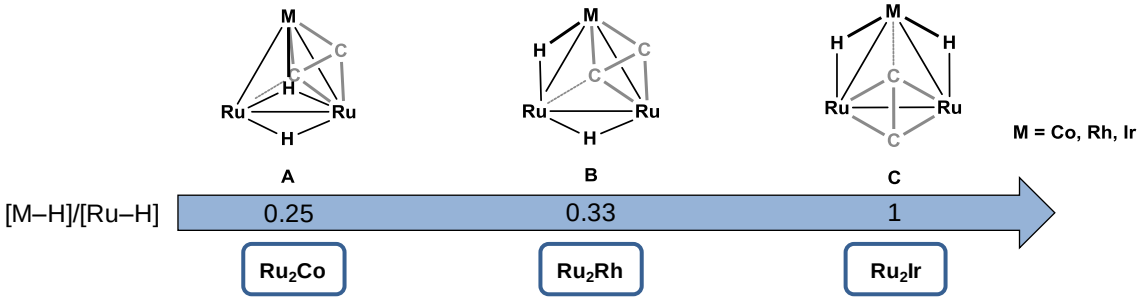


Figure 3-22.　垂直配位型アルキン錯体の構造と 9 族金属周りのヒドリド配位子の割合

電子的な影響のみを考慮すれば、Rh を含む系での異性体間のエネルギー差は Co の系と比較して小さくなるものと推察される。しかし、実際には Table 3-9 に示したように Co を含む系の方が異性体間のエネルギー差が小さくなっている。この要因は、三核コアの外側を向いた置換基と Cp* との間に立体反発によるものと考えられる (Figure 3-23)。アルキン配位子が異種金属間 (Ru–M) に架橋する場合、Ru–M 結合の長い Rh の方が Co よりも立体反発が緩和されるので安定になると思われる。

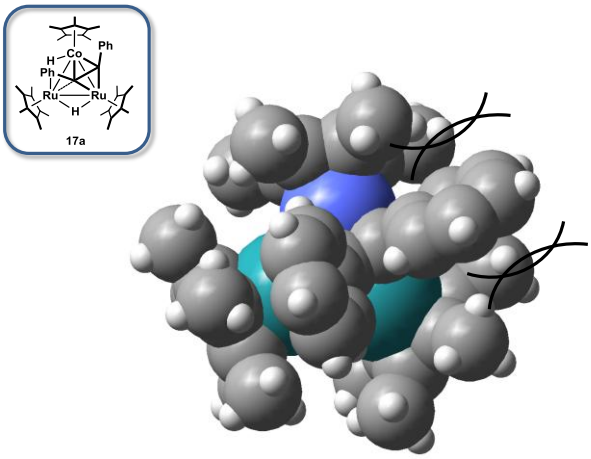


Figure 3-23.　錯体 **17a** の空間充填モデル

第 3 章では、錯体 **1, 2, 3** とジフェニルアセチレンおよび 1-フェニル-1-プロピンとの反応を検討し、それぞれ対応する垂直配位型アルキン錯体 **17–22** が得られた。得られた垂直配位型アルキン錯体は *closo* 構造であるが、これらは *nido* 構造を有する平行配位型アルキン錯体からの脱水素もしくはアルキンの水素化によるヒドリド配位子の脱離を経由して生成していることが示された。

アルキン配位子には動的挙動 (*switchback motion*) が観察され、それによりアルキン配位子が Ru–9 族金属間に架橋した異性体 **17**, **19**, **21** と Ru–Ru に架橋した異性体 **18**, **20**, **22** が異性化していることを明らかとした。Co, Rh を含む系ではアルキン配位子が Ru–9 族金属間に架橋した異性体 **17**, **19** の割合が多いのに対して、Ir を含む系では Ru–Ru に架橋した異性体 **22** のみが観察された。

DFT 計算からは、ヒドリド配位子の架橋位置が垂直配位型アルキン錯体の安定性に影響していることが推測された。相対的に低原子価になりやすい Co を含むアルキン錯体では、Co の周りに存在するヒドリド配位子の数が少ない構造 (A) が安定となり、高原子価状態になり

やすい Ir を含む系では、Ir が多くのヒドリド配位子と結合を形成する構造 (C) が安定になるものと思われる。

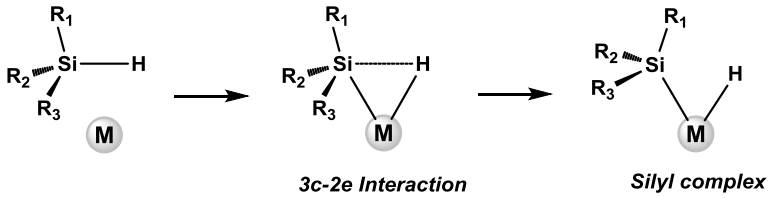
第 4 章

Ru_2M 型テトラヒドリド錯体とヒドロシランとの反応

第 4 章　Ru_2M 型テトラヒドリド錯体とヒドロシランとの反応

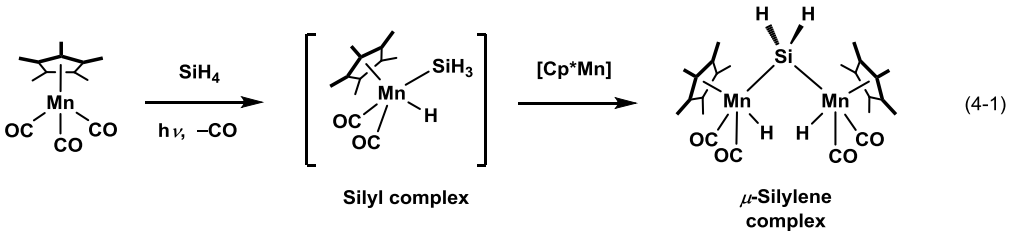
第 1 節　緒言

ヒドロシランと配位不飽和な金属種との反応により、これまでに数多くのシリル錯体が合成されてきた。[1] このような Si–H 結合の切断による M–Si 結合の形成は、ヒドロシリル化やシランの脱水素カップリング反応の重要な素反応とされている。*d* 電子を豊富にもつ後周期遷移金属の場合は Scheme 4-1 に示すように、三中心二電子 (3c-2e) 相互作用を経る Si–H 結合の酸化的付加によりシリル錯体が生成することが知られている。実際、酸化的付加の中間体に相当する M–H–Si の 3c-2e 相互作用を保持したシラン錯体がいくつも単離されており、[2] このような錯体が安定に捕捉できるのは同族の C–H 結合と比較して Si–H 結合は σ* の軌道の広がりが大きく金属の *d* 軌道と相互作用しやすいためであると理解されている。



Scheme 4-1.　Si–H 結合の酸化的付加

二級シラン (R_2SiH_2)、一級のシラン ($RSiH_3$) もしくは SiH_4 のように複数の Si–H 結合を有するシランと遷移金属錯体との反応では、多段階の Si–H 結合の酸化的付加が観察されている。[3] Hermann らは $Cp^*Mn(CO)_3$ に光照射下で SiH_4 を作用させることで、Si–H 結合の酸化的付加が二段階進行し、架橋シリレン錯体が生成することを報告している (eq. 4-1)。[3a] 実際に中間体は観察されていないが、本反応は単核のシリル錯体を経由して進行しているものと考えられている。



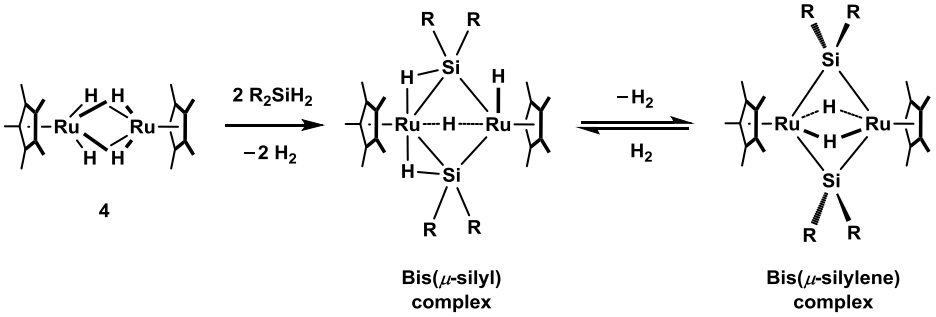
(4-1)

[1] (a) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863. (b) Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175.

[2] Kubas, G. J. *Metal Dihydrogen and σ-Bond Complexes*; Kulwer Academic/Plenum Publishers; New York, 2001.

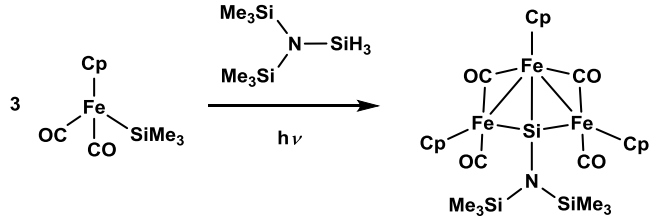
[3] (a) Herrmann, W. A.; Voss, E.; Guggolz, E.; Ziegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 47. (b) Ogino, H.; Tobita, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 223. (c) Tanabe, M.; Mawatari, A.; Osakada, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 2937. (d) Gądek, A.; Kochel, A.; Szymańska-Buzar, T.; *Organometallics* **2003**, *22*, 4869. (e) McBee, J. L.;Escalada, J.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12703.

また Ru_2 型テトラヒドリド錯体 **4** は二級シランと反応し、ビス架橋シリル錯体を経由してビス架橋シリレン錯体を与える (eq. 4-2)。[4] 中間体であるビス架橋シリル錯体では、Si が σ 結合 (Ru–Si) と 3c-2e 相互作用 (Ru–H–Si) で Ru–Ru 間に架橋しており、Si–H 結合が段階的に酸化的付加する様子が観察されている。

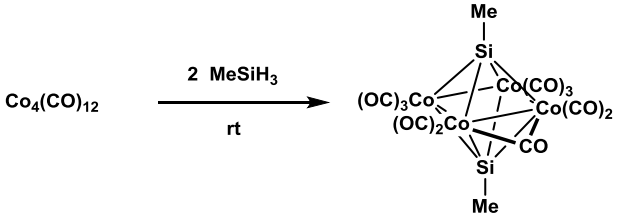


(4-2)

報告例は限られているが、三重架橋またはそれ以上に多重架橋したケイ素錯体も合成されている。[5] 上野らは単核の Fe 錯体に一級シランを作用させることで、Si–H 結合の酸化的付加が 3 段階進行し、三重架橋シリリン錯体が形成されることを見出している (eq. 4-3)。[5a] また、Nicholson らはカルボニルクラスターとヒドロシランとの反応を系統的に研究しており、$Co_4(CO)_{12}$ とメチルシランとの反応からは四重架橋シリリン錯体が単離されている (eq. 4-4)。[5b]



(4-3)



(4-4)

[4] Suzuki, H.; Takao, T.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 476.

[5] (a) Hirotsu, M.; Nishida, T.; Sasaki, H.; Muraoka, T.; Yoshimura, T.; Ueno, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 2495. (b) Anema, S. G.; Lee, S. K.; Mackay, K. M.; Nicholson, B. K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 211. (c) Mackay, K. M.;Nicholson, B. K.; Sins, A. W.; Tan, T. T. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, *C43*, 633. (d) Anema, S. G.; Barris, G. C.; Mackay, K. M.; Nicholson, B. K.; Roninson, B. H.; Tiel, M. L. V. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 207. (e) Evans, C.; Harfoot, G. J.; McIndoe, J. S.; McAdam, C. J.; Mckay, K. M.; Nicholson, B. K.; Robinson, B. H.; Teil, M. L. V. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002** 4678. (f) Arii, H.; Takahashi, M.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 4629. (g) Yang, J.; Rosal, I. D.; Fasulo, M.; Sangtrirutnugul, P.; Maron, L.; Tilley, T. D.; *Organometallics* **2010**, *29*, 5544. (h) Arii, H.; Takahashi, M.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 917.

しかしながら、3c-2e 相互作用を保持したまま金属中心に多重架橋したケイ素錯体は 1 例しか報告されておらず、[6] 多重架橋シリリン錯体形成の中間体に相当する多重架橋のシラン、シリルおよびシリレン錯体についてはほとんど明らかにされていない。

一方、島は Ru_2Ir 型テトラヒドリド錯体 **3** とヒドロシランとの反応を検討し、3c-2e 相互作用を有する多重架橋ケイ素錯体の生成を提唱しているが、[7] その反応生成物は十分に同定されていない。この報告を受け、本章では Ru と一連の 9 族金属を含む錯体 **1**, **2**, **3** とヒドロシランとの反応を調査した。その結果、一級シランとの反応ではそれぞれ対応する三重架橋シリル錯体を与えることを明らかとし、三級シランとの反応では Si–H 結合の酸化的付加と還元的脱離が可逆的に進行することを見出した。3c-2e 相互作用を有するケイ素錯体は、赤外吸収スペクトル (ν(M–Si–H)) や NMR スペクトルでの $^{29}Si–^{1}H$ のカップリング定数 (J_{SiH}) などいくつかの特徴的な分光学的データを与え、これらは金属中心の性質をよく反映することが知られている。したがって、クラスターとヒドロシランとの反応を調査することは、ケイ素配位子の新規な配位様式を示すだけでなく、ケイ素配位子を介して Co, Rh, Ir の性質の違いを明らかにできるものと期待される。

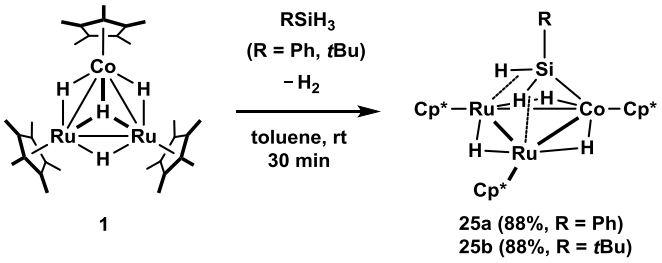
[6] Sanow, L. M.; Chai, M.; McConnville, D. B.; Galat, K. J.; Simons, R. S.; Rinaldi, P. L.; Youngs, W. J.; Tessier, C. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 192.
[7] 島 隆則, 学位論文, 東京工業大学 (2001)

第 2 節　錯体 1, 2, 3 と一級シランとの反応による三重架橋シリル錯体の合成

錯体 **1**, **2**, **3** とフェニルシラン、*tert*-ブチルシランとの反応により対応する三重架橋シリル錯体 **25**–**27** を得た。一連の三重架橋シリル錯体を同定するとともに、^{29}Si–^{1}H カップリング定数 (J_{SiH}) の大きさ、動的挙動の速さおよび M–H–Si の伸縮振動 (ν(M–H–Si)) の波数を比較した。

錯体 1 と一級シランとの反応

錯体 **1** にフェニルシランおよび *tert*-ブチルシランを作用させたところ、室温で定量的に反応が進行し、三重架橋シリル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SiR)$ (**25a**, R = Ph; **25b**, R = *t*Bu) が得られた (eq. 4-5)。この反応を封管した NMR サンプルチューブ中で行うことにより、水素分子の脱離を観察した (δ 4.47)。錯体 **25** では、Si は Co と σ 結合するとともに、2 つの Ru–H–Si 相互作用によって三重架橋していることが明らかとなった。これまでにも、三核錯体とヒドロシランとの反応は報告されてきたが、末端シリル錯体の生成しか観察されておらず、[8] 架橋シリル錯体の生成は初めての例となる。



1　　**25a** (88%, R = Ph)
25b (88%, R = *t*Bu)　　(4-5)

錯体 **25a** は ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, 赤外分光法および元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。室温で測定した錯体 **25a** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Co に配位した Cp* に基づくシグナルが δ 1.77 に、Ru に配位した Cp* に由来するシグナルが δ 1.96 に 1 : 2 の比で観測された。ヒドリド配位子および Ru–*H*–Si に基づくシグナルはすべて平均化され、δ –19.20 (J_{SiH} = 35 Hz) に ^{29}Si とのサテライトピークを伴って観測された。$^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR スペクトルでは、三重架橋シリル配位子に基づくシグナルが δ 180.8 に観測された。遊離のフェニルシランのシグナルは δ –59.8 に観察されることから、Ru_2Co 骨格に三重架橋することで大きく低磁場シフトすることが明らかとなった。錯体 **25a** の赤外吸収スペクトルでは、金属に η^2 配位した Si–H 結合に特徴的なブロードな吸収が 1793 cm^{-1} に観測された。錯体 **25b** についても同様に同定し、$^{29}Si\{^{1}H\}$ NMR スペクトルでは、三重架橋シリル配位子に基づくシグナル (δ 203.2) が遊離の *tert*-ブチルシラン (δ –39.8) と比較して低磁場に現れることを確認した。また、赤外吸収スペクトルでは、ν(Ru–H–Si) に基づくブロードな吸収が 1833 cm^{-1} にみられた。

[8] (a) Itazaki, M.; Nishihara, Y.; Osakada, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 1610. (b) Einstein, F. W. B.; Pomeroy, R. K.; Willis, A. C. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 257.

錯体 25a の分子構造

錯体 **25a** のヘプタン溶液を –30 °C で静置することにより得られた紫色の板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[9] 錯体 **25a** の分子構造を Figure 4-1 に主な結合長を Table 4-1 に示す。

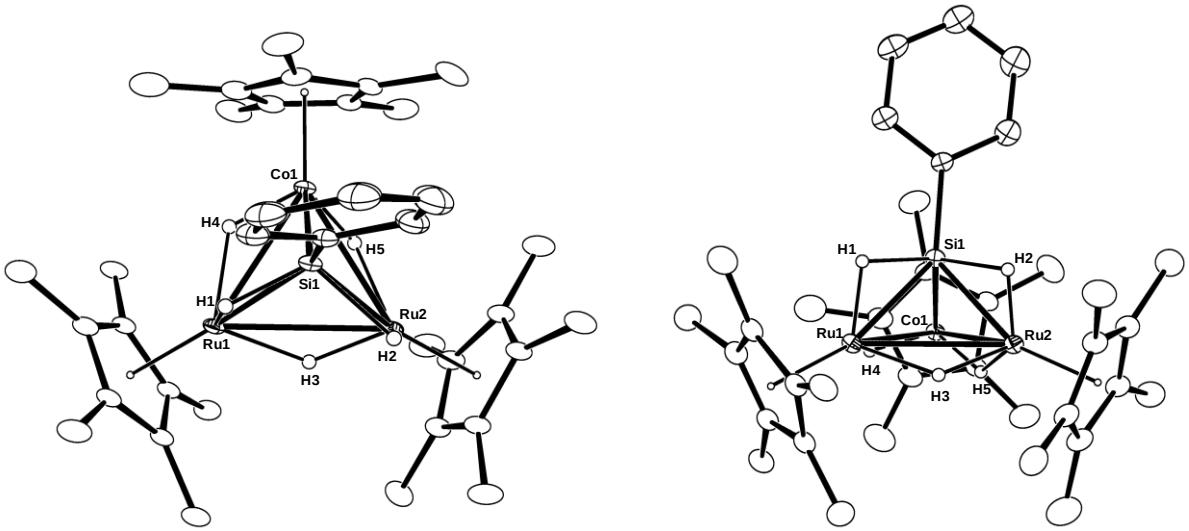


Figure 4-1.　錯体 **25a** の分子構造 (30% probability)

Table 4-1.　錯体 **25a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Co1	2.8641(4)	Ru2-Co1	2.8700(4)	Ru1-Ru2	3.0495(3)
Co1-Si1	2.1699(8)	Ru1-Si1	2.4102(8)	Ru2-Si1	2.3837(8)
Ru1-Co1-Ru2	64.256(10)	Co1-Ru1-Ru2	57.966(10)	Co1-Ru2-Ru1	57.778(9)
Ru1-Si1-Ru2	79.00(2)	Ru1-Si1-Co1	77.22(3)	Ru2-Si1-Co1	77.99(3)

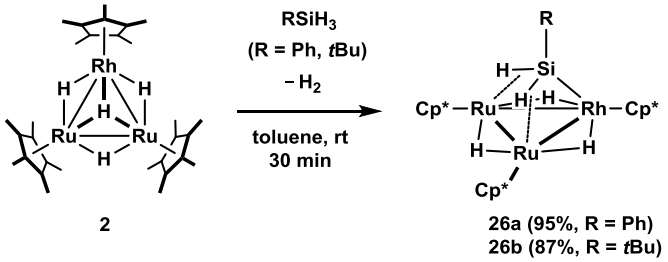
Si1 が Co1 と σ 結合するとともに Ru に対して 3c-2e 相互作用していることが確認された。ヒドリド配位子および 3c-2e 相互作用を形成している水素原子の位置はフーリエ合成によって精密化することができた。金属間距離は Ru1–Co1: 2.8641(4) Å, Ru2–Co1: 2.8700(4) Å, Ru1–Ru2: 3.0495(3) Å と Ru–Ru 間が長い二等辺三角形となっていた。Co1–Si1 間距離は 2.1699(8) Å であり、これまでに報告されている Co–Si 単結合の距離 (2.114–2.526 Å) の範囲内であった。[10] Ru–Si 結合 (2.4102(8), 2.3837(8) Å) は Co–Si 結合よりも 0.23 Å 程度長くなっており、Ru と Co の原子半径の差 (0.09 Å) を考慮しても明らかな伸長がみられた。これは、Si と Ru が σ 結合ではなく、3c-2e 相互作用によって結合していることを示している。

[9] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

[10] Structure data for 67 complexes having Co–Si single bond(s) were obtained from Cambridge Structural Database System Version 5.36 (November 2014+1 update): Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *B58*, 380.

錯体 2 と一級シランとの反応

錯体 **2** にフェニルシランおよび *tert*-ブチルシランを室温で作用させると三重架橋シリル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SiR)$ (**26a**, R = Ph; **26b**, R = *t*Bu) が得られた (eq. 4-6)。Co を含む錯体 **25a**,**b** と同じく、Si は 2 つの Ru と 3c-2e 相互作用を形成していることが明らかとなった。

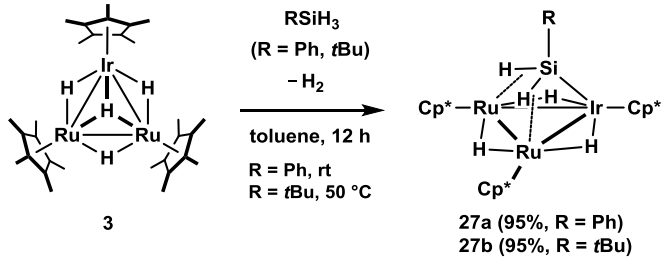


(4-6)

錯体 **26a**,**b** は ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, 赤外分光法および元素分析により同定した。–100 °C で測定した錯体 **26a** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Rh に配位した Cp* に基づくシグナルが δ 1.68 に、Ru に配位した Cp* に由来するシグナルが δ 1.95 に 1 : 2 の比で観測された。Ru–Ru 間に架橋したヒドリド配位子に由来するシグナルは、δ −21.93 に一重線で観測され、Ru–Rh 間に架橋したヒドリド配位子は δ −21.04 (J_{RhH} = 20.4 Hz) に ^{103}Rh とのカップリングを伴って 2H 分の強度で観察された。Ru–*H*–Si 相互作用を形成している水素は δ −10.67 (J_{SiH} = 65 Hz) に ^{29}Si とのサテライトピークを伴って 2H 分の強度で観測された。ヒドリド配位子および Ru–*H*–Si 相互作用の水素に由来するシグナルは、測定温度の上昇に伴い融合し始め、60 °C で測定したスペクトルでは、δ −16.97 (J_{RhH} = 6.0 Hz) に 5H 分の積分強度で観測された。室温で測定した ^{29}Si{^{1}H} NMR スペクトルでは、三重架橋シリル配位子に基づくシグナルが δ 176.4 に観測されたが、シグナルのブロードニングによって ^{103}Rh とのカップリング定数を決定することはできなかった。また、赤外吸収スペクトルでは 1754 cm^{-1} に ν(Ru–H–Si) に基づく吸収が観測された。

錯体 3 と一級シランとの反応

錯体 **3** とフェニルシランとの反応は Co, Rh の系と同様に室温で進行するが、三重架橋シリル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SiPh)$ (**27a**) 生成には長時間を要した。さらに、錯体 **3** と *tert*-ブチルシランとの反応では 50 °C に加熱しなければ対応する三重架橋シリル錯体 **27b** は得られなかった (eq. 4-7)。一連の三重架橋シリル錯体 **25**–**27** 形成の律速段階は、Si–H 結合の酸化的付加でなく、水素分子の脱離であるものと推測される。Ir を含む系では三核反応場が大きいことに加え、基質への逆供与も強い。したがって、基質の取り込みに対しては有利であることがうかがえる。しかし、ヒドリド配位子の動的挙動は遅い傾向にあり、そのため錯体上で分子状水素が形成されにくいものと考えられる。



(4-7)

錯体 **27a**,**b** は ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, 赤外分光法および元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。–40 °C で測定した錯体 **27a** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Ir に配位した Cp* に基づくシグナルが δ1.83 に、Ru に配位した Cp* に由来するシグナルが δ1.98 に 1 : 2 の比で観測された。Ru–Ir 間に架橋したヒドリド配位子に基づくシグナルは δ −21.70 に、Ru–Ru 間に架橋したヒドリド配位子のシグナルは δ −21.08 に 2 : 1 の比で観測された。Ru–*H*–Si 相互作用を形成している水素は δ−10.29 (J_{SiH} = 68 Hz) に ^{29}Si とのサテライトピークを伴って 2H 分の強度で観測された。^{29}Si{^{1}H} NMR スペクトルでは、三重架橋シリル配位子に基づくシグナルが δ 147.0 に観測された。遊離のフェニルシランのシグナル (δ –59.8) よりは大幅に低磁場シフトしているが、Co, Rh の系よりもやや高磁場側にシグナルが現れた。赤外吸収スペクトルでは 1744 cm^{-1} に ν(Ru–H–Si) に基づく吸収が観測された。

錯体 27a の分子構造

錯体 **27a** の THF/MeOH (1/1) 溶液を –30 °C で静置することで得られた赤色の板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[11] 錯体 **27a** の分子構造を Figure 4-2 に主な結合長を Table 4-2 に示す。

[11] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

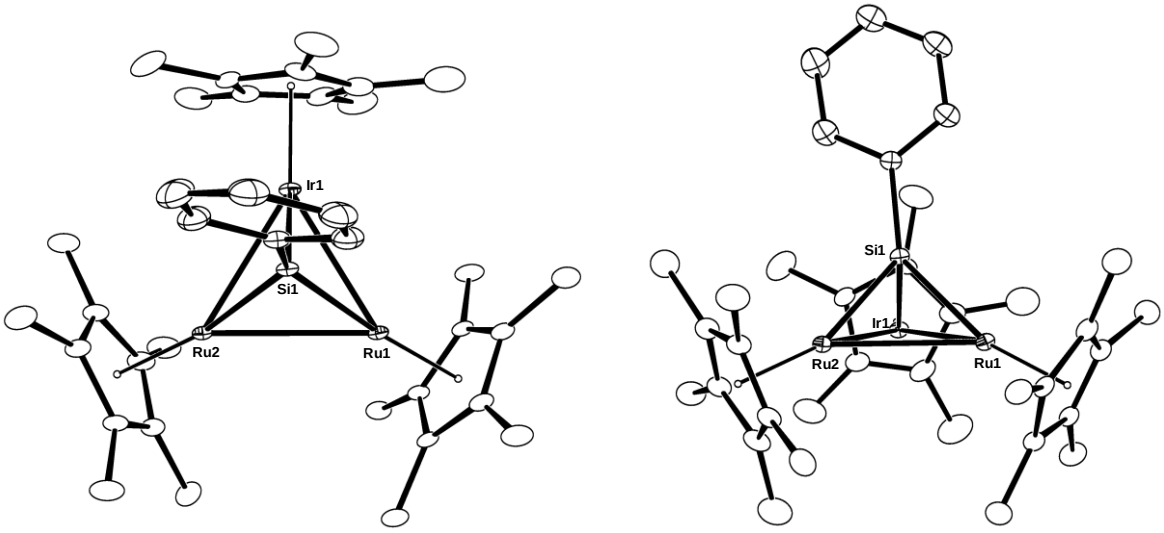


Figure 4-2.　錯体 **27a** の分子構造 (30% probability)

Table 4-2.　錯体 **27a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

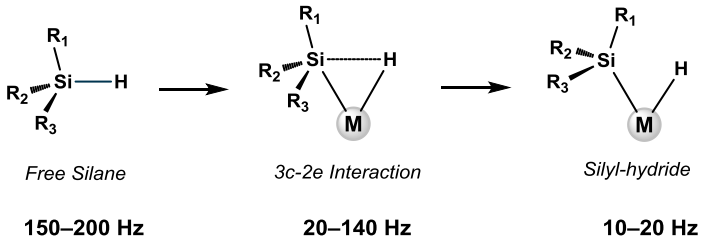
Ru1-Ir1	2.9785(3)	Ru2-Ir1	2.9778(3)	Ru1-Ru2	3.0633(4)
Ir1-Si1	2.2658(11)	Ru1-Si1	2.4244(11)	Ru2-Si1	2.3920(12)
Ru1-Ir1-Ru2	61.902(9)	Ir1-Ru1-Ru2	59.037(9)	Ir1-Ru2-Ru1	59.061(8)
Ru1-Si1-Ru2	78.99(3)	Ru1-Si1-Ir1	78.77(4)	Ru2-Si1-Ir1	79.43(4)

Ir の原子半径の大きさが反映され、Co を含む錯体 **25a** と比較して Ru–Ir, Ir–Si 間距離は 0.1 Å 程長くなっていた。一方で、Ru–Si 間距離には大きな差は観察されなかった。ヒドリド配位子の位置は精密化することはできなったが、^{1}H NMR スペクトルや後述する DFT 計算から錯体 **25**, **26** と同じ架橋位置であることが支持されている。

三重架橋シリル錯体 25, 26, 27 の J_{SiH} 値

^{29}Si–^{1}H のカップリング定数 (J_{SiH}) は Si–H 間の相互作用について重要な情報を与える。遊離のヒドロシランの J_{SiH} は 150–200 Hz 程度であり、ヒドロシランが金属中心に完全に酸化付加したシリル-ヒドリド錯体では 10–20 Hz 程度となる。これに対し、ヒドロシランが金属中心と 3c-2e 相互作用している場合は、両者の中間の値 (20–140 Hz) となることが知られている (Scheme 4-2)。[12]

[12] Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151.



Scheme 4-2.　Si–H 結合の酸化的付加とそれに伴う J_{SiH} 値の変化

錯体 **22b** では ^{103}Rh とのカップリングと動的挙動により、^{29}Si–^{1}H のカップリングを観測できなかったが、その他の錯体では ^{29}Si とのサテライトピークが観察された。J_{SiH} 値を Table 4-3 に示す。

Table 4-3.　三重架橋シリル錯体 **25**, **26**, **27** の J_{SiH} 値

	J_{SiH} [Hz]	Temp. [°C]
Ru_2Co-PhSi (**25a**)	(88)	25
Ru_2Co-*t*BuSi (**25b**)	(80)	40
Ru_2Rh-PhSi (**26a**)	65	–100
Ru_2Rh-*t*BuSi (**26b**)	–	–
Ru_2Ir-PhSi (**27a**)	68	–40
Ru_2Ir-*t*BuSi (**27b**)	59	–40

( ) は平均化されたシグナルにおけるカップリング定数を 5/2 倍した値

錯体 **25a**,**b**, **26a**, **27a**,**b** の J_{SiH} 値はいずれも 20–140 Hz の範囲内であり、典型的な 3c-2e 相互作用を形成していることが示された。Co を含む錯体 **25a**,**b** ではヒドリド配位子と Ru–*H*–Si の水素との交換が速く、正確な J_{SiH} 値を求めることはできなかったが、それらのシグナルが融合したときに観測されるみかけ上の値 (**25a**: 35 Hz, **25b**: 32 Hz) を 5/2 倍することで算出した。含まれる 9 族金属の周期が下にいくにしたがって、僅かではあるが J_{SiH} 値が小さくなる様子がみられた。このことから、Ru_2Co < Ru_2Rh < Ru_2Ir の順序でシリル配位子への逆供与が大きくなるものと思われる。

^{29}Si NMR スペクトルの比較

錯体 **25**, **26**, **27** と関連する架橋ケイ素錯体の ^{29}Si NMR スペクトルデータを併せて Table 4-4 に示す。

Table 4-4.　架橋ケイ素錯体の ^{29}Si NMR スペクトルデータ

	δ_{Si}/ppm	Ref.
μ-Silane		
$(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H_2SitBu_2)(\mu\text{-}H)_2$	75.5[a]	13
$\{Ru(CO)_2(SiTol_2H)\}_2(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-}H_2SiTol_2)$	154.8[b]	14
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H_2SiHtBu)(\mu\text{-}H)_4$ (**28**)	185.7[c]	this work
μ-Silyl		
$(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}HSiPh_2)_2(\mu\text{-}H)(H)$	95.1[d]	15
$Ru_2(CO)_5(SiTol_2H)(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-}HSiTol_2)$	150.4[b]	14
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H_2SiPh)(t\text{BuNC})(\mu\text{-}H)_3$ (**29**)	56.7[c]	this work
μ-Silylene		
$(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}SiPh_2)_2(\mu\text{-}H)_2$	109.8[e]	15
$\{Ru(CO)_3\}(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-}SiTol_2)$	172.6[b]	14
μ_3-Silane		
$(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_3SitBu)$	175.5[f]	16
μ_3-Silyl		
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SiPh)$ (**25a**)	180.8	this work
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SitBu)$ (**25b**)	203.2	this work
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SiPh)$ (**26a**)	176.4	this work
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SitBu)$ (**26b**)	204.5	this work
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SiPh)$ (**27a**)	147.0	this work
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SitBu)$ (**27b**)	167.8	this work
$(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(H)(\mu_3\text{-}H_2SiPh)$	194.2[f]	16
μ_3-Silylene		
$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu_3\text{-HSiPh})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}H)_2$ (**31**)	237.7[c]	this work
μ_3-Silylyne		
$(CpFe)_3(CO)_4\{\mu_3\text{-}SiN(SiMe_3)_2\}$	426.3[g]	17

[a] 99.4 MHz, 23 ºC, Toluene-d_8,　[b] 59.4 MHz, C_6D_6,　[c] 79.5 MHz, 25 ºC, C_6D_6,　[d] 54.0 MHz, 23 ºC, C_6D_6,　[e] 54.0 MHz, 60 ºC, C_6D_6,　[f] 79.5 MHz, 25 ºC, C_6D_6,　[g] 59.6 MHz, $CDCl_3$

^{29}Si のシグナルは幅広い化学シフト領域で観測されるため、その化学シフトからだけでは架橋様式を特定することは難しい。しかしながら、一連の架橋ケイ素錯体の化学シフトを比較すると、二重架橋よりも三重架橋の方が低磁場に観測される傾向がみられた。また、シリ

[13] Takao, T.; Yoshida, S.; Suzuki, H. *Organometallics* **1995,** *14,* 3855.
[14] Hashimoto, H.; Hayashi, Y.; Aratani, I.; Chizuko, K.; Kira, M. *Organometallics* **2002,** *21,* 1534.
[15] 高尾俊郎, 学位論文, 東京工業大学 (1995)
[16] Nagaoka, M.; Tsuruda, H.; Amako, M.; Suzuki, H.; Takao, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14871.
[17] Hirotsu, M.; Nishida, T.; Sasaki, H.; Muraoka, T.; Yoshimura, T.; Ueno, K. *Organometallics* **2007,** *26,* 2495.

ル、シリレン、シリリンと Si–H 結合が切断されるにしたがい、低磁場シフトする傾向もみられている。しかし、シラン配位子については非常に幅広い領域にシグナルが現れ、化学シフトの規則性はほとんど見受けられなかった。

フェニル基を有する錯体 **25a**, **26a**, **27a** のシグナルは、*tert*-ブチル基を有する錯体 **25b**, **26b**, **27b** のシグナルよりも 20–30 ppm 高磁場に観測された。この化学シフトの差は、遊離のシラン ($PhSiH_3$: δ –59.8, tBuSiH$_3$: δ –39.8) と同程度である。また、錯体 **25**, **26**, **27** の ^{29}Si NMR スペクトルでは、Ir を含む錯体 **27a**,**b** のシグナルは Co, Rh の系より 30–40 ppm 程高磁場に観察された。

錯体 25, 26, 27 の赤外吸収スペクトル

金属に配位していない遊離の ν(Si–H) は 2100 cm^{-1} 付近にシャープな吸収が観測されるが、金属に η^2 配位した ν(M–H–Si) はそれよりも低波数側にブロードな吸収として観察される。[18] 錯体 **25**–**27** の赤外吸収スペクトルを測定したところ ν(Ru–H–Si) に帰属されるブロードな吸収が 1850–1700 cm^{-1} にかけて観察された。錯体 **25**–**27** の赤外吸収スペクトルを Figure 4-3, 4-4, 4-5 に示す。また、錯体 **25**–**27** の ν(Ru–H–Si) の値を Table 4-5 にまとめた。

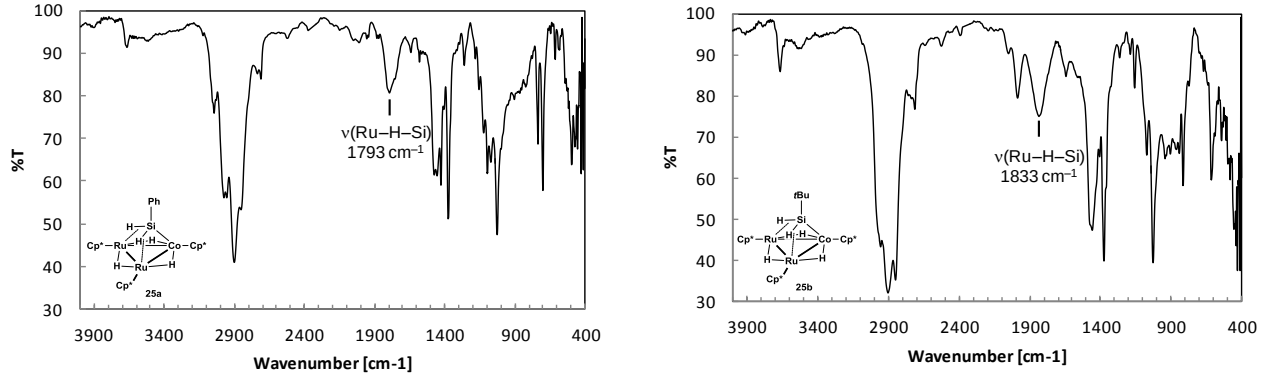


Figure 4-3.　錯体 **25a** (左) および 錯体 **25b** (右) の赤外吸収スペクトル

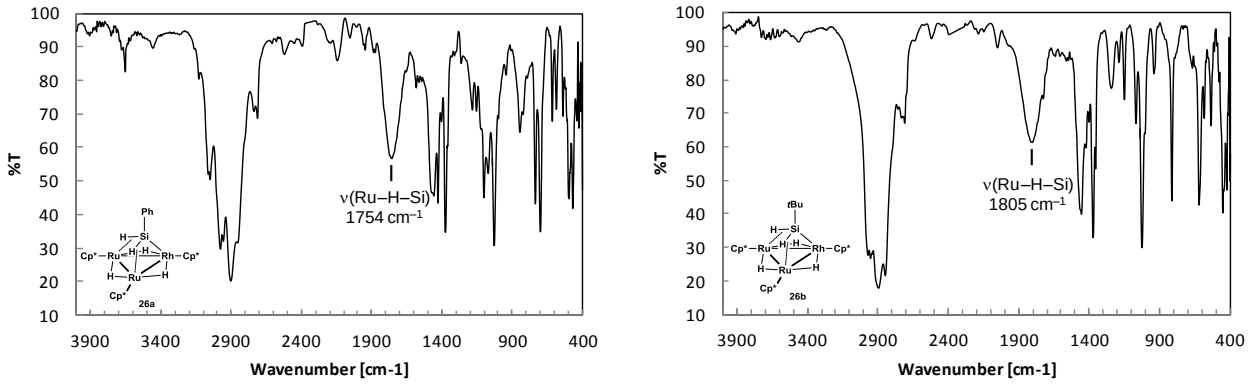


Figure 4-4.　錯体 **26a** (左) および 錯体 **26b** (右) の赤外吸収スペクトル

[18] Lachaize, S.; Sabo-Etienne, S. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2006**, 2115 and references therein.

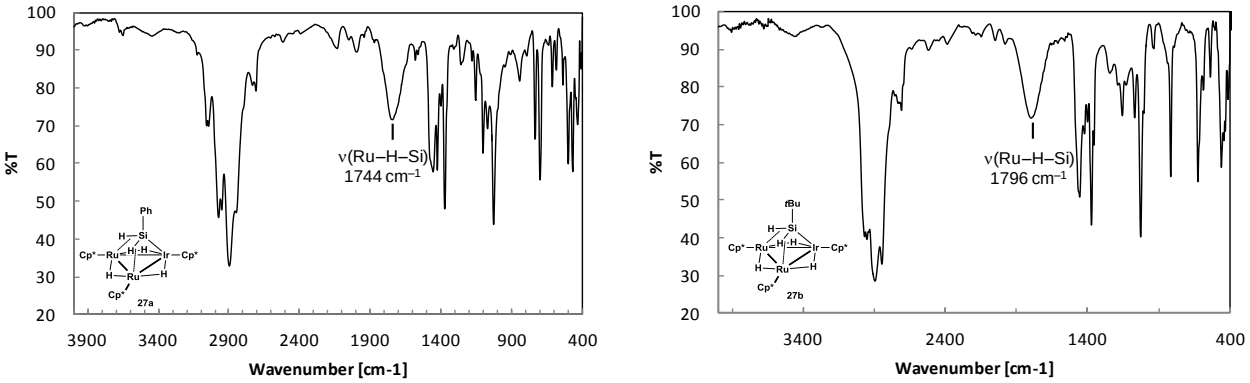


Figure 4-5.　錯体 **27a** (左) および 錯体 **27b** (右) の赤外吸収スペクトル

Table 4-5.　錯体 **25–27** の ν(Ru–H–Si) [cm^{-1}]

	μ_3-H_2SiPh (**a**)	μ_3-H_2Si*t*Bu (**b**)
Ru_2Co (**25**)	1793	1833
Ru_2Rh (**26**)	1754	1805
Ru_2Ir (**27**)	1744	1796

錯体 **27** > **26** > **25** の順序で ν(Ru–H–Si) の高波数シフトが観察された。このことから、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、Ru から Si–H 結合の逆供与が小さくなることが明らかとなった。第 2 章で示したように、9 族金属の周期が上にいくことで、クラスターを構成している Ru は高原子価になることが示唆された。したがって、含まれる 9 族金属が Ir > Rh > Co と変化するに連れて、Ru から Si–H 結合への逆供与が抑制されたものと推測される。また、Si 上に電子求引性基が導入されることで、σ*(Si–H) の準位が低下し、金属中心からの逆供与が増大することが知られている。[18] そのため、Si 上にフェニル基を有する錯体 **25a**, **26a**, **27a** では ν(Ru–H–Si) が錯体 **25b**, **26b**, **27b** よりも低波数側に観測されている。

錯体 25, 26, 27 の動的挙動

錯体 **25**, **26**, **27** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルからは、金属間に架橋したヒドリド配位子と 3c-2e 相互作用をしている水素 (Ru–*H*–Si) との間に交換が観察された。錯体 **25a**, **26a**, **27a** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルを Figure 4-6 に示す。

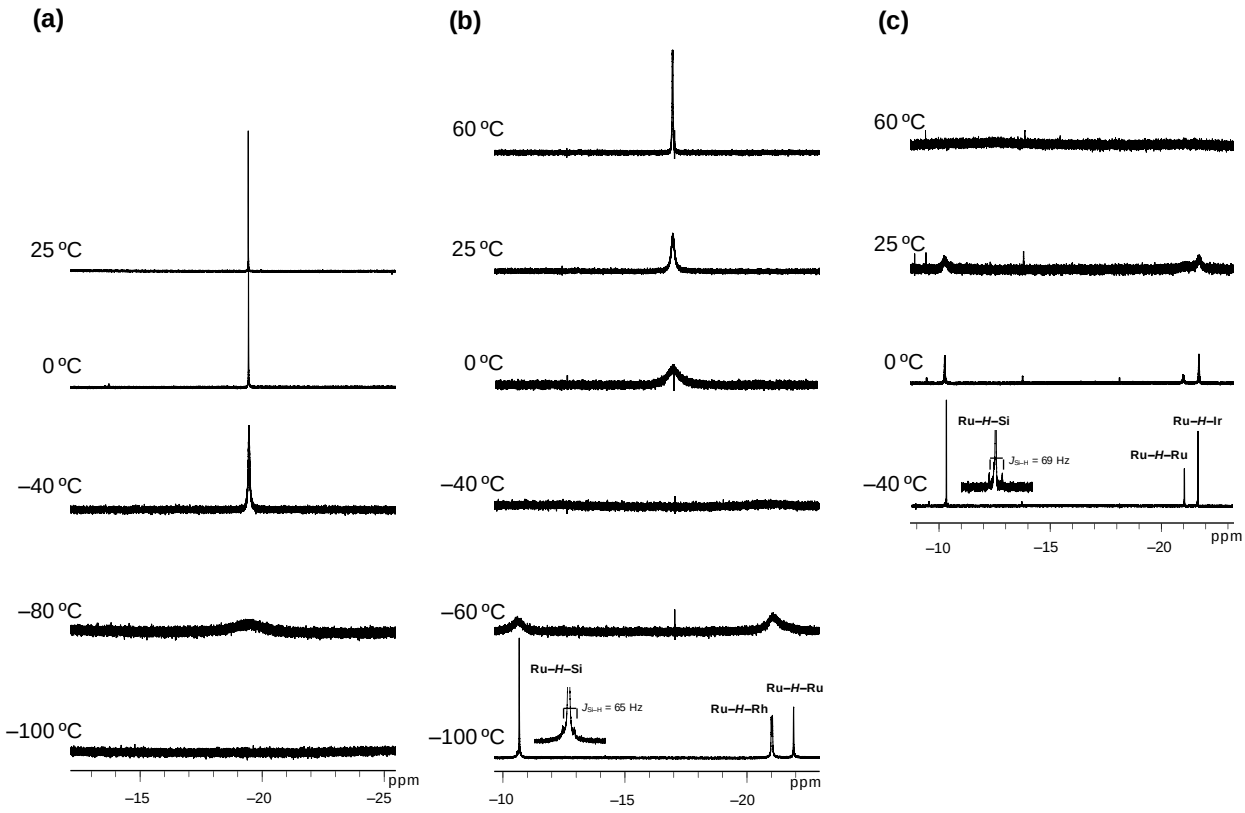
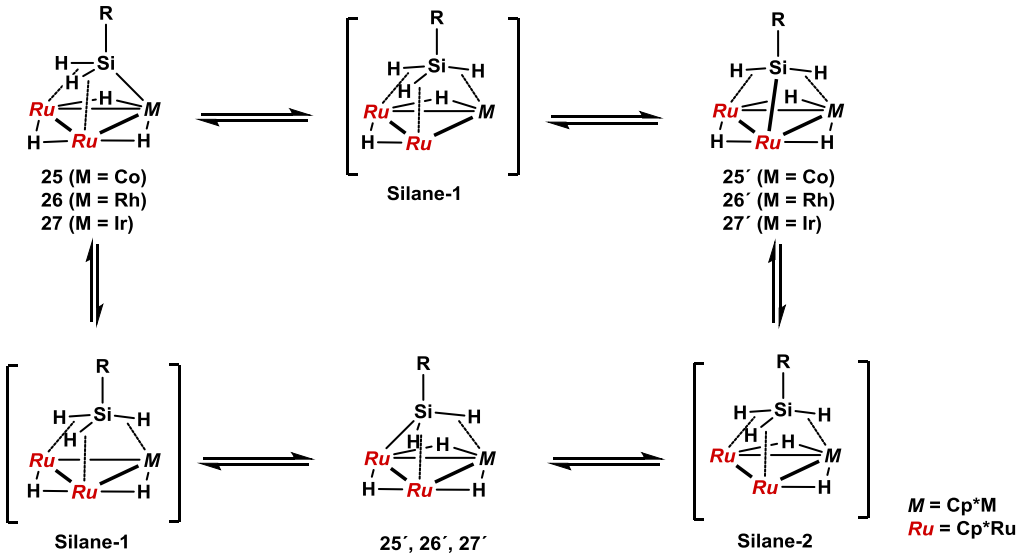


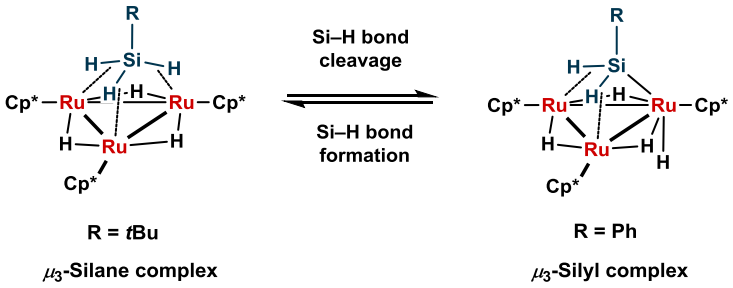
Figure 4-6. 錯体 **25a** (a), **26a** (b), **27a** (c) の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル (400 MHz, THF-d_8)

錯体 **26a**, **27a** では、それぞれ –100 °C, –40 °C で低温限界に達しており、昇温するにしたがいすべてのシグナルが 1 つに融合する様子が観察された。これに対して、錯体 **25a** ではシグナルの分離は観察されず、–100 °C ではシグナルが平坦化し、完全にベースラインに隠れていた。各ヒドリド配位子の化学シフトが明らかになっていないものの、動的挙動の速さは **25a** > **26a** > **27a** となっていることが強く示唆された。*tert*-ブチル基を有する錯体 **25b**, **26b**, **27b** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルも測定したが、動的挙動の速さに顕著な差はみられなかった。

推定される動的過程を Scheme 4-3 に示す。三重架橋シリル錯体 **25**, **26**, **27** から Si–H 結合の形成が進行し、**Silane-1**,**2** を経由しながらヒドリド配位子と Ru–*H*–Si 部分が交換しているものと思われる。実際に所属研究室では、Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** と一級シランとの反応により三重架橋シラン錯体および三重架橋シリル錯体が生成することを明らかとし、ケイ素上の置換基によって安定な架橋様式が変化することが見出されている (Scheme 4-4)。[16]



Scheme 4-3.　三重架橋シリル錯体 **25**, **26**, **27** の動的過程

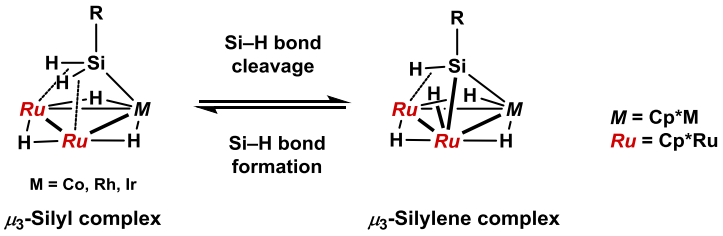


Scheme 4-4.　Ru_3 型クラスター上でのケイ素配位子の架橋様式の相互変換

μ_3-η^2:η^2 と μ_3-η^2:η^2:η^2 の配位様式の平衡は Ru_3 型ボラン錯体 $Ru_3(CO)_9(H)(\mu_3\text{-}H_2BH)$ でも観察されており、ホウ素の配位様式が異なる 2 つの異性体が ^{1}H NMR によって観察されてる。[19]

その他の動的過程として、最初に Si–H 結合の酸化的付加が進行し、シリレン錯体を経由する機構も考えられる (Scheme 4-5)。[20] しかしながら、シリレン錯体の金属中心の酸化数は $[Ru_2M]^{+9}$ と高原子価であり (**Silane-1**,**2** は $[Ru_2M]^{5+}$)、高原子価状態が安定な Ir を含むクラスターで動的挙動が最も速くなるものと推測されるが、これは実際の傾向とは矛盾している。また、Ir を含むシリル錯体の J_{SiH} の値や IR スペクトルの傾向からも錯体 **27a**,**b** が最もシリレン錯体を形成しやすいことが示唆されているが、実際の動的挙動の速さは Ru_2Co > Ru_2Rh > Ru_2Ir の序列となっており、サイト交換はシリレン錯体を経由する機構ではなく、シラン錯体を経由して進行しているものと推測される。

[19] Chipperfield,A. K.; Housecroft, C. E. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *349*, C17.
[20] Fryzuk, M. D.; Rosenberg, L.; Retting, S. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 2871.

