

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	三核ルテニウムポリレン錯体を用いた三核錯体上での含ホウ素複素三員環の構築および架橋オキソポリル配位子を有する新規なヒドリドクラスターの合成
Title(English)	
著者(和文)	金子岳史
Author(English)	Takeshi Kaneko
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10127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,川口 博之,岡本 昌樹,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10127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

平成 27 年度 学位論文

三核ルテニウムポリレン錯体を用いた
三核錯体上での含ホウ素複素三員環の構築および
架橋オキソボリル配位子を有する
新規なヒドリドクラスターの合成

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

金子岳史

目次

第 1 章 序論 -----	1
第 1 節 ホウ素の電子欠損性とその利用-----	3
第 2 節 ポリレンの生成とその性質-----	6
第 3 節 ポリレン配位子の特徴-----	10
第 4 節 単核ポリレン錯体の合成-----	12
第 5 節 架橋ポリレン錯体の合成とその特徴-----	17
第 6 節 本研究の目的-----	23
第 2 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性 -----	27
第 1 節 緒言-----	29
第 2 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムトリヒドリド錯体 4 および アルキン錯体 5 の合成-----	34
第 3 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体 5 の光反応-----	40
第 4 節 ポリレン錯体 5, 8 および 9 の相互変換-----	53
第 5 節 三重架橋オキソ配位子を有する三核ルテニウム末端アルキン錯体の反応性-----	59
第 6 節 三重架橋オキソ配位子を有する三核ルテニウム内部アルキン錯体の 合成と光反応-----	68
第 3 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の反応性 -----	77
第 1 章 緒言-----	79
第 2 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の合成-----	83
第 3 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の光反応-----	92
第 4 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の加熱反応-----	94
第 5 節 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_2[\text{Cp}^*\text{Ru}\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{H})\text{-B}(\text{NH}_2)\text{-}\}]$ (17) の生成機構に関する考察-----	105
第 6 節 三重架橋ポリレン配位子を有する カチオン性三核ルテニウムイミドイル錯体の合成-----	112
第 7 節 三重架橋ポリレン配位子を有する カチオン性三核ルテニウムイミドイル錯体の光反応-----	117
第 8 節 三核反応場の上での三員環の形成機構に関する考察-----	131
第 4 章 ポリレン配位子上の置換基がクラスターの性質に及ぼす影響 -----	139
第 1 節 緒言-----	141
第 2 節 CV 測定による三重架橋ポリレン錯体の電子状態の評価-----	144
第 3 節 三重架橋ポリレン錯体とピリジンとの反応における ホウ素上の置換基の影響-----	147
第 4 節 三重架橋ポリレン錯体と重水素との反応-----	157

第 5 章 架橋オキソボリル配位子を有する新規な三核ルテニウムヒドリド錯体	
の合成とその性質-----	163
第 1 節 緒言-----	165
第 2 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の合成-----	170
第 3 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性----	177
第 4 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の 生成機構に関する考察-----	192
第 5 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体 の合成-----	198
第 6 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体 の生成機構に関する考察-----	214
第 7 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体 の性質-----	222
第 6 章 総括-----	233
 付録 三核ルテニウム錯体上でのアセチリド配位子の動的挙動-----	 243
 実験の部-----	 253

第 1 章

序論

第 1 章 序論

第 1 節 ホウ素の電子欠損性とその利用

13 族の元素であるホウ素は $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ の電子配置を持つ非金属であり、化合物中では主に三価の状態が存在する。他の 13 族の元素であるアルミニウムやガリウム、インジウムと異なり、ホウ素は化合物中では共有結合を形成しやすいのが特徴である。

価電子数が 3 であるため、中性化合物のホウ素上には空の p 軌道が存在するが、これはホウ素が持つ化学的に極めて重要な性質であり、周期表でホウ素の隣に位置し、有機化学で中心的な役割を果たす元素である炭素との決定的な違いを生み出している。

ホウ素は電子欠損性を有するため、炭素の化学では見られない様々な結合様式を持つ化合物を与える。¹例えば、ボラン (BH_3) は単量体としては存在できず、ジボラン (B_2H_6) の形で存在する。これはホウ素が電子不足な性質を解消するために、お互いの水素原子を共有した三中心二電子結合を形成することによるものである。Stock らはジボランの加熱分解では様々なホウ素化合物が生成することを見出している。ジボランの加熱分解によって B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , B_6H_{12} , $B_{10}H_{14}$ の生成が確認されている。²これらの化合物ではホウ素周りの結合数が 4 を超えており、局在化した結合モデルではこれらの化合物の結合様式を上手く表現することは不可能である。

ルイス酸として働くホウ素はルイス塩基である求核種と速やかに反応し、オクテット則を満たす安定な四配位のホウ素化合物であるボレートを与える。

この性質を応用して、ホウ素化合物を陰イオンセンサーとして用いる研究が盛んに行われている。³ホウ素を含む π 電子系の一つであるボロールはシクロペンタジエニルカチオンと等電子構造の反芳香族性を示す化合物である。その特徴の一つに非常に低いエネルギー準位の LUMO を有することが挙げられ、⁴LUMO においてホウ素の空の p 軌道を通した $p\pi-\pi^*$ 共役が存在することから興味深い電子的・光物理的な性質を示すことが報告されている。山口らはアリール基を置換基として有するベンゾボロールが、フッ化物イオンやジメチルホルムアミドの存在下では 4 配位ボレートへとその構造を変化させることで、その蛍光スペクトルが大きくブルーシフトすることを明らかにしている。⁵これはボレートへの変化により、LUMO のエネルギーレベルが上昇し、その結果、HOMO-LUMO ギャップが増大することによりもたらされる現象である。これらの化合物では、ボレートの LUMO において π 共役がアリール置換基上にも広がっているため、365 nm の光照射を行った際の蛍光が可視領域に現れるのが特徴である (Figure 1-1-1)。

¹ (a) 田中 勝久, 平尾 一之, 北川 進, シュライバーアトキンス 無機化学 (上) (第四版), 東京化学同人 (2008); (b) 巽 和行, 西原 寛, 穂田 宗隆, 酒井 健, ハウスクロフト 無機化学 (上) 原著第 3 版, 東京化学同人 (2012).

² N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 49-57.

³ E. Galbraith, T. D. James, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3831-3842.

⁴ H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10903-10914.

⁵ S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8816-8817.

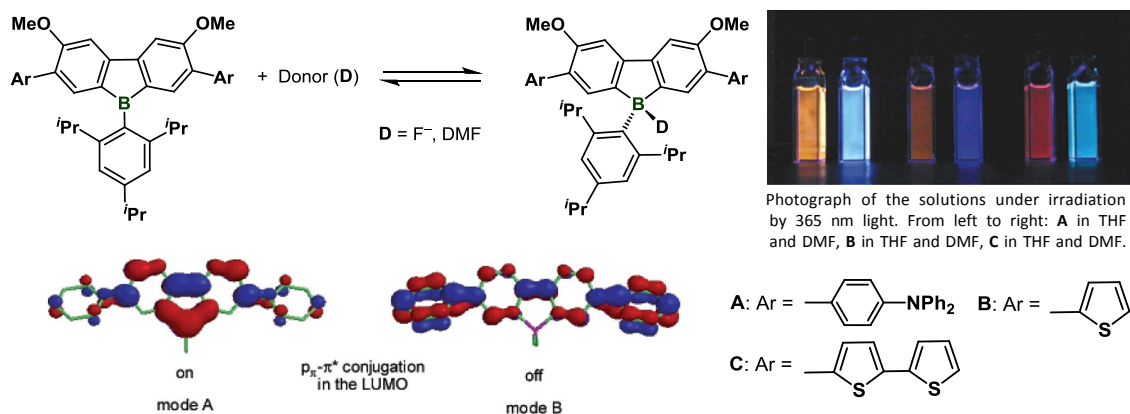
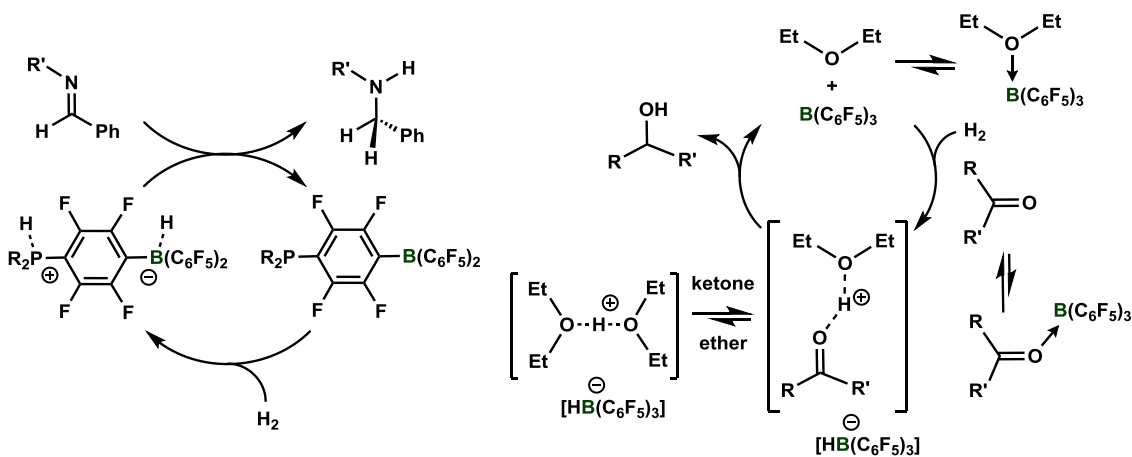


Figure 1-1-1. ジベンゾボロールの構造変化に伴う蛍光の変化⁵

また、ペンタフロオロフェニル基等の置換基を有するホウ素が強いルイス酸としての性質を有することを利用した小分子活性化に関する研究が盛んに行われている。先述した通り、ホウ素のルイス酸としての性質はルイス塩基が付加することにより失われる。しかし、ルイス酸およびルイス塩基の置換基を十分嵩高くする、あるいはそれらの間にスペーサーを導入することにより、立体的にそれらはお互い十分に接近することが出来なくなり、ルイス酸点と塩基点を併せ持つ化合物が形成される。これら一連の化合物は Frustrated Lewis Pairs (FLPs) と呼ばれ、水素や二酸化炭素などの小分子と温和な条件下で反応することが見出されている。Stephan⁶らは FLPs が水素分子の H-H 結合の不均等開裂させた後、有機分子触媒として働き、イミンやケトンの水素化反応に活性を示すことを報告している。⁶Stephan や Erker⁷をはじめとする多くの研究者によって様々な FLPs が開発され、その応用が研究されている (Scheme 1-1-1)。⁷



Scheme 1-1-1. FLPs を有機分子触媒としての用いたイミンおよびケトンの水素化反応

⁶ (a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124-1126; (b) P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050-8053; (c) T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809-15812.

⁷ D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400-6441.

第 1 章 序論

ホウ素は化合物中では通常三配位あるいは四配位の状態が安定であり、その間の変換が容易に起こることを鍵とする物性の発現や反応開発を目指した研究が盛んに行われている。これに対して低配位数のホウ素化合物として、ホウ素上に置換基を一つだけ有するポリレン (:BR) が知られている。ポリレンはホウ素上に二つの空の p 軌道と一組の孤立電子対を有するホウ素の低原子価種であり、炭素の低原子価化学種であるカルベン (:CR₂) と類似の化合物として認識されている。カルベンは古くから有機合成において頻繁に用いられ、また、Arduengo らにより N-Heterocyclic Carbene (NHC) が初めて結晶の形で単離されて以降、⁸錯体化学や構造化学をはじめとし、カルベンは様々な分野で重要な配位子として利用されてきた。⁹一方、ポリレンは非常に反応性が高い化学種であるため取り扱うのが難しく、その安定化や新たな利用法を開発するという点においては、まだ検討の余地が大いに残されている化合物であると考えられる。

次節では、ポリレンの性質の解明、その安定化およびそれを用いた反応開発に関し、これまで行われてきた研究について述べる。

⁸ A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.

⁹ (a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162-2187; (b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91.

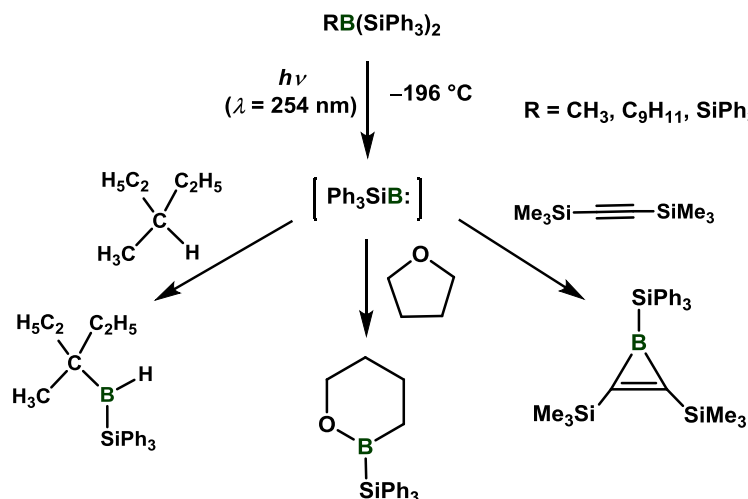
第 2 節 ボリレンの生成とその性質

カルベン (:CR_2) がその置換基 R の性質により一重項カルベンと三重項カルベンに分類されるのに対し、ボリレン (:BR) は置換基 R によらず一重項状態が安定であることが Bettinger らにより示されている。¹⁰DFT 計算により得られた R = H のボリレン (:BH , parent borylene) の三重項状態と一重項状態のエネルギー差 (26.0 kcal/mol) は、以前に Brazier により得られた実験結果 (29.8 kcal/mol) をよく支持している。¹¹

ボリレンは非常に高い反応性を有するため、特殊な条件下でしか合成することが出来ない化学種である。初期の報告では非常に高温かつ低圧下 (1950-2000 °C、1 mmHg)、ホウ素の結晶上を三フッ化ホウ素が通過することで boron monofluoride (BF) が生成することが示されていたが、¹²以下に示す二つの方法がこれまでに知られているボリレン生成反応の中心である。

■光照射によるボリレンの生成

West らは $\text{RB}(\text{SiPh}_3)_2$ (R = CH₃, C₉H₁₁, SiPh₃) に対してアルカンやアルキン、THF などの炭化水素存在下、-196 °C で $\lambda = 254$ nm の波長の紫外光を照射することにより :BSiPh_3 が有機分子に組み込まれた一連の含ホウ素有機化合物が生成することを報告している (Scheme 1-2-1)。



Scheme 1-2-1. 光反応を利用したボリレンの生成と有機基質との反応

この光反応ではボリレンの生成は直接的には観察されていないが、 $\text{RB}(\text{SiPh}_3)_2$ から光照射により生じたボリレン ($\text{Ph}_3\text{SiB:}$) が有機化合物の C-C および C-H 結合に挿入する、あ

¹⁰ M. Krasowska, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17094-17103.

¹¹ C. R. Brazier, *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, *177*, 90-105.

¹² (a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632; (b) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585-4589; (c) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118-123.

るいはアルキンの不飽和結合に付加することが明らかにされている。¹³

ポリレンの直接の観察は Bettinger により行われている。彼は diazidophenylborane (PhB(N₃)₂) に対し 10 K で 254 nm の波長の光照射を行った後、赤外吸収スペクトルを測定することで、主生成物である nitreno-*N*-phenyliminoborane (Ph-N=B-N:) とともに、フェニルポリレン (Ph-B:) が副生することを観察している。Figure 1-2-1 には光反応により得られた粗生成物の赤外吸収スペクトル (下段) と DFT 計算により算出された nitreno-*N*-phenyliminoborane の赤外吸収スペクトル (上段) を示した。粗生成物の赤外吸収スペクトルでは C-B 伸縮振動に帰属される特徴的な吸収が 1225 および 1215 cm⁻¹ に観察され、DFT 計算で得られた結果と照合することで、これがフェニルポリレンの生成に基づくものであることが明らかにされている。¹⁴

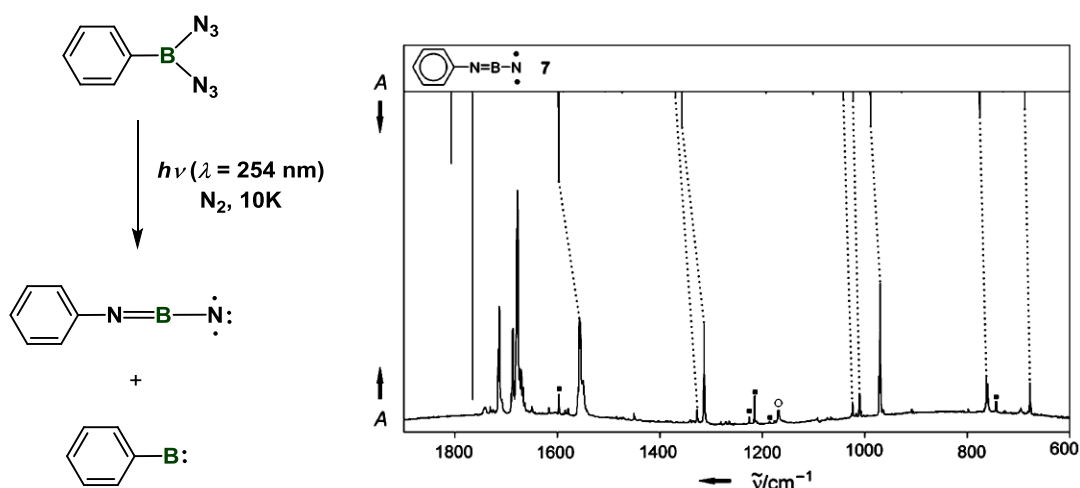


Figure 1-2-1. diazidophenylborane に対して N₂ 雰囲気下、10 K で 254 nm の波長の紫外光を照射した際に得られる粗生成物の赤外吸収スペクトル (下段)。¹⁴

○ は HN₃, ● は Ph-B: に由来するスペクトル。上段は DFT 計算 (UB3LYP/6-311+G** level of theory) により得られた nitreno-*N*-phenyliminoborane の赤外吸収スペクトル。

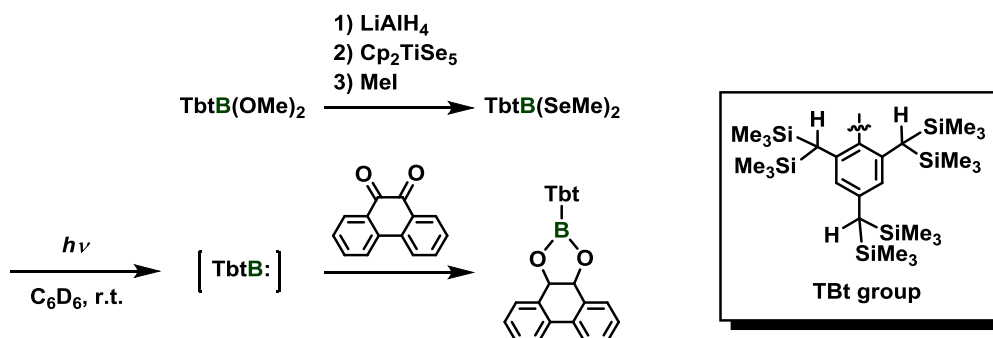
ポリレンは非常に不安定な化学種であるため、光照射によるポリレンの発生は低温下で行うことが必須であった。これに対し、時任らはセレンが光照射条件下で解離しやすい性質を利用するという指針のもと、¹⁵光照射により生成するポリレンの安定性を高めるために立体的に嵩高い置換基をホウ素上に導入した TbtB(SeMe)₂ を Scheme 1-2-2 に従い合成した。活性種の捕捉には至っていないが 9,10-フェナントレンキノンなどのトラップ試薬共存下、TbtB(SeMe)₂ に対して室温下での 400 W 中圧水銀ランプを用いた光照射では Me₂Se₂ の脱離を伴いながらポリレン付加体が生じることが確認されている。基質適用範囲など不

¹³ B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 454-455.

¹⁴ H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2534-2535.

¹⁵ S. Tomoda, M. Shimoda, Y. Takeuchi, Y. Kajii, K. Obi, I. Tanaka, K. Honda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 910-912.

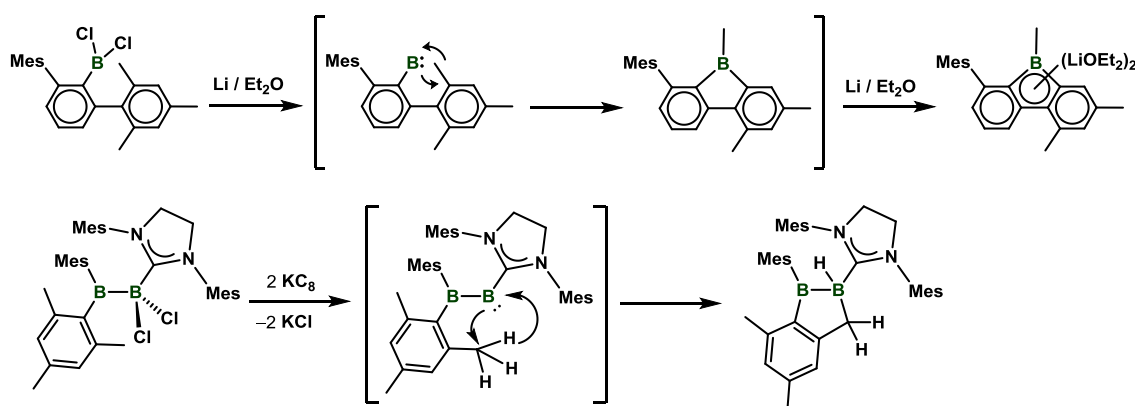
明な点はあるが、この報告は適切な分子設計を行えば室温でも安定にポリレンを発生させることができることを示している。¹⁶



Scheme 1-2-2. Tbt 基により立体保護を受けたポリレンの室温下における生成とその捕捉

■還元剤を用いた脱ハロゲン化反応によるポリレンの生成

ポリレン種を発生させるもう一つの手法は、還元剤との反応によるハロボランの脱ハロゲン化を利用するものである。これについてもいくつかの例が知られているが、多くの場合、最終生成物として得られるのは中間体として生成したポリレンが捕捉された含ホウ素化合物である。例えば Power らは嵩高い置換基を持つハロボランである 2,6-Mes₂C₆H₃BX₂ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) と Li や Na などの還元剤を反応させることで還元的脱ハロゲン反応によりポリレンが発生し、それが C-C 結合に挿入することで五員環ボラサイクルが形成されることを確認している (Scheme 1-2-3)。¹⁷後に Braunschweig らによっても KC₈ を還元剤として用いる同様な反応が報告されている。¹⁸



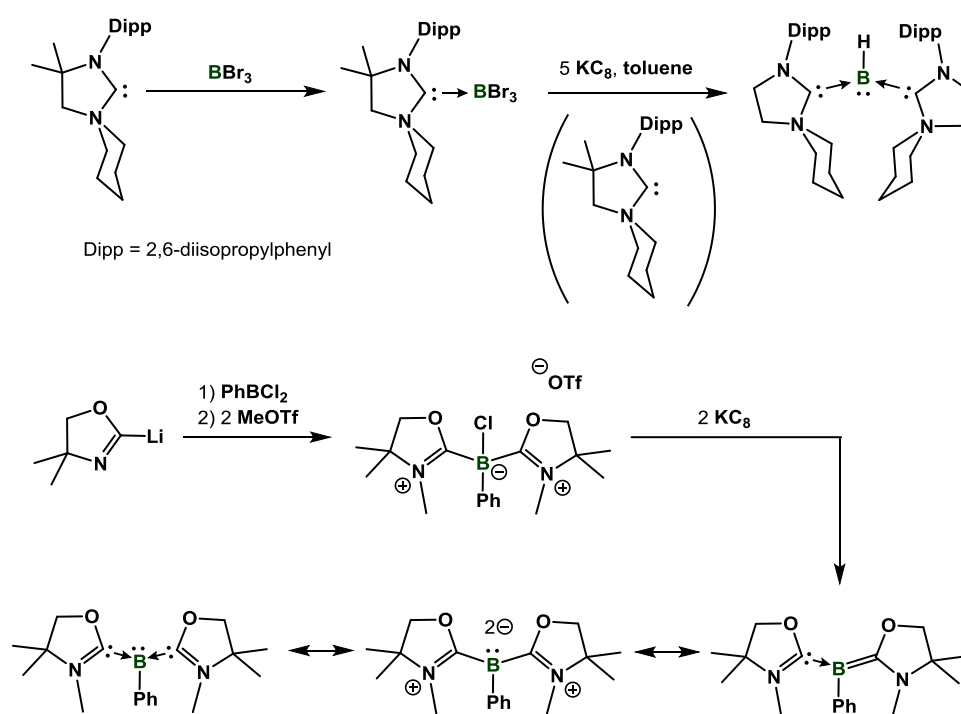
Scheme 1-2-3. 還元剤との反応による脱ハロゲン化を用いたポリレンの生成

¹⁶ M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557-5560.

¹⁷ W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988.

¹⁸ P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wanger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044-19047.

最近、カルベンの配位により安定化されたハロボランを還元するという手法を用いてポリレンの安定化に成功した例が相次いで報告された。Bertrand らは cyclic alkyl amino carbene (CAAC) に対して BBr_3 を作用させた後、トルエン中で KC_8 を用いて還元することで、二分子の CAAC の配位により安定化された parent borylene ($:\text{BH}$) の合成に成功した。¹⁹続いて金城らは、同様な手法を用いて 2-oxazol-2-ylidene により安定化されたフェニルポリレンを合成した。²⁰これらの反応では、配位子による立体的な保護に加え、カルベンがポリレンの二つの空の p 軌道と相互作用することでポリレンのルイス酸性を上手く打ち消し、その安定化に成功したものと考えられる。



Scheme 1-2-4. カルベンの配位によるポリレン ($:\text{BR}$) の安定化

このように多くの研究によりポリレンの生成と性質に関する知見が得られてきた。ポリレンは興味深い化学種であるが非常に反応性が高いため、それ自身を温和な条件下で自由に取り扱うことは極めて困難であり、さらに生成条件も特殊なものが多いため、含ホウ素化合物を作る一般的なホウ素源としてポリレンを用いるのは難しい。

¹⁹ R. Kinjyo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, 333, 610-613.

²⁰ L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, D. Vidovic, R. Kinjyo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9280-9283.

第 3 節 ボリレン配位子の特徴

ボリレンの不安定さとは対照的に :BR フラグメントを配位子として遷移金属に結合させた遷移金属ボリレン錯体は比較的安定に取り扱えるものが多くあり、その性質が近年精力的に研究されている。

単核ボリレン錯体における金属-ホウ素結合は、ボリレン配位子の HOMO におけるホウ素上の sp 混成の σ 軌道から金属の空の d 軌道への σ 供与と、金属からボリレン配位子の LUMO の反結合性 p 軌道への π 逆供与により成り、²¹多重結合性を帯びている。ボリレン配位子 (:BR) は CO 配位子等とアイソローバルな関係にある。²²Figure 1-3-1 に N₂, CO, BF, BNH₂ の原子価軌道のエネルギーを記したが、LUMO のエネルギー準位にそれほど大きな差はないものの、HOMO のエネルギー準位がボリレン配位子 (BF, BNH₂) では他よりもやや上昇していることがわかる。²³これはボリレン配位子が π 受容性よりも σ 供与性が相対的に高い配位子であることを示唆している。Musaev らは 9 族金属ボリレン錯体の金属-ホウ素結合について理論計算を用いて解析し、ボリレン配位子は金属に対する σ 供与性の割合が相対的に高いためにホウ素が正に分極し、金属-ホウ素結合がイオン結合としての性質を帯びることを示している。²⁴

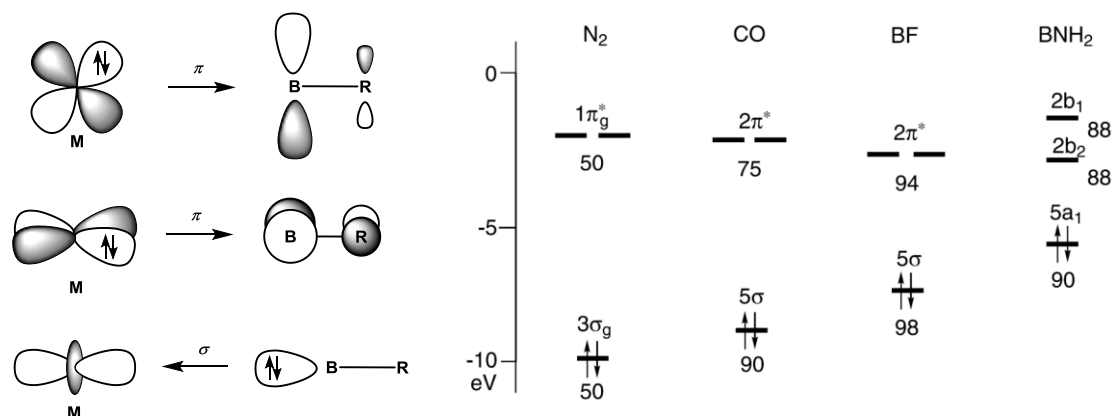


Figure 1-3-1. 金属とボリレン配位子の結合形成に重要な分子軌道 (左) と N₂, CO, BF, BNH₂ の原子価軌道のエネルギー (右).

(数値は配位子中における金属に近い方の原子の軌道の寄与の割合を示す)²⁵

ボリレン配位子の特徴は、金属からの逆供与の受けやすさがホウ素上の置換基に大きく依存することである。ホウ素上の空の p 軌道に対して置換基から π 電子を供与すること

²¹ (a) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571-582; (b) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249-276.

²² H. Braunschweig, K. Radacki, R. Shang, C. W. Tate, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 729-733.

²³ A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210-221.

²⁴ K. K. Pandey, D. G. Musaev, *Organometallics* **2010**, *29*, 142-148.

²⁵ D. M. P. Mingos (series editor), *Structure and bonding*, T. B. Marder, Z. Lin (volume editor), *Contemporary metal boron chemistry I*, **2008**, *130*, 1-27, Springer.

でポリレン配位子を安定化することが出来る場合は遷移金属からポリレン配位子への逆供与の寄与は減少する。逆にホウ素上の置換基がそのような性質を持たない場合には、金属からの逆供与の割合は相対的に増加し、M-B 間の相互作用は強くなる。いずれの場合においても、遷移金属ポリレン錯体を安定に得るためには M-B 結合の大きな分極に起因する錯体の不安定性を克服することが必須である。^{21(a)}以下に例を示していくが、単核ポリレン錯体では、

[1] π 電子を供与可能な置換基をホウ素上に有する錯体

[2] 立体的に非常に高い置換基をホウ素上に持つ錯体

のいずれかの型に当てはまるものが実際に合成されている。特に、嵩高いアミノ基は電子的にも立体的にも単核ポリレン錯体を安定化することが出来るため、ポリレン錯体を合成する上では最も適した配位子の一つとして認識されている。

具体例として、嵩高いアミノ基を持つ $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ と、 π 電子供与能は無いが非常に嵩高い置換基を持つ $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ について比較を行う (Figure 1-3-2)。²⁶前者は室温、溶液状態で数日間安定に存在し、空気下でも一時間ほどなら取り扱うことが出来る。一方で、後者は固体状態でも室温では数時間のうちに分解することが明らかにされており、両者の安定性にはかなりの差があることが示されている。Cr-B 間の結合長は、 $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ では 1.996 Å であるのに対し、 $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ では 1.878 Å と短くなっていることがそれぞれの錯体の単結晶 X 線構造解析により明らかにされている。これは π 電子供与の無い置換基を持つ後者では金属からポリレン配位子への逆供与がより強まっていることを意味している。興味深いことに ^{11}B NMR スペクトルに関しても $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ では δ 92.3 ppm に観察されるのに対し、 $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ では δ 204.3 ppm に観察されるなど両者の間で顕著な差がある。

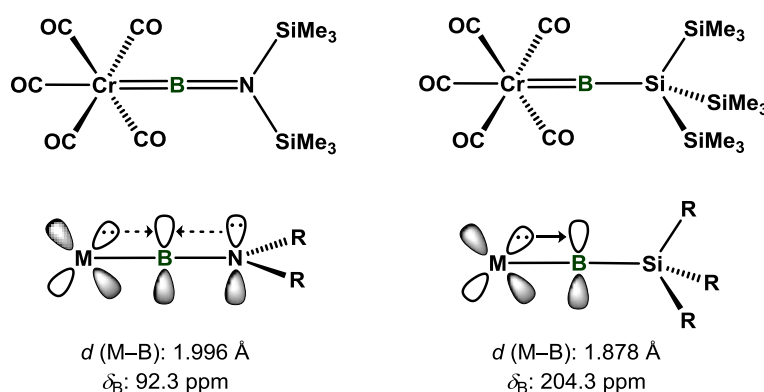


Figure 1-3-2. $[(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ と $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ の比較

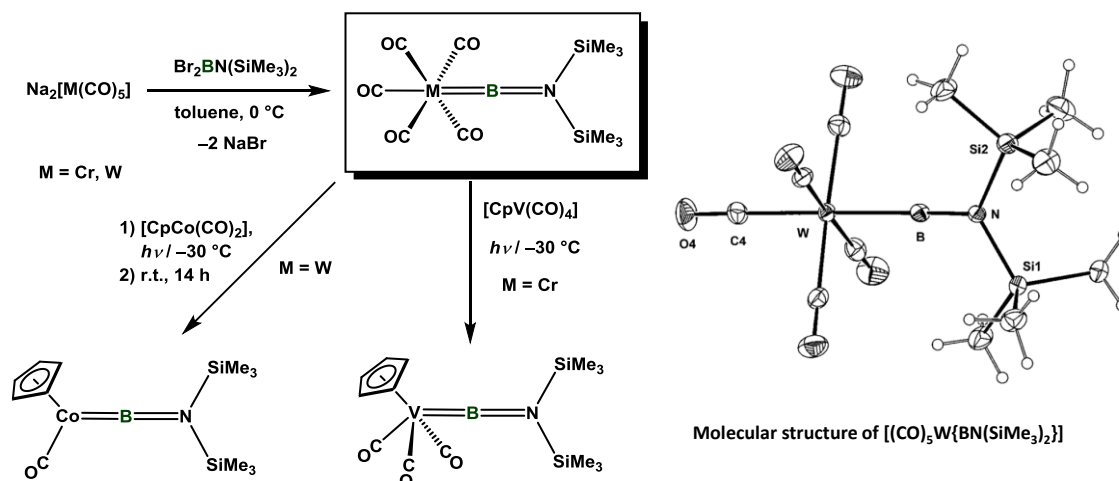
²⁶ (a) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3179-3180; (b) H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, K. Merz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4198-4200.

第 4 節 単核ポリレン錯体の合成

これまでに報告された単核ポリレン錯体の合成法についてまとめる。方法は以下に示す三つに大きく分けて分類されるが、大部分は最初に述べる脱塩反応を利用するものである。

■脱塩反応を利用したポリレン錯体の合成

アニオン性錯体とハロボランとの脱塩反応を利用する合成法を用いて多くのポリレン錯体が合成されている。Braunschweig らは 1998 年に $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) と $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ との反応により単核ポリレン錯体である $[(\text{CO})_5\text{M}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) を合成し、その分子構造を単結晶 X 線構造解析により決定している (Scheme 1-4-1)。^{26(a)} 第 2 章でも述べるが、この 6 族ポリレン錯体は照射下等でポリレンを他の分子に供与する ‘borylene source’ として働くことが明らかにされている。この性質を利用して、6 族遷移金属ポリレン錯体と適切な遷移金属錯体を反応させることにより、他の方法ではこれまで手にすることが出来なかった V,²⁷ Ru, Os,²⁸ Co,²⁹ Rh, Ir³⁰ など様々な中心金属を持つポリレン錯体が合成されている。



Scheme 1-4-1. 脱塩反応を利用した 6 族遷移金属ポリレン錯体合成と
光照射によるポリレン転移反応を利用したポリレン錯体の合成

また、Cr のジアニオン性錯体 $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ と $\text{Cl}_2\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3$ の反応により、ホウ素上の置換基として嵩高い Si 基が導入された $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{BSi}(\text{SiMe}_3)_3]$ が合成されている。^{26(b)} さらに $\text{K}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{SiMe}_3]$ と Br_2BDur ($\text{Dur} = 2,3,4,6\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}$) を室温で混合すること

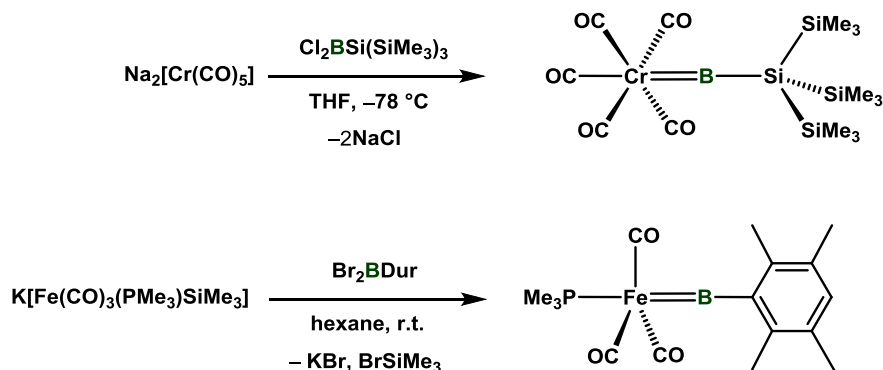
²⁷ H. Braunschweig, M. Colling, C. Hu, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 205-208.

²⁸ S. Bertsch, R. Bertermann, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, A. K. Phukan, C. Saalfrank, A. Vargas, B. Wennemann, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4240-4243.

²⁹ H. Braunschweig, M. Forster, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5212-5214.

³⁰ H. Braunschweig, M. Forster, T. Kupfer, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5981-5983.

により、脱塩・脱ハロシラン反応が一段階で進行し、嵩高いアリール基によってホウ素上が立体的に保護された鉄のポリレン錯体の生成が明らかにされている (Scheme 1-4-2)。³¹



Scheme 1-4-2. 脱塩反応を利用したシリルあるいはアルキル基を置換基として有するポリレン錯体の合成

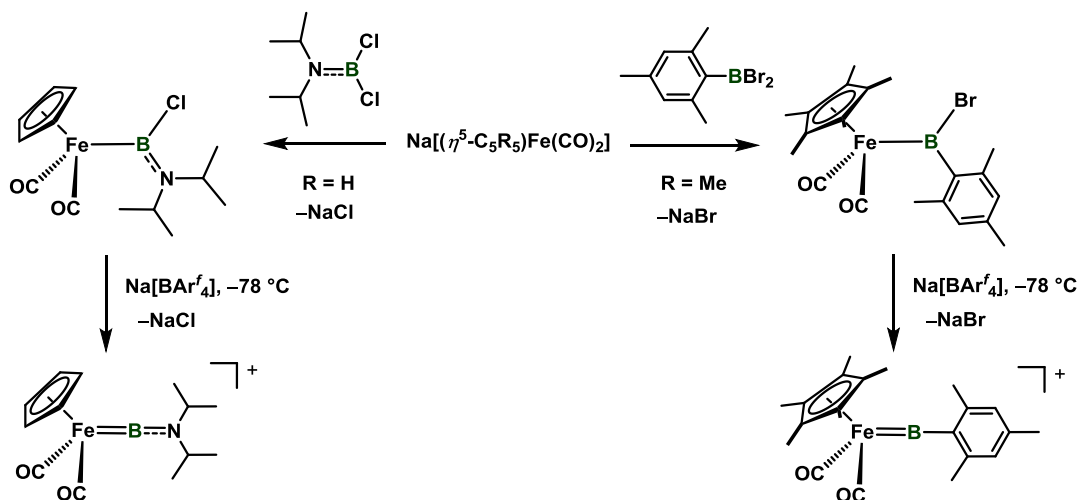
類似の反応として、金属-ホウ素間に単結合を持つボリル錯体の脱塩反応によりポリレン錯体を得る試みが、Aldridge らにより行われている。MesBBr₂ とモノアニオン性錯体である Na[CpFe(CO)₂] を等モル量混合させ、Fe-B 間に単結合を有する中性ボリル錯体を得た後に、³²得られたボリル錯体のクロロ基を Na[BAr^f₄] (Ar^f = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) を用いて引き抜くことにより、カチオン性鉄ポリレン錯体が生成することが明らかにされている。³³この手法はハロボランとしてアミノ基を置換基として持つものにも適用可能である。⁴Pr₂NBCl₂ をハロボランとして用いた場合には、カチオン性アミノポリレン錯体 [CpFe(CO)₂(BNⁱPr₂)] [BAr^f₄] が得られる (Scheme 1-4-3)。³⁴

³¹ H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2701-2703.

³² S. Aldridge, D. L. Coombs, C. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 856-857.

³³ D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, D. J. Willock, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6356-6357.

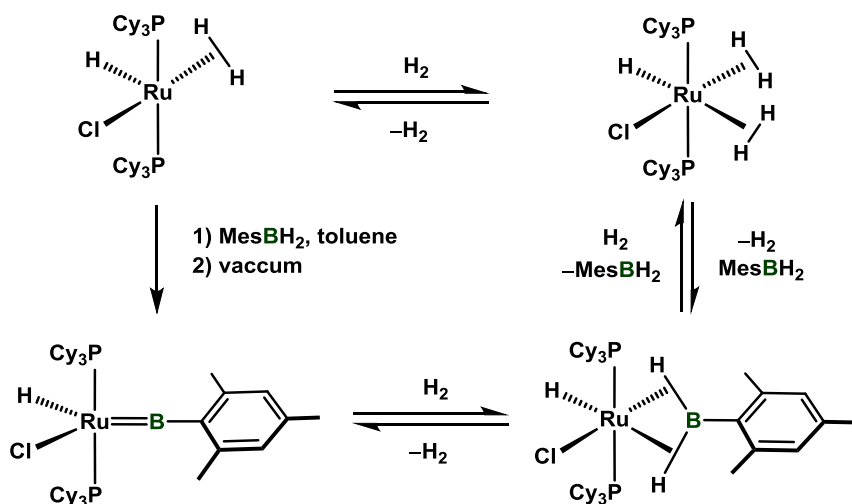
³⁴ D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7457-7460.



Scheme 1-4-3. ポリル錯体の脱塩反応を利用したカチオン性鉄ポリレン錯体の合成

■脱水素反応を利用したポリレン錯体の合成

Sabo-Etienne らは分子水素錯体である $\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2$ に対するアルキルボラン (MesBH_2) の酸化的付加反応により、脱水素を伴いつつ $\text{Ru}-\text{B}$ 間に二重結合を持つポリレン錯体 $\text{RuHCl}(\text{BMes})(\text{PCy}_3)_2$ が得られることを報告している。³⁵ 得られた $\text{RuHCl}(\text{BMes})(\text{PCy}_3)_2$ の性質として特徴的なのは、水素と段階的に反応し、最終的に分子水素錯体を再生させる点にある。水素との反応により得られる化合物は NMR 等により同定されているが、これらの化合物は MesBH_2 存在下で減圧乾燥させることで再び $\text{RuHCl}(\text{BMes})(\text{PCy}_3)_2$ を与える点が特に興味深い。

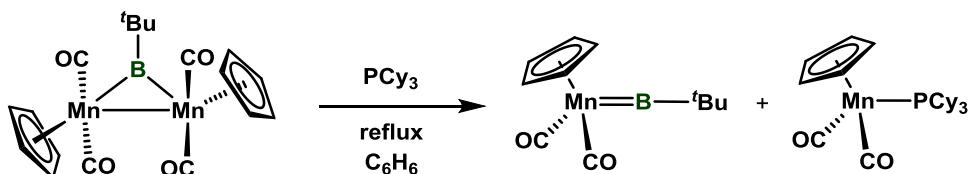


Scheme 1-4-4. 分子水素錯体の脱水素反応を利用したルテニウムポリレン錯体の合成

³⁵ (a) G. Alcaraz, U. Helmstedt, E. Clot, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12878-12879; (b) M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1994**, *13*, 3800-3804.

■二核錯体の分解反応を利用したポリレン錯体の合成

Braunschweig らは $[\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-B}^t\text{Bu})]$ と等モル量のトリシクロヘキシルホスフィンベンゼンをベンゼン中で還流させることにより、 $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{B}^t\text{Bu}]$ を得ている (Scheme 1-4-5)。³⁶ 得られた中性マンガンポリレン錯体は、Aldridge らにより報告されたカチオン性鉄ポリレン錯体 (Scheme 1-4-3) と等電子構造であり、以下に述べるようにポリレン錯体の反応性に関して共通点が見られるのが特徴である。



Scheme 1-4-5. 二核錯体の分解反応を利用したマンガンポリレン錯体の合成

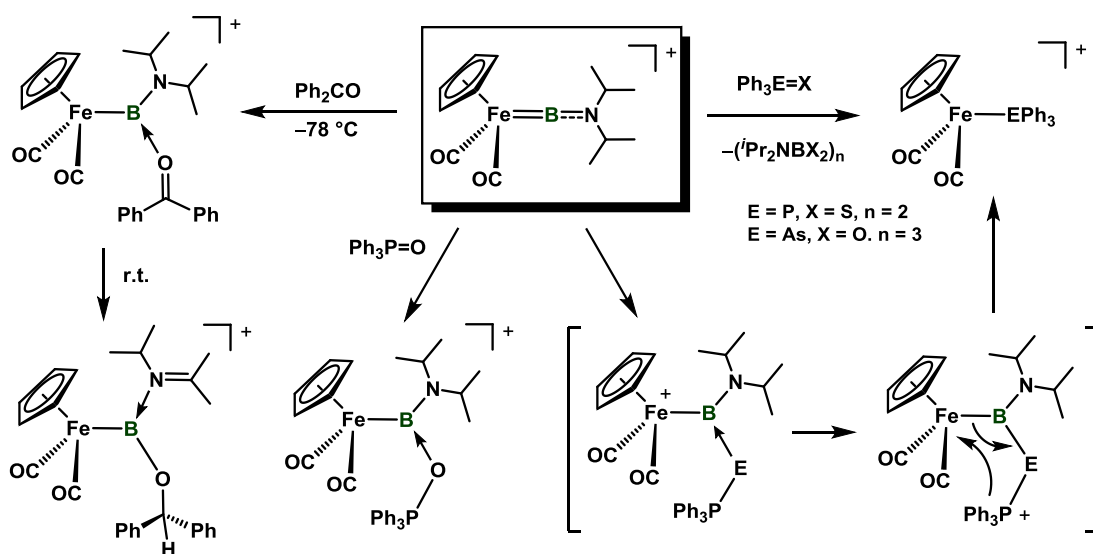
■末端ポリレン錯体とルイス塩基との反応

このように様々な手法を用いて遷移金属ポリレン錯体が合成されている。得られたポリレン錯体の反応性の一つにルイス塩基との反応が挙げられる。これは、ポリレン配位子のホウ素の求電子的な性質を利用した反応である。実際、様々なルイス塩基との反応によりルイス塩基がポリレン配位子のホウ素上に付加した錯体や、これを駆動力としたメタセシス反応が報告されている。

Aldridge らは先にも述べたカチオン性ポリレン錯体 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{BN}^t\text{Pr}_2)][\text{BAr}^f_4]$ が $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ や $\text{Ph}_3\text{As}=\text{O}$ と速やかに反応し、Scheme 1-4-6 に示すようなメタセシス反応を起こすことを見出している。基質として $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ を用いた場合には反応が遅く、基質の酸素原子がポリレン配位子のホウ素に対して求核攻撃した反応中間体を得ることに成功している。得られた $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ 付加体の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 $\text{Fe}-\text{B}$ 間距離は 2.06 Å 程度であり、金属-ホウ素間の多重結合性の低下が示唆された。同様な反応は基質としてベンゾフェノンを用いた場合にも進行し、この場合にはアミノ基上の水素原子がケトンの α 炭素上へと転移する様子が観察されている (Scheme 1-4-6)。³⁷

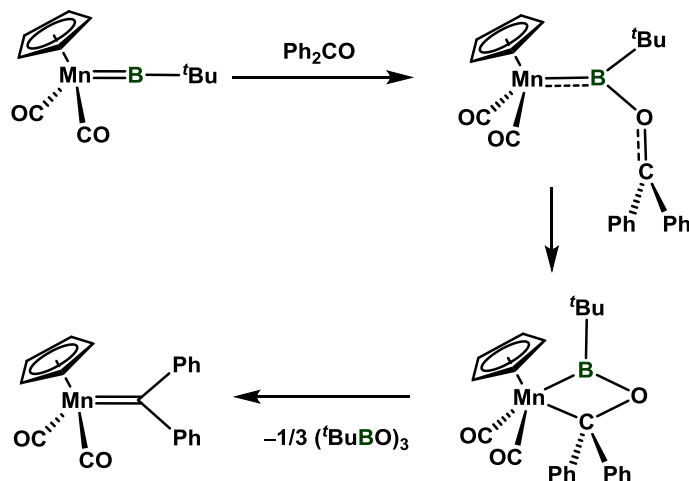
³⁶ H. Braunschweig, M. Burzler, T. Kuper, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7785-7787.

³⁷ D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, S. Aldridge, R. W. Harrington, W. Clegg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3513-3516.



Scheme 1-4-6. カチオン性鉄ポリレン錯体と Lewis 塩基の反応

一方、Braunschweig らは、 $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{B}^t\text{Bu}]$ とケトン類との反応により $\text{Mn}-\text{B}-\text{O}-\text{C}$ から構成される四員環化合物を中間体として与えた後にメタセシス反応が進行し、 $(^t\text{BuBO})_3$ が脱離することでカルベン錯体が得られることを報告している。³⁸ 反応機構は DFT 計算を用いて明らかにしており、ケトンの酸素原子によるポリレン配位子のホウ素への求核攻撃により反応が開始されることが示されている (Scheme 1-4-7)。³⁹



Scheme 1-4-7. マンガンポリレン錯体とケトンとの反応によるカルベン錯体の合成

³⁸ H. Braunschweig, M. Buzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071-8073.

³⁹ J. Bauer, H. Braunschweig, A. Damme, J. O. Carlos, Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8726-8734.

第 5 節 架橋ポリレン錯体の合成とその特徴

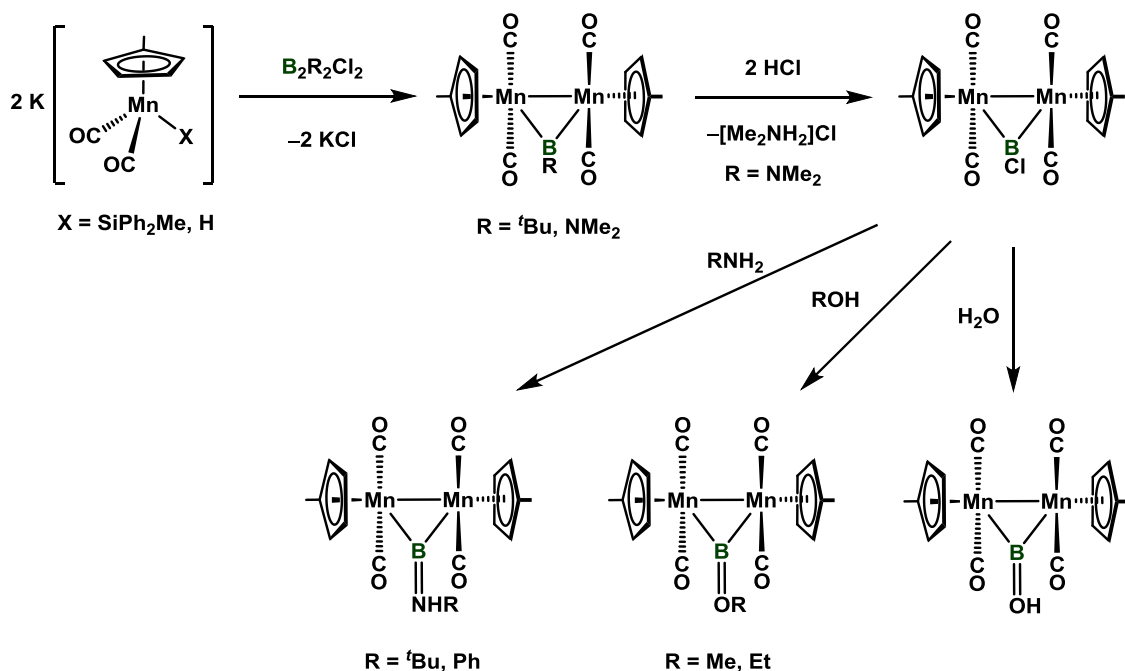
Baerends らはポリレン錯体自体の合成がほとんど報告されていない 1998 年に、配位子 E (E = CO, BF, BNH₂, etc.) が金属間に架橋した [Fe₂(CO)₈(μ-E)] や [Mn₂(Cp)₂(CO)₄(μ-E)] などをモデル錯体として用いて理論計算を行っている。E が金属間に架橋した場合、E を構成する元素間の結合長が末端配位の場合よりもいずれの場合も伸長していることなどから配位子 E が金属からの逆供与をより効率的に受けていることが示されている。²³

単核ポリレン錯体ではポリレン配位子上の置換基は、立体的に嵩高いものかホウ素に対して π 供与を行うことが出来るものに限定されていたのに対し、架橋ポリレン錯体では、単核錯体では見られない様々な置換基を有するものが合成されている。これは、置換基による安定化効果に頼らなくとも、多金属中心からの効率的な逆供与により、架橋ポリレン配位子が安定化されるためと考えられる。以下に実際の架橋ポリレン錯体の合成例とその反応性について示す。

■脱塩反応を利用した二核ポリレン錯体の合成

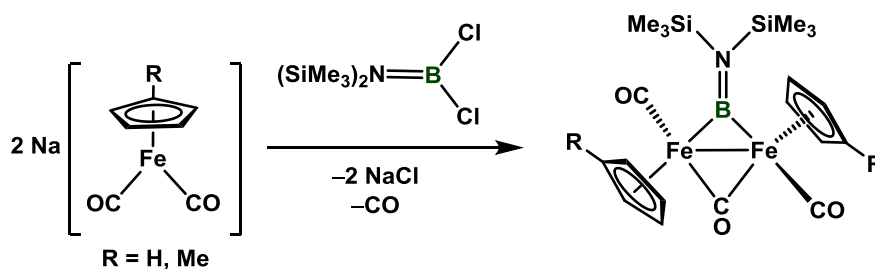
最も合成報告が多いのは、アニオン性錯体とハロボランあるいはハロジボランの脱塩反応を利用するものであり、主に Braunschweig らにより精力的に研究が行われている。アニオン性錯体としては鉄やマンガンの錯体が出発原料に用いられている (Scheme 1-5-1, 1-5-2)。

40



Scheme 1-5-1. 脱塩反応による二核マンガンポリレン錯体の合成とホウ素上での置換反応

⁴⁰ (a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825-826; (b) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295-1298; (c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465-468.



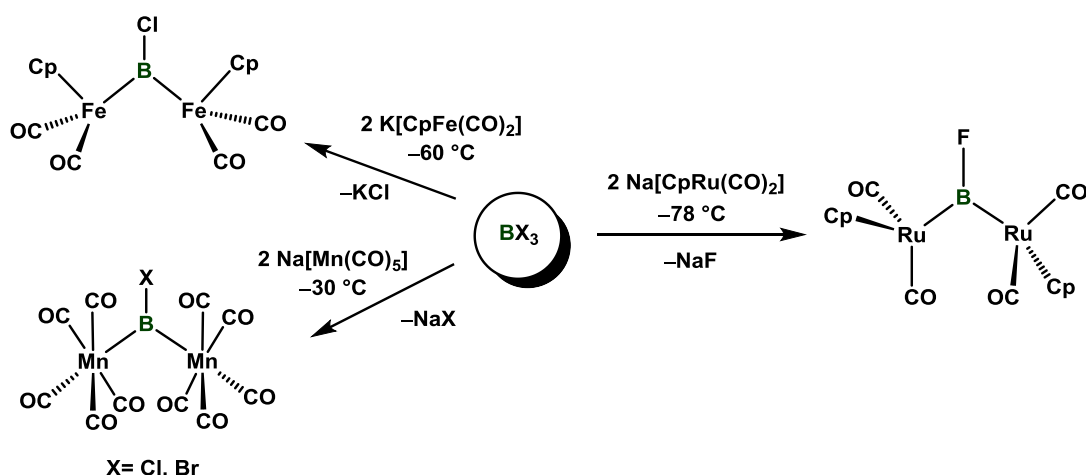
Scheme 1-5-2. 脱塩反応による二核鉄ポリレン錯体の合成

$K[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{X}]$ と $\text{B}_2\text{R}_2\text{Cl}_2$ の反応により得られた $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BNMe}_2)]$ に対して二倍モルの HCl を作用させると $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BCl})]$ が得られる (Scheme 1-5-1)。単核ポリレン錯体ではこのようなポリレン配位子上の置換反応は全く報告されておらず、 Cl 基を置換基として持つポリレン錯体の合成例もない。これは Cl 基では単核ポリレン錯体を安定化する置換基としては不十分であるためだと考えられる。また、この置換反応は架橋ポリレン錯体のホウ素の性質が単核錯体とは大きく異なることを示している。得られた $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\}(\mu\text{-BCl})]$ は Scheme 1-5-1 に示すように、さらに一級アミン、アルコール、水などと反応し、それぞれ対応する $\mu\text{-B}=\text{NHR}$, $\mu\text{-B}=\text{OR}$, $\mu\text{-B}=\text{OH}$ 配位子を持つ置換ポリレン錯体へと変換されるが、単核錯体でこれらを置換基として持つポリレン錯体も得られていない。

ハロゲンをホウ素上に持つ架橋ポリレン錯体は、アニオン性錯体とハロボラン BX_3 (X Cl , Br) から直接得られる (Scheme 1-5-3)。この方法によって Braunschweig らはクロロ基あるいはブromo基を持つマンガンや鉄の二核ポリレン錯体を合成している。⁴¹ また、Aldridge らにより $\text{Na}[\text{CpRu}(\text{CO})_2]$ を出発原料とし、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体と反応させることで、 $\mu\text{-BF}$ 配位子を架橋ポリレン配位子として有する二核ルテニウム錯体が合成されている。⁴²

⁴¹ P. Bissinger, H. Braunschweig, F. Seeler, *Organometallics* **2007**, 26, 4700-4701.