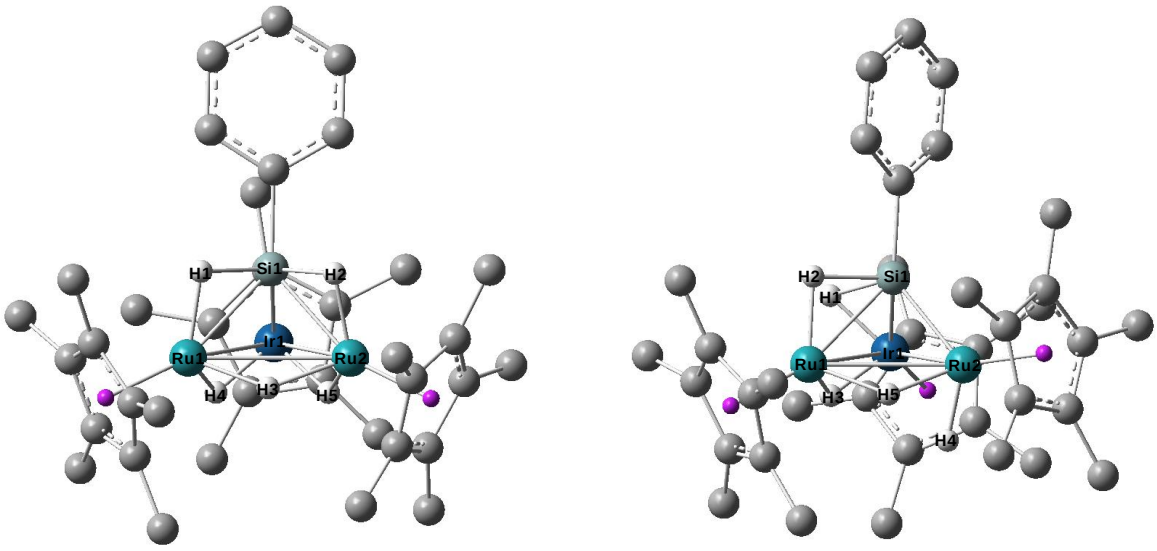


Scheme 4-5.　Si–H 結合の切断によるシリレン錯体の形成

Scheme 4-3 に示した動的過程の中ではシリル配位子の架橋位置の異なる錯体 **25´**, **26´**, **27´** の存在が示唆される。しかし、一連の温度可変 ^{1}H NMR 測定では、錯体 **25´**, **26´**, **27´** に基づくシグナルは観察されなかった。これらの異性体の安定性に関する知見を得るため錯体 **27a** と錯体 **27a´** の DFT 計算を行った。

錯体 27a, 27a´ の DFT 計算

単結晶 X 線構造解析により決定された分子構造から初期構造を設定し、Gaussian 09 program によって構造最適化および振動計算を行った。基底関数は金属原子が SDD、Si とヒドリド配位子が 6-31G(d)、Cp* が 6-31G とした。密度汎関数には B3PW91 を用いた。振動計算においては虚数振動がないことを確認した。最適化構造を Figure 4-7 に主な結合長、結合角を Table 4-6 に示す。



27a, 0.0 kcal mol^{-1}　　**27a´**, +12.8 kcal mol^{-1}

Figure 4-7.　DFT 法による **27a**, **27a´** の最適化構造 (炭素に結合した水素は省略した。) 錯体番号右の数値は **27a** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)

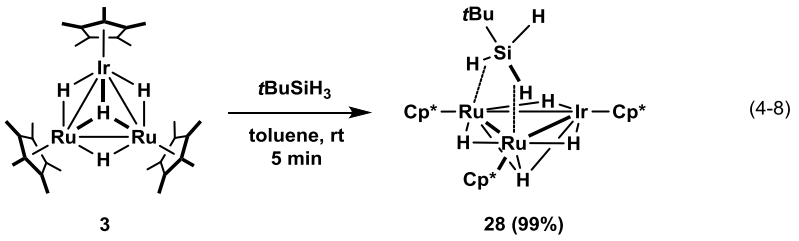
Table 4-6.　27a, 27a´ の最適化構造の主な結合長と結合角

	27a (DFT)	**27a´** (DFT)	cf. **27a** (X-ray)
(a) Bond Lengths (Å)			
Ir1–Ru1	3.0056	3.0193	2.9785(3)
Ir1–Ru2	3.0088	2.9839	2.9778(3)
Ru1–Ru2	3.0791	2.9808	3.0633(4)
Ir1–Si1	2.2704	2.3084	2.2658(11)
Ru1–Si1	2.4264	2.4463	2.4244(11)
Ru2–Si1	2.4080	2.2919	2.3920(12)
(b) Bond Angles (º)			
Ru1 –Ir1–Ru2	61.59	59.54	61.902(9)
Ir1–Ru1–Ru2	59.26	59.64	59.037(9)
Ir1–Ru2–Ru1	59.15	60.82	59.061(8)

27a の最適化構造は、単結晶 X 線構造解析によって決定された分子構造をよく再現していた。また、**27a´** についても安定構造として収束した。エネルギー差は、錯体 **27a** の方が錯体 **27a´** よりも 12.8 kcal mol^{-1} 安定であることが明らかとなった。このエネルギー差に基づいて異性体の存在比を算出すると **27a** : **27a´** = 4.88×10^9 : 1 となる。錯体 **27a´** の存在比は極めて少なく、そのため ^{1}H NMR スペクトルで検出されなかったものと考えられる。

架橋シラン錯体の捕捉

前述したように、錯体 **1, 2** と一級シランとの反応は室温で速やかに進行し、対応する三重架橋シリル錯体 **25, 26** を与える。これに対して、Ir を含む錯体 **3** と *tert*-ブチルシランとの反応では 50 ºC の加熱が必要であった。中間体の捕捉を目指し、錯体 **3** と *tert*-ブチルシランとの反応を室温で行ったところ、架橋シラン錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_4(\mu_3\text{-}H_2SiH\textit{t}Bu)$ (**28**) が得られた (eq. 4-8)。



(4-8)

錯体 **28** は ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, 赤外分光法および元素分析により同定した。–80 ºC で測定した錯体 **28** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Ru に配位した Cp* に基づくシグナルが δ 1.92 に、Ir に配位した Cp* に由来するシグナルが δ 2.02 に 2 : 1 の比で観測された。また、金属中心に配位していない Si–*H* に基づくシグナルは δ 6.67 に観察された。ヒドリド領域には δ −24.64, −17.13, −12.99, −11.19 に 4 つのシグナルが強度比 2 : 1 : 1 : 2 で観測された。最も低磁場に観測された δ –11.19 のシグナルは Ru–*H*–Si 部位に由来するシグナルと推測されるが、^{29}Si によるサテライトピークはみられなかった。錯体 **28** には動的挙動が存在し、昇温

に伴い δ −24.64, −17.13, −12.99 の 3 つのシグナルが融合する様子が観察された。これは、ヒドリド配位子のサイト交換によるものと思われる。錯体 **28** の赤外吸収スペクトルを Figure 4-8 に示す。金属中心に配位していない ν(Si–H) に基づく吸収が 2097 cm^{-1} に、ν(Ru–H–Si) に基づく吸収が 1938 cm^{-1} にそれぞれ観測された。

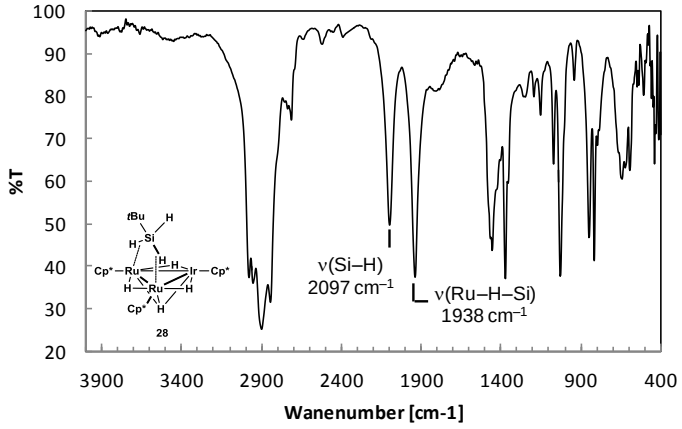
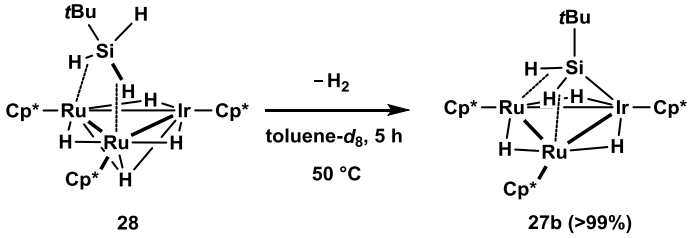


Figure 4-8.　錯体 **28** の赤外吸収スペクトル

単離した錯体 **28** の溶液を 50 °C に加熱すると、脱水素を伴いながら Ir 上で Si–H 結合の酸化的付加が進行し、定量的に三重架橋シリル錯体 **27b** へ変換されることを確認した (eq. 4-9)。以上の結果より、一級シランが Ru_2Ir クラスターに取り込まれ、三重架橋シリル錯体が形成される様子を段階的に観察することができた。

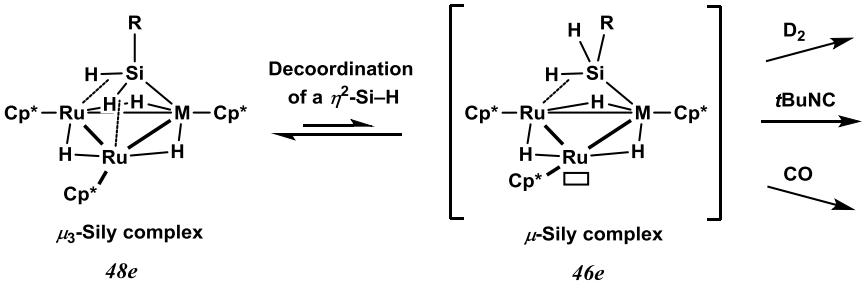


(4-9)

一連の三重架橋シリル錯体 **25–27** は、80 °C 以上に加熱すると徐々に分解し、複数の未同定錯体を与えた。錯体 **25–27** から二段階目、三段階目の Si–H 結合の酸化的付加による、シリレン錯体、シリリン錯体は観察されなかった。

第 3 節　三重架橋シリル錯体の性質および反応性

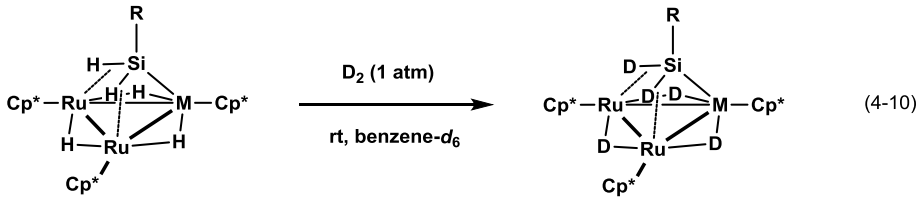
一連の三重架橋シリル錯体 **25**, **26**, **27** は配位飽和な 48 電子錯体である。しかし、η^2-Si–H は容易に解離し、配位不飽和な 46 電子の状態を形成できるものと期待される (Scheme 4-6)。本節では、三重架橋シリル錯体 **25**, **26**, **27** の反応性について述べる。



Scheme 4-6.　三重架橋シリル錯体の反応性 (M = Co (**25**), Rh (**26**), Ir (**27**))

錯体 25, 26, 27 と重水素との反応

錯体 **25**, **26**, **27** の溶液に重水素を導入すると、室温で H/D 交換反応が進行し、ヒドリド配位子および Ru–*H*–Si 部位の重水素化が観察された (eq. 4-10)。



(4-10)

25a (M = Co; R = Ph), 25b (M = Co; R = *t*Bu)
26a (M = Rh; R = Ph), 26b (M = Rh; R = *t*Bu)
27a (M = Ir; R = Ph),　27b (M = Ir; R = *t*Bu)

Co を含む錯体 **25a** の場合の H/D 交換反応の様子を Figure 4-9 に示した。室温で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、架橋ヒドリド配位子と Ru–*H*–Si 部位の水素は速いサイト交換により等価に観測されている。8 時間後に測定したスペクトルでは、それぞれのアイソトポマーに由来するシグナルがみられ、それらの存在比は **25a**-d_0: 5%, **25a**-d_1: 18%, **25a**-d_2: 30%, **25a**-d_3: 25%, **25a**-d_4: 13%, **25a**-d_5: 9% となっていた。三重架橋シリル錯体の Ru–H–Si 結合が解離することで、配位不飽和座が形成され、重水素の取り込みが可能になったものと推測される (Scheme 4-7)。

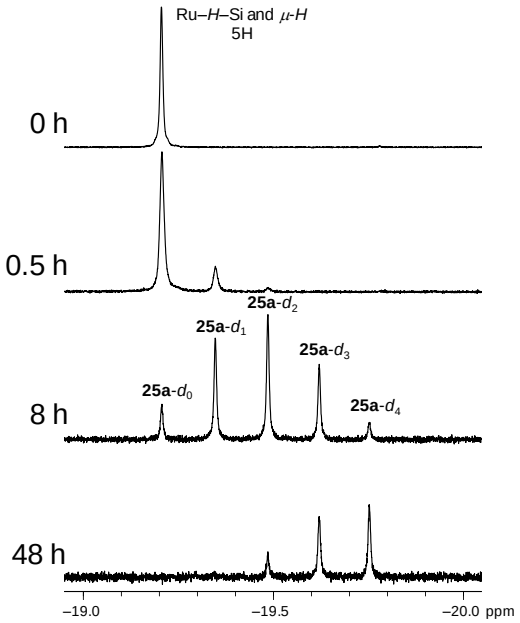
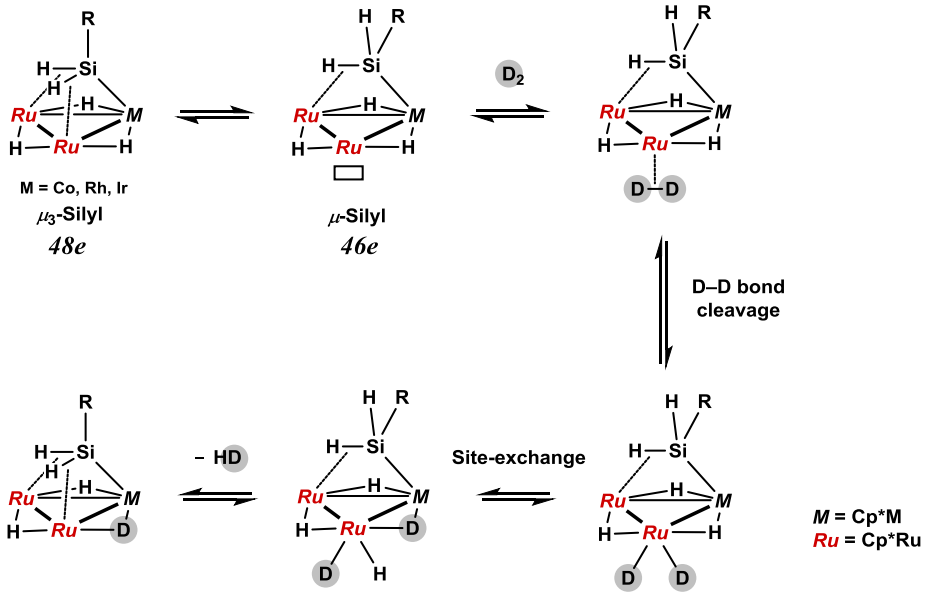


Figure 4-9.　錯体 **25a** と重水素との H/D 交換反応の様子 (400 MHz, benzene-d_6, rt)

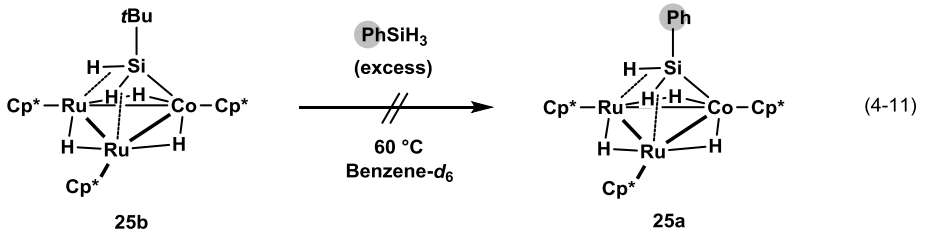


Scheme 4-7.　三重架橋シリル錯体の H/D 交換反応

シリル配位子の交換反応の検討

Ru_2 型ビス架橋シリル錯体に対して、置換基の異なるヒドロシランを添加すると架橋シリル配位子の交換が進行する。[15] シリル配位子の交換は、クラスター上でシラン配位子を経由しながら進行すると考えられる。錯体 **25–27** でもシラン錯体を経由しながらヒドリド配位子と Ru–*H*–Si 部位が交換していることが示唆されており (Scheme 4-3)、したがって、シリル配位子の交換反応が期待された。しかしながら、錯体 **25b** に対して過剰量のフェニルシランを

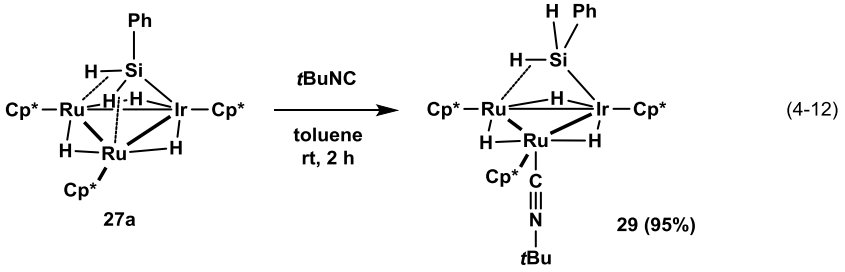
添加したが、シリル配位子の交換はまったく進行しなかった (eq. 4-11)。Rh, Ir を含む錯体 **26b**, **27b** についても同様の実験行ったが、Co の系と同じく交換は観察されなかった。



(4-11)

錯体 27a と *tert*-ブチルイソシアニドとの反応

Co を含む錯体 **25a**,**b** と *tert*-ブチルイソシアニドとの反応を検討したところ、複数の未同定錯体が得られたが、Ir を含む錯体 **27a** との反応では二重架橋シリル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu\text{-}HSiHPh)(t\text{BuNC})$ (**29**) が得られた (eq. 4-12)。錯体 **29** は η^2-Si–H が解離し、生じた Ru 上の空配位座に *tert*-ブチルイソシアニドがシリル錯体と逆の面から配位することで生じたものと考えられる。



(4-12)

錯体 **29** は ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, 赤外分光法および元素分析により同定し、単結晶 X 構造解析によってその構造を確認した。錯体 **29** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Cp* に基づくシグナルが δ1.97, 1.99, 2.13 に 1 : 1 : 1 の比で観測された。また、金属中心に配位していない Si–*H* に基づくシグナルは δ4.66 に観察された。ヒドリド領域には δ−23.71, −20.10, −13.93, −10.76 (J_{Si-H} = 52 Hz) に 4 つのシグナルが 1 : 1 : 1 : 1 の強度比で観測された。Ru–*H*–Si 部位に由来するシグナルは、δ –10.76 に ^{29}Si とのサテライトピークが観測された。^{29}Si{^{1}H} NMR スペクトルでは、二重架橋シリル配位子に由来するシグナルが δ56.8 に観測され、三重架橋シリル配位子を有する錯体 **27a** (δ147.0) に比べて高磁場シフトしていた。錯体 **29** の赤外吸収スペクトルを Figure 4-10 に示す。イソシアニド配位子に基づく強い吸収 ν(N–C) が 1995 cm^{-1} に観察された。ν(Si–H) および ν(Ru–H–Si) に基づく吸収は ν(N–C) と重なり、観測できなかった。

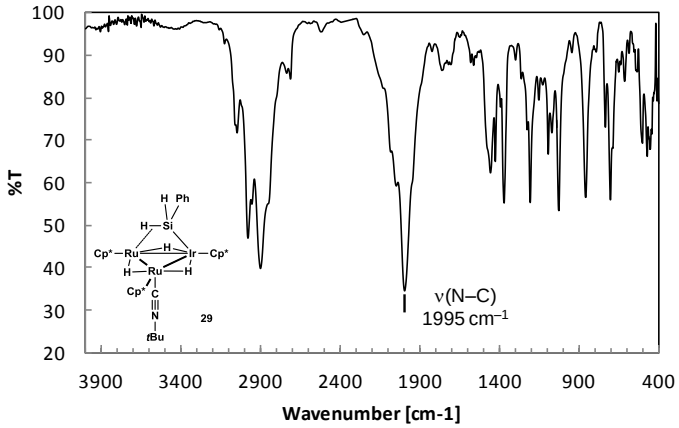


Figure 4-10.　錯体 **29** の赤外吸収スペクトル

錯体 29 の分子構造

錯体 **29** のヘプタン溶液を –30 °C で静置することによりで得られた紫色の板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[21] 錯体 **29** の分子構造を Figure 4-11 に主な結合長を Table 4-7 に示す。

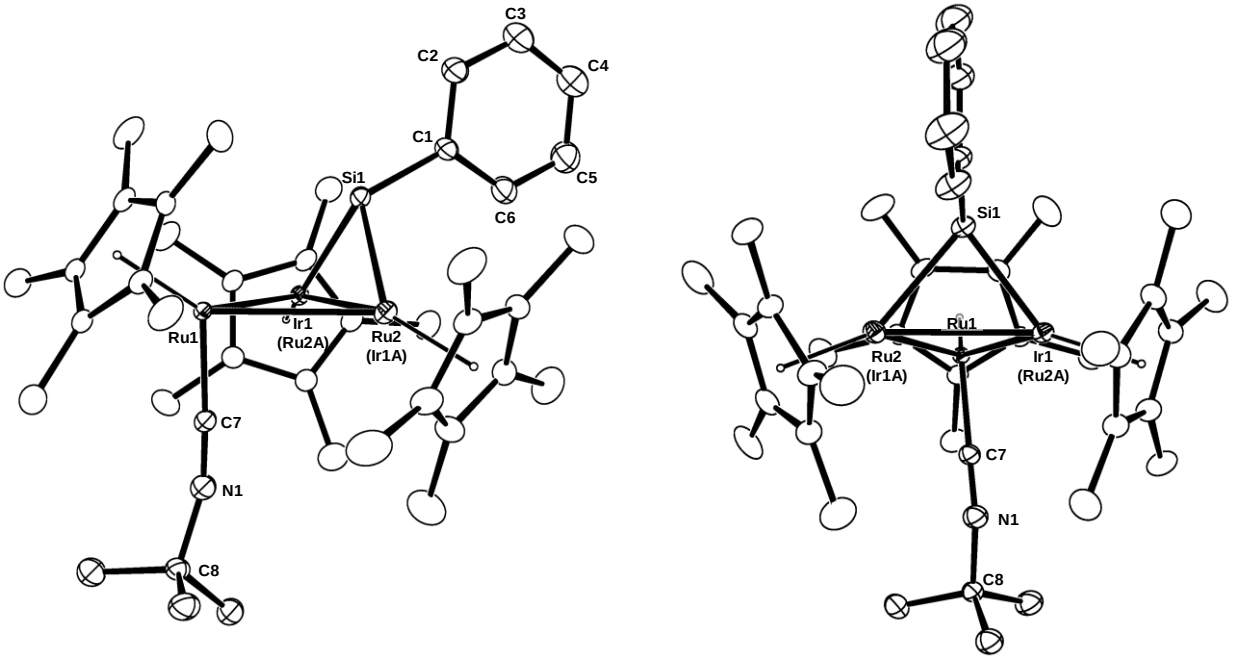


Figure 4-11.　錯体 **29** の分子構造 (30% probability)

[21] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。分子内には金属中心にディスオーダーが存在し、Ru2-Ir1, Ru2A-Ir1A の占有率を 73% : 27% とすることで構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

Table 4-7.　錯体 **29** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

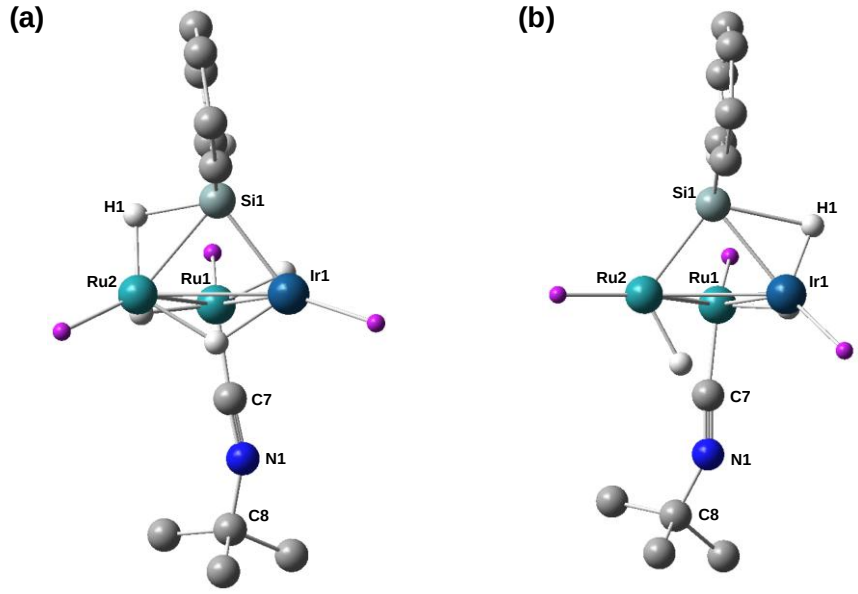
Ru1-Ir1	2.9875(4)	Ru2-Ir1	2.8884(4)	Ru1-Ru2	2.9975(4)
Ir1-Si1	2.3197(13)	Ru2-Si1	2.4106(13)	Ru1-C7	1.912(5)
C7-N1	1.171(6)				
Ir1-Ru1-Ru2	57.711(9)	Ru1-Ru2-Ir1	60.969(9)	Ru2-Ir1-Ru1	61.319(9)
Ir1-Si1-Ru2	75.24(4)	Ir1-Si1-C1	120.99(16)	Ru2-Si1-C1	117.53(16)
Ru1-C7-N1	176.9(4)	C7-N1-C8	157.7(5)		

Ir1 と Ru2 には金属ディスオーダーがみられ、Si1 が Ru2 と σ 結合した異性体 **29´** との混晶が考えられた。しかし、後述する DFT 計算より錯体 **29´** は錯体 **29** に比べて 16.4 kcal mol^{-1} 不安定であることが明らかとなったことから、金属間のディスオーダーの原因は錯体 **29** と錯体 **29´** との混晶によるものではなく、錯体 **29** の 2 つのエナンチオマーによるものと結論した。

錯体 **29** の分子構造では、*tert*-ブチルイソシアニドが Ru1 に末端配位するとともに、Si1 は Ru2–Ir1 間に二重架橋していることが明らかとなった。イソシアニドの C7–N1–C8 の角度は Ru1 からの逆供与を受けて、直線からやや曲がっている (157.7(5) °) ことが明らかとなった。また、金属間距離はシリル配位子が架橋している Ru2–Ir1 が最も短くなっていた。

錯体 29, 29´ の DFT 計算

単結晶 X 線構造解析により決定された分子構造から初期構造を設定し、Gaussian 09 program によって構造最適化および振動計算を行った。基底関数は金属原子が SDD、ケイ素とヒドリド配位子およびイソシアニドの C≡N 部位が 6-31G(d)、Cp* が 6-31G とした。汎関数には B3PW91 を採用した。また、振動計算においては虚数振動がないことを確認した。最適化構造を Figure 4-12 に主な結合長、結合角を Table 4-8 に示す。



29, 0.0 kcal mol^{-1}　　**29´**, 16.4 kcal mol^{-1}

Figure 4-12.　DFT 法による **29** (a), **29´** (b) の最適化構造
(Cp* および炭素に結合した水素は省略した。)
錯体番号右の数値は **29** を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)

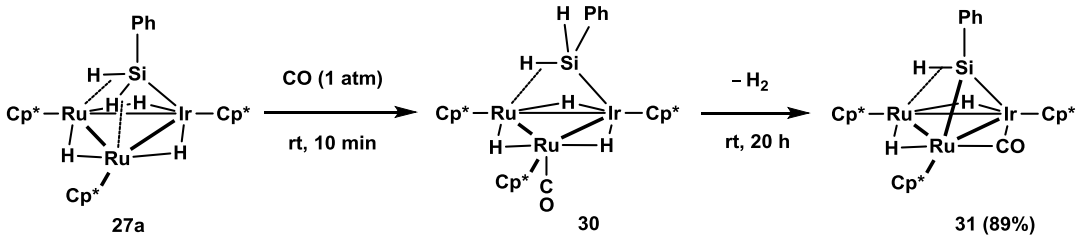
Table 4-8.　**29**, **29´** の最適化構造の主な結合長と結合角

	29 (DFT)	**29´** (DFT)	cf. **29** (X-ray)
(a) Bond Lengths (Å)			
Ir1–Ru1	3.0198	3.0108	2.9875(4)
Ir1–Ru2	2.9483	2.8955	2.8884(4)
Ru1–Ru2	3.0439	3.0332	2.9975(4)
Ir1–Si1	2.3076	2.3635	2.3197(13)
Ru2–Si1	2.4246	2.3199	2.4106(13)
Ru1–C7	1.8672	1.8552	1.912(5)
C7–N1	1.2000	1.2034	1.171(6)
(b) Bond Angles (º)			
Ir1 –Ru1–Ru2	58.18	57.25	57.711(9)
Ru1–Ru2–Ir1	60.50	60.99	60.969(9)
Ru1–Ir1–Ru2	61.32	61.77	61.319(9)
Ir1–Si1–Ru2	77.03	76.37	75.24(4)
C7–N1–C8	154.17	149.73	157.7(5)

29 と **29´** の最適化構造の Si1 周りの結合に着目すると、**29** の方が単結晶 X 線構造解析の結果とよく再現していることが示された。単結晶 X 線構造解析では、金属ディスオーダーによって Ir1–Si1 と Ru2–Si1 の結合長が平均化されているが、DFT 計算による最適化構造では、ディスオーダーの影響が解消されることで、それらの結合長の差がより大きくなっていることが示された。

錯体 27a と一酸化炭素との反応

錯体 **27a** は一酸化炭素とも反応し、二重架橋シリル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu\text{-}HSiHPh)(CO)$ (**30**) を与えた。カルボニル錯体 **30** はイソシアニド錯体 **29** の等電子体である。しかしながら、その安定性は異なり、錯体 **29** が熱的に安定であるのに対し、錯体 **30** は室温下で水素分子の脱離を伴いながら三重架橋シリレン錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}HSiPh)(\mu\text{-}CO)$ (**31**) を与えることが明らかとなった (eq. 4-13)。



(4-13)

錯体 **30** は単離できなかったが、^{1}H NMR によってその生成を確認した。錯体 **30** は、*tert*-ブチルイソシアニドを有する錯体 **29** と非常に類似したスペクトルを与え、Cp* に基づくシグナルが δ 1.92, 1.95, 2.08 に 1 : 1 : 1 の強度比で観察され、また、金属中心に配位していない Si–*H* に基づくシグナルは δ 4.51 に観察された。ヒドリド領域には δ –22.66, –20.53, –13.55, –10.30 (J_{Si-H} = 56 Hz) に 4 つのシグナルが強度比 1 : 1 : 1 : 1 で観測された。δ –10.30 に現れた Ru–*H*–Si 部位に由来するシグナルには、^{29}Si とのサテライトピークが観測された。

錯体 **31** は ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR, 赤外分光法および元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **31** の ^{1}H NMR スペクトルでは、Cp* に基づくシグナルが δ 1.81, 1.84, 1.97 に 1 : 1 : 1 の比で観測された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは、δ −23.68, −20.15 に、Ru–*H*–Si 部位に基づくシグナルは δ 10.46 (J_{Si-H} = 56 Hz) に ^{29}Si とのサテライトピークを伴って観測された。^{29}Si{^{1}H} NMR スペクトルでは、三重架橋シリレン配位子に基づくシグナルが δ 237.48 に現れ、三重架橋シリル錯体 **27a** (δ 147.0) および二重架橋シリル錯体 **29** (δ 56.7) よりも大きく低磁場シフトする様子がみられた。^{13}C NMR スペクトルでは、架橋カルボニル配位子に由来するシグナルが δ 234.1 に観測された。また、錯体 **31** の赤外吸収スペクトルでは、1702 cm^{-1} に ν(C–O) に由来する吸収が観察された (Figure 4-13)。

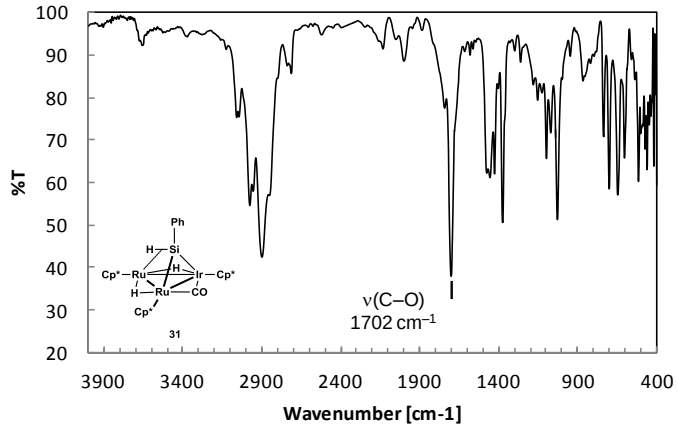


Figure 4-13.　錯体 **31** の赤外吸収スペクトル

錯体 31 の分子構造

錯体 **31** のヘプタン溶液を –30 °C で静置することにより得られた赤色の針状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[22] 錯体 **31** の分子構造を Figure 4-14 に主な結合長を Table 4-9 に示す。

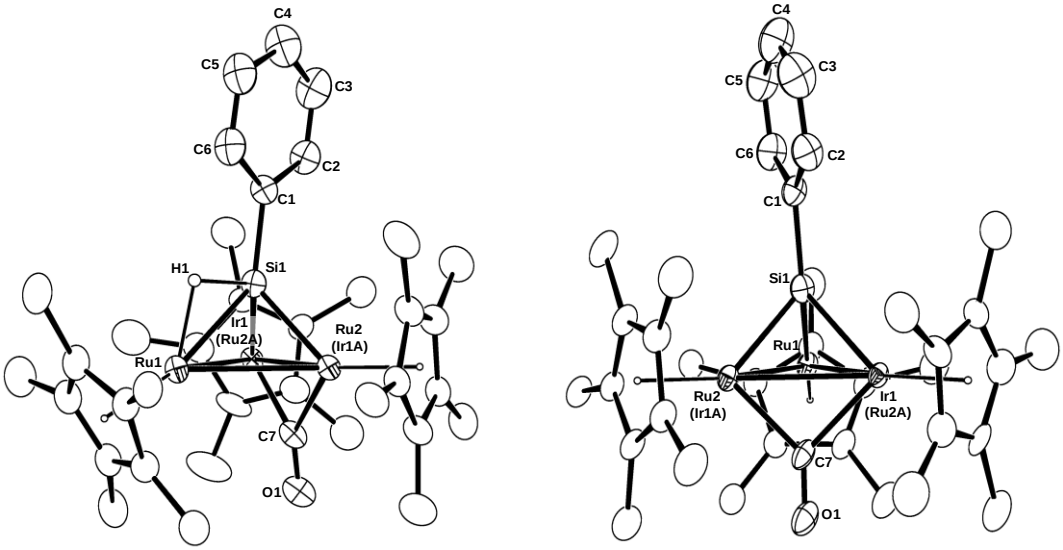


Figure 4-14 (a).　錯体 **31** の分子構造 (molecule 1; 30% probability)

[22] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、パターソン法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。Asymmetrical unit 内には独立した 2 分子が存在した。molecule 1 および molecule 2 の金属中心にはそれぞれディスオーダーが存在し、Ru2-Ir1, Ru2A-Ir1A の占有率を 51% : 49%、Ru4-Ir2, Ru4A-Ir2A の占有率を 67% : 33% とすることで構造を最適化した。また、Ru3 および Ir2 に配位した Cp* にもディスオーダーが存在し、その占有率を 54% : 46% および 62% : 38% とすることで構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、ディスオーダーが存在する Cp* 以外の非水素原子を非等方性に展開した。

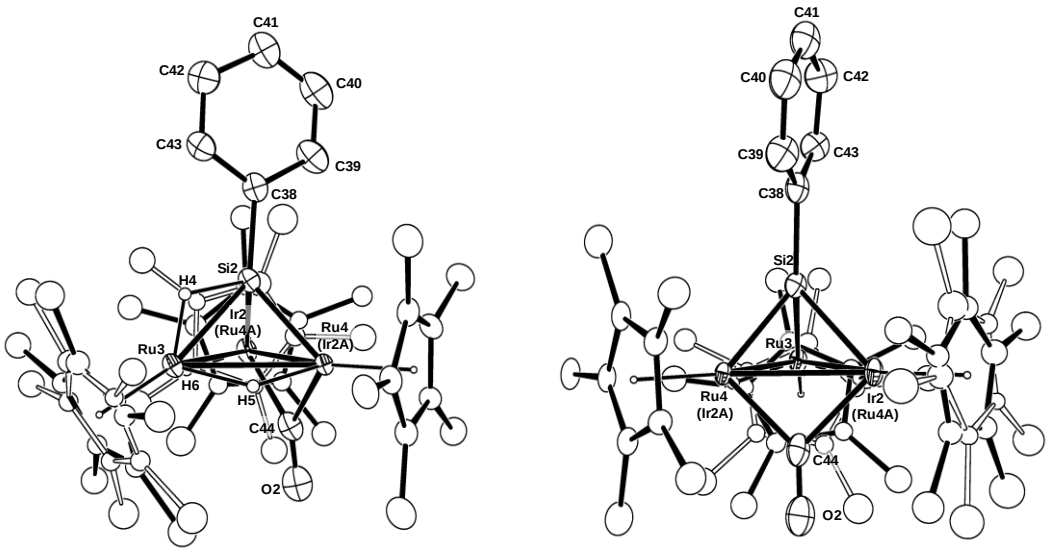


Figure 4-14 (b).　錯体 **31** の分子構造 (molecule 2; 30% probability)

Table 4-9 (a).　錯体 **31** (molecule 1) の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Ir1	2.9806(8)	Ru2-Ir1	2.7968(6)	Ru1-Ru2	2.9610(7)
Ru1-Si1	2.404(2)	Ru2-Si1	2.293(2)	Ir1-Si1	2.304(2)
Ru2-C7	2.012(8)	Ir1-C7	2.033(9)	C7-O1	1.193(11)
Ir1-Ru1-Ru2	56.161(16)	Ru1-Ru2-Ir1	62.273(18)	Ru2-Ir1-Ru1	61.566(17)
Ir1-Si1-Ru2	74.96(7)	Ir1-Si1-Ru1	78.54(7)	Ru1-Si1-Ru2	78.13(7)

Table 4-9 (b).　錯体 **31** (molecule 2) の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru3-Ir2	2.9883(7)	Ru4-Ir2	2.8023(5)	Ru3-Ru4	2.9891(7)
Ru3-Si2	2.391(2)	Ru4-Si2	2.297(2)	Ir2-Si2	2.309(2)
Ru4-C44	1.981(9)	Ir2-C44	2.024(9)	C44-O2	1.209(11)
Ir2-Ru3-Ru4	55.92(10)	Ru3-Ru4-Ir2	62.027(16)	Ru4-Ir2-Ru3	62.056(15)
Ir2-Si2-Ru4	74.96(7)	Ir2-Si2-Ru3	78.95(7)	Ru3-Si2-Ru4	79.22(7)

Ru2, Ir1 および Ru4, Ir2 間には金属ディスオーダーがみられたものの、ケイ素が Ru_2Ir 骨格に対して三重架橋するとともに、カルボニル配位子が Ru–Ir 間に架橋していることが確認された。また、3c-2e 相互作用を形成している水素原子 (H1, H4) の位置もフーリエ合成によって精密化することができた。Ru1–H1–Si1 の 3c-2e 相互作用を反映して、Ru1–Si1 間距離 (2.404(2) Å) は、Ru2–Si1 (2.293(2) Å), Ir1–Si1 (2.304(2) Å) 間距離と比較して 0.11 Å 程度伸長していた。三重架橋シリル配位子を有する錯体 **27a** の分子構造と比較しても、3c-2e 相互作用を形成している Ru–Si 間は 2.4 Å 程度になっていることが明らかとされている (Figure 4-15)。molecule 1 と molecule 2 の構造に大きな違いは観察されず、molecule 2 でも同様に Ru3–Si2 間距離 (2.391(2) Å) は、Ru4–Si2 (2.297(2) Å), Ir2–Si2 (2.309(2) Å) 間距離と比較して長くなる傾向が観察された。

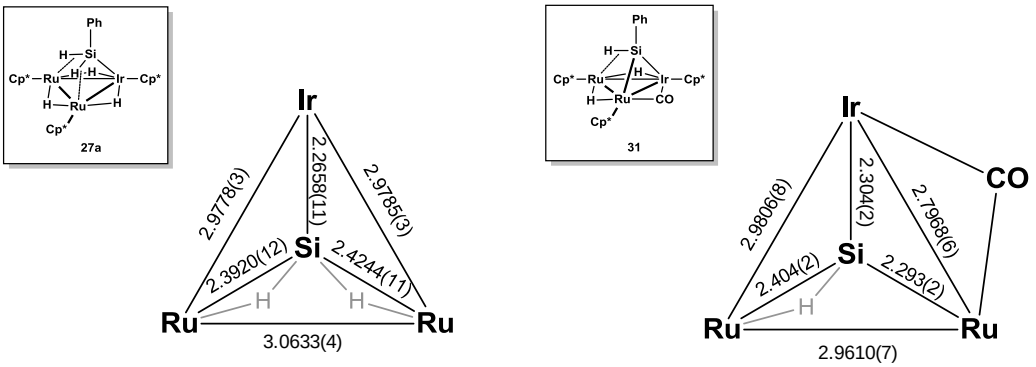
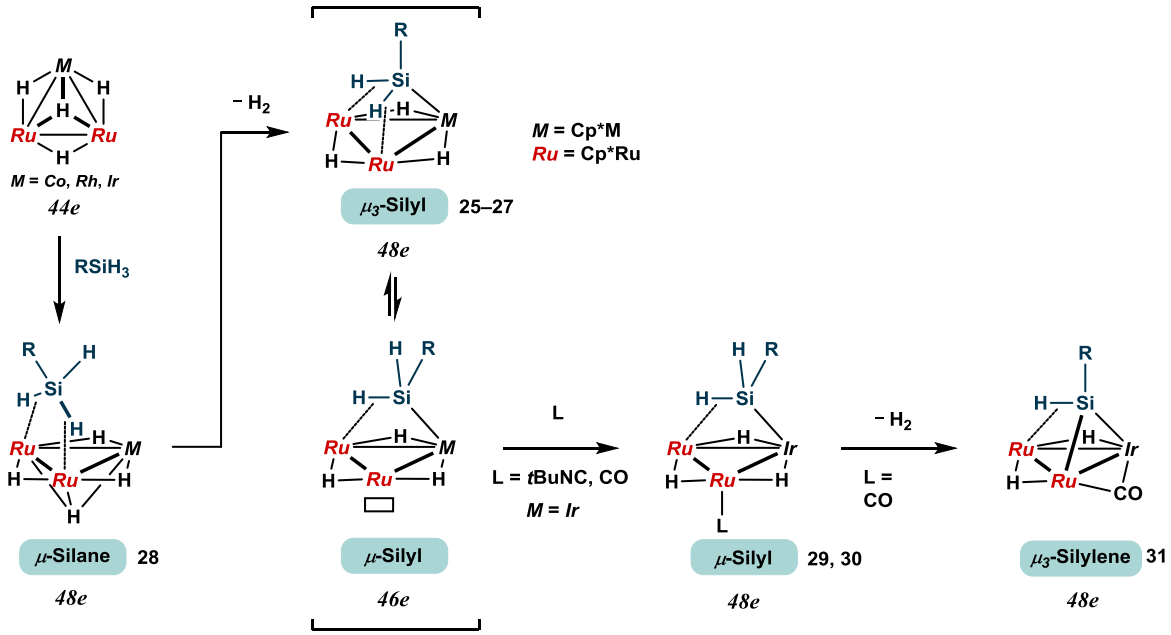


Figure 4-15.　錯体 **27a** と錯体 **31** の構造の比較 (Å)

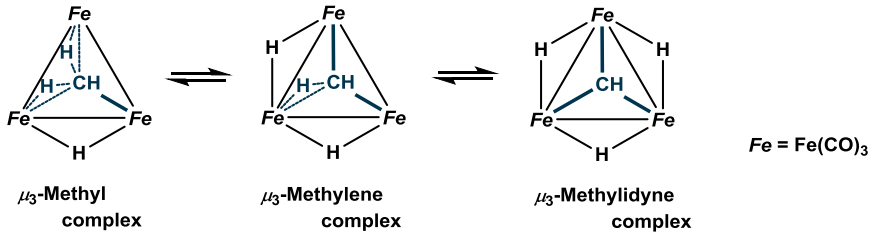
三重架橋シリレン錯体 **31** からシリリン錯体への変換を目指し、加熱反応や一酸化炭素との反応を検討したが、複数の未同定錯体が観察され、この系ではシリリン錯体は得られなかった。

第 2 節から第 3 節までに示した Ru_2M (M = Co, Rh, Ir) クラスター上でのケイ素配子位の変換反応を Scheme 4-8 に示す。Ru_2M 型テトラヒドリド錯体と一級シランと反応により、シラン、シリル、シリレン錯体が得られ、ヒドロシランの Si–H 結合がクラスター上で段階的に酸化的付加する様子を観察することができた。



Scheme 4-8.　Ru_2M (M = Co, Rh, Ir) 型テトラヒドリド錯体と一級シランとの反応

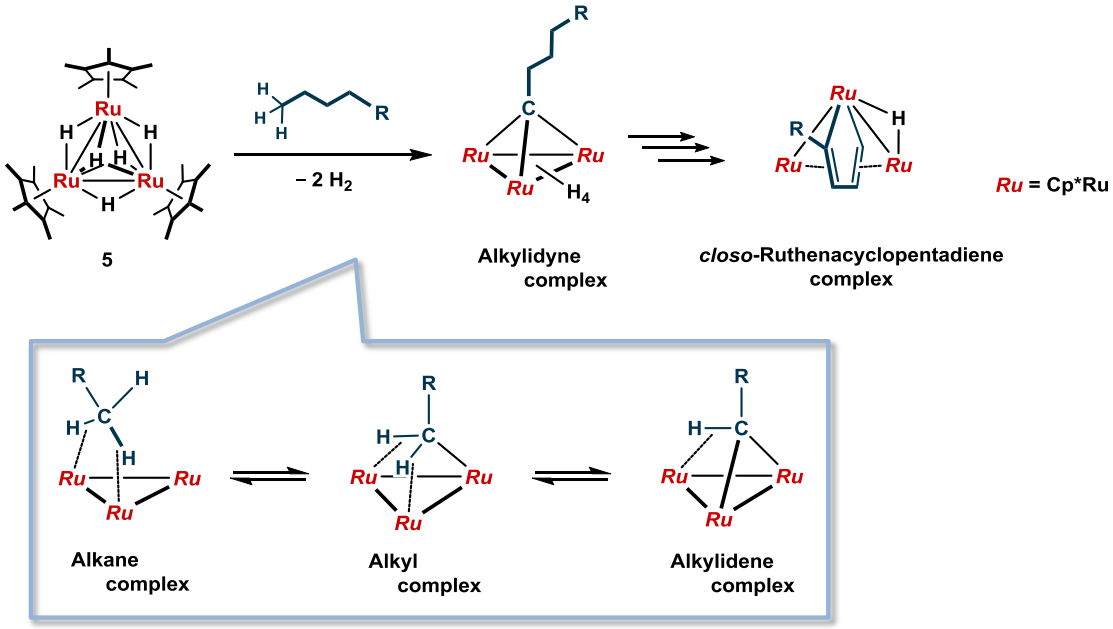
Fehlner らは同様の変換反応が炭素の類縁体で進行することを報告しており、Fe_3 型クラスター上で、三重架橋メチル、三重架橋メチレンおよび三重架橋メチリジンが平衡にあることを明らかとしている (Scheme 4-9)。[23] この系では、三重架橋メチリジン錯体が最も安定であり、存在比の少ない三重架橋メチル錯体および三重架橋メチレン錯体については NMR スペクトルにより同定しているが、それらの単離および構造決定には至っていない。これに対して Scheme 4-8 に示した錯体 **1, 2, 3** によるケイ素配位子の変換反応では、脱水素を伴いながら非可逆に進行するため、各段階での錯体を単離することが可能である。本研究で示した三重架橋シリル錯体 **25–27** および三重架橋シリレン錯体 **31** については、三重架橋メチル錯体および三重架橋メチレン錯体の同族体であり、Fehlner らの $Fe_3(CO)_9(CH_n)(H)_{4-n}$ 型クラスターの系では明らかにできなった構造である。



Scheme 4-9.　Fe_3 クラスター上での炭化水素配位子の平衡

架橋シラン錯体 **28**、三重架橋シリル **25–27** および三重架橋シリレン錯体 **31** は、Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** とアルカンとの反応にも密接に関連している。錯体 **5** とアルカンとの反応では、C–H, C–C 結合の切断/形成を経て、最終的に *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体を与える。[24] これまで、アルカンが Ru_3 型クラスター上に取り込まれてから *closo* 型ルテナシクロペンタジエン錯体に至るまでの機構は詳細に解明されてきたが、アルカンの取り込み過程についての知見はほとんど得られていなかった。本研究で明らかとなった、架橋シラン錯体 **28** から三重架橋シリレン錯体 **31** への変換反応により、炭素と同族のケイ素を用いてアルカンの取り込み過程のモデルを提供することができた (Scheme 4-10)。

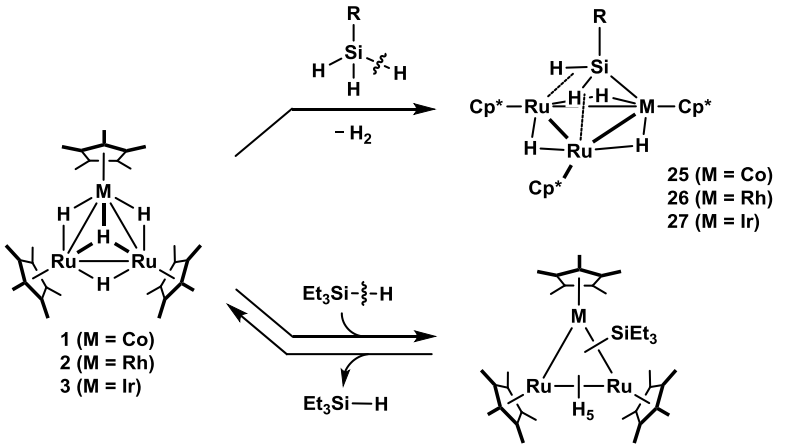
[23] (a) Vites, J. C.; Jacobsen, G.; Dutta, T. K.; Fehlner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5563. (b) Dutta, T. K.; Vites, J. C.; Jacobse, G. B.; Fehlner, T. P. *Organometallics* **1987**, *6*, 842.
[24] (a) Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki,H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404. (b) Takao. T.; Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 443.



Scheme　4-10.　Ru_3 型クラスター上でのアルカンの取り込み過程

第 4 節　錯体 1, 2, 3 と三級シランとの反応および触媒的シリル化反応への展開

錯体 **1**, **2**, **3** と一級シランとの反応では、ヒドロシランの 1 つの Si–H 結合の酸化的付加が進行するとともに、2 つの Ru–H–Si 相互作用を形成し、三重架橋シリル錯体 **25**, **26**, **27** を与えることが明らかとなった。この三重架橋シリル配位子は Ru–H–Si の部分的な解離が観察されているものの、シリル配位子と三核反応場との結合は強く、シリル配位子の脱離や交換は観察されなかった。これに対して、三核反応場に対して多点配位しにくい三級シランとの反応では、Si–H 結合の酸化的付加と還元的脱離が可逆的に進行することが明らかとなった (Scheme 4-11)。

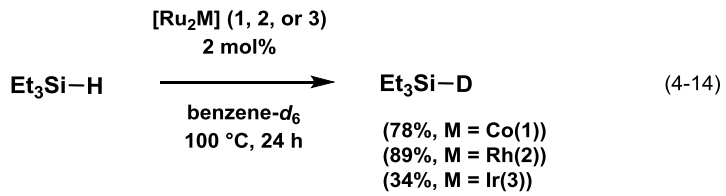


Scheme 4-11.　錯体 **1**, **2**, **3** と一級および三級シランとの反応

錯体 1, 2, 3 とトリエチルシランとの反応

錯体 **1**, **2**, **3** とトリエチルシランとの反応をトルエン中で検討したが、シリル錯体の生成はまったく観察されなかった。しかし、この反応を重水素化溶媒中で行うと、錯体 **1**, **2**, **3** のヒドリド配位子だけでなく、トリエチルシランの Si–H 部位の重水素化が進行した。この結果は、Si–H 結合の酸的付加と還元的脱離がクラスター反応場上で可逆的に起こっていることを示している。Si–H 結合の酸的付加と還元的脱離の平衡は大きく原系に偏っており、そのため、シリル錯体の生成は観察されないものと推測される。

トリエチルシランの重水素化ベンゼン溶液に 2 mol% の錯体 **1**, **2**, **3** をそれぞれ添加し、100 °C で 24 時間加熱した。それぞれ Et_3SiD の生成量を ^1H, ^2D NMR によって定量した (eq. 4-14)。なお、この反応条件では、シラン同士の脱水素カップリングによって生じるジシラン $Et_3Si–SiEt_3$ はまったく観察されなかった。

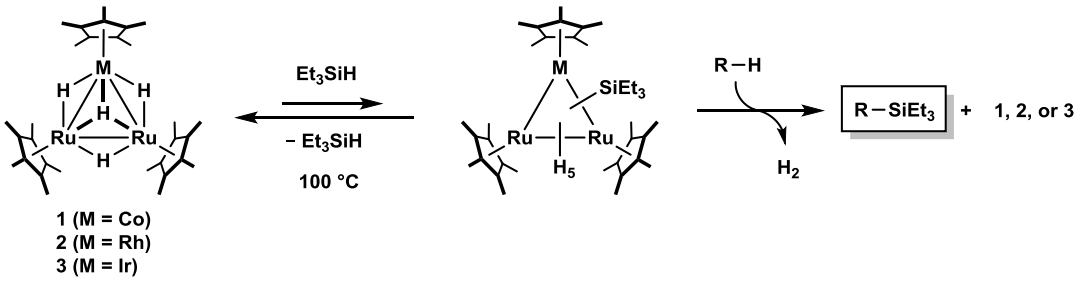


(4-14)

錯体 **1, 2** では高い転化率で重水素化が進行したが、錯体 **3** では Et_3SiD の生成は 34% に留まった。錯体 **3** のヒドリド配位子と重水素化ベンゼンとの H/D 交換反応は、錯体 **1, 2** と比較して遅いことを既に明らかとしている。したがって、錯体 **3** で転化率が大きく低下するのは、この過程の反応性が低いためだと思われる。

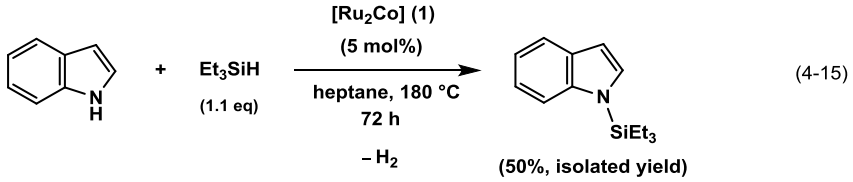
触媒的なシリル化反応への展開

錯体 **1, 2, 3** のトリエチルシランに対する可逆的な反応性が明らかとなった。この平衡は大きく原系に偏っているものの、シランの還元的脱離前に他の有機基質の取り込みが進行すれば、触媒的な脱水素シリル化反応が進行するものと期待される (Scheme 4-12)。



Scheme 4-12.　錯体 **1, 2, 3** による触媒的な脱水素シリル化反応への展開

そこで錯体 **1** に対して約 20 当量のトリエチルシランを添加し、種々の基質のシリル化反応を検討した。結果、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、ピリジン、4-トリフルオロメチルピリジンでは一切のシリル化生成物は観察されなかったが、インドールとの反応では N 上へのシリル化が選択的に進行し、*N*-シリルインドールが触媒的に得られた (eq. 4-15)。



(4-15)

錯体 1, 2, 3 および関連する種々の錯体によるインドール類の *N*-シリル化反応

錯体 **1, 2, 3** および Ru のみを含む錯体 **4, 5** を触媒として用い、インドール類の *N*-シリル化反応に対する触媒活性を評価した。さらに Co_3 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Co)_3(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}H)$ (**32**)[25] および $Cp^*Co(\eta^2\text{-}H_2C{=}CH_2)_2$ の触媒活性も併せて調査した。結果を Table 4-10 に示した。

[25] (a) Kersten, J. L.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H.; Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hop, C. E. C. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 1341. (b) Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4607.

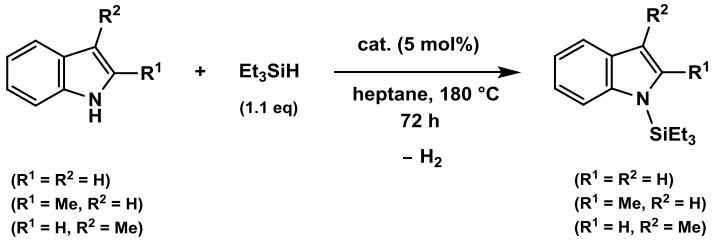


Table 4-10.　インドール類の *N*-シリル化反応の活性評価

entry	cat.	R	yield [%][a]
1	Ru_2Co (**1**)	$R^1 = R^2 = H$	69 (50[b])
2	Ru_2Co (**1**)	R^1 = Me, R^2 = H	50
3	Ru_2Co (**1**)	R^1 = H, R^2 = Me	62
4	Ru_2Rh (**2**)	$R^1 = R^2 = H$	88
5	Ru_2Rh (**2**)	R^1 = Me, R^2 = H	16
6	Ru_2Rh (**2**)	R^1 = H, R^2 = Me	86
7	Ru_2Ir (**3**)	$R^1 = R^2 = H$	14
8	Ru_2 (**4**)	$R^1 = R^2 = H$	13
9	Ru_3 (**5**)	$R^1 = R^2 = H$	8
10	Co_3 (**32**)	$R^1 = R^2 = H$	79
11	$Cp^*Co(\eta^2\text{-}H_2C{=}CH_2)_2$	$R^1 = R^2 = H$	93

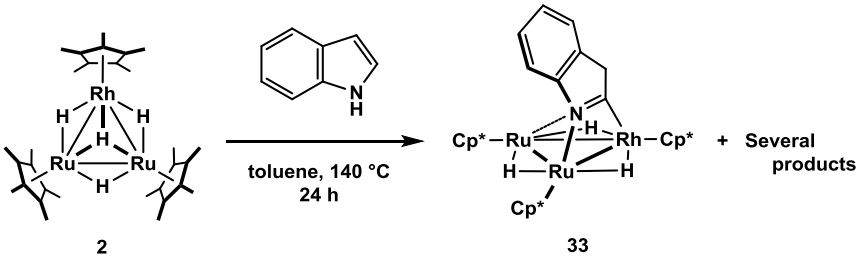
[a] Yield was determined by ^{1}H NMR analysis.　[b]Isolated yield.

錯体 **1** を用いることで、インドール、2-メチルインドールおよび 3-メチルインドールのシリル化が中程度の収率で進行することを明らかとした (entries 1–3)。特筆すべき点は、Co のみを含む錯体 **32** や単核の Co 錯体 $Cp^*Co(\eta^2\text{-}H_2C{=}CH_2)_2$ を用いたときに高収率で *N*-シリルインドールを与えることである (entries 10 and 11)。Ru のみを含む錯体 **4**, **5** の活性が非常に低いことを踏まえると (entries 8 and 9)、触媒活性種は Ru_2Co 型クラスターが分解して生じる単核の Co 種であることが強く示唆された。

錯体 **2** を用いた場合でも、インドールおよび 3-メチルインドールのシリル化が高収率で進行し、対応する *N*-シリルインドールの生成が観察された (entries 4 and 6)。しかしながら、錯体 **1** とは異なり、2-メチルインドールのシリル化に対してはほとんど活性を示さなかった (entry 5)。この結果は、錯体 **2** のシリル化反応はクラスター骨格と保持しながら進行していることを示唆している。後述するが、錯体 **2** によるインドールの *N*-シリル化反応では、インドールの 2 位の C–H 結合が切断されたインドレニル錯体 **33** が観察されており、この錯体がシリル化反応の中間体であると推測される。2-メチルインドールはインドレニル錯体を形成できないため、*N*-シリル化反応が進行しにくくなったものと思われる。また、Ir を含む錯体 **3** の触媒活性は錯体 **2** と比較して著しく低下していた (entry 7)。

反応中間体の捕捉

反応中間体を捕捉するため、錯体 **1**, **2** によるインドールの *N*-シリル化反応を触媒条件 (180 °C) よりも低温で行った。Co を含む系では複雑な混合物となり、中間体に相当する錯体は観測できなかったが、Rh を含む錯体 **2** では、平行配位型インドレニル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}NC_8H_6\}$ (**33**) の生成が観察された。錯体 **33** はトリエチルシランを添加しない場合でも生成することを確認している (eq. 4-16)。

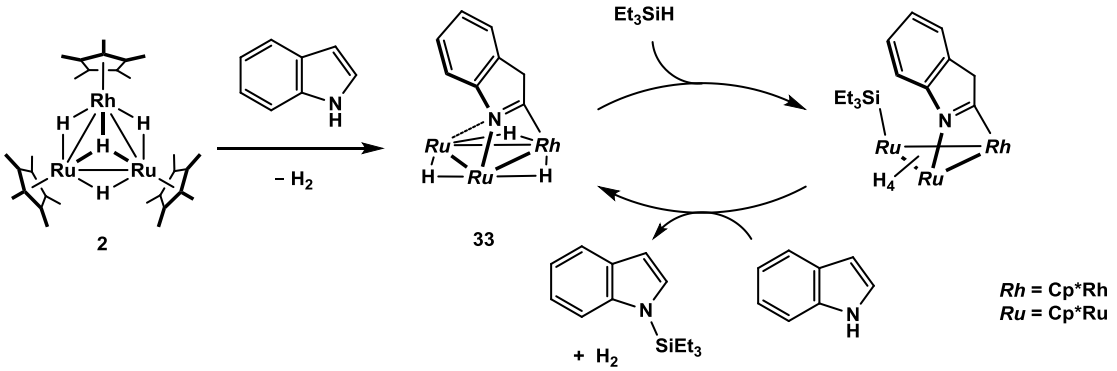


(4-16)

錯体 **33** は単離できなかったが、^{1}H NMR によってその生成を確認した。室温で測定したスペクトルでは、Rh に配位した Cp* に基づくシグナルが δ1.93 に、Ru に配位した Cp* に基づくシグナルが δ1.5–2.2 にかけてブロードに観測された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは δ –21.39, –17.69, –10.57 に 1 : 1 : 1 の強度比で観測された。Ru–Rh 間に架橋した 2 つのヒドリド配位子のシグナル (δ –21.39, –17.69) はブロードに観測された。Cp* 配位子およびヒドリド配位子のシグナルのブロードニングは、インドレニル配位子の動的挙動によるものと推測される。[26] インドレニル配位子に基づくシグナルはすべて観測できなかったが、3 位のメチレン水素に基づくシグナルが δ3.77 に 2H 分の積分強度で観測されたことから、インドールの二重結合の位置が転位していることが示された。詳細は第 5 章で述べるが、錯体 **2** と 4-ピコリンとの反応は、インドールとの反応よりも穏和な条件 (100 °C) で進行し、平行配位型ピリジル錯体 **36** を与えた。インドールとの反応では、C–H 結合の切断に加えて、N–H 結合の切断および二重結合の転位と複数の過程を経るので、より過酷な条件が必要になったものと考えられる。また、錯体 **5** とインドールとの反応も検討されており、この場合も平行配位型インドレニル錯体の生成が観察されている。[27]

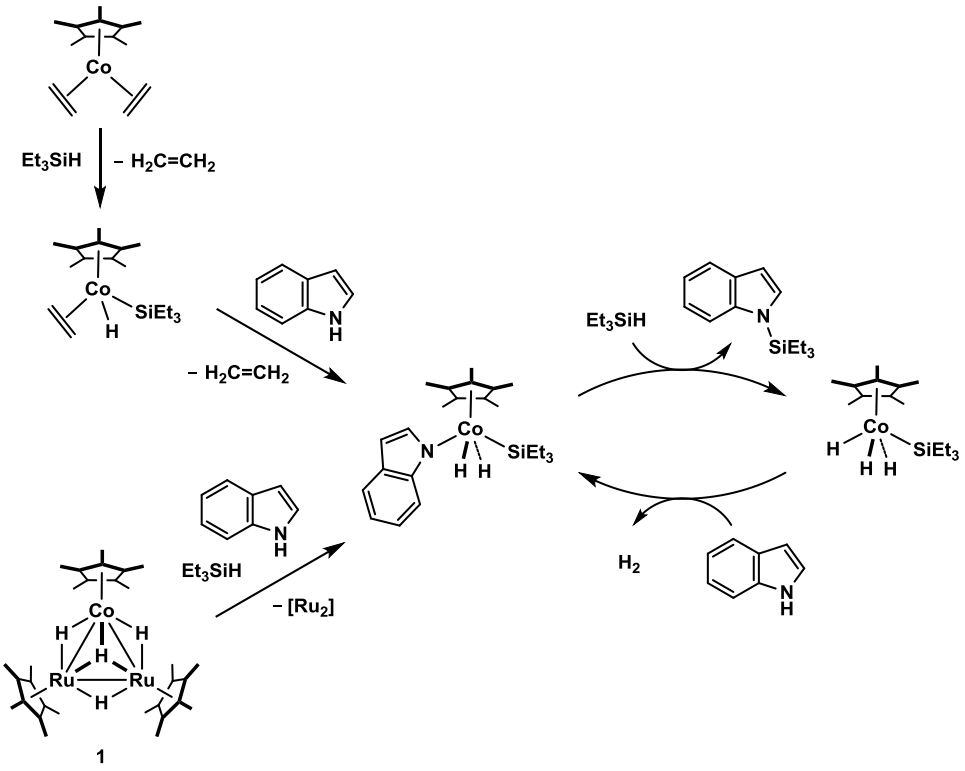
錯体 **2** による触媒反応では、錯体 **33** の生成が観察されることに加え、2-メチルインドールの *N*-シリル化の収率は非常に低くなることが明らかとされた。したがって、錯体 **33** が触媒反応の重要な中間体であるものと推測された。推定される反応機構を Scheme 4-13 に示した。

[26] Rh とインドレニル配位子の 2 位の炭素との結合を軸に、窒素が 2 つの Ru 間を移動する動的挙動 (*windshield wiper motion*) であると推測される。
[27] 岡村 怜, 学位論文, 東京工業大学 (2002)



Scheme 4-13.　錯体 **2** によるインドールの *N*-シリル化の推定反応機構

一方、Co を含む錯体 **1** による反応では、インドレニル錯体の生成が観察されず、また 2-メチルインドールのシリル化も中程度の収率で進行する。さらに、Cp*Co(η^2-H_2C=CH_2)$_2$ が高い触媒活性を有することを考慮すると、単核の Co 種が触媒反応活性種であるものと推測される。Brookhart らは、Cp*Co(η^2-H_2C=CH_2)$_2$ とヒドロシランとの反応により、Co(V) のジヒドリド-ジシリル錯体 Cp*Co(H)$_2$(SiR_3)$_2$ が生成することを報告しており、[28] Cp*Co(η^2-H_2C=CH_2)$_2$ によるインドールの *N*-シリル化反応でも Co(V) 種を経由して反応が進行しているものと思われる (Scheme 4-14)。



Scheme 4-14.　Cp*Co(η^2-H_2C=CH_2)$_2$ および錯体 **1** によるインドールの *N*-シリル化の推定反応機構

[28] Brookhart, M.; Grant, B. E.; Lenges, C. P.; Prosenc, M. H.; White, P. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1676.

インドールの直接的な *N*-シリル化反応は、インドール類の炭素上への官能基導入に伴う保護基の観点から研究されており、既に [(*p*-cymene)$RuCl_2$]$_2$ 等の Ru 触媒[29] または $Zn(TfO)_2$ 等の Lewis 酸触媒を用いた *N*-シリル化反応が報告されている。[30] 本研究では、クラスター触媒ならではのシリル化反応を見出すことはできなかったが、$Cp^*Co(\eta^2\text{-}H_2C{=}CH_2)_2$ や錯体 **2** を用いても高収率でインドール類の *N*-シリル化反応が進行することを明らかとした。

第 4 章では、錯体 **1**, **2**, **3** とヒドロシランとの反応をについて示した。一級シランとの反応では、架橋シラン錯体を経由して、対応する三重架橋シリル錯体 **25–27** が得られた。錯体 **25–27** のシリル配位子は 9 族金属と σ 結合 (M–Si) するとともに、2 つの Ru に対して 3c-2e (Ru–H–Si) 相互作用していることが明らかとなった。また、一連の三重架橋シリル錯体にはシラン錯体を経由する動的挙動がみられた。錯体 **25–27** の J_{Si-H} 値および赤外吸収スペクトルからは、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがって、シリル配位子への逆供与が弱くなる傾向が観察された。

錯体 **25–27** は配位飽和な 48 電子錯体であるが、η^2-Si–H は容易に解離し、配位不飽和座を形成できることが明らかとなった。錯体 **25–27** と重水素との反応では、室温で重水素の取り込みが進行し、ヒドリド配位子および Ru–H–Si 部位の H/D 交換反応が観察された。また、Ir を含む錯体 **27a** と *tert*-ブチルイソシアニドおよび一酸化炭素との反応では、架橋シリル錯体 **29**, **30** および三重架橋シリレン錯体 **31** が得られた。一連のケイ素配位子の変換反応は、シランと同族化合物であるアルカンとの反応のモデルとみなすことができる。

錯体 **1**, **2**, **3** とトリエチルシランとの反応では、シリル錯体の生成は観察されなかったが、可逆的な Si–H 結合の切断・形成が進行していることを明らかとした。

[29] (a) Robbins, D. W.; Boebel, T. A.; Hartwig, J. F. *J. Am .Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4068. (b) Königs, C. D. F.; Müller, M. F.; Aiguabella, N.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506.
[30] (a) Tsuchimoto, T.; Iketani, Y.; Sekine, M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9500. (b) Itagaki, S.; Kamata, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9269.

第 5 章

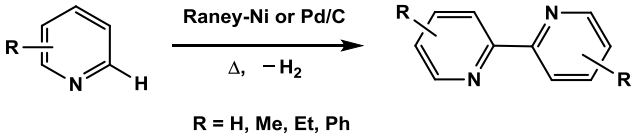
Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体による
4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応

第 5 章　Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体による 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応

第 1 節　緒言

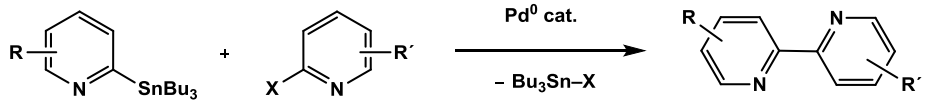
2,2′-ビピリジン類は分析化学におけるキレート剤、光学材料、生理活性物質などに利用される有用な化合物であり、それらは主に固体触媒を用いた脱水素カップリング反応およびハロピリジンとメタル化ピリジンのクロスカップリング反応によって合成されている。[1]

固体触媒を用いた脱水素カップリング反応では、Raney-Ni や Pd/C が触媒として用いられている (Scheme 5-1)。[2] この方法はピリジン類の 2 位の C–H 結合を切断して直接的に 2,2′-ビピリジン類を与えることから、簡便かつ原子効率が極めて高い反応である。しかしながら、転化率が高い領域では選択性に問題があり、2,2′-ビピリジン類に加えて、ピリジン類が三量化したテルピリジン類の副生が観察されている。また、ピリジンの置換基にエステルやアミノ基などのヘテロ原子を有するピリジン類に対しては、本反応が適用できないことも問題となっている。



Scheme 5-1.　固体触媒を用いたピリジン類の脱水素カップリング反応

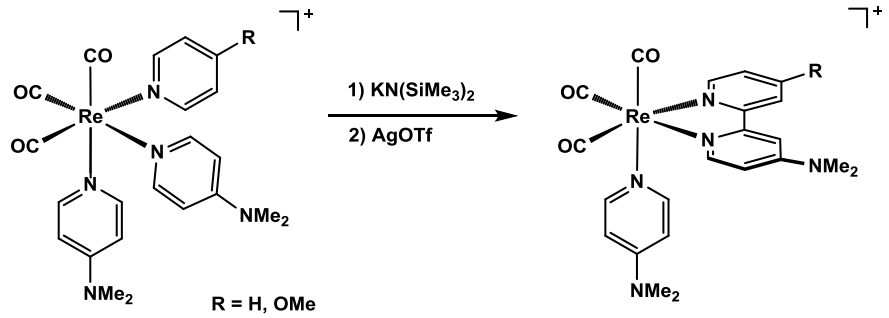
固体触媒を用いる合成法とは対照的に、クロスカップリング反応による合成法では、選択的に 2,2′-ビピリジン類が得られ、また、基質適用範囲も広い。[3] しかしながら、ピリジンのメタル化・ハロゲン化に多くの工程を要し、原子効率が低い手法となっている。さらに、これらのカップリング反応では、ピリジンに導入する金属として通常、スズが用いられる (Stille カップリング反応) (Scheme 5-2)。これは、ピリジルボロン酸のトランスメタル化が進行しにくいために、ビアリール合成でしばしば用いられる鈴木-宮浦カップリング反応が適用できないためである。したがって、反応に伴い副生する化学量論量のスズ塩の処理も問題となる。



Scheme 5-2.　クロスカップリング反応による 2,2′-ビピリジン類の合成

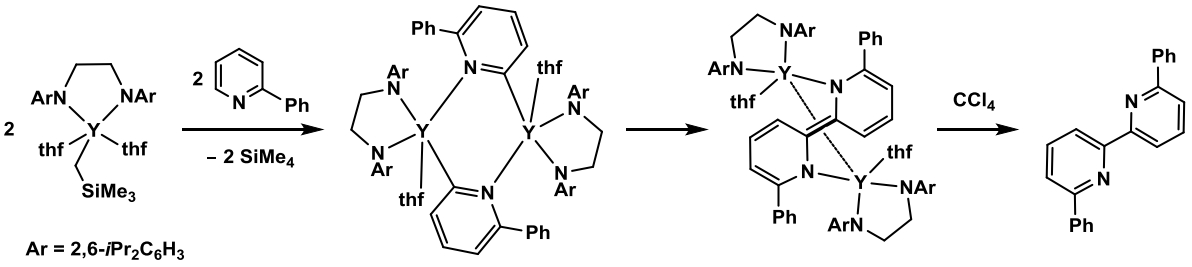
[1] Newkome, G. R.; Patri, A. K.; Holder, E.; Schubert, U. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 235.
[2] (a) Badger, G. M.; Sasse, W. H. F. *J. Chem. Soc.* **1956**, 616. (b) Sasse, W. H. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3046. (c) Sasse, W. H. F.; Whittle, C. P. *J. Chem. Soc.* **1961**, 1347. (d) Perce, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305. (e) Baxter, P. N. W.; Connor, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 193. (f) Anderson, S.; Constable, E. C.; Seddon, K. R.; Turp, J. E.; Baggott, J. E. Pilling, M. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2247. (g) Polin, J.; Schmohel, E.; Balzani, V. *Synthesis* **1998**, 321.
[3] (a) Chinchilla, R.; Njera, C.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2667. (b) Mongin, F.; Tréourt, F.; Mongin, O.; Quéguiner, G. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 309.

一方、遷移金属錯体によるピリジン類の選択的かつ直接的なカップリング反応もいくつか報告されており、化学量論的な 2,2′-ビピリジン類の形成が観察されている。[4] Riera および Pérez らは、Re のトリスピリジン錯体に対する脱プロトン化と酸化反応により、2 つのピリジン配位子がカップリングすることを報告している (Scheme 5-3)。[4a,b] 興味深いことに、この反応では、クロスカップリングが選択的に進行する。これは、ピリジンに結合した置換基の電子的性質が影響し、電子豊富なジメチルアミノピリジン配位子からは脱プロトン化は進行せずに、無置換のピリジンおよびメトキシピリジンから選択的に脱プロトン化が進行するため、このような選択性が発現するものと考えられる。



Scheme 5-3.　Re 錯体を用いた 2,2′-ビピリジン類の形成

また、真島らはジアミド配位子を有するイットリウム錯体を用いて、2-アリールピリジンのカップリング反応を達成している (Scheme 5-4)。[4c] この反応では、二核イットリウム上で 2 つのピリジル配位子がカップリングし、2 電子還元された 2,2′-ビピリジン配位子を与えることが明らかとされている。さらに、最終的に得られる 2,2′-ビピリジン錯体に対して、四塩化炭素を作用させることで、遊離の 2,2′-ビピリジン類が得られることも確認している。

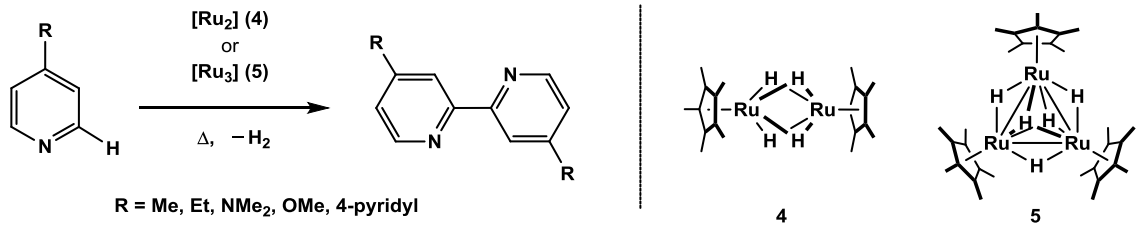


Scheme 5-4.　Y 錯体を用いた 2,2′-ビピリジン類の形成

この他にも、Sc,[4d] Ta,[4e] Ru,[4f] Pd[4g] 錯体を用いたピリジン類の直接的なカップリング反応が知られている。しかし、いずれの反応でも触媒的なカップリング反応は達成されていない。こ

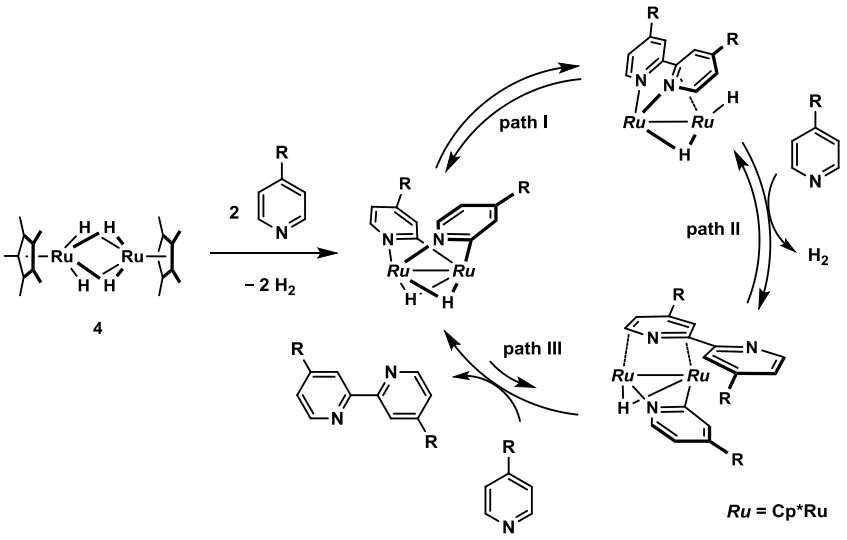
[4] (a) Viguri, M. E.; Pérez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5732. (b) Viguri, M. E.; Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Are, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20326. (c) Shibata, Y.; Nagae, H.; Sumiya, S.; Rochat, R.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5394. (d) Carver, C. T.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7558. (e) Soo, H. S.; Diaconescu, P. L.; Cummins, C. C. *Organometallics* **2004**, *23*, 498. (f) Cockerton, B. R.; Deemig, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C36. (g) Chin, C. C. H.; Yeo, J. S. L.; Loh, Z. H.; Vittal, J. J.; Henderson, W.; Hor, T. S. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 3777.

れには反応の難易度だけでなく、本反応が吸熱過程であることも関連している。結合解離エネルギー[5] から算出したピリジンの脱水素カップリング反応のエネルギー変化は +4.8 kcal mol^{-1} であり、このエネルギー差から見積もられる平衡転化率は約 4% である。したがって、脱水素カップリング反応では、熱力学的に有利な P–P, Si–Si, N–B, P–B, Si–N, Si–O 等の結合形成反応は知られているが、[6] 熱力学的に不利な C–C 結合形成については極めて限定的である。[7] そのため、遷移金属触媒を用いた C–H 同士のカップリング反応では、通常、化学量論量の酸化剤を添加することで反応の駆動力を獲得している (酸化的カップリング反応)。[8]



Scheme 5-5.　Ru ヒドリドクラスターによる 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング化反応

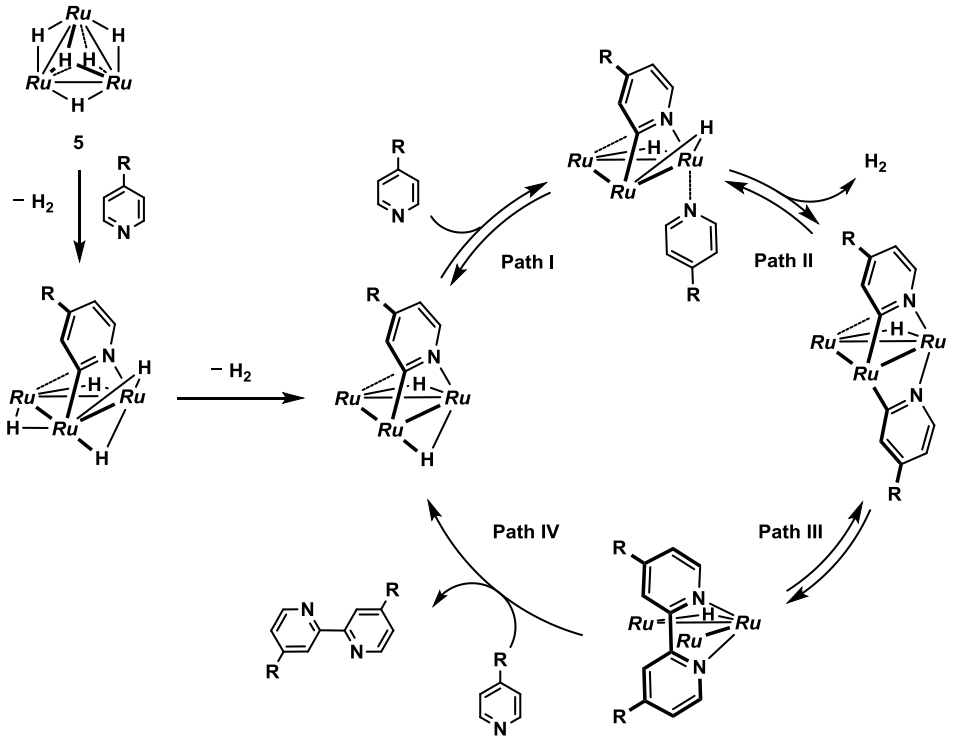
一方で、所属研究室では Ru_2 型テトラヒドリド錯体 **4** および Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** を触媒とすることで、酸化剤や水素受容体を用いることなく、クラスターからの水素分子の脱離を駆動力とした 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応を達成している (Scheme 5-5)。[9] これらの反応では Raney-Ni や Pd/C を触媒とする反応とは異なり、テルピリジン類の副生はまったく観察されず、選択的に 2,2´-ビピリジン類が得られる。さらに、4 位にジメチルアミノ基やメトキシ基を有するピリジン類でも反応が進行することも明らかとなっている。



Scheme 5-6.　錯体 **4** を触媒とする 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応

[5] 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 丸善株式会社 (2004).
[6] (a) Melen, R. L. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, DOI: 10.1039/C5CS00521C. (b) Waterman, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5629.
[7] Meng, Q.-Y.; Zhong, J.-J.; Liu, Q.; Gao, X.-W.; Zhang, H.-H.; Lei, T.; Li, Z.-J.; Feng, K.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19052.
[8] (a) Yeung, C.-S.; Dong, V.-N. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1215. (b) Li, C.-J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *48*, 335. (c) McGlacken, G. P.; Bateman, L. M.; *Chem, Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2447. (d) Stuart, D. R.; Fagnou, K. *Science* **2007**, *316*, 1172.
[9] (a) Kawashima, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11006. (b) Takao, T.; Kawashima, T.; Kanda, H.; Okamura, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 4817.

錯体 **4**, **5** による脱水素カップリング反応では、複核反応場を囲んでいる嵩高い Cp* が触媒活性において重要な役割を果たしているものと推測される。錯体 **4** による反応のメカニズムを Scheme 5-6 に示すが、錯体上での 2,2′-ビピリジン類の形成 (path I)、3 分子目のピリジン類の取りこみ (path II) は可逆であると考えられる。しかし、2,2′-ビピリジン類の脱離 (path III) の段階は、Cp* との立体反発により、平衡が生成系に偏っているものと推測される。つまり、脱水素による C–C 結合形成反応は熱力学的に不利であるものの、生成物の脱離反応の平衡を生成系側に制御することで、錯体 **4** では触媒的な 2,2′-ビピリジン類の合成を達成している。また、複核反応場に多点配位していた 2,2′-ビピリジン類が脱離するときは、芳香族安定化エネルギーを獲得でき、この効果も脱離を円滑に進行させる一因となっていると考えられる。



Scheme 5-7.　錯体 **5** を触媒とする 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応

また、Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** を用いた触媒反応でも、2 分子目のピリジンの取り込み (Path I, II) および三核平面の上下を跨る形式での C–C 結合形成 (Path III) は可逆であると考えられるが、2,2′-ビピリジン類の脱離 (Path IV) では、Cp* との立体反発により逆反応は進行しないものと推測されている (Scheme 5-7)。

錯体 **4**, **5** を用いたピリジン類の脱水素カップリング反応は、選択性が極めて高いものの、収率の低さが問題となっている。Figure 5-1 には、錯体 **4**, **5** による 4-ピコリンのカップリング反応の経時変化を示す。Ru_2 型錯体 **4** を触媒として用いた場合、反応の初期は速やかに 2,2′-ビピリジン類を与えるが、その後、収率は 50% 程度で頭打ちとなる。これは、生成物である 2,2′-ビピリジン類による反応の阻害が原因である。Scheme 5-6 の path III の平衡は生成系に偏っているが、2,2′-ビピリジン類の濃度が上昇するにしたがい、逆反応が無視できなく

なるものと推測される。一方、Ru_3 型錯体 **5** を触媒として用いた場合は、2,2′-ビピリジン類による反応の阻害は観察されていない。これは、三核錯体の反応場の方が Cp* により囲まれているため、二核錯体よりも嵩高く、2,2′-ビピリジン類の再配位が進行しないためであると考えられている。しかしながら、嵩高い反応場は反応速度を低下させ、反応時間を 96 時間としても錯体 **4** を用いたときと同程度の収率に留まっている。

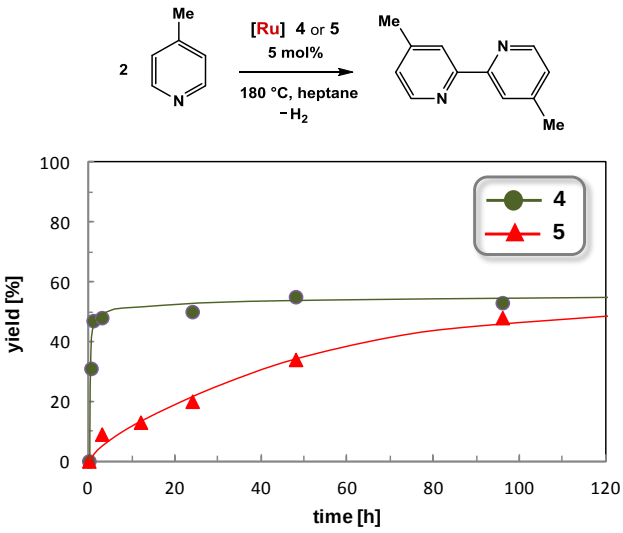


Figure 5-1.　錯体 **4**, **5** を触媒としたときの 4, 4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの生成量

本章では、一連の 9 族金属を含む Ru_2M 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*M)(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**1**, M = Co; **2**, M = Rh; **3**, M = Ir) を用いてピリジン類の触媒的脱水素カップリング反応を検討した。その結果、Co を含む錯体 **1** を用いた場合、錯体 **2**, **3** および Ru のみを含むクラスター **4**, **5** よりも良好な収率で 2,2′-ビピリジン類が生成することを明らかとした。さらに、錯体 **1**, **2**, **3** と 4-位置換ピリジンとの化学量論反応により、錯体 **1** によるカップリング反応のメカニズムについて考察したので併せて述べる。

第 2 節　錯体 1 によるピリジン類のカップリング反応

Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 **1** を触媒として用い、4-ピコリンの脱水素カップリング反応を検討した。反応条件およびカップリング反応により生じる 4,4´-ジメチル-2,2´-ビピリジンの収率を Table 5-1 に示す。

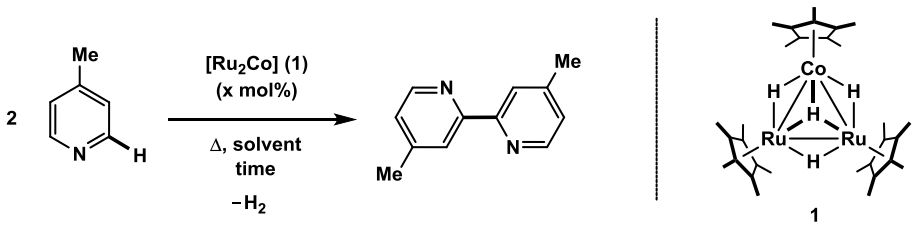


Table 5-1.　錯体 **1** による 4-ピコリンの脱水素カップリング反応

entry	x mol%	temp. [°C]	solvent	time [h]	yield [%][a]	TON
1	1	180	toluene	48	48	24
2	1	180	toluene	48	33[b]	17
3	1	180	toluene	48	31[c]	16
4	1	180	toluene	48	8[d]	4
5	5	180	toluene	48	69	7
6	5	180	heptane	48	75	8
7	5	180	octane	48	67	7
8	5	180	decane	48	60	6
9	5	180	benzene	48	37	5
10	5	180	mesitylene	48	48	5
11	5	180	diglyme	48	27	3
12	1	180	heptane	168	57	29
13	2	180	heptane	168	89	22
14	5	180	heptane	168	88	9
15	10	180	heptane	168	81	4
16	5	100	heptane	210	7	0.7
17	5	120	heptane	210	27	3
18	5	140	heptane	210	59	6
19	5	160	heptane	210	77	8
20	5	180	heptane	210	85	9
21	5	180	heptane	1	10	1
22	5	180	heptane	3	15	2
23	5	180	heptane	12	33	3
24	5	180	heptane	24	53	5
25	5	180	heptane	48	73	7
26	5	180	heptane	96	87	9
27	5	180	heptane	168	87	9

[a] Yield was determined by GC analysis. [b] Reaction was carried out in a H_2 atmosphere. [c] Reaction was carried out in vacuo. [d] Stirred by a magnetic stir bar coated with Teflon.

これらの反応は、テフロンバルブを備えた反応管を用いて閉鎖系で行っている。そのため、反応の進行に伴い、水素の分圧が高まる。水素圧が反応に与える影響を調べるため、水素雰囲気下 (1 atm) および減圧下での反応を検討したが (entries 2 and 3)、アルゴン雰囲気下 (1 atm) で行った反応と収率に大きな差はみられなかった (entry 1)。すなわち、カップリング反応によって生成する水素分子は反応にほとんど影響しないことが明らかとなった。また、いずれの反応でもテルピリジン類の副生は観察されず、選択的に 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンを与えた。

テフロンでコーティングされたスターラーチップを用いて反応溶液を攪拌すると、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの収率は大きく減少した (entry 4)。後述するが、これは反応中間体がテフロンと反応し分解するためである。したがって、特に断りがない限り、本節で述べる反応はスターラーチップを用いずに行った。なお、Ru_2 型テトラヒドリド錯体 **4** および Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** を触媒としたときには、スターラーチップの有無は収率に影響しない。この結果は、錯体 **1** のクラスター骨格が分解し、錯体 **4**, **5** のような Ru のみを含む触媒活性種が生じているわけではないことを示唆している。

反応溶媒を最適化するため、種々の溶媒を用いて触媒反応を検討したところ、ヘプタンを用いたとき、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが 75% と最も高い収率で得られた (entry 6)。しかしながら、同じアルカン系溶媒でもオクタン、デカンと沸点が高くなるにしたがい、収率の減少が観察された。また、アレーン系の溶媒ではトルエンが最も良い結果を与えた (entry 5)。溶媒の違いが収率に与える影響については、現時点で明らかにできていない。一方、錯体 **4**, **5** を触媒に用いた場合には、アルカン系およびアレーン系溶媒であれば、収率はほとんど変化しないことが確認されている。[10]

溶媒としてヘプタンを用い、触媒添加量を変化させて反応を行った (entries 12–15)。その結果、錯体 **1** の添加量は 2 mol% でも十分に高い収率で 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが得られたが、168 時間と非常に長い反応時間を必要とすることが明らかとなった。Figure 5-2 には、反応時間 168 時間に加えて 48 時間のときの収率を示した。48 時間の時点では、触媒添加量が 1, 2, 5, 10 mol% でそれぞれ 26%, 42%, 67%, 77% であり、1, 2 mol% の触媒添加量では、反応時間 168 時間のときと比較して半分程度の収率であった。触媒添加量を 5 mol% より多くすると収率は低下した。これは、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが反応活性種もしくは失活種に配位した状態で反応が停止するため、触媒添加量を増やすにしたがい、遊離のビピリジンとして得られる割合が減少するためと推測される。触媒添加量 5 mol% から 10 mol% としたときの収率の減少率か

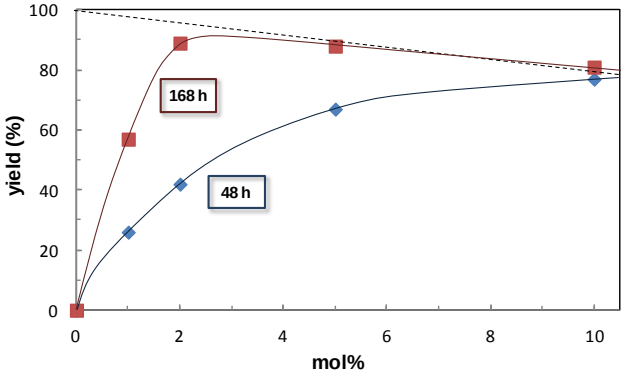


Figure 5-2.　触媒添加量の変化に伴う 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの生成量

[10] 川島 敬史, 学位論文, 東京工業大学 (2007)

ら判断して (Figure 5-2: 点線)、錯体 **1** に対して、1 分子の 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが配位していると想定される。以上の結果を踏まえ、触媒添加量は 5 mol% として以下の反応を行った。

反応温度の変化に伴う収率の変化を調査したところ、反応温度が高くなる程、収率の向上がみられた (entries 16–20)。Ru_3 型錯体 **5** の場合も同様に、反応温度の上昇に伴い収率の向上が観察されている。一方、Ru_2 型錯体 **4** では、160 ℃ 以上の高温では収率の向上はみられていない。[10] Figure 5-3 には entries 16–20 のデータをまとめたが、120 ℃ から 140 ℃ にかけて収率が大きく向上していることが明らかとなった。また、錯体 **1** を用いたときは、反応温度が 100 ℃ のときでも 7% の 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが生成しているが、錯体 **4** を用いたときは、まったく観察されていない。[10] このような反応温度に対する触媒活性の違いからも、錯体 **1** から生じる触媒活性種は、Ru のみから構成されておらず、Ru と Co の異種金属骨格を保持していることがうかがえる。

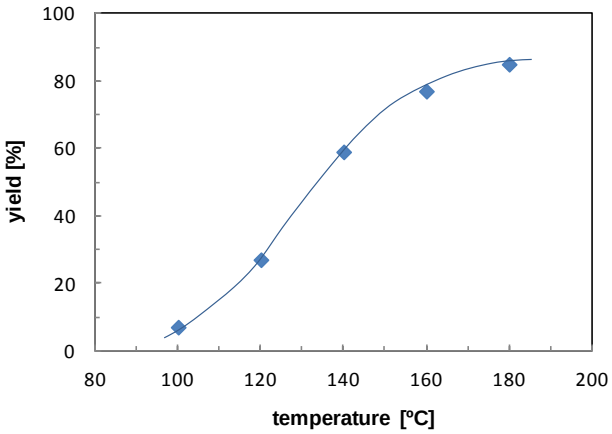


Figure 5-3.　反応温度の変化に伴う 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの生成量

最後に反応時間を最適化することで、entry 26 に示すように 87% の収率で 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが得られることを明らかとした。

種々のポリヒドリドクラスターによる 4-ピコリンのカップリング反応

錯体 **1** の触媒活性を他の関連するポリヒドリドクラスターと比較した。反応条件は錯体 **1** の最適化条件とした。結果を Table 5-2 に示す。

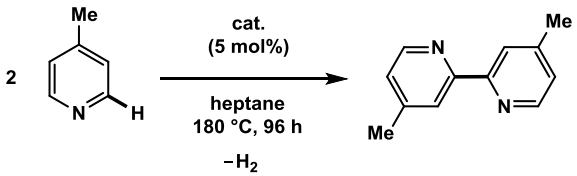
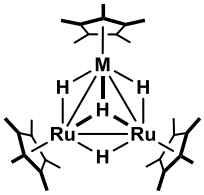


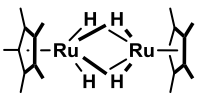
Table 5-2.　種々のポリヒドリド錯体による 4-ピコリンの脱水素カップリング反応

entry	cat.	yield [%][a]
1	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}H)$ (**1**)	87
2	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}H)$ (**2**)	16
3	$(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}H)$ (**3**)	*trace*
4	$(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H)_4$ (**4**)	53
5	$(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}H)_2$ (**5**)	48
7	$(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}H)_3$ (**6**)[11]	3
8	$(Cp^*Co)_3(\mu\text{-}H)_2(\mu_3\text{-}H)$ (**32**)[11]	8

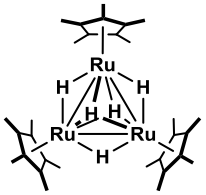
[a] Yield was determined by GC ananysis.



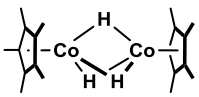
1 (M = Co)
2 (M = Rh)
3 (M =Ir)



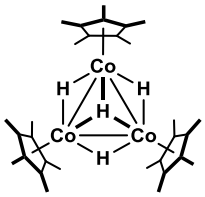
4



5



6

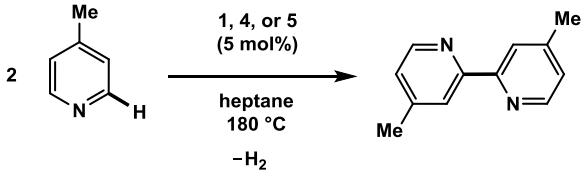


32

Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 **1** では、前述の通り 87% の収率で 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが得られたが、同じく 9 族金属を含む Ru_2Rh 型錯体 **2**、 Ru_2Ir 型錯体 **3** では、それぞれ 16%, *trace* と著しい収率の減少がみられた。また、Ru のみを含む二核および三核錯体 **4**, **5** を触媒とした場合は、それぞれ収率は 53%, 48% であった。以上の結果から、Co が触媒活性の向上に大きく寄与していることが示唆された。しかし、Co のみを含む二核および三核錯体 **6**, **32** では、ほとんど活性を示さなかった。したがって、Ru と Co の異種金属反応場がピリジン類の脱水素カップリング反応に対して重要な役割をもつことが明らかとなった。

反応の経時変化

錯体 **1** を用いた 4-ピコリンのカップリング反応の経時変化を調査した。錯体 **4**, **5** の結果と併せて Figure 5-4, Table 5-3 に示す。



[11] (a) Kersten, J. L.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H.; Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hop, C. E. C. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1341. (b) Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4607.

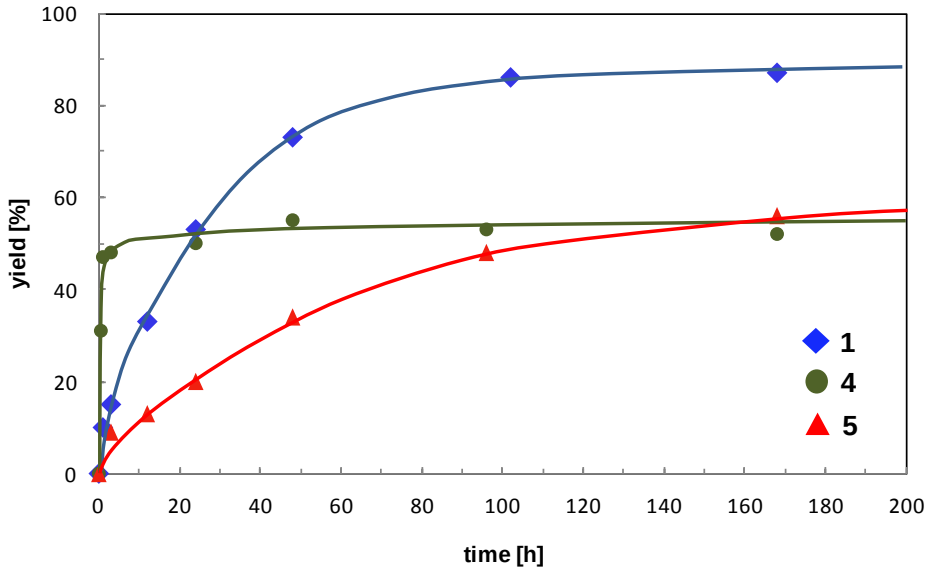


Figure 5-4.　4-ピコリンのカップリング反応の経時変化

Table 5-3.　4-ピコリンのカップリング反応の経時変化

entry	cat.	time [h]	yield [%][a]	TON	TOF [h^{-1}]
1	Ru_2Co (**1**)	1	10	1.0	1
2	Ru_2Co (**1**)	3	15	1.5	0.5
3	Ru_2Co (**1**)	12	33	3.3	0.3
4	Ru_2Co (**1**)	24	53	5.3	0.2
5	Ru_2Co (**1**)	48	73	7.3	0.2
6	Ru_2Co (**1**)	102	86	8.6	0.08
7	Ru_2Co (**1**)	168	87	8.7	0.05
8	Ru_2 (**4**)	0.5	31	3.1	6.2
9	Ru_2 (**4**)	1	47	4.7	4.7
10	Ru_2 (**4**)	3	48	4.8	0.5
11	Ru_2 (**4**)	24	50	5.0	0.2
12	Ru_2 (**4**)	48	55	5.5	0.1
13	Ru_2 (**4**)	96	53	5.3	0.07
14	Ru_2 (**4**)	168	52	5.2	0.04
15	Ru_3 (**5**)	1	trace	—	—
16	Ru_3 (**5**)	3	9	0.9	0.3
17	Ru_3 (**5**)	12	13	1.3	0.1
18	Ru_3 (**5**)	24	20	2.0	0.08
19	Ru_3 (**5**)	48	34	3.4	0.07
20	Ru_3 (**5**)	96	48	4.8	0.05
21	Ru_3 (**5**)	168	56	5.6	0.03

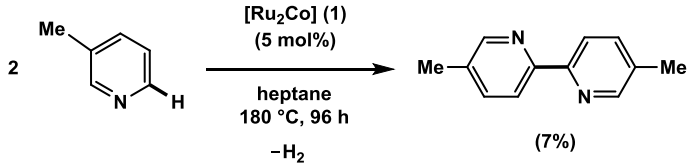
[a] Yield was determined by GC analysis.

錯体 **4** を触媒として用いたとき、反応初期は非常に速やかに 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンを与えた。しかし、反応時間 1 時間後からは収率の増加が緩やかとなり、3 時間以降では、収率の増加はほとんど観察されなかった。この現象は、本章の緒言でも述べたとおり、生成したビピリジンによる阻害によるものである。錯体 **5** の場合には、ビピリジンによる阻害は観察されていないが、反応速度が非常に遅い。結果として 168 時間後の収率は 56% であり、錯体 **4** を触媒として用いときと同程度の収率に留まっている。一方、錯体 **1** の反応速度は、錯体 **4** の初期速度と比べて遅いものの、錯体 **5** と比較して大きく向上していた。さらに、錯体 **1** ではビピリジンによる阻害も観察されておらず、最終的に最も高い収率で 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンを与えることが明らかとなった。

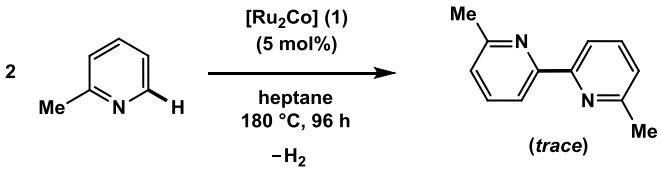
また、いずれの反応でも反応の誘導期は観察されていないことから、触媒活性種が生成する段階は律速ではないことがうかがえる。

錯体 1 による 2-ピコリンおよび 3-ピコリンの脱水素カップリング反応

メチル基の位置が異なる 2-ピコリンおよび 3-ピコリンのカップリング反応を検討した (eq. 5-1, 5-2)。しかし、対応する 2,2′-ビピリジン類は低収率に留まった。



(5-1)



(5-2)

これらの収率の低下は触媒活性種が単核錯体ではなく、クラスター骨格を保持していることを意味している。クラスター上では、1 つの金属がピリジンの N を捕捉するとともに、隣接するもう 1 つの金属で 2 位の C–H 結合を切断する。そのため、4-ピコリン、3-ピコリン、2-ピコリンと置換基がピリジンの N 原子に近づくにつれて、嵩高い三核反応場との立体反発が強まり、カップリング反応が進行しにくくなったものと思われる (Figure 5-5)。

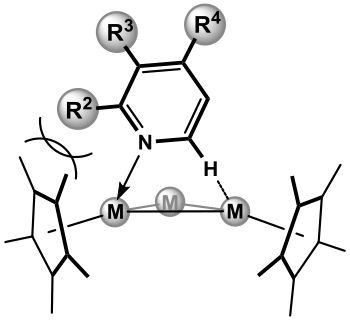


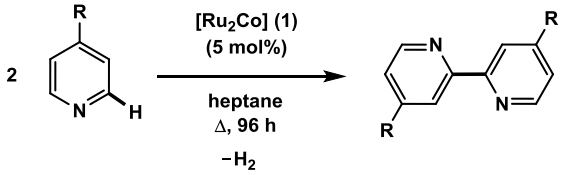
Figure 5-5. クラスター反応場とピリジンの置換基との立体反発

3-ピコリンのカップリング反応では、生成する 2,2′-ビピリジンは 3,3′-ジメチル-, 3,5′-ジメチル-, 5,5′-ジメチル- の混合物になることが予測されたが、実際には、5,5′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが選択的に生成した。錯体 **1** と 3-ピコリンとの反応を重水素化ベンゼン中で行うと、3-ピコリンの 6 位

の水素だけでなく、2 位の水素にも重水素化が観察された。したがって、2,2′-ビピリジン類が生成するまでにいくつかの前駆平衡が存在し、3-ピコリンのカップリング反応では、クラスター反応場と立体反発が最も少ない位置で C–C 結合が形成されたものと推測される。

錯体 1 による種々の 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応

錯体 **1** を触媒として、種々の 4-位置換ピリジンのカップリング反応を検討した。反応条件は 4-ピコリンの反応の最適化条件を参考にした。錯体 **1** を 5 mol% 添加した後、ヘプタン中で 96 時間、種々の温度で加熱した。生成した 2,2′-ビピリジン類の収率を Table 5-4 に示す。



R = Me, *t*Bu, NMe_2, OMe, H, COOEt, CF_3

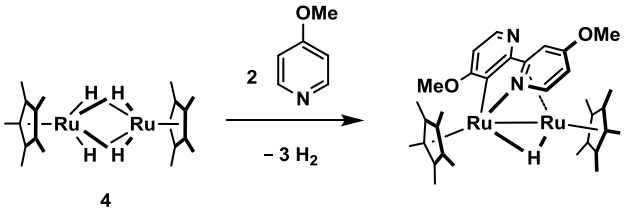
Table 5-4.　錯体 **1** による 4-位置換ピリジンの二量化反応

entry	R	temp. [ºC]	yield [%][a]
1	Me	180	87(74[b])
2	*t*Bu	100	*trace*
3	*t*Bu	140	37
4	*t*Bu	180	76
5	NMe_2	100	17
6	NMe_2	140	58
7	NMe_2	180	30
8	OMe	100	0
9	OMe	140	*tarce*
10	OMe	180	0
11	H	140	*tarce*
12	H	180	*tarce*
13	COOEt	100	0
14	COOEt	140	0
15	COOEt	180	0
16	CF_3	140	0
17	CF_3	180	0

[a] Yield was determined by GC or ^{1}H NMR analysis.　[b] Isolated yield.