⁴² D. Vidovic, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3669-3672.

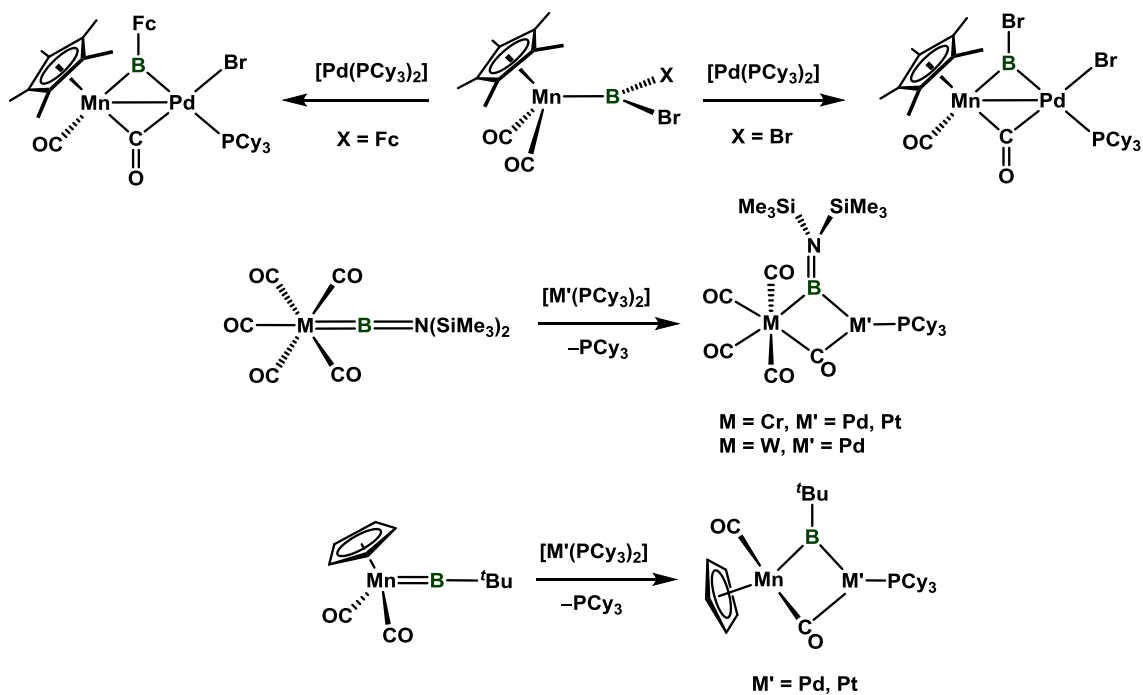
Scheme 1-5-3. BX_3 とアニオン性錯体の脱塩反応を用いた架橋ポリレン錯体の合成

■ ボリル錯体あるいはポリレン錯体への金属錯体の付加を利用した多核ポリレン錯体の合成

ボリル錯体あるいはポリレン錯体に対して別の金属錯体を加えることで新たな複核ポリレン錯体を得る方法も報告されている。Braunschweig らにより、ハロボリル配位子の B-X 結合が Pd(0) 錯体に対して酸化的付加することを利用した Fe-Pd 異種金属二核ポリレン錯体が合成されている。⁴³ また、6 族や 7 族の単核ポリレン錯体に対して Pd(0) あるいは Pt(0) のホスフィン錯体が付加することにより、それぞれ対応する異種金属二核錯体の合成も行われている (Scheme 1-5-4)。^{36, 44}

⁴³ H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, K. Uttinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1386-1387.

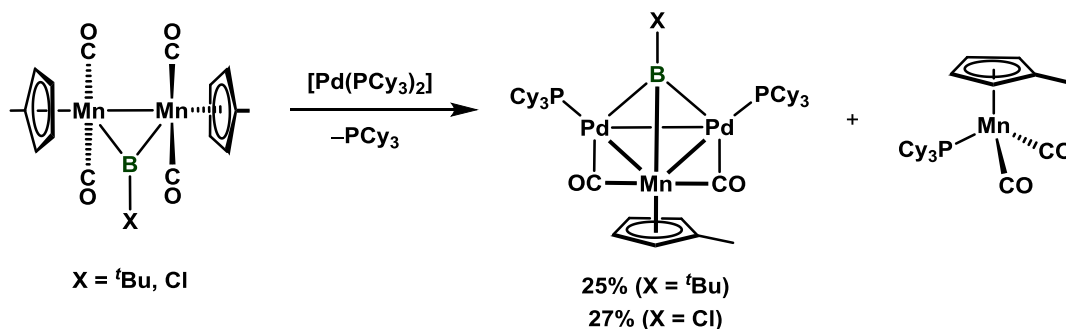
⁴⁴ (a) H. Braunschweig, D. Pais, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763-3766; (b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5159-5164.



Scheme 1-5-4. ポリルあるいはポリレン錯体と

10 族ビスホスフィン錯体の反応による二核ポリレン錯体の合成

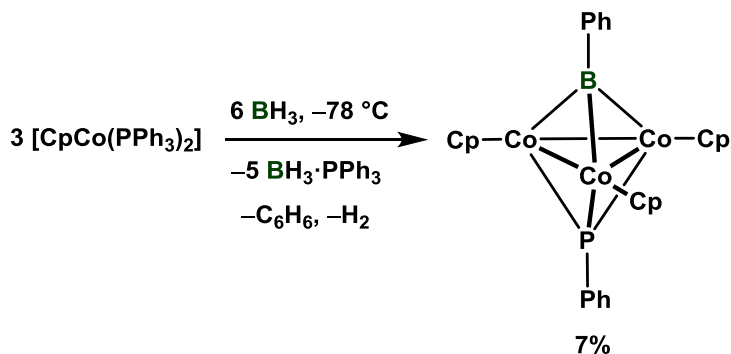
[Pd(PCy₃)₂] の遷移金属ポリレン錯体への付加反応は、二核錯体である [Mn₂(η⁵-C₅H₄Me)₂(CO)₄(μ-BX)] (X = ^tBu, Cl) を用いた場合にも進行する。この場合には PCy₃ の脱離を伴いながら二核 Mn 錯体の不均化反応が進行し、三重架橋ポリレン配位子を有する異種金属三核錯体と単核 Mn 錯体が生成する (Scheme 1-5-5)。⁴⁵



Scheme 1-5-5. 二核ポリレン錯体と 10 族ビスホスフィン錯体の反応による
三重架橋ポリレン配位子を有する三核錯体の合成

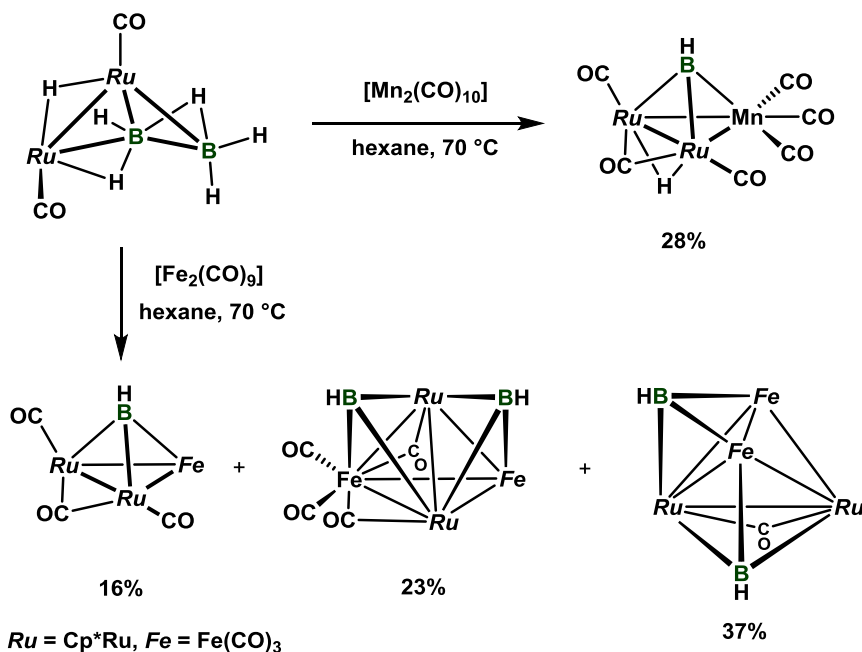
⁴⁵ (a) H. Braunschweig, C. Burschka, M. Buzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352-4355; (b) H. Braunschweig, M. Buzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1875-1879.

三重架橋ポリレン配位子を有する錯体に関しては合成例が少なく、収率も低いものが多い。Fehlner らにより $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]$ と二倍モルの $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ をトルエン中、 -78°C で反応させることで $\mu_3\text{-BPh}$ 配位子を有する $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-BPh})(\mu_3\text{-PPh})]$ の合成が報告されている (単離収率 7%, Scheme 1-5-6)。⁴⁶



Scheme 1-5-6. BH_3 をホウ素源とする三重架橋ポリレン錯体の合成

また、Ghosh らは 42 電子錯体である *arachno*- $[(\text{Cp}^*\text{RuCO})_2\text{B}_2\text{H}_6]$ と $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ や $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ などカルボニルクラスターを反応させ、 $\mu_3\text{-BH}$ 配位子を有する三核あるいは四核の異種金属錯体の混合物を得ている。Scheme 1-5-7 に示すように、生成物の収率が低いのはこれら以外にも未同定の錯体が生成するためである。⁴⁷



Scheme 1-5-7. $\mu_3\text{-BH}$ を有する異種金属多核ポリレン錯体の合成

⁴⁶ J. Feilong, T. P. Fehlner, A. L. Reingold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 424-426.

⁴⁷ K. Geetharani, S. K. Bose, B. Varghese, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11357-11366.

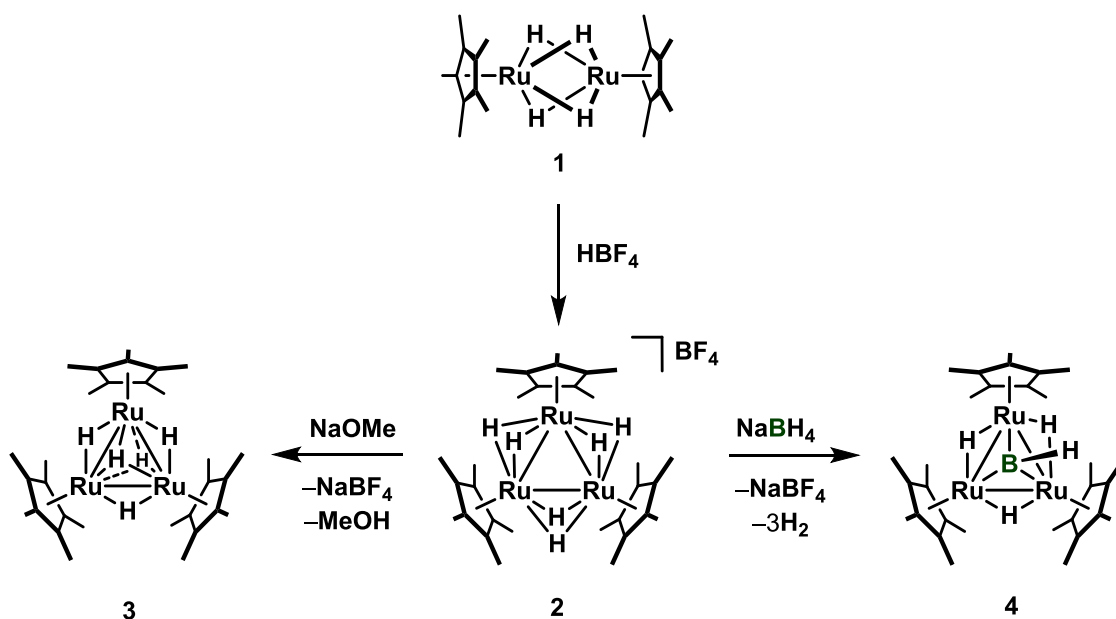
第 1 章 序論

Ghosh らが示した反応で注目すべき点は、ホウ素上の置換基が水素のポリレン錯体が得られている点である。水素原子にはポリレン配位子を安定化する要因としてこれまで述べてきたような、 π 電子の供与能やホウ素上を立体的に保護する能力は無い。従って、このような水素を置換基とするポリレン配位子 (:BH) は、複数の金属中心からの逆供与を強く受けることで安定化されたものと考えられる。Frenking らにより $(\text{CO})_4\text{Fe-B}(\text{NH}_2)$ と $(\text{CO})_4\text{Fe-BH}$ をモデル錯体として用いた理論計算が行われ、水素を置換基とするポリレン配位子 (:BH) は、アミノポリレン配位子 (:B-NH_2) よりも金属中心からの π 逆供与を受けやすい配位子であることが示されている。⁴⁸

⁴⁸ Y. Chen, G. Frenking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 434-440.

第 6 節 本研究の目的

所属研究室ではこれまでに、遷移金属複核ポリヒドリドクラスターの合成と、それらと炭化水素化合物をはじめとする小分子の反応性を検討し、単核錯体とは異なる様式での結合の切断および形成を伴う新規な反応を多数報告してきた。本研究で中心的に取り扱う三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウム錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) は、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_4$ (**1**) と HBF_4 との反応により得られるカチオン性ヘキサヒドリド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_6][\text{BF}_4]$ (**2**) と種々の塩基との反応が検討される中、⁴⁹**2** と等モルの NaBH_4 を反応させることで得られた錯体である。⁵⁰



Scheme 1-6-1. **2** と ナトリウムメトキシドあるいは水素化ホウ素ナトリウムの反応

一連のヒドリドクラスターの研究の流れの中で、三核ルテニウム錯体 **3** に対して様々な典型元素を架橋配位子として組み込むことによりクラスターの性質を系統的に変化させることを目的とする研究が行われ、13 族元素としてはホウ素やアルミニウム、ガリウム⁵¹が三核反応場の片面に架橋配位子として組み込まれた錯体が合成され、その性質が研究されてきた。ホウ素が組み込まれた $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BR})(\mu\text{-H})_3$ ($\text{R} = \text{H}$ (**4**), OMe , OEt , CN)⁵² やアルミニウムが組み込まれた $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-AlR})(\mu\text{-H})_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et)⁵³ は三重架橋配位子の反対面に

⁴⁹ H. Suzuki, T. Kakigano, K. Tada, M. Igarashi, K. Matsubara, A. Inagaki, M. Oshima, T. Takao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 67-87.

⁵⁰ R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, 20, 4772-4774.

⁵¹ M. Ohashi, K. Matsubara, T. Iizuka, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 937-940.

⁵² K. Tada, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (1997).

⁵³ (a) M. Ohashi, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of technology (2003), (b) T. Iizuka, *Master Thesis*, Tokyo Institute of technology (2004).

外部基質の配位点を持つ配位不飽和な 44 電子錯体である。そのため、その配位不飽和性を利用し、これまでに主に不飽和炭化水素化合物との反応が検討されてきた。

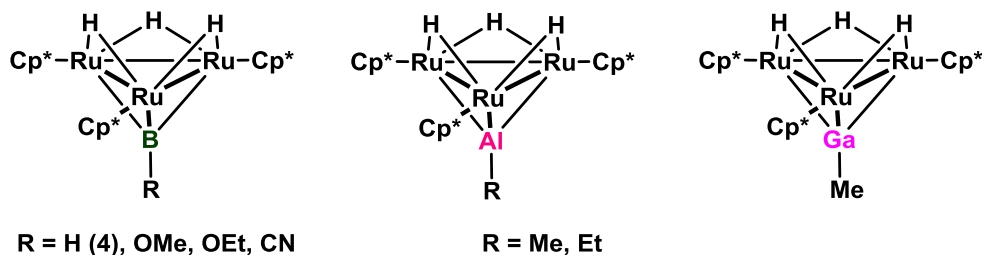


Figure 1-6-1. 13 属元素を三重架橋配位子として有する三核ルテニウム錯体

先にも述べたように、単核ポリレン錯体を安定化するためには、ホウ素上に嵩高い置換基を導入するか、 π 供与可能な置換基を導入する必要があった。これらはポリレン錯体を合成すること自体を目的とした場合には優れた戦略と考えられるが、置換基の制約がある分、得られるポリレン錯体が示す反応性や性質は限定されたものとなる。これに対し、多金属中心に配位させることにより、ポリレン配位子は金属からの逆供与により効率的に安定化されるため、架橋ポリレン配位子のホウ素上には単核錯体には適用できないような様々な置換基を導入することが可能となる。多核ポリレン錯体ではホウ素上での置換反応など、単核ポリレン錯体では観察されない反応が引き起こされる例も報告されており、多核錯体を用いることによりフリーのポリレンや単核錯体上で安定化されたポリレンを研究するだけでは明らかにすることが出来ないポリレンの未知なる性質について研究することが可能になると考えられる。

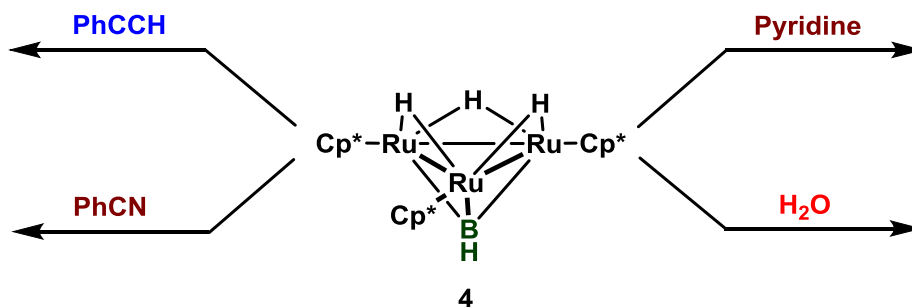
本研究では水素を置換基とする通常不安定なポリレン (:BH) が多金属中心上で安定化された **4** に注目した。水素を置換基とするポリレンは、置換基による安定化効果が期待できない最も不安定なポリレンであり、**4** では三つのルテニウム中心から効果的に逆供与を受けることにより安定化されているものと考えられる。そこで本研究では、これまで行われてきたポリレンやポリレン錯体の研究の流れを踏まえた上で、ポリレンが三核錯体に与える影響について評価し、多金属表面上での **4** が持つポリレン (:BH) の反応挙動を明らかにすることを目的として研究を展開した。

研究を始めるにあたり、最初にアルキンを具体的な反応基質として選択した。**4** とアルキンの反応は既に岡村により行われ、アルキン配位子を有する三核ルテニウムポリレン錯体が得られることが明らかにされている。⁵⁴本研究では特に、アルキン配位子を有するポリレン錯体の光反応挙動に注目して調査した。その結果、光照射によりクラスター上でアルキン配位子とポリレン配位子がカップリングした $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環が三核ルテニウム錯体上で形成されることを明らかにした。この反応を足掛かりとして **4** とニトリル、ピリジン、

⁵⁴ R. Okamura, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2002)

水との反応を検討した。

特に、架橋ポリレン配位子に対して水を作用させることで、ポリレン配位子を B-O 間に多重結合を有するオキソボリル配位子 (BO) へと変換できることを明らかにし、本論文の後半では、三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウム錯体の合成法の確立とその性質の解明を目的として研究に取り組んだ。



Scheme 1-6-2. 本論文で **4** との反応性を検討した基質

本論文は以下に示す 5 章で構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章ではまず、ホウ素の性質について述べ、その応用例を示すとともに、ポリレン (:BR) という非常に不安定な化学種の生成とその反応性について述べた。次いで、ポリレンが遷移金属上で安定化された単核遷移金属ポリレン錯体の合成とその性質について述べた。さらに、架橋ポリレン配位子を有するポリレン錯体の合成と性質について述べ、架橋ポリレン錯体のポリレン配位子は金属からの逆供与を効率的に受けることで安定化されていることを示した。最後に所属研究室で行われてきた複核ポリヒドリドクラスターの研究の中でのポリレン錯体の位置づけと、本研究の目的について述べた。

第 2 章では **4** とフェニルアセチレンの反応により得られるアルキン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2(\text{//})\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**5**) の反応性、特にその光反応挙動について述べた。**5** に対して 436 nm の波長の光照射を行うことで、クラスター上で $\mu_3-\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環が形成されることを明らかにした。また、三重架橋オキソ配位子を有するアルキン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2(\text{//})\text{-RCCR}'\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11**) の反応性についても併せて調査し、ポリレン配位子とオキソ配位子の違いについて考察した。

第 3 章では第 2 章で得られた知見を踏まえ、ポリレンとニトリルの反応性を明らかにすることを目的とし、**4** とベンズニトリルとの反応性を検討した。**4** とニトリルの反応ではイミドイル錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_2$ (**16**) が得られ、その反応性を調査した。また、イミドイル錯体 **16** と HBF_4 との反応により得られたカチオン性錯体

第 1 章 序論

$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (**18**) に対して可視光を照射することで、クラスター上で配位子のカップリング反応が進行し、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCN}$ 三員環が形成されることを見出した

第 4 章では **4** をはじめとする三核ルテニウム錯体のサイクリックボルタンメトリー測定を行い、ポリレン配位子が三核反応場に与える電子的な影響について評価した。また、ピリジンとの反応を通じて、ポリレン配位子とホウ素上の置換基が反応に与える影響を実験的に検証した。

第 5 章では三重架橋ポリレン錯体と水との反応により、三重架橋オキソボリル配位子を持つ三核ルテニウム錯体の合成が可能であることを見出した。特に **4** と水との反応をジエチルアミン存在下、室温で行うことにより三重架橋オキソボリル配位子を有する配位不飽和な 44 電子錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**38**) が合成できることを明らかにし、その性質について研究した。

第 6 章では研究成果を総括し、実験の部に実験の詳細を記した。

第 2 章

三重架橋ポリレン配位子を有する
三核ルテニウムアルキン錯体の反応性

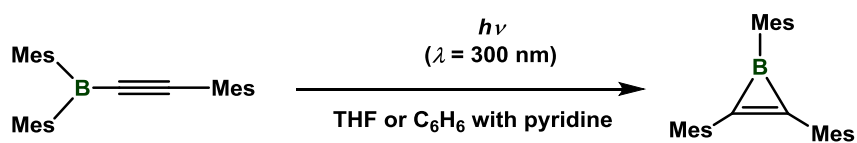
第 2 章 三重架橋ボリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性

第 1 節 諸言

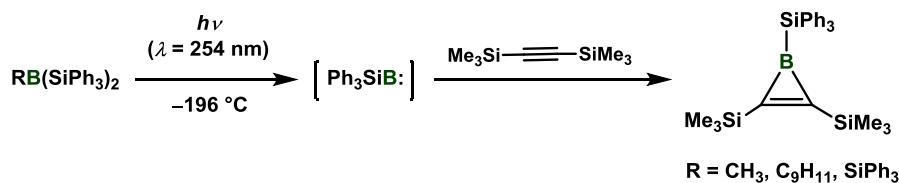
ボラシクロプロペンはシクロプロペニルカチオンと等電子構造の 2π 系の芳香族性を示す最小の複素環化合物である。モデル化合物である BC_2H_3 に関する理論計算によると、ホウ素の空の p 軌道に対し炭素の p 軌道から π 電子が供与されることで三員環上の π 電子は非局在化する。その結果、三員環を構成する C-C 結合 (1.38 Å) は一般的な C=C 結合 (1.33-1.34 Å) より伸長し、逆に B-C 結合長 (1.46 Å) は $B(CH_3)_3$ の B-C 単結合長 (1.56 Å) よりも短くなる。¹Eisch らにより嵩高いアリーール基を置換基として持つボラシクロプロペンが合成され、その分子構造が単結晶 X 線構造解析により示されている。三員環を構成する各原子間の結合長 (B-C: 1.450, 1.464 Å; C-C: 1.380 Å) は、計算により得られた理論値とよく一致している。^{2(b)}

ボラシクロプロペンの主な合成法としては以下に示す四つの方法が知られている。

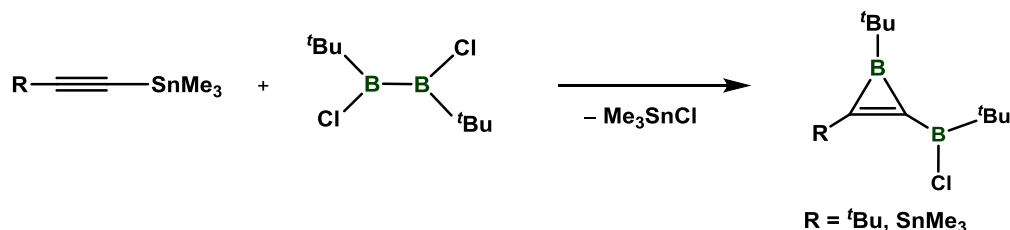
(1) エチニルボランの光異性化²



(2) 光照射下で発生させた遊離のボリレン (:B-SiPh₃) とアルキンの低温での反応³



(3) スタニルアルキンとジクロロジボランの反応⁴



¹ C. U. Pittman, Jr., A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, L.D. Kispert, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 373-378.

² a) J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2526-2528; b) J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1847-1853.

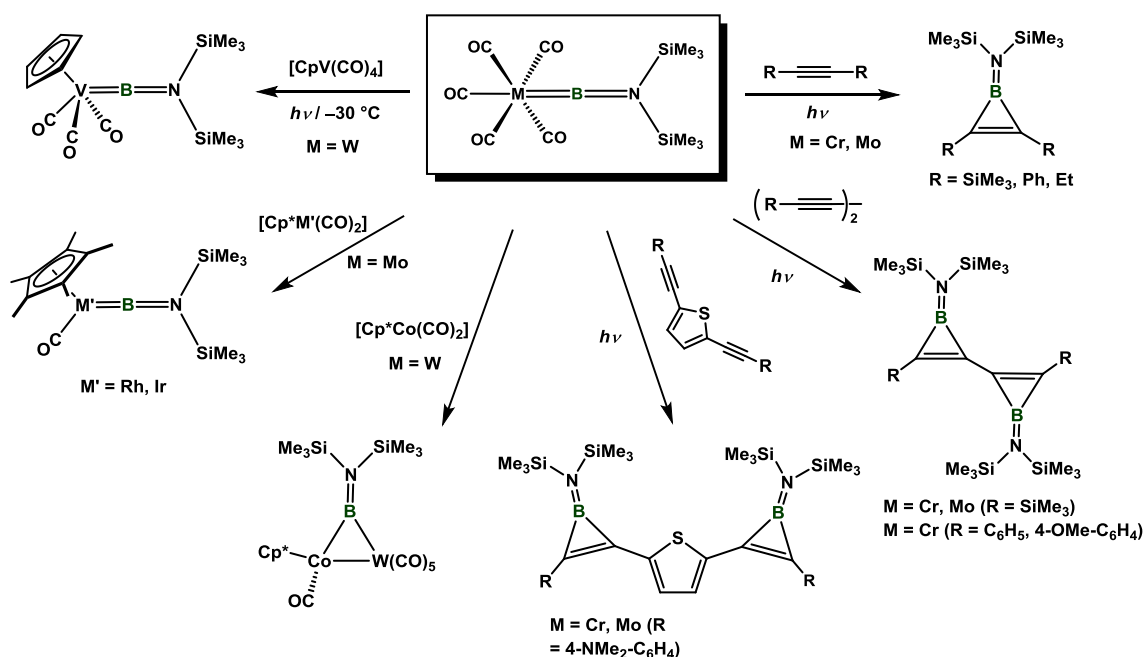
³ B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454-455.

⁴ C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 313-314.

(4) 6 族遷移金属ポリレン錯体を用いたポリレントランスファー反応⁵

(1)-(3) のボラシクロプロペン合成法は、ホウ素上あるいはアルキン上の置換基が制限されるため、汎用性に欠けるものである。一方で、(4) のポリレン錯体を用いた方法は、基質の適用反応が広く、様々なポリレン錯体やボラシクロプロペンを得ることができるのが特徴である。

6 族遷移金属ポリレン錯体 $(CO)_5M\{B=N(SiMe_3)_2\}$ ($M = Cr, W$) は、ポリレンを他の分子に付与する興味深い機能を有することが Braunschweig らにより明らかにされている。ポリレンの受容体としては Scheme 2-1-1 に示すように V, Co, Rh, Ir の単核錯体を用いることが可能であり、本反応を用いることにより一連の単核あるいは二核ポリレン錯体を得られる。一方で、ポリレンの受容体としてアルキン類を用いた場合にはボラシクロプロペンが得られる。^{5(a), (b)} 近年では、本手法がジインを基質として用いた際にも有効であることが見出され、 BC_2 三員環を分子内に二つ有する一連の化合物が高収率で得られることが明らかにされている。^{5(c)}



Scheme 2-1-1. 6 族遷移金属ポリレン錯体を用いた分子間ポリレントランスファー反応の例

Bettinger らはアセチレンに対するポリレン ($:BR$) の付加反応におけるポリレン上の置

⁵ a) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461-7463; b) C. C. E. Anderson, H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2008**, *27*, 6381-6389; c) H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, S. Ghosh, T. Kupfer, K. Radacki, A. G. Crawford, R. M. Ward, T. B. Marder, I. Fernández, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8989-8999.

第 2 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性

換基の影響について、計算科学を用いて詳細に調査している。⁶いずれの置換基 R の場合にも、ポリレンの付加反応は大きな発熱過程である。特に、ポリレンの LUMO のエネルギー準位が低いほど、反応の活性化障壁は低くなり、生成物の熱力学的な安定性も高くなる傾向がある。R = H のポリレン (:BH) では、活性化障壁なし (0 kcal/mol) で反応が進行し、ボラシクロプロペン (BC₂H₃) が得られると見積もられている (Table 2-1-1. Figure 2-1-2)。

Table 2-1-1. Energy of LUMOs for :BR, and reaction barriers and reaction energies computed for the addition of :BR with acetylene.

R	LUMO ^[a]	Barrier ^[b]	Reaction energy ^[b]
H	-2.62	0	-96.1
Ph	-2.48	+1.0	-90.8
CH ₃	-1.66	+1.6	-87.1
Br	-2.38	+4.0	-75.1
NH ₂	-1.50	+5.5	-71.2
NHMe	-1.45	+4.7	-71.3
NMe ₂	-1.23	+6.5	-71.0
Cl	-2.17	+5.9	-70.9
F	-1.47	+11.0	-53.2

[a] eV, B3LYP/6-311+G** level of theory.

[b] kcal/mol, CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ + ZPE level of theory.

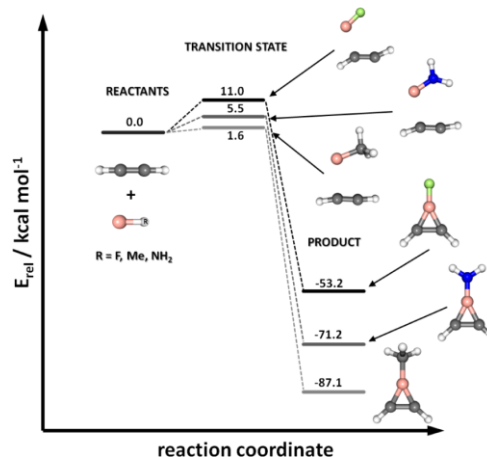
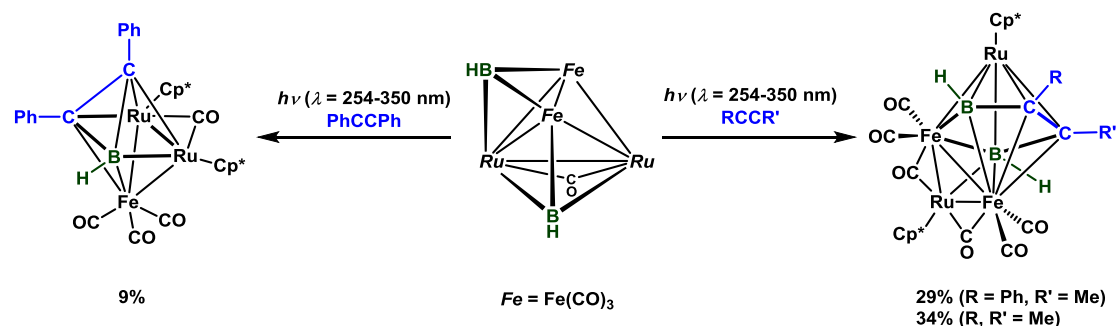


Figure 2-1-1. Selected reaction paths for :BR addition to acetylene calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ+ZPE level of theory.

これらに対し、架橋ポリレン錯体とアルキンなどの炭化水素分子との反応はほとんど報告されていない。Ghosh らは四核ビスポリレン錯体に対してアルキンを作用させることで Ru-B 結合に対してアルキンの挿入が起こり、ルテナカルボランクラスターが得られることを示している。⁷しかし、本反応では未同定の化合物の副生も伴うため生成物の収率は低く、反応機構も明らかにされていない (Scheme 2-1-2)。

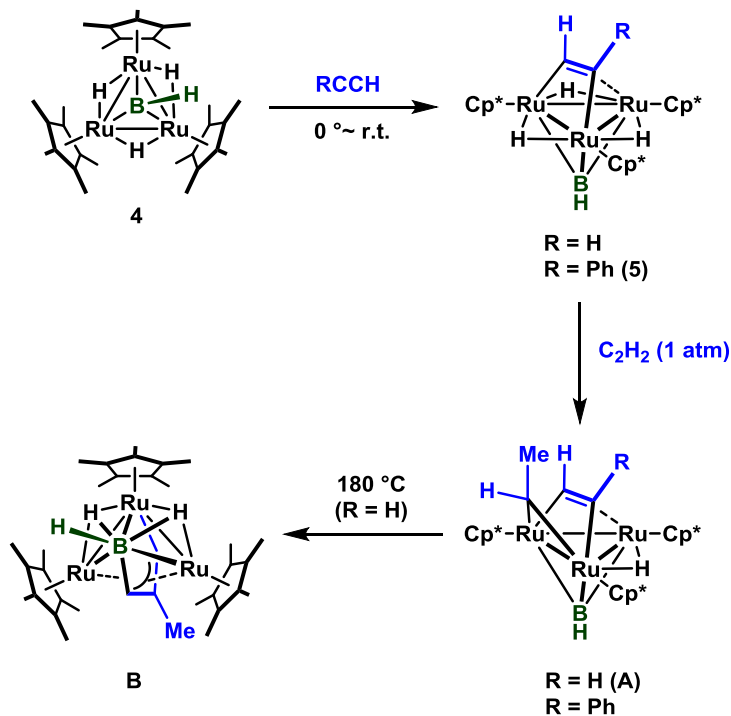


Scheme 2-1-2. 四核ビスポリレン錯体と alkyne との光照射下における反応

⁶ M. Krasowska, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17094-17103.

⁷ K. Geetharani, V. Ramkumar, S. Ghosh, *Organometallics* **2012**, *31*, 6381-6387.

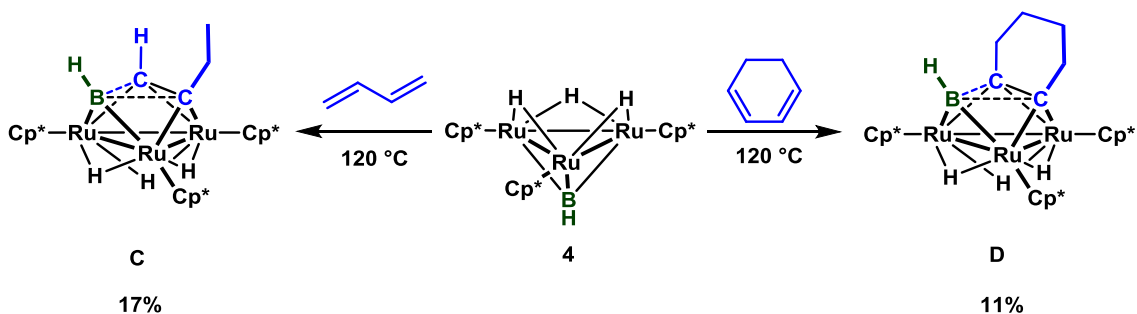
一方、所属研究室では三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウム錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) とアルキンやジエンとの反応が検討されてきた。⁸ **4** とフェニルアセチレンとの反応では、一分子のフェニルアセチレンが **4** の三核反応場に取り込まれた **5** が得られるのに対し、**4** とアセチレンとの反応では二分子のアセチレンが速やかに反応した架橋エチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu_3\text{-BH})\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-HCCH}\}(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu\text{-H})$ (**A**) が得られる。**A** を 180 °C に加熱することにより、クラスター骨格の Ru–Ru 結合が部分的に開裂し、B–C 結合が形成された $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_2\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{-BHCHCMeCH-})\}$ (**B**) を与える。^{8(c)}



Scheme 2-1-3. **4** とアルキン類との反応

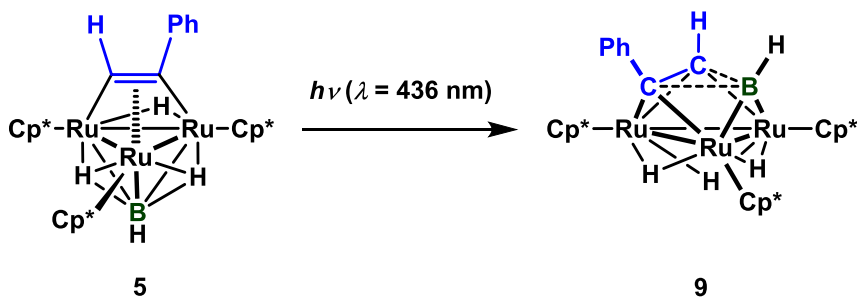
また諏訪は、**4** から直接 **B** を合成することを目的として、二分子のアセチレンの代わりに **4** とブタジエンとの反応を行っている。この反応では予想に反して **B** は得られず、三核錯体上に BC_2 三員環が形成された **C** が生成する。この反応では **C** の他にも複数の錯体の生成が見られ、**C** の単離収率は 17% と低い。また、**4** と 1,3-シクロヘキサジエンを反応させた際にも BC_2 三員環を有する化合物 **D** が低収率ではあるが生成することが明らかにされている。^{8(b)}

⁸ (a) R. Okamura, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2002); (b) H. Suwa, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2012); (c) T. Takao, H. Suwa, R. Okamura, H. Suzuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1825-1831.



Scheme 2-1-4. 4 とジエン類との反応

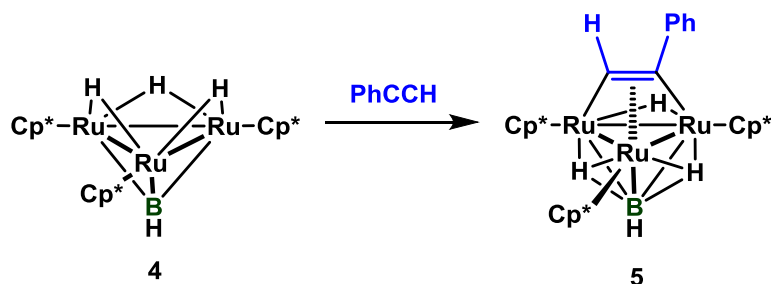
本研究では先に述べたように、単核ポリレン錯体に対する光照射により分子間でのポリレン移動反応が起こることに着目し、アルキン配位子を有する三核ルテニウムポリレン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})\{\mu_3\text{-}\eta^3(\text{//})\text{-PhCCH}\}(\mu\text{-H})_3$ (**5**) の光反応挙動に注目して研究を進めた。**5** に対して 436 nm の波長の光照射を行ったところ、三核錯体上でポリレン配位子とアルキン配位子のカップリング反応が進行し、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環が形成された新規錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**9**) が高収率で得られることを明らかにした。DFT 計算や ^{13}C NMR の測定により、**9** の持つ三員環はボラシクロプロペンのそれとは大きく異なる性質を有することを明らかにした。また本章では、**5** の加熱条件下における反応性や三重架橋ポリレン配位子の代わりに三重架橋オキソ配位子を有するアルキン錯体の反応性についても検討し、三重架橋配位子が及ぼすクラスターの光反応挙動の差について調査した。



Scheme 2-1-5. **5** に対する 436 nm の波長の光照射による $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環の形成

第 2 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムトリヒドリド錯体 4 およびアルキン錯体 5 の合成

所属研究室の多田は [(Cp*Ru)₃(μ-H)₆][Y] (Y = BF₄ (2), PF₆) に対して一倍モルの水素化ホウ素ナトリウムを作用させることにより (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (4) を合成した。⁹ 4 は (RuCp*)₃(μ-H)₃(μ₃-H)₂ (3) と同じく 44 電子の配位不飽和な錯体であり、不飽和結合を持つ基質と速やかに反応する。4 とフェニルアセチレンとの反応により (Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-PhCCH}(μ₃-BH)(μ-H)₃ (5) が得られることが岡村により明らかにされている。^{8(c)}

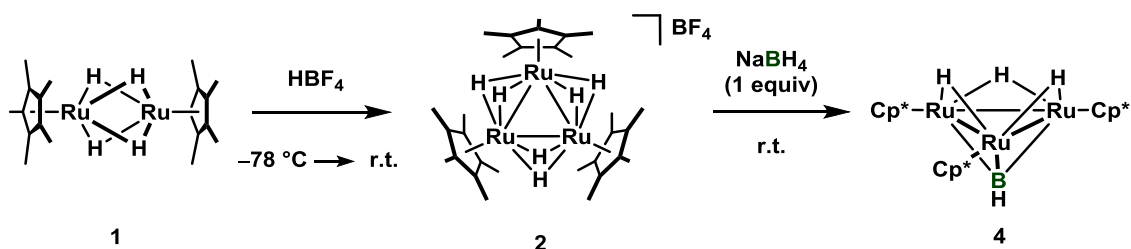


Eq 2-2-1

本章ではポリレン移動反応の発現を期待して、5 の光照射下における反応性について調査した。まず初めに、4 をより再現性良く高選択的に合成する方法の開発に取り組んだ。具体的に行ったことは以下に示す二点である。

- (1) 4 を合成する際の原料錯体である 2 に混入する微量の酸 (HBF₄) を除くため、再結晶操作により精製した 2 を原料として用いるようにしたこと
- (2) 2 と水素化ホウ素ナトリウムの反応を均一系で行うために、溶媒を THF から溶解度が高く、また、4 のホウ素への求核性の低いイソプロピルアルコールへと変更したこと

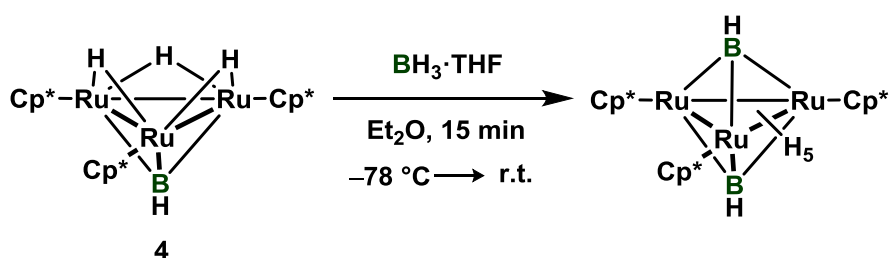
2 および 4 の合成



Eq. 2-2-2

⁹ (a) R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772-4774. (b) K. Tada, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (1997).

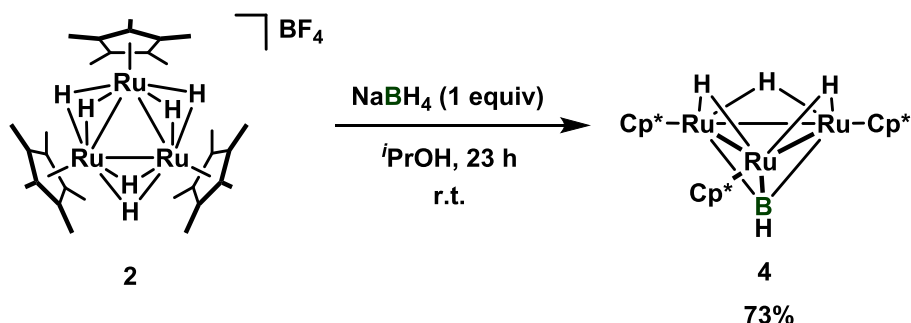
2 は 1 と HBF_4 との反応により得ることが出来る。¹⁰高純度の 2 を用いることが 4 を高選択的に得るために重要である。 HBF_4 が完全に除ききれていない 2 と水素化ホウ素ナトリウムを反応させてしまうと、微量に含まれている HBF_4 と水素化ホウ素ナトリウムが反応することにより生じるボランが、得られた 4 と反応することで $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})_2(\text{H})_5$ を与えてしまう。実際に 4 と $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ の反応を行うと、 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})_2(\text{H})_5$ が生成することが岡村により報告されている。^{8(a)}



Eq. 2-2-3

微量に残留する HBF_4 を除去するため、2 を再結晶法により精製した。Eq. 2-2-2 に従い合成した 2 を THF と塩化メチレンの混合溶媒に溶解させ、ペントンを拡散させることにより、2 の黒色結晶を収率 91% で得た。

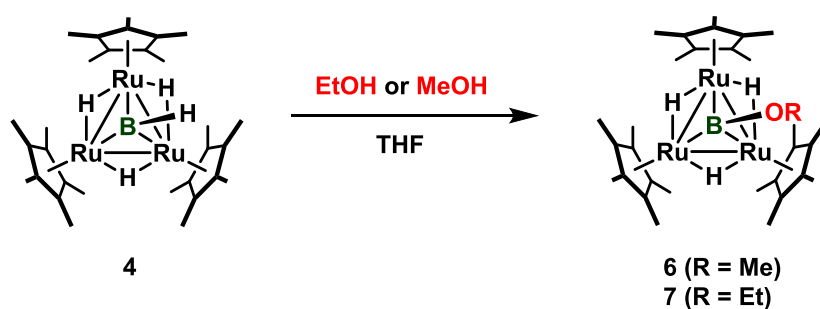
得られた高純度の 2 を用いて水素化ホウ素ナトリウムとの反応を行った。4 を合成する際にこれまで報告されていた方法では反応溶媒として THF を用いていたが、^{9(a)}イソプロピルアルコールを反応溶媒として用いることで、高選択的に 4 を合成することが可能となった。2 はイソプロピルアルコールに高い溶解性を示すため、4 の合成のスケールアップも可能となり、1.7 g の 2 を用いて反応を行った際でもほぼ定量的に 4 を得ることが出来た (単離収率 73%)



Eq. 2-2-4

¹⁰ H. Suzuki, T. Kakigano, K. Tada, M. Igarashi, K. Matsubara, A. Inagaki, M. Oshima, T. Takao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 67-87.

これまでに多田と岡村により、**4** とメタノールやエタノールとの反応が行われ、それぞれ **4** のポリレン配位子上にメトキシ基、あるいはエトキシ基が導入されることが示されている。^{9(a)}**4** とメタノールとの反応は室温でも進行するが、エタノールとの反応は室温ではほとんど進行せず、**7** を高収率で得るためには 60 °C 加熱する必要があることが岡村により報告されている。イソプロピルアルコールも立体的に嵩高い置換基を有するため、**4** のホウ素上での置換反応が抑制されたものと考えられる。



Eq. 2-2-5

4 の分子構造

4 のジエチルエーテル溶液を -30 °C で静置することにより得られた黒色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。¹¹単位格子内には二種類の独立分子が存在していた。**4** の分子構造を Figure 2-2-1 に、結晶学的データ及び主な結合長・結合角を Table 2-2-1 に示した。

¹¹ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -130 °C で行い、Rigaku Process-Auto program 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 $Pn2_1a$ (#33) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。Ru(**4**) に結合した Cp* 配位子にはディスオーダーが存在したため、その占有率を 71:29 とした。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

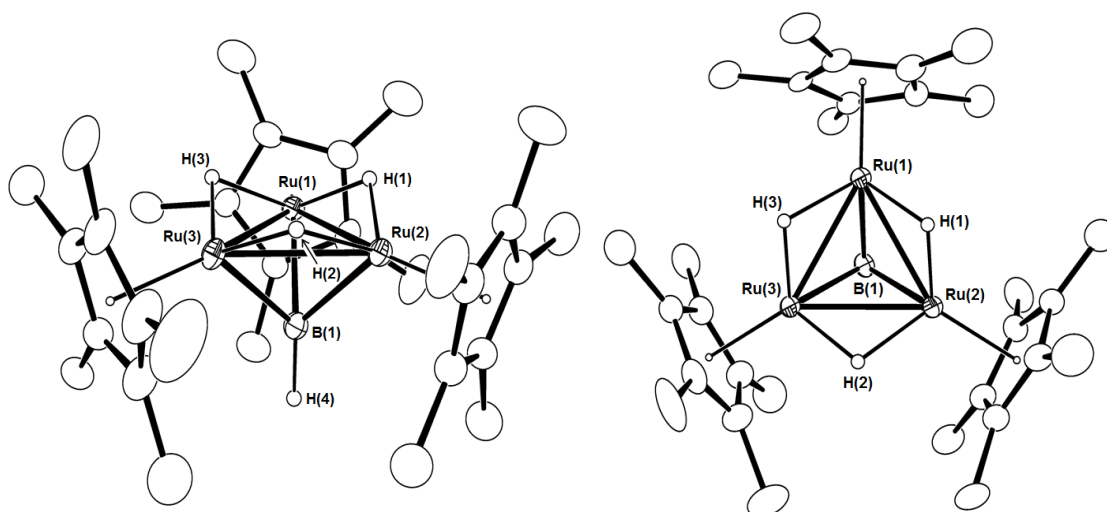
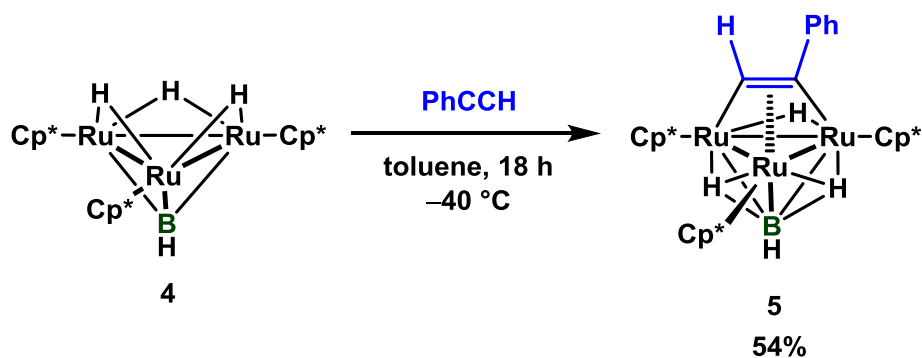


Figure 2-2-1. 4 の分子構造 (Molecule 1, 30% probability level)

Table 2-2-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of 4.

Molecular 1					
Ru(1)–Ru(2)	2.6527(6)	Ru(2)–Ru(3)	2.6538(6)	Ru(3)–Ru(1)	2.6540(6)
Ru(1)–B(1)	2.103(7)	Ru(2)–B(1)	2.121(7)	Ru(3)–B(1)	2.120(6)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.020(16)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.969(16)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.011(16)
Ru– μ -H (avg.)	1.72	B(1)–H(4)	1.1928		
Molecular 2					
Ru(4)–Ru(5)	2.6614(6)	Ru(5)–Ru(6)	2.6676(6)	Ru(6)–Ru(4)	2.6525(6)
Ru(4)–B(2)	2.103(7)	Ru(5)–B(2)	2.129(6)	Ru(6)–B(2)	2.145(7)
Ru(4)–Ru(5)–Ru(6)	59.702(16)	Ru(5)–Ru(6)–Ru(4)	60.033(17)	Ru(6)–Ru(4)–Ru(5)	60.27(2)
Ru– μ -H (avg.)	1.70	B(2)–H(34)	1.2016		

5 の合成



Eq. 2-2-6

4 とフェニルアセチレンの 0 °C での反応により得られた 5 はアルミナカラムクロマトグラフィーを用いることで精製可能であることが報告されていた。^{8(c)}しかし 5 の一部はこの操作中にアルミナに吸着してしまい、これが収率の低下を招く原因になっていた。検討の結果、4 とフェニルアセチレンとの反応温度を -40 °C とすることで、ほぼ選択的に 5 のみを合成することができることを明らかにした (単離収率 54%)。

5 の -50 °C で測定した ¹H NMR スペクトルにおいて三つのヒドリド配位子のうち二つは δ -13.62 ppm と δ -13.22 ppm に幅広なシグナルとして観察されており、ホウ素と相互作用することが示唆された。^{8(c)}ルテニウム間を架橋する三つのヒドリド配位子のうち、Ru(1)-Ru(2) 間、および Ru(1)-Ru(3) 間を架橋する二つのヒドリド配位子がホウ素とも相互作用する位置にあるように初期構造を設定し、DFT 計算による構造最適化を行った。詳細は実験項に示すが、得られた最適化構造は、初期構造で仮定したヒドリド配位子の位置が保持されたものとなっており、NMR の測定により観察された結果を支持していた。

5 の分子構造

5 のペンタン溶液を室温で静置することにより得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。¹²単位格子内には二種類の独立分子が存在していた。5 の分子構造を Figure 2-2-2 に、結晶学的データ及び主な結合長・結合角を Table 2-2-2 に示した。

¹² 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。フェニル基と結合を持たない方のアルキン炭素にはディスオーダーが存在したため、その占有率をそれぞれの独立分子に対して 74:26、51:49 とすることで構造を精密化した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、C(1A) 以外の全ての非水素原子を非等方性に展開した。

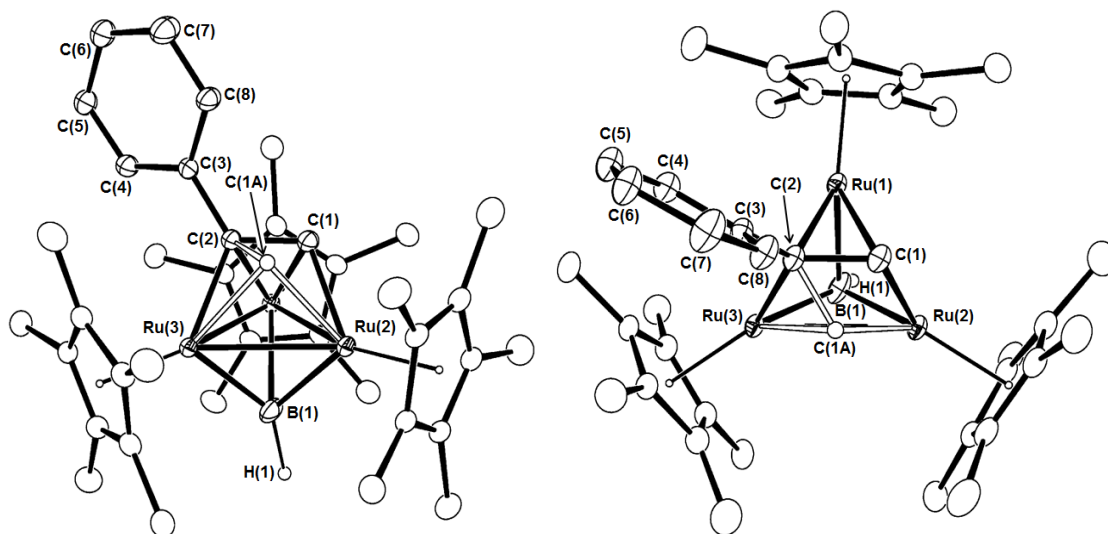


Figure 2-2-2. 5 の分子構造 (Molecule 1, 30% probability level)

Table 2-2-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of 5.