置換基に Me, *t*Bu, NMe_2 を有するピリジンでは、対応する 2,2′-ビピリジン類が得られたが (entries 1, 4, and 6)、その他のピリジン類に関しては、カップリング反応はほとんど観察されなかった。全体の傾向としては、電子供与性基を有する 4-位置換ピリジンでカップリング反

応が進行した。しかし、例外的に 4-メトキシピリジンは対応する 2,2′-ビピリジンをほとんど与えなかった (entries 8–10)。



4　　(5-3)

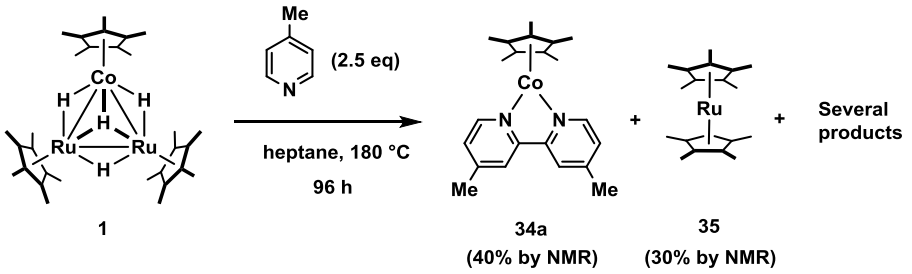
Ru_2 型テトラヒドリド錯体 **4** と 4-メトキシピリジンとの反応では、メトキシ基のオルト位の C–H 結合が切断された 2,2′-ビピリジル錯体が得られている (eq. 5-3)。[10] これはメトキシ基が配向基となり、オルトメタル化が進行したものと推測される。錯体 **1** と 4-メトキシピリジンとの反応では複雑な混合物を与え、生成物を同定することはできなったが、錯体 **4** と同様にオルトメタル化が進行することで、触媒的なカップリング反応が進行しなかったものと考えられる。一方、4-ジメチルアミノピリジンの場合は、ジメチルアミノ基の N 上が嵩高く、配向基として機能しにくいため、触媒的なカップリング反応が進行したものと推測される。しかしながら、4-ジメチルアミノピリジンのカップリング反応でも反応温度を 180 ℃としたときに収率の低下が観察された。恐らく、4-ジメチルアミノピリジンの場合も反応条件を過酷にすることで、ジメチルアミノ基を配向基とするオルトメタル化が進行するものと思われる。

錯体 **4, 5** を触媒としたときも、置換基にアルキル基、ジメチルアミノ基を有するピリジン類で比較的収率良く対応する 2,2′-ビピリジン類が得られている。しかしながら、置換基が OMe, H, COOEt の場合は収率が大きく減少する傾向がみられている。[10,12]

脱水素カップリング反応後に観察される錯体

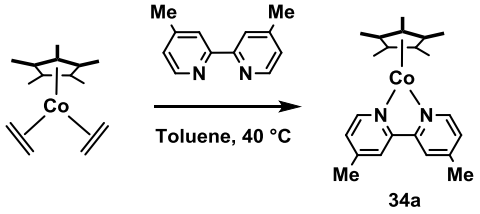
錯体 **1** を触媒とした 4-ピコリンの脱水素カップリング反応において、反応後の溶液を ^{1}H NMR スペクトルによって分析したところ、錯体 **1** は完全に消失しており、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの他に Co のビピリジン錯体 Cp*Co(dmbpy) (**34a**, dmbpy = 4,4′-dimethyl-2,2′-bipyridine) およびデカメチルルテノセン Cp^*_2Ru (**35**) を含む複数の未同定錯体が観察された。反応溶液の色は、反応開始時は錯体 **1** に由来する褐色であったが、反応終了後には錯体 **34a** に由来する紫色へと変化していた。後述するが、錯体 **34a** については、反応後に得られた混合物から単結晶が得られ、X 線構造解析によってその構造を確認することができた。

[12] 神田 英行, 学位論文, 東京工業大学 (2012)

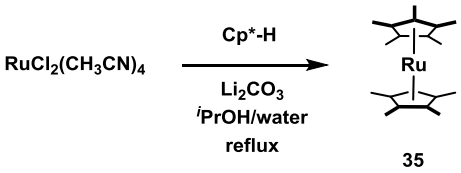


(5-4)

錯体 **1** と 4-ピコリンとの化学量論反応により、錯体 **34a** および **35** の単離を検討したが、複数の生成物の中からこれらの錯体を単離することはできなかった (eq. 5-4)。したがって、錯体 **34a**, **35** の同定は別途合成したサンプルの ^{1}H NMR スペクトルと比較することによって行った。錯体 **34a** は既報に基づき、Cp*Co(η^2-CH_2=CH_2)$_2$ と 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンとの反応により合成し (eq. 5-5)、[13,14] 錯体 **35** も $RuCl_2(CH_3CN)_4$ と Cp*-H を塩基性条件で加熱することにより得た (eq. 5-6)。[15,16]



(5-5)



(5-6)

錯体 34a の分子構造

錯体 **1** と 4-ピコリンとの反応後に得られた紫色溶液を減圧下で乾固させた後、ジエチルエーテルに溶解させた。この溶液を –30 °C で静置することによって得られた紫色の板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[17] 錯体 **34a** の分子構造を Figure 5-6 に主な結合長を Table 5-5 に示す。

---

[13] Lenges, C. P.; White, P. S.; Marshall, W. J.; Brookhart, M. *Organometallics* **2000**, *19*, 1247.

[14] ^{1}H NMR spectra of **34a** (400 MHz, C_6D_6, rt): δ 1.65 (s, 6H, C^4*Me*), 1.91 (s, 15H, C_5*Me*$_5$), 6.64 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, C^5*H*), 7.07 (s, 2H, C^3*H*), 9.97 ppm (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, C^6*H*).

[15] Doppiu, A.; Rrivas-Nass, A.; Karch, R.; Winde, R. U.S. Pat. Appl. 20110184203 A1, 2011.

[16] ^{1}H NMR spectra of **35** (400 MHz, C_6D_6, rt): δ 1.65 ppm (s, 30H, C_5*Me*$_5$).

[17] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により Co 原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

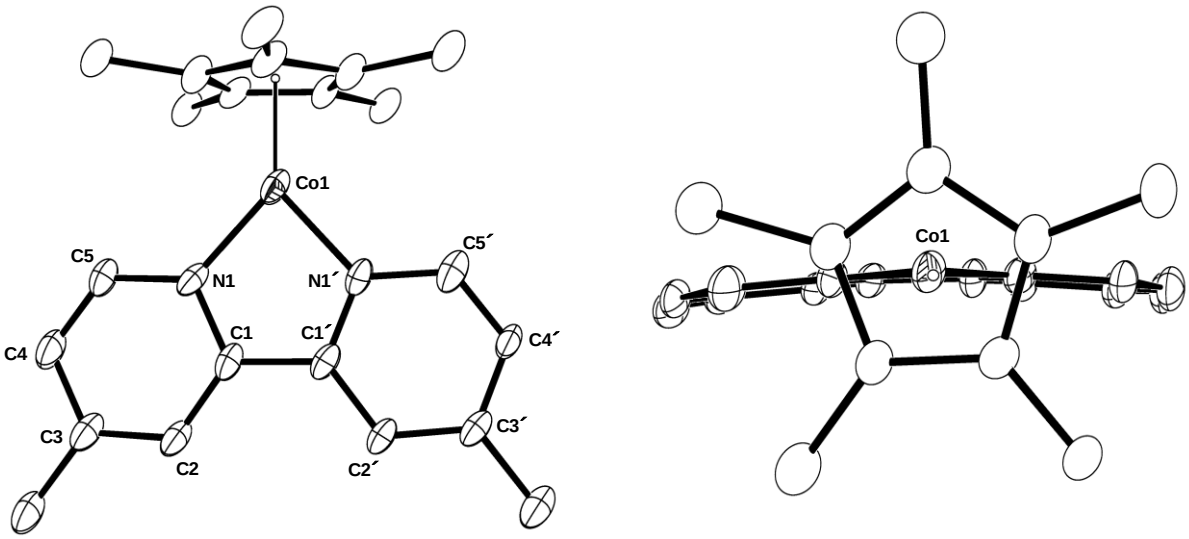


Figure 5-6.　錯体 **34a** の分子構造 (30% probability)

Table 5-5.　錯体 **34a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Co1-N1	1.874(7)	Co1-N2	1.860(7)	N1-C5	1.370(10)
C3-C4	1.397(12)	C2-C3	1.372(11)	C1-C2	1.415(11)
N1-C1	1.376(10)	N1´-C5´	1.380(10)	C4´-C5´	1.344(12)
C3´-C4´	1.401(11)	C2´-C3´	1.384(11)	C1´-C2´	1.400(11)
N1´-C1´	1.377(10)	C1-C1´	1.427(10)	C4-C5	1.378(12)
N1-Co1-N1´	83.0(3)	C1-N1-C5	115.2(7)	N1-C5-C4	124.7(8)
C5-C4-C3	119.6(8)	C2-C3-C4	117.6(8)	C3-C2-C1	120.7(8)
C2-C1-N1	115.2(7)				

錯体 **34a** は二脚ピアノ椅子型の構造を有しており、4,4´-ジメチル-2,2´-ビピリジンは Cp* のなす平面に対してほぼ垂直に配位していた。ビピリジン上に置換基をもたない Cp*Co(bpy) (**34b**) も錯体 **34a** と同じく二脚ピアノ椅子型の構造をもつ。[13] Table 5-6 には錯体 **34a**,**b** のビピリジン部位の結合長と対応する非配位のビピリジンの構造を示す。錯体 **34a**,**b** の C1–C1´ 間距離は対応する非配位のビピリジンと比較して 0.07 Å 程短くなっている。これは、Co からビピリジンへ電子移動によるものだと説明されている。[18] 2,2´-ビピリジンの LUMO を Figure 5-7 に示すが、C1–C1´ 間は結合性の相互作用である。そのため、金属からビピリジンへの電子移動が起こり、LUMO の電子密度が向上すると C1–C1´ 間が短くなる傾向が見受けられている。[19]

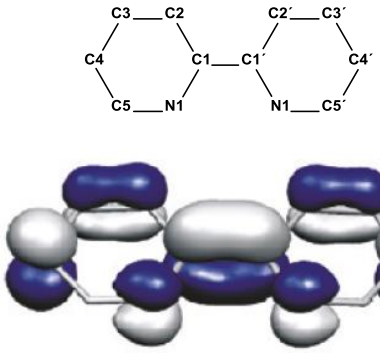


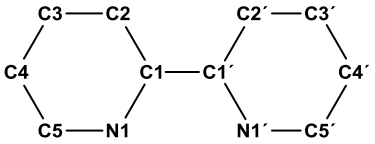
Figure 5-7.　2,2´-ビピリジンの LUMO

[18] Scarborough, C. C.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*. 9773.

[19] (a) Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Rothwell, I. P.; Bradley, P. G.;Kress, N.; Woodruff, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4945. (b) Gore-Randall, E.; Irwin, M.; Deeming, M. S.; Goicoechea, J. M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8304. (c) Bock, H.; Lehn, J.-M.; Pauls, J.; Holl, S.; Krenzel, V. *Angew. Che. Int. Ed.* **1999**, *38*, 952.

Table 5-6.　錯体 **34a**,**b** のビピリジン部位および対応する非配位のビピリジンの結合長 (Å)

	4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine (dmbpy)		2,2´-bipyridine (bpy)	
	Co(dmbpy) (**34a**)	dmbpy (free)[20]	*Co*(bpy) (**34b**)[13]	Bpy (free)[21]
C1–C1´	1.427	1.493	1.419	1.488
N1–C1	1.377	1.346	1.387	1.344
C1–C2	1.408	1.397	1.410	1.392
C2–C3	1.378	1.395	1.368	1.382
C3–C4	1.399	1.395	1.403	1.382
C4–C5	1.361	1.388	1.370	1.381
C5–N1	1.375	1.342	1.371	1.337



Wieghardt らは Cp*Co(bpy) (**34b**) の電子状態を計算化学的手法により解析しており、錯体 **34b** の電子状態は $Cp^*Co^{I}(bpy)^{0}$ (**A**) よりも $Cp^*Co^{II}(bpy)^{\cdot-}$ (**B**) の方が安定であることを示した (Figure 5-8)。[18] 錯体 **34b** と錯体 **34a** の構造的特徴が類似していることから、4,4´-ジメチル-2,2´-ビピリジン配位子を有する Cp*Co(dmbpy) (**34a**) でも、Co から dmbpy への 1 電子移動が起こり、B の様な電子構造になっているものと推測される。

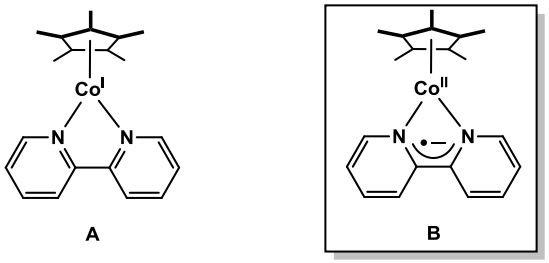
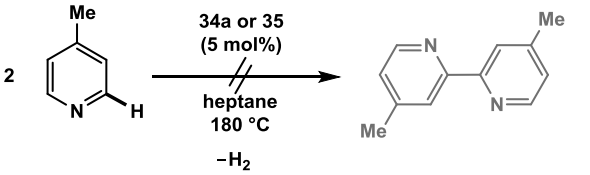


Figure 5-8.　錯体 **34b** 電子構造

錯体 34a, 35 の触媒活性の評価

別途合成した錯体 **34a**, **35** について 4-ピコリンの脱水素カップリング反応に対する触媒活性を評価した。その結果、これらの錯体はまったく活性を示さないことを確認した (eq. 5-7)。

[20] Pearson, P.; Kepert, C. M.; Deacon, G. B.; Spiccia, L.; Warden, A. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inrog. Chem.* **2004**, *43*, 683.
[21] Kühn, F. E.; Groarke, M.; Bencze, É.; Herdtweck, E.; Prazeres, A.; Santos, A. M.; Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Gonçalves, A.; Lopes, A. D.; Pillinger, M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2370.



(5-7)

錯体 **34a** に配位した dmbpy 配位子は、空気に触れると定量的に遊離の 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンを与える。そのため錯体 **34a** を用いた反応では、反応後、5% の 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが観察されたが、これは錯体 **34a** 由来であり、反応によって生じたものではないと判断した。

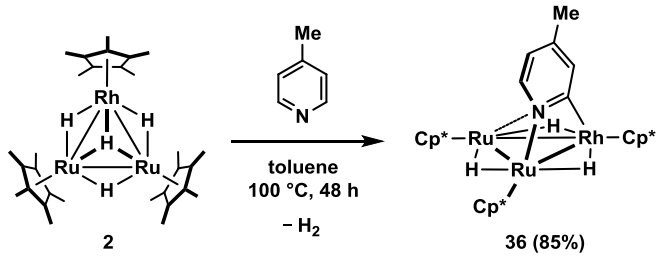
単核の錯体 **34a**, **35** は触媒活性を示さないことから、錯体 **1** の Ru_2Co 骨格が分解することで触媒活性を失うことが明らかとなった。

第 3 節　錯体 1, 2, 3 と 4-位置換ピリジンとの反応による平行配位型ピリジル錯体の合成および性質

錯体 **2**, **3** による 4-ピコリンのカップリング反応では、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの収率は低かったが、反応後の溶液中には平行配位型ピリジル錯体が観察された。ピリジン類の C–H 結合切断によるピリジル錯体の形成は、2,2′-ビピリジン類の生成の重要な素反応の 1 つである。さらに、ピリジル錯体の性質および反応性を明らかにすることは、触媒反応のメカニズム解明につながるものと期待される。本節では、平行配位型ピリジル錯体の単離およびその反応性について述べる。

錯体 2 と 4-ピコリンとの量論反応

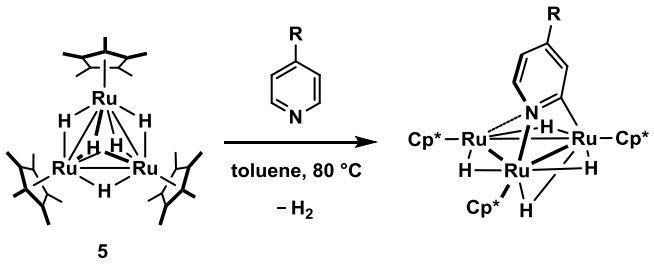
錯体 **2** に対して 4-ピコリンを添加し、100 °C に加熱することによって、平行配位型ピリジル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}C_5H_3NMe\}$ (**36**) が得られた (eq. 5-8)。触媒反応条件 (180 °C) よりも低温で反応させることで、ピリジル錯体 **36** は選択的に生成し、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの生成や Ru_2Rh 型クラスター骨格の分解は観察されなかった。



(5-8)

錯体 **36** は ^{1}H, ^{13}C NMR により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **36** の –80 °C で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、Cp* に基づくシグナルが δ 1.62, 1.81, 1.85 に 1 : 1 : 1 の比で観測された。Ru–Rh 間に架橋したヒドリド配位子に基づくシグナルは、δ −22.13 (J_{RhH} = 32.4 Hz), −17.13 (J_{RhH} = 21.1 Hz) に現れ、それぞれ ^{103}Rh とのカップリングを伴って観察された。また、Ru–Ru 間に架橋したヒドリド配位子は δ −10.79 に一重線で観測され、3 つのヒドリド配位子がそれぞれの金属–金属結合に架橋していることが示された。–80 °C で測定した ^{13}C NMR スペクトルでは、ピリジン環に由来するシグナルが、δ 114.4, 127.3, 141.0, 151.4, 154.9 (d, J_{RhC} = 28 Hz) に観察された。金属に直接結合したピリジル炭素に基づくシグナルは、最も低磁場に ^{103}Rh とのカップリングを伴って観察された。したがって、ピリジル配位子の炭素は Rh に、窒素は Ru に結合していることが明らかとなった。

平行配位型ピリジル錯体の生成は、Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** と種々のピリジン類との反応でも観察されている (eq. 5-9)。[9b] このピリジル錯体は、錯体 **5** によるピリジン類の脱水素カップリング反応の中間体であることが明らかとされている。



(5-9)

錯体 36 の分子構造

錯体 **36** のトルエン/アセトン (2/1) の溶液を –30 °C で静置することによって得られた紫色の板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[22] 錯体 **36** の分子構造を Figure 5-9 に主な結合長を Table 5-7 に示す。

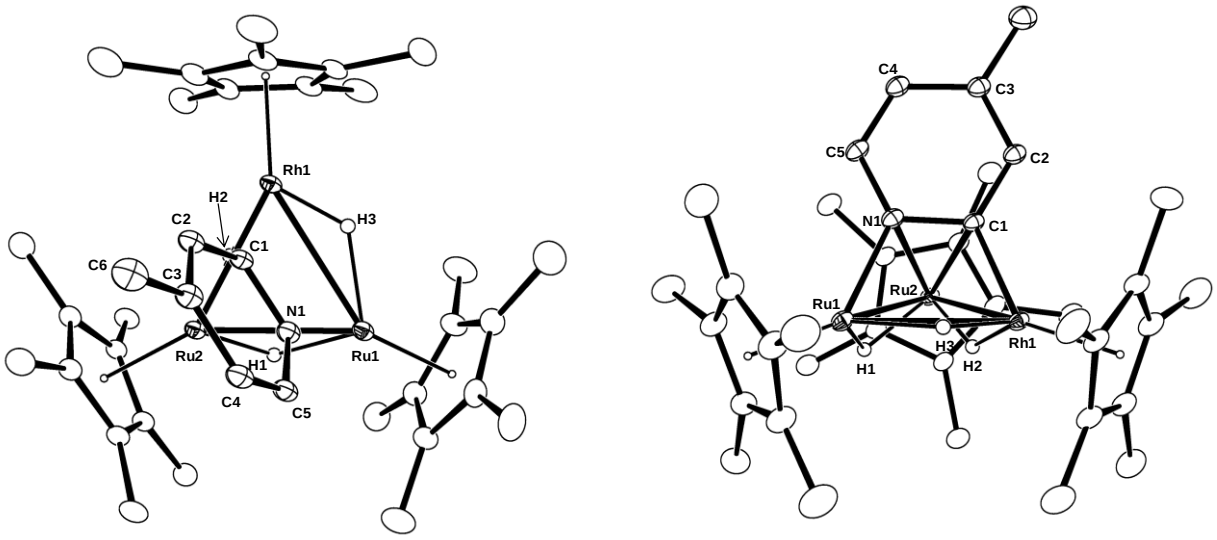


Figure 5-9.　錯体 **36** の分子構造 (30% probability)

Table 5-7.　錯体 **36** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1-Rh1	2.9593(3)	Ru2-Rh1	2.8073(3)	Ru1-Ru2	2.7937(3)
Rh1-C1	2.003(3)	Ru1-N1	2.078(2)	Ru2-N1	2.213(2)
Ru2-C1	2.190(3)	N1-C1	1.397(4)	C1-C2	1.425(4)
C2-C3	1.365(4)	C3-C4	1.421(4)	C4-C5	1.354(4)
C5-N1	1.383(4)				
Ru1-Rh1-Ru2	57.883(8)	Rh1-Ru1-Ru2	58.330(8)	Rh1-Ru2-Ru1	63.788(8)
Ru1-N1-C1	111.55(17)	Ru1-N1-C5	129.0(2)	Rh1-C1-N1	113.42(18)
Rh1-C1-C2	126.9(2)	C1-N1-C5	118.9(2)	N1-C1-C2	118.0(2)
C1-C2-C3	122.7(3)	C2-C3-C4	117.2(3)	C3-C4-C5	120.6(3)
N1-C5-C4	122.5(3)				

[22] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

ピリジル配位子の N1–C1 は Ru1–Rh1 に対して平行に配位していることが確認された。金属間結合は、Ru1–Rh1: 2.9593(3) Å, Ru2–Rh1: 2.8073(3) Å, Ru1–Ru2: 2.7937(3) Å となっており、ピリジル配位子が σ 配位している Ru1–Rh1 間距離が大きく伸長していた。三核錯体とピリジン類との反応により、これまでに多くの架橋ピリジル錯体が合成されてきたが、それらのほとんどは二重架橋ピリジル錯体であった (Figure 5-10)。[23] 一方、錯体 **36** は三重架橋のピリジル錯体であり、Ru1–N1, Rh1–C1 の σ 配位だけでなく、N1=C1 間の二重結合によって Ru2 に π 配位している。そのため、ピリジン環には結合交替が観察されている (単結合部位: 1.425(4), 1.421(4), 1.383(4) Å; 二重結合部位: 1.397(4), 1.365(4), 1.354(4) Å)。

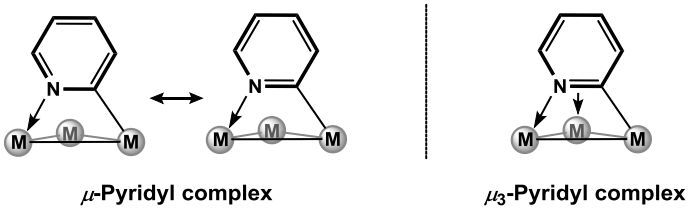


Figure 5-10.　二重架橋 (左) および三重架橋 (右) ピリジル錯体

錯体 36 の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル

錯体 **36** ではピリジル配位子の動的挙動により、シグナルの形状が温度に依存して変化する様子が観察された。また、同様の動的挙動は、Ru_3 型ピリジル錯体でも観察されている。[9b] 錯体 **36** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルを Figure 5-11 に示す。

[23] (a) Yin, C. C.; Deeming, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2091 (b) Deeming, A. J.; Peters, R.; Hursthouse, M. B.; Backer-Dirks, J. D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 787. (c) Burgess, K.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, C55. (d) Eisenstadt, A.; Giandomenico, C. M.; Fredrick, M. F.; Laine, R. M. *Organometallics* **1985**, *4*, 2033. (e) Foulds, G. A.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 123. (f) Bruce, M. I.; Humphrey, M. G.; Snow, M. R.; Tiekink, E. R. T.; Wallis, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 311. (g) Deeming, A. J.; Smith, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2041. (h) Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *Organometallics* **1993**, *12*, 4863. (i) Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 211. (j) Ellis, D.; Farrugia, L. J. *J. Cluster Sci.* **1996**, *7*, 71. (k) Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* 1996, *513*, 201. (l) Azam, K. A.; Das, A. R.; Hursthouse, M. B.; Kabir, S. E.; Malik, K. M. A. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*, 283. (m) Darling, S. L.; Goh, P. K. Y.; Bampos, N.; Feeder, N.; Montalti, M.; Prodi, L.; Johnson, B. F. G.; Sanders, J. K. M. *Chem. Commun.* **1998**, 2031. (n) Hong, F.-E.; Chen, S.-C.; Tsai, Y.-T.; Chang, Y.-C. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 172.

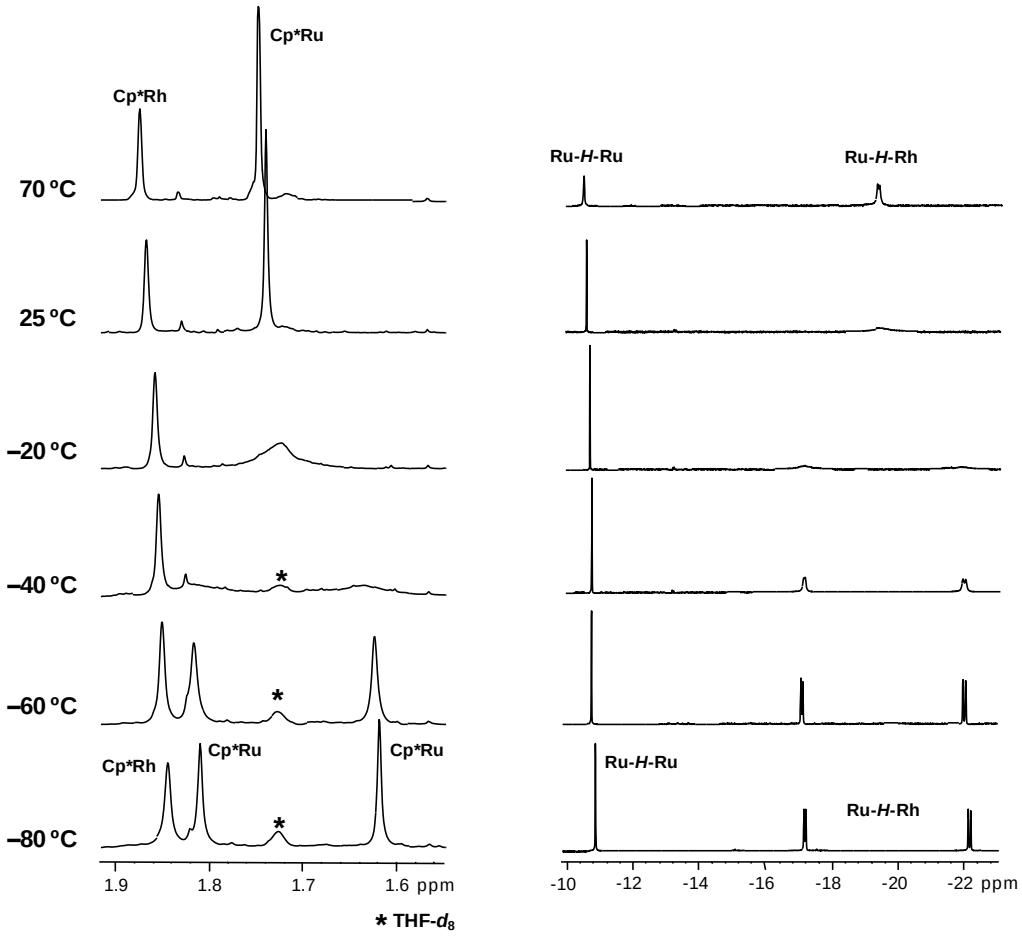
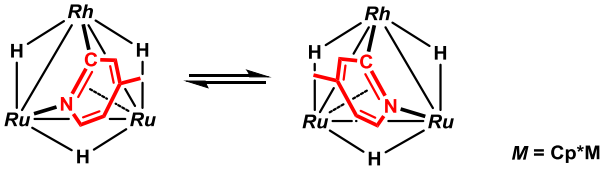


Figure 5-11.　錯体 **36** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル (400 MHz, THF-d_8)

–80 °C で測定したスペクトルでは、Ru に配位した Cp* に基づくシグナルが δ 1.62, 1.81 に、Rh に配位した Cp* に基づくシグナルが δ 1.85 にそれぞれ 1 : 1 : 1 の強度比で観察された。Ru に配位した Cp* に基づくシグナルは、昇温するに伴い融合する様子が観察された。また –80 °C では、ヒドリド配位子に由来するシグナルも δ −22.13 (Ru–*H*–Rh), −17.13 (Ru–*H*–Rh), −10.79 (Ru–*H*–Ru) にそれぞれ非等価に現れたが、測定温度を上げるにしたがい、Ru–Rh 間に架橋したヒドリド配位子に基づくシグナルの融合が観察された。このシグナルの変化は、Rh とピリジル配位子の 2 位の炭素との結合を軸に、窒素が 2 つの Ru 間を素早く移動する動的挙動 (*windshield wiper motion*) によるものと推測される (Scheme 5-8)。この動的挙動は、平行配位型イミドイル錯体でも観察されている。[24]

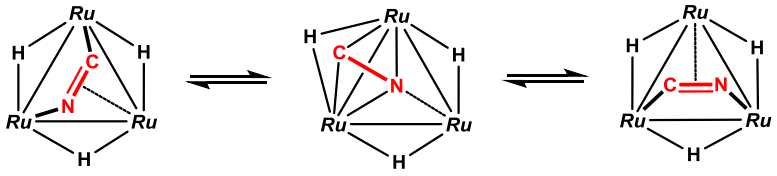


Scheme 5-8.　ピリジル配位子の動的挙動 (*windshield wiper motion*)

[24] See for example: Rosenberg, E.; Milone, L.; Gobetto, R.; Osella, D.; Hardcastle, K.; Hajela, S.; Moizeau, K.; Day, M.; Wolf, E.; Espitia, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 2665.

70 ºC で測定したスペクトルでは、Ru–Ru 間に架橋したヒドリド配位子に基づくシグナルがブロードに観測された。このことから、ヒドリド配位子間のサイト交換も存在することが明らかとなった。

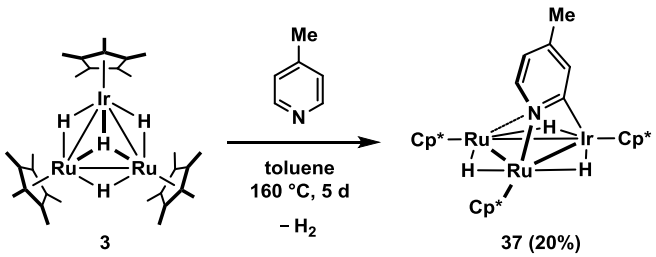
Ru_3 型の平行配位型ピリジル錯体では、*windshield wiper motion* に加えて、ピリジル配位子の Ru–C 結合の切断を伴う動的挙動 (*pivot motion*) の存在が示唆されている (Scheme 5-9)。異種金属錯体 **36** の場合、この動的挙動は異性化となるが、錯体 **36** の Rh に配位した Cp* に基づくシグナルでは、異性化に伴うブロードニングが観察されない。したがって、Rh–C 結合は解離せず、錯体 **36** では *pivot motion* はないものと推測される。



Scheme 5-9.　ピリジル配位子の動的挙動 (*pivot motion*)
(ピリジル配位子の窒素および 2 位の炭素のみ表示した。)

錯体 3 と 4-ピコリンとの量論反応

錯体 **3** も 4-ピコリンと反応して、平行配位型ピリジル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}C_5H_3NMe\}$ (**37**) を与えた (eq. 5-10)。錯体 **3** と 4-ピコリンとの反応は、Rh を含む同族体と比較して高温かつ長時間を要し、反応の転化率も低かった。錯体 **3** の反応性の低さは一級シランとの反応でもみられており、これは錯体 **3** のヒドリド配位子が水素分子として脱離しにくいためだと推測される。反応後、溶液中には未反応の錯体 **3** が大量に残存していたが、アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製することで錯体 **37** を単離した。



(5-10)

錯体 **37** は ^{1}H NMR により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **37** の室温で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、Ru に配位した Cp* に基づくシグナルが δ1.88 に、Ir に配位した Cp* に基づくシグナルが δ1.97 にそれぞれ 2 : 1 の比で観測された。Ru–Ir 間に架橋したヒドリド配位子に基づくシグナルは、δ −21.14 にブロードなシグナルとして現れ、その積分強度は 2H であった。また、Ru–Ru 間に架橋したヒドリド配位子は δ −10.04 にシャープな一重線として観測された。ピリジン環に結合したプロトンは、δ 5.88, 6.54, 6.86 にそれぞれ 1 : 1 : 1 の強度比で観察された。これらのシグナルの特徴は、Ru_2Rh 型ピリジル錯体 **36** と酷似しており、錯体 **37** も錯体 **36** と同様の構造を有することが強く示唆された。また、Ru に配位した 2 つの Cp* に由来するシグナルや Ru–Ir 間に架

橋したヒドリド配位子に由来するシグナルが室温では融合して観察されたことから、錯体 **37** のピリジル配位子にも *windshield wiper motion* が存在するものと考えられる。

錯体 37 の分子構造

錯体 **37** のアセトン/トルエン (2/1) の溶液を –30 °C で静置することで得られた紫色の板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[25] 錯体 **37** の分子構造を Figure 5-12 に主な結合長を Table 5-8 に示す。

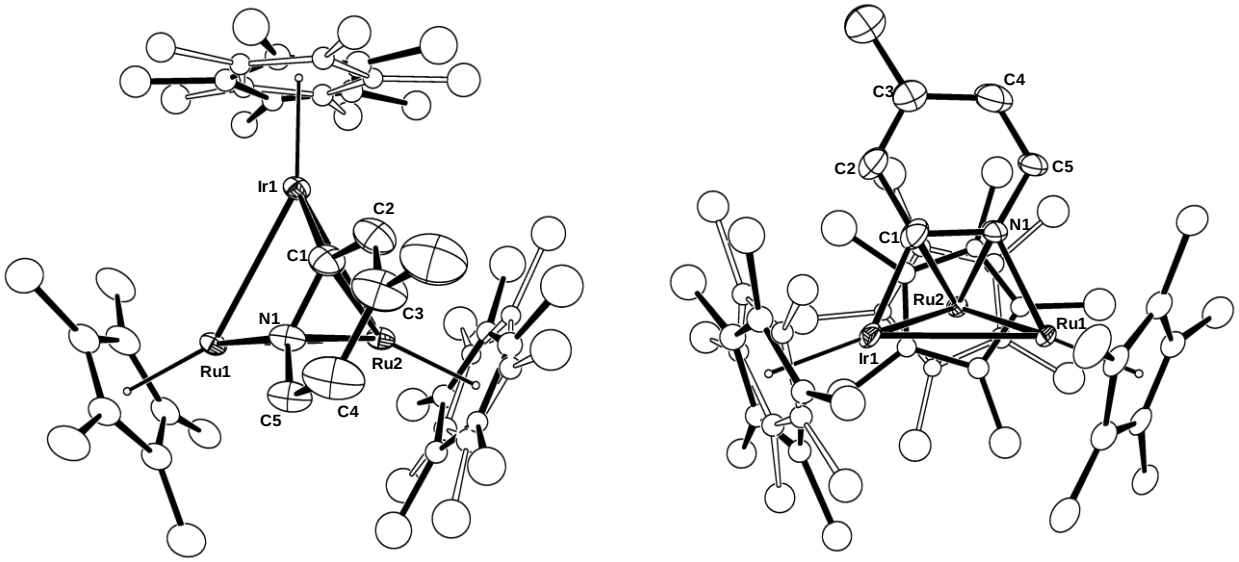


Figure 5-12.　錯体 **37** の分子構造 (30% probability)

Table 5-8.　錯体 **37** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

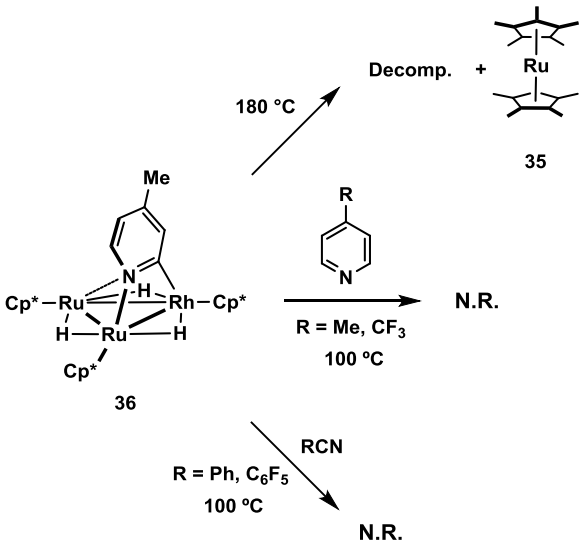
Ru1-Ir1	2.9524(6)	Ru2-Ir1	2.8603(6)	Ru1-Ru2	2.8001(8)
Ir1-C1	2.011(9)	Ru1-N1	2.097(6)	Ru2-N1	2.179(8)
Ru2-C1	2.231(8)	N1-C1	1.375(11)	C1-C2	1.439(12)
C2-C3	1.365(15)	C3-C4	1.453(18)	C4-C5	1.366(14)
C5-N1	1.374(9)				
Ru1-Ir1-Ru2	57.57(2)	Ir1-Ru1-Ru2	59.562(17)	Ir1-Ru2-Ru1	62.87(2)
Ru1-N1-C1	110.9(5)	Ru1-N1-C5	126.4(6)	Ir1-C1-N1	114.2(6)
Ir1-C1-C2	127.4(7)	C1-N1-C5	121.6(7)	N1-C1-C2	117.4(8)
C1-C2-C3	122.8(10)	C2-C3-C4	116.6(9)	C3-C4-C5	120.6(9)
N1-C5-C4	121.0(9)				

[25] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。Ru2 および Ir1 に配位した Cp* にディスオーダーが存在し、その占有率をそれぞれ 50% : 50% および 55% : 45% とすることで構造を最適化した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

Ru_2Rh の同族体 **36** と同様に、ピリジル配位子の N1– C1 は Ru1–Ir1 に対して平行に配位していることが確認された。金属間結合は、Ru1–Ir1: 2.9524(6) Å, Ru2–Ir1: 2.8603(6) Å, Ru1–Ru2: 2.8001(8) Å となっており、錯体 **37** でもピリジル配位子が σ 配位している金属–金属間距離が大きく伸長していた。

錯体 36 の反応性

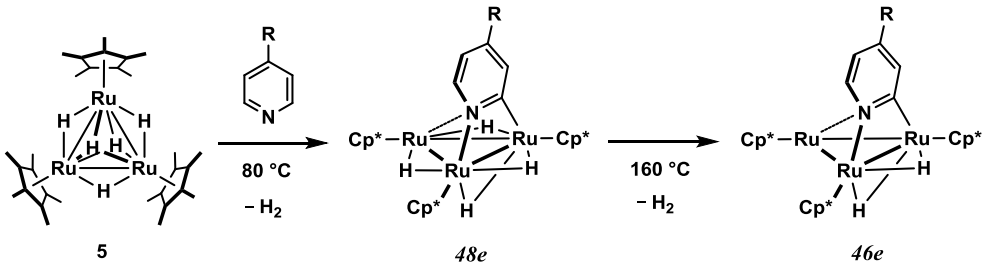
Ru_2Rh 型テトラヒドリド錯体 **2** の触媒活性は低いものの、錯体 **36** の性質を明らかにすることは、Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 **1** による触媒反応のメカニズムを解明する上で重要である。そこで、錯体 **36** の反応性を調査した (Scheme 5-10)。



Scheme 5-10.　錯体 **36** の反応性

錯体 **36** の加熱反応では、クラスター骨格の分解が観察され、デカメチルルテノセン **35** とともに複数の未同定錯体が観察された。これとは対照的に、Ru_3 型ペンタヒドリド錯体 **5** とピリジン類との反応により生じる配位飽和な 48 電子の平行配位型ピリジル錯体は加熱により脱水素が進行し、配位不飽和な 46 電子の平行配位型ピリジル錯体が生成する (eq. 5-11)。[9b] Ru_3 型クラスターの系では、この 46 電子のピリジル錯体が触媒活性種であると考えられている。

錯体 **36** とピリジン類との反応も検討したが、新たな錯体の生成は観察されなかった。さらに、ピリジン類よりも反応性の高いニトリル類を用いた場合でもニトリルが付加するなどの反応はまったく進行しなかった。

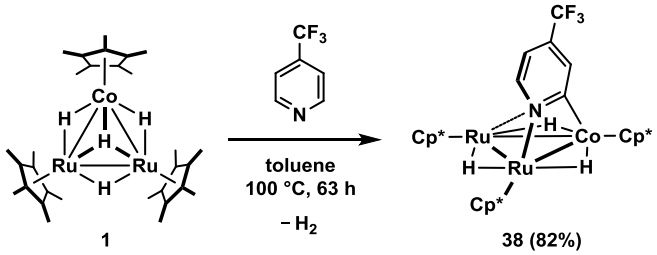


(5-11)

錯体 1 と 4-トリフルオロメチルピリジンとの反応

錯体 **1** と 4-ピコリンを始めとする種々のピリジン類との反応では、対応する平行配位型ピリジル錯体は観察されなかった。しかし、4-トリフルオロメチルピリジンとの反応では平行配位型ピリジル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}C_5H_3NCF_3\}$ (**38**) が得られた (eq. 5-12)。電子求引性基の導入によってピリジル錯体が得られたことから、ピリジル錯体の安定

化にはクラスター骨格からピリジル配位子への逆供与が重要であることが示唆された。



(5-12)

錯体 **38** は ^{1}H, ^{13}C NMR により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **38** の –40 °C で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、Cp* に基づくシグナルが δ 1.60, 1.64, 1.83 に 1 : 1 : 1 の比で観測された。Ru–Co 間に架橋したヒドリド配位子に基づくシグナルは、δ −27.72, −17.76 に、Ru–Ru 間に架橋したヒドリド配位子は δ −11.83 にそれぞれ観察された。–40 °C で測定した ^{13}C NMR スペクトルでは、ピリジン環に由来するシグナルが、δ 106.1, 117.0 (q, J_{CF} = 31 Hz), 144.6, 150.1, 150.6 に観察され、ピリジン環の 4 位の炭素については、^{19}F とのカップリング (q, J_{CF} = 31 Hz) を伴って観測された。

錯体 38 の分子構造

錯体 **38** のヘプタン溶液を –30 °C で静置することで得られた緑色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[26] 錯体 **38** の分子構造を Figure 5-13 に主な結合長を Table 5-9 に示す。

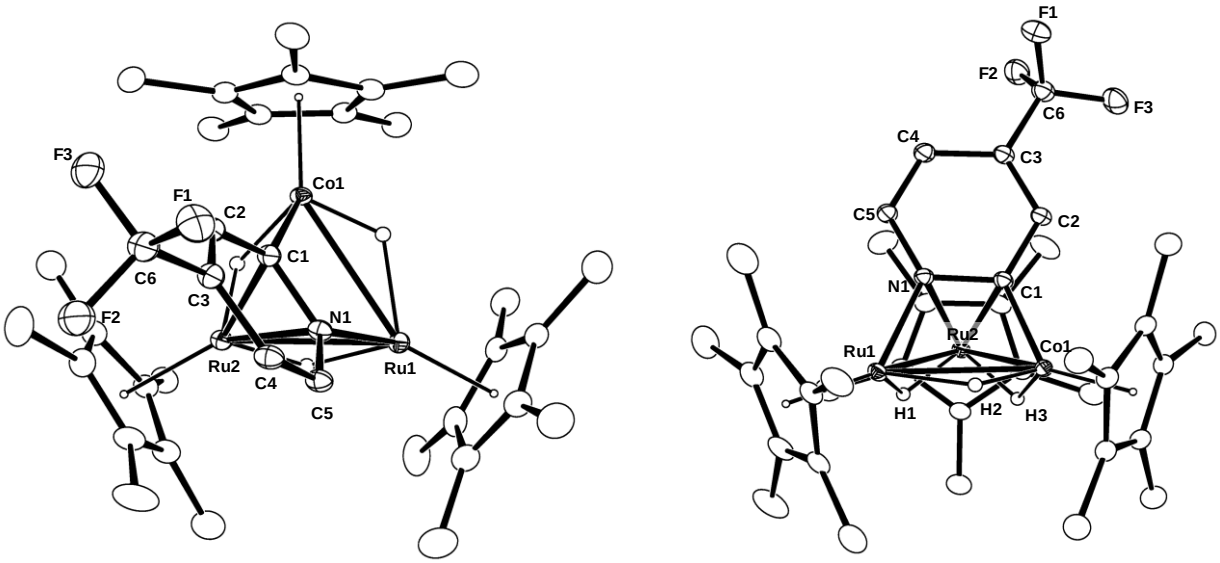


Figure 5-13. 錯体 **38** の分子構造 (30% probability)

[26] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –150 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

Table 5-9.　錯体 **38** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1–Co1	2.8822(4)	Ru2–Co1	2.6987(4)	Ru1–Ru2	2.8063(3)
Co1–C1	1.903(3)	Ru1–N1	2.066(2)	Ru2-N1	2.218(2)
Ru2-C1	2.152(3)	C1–N1	1.406(3)	C1–C2	1.435(4)
C2–C3	1.363(4)	C3–C4	1.427(4)	C4–C5	1.355(4)
C5–N1	1.383(3)				
Ru1–Co1–Ru2	60.271(10)	Co1–Ru1–Ru2	56.624(9)	Ru1–Ru2–Co1	63.106(10)
Ru1-N1-C1	111.37(17)	Ru1-N1-C5	127.74(18)	Co1-C1-N1	112.10(18)
Co1-C1-C2	129.8(2)	C1-N1-C5	120.3(2)	N1-C1-C2	116.8(2)
C1-C2-C3	121.8(2)	C2-C3-C4	119.4(3)	C3-C4-C5	119.0(3)
N1-C5-C4	122.5(2)				

Ru_2Rh および Ru_2Ir の同族体 **36**, **37** と同様に、錯体 **38** でも金属中心に基づくディスオーダーは観察されなかった。すなわち、Co はピリジル配位子の N ではなく、C と選択的に結合していることが明らかとなった。Co1 とピリジル配位子の C1 との距離は 1.903 Å であり、錯体 **36** の Rh1–C1 (2.003(3) Å) および錯体 **37** の Ir1–C1 (2.011(9) Å) と比較して、0.1 Å 程短い。これは Co の原子半径の小ささに起因するものと推測される。金属間結合は、Ru1–Co1: 2.8822(4) Å, Ru2–Co1: 2.6987(4) Å, Ru1–Ru2: 2.8063(3) Å であり、Ru1–Co1 間距離はピリジル配位子の σ 配位により伸長していた。一方、ピリジル配位子が σ 配位していない Ru2–9 族金属間距離は 9 族金属の原子半径が強く反映され、錯体 **38** (Ru2–Co1: 2.6987(4) Å) では錯体 **36** (Ru2–Rh1: 2.8073(3) Å) および錯体 **37** (Ru2–Ir1: 2.8603(6) Å) よりも顕著に短い。錯体 **38** でも、N1=C1 間の二重結合が Ru2 に π 配位しているため、ピリジン環には結合交替が観察されている (単結合部位: 1.435(4), 1.427(4), 1.383(3) Å; 二重結合部位: 1.406(3), 1.363(4), 1.355(4) Å)。

錯体 38 の動的挙動

錯体 **38** のピリジル配位子には錯体 **36**, **37** と同様の動的挙動が観察された。錯体 **38** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルを Figure 5-14 に示す。

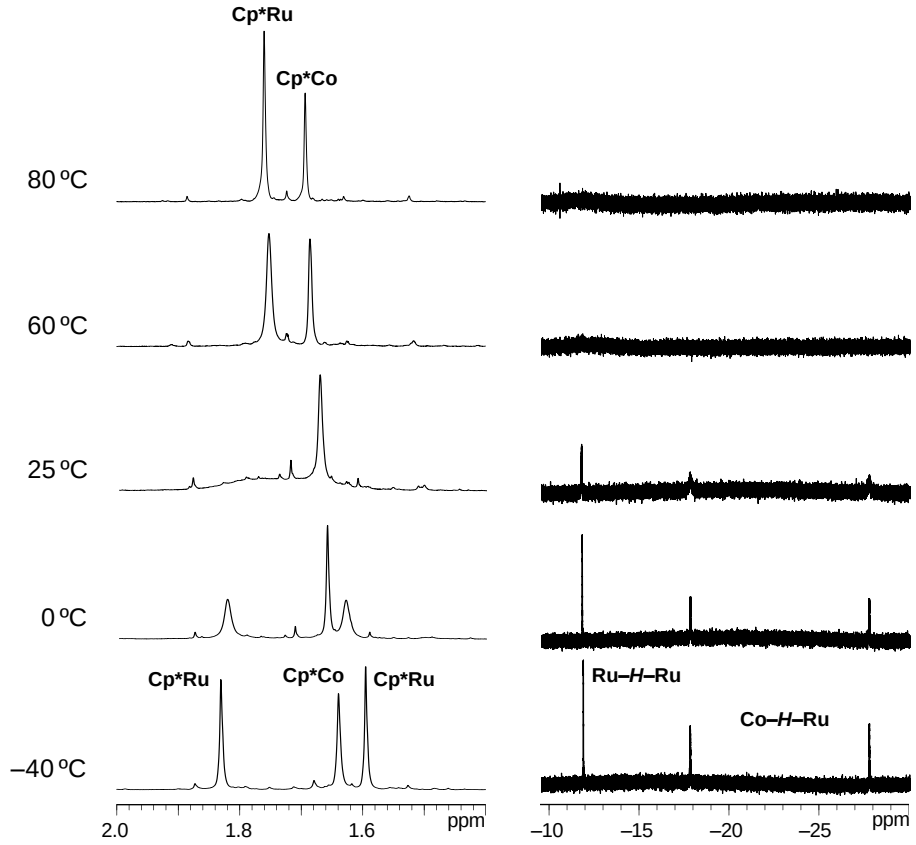


Figure 5-14.　錯体 **38** の Cp* 領域 (左) およびヒドリド領域 (右) の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル (400 MHz, toluene-d_8)