Molecule 1					
Ru(1)–Ru(2)	2.8124(7)	Ru(2)–Ru(3)	2.8323(7)	Ru(3)–Ru(1)	2.7946(7)
Ru(1)–B(1)	2.278(10)	Ru(2)–B(1)	2.106(9)	Ru(3)–B(1)	2.152(9)
Ru(1)–C(1)	2.052(9)	Ru(1)–C(2)	2.153(6)	Ru(2)–C(1)	2.052(9)
Ru(3)–C(2)	2.100(7)	C(1)–C(2)	1.401(11)	C(1A)–C(2)	1.36(2)
C(2)–C(3)	1.477(9)	B(1)–H(1)	1.33(8)		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.350(18)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.971(18)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.678(18)
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	79.7(3)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	83.4(3)	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	78.2(3)
C(1)–C(2)–C(3)	123.9(6)				
Molecule 2					
Ru(4)–Ru(5)	2.8244(7)	Ru(5)–Ru(6)	2.8228(7)	Ru(6)–Ru(4)	2.7857(7)
Ru(4)–B(2)	2.221(11)	Ru(5)–B(2)	2.109(10)	Ru(6)–B(2)	2.214(11)
Ru(4)–C(39)	2.123(13)	Ru(4)–C(40)	2.128(7)	Ru(5)–C(39)	2.086(14)
Ru(6)–C(40)	2.122(7)	C(39)–C(40)	1.378(14)	C(39A)–C(40)	1.417(14)
C(40)–C(41)	1.483(9)	B(2)–H(2)	1.14(8)		
Ru(4)–Ru(5)–Ru(6)	59.115(18)	Ru(5)–Ru(6)–Ru(4)	60.470(18)	Ru(6)–Ru(4)–Ru(5)	60.415(18)
Ru(4)–B(2)–Ru(5)	81.4(4)	Ru(5)–B(2)–Ru(6)	81.5(4)	Ru(6)–B(2)–Ru(4)	77.8(3)
C(39)–C(40)–C(41)	122.4(8)				

アルキン炭素 C(1) にはディスオーダーが存在していた。ヒドリド配位子の位置を精密化することは出来なかった。

第 3 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体 **5** の光反応

5 の UV-vis スペクトルの測定と光反応

第 2 章第 1 節で述べたようにポリレン配位子の光照射下での分子内転移反応が起こることを期待して、**5** の光照射下における反応挙動について調査するために、まず **5** の UV-vis スペクトルを測定した。結果を Figure 2-3-1 に示す。**5** は紫外領域から 600 nm 付近の可視領域まで幅広く吸収を持つ錯体であることが示された。

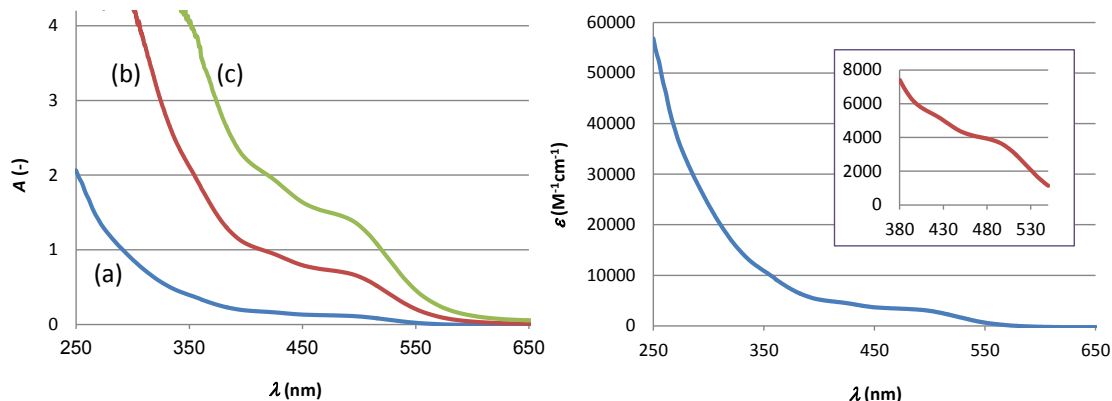
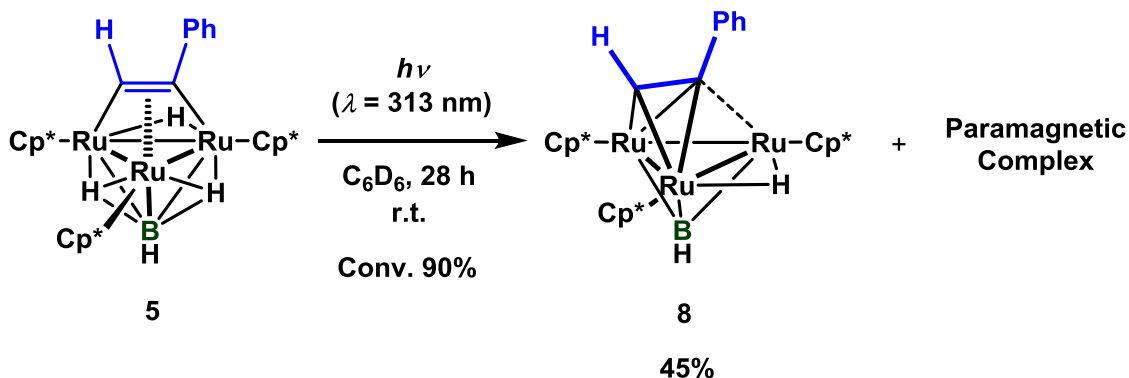


Figure 2-3-1. UV-visible absorption spectra of **5** in THF at ambient temperature. The concentrations of the solution were (a) 3.63×10^{-5} M, (b) 1.82×10^{-4} M and (c) 3.63×10^{-4} M, respectively. The molar extinction coefficient were determined to be $1.93 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 313 nm and $4.10 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 436 nm.

光反応実験の光源としては 250W 高圧水銀光源を備えた朝日分光株式会社の REX-250 を使用した。バンドパスフィルターを使用することにより 313 nm と 436 nm の二種類の波長の光を **5** の重ベンゼン溶液に対してそれぞれ照射し、反応を $^1\text{H NMR}$ を用いて追跡した。

5 に対する 313 nm の波長の光照射

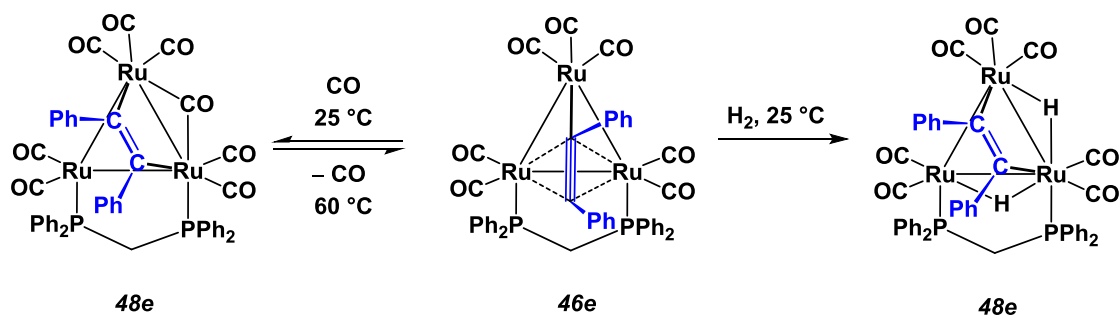
室温で 313 nm の波長の光照射を行った際には光照射とともに原料は消費され、28 時間後にはその転化率は 90% に達し、**8** が収率 45% で生成したことを確認した。**8** は **5** から二つのヒドリド配位子が還元的脱離した錯体であり、アルキン配位子の向きが三核ルテニウム平面上で **5** に対して 90 度回転していた。



Eq. 2-3-1

8 は **5** を 80 °C で加熱した際に主生成物として得られる錯体であることが岡村により既に示されており、^{8(a)}その分子構造が諏訪により単結晶 X 線構造解析を用いて明らかにされた錯体である。^{8(b)}

EAN 則 (Effective Atomic Number rule) によると **5** は配位飽和な 48 電子錯体であり、**8** は配位不飽和な 46 電子錯体である。三核クラスターの総電子数が 48 電子から 46 電子へと変化するのに伴い、三核錯体上でアルキン配位子の配位様式が $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)$ 型から $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2(\perp)$ 型へと変化するのことが知られている。¹³Lavigne らによる三核ルテニウム錯体の例を以下に示した。水素あるいは一酸化炭素の付加に伴い、三核錯体上に配位したジフェニルアセチレン配位子の配位様式が $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2(\perp)$ 型から $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)$ 型へと変化する。^{13(a)}

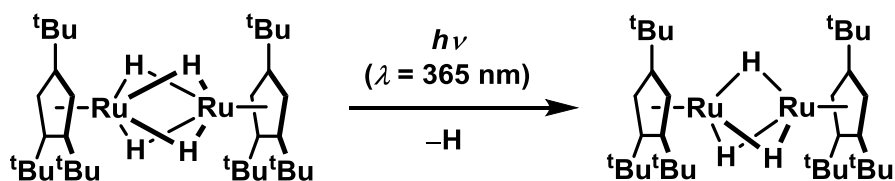


Scheme 2-3-1. 三核錯体上でのアルキン配位子の配位様式の変化^{13(a)}

¹³ (a) S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan, J. Bonnet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4112-4117; (b) J. Peng, S. Peng, G. Lee, Y. Chi, *Organometallics* **1995**, *14*, 626-633; (c) R. A. Harding, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 117-123; (d) T. Takao, S. Kakuta, R. Tenjimbayashi, T. Takemori, E. Murotani, H. Suzuki, *Organometallics* **2004**, *23*, 6090-6093; T. Takao, M. Moriya, M. Kajigaya, H. Suzuki, *Organometallics* **2010**, *29*, 4770-4773.

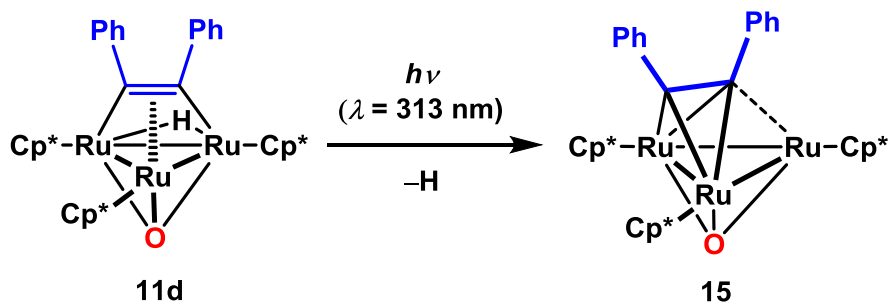
5 に対する 313 nm の波長の光照射では 8 以外にも δ 12.37, 12.88, 14.22, 14.86 ppm に幅広なシグナルを与える常磁性錯体の生成が観察された。この常磁性錯体は不安定であり単離することは出来なかった。多核ヒドリド錯体に対する光照射によりヒドリド配位子が形式的に水素ラジカルとして脱離する反応がいくつか知られている。下川により、嵩高い置換基を有するシクロペンタジエニル配位子を持つ二核ルテニウム錯体に対して 313 nm の波長の光を照射すると、常磁性トリヒドリド錯体が得られることが明らかにされている。

14



Eq. 2-3-2

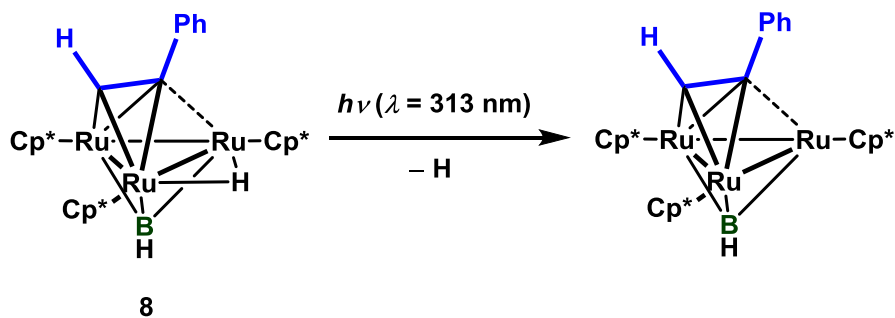
また、第 2 章第 6 節で述べるように、 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCCPh}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11d**) に対して 313 nm の波長の光照射を行った際にもヒドリド配位子が脱離した常磁性錯体が得られることが明らかになった。



Eq. 2-3-3

これらをもとに、8 への光照射により生じた常磁性シグナルは、モノヒドリド錯体 8 からヒドリド配位子が水素ラジカルとして脱離した 45 電子錯体である $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})$ に由来するものではないかと推測した。

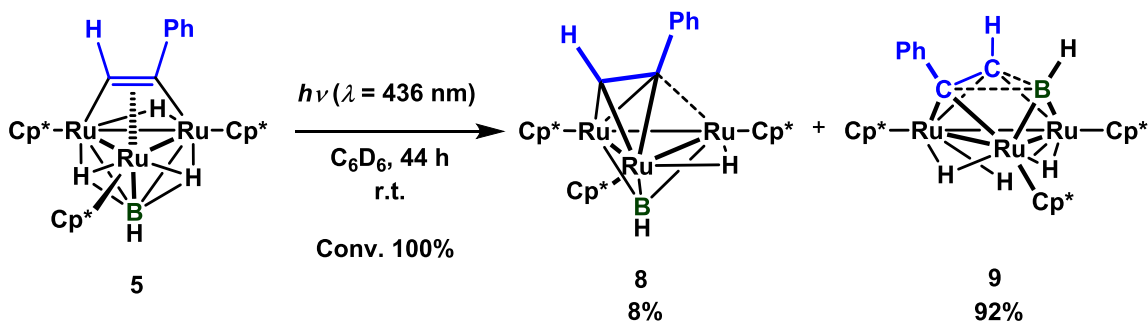
¹⁴ R. Simogawa, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2014).



Eq. 2-3-4

5 に対する 436 nm の波長の光照射

室温で **5** の重ベンゼン溶液に対して 436 nm の波長の光照射を行い、 ^1H NMR を測定することにより反応を追跡した。44 時間後には **5** が完全に消費され、**8** と $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**9**) がそれぞれ収率 8%、92% で生成していることを確認した。



Eq. 2-3-5

5 に対して 436 nm の波長の光を照射した場合に得られる主生成物は、分子内でポリレン配位子とアルキン配位子がカップリングし $\mu_3-\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環が形成された **9** であった。

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**9**) の同定

9 に関しては ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR と赤外吸収スペクトルの測定を行い、元素分析を行うことで同定した。分子構造に関しては単結晶 X 線構造解析を行うことで確認した。

^1H NMR スペクトルでは Cp^* 基は δ 1.63, 1.70, 1.84 ppm に鋭い一重線のシグナルとして観察された。ヒドリド配位子は δ -23.82 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz), -20.15 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz), -19.08 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz) ppm に観察された。ポリレン配位子上の水素の NMR シグナルはホウ素と結合を持つことによる四極子緩和の影響により観察することは出来なかったが、**9** の赤外吸収スペクトルでは 2454 cm^{-1} に B-H 伸縮振動に基づく強い吸収が観察された。

^{11}B NMR スペクトルでは 59.1 ppm に幅広なシグナルが観察された。**5** の三重架橋ポリレン配位子の ^{11}B NMR の値 (δ 80.9) と比較して 20 ppm 程高磁場シフトした位置に現れた。

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルではアルキン炭素のシグナルが四極子核であるホウ素に隣接するにも関わらず、 δ 142.2 ppm および δ 155.8 ppm に鋭い一重線のシグナルとして観察された。

9 の分子構造

9 のペンタン溶液を室温で静置することにより得られた橙色結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。 $^{15}\text{9}$ の分子構造を Figure 2-3-2 に、主な結合長・結合角を Table 2-3-1 に示した。

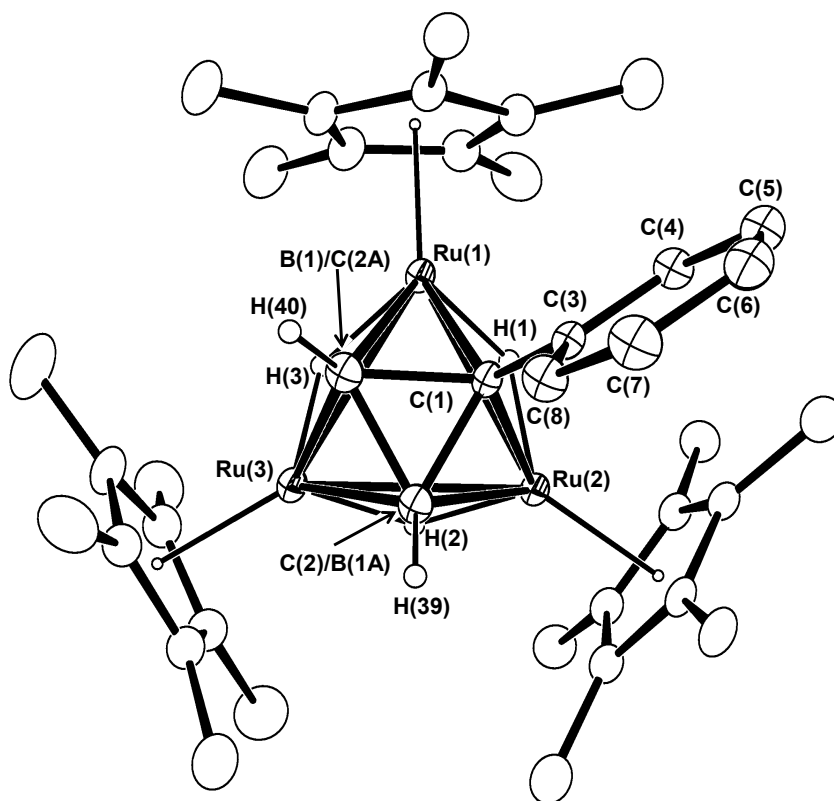


Figure 2-3-2. **9** の分子構造 (30% probability level)

¹⁵ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。B(1) と C(2) にはディスオーダーが存在したためにその占有率を B(1):C(2A) = 58:42 とした。

Table 2-3-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **9**

Ru(1)–Ru(2)	2.7936(3)	Ru(2)–Ru(3)	2.8336(3)	Ru(3)–Ru(1)	2.8273(3)
Ru(1)–C(1)	2.113(3)	Ru(2)–C(1)	2.112(3)	Ru(1)–B(1)	2.124(3)
Ru(3)–B(1)	2.102(3)	Ru(2)–C(2)	2.110(3)	Ru(3)–C(2)	2.096(3)
C(1)–B(1)	1.582(4)	C(2)–B(1)	1.632(5)	C(1)–C(2)	1.569(4)
C(1)–C(3)	1.486(4)	Ru– μ -H(<i>avg.</i>)	1.715	C(2)–H(39)	1.09(3)
B(1)–H(40)	1.07(3)				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.317(8)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.140(8)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.542(8)
C(1)–B(1)–C(2)	58.41(18)	B(1)–C(2)–C(1)	59.18(19)	C(2)–C(1)–B(1)	62.41(19)
B(1)–C(1)–C(3)	122.6(2)	C(2)–C(1)–C(3)	121.3(2)		

三核錯体上に $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環が形成されたことは明らかであるが、炭素とホウ素の吸収断面積 σ の値が近いこと B(1) と C(2) の位置を正確に決定することは出来ず、 $^{16}\text{B}(1)$ と C(2A) の存在率が 58:42 でディスオーダーしているものとして処理を行った。

9 の分子構造や、三員環を構成する各原子間の結合についての詳細な知見を得るために、DFT 計算 (B3PW91 level) を用いて構造最適化を行った。単結晶 X 線構造解析により決定された **9** の分子構造から初期構造を決定し、Gaussian 09 Program により構造最適化、振動計算および NBO 計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 2-3-3 に最適化された構造 **9'** を示し、Table 2-3-2 にその結合長、結合角と NBO 計算により得られた Wiberg Bond Index の値を示した。また、比較のために BC_2 三員環を持つ化合物の三員環を構成する各原子間の結合長を Table 2-3-3 にまとめた。

¹⁶ 桜井俊夫, X 線結晶構造解析の手引き, 裳華房 (1983); ホウ素の σ 値: 6.194, 炭素の σ 値: 10.67.

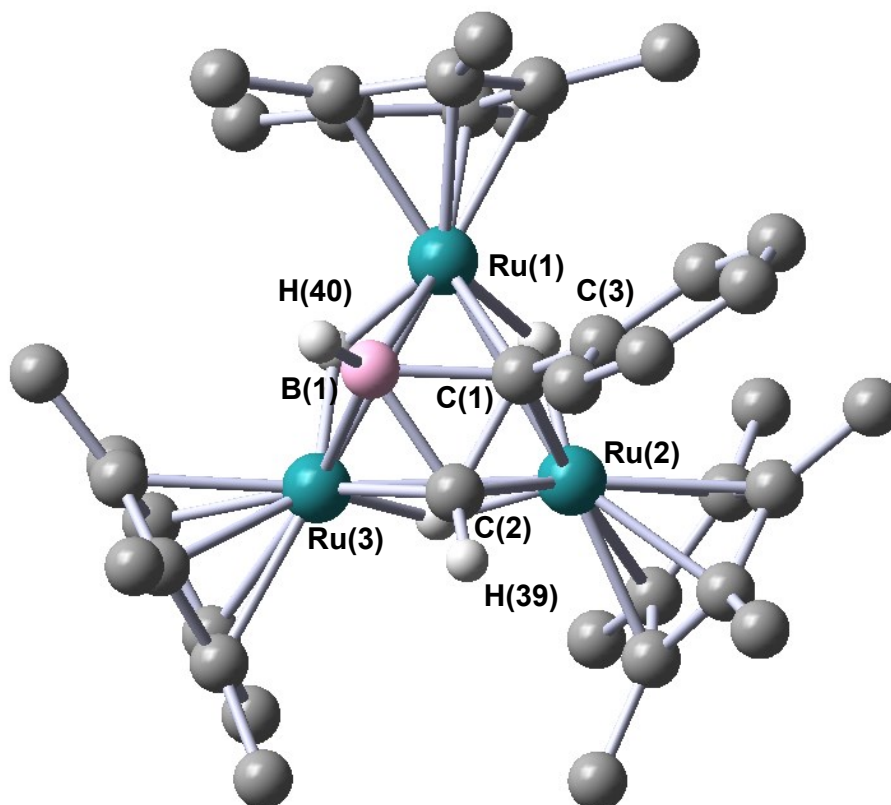


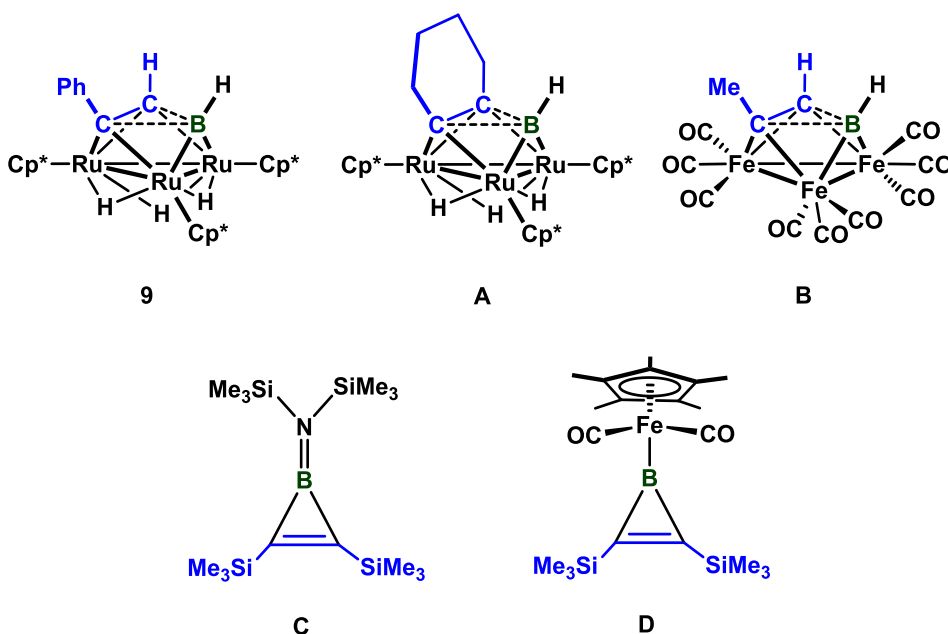
Figure 2-3-3. **9** の最適化構造 **9'** (B3PW91 level / C, B, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

Table 2-3-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **9'**

Ru(1)–Ru(2)	2.82964	Ru(2)–Ru(3)	2.83412	Ru(3)–Ru(1)	2.87819
Ru(1)–C(1)	2.11808	Ru(2)–C(1)	2.13921	Ru(1)–B(1)	2.13099
Ru(3)–B(1)	2.11874	Ru(2)–C(2)	2.09393	Ru(3)–C(2)	2.07180
C(1)–B(1)	1.67230	C(2)–B(1)	1.66448	C(1)–C(2)	1.50011
C(1)–C(3)	1.48756	Ru– μ -H(<i>avg.</i>)	1.758	C(2)–H(39)	1.09229
B(1)–H(40)	1.20222				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	61.085	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.381	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	59.534
C(1)–B(1)–C(2)	53.431	B(1)–C(2)–C(1)	63.551	C(2)–C(1)–B(1)	63.018
B(1)–C(1)–C(3)	121.926	C(2)–C(1)–C(3)	121.025		
Bond Order (Wiberg Bond Index from NBO analysis)					
B(1)–C(1)	0.5510	B(1)–C(2)	0.5577	C(1)–C(2)	1.0135

Table 2-3-3. BC₂ 三員環の各辺の結合長の比較

化合物	$d(\text{B}-\text{C})$ (Å)	$d(\text{C}-\text{C})$ (Å)	Ref.
9'	1.664, 1.672	1.500	This work
A	1.659, 1.663	1.496	8(b)
B	1.596, 1.597	1.502	17
C	1.485	1.376	18
D	1.490	1.371	19



錯体 **9'** の三員環の各辺の結合長は三核ルテニウム錯体 **A** と良い一致を示した。**9'** の三員環は二辺の長い B-C 結合 (1.664, 1.672 Å) と一辺の短い C-C 結合 (1.500 Å) より構成されていた。**9** の単結晶 X 線構造解析により得られた C(1) とホウ素の間の距離 (1.582, 1.569 Å) は丁度これらの間の値であり、これらがディスオーダーにより平均化されていることをよく表していた (ディスオーダーを考慮した場合には C(1)-B(1) 結合長は 1.62 Å, C(1)-C(2) 結合長は 1.53 Å と見積もられた)。

9' の C-C 結合長 (1.500 Å) は一般的な C(sp³)-C(sp³) 結合長 (1.54 Å) よりわずかに短い。μ₃-alkyne 配位子のアルキン炭素 (C=C) 間の結合長 (1.361-1.425 Å) と比較すると相当長いことがわかった。一方で、**9'** の B-C 結合長 (1.664, 1.672 Å) は、トリアルキルボランの B-C 結合長 (1.57 Å) と比較するとかなり長い値であった。**9'** の μ₃-η³-BC₂ 三員環の各辺の Wiberg Bond Index の値は C-C 結合が 1.0135 であり、B-C 結合が 0.5510 と

¹⁷ X. Meng, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 534-536.

¹⁸ H. Braunschweig, T. Herbst, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7461-7463.

¹⁹ H. Braunschweig, I. Fernandez, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215-5218.

0.5577 であった。これは C-C 結合がほぼ単結合のオーダーであり、B-C 結合がそれよりも弱い相互作用により成る結合であることを示している。

Fehlner らにより合成された **B** の三員環の各結合長は、**9'** や **A** と比較してやや短い値であることがわかった。これはおそらく三核錯体の反応場の大きさの差に起因する違いであると考えられる。**9'** の Ru-Ru 結合の平均値は 2.82 Å であるが、**B** の Fe-Fe 結合は鉄の小さな原子半径を反映して 2.58 Å とかなり短い。これが **B** の三員環の各辺の結合長にも反映されたものと考えられる。

9 の三員環を構成する分子軌道

$\mu_3-\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環を持つ三核錯体としては Fehlner らにより **B** が最初に合成され、¹⁷ 続いて所属研究室の諏訪により **4** と 1,3-シクロヘキサジエンとの加熱反応により **A** が合成されている。しかし、これまでにこの特異な三員環の結合様式に関する詳細な考察は行われていなかった。

分子軌道の一部を Figure 2-3-4 に示した。MO#134 のようにアルキン炭素が σ 型で相互作用した軌道は確認されるものの、B-C 結合を構成する軌道は主にホウ素とアルキン炭素間の p 軌道による相互作用によるものである。MO#164 は三員環の各原子の持つ p 軌道間に節があり、それぞれの p 軌道がルテニウムの d 軌道と相互作用している様子が見取れる。このような軌道の存在が長い B-C 結合が形成された一因であろうと考えられる。また、MO#153 も注目すべき軌道の一つである。この軌道はホウ素の p_z 軌道が二つのルテニウムの d 軌道と結合性の相互作用を有することを示しており、**9** の三員環を構成するホウ素が架橋ポリレンとしての性質を持つことを表している。

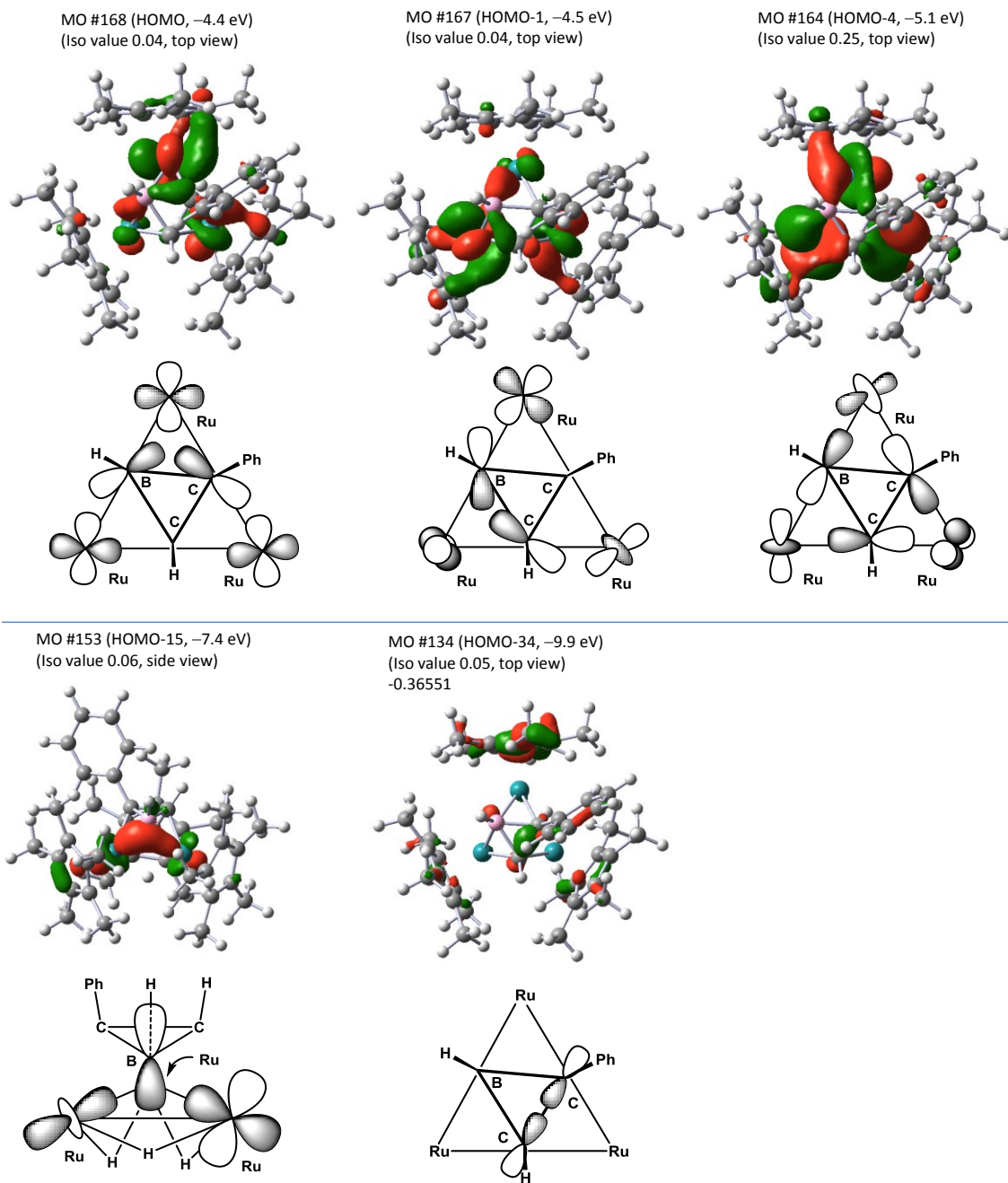


Figure 2-3-4. **9'** の特徴的な分子軌道

9 の三員環の ^{13}C NMR スペクトルに関する考察

先にも述べたように、**9** の ^{13}C NMR スペクトルにおいて特徴的なのは $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環を構成する炭素の ^{13}C NMR シグナルが、四極子核であるホウ素が隣接するにも関わらず鋭いシグナルとして観察されたことである。

Table 2-3-4 に示すように、これまでに報告されてきたボラシクロプロペン環 (化合物 **C**,

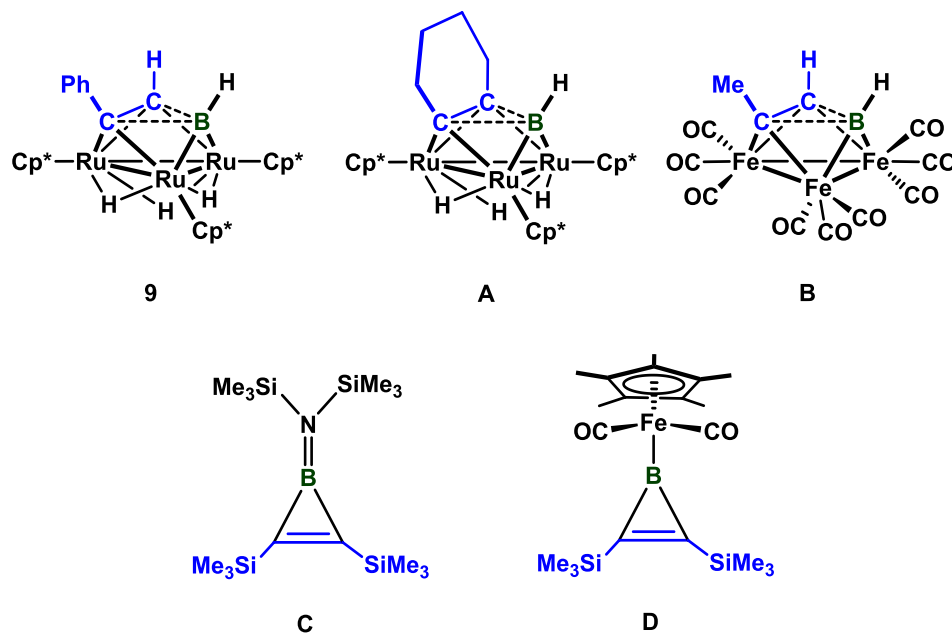
D) の炭素の ^{13}C NMR シグナルは、ホウ素が隣接することで四極子緩和の影響を受けるため幅広なシグナルとして観察されるか、あるいは全く観察されないかのどちらかであった。これらの観察結果は **9** の持つ三員環がボラシクロプロペンのそれとは異なる軌道の混成により与えられたものであることを示唆している。

ある核間のスピンスピン結合の強さはこれらの核の原子価軌道やある核間の結合性軌道の s 性に依存する。²⁰従って **9** の三員環の炭素のシグナルが一重線として観察されたことは **9** の B–C 結合における s 軌道の寄与の割合が低く、この結合がシクロプロパンで見られるような湾曲した p 軌道により主に構成されるものであることを示唆している。

Table 2-3-4. BC_2 三員環を有する化合物の NMR および IR データ

化合物	$\delta^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (ppm)	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	ν_{BH} (cm^{-1})	Ref.
9	142.2 (s), 155.8 (s)	59.1	2454	This work
A	157.4 (s)	60.7	2452	8(b)
B	164.4 (s), 187.5 (s)	58.2	2560	17
C	199.0 (br s)	33.2	-	18
D	not observed	63.5	-	19

²⁰ J. W. Akitt, B. E. Mann, *NMR and Chemistry Forth Edition*, Stanley Thornes (2000)



また、**9** の ^{13}C NMR スペクトルにおける、水素を置換基として持つ BC_2 三員環の炭素のカップリング定数 (J_{CH}) は 165 Hz であった。一般的に J_{CH} 値は炭素の結合軌道の部分的な s 性に関係し、通常 sp^3 炭素の J_{CH} 値は 125 Hz、 sp^2 炭素の J_{CH} 値は 160 Hz、 sp 炭素の J_{CH} 値は 240 Hz であることが知られている。²¹ これをもとに考えると、**9** の三員環を構成する炭素は sp^2 性を帯びていると考えられる。

$\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環の特徴をより明確にするために、三核錯体上に形成された $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ 三員環の特徴について述べる。三核ルテニウム錯体上に $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ 三員環を有する中性錯体 **F**、カチオン性 **G**、ジカチオン性錯体 **H** が Ernst や所属研究室の室谷、守谷によりこれまでに合成されている。²² これらの化合物の三員環を構成する C-C 結合長は 1.56-1.61 Å の範囲にあり、いずれの結合も通常の C-C 単結合より伸長し、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環の C-C 結合よりも伸長していることがわかる (Table 2-3-5 参照)。また、それぞれの化合物の $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ 三員環を構成する炭素の J_{CH} 値は 177-197 Hz に観察され、この値も $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環の炭素が示す J_{CH} 値よりも大きな値であったことから、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ 三員環の炭素では、より s 性が上昇していることが示唆された。また、ルテニウムの形式酸化数が増加するのに従い J_{CH} 値は増大する傾向にあることが確認された。

稲垣はモデル錯体 $(\text{CpRu})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)$ について DFT 計算を行い、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3$ を

²¹ E. D. Becker, *High Resolution NMR Theory and Chemical Applications Second Edition*, Academic Press, New York, **1980**.

²² (a) W. Trakarnpruk, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **1994**, *13*, 2423-2429; (b) T. Takao, A. Inagaki, E. Murotani, T. Imamura, H. Suzuki, *Organometallics* **2003**, *22*, 1361-1363; (c) T. Takao, M. Moriya, H. Suzuki, *Organometallics* **2007**, *26*, 1349-1360.

第 2 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性

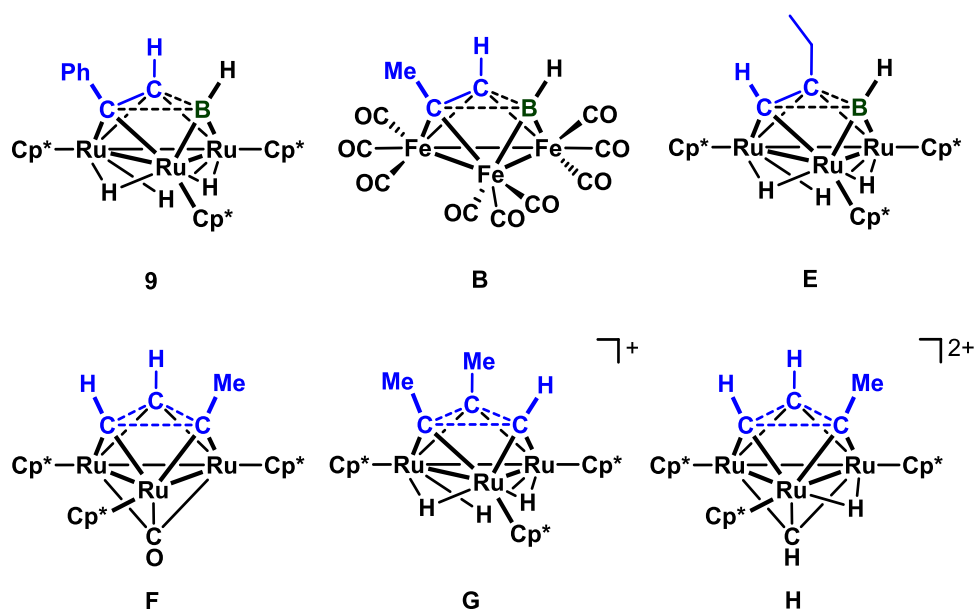
構成する炭素は、二つのルテニウムの間を架橋するカルベンとしての性質と、シクロプロペニル配位子としての性質を持つことを明らかにしている。^{22(b)} これらの寄与が強いため、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ 三員環では $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環よりも長い C-C 結合や大きな J_{CH} の値が観察されたものと考えられる。

これに対して、**9** の $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環にはボラシクロプロペニル配位子としての寄与がないため、 π 電子は C-C 結合に局在化し、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ 三員環よりも $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環では C-C 結合がより多重結合性を帯び、三員環が形成された後であっても、幾分かは架橋アルキン配位子としての寄与を有しているものと考えられる。

Table 2-3-5. $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ および $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ 三員環の結合長と値の比較 J_{CH} 値の比較

complex	9	B	E	complex	F	G	H
J_{CH} (Hz)	165	- ^[b]	167	J_{CH} (Hz)	177	185	197
$d(\text{C-C})$ (Å)	1.50011 ^[a]	1.502(14)	- ^[c]	$d(\text{C-C})$ (Å)	1.558(7)	1.563(4)	-
$d(\text{B-C})$ (Å)	1.66448 ^[a]	1.596(15)	- ^[c]	$d(\text{C-C})$ (Å)	1.574(6)	1.571(4)	-
$d(\text{B-C})$ (Å)	1.67230 ^[a]	1.597(15)	- ^[c]	$d(\text{C-C})$ (Å)	1.599(6)	1.584(4)	-
Ref.	This work	17	8(b)	Ref.	22(a)	22(b)	22(c)

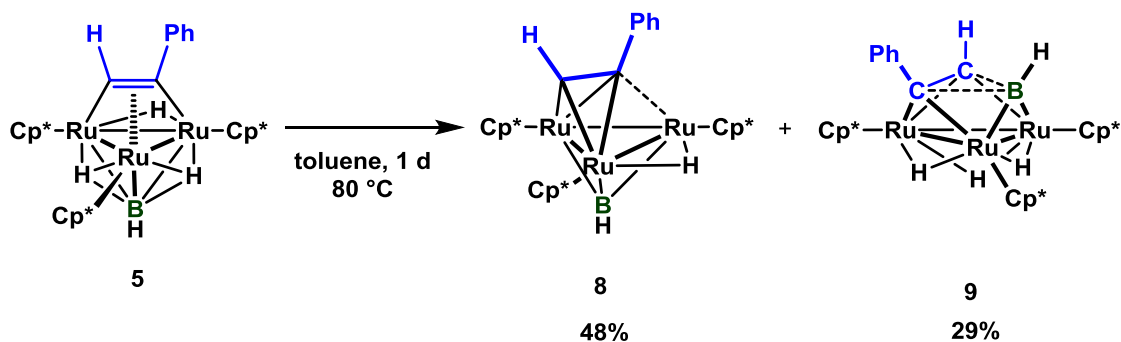
[a] DFT 計算により得られた計算値; [b] 報告されていない; [c] 三員環を構成する炭素とホウ素にディスオーダーが存在するため正確な結合長は議論できない。



このように、**9** の $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環は架橋アルキン配位子と架橋ポリレン配位子としての寄与が強く、その B-C 結合はホウ素および炭素の p 軌道の混成により構成されるといふ二つの大きな特徴を持つことがわかった。

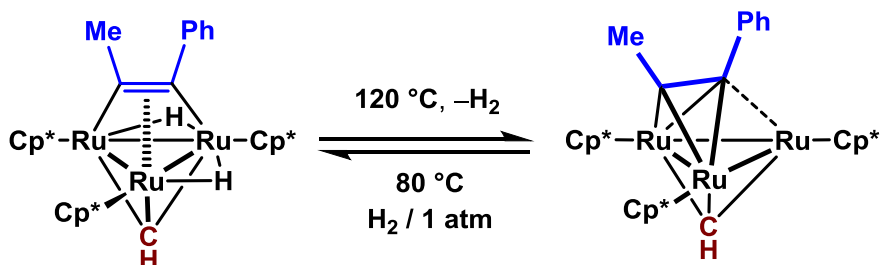
第 4 節 ポリレン錯体 5, 8 および 9 の相互変換

5 の 80 °C での加熱反応および 8 と水素との反応



Eq. 2-4-1

5 を 80 °C で加熱することにより 8 と 9 の混合物を得た。8 は 5 から水素が脱離することで生じる配位不飽和な 46 電子錯体である。Lavigne らによって報告された垂直配位型アルキン錯体と同様に^{13(a)}, 8 も水素と反応することで配位飽和な平行配位型アルキン錯体 5 が再生されることがわかった。これは水素の授受を介して 5 と 8 は平衡にあることを意味している。同様な反応は梶ヶ谷によって報告された三重架橋メチリジン配位子を有する垂直配位型アルキン錯体でも確認されている。²³



Scheme 2-4-1. 水素の付加と脱離を伴うアルキン配位子の配位様式の変換

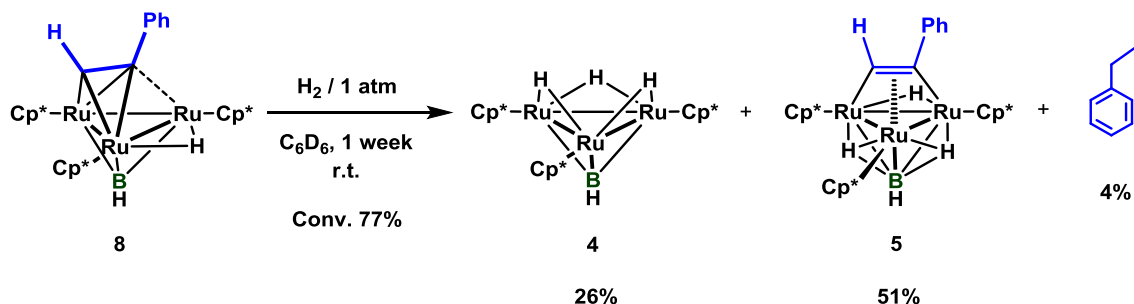
5 の加熱反応でも、5 に対して 436 nm の波長の光を照射した場合に主生成物として得られた BC₂ 三員環骨格を有する 9 が生じることが確認された。8 の生成とは異なり、9 は 5 の異性化によって生じたものであり、水素の授受は関与していない。また、熱反応では 9 から 5 への変換は進行せず、反応は非可逆的であった。

8 は 1 気圧の水素と室温でもゆっくりと反応し、5 を与えるとともにさらに水素化が進

²³ T. Takao, M. Moriya, M. Kajigaya, H. Suzuki, *Organometallics* **2010**, 29, 4770-4773.

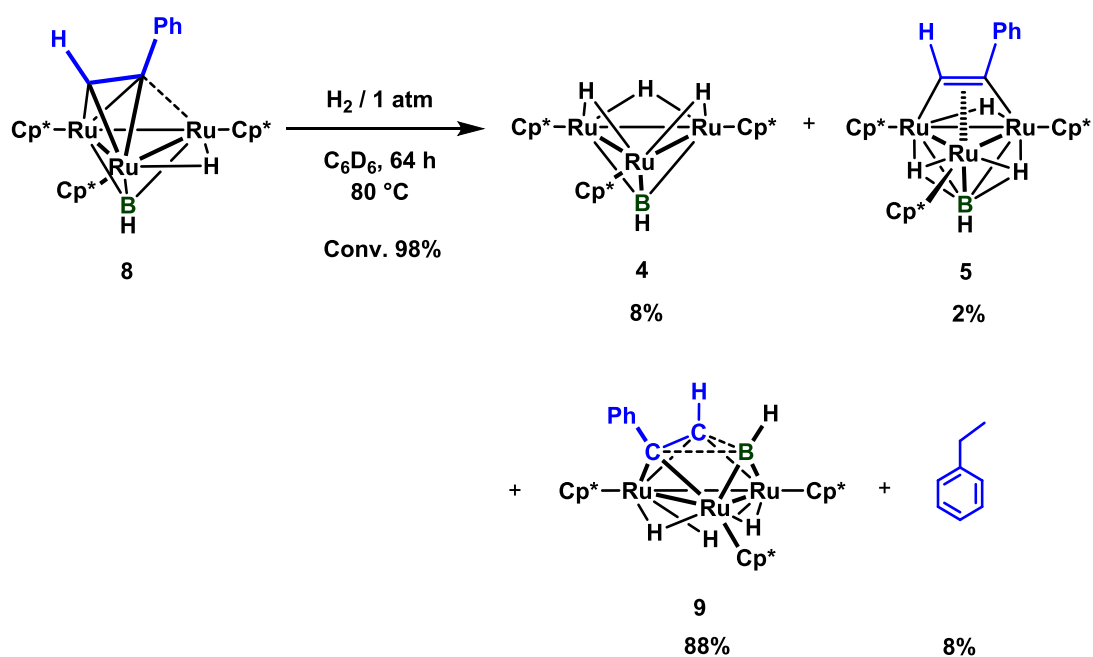
第 2 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性

行することでクラスター上からアルキン配位子がエチルベンゼンとして脱離することで、トリヒドリド錯体 **4** も与えた。



Eq. 2-4-2

一方で **8** を水素雰囲気下 $80\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱したところ、いったんは **5** が生成するものの、そのモル分率は 4 時間後に最大 (47%) となった後は徐々に減少する様子が観察された。代わりに **9** が生成し、64 時間後のモル分率は 88% に達した。この時、わずかではあるがエチルベンゼンとトリヒドリド錯体 **4** の生成も観察された。



Eq. 2-4-3

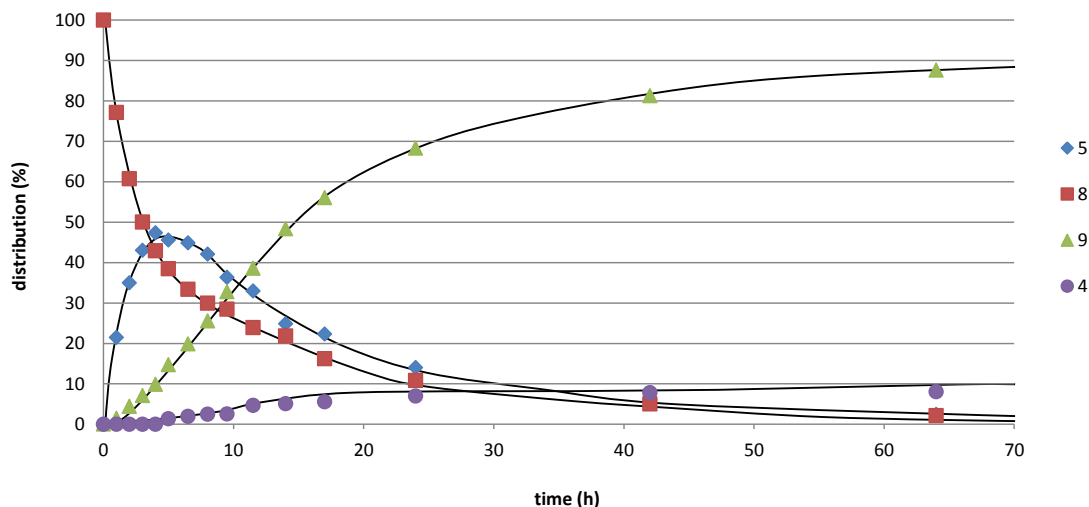
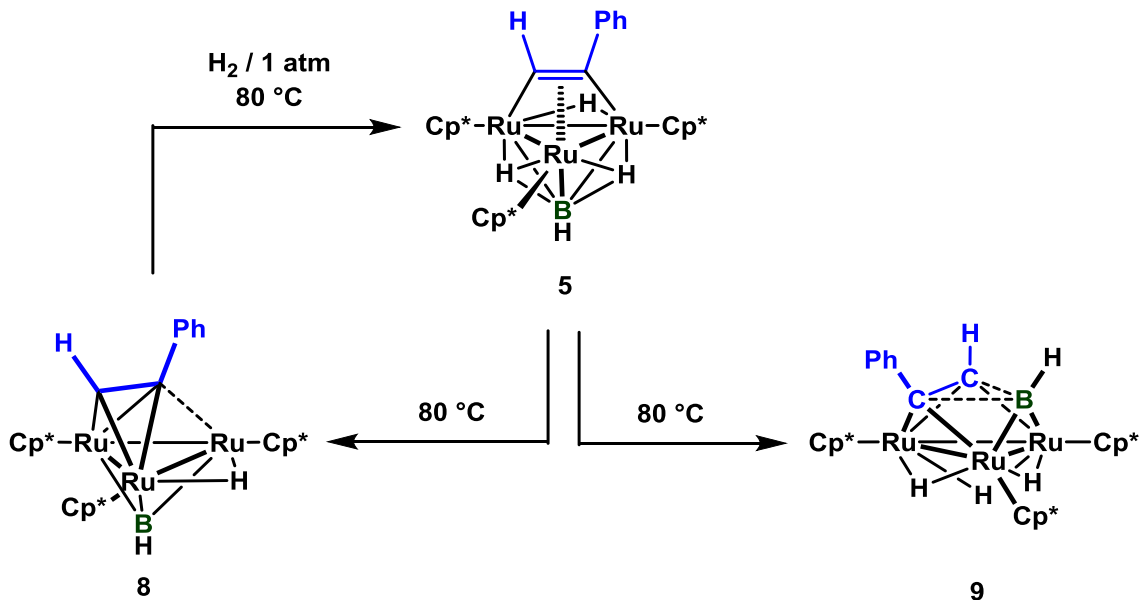


Figure 2-4-1.8 の 80 °C における水素との反応の追跡

この結果は 80 °C では 8 からの脱水素とポリレン移動による BC₂ 三員環の形成は競争的に進行するが、5 と 8 は水素の授受を介した平衡にあるため、最終的にはほとんどの 8 は 5 を経由して 9 へと変換されたものと説明することができる。

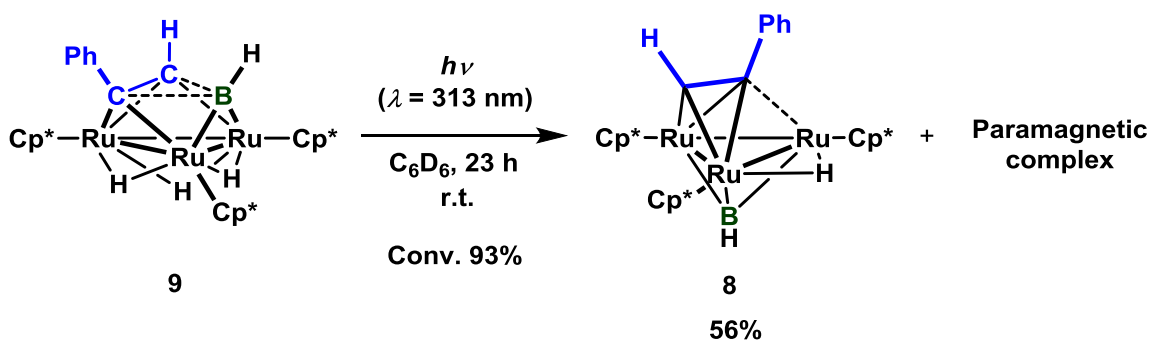


Scheme 2-4-2. 5 の加熱条件下における反応性

9 の光反応

一方で、9 に対して 313 nm の光を照射した場合には、9 の BC₂ 三員環から三重架橋ポリレン配位子が再生され、垂直配位型アルキン錯体 8 が 56% の収率で生成することを確

認した。反応途中には **5** の生成は見られなかったものの、**9** から直接 **8** が生じているのか、あるいは **5** への異性化を経た後、**8** が生成するのかを決定することは困難であった。また、**9** に対する光照射を行った際にも、**8** から水素ラジカルが脱離することで生じたと考えられる常磁性錯体の生成も確認された。



Eq. 2-4-4

紫外光の照射下で **9** の三員環の開環反応が起こるのは、Figure 2-3-4 に示したように、**9** の HOMO や HOMO-1 の分子軌道からの電子励起が起こること、これらの軌道中にみられる結合性 B-C 結合の軌道の電子密度が減少することが関与していると推測される。**9** の UV-vis スペクトルを Figure 2-4-2 に示した。**9** は紫外領域から 600 nm 付近にかけて幅広く吸収を有する錯体であることが明らかになった。

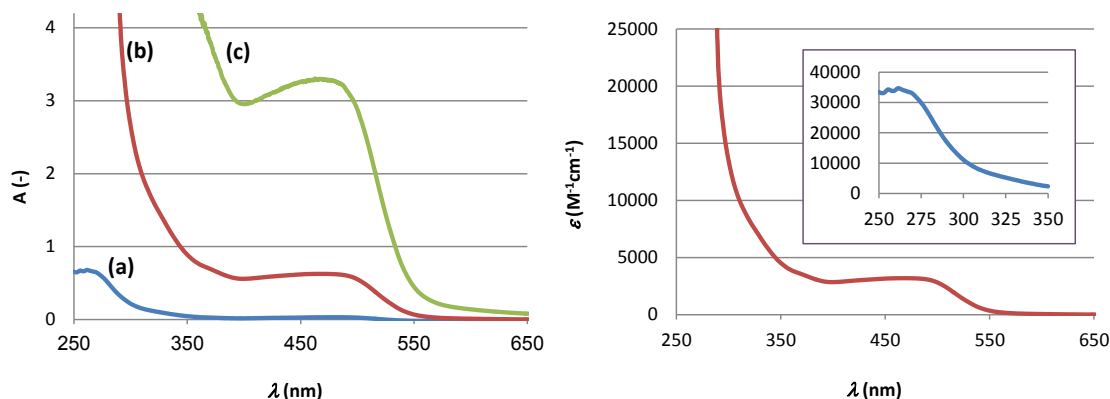


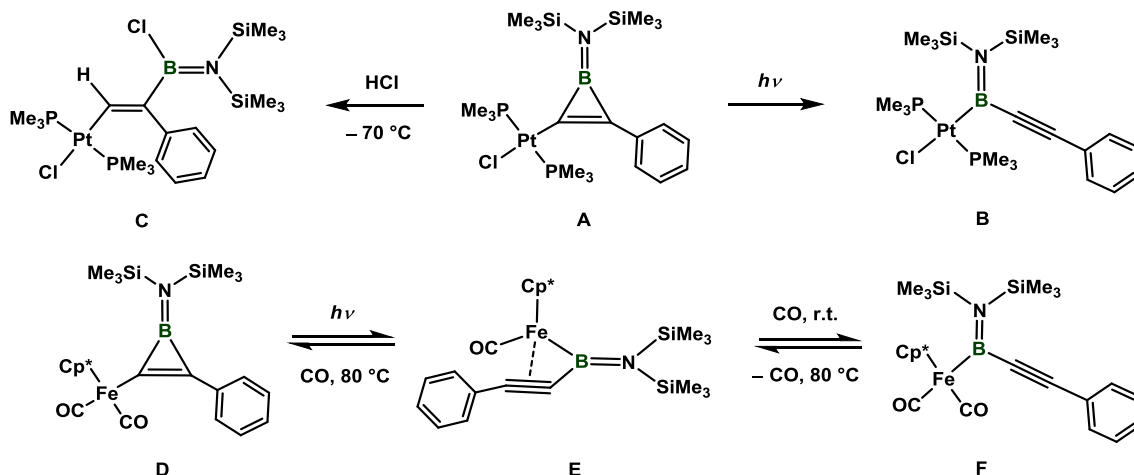
Figure 2-4-2. UV-visible absorption spectra of **9** in THF at ambient temperature. The concentrations of the solution were (a) 1.96×10^{-5} M, (b) 1.96×10^{-4} M, (c) 9.81×10^{-4} M, respectively. The local maximum value of the molar extinction coefficient was determined to be $3.45 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 263 nm and $1.63 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 471 nm. The molar extinction coefficient was determined to be $7.09 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 313 nm.