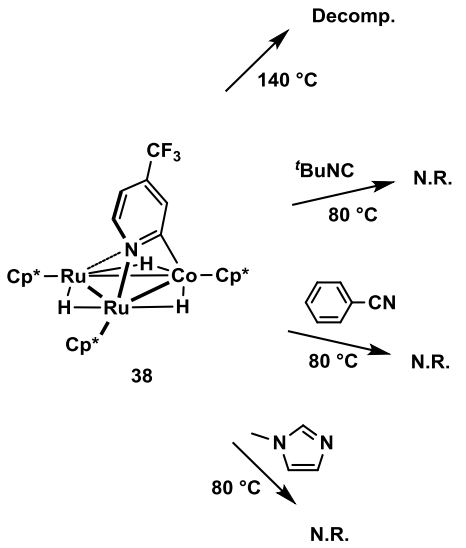
–40 ℃ で測定したスペクトルでは、Ru に配位した Cp* に由来するシグナルが δ 1.60, 1.83 に観察されたが、これらのシグナルは測定温度の上昇に伴い融合した。ヒドリド配位子に基づくシグナルは δ –27.72 (Co–*H*–Ru), –17.76 (Co–*H*–Ru), –11.83 (Ru–*H*–Ru) に 1 : 1 : 1 の強度比で観察され、これらの 3 つのシグナルは、昇温に伴い融合する様子が観察された。これらのシグナルの変化は *windshield wiper motion* によるものと推測される。Ru に配位した Cp* に基づくシグナルの融合温度 (25 ℃) から算出した動的挙動の活性化エネルギーは $\Delta G^{\ddagger}_{(298K)}$ = 13.8 kcal mol^{-1} であった。これに対し、Ru_2Rh 型錯体 **36** での活性化エネルギーは $\Delta G^{\ddagger}_{(243K)}$ = 11.3 kcal mol^{-1} であった。融合温度が異なるため、厳密な比較はできないが、*windshield wiper motion* は錯体 **38** の方が遅いことが示された。しかしながら、錯体 **36** と錯体 **38** とでは、ピリジル配位子上の置換基が異なるため、動的挙動の速度差が含まれる 9 族金属の違いを反映しているかは明らかではない。

Ru_2Rh 型錯体 **36** の –80 ℃ から 25 ℃ のスペクトルでは、*windshield wiper motion* により Rh–Ru に架橋したヒドリド配位子に基づく 2 つのシグナルの融合は観察されるが、Ru–Ru 間に架橋したヒドリド配位子のシグナルにはほとんど変化がみられない。これに対し、Ru_2Co 型錯体 **38** では、比較的低温領域から Ru–*H*–Ru のシグナルも Ru–*H*–Rh のシグナルと徐々に融合し始める様子がみられた。したがって、錯体 **38** では、錯体 **36** よりもヒドリド配位

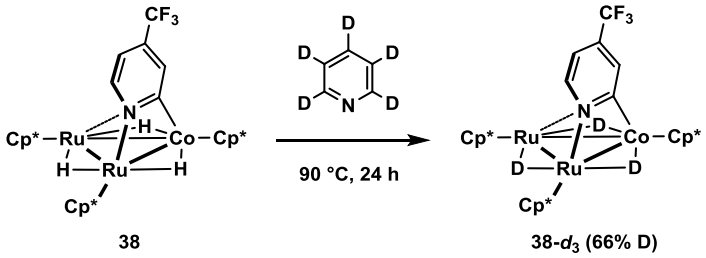
子のサイト交換が速く進行していることが明らかとなった。

錯体 38 の反応性

触媒反応のメカニズムに対する知見を得るため、錯体 **38** の反応性を調査した (Scheme 5-11)。錯体 **38** の加熱反応では、140 °C で錯体の分解が進行し、脱水素反応は観察されなかった。また、*tert*-ブチルイソシアニド、ベンゾニトリル、*N*-メチルイミダゾールといった含窒素化合物との反応を検討したが、いずれも反応の進行はみられなかった。これに対し、錯体 **38** を重水素化ピリジンに溶解させ、90 °C に加熱すると、錯体 **38** のヒドリド配位子の重水素化が観察された (eq. 5-13)。この結果は、錯体 **38** はみかけ上は変化していないものの、比較的穏和な条件で 2 分子目のピリジンを取り込み、C–D 結合を切断していることをが示された。なお、この反応ではピリジル配位子上の重水素化は観察されなかった。



Scheme 5-11.　錯体 **38** の反応性

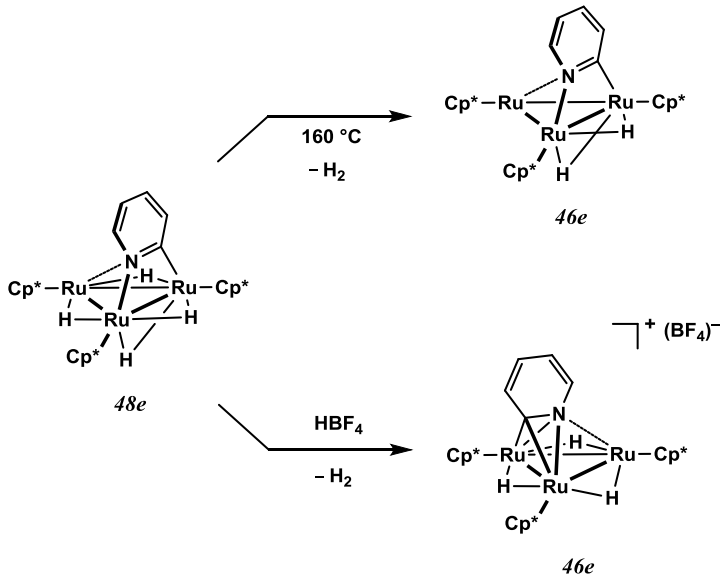


(5-13)

反応前に測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、重水素化ピリジンのプロトン残存ピークの積分強度が、オルト：メタ：パラ = 2.4 : 2.0 : 1.0 であったが、24 時間後には、オルト：メタ：パラ = 2.7 : 2.0 : 1.0 に変化していた。したがって、ピリジンのオルト位で優先的に C–D 結合切断が進行していることを明らかとした。これは 1 つ目の金属がピリジンの N を捕捉するとともに隣接する 2 つ目の金属がオルト位の C–D 結合を切断するためだと推測される。

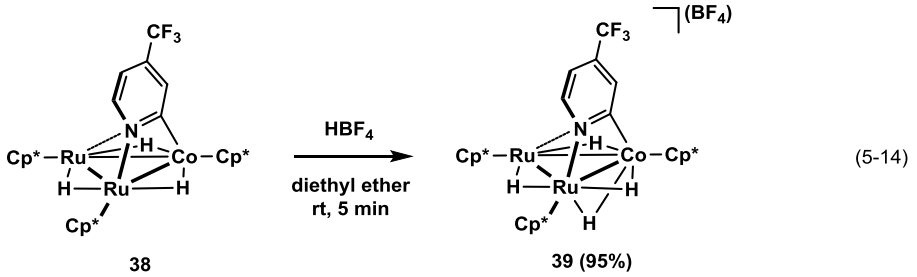
錯体 38 のプロトン化反応

前述したように、Ru_3 型クラスターの系では、48 電子の平行配位型ピリジル錯体の加熱により脱水素反応が進行し、46 電子の配位不飽和なピリジル錯体が得られる。また、脱水素化反応はプロトン化によっても進行し、この場合は 46 電子の垂直配位型ピリジル錯体の生成が確認されている (Scheme 5-12)。



Scheme 5-12.　Ru_3 型ピリジル錯体の加熱およびプロトン化による脱水素化反応

錯体 **38** では加熱による脱水素化反応は観察されなかったが、プロトン化により脱水素化反応が進行すれば、配位不飽和錯体となり、反応性の向上が期待できる。そこで、錯体 **38** の HBF_4 によるプロトン化反応を検討した (eq. 5-14)。その結果、モノカチオン性ピリジル錯体 $[(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_4\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}C_5H_3NCF_3\}][BF_4]$ (**39**) を得ることができたが、期待した脱水素化反応やピリジル配位子の架橋様式の変化は観察されなかった。



(5-14)

錯体 **39** は ^{1}H NMR により同定した。錯体 **39** の –80 °C で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、Cp* に基づくシグナルが δ1.73, 1.97 に 2 : 1 の比で観測された。δ1.73 に観察されたシグナルは、Co に配位した Cp* と Ru に配位した Cp* の 1 つが偶然同じ化学シフトに現れたものであり、錯体 **39** が C_s 対称であるためではない。ヒドリド配位子に基づくシグナルは、δ −18.80 (Ru–*H*–Co), −18.38 (Ru–*H*–Co), –16.31 (Ru–*H*–Co), –12.52 (Ru–*H*–Ru) に 4 つのシグナルが観察されたことから、脱水素反応が進行していないことを確認した。ピリジン環に結合したプロトンは、3 つのシグナルが δ7.00, 7.13, 7.57 に 1 : 1 : 1 の強度比で観察された。

単結晶 X 線構造解析を行えなかったので、ピリジル配位子が平行配位であることを明確に示せたわけではない。しかし、錯体 **39** は 48 電子の配位飽和な錯体であるため、ピリジル

配位子は平行配位である可能性が高いと考えられる。[27]

錯体 39 の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル

錯体 **39** のピリジル配位子にも動的挙動が観察され、それは *windshield wiper motion* とヒドリド配位子のサイト交換によるものと推測される。錯体 **39** の温度可変 ^{1}H NMR スペクトルを Figure 5-15 に示す。

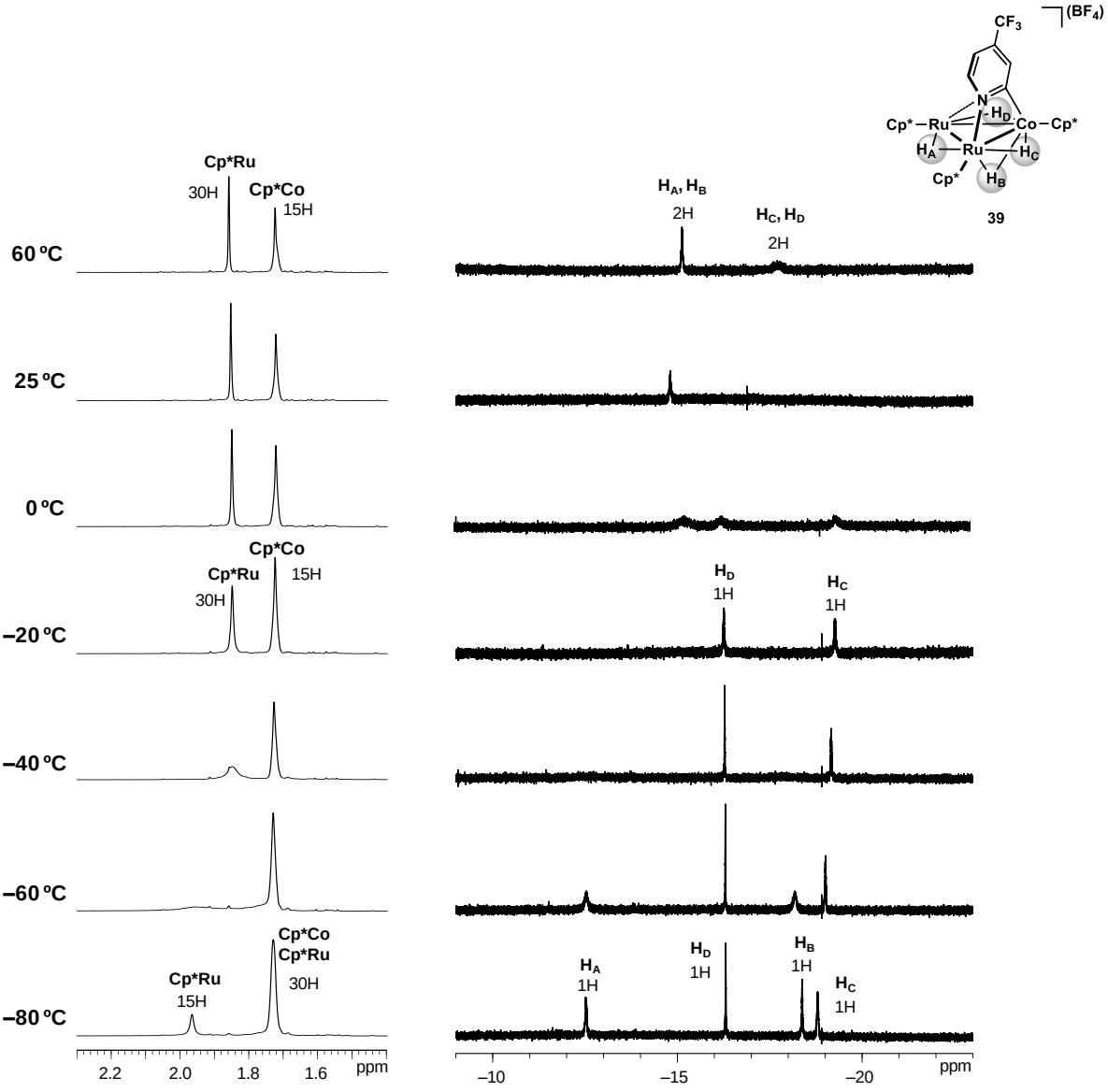
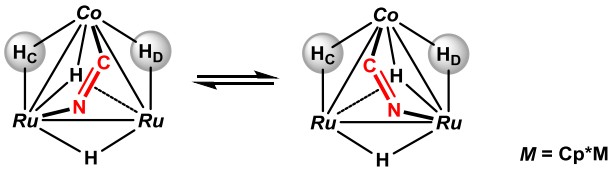


Figure 5-15. 錯体 **39** の Cp* 領域 (左) およびヒドリド領域 (右) の温度可変 ^{1}H NMR スペクトル (400 MHz, THF-d_8)

[27] 三核錯体に配位したアルキン錯体の多くは、48 電子錯体の場合、平行配位となる。

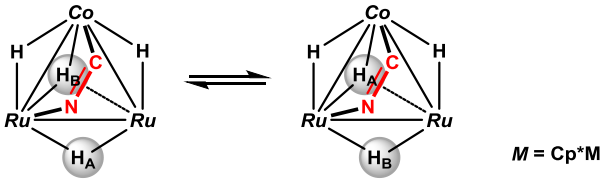
–80 °C で測定したスペクトルでは、Co に配位した Cp* に基づくシグナルと Ru に配位した Cp* に基づくシグナルの 1 つが重なり δ1.73 に観測されている。測定温度の上昇に伴い、Ru に配位した Cp* に由来する 2 つのシグナルは融合し、室温で測定したスペクトルでは、δ1.86 に 30H 分の強度で観察された。この Cp* のシグナルの変化は *windshield wiper motion* によるものと推測される (Scheme 5-13)。カチオン性錯体 **39** の融合温度 (–55 °C) から見積もった動的挙動の活性化エネルギーは $\Delta G^{\ddagger}_{(218K)}$ = 10.3 kcal mol^{-1} であり、中性錯体 **38** ($\Delta G^{\ddagger}_{(298K)}$ = 13.8 kcal mol^{-1}) と比較して小さい。これは、プロトン化によって金属中心からピリジル配位子への逆供与が弱められたためだと考えられる。



Scheme 5-13.　錯体 **39** のピリジル配位子の動的挙動 (*windshield wiper motion*)

ピリジル配位子の *windshield wiper motion* に伴って、Ru–Co 間に架橋した H_C, H_D のシグナルにも融合がみられた。–80 °C で測定したスペクトルでは、H_C に基づくシグナルはピリジン環からの磁気的遮蔽を受けて最も高磁場 (δ −18.80) に、H_D に基づくシグナルは δ –16.31 にそれぞれ観測されたが、60 °C でのスペクトルでは、δ –17.75 に融合して 2H 分の強度で観察された。

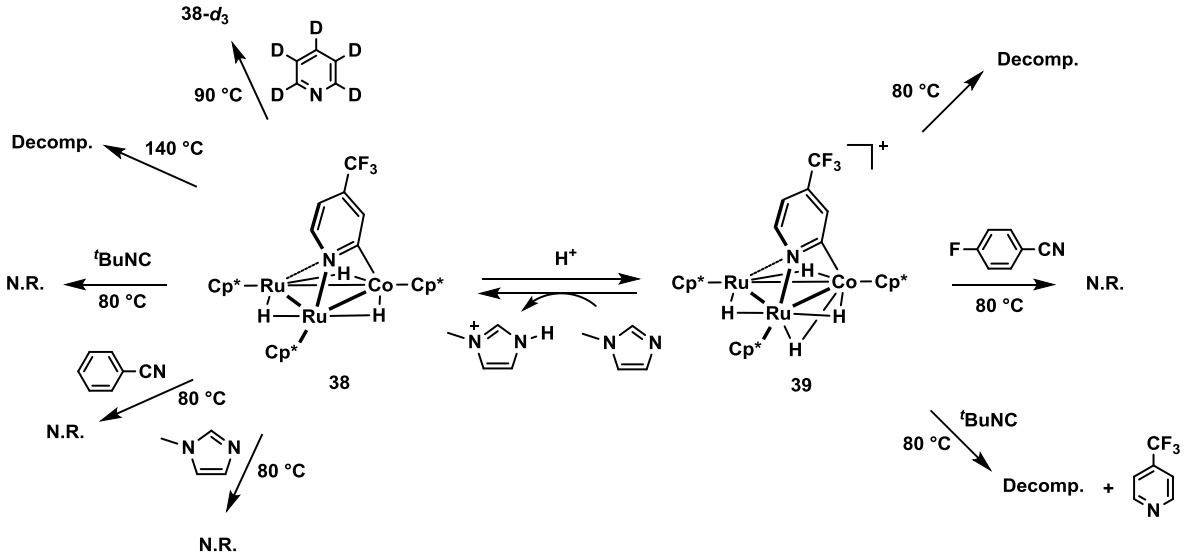
Ru–Ru 間に架橋した H_A と三重架橋位置に近い H_B との間にも交換がみられ、それらのシグナルは –80 °C で低温限界に達した。H_C と H_D のシグナルは –40 °C で既に低温限界に達していることから、H_A と H_B の交換は *windshield wiper motion* に伴う H_C と H_D の交換よりも速いことが示され、これはヒドリド配位子同士のサイト交換であると思われる (Scheme 5-14)。



Scheme 5-14.　錯体 **39** のヒドリド配位子のサイト交換

錯体 39 の反応性

錯体 **39** の加熱反応を検討したが、80 °C で徐々に分解する様子が観察された。また、4-フルオロベンゾニトリルとの反応では、新たな錯体の生成は観察されなかった。*tert*-ブチルイソシアニドとは、室温では反応しなかったが、80 °C では錯体 **39** が徐々に分解し、1 当量の 4-トリフルオロメチルピリジンを与えた。*N*-メチルイミダゾールとの反応では、脱プロトン化が進行し、定量的に中性錯体 **38** に変換されることが明らかとなった。



Scheme 5-15.　錯体 **38**, **39** の反応性

平行配位型ピリジル錯体 **38** および **39** の反応性を Scheme 5-15 にまとめる。中性錯体 **38** では、重水素化ピリジンとの H/D 交換反応が観察されたことから、2 分子目のピリジンの関与が明らかとなった。しかし、それ以外の基質との反応からは、脱水素またはピリジル配位子の架橋様式の変換など触媒反応のメカニズム解明に対して有用な知見は得られなかった。

第 4 節　錯体 1 と 4-ピコリンとの量論反応 –触媒反応の中間体捕捉–

一連の平行配位型ピリジル錯体 **36**–**39** からは、触媒反応のメカニズム解明につながる重要な知見を得ることはできなかった。そこで、触媒反応が進行する錯体 **1** と 4-ピコリンとの反応を詳細に追跡したところ、触媒反応の中間体が観察された。

錯体 1 と 4-ピコリンとの量論反応

錯体 **1** による 4-ピコリンの触媒的脱水素カップリング反応を最適化条件 (180 °C) よりも低温の 160 °C で行った。各時間での反応溶液を厳密に不活性ガス雰囲気下で取り扱い、^{1}H NMR スペクトルにより分析した (Figure 5-16)。

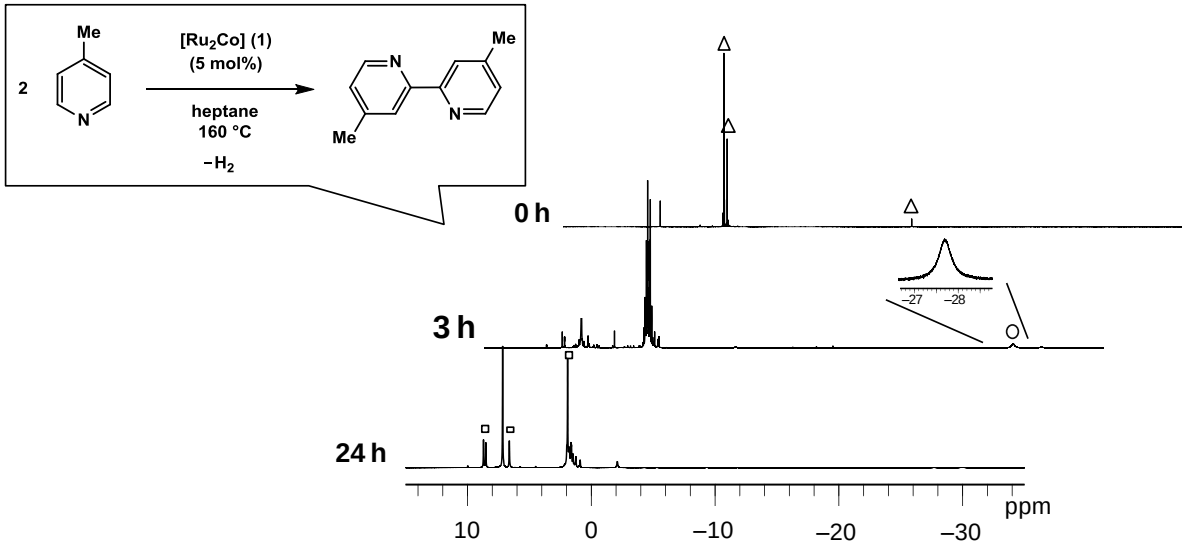
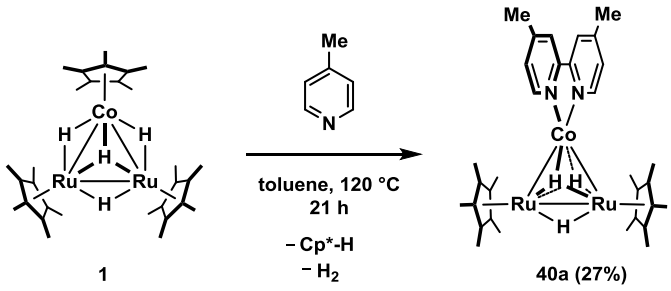


Figure 5-16.　錯体 **1** による 4-ピコリンの脱水素カップリング反応の経時変化
(400 MHz, benzene-d_6, rt; △: **1**, ○: **40a**, □: 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジン)
(^{1}H NMR 測定前に揮発性成分は除去した。)

反応の初期に錯体 **1** は消費され、それに代わって常磁性錯体に由来するシグナルが δ–28 付近に観察された (○印)。触媒反応の進行中は δ –28 付近のシグナルは常に観測されたが、反応の終盤では徐々に消失する様子がみられた。この常磁性錯体が触媒反応の重要な中間体であると考え、反応溶媒および反応温度等の条件を種々検討し、この錯体の単離を試みた。その結果、錯体 **1** と 4-ピコリンをトルエンに溶解させ、120 °C で 21 時間加熱することで、Co 上に 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが形成された常磁性錯体 $(Cp^*Ru)_2$(dmbpyCo)(μ-H)$_2$(μ_3-H) (**40a**) が単離収率 27% で得られた (eq. 5-15)。錯体 **40a** の ^{1}H NMR を測定したところ、Cp* に基づくシグナルが Figure 5-16 でみられた○印と一致することを確認した。



(5-15)

錯体 **40a** は ^{1}H NMR により同定し、単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。錯体 **40a** の室温で測定した ^{1}H NMR スペクトルでは、常磁性錯体に特徴的なブロードニングしたシグナルが δ–130 から δ120 にかけてみられた。Ru に配位した Cp* に基づくシグナルは δ–27.68 に 30H 分の積分強度で観測された。Co に配位した 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジン部位のシグナルはメチル基に由来するシグナルが δ–129.08 に 6H 分の積分強度で観測され、ピリジン環に直接結合したプロトンは δ34.81, 81.47, 116.26 にそれぞれ 2H : 2H : 2H の比でみられた。ヒドリド配位子に基づくシグナルは観察されなかった。また、–80 ºC で測定した ^{1}H NMR スペクトルでも、化学シフトおよびシグナルの形状に顕著な変化はみられず、反磁性種は観察されなかった。錯体 **40a** をトルエンに溶解させ、室温および液体窒素温度で ESR を測定したが、シグナルは観測されなかった。しかし、Evans 法[28]により求めた重水素化ベンゼン中での磁気モーメントは 2.5 μ_B であり、孤立電子を 2 つもつ三重項状態であることが明らかとなった。[29] なお、錯体 **1** と 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンとの反応からは、錯体 **40a** は得られなかった。

錯体 **40a** は空気に対して極めて敏感であり、空気に触れると速やかに分解して複数の未同定錯体を与えた。さらに、テフロンに触れることでも徐々に分解が観察され、有機溶媒に不溶な褐色固体が生成した。錯体 **1** による 4-ピコリンの脱水素カップリング反応をテフロンでコーティングされたスターラーチップを用いて行うと、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの収率が大きく減少することを述べた。これは、反応系中で生成した錯体 **40a** がテフロンにより分解され、失活するためだと推測される。

錯体 40a の分子構造

錯体 **40a** の *m*-キシレン溶液を –30 ℃ で静置することにより得られた緑色の板状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。[30] 錯体 **40a** の分子構造を Figure 5-17 に主な結合長を Table 5-10 に示す。

---

[28] (a) Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003. (b) Schubert, E. M. *J.Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62. (c) Grant, D. H. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*,39.

[29] スピン·オンリー式から算出される三重項状態の磁気モーメント 2.8 μ_B である。

[30] 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて –145 °C で行い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法により金属原子の座標を決定しフーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。結晶中には錯体 **40a** に対して *m*-キシレンが 1.5 分子存在していた。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

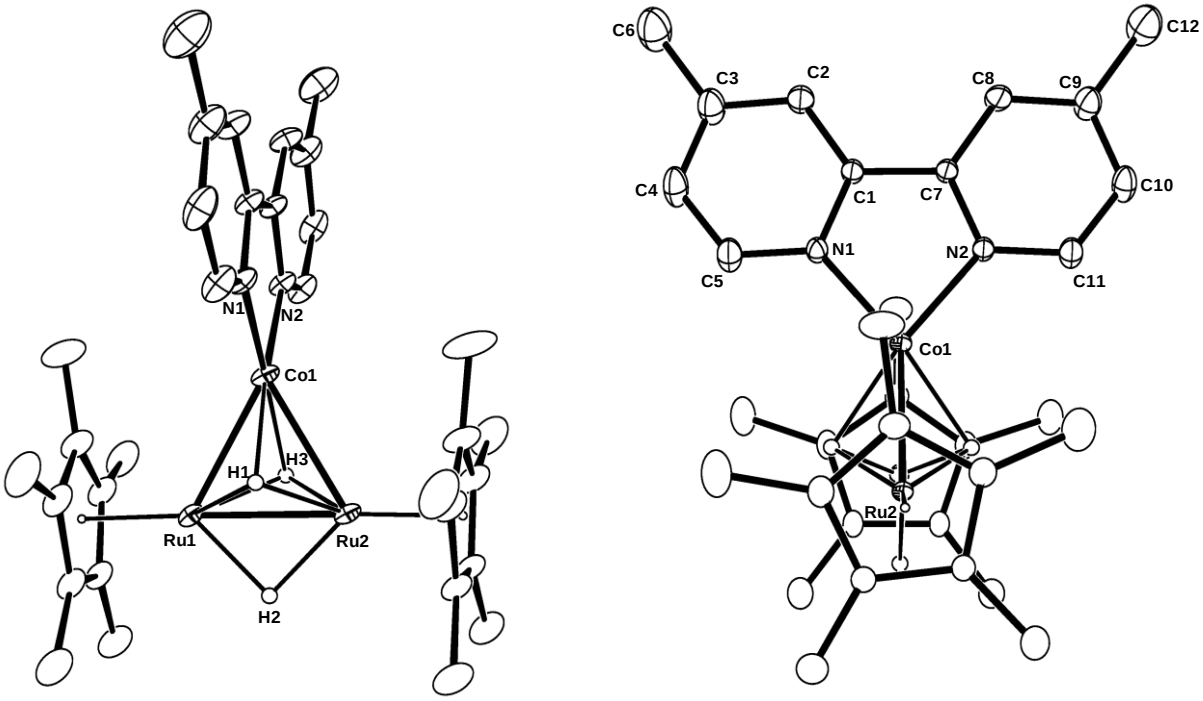


Figure 5-17.　錯体 **40a** の分子構造 (30% probability)

Table 5-10.　錯体 **40a** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Ru1–Co1	2.5617(3)	Ru2–Co1	2.5557(3)	Ru1–Ru2	2.5088(2)
Co1–N1	1.9717(18)	Co1–N2	1.9718(17)	C1–N1	1.369(3)
C1–C2	1.399(3)	C2–C3	1.383(4)	C3–C4	1.395(4)
C4–C5	1.368(4)	C5–N1	1.354(3)	C7–N2	1.370(3)
C7–C8	1.400(3)	C8–C9	1.376(3)	C9–C10	1.401(4)
C10–C11	1.369(3)	C11–N2	1.353(3)	C1–C7	1.456(3)
Ru1–CEN1	1.7960	Ru2–CEN2	1.7959		
Ru1–Co1–Ru2	58.715(8)	Co1–Ru1–Ru2	60.524(8)	Ru1–Ru2–Co1	60.761(8)
Ru2–Ru1–CEN1	178.72	Ru1–Ru2–CEN2	178.54		

Co に配位した 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンは Ru_2Co 平面に対して垂直に配位していることを確認した。同じくビピリジン配位子を有する三核異種金属錯体 $\{(CO)_5Cr\}_2(bpyCu)(\mu_3\text{-H})$ (bpy : 2,2′-bipyridine) の分子構造が報告されているが、この錯体でも Cu に配位した 2,2′-ビピリジン配位子は Cr_2Cu 平面に対して垂直に配位している。[31] 錯体 **40a** の金属間距離は Ru1–Co1: 2.5617(3) Å, Ru2–Co1: 2.5557(3) Å, Ru1–Ru2: 2.5088(2) Å と Ru–Ru が短い二等辺三角形であった。Cp^*_{CEN}–Ru の距離は、約 1.80 Å であり、対応する錯体 **1** の距離 (1.82 Å) よりも短いことから、錯体 **40a** の Ru は錯体 **1** よりも低原子価であることが推察された。4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジン部位の C1–C7 間距離は、1.456(3) Å であり、対応する Cp*Co(dmbpy) (**34a**) の距離 (1.427(10) Å) と比較して長い。しかし、非配位

[31] Klüfers, P.; Wilhelm, U. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 39.

の 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジン (1.493 Å) よりは短いことから、モノアニオン性ラジカル $(dmbpy)^{-}$ の状態であることが示唆された。実際に、錯体 **40a** のスピン密度解析からも 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジン上に大きなスピン密度の分布が観察されている (Figure 5-18)。[32] さらに、Co 上にもスピン密度がみられたことから、Co^{2+} (d^7) であるものと考えられる。

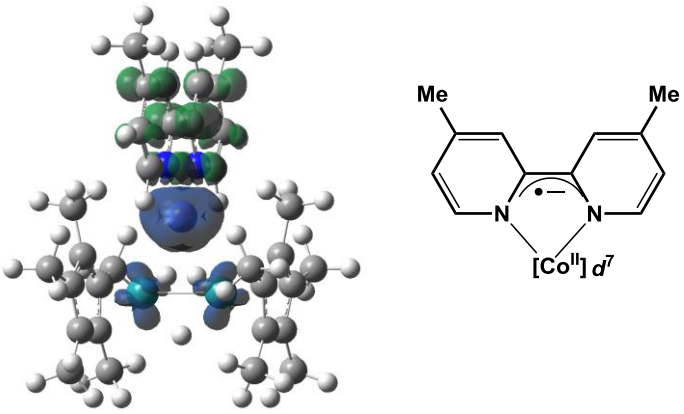
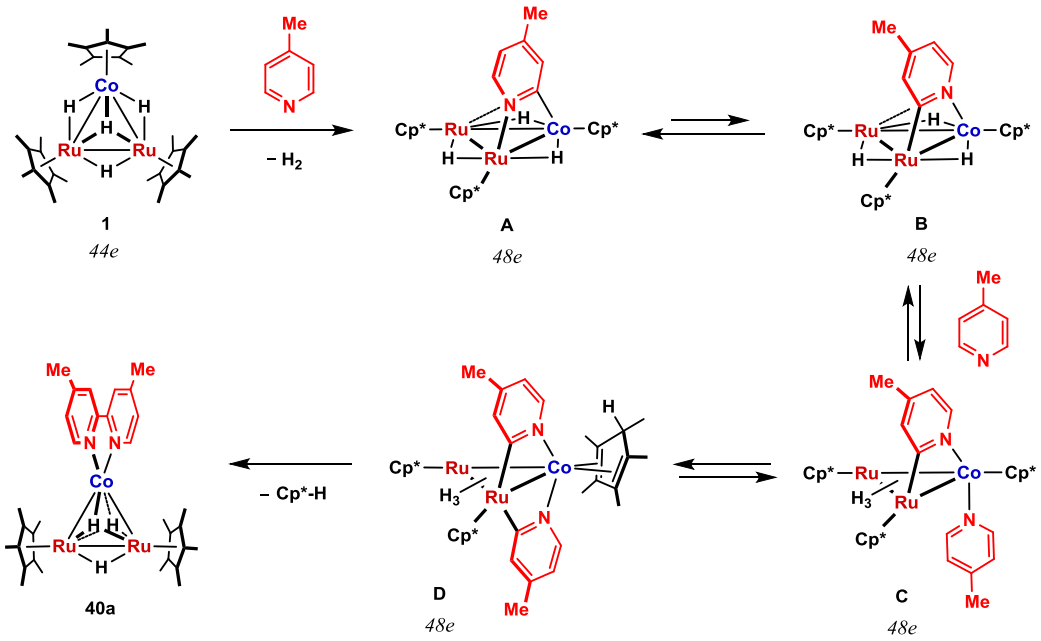


Figure 5-18.　錯体 **40a** のスピン密度および (dmbpy)Co 部位の電子構造の概念図
(青が α スピン密度、緑が β スピン密度とした。)

錯体 40a 生成機構

錯体 **40a** の推定生成機構を Scheme 5-16 に示す。錯体 **1** と 4-トリフルオロメチルピリジンとの反応によって、平行配位型ピリジル錯体 **38** が得られていることから、錯体 **1** と 4-ピコリンとの反応でも、脱水素を伴いながら平行配位型ピリジル錯体 **A** が最初に生成するものと思われる。Ru_3 型の平行配位型ピリジル錯体では、ピリジル錯体の炭素が移動する *pivot motion* の存在が示唆されていることから (Scheme 5-9)、錯体 **A** でも *pivot motion* によりピリジル配位子の炭素が Co から Ru に移動した異性体 **B** の存在が考えられる。その後、三重架橋ピリジル配位子が二重架橋となり、2 分子目のピリジンを取り込むことで、ピリジル-ピリジン錯体 **C** が形成するものと考えられる。2 分子目のピリジンの関与は錯体 **38** と重水素化ピリジンとの H/D 交換反応からも支持されている。2 分子目のピリジンの C–H 結合の酸化的付加と Cp* 配位子の還元的脱離が進行することで、ビスピリジル錯体 **D** が生成し、最終的に Co 上から Cp*-H が完全に脱離するとともに、ピリジル配位子間で C–C 結合が形成されることで錯体 **40a** を与えたものと推測される。

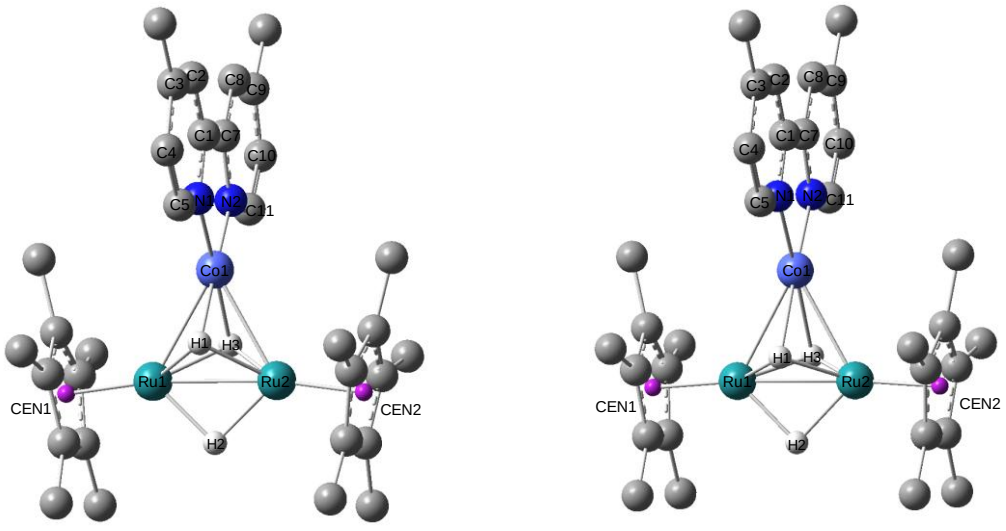
[32] スピン密度解析は DFT 計算によって行った。DFT 計算の詳細については後述する。



Scheme 5-16.　錯体 **40a** の推定される生成機構

錯体 40a の DFT 計算

錯体 **40a** のスピン状態の違いによる安定性について知見を得るため、錯体 **40a** の一重項と三重項の DFT 計算を行った。単結晶 X 線構造解析によって決定された錯体 **40a** の分子構造に基づき初期構造を設定し、Gaussian 09 program によって構造最適化および振動計算を行った。汎関数には B3PW91 を採用し、基底関数は金属原子が SDD、C, H, N 原子は 6-31G(d,p) とした。最適化構造を Figure 5-19 に、主な結合長・結合角を Table 5-11 に示す。



40a-singlet
+31.1 kcal mol^{-1}

40a-triplet
0.0 kcal mol^{-1}

Figure 5-19.　DFT 法による **40a-singlet** および **40a-triplet** の最適化構造と **40a-triplet** を基準とした際のギブズ自由エネルギー
(at 298.15 K and 1 atm; 炭素に結合した水素原子は省略した。)

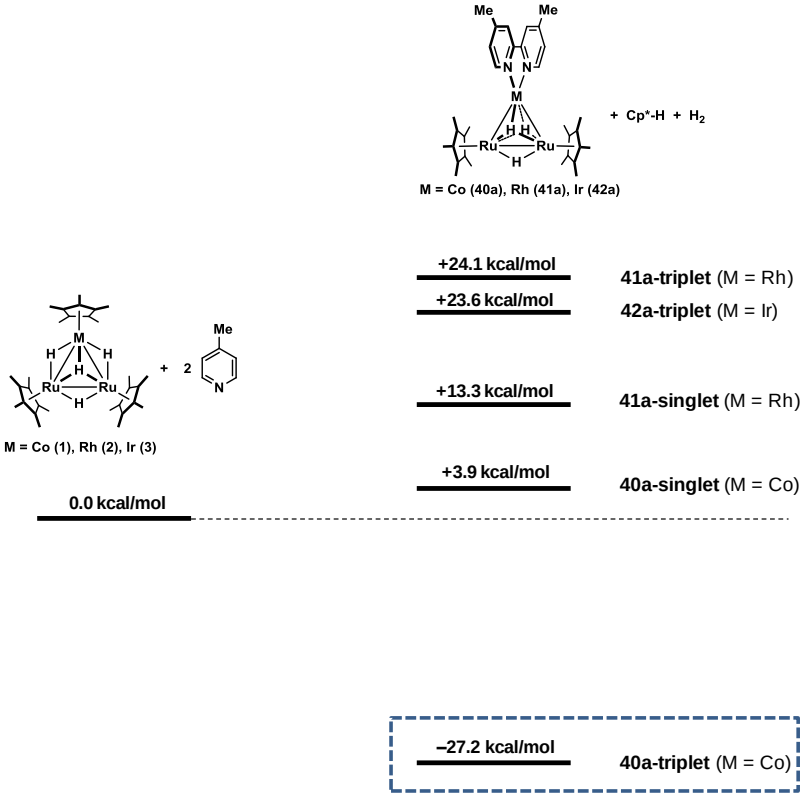
Table 5-11.　40a-singlet および **40a-triplet** の最適化構造の結合長 (Å) と結合角 (°)

	40a-singlet	**40a-triplet**	cf. **40a** (X-ray)
(a) Bond Lengths (Å)			
Ru1–Co1	2.5506	2.5876	2.5617(3)
Ru2–Co1	2.5434	2.5869	2.5557(3)
Ru1–Ru2	2.5428	2.5035	2.5088(2)
Co1–N1	1.8567	2.0147	1.9717(18)
Co1–N2	1.8569	2.0147	1.9718(17)
N1–C1	1.3682	1.3721	1.370(3)
N2–C7	1.3682	1.3720	1.370(3)
C1–C7	1.4487	1.4468	1.456(3)
Co1–H1	1.8682	2.1509	1.969
Co1–H3	1.8700	2.1453	1.990
Ru1–H2	1.7702	1.7837	1.789
Ru2–H2	1.7694	1.7836	1.817
Ru1–CEN1	1.8015	1.8089	1.796
Ru2–CEN2	1.8035	1.8089	1.796
(b) Bond Angles (°)			
Ru1–Co1–Ru2	59.891	57.869	58.715(8)
Co1–Ru1–Ru2	59.914	61.051	60.524(8)
Ru1–Ru2–Co1	60.195	61.080	60.761(8)
Ru2–Ru1–CEN1	172.531	176.082	178.72
Ru1–Ru2–CEN2	172.378	176.058	178.54

40a-triplet と **40a-singlet** のエネルギー差は 31.1 kcal mol^{-1} であり、一重項状態のスピン異性体はほとんど存在していないことが示され、実験事実が再現された。最適化構造に着目しても、**40a-triplet** の方が単結晶 X 線構造解析の結果を良く再現していた。例えば、X 線構造解析により決定された錯体 **40a** の Ru_2Co コアの構造は Ru–Ru が短い二等辺三角形であるが、これを再現しているのは **40a-triplet** である。ヒドリド配位子の架橋位置は、どちらの最適化構造でも三重架橋が 2 つ、Ru–Ru 間の二重架橋が 1 つであり、X 線構造解析の結果と一致している。しかし、**40a-triplet** の Co1–H1, Co1–H3 間距離は、対応する **40a-singlet** での距離と比較して約 0.28 Å 長くなっていた。

実際には観察されていないが、Co を Rh, Ir に置換した錯体 **41a**, **42a** の DFT 計算も行った。その結果、Rh を含む錯体 **41a** では、**41a-singlet**, **41a-triplet** が安定構造として得られたが、Co の系とは異なり、**41a-singlet** の方が 10.7 kcal mol^{-1} 安定であった。また、Ir を含む系では、一重項状態の構造は収束せず、**42a-triplet** のみが安定構造として得られた。一連の錯体 **40a**, **41a**, **42a** の安定性を錯体 **1**, **2**, **3** と比較すると、Co を含む **40a-triplet** のみが原系と比較して大きく安定化していることが明らかとなった (Scheme 5-17)。Rh および Ir を含む錯体 **41a**, **42a** では、スピン状態によらず原系より 10 kcal mol^{-1} 以上不安定化していることが明らかとなった。したがって、錯体 **2**, **3** と 4-ピコリンとの反応から錯体 **41a**, **42a** を得ることは、熱力学的に困難であることが推察される。Wieghardt らは 20 種以上の 2,2′-ビピリジン錯体の電子状態を計算化学的手法によって解析しており、金属からビピリジン配位子への一電子移動による安定化は主に第一周期遷移金属で観察されることを見出している。[18] こ

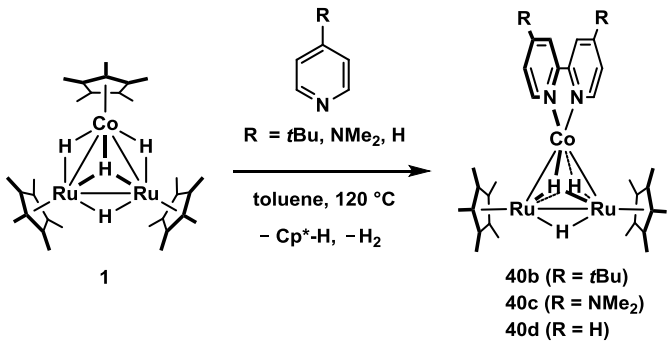
のことから、Co を含む **40a-triplet** の安定化には、Co からビピリジン配位子への一電子移動が大きく寄与しているものと考えられる。



Scheme 5-17.　錯体 **40a**, **41a**, **42a** の原系を基準とした際のギブズ自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)

錯体 1 と種々の 4-位置換ピリジンとの反応

錯体 **1** と 4-*tert*-ブチルピリジン、4-ジメチルアミノピリジンおよび無置換のピリジンとの反応でも Co 上にビピリジンが形成された錯体 **40b**,**c**,**d** の生成が観察された (eq. 5-16)。



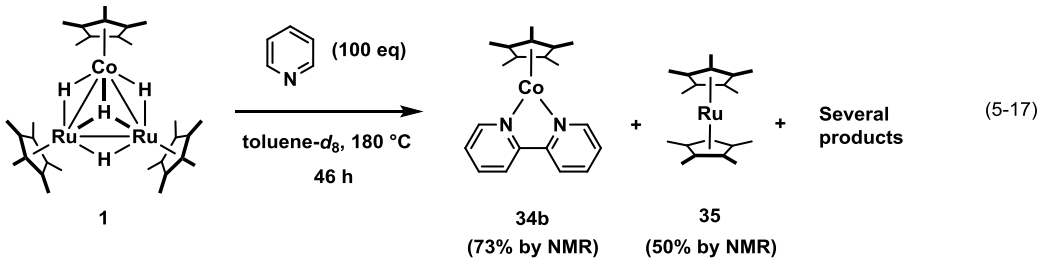
(5-16)

錯体 **40b**,**c**,**d** も錯体 **40a** と同じく常磁性錯体であり、^{1}H NMR スペクトルでは、Ru に配位した Cp* に基づくシグナルが δ –28 付近にブロードなシグナルとして観測された。[33] 錯

[33] (a) ^{1}H NMR spectra of **40b** (400 MHz, C_6D_6, rt): δ –27.93 (br s, 30H, C_5Me_5Ru), 33.48 (br s, 2H, *Ar*),

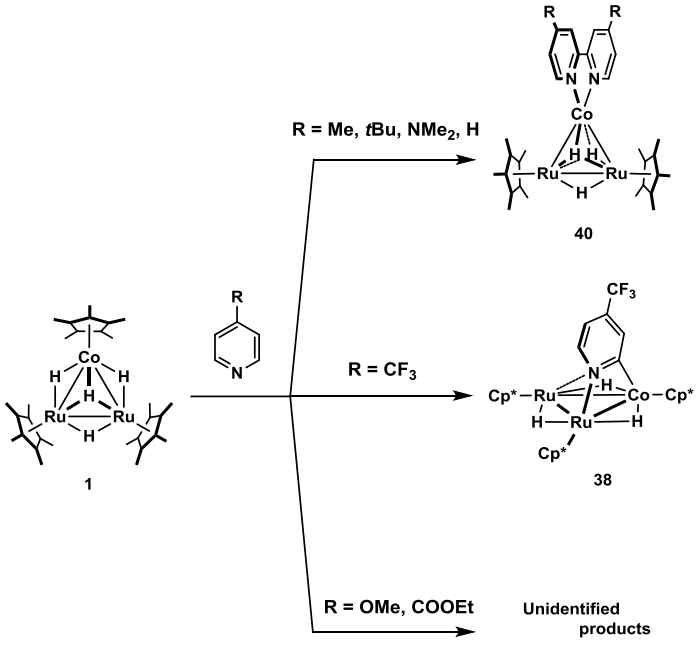
体 **40b**,**c**,**d** の単離はできなかったが、Cp* に由来するシグナルが錯体 **40a** と非常に近い化学シフトに現れたことから、錯体 **40b**,**c**,**d** も 錯体 **40a** と同様の構造を有することが示唆された。

置換基に Me, *t*Bu, NMe_2 を有するピリジンでは触媒的な脱水素カップリング反応が進行し、その反応初期には対応する錯体 **40** が観察されることが明らかとなった。これに対し、無置換のピリジンでは触媒反応が進行しないものの、錯体 **40d** の生成が観察されている。錯体 **40d** は溶解性が悪く、その生成量を正確に定量することはできなかったが、錯体 **1** と過剰量のピリジンを触媒反応条件で加熱すると、錯体 **1** に対して 73% の Cp*Co(bpy) (**34b**)[34] および 50% の Cp^*_2Ru (**35**) が観察された (eq. 5-17)。したがって、錯体 **1** のピリジンとの反応では、触媒的なカップリング反応は進行していないが、化学量論的には 2,2′-ビピリジンが形成していることが示された。



(5-17)

前述したように、錯体 **1** は 4-トリフルオロメチルピリジン、4-メトキシピリジンおよびイソニコチン酸エチルのカップリング反応に対しては触媒活性を示さず、錯体 **40** に相当するシグナルも観察されていない。錯体 **1** と 4-トリフルオロメチルピリジンとの反応では、平行配位型ピリジル錯体 **38** が選択的に生成し、4-メトキシピリジンおよびイソニコチン酸エチルとの反応では、複数の未同定錯体の生成が確認されている (Scheme 5-18)。4-トリフルオロメチルピリジンは N 上の求核性が低いため、2 分子目のピリジンの取り込みが進行しなかったものと思われる。4-メトキシピリジン



Scheme 5-18.　錯体 **1** と 4-位置換ピリジンとの反応性

83.46 (br s, 2H, *Ar*), 117.50 ppm (br s, 2H, *Ar*). (b) ^{1}H NMR spectra of **40c** (400 MHz, C_6D_6, rt): δ –29.31 ppm (br s, 30H, C_5Me_5Ru). (c) ^{1}H NMR spectra of **40d** (400 MHz, C_6D_6, rt): δ –27.11 ppm (br s, 30H, C_5Me_5Ru).

[34] Kaim, W.; Reinhardt, R.; Waldhör, E.; Fiedler, J. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 195.

およびイソニコチン酸エチルとの反応では、置換基の電子的な影響よりも酸素原子の配位性が反応に影響し、メトキシ基またはエステル部位を配向基とするオルトメタル化等の副反応が進行することで、錯体の分解へつながったものと考えられる。

錯体 40a の触媒活性

錯体 **40a** が触媒反応の中間体であることを示すため、単離した錯体 **40a** を用い、種々の 4-位置換ピリジンのカップリング反応を検討した。反応条件および対応する 2,2′-ビピリジン類の収率を Table 5-12 に示す。

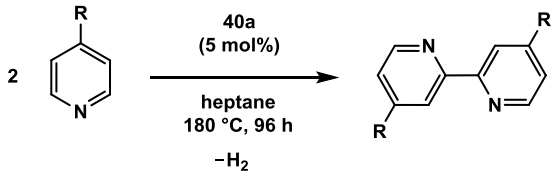
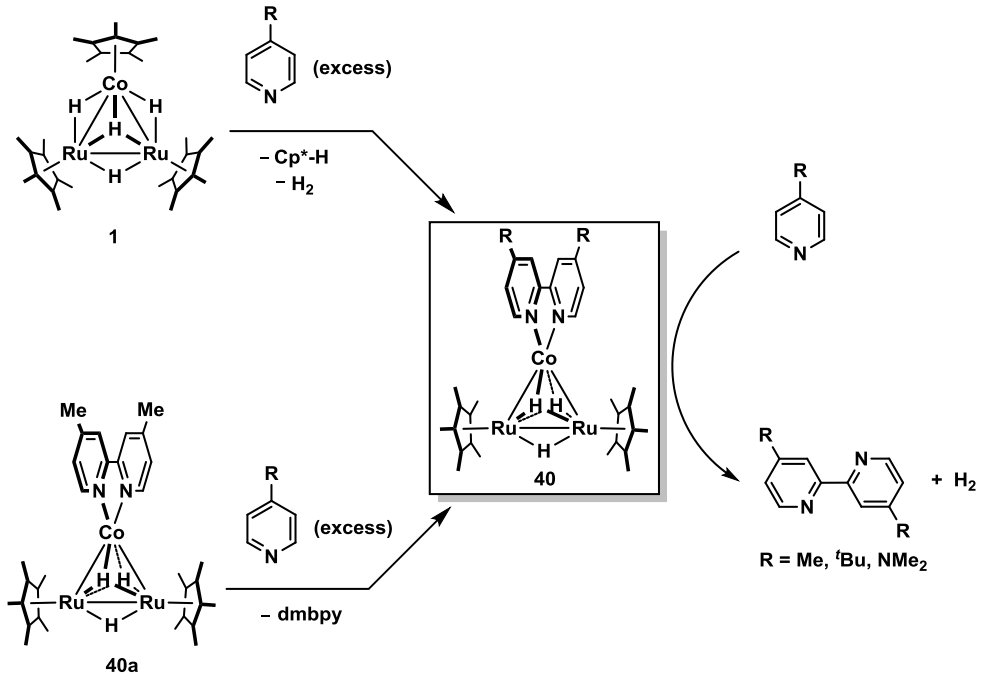


Table 5-12.　錯体 **40a** による 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応

entry	R	temp. [ºC]	yield [%][a]
1	Me	180	79[b]
2	^{t}Bu	180	70
3	NMe_2	140	32
4	H	180	trace

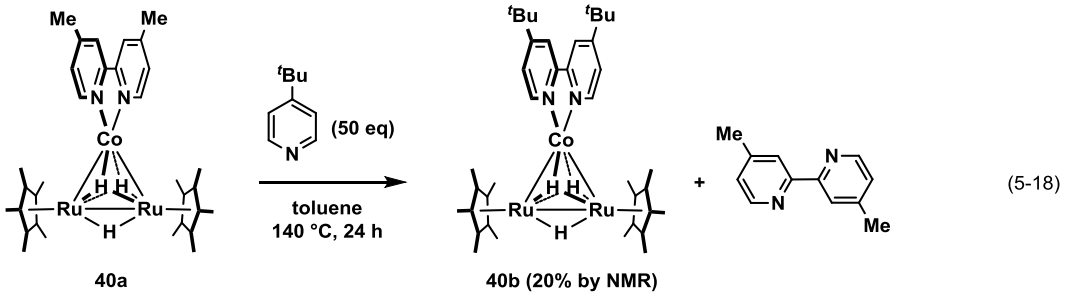
[a] Yield was determined by GC analysis. [b] Yield has been corrected from 84% to 79% because of the presence of the dmbpy in molecule **40a**.