第 2 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性

BC₂ 三員環の開環反応としては単核のボラシクロプロペニル白金あるいは鉄錯体の反応²⁴ が Braunschweig らにより報告されている。

[Cl(PMe₃)₂Pt{μ-BN(SiMe₃)₂C=C}Ph] (**A**) に対する 210-600 nm の波長の光照射では、三員環が開環した白金のボリル錯体 *trans*-[Cl(PMe₃)₂PtBN(SiMe₃)₂CCPh] (**B**) を与える。また、一倍モルの塩酸との -70 °C での反応では、三員環の開環を伴う錯体 **C** の生成が確認されている。

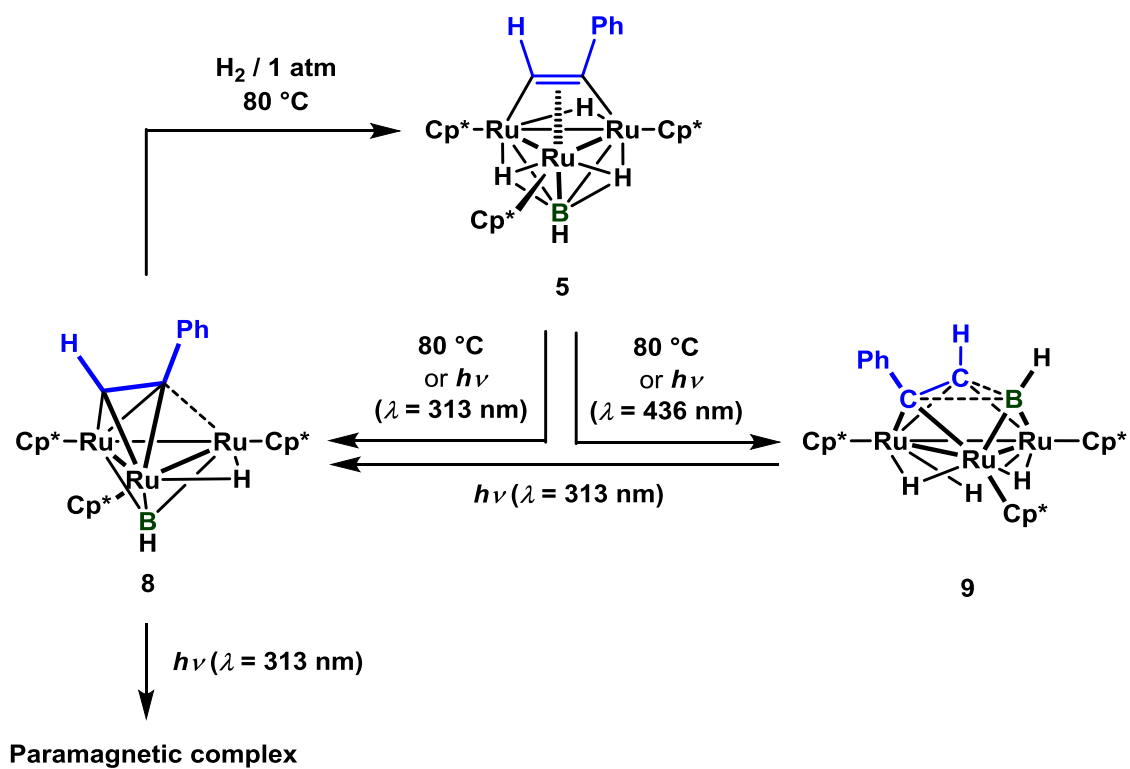
一方で、[Cp*(CO)₂Fe{μ-BN(SiMe₃)₂C=C}Ph] (**D**) の光反応はやや複雑な結果を与える。201-600 nm の波長の光を照射しつつ定期的に脱気とアルゴンガスの再導入を行った場合には、一酸化炭素の乖離を伴って三員環が開環し、アルキン配位子が η² 型の配位様式で鉄に配位した [Cp*(CO)FeBN(SiMe₃)₂(η²-CC)Ph] (**E**) が得られている。この化合物に対し、一酸化炭素を作用させることで、配位飽和な鉄ボリル錯体 [Cp*(CO)₂FeBN(SiMe₃)₂CCPh] (**F**) が得られる。得られたボリル錯体は、アルゴン雰囲気下、80 °C で加熱することで **E** を再び与え、さらに一酸化炭素ガス雰囲気下で **E** を 80 °C で加熱することにより、もとのボラシクロプロペニル環を有する **D** が再生することが見出されている。



Scheme 2-4-3. ボラシクロプロペン環を配位子として持つ白金および鉄錯体の反応性

以上述べてきた **5, 8** および **9** の反応性を Scheme 2-4-4 にまとめた。加熱条件下、あるいは光照射条件下でこれらの錯体は相互に変換可能であることを明らかにした。

²⁴ (a) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, P. Brenner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 62; (b) H. Braunschweig, Q. Ye, K. Radacki, T. Kupfer, *Dalton. Trans.* **2011**, *40*, 3666.



Scheme 2-4-4. 5, 8 および 9 の反応性のまとめ

第 5 節 三重架橋オキソ配位子を有する三核ルテニウム末端アルキン錯体の反応性

前節までは三重架橋ポリレン配位子を有するアルキン錯体 **5** の反応性について示した。特に **5** に対して 436 nm の波長の光照射を行った際には、分子内でポリレン配位子の転移が起こり、三核錯体上に $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環が形成されることを見出した。この骨格変換反応では三核錯体に三重架橋したポリレン配位子の性質が重要な役割を担っていると考えられる。所属研究室ではこれまでに、Li, B, CR, NR, O, MgR, AlR, S, GaR など様々な三重架橋配位子 E が導入された三核ルテニウム錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-E})\text{H}_n$ を合成し、それがもたらすクラスターの性質の変化について注目して研究を行ってきた。²⁵そこで本節では、架橋ポリレン配位子の役割について考察するために、ポリレン配位子に代えて三重架橋オキソ配位子が三核錯体反応場の片面に導入されたアルキン錯体を合成し、その反応性について調査した。

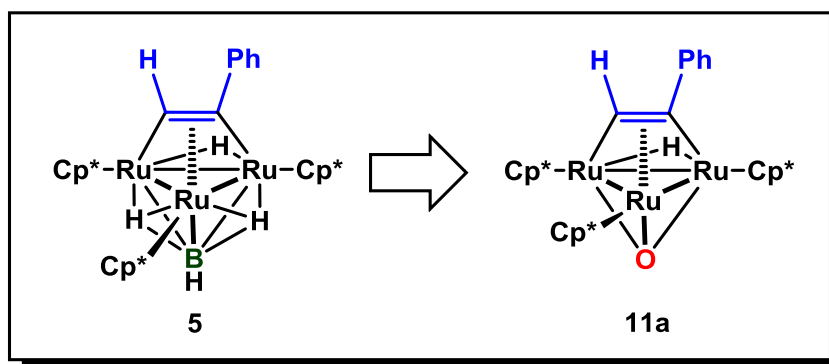
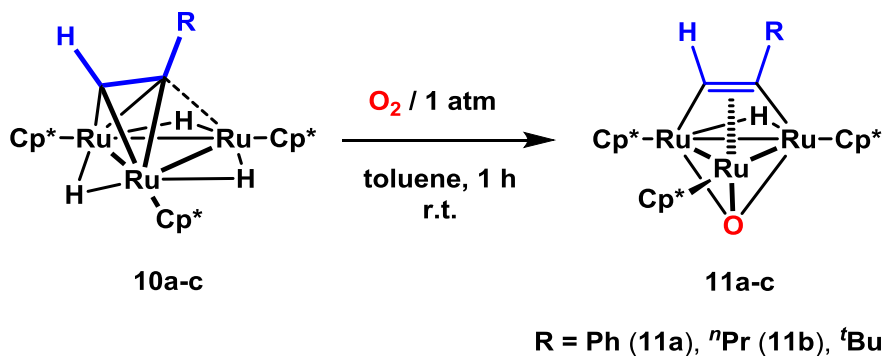


Figure 2-5-1. 本節での研究の方針

三重架橋オキソ配位子を有するアルキン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-RCCH}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11**) ($\text{R} = \text{Ph}, \text{}^n\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}$) は、 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-RCCH}\}(\mu\text{-H})_3$ (**10**) と酸素分子を反応させることにより得られることが室谷により示されている。²⁶

²⁵ (a) M. Ohashi, K. Matsubara, T. Iizuka, H. Suwa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 937-940; (b) 9(a); (c) H. Suzuki, T. Kakigano, K. Tada, M. Igarashi, K. Matsubara, A. Inagaki, M. Oshima, T. Takao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87; Y. Nakajima, H. Kameo, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 950-952; (d) H. Suzuki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1009-1023; (e) K. Matsubara, A. Inagaki, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7421-7422.

²⁶ E. Murotani, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2000)

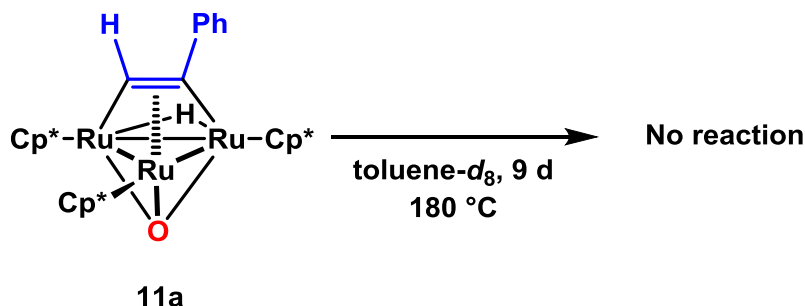


Eq. 2-5-1

11 が得られる際には **10** の三つのヒドリド配位子のうちの一つが、酸素分子の酸素一原子とともに水として脱離していると考えられる。**5** が三つの架橋ヒドリド配位子を持つものに対し、**11** は一つの架橋ヒドリド配位子しか持たない錯体である。これは三重架橋配位子のクラスターに対する供与電子数の違い、すなわち、ポリレン配位子が二電子供与配位子であるのに対し、オキソ配位子は四電子供与配位子としてふるまうことによるものである。EAN 則 (Effective Atomic Number rule) によると **5** や **11** はいずれも配位飽和な 48 電子錯体であり、アルキン配位子は他の多くの配位飽和なアルキン錯体で観察されるのと同様に、一つの Ru-Ru 結合に対して平行に配位する $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)$ 型の配位様式をとっている。²⁷

11a の加熱反応

ポリレン錯体 **5** の 80 °C における加熱反応では、三つのヒドリド配位子のうちの一つが還元的脱離した **8** と、**5** が異性化した **9** の混合物が得られた (Eq. 2-4-1)。一方で、オキソ錯体 **11a** は 180 °C においても全く反応しなかった。



Eq. 2-5-2

²⁷ (a) S. Deabate, R. Giordano, E. Sappa, *J. Cluster Sci.* **1997**, *8*, 407-459; (b) D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3858-3875; (c) J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, R. Lissillour, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 218-224.

5 の他にも三重架橋メチリジン配位子を持つアルキン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCCMe}\}(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-H})_2$ の加熱反応により、アルキンの配位様式が $\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})$ 型から $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2(\perp)$ 型へと変化することが報告されている (Scheme 2-4-1)。11a が加熱条件下において全く反応性を示さなかった理由は、11a が架橋ヒドリド配位子を一つしか持たない錯体であるために、ヒドリド配位子が水素分子として還元的脱離できなかつたためと考えられる。

11a の UV-vis スペクトルの測定と光反応

11a の THF 中での UV-vis スペクトルを Figure 2-5-2 に示した。5 の場合と同様に、紫外領域から可視領域 (~680 nm) まで幅広く吸収を持つ錯体であることが示された。

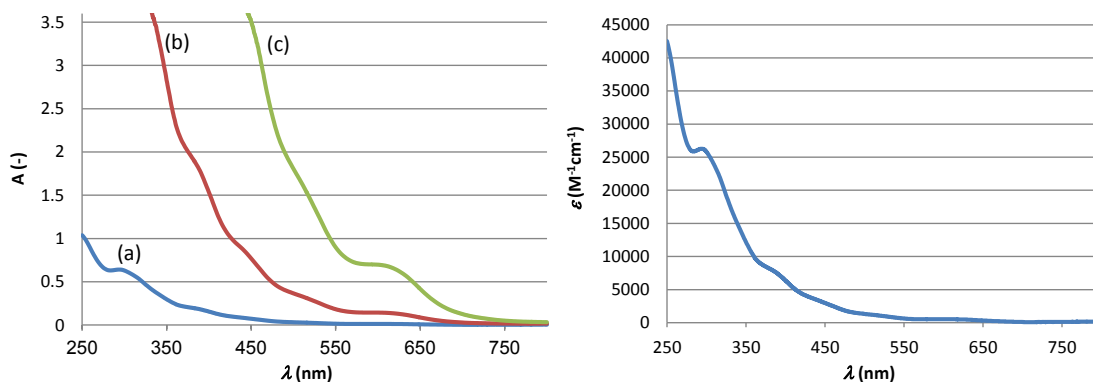
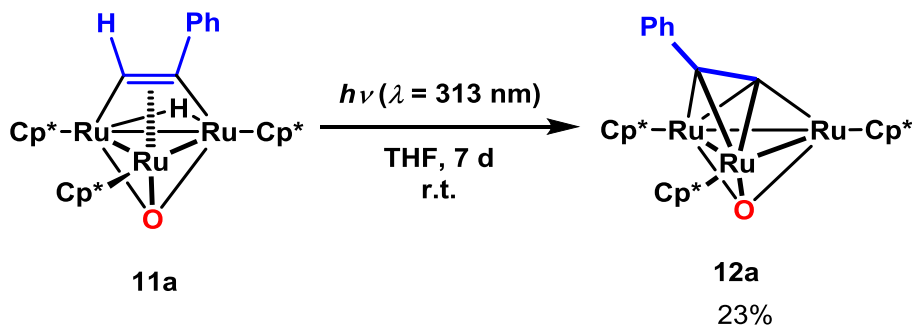


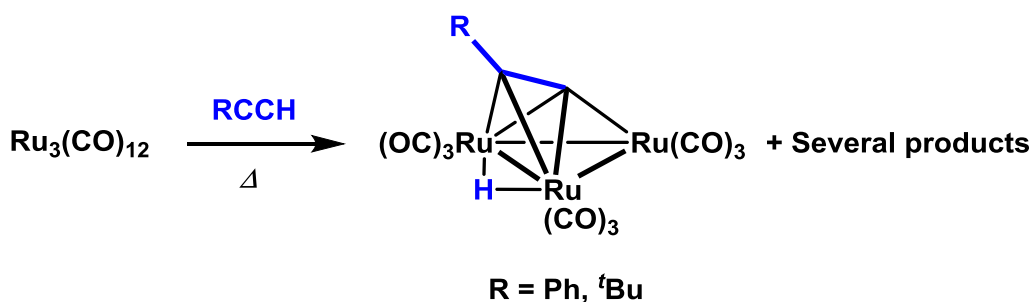
Figure 2-5-2. UV-visible absorption spectra of 11a in THF at room temperature. The concentrations of the solution were (a) 2.44×10^{-5} M, (b) 2.44×10^{-4} M, (c) 1.22×10^{-3} M, respectively. The molar extinction coefficient was determined to be $2.63 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 293.4 nm.

11a の THF 溶液に対して 313 nm の波長の光照射を室温で行ったところ、反応はゆっくりと進行し、 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2\text{-CCPh})(\mu_3\text{-O})$ (12a) が生成した。7 日間光照射を行った後、アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて精製することにより 12a を収率 23% で得た。11a に対する光照射により架橋ヒドリド配位子の脱離と末端アルキン配位子の C-H 結合切断が進行し、アセチリド錯体 12a が得られたものと考えられる。



Eq. 2-5-3

12a と同様の配位様式を持つアセチリド錯体は、カルボニルクラスターでは多くの合成報告がある。例えば、 $M_3(CO)_{12}$ ²⁸や $M_3(CO)_n(MeCN)_{12-n}$ などのカルボニル錯体²⁹ ($M = Ru, Os$) と末端アルキン錯体との反応により、末端アルキン分子の C-H 結合が切断され、架橋ヒドリド配位子を有する $\mu_3-\eta^2:\eta^2$ -アセチリド錯体を得られている。Sappa らにより報告された $Ru_3(CO)_{12}$ と末端アルキンの反応を Scheme 2-5-1 に示した。^{28(a)} 反応は加熱条件下で進行し、 $Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2-CCR)(\mu-H)$ ($R = Ph, tBu$) が生成する。



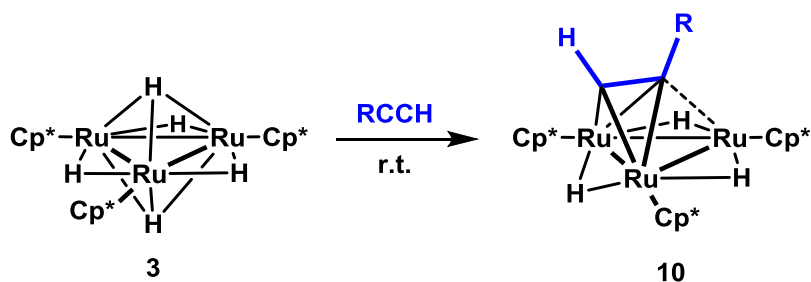
Scheme 2-5-1. $Ru_3(CO)_{12}$ と末端アルキンとの反応

一方で、所属研究室で合成されてきた三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **3** と末端アルキンとの反応では、アルキンが $\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)$ 型の様式で配位した錯体を得られるのみであり、アセチリド配位子へと変換された錯体はこれまでに得られていない。³⁰

²⁸ for example: [Ru] (a) E. Sappa, O. Gambino, L. Milone, G. Cetini, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *39*, 169-172; (b) S. Ermer, R. Karpelus, S. Miura, E. Rosenberg, A. Tiripicchio, A. M. M. Lanfredi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 81-90; (c) A. J. Deeming, G. Hogarth, M. (Venus) Lee, M. Saha, S. P. Redmond, H. (Taya) Phetming, A. G. Orpen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *309*, 109-112; (d) M. Akita, S. Sugimoto, H. Hirakawa, S. Kato, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **2001**, *20*, 1555-1588; [Os] (a) O. Gambino, R. P. Ferrari, M. Chinone, G. A. Vaglio, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 155-161; (b) W.-Y. Yen, J. R. Shapley, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C29-C31.

²⁹ for example: [Ru] (a) A. J. Edwards, N. E. Leadbeater, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3785-3787; (b) G. A. Foulds, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 147-153; (c) M. Hernández-Sandoval, G. Sánchez-Cabrera, M. J. Rosales-Hoz, M. A. Leyva, V. Salazar, J. G. Alvarado-Rodríguez, F. J. Zuno-Cruz, *Polyhedron* **2013**, *52*, 170-182; [Os] (d) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Monari, D. Braga, F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C1-C4; (e) J. Lewis, A. D. Massey, M. Monari, B. F. G. Johnson, D. Braga, F. Grepioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 249-254; (f) F. J. Zuno-Cruz, A. L. Carrasco, M. J. Rosales-Hoz, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1105-1115; (g) O. A. Kizas, E. A. Ivanova, I. A. Godovikov, F. M. Dolgushin, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 265-269.

³⁰ (a) T. Takao, Y. Takaya, E. Murotani, R. Tenjimbayashi, H. Suzuki, *Organometallics* **2004**, *23*, 6094-6096; (b) R. Tenjimbayashi, E. Murotani, T. Takemori, T. Takao, H. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 442-454.



Scheme 2-5-2. 3 と末端アルキンとの反応

12a の同定

12a は ^1H , ^{13}C NMR の測定と元素分析を行うことで同定した。分子構造は 12a のペンタン溶液を室温で静置することにより得られた茶色結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析により確認した。^{8(c)}, ³¹単位格子内には二種類の独立分子が存在していた。Figure 2-5-3 にその分子構造を示し、主な結合長さと結合角を Table 2-5-1 に示した。

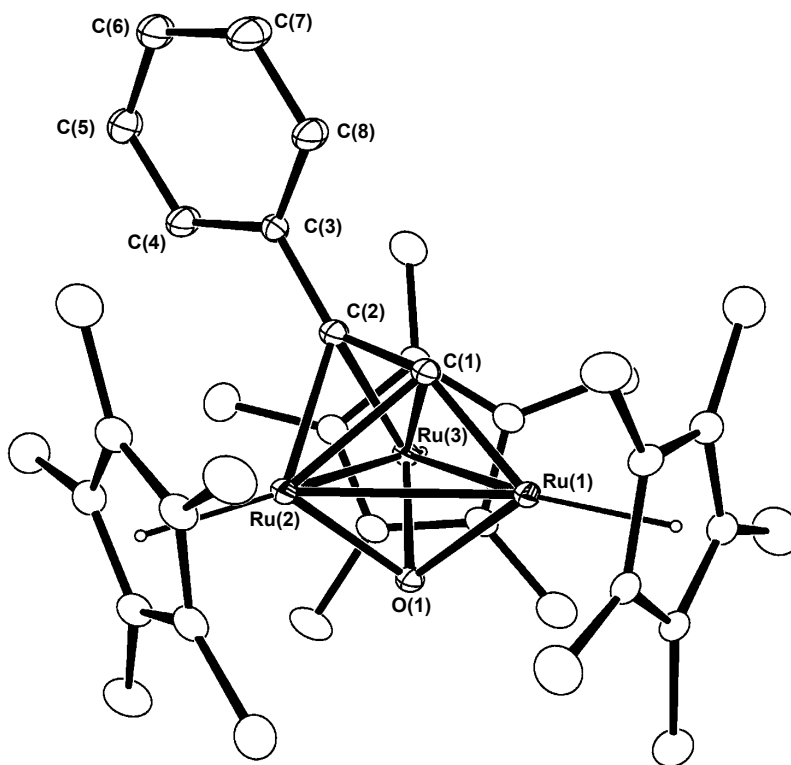


Figure 2-5-3. 12a の分子構造 (Molecular 1, 30% probability level)

³¹ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、パターンソン法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

Table 2-5-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **12a**

Molecule 1					
Ru(1)–Ru(2)	2.7706(7)	Ru(2)–Ru(3)	2.6608(7)	Ru(3)–Ru(1)	2.7769(7)
Ru(1)–C(1)	1.901(7)	Ru(1)–O(1)	1.993(5)	Ru(2)–O(1)	2.016(5)
Ru(3)–O(1)	2.004(5)	Ru(2)–C(1)	2.170(7)	Ru(2)–C(2)	2.168(7)
Ru(3)–C(1)	2.173(6)	Ru(3)–C(2)	2.169(7)	C(1)–C(2)	1.313(9)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	61.458(19)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	61.219(19)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	57.323(18)
Ru(1)–O(1)–Ru(2)	87.42(17)	Ru(2)–O(1)–Ru(3)	82.87(18)	Ru(3)–O(1)–Ru(1)	88.00(18)
Ru(1)–C(1)–C(2)	151.8(6)	C(1)–C(2)–C(3)	138.3(6)		
Molecule 2					
Ru(4)–Ru(5)	2.7747(7)	Ru(5)–Ru(6)	2.6556(7)	Ru(6)–Ru(4)	2.7802(7)
Ru(4)–C(39)	1.881(7)	Ru(4)–O(2)	1.994(4)	Ru(5)–O(2)	2.010(5)
Ru(6)–O(2)	2.009(4)	Ru(5)–C(39)	2.177(7)	Ru(5)–C(40)	2.151(7)
Ru(6)–C(39)	2.179(7)	Ru(6)–C(40)	2.164(7)	C(39)–C(40)	1.322(10)
Ru(4)–Ru(5)–Ru(6)	61.546(19)	Ru(5)–Ru(6)–Ru(4)	61.335(19)	Ru(6)–Ru(4)–Ru(5)	57.119(18)
Ru(4)–O(2)–Ru(5)	87.74(18)	Ru(5)–O(2)–Ru(6)	82.73(17)	Ru(6)–O(2)–Ru(4)	87.99(17)
Ru(4)–C(39)–C(40)	151.2(6)	C(39)–C(40)–C(41)	137.1(6)		

12a は三つの異なる長さのルテニウム–ルテニウム結合を持つ三核錯体であり、それぞれの長さは 2.777, 2.771, 2.661 Å (Molecule 1) であった。この中で、アセチリド配位子が π 結合した Ru–Ru 結合が最も短い値を示していた。**12a** が示す結合長の傾向は $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CC}^t\text{Bu})(\mu\text{-H})$ (**A**) とは大きく異なるものであった。Figure 2-5-4 に示したカルボニルクラスター **A** では、アセチリド配位子が π 結合した二つのルテニウム間の結合長はヒドリド配位子が架橋することにより伸長し (2.792(3) Å)、他の二つの Ru–Ru 結合の長さ (2.795(3), 2.799(3) Å) と比較しても大きな差は見られなかった。³²一方で、ヒドリド配位子が引き抜かれたアニオン性錯体 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CC}^t\text{Bu})]^-$ (**B**) では、アセチリド配位子が π 配位したルテニウム間の結合長が **A** よりも 0.13 Å 程短くなっていることがわかった。³³これらを考慮すると **12a** においてアセチリド配位子が π 配位した Ru(2)–Ru(3) 間が短い値となったのは、そこに架橋ヒドリド配位子を持たないためであると考えられる。

³² M. Catti, G. Gervasio, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2260–2264.

³³ C. Barner-Thorsen, K. I. Hardcastle, E. Rosenberg, J. Siegel, A. M. M. Landfredi, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4306–4311.

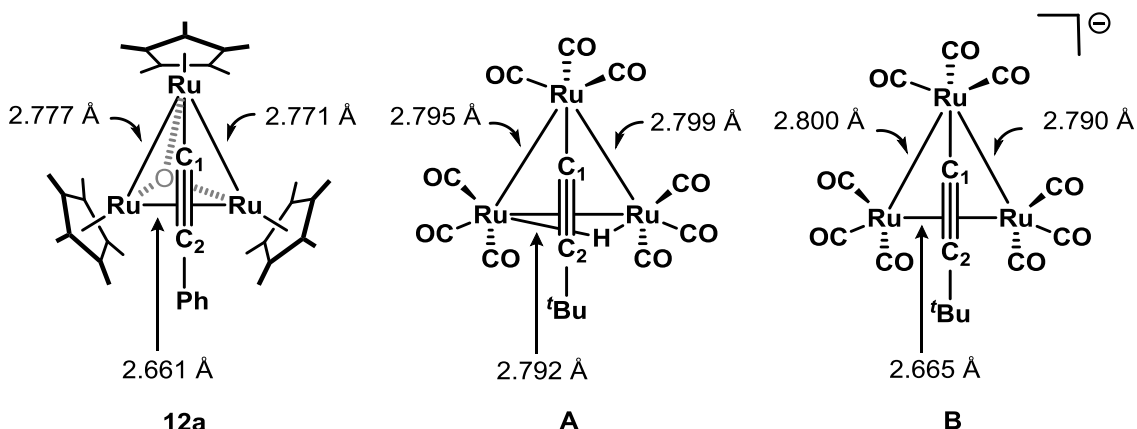


Figure 2-5-4. アセチリド錯体の結合長の比較

アセチリド配位子が σ あるいは π の結合様式をとることにより **12a** の各ルテニウム原子は異なる価数を持つと考えられるが、**12a** の三つのルテニウム—酸素結合の距離の間には大きな違いは見られなかった (1.99-2.02 Å)。

温度可変 NMR を用いて 0 °C で測定した **12a** の ^1H NMR スペクトルでは δ 1.59 ppm および δ 1.94 ppm に Cp* 基の一重線のシグナルが 2:1 の積分強度比でそれぞれ観察された。これは、擬 Cs 対称を持つ結晶中での **12a** の構造とも矛盾しない結果であった。一方で、温度可変 NMR を用いて昇温したところ、二つのシグナルは徐々に融合し、80 °C では幅広な一重線のシグナルへと形状が変化した。これはアセチリド配位子の *edge hopping motion* によりもたらされたものである。詳細は付録にて議論する。

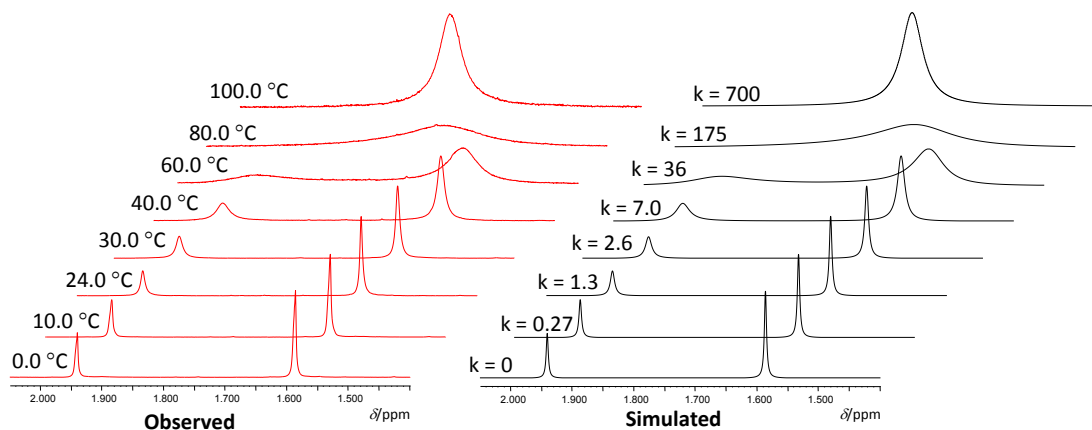


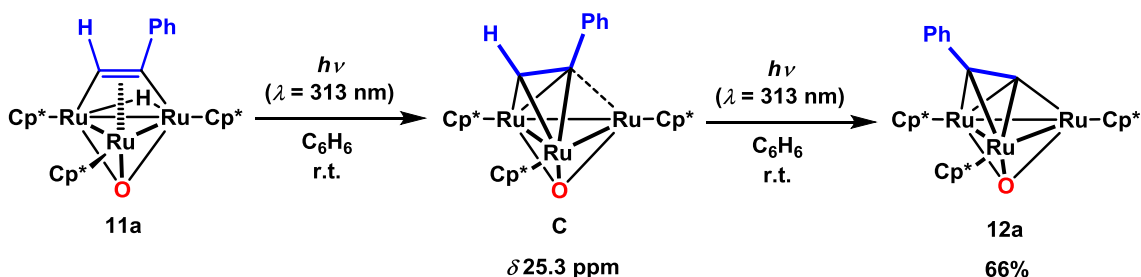
Figure 2-5-5. 温度可変 ^1H NMR を用いた **12a** の Cp* 基の各温度におけるシグナルの変化 (左, 400 MHz, toluene- d_8) と gNMR を用いたシミュレーションの結果 (右)

12a の二つのアセチリド炭素の ^{13}C NMR スペクトルは、三つのルテニウムに対して三重

架橋した炭素 (C^α) は $\delta 212.8$ ppm に、フェニル基が結合した炭素 (C^β) は $\delta 121.7$ ppm にそれぞれ観察された。これらはこれまでに報告されているアセチリド錯体 $Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2-C_2R)(\mu-H)$ が示す値 (C^α , $\delta 164-184$; C^β , $\delta 70-111$) と比較して、大きく低磁場側にシフトしていた。³⁴

11a の光反応の 1H NMR を用いた追跡

11a の重ベンゼン溶液について室温で光照射を行った。5 に対して 436 nm の波長の光照射を行った際には配位子間のカップリング反応が進行し、 $\mu_3-\eta^3-BC_2$ 三員環が形成された 9 が選択的に得られたが、11a に対して 436 nm や 365 nm の波長の光照射を行った際には反応はほとんど進行せず、12a 以外の新たな錯体の生成を確認することは出来なかった。11a に対して 313 nm の波長の光照射を行った際には反応初期に、 $\delta 25.3$ ppm に幅広なシグナルを示す常磁性錯体 C の生成が確認された。C の割合は 6 時間後に最大 (36%) となった後、減少した。光照射を継続することで 12a の割合が増加する様子が観察され、39 時間後には 66% となった。 1H NMR を測定することで反応を追跡した結果を Figure 2-5-6 に示した。常磁性種 C の生成量については $\delta 25.3$ ppm に観察されたシグナルを等価な三つの Cp* 基に由来するものと仮定して計算を行った。第 7 節で示す結果から、C は 11a からヒドリド配位子が形式的に水素ラジカルとして脱離した 47 電子錯体 $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH\}(\mu_3-O)$ であることが推察される。



Eq. 2-5-4

³⁴ (a) F. J. Zuno-Cruz, A. L. Carrasco, M. J. Rosales-Hoz, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1105–1115; (b) M. Hernández-Sandoval, G. Sánchez-Cabrera, M. J. Rosales-Hoz, M. A. Leyva, V. Salazar, J. G. Alvarado-Rodríguez, F. J. Zuno-Cruz, *Polyhedron* **2013**, *52*, 170–182; (c) M. Akita, S. Sugimoto, H. Hirakawa, S. Kato, M. Terada, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **2001**, *20*, 1555–1568.

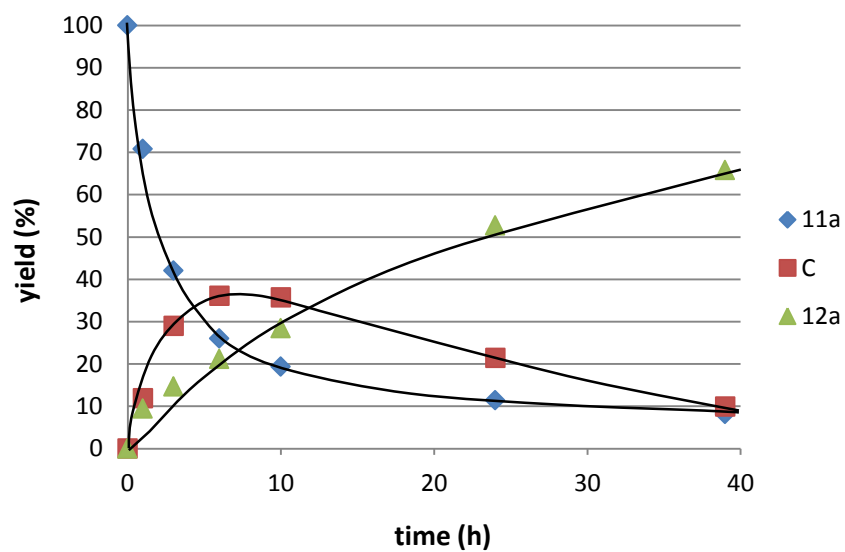


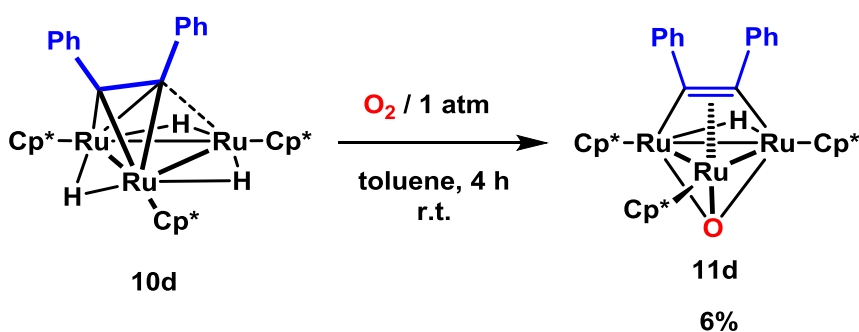
Figure 2-5-6. 313 nm の波長の光を用いた **11a** の光反応の追跡 (C_6D_6 , r,t)

第 6 節 三重架橋オキソ配位子を有する三核ルテニウム内部アルキン錯体の合成と光反応

(Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-PhCCPh}(μ₃-O)(μ-H) (11d) の合成

12a の生成反応機構に関する知見を得るために、内部アルキン配位子を有する (Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-PhCCPh}(μ₃-O)(μ-H) (11d) を合成し、その光反応を検討した。

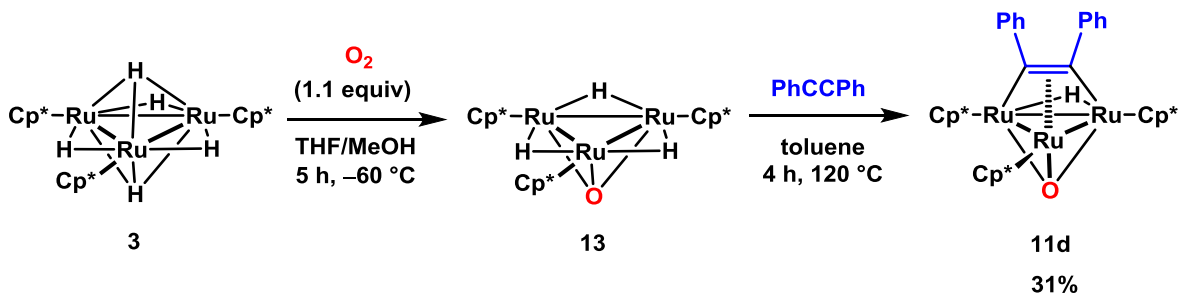
天神林の報告を参考にして合成した 10d のトルエン溶液に対し、一気圧の酸素ガスを導入し、反応させることで 11d を合成した。この反応では 11d とともにトルエンに不溶の黒色沈殿も生成するため、アルミナカラムクロマトグラフィー等を用いて単離された 11d の収率は 6% と極めて低い値となった。



Eq. 2-6-1

岡村は、3 に対し一倍モルの酸素を反応させることにより得られる (Cp*Ru)₃(μ₃-O)(μ-H)₃ (13) と末端アルキンを加熱条件下で反応させることにより、(Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-RCCH₃}(μ₃-O)(μ-H) (11) (R = Ph, ⁿPr, ^tBu) が合成可能であることを見出している。^{8(a)}この方法を参考に、ジフェニルアセチレンと 13 との反応による 11d の別途合成法を開発し、11d の収率の改善を試みた。

3 の THF とメタノールの混合溶媒に -60 °C で 3 に対して 1.1 倍モルの酸素ガスを作用させることで 3 と 13 と (Cp*Ru)₃(μ₃-O)₂(μ-H) (14) を 14:65:21 の比で含む混合物を得た。この混合物に対し、過剰量のジフェニルアセチレンを加え、トルエン中 120 °C で反応させることにより、11d を 3 に対して収率 31% で得た。



Eq. 2-6-2

(Cp*Ru)₃{ μ_3 - η^2 (*ll*)-PhCCPh}(μ_3 -O)(μ -H) (11d) の同定

11d は ¹H, ¹³C NMR スペクトルを測定し、元素分析を行うことにより同定した。分子構造に関しては、単結晶 X 線構造解析により確認した。³⁵11d の分子構造を Figure 2-6-1 に、主な結合長と結合角を Table 2-6-1 に示した。

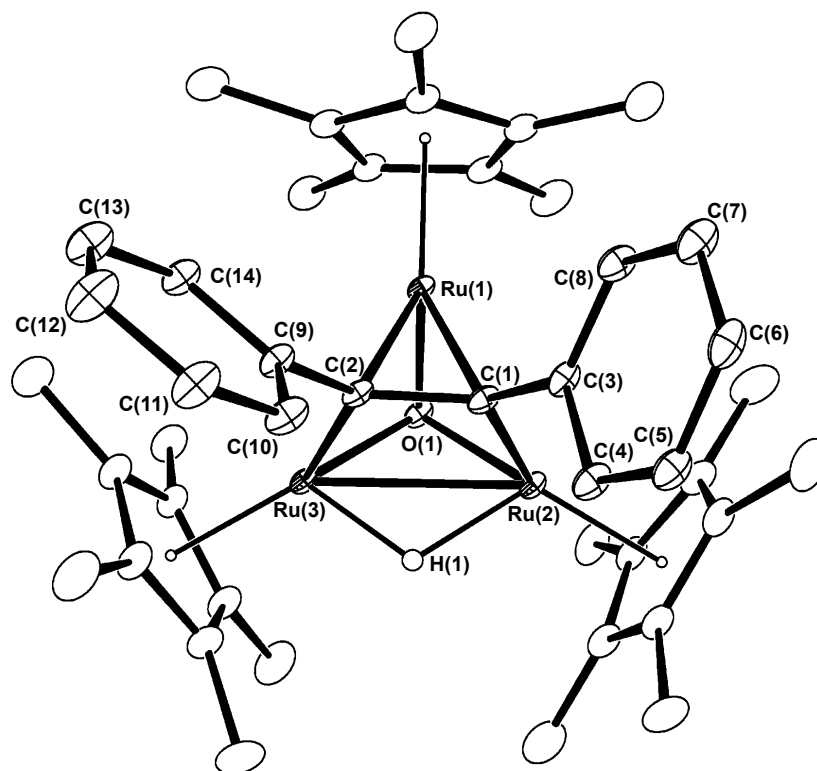


Figure 2-6-1. 11d の分子構造 (30% probability level)

Table 2-6-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of 11d

Ru(1)–Ru(2)	2.6946(2)	Ru(2)–Ru(3)	2.7266(2)	Ru(3)–Ru(1)	2.6901(2)
Ru(1)–O(1)	1.9755(13)	Ru(2)–O(1)	1.9855(13)	Ru(3)–O(1)	1.9805(13)
Ru(1)–C(1)	2.1750(19)	Ru(2)–C(1)	2.0577(19)	Ru(1)–C(2)	2.1470(18)
Ru(3)–C(2)	2.0852(18)	C(1)–C(2)	1.413(3)	Ru(2)–H(1)	1.71(3)
Ru(3)–H(1)	1.70(3)	Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.497(5)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.660(5)
Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.843(6)	Ru(1)–O(1)–Ru(2)	85.73(5)	Ru(2)–O(1)–Ru(3)	86.86(5)
Ru(3)–O(1)–Ru(1)	85.69(5)	C(2)–C(1)–C(3)	123.65(17)	C(1)–C(2)–C(9)	125.80(17)

³⁵ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は三射晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、パターンソン法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

$^1\text{H NMR}$ スペクトルでは Cp^* 基は $\delta 1.49 \text{ ppm}$ および $\delta 1.88 \text{ ppm}$ に 2:1 の積分強度比でそれぞれ観察された。これは溶液中、**11d** が分子内鏡面を有することを示唆している。

単結晶 X 線構造解析では三核ルテニウム骨格は、長さの異なる三つの Ru-Ru 結合から成っていた ($2.6946(2), 2.6901(2), 2.7266(2) \text{ \AA}$)。ヒドリド配位子は、アルキン配位子が σ 配位した二つのルテニウム間に置くことで精密化することが出来た。**11d** が分子内鏡面を持つためには架橋ヒドリド配位子の位置は $\text{Ru}(2)$ と $\text{Ru}(3)$ の間にあることが必要であり、単結晶 X 線構造解析で示された結果は $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定において観察された Cp^* 基のシグナルの現れ方を矛盾なく説明することが出来る。

11d の UV-vis スペクトルの測定と光反応

11d の THF 中での UV-vis スペクトルを Figure 2-6-2 に示した。**11a** の場合と同様に、紫外領域から可視領域 ($\sim 670 \text{ nm}$) まで幅広く吸収を持つ錯体であることが示された。

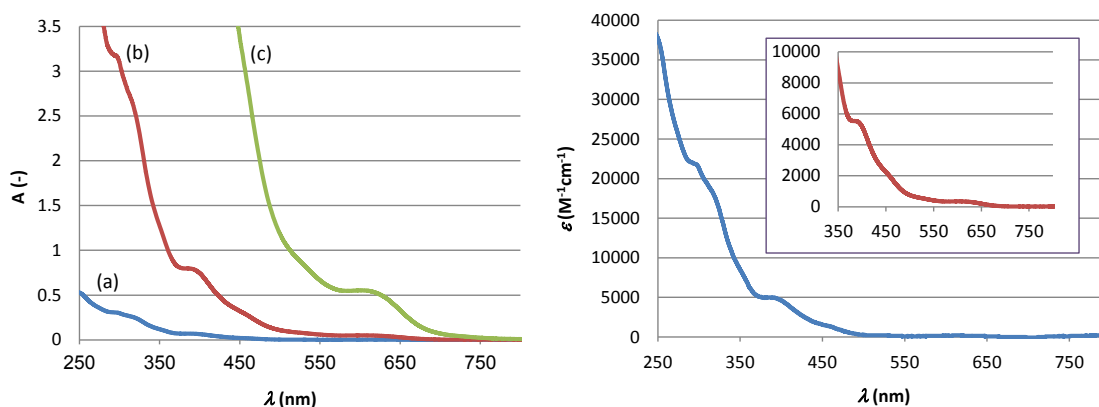
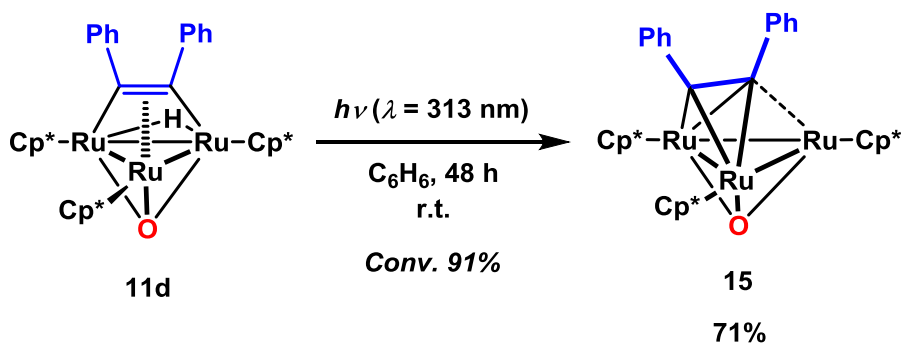


Figure 2-6-2. UV-visible absorption spectra of **11d** in THF at room temperature. The concentrations of the solution were (a) $1.14 \times 10^{-5} \text{ M}$, (b) $1.14 \times 10^{-4} \text{ M}$, (c) $1.14 \times 10^{-3} \text{ M}$, respectively. The molar extinction coefficient was determined to be $2.32 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 313.0 nm and $4.85 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 602.8 nm .

11d は内部アルキン錯体であるため、配位子上にメチン水素を持たないのが **11a** との違いである。従って **11d** に対する光照射では、**12a** のようなアセチリド錯体は生成せず、ヒドリドのみが引き抜かれた常磁性錯体が観察されると推測した。



Eq. 2-6-3

11d の C_6D_6 溶液に対し、室温で 313 nm の波長の光を照射したところ、 ^1H NMR スペクトルで δ 14-26 ppm にかけて幅広なシグナルを与える常磁性錯体 **15** の生成が観察された。この幅広なシグナルは **15** の三つの Cp^* 基に由来するものと考えられる。48 時間後には **11d** のうち 91% が消費され、**15** の収率は 71% と算出された。

15 の分子構造

15 の分子構造を単結晶 X 線構造解析により確認した。単位格子内に二種類の独立な分子が存在していた。³⁶ そのうち一方の分子構造を Figure 2-6-3 に、主な結合長と結合角を Table 2-6-2 に示した。

³⁶ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program 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。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。単位格子内に二種類の独立分子が含まれていた。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

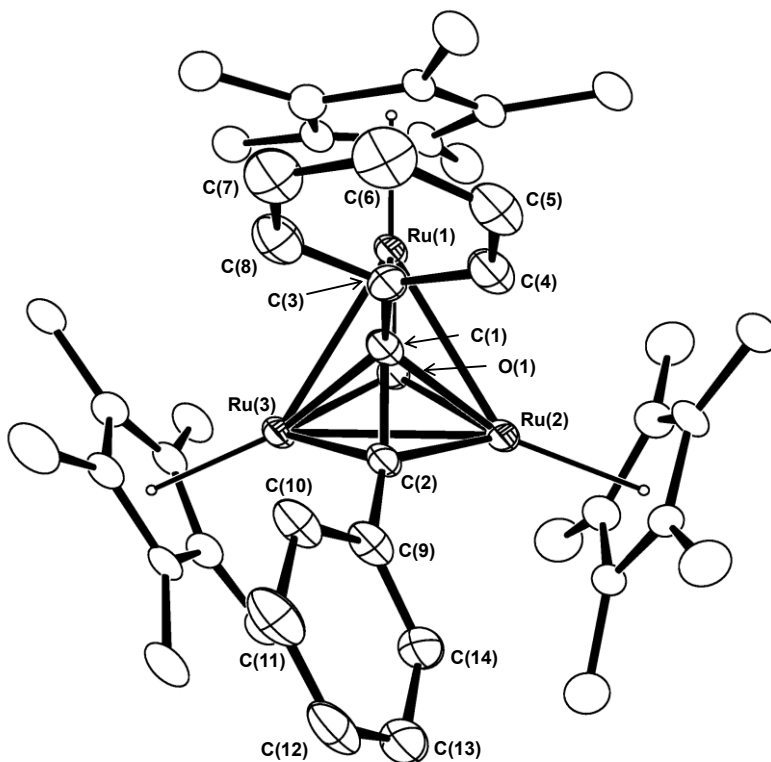


Figure 2-6-3. **15** の分子構造 (30% probability level, Molecule 1)

Table 2-6-2. **15** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Molecule 1					
Ru(1)–Ru(2)	2.7656(8)	Ru(2)–Ru(3)	2.6910(8)	Ru(3)–Ru(1)	2.7675(9)
Ru(1)–C(1)	2.101(8)	Ru(1)–O(1)	1.961(4)	Ru(2)–O(1)	2.001(5)
Ru(3)–O(1)	1.999(5)	Ru(2)–C(1)	2.287(7)	Ru(2)–C(2)	2.039(7)
Ru(3)–C(1)	2.293(7)	Ru(3)–C(2)	2.026(7)	C(1)–C(2)	1.392(10)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.93(2)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.86(2)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	58.20(2)
Ru(1)–O(1)–Ru(2)	88.53(19)	Ru(2)–O(1)–Ru(3)	84.55(19)	Ru(3)–O(1)–Ru(1)	88.67(18)
C(1)–C(2)–C(9)	130.7(7)	C(2)–C(1)–C(3)	120.6(7)		
Molecule 2					
Ru(4)–Ru(5)	2.7737(8)	Ru(5)–Ru(6)	2.6802(8)	Ru(6)–Ru(4)	2.7599(9)
Ru(4)–C(45)	2.104(8)	Ru(4)–O(2)	1.948(4)	Ru(5)–O(2)	2.013(5)
Ru(6)–O(2)	2.010(5)	Ru(5)–C(45)	2.280(7)	Ru(5)–C(46)	2.058(7)
Ru(6)–C(45)	2.309(7)	Ru(6)–C(46)	2.037(8)	C(45)–C(46)	1.427(10)
Ru(4)–Ru(5)–Ru(6)	60.77(2)	Ru(5)–Ru(6)–Ru(4)	61.29(2)	Ru(6)–Ru(4)–Ru(5)	57.94(2)
Ru(4)–O(2)–Ru(5)	88.90(18)	Ru(5)–O(2)–Ru(6)	83.62	Ru(6)–O(2)–Ru(4)	88.40(18)
C(45)–C(46)–C(53)	131.5(6)	C(46)–C(45)–C(47)	119.9(7)		

第 2 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性

11d に対する 313 nm の波長の光照射により、錯体の電子数が 48 電子から 47 電子へと減少したのに応じて、アルキン配位子の配位様式は $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)$ 型から $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)$ 型へと変化することがわかった。配位様式が変化したのに関わらず、**15** のアルキン配位子の C(1)–C(2) 結合長 (1.392(10) Å) は、**11d** の C(1)–C(2) 結合長 (1.413(3) Å) と比較して大きな変化は見られなかった。アセチリド錯体 **12** の場合と同様に、三つの Ru–Ru 結合のうちでは、アルキン配位子が π 配位したルテニウム間の結合が最も短いことが明らかになった。

X 線結晶構造解析でヒドリド配位子の有無を明らかにすることは一般的には困難である。しかし、**15** が常磁性錯体であるということは、アルキン配位子やオキソ配位子の供与電子数を考えると、**15** がヒドリド配位子を持たないことおよび、酸素上へのヒドリドの転移による $\mu_3\text{-OH}$ 配位子の形成が起きていないことを示している。仮に **15** がヒドリド配位子を持つとすると **15** の総電子数は 48 となり、生成物は反磁性錯体となる。また、**11d** に対する光照射により $\mu_3\text{-OH}$ 配位子を持つ錯体へと異性化が起き、仮に $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCPh}\}(\mu_3\text{-OH})$ が生成したとしても、 $\mu_3\text{-OH}$ 配位子が 3 あるいは 5 電子供与配位子であることを考慮すると、やはり生成物は反磁性錯体と予想され、実験事実と矛盾する。

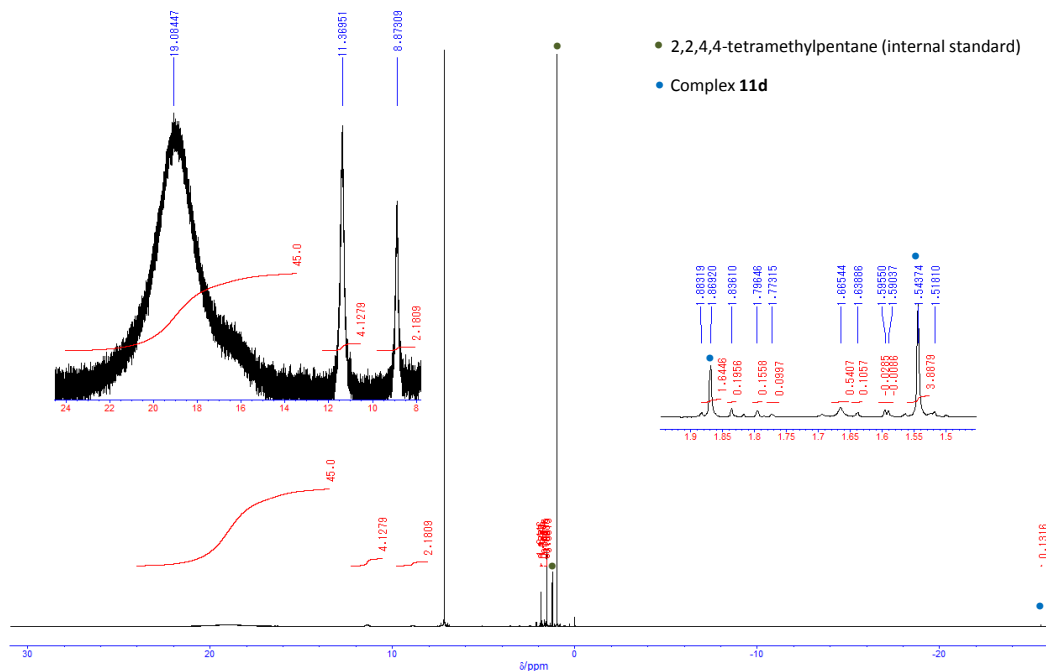
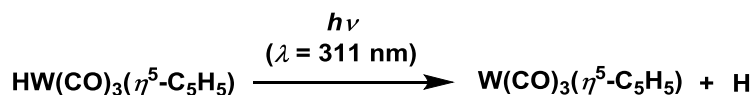


Figure 2-6-4. **11d** に対して 313 nm の波長の光照射を行うことで得られる **15** の ^1H NMR スペクトル

Figure 2-6-4 には **11d** に対する光照射を 48 時間行った後、得られた粗生成物の NMR スペクトルを示した。生成物の大部分は **15** であり、それ以外の副生物はほとんど観察されなかった。 δ 14-26 ppm に現れる幅広なシグナルの強度を 45H とすると、 δ 8.94, 11.43 ppm に観察された幅広なシグナルは、それぞれ 2H, 4H の積分強度で観察された。これはおそらく **15** が持つフェニル基のいずれかのプロトンに基づくものと考えられるが、これ以上の帰属を行うことは困難であった。

11d に対する光照射を行うことで生じると考えられる水素ラジカルの行方を明らかにすることは出来なかった。Brown らは $\text{HW}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ のカルボニル配位子が、400 nm 以下の波長の光照射によってトリブチルホスフィンに置換される反応には、W-H 結合の均等開裂を開始反応とするラジカル連鎖反応が関与していることを、トリチルクロライド (Ph_3CCl) 存在下で光照射 ($\lambda = 358 \text{ nm}$) を行うことにより $\text{ClW}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ が生成することなどの実験結果から提案している。³⁷この報告では $\text{HW}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ のヒドリド配位子が脱離した後に生成する 17 電子錯体を直接観察したわけではないものの、モノヒドリド配位子が金属から脱離するという点で **15** が生成する反応と類似しており、**11d** に対する光照射により **15** が得られたことを強く支持するものである。



Scheme 2-6-1. 光照射によるもの W-H 結合の Homolysis

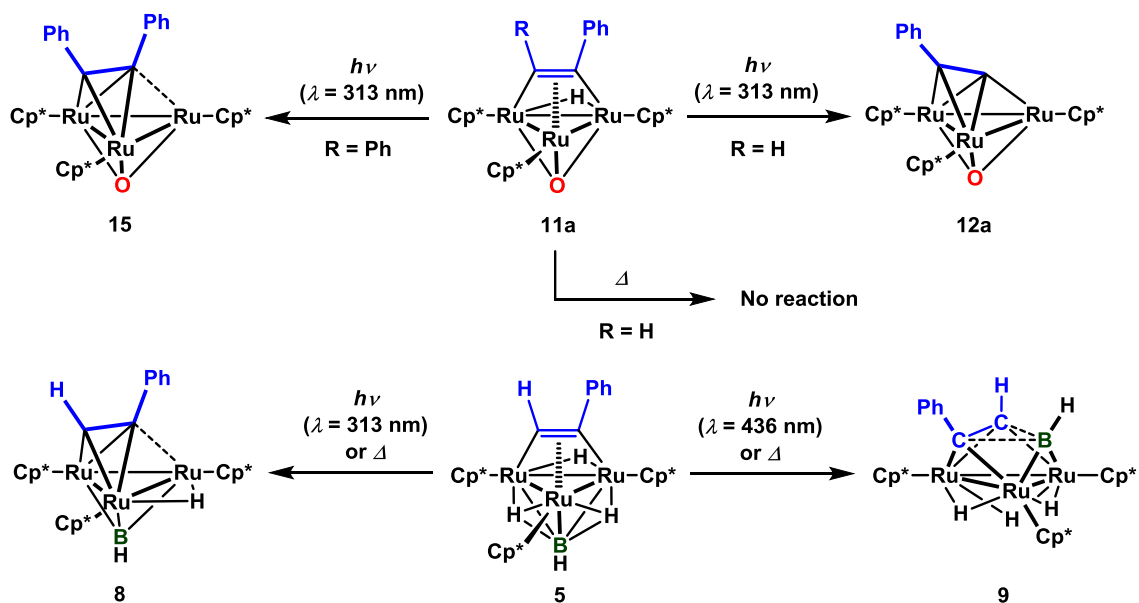
Osella らは、46 電子錯体である $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-EtCCet}\}$ (**D**) あるいは $\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCPh}\}$ (**E**) ($\text{dppm} = 1,2\text{-diphenylphosphinomethane}$) を電気化学的に二電子還元することにより、アルキン配位子の配位様式が $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)$ 型から $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\parallel)$ 型へと変化した配位飽和な 48 電子ジアニオン性錯体が生成することを確認している。³⁸**D** および **E** のサイクリックボルタモグラム (CV) を測定したところ、二種類の還元波が観察され、それぞれの還元波には一電子分の電荷移動を伴うことが示されている。従って、**D** あるいは **E** の二電子還元が起こる際には中間体として一電子還元体である 47 電子錯体を經由することが示唆される。

電子数が 48 あるいは 46 のアルキン配位子を持つ三核遷移金属錯体に関してはこれまでに多くの合成例があるのに対し、47 電子のアルキン錯体の報告例はない。**15** は分子構造が決定された初めての 47 電子三核遷移金属アルキン錯体であるといえる。

³⁷ N. W. Hoffman, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 613-617.