錯体 **40a** は 4-ピコリンのカップリング反応に対して錯体 **1** (87%) と同程度の活性をもつことが明らかとなった (entry 1)。よって、錯体 **40a** はカップリング反応の中間体であることが確認された。さらに、錯体 **40a** の基質適用範囲は錯体 **1** と酷似しており、4-*tert*-ブチルピリジンおよび 4-ジメチルアミノピリジンでも対応する 2,2′-ビピリジン類を与えたが (entries 2 and 3)、ピリジンのカップリング反応はほとんど進行しなかった (entry 4)。これらの結果から、錯体 **40a** による触媒反応でも錯体 **1** を用いたときと同じ活性種が発生しているものと推測される。すなわち、錯体 **40a** の Co に配位したビピリジン配位子は、系中に過剰に存在するピリジンによって置換されるものと考えられる (Scheme 5-19)。



Scheme 5-19.　錯体 **1** および錯体 **40a** による 4-位置換ピリジン類のカップリング反応

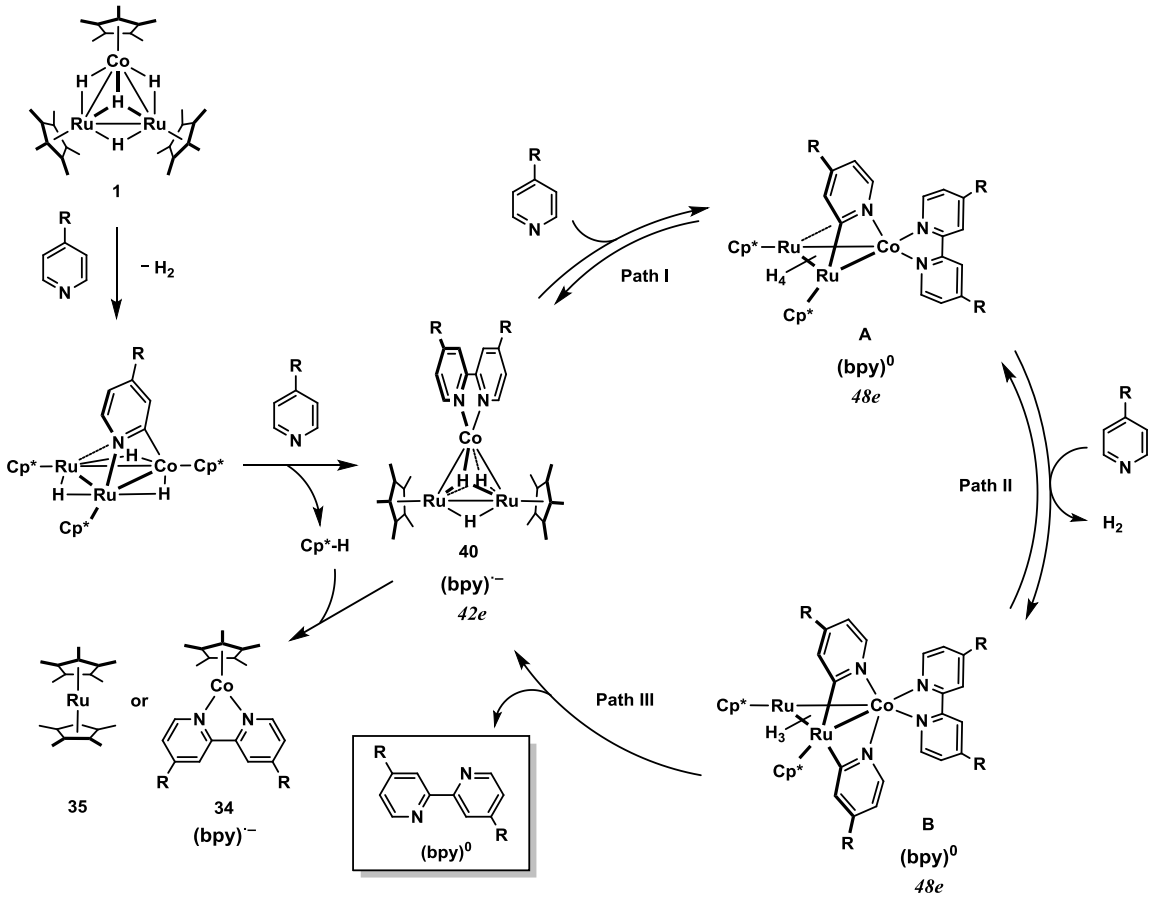
錯体 **40a** の Co に配位した 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの置換反応を調査するため、錯体 **40a** に対して過剰量の 4-*tert*-ブチルピリジンを添加して 140 °C で加熱した。その結果、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの脱離とともに錯体 **40b** が 20% 生成することを確認した (eq. 5-18)。すなわち、錯体 **40a** の Co 上のビピリジン部位は置換活性であることが示された。



(5-18)

推定反応機構

錯体 **1** による 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応では、Co 上に 2,2′-ビピリジンが形成された錯体 **40** が中間体として存在し、錯体 **40** のビピリジン配位子は置換活性であることが示された。これらの知見に基づき、触媒的脱水素カップリング反応のメカニズムを Scheme 5-20 のように推察した。



Scheme 5-20.　錯体 **1** による 4-位置換ピリジン類の脱水素カップリング反応のメカニズム

まず、錯体 **1** がピリジン類と反応し、平行配位型ピリジル錯体を経由して錯体 **40** を与える。錯体 **40** のビピリジン配位子は Co からの 1 電子供与により、モノアニオン性ラジカル $(bpy)^{\cdot-}$ であることがスピン密度解析により明らかとされている。また、錯体 **40** は 42 電子錯体であり、極めて配位不飽和である。そのため、後続の反応は、3 分子目のピリジンの配位と C–H 結合の酸化的付加であることが示唆される (Path I)。3 分子目のピリジンの取り込みにより生成するピリジル錯体 **A** は、配位飽和な 48 電子錯体となる。また、金属中心の酸化数は $[Ru_2Co]^{7+}$ であり、比較的高原子価であることから、ビピリジン配位子への電子移動はないものと推測される。錯体 **A** から 4 分子目のピリジンと脱水素が進行することで、ビスピリジル錯体 **B** が生成するものと考えられる (Path II)。錯体 **B** は錯体 **A** と同じく、金属中心の酸化数は $[Ru_2Co]^{7+}$ であることから、ビピリジン配位子への電子移動はなく、$(bpy)^0$ であるものと思われる。最後に、2 つのピリジル配位子の C–C 結合形成とともに Co 上から 2,2′-ビピリジンが脱離することで、錯体 **40** を再生するものと推測される (Path III)。2,2′-ビピリジンの脱離を伴う Path III は非可逆であり、そのため、生成した 2,2′-ビピリジンによる反応の阻害が観察されなかったものと思われる。

クラスター骨格が分解した錯体 **34, 35** の生成は、錯体 **40** に対してピリジンではなく、Co 上から脱離した Cp*-H が反応することで進行する。特に触媒反応の終盤では、ピリジンの濃度が低下し、分解の経路が優位になるものと推測される。

錯体 **1** と無置換のピリジンとの反応では、量論的な 2,2′-ビピリジンの形成は観察されるものの、触媒的なカップリング反応は進行しない。これは、モノアニオン性のビピリジン配位子 $(bpy)^{\cdot-}$ から中性のビピリジン配位子 $(bpy)^0$ への変換が進行しにくいためだと考えられる。錯体 **40** はモノアニオン性状態のビピリジン配位子 $(bpy)^{\cdot-}$ を有しているが、触媒サイクルではビピリジンの電子状態が $(bpy)^{\cdot-}$ から $(bpy)^0$ に変換されなければ遊離のビピリジンとして脱離できない。電子供与性基を有するビピリジンであれば、LUMO のエネルギー準位が高いため、$(bpy)^{\cdot-}$ から $(bpy)^0$ への変換が円滑に進行して触媒的に 2,2′-ビピリジン類を与えるが、電子供与性基がなければ、モノアニオン性ビピリジン配位子 $(bpy)^{\cdot-}$ をもつ錯体 **40** から中性のビピリジン $(bpy)^0$ をもつ錯体 **A** への変換が進行にくくなり、触媒反応が進行しなかったものと推察される。最終的に、無置換の 2,2′-ビピリジン配位子 $(bpy)^{\cdot-}$ を有する錯体 **40d** は、Cp*-H と反応して、同じくモノアニオン性ビピリジン配位子 $(bpy)^{\cdot-}$ を有する錯体 **34b** に変換されることが明らかとなっている。

Ru_2 型錯体 **4** と比較して錯体 **40** は、Ru_2 骨格に (bpy)Co が導入されているため、反応場が嵩高い。したがって、反応により生成した 2,2′-ビピリジンによる阻害が抑制されたものと思われる。さらに、Co はクラスター反応場で生じた 2,2′-ビピリジン類を円滑に脱離させるサイトとして機能することで、Ru_3 型錯体 **5** と比べて反応速度が向上したものと推測される。

第 5 章では、Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 **1** を触媒として用い、ピリジン類の脱水素カップリング反応に対する触媒活性を評価した。4-ピコリンのカップリング反応では、錯体 **1** を触媒とした場合、87% の収率で 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンを与え、Ru_2Rh 型錯体 **2**, Ru_2Ir 型錯体 **3** および Ru のみを含む錯体 **4**, **5** よりも高活性であることが明らかとされた。さらに、錯体 **1** は 4 位に *tert*-ブチル基、ジメチルアミノ基を有するピリジンに対しても中程度の収率で対応する 2,2′-ビピリジン類を与えた。

錯体 **2**, **3** と 4-ピコリンとの反応では、4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンの収率は低かったが、平行配位型ピリジル錯体 **36**, **37** が得られた。また、錯体 **1** と 4-トリフルオロメチルピリジンとの反応でも平行配位型ピリジル錯体 **38** が得られた。これらのピリジル錯体 **36**–**38** の形成は、錯体 **1** による脱水素カップリング反応の最初のピリジン分子の取り込みに対応している。

錯体 **1** と 4-ピコリンとの反応を触媒条件よりも低温で検討したところ、Co 上に 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが形成された錯体 **40a** が得られた。錯体 **40a** は三重項状態であり、ビピリジン上と Co 上にそれぞれ不対電子をもつことが明らかとなった。また、単離した錯体 **40a** を用いて 4-ピコリンのカップリング反応を検討したところ、錯体 **1** を用いたときと同等の活性が見られたことから、錯体 **40a** は触媒反応の中間体であることが明らかとなった。

第 6 章

総括

第 6 章　総括

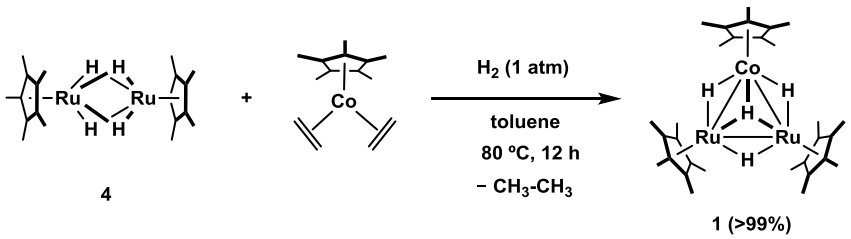
第一周期遷移金属の錯体では、構造、反応性および磁性など対応する第二、第三周期遷移金属の錯体と比較して異なる性質がしばしば観察されている。これらの特徴を錯体の設計指針に適切に取り入れることで、新規な反応性の発現につながるものと期待される。

遷移金属クラスターは、隣接する複数の金属中心による多点配位と金属–金属結合を介した多電子移動により、単核錯体とは異なる様式での基質の活性化が可能となる。所属研究室ではこれまでに、ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成法を確立し、それらがアルカンやベンゼン等の炭化水素化合物に対してユニークな反応性を示すことを明らかとしてきた。しかし、基質と金属との間に複数形成される結合は非常に強固であり、クラスター反応場上で分子変換を達成しても、その特異的な反応性を合成反応へと展開できた例は非常に限られている。ヒドリドクラスターの特徴を活かした触媒反応を開発するためには、分子変換後の基質をクラスター反応場から速やかに脱離させることが重要である。金属と基質との結合を弱め、円滑な基質の脱離を促すため、本研究では金属–配位子間の結合が弱い第一周期遷移金属に着目した。

第 1 章「序論」では、第一周期遷移金属の特徴およびポリヒドリドクラスターの協同的な基質の取り込みについて概説し、高周期遷移金属から成るポリヒドリドクラスターでは基質の脱離が困難であり、これが触媒反応設計の障害になっていることを指摘した。ポリヒドリドクラスターの反応性を活かした触媒反応の開発には、第一周期遷移金属の導入が有効であることを述べ、Ru と Co から成る異種金属錯体の合成および、それを用いた触媒反応の開発を本研究の目的とした。

第 2 章「Ru_2M 型テトラヒドリド錯体 (M = Co, Rh, Ir) の合成および性質」では、Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**1**) の合成法を確立し、Ru と 9 族金属から構成される一連の異種金属錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*M)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**1**, M = Co; **2**, M = Rh; **3**, M = Ir) について、単結晶 X 線構造解析、CV 測定、DFT 計算を用い、それぞれのクラスター反応場の性質について定量的に評価した。

錯体 **1** は Ru_2 型テトラヒドリド錯体と単核 Co ビスエチレン錯体 $Cp^*Co(\eta^2\text{-}CH_2{=}CH_2)_2$ との反応によって、定量的に得られることを見出した (eq. 6-1)。エチレン配位子の脱離を利用する異種金属骨格の形成は、錯体 **2** の合成にも適用でき、既報よりも高い選択性で錯体 **2** が生成することを明らかとした。



(6-1)

9 族金属上の支持配位子を Cp** とした錯体 **1′**, **2′**, **3′** の単結晶 X 線構造解析からは、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、Ru–9 族金属間距離だけでなく Ru–Ru 間距離も系統的に短くなっており、金属コア全体が収縮していることを明らかとした。また、Cp^*_{CEN}–Ru 間の距離は、錯体 **1′** から錯体 **3′** にかけて短くなることから、含まれる Ru は徐々に低原子価になることが示唆された。すなわち、錯体 **1** から錯体 **3** にいくにしたがい、(Ru^{III}, Ru^{III}, M^{I}) から (Ru^{II}, Ru^{II}, M^{III}) (M = Co, Rh, Ir) の電荷の分布に近くなるものと推察された (Figure 6-1)。

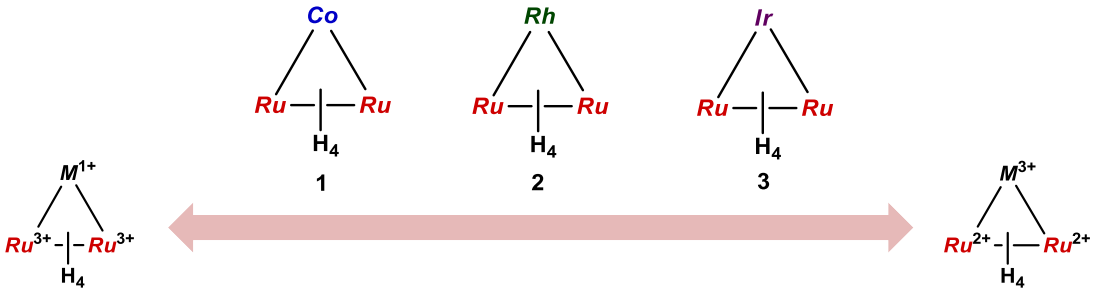
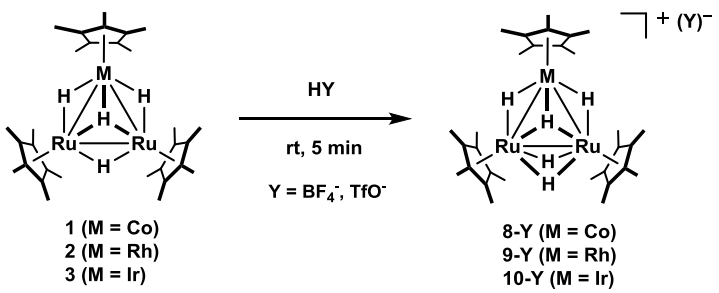


Figure 6-1.　錯体 **1, 2, 3** の金属コアの電荷分布

錯体 **1, 2, 3** の CV 測定では $Ru_2M^{0/+1}$ の電位は含まれる 9 族金属の種類に依存せず、ほぼ一定であったが、$Ru_2M^{-1/0}$ の電位は含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、高電位側にシフトする様子がみられた。この傾向は DFT 計算により求めた錯体 **1**, **2**, **3** の HOMO, LUMO のエネルギー準位の傾向と一致していた。

錯体 **1, 2, 3** にプロトン酸を加えると、モノカチオン性錯体 **8, 9, 10** が得られた (eq. 6-2)。錯体 **8, 9, 10** の温度可変 ^{1}H NMR からは、ヒドリド配位子のモビリティーが中性錯体 **1, 2, 3** に比べて劇的に向上していることが明らかとなった。また、Co を含む錯体 **8-BF$_4$** ではスピン異性体、すなわち、常磁性種との平衡が観察された。これは、軌道の分裂が小さく高スピン状態になりやすい第一周期遷移金属の特徴であると思われる。



(6-2)

錯体 **8**, **9**, **10** の DFT 計算からは、eq. 6-2 に示したヒドリド配位子の架橋位置 **B** の他に **E** も安定であることが示された (Figure 6-2)。さらに、Ir を含む錯体 **10** では、Ir 周りにヒドリド配位子が多く配位した **A**, **D** も安定構造として得られた。この結果は、高周期の遷移金属の方が高原子価になりやすい性質を反映しているものと推測される。

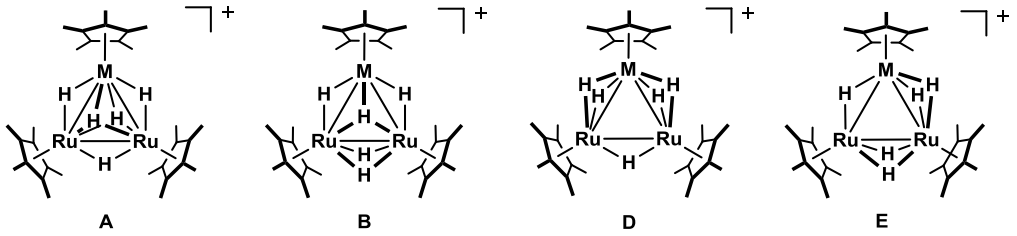
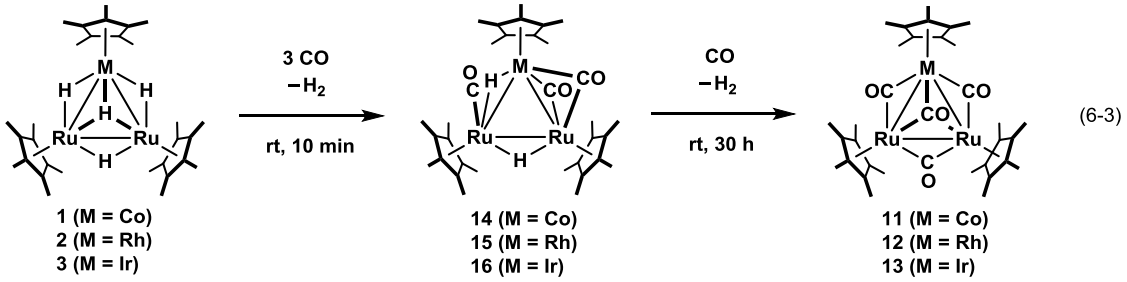


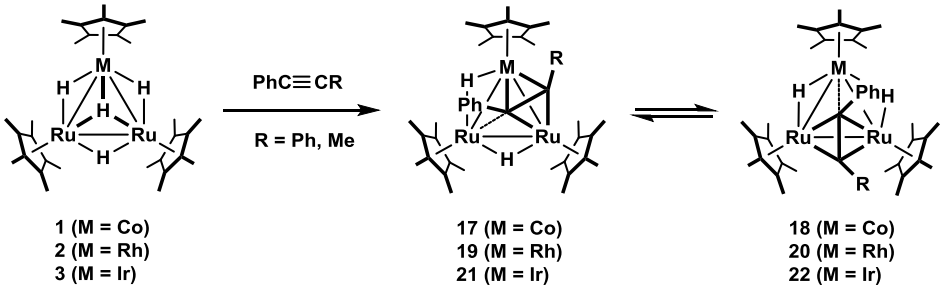
Figure 6-2.　錯体 **8**, **9**, **10** のヒドリド配位子の架橋位置 (M = Co, Rh, Ir)

錯体 **1**, **2**, **3** と一酸化炭素との反応では、トリカルボニルジヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*M)(\mu\text{-}H)_2(\mu\text{-}CO)_3$ (**14**, M = Co; **15**, M = Rh; **16**, M = Ir) を経由して、テトラカルボニル錯体 $(Cp^*Ru)_2(Cp^*M)(\mu\text{-}CO)(\mu_3\text{-}CO)$ (**11**, M = Co; **12**, M = Rh; **13**, M = Ir) が得られた (eq. 6-3)。錯体 **11**, **12**, **13** では、含まれる 9 族金属の原子半径の違いに基づくカルボニル配位子の架橋様式の変化は観察されなかったが、金属間距離および金属とカルボニル配位子との結合距離の変化がみられた。



(6-3)

第 3 章「Ru_2M 型テトラヒドリド錯体と内部アルキンとの反応」では、錯体 **1**, **2**, **3** と内部アルキンとの反応を検討し、それぞれ対応する垂直配位型アルキン錯体を得た (eq. 6-4)。Co, Rh を含む錯体ではアルキン配位子が Ru–9 族金属間に架橋した異性体 **17**, **19** が安定であったが、Ir を含む錯体では Ru–Ru 間に架橋した異性体 **22** が安定であることを明らかとした。



(6-4)

垂直配位型アルキン錯体の生成機構に関する知見を得るため、錯体 **1** と 1-フェニル-1-プロピンとの反応を ^{1}H NMR により追跡した。その結果、垂直配位型アルキン錯体 **17b**, **18b** の生成に伴い、水素分子の脱離だけでなく 1-フェニル-1-プロピンの水素化が観察された。また、錯体 **1** とジフェニルアセチレンとの反応では垂直配位型アルキン錯体 **17a**, **18a** に加えて、アルキンの C≡C 結合の切断が進行し、ビスベンジリジン錯体 **23** を与えた。

温度可変 ^{1}H NMR 測定からは、アルキン配位子の内側の置換基と外側の置換基が交換しながら三核コアのエッジを移動する *switchback motion* が観測され、この動的挙動によって錯体 **17**, **19** と錯体 **18**, **20** が異性化していることを明らかとした。一方、Ir を含む錯体 **22a** では、アルキン配位子が Ru–Ir 間に架橋した異性体の存在は確認できなかったが、温度可変 ^{1}H NMR 測定によってその平衡の存在について明らかにすることができた。

異性体間の安定性に関する知見を得るため、錯体 **17**–**22** の DFT 計算を行った。その結果、金属中心とアルキン配位子との結合には特筆すべき差がみられなかったものの、含まれる 9 族金属の種類によってヒドリド配位子の架橋位置が変化することを明らかとした (Figure 6-3)。高原子価になりやすい Ir では、ヒドリド配位子との結合を多くもつ C の構造が安定であるのに対して、電気陰性度が大きな第一周期遷移金属の Co では低原子価状態をとりやすいため、A の構造が安定になるものと推測される。すなわち、ヒドリド配位子の位置がアルキンの架橋位置に大きな影響を及ぼしていることがうかがえた。

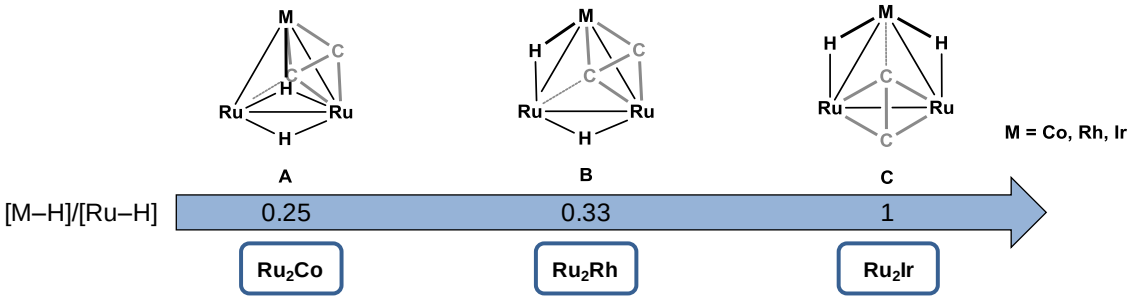
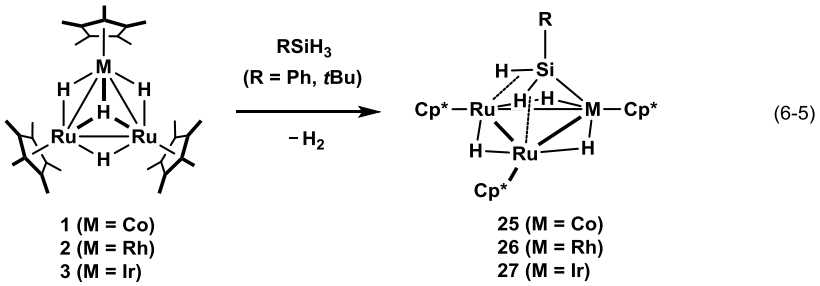


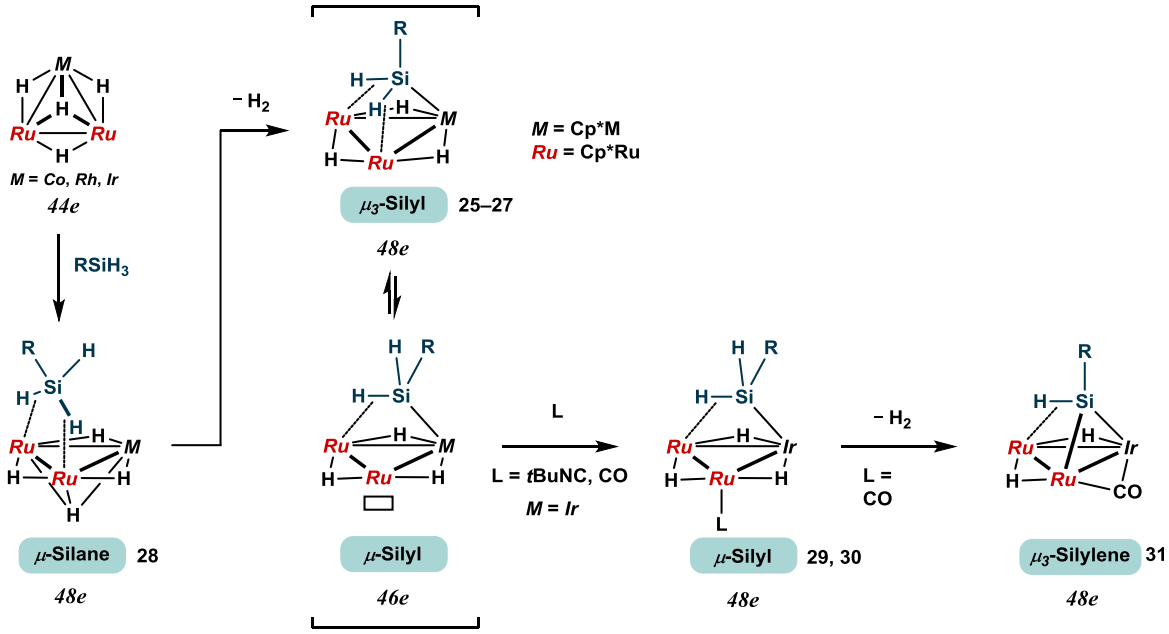
Figure 6-3.　垂直配位型アルキン錯体の構造と 9 族金属周りのヒドリド配位子の割合

第 4 章「Ru_2M 型テトラヒドリド錯体とヒドロシランとの反応」では、錯体 **1**, **2**, **3** とヒドロシランとの反応を検討した。一級シランとの反応では、脱水素を伴いながら、三重架橋シリル錯体 **25**, **26**, **27** が得られた (eq. 6-5)。また、錯体 **3** と *tert*-ブチルシランとの反応では、中間体として架橋シラン錯体 **28** が得られた。錯体 **25**, **26**, **27** では Si は 9 族金属と σ 結合するとともに Ru と 3c-2e 相互作用しており、新規なケイ素の架橋様式が明らかとなった。錯体 **25**, **26**, **27** の赤外吸収スペクトルでは、ν(Ru–H–Si) に由来するブロードな吸収が 1850–1700 cm^{-1} にかけて観察された。錯体 **27** > **26** > **25** の順序で ν(Ru–H–Si) の高波数シフトが観察されたことから、含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがい、Ru から Si–H 結合への逆供与が弱くなることが示された。また、錯体 **25**, **26**, **27** のヒドリド配位子と Ru–H–Si 部位との間にはサイト交換がみられ、これらはシラン錯体を経由して進行していることが推測された。



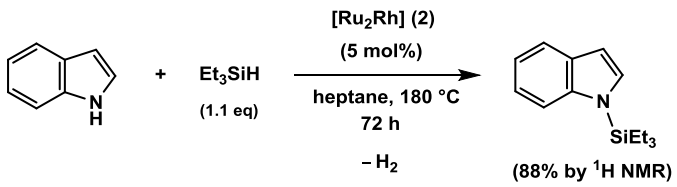
(6-5)

三重架橋シリル錯体 **25**, **26**, **27** は配位飽和な 48 電子錯体であるが、η^2-Si–H は容易に解離し、配位不飽和座を形成できることが明らかとなった。錯体 **25**, **26**, **27** と重水素との反応では、室温で重水素の取り込みが進行し、ヒドリド配位子および Ru–H–Si 部位の H/D 交換反応が観察された。また、Ir を含む錯体 **27a** と *tert*-ブチルイソシアニドおよび一酸化炭素との反応では、架橋シリル錯体 **29**, **30** および三重架橋シリレン錯体 **31** が得られた (Scheme 6-1)。一連のケイ素配位子の変換反応は、シランと同族化合物であるアルカンとの反応のモデルとみなすことができる。



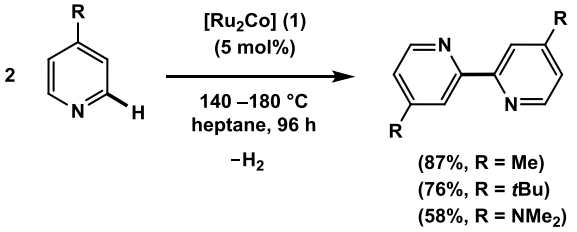
Scheme 6-1.　Ru_2M (M = Co, Rh, Ir) 型テトラヒドリド錯体と一級シランとの反応

錯体 **1**, **2**, **3** と三級シランとの反応では、シリル錯体の生成は観察されなかったが、可逆的な Si–H 結合の切断・形成が進行していることを明らかとした。この反応性を触媒的なシリル化反応へと展開すべく、錯体 **1** の共存下でトリエチルシランと種々の基質との反応を検討したところ、インドールの *N*-シリル化反応が進行することを見出した。詳細な検討の結果、触媒活性種は Ru_2Co 骨格の分解により生じる単核の Co 種であることが推察されたが、Rh を含む錯体 **2** ではクラスター骨格を保持しながらインドールの *N*-シリル化反応が進行しているものと推察された (eq. 6-6)。



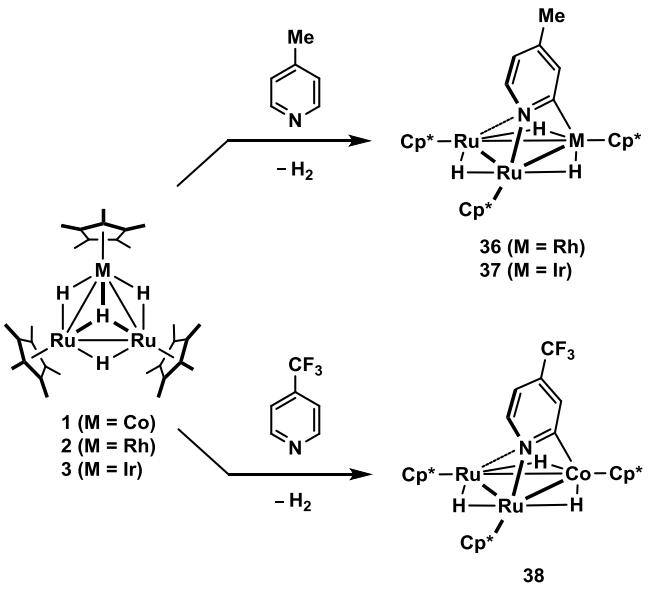
(6-6)

第 5 章「Ru_2Co 型テトラヒドリド錯体による 4-位置換ピリジンの脱水素カップリング反応」では、一連の 9 族金属を含む Ru_2M 型テトラヒドリド錯体 **1, 2, 3** を用いてピリジン類の触媒的脱水素カップリング反応を検討した。4-ピコリンのカップリング反応では、錯体 **1** を触媒とした場合、87% の収率で 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが得られたが、同じく 9 族金属を含む錯体 **2, 3** では、それぞれ 16%, *trace* と収率が著しく減少した。また、Ru のみを含む二核および三核錯体 **4, 5** を触媒とした場合は、それぞれ収率は 53%, 48% であった。クラスター反応場への Co の導入により、生成した 2,2′-ビピリジン類による反応の阻害が抑制されることに加えて、錯体 **5** と比較して反応速度が向上することを明らかとした。また、錯体 **1** は 4-*tert*-ブチルピリジンおよび 4-ジメチルアミノピリジンのカップリング反応においても中程度の収率で対応する 2,2′-ビピリジン類を与えた (eq. 6-7)。



(6-7)

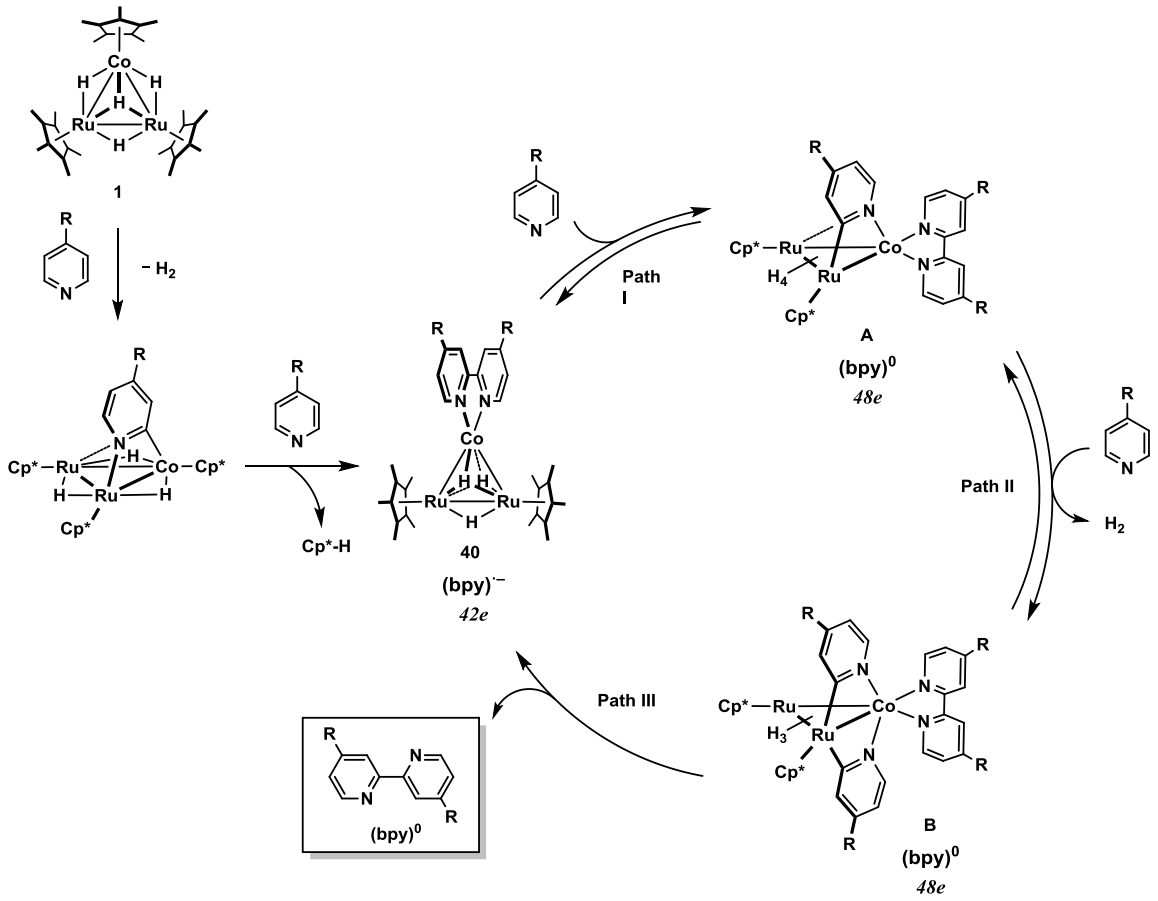
錯体 **2, 3** の触媒活性は低かったものの、4-ピコリンとの反応では平行配位型ピリジル錯体 **36, 37** が得られた。また、錯体 **1** と 4-トリフルオロメチルピリジンとの反応でも、カップリング反応はまったく進行せず、代わりに平行配位型ピリジル錯体 **38** が生成した。これらの錯体 **36, 37, 38** の形成は、錯体 **1** による脱水素カップリング反応の最初のピリジン分子の取り込みに対応している (Scheme 6-2)。



Scheme 6-2.　錯体 **1, 2, 3** とピリジン類の量論反法

錯体 **1** と 4-ピコリンとの反応を触媒条件よりも低温で検討したところ、Co 上に 4,4′-ジメチル-2,2′-ビピリジンが形成された錯体 **40a** が得られた。錯体 **40a** は三重項状態であり、ビピリジン上と Co 上にそれぞれ不対電子をもつことが明らかとなった。単離した錯体 **40a** は錯体 **1** と同等の触媒活性を示したことから、触媒反応の中間体であることが示された。ピリジル錯体 **36, 37,**

38 および錯体 **40a** を踏まえて、推定反応機構を Scheme 6-3 に示した。Co はクラスター反応場で生じた 2,2′-ビピリジン類を円滑に脱離させるサイトとして機能しているものと推測された。



Scheme 6-3.　錯体 **1** による 4-位置換ピリジン類の脱水素カップリング反応のメカニズム

クラスター反応場に Co を導入したことにより、対応する Rh, Ir を含むクラスターよりも三核反応場のサイズが小さくなるだけでなく、錯体 **1**, **2**, **3** ではクラスターを構成している Ru_2M 骨格 (M = Co, Rh, Ir) の電荷の分布にも違いがみられた。これは第一周期遷移金属の電気陰性度の大きさが影響したものと考えられる。また、第一周期遷移金属では対応する第二、第三周期遷移金属と比較して金属–配位子間の結合が弱くなる。この性質が反映され、三核反応場上でヒドリド配位子、アルキン配位子、シリル配位子等の動的挙動は含まれる 9 族金属の周期が上にいくにしたがって速くなる傾向がみられた。第 5 章で示した 4-位置換ピリジン類のカップリング反応においても Co と 2,2′-ビピリジン配位子との結合の弱さが、触媒活性の向上に重要な役割を担っているものと考えられる。さらに、触媒反応の中間体である錯体 **40** の安定化には、第一周期遷移金属の常磁性錯体を与えやすい性質が現れたものと推測される。

実験の部

Experimental Section

General Procedures.

All manipulations for air- and moisture-sensitive compounds were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or in a glove box filled with nitrogen. Dehydrated toluene, benzene, THF, pentane, hexane, heptane, acetone, diethyl ether, and methanol used in this study were purchased from Kanto Chemicals and stored under an argon atmosphere. Octane, decane, diglyme, 1,4-dioxane, *m*-xylene, mesitylene, benzene-d_6, toluene-d_8, and tetrahydrofuran-d_8 were dried over sodiumbenzophenone ketyl and stored under an argon atmosphere. Acetone-d_6, methanol-d_4, octane-d_{12}, pyridine-d_5, and chloroform-d_1 were dried over MS-4A and stored under an argon atmosphere. *t*BuSiH_3 was prepared by the reduction of *t*BuSiCl_3 purchased from Aldrich Chemicals with LiAlH_4. Triethylsilane, pyridine, 2-picoline, 3-picoline, 4-picoline, 4-*tert*-butylpryridine, and 4-(trifluoromethyl)pyridine were distilled from CaH_2 and dried over MS-4A and stored under an argon atmosphere. 4-Methoxypyridine and ethyl isonicotinate were dried over MS-4A and stored under an argon atmosphere. 4-Dimethylaminopyridine was purified by sublimation and stored in the glove box. Other materials used in this research were used as purchased. $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (**3**),[1] $(Cp^*Ru)_2(\mu\text{-}H)_4$ (**4**),[2] and $(Cp^*Ru)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)_2$ (**5**)[3] were prepared according to the previously published method. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on Varian INOVA 400 and Varian 400-MR Fourier transform spectrometers. ^1H NMR spectra were referenced to tetramethylsilane an an internal standard. ^{13}C NMR spectra were referenced to the naturally abundant carbon signal of the employed solvent. ^{29}Si NMR spectra were recorded on Varian 400-MR with tetramethylsilane as an external standard under proton-decoupled conditions. The IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-4200 spectrophotometer. Elemental analyses were performed on a Perkin-Elmer 2400II series CHN analyzer. GC spectra were obtained by means of Shimazu GC-2010 using TC-1 column. ESI-MS spectra were recorded on a JEOL JMS-T100CS spectrometer.

X-ray Diffraction Studies.

Single crystals suitable for the X-ray analyses were obtained from the preparations described above and mounted on nylon Cryoloops with Paratone-N (Hampton Research Corp.). Diffraction experiments were performed on a Rigaku R-AXIS RAPID imaging plate diffractomater with graphite-monochromated Mo Kα radiation (λ = 0.71069 Å). Cell refinement and data reduction were performed using the PROCESS-AUTO program.[4] Intensity data were corrected for Lorentz–polarization effects and empirical absorption. The structures were solved by the direct method using the SHELXS-97 program and refined by the SHELX-97 program.[5] All non-hydrogen atoms

[1] Shima, T.; Sugimura, Y. *Organometallics* **2009**, *28*, 871.
[2] Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2243.
[3] Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67.
[4] PROCESS, Automatic Data Acquisition and Processing Package for a Rigaku AFC
[5] (a) Sheldrick, G. M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Detemination;* University of Göttingen:

were found by the difference Fourier synthesis. The refinement was carried out by the least-squares methods based on F^2 with all measured reflections. Details of crystal data and results of the analyses are listed in Table S1.

Electrochemical Studies.

Cyclic voltammograms were performed using a BAS CV-50W voltammetric analyzer at ambient temperature. The working electrode was platinum, and the counter electrode was a platinum wire. The reference electrode was a silver wire housed in a glass tube sealed with a porous Vycor tip and filled with a 0.1 M solution of $AgNO_3$ in acetonitrile. The concentration of each sample was prepared about 1.0 mM. The data obtained as relative to ferrocene, which was measured under the same conditions as the same time. [N*n*Bu$_4$][PF$_6$] (TBAPF$_6$) was recrystallized from THF solution, dried under vacuum, and stored under an argon atmosphere.

Chapter 2

Preparation of (Cp*Co)$_2$(μ-Cl)$_2$.[6]

A 100 mL Schlenk tube was charged with 3.41 g of $CoCl_2$ (26.3 mmol) and 3.21 g of Cp*Li (22.6 mmol). THF (65 mL) was then added to the tube at 0 °C. The reaction mixture was warmed up to ambient temperature and stirred for 2 h. Removal of the solvent under reduced pressure gave brown residual solid. The residue was extracted with pentane/toluene = 2/1 and filtered by using a swivel fritted filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure gave 4.17 g of (Cp*Co)$_2$(μ-Cl)$_2$ as a brown solid (9.08 mmol, 80%). The ethyl-tetramethyl cyclopentadiene analogue, (Cp**Co)$_2$(μ-Cl)$_2$, was prepared similarly in a 76% yield using Cp**Li instead of Cp*Li.

(Cp*Co)$_2$(μ-Cl)$_2$: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 38.25 ppm (br s, 30H, C$_5$*Me*$_5$).

(Cp Co)$_2$(μ-Cl)$_2$**: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 4.26 (br s, 3H, C*H*$_3$CH$_2$-), 22.92 (br s, 6H, C$_5$Et*Me*$_4$), 30.78 (br s, 2H, CH$_3$C*H*$_2$-), 46.75 ppm (br s, 6H, C$_5$Et*Me*$_4$).

Preparation of Cp*Co(η^2-CH$_2$=CH$_2$)$_2$.[7]

A 100 mL Schlenk tube was charged with 573 mg of (Cp*Co)$_2$(μ-Cl)$_2$ (1.23 mmol) and 176 mg of potassium metal (4.49 mmol). After the Schlenk tube was evacuated, ethylene gas was introduced to the tube. THF (20 mL) was then added, and the reaction mixture was stirred for 2 h at ambient temperature. Removal of the solvent under reduced pressure gave dark yellow residual solid. The residue was extracted with toluene and filtered through Celite and alumina to remove insoluble salts. Following removal of the solvent under reduced pressure gave 488 mg of Cp*Co(η^2-CH$_2$=CH$_2$)$_2$ as a yellow solid (1.95 mmol, 78%). The ethyl-tetramethyl cyclopentadiene analogue,

---

Göttingen, Germany, 1997. (b) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.

[6] (a) Halbert, T. R.; Leonowicz, M, E.;Maydonovich, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5101. (b) Kölle, U.; Fuss, B.; Belting, M.; Raabe, E. *Organometallics* **1986**, *5*, 980.

[7] (a)Beevor, R. G.; Frith, S. A.; Spencer, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C25. (b) Köelle, U.; Khouzami, F.; Fuss, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 131.

Cp**Co(η^2-CH_2=CH_2)$_2$, was prepared similarly in a 51% yield using (Cp**Co)$_2$(μ-Cl)$_2$ instead of (Cp*Co)$_2$(μ-Cl)$_2$.

Cp*Co(η^2-CH_2=CH_2)$_2$: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 1.01 (m, 4H, CH_2=CH_2), 1.42 (s, 15H, C_5Me_5), 1.70 ppm (m, 4H, CH_2=CH_2).

(Cp Co)$_2$(η^2-CH_2=CH_2)$_2$**: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 0.92 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, CH_3CH$_2$-), 0.97 (m, 4H, CH_2=CH_2), 1.38 (s, 6H, C_5EtMe_4), 1.46 (s, 6H, C_5EtMe_4), 1.74 (m, 4H, CH_2=CH_2), 2.03 ppm (q, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_3CH_2-).

Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Co)(μ-H)$_3$(μ_3-H) (1).

A 50 mL Schlenk tube equipped with a rubber balloon filled with H_2 was charged with 0.896 g of (Cp*Ru)$_2$(μ-H)$_4$ (1.88 mmol), 0.479 g of Cp*Co(η^2-CH_2=CH_2)$_2$ (1.91 mmol), and toluene (45 mL). The mixture was then cooled to –78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, H_2 was introduced to the tube. The resulting mixture was stirred at 80 °C for 12 h. Removal of the solvent under reduced pressure gave black residual solid. The residue was extracted with toluene and filtered through a glass filter (G4) to remove insoluble material. Following removal of the solvent under reduced pressure gave 1.27 g of **1** as a black solid (1.88 mmol, >99%). The ethyl-tetramethyl cyclopentadiene analogue, (Cp*Ru)$_2$(Cp**Co)(μ-H)$_3$(μ_3-H) (**1′**), was prepared similarly in a 93% yield using Cp**Co(η^2-CH_2=CH_2)$_2$ instead of Cp*Co(η^2-CH_2=CH_2)$_2$.

1: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ –13.15 (s, 4H, μ-*H*), 1.75 (s, 15H, C_5Me_5Co), 2.02 ppm (s, 30H, C_5Me_5Ru). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8/toluene-d_8 = 5/1, –120 °C): δ –30.49 (br s, 1H, μ_3-*H*), –10.90 (br s, 1H, Ru–*H*–Ru), –6.12 (br s, 2H, Ru–*H*–Co), 1.76 (s, 15H, C_5Me_5Co), 1.96 ppm (s, 30H, C_5Me_5Ru). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 11.8 (q, J_{CH} = 126 Hz, C_5Me_5Co), 13.5 (q, J_{CH} = 126 Hz, C_5Me_5Ru), 84.9 (s, C_5Me$_5$Ru), 90.1 ppm (s, C_5Me$_5$Co). Anal. Calcd for $C_{30}H_{49}$Co Ru$_2$: C, 53.72; H, 7.36. Found: C, 53.37; H, 7.70.

1′: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −13.09 (s, 4H, μ-*H*), 0.96 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, CH_3CH$_2$-), 1.73 (s, 6H, C_5Me_4EtCo), 1.85 (s, 6H, C_5Me_4EtCo), 2.02 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 2.43 ppm (q, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_3CH_2-). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 11.7 (q, J_{CH} = 127 Hz, C_5Me_4EtCo), 11.8 (q, J_{CH} = 127 Hz, C_5Me_4EtCo), 13.5 (q, J_{CH} = 126 Hz, C_5Me_5Ru), 14.4 (q, J_{CH} = 126 Hz, *C*H$_3$CH$_2$-), 20.1 (t, J_{CH} = 123 Hz, CH$_3$*C*H$_2$-), 84.9 (s, C_5Me$_5$Ru), 89.9 (s, C_5Me$_4$EtCo), 90.5 (s, C_5Me$_4$EtCo), 95.3 ppm (s, C_5Me$_4$EtCo).

Preparation of Cp*Rh(η^2-CH_2=CH_2)$_2$.[8]

A 100 mL Schlenk tube was charged with 598 mg of (Cp*RhCl)$_2$(μ-Cl)$_2$ (0.967 mmol), 647 mg of zinc powder (9.89 mmol), and THF (25 mL). After the Schlenk tube was evacuated, ethylene gas was introduced to the tube. The reaction mixture was stirred for 2 h at 65 °C. Removal of the solvent under reduced pressure gave dark yellow residual solid. The residue was extracted with toluene and filtered through Celite and alumina to remove insoluble salts. Following removal of the solvent under reduced

[8] Moseley, K.; Kang, J. W.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2875.

pressure gave 428 mg of Cp*Rh(η^2-CH_2=CH_2)$_2$ as a pale yellow solid (1.45 mmol, 75%).

Cp*Rh(η^2-CH_2=CH_2)$_2$: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 1.52 (m, 4H, CH_2=CH_2), 1.58 (s, 15H, C_5Me_5), 1.97 ppm (m, 4H, CH_2=CH_2).

Preparation of Cp*Rh(η^2-CH_2=CHSiMe_3)$_2$.[9]

A 100 mL Schlenk tube was charged with 0.830 g of (Cp*RhCl)$_2$(μ-Cl)$_2$ (1.34 mmol) and 1.037 mg of zinc powder (15.9 mmol). H_2C=CHSiMe_3 (2.0 mL, 13.8 mmol) and THF (13 mL) were added to the tube. The reaction mixture was stirred for 20 h at ambient temperature. Removal of the solvent under reduced pressure gave dark orange residual solid. The residue was extracted with toluene and filtered through Celite and alumina to remove insoluble salts. Following removal of the solvent under reduced pressure gave 0.960 mg of Cp*Rh(η^2-CH_2=CHSiMe_3)$_2$ as an orange solid (2.19 mmol, 82%). The ethyl-tetramethyl cyclopentadiene analogue, Cp**Rh(η^2-CH_2=CHSiMe_3)$_2$, was prepared similarly in a 81% yield using (Cp**RhCl)$_2$(μ-Cl)$_2$ instead of (Cp*RhCl)$_2$(μ-Cl)$_2$.

Cp*Rh(η^2-CH_2=CHSiMe_3)$_2$: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 0.28 (s, 18H, SiMe_3), 1.24 (m, 2H, CH_2=CHSiMe_3), 1.50, (m, 2H, CH_2=CHSiMe_3), 1.51 (s, 15H, C_5Me_5), 2.31 ppm (dd, J_{HH} = 11.6, 2.8 Hz, 2H, CH_2=C*H*SiMe_3).

CpRh(η^2-CH_2=CHSiMe_3)$_2$**: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 0.29 (s, 18H, SiMe_3), 0.87 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, C$H_3$$CH_2$-),1.27 (m, 2H, C$H_2$=CHSi$Me_3$), 1.47, (m, 2H, C$H_2$=CHSi$Me_3$), 1.52-1.53 (m, 12H, C_5EtMe_4), 2.03 (q, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_3CH_2-), 2.34 ppm (dd, J_{HH} = 11.2, 2.4 Hz, 2H, CH_2=C*H*SiMe_3).

Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Rh)(μ-H)$_3$(μ_3-H) (2).

A 50 mL Schlenk tube equipped with a rubber balloon filled with H_2 was charged with 116.4 mg of (Cp*Ru)$_2$(μ-H)$_4$ (0.244 mmol), 161.7 mg of Cp*Rh(η^2-CH_2=CHSiMe_3)$_2$ (0.369 mmol), and toluene (10 mL). The mixture was then cooled to –78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, H_2 was introduced to the tube. The resulting mixture was stirred at 100 °C for 4 h. After the solvent was removed under reduced pressure, the black residual solid was dissolved in toluene and purified by column chromatography on alumina with mixture of toluene and THF (20/1) as an eluent. Removal of the solvent under reduced pressure gave 80.9 mg of **2** as a black solid (0.113 mmol, 46%). The ethyl-tetramethyl cyclopentadiene analogue, (Cp*Ru)$_2$(Cp**Rh)(μ-H)$_3$(μ_3-H) (**2´**), was prepared similarly in a 41% yield using Cp**Rh(η^2-CH_2=CHSiMe_3)$_2$ instead of Cp*Rh(η^2-CH_2=CHSiMe_3)$_2$.

2: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ –11.98 (d, J_{RhH} = 26.8 Hz, 4H, μ-*H*), 1.79 (s, 15H, C_5Me_5Rh), 2.02 ppm (s, 30H, C_5Me_5Ru).

2´: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −11.93 (d, J_{RhH} = 26.8 Hz, 4H, μ-*H*), 0.95 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, C$H_3$$CH_2$-), 1.77 (s, 6H, C_5Me_4EtRh), 1.89 (s, 6H, C_5Me_4EtRh), 2.02 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 2.33 ppm (q, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH_3CH_2-).

[9] (a) Lenges, C. P.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4385. (b) Lenges, C. P.; Brookhart, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3533.

Reaction of 1 with HBF_4; Preparation of [(Cp*Ru)$_2$(Cp*Co)(μ-H)$_4$(μ_3-H)](BF$_4$) (8-BF$_4$).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 42.7 mg of **1** (0.0637 mmol) and diethyl ether (15 mL). HBF_4-diethyl ether complex (10 μL, 0.073 mmol) was then added with vigorous stirring at ambient temperature. After 5 min of stirring, the dark red precipitate was formed and washed five times with 3 mL of diethyl ether. The residual solid was dried under reduced pressure, and 48.1 mg of **8-BF$_4$** was obtained as a dark red solid (0.0634 mmol, > 99%). The ethyl-tetramethyl cyclopentadiene analogue, [(Cp*Ru)$_2$(Cp**Co)(μ-H)$_4$(μ_3-H)] (BF$_4$) (**8′-BF$_4$**), was prepared similarly in a 98% yield using **1′** instead of **1**.

8-BF$_4$: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, rt): δ –11.20 (s, 5H, μ-*H*), 1.71 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Co), 2.05 ppm (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru). ^{13}C NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 11.4 (q, J_{CH} = 128 Hz, C$_5$*Me*$_5$Co), 12.3 (q, J_{CH} = 127 Hz, C$_5$*Me*$_5$Ru), 95.3 (s, *C*$_5$Me$_5$Ru), 95.8 ppm (s, *C*$_5$Me$_5$Co).

8′-BF$_4$: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, rt): δ –11.16 (s, 5H, μ-*H*), 0.98 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, C*H*$_3$CH$_2$-), 1.71 (s, 6H, C$_5$*Me*$_4$EtCo), 1.78 (s, 6H, C$_5$*Me*$_4$EtCo), 2.05 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 2.40 ppm (q, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH$_3$C*H*$_2$-). ^{13}C NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 11.0 (q, J_{CH} = 128 Hz, C$_5$*Me*$_4$EtCo), 11.4 (q, J_{CH} = 128 Hz, C$_5$*Me*$_4$EtCo), 12.3 (q, J_{CH} = 128 Hz, C$_5$*Me*$_5$Ru), 13.4 (q, J_{CH} = 133 Hz, *C*H$_3$CH$_2$-), 20.0 (t, J_{CH} = 128 Hz, CH$_3$*C*H$_2$-), 94.5 (s, *C*$_5$EtMe$_4$Co), 95.8 (s, *C*$_5$Me$_5$Ru), 96.4 (s, *C*$_5$Me$_4$EtCo), 100.2 ppm (s, *C*$_5$Me$_4$EtCo).

Reaction of 1 with TfOH; Preparation of [(Cp*Ru)$_2$(Cp*Co)(μ-H)$_4$(μ_3-H)](TfO) (8-TfO).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 17.4 mg of **1** (0.0259 mmol), pentane (2 mL), and diethyl ether (2 mL). TfOH (0.024 mmol in 0.22 mL of diethyl ether) was then added with vigorous stirring at ambient temperature. After 5 min of stirring, the dark red precipitate was formed and washed four times with 2 mL of pentane. The residual solid was dried under reduced pressure, and 16.6 mg of **8-TfO** was obtained as a dark red solid (0.0202 mmol, 82%). The ethyl-tetramethyl cyclopentadiene analogue, [(Cp*Ru)$_2$(Cp**Co)(μ-H)$_4$(μ_3-H)] (TfO) (**8′-TfO**), was prepared similarly in a 86% yield using **1′** instead of **1**.

8-TfO: ^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6, rt): δ –11.18 (s, 5H, μ-*H*), 1.76 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Co), 2.09 ppm (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru).

8′-TfO: ^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6, rt): δ –11.14 (s, 5H, μ-*H*), 0.99 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, C*H*$_3$CH$_2$-), 1.75 (s, 6H, C$_5$*Me*$_4$EtCo), 1.83 (s, 6H, C$_5$*Me*$_4$EtCo), 2.09 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 2.45 ppm (q, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH$_3$C*H*$_2$-).

Reaction of 2 with HBF_4; Preparation of [(Cp*Ru)$_2$(Cp*Rh)(μ-H)$_4$(μ_3-H)](BF$_4$) (9-BF$_4$).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 20.6 mg of **2** (0.0288 mmol) and diethyl ether (7 mL). HBF_4-diethyl ether complex (5 μL, 0.04 mmol) was then added with vigorous stirring at ambient temperature. After 5 min of stirring, the dark green precipitate was formed and washed five times with 3 mL of diethyl ether. The residual solid was dried under reduced pressure, and 22.3 mg of **9-BF$_4$** was obtained as a dark green solid (0.0278 mmol, 96%).

9-BF_4: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, rt): δ –10.70 (d, J_{RhH} = 20.8 Hz, 5H, μ-*H*), 1.88 (s, 15H, C_5*Me*$_5$Rh), 2.01 ppm (s, 30H, C_5*Me*$_5$Ru). ^{13}C NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 11.6 (q, J_{CH} = 127 Hz, C_5*Me*$_5$Rh), 12.3 (q, J_{CH} = 127 Hz, C_5*Me*$_5$Ru), 93.9 (s, *C*$_5$Me$_5$Ru), 102.9 ppm (d, J_{RhC} = 6 Hz, *C*$_5$Me$_5$Rh).

Reaction of 2´ with TfOH; Preparation of [(Cp*Ru)$_2$(CpRh)(μ-H)$_4$(μ_3-H)](TfO) (9´-TfO).**

A 50 mL Schlenk tube was charged with 21.1 mg of **2´** (0.0259 mmol), pentane (2 mL), and diethyl ether (2 mL). TfOH (0.028 mmol in 0.26 mL of diethyl ether) was then added with vigorous stirring at ambient temperature. After 5 min of stirring, the dark green precipitate was formed and washed four times with 2 mL of pentane. The residual solid was dried under reduced pressure, and 20.2 mg of **9´-TfO** was obtained as a dark green solid (0.0230 mmol, 82%).

9´-TfO: ^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6, rt): δ –10.67 (d, J_{RhH} = 20.8 Hz, 5H, μ-*H*), 1.01 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, C*H*$_3$CH$_2$-), 1.93 (s, 6H, C_5*Me*$_4$EtRh), 1.98 (s, 6H, C_5*Me*$_4$EtRh), 2.04 (s, 30H, C_5*Me*$_5$Ru), 2.45 ppm (q, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH$_3$C*H*$_2$-). ^{13}C NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 11.5 (q, J_{CH} = 128 Hz, C_5*Me*$_4$EtRh), 11.7 (q, J_{CH} = 128 Hz, C_5*Me*$_4$EtRh), 12.4 (q, J_{CH} = 128 Hz, C_5*Me*$_5$Ru), 13.9 (q, J_{CH} = 126 Hz, *C*H$_3$CH$_2$-), 19.8 (t, J_{CH} = 128 Hz, CH$_3$*C*H$_2$-), 94.1 (s, *C*$_5$Me$_5$Ru), 102.2 (d, J_{RhC} = 7 Hz, *C*$_5$EtMe$_4$Rh), 103.1 (d, J_{RhC} = 6 Hz, *C*$_5$EtMe$_4$Rh), 106.9 (d, J_{RhC} = 6 Hz, *C*$_5$EtMe$_4$Rh), 122.5 ppm (q, J_{CF} = 322 Hz, *C*F$_3$SO$_3$).

Reaction of 3´ with TfOH; Preparation of [(Cp*Ru)$_2$(CpIr)(μ-H)$_4$(μ_3-H)](TfO) (10´-TfO).**

A 50 mL Schlenk tube was charged with 34.5 mg of **3´** (0.0422 mmol), pentane (2 mL), and diethyl ether (2 mL). TfOH (0.040 mmol in 0.36 mL of diethyl ether) was then added with vigorous stirring at ambient temperature. After 5 min of stirring, the dark brown precipitate was formed and washed four times with 2 mL of pentane. The residual solid was dried under reduced pressure, and 35.7 mg of **10´-TfO** was obtained as a dark brown solid (0.0369 mmol, 93%).

10´-TfO: ^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6, rt): δ –11.23 (s, 5H, μ-*H*), 1.15 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, C*H*$_3$CH$_2$-), 2.01 (s, 30H, C_5*Me*$_5$Ru), 2.21 (s, 6H, C_5*Me*$_4$EtIr), 2.27 (s, 6H, C_5*Me*$_4$EtIr), 2.51 ppm (q, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH$_3$C*H*$_2$-). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6, rt): δ 11.3 (q, J_{CH} = 128 Hz, C_5*Me*$_4$EtIr), 11.5 (q, J_{CH} = 128 Hz, C_5*Me*$_4$EtIr), 12.3 (q, J_{CH} = 128 Hz, C_5*Me*$_5$Ru), 15.1 (q, J_{CH} = 125 Hz, *C*H$_3$CH$_2$-), 19.8 (t, J_{CH} = 128 Hz, CH$_3$*C*H$_2$-), 94.6 (s, *C*$_5$Me$_5$Ru), 96.9 (s, *C*$_5$EtMe$_4$Ir), 97.6 (s, *C*$_5$EtMe$_4$Ir), 101.3 ppm (s, *C*$_5$EtMe$_4$Ir).

Reaction of 1 with CO; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Co)(μ-CO)$_3$(μ_3-CO) (11).

A 50 mL Schlenk tube equipped with a rubber balloon filled with CO was charged with 21.9 mg of **1** (32.6 μmol) and toluene (3 mL). The mixture was then cooled to –78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to the tube. The resulting mixture was stirred at ambient temperature for 30 h. The solution turned from brown to dark red. Removal of the solvent under reduced pressure gave dark red residual solid. The residue was extracted with toluene and purified by column

chromatography on alumina with mixture of toluene and THF (20/1) as an eluent. Complex **11** was obtained as a dark red solid upon removal of the solvent under reduced pressure (19.3 mg, 24.8 mmol, 76%).

11: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 1.51 (s, 15H, C_5Me_5Co), 1.66 ppm (s, 30H, C_5Me_5Ru). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 8.1 (C_5Me_5Co), 9.2 (C_5Me_5Ru), 100.9 (C_5Me_5Co), 103.2 (C_5Me_5Ru), 252.7 (μ-*C*O), 254.1 (μ-*C*O), 271.5 ppm (μ_3-*C*O). IR (KBr): 1025, 1374, 1639 (ν(C–O)), 1742 (ν(C–O)), 1750 (ν(C–O)), 1801 (ν(C–O)), 2904, 2983 (cm^{-1}). Anal. Calcd for $C_{34}H_{45}CoO_4Ru_2$: C, 52.44; H, 5.82. Found: C, 52.28; H, 5.55. ESI-MS : m/z = 779.7 (M^+).

Reaction of 2 with CO; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Rh)(μ-CO)$_3$(μ_3-CO) (12).

A 50 mL Schlenk tube equipped with a rubber balloon filled with CO was charged with 23.4 mg of **2** (32.7 μmol) and toluene (3 mL). The mixture was then cooled to –78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to the tube. The resulting mixture was stirred at ambient temperature for 30 h. The solution turned from brown to dark green. Removal of the solvent under reduced pressure gave dark green residual solid. The residue was extracted with toluene and purified by column chromatography on alumina with mixture of toluene and THF (20/1) as an eluent. Complex **12** was obtained as a dark green solid upon removal of the solvent under reduced pressure (16.4 mg, 19.9 mmol, 61%). The ethyl-tetramethyl cyclopentadiene analogue, (Cp*Ru)$_2$(Cp**Rh)(μ-CO)$_3$(μ_3-CO) (**12´**), was prepared similarly in a 76% yield using **2´** instead of **2**.

12: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 1.64 (s, 15H, C_5Me_5Rh), 1.68 ppm (s, 30H, C_5Me_5Ru). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 8.6 (C_5Me_5Rh), 8.8 (C_5Me_5Ru), 101.9 (C_5Me_5Ru), 104.8 (d, J_{RhC} = 5 Hz, C_5Me_5Rh), 241.3 (d, J_{RhC} = 33 Hz, Rh–*C*O–Ru), 253.1 ppm (Ru–*C*O–Ru). IR (KBr): 1027, 1374, 1638 (ν(C–O)), 1739 (ν(C–O)), 1759 (ν(C–O)), 1802 (ν(C–O)), 2906, 2981 (cm^{-1}). ESI-MS : m/z = 823.2 (M^+).

12´: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 0.95 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, C*H*$_3$CH$_2$-), 1.62 (s, 6H, C_5Me_4EtRh), 1.69 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 1.72 (s, 6H, C_5Me_4EtRh), 2.18 ppm (q, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH$_3$C*H*$_2$-). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 8.2 (C_5Me_4EtRh), 8.6 (C_5Me_4EtRh), 8.8 (C_5Me_5Ru), 14.0 (*C*H$_3$CH$_2$-), 17.5 (CH$_3$*C*H$_2$-), 102.0 (C_5Me_5Ru), 103.8 (d, J_{RhC} = 5 Hz, C_5EtMe_4Rh), 105.4 (d, J_{RhC} = 4 Hz, C_5EtMe_4Rh), 110.1 (d, J_{RhC} = 5 Hz, C_5EtMe_4Rh), 241.2 (d, J_{RhC} = 34 Hz, Rh–*C*O–Ru), 253.1 (Ru–*C*O–Ru). 260.3 ppm (d, J_{RhC} = 28 Hz, μ_3-*C*O). IR (KBr): 1028, 1374, 1639 (ν(C–O)), 1738 (ν(C–O)), 1758 (ν(C–O)), 1802 (ν(C–O)), 2905, 2971 (cm^{-1}). Anal. Calcd for $C_{35}H_{47}O_4RhRu_2$: C. 50.24; H, 5.66. Found: C, 50.63; H, 4.98.

Reaction of 3 with CO; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Ir)(μ-CO)$_3$(μ_3-CO) (13).

A 50 mL Schlenk tube equipped with a rubber balloon filled with CO was charged with 22.6 mg of **3** (28.1 μmol) and toluene (3 mL). The mixture was then cooled to –78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to the tube. The resulting mixture was stirred at ambient temperature for 30 h. The solution turned from brown to green. Removal of the solvent under reduced pressure

gave green residual solid. The residue was extracted with toluene and purified by column chromatography on alumina with mixture of toluene and THF (20/1) as an eluent. Complex **13** was obtained as a green solid upon removal of the solvent under reduced pressure (24.4 mg, 26.8 mmol, 95%).

13: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 1.63 (s, 15H, C_5Me_5Ir), 1.72 ppm (s, 30H, C_5Me_5Ru). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 7.6 (C_5Me_5Ir), 8.7 (C_5Me_5Ru), 100.8 (C_5Me_5Ir), 102.0 (C_5Me_5Ru), 233.2 (μ-*C*O), 251.9 (μ-*C*O), 255.4 ppm (μ_3-*C*O). IR (KBr): 1027, 1374, 1618 (ν(C–O)), 1728 (ν(C–O)), 1734 (ν(C–O)), 1782 (ν(C–O)), 2908, 2982 (cm^{-1}). Anal. Calcd for $C_{34}H_{45}IrO_4Ru_2$: C, 44.77; H, 4.97. Found: C, 44.77; H, 4.53. ESI-MS : m/z = 911.2 (M^+).

Reaction of 1 with CO in an NMR Tube.

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (4.4 mg, 6.6 μmol) and benzene-d_6 (0.4 mL) with 2,2,4,4-tetramethylpentane (0.6 μL) as an internal standard. The mixture was then cooled to –78 °C. After the NMR tube was evacuated, CO was introduced to the tube. The reaction was periodically monitored by ^{1}H NMR spectroscopy. The ^{1}H NMR spectrum recorded after 10 min showed quantitative formation of **14**. Ru_2Rh and Ru_2Ir analogues, **15** and **16**, were also observed by the reaction of **2** and **3** with CO in 10 min.

14: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ –26.65 (s, 1H, μ-*H*), –19.45 (s, 1H, μ-*H*), 1.58 (s, 15H, C_5Me_5), 1.82 (s, 15H, C_5Me_5), 1.86 ppm (s, 15H, C_5Me_5). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 9.2 (C_5Me_5), 10.5 (C_5Me_5), 11.2 (C_5Me_5), 96.4 (C_5Me_5), 97.6 (C_5Me_5), 99.3 (C_5Me_5), 203.3 (*C*O), 261.2 (μ-*C*O), 265.1 ppm (μ-*C*O).

15: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ –20.39 (d, J_{RhH} = 26.8 Hz, 1H, μ-*H*), –19.34 (s, 1H, μ-*H*), 1.77 (s, 15H, C_5Me_5), 1.80 (s, 15H, C_5Me_5), 1.86 ppm (s, 15H, C_5Me_5). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 9.7 (C_5Me_5), 10.2 (C_5Me_5), 11.2 (C_5Me_5), 95.3 (C_5Me_5), 97.9 (C_5Me_5), 102.5 (d, J_{RhC} = 5 Hz, C_5Me_5), 203.8 ppm (*C*O).

16: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ –22.43 (s, 1H, μ-*H*), –19.02 (s, 1H, μ-*H*), 1.80 (s, 15H, C_5Me_5), 1.84 (s, 15H, C_5Me_5), 1.91 ppm (s, 15H, C_5Me_5). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 9.7 (C_5Me_5), 10.2 (C_5Me_5), 11.2 (C_5Me_5), 95.3 (C_5Me_5), 97.9 (C_5Me_5), 102.6 (C_5Me_5), 203.5 (*C*O), 237.5 (μ-*C*O), 243.2 ppm (μ-*C*O).

Chapter 3

Reaction of 1 with PhC≡CPh; Preparation of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_2\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-}PhC{\equiv}CPh\}$ (17a, 18a).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (117.1 mg, 0.175 mmol) and toluene (5 mL). PhC≡CPh (96.8 mg, 0.543 mmol) was then added to the solution at room temperature. The reaction mixture was stirred at 120 °C for 40 h. The solution turned from brown to dark brown. Removal of the solvent under reduced pressure gave a crude product including **17a** and **18a**. The residue was then extracted with 3 mL of pentane three times, and the combined solution was filtered.

After the filtrate was concentrated to about 3 mL, 4 mL of acetone was added to the solution. The mixture of **17a** and **18a** was recrystallized from the cold solution stored at −30 °C as a black crystal (95.5 mg, 0.113 mmol, 64%). The ratio between **17a** and **18a** was measured by the ^{1}H NMR spectrum recorded at −30 °C as 78:22.

Averaged signals of **17a** and **18a**: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, 70 °C): δ 1.59 (s, 15H, C_5Me_5Co), 1.67 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 6.48 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, *o-Ph*), 6.78 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, *p-Ph*), 6.92 ppm (dd, J_{HH} = 7.6, 7.4 Hz, 4H, *m-Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, 65 °C): δ 11.7 (C_5Me_5Co), 12.2 (C_5Me_5Ru), 89.9 (C_5Me_5Ru), 90.0 (C_5Me_5Co), 123.1 (*Ph*), 126.9 (*Ph*), 128.7 (*Ph*), 149.5 ppm (*ipso-Ph*).

Since the ^{1}H signals derived from the Cp* and the phenyl groups were averaged and appeared as broad peaks at −30 °C, only hydrido signals were assigned as follows.

17a: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, −30 °C): δ −22.61 (br, 1H, μ-*H*), −5.21 ppm (br, 1H, μ-*H*).

18a: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, −30 °C): δ −12.43 ppm (br, 2H, μ-*H*).

Averaged signals for the Cp* signals were observed at δ 1.59 (br) and 1.66 (s), while those for the phenyl groups were observed as humps of broad signals between δ 5.5 and 7.5 ppm.

Reaction of 1 with PhC≡CMe; Preparation of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_2\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-}PhC{\equiv}CMe\}$ (17b, 18b).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (36.6 mg, 54.6 μmol) and toluene (4 mL). PhC≡CMe (17 μL, 136 μmol) was then added to the solution at room temperature. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 19 h. The solution turned from brown to purple. Removal of the solvent under reduced pressure gave a crude product including **17b** and **18b**. The mixture of **17b** and **18b** was recrystallized from the cold pentane solution stored at −30 °C as a purple crystal (26.6 mg, 33.1 μmol, 61%). The ratio between **17b** and **18b** was measured by the ^{1}H NMR spectrum recorded at −30 °C as 94:6.

Averaged signals of **17b** and **18b**: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, 80 °C): δ 1.73 (s, 15H, C_5Me_5Co), 1.76 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 3.08 (s, 3H, PhCC*Me*), 5.36 (br, 2H, *o-Ph*), 6.61 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*), 6.88 ppm (dd, J_{HH} = 7.6, 7.2 Hz, 2H, *m-Ph*).

17b: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, −30 °C): δ −20.63 (s, 1H, μ-*H*), −5.98 (s, 1H, μ-*H*), 1.77 (s, 15H, C_5Me_5), 1.78 (s, 15H, C_5Me_5), 1.80 (s, 15H, C_5Me_5), 3.18 (s, 3H, PhCC*Me*), 4.99 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, *o-Ph*), 5.79 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, *o-Ph*), 6.72 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, *p-Ph*), 6.88 (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, *m-Ph*), 7.05 ppm (1H, *m-Ph*, partly obscured by the residual proton signal of the solvent). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, −50 °C): δ 12.1 (C_5Me_5), 12.4 (C_5Me_5), 12.7 (C_5Me_5), 25.6 (PhCC*Me*), 75.5 (Ph*C*CMe), 86.2 (C_5Me_5), 89.1 (C_5Me_5), 89.2 (C_5Me_5), 121.3 (*Ph*), 123.4 (*Ph*), 124.9 (*Ph*), 126.8 (*Ph*), 126.9 (*Ph*), 148.5 (*ipso-Ph*), 181.1 ppm (PhC*C*Me).

18b: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, −30 °C): δ −12.01 (s, 2H, μ-*H*), 2.51 (s, 3H, PhCC*Me*), 5.66 ppm (br, 2H, *o-Ph*). Other signals derived from **18b** were obscured by the signals derived from **17b**. Anal. Calcd for $C_{39}H_{55}Co\,Ru_2$: C, 59.68; H, 7.06. Found: C, 59.92; H, 7.45.

Reaction of 2 with PhC≡CPh; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Rh)(μ-H)$_2$\{μ_3-η^2:η^2(⊥)-PhC≡CPh\} (19a, 20a).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **2** (44.2 mg, 61.8 μmol) and toluene (3 mL). PhC≡CPh (12.2 mg, 68.5 μmol) was then added to the solution at room temperature. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 36 h. The solution turned from brown to dark brown. Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times 2 mL of methanol gave 49.5 mg of **19a** and **20a** as a dark brown solid (55.6 μmol, 90%). The ratio between **19a** and **20a** was measured by the ^{1}H NMR spectrum recorded at −30 °C as 94:6.

Averaged signals of **19a** and **20a**: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, 70 °C): δ 1.64 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 1.75 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Rh), 6.50 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, *o-Ph*), 6.76 (tt, J_{HH} = 7.4, 1.2 Hz, 2H, *p-Ph*), 6.92 ppm (dd, J_{HH} = 8.0 Hz, 4H, *m-Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, 65 °C): δ 11.6 (C$_5$*Me*$_5$Rh), 12.0 (C$_5$*Me*$_5$Ru), 87.6 (*C*$_5$Me$_5$Ru), 96.5 (d, J_{RhC} = 6 Hz, *C*$_5$Me$_5$Rh), 123.0 (*Ph*), 127.0 (*Ph*), 128.3 (*Ph*), 149.0 ppm (*ipso-Ph*).

Since the ^{1}H signals derived from the Cp* and the phenyl groups were averaged and appeared as broad peaks at −60 °C, only hydrido signals were assigned as follows.

19a: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, −60 °C): δ −20.92 (d, J_{RhH} = 30.4 Hz, 1H, μ-*H*), −3.92 ppm (s, 1H, μ-*H*).

20a: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, −60 °C): δ −10.17 ppm (d, J_{RhH} = 26.0 Hz, 2H, μ-*H*).

Averaged signals for the Cp* signals were observed at δ 1.60 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru) and 1.81 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Rh), and for the phenyl groups were observed at δ 6.45 (br s, 4H), 6.79 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *p-Ph*), and 6.95 ppm (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, *m-Ph*). Anal.Calcd for $C_{44}H_{57}RhRu_2$: C, 59.31; H, 6.45. Found: C, 59.43; H, 6.63.

Reaction of 2 with PhC≡CMe; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Rh)(μ-H)$_2$\{μ_3-η^2:η^2(⊥)-PhC≡CMe\} (19b, 20b).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **2** (51.1 mg, 72.1 μmol) and toluene (2 mL). PhC≡CMe (12 μL, 100 μmol) was then added to the solution at room temperature. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 19 h. The solution turned from brown to dark brown. Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times 2 mL of methanol gave 52.2 mg of **19b** and **20b** as a dark brown solid (66.6 μmol, 92%). The ratio between **19b** and **20b** was measured by the ^{1}H NMR spectrum recorded at −30 °C as 83:17.

Averaged signals of **19b** and **20b**: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, 100 °C): δ 1.78 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Rh), 1.81 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 2.93 (s, 3H, PhCC*Me*), 5.61 (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o-Ph*), 6.67 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, *p-Ph*), 6.88 ppm (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *m-Ph*).

19b: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, −20 °C): δ −20.03 (d, J_{RhH} = 30.8 Hz, 1H, μ-*H*), −4.65 (s, 1H, μ-*H*), 1.77 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 1.78 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 1.82 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 2 .85 (s, 3H, PhCC*Me*), 5.33 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, *o-Ph*), 5.95 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, *o-Ph*), 6.74 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.08 ppm (m, 2H, *m-Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, −50 °C): δ 11.8 (C$_5$*Me*$_5$), 12.2 (C$_5$*Me*$_5$), 12.5

(C_5Me_5), 26.3 (PhCC*Me*), 76.8 (d, J_{RhC} = 23 Hz, Ph*C*CMe), 85.0 (C_5Me_5Ru), 88.1 (C_5Me_5Ru), 95.0 (d, J_{RhC} = 6 Hz, C_5Me_5Rh), 121.2 (*Ph*), 123.7 (*Ph*), 124.1 (*Ph*), 126.8 (*Ph*), 126.9 (*Ph*), 148.7 (*ipso-Ph*), 172.1 ppm (d, J_{RhC} = 20 Hz, PhC*C*Me).

20b: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, −20 °C): δ −9.47 (d, J_{RhH} = 27.6 Hz, 2H, μ-*H*), 3.18 (s, 3H, PhCC*Me*), 5.62 ppm (br, 2H, *o-Ph*). Other signals derived from **20b** were obscured by the signals derived from **19b**. Anal. Calcd for $C_{39}H_{55}RhRu_2$: C, 56.51; H, 6.69. Found: C, 56.21; H, 6.93.

Reaction of 3 with PhC≡CPh; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Ir)(μ-H)$_2${μ_3-η^2:η^2(⊥)-PhC≡CPh} (22a).

A glass-tube equipped with a Teflon valve was charged with **3** (44.2 mg, 61.8 μmol) and toluene (3 mL). PhC≡CPh (12.2 mg, 68.5 μmol) was then added to the solution at ambient temperature. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 36 h. The solution turned from brown to dark brown. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was washed by three times with 5 mL of methanol. Dryness in vacuo gave **22a** as dark brown solid (49.5 mg, 55.6 μmol, 90%).

22a: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, –30 °C): δ –11.60 (s, 2H, μ-*H*), 1.56 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 1.85 (s,15H, C_5Me_5Ir), 5.61 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, *o-Ph*^{in}), 6.64 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*^{in}), 6.91 (dd, J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, *m-Ph*^{in}), 6.97 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*^{out}), 7.08 (dd, J_{HH} = 7.6, 7.2 Hz, 2H, *m-Ph*^{out}), 7.54 ppm (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o-Ph*^{out}). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, 90 °C): δ –11.55 (s, 2H, μ-*H*), 1.58 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 1.88 (s, 15H, C_5Me_5Ir), 6.63 (br, 4H, *o-Ph*), 6.77 (t, J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, *p-Ph*), 6.96 ppm (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, *m-Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, –30 °C): δ 10.0 (C_5Me_5Ir), 12.4 (C_5Me_5Ru), 83.4 (C_5Me_5Ru), 94.0 (C_5Me_5Ir), 103.2 (PhC^{in}CPh), 122.6 (*Ph*), 123.6 (*Ph*), 125.6 (*Ph*), 126.4 (*Ph*), 127.0 (*Ph*), 130.7 (*Ph*), 156.0 (*ipso-Ph*), 156.9 (*ipso-Ph*), 208.0 ppm (PhC*C*^{out}Ph). Anal. Calcd for $C_{44}H_{57}IrRu_2$: C, 53.91; H, 5.82. Found: C, 53.84; H, 5.81.

Reaction of 3 with PhC≡CMe; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Ir)(μ-H)$_2$ {μ_3-η^2:η^2(⊥)-PhC≡CMe} (22b).

A 50-mL Schlenk tube was charged with **3** (51.1 mg, 72.1 μmol) and toluene (2 mL). PhC≡CMe (12 μL, 0.100 mmol) was then added to the solution at ambient temperature. The reaction mixture was stirred at room temperature for 14 h. The solution turned from brown to dark brown. After the solvent and the remaining alkyne were removed under reduced pressure, the residual solid was washed by three times with 5 mL of methanol. Dryness in vacuo gave **22b** as dark brown solid (52.2 mg, 66.6 μmol, 92%).

22b: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, –30 °C): δ –11.82 (s, 2H, μ-*H*), 1.79 (s, 15H, C_5Me_5Ir), 1.87 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 3.35 (s, 3H, PhCC*Me*), 5.76 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, *o-Ph*), 6.79 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.09 ppm (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *m-Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 10.2 (C_5Me_5Ir), 12.5 (C_5Me_5Ru), 30.8 (PhCC*Me*), 82.8 (C_5Me_5Ru), 92.4 (C_5Me_5Ir), 102.4 (Ph*C*CMe), 122.2 (*Ph*), 124.8 (*Ph*), 126.5 (*Ph*), 153.5 (*ipso-Ph*), 211.4 ppm (PhC*C*Me). Anal. Calcd for $C_{39}H_{55}IrRu_2$: C, 51.01; H, 6.04. Found: C, 50.68; H, 6.00.

Reaction of 1 with PhC≡CMe in an NMR Tube.

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (7.3 mg, 10.9 μmol), PhC≡CMe (11 μL, 87.5 μmol), and benzene-d_6 (0.4 mL) with 2,2,4,4-tetramethylpentane (0.2 μL) as an internal standard. The reaction tube was heated at 80 °C, and the reaction was periodically monitored by ^{1}H NMR spectroscopy. The ^{1}H NMR spectrum recorded after 30 min showed that the mixture of **17b** and **18b** was formed in a 50% yield (5.4 μmol) and 5.8 μmol of 1-phenyl-1-propyne was consumed. All of **1** was converted into the mixture of **17b** and **18b** in 4 h.

Reaction of 1 with PhC≡CPh in an NMR Tube.

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (1.8 mg, 2.7 μmol), PhC≡CPh (4.9 mg, 28 μmol), and benzene-d_6 (0.45 mL) with 2,2,4,4-tetramethylpentane (0.2 μL) as an internal standard. The reaction tube was heated at 120 °C, and the reaction was periodically monitored by ^{1}H NMR spectroscopy. The ^{1}H NMR spectrum recorded after 96 h showed that **1** was consumed and the mixture of **17a** and **18a** (68%), **23** (12%), and **24** (20%) were formed.

Reaction of 1 with PhC≡CPh; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Co)(μ-H)$_2$(μ_3-CPh)$_2$ (23).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (113.3 mg, 0.169 mmol) and toluene (9 mL). PhC≡CPh (149.4 mg, 0.838 mmol) was then added to the solution at room temperature. The reaction mixture was stirred at 120 °C for 35 h. Removal of the solvent under reduced pressure gave a crude product. The residue was extracted with pentane and purified by column chromatography on alumina with mixture of pentane and toluene (50/1) as an eluent. Complex **23** was obtained as a purple solid upon removal of the solvent under reduced pressure (20.6 mg, 24.3 mmol, 14%).

23: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ –20.45 (s, 2H, μ-*H*), 1.05 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Co), 1.91 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 7.24 (t, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, *p*-*Ph*), 7.36 (dd, 4H, J_{HH} = 7.6 Hz, *m*-*Ph*), 7.56 ppm (d, 4H, J_{HH} = 7.6 Hz, *o*-*Ph*). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 9.1 (q, J_{CH} = 126 Hz, C$_5$*Me*$_5$Co), 12.9 (q, J_{CH} = 126 Hz, C$_5$*Me*$_5$Ru), 95.8 (s, *C*$_5$Me$_5$Co), 98.2 (s, *C*$_5$Me$_5$Ru), 124.6 (d, J_{CH} = 159 Hz, *Ph*), 126.9 (d, J_{CH} = 150 Hz, *Ph*), 129.4 (d, J_{CH} = 161 Hz, *Ph*), 158.1 (s, *ipso*-*Ph*), 293.1 ppm (s, *C*Ph).

Chapter 4

Reaction of 1 with primary silanes; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Co)(μ-H)$_3$(μ_3-H$_2$SiR) (25a, R = Ph; 25b, R = *t*Bu).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 77.1 mg of **1** (0.115 mmol) and toluene (5 mL). PhSiH$_3$ (20 μL, 0.16 mmol) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at ambient temperature for 30 min. The solution turned from brown to purple. Removal of the solvent and the remaining PhSiH$_3$ under reduced pressure gave a purple residual solid. The residue was then extracted three times with 5 mL of pentane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times with 2 mL of methanol gave 78.5

mg of **25a** as a purple solid (0.101 mmol, 88%). The *tert*-butylsilane analogue **25b** was prepared similarly in 88% yield using *t*BuSiH$_3$ instead of PhSiH$_3$.

25a: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −19.20 (s, J_{SiH} = 35 Hz, 5H, μ-*H* and Ru−*H*−Si), 1.77 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Co), 1.96 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 7.35 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p*-*Ph*), 7.45 (dd, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *m*-*Ph*), 8.25 ppm (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o*-*Ph*). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, –80 ºC): δ –19.31 (br s, 5H, μ-*H* and Ru−*H*−Si), 1.58 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Co), 1.94 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 7.41 (br, 2H, *m*-*Ph*), 7.91 ppm (br d, J_{HH} = 3.6 Hz, 2H, *o*-*Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 12.2 (C$_5$*Me*$_5$Co), 13.3 (C$_5$*Me*$_5$Ru), 89.2 (*C*$_5$Me$_5$Ru), 89.8 (*C*$_5$Me$_5$Co), 128.0 (*Ph*), 128.7 (*Ph*), 136.2 (*Ph*), 146.4 ppm (*ipso*-*Ph*). ^{29}Si{^{1}H} NMR (79.5 MHz, benzene-d_6, rt): δ 180.8 ppm. IR (KBr): 698, 734, 1025, 1095, 1375, 1426, 1454, 1793 (ν(Si−H−Ru)), 2710, 2853, 2901, 2954, 2972, 3045 (cm^{-1}). Anal. Calcd for C$_{36}$H$_{55}$CoRu$_2$Si: C, 55.65; H, 7.13. Found: C, 55.36; H, 7.42.

25b: ^{1}H NMR(400 MHz, THF-d_8/toluene-d_8 (5/1), −100 °C): δ 1.53 (s, 9H, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.85 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Co), 1.94 ppm (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8/toluene-d_8 (5/1), 40 °C): δ −20.00 (s, J_{SiH} = 32 Hz, 5H, μ-*H* and Ru−*H*−Si), 1.49 (s, 9H, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.84 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Co), 1.95 ppm (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 12.8 (C$_5$*Me*$_5$Co), 13.3 (C$_5$*Me*$_5$Ru), 23.6 (-*C*(CH$_3$)$_3$), 30.7 (-C(*C*H$_3$)$_3$), 88.5 (*C*$_5$Me$_5$Ru), 89.7 ppm (*C*$_5$Me$_5$Co). ^{29}Si{^{1}H} NMR (79.5 MHz, benzene-d_6, rt): δ 203.2 ppm. IR (KBr): 814, 1026, 1372, 1456, 1833 (ν(Si−H−Ru)), 2711, 2848, 2901, 2952 (cm^{-1}). Anal. Calcd for C$_{34}$H$_{59}$CoRu$_2$Si: C, 53.95; H, 7.86. Found: C, 54.30; H, 8.14.

Reaction of 2 with primary silanes; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Rh)(μ-H)$_3$(μ_3-H$_2$SiR) (26a, R = Ph; 26b, R = *t*Bu).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 54.8 mg of **2** (76.7 μmol) and toluene (4 mL). PhSiH$_3$ (15 μL, 120 μmol) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at ambient temperature for 30 min. The solution turned from brown to reddish brown. Removal of the solvent and the remaining PhSiH$_3$ under reduced pressure gave a reddish brown residual solid. The residue was then extracted three times with 5 mL of pentane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times with 2 mL of methanol gave 60.1 mg of **26a** as a reddish brown solid (73.2 μmol, 95%). The *tert*-butylsilane analogue **26b** was prepared similarly in 87% yield using *t*BuSiH$_3$ instead of PhSiH$_3$.

26a: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, −100 °C): δ −21.93 (s, 1H, Ru−*H*−Ru), −21.04 (d, J_{RhH} = 20.4 Hz, 2H, Ru−*H*−Rh), −10.67 (s, J_{SiH} = 65 Hz, 2H, Ru−*H*−Si), 1.68 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Rh), 1.95 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 7.35−7.45 (m, 3H, *m*- and *p*-*Ph*), 7.69 ppm (d, J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, *o*-*Ph*). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, 60 °C): δ −16.97 (br d, J_{RhH} = 6.0 Hz, 5H, μ-*H* and Ru−*H*−Si), 1.74 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Rh), 1.98 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 7.25−7.33 (m, 3H, *m*- and *p*-*Ph*), 7.70 ppm (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, *o*-*Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 11.7 (C$_5$*Me*$_5$Rh), 13.2 (C$_5$*Me*$_5$Ru), 87.9 (*C*$_5$Me$_5$Ru), 97.1 (d, J_{RhC} = 5 Hz, *C*$_5$Me$_5$Rh), 127.8 (*Ph*), 128.6 (*Ph*), 135.2 (*Ph*), 144.9 ppm (*ipso*-*Ph*). ^{29}Si{^{1}H} NMR (79.5 MHz, benzene-d_6, rt): δ 176.4 ppm (coupling constant of J_{RhSi} could not be determined). IR (KBr): 698, 734, 1026, 1101, 1375, 1427, 1457, 1754 (ν(Si−H−Ru)), 2710, 2900, 2973, 3047 (cm^{-1}).

Anal. Calcd for $C_{36}H_{55}RhRu_2Si$: C, 52.67; H, 6.75. Found: C, 52.49; H, 6.57.

26b: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8/toluene-d_8 (5/1), −110 °C): δ −21.95 (br s, 1H, Ru−*H*−Ru), −21.69 (br d, J_{RhH} = 16.8 Hz, 2H, Ru−*H*−Rh), −11.73 (br s, 2H, Ru−*H*−Si), 1.30 (s, 9H, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.94 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 2.00 ppm (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Rh). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8/toluene-d_8 (5/1), 60 °C): δ −17.48 (d, J_{RhH} = 33.6 Hz, 5H, μ-*H* and Ru−*H*−Si), 1.29 (s, 9H, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.96 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 2.01 ppm (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Rh). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 12.7 (C$_5$*Me*$_5$Rh), 13.3 (C$_5$*Me*$_5$Ru), 23.5 (-*C*(CH$_3$)$_3$), 29.7 (-C(*C*H$_3$)$_3$), 87.4 (*C*$_5$Me$_5$Ru), 97.1 ppm (d, J_{RhC} = 5 Hz, *C*$_5$Me$_5$Rh). ^{29}Si{^{1}H} NMR (79.5 MHz, benzene-d_6, rt): δ 204.5 ppm (coupling constant of J_{RhSi} could not be determined). IR (KBr): 622, 815, 1028, 1374, 1456, 1805 (ν(Si−H−Ru)), 2710, 2848, 2897, 2952, 2972 (cm−1). Anal. Calcd for $C_{34}H_{59}RhRu_2Si$: C, 50.98; H, 7.42. Found: C, 50.85; H, 7.51.

Reaction of 3 with $PhSiH_3$; Preparation of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2SiPh)$ (27a).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 122.1 mg of **3** (0.152 mmol) and toluene (4 mL). $PhSiH_3$ (28 μL, 0.23 mmol) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at ambient temperature for 12 h. The solution turned from brown to dark red. Removal of the solvent and the remaining $PhSiH_3$ under reduced pressure gave a dark red residual solid. The residue was then extracted three times with 4 mL of pentane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times with 2 mL of methanol gave 132.1 mg of **27a** as a dark red solid (0.145 mmol, 95%).

27a: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, –40 °C): δ –21.70 (s, 2H, Ru–*H*–Ir), –21.08 (s, 1H, Ru–*H*–Ru), –10.29 (s, J_{SiH} = 68 Hz, 2H, Ru–*H*–Si), 1.83 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Ir), 1.98 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 7.28 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.35 (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *m-Ph*), 7.68 ppm (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *o-Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 11.4 (C$_5$*Me*$_5$Ir), 13.3 (C$_5$*Me*$_5$Ru), 86.1 (*C*$_5$Me$_5$Ru), 92.2 (*C*$_5$Me$_5$Ir), 127.6 (*Ph*), 128.5 (*Ph*), 135.6 (*Ph*), 142.4 ppm (*ipso-Ph*). ^{29}Si{^{1}H} NMR (79.5 MHz, benzene-d_6, rt): δ 147.0 ppm. IR (KBr): 698, 735, 1027, 1103, 1375, 1427, 1457, 1744 (ν(Si−H−Ru)), 2711, 2899, 2976, 3046 (cm^{-1}). Anal. Calcd for $C_{36}H_{55}IrRu_2Si$: C, 47.50; H, 6.05. Found: C, 47.32; H, 6.03.

Reaction of 3 with *t*$BuSiH_3$ at 50 °C; Preparation of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H_2Si$*t*Bu) (27b).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 57.4 mg of **3** (71.4 μmol) and toluene (4 mL). *t*$BuSiH_3$ (13 μL, 0.11 mmol) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at 50 °C for 12 h. The solution turned from brown to dark red. Removal of the solvent and the remaining *t*$BuSiH_3$ under reduced pressure gave a dark red residual solid. The residue was then extracted three times with 5 mL of pentane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times with 2 mL of methanol gave 60.7 mg of **27b** as a dark red solid (68.2 μmol, 95%).

27b: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, −40 °C): δ –22.81 (s, 2H, Ru−*H*−Ir), −20.99 (s, 1H, Ru−*H*−Ru), −11.18 (s, J_{SiH} = 59 Hz, Ru−*H*−Si), 1.58 (s, 9H, -(C*H*$_3$)$_3$), 2.00 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 2.09 ppm (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Ir). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, benzene-d_6, rt): δ 12.4 (C$_5$*Me*$_5$Ir), 13.3 (C$_5$*Me*$_5$Ru), 19.5

(-*C*(CH_3)$_3$), 30.0 (-C(*C*H_3)$_3$), 85.7 (*C*$_5$Me$_5$Ru), 91.8 ppm (*C*$_5$Me$_5$Ir). ^{29}Si{^{1}H} NMR (79.5 MHz, benzene-d_6, rt): δ 167.8 ppm. IR (KBr): 625, 816, 1028, 1374, 1427, 1455, 1796 (ν(Si−H−Ru)), 2710, 2848, 2897, 2953 (cm^{-1}). Anal. Calcd for $C_{34}H_{59}IrRu_2Si$: C, 45.87; H, 6.63. Found: C, 45.43; H, 6.53.

Reaction of 3 with *t*BuSiH$_3$ at ambient tenperature; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Ir) (μ-H)$_4$(μ_3-H$_2$SiH*t*Bu) (28).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 34.4 mg of **3** (42.8 μmol) and pentane (5 mL). *t*BuSiH$_3$ (7 μL, 60 μmol) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 5 min. The solution turned from brown to purple. The solution was filtered through a glass filter (G4) to remove undissolved components, and removal of the solvent and the remaining *t*BuSiH$_3$ under reduced pressure followed by washing two times with 2 mL of methanol gave 37.9 mg of **28** as a purple solid (42.5 μmol, 99%).

28: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, −80 °C): δ −24.64 (br s, 2H, Ru−*H*−Ir), −17.13 (br s, 1H, μ-*H*), −12.99 (s, 1H, μ-*H*), −11.19 (br s, 2H, Ru−*H*−Si), 1.52 (s, 9H, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.92 (s, 30H, C$_5$*Me*$_5$Ru), 2.02 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$Ir), 6.67 ppm (br s, 1H, Si*H*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, toluene-d_8, −30 °C): δ 11.9 (C$_5$*Me*$_5$Ir), 12.4 (C$_5$*Me*$_5$Ru), 25.1 (-*C*(CH_3)$_3$), 30.2 (-C(*C*H_3)$_3$), 89.3 (*C*$_5$Me$_5$Ir), 91.6 ppm (*C*$_5$Me$_5$Ru). ^{29}Si{^{1}H} NMR (79.5 MHz, toluene-d_8, rt): δ 184.8 ppm. IR (KBr): 817, 849, 1030, 1070, 1372, 1456, 1938 (ν(Si−H−Ru)), 2097 (ν (Si−H)), 2712, 2844, 2898, 2952, 2978 (cm^{-1}). Anal. Calcd for $C_{34}H_{61}IrRu_2Si$: C, 45.77; H, 6.89. Found: C, 45.92; H, 6.85.

Themolysis of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Ir)(μ-H)$_4$(μ_3-H$_2$SiH*t*Bu) (28).

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **28** (3.7 mg, 4.2 μmol) and toluene-d_8 (0.45 mL) with 2,2,4,4-tetramethylpentane (0.6 μL) as an internal standard. The tube was heated to 50 °C, and the reaction was periodically monitored by ^{1}H NMR spectroscopy. The ^{1}H NMR spectrum recorded after 1 h showed that 58% of **28** was consumed and **27b** was formed in 54% yield. All of **28** was consumed in 5 h.

H/D Exchange between 25a with D$_2$.

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **25a** (3.4 mg, 4.4 μmol) and benzene-d_6 (0.45 mL) with 2,2,4,4-tetramethylpentane (0.6 μL) as an internal standard. After the reaction tube was evacuated at –78 ºC, an atmospheric pressure of D_2 gas was admitted to the tube. The reaction was carried out at room temperature, and the ^{1}H NMR spectrum recorded after 8 h showed the formation of **25a**-d_n (**25a**-d_0: 5%, **25a**-d_1: 18%, **25a**-d_2: 30%, **25a**-d_3: 25%, **25a**-d_4: 13%, **25a**-d_5: 9%). H/D Exchange reaction was also observed between **25b**, **26a**, **26b**, **27a**, and **27b** with D_2.

Reaction of 27a with *t*BuNC; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Ir) (μ-H)$_3$(μ-HSiHPh)(*t*BuNC) (29).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 42.2 mg of **27a** (46.4 μmol) and toluene (3 mL). *t*BuNC (9 μL, 80 μmol) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2

h. The solution turned from dark red to purple. Removal of the solvent and the remaining *t*BuNC under reduced pressure followed by washing two times with 2 mL of methanol gave 43.9 mg of **29** as a purple solid (44.2 μmol, 95%).

29: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −23.71 (m, 1H, μ-*H*), −20.10 (m, 1H, μ-*H*), −13.93 (m, 1H, μ-*H*), −10.76 (m, J_{SiH} = 52 Hz, 1H, Ru−*H*−Si), 1.26 (s, 9H, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.97 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 1.99 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 2.13 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 4.66 (m, 1H, Si*H*), 7.27 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p*-*Ph*), 7.35 (dd, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *m*-*Ph*), 7.80 ppm (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o*-*Ph*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 11.8 (C$_5$*Me*$_5$), 12.2 (C$_5$*Me*$_5$), 12.9 (C$_5$*Me*$_5$), 32.4 (-C(*C*H$_3$)$_3$), 55.4 (-*C*(CH$_3$)$_3$), 88.1 (*C*$_5$Me$_5$), 88.8 (*C*$_5$Me$_5$), 92.9 (*C*$_5$Me$_5$), 126.8 (*Ph*), 127.5 (*Ph*), 137.0 (*Ph*), 149.1 (*ipso*-*Ph*), 172.5 ppm (*t*BuN*C*). ^{29}Si{^{1}H} NMR (79.5 MHz, benzene-d_6, rt): δ 56.8 ppm. IR (KBr): 703, 735, 857, 1027, 1093, 1207, 1370, 1426, 1456, 1995 (ν(N−C)), 2900, 2979, 3047 (cm^{-1}). Anal. Calcd for $C_{41}H_{64}IrNRu_2Si$: C, 49.57; H, 6.49; N, 1.41. Found: C, 49.57; H, 6.30; N, 1.08.

Reaction of 27a with CO at low temperature: Formation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Ir)(μ-H)$_3$(μ-HSiHPh)(CO) (30).

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **27a** (6.5 mg, 7.1 μmol) and benzene-d_6 (0.45 mL) with 2,2,4,4-tetramethylpentane (1.4 μL) as an internal standard. After the tube was evacuated at −78 °C, an atmospheric pressure of CO was introduced to the tube. The reaction was carried out at 0 °C, and the ^{1}H NMR spectrum recorded after 10 min showed the formation of **30** in 83% yield.

30: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −22.66 (s, 1H, μ-*H*), −20.53 (s, 1H, μ-*H*), −13.55 (s, 1H, μ-*H*), −10.30 (m, J_{SiH} = 56 Hz, 1H, Ru−*H*−Si), 1.92 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 1.95 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 2.08 (s, 15H, C$_5$*Me*$_5$), 4.51 (m, 1H, Si*H*), 7.23 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p*-*Ph*), 7.29 (dd, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *m*-*Ph*), 7.65 ppm (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o*-*Ph*).

Reaction of 27a with CO: Preparation of (Cp*Ru)$_2$(Cp*Ir)(μ-H)$_3$(μ_3-HSiPh)(μ-CO) (31).

A 50 mL Schlenk tube equipped with a rubber balloon filled with CO was charged with 110.1 mg of **27a** (0.121 mmol) and toluene (4 mL). The mixture was then cooled to −78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to the tube. The resulting mixture was stirred at ambient temperature for 10 min. The solution turned from dark red to purple. CO and the solvent were removed under reduced pressure to circumvent the overreaction. The purple residue was dissolved in toluene (4 mL) and the solution stirred at room temperature for 20 h under an argon atmosphere. The solution turned from purple to dark orange. Removal of the solvent under reduced pressure gave a dark orange viscous solid. The residue was then extracted five times with 3 mL of pentane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times with 1 mL of methanol gave 100.3 mg of **31** as a dark orange solid (0.107 mmol, 89%).