³⁸ (a) D. Osella, R. Gobetto, P. Montangero, *Organometallics* **1986**, *5*, 1247-1253; (b) D. Osella, L. Pospisil, J. Fiedler, *Organometallics* **1993**, *12*, 3140-3144.

第 5 節 および第 6 節の研究内容をまとめると以下ようになる。三重架橋オキソ配位子を有する **11a** は加熱条件下においては極めて安定な化合物であり、全く反応性を示さなかったが、313 nm の波長の光照射を行った際にはアルキン配位子のメチン水素の引き抜きによりアセチリド錯体 **12a** を与えた。一方で、メチン水素を持たない内部アルキン錯体 **11d** に対する紫外光の照射では、ヒドリド配位子が形式的に水素ラジカルとして脱離した 47 電子常磁性錯体 **15** を与えた。ポリレン配位子をオキソ配位子へと変更したことで、クラスターに対する供与電子数が 2 から 4 へと増加し、それに伴いポリレン錯体 **5** とオキソ錯体 **12a** では架橋ヒドリド配位子の数が異なっている。この違いが **5** と **11a** の加熱条件下や 313 nm の波長の光照射を行った際に得られる反応生成物の違いをもたらした要因であろうと考えられる。また、**11a** の光反応においては **5** で観察された $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環の形成反応のような配位子間のカップリング反応は全く確認されなかった。オキソ配位子を有するアルキン錯体 **11** を用いた研究により、三核ルテニウム錯体に導入する三重架橋配位子の選択が、光照射条件下で三核ルテニウム錯体上での配位子のカップリング反応を起こすための重要な鍵となっていることを明らかにすることが出来た。



Scheme 2-6-2. ポリレン錯体 **5** およびオキソ錯体 **11a** の反応性のまとめ

第 3 章

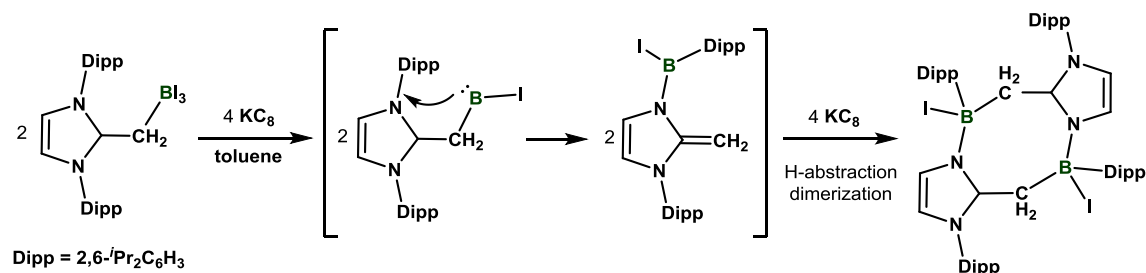
三重架橋ポリレン配位子を有する

三核ルテニウムイミドイル錯体の反応性

第 3 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の反応性

第 1 章 諸言

第 1 章の序論で述べたように、ポリレン (:BR) は非常に高活性な化学種であり、C-C および C-H 結合への挿入反応や、C≡C 結合への付加反応を起こすことが知られている。¹最近では、ポリレンの新たな反応性として C-N 結合への挿入反応が報告されている。Ghadwal らは、²Power^{1(e)} や Braunschweig^{1(f)} が用いた方法と同様に、ハロボランの脱塩反応により発生させたポリレンが、C-N 結合に挿入した後に二量化することで、Scheme 3-1-1 に示すような環状化合物を生成物として得ている。

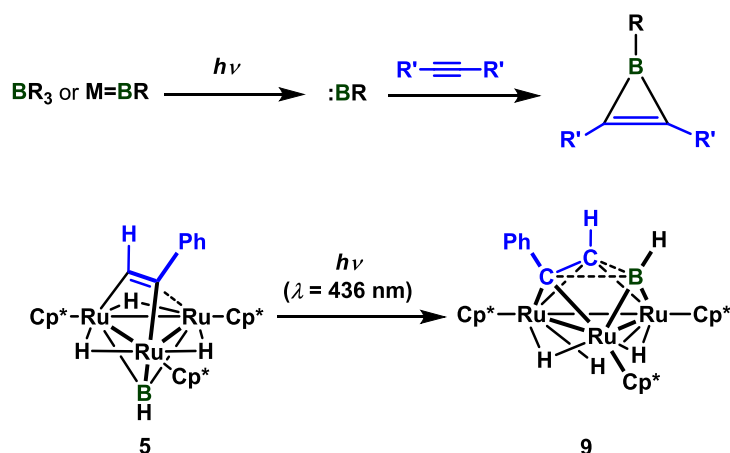


Scheme 3-1-1. 脱塩反応により生じたポリレンの C-N 結合への挿入

第 2 章ではアルキン配位子を有するポリレン錯体 (Cp*Ru)₃(μ₃-BH){μ₃-η³(//)-PhCCH} (μ-H)₃ (**5**) の光反応挙動について調査し、**5** に対して 436 nm の波長の光を照射することでポリレン配位子とアルキン配位子のカップリング反応が進行し、μ₃-η³-BC₂ 三員環を有する **9** が高収率で生成することを明らかにした。本章ではアルキンと等電子構造のニトリルに注目し、ポリレン配位子を有する三核クラスター上でのニトリルの分子変換反応について調査した。

¹ (a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1629-1632; (b) B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 454-455; (c) H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2534-2535; (d) M. Ito, N. Tokitoh, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5557-5560; (e) W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981-7988; (f) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, R. D. Dewhurst, T. Kupfer, K. Radacki, K. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19044-19047.

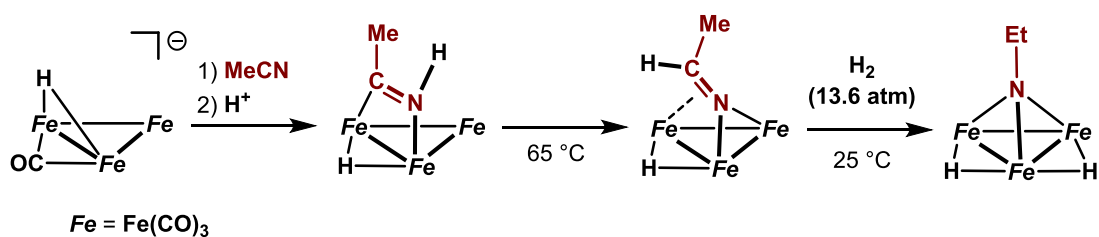
² R. S. Ghadwal, C. J. Schürmann, F. Engelhardt, C. Steinmetzger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4921-4926.



Scheme 3-1-2. ポリレンとアルキンの反応による BC_2 三員環の形成

ニトリルは金属中心に対して窒素上の孤立電子対を用いて配位することが一般的であるが、低原子価の金属中心に対してはアルキンと同様に π 配位することが知られている。特に多金属反応場では、 κ -N 配位に加えて炭素-窒素三重結合の π^* 軌道への金属からの逆供与を受けることにより金属に π 配位した架橋ニトリル配位子を与える。また、ヒドリド錯体上ではヒドリド配位子がニトリル配位子の窒素上に転移することによりイミドイル錯体を与え、さらに、後続の配位子変換反応が進行する例も報告されている³

Kaesz^{3(a)} や Vahrenkamp^{3(c)} らは鉄あるいはルテニウムの三核カルボニル錯体を用いることで、遷移金属クラスター上でニトリル配位子が段階的に水素化され、イミドイル錯体とアルキリデンアミド錯体を経た後に、三重架橋イミド錯体が生成することを明らかにしている。

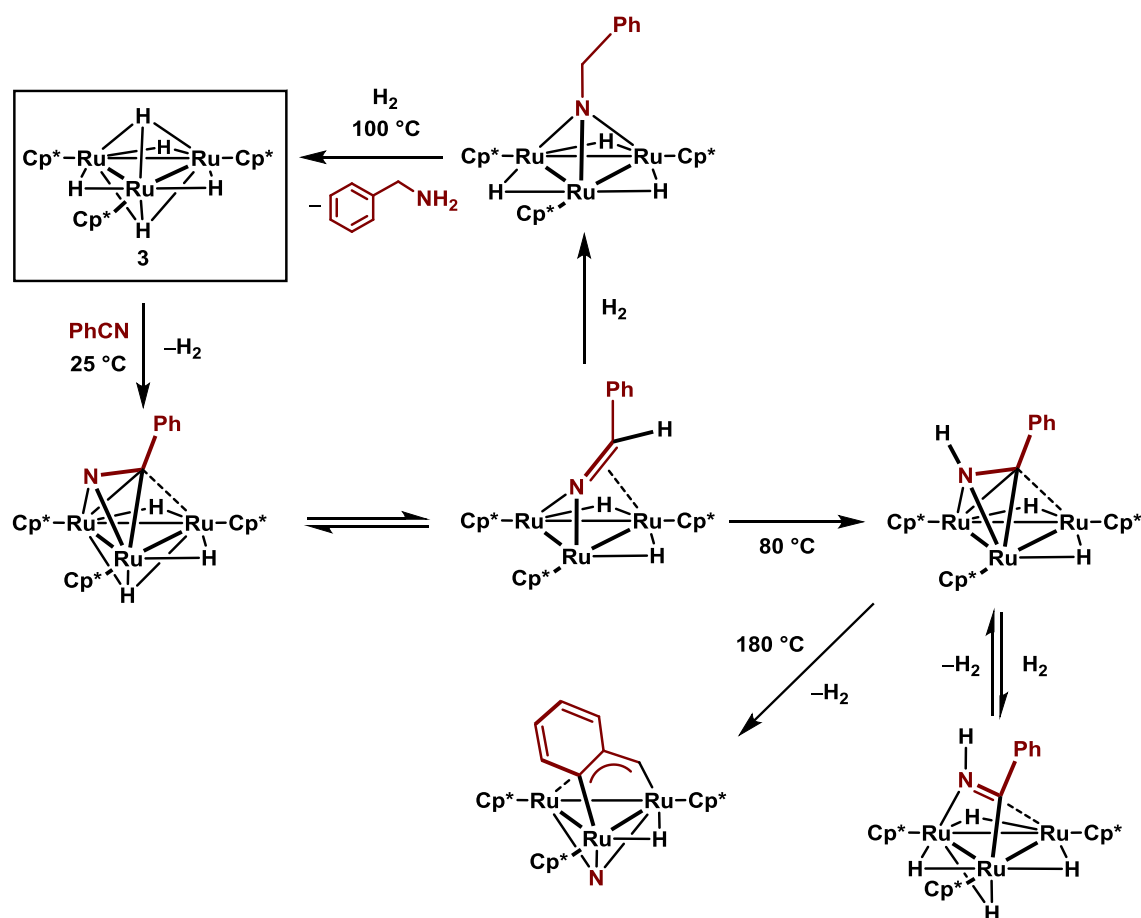


Scheme 3-1-3. Kaesz により示された鉄カルボニルクラスター上でのニトリルの水素化反応

(Cp^*Ru)₃(μ_3 -H)₂(μ -H)₃ (3) とベンズニトリルの反応では、垂直配位型ニトリル錯体が生成

³ (a) M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6763-6765; (b) M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7238-7244; (c) W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 381; (d) P. M. Lausarot, G. A. Vaglio, M. Valle, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1391-1392; (e) D. Cui, O. Tardif, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1312-1313.

し、さらに三重架橋ベンジリデンアミド錯体および垂直配位型イミドイル錯体へと異性化することが所属研究室の川島らによって報告されている。このうち三重架橋ベンジリデンアミド錯体は水素化によって速やかに三重架橋ベンジルイミド錯体へと変換され、さらに水素化を受けることでベンジルアミンを与える。一方で、垂直配位型イミドイル錯体は加熱することでその C-N 結合が切断され、三重架橋ニトリド錯体が生じる。類似の水素化および不飽和結合の切断は、アルキン錯体でも観察されているものであり、クラスター上ではニトリルあるいはイミドイル配位子はアルキン配位子と類似の反応性をもつことが示唆される。⁴



Scheme 3-1-4.3 とベンズニトリルの反応性:

ベンズニトリルの水素化および C≡N 結合の切断によるニトリド錯体の生成

ポリレンあるいはポリレン錯体とアルキンとの反応がよく研究されてきたのと対照的に、これらの化合物とニトリルとの反応は、これまでのところ報告されていない。本章ではニ

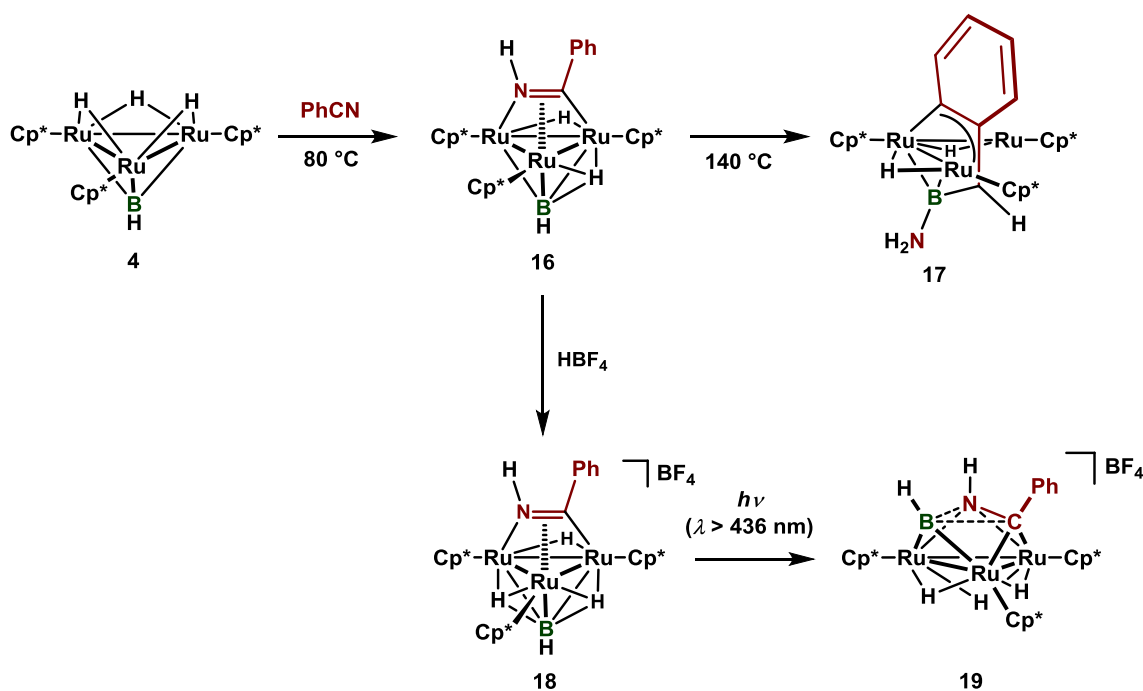
⁴ (a) T. Kawashima, T. Takao, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 485-488; (b) T. Kawashima, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2007).

トリルと ポリレン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) の反応により $\mu_3\text{-BH}$ 配位子を持つイミドイル錯体 **16** を合成し、その性質を調査することにより、架橋ポリレン配位子の役割についてより深く理解することを目的とした。

具体的には、

- (1) イミドイル錯体 **16** の 140 °C における加熱反応により形式上ポリレン (:BH) がベンゾニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合間に挿入した $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_2[\text{Cp}^*\text{Ru}\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{H})\text{-N}(\text{BH}_2)\text{-}\}]$ (**17**) が生成すること
- (2) **16** と HBF_4 を反応させることにより得られた $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (**18**) に対する可視光 (436 nm, 490 nm) の照射により、三核錯体上で $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCN}$ 三員環が形成された $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{H})\}(\mu\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (**19**) が生成すること

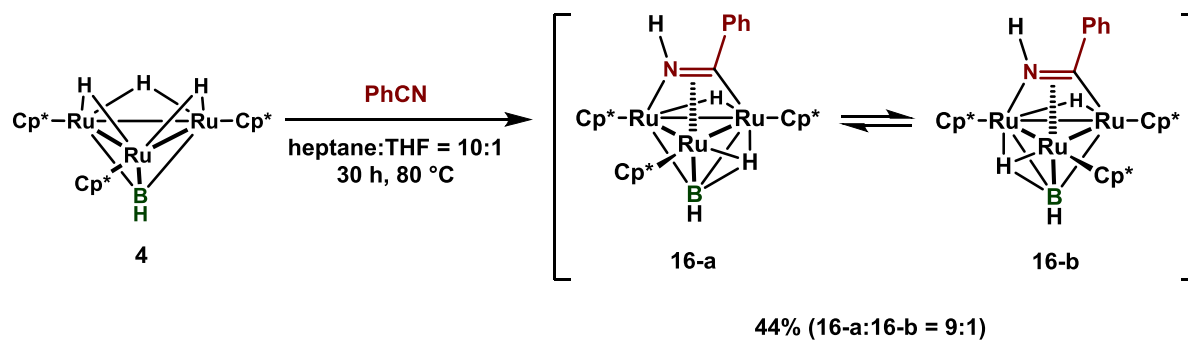
の二点を明らかにし、生成物について詳細に調査した。



Scheme 3-1-5. 本章の内容: イミドイル錯体 **16** の合成と、ベンゾニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合へのポリレン配位子の挿入および三核錯体上での $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCN}$ 三員環の形成

第 2 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の合成

(Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-PhCNH}(μ₃-BH)(μ-H)₂ (16) の合成



Eq. 3-2-1

ポリレン錯体 **4** とベンズニトリルは室温では反応しなかったが、80 °C に加熱することで **4** がほぼ定量的に **16** へと変換されることを確認した。**16** では **4** の三つのヒドリド配位子のうちの一つが窒素上に移動することによりイミドイル配位子が形成されている。アルミナカラムクロマトグラフィー等を用いて精製することで **16** を収率 44% で得た。**16** については ¹H, ¹³C, ¹¹B NMR と IR を測定し、元素分析を行うことで同定した。さらに単結晶 X 線構造解析を行うことでその分子構造を確認した。

(Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-PhCNH}(μ₃-BH)(μ-H)₂ (16) の同定

室温で測定した ¹H NMR スペクトルでは、**16** の Cp* 基は 1.67, 1.70, 1.84 ppm に一重線のシグナルとして観察された。また、ヒドリド配位子は δ-20.91 ppm (w_{1/2} = 117 Hz) および δ-13.29 ppm (w_{1/2} = 120 Hz) に等しい強度の幅広なシグナルとしてそれぞれ観察された。

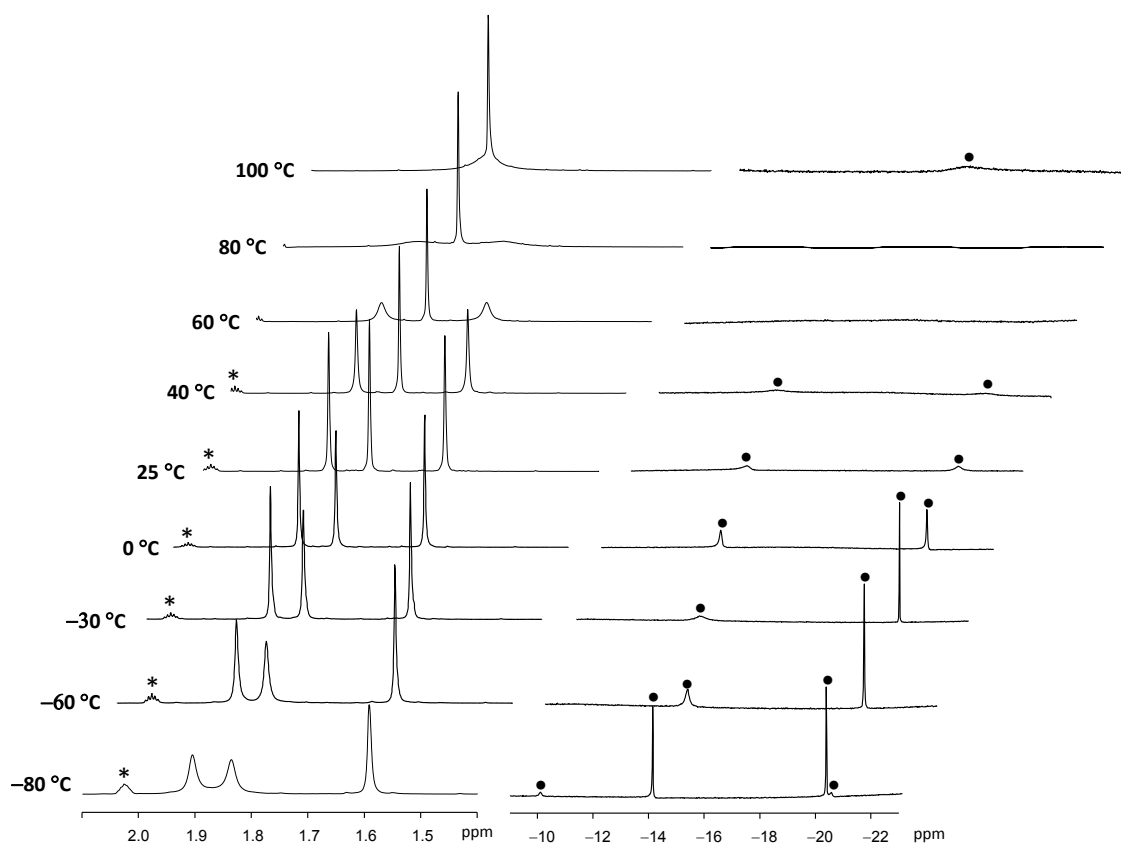


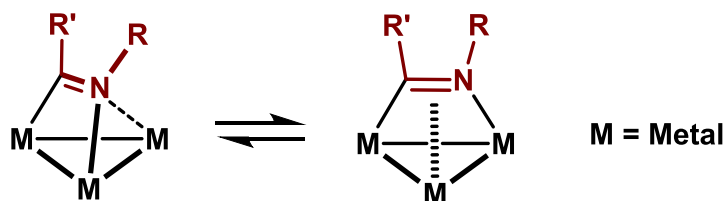
Figure 3-2-1. Variable-temperature ^1H NMR spectra of **16** showing the Cp* (left) and hydrido region (right) (400 MHz, toluene- d_8). *: solvent

温度可変 ^1H NMR を用いて室温から徐々に温度を下げていくと Cp* 基のシグナルが幅広になっていく様子が観察された。 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ではヒドリド配位子の位置の異なる二種類の異性体 **16-a** および **16-b** が存在することが示唆された。

16-a のヒドリド配位子は $\delta -14.11\text{ ppm}$ (br s, $w_{1/2} = 10\text{ Hz}$) および $\delta -20.29\text{ ppm}$ (s) に一重線のシグナルとしてそれぞれ観察された。 $\delta -14.11\text{ ppm}$ のシグナルがやや幅広なものとして観察されたのは、このヒドリド配位子がホウ素と相互作用しているためであると考えられる。**16-b** は **16-a** の異性体であり、 $\delta -10.09, -20.48\text{ ppm}$ にヒドリド配位子のシグナルを与えた。 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ で ^1H NMR を測定することにより、ヒドリド配位子のサイト交換が遅くなり、これらの二種類の異性体の識別が可能となったものと考えられる。 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ における **16** の二種類の異性体の存在比はおおよそ 9:1 であった。Cp* 配位子のシグナルは、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から温度を再び下げていくと幅広になり、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ においても低温限界に達することはなかった。

一方で、室温から昇温すると Cp* 基のシグナルのうち、最も高磁場側のものと最も低磁場側のものが融合し、一重線へと変化する様子が観察された。これは、*windshield wiper motion* と呼ばれる三核錯体上に配位したイミドイル配位子が示す動的挙動に由来するものである。

⁵昇温に伴いイミドイル配位子の炭素を軸として窒素が二つのルテニウム間を可逆的に移動する *windshield wiper motion* が存在することで、上記のようなスペクトルが得られたものと考えられる。所属研究室の門田は $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{C}=\text{N})\text{-MeCNH}\}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3$ のイミドイル配位子にも **16** で観察されたような動的挙動が存在することを温度可変 NMR を用いることで確認している。⁶



Scheme 3-2-1. イミドイル配位子の *windshield wiper motion*

後に述べるようにイミドイル配位子の窒素にはディスオーダーが存在したため、単結晶 X 線構造解析により **16** のヒドリド配位子の正確な位置を決定することはできなかった。そこで、DFT 計算を用いることにより、架橋ヒドリド配位子の位置の異なる三つの異性体の熱力学的安定性に関して知見を得ることを試みた。

ヒドリド配位子以外の部分に関しては単結晶 X 線構造解析により決定された分子構造(後述)を採用し、ヒドリド配位子を二つの金属間を架橋する位置に配置することで三つの異性体⁷の初期構造を準備した。この際、それぞれの構造について Ru(1)–Ru(2) 間および Ru(1)–Ru(3) 間に架橋したヒドリド配位子に関してはホウ素とも相互作用する位置にあるものを初期構造とした。これらについて Gaussian 09 Program により構造最適化と振動計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、窒素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 3-2-2 には **16'-a**, **16'-b**, **16'-c** の最適化構造を、Table 3-2-1 にはそれらの主な結合長と結合角をそれぞれ示した。

⁵ (a) S. Aime, R. Gobetto, F. Padovan, M. Botta, E. Rosenberg, R. W. Gellert, *Organometallics* **1987**, 6, 2074-2078; (b) C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, S. L. Hallenbeck, R. K. Hayashi, J. A. Gavney, Jr., *Organometallics* **1994**, 13, 4720-4731.

⁶ N. Kadota, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2005)

⁷ Ru(2)–Ru(3)、Ru(3)–Ru(1) 間にヒドリド配位子を持つ異性体を **16'-a**、Ru(1)–Ru(2)、Ru(2)–Ru(3) 間にヒドリド配位子を持つ異性体を **16'-b**、Ru(1)–Ru(2)、Ru(1)–Ru(3) 間にヒドリド配位子を持つ異性体を **16'-c** とした。

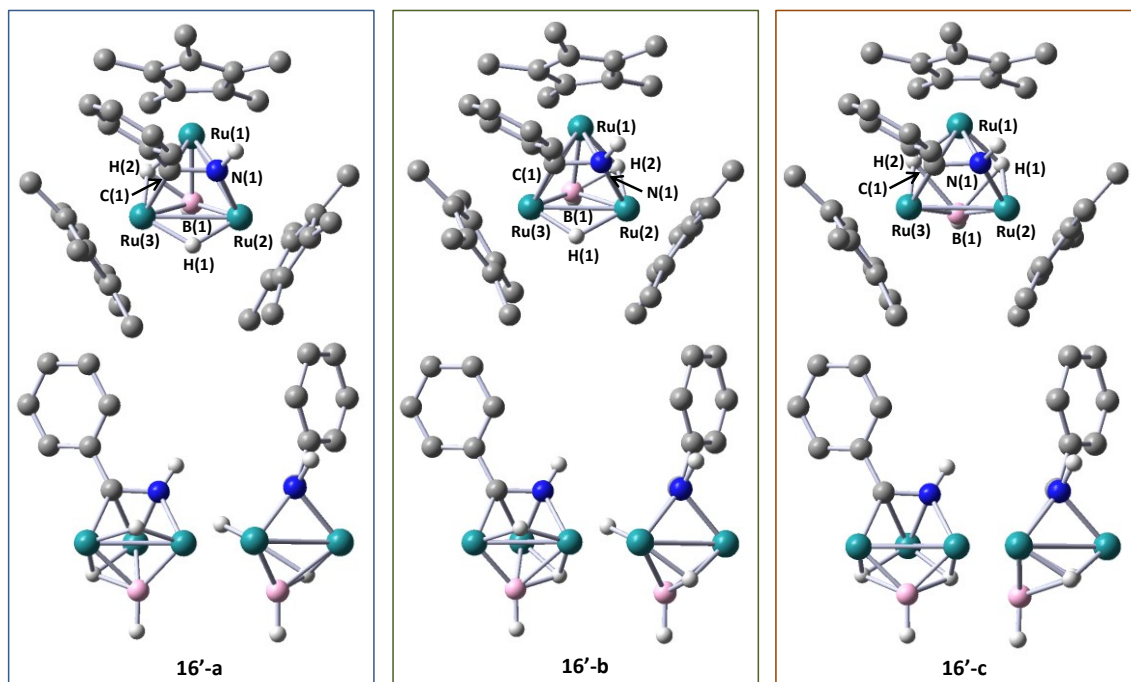


Figure 3-2-2. **16** の最適化構造 **16'** (B3PW91 level / C, B, N, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

Cp* 配位子の Me 基と Ph 基の水素は省略した。

下段に示した図ではさらに Cp* 配位子の炭素を省略して示した。

Table 3-2-1. **16'** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

16'-a					
Ru(1)–Ru(2)	2.77834	Ru(2)–Ru(3)	2.84394	Ru(3)–Ru(1)	2.79360
Ru(1)–N(1)	2.10314	Ru(2)–N(1)	2.01372	Ru(1)–C(1)	2.14952
Ru(3)–C(1)	2.05017	Ru(1)–B(1)	2.21986	Ru(2)–B(1)	2.04206
Ru(3)–B(1)	2.17056	N(1)–C(1)	1.38550	Ru(2)–H(1)	1.75284
Ru(3)–H(1)	1.78049	Ru(3)–H(2)	1.75284	Ru(1)–H(2)	1.79431
B(2)–H(2)	1.62307				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.574	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.045	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	61.381
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	81.254	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	84.866	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	79.024
16'-b					
Ru(1)–Ru(2)	2.79889	Ru(2)–Ru(3)	2.85205	Ru(3)–Ru(1)	2.81073
Ru(1)–N(1)	2.09384	Ru(2)–N(1)	2.04839	Ru(1)–C(1)	2.19710
Ru(3)–C(1)	2.00506	Ru(1)–B(1)	2.20680	Ru(2)–B(1)	2.27197
Ru(3)–B(1)	2.00131	N(1)–C(1)	1.38697	Ru(1)–H(2)	1.79428
Ru(2)–H(2)	1.78589	Ru(2)–H(1)	1.80382	Ru(3)–H(1)	1.71005
B(1)–H(2)	1.54397				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.646	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.237	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	61.117
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	77.338	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	83.478	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	83.663
16'-c					
Ru(1)–Ru(2)	2.82473	Ru(2)–Ru(3)	2.87906	Ru(3)–Ru(1)	2.84608
Ru(1)–N(1)	2.12122	Ru(2)–N(1)	2.03608	Ru(1)–C(1)	2.23408
Ru(3)–C(1)	2.02706	Ru(1)···B(1)	2.78677	Ru(2)–B(1)	2.01480
Ru(3)–B(1)	2.00373	N(1)–C(1)	1.35666	Ru(1)–H(1)	1.84687
Ru(2)–H(1)	1.72557	Ru(3)–H(2)	1.71588	Ru(1)–H(2)	1.85361
B(1)–H(1)	1.94589	B(1)–H(2)	2.04024		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.856	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.124	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	61.020
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	69.969	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	91.523	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	70.756

16'-c に関しては、構造最適化の過程で Ru(1)–B(1) 間の距離が伸長し、最終的に得られた最適化構造は、後述する単結晶 X 線構造解析で得られた分子構造と比較して大きく異なるものになってしまった。**16'-a** を基準とした際の各異性体間のエネルギー差は Figure 3-2-3 に示した通りである。**16'-c** は他の二つの異性体に比べ、非常に高エネルギーであり **16** の構造としては不適切であった。最も熱力学的に安定な **16'-a** が温度可変 ¹H NMR を –80 °C で測定した際に観察された **16-a** の構造を表していると考えられる。–80 °C で測定した **16** の ¹H NMR の測定では、ヒドリド配位子のうち δ –14.11 ppm に観察されるもの

は、ホウ素との相互作用により半値幅 10 Hz の幅広なシグナルとして観察されたことを先に述べた。DFT 計算により得られた **16'-a** の最適化構造では、Ru(1)-Ru(3) 間の架橋ヒドリド配位子がホウ素とも相互作用する位置に存在していた。

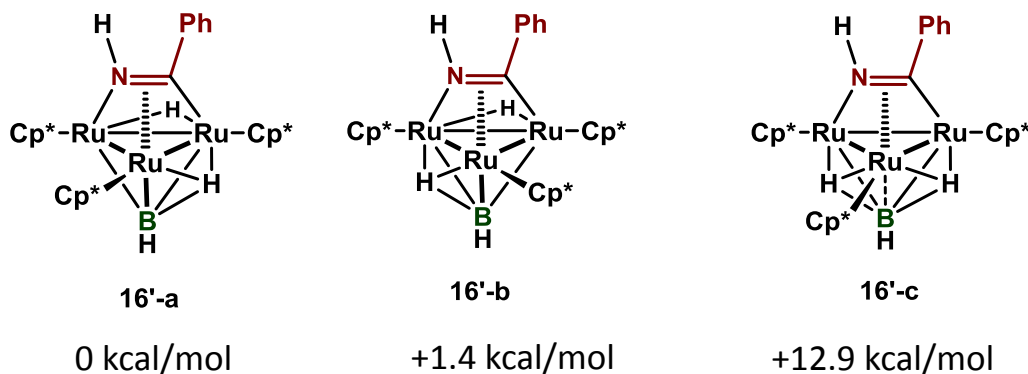


Figure 3-2-3. 錯体 **16'** のヒドリド位置が異なる各異性体のギブス自由エネルギー (**16'-a** を基準とした場合, 298.15 K, 1 atm)

16'-a と **16'-b** のエネルギー差から算出した **16-a**, **16-b** の $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ における存在比は 98:2 であった。実際に NMR で観察されている生成比は 9:1 であり、計算により求められた値とも大きな差はなかった。

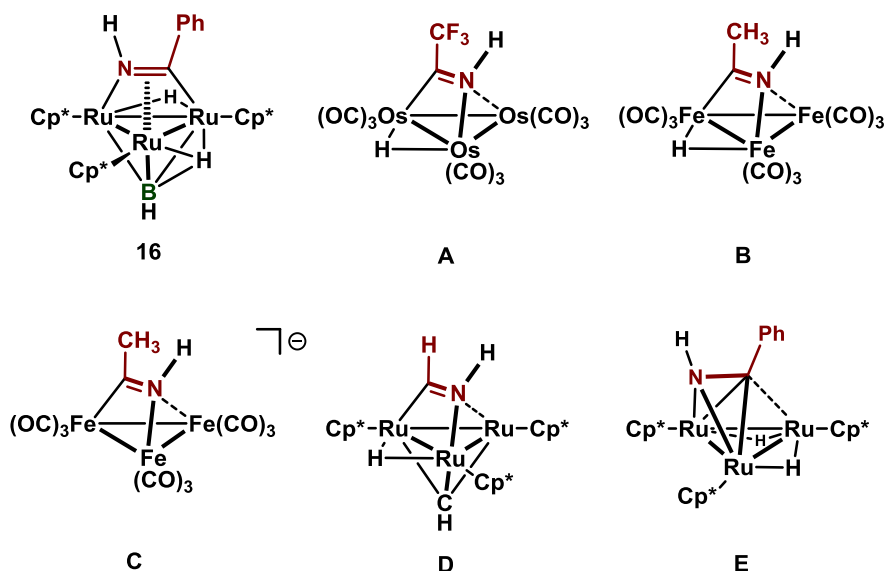
ポリレン配位子上の水素の ^1H NMR シグナルは $\delta 10.41\text{ ppm}$ に非常に幅広なシグナル ($w_{1/2} = 279\text{ Hz}$) として観察された。また、**16** の赤外吸収スペクトルの測定において 2401 cm^{-1} に B-H 伸縮振動に帰属される強い吸収が観察された。

^{11}B NMR スペクトルでは、**16** のポリレン配位子のホウ素の幅広なシグナルが $\delta 119.2\text{ ppm}$ に観察された。

イミドイル配位子の窒素上のプロトンは ^1H NMR スペクトルでは $\delta 7.21\text{ ppm}$ に幅広なシグナルとして観察されたが、赤外吸収スペクトルの測定では N-H 伸縮振動に帰属される明確な吸収を観察することは出来なかった。**16** と類似の構造を有するイミドイル錯体とその δ_{NH} (ppm) および ν_{NH} (cm^{-1}) の値を Table 3-2-2 にまとめた。

Table 3-2-2. イミドイル配位子 RC=NH を有する三核錯体のスペクトルデータ

complex	16	A	B	C	D	E
δ_{NH} (ppm)	7.21	8.54	-	-	6.70	11.24
ν_{NH} (cm^{-1})	-	3320	3272	3250	-	-
Ref.	This work	8	9		10	4(a)



イミドイル配位子の窒素上の水素の ^1H NMR スペクトルとしては **E** がやや低磁場に現れる傾向があるものの、**16** に関してはこれまで文献で報告があるものとほぼ同様の位置に観察された。カルボニルクラスターではイミドイル配位子の N-H 伸縮振動が 3300 cm^{-1} 付近に観察されていたが、**16** と同様、**D** や **E** など所属研究室で合成されたイミドイル錯体の N-H 伸縮振動は明確には観察されなかった。

16 のイミドイル炭素の ^{13}C NMR スペクトルは $\delta 165.9\text{ ppm}$ に窒素の四極子緩和の影響を受けて幅広いシグナルとして観察された。Table 3-2-3 にイミドイル錯体のイミドイル炭素の ^{13}C NMR スペクトルを示した。**16** のイミドイル炭素の化学シフトは、これまで報告が行われたイミドイル錯体が示す値の範囲内であった ($\delta 155.2\text{-}179.9\text{ ppm}$)。

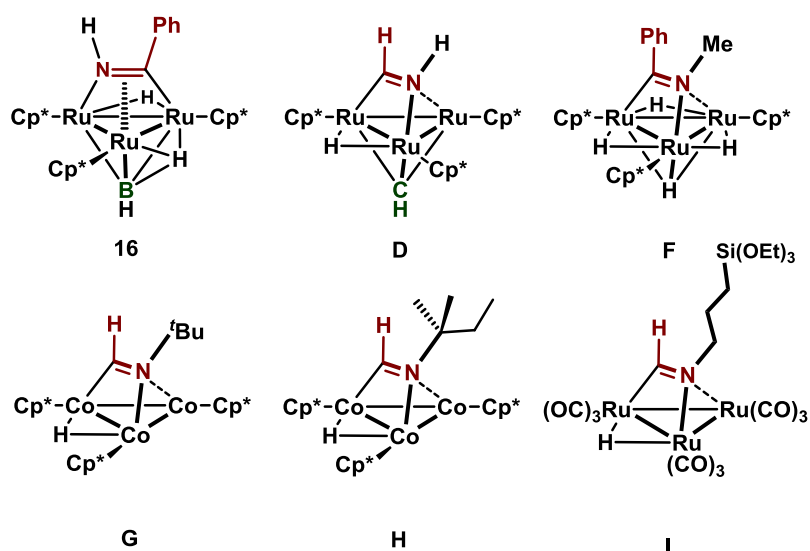
⁸ Z. Dawoodi, M. J. Mays, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, 103-113.

⁹ M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7238-7244.

¹⁰ H. Kanda, T. Kawashima, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* **2012**, 31, 1917-1926.

Table 3-2-3. $\mu_3\text{-}\eta^2(\text{I})\text{-RC=NH}$ 配位子のイミドイル炭素 ^{13}C NMR スペクトル

complex	16	D	F	G	H	I
δ_{C} (ppm)	165.9	166.8	177.2	155.2	155.8	179.9
Ref.	This work	10		11		12



$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{I})\text{-PhCNH}\}\{\mu_3\text{-BH}\}(\mu\text{-H})_2$ (**16**) の分子構造

16 のペンタン溶液を $9\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することにより得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。 ^{13}C 単位格子内には二種類の独立分子が存在していた。**16** の分子構造を Figure 3-2-4 に主な結合長と結合角を Table 3-2-4 に示した。

¹¹ C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, S. L. Hallenbeck, R. K. Hayashi, J. A. Gavney, Jr., *Organometallics* **1994**, *13*, 4720-4731.

¹² G. Gervasio, D. Marabello, E. Sappa, A. Secco, *J. Clust. Sci.* **2007**, *18*, 67-85.

¹³ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。それぞれの独立分子の窒素原子にディスオーダーが存在したため、占有率を Molecule 1 に関しては 57:43、Molecule 2 に関しては 55:45 とした。SHELX-97 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、ディスオーダーが存在する窒素原子以外の全ての非水素原子を非等方性に展開した。

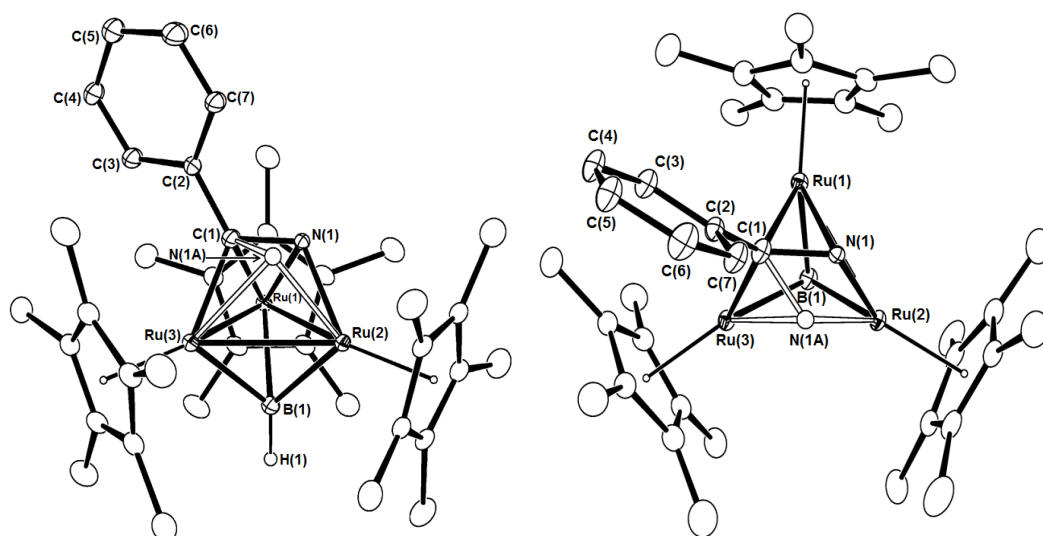


Figure 3-2-4. **16** の分子構造 (Molecule 1, 30% probability level)

Table 3-2-4. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **16**

Molecule 1					
Ru(1)–Ru(2)	2.7894(3)	Ru(2)–Ru(3)	2.7996(3)	Ru(3)–Ru(1)	2.7580(3)
Ru(1)–N(1)	2.118(3)	Ru(2)–N(1)	2.019(3)	Ru(1)–C(1)	2.097(2)
Ru(3)–C(1)	2.086(3)	Ru(2)–N(1A)	2.011(5)	Ru(3)–N(1A)	2.163(5)
Ru(1)–B(1)	2.190(3)	Ru(2)–B(1)	2.065(3)	Ru(3)–B(1)	2.174(3)
N(1)–C(1)	1.337(4)	N(1A)–C(1)	1.365(5)	B(1)–H(1)	1.0712
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.138(7)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.246(7)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.616(7)
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	81.88(10)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	82.65(9)	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	78.41(9)
Molecule 2					
Ru(4)–Ru(5)	2.7555(3)	Ru(5)–Ru(6)	2.7969(3)	Ru(6)–Ru(4)	2.7908(3)
Ru(4)–N(2)	2.158(4)	Ru(6)–N(2)	2.033(4)	Ru(4)–C(38)	2.100(3)
Ru(5)–C(38)	2.088(2)	Ru(5)–N(2A)	2.128(4)	Ru(6)–N(2A)	2.008(4)
Ru(4)–B(2)	2.177(3)	Ru(5)–B(2)	2.181(3)	Ru(6)–B(2)	2.066(3)
N(2)–C(38)	1.359(4)	N(2A)–C(38)	1.344(5)	B(2)–H(38)	1.1077
Ru(4)–Ru(5)–Ru(6)	60.342(7)	Ru(5)–Ru(6)–Ru(4)	59.095(7)	Ru(6)–Ru(4)–Ru(5)	60.563(7)
Ru(4)–B(2)–Ru(5)	78.44(9)	Ru(5)–B(2)–Ru(6)	82.34(10)	Ru(6)–B(2)–Ru(4)	82.21(10)

窒素原子のディスオーダーの存在を考慮して算出された **16** のイミドイル配位子の C=N 結合長の平均値は 1.35 Å であった。これはこれまでに報告されている三核遷移金属錯体 (M = Fe, Co, Ru, Re, Os) 上の $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{N})\text{RC}=\text{NR}'$ 配位子の C=N 結合長 (1.255-1.415 Å) の範囲内であった。

第 3 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の光反応

16 の UV-vis スペクトルの測定

16 はヒドリド配位子の数は異なるものの、5 と等電子構造を有する錯体である。クラスター上で $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCN}$ 三員環の形成が起こることを期待して 16 の光反応挙動について調査を行った。16 の UV-vis スペクトルを Figure 3-3-1 に示した。5 と同様に紫外領域から可視領域にかけて吸収を有する錯体であることが示された。

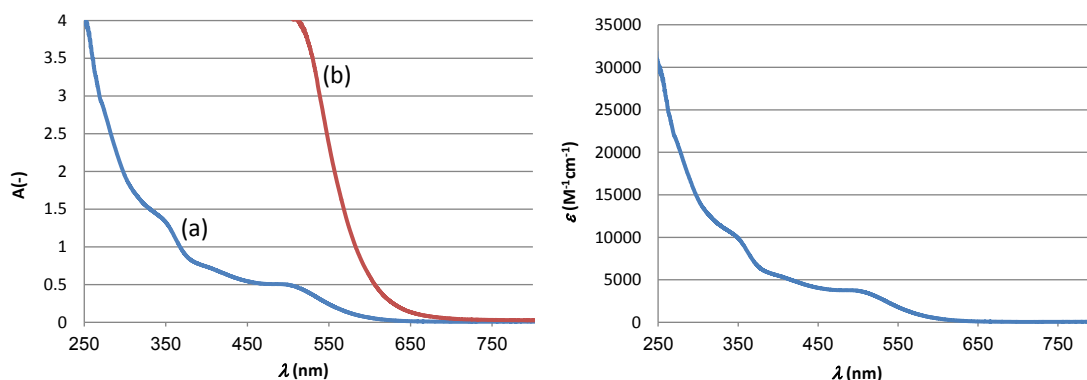
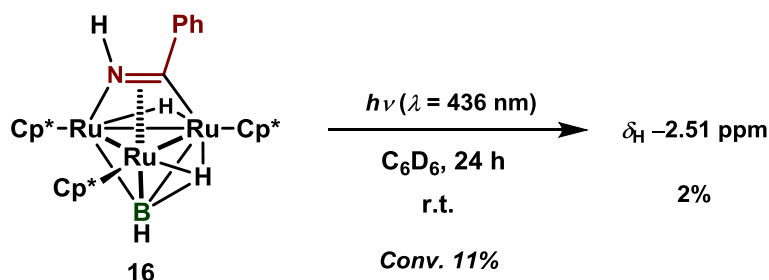


Figure 3-3-1. UV-visible absorption spectra of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}\{\mu_3\text{-BH}\}(\mu\text{-H})_2$ (**16**) in THF at room temperature. The concentrations of the solution were (a) 1.34×10^{-4} M and (b) 1.34×10^{-3} M respectively. The molar extinction coefficient was determined to be $4.39 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 436 nm, and $3.78 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 490 nm.

16 に対する 436 nm の波長の光照射



Eq. 3-3-1

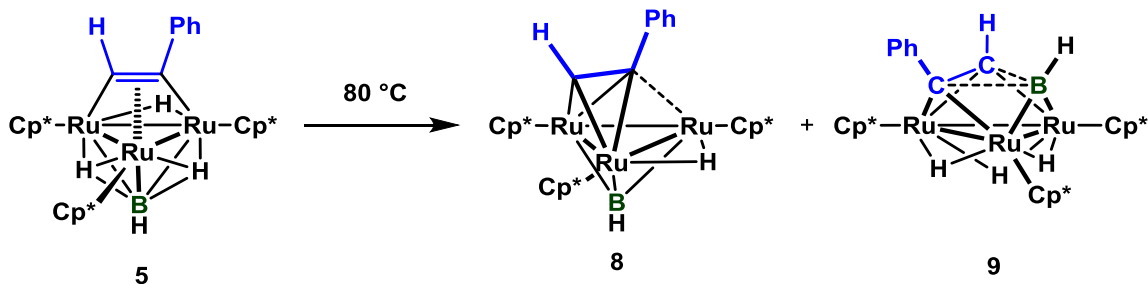
16 の重ベンゼン溶液に対して 436 nm の波長を室温で 24 時間照射した。16 は非常にゆっくりと消費され、24 時間後の 16 の転化率は 11% であった。反応後には $\delta -2.51$ ppm にヒドリド配位子のシグナルを与える未同定の錯体がわずかに生成することを確認した。16 は 5 と同じく 48 電子錯体ではあるが、5 に対して 436 nm の波長の光照射を行った

第 3 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の反応性

際にはアルキン配位子とポリレン配位子がカップリングし、クラスター上に $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環が形成されたのに対し、**16** への 436 nm の波長の光照射ではそのような配位子間のカップリング反応が起こらないことを確認した。

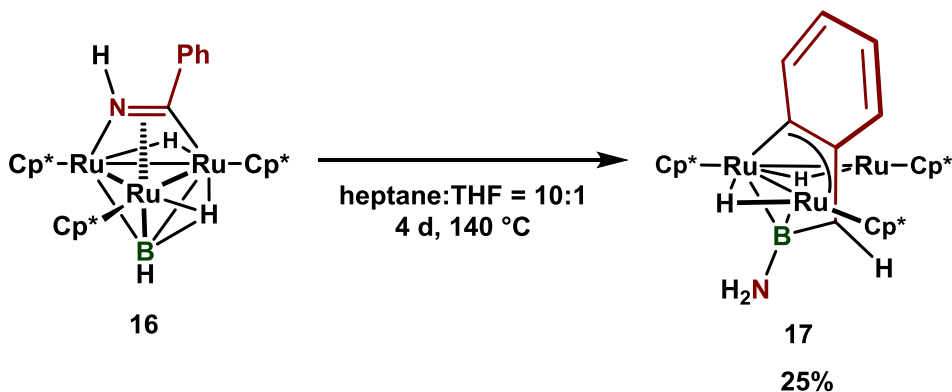
第 4 節 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の加熱反応

5 の加熱反応では、脱水素化体である 8 に加え、アルキン配位子とポリレン配位子間でのカップリング反応が進行した 9 が混合物として得られた。16 を用いてポリレン錯体上に配位したニトリルの加熱条件下での反応挙動について調査した。



Scheme 3-4-1.5 の 80 °C における加熱反応

(Cp*₂Ru)₂(μ-H)₂[Cp*Ru{-C₆H₄-C(H)-B(NH₂)-}] (17) の合成



Eq. 3-4-1

16 をヘプタンと THF を 10:1 の体積比で含む混合溶媒に溶解させ、140 °C で 4 日間加熱した。アルミナカラムクロマトグラフィー等を用いて精製することで 17 を単離した (収率 25%)。

(Cp*₂Ru)₂(μ-H)₂[Cp*Ru{-C₆H₄-C(H)-B(NH₂)-}] (17) の同定

17 については ¹H, ¹³C, ¹¹B NMR と赤外吸収スペクトルを測定し、元素分析を行うことで同定した。分子構造に関しては単結晶 X 線構造解析を行うことで確認した。

室温における ¹H NMR スペクトルではヒドリド配位子は δ -12.00 ppm に幅広なシグナルとして観察された (w_{1/2} = 10 Hz)。Cp* 基のシグナルは δ 1.47 ppm, δ 2.06 ppm に 2:1 の

積分強度比で観察された。これらは溶液状態において、**17** に分子内鏡面が存在することを示している。

赤外吸収スペクトルでは N-H 伸縮振動等に帰属される明確な吸収は観察されなかったが、¹H NMR スペクトルでは窒素上の二つの水素は $\delta 0.78$ ppm に幅広な一重線のシグナルとして観察された ($w_{1/2} = 6$ Hz)。

17 の五員環ルテナサイクルを構築する炭素 (C¹) に結合する水素の ¹H NMR シグナルは、隣接するホウ素の四極子緩和の影響を受け、やや幅広なシグナルとして $\delta 2.53$ - 2.56 ppm に観察された。¹³C NMR スペクトルにおいても C¹ のシグナルは、隣接するホウ素の四極子緩和の影響により幅広な二重線 ($J_{CH} = 159$ Hz) のシグナルとして観察されたのが特徴的であった ($\delta 43.9$ ppm)。

Figure 3-4-1 には **17** と同様の五員環メタラサイクルを持つ錯体の NMR の化学シフトを記した。メタラサイクル中にホウ素やアルミニウムなどの炭素以外の原子を含むものでは、特にそれらの原子に隣接する炭素に結合した水素の NMR シグナルが、炭素とルテニウムのみから成るルテナサイクル中の該当する水素の NMR シグナルと比較して、大きく高磁場シフトすることが共通する特徴であった。特に **22** と **23** はホウ素上にヘテロ原子が導入されたことによる ¹¹B NMR シグナルのシフトを見る上で、注目すべき錯体である。**23** のホウ素上にはメトキシ基が導入されている。**22** では δ_B 値は 64.7 ppm であるのに対して **23** では 18.8 ppm へと高磁場シフトして観察されている。^{16(d)}

同様な傾向は (Cp*Ru)₃(μ_3 -BH)(μ -H)₃ (**3**) と (Cp*Ru)₃(μ_3 -BOEt)(μ -H)₃ (**7**) でも観察されている。**3** の ¹¹B NMR スペクトルは $\delta 131.3$ ppm に観察されるのに対し、**7** では $\delta 87.7$ ppm と高磁場シフトしている。¹⁴

このように、酸素原子が結合することでホウ素の ¹¹B NMR シグナルが高磁場シフトするのは、ホウ素上の置換基からホウ素への電子供与が起きていることに起因する現象であると考えられる。**23** の単結晶が得られていないため、B-O 間距離について議論することは出来ないが、**7** の B-O 結合長は 1.38 Å であることが岡村により明らかにされている。¹⁴ ホウ素-酸素間の結合長は、三重結合 (B≡O) が 1.18 - 1.20 Å、二重結合 (B=O) が ~ 1.35 Å、単結合 (B-O) が ~ 1.47 Å と報告されており、¹⁵**7** の B-O 結合長 (1.38 Å) は単結合と二重結合の間の値であることがわかる。これを踏まえると **7** では B-O 結合が若干多重結合性を帯びているため、**7** の ¹¹B NMR の化学シフトが高磁場シフトして観察されたと考えられる。¹¹B NMR の化学シフトの傾向から考えて、**23** の B-O 結合も **7** と同様に若干多重結合性を帯びていることが推測される。

17 はホウ素上にヘテロ原子である窒素 (NH₂ 基) が導入された錯体である。後述するように、**17** のホウ素-窒素間の結合は、純粋な B-N 単結合よりも若干多重結合性を帯びた

¹⁴ R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772-4774.