31: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, rt): δ −23.68 (s, 1H, μ-*H*), −20.15 (s, 1H, μ-*H*), −10.46 (s, J_{SiH} = 56

Hz, 1H, Ru−*H*−Si), 1.81 (s, 15H, C_5Me_5), 1.84 (s, 15H, C_5Me_5), 1.97 (s, 15H, C_5Me_5), 7.36 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.44 (dd, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *m-Ph*), 7.95 ppm (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o-Ph*). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, THF-d_8, rt): δ 10.1 (C_5Me_5), 11.9 (C_5Me_5), 12.6 (C_5Me_5), 87.0 (C_5Me_5), 94.3 (C_5Me_5), 95.6 (C_5Me_5), 128.1 (*Ph*), 129.4 (*Ph)*, 137.0 (*Ph*), 141.8 (*ipso-Ph*), 234.1 ppm (μ-*C*O). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (79.5 MHz, benzene-d_6, rt): δ 237.4 ppm. IR (KBr): 647, 700, 1029, 1097, 1376, 1427, 1455, 1702 (ν(C−O)), 2849, 2900, 2977, 3045 (cm^{-1}). Anal. Calcd for $C_{37}H_{53}IrORu_2Si$: C, 47.47; H, 5.71. Found: C, 47.75; H, 5.66.

Deuteration of Et_3SiH with benzene-d_6 by 1.

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (6.8 mg, 10 μmol), Et_3SiH (80 μL, 500 μmol), and benzene-d_6 (0.45 mL). The reaction tube was heated at 100 °C, and the reaction was periodically monitored by ^1H NMR spectroscopy. The ^1H NMR spectrum recorded after 24 h showed that 78% of triethylsilane was converted into triethylsilane-d_1. Deuteration of triethylsilane was also observed by using **2** (89%) and **3** (34%) under the same conditions.

***N*-Silylation of indole with Et_3SiH by 1.**

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (29.3 mg, 43.8 μmol), indole (102.2 mg, 872 μmol), and heptane (5 mL). Et_3SiH (150 μL, 944 μmol) was then added to the solution at room temperature. The solution was heated at 180 °C for 72 h. Removal of the volatile components under reduced pressure gave brown viscous solid. The residue was extracted with hexane and purified by column chromatography on alumina with hexane as an eluent. *N*-triethylsilylindole was obtained as colorless oil upon removal of the solvent under reduced pressure (101.5 mg, 439 μmol, 50%).

Preparation of $(Cp^*Co)_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}H)$ (32).[10]

A 100 mL Schlenk tube was charged with 409 mg of $(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ (0.891 mmol) and diethyl ether (16 mL). $LiAlH_4$ (192 mg, 506 mmol) was then added at –78 °C. The reaction mixture was warmed up to ambient temperature and stirred for 1 h. The mixture was cooled again to –78 °C, and 5 mL of EtOH was added dropwise to the cooled solution. After warming to ambient temperature, removal of the solvent under reduced pressure gave dark purple residual solid. The residue was extracted with toluene and filtered through Celite to remove insoluble salts. Following removal of the solvent under reduced pressure exclusively afforded 338 mg of **32** as a dark purple solid (0.577 mmol, 97%).

32: ^1H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 62.11 ppm (br s, 45H, C_5Me_5).

***N*-Silylation of indoles with Et_3SiH.**

The *N*-Silylation of indoles were performed in a glass-tube equipped with a Teflon-valve in

[10] (a) Kersten, J. L.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H.; Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hop, C. E. C. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1341. (b) Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Widenhoefer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4607.

appropriate reaction conditions. After the reaction, the solution was analyzed by ^{1}H NMR analysis. The results are listed in Table 4-10. A typical reaction was carried out as follows (entry 1): A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (23.4 mg, 34.9 μmol), indole (81.8 mg, 698 μmol), and heptane (4 mL). Et_3SiH (120 μL, 755 μmol) was then added to the solution at room temperature. The solution was heated at 180 °C for 72 h. After the reaction, 1,3,5-trimethoxybenzene (564 μmol in 2.0 mL of toluene) was then added as an internal standard. Formation of *N*-triethylsilylindole was quantitatively analyzed by means ^{1}H NMR analysis. After the purification by column chromatography on alumina, *N*-silylindoles were analyzed by means of ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy.

***N*-triethylsilylindole**: ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 0.97-1.01 (m, 9H), 1.05-1.10 (m, 6H), 6.61 (d, J_{HH} = 3.2 Hz, 1H), 7.11-7.19 (m, 3H), 7.51 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H), 7.65 ppm (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H). ^{13}C{^{1}H} NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 4.3, 7.0, 104.6, 112.8, 119.8, 120.7, 121.3, 130.4, 131.4, 140.4 ppm.

***N*-triethylsilyl-2-methylindole**: ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 1.08 (t, J_{HH} = 7.6 Hz, 9H), 1.23 (q, J_{HH} = 7.6 Hz, 6H), 2.58 (s, 3H), 6.42 (s, 1H), 7.17-7.19 (m, 2H), 7.59-7.63 ppm (m, 2H). ^{13}C{^{1}H} NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 5.6, 7.0, 17.0, 105.9, 113.0, 119.4, 119.7, 120.5, 131.6, 141.9, 142.3 ppm.

***N*-triethylsilyl-3-methylindole**: ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 1.05-1.09 (m, 9H), 1.12-1.20 (m, 6H), 2.43 (s, 3H), 7.03 (s, 1H), 7.22-7.29 (m, 2H), 7.55-7.56 (m, 1H), 7.66-7.69 ppm (m, 1H). ^{13}C{^{1}H} NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 4.3, 6.7, 9.7, 112.7, 113.4, 118.8, 119.2, 121.2, 127.5, 131.8, 140.8 ppm.

Reaction of 2 with indole: Formation of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}NC_8H_6\}$ (33).

A glass-tube equipped with a Teflon valve was charged with **2** (19.5 mg, 27.3 μmol) and toluene (2 mL). Indole (10.0 mg, 85.4 μmol) was then added to the solution at ambient temperature. The reaction mixture was stirred at 140 °C for 24 h. The solution turned from brown to dark blue. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was analyzed by means ^{1}H NMR analysis.

33: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −21.39 (br s, 1H, Ru–*H*–Rh), −17.69 (br s, 1H, Ru–*H*–Rh), −10.57 (s, 1H, Ru–*H*–Ru), 1.5–2.2 (br, 30H, C_5Me_5Ru), 1.93 (s, 15H, C_5Me_5Rh), 3.77 (s, 2H, C^3H_2), 6.70 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, *Ar*), 6.90 (dd , J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *Ar*), 7.08 ppm (dd, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *Ar*).

Chapter 5

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by 1.

The dehydrogenative coupling of 4-picoline by **1** were performed in a glass-tube equipped with a Teflon-valve in appropriate reaction conditions. After the appropriate reaction time, the solution was analyzed by GC analysis. The results are listed in Table 5-1. A typical reaction was carried out as follows (entry 6): A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (13.5 mg, 20.1 μmol), 4-picoline (40 μL, 0.41 mmol), and heptane (4.5 mL). The solution was heated at 180 °C for 48 h.

Biphenyl (0.059 μmol in 5.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (75%).

Preparation of $(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}H)_3$ (6).[10]

A 100 mL Schlenk tube was charged with 390 mg of $(Cp^*Co)_2(\mu\text{-}Cl)_2$ (0.673 mmol) and THF (16 mL). $LiAlH_4$ (185 mg, 409 mmol) was then added at –78 °C. The reaction mixture was warmed up to ambient temperature and stirred for 1 h. The mixture was cooled again to –78 °C, and 5 mL of EtOH was added dropwise to the cooled solution. After warming to ambient temperature, removal of the solvent under reduced pressure gave dark purple residual solid. The residue was extracted with toluene and filtered through Celite to remove insoluble salts. Following removal of the solvent under reduced pressure gave a mixture of **6** and **32**. Vacuum sublimation of the residue (115 °C, 10^{-2} mmHg) gave 35.4 mg of **6** as a purple solid (0.0905 mmol, 13%).

6: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 29.48 ppm (br s, 30H, C_5Me_5).

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by polyhydrido complexes.

The reactions of several kinds of polyhydrido complexes with 20 equivalents of 4-picoline were performed in a glass-tube equipped with a Teflon-valve at 180 °C for 96 h. After the reaction, the solution was analyzed by GC analysis. The results are listed in Table 5-2. A typical reaction was carried out as follows (entry 2): A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **2** (15.8 mg, 22.1 μmol), 4-picoline (40 μL, 410 μmol), and heptane (4.2 mL). The solution was heated at 180 °C for 96 h. Biphenyl (24.2 μmol in 5.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (16%).

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by 1; Reaction monitoring with GC.

The reactions of **1** with 20 equivalents of 4-picoline were performed in a glass tube equipped with a Teflon valve at 180 °C. After the appropriate reaction time, the solution was analyzed by GC analysis. The results are listed in Table 5-3. A typical reaction was carried out as follows (entry 4): Complex **1** (73.9 mg, 0.110 mmol) and 4-picoline (215 μL, 2.2 mmol) were dissolved in 21 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 3.0 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at 180 °C for 24 h. Biphenyl (0.121 mmol in 5.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (53%).

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by 4; Reaction monitoring with GC.

The reactions of **4** with 20 equivalents of 4-picoline were performed in a glass tube equipped with a Teflon valve at 180 °C. After the appropriate reaction time, the solution was analyzed by GC analysis. The results are listed in Table 5-3. A typical reaction was carried out as follows (entry 11): Complex **4**

(81.4 mg, 0.171 mmol) and 4-picoline (330 μL, 3.4 mmol) were dissolved in 34 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 3.0 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at 180 ℃ for 24 h. Biphenyl (48.4 μmol in 2.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (50%).

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by 5; Reaction monitoring with GC.

The reactions of **5** with 20 equivalents of 4-picoline were performed in a glass tube equipped with a Teflon valve at 180 ℃. After the appropriate reaction time, the solution was analyzed by GC analysis. The results are listed in Table 5-3. A typical reaction was carried out as follows (entry 18): Complex **5** (82.1 mg, 0.115 mmol) and 4-picoline (225 μL, 2.3 mmol) were dissolved in 22 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 3.0 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at 180 ℃ for 24 h. Biphenyl (48.4 μmol in 2.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (20%).

Dehydrogenative coupling of 3-picoline by 1.

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (42.0 mg, 62.6 μmol), 3-picoline (120 μL, 1.25 mmol), and heptane (11 mL). The solution was heated at 180 ℃ for 96 h. 4,4´-Dimethoxybiphenyl (30 μmol in 1.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 5,5´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy. The yield was estimated at 7% by comparing the signal intensities of the product with those of the internal standard (4,4´-dimethoxybiphenyl).

5,5´-dimethyl-2,2´-bipyridine: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 1.91 (s, 6H), 7.08 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 8.48 (s, 2H), 8.74 ppm (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H).

Dehydrogenative coupling of 2-picoline by 1.

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (45.9 mg, 68.4 μmol), 2-picoline (135 μL, 1.36 mmol), and heptane (12 mL). The solution was heated at 180 ℃ for 96 h. 4,4´-Dimethoxybiphenyl (30 μmol in 1.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 6,6´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy. Trace amount of 6,6´-dimethyl-2,2´-bipyridine was detected by comparing the signal intensities of the product with those of the internal standard (4,4´-dimethoxybiphenyl).

6,6´-dimethyl-2,2´-bipyridine: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 2.46 (s, 6H), 6.67 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 7.24 (dd, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 8.64 ppm (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H).

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by 1; Isolation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine.

A 100 mL glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (125.8 mg, 0.188 mmol),

4-picoline (365 μL, 3.75 mmol) and heptane (35 mL). The solution was heated at 180 °C for 96 h. Removal of the volatile components under reduced pressure gave brown solid. The residue was then extracted with toluene, and the combined solution was filtered through Celite. Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing five times with 3 mL of pentane gave 257.3 mg of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine as a white solid (1.40 mmol, 74%).

4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine: ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 2.44 (s, 6H, C^{4}*Me*), 7.13 (d, J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, C^{5}*H*), 8.23 (s, 2H, C^{3}*H*), 8.54 ppm (d, J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, C^{6}*H*). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 21.1, 122.0, 124.6, 148.1, 148.9, 156.0 ppm.

Dehydrogenative coupling of 4-*tert*-butylpyridine by 1.

The reactions of **1** with 20 equivalents of 4-*tert*-butylpyridine were performed in a glass tube equipped with a Teflon valve at the appropriate temperature for 96 h. After the reaction, the solution was analyzed by GC analysis. The results are listed in Table 5-4. A typical reaction was carried out as follows (entry 4): Complex **1** (33.7 mg, 50.2 μmol) and 4-*tert*-butylpyridine (100 μL, 1.0 mmol) were dissolved in 15 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 4 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at 180 ºC for 96 h. Biphenyl (0.123 mmol in 5.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-di-*tert*-butyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (76%). After the solvent and unreacted 4-*tert*-butylpyridine were removed under reduced pressure, the residual solid was analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy.

4,4´-di-*tert*-butyl-2,2´-bipyridine: ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 1.39 (s, 18H, C^{4}*tBu*), 7.30 (dd, J_{HH} = 5.2, 1.6 Hz, 2H, C^{5}*H*), 8.40 (d, J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, C^{3}*H*), 8.59 ppm (d, J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, C^{6}*H*).

Dehydrogenative coupling of 4-dimethylaminopyridine by 1.

The reactions of **1** with 20 equivalents of 4-dimethylaminopyridine were performed in a glass-tube equipped with a Teflon-valve at the appropriate temperature for 96 h. After the reaction, the solution was analyzed by GC analysis. The results are listed in Table 5-4. A typical reaction was carried out as follows (entry 6): A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (20.7 mg, 30.9 μmol), 4-dimethylaminopyridine (75.3 mg, 0.616 mmol), and heptane (5 mL). The solution was heated at 140 °C for 96 h. Biphenyl (123 μmol in 5.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-bis(dimethylamino)-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (58%). After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy.

4,4´-bis(dimethylamino)-2,2´-bipyridine: ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 3.08 (s, 12H, C^{4}N*Me*$_2$), 6.51 (dd, J_{HH} = 6.0, 2.4 Hz, 2H, C^{5}*H*), 7.67 (d, J_{HH} = 2.4 Hz, 2H, C^{3}*H*), 8.29 ppm (d, J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, C^{6}*H*).

Dehydrogenative coupling of 4-methoxypyridine by 1.

The reactions of **1** with 20 equivalents of 4-methoxypyridine were performed in a glass-tube equipped with a Teflon-valve at the appropriate temperature for 96 h. After the reaction, the solution was analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy. The results are listed in Table 5-4. A typical reaction was carried out as follows (entry 9): Complex **1** (41.4 mg, 61.7 μmol) and 4-methoxypyridine (125 μL, 1.23 mmol) were dissolved in 12 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 4 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at 140 °C for 96 h. 4,4´-Dimethoxybiphenyl (30 μmol in 1.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-bis(methoxy)-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy (*trace*).

4,4´-bis(methoxy)-2,2´-bipyridine: ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 3.95 (s, 6H, C^{4}O*Me*), 6.84 (dd, J_{HH} = 5.6, 2.4 Hz, 2H, C^5*H*), 7.98 (d, J_{HH} = 2.4 Hz, 2H, C^3*H*), 8.47 ppm (d, J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, C^6*H*).

Dehydrogenative coupling of pyridine by 1.

The reactions of **1** with 20 equivalents of pyridine were performed in a glass-tube equipped with a Teflon-valve at the appropriate temperature for 96 h. After the reaction, the solution was analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy. The results are listed in Table 5-4. A typical reaction was carried out as follows (entry 12): Complex **1** (31.4 mg, 46.8 μmol) and pyridine (75 μL, 0.94 mmol) were dissolved in 10 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 4 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at 180 °C for 96 h. 4,4´-Dimethoxybiphenyl (60 μmol in 2.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy (*trace*).

2,2´-bipyridine: ^{1}H NMR (400 MHz, chloroform-d_1, rt): δ 7.32 (ddd, J_{HH} = 7.2, 4.8, 1.2 Hz, 2H, C^5*H*), 7.83 (ddd, J_{HH} = 8.0, 7.2, 2.0 Hz, 2H, C^4*H*), 8.41 (ddd, J_{HH} = 8.0, 1.2, 1.0 Hz, 2H, C^3*H*), 8.69 ppm (ddd, J_{HH} = 4.8, 1.2, 1.0 Hz, 2H, C^6*H*).

Dehydrogenative coupling of ethyl isonicotinate by 1.

The reactions of **1** with 20 equivalents of ethyl isonicotinate were performed in a glass-tube equipped with a Teflon-valve at the appropriate temperature for 96 h. After the reaction, the solution was analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy. The results are listed in Table 5-4. A typical reaction was carried out as follows (entry 14): Complex **1** (38.2 mg, 56.9 μmol) and ethyl isonicotinate (170 μL, 1.14 mmol) were dissolved in 12 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 4 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at 140 °C for 96 h. 4,4´-Dimethoxybiphenyl (30 μmol in 1.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-bis(ethoxycarbonyl)-

2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy (0%).

Dehydrogenative coupling of 4-(trifluoromethyl)pyridine by 1.

The reactions of **1** with 20 equivalents of 4-(trifuluoromethyl)pyridine were performed in a glass-tube equipped with a Teflon-valve at the appropriate temperature for 96 h. After the reaction, the solution was analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy. The results are listed in Table 5-4. A typical reaction was carried out as follows (entry 17): Complex **1** (34.2 mg, 51.0 μmol) and 4-(trifuluoromethyl)pyridine (120 μL, 1.02 mmol) were dissolved in 10 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 4 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at the appropriate temperature for 96 h. 4,4´-Dimethoxybiphenyl (30 μmol in 1.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-bis(trifluoromethyl)-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy (0%).

Reaction of 1 with 4-picoline; Formation of Cp*Co(dmbpy) (34a) and Cp*$_2$Ru (35).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (61.6 mg, 91.8 μmol), 4-picoline (20 μL, 230 μmol), and heptane (4 mL). The reaction mixture was heated at 180 °C for 96 h. The solution turned from brown to purple. 4,4´-Dimethoxybiphenyl (45 μmol in 1.5 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of **34a** (40%) and **35** (30%) were quantitatively analyzed by means of ^{1}H NMR spectroscopy.

34a: ^{1}H NMR (400 MHz, benzened_6, rt): δ 1.65 (s, 6H, *Me*), 1.91 (s, 15H, C_5*Me*$_5$Co), 6.64 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, C^5*H*), 7.07 (s, 2H, C^3*H*), 9.97 ppm (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, C^6*H*).

35: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ 1.65 ppm (s, 30H, C_5*Me*$_5$).

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by 34a.

Complex **34a** (28.6 mg, 75.6 μmol) and 4-picoline (150 μL, 1.50 mmol) were dissolved in 15 mL of heptane, and a stock-solution of the reaction mixture was formed. A 5 mL amount of the stock-solution was charged in a glass-tube equipped with a Teflon-valve, and the solution was heated at 180 °C for 96 h. Biphenyl (49.1 μmol in 2.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (0%).

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by 35.

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **35** (10.2 mg, 27.5 μmol), 4-picoline (55 μL, 570 μmol), and heptane (5 mL). The solution was heated at 180 °C for 96 h. Biphenyl (49.1 μmol in 2.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (0%).

Reaction of 2 with 4-picoline; Preparation of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Rh)(\mu\text{-}H)_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}C_5H_3NMe\}$ (36).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **2** (82.5 mg, 0.115 mmol), 4-picoline (120 μL, 1.23 mmol) and toluene (5 mL). The reaction mixture was stirred at 100 °C for 48 h. The solution turned from brown to purple. Removal of the solvent under reduced pressure gave a purple residual solid. The residue was then extracted five times with 3 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing three times with 2 mL of methanol gave 78.5 mg of **36** as a purple solid (0.0974 mmol, 85%).

36: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, –80 °C): δ −22.13 (dd, J_{RhH} = 32.4 Hz, J_{HH} = 4.0 Hz, 1H, Rh−*H*−Ru), −17.13 (d, J_{RhH} = 21.1 Hz, 1H, Rh−*H*−Ru), −10.79 (s, 1H, Ru−*H*−Ru), 1.62 (s, 15H, C_5Me_5), 1.81 (s, 15H, C_5Me_5), 1.85 (s, 15H, C_5Me_5), 2.04 (s, 3H, C^4Me), 5.92 (dd, J_{HH} = 6.4, 1.2 Hz, 1H, C^5H), 6.41 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 1H, C^6H), 6.92 ppm (s, 1H, C^3H). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, rt): δ –19.24 (br s, 2H, Rh−*H*−Ru), −10.46 (s, 1H, Ru−*H*−Ru), 1.74 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 1.87 (s, 15H, C_5Me_5Rh), 2.02 (br s, 3H, C^4Me), 5.87 (dd, J_{HH} = 6.4, 2.0 Hz, 1H, C^5H), 6.39 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 1H, C^6H), 6.96 ppm (s, 1H, C^3H). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, –80 °C): δ 11.4 (C_5Me_5), 11.7 (C_5Me_5), 12.9 (C_5Me_5), 20.8 (C^4Me), 80.0 (C_5Me_5Ru), 87.2 (C_5Me_5Ru), 96.4 (d, J_{RhC} = 4 Hz, C_5Me_5Rh), 114.4 (*Ar*), 127.3 (*Ar*), 141.0 (*Ar*), 151.4 (*Ar*), 154.9 ppm (d, J_{RhC} = 28 Hz, C^2).

Reaction of 3 with 4-picoline; Preparation of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Ir)(\mu\text{-}H)_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}C_5H_3NMe\}$ (37).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **3** (139.4 mg, 0.173 mmol), 4-picoline (170 μL, 1.75 mmol) and toluene (5 mL). The reaction mixture was stirred at 160 °C for 5 days. The solution turned from brown to dark red. Removal of the solvent under reduced pressure gave a dark red residual solid. The residue was extracted with hexane and purified by column chromatography on alumina with mixture of hexane and toluene (10/1) as an eluent. Complex **37** was obtained as a dark red solid upon removal of the solvent under reduced pressure (31.7 mg, 35.4 mmol, 20%).

37: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ −21.14 (br s, 2H, Ir−*H*−Ru), −10.04 (s, 1H, Ru−*H*−Ru), 1.88 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 1.97 (s, 15H, C_5Me_5Ir), 2.02 (s, 3H, C^4Me), 5.88 (dd, J_{HH} = 6.4, 1.6 Hz, 1H, C^5H), 6.54 (d, J_{HH} = 6.4 Hz, 1H, C^6H), 6.86 ppm (s, 1H, C^3H).

Reaction of 1 with 4-(trifluoromethyl)pyridine; Preparation of $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Co)(\mu\text{-}H)_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}C_5H_3NCF_3\}$ (38).

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (72.7 mg, 0.108 mmol), 4-(trifluoromethyl)pyridine (40 μL, 0.35 mmol) and toluene (4 mL). The reaction mixture was stirred at 100 °C for 63 h. The solution turned from brown to dark green. Removal of the solvent under reduced pressure gave a dark green residual solid. The residue was then extracted five times with 2 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times with 1 mL of methanol gave 71.9 mg of **38** as a dark green solid (0.0881 mmol, 82%).

38: ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, –40 °C): δ –27.72 (d, J_{HH} = 10.0 Hz, 1H, μ-*H*), –17.76 (s, 1H, μ-*H*), –11.83 (s, 1H, μ-*H*), 1.60 (s, 15H, C_5Me_5), 1.64 (s, 15H, C_5Me_5), 1.83 (s, 15H, C_5Me_5), 5.99 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, *Ar*), 6.26 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, *Ar*), 7.67 ppm (s, 1H, C^3H). ^{1}H NMR (400 MHz, toluene-d_8, 80 °C): δ 1.69 (s, 15H, C_5Me_5Co), 1.76 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 6.09 (d, J_{HH} = 6.0 Hz, 1H, *Ar*), 6.45 (d, J_{HH} = 6.0 Hz, 1H, *Ar*), 7.65 ppm (br s, 1H, C^3H). ^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, THF-d_8, –40 °C): δ 11.2 (C_5Me_5), 11.6 (C_5Me_5), 12.6 (C_5Me_5), 82.7 (C_5Me_5), 89.7 (C_5Me_5), 91.1 (C_5Me_5), 106.1 (*Ar*), 117.0 (q, J_{CF} = 31 Hz, C^4), 126.1 (q, J_{CF} = 270 Hz, -CF_3), 144.6 (*Ar*), 150.1 (*Ar*), 150.6 ppm (*Ar*).

Reaction of 38 with HBF_4; Preparation of [(Cp*Ru)$_2$(Cp*Co)(μ-H)$_4$\{μ_3-η^2(//)-$C_5H_3NCF_3$\}] (39).

A 50 mL Schlenk tube was charged with 32.8 mg of **38** (40.2 μmol) and diethyl ether (5 mL). HBF_4-diethyl ether complex (5 μl, 40 μmol) was then added with vigorous stirring at ambient temperature. After 5 min of stirring, the black precipitate was formed and washed three times with 2 mL of diethyl ether. The residual solid was dried under reduced pressure, and 34.4 mg of **39** was obtained as a black solid (38.1 μmol, 95%).

39: ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, –80 °C): δ –18.80 (s, 1H, Ru–*H*–Co), –18.38 (s, 1H, Co–*H*–Ru), –16.31 (s, 1H, Ru–*H*–Ru), –12.52 (s, 1H, Co–*H*–Ru), 1.73 (s, 30H, C_5Me_5Co and C_5Me_5Ru), 1.97 (br s, 15H, C_5Me_5Ru), 7.00 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, *Ar*), 7.13 (s, 1H, C^3H), 7.57 ppm (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, *Ar*). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, rt): δ –17.75 (br s, 2H, Co–*H*–Ru), 1.72 (s, 15H, C_5Me_5Co), 1.85 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 7.00 (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *Ar*), 7.15 (s, 1H, C^3H), 7.52 ppm (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *Ar*). ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8, 60 °C): δ –17.75 (br s, 2H, Ru–*H*–Co and Ru–*H*–Ru), –15.12 (s, 2H, Co–*H*–Ru), 1.73 (s, 15H, C_5Me_5Co), 1.86 (s, 30H, C_5Me_5Ru), 6.99 (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, *Ar*), 7.17 (s, 1H, C^3H), 7.51 ppm (d, J_{HH} = 6.8 Hz, 1H, *Ar*).

H/D Exchange between 38 with pyridine-d_5.

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **38** (10.5 mg, 12.9 μmol) and pyridine-d_5 (0.50 mL) with 2,2,4,4-tetramethylpentane (1.7 μL) as an internal standard. The reaction was carried out at 90 °C, and the ^{1}H NMR spectrum recorded after 24 h showed that 66% of the hydrido ligand of **38** was deuterated.

Reaction of 1 with 4-picoline; Preparation of (Cp*Ru)$_2$(dmbpyCo)(μ-H)$_2$(μ_3-H) (40).

A glass tube equipped with a Teflon valve and with a glass-coated stir bar was charged with **1** (54.1 mg, 80.6 μmol), 4-picoline (155 μL, 1.59 mmol), and toluene (8 mL). The reaction mixture was stirred at 120 °C for 21 h by . The solution turned from brown to dark green. Removal of the solvent under reduced pressure gave a dark green residual solid. The residue was washed five times of 4 mL of pentane to remove unreacted **1**. The residue was then extracted five times with 3 mL of toluene, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure gave the crude product (29.6 mg, 41.2 μmol, 51%). Complex **40a** was obtained in pure form by crystallization from toluene at –30 °C (16.5 mg, 23.0 μmol, 27%).

40a: ^{1}H NMR (400 MHz, benzene-d_6, rt): δ –129.08 (br s, 6H, C^{4}*Me*), –27.68 (br s, 30H, C_5Me_5Ru), 34.81 (br s, 2H, *Ar*), 81.47 (br s, 2H, *Ar*), 116.26 ppm (br s, 2H, *Ar*). μ_{eff} (Evans method, 298 K, benzene-d_6): 2.5 μ_B.

Reaction of 1 with pyridine; Formation of Cp*Co(bpy) (34b) and Cp*$_2$Ru (35).

An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **1** (4.8 mg, 7.2 μmol), pyridine (60 μL, 720 μmol), and toluene-d_8 (0.45 mL) with 2,2,4,4-tetramethylpentane (0.8 μL) as an internal standard. The reaction was carried out at 180 °C, and the ^{1}H NMR spectrum recorded after 46 h showed the formation of **34b** (73%) and **35** (50%).

Dehydrogenative coupling of 4-picoline by 40a.

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **40a** (13.4 mg, 18.6 μmol), 4-picoline (36 μL, 370 μmol), and heptane (3.5 mL). The reaction mixture was heated at 180 °C for 96 h. Biphenyl (123 μmol in 5.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-dimethyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (79%).

Dehydrogenative coupling of 4-*tert*-butylpyridine by 40a.

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **40a** (15.3 mg, 21.3 μmol), 4-*tert*-butylpyridine (63 μL, 430 μmol), and heptane (4.0 mL). The reaction mixture was heated at 180 °C for 96 h. Biphenyl (123 μmol in 5.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-di-*tert*-butyl-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (70%).

Dehydrogenative coupling of 4-dimethylaminopyridine by 40a.

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **40a** (15.1 mg, 21.0 μmol), 4-dimethylaminopyridine (51.6 mg, 422 μmol), and heptane (4.0 mL). The reaction mixture was heated at 140 °C for 96 h. Biphenyl (123 μmol in 5.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 4,4´-bis(dimethylamino)-2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (32%).

Dehydrogenative coupling of pyridine by 40a.

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **40a** (15.1 mg, 21.0 μmol), pyridine (34 μL, 420 μmol), and heptane (4.0 mL). The reaction mixture was heated at 180 °C for 96 h. Biphenyl (49.1 μmol in 2.0 mL of toluene) was then added to the tube as an internal standard. Formation of 2,2´-bipyridine was quantitatively analyzed by means of GC (*trace*).

Reaction of 40a with 4-*tert*-butylpyridine; Formation of 40b.

A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **40a** (29.2 mg, 40.6 μmol), 4-tert-butylpyridine (120 μL, 820 μmol), and toluene (2.5 mL) with hexamethylbenzene (4.7 mg, 29

μmol) as an internal standard. The reaction was carried out at 140 °C for 24 h. Removal of the solvent under reduced pressure gave dark green residual solid. The ^{1}H NMR spectrum of the residual solid showed the formation of **40b** (20%).

Table S1. Crystallographic Data

Complex	**1´**	**2´**	**7**	**8´-TfO**	**9´-TfO**	**10´-TfO**
Empirical formula	$C_{31}H_{51}CoRu_2$	$C_{31}H_{51}RhRu_2$	$C_{30}H_{45}CoO_2Ru_2$	$C_{31}H_{52}CoRu_2 \cdot CO_3F_3S$	$C_{31}H_{52}RhRu_2 \cdot CF_3O_3S$	$C_{31}H_{52}IrRu_2 \cdot CF_3O_3S$
Formula weight	684.79	728.77	698.73	834.87	878.85	968.14
Crystal description	Platelet	Platelet	Block	Platelet	Platelet	Block
Crystal color	Black	Brown	Green	Brown	Green	Black
Crystal size (mm)	0.07 × 0.06 × 0.04	0.30 × 0.10 × 0.06	0.15×0.04×0.02	0.14 × 0.13 × 0.04	0.11 × 0.05 × 0.02	0.14 × 0.12 × 0.06
Crystallizing solution	Pentane (rt)	Heptane/THF=5/1 (–20ºC)	Diethyl ether (rt)	THF/Pentane (rt)	THF/Pentane (rt)	THF/Pentane (rt)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Trigonal	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*P*-1 (#2)	*P*-1 (#2)	*R*-3 (#148)	$P2_1/n$ (#14)	$P2_1/n$ (#14)	$P2_1/n$ (#14)
a (Å)	10.8082(8)	11.3171(9)	18.0899(10)	10.8524(3)	11.0548(6)	11.0581(4)
b (Å)	11.1196(10)	15.3383(12)		29.1146(8)	29.0464(14)	29.0337(9)
c (Å)	15.43516(11)	15.3976(13)	15.7969(10)	11.0972(4)	11.1004(5)	11.0826(3)
α (°)	68.590(3)	137.7020(17)				
β (°)	73.761(2)	107.004(3)		94.3770(11)	94.9480(14)	94.9720(11)
γ (°)	61.346(2)	94.440(3)				
Volume (Å^3)	1494.9(2)	1530.5(2)	4476.9(5)	3496.08(18)	3551.1(3)	3544.8(2)
Z value	2	2	6	4	4	4
D_{calc} (g/cm^3)	1.483	1.581	1.483	1.586	1.644	1.814
Measurement temp. (°C)	−150	−150	–120	–150	–150	–150
μ (Mo Kα) (mm^{-1})	1.562	1.523	1.572	1.427	1.403	4.690
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2θ max (°)	55	55	55	55	55	55
Reflections collected	114307	11429	14847	28789	39926	32240
Independent reflections	6677 (R_{int} = 0.0645)	5529 (R_{int} = 0.0348)	2271 (R_{int} = 0.0559)	6538 (R_{int} = 0.0493)	6639 (R_{int} = 0.0592)	8094 (R_{int} = 0.0406)
Reflections observed (> 2σ)	4381	4649	1793	5512	5551	7145
Abs. correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Numerical
Abs. transmission	0.6366 (min.), 1.0000 (max.)	0.3161 (min.), 1.0000 (max.)	0.6446 (min.), 1.0000 (max.)	0.5633 (min.), 1.0000 (max.)	0.6003 (min.), 1.0000 (max.)	0.7074 (min.), 1.0000 (max.)
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0470	0.0391	0.0461	0.0549	0.0512	0.0465
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0865	0.0990	0.1275	0.1429	0.1191	0.1240
R_1 (all data)	0.0916	0.0482	0.0623	0.0632	0.0600	0.0531
wR_2 (all data)	0.1146	0.1069	0.1435	0.1520	0.1247	0.1287
Data /Restraints / Parameters	6677 / 0 / 385	5529 / 0 / 365	2271 / 0 / 123	6538 / 0 / 354	6639 / 0 / 391	8094 / 0 / 364
GOF	1.089	1.089	1.127	1.054	1.038	1.034
Largest diff. peak and hole	1.144 and –1.275 e.Å^{-3}	1.737 and –1.582 e.Å^{-3}	1.662 and –0.744 e.Å^{-3}	1.462 and –1.210 e.Å^{-3}	1.510 and –0.945 e.Å^{-3}	2.862 and –2.280 e.Å^{-3}

Table S1. (Continued)

Complex	**11**	**12**	**13**	**17b**	**19b**	**22a**
Empirical formula	$C_{34}H_{45}CoO_4Ru_2$	$C_{34}H_{45}O_4RhRu_2$	$C_{34}H_{45}IrO_4Ru_2$	$C_{39}H_{55}CoRu_2$	$C_{39}H_{55}RhRu_2$	$C_{44}H_{57}IrRu_2{\cdot}C_3H_6O$
Formula weight	778.77	822.75	912.04	784.90	828.88	1038.31
Crystal description	Block	Block	Platelet	Block	Platelet	Platelet
Crystal color	Brown	Green	Green	Purple	Brown	Brown
Crystal size (mm)	0.15×0.07×0.05	0.19×0.16×0.11	0.15×0.07×0.04	0.19 × 0.13 × 0.06	0.12 × 0.06 × 0.02	0.19 × 0.12 × 0.05
Crystallizing solution	Hexane (rt)	Hexane (rt)	Hexane (rt)	THF (rt)	Toluene/Acetone (rt)	Toluene/Acetone (rt)
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P4_32_12$ (#96)	$P4_32_12$ (#96)	$P4_32_12$ (#96)	$C2/m$ (#12)	$C2/m$ (#12)	$P2_1/c$ (#14)
a (Å)	16.0133(3)	16.0479(3)	16.0381(4)	17.3373(6)	17.2562(7)	11.6615(3)
b (Å)				17.9205(6)	18.72324(7)	14.7869(3)
c (Å)	24.1520(5)	24.3317(5)	24.3113(6)	11.4374(5)	11.4688(5)	24.4040(7)
α (°)						
β (°)				102.8920(13)	103.4710(14)	93.0080(9)
γ (°)						
Volume (Å^3)	6193.2(2)	6266.3(2)	6253.4(3)	3463.9(2)	3509.1(2)	4202.37(18)
Z value	8	8	8	4	4	4
D_{calc} (g/cm^3)	1.670	1.744	1.937	1.505	1.569	1.641
Measurement temp. (°C)	–150	–150	–150	–120	–150	–150
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	1.529	1.509	5.236	1.359	1.340	3.902
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2θmax (°)	55	55	55	55	55	55
Reflections collected	78427	47560	51603	17359	17237	41928
Independent reflections	5665 (R_{int} = 0.0613)	5722 (R_{int} = 0.0603)	5720 (R_{int} = 0.0638)	4100 (R_{int} = 0.0259)	4146 (R_{int} = 0.0676)	9996 (R_{int} = 0.0443)
Reflections observed (> 2σ)	5513	5610	5485	3705	3654	8852
Abs. correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. transmission	0.7735 (min.), 1.0000 (max.)	0.6671 (min.), 1.0000 (max.)	0.6439 (min.), 1.0000 (max.)	0.6791 (min.), 1.0000 (max.)	0.5873 (min.), 1.0000 (max.)	0.6202 (min.), 1.0000 (max.)
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0194	0.0195	0.0314	0.0346	0.0404	0.0290
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0425	0.0490	0.0723	0.0942	0.1070	0.0691
R_1 (all data)	0.0204	0.0201	0.0334	0.0393	0.0473	0.0328
wR_2 (all data)	0.0429	0.0492	0.0733	0.0984	0.1149	0.0714
Data /Restraints / Parameters	5665 / 0 / 428	5722 / 0 / 428	5720 / 0 / 429	4100 / 0 / 259	4146 / 0 / 192	9996 / 0 / 530
GOF	1.081	1.035	1.035	0.911	1.056	1.026
Largest diff. peak and hole	0.321 and –0.225 e.Å^{-3}	0.421 and –0.341 e.Å^{-3}	0.691 and –0.515 e.Å^{-3}	0.876 and –0.989 e.Å^{-3}	1.113 and –0.932 e.Å^{-3}	2.665 and –1.410 e.Å^{-3}

Table S1. (Continued)

Complex	**22b**	**23**	**25a**	**27a**	**29**	**31**
Empirical formula	$C_{39}H_{55}IrRu_2$	$C_{44}H_{57}CoRu_2$	$C_{36}H_{55}CoRu_2Si$	$C_{36}H_{55}IrRu_2Si$	$C_{41}H_{64}NIrRu_2Si$	$C_{37}H_{53}OIrRu_2Si$
Formula weight	918.17	846.97	776.96	910.23	993.36	1872.45
Crystal description	Platelet	Prism	Platelet	Platelet	Platelet	Needle
Crystal color	Brown	Purple	Purple	Red	Purple	Red
Crystal size (mm)	0.18 × 0.09 × 0.05	0.28 × 0.25 × 0.06	0.24 × 0.15 × 0.06	0.22 ×0.20 ×0.05	0.41 × 0.16 × 0.04	0.19 × 0.05 × 0.02
Crystallizing solution	Toluene/Acetone (rt)	Toluene/Acetone = 2/1 (–30ºC)	Heptane (–30 °C)	THF/MeOH (–30 °C)	Heptane (–30 °C)	Heptane (–30 °C)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	*C*2/*m* (#12)	*Pnma* (#62)	*P*-1 (#2)	*P*-1 (#2)	$P2_1/n$ (#14)	*P*-1 (#2)
a (Å)	17.1029(13)	22.1427(5)	10.3813(5)	10.3501(5)	11.0572(4)	11.2222(4)
b (Å)	18.4441(11)	15.4237(4)	10.8049(5)	10.8439(4)	21.1799(6)	18.4539(7)
c (Å)	11.3800(9)	11.0151(3)	17.3097(9)	17.4951(7)	17.6514(5)	19.4328(6)
α (°)			105.3380(14)	104.8870(14)		109.2980(12)
β (°)	104.229(2)		97.3650(17)	96.2430(17)	98.0340(11)	98.0540(10)
γ (°)			107.4590(16)	106.8660(17)		104.2660(12)
Volume (Å^3)	3479.7(4)	3761.90(17)	1740.14(14)	1780.02(13)	4093.2(2)	3571.5(2)
Z value	4	4	2	2	4	4
D_{calc} (g/cm^3)	1.753	1.495	1.483	1.698	1.612	1.741
Measurement temp. (°C)	–150	–150	–150	–150	−150	−150
μ (Mo Kα) (mm^{-1})	4.697	1.258	1.385	4.622	4.028	4.612
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2θ max (°)	55	55	55	55	55	55
Reflections collected	17112	28033	17374	17395	34733	54670
Independent reflections	4115 (R_{int} = 0.0527)	3878 (R_{int} = 0.0749)	7899 (R_{int} = 0.0373)	8071 (R_{int} = 0.0490)	9629 (R_{int} = 0.0509)	16297 (R_{int} = 0.0681)
Reflections observed (> 2σ)	3625	3358	6550	7367	8177	11988
Abs. correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Numerical
Abs. transmission	0.6380 (min.), 1.0000 (max.)	0.4314 (min.), 1.0000 (max.)	0.5954 (min.), 1.0000 (max.)	0.6277 (min.), 1.0000 (max.)	0.4810 (min.), 1.0000 (max.)	0.6503 (min.), 0.9277 (max.)
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0303	0.0713	0.0316	0.0356	0.0376	0.0518
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0759	0.1784	0.0692	0.0872	0.0796	0.1209
R_1 (all data)	0.0375	0.0743	0.0424	0.0396	0.0453	0.0788
wR_2 (all data)	0.0825	0.1811	0.0742	0.0905	0.0830	0.1380
Data /Restraints / Parameters	4115 / 0 / 214	3878 / 0 / 138	7899 / 0 / 426	8071 / 0 / 418	9629 / 0 / 494	16297 / 0 / 733
GOF	1.096	1.054	1.139	1.043	1.046	1.042
Largest diff. peak and hole	1.434 and –0.817 e.Å^{-3}	1.716 and –1.766 e.Å^{-3}	0.618 and –0.641 e.Å^{-3}	2.311 and –1.889 e.Å^{-3}	2.041 and −1.535 e·Å^{-3}	3.103 and −1.810 e·Å^{-3}

Table S1. (Continued)

Complex	**34a**	**36**	**37**	**38**	**40a**
Empirical formula	$C_{22}H_{27}N_2Co$	$C_{36}H_{54}NRhRu_2$	$C_{36}H_{54}IrNRu_2$	$C_{36}H_{51}CoF_3NRu_2$	$C_{32}H_{45}CoN_2Ru_2 \cdot C_{12}H_{15}$
Formula weight	378.39	805.84	895.14	815.85	878.01
Crystal description	Platelet	Platelet	Platelet	Block	Platelet
Crystal color	Purple	Purple	Purple	Green	Green
Crystal size (mm)	0.18×0.11×0.04	0.11 × 0.05 × 0.02	0.23 × 0.07 × 0.02	0.10 ×0.09 ×0.03	0.17 ×0.09 ×0.03
Crystallizing solution	Diethyl ether (–30 °C)	Toluene/Acetone = 2/1 (–30 °C)	Acetone/ Toluene = 2/1 (–30 °C)	Heptane (–30 °C)	*m*-Xylene (–30 °C)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	*P*-1 (#2)	$P2_1/n$ (#14)	*P*-1 (#2)	*P*-1 (#2)	*P*-1 (#2)
a (Å)	9.3575(12)	13.8717(5)	10.8621(11)	9.0941(4)	11.7127(6)
b (Å)	10.5822(12)	17.7171(5)	11.0651(9)	10.9854(5)	13.9723(6)
c (Å)	10.6591(12)	14.1363(6)	15.7699(13)	17.6963(8)	14.2409(8)
α (°)	113.522(3)		99.090(3)	84.2500(12)	73.4000(16)
β (°)	106.077(4)	104.1440(14)	91.631(3)	88.1210(16)	74.3520(18)
γ (°)	93.945(4)		113.366(3)	80.3400(16)	70.2350(14)
Volume (Å^3)	910.47(18)	3368.9(2)	1709.4(3)	1733.84(13)	2062.78(18)
Z value	2	4	2	2	2
D_{calc} (g/cm^3)	1.380	1.589	1.739	1.563	1.414
Measurement temp. (°C)	–150	–150	–150	−150	–145
μ(Mo Kα) (mm^{-1})	0.949	3.902	4.779	1.374	1.151
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)	MoKα (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2θ max (°)	55	55	55	55	55
Reflections collected	6933	26559	17012	17219	20662
Independent reflections	3297 (R_{int} = 0.0869)	6383 (R_{int} = 0.0347)	7776 (R_{int} = 0.0414)	7873 (R_{int} = 0.0294)	9394 (R_{int} = 0.0215)
Reflections observed (> 2σ)	1957	5196	6806	6689	8443
Abs. correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Numerical
Abs. transmission	0.5807 (min.), 1.0000 (max.)	0.6381 (min.), 1.0000 (max.)	0.5355 (min.), 1.0000 (max.)	0.6455 (min.), 1.0000 (max.)	0.8981 (min.), 0.9779 (max.)
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0820	0.0237	0.0504	0.0323	0.0281
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1985	0.0513	0.1279	0.0743	0.0726
R_1 (all data)	0.1480	0.0326	0.0577	0.0412	0.0319
wR_2 (all data)	0.2624	0.0555	0.1331	0.0791	0.0747
Data /Restraints / Parameters	3297 / 0 / 253	6383 / 0 / 431	7776 / 0 / 272	7873 / 0 / 446	9394 / 0 / 461
GOF	1.139	1.040	1.030	1.043	1.074
Largest diff. peak and hole	0.872 and –1.047 e.Å^{-3}	0.575 and –0.431 e.Å^{-3}	4.626 and –2.273 e.Å^{-3}	0.973 and –0.621 e.Å^{-3}	0.898 and –0.405 e.Å^{-3}

研究業績

国際学会

1) Masahiro Nagaoka, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Heterometallic Clusters Composed of Ruthenium and Group 9 Metals"
The 15th Asian Chemical Congress (15ACC), No. 1366, Singapore, August 2013

2) Masahiro Nagaoka, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Trinuclear μ_3-Silyl Complexes of Ruthenium and Group 9 Metals Having 3c-2e Interactions"
XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 3P045, Sapporo, Japan, July 2014

3) Masahiro Nagaoka, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Synthesis of a Heterometallic Cluster Containing Ruthenium and Cobalt and Its Reactivity with Internal Alkynes"
41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41), FP-4:7, Singapore, July 2014

4) Masahiro Nagaoka, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Synthesis of μ_3-Silyl Complexes of Ruthenium and Group 9 Metals and Its Transformation into μ_3-Silylene Complex"
The European Association for Chemical and Molecular Sciences 21st Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXI), PO02, Bratislava, Slovakia, July 2015

国内学会

1) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「ルテニウムとコバルトを含む異種金属三核ポリヒドリドクラスターの合成および内部アルキンとの反応」
日本化学会 第 5 回関東支部大会, 2B7-21, 東京農工大学 (東京), 2011 年 8 月

2) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「ルテニウムとコバルトを含む異種金属三核ポリヒドリドクラスターとアルキン類との反応」
日本化学会 第 92 回春季年会, 2B1-28, 慶應義塾大学 (神奈川), 2012 年 3 月

3) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「ルテニウムとコバルトを含む異種金属三核ポリヒドリドクラスターの合成及びアルキンとの反応」
日本化学会秋季事業 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012, P1-18, 東京工業大学 (東京), 2012 年 10 月

4) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「9 族金属とルテニウムから成る一連の異種金属クラスターの合成と性質」
日本化学会 第 93 回春季年会, 4B6-10, 立命館大学 (滋賀), 2013 年 3 月

5) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「ルテニウムと 9 族金属から成る異種金属クラスターを用いた三重架橋シリル錯体の合成」
錯体化学会 第 63 回討論会, 1D-18, 琉球大学 (沖縄), 2013 年 11 月

6) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「ルテニウムと 9 族金属から成る異種金属クラスターの合成と反応性」
第 24 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 36A, ワークプラザ勝田 (茨城), 2013 年 11 月

7) Masahiro Nagaoka, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Trinuclear μ_3-Silyl Complexes of Ruthenium and Group 9 Metals Having 3c-2e Interactions"
Education and Research Center for Emergence of New Molecular Chemistry Symposium, P-11, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, March 2014

8) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「レニウムとイリジウムから成る異種金属二核錯体の合成と性質」
日本化学会 第 94 回春季年会, 4F5-20, 名古屋大学 (愛知), 2014 年 3 月

9) 長岡 正宏・高尾 俊郎
「ルテニウムと 9 族金属から成る一連の異種金属クラスターの合成と反応」
新学術領域 分子活性化–有機分子触媒合同シンポジウム, PM-16, 北海道大学 (北海道), 2014 年 6 月

10) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「ルテニウムとコバルトから成る三核錯体を用いたピリジン類の脱水素カップリング反応」
第 61 回有機金属化学討論会, O2-13, 九州大学 (福岡), 2014 年 9 月

11) 鶴田 浩之・長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「ビス三重架橋シリリン錯体の合成」
日本化学会 第 95 回春季年会, 3F3-13, 日本大学 (千葉), 2015 年 3 月

12) 長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「Ru_2Co 異種金属クラスターを用いた 4-置換ピリジンの脱水素カップリングにおける反応機構解析」
第 61 回有機金属化学討論会, P3-23, 関西大学 (大阪), 2015 年 9 月

13) 鶴田 浩之・尼子 雅章・長岡 正宏・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「三核ルテニウム錯体上での一級シランの段階的な酸化付加反応」
錯体化学会 第 65 回討論会, 3Da-01, 奈良女子大学 (奈良), 2015 年 9 月

14) 長岡 正宏・高尾 俊郎
「ビピリジン-コバルトと Cp*-ルテニウム部位から成る異種金属錯体の電子構造と反応挙動」
日本化学会 第 96 回春季年会, 1E5-58, 同志社大学 (京都), 2016 年 3 月

学術雑誌

1) Masahiro Nagaoka, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Synthesis of a Heterometallic Trinuclear Cluster Containing Ruthenium and Cobalt and Its Reactivity with Internal Alkynes"
Organometallics **2012**, *31*, 6547–6554.

2) Masahiro Nagaoka, Takanori Shima, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Synthesis of a heterometallic trinuclear cluster of ruthenium and iridium containing a perpendicularly coordinated alkyne ligand and its dynamic behavior"
J. Organomet. Chem. **2013**, *725*, 68–75.

3) Masahiro Nagaoka, Takanori Shima, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Trinuclear μ_3-Silyl Complexes of Ruthenium and Group 9 Metals Having 3c-2e Interactions and Transformation of a μ_3-Silyl Complex of Ru_2Ir into μ-Silyl and μ_3-Silylene Complexes"
Organometallics **2014**, *33*, 7232–7240.

4) Masahiro Nagaoka, Hiroyuki Tsuruda, Masa-aki Amako, Hiroharu Suzuki, and Toshiro Takao
"μ_3-η^2:η^2:η^2-Coordination of Primary Silane on a Triruthenium Plane"
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 14871–14874.

5) Masahiro Nagaoka, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki
"Dehydrogenative Coupling of 4-Substituted Pyridines Catalyzed by Trinuclear Complex of Ruthenium and Cobalt"
In preparation

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導とご助言を賜りました高尾俊郎准教授に厚く御礼申し上げます。私は本論文の題目であるコバルトを含む錯体 **1** を再現性よく合成するのに 2 年以上かかってしまいましたが、それまで私を信じてくださり、本当にありがとうございました。お陰様で、錯体合成に関する基本的なテクニックだけでなく精神力も養われました。

鈴木寛治名誉教授には、研究に関してはもちろんのことガラス細工や研究者としての心構えに至るまで、多くのことを教えて頂きました。重ねて御礼申し上げます。

大石理貴助教からは、分析機器の使用法や空気や水に不安定な化合物の取り扱いなど、実験面で様々な知識を教えて頂きました。また、経過報告のときには多くのアドバイスを頂きました。心から感謝しております。

また、有機高分子物質専攻の川内進准教授には理論計算についてご助言を賜りました。重ねて御礼申し上げます。

市川るりさんは煩雑な事務手続きを一挙に引き受けてくださいました。また、なかなか実験が上手くいかないときに明るく励まして頂いたことや、親身になって姓名判断をしてくださったことなど市川さんには大変感謝しております。

研究室の諸先輩方にも大変お世話になりました。博士課程の先輩であった神田英行先輩、海宝篤志先輩、田原淳士先輩、および名村響先輩には研究に関することはもちろん、進路のことについても快く相談に乗って頂きました。心より感謝しております。

同期の金子岳史君、久門起也君、趙博さん、吉廣大佑君とは、研究を進める上で互いに刺激し合いながら、とても楽しい思い出を作ることができました。特に博士課程に進学した金子君や吉広君には、大変お世話になりました。素敵な仲間に巡り合うことができ、とても幸せでした。

共同研究者の鶴田浩之君は主にケイ素錯体のテーマを担当して頂きました。私の至らない点も多々あったかと思いますが、彼が精力的に研究に取り組んでくれたため、ケイ素錯体の新たな一面を見出すことができました。彼の貢献に感謝するとともに、これからの研究の進展に期待しております。

本研究は、日本科学協会笹川科学研究助成および日本学術振興会の支援のもとに行われたものです。その経済的支援に厚く御礼申し上げます。

最後に、精神面、経済面で私を支えてくれた両親、祖父母、姉に心より感謝申し上げます。

平成 28 年 3 月