¹⁵ D. K. Straub, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 494-497.

結合であると考えられる。そのため **17** の δ_B 値は、**4** と **7** で観察されたのと同様に、**22** のそれよりも高磁場シフトして観察されたものと考えられる。

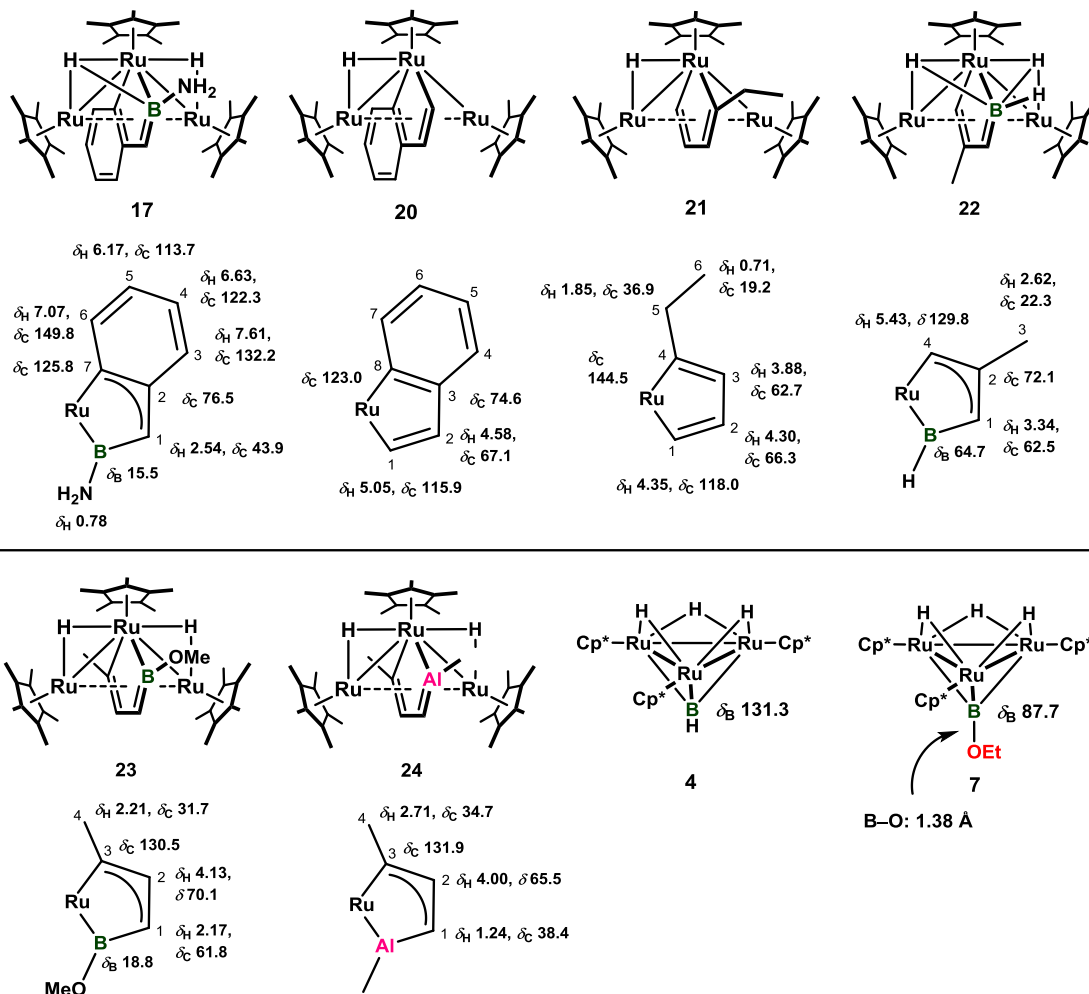


Figure 3-4-1. 五員環メタラサイクルを有する三核ルテニウム錯体の NMR スペクトル¹⁶

(Cp*Ru)₂(μ -H)₂[Cp*Ru{-C₆H₄-C(H)-B(NH₂)-}] (**17**) の分子構造

17 の THF 溶液を -30 °C で静置することにより得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。¹⁷**17** の分子構造を Figure 3-4-2 に、主な結合長と結合角を Table 3-4-1

¹⁶ (a) **20**: E. Murotani, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2000); (b) **21**: A. Inagaki, T. Takemori, M. Tanaka, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404-406; (c) **22**: T. Takao, H. Suwa, R. Okamura, H. Suzuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1825-1831; (d) **23**: H. Suwa, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2012); (e) **24**: T. Iizuka, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2004).

¹⁷ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-Auto program 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 *Pcmn* (#62) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。分子内には Ru(1), B(1), N(1),

に示した。

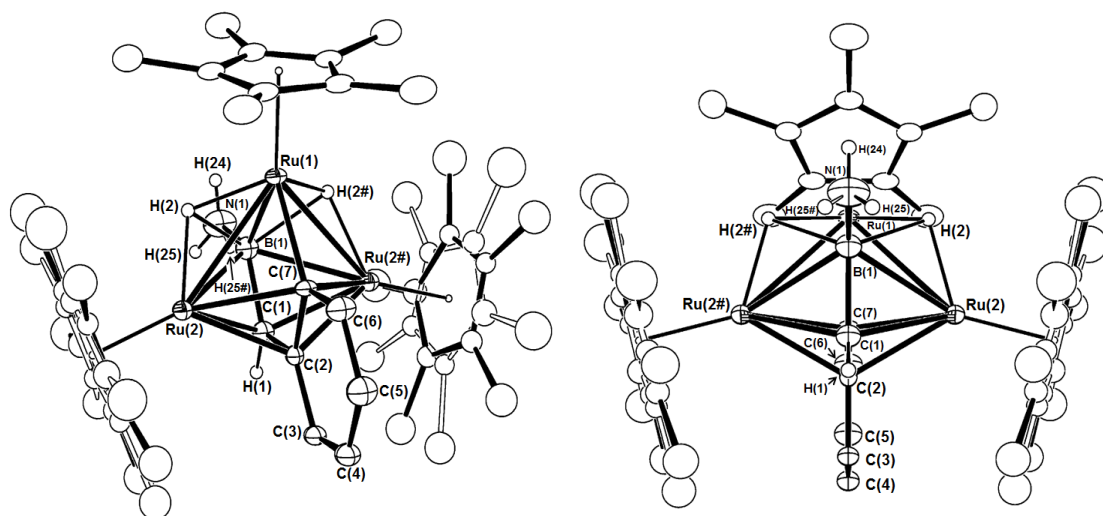


Figure 3-4-2. **17** の分子構造 (30 % probability level)

Table 3-4-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **17**

Ru(1)–Ru(2)	2.8537(5)	Ru(2)–Ru(2#)	3.7601(5)	Ru(1)–B(1)	2.218(7)
B(1)–N(1)	1.436(10)	B(1)–C(1)	1.564(10)	C(1)–C(2)	1.470(9)
C(2)–C(3)	1.449(8)	C(3)–C(4)	1.351(10)	C(4)–C(5)	1.407(10)
C(5)–C(6)	1.376(9)	C(6)–C(7)	1.439(8)	C(2)–C(7)	1.471(8)
C(7)–Ru(1)	2.082(5)	C(1)–H(1)	0.9800	Ru(1)–H(2)	1.7621
Ru(2)–H(2)	1.7932	B(1)–H(2)	1.8636	N(1)–H(24)	0.8229
N(1)–H(25)	0.8564				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(2#)	82.42	Ru(1)–Ru(2)–Ru(2#)	48.79	Ru(1)–B(1)–N(1)	127.0(5)
Ru(1)–B(1)–C(1)	110.2(4)	N(1)–B(1)–C(1)	122.8(6)	B(1)–C(1)–C(2)	117.2(5)
C(1)–C(2)–C(3)	126.0(5)	C(2)–C(3)–C(4)	119.9(6)	C(3)–C(4)–C(5)	120.6(6)
C(4)–C(5)–C(6)	121.3(6)	C(5)–C(6)–C(7)	122.9(6)	C(6)–C(7)–C(2)	113.9(5)
C(1)–C(2)–C(7)	112.6(5)	C(2)–C(7)–Ru(1)	120.5(4)	C(6)–C(7)–Ru(1)	125.6(4)

C(1), C(2), C(7), H(24) などの原子を通る鏡面が存在した。Ru(2) に結合した Cp* 配位子にはディスオーダーが存在したため、その占有率を 52:48 とした。また、窒素上の水素 H(25) の存在比は 50% とした。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、ディスオーダーが存在する Ru(2) に結合した Cp* 配位子の炭素以外の全ての非水素原子を非等方性に展開した。

(Cp*Ru)₂(μ-H)₂[Cp*Ru{-C₆H₄-C(H)-B(NH₂-)}] (17) の DFT 計算による構造最適化

17 の分子構造について理解を深めるために DFT 計算 (B3PW91 level) による構造最適化を行った。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決定し、Gaussian 09 Program により構造最適化、振動計算および NBO 計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、窒素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 3-4-3 に 17 の最適化構造を示し、Table 3-4-2 にその主な結合長と結合角、NBO 計算により得られた Wiberg Bond Index の値の一部を示した。

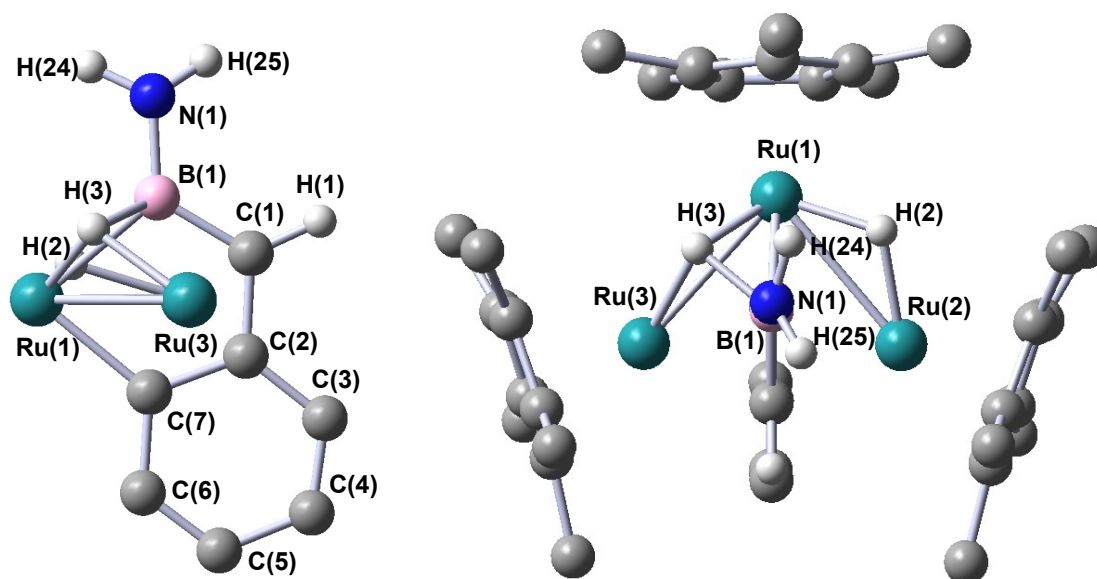
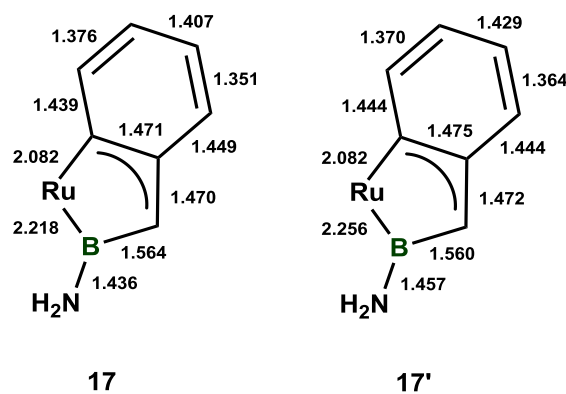


Figure 3-4-3. 17 の最適化構造 (Cp*Ru)₂(μ-H)₂[Cp*Ru{-C₆H₄-C(H)-B(NH₂-)}] (17')
(B3PW91 level / C, B, N, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

Table 3-4-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **17'**

Ru(1)–Ru(2)	2.85574	Ru(1)–Ru(3)	2.91677	Ru(2)–Ru(3)	3.80513
Ru(1)–B(1)	2.25565	B(1)–N(1)	1.45666	B(1)–C(1)	1.55989
C(1)–C(2)	1.47192	C(2)–C(3)	1.44377	C(3)–C(4)	1.36392
C(4)–C(5)	1.42882	C(5)–C(6)	1.36962	C(6)–C(7)	1.44424
C(2)–C(7)	1.47522	C(7)–Ru(1)	2.08229	C(1)–H(1)	1.08966
Ru(1)–H(2)	1.71422	Ru(2)–H(2)	1.76871	B(1)–H(2)	2.23684
Ru(1)–H(3)	1.73650	Ru(3)–H(3)	1.87978	B(1)–H(3)	1.50164
N(1)–H(24)	1.01130	N(1)–H(25)	1.01286		
<hr/>					
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	82.467	Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	49.457	Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	48.075
Ru(1)–B(1)–N(1)	127.784	Ru(1)–B(1)–C(1)	108.990	N(1)–B(1)–C(1)	123.185
B(1)–C(1)–C(2)	117.820	C(1)–C(2)–C(3)	125.480	C(2)–C(3)–C(4)	120.319
C(3)–C(4)–C(5)	120.180	C(4)–C(5)–C(6)	121.715	C(5)–C(6)–C(7)	123.490
C(6)–C(7)–C(2)	114.156	C(1)–C(2)–C(7)	113.375	C(2)–C(7)–Ru(1)	119.935
C(6)–C(7)–Ru(1)	125.870	B(1)–N(1)–H(24) [a]	116.843	B(1)–N(1)–H(25) [b]	117.410
H(24)–N(1)–H(25) [c]	110.574	[a] + [b] + [c] = 344.827			
<hr/>					
Bond Order (Wiberg Bond Index from NBO analysis)					
B(1)–N(1)	0.9580	B(1)–C(1)	0.8805	C(1)–C(2)	1.0567
C(2)–C(3)	1.1265	C(3)–C(4)	1.6352	C(4)–C(5)	1.2302
C(5)–C(6)	1.6170	C(6)–C(7)	1.1761	C(2)–C(7)	1.1035


 Figure 3-4-4. Selected bond lengths (Å) of **17** and **17'**

五員環ルテナサイクル部位を含む部位の主な結合長を Figure 3-4-4 に示した。DFT 計算により得られた最適化構造は、単結晶 X 構造解析で得られた分子構造のヒドリド配位子以外の部分をよく再現していた。

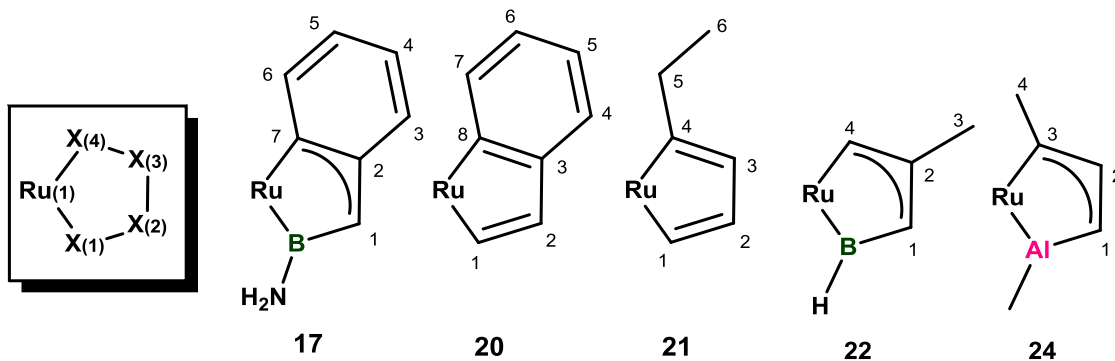
単結晶 X 線構造解析で得られた **17** の分子構造に関する考察

16 を加熱することで、ベンズニトリル配位子のフェニル基のオルト位の C-H 結合が切断され、**16** は五員環ルテナサイクルが形成された **17** へと変換された。この骨格変換反応に伴い、フェニル基の芳香環に由来する部位 (C(2)–C(3), C(3)–C(4), C(4)–C(5), C(5)–C(6), C(6)–C(7)) の結合長には結合交替が顕著になり、芳香族性が失われている様子が観察された。

17 と類似の構造を持つ錯体の五員環ルテナサイクル部分の結合長を Table 3-4-3 に示した。

Table 3-4-3. **17** とその類似化合物の五員環ルテナサイクル部分の結合長

complex	Bond lengths (Å)					Ref.
	Ru(1)–X(1)	X(1)–X(2)	X(2)–X(3)	X(3)–X(4)	X(4)–Ru(1)	
17	2.218(7)	1.564(10)	1.470(9)	1.471(8)	2.082(5)	This work
20	2.062(9)	1.442(11)	1.449(12)	1.455(11)	2.057(7)	9(a)
21	2.055(13)	1.494(15)	1.449(17)	1.483(16)	2.056(10)	9(b)
22	2.241(7)	1.545(8)	1.447(8)	1.467(8)	2.059(6)	9(c)
24	2.5203(8)	1.971(2)	1.452(4)	1.475(3)	2.078(2)	9(e)



17 は以前に諏訪により報告された **22** と非常によく似た構造を持つ錯体であることがわかった。**17** や **22** では、B(1)–C(1) 間が 1.55–1.56 Å と、単結合のオーダーになっており、他の炭素–炭素間の結合距離よりも明らかに伸長していた。従って、**17** の五員環ルテナサイクルでは、 π 電子の非局在化はホウ素を除いた三つの炭素上にも限定されるものと考えられる。一方で、**20** や **21** の五員環ルテナサイクルを構成する炭素–炭素結合距離は 1.44–1.49 Å の範囲にあり、結合長に大きな差は見られなかった。これは、 π 電子がルテナサイクルを構成する四つの炭素上に非局在化しているためであると考えられる。

Figure 3-4-5 にはホウ素–窒素単結合およびホウ素–窒素二重結合を持つ化合物の例を

示した。これらの例では、はっきりと単結合と二重結合を区別することが出来る。¹⁸しかし、他の多くの化合物では完全に R_2B-NR_2 と表せるようなホウ素-窒素間に単結合を持つ化合物が存在することは稀であり、窒素の π 電子がホウ素の空の p 軌道へと流れ込んだ寄与が混ざり、多重結合性を帯びる場合が多い。そのため、 R_2B-NR_2 および $R_2B=NR_2$ のホウ素-窒素間の結合距離は 1.37-1.45 Å の範囲にある場合が一般的である。

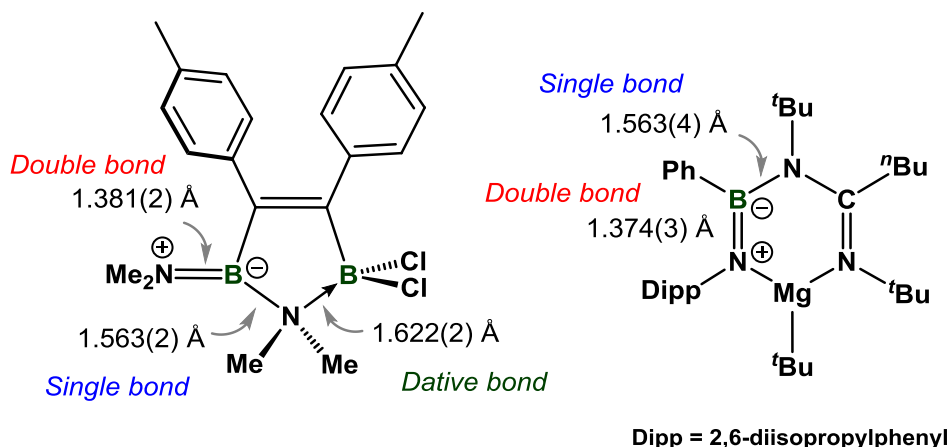


Figure 3-4-5. 窒素-ホウ素単結合、あるいは二重結合を持つ化合物とそれらの結合長

17 の B(1)-N(1) 結合は 1.44 Å であった。これは B-N 単結合というには短い、二重結合としてはかなり長い部類に入る結合であるといえる。17 の NBO 計算から得られた B-N 結合の Wiberg Bond Index の値は 0.9580 と 1 に近い値であった。これらの結果を考慮して、17 の B-N 結合は、窒素上の孤立電子対が若干ホウ素上に流れ込むことで単結合よりも若干多重結合性が増した結合であると結論付けた。

DFT 計算で得られた 17 の最適化構造に関する考察

DFT 計算で得られた最適化構造において、窒素周りの結合角の和 ($\angle(B(1)-N(1)-H(24))$ 、 $\angle(B(1)-N(1)-H(25))$ 、 $\angle(H(24)-N(1)-H(25))$ の角度の和) は約 345° であった。これは、窒素周りの各原子が平面上にはないことを示している。それぞれの角度は $111-117^\circ$ の範囲にあり、窒素周りの混成軌道が sp^3 性に近いことが示唆された。この結果も、 NH_2 配位子は孤立電子対が窒素上に局在化したアミド配位子であることを示している。17 の最安定構造はアミノ基の水素の化学的な環境が非等価であり、分子内に鏡面を持たない構造であることが明らかとなった。

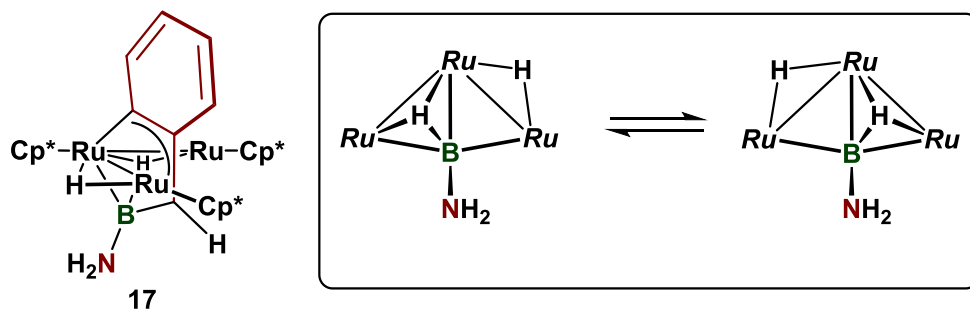
単結晶 X 線構造解析ではヒドリド配位子は、二つのルテニウムとホウ素の間を架橋する位置で精密化することが出来たが、水素原子の散乱因子が小さいため、本来ヒドリド配位

¹⁸ (a) K. M. Anderson, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *New. J. Chem.* **1999**, 23, 1053-1055; (b) T. Chivers, C. Fedorchuk, M. Parvez, *Organometallics* **2005**, 24, 580-586.

子の位置を単結晶 X 線構造解析により正確に決定することは出来ない。

DFT 計算を行った際には、X 線構造解析で決定した三重架橋ヒドリド配位子を有する **17** を初期構造として最適化を行った。興味深いことに、ヒドリド配位子のうちの一つはルテニウム間を架橋する位置に、もう一つは二つのルテニウムだけでなくホウ素とも相互作用を持つ位置で最適化された。

これまでに述べた実験的な情報から、DFT 計算で得られた最適化構造のように、二つのヒドリド配位子のうち、一つがホウ素と相互作用していないことを確かめることはできないが、仮に溶液中でもこの非対称な配位様式が最安定構造であると仮定すると、NMR 等であたかも分子内鏡面が存在するかのように Cp* 基やヒドリド配位子のシグナルが観察されるためには、ヒドリド配位子の架橋と三重架橋の素早い交換過程が存在することを考える必要がある (Scheme 3-4-2)。



Scheme 3-4-2. **17** のヒドリド配位子とアミノ基の動的挙動 (図は一部簡略化した)

溶液中において、Scheme 3-4-2 に示した動的挙動の存在を確認するために、温度可変 ^1H NMR 用いて低温での測定を試みた。**17** を $\text{thf-}d_8$ に溶解させ、 -80°C で ^1H NMR の測定を行った。 NH_2 基の水素の化学シフトが室温で測定した際と比較して 0.15 ppm 程低磁場シフトしたのが観察されたものの、それぞれのシグナルの形状に大きな変化は見られず、Scheme 3-4-2 に示した動的挙動の存在を実験的に確認することは出来なかった。

諏訪により合成された $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_2[\text{Cp}^*\text{Ru}\{-\text{B}(\text{H})\text{-C}(\text{H})\text{-C}(\text{Me})\text{-C}(\text{H})\text{-}\}]$ (**22**) についても **17** と同レベルで DFT 計算による構造最適化を行ったところ、**17'** とは異なり、二つのヒドリド配位子がともに二つのルテニウムとホウ素の間に三重架橋した最適化構造 **22'** が得られた。¹⁹ **17'** と **22'** で見られた最適化構造の違いはホウ素の電子密度の差を反映していると考えられる。すなわち、**22'** では、ホウ素上の置換基が水素であるため、ホウ素の δ^+ 性を打ち消すために、ヒドリド配位子が二つともホウ素と相互作用していると考えられるが、**17'** の場合にはホウ素-窒素間の結合長の議論を行った際にも述べたように、窒素からホウ素への電子供与の寄与が若干あることによりホウ素の δ^+ 性が低下し、架橋ヒドリドが一つ

¹⁹ 最適化構造 **22'** の結合長や結合角は実験の部に示した。

だけホウ素と相互作用する構造が得られたものと考えられる。

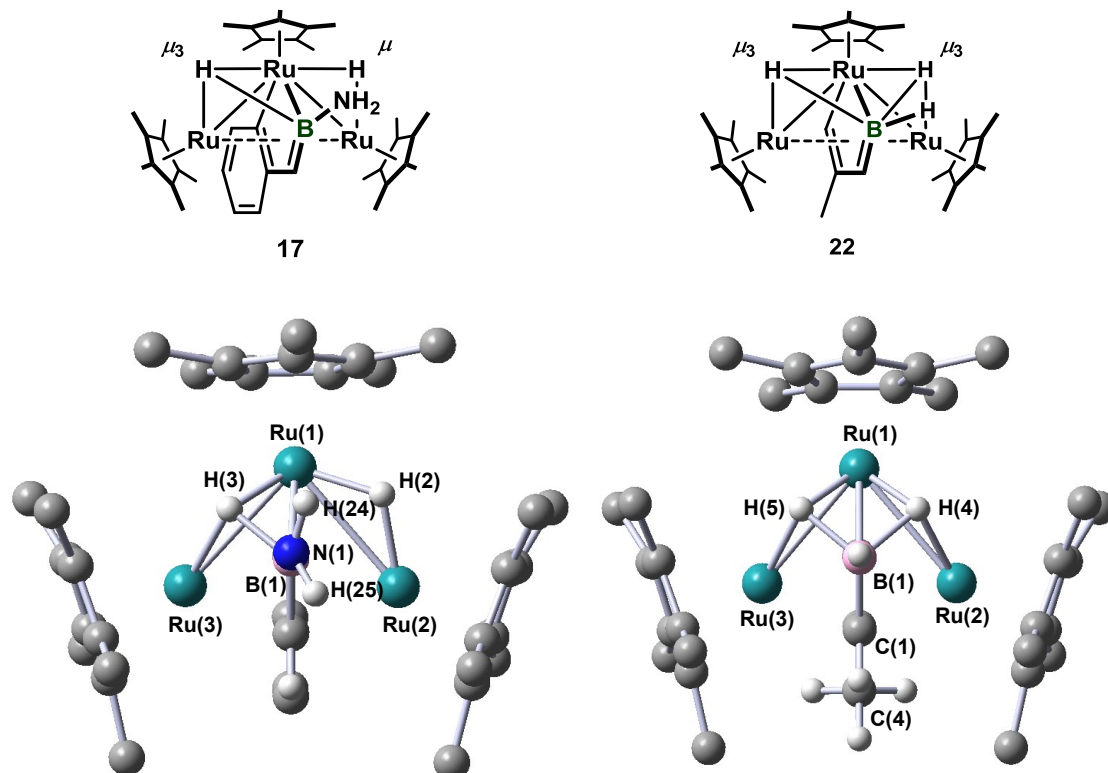


Figure 3-4-6. 17 と 22 の最適化構造の比較

なお、17 の窒素とホウ素の位置を逆にした $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_2[\text{Cp}^*\text{Ru}\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{H})\text{-N}(\text{BH}_2)\text{-}\}]$ を初期構造として DFT 計算を行ったところ、単結晶 X 線構造解析により得られた 17 の分子構造とは大きく異なる最適化構造 17'' が得られた (Figure 3-4-7)。17'' の五員環ルテナサイクル骨格は平面性を失い歪んでおり、17'' は 17' と比較して 36.6 kcal/mol も不安定な構造であった (298.15 K, 1 atm)。NMR 等で得られたスペクトルデータとも合わせて考えると、窒素が五員環ルテナサイクル中に含まれた錯体は生成しないことが強く示唆された。

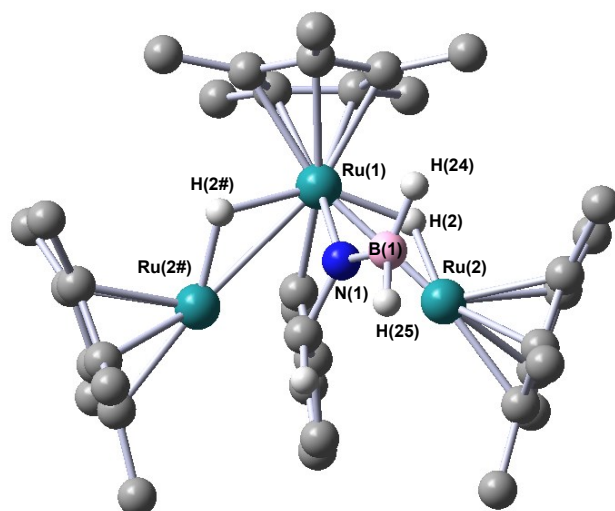
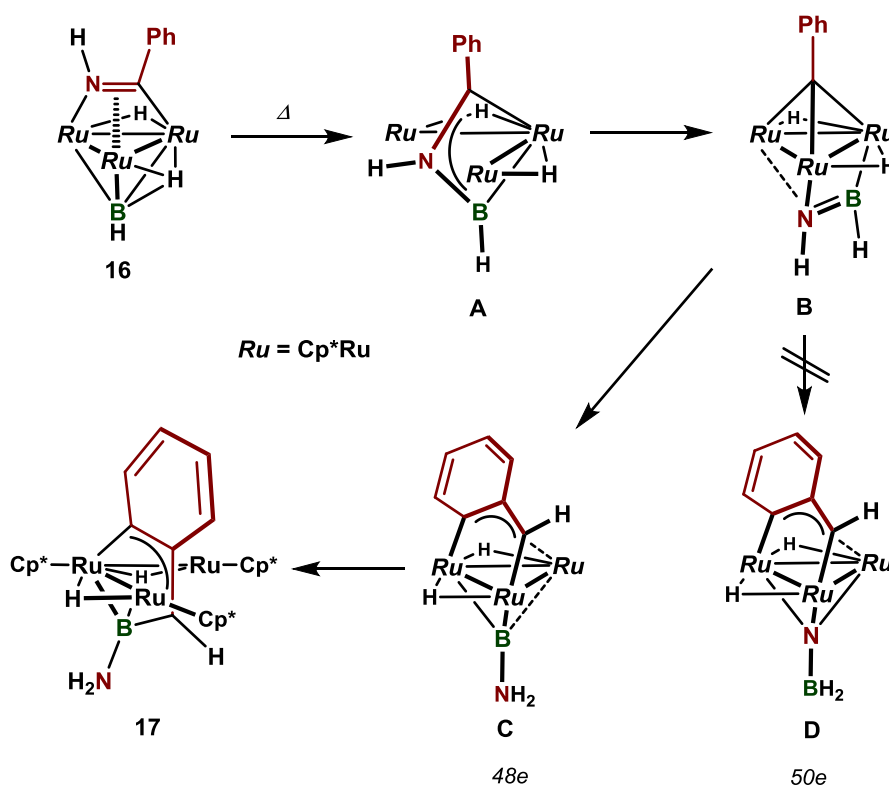


Figure 3-4-7. Optimized structure of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_2[\text{Cp}^*\text{Ru}\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C(H)-N(BH}_2\text{)-}\}]$, (**17''**)
(B3PW91 / C, B, N, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

第 5 節 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_2[\text{Cp}^*\text{Ru}\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C(H)-B(NH}_2\text{)-}\}]$ (17) の生成機構に関する考察

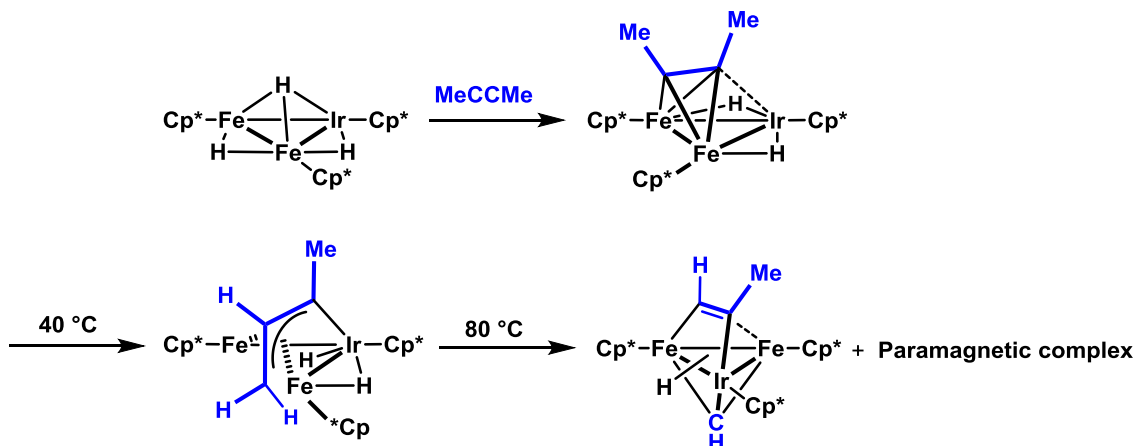


Scheme 3-5-1. 17 の推定生成機構

17 の推定生成機構を Scheme 3-5-1 に示した。16 の加熱により、最初にルテニウム-ルテニウム結合が部分的に開裂した中間体 A を経てニトリル配位子の炭素-窒素結合が切断された B が生成すると考えられる。

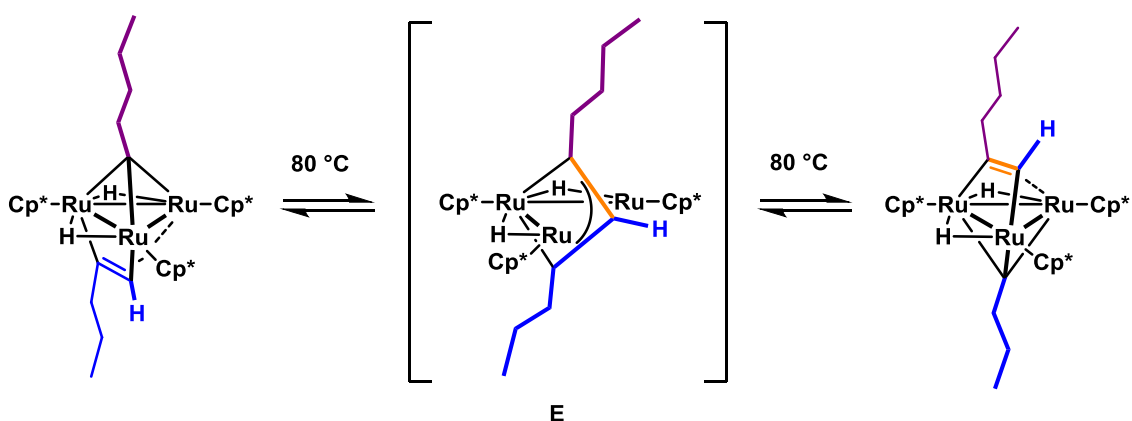
所属研究室では、三核遷移金属ポリヒドリドクラスター上での炭化水素配位子の炭素-炭素、あるいは炭素-水素結合の切断や生成を伴う反応を精力的に開発してきた。永井は鉄とイリジウムから成る三核錯体を用いて、80 °C 加熱条件下で 2-ブチンの炭素-炭素結合の切断反応が起こることを見出している。²⁰この反応は中間体として反磁性イリダアリアル錯体 $(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\text{Cp}^*\text{Ir})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-CMe-CH-CH}_2\text{)}(\mu\text{-H})_2$ の生成を経由して進行する。単結晶 X 線構造解析により、鉄-鉄結合が部分的に開裂し、その間をアリアル配位子が架橋する様子が観察されている。これはクラスター骨格が部分的に開裂することでブチンの炭素-炭素結合の切断が可能になったことを示しており、クラスター骨格の柔軟性を直接的に示すことができた重要な反応であるといえる。

²⁰ A. Nagai, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2006)



Scheme 3-5-2. 鉄-鉄結合の開裂を伴う炭素-炭素結合の切斷

田原は $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**) の上下の反応場を巧みに利用することで、炭化水素配位子の組み換え反応が起こることを見出している。**3** に対して 1-ペンテン、1-ペンチンを順次作用させることで得られる $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-C}_3\text{H}_7\text{CCH}\}(\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9)$ の重トルエン溶液を 80 °C で加熱することにより、 $\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-C}_3\text{H}_7\text{CCH}$ 配位子の末端 CH 部位が三核ルテニウム平面の反対面である $\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9$ 配位子側へと移動し、 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-C}_4\text{H}_9\text{CCH}\}(\mu_3\text{-CC}_3\text{H}_7)$ が生成する。先の永井の例を踏まえ、この反応はルテニウム-ルテニウム結合が部分的に開裂したルテナシクロブテニル中間体 **E** を経て進行すると推測されている。DFT 計算を用いた中間体 **E** の構造最適化により、**E** が $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-C}_3\text{H}_7\text{CCH}\}(\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9)$ よりも 18.03 kcal/mol 不安定な化学種であることが示されている。²¹



Scheme 3-5-3. 三核ルテニウム錯体の上下の反応場を利用したアルキン配位子の炭素鎖組み換え反応

²¹ (a) A. Tahara, M. Kajigaya, M. Moriya, T. Takao, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5898-5901; (b) A. Tahara, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (**2013**)

これらの研究結果を踏まえると、Scheme 3-5-1 に示した反応機構において、17 の加熱反応により A を経て B が得られるのは妥当であると考えられる。続いて、B の芳香環のオルト位の C-H 結合の切断反応が進行し、C が与えられると考えられる。この時、B の三電子供与配位子であるメチリジン配位子は、五電子供与配位子であるジルテナアリル配位子へと変化する。そのため、EAN 則を満たすためには三核ルテニウム骨格の反対面に配位した $\mu_3-\eta^2(//)$ -HB=NH 配位子は二電子供与配位子である三重架橋アミノポリレン配位子へと変化する必要がある。C は配位飽和な 48 電子錯体である。仮に、 $\mu_3-\eta^2(//)$ -HB=NH 配位子が三重架橋ポライミド配位子へと変化した D を与えたとしても、イミド配位子が四電子供与配位子であるため D の総電子数は 50 電子となり、これは配位飽和な三核錯体がとることが可能な電子数である 48 を超えてしまう。最終的に C の異性化により 17 が得られると考えられるが、最終生成物の原子の並びを考えても、D を中間体として経ることは考えにくい。

反応機構の妥当性を検討するために、16 の異性体 A, B, C に関して DFT 計算 (B3PW91 level) による構造最適化を行った。初期構造はこれまでに分子構造が明らかにされている錯体の構造をもとに、その一部を適切な原子で置換することなどにより作成し、Gaussian 09 Program により構造最適化、振動計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、窒素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 3-5-1, 3-5-2, 3-5-3 に A, B, C の最適化構造 A', B', C' を示し、Table 3-5-1, 3-5-2, 3-5-3 にそれらの主な結合長と結合角を示した。

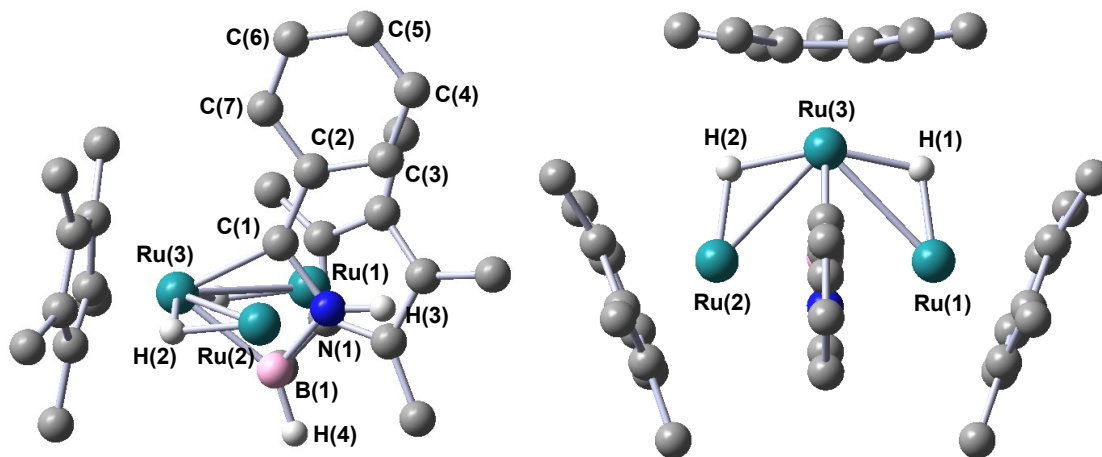


Figure 3-5-1. Optimized structure of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2\{-\text{C}(\text{Ph})\text{-N}(\text{H})\text{-B}(\text{H})-\}$ (A), A' (B3PW91 / C, B, N, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

Table 3-5-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **A'**

Ru(1)–Ru(2)	3.85863	Ru(2)–Ru(3)	2.77648	Ru(3)–Ru(1)	2.77648
Ru(3)–C(1)	2.16695	Ru(3)–B(1)	2.26090	C(1)–N(1)	1.46894
N(1)–B(1)	1.54475	N(1)–H(3)	1.01766	B(1)–H(4)	1.19836
Ru(1)–H(1)	1.69990	Ru(3)–H(1)	1.78270	Ru(2)–H(2)	1.69990
Ru(3)–H(2)	1.78271				
Ru(3)–B(1)–N(1)	93.333	B(1)–N(1)–C(1)	102.883	N(1)–C(1)–Ru(3)	99.498
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	45.983	Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	45.983	Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	88.035

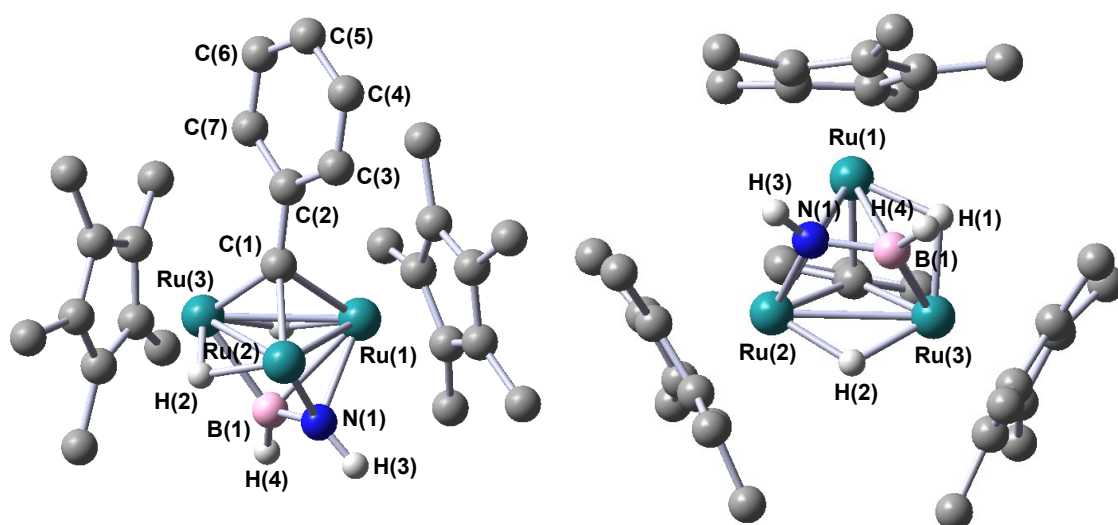

 Figure 3-5-2. Optimized structure of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{H})\text{-HBNH}\}(\mu_3\text{-CPh})$ (**B**), **B'**
 (B3PW91 / C, B, N, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

 Table 3-5-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **B'**

Ru(1)–Ru(2)	2.74007	Ru(2)–Ru(3)	2.81374	Ru(3)–Ru(1)	2.80824
Ru(1)–C(1)	2.10143	Ru(2)–C(1)	2.04163	Ru(3)–C(1)	2.02240
Ru(1)–B(1)	2.32859	Ru(1)–N(1)	2.09289	Ru(2)–N(1)	2.01836
Ru(3)–B(1)	2.11373	B(1)–N(1)	1.43950	N(1)–H(3)	1.01683
B(1)–H(4)	1.20569	Ru(1)–H(1)	1.77212	Ru(3)–H(1)	1.77127
Ru(2)–H(2)	1.75077	Ru(3)–H(2)	1.74200		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.731	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	58.338	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.931
Ru(1)–C(1)–C(2)	121.721	Ru(2)–C(1)–C(2)	130.375	Ru(3)–C(1)–C(2)	132.184

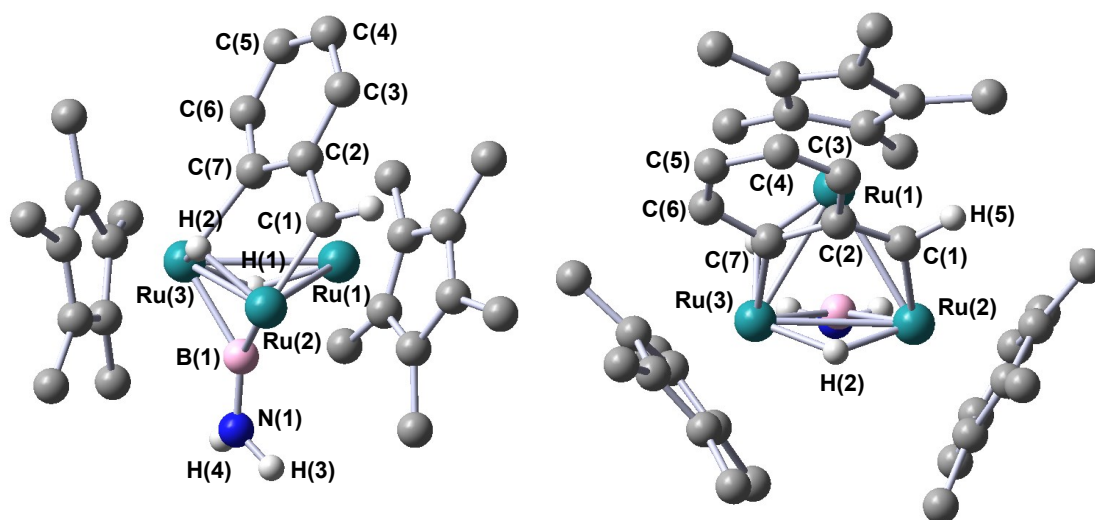


Figure 3-5-3. Optimized structure of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2\{\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-CHC}_6\text{H}_4\}(\mu\text{-BNH}_2)$ (**C**), **C'**
(B3PW91 / C, B, N, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

Table 3-5-3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **C'**

Ru(1)–Ru(2)	2.87019	Ru(2)–Ru(3)	2.89496	Ru(3)–Ru(1)	2.81496
Ru(1)···B(1)	2.56904	Ru(2)–B(1)	2.02101	Ru(3)–B(1)	2.10332
B(1)–N(1)	1.42973	N(1)–H(3)	1.01133	N(1)–H(4)	1.01108
Ru(2)–C(1)	1.95657	C(1)–C(2)	1.43834	C(2)–C(7)	1.44076
C(2)–C(3)	1.43562	C(3)–C(4)	1.36922	C(4)–C(5)	1.42016
C(5)–C(6)	1.37509	C(6)–C(7)	1.43406	C(7)–Ru(3)	2.07878
Ru(1)–C(1)	2.19031	Ru(1)–C(2)	2.30615	Ru(1)–C(7)	2.27171
Ru(1)–H(1)	1.85377	Ru(3)–H(1)	1.69267	Ru(2)–H(2)	1.73695
Ru(3)–H(2)	1.79519				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	58.452	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.334	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	61.214
Ru(2)–C(1)–C(2)	128.494	C(1)–C(2)–C(7)	117.548	C(2)–C(7)–Ru(3)	123.117
C(1)–C(2)–C(3)	121.801	C(2)–C(3)–C(4)	121.133	C(3)–C(4)–C(5)	119.330
C(4)–C(5)–C(6)	120.241	C(5)–C(6)–C(7)	123.048	C(6)–C(7)–Ru(3)	121.265

振動計算の結果から得られる標準状態での熱力学的データを基に、140 °C における各錯体のモルギブスエネルギーを算出した。**16'-a** を基準 (0 kcal/mol) とした際の、**A'**, **B'**, **C'**, **17'**, **17''** の 140 °C におけるエネルギー相対値を Figure 3-5-4 に示した。

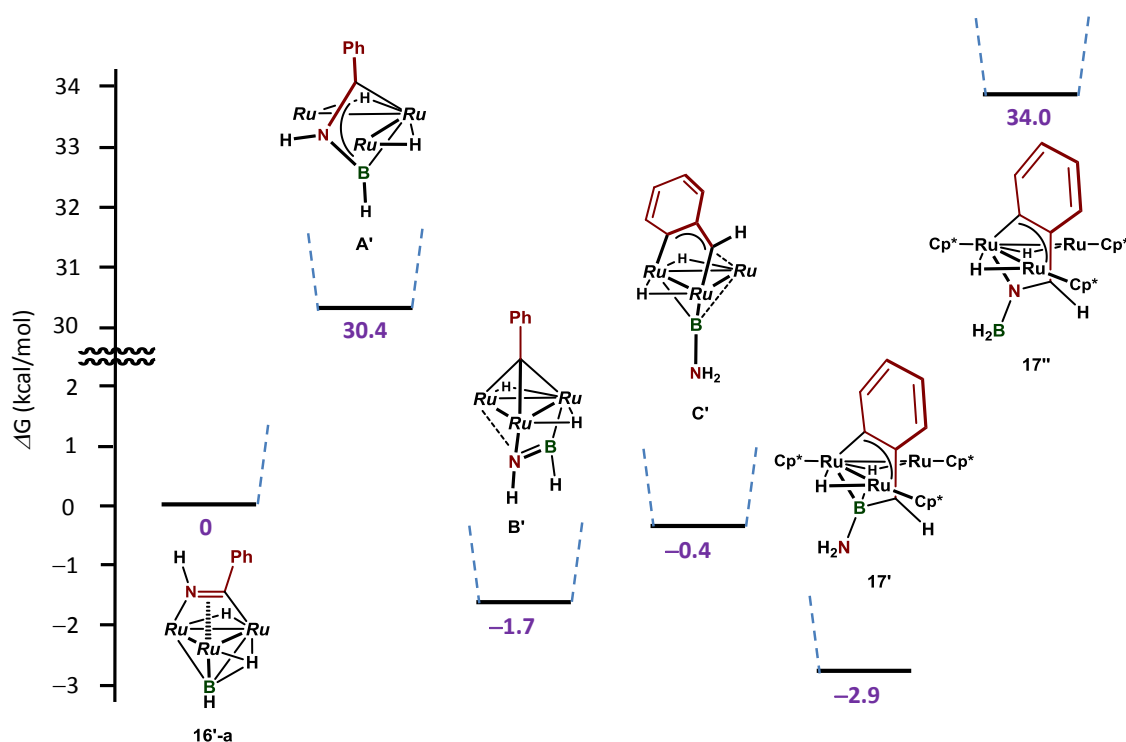
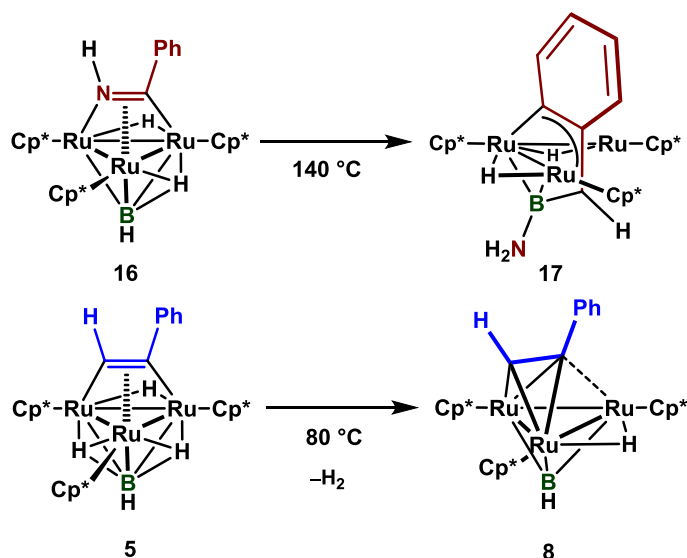


Figure 3-5-4. **16'-a**, **A'**, **B'**, **C'**, **17'**, **17''** の最適化構造のモルギブスエネルギー (140 °C, kcal/mol, **16'-a** を基準とする)

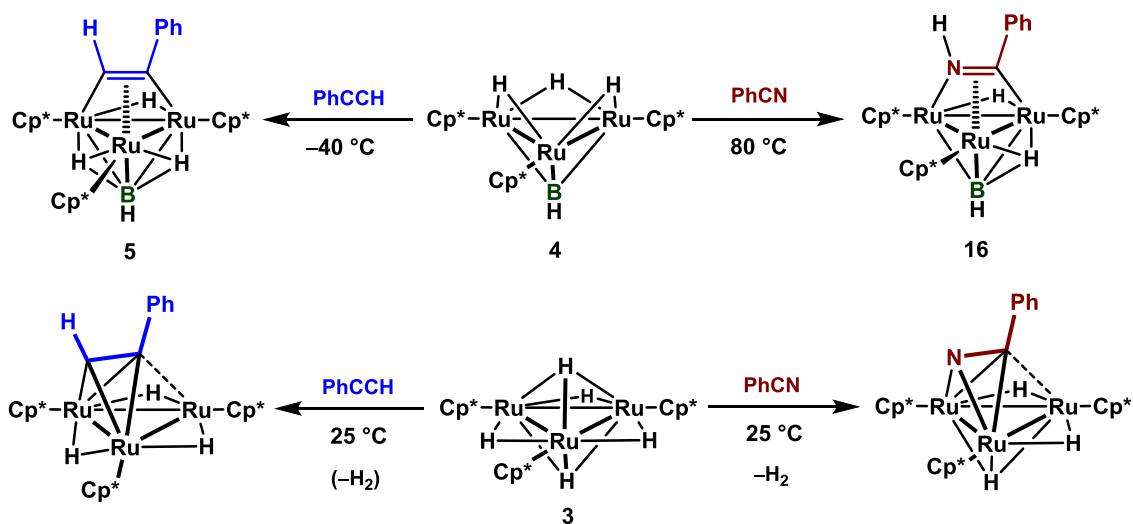
これまで示した理論計算の値のみで **16** から **17** が生成する反応機構を完全に証明することが出来るわけではない。しかし、Figure 3-5-4 に示したように、DFT 計算では **17'** が熱力学的に最安定な錯体であることが明らかにされ、実際に実験的にも **17** が最終生成物として得られたことは、この計算結果が一定の信頼のおけるものであることを示している。

5 の加熱反応では脱水素化体である **8** の生成が見られたのに対し、**16** の加熱反応では脱水素化体が観察されなかったのにはクラスターの価数の差が関与していると考えた。ポリレン配位子が L 型配位子であると考えると **16** の Ru₃ コアは 6 価であり、8 価の Ru₃ コアを持つ **5** と比較して低酸化数となる。そのため、**5** の加熱反応でのみヒドリド配位子の還元的脱離が進行し、脱水素化体 **8** を与えたものと考えられる。一方で、**16** からは脱水素反応は進行せず、140 °C における加熱反応では異性化反応が進行した **17** を生成物として与えたものと考えられる。



Scheme 3-5-4. 5 および 16 の加熱反応の比較

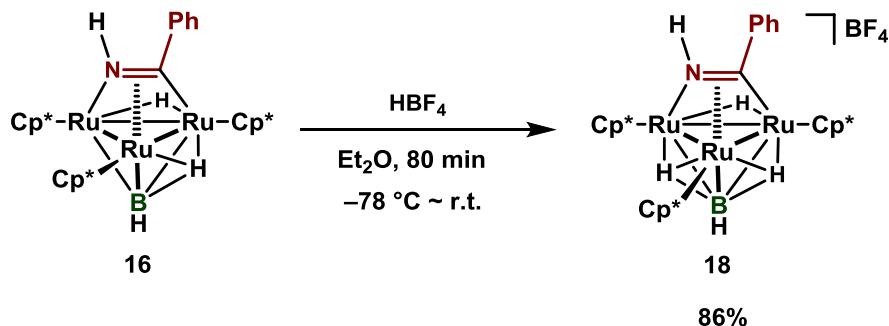
高酸化数のクラスターから脱水素反応が進行しやすいという傾向は、4 および 3 とベンゾニトリルやフェニルアセチレンとの反応性を比較した場合にも当てはまる。4 の Ru₃ コアは 6 価であるのに対し、3 は 8 価の Ru₃ コアを有する錯体である。4 とベンゾニトリルとの 80 °C での反応では 16 が得られ、4 とフェニルアセチレンとの室温での反応では 5 が得られる。いずれの基質の場合にも、基質がクラスター上に配位子するのみであり、脱水素反応は進行しない。これとは対照的に、3 とこれら基質との反応を行った際にはいずれの場合にも脱水素化体の生成が観察されている。^{4(a), 22}



Scheme 3-5-5. 4 および 3 とフェニルアセチレンおよびベンゾニトリルの反応

²² T. Takao, Y. Takaya, E. Murotani, R. Tenjimbayashi, H. Suzuki, *Organometallics* **2004**, *23*, 6094-6096.

第 6 節 三重架橋ポリレン配位子を有するカチオン性三核ルテニウムイミドイル錯体の合成



Eq. 3-6-1

(Cp^*Ru)₃{ $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(//)-PhCNH}$ }($\mu_3\text{-BH}$)($\mu\text{-H}$)₂ (**16**) に対し、過剰量の $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ を作用させることで [(Cp^*Ru)₃{ $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(//)-PhCNH}$ }($\mu_3\text{-BH}$)($\mu\text{-H}$)₃][BF_4] (**18**) を得た (収率 86%)。

[(Cp^*Ru)₃{ $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(//)-PhCNH}$ }($\mu_3\text{-BH}$)($\mu\text{-H}$)₃][BF_4] (**18**) の同定

18 については ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR および赤外吸収スペクトルを測定し、元素分析を行った。分子構造に関しては、単結晶 X 線構造解析を行うことにより確認した。

$-80\text{ }^\circ\text{C}$ で測定された ^1H NMR では、 Cp^* 基は δ 1.70, 1.79, 1.96 ppm に非等価な一重線のシグナルとして観察された。このとき、ヒドリド配位子は δ -20.66 に一重線、 δ -13.68 ppm に半値幅 5 Hz の幅広な一重線、 δ -10.99 ppm に半値幅 8 Hz の幅広な一重線のシグナルとしてそれぞれ観察された。また、フェニル基の ^1H NMR シグナルはフェニル基の自由回転が停止し、五つの水素が全て非等価なシグナルとして観察された。

昇温に伴い δ 1.70 ppm および δ 1.96 ppm に観察されていた Cp^* 基のシグナルは、イミドイル配位子の *windshield wiper motion* により分子内に仮想的な鏡面が形成されるため *coalesce* し、 $26\text{ }^\circ\text{C}$ では δ 1.76 ppm (s) および δ 1.86 ppm ($w_{1/2} = 5.8\text{ Hz}$) に積分強度比 1:2 のシグナルとして観察された。また、ヒドリド配位子のシグナルも昇温に伴い δ -20.66 ppm および δ -13.68 ppm に観察されていたシグナルが幅広になり、 $26\text{ }^\circ\text{C}$ においては δ -10.81 ppm に半値幅 47 Hz の 1H 分の積分強度比のシグナルのみが観察された。

$50\text{ }^\circ\text{C}$ で測定された ^1H NMR スペクトルでは、イミドイル配位子の *windshield wiper motion* がさらに加速されることで、1.86 ppm に観察されていた Cp^* 基のシグナルの線幅は狭くなり、同時に三つのヒドリド配位子のサイト交換も加速されるため、 δ -10.81 ppm に観察されていたヒドリド配位子のシグナルはさらに幅広になっていった。

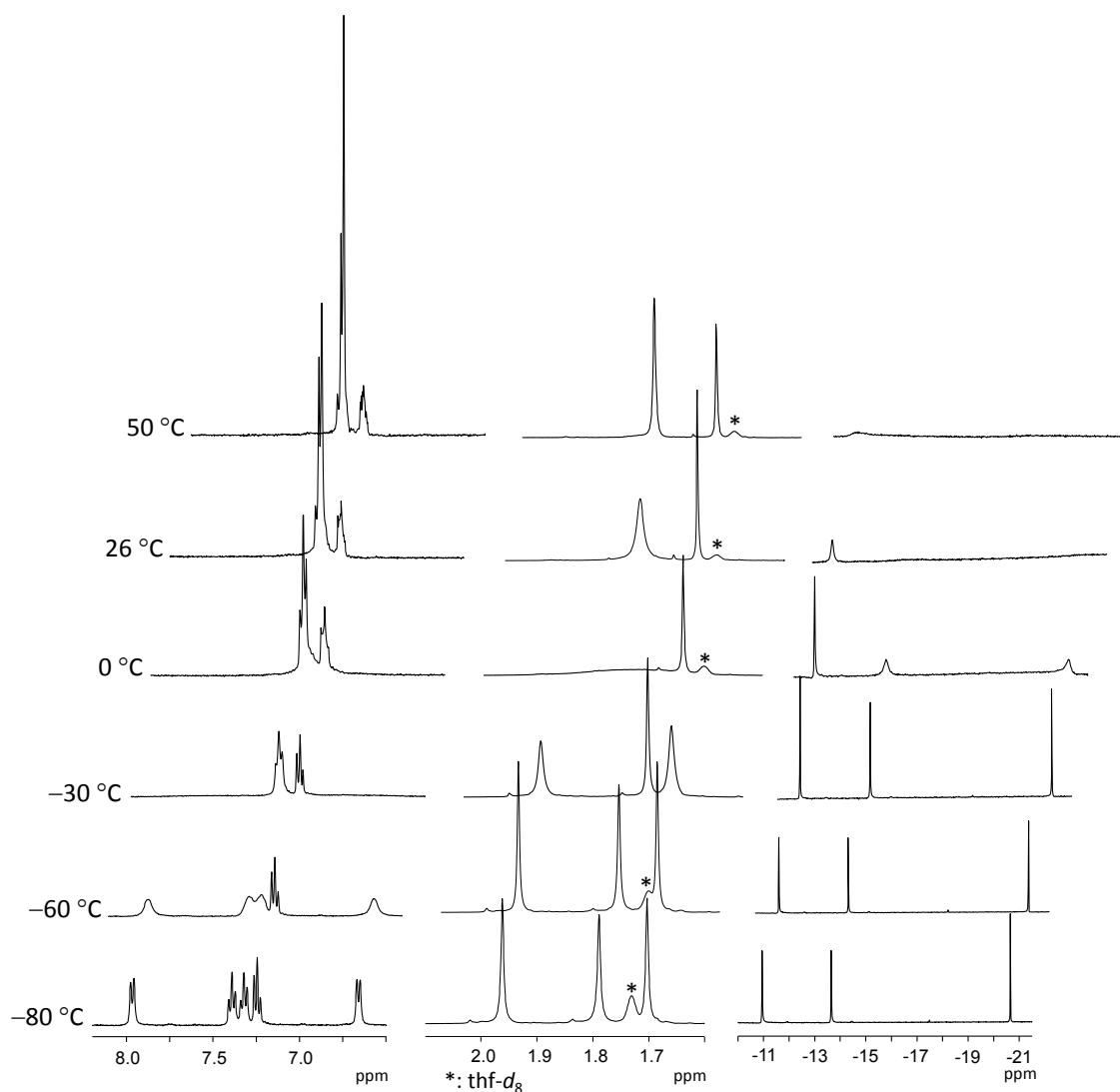


Figure 3-6-1. Variable-temperature ^1H NMR spectra of **18** showing the Ph group (left), Cp* (center) and hydrido region (right) (400 MHz, thf- d_8 , $-80 \sim 50$ °C).

室温で測定した ^1H NMR ではポリレン配位子上の水素のシグナルは δ 8.68 ppm に幅広なシグナルとして観察された ($w_{1/2} = 224$ Hz)。また、イミドイル配位子の窒素上の水素は δ 10.20 ppm に幅広なシグナルとして観察された ($w_{1/2} = 12$ Hz)。

18 の赤外吸収スペクトルを測定したところ、B-H 伸縮振動に基づく強い吸収が 2479 cm^{-1} に、N-H 伸縮振動に基づく強い吸収が 3240 cm^{-1} に、それぞれ観察された。

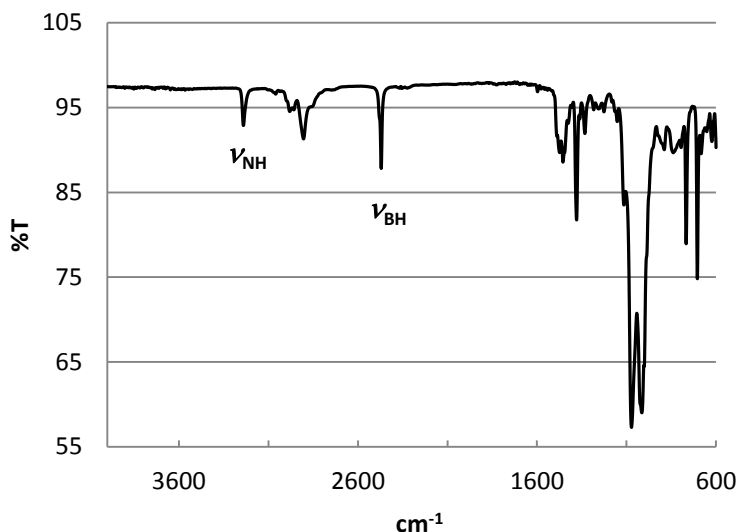


Figure 3-6-2. IR spectrum of **18** (ATR)

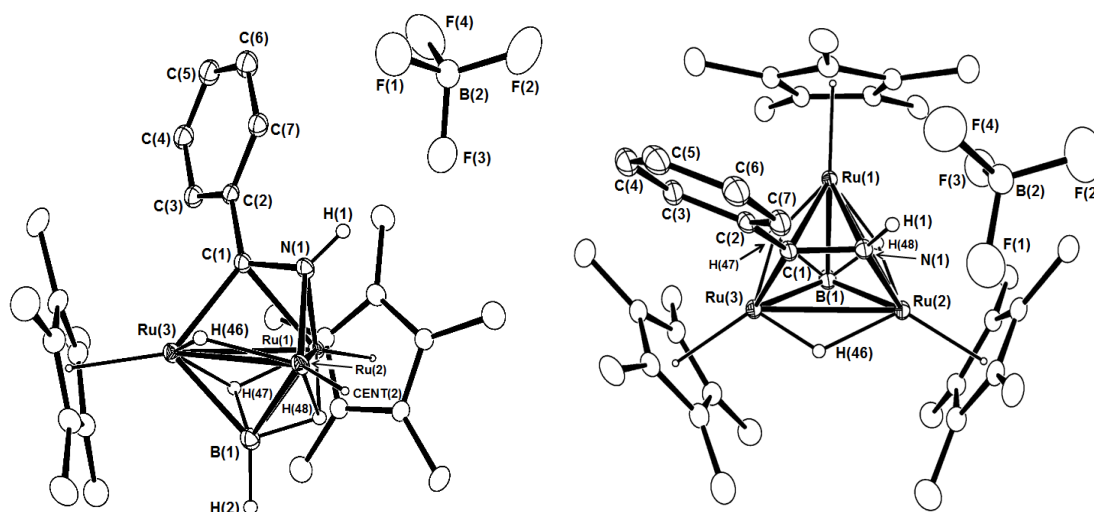
18 のポリレン配位子のホウ素の ^{11}B NMR シグナルは 90.2 ppm に観察されたがこれは **16** と比較して 29 ppm 高磁場にシフトしていた。

18 のイミドイル炭素のシグナルは、 δ 186.5 ppm に観察された。**16** と比較して 20 ppm 程低磁場シフトしており、これまでに知られている $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RC=NR}'$ 配位子のイミドイル炭素の化学シフトとしてはかなり低い値であった (Table 3-2-3 参照)。これは、ルイス酸として働くポリレン配位子に加え、正電荷を持つことにより、強く反遮蔽された結果であると考えられる。

[(Cp* Ru) $_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3\text{][BF}_4\text{]} (\mathbf{18})$ の分子構造

[(Cp* Ru) $_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3\text{][BF}_4\text{]} (\mathbf{18})$ の THF 溶液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することにより得られた橙色結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。²³**18** の分子構造を Figure 3-6-3 に、結晶学的データ及び主な結合長・結合角を Table 3-6-1 に示した。

²³ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。錯体一分子に対して二分子の THF が結晶化溶媒として含まれていた。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。


 Figure 3-6-3. **18** の分子構造 (30% probability level)

左図においては Ru(2) に結合した Cp* 配位子を省略して示した。

 Table 3-6-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **18**

Ru(1)–Ru(2)	2.7818(2)	Ru(2)–Ru(3)	2.8384(3)	Ru(3)–Ru(1)	2.8091(2)
Ru(1)–B(1)	2.372(3)	Ru(2)–B(1)	2.129(3)	Ru(3)–B(1)	2.077(3)
Ru(1)–N(1)	2.1178(19)	Ru(2)–N(1)	2.0427(18)	Ru(1)–C(1)	2.191(2)
Ru(3)–C(1)	2.062(2)	N(1)–C(1)	1.364(3)	C(1)–C(2)	1.479(3)
B(2)–F(1)	1.367(4)	B(2)–F(2)	1.351(4)	B(2)–F(3)	1.400(3)
B(2)–F(4)	1.369(4)	Ru(2)–H(46)	1.7806	Ru(3)–H(46)	1.5179
Ru(1)–H(47)	1.6692	Ru(3)–H(47)	1.5806	B(1)–H(47)	1.5125
Ru(1)–H(48)	1.8276	Ru(2)–H(48)	1.6932	B(1)–H(48)	1.2811
B(1)–H(2)	1.2183	F(3)···H(1)	2.159		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.965(6)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.017(6)	Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	59.965(6)
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	76.15(8)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	84.89(10)	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	78.01(9)
N(1)–C(1)–C(2)	118.43(19)				

18 の C–N 結合間の距離は 1.364 Å であり、**16** のディスオーダーを考慮した際の平均値 (1.35 Å) よりもやや伸長していたものの、 $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{RC=NR}'$ 配位子の C=N 結合長として報告されている値 (1.255–1.415 Å) の範囲内であった。**18** の分子構造で特に特徴的なのは、三つのヒドリド配位子のうち、二つのヒドリド配位子がルテニウム間に架橋配位するだけでなく、ポリレン配位子のホウ素とも相互作用している様子が観察されたことである。これは -80°C で測定した $^1\text{H NMR}$ において、 δ -13.68 ppm と δ -10.99 ppm に観察された二つのヒドリド配位子のシグナルが、 δ -20.66 ppm に観察されたシグナルと比較して、やや

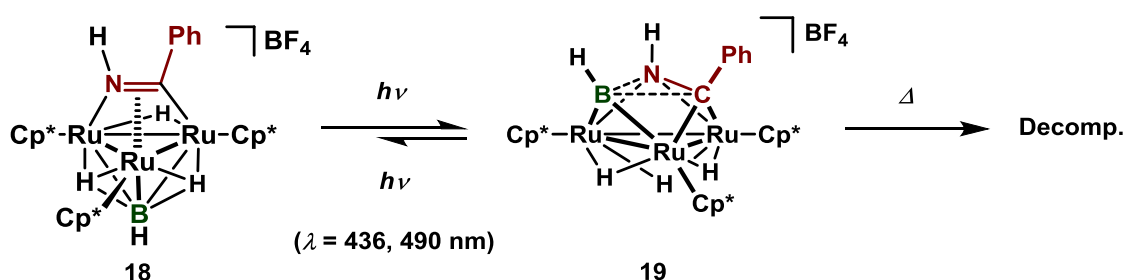
第 3 章 三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウムイミドイル錯体の反応性

幅広なシグナルとして与えられたこととも矛盾しない。ヒドリド配位子の架橋様式の違いは Ru-B 結合の長さにも影響を与えていた。ヒドリドが三重架橋の様式で配位していることを反映し、Ru(1)-B(1) 間 (2.372(3) Å) が Ru(2)-B(1) (2.129(3) Å)、Ru(3)-B(1) (2.077(3) Å) 結合よりも伸長していることが確認された。

また、イミドイル配位子の窒素上の水素原子と対アニオンである BF_4^- の一つのフッ素原子 (F(3)) の間に水素結合が観察され、H(1)-F(3) 間の距離は 2.16 Å であった。この水素結合の影響は、 BF_4^- の B-F 結合の長さにも影響を与えている。 BF_4^- の B(2)-F(3) 間の結合長が、他の三つの B-F 結合と比較して、0.03 Å 程伸長している様子が観察された。この水素結合の存在は、イミドイル配位子の窒素上の水素がプロティックな性質を持つことを示唆している。

第 7 節 三重架橋ポリレン配位子を有するカチオン性三核ルテニウムイミドイル錯体の光反応

18 に対して 436 nm あるいは 490 nm の波長の光照射を行ったところ、ポリレン配位子とイミドイル配位子がカップリングし、クラスター上に $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCN}$ 三員環を有する $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(Ph)N(H)}\}][\text{BF}_4]$ (**19**) が生成した。光照射を続けても **18** が完全に消費されることはなかったことから、**19** が光照射下で再び **18** へと変換される逆反応が存在することが示唆された。**19** は熱的にはやや不安定な錯体であり、50 °C 加熱条件下で分解し、複数の未同定の錯体を与えた。また、**19** は 5 °C においてもゆっくりとはあるが分解する様子が観察された。以下に得られた実験結果の詳細を示す。



Scheme 3-7-1. 本節の内容: **18** および **19** の反応性のまとめ

18 の UV-vis スペクトルの測定

18 を THF に溶解させ、室温で UV-vis スペクトルの測定を行った。**5** や **16** と同様に、**18** は紫外領域から 650 nm 付近にかけて吸収を持つ錯体であることが明らかになった。

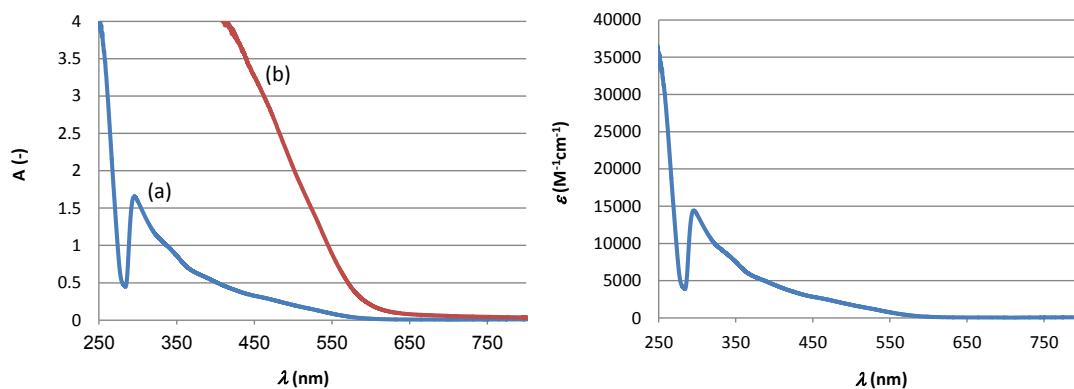
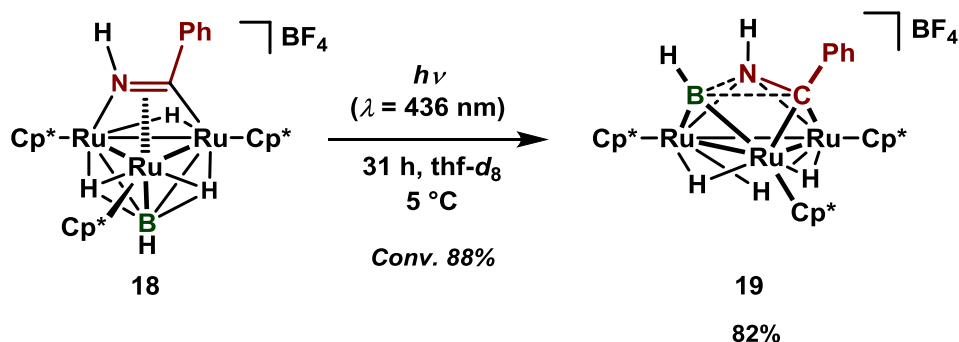


Figure 3-7-1. UV-visible absorption spectra of **18** in THF at ambient temperature. The concentrations of the solution were (a) 1.15×10^{-4} M and (b) 1.75×10^{-3} M respectively. The local maximum value of the molar extinction coefficient was determined to be 1.44×10^4 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 295.7 nm.

18 に対する 436 nm の波長の光照射

18 の重 THF 溶液に対して 5 °C で 436 nm の波長の光照射を行ったところ、19 が生成した。反応中、微量ではあったが溶媒に不溶の橙色固体が析出したため正確に算出された値ではないが、19 の割合は 8 時間後に 87% と最大値となった後、徐々に減少し、31 時間後には 82% となった。



Eq. 3-7-1

続いて 19 の熱的な安定性について検証を行った。遮光条件下、5 °C で反応を追跡したところ、100 時間程度経過したところで 19 のうち 5% 程の分解が観察された。この際、18 の割合がやや増加する様子も同時に観察された。これは熱条件下で 19 の一部が 18 へと変換される反応が起こる可能性を示唆している。さらに 50 °C で 110 時間程度加熱したところ、19 がほぼ完全に分解する様子が観察された。18 に対する 436 nm の波長の光照射および熱安定性の検証に関する反応追跡の結果を Figure 3-7-2 に示した。

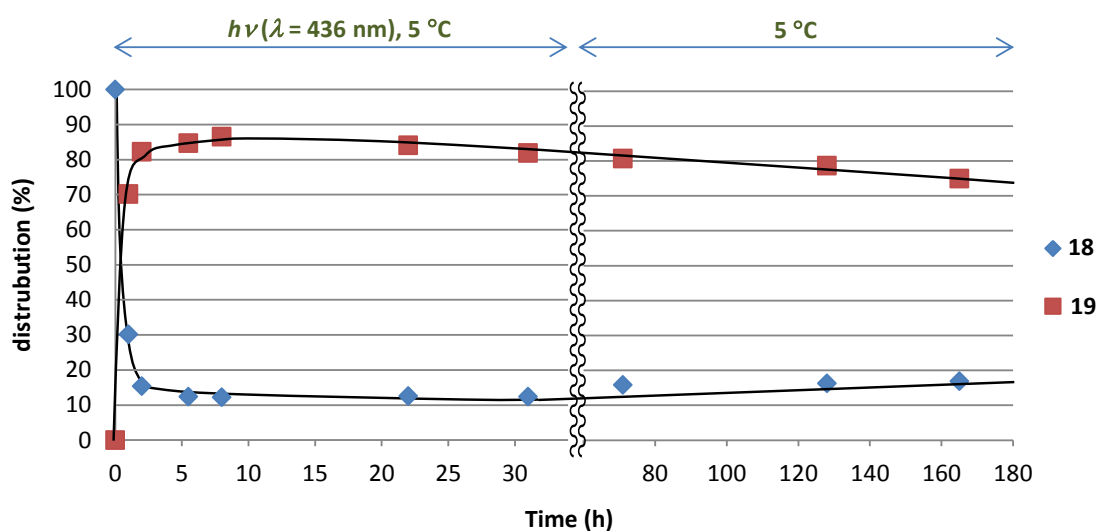


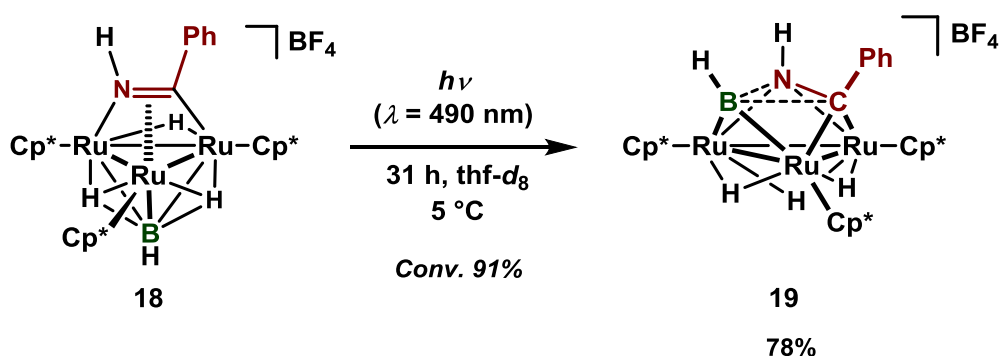
Figure 3-7-2. Time-course of the photo-irradiation of 436 nm light toward 18 and the decomposition

of **19** at 5 °C

光照射を継続しても **18** は完全に消費されず、ほぼ一定の割合で存在していた。これは **19** が光を吸収することで **18** を与える逆反応が存在する可能性があることを示唆している。そこで **18** に対してより長波長の光を照射することにより、**19** が **18** へと変換される反応を抑制し、**19** の選択率が向上することを期待して、次に **18** に対して 490 nm の波長の光照射を行った。

18 に対する 490 nm の波長の光照射

300 W キセノン光源を用いて 490 nm の波長の光を 5 °C で **18** の重 THF 溶液に対して照射した。微量の橙色固体の析出が認められたため厳密に正確な値ではないが、31 時間後には **18** の 91% が消費され、78% の収率で **19** が生成したことを ¹H NMR を測定することで明らかにした。



Eq. 3-7-2

反応の終盤においても **18** が完全に消費されることはなく、436 nm の波長の光を照射した場合と比較して、反応後の **19** の収率と **18** の転化率に大きな差は見られなかった。しかし、厳密な比較はできないものの、436 nm の波長の光を照射した場合の方が **19** の生成速度が速いことが示唆された。

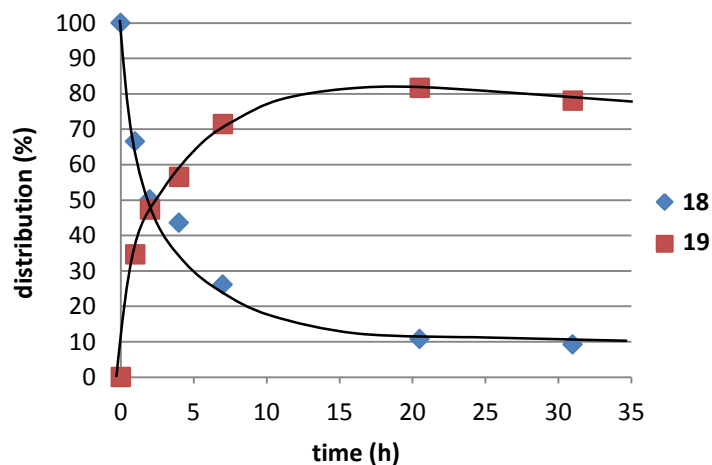


Figure 3-7-3. Time-course of the photo-irradiation of 490 nm light toward **18** at 5 °C

[(Cp**Ru*)₃(μ -H)₃{ μ_3 - η^3 -B(H)C(Ph)N(H)}][BF₄] (**19**) の単離と同定

18 の THF 溶液に対して室温で 436 nm の波長の光を 45 時間照射した後、生じた **19** の THF 溶液を -30 °C で静置することにより、**19**·THF の橙色固体を収率 61% で得た。**19** について ¹H, ¹³C, ¹¹B NMR および赤外吸収スペクトルを測定し、元素分析を行った。また、**19** の分子構造については単結晶 X 線構造解析を用いて確認した。

¹H NMR スペクトルではヒドリド配位子は δ -21.73 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz), -19.32 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz), -17.06 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz) ppm に観察された。これらは隣接する非等価なヒドリド配位子同士がそれぞれ 4.4 Hz のカップリングを持つために観察されたものである。ヒドリド配位子のシグナルの形状は **5** と非常に類似しており、三核錯体上に μ_3 - η^3 型で配位した三員環を持つトリヒドリド錯体に特徴的なものであった。¹H NMR スペクトルの測定において、ポリレン配位子上の水素の NMR シグナルはホウ素と結合を持つことによる四極子緩和の影響により観察することは出来なかったが、**19** の赤外吸収スペクトルを測定したところ 2505 cm⁻¹ に B-H 伸縮振動に基づく強い吸収を観察することが出来た。一方で、窒素上の水素の ¹H NMR シグナルは、半値幅 17 Hz の幅広なシグナルとして δ 9.62 ppm に観察され、赤外吸収スペクトルにおいても N-H 伸縮振動波数に対応する強い吸収が 3199 cm⁻¹ に観察された。

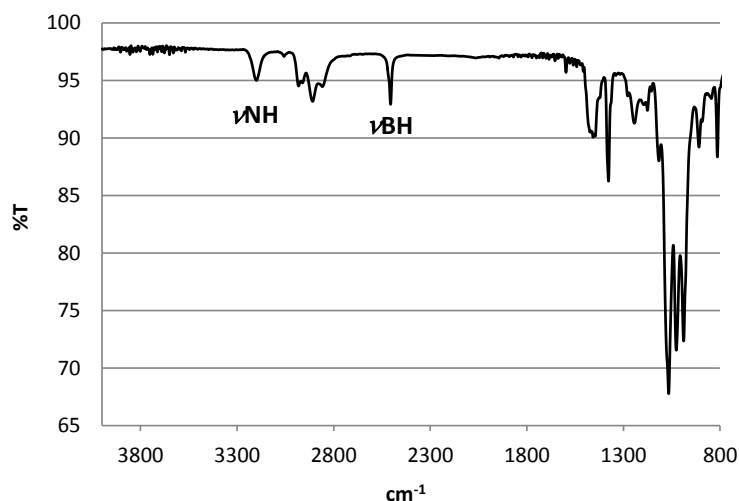


Figure 3-7-4. IR spectrum of **19**·THF (ATR)

三員環を構成する炭素の ^{13}C NMR シグナルを観察することは出来なかった。後に示す **19** の DFT 計算の結果を踏まえると、この三員環を構成するイミドイル炭素がホウ素から受ける四極子緩和の影響はあまり大きくないことが推測される。しかし、イミドイル炭素は窒素に隣接する核でもあり、このことが **19** のイミドイル炭素の NMR 感度を低下させている原因として考えられる。

三員環を構成するホウ素の NMR スペクトルは 46.3 ppm に観察された。これは **5** をはじめ、諏訪や Fehlner により合成された $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環を有する類似化合物が示す値よりも 14 ppm 程高磁場シフトして観察された (Table 2-3-4)。

[(CpRu*)₃($\mu\text{-H}$)₃{ $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(Ph)N(H)}$ }]][BF₄]** (**19**) の分子構造

19 と **18** を 84:16 の割合で含む混合物を THF に溶解させ、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ のストッカー中で静置させることにより得られた **19** の橙色結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。²⁴**19** の分子構造を Figure 3-7-5 に、主な結合長と結合角を Table 3-7-1 に示した。

²⁴ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program 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 $P\text{-}1(\#2)$ であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。錯体一分子に対して一分子の THF が結晶化溶媒として含まれていた。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

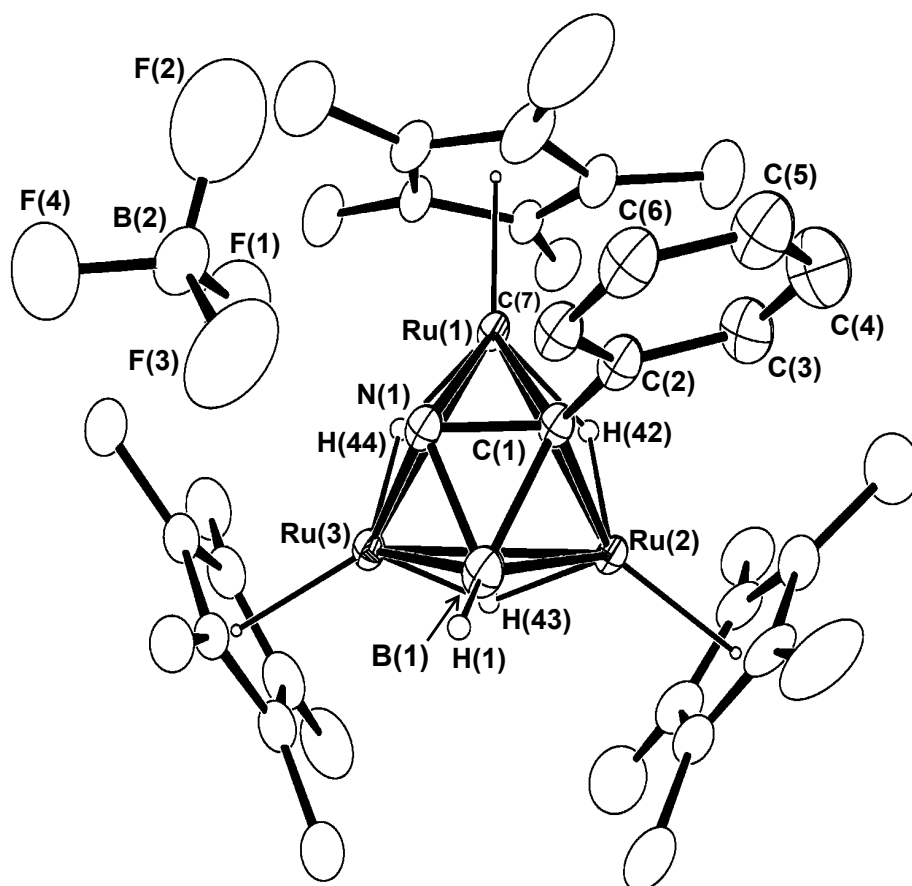


Figure 3-7-5. **19** の分子構造 (30% probability level)

Table 3-7-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **19**

Ru(1)–Ru(2)	2.8069(4)	Ru(2)–Ru(3)	2.8425(4)	Ru(3)–Ru(1)	2.7944(4)
Ru(1)–C(1)	2.117(4)	Ru(2)–C(1)	2.090(4)	Ru(1)–N(1)	2.119(3)
Ru(3)–N(1)	2.088(3)	Ru(2)–B(1)	2.140(5)	Ru(3)–B(1)	2.135(5)
C(1)–N(1)	1.479(5)	N(1)–B(1)	1.631(6)	B(1)–C(1)	1.719(6)
C(1)–C(2)	1.482(6)	Ru–μ-H (avg.)	1.728	N(1)–F(1)	2.8560(49)
B(1)–H(1)	1.1039(541)	B(2)–F(1)	1.408(7)	B(2)–F(2)	1.345(9)
B(2)–F(3)	1.348(8)	B(2)–F(4)	1.364(8)		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.289(10)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.722(10)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.989(10)
C(1)–N(1)–B(1)	66.9(3)	N(1)–B(1)–C(1)	52.3(2)	B(1)–C(1)–N(1)	60.8(3)

単結晶 X 線構造解析では窒素上の水素の位置を決定することは出来なかったが、N(1)–F(1) 間距離が 2.8560 Å と近く、またカウンターアニオンである BF₄⁻ 中の B(2)–F(1) 結合が他の三つに比べて 0.04-0.05 Å 程伸長していたことを考えると、**18** と同様に **19** で

も窒素上のプロトンと BF_4^- のフッ素の間には水素結合があることが示唆された。 $\mu_3-\eta^3\text{-BCN}$ 三員環は、短い C–N 結合 (1.479(5) Å) と、長い B–N 結合 (1.631(6) Å) および B–C 結合 (1.719(6) Å) により構成されることが明らかになった。炭素と窒素、ホウ素と窒素、ホウ素と炭素の共有結合半径の和がそれぞれ 1.46, 1.56, 1.60 Å であることを考慮すると、 $^{25}\text{C-N}$ 結合はほぼ単結合に相当しており、B–C、B–N 結合は共有結合半径の和より 0.1 Å 程度伸長した結合であることが明らかにされた。

第 2 章において **9** の $\mu_3-\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環にはアルキン配位子と架橋ポリレン配位子としての寄与があり、炭素–ホウ素結合は主にそれぞれの原子の p 軌道の相互作用により構成されることを示した。**19** の $\mu_3-\eta^3\text{-BCN}$ 三員環に関しても、結合の様式などを詳細に調査するために、DFT 計算による構造最適化 (B3PW91 level) を行った。

19 のカチオン部分に関して単結晶 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決定し、Gaussian 09 Program により構造最適化、振動計算および NBO 計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 3-7-6 に **19** のカチオン部分の最適化構造 **19'** を示し、Table 3-7-2 にその結合長、結合角と NBO 計算により得られた Wiberg Bond Index の値を示した。

²⁵ P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.

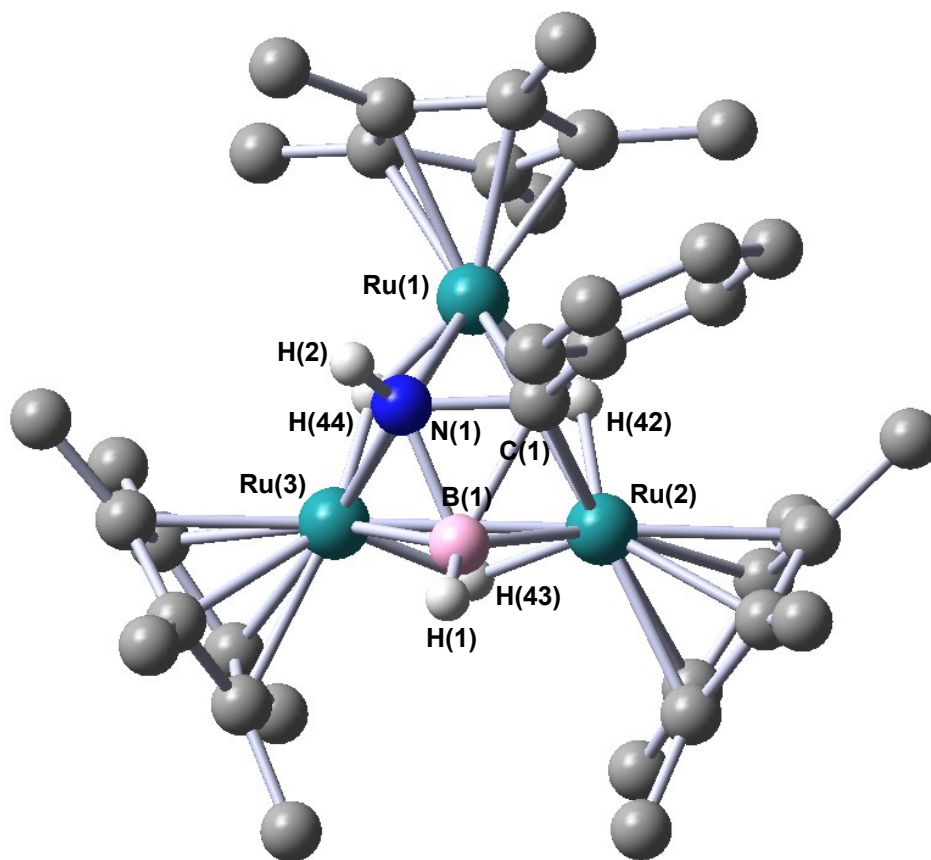


Figure 3-7-6. Optimized structure of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)N(H)C(Ph)}\}]^+$ (**19'**)
(B3PW91 / C, B, N, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

Table 3-7-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **19'**

Ru(1)–Ru(2)	2.83761	Ru(2)–Ru(3)	2.86941	Ru(3)–Ru(1)	2.82496
Ru(1)–C(1)	2.13178	Ru(2)–C(1)	2.07785	Ru(1)–N(1)	2.12422
Ru(3)–N(1)	2.11656	Ru(2)–B(1)	2.11453	Ru(3)–B(1)	2.12903
C(1)–N(1)	1.47572	N(1)–B(1)	1.61500	B(1)–C(1)	1.76066
C(1)–C(2)	1.48399	Ru(1)–H(42)	1.76815	Ru(2)–H(42)	1.76011
Ru(2)–H(43)	1.75620	Ru(3)–H(43)	1.75731	Ru(3)–H(44)	1.77225
Ru(1)–H(44)	1.76103	Ru– $\mu\text{-H}$ (avg.)	1.76	N(1)–H(2)	1.01977
B(1)–H(1)	1.19534				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.336	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.772	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.892
C(1)–N(1)–B(1)	69.285	N(1)–B(1)–C(1)	51.626	B(1)–C(1)–N(1)	59.089
Bond Order (Wiberg Bond Index from NBO analysis)					
C(1)–N(1)	0.9459	N(1)–B(1)	0.5393	B(1)–C(1)	0.4330

19 のカチオン部分の最適化構造は、単結晶 X 線構造解析で得られた 19 のカチオン部分の分子構造を概ねよく再現していた。NBO 計算により得られた Wiberg Bond Index の値は C(1)–N(1) 結合が 0.9459、N(1)–B(1) 結合が 0.5393、B(1)–C(1) 結合が 0.4330 であり、ホウ素–窒素間、ホウ素–炭素間が弱い結合から構成される三員環であることを表していた。

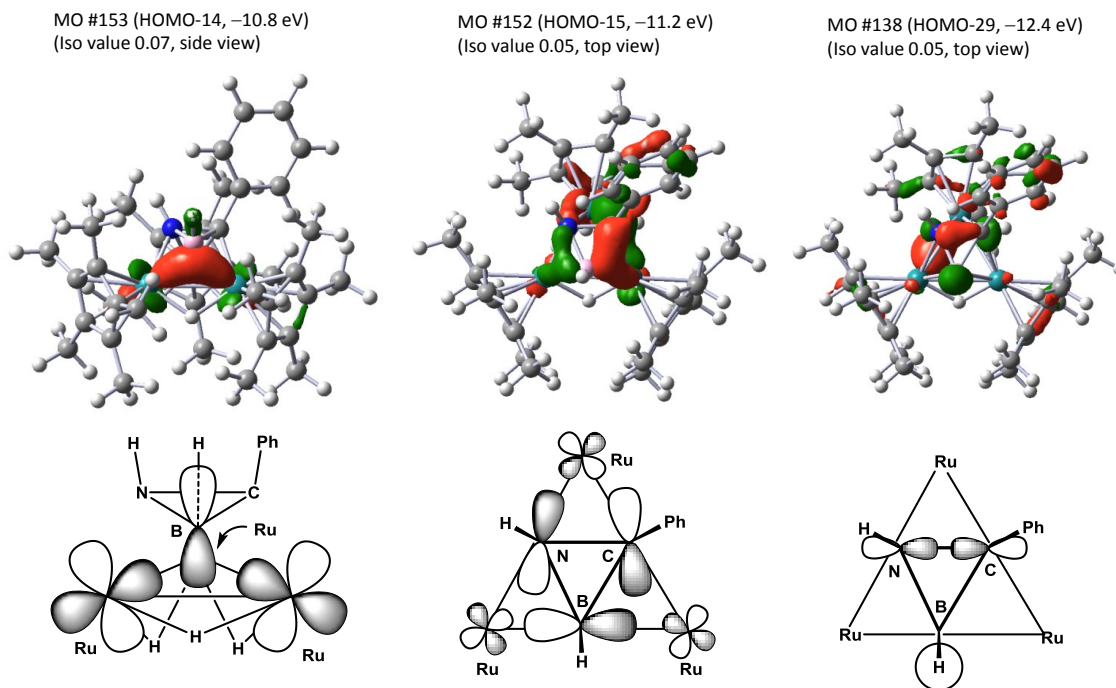


Figure 3-7-7. 19' の特徴的な分子軌道

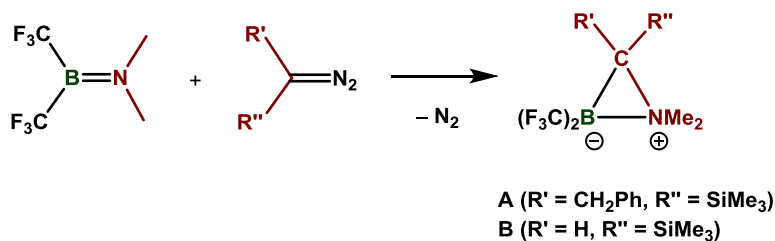
19' の特徴的な分子軌道の一部を Figure 3-7-7 に示す。MO#138 のようにイミドイル配位子の炭素と窒素間に σ 型の相互作用を持つ分子軌道が確認されたものの、9' の場合と同様、B–C 結合を構成する軌道は主にホウ素とイミドイル炭素あるいは窒素間の p 軌道の重なりによるものから成ると考えられる。MO#152 ではイミドイル炭素および窒素がホウ素の p 軌道と相互作用している様子が観察された。また、MO#153 はホウ素の p_z 軌道が二つのルテニウムの d 軌道と結合性の相互作用をする様子が見られた。これは 19' の三員環が 9 と同様に、イミドイル配位子と架橋ポリレンとしての寄与を有していることを示すものである。

BCN 三員環を有する化合物

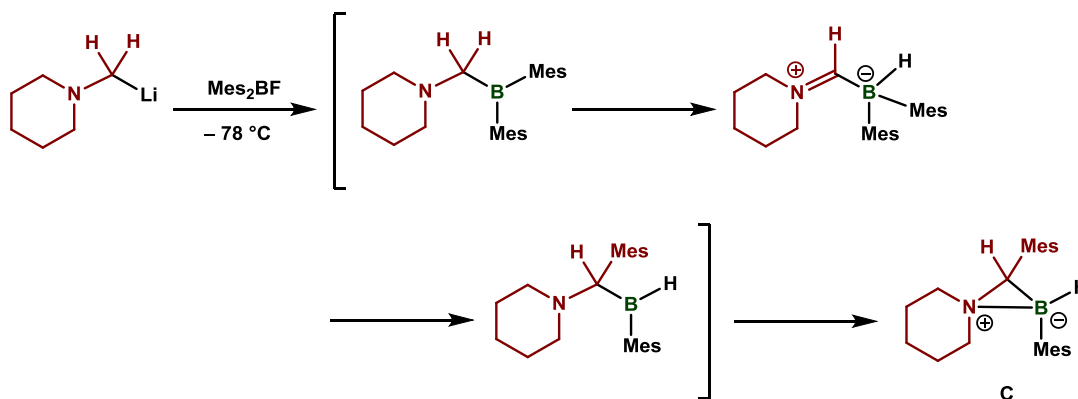
BCN 三員環を有する化合物は、いくつかの研究グループにより合成されてきた。方法としては主に以下に示すものが知られている。

- (1) 電子求引性置換基を持つアミノボラン R_2BNMe_2 ($R = CF_3, C_6F_5$) とジアゾメタンの反応

26



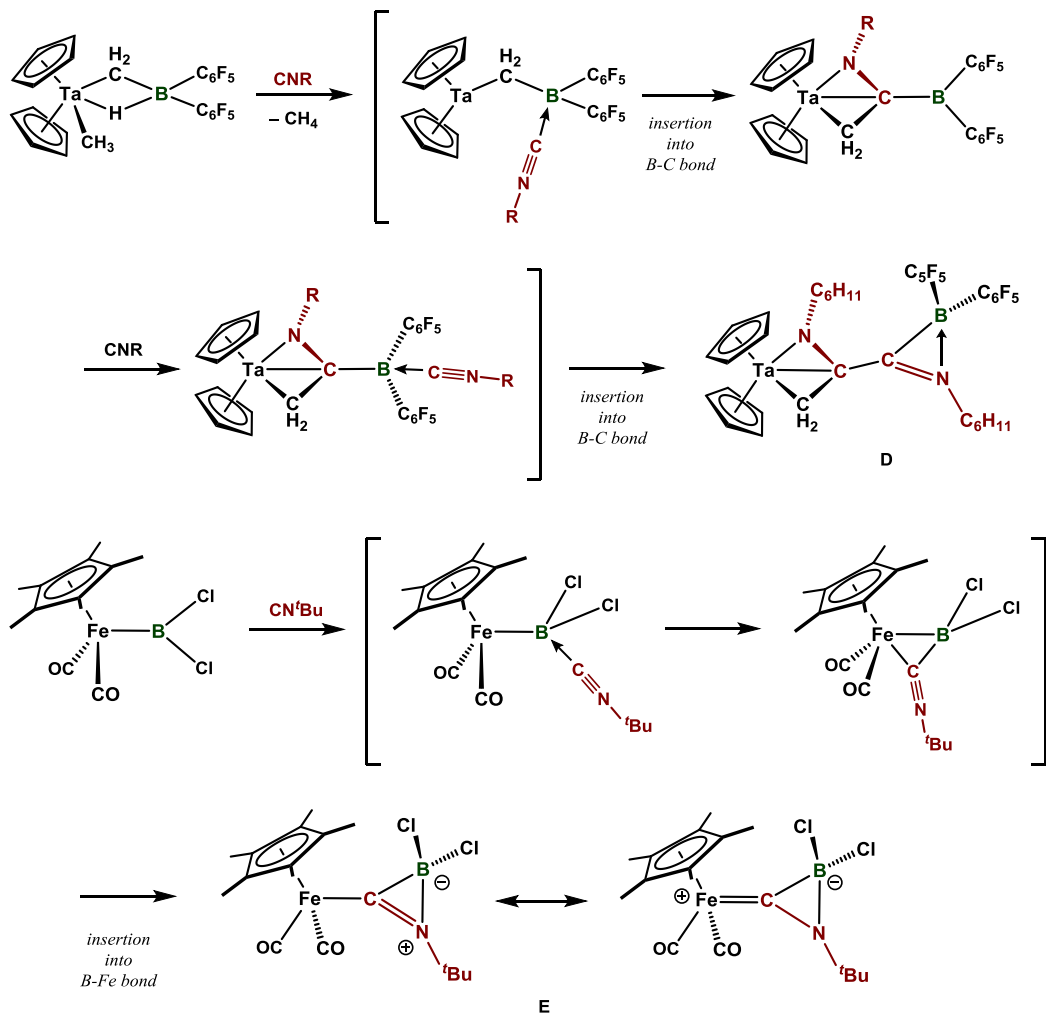
- (2) ハロボランを用いた脱塩反応による炭素-ホウ素結合の形成と、続く分子内での B-N 結合の形成による三員環の構築反応²⁷



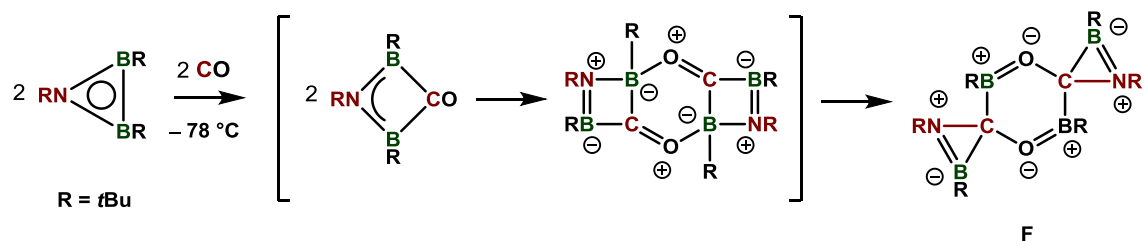
²⁶ (a) A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, T. Hagen, G. Pawelke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 384-385; (b) D. J. Brauer, H. Bürger, S. Buchheim-Spiegel, G. Pawelke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 255-261; (c) D. Winkelhaus, Y. V. Vishnevskiy, R. J. F. Berger, H.-G. Stammler, B. Neumann, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2086-2095.

²⁷ É, Dorkó, E. Varga, T. Gáti, T. Holczbauer, I. Pápai, H. Mehdi, T. Soós, *Synlett* **2014**, *25*, 1525-1528.

(3) ホウ素へのイソシアニドの求核攻撃と、それに続く B-C あるいは B-M 結合への挿入反応²⁸



(4) tri-*tert*-butylazadiboriridine (B₂N^tBu₃) と一酸化炭素の低温での反応²⁹



²⁸ (a) K. S. Cook, W. E. Piers, P. G. Hayes, M. Parvez, *Organometallics* **2002**, *21*, 2422-2425; (b) H. Braunschweig, W. C. Ewing, K. Ferkinghoff, A. Hermann, T. Kramer, R. Shang, E. Siedler, C. Werner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13032-13035.

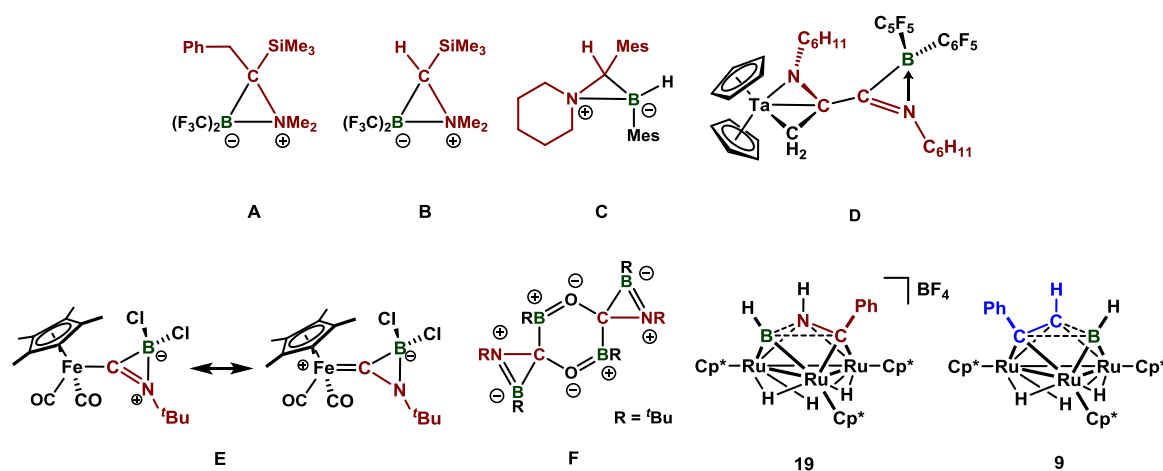
²⁹ P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 900-902.

これらの化合物が持つ BCN 三員環の結合長と NMR スペクトルを Table 3-6-3 にまとめ、それらの特徴から化合物 **A-F**, **18** を **I-IV** の四つに分類した。**18** と比較するために **9** のデータについても併せて示した。

 Table 3-7-3. BNC 三員環の結合長とその ^{13}C , ^{11}B NMR スペクトル

complex	結合長 (Å)			δ_{B} (ppm)	δ_{C} (ppm)	Ref.	
	B-C	B-N	C-N				
I	A	1.595	1.560	1.567	-14.2	not assigned	26(a)
	B	1.574	1.567	1.525	-15.3	not assigned	26(c)
	C	1.586	1.617	1.528	-8.1	not assigned	27
II	D	1.579	1.542	1.292	-16.6	not reported	28(a)
	E	1.579	1.484	1.294	-6.3	221.7 (s)	28(b)
III	F	1.551	1.329	1.459	28.4 or 48.1	not observed	29
IV	18	1.719	1.631	1.479	46.3	not observed	This work
	9	1.664, 1.672 (B-C); 1.500 (C-C) ^[a]			59.1	142.2 (d), 155.8 (s)	This work

[a] DFT 計算により得られた **9** 最適化構造 (**9'**) の $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環の結合長を示した。



化合物 **A-E** は四配位のホウ素を有するため、これらの化合物の ^{11}B NMR シグナルは負の領域に現れる。化合物 **F** は三配位のホウ素を含む化合物であり、正確な帰属は行われていないものの、その ^{11}B NMR シグナルは $\delta 28.4$ ppm および $\delta 48.1$ ppm に観察される。

I に属する化合物 **A-C** の BCN 三員環は各辺の結合長が 0.1 Å 以内に収まっており、正三角形に近い形状を有している。また、窒素上に二つの置換基を有する化合物である。

II に属する化合物 **D**, **E** では窒素上の置換基数が一つであり、炭素-窒素が多重結合性を帯びているため、それらの持つ BCN 三員環は C-N 結合が極端に短い構造へと変化している。**E** では二つの共鳴の寄与が考えられるが、三員環の C-N 結合長は、単結合とは

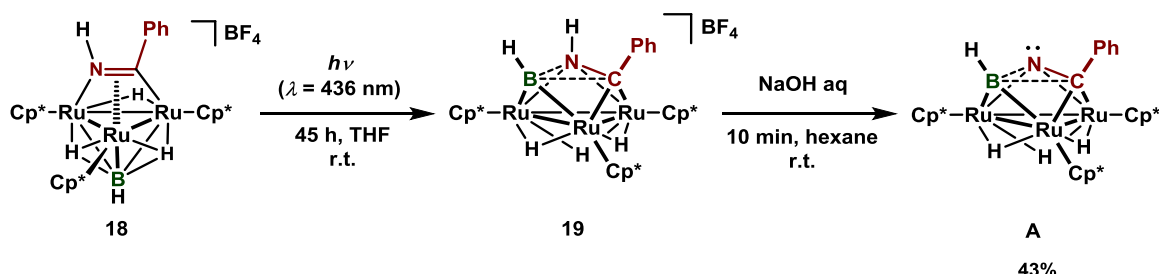
到底考えられない二重結合のオーダー (1.294 Å) であり、NBO 計算で得られた Wiberg Bond Index の値 (1.64) も C-N 結合間に多重結合性があることを示唆しているため、著者らは C-N 間に二重結合を持つ共鳴の寄与が支配的であると結論付けている。

化合物 **F** は三員環の各結合のうち B-N 結合が最も短い BCN 三員環を持ち、これまで述べたいずれの化合物とも異なる特徴を有している。

IV に属する化合物は $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCX}$ (X = N or C) 三員環を三核反応場上に有する。これらの ^{11}B NMR シグナルは正の化学シフト領域に現れ、三重架橋ポリレン配位子 ($\mu_3\text{-BH}$) と比べると、やや高磁場シフトして観察されるのが特徴である。**9** も含め、これまでに報告されている $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環のホウ素のシグナルは $\delta 60$ ppm 付近に観察される。一方で、**18** の三員環の場合にはそれよりも高磁場シフトした $\delta 46.3$ ppm に観察された。**IV** に属する三員環の結合長としては、ホウ素が関与しない C-X (X = N or C) 結合が最も短い値を示すが、そのオーダーは二重結合というよりむしろ単結合に近く、その点で **II** に属する化合物とは大きく異なっていた。これは、おそらく二つの金属中心からの逆供与により、イミドイル配位子の C=N 結合がより伸長したことによるものであると考えられる。さらに、ホウ素が関与した三員環の二辺の結合長も **III** に属する化合物と比較して大きく伸長した値を示した。これは **9** あるいは **19** の B-X (X = C or N) 結合が各原子の p 軌道の混成により構成されることによるためであると考えられる。**IV** に属する三員環のホウ素には架橋ポリレンとしての寄与があり、アルキンあるいはイミドイル配位子と架橋ポリレンから構成される特徴的な三員環を有する化合物であるといえる。

19 の脱プロトン化反応

カチオン性錯体である **19** に対して NaOH 水溶液を作用させたところ、窒素上のプロトンが引き抜かれた $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(Ph)N}\}(\mu\text{-H})_3$ (**A**) と考えられる新規中性錯体が得られることを明らかにした。**A** については ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR と赤外吸収スペクトルの測定および元素分析を行うことで同定した。**A** の収率は **18** を基準として算出すると 43% であった。



Scheme 3-7-1. 19 の脱プロトン化反応

^1H NMR では ヒドリド配位子のシグナルが、 $\delta -23.37$ (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz), $\delta -20.08$ (dd,

$J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4 \text{ Hz}$, $\delta -17.73 \text{ (dd, } J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4 \text{ Hz)}$ に観察された。これはこれまでに述べた **9** や **19** のヒドリド配位子と類似するものであり、三核錯体上に $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCN}$ 三員環が形成されていることを強く示唆している。

また、赤外吸収スペクトルでは 2456 cm^{-1} に B-H 伸縮振動に帰属される強い吸収が観察された。

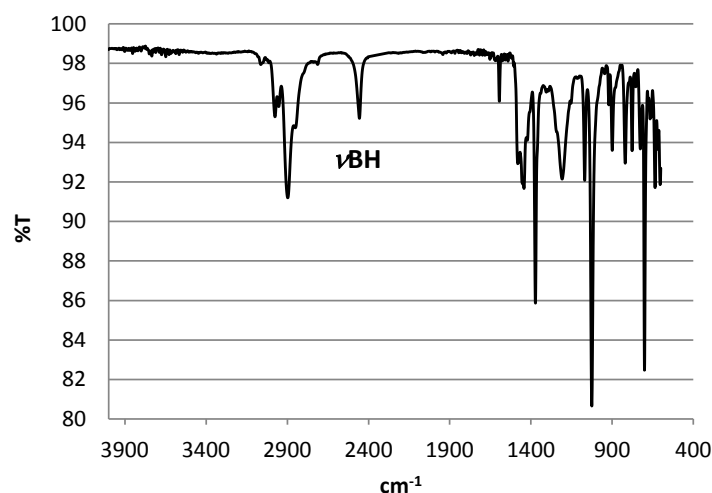
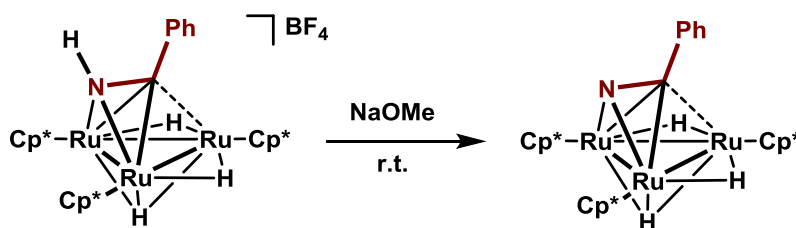


Figure 3-7-8. IR spectrum of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(Ph)N}\}(\mu\text{-H})_3$ (**A**) (ATR)

川島はカチオン性イミドイル錯体とナトリウムメトキシドとの反応により、窒素上の水素が引き抜かれ、中性イミドイル錯体が生成することを見出している (Scheme 3-7-2)^{4(b)}。Scheme 3-7-1 に示した反応は、塩基との反応によりヒドリドではなくイミドイル配位子の窒素上の水素がプロトンとして引き抜かれた中性錯体が得られる反応という点で Scheme 3-7-2 に示した反応と類似している。

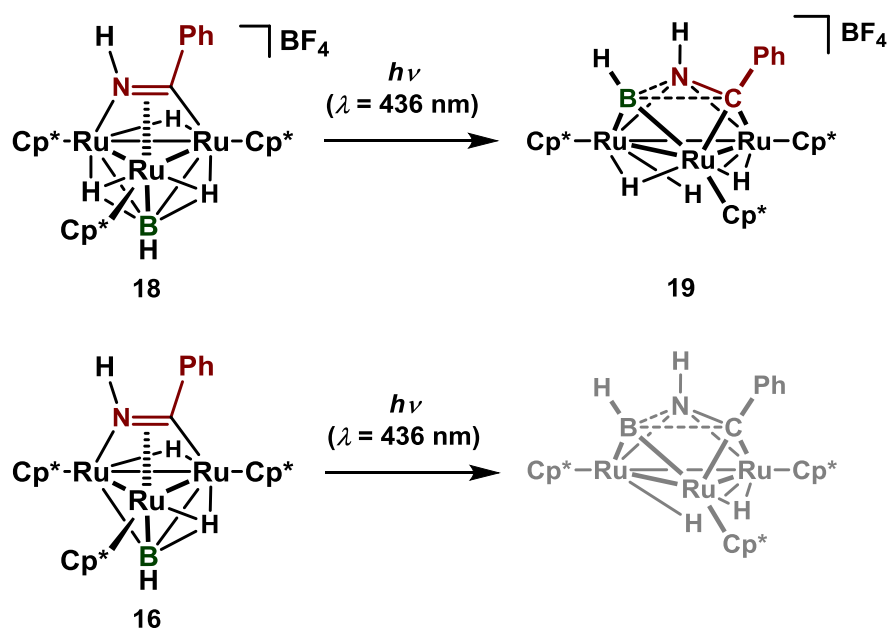


Scheme 3-7-2. $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ の脱プロトン化反応

第 8 節 三核反応場の上での三員環の形成機構に関する考察

16 および 18 の光反応

16 と 18 は同じイミドイル錯体であるが大きく異なる光反応挙動を示すことを明らかにした。カチオン性イミドイル錯体 18 に対する 436 nm の波長の光照射ではクラスター上に $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCN}$ 三員環が形成されたのに対し、中性イミドイル錯体 16 に対する光照射では 16 の転化率は低く、三員環の構築反応は起こらなかった。



Scheme 3-8-1. 18 および 16 に対する 436 nm の波長の光照射

三核錯体上での三員環形成反応の反応機構について明らかにするために、錯体 16 および 18 の TD-DFT 計算による UV-vis スペクトルの帰属を試みた。密度汎関数には ωB97XD を用い、基底関数には Ru:SDD; C, H, B, N: 6-31G(d) を採用した。18 に関してはそのカチオン部分のみについて計算を行った。

Table 3-8-1. The TD-DFT lowest excitation energies (nm), oscillator strengths (f), transitions, and weights of **16** and **18**

Complex	Wave length (nm)	Oscillator strength (f)	Transitions	Weight
16	439.86	0.0270	HOMO-5 -> LUMO+3	0.03
			HOMO-3 -> LUMO+3	0.08
			HOMO-2 -> LUMO+3	0.09
			HOMO -> LUMO+2	0.02
			HOMO -> LUMO+3	0.47
			HOMO -> LUMO+4	0.04
18	431.54	0.0104	HOMO-7 -> LUMO	0.08
			HOMO-7 -> LUMO+3	0.04
			HOMO-3 -> LUMO	0.04
			HOMO-2 -> LUMO	0.07
			HOMO-1 -> LUMO	0.17
			HOMO-1 -> LUMO+1	0.03
			HOMO-1 -> LUMO+3	0.02
			HOMO -> LUMO	0.28

HOMO-7 (MO#161); HOMO-5 (MO#163); HOMO-3 (MO#165); HOMO-2 (MO#166); HOMO-1 (MO#167); HOMO (MO#168); LUMO (MO#169); LUMO+1 (MO#170); LUMO+2 (MO#171); LUMO+3 (MO#172); LUMO+4 (MO#173).

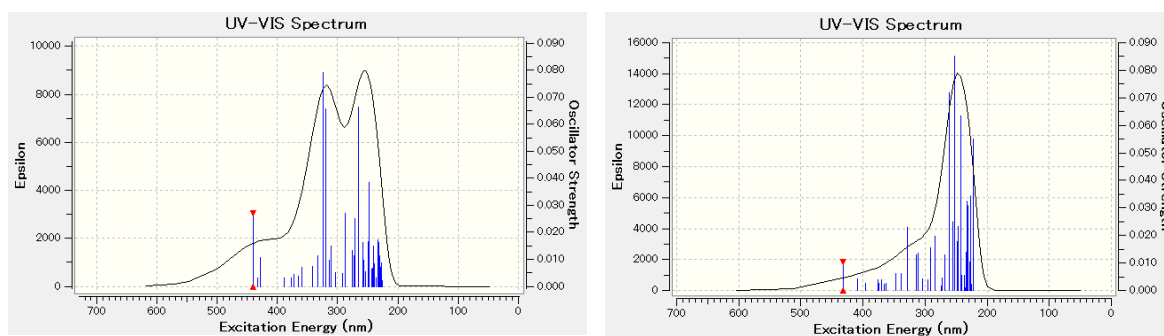


Figure 3-8-2. TD-DFT 計算による **16** および **18** の UV-vis スペクトルのシミュレーション (左: **16**; 右: **18**)

Figure 3-8-3 には **16** および **18** の UV-vis スペクトルを再掲した。計算により得られたスペクトルは実際にそれぞれの錯体が示す UV-vis スペクトルを概ねよく再現していた。

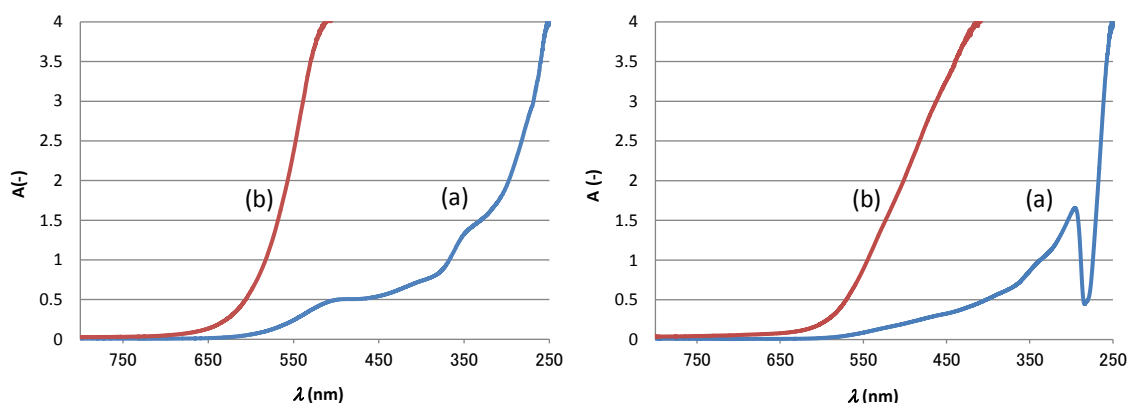


Figure 3-8-3. **16** (左) および **18** (右) の THF 中、室温での UV-vis スペクトル (再掲)
16: (a) 1.34×10^{-4} M and (b) 1.34×10^{-3} ; **18**: (a) 1.15×10^{-4} M and (b) 1.75×10^{-3} M.

16 の 439.86 nm の波長での励起では主に HOMO (MO#168) から LUMO+3 (MO#172) への遷移が支配的であることがわかった。これら分子軌道とその概略図を Figure 3-8-4 に示した。また、他の遷移に関しても LUMO+3 (MO#172) への遷移に帰属されるものが大部分であることが示された。LUMO+3 (MO#172) ではポリレン配位子の p 軌道が二つのルテニウムの d 軌道と結合性の軌道相互作用を持っている。このため **16** に対する 436 nm の波長の光照射により、ポリレン配位子が三重架橋から二重架橋へと配位様式を変える挙動を示す可能性が高いことが示唆された。

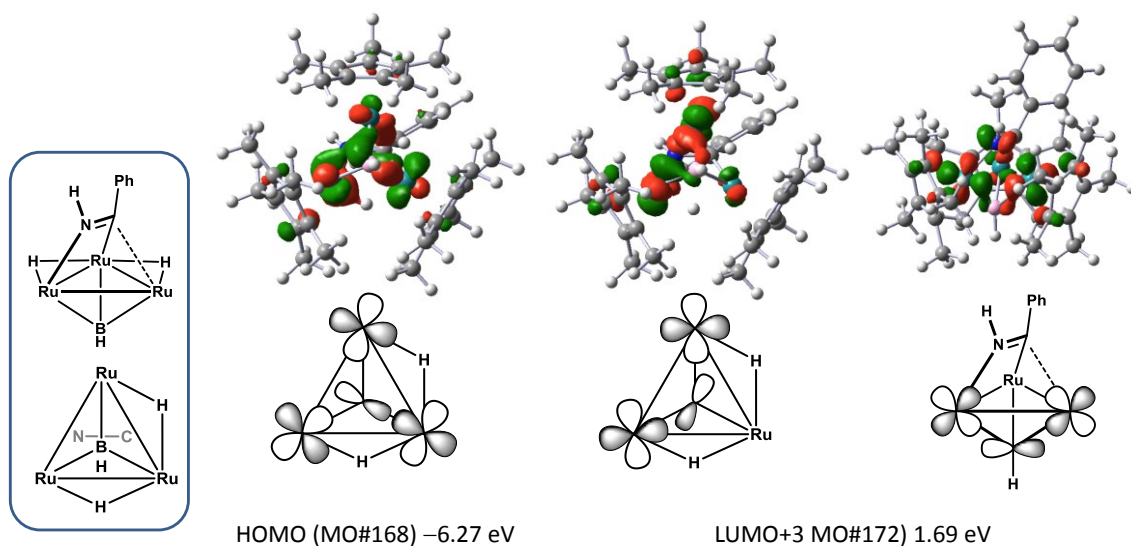


Figure 3-8-4. **16** の HOMO および LUMO+3 の分子軌道とその概略図 (Isovalue: 0.05)

一方、**18** の 431.54 nm の波長での励起では主に HOMO-1 (MO#167) と HOMO (MO#168) から LUMO (MO#169) への励起が支配的であることがわかった。これら電子遷移に関与する分子軌道とその概略図を Figure 3-8-5 に示した。

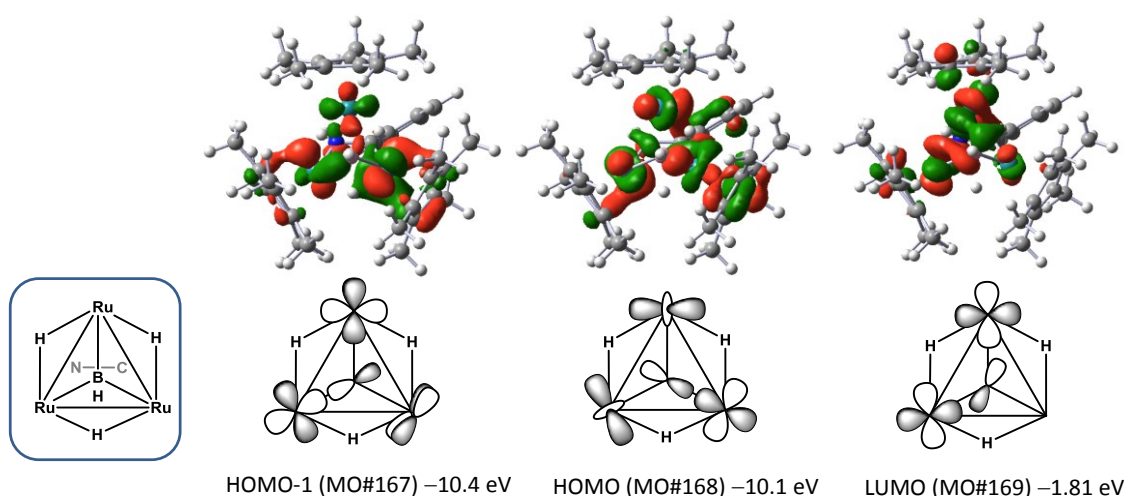


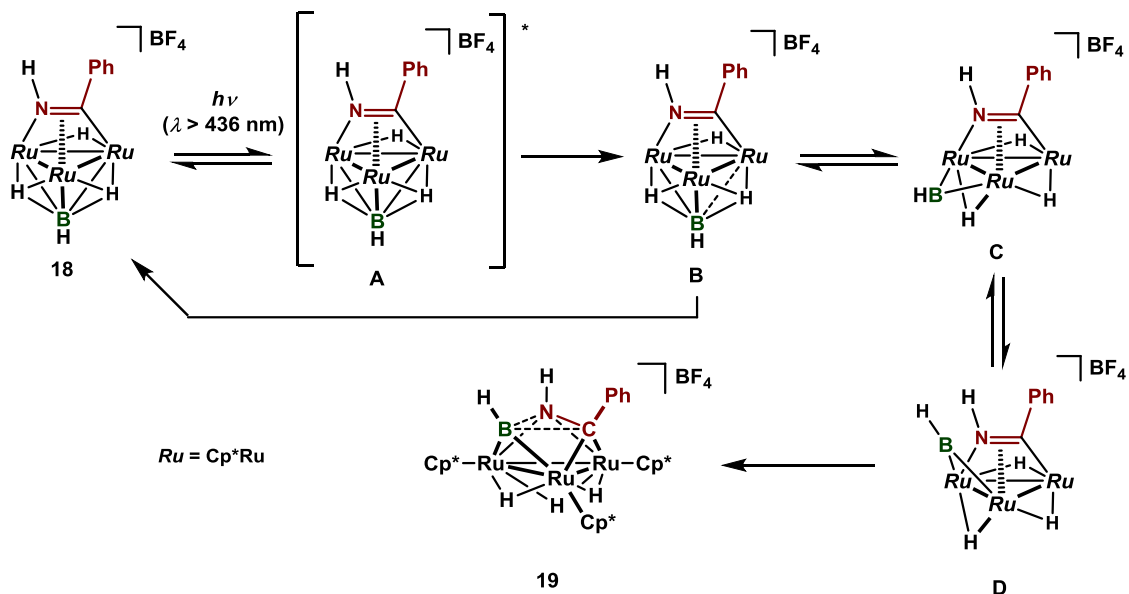
Figure 3-8-5. **18** の HOMO-1, HOMO および LUMO の分子軌道とその概略図
(Isovalue: 0.04)

18 の場合にも **16** と同様、電子遷移が起きた先の軌道でポリレン配位子のホウ素の p 軌道と二つのルテニウムの d 軌道間に結合性の軌道相互作用が見られることがわかった。TD-DFT 計算で得られた結果に関してこれ以上の詳細な解析を行うことは困難であったが、**16** および **18** に 436 nm の波長の光照射をした際にはそれらが持つ三重架橋ポリレン配位子が二重架橋ポリレン配位子へとその結合様式を変化させる可能性が高いことが示唆された。

しかし、実際には **16** と **18** では大きく異なる光反応挙動を示すことが観察されている。この差が生じる原因としては現時点では次の二点が考えられる。

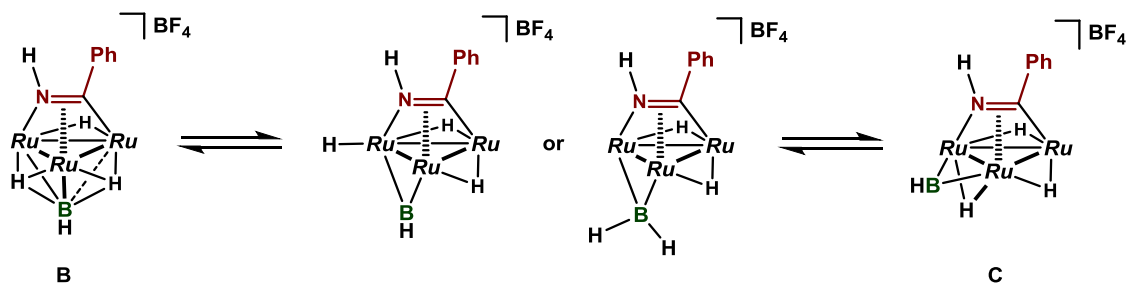
<<イミドイル配位子の動的挙動>>

18 に対する光照射で速やかに **19** が生成する要因の一つには **18** ではイミドイル配位子が三核錯体上で柔軟に配位様式を変えられることが挙げられる。室温で測定した Cp* 基の ^1H NMR シグナルを見れば明らかなように、**16** のイミドイル配位子はルテニウムと強固な結合を形成しているのに対し、**18** のイミドイル配位子は *fluxional* な性質を有する。**18** では光照射によりポリレン配位子が架橋の配位様式をとった際にイミドイル配位子の p 軌道がポリレンの空の p 軌道と相互作用できる向きに配位様式を変えやすいことで三員環が形成されたと考えられる (**D** から **19** が生成する過程)。



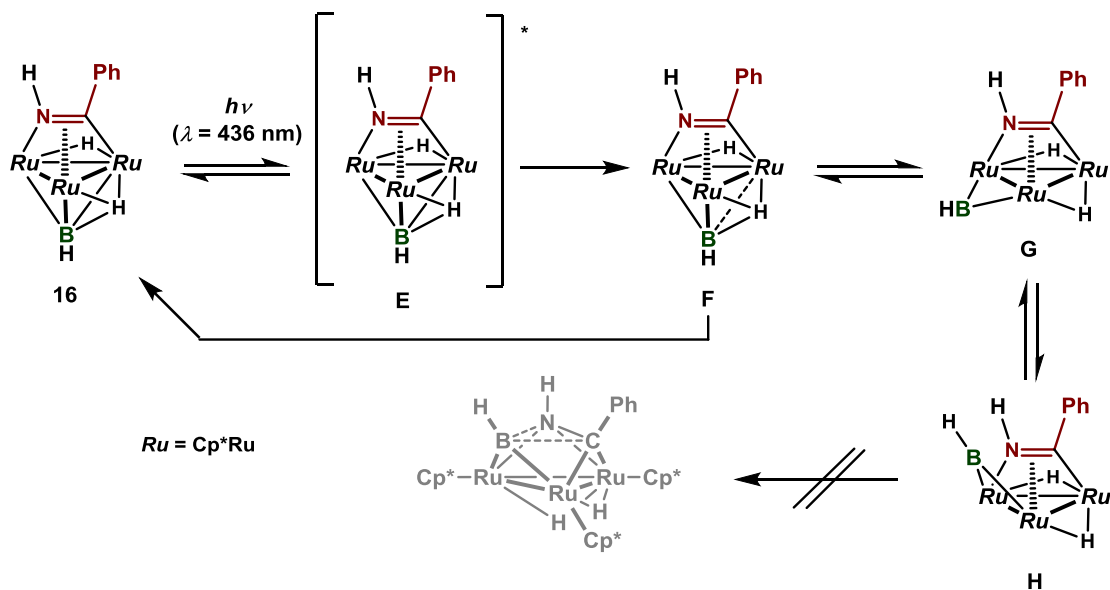
Scheme 3-8-2. **18** の光照射下における推定反応挙動

この機構では **B** の μ_3 -BH が μ_2 -BH へと配位様式を変えて **C** の状態へと変化する際に μ -H 配位子との間で位置の交換が起こる必要がある。この交換過程は末端ヒドリド錯体を経由する機構と架橋ボリル錯体の生成を経て進行する機構を経て進行することが考えられる。



Scheme 3-8-3. **B** から **C** が生成する機構の提案

これに対して **16** の場合にはイミドイル配位子は三核反応場と強固に結合しているため配位様式を容易に変えられず、錯体上で三員環の構築が起こらなかったと考えられる。



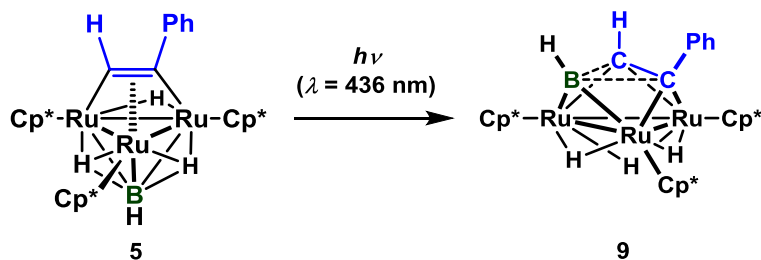
Scheme 3-8-4. 16 の光照射下における推定反応挙動

<< μ -H 配位子と μ -BH 配位子の立体反発>>

Scheme 3-8-2 に示した **C** は μ -BH 配位子と μ -H 配位子の立体反発があるために速やかに **D** へと変換されると考えられる。これに対し Scheme 3-8-4 に示した **G** では μ -BH 配位子が架橋した Ru-Ru 結合に μ -H 配位子を持たないため、ヒドリド配位子との間の立体反発による μ -BH 配位子のフリップが起こりにくいことが推測される。このため **G** と **H** の間の平衡が大きく **G** 側に偏っていると考えられ、これにより **16** では **18** と異なり三核錯体上での三員環構築が起こらなかったと考えられる。

5 の光反応

5 に対する 436 nm の波長の光照射でも **18** と同様に、三核錯体上での三員環の構築反応が報告されている。**5** についても TD-DFT 計算による UV-vis スペクトルの帰属を試みた。密度汎関数には ω B97XD を用い、基底関数には Ru:SDD; C, H, B: 6-31G(d) を採用した。



Scheme 3-8-5. 5 に対する 436 nm の波長の光照射

Table 3-8-2. The TD-DFT lowest excitation energies (nm), oscillator strengths (f), transitions, and weights of **5**

Complex	Wave length (nm)	Oscillator strength (f)	Transitions	Weight
5	427.88	0.0103	HOMO-9 -> LUMO+4	0.02
			HOMO-7 -> LUMO+4	0.04
			HOMO-5 -> LUMO+4	0.05
			HOMO-3 -> LUMO+2	0.04
			HOMO-3 -> LUMO+6	0.02
			HOMO-2 -> LUMO+2	0.03
			HOMO-2 -> LUMO+4	0.14
			HOMO-1 -> LUMO+2	0.10
			HOMO-1 -> LUMO+4	0.08
			HOMO-1 -> LUMO+5	0.06
			HOMO-1 -> LUMO+6	0.03
HOMO -> LUMO+4	0.08			

HOMO-9 (MO#159); HOMO-7 (MO#161); HOMO-5 (MO#163); HOMO-3 (MO#165); HOMO-2 (MO#166); HOMO-1 (MO#167); HOMO (MO#168); LUMO+2 (MO#171); LUMO+4 (MO#173); LUMO+5 (MO#174); LUMO+6 (MO#175).

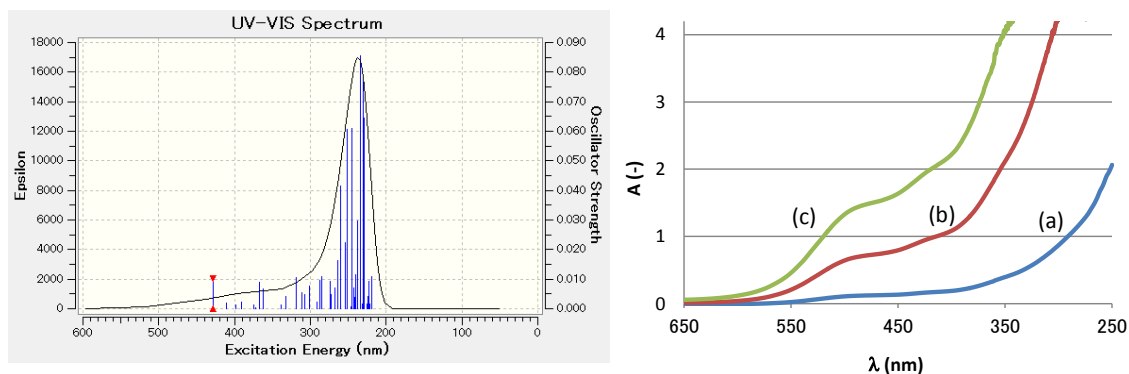


Figure 3-8-6. TD-DFT 計算による **5** の UV-vis スペクトルのシミュレーション (左) と **5** の THF 中、室温で測定した UV-vis スペクトル (再掲, (a) 3.63×10^{-5} M, (b) 1.82×10^{-4} M and (c) 3.63×10^{-4} M)

Figure 3-8-6 には **5** の UV-vis スペクトルも併せて示した。計算により得られたスペクトルは実際にそれぞれの錯体が示す UV-vis スペクトルを概ねよく再現していた。

5 の場合には様々な軌道間の電子遷移が関与しており、**16** や **18** の場合よりも得られた結果は複雑であったが、ポリレン配位子のホウ素の p 軌道が二つのルテニウムの d 軌道

と結合性の相互作用を持つ LUMO+2 (MO#171) および LUMO+4 (MO#173) への電子遷移が関与しているものが存在することが確認された。

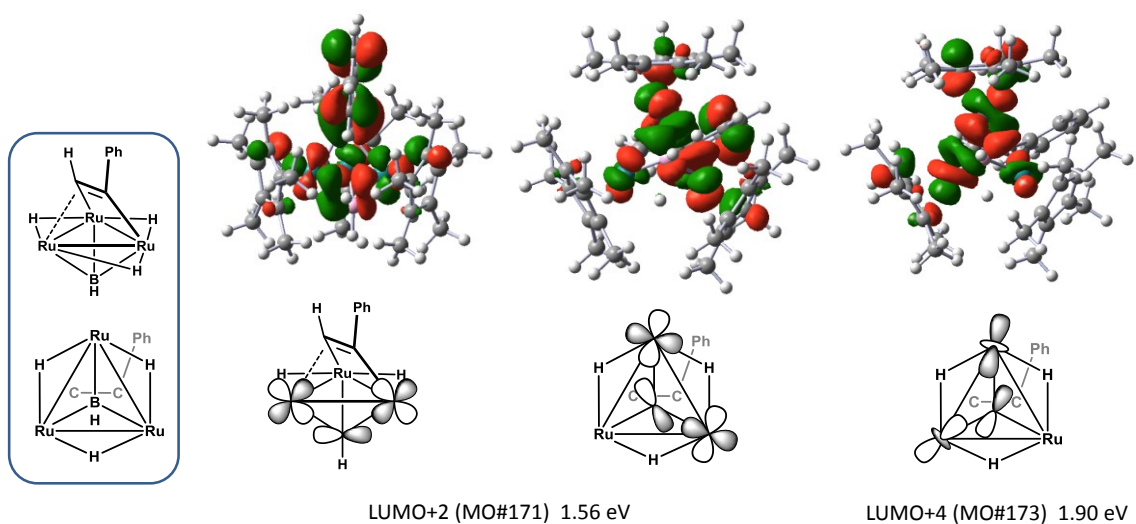
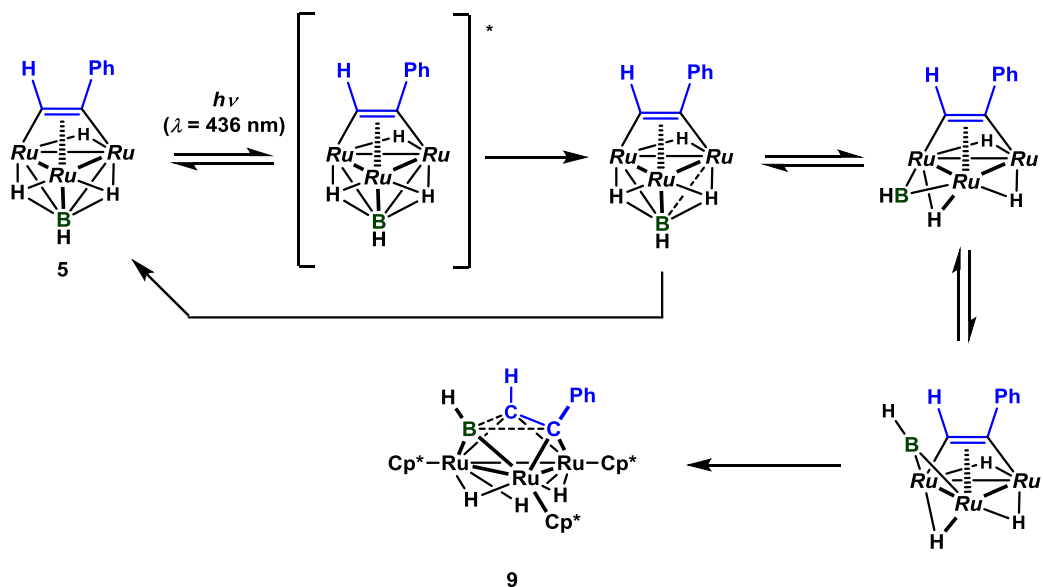


Figure 3-8-7.5 の LUMO+2 および LUMO+4 の分子軌道とその概略図 (Isovalue: 0.03)

5 は **18** と同じくトリヒドリド錯体であり、また、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは **5** の三つの Cp* 基は室温でも融合し、幅広なシグナルとして与えられることから明らかなように、**5** のアルキン配位子も三核錯体上で **18** と同様、*fluxional* な性質を有する。^{16(c)}これらは **18** と同様に **5** でも 436 nm の波長の光照射を受けることで二重架橋ポリレン錯体が生成することを鍵として、三員環の形成反応が開始される可能性が高いことを示唆している。



Scheme 3-8-6. **5** の光照射下における推定反応挙動

第 4 章

ボリレン配位子上の置換基が
クラスターの性質に及ぼす影響

第 4 章 ポリレン配位子上の置換基がクラスターの性質に及ぼす影響

第 1 節 諸言

一重項状態が最安定なポリレン分子の性質を反映し、¹ポリレン配位子は遷移金属に対して L 型配位子として電子供与を行うと考えられる。同時に、金属からホウ素上の空の p 軌道への逆供与を受けることにより、末端ポリレン錯体の金属-ホウ素結合は多重結合性を帯びる。しかし、この際、ポリレン配位子の σ 供与に比べて金属からの逆供与は弱いため、M-B 結合は分極し ($L_nM^{\delta-}-B^{\delta+}$)、この性質がポリレン錯体を不安定なものとしている。² そのため単核ポリレン錯体を安定化するためには、アミノ基のようにホウ素に対して π 電子を供与することで電子的な安定化を図ることが出来る置換基か、ポリレン配位子に対する求核試薬の攻撃を防ぐためにメシチル基のように立体的に非常に嵩高い置換基を導入する必要がある。

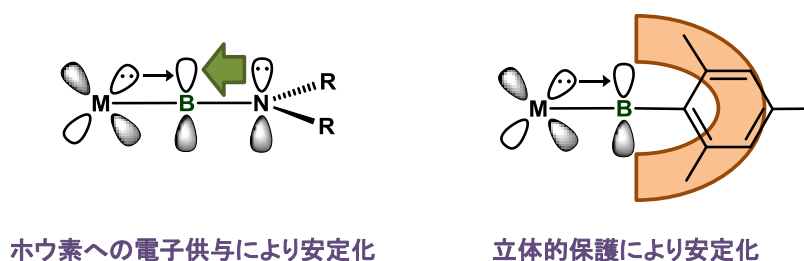


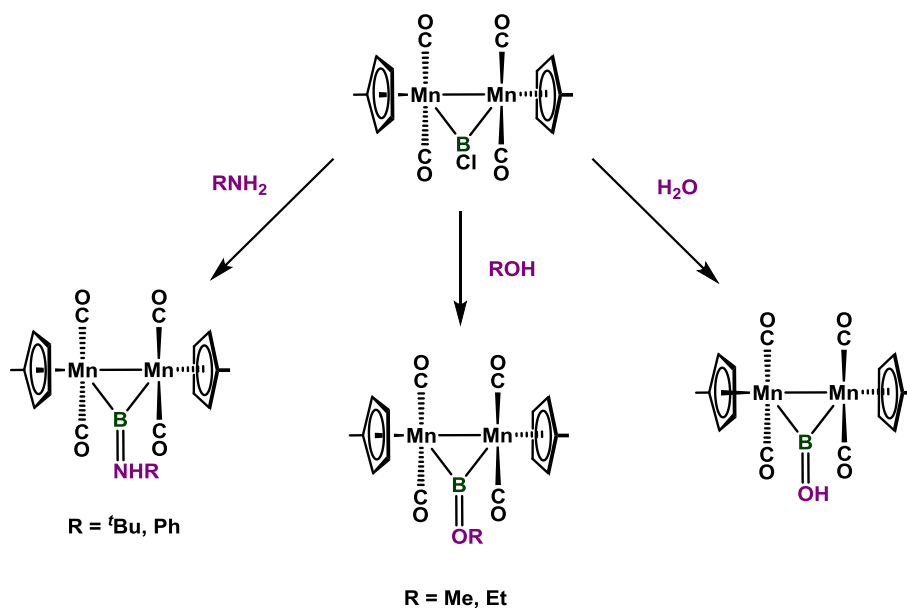
Figure 4-1-1. 単核ポリレン錯体を安定化する二つの方法

一方、架橋ポリレン配位子では複数の金属中心からの逆供与による安定化を受けることで、Figure 4-1-1 に示した二つの特徴を持たない置換基を有するポリレン錯体も合成されている。さらに、一部の錯体については単核錯体では観察されていないホウ素上の置換基の変換反応が起こることも見出されている。Braunschweig らにより合成された架橋クロロポリレン配位子を有する二核マンガン錯体は Scheme 4-1-1 に示すようにアミンやアルコール、水と反応することでホウ素上での置換反応が進行し、これにより様々な置換ポリレン錯体を与える。³ しかし、単核ポリレン錯体の研究も含め、これまで行われてきたポリレン錯体に関する研究はポリレン錯体の合成を目的とするものが大半であり、ポリレン配位子上の置換基が反応性に与える影響について評価することは積極的に行われていない。

¹ M. Krasowska, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17094-17103.

² K. K. Pandey, D. G. Musaev, *Organometallics* **2010**, *29*, 142-148.

³ (a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 825-826; (b) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295-1298; (c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465-468.



Scheme 4-1-1. 架橋ポリレン配位子上の置換基の変換

本研究の調査対象である **4** は立体的にも電子的にもポリレンを安定化する効果を持たない水素を置換基とするポリレン配位子を持つ三核錯体である。このように置換基による安定化効果が極めて低いポリレン錯体が合成できるのは、ポリレン配位子が三つのルテニウム金属中心からの逆供与を効率的に受けるからに他ならない。事実、二核以下の遷移金属錯体で、水素を置換基とするポリレン配位子 ($:\text{BH}$) を持つ錯体は全く合成されていない。

4 のポリレン配位子が形式的にどのような結合様式で三つのルテニウムと結合を形成しているかについて明らかにすることは難しいが、ポリレンは一重項状態が最安定な分子であることを考慮すると、極限構造では一つの金属に対して L 型配位子として作用し、残り二つのルテニウムからの逆供与により安定化されていると考えられる。従って、形式的に三重架橋ポリレン配位子は LZ_2 型配位子と捉えることが出来る。

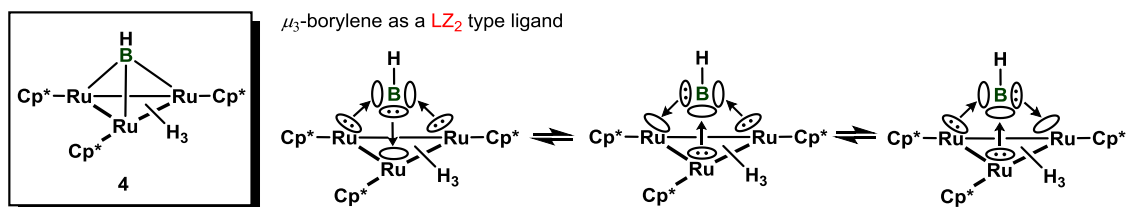
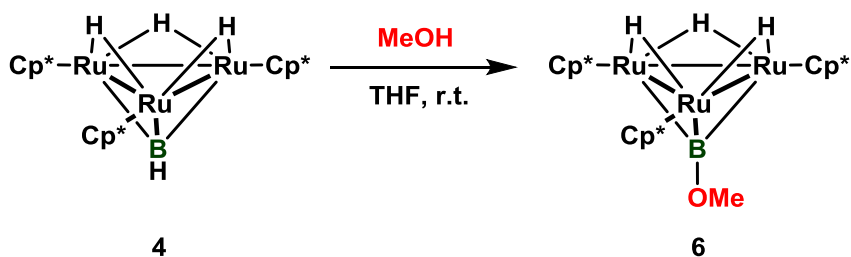


Figure 4-1-2. **4** の三重架橋ポリレン配位子の結合様式の解釈

ポリレン配位子の Z 型配位子としての性質はポリレン配位子のホウ素のルイス酸としての性質と密接に関係すると考えられる。従って、ホウ素上に π 電子を供与し得る置換基

を導入することにより、ホウ素のルイス酸としての性質は大きく低下すると推測される。

所属研究室の多田は **4** とメタノールの反応を行うことで、**4** のホウ素上での置換反応が進行し、メトキシ基が導入された **6** が得られることを報告した。 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**), **4** および **6** についてサイクリックボルタモグラム (CV) の測定やピリジンとの反応性を検証することにより、ホウ素上の置換基がポリレン錯体の性質に及ぼす影響と三重架橋ポリレン配位子の役割について調査した。



Scheme 4-1-2. **4** とメタノールとの反応によるホウ素上の配位子置換反応

第 2 節 CV 測定による三重架橋ポリレン錯体の電子状態の評価

(Cp*Ru)₃(μ₃-H)₂(μ-H)₃ (**3**), (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**), (Cp*Ru)₃(μ₃-BOMe)(μ-H)₃ (**6**) のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行うことで、三核ルテニウム反応場に三重架橋ポリレン配位子が導入されたことによる効果と、ポリレン配位子のホウ素上の置換基が三核錯体反応場の電子状態に与える影響を評価した。⁴それぞれの錯体の CV 測定結果を Table 4-2-1, Figure 4-2-1, Figure 4-2-2 および Figure 4-2-3 に示した。

Table 4-2-1. **3**, **4**, **6** の酸化還元電位

complex	resting potential [V]	scan rate [mV/s]	wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_p [mV]	$ i_{pa} / i_{pc} $	reversibility
3	-1.16	50		-673	-788	-731	107	0.98	
		100	1 st	-676	-800	-738	124	0.98	quasi-reversible
		200	(0/+1)	-671	-818	-745	147	0.93	reversible
		400		-660	-841	-751	181	0.91	
		50	2 nd	-232	-	-	-	-	irreversible
4	-1.12	50		-2511	-2671	-2591	160	0.62	
		100	1 st	-2507	-2693	-2600	186	0.65	quasi-reversible
		200	(0/-1)	-2494	-2716	-2605	222	0.75	reversible
		400		-2469	-2732	-2601	263	0.78	
		50	2 nd	-694	-	-	-	-	irreversible
6	-0.90	50		-2599	-2727	-2663	128	0.42	
		100	1 st	-2585	-2716	-2651	131	0.58	quasi-reversible
		200	(0/-1)	-2578	-2732	-2655	154	0.69	reversible
		400		-2552	-2740	-2646	188	0.62	
		50	2 nd	-830	-	-	-	-	irreversible

⁴ CV の測定に際しては、作用電極に白金作用電極、支持電解質として 0.1 M [ⁿBu)₄N][PF₆]/THF、参照電極には Ag/Ag⁺ ([ⁿBu)₄N][PF₆]/CH₃CN) を用いた。内部標準としてはフェロセンを用い、その半波電位 ($E_{1/2}$) を 0 V とした。

第 4 章 ポリレン配位子上の置換基がクラスターの性質に及ぼす影響

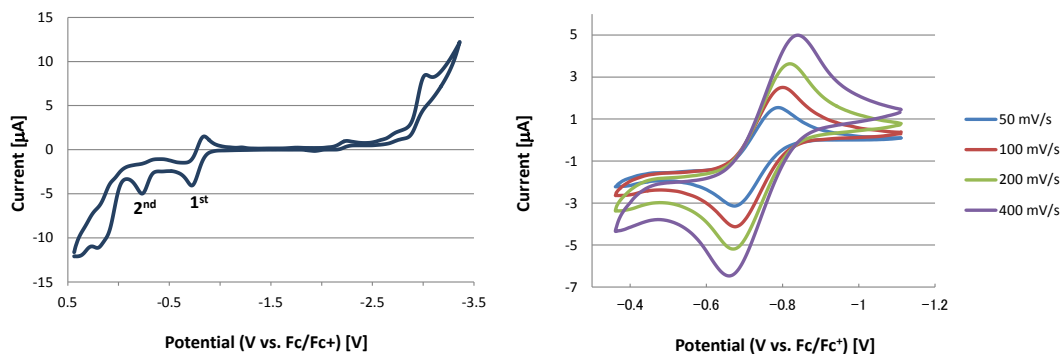


Figure 4-2-1. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**) の CV 曲線
 (左図) 測定範囲: $-3.36 - +0.44$ V, 掃引速度: 50 mV/s;
 (右図) 測定範囲: $-1.11 - -0.36$ V, 掃引速度: 50, 100, 200, 400 mV/s.

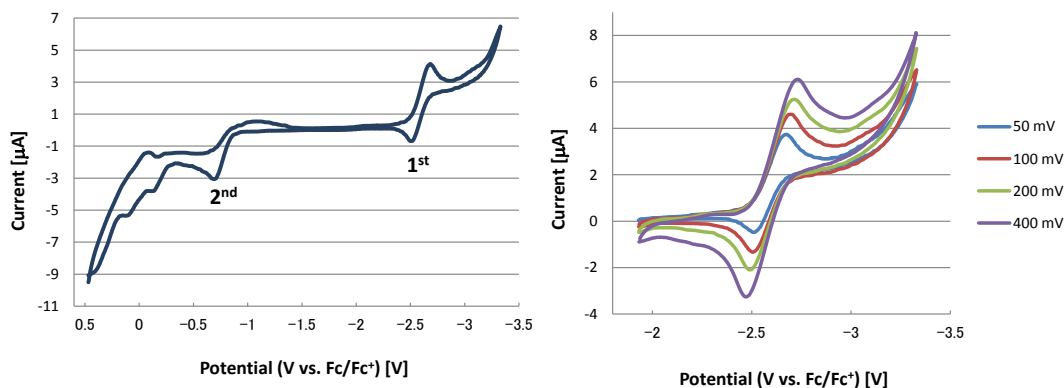


Figure 4-2-2. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) の CV 曲線
 (左図) 測定範囲: $-3.33 - +0.47$ V, 掃引速度: 50 mV/s;
 (右図) 測定範囲: $-3.33 - -1.93$ V, 掃引速度: 50, 100, 200, 400 mV/s.

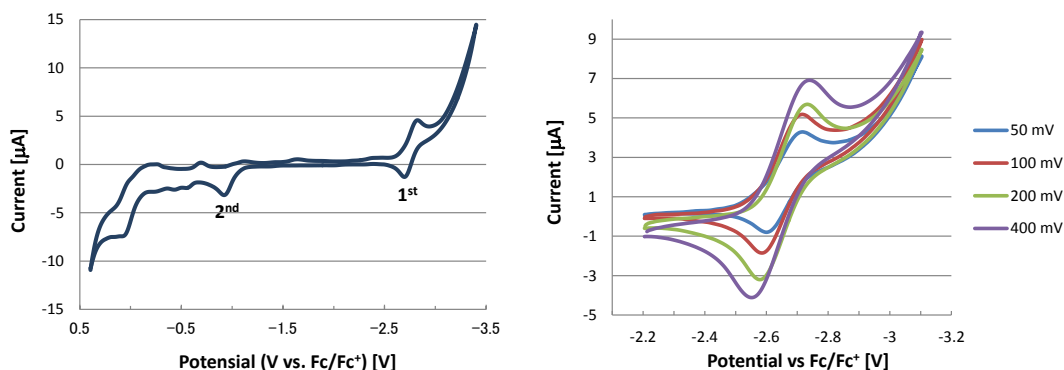


Figure 4-2-3. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BOMe})(\mu\text{-H})_3$ (**6**) の CV 曲線
 (左図) 測定範囲: $-3.40 - +0.39$ V, 掃引速度: 50 mV/s;
 (右図) 測定範囲: $-3.10 - -2.21$ V, 掃引速度: 50, 100, 200, 400 mV/s.

3 の CV 曲線では $\text{Ru}_3^0/\text{Ru}_3^{+1}$ に対応する擬可逆的な酸化還元波が -0.73 V 付近に観察された。

これに対して 4 の CV 曲線では -2.59 V に $\text{Ru}_3^0/\text{Ru}_3^{-1}$ に対応すると考えられる擬可逆的な酸化還元波が観察された。また、 -0.69 V に $\text{Ru}_3^0/\text{Ru}_3^{+1}$ に対応すると考えられる非可逆的な酸化波が観察された。

6 の CV 曲線の形状は 4 との類似していた。 -2.66 V に $\text{Ru}_3^0/\text{Ru}_3^{-1}$ に対応すると考えられる擬可逆的な酸化還元波が観察された。また、 -0.83 V に $\text{Ru}_3^0/\text{Ru}_3^{+1}$ に対応すると考えられる非可逆的な酸化波が観察された。

CV の測定結果を Table 4-2-2 にまとめた。ポリレン配位子が L 型配位子であるとする、3 は 4 や 6 と三核ルテニウムコアの価数が異なるため CV の結果を厳密に評価することは難しいが、CV 測定の結果は 4 の三核ルテニウムコアは 6 と比較してより酸化されにくく、還元されやすくなっていることを示していた。これは 4 ではポリレン配位子の置換基 (H) からホウ素に対する電子供与がないために、ポリレン配位子のホウ素のルイス酸としての性質が強く、それにより金属からポリレン配位子への逆供与の寄与が増大し、三核ルテニウムコアがより電子不足な状態になっていることによるものと考えられる。

Table 4-2-2. 4, 3, 6 の $\text{Ru}_3^0/\text{Ru}_3^{+1}$, $\text{Ru}_3^0/\text{Ru}_3^{-1}$ に対応する酸化ピーク電位と半波電位

complex	E_{pa} or $E_{1/2}$ (0/+1) [mV]*	$E_{1/2}$ (0/-1) [mV]*
3	$-673 (E_{\text{pa}})$, $-731 (E_{1/2})$	-
4	$-694 (E_{\text{pa}})$	-2591
6	$-830 (E_{\text{pa}})$	-2663

*: 掃引速度: 50 mV/s

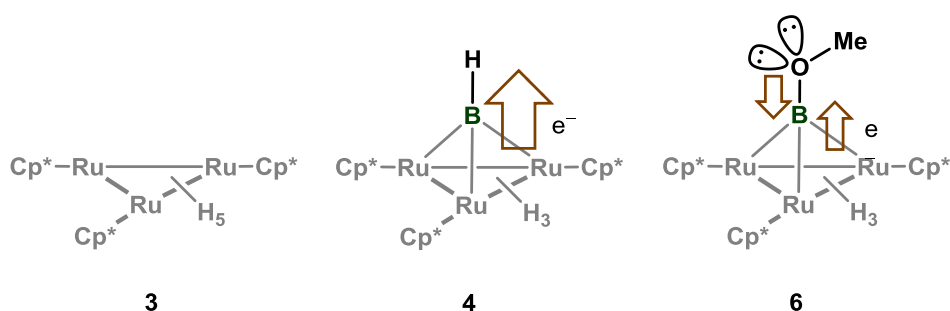
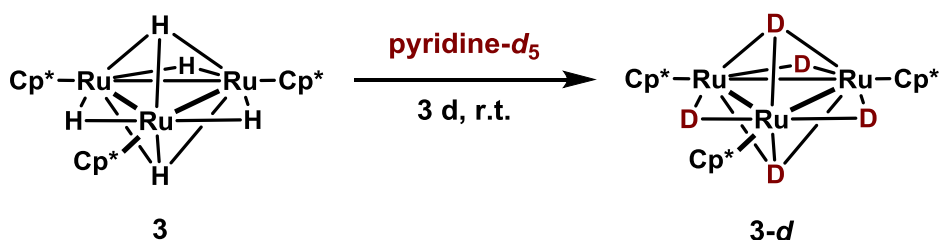


Figure 4-2-4. 3, 4, 6 の三核ルテニウムコアの電子状態の解釈

第 3 節 三重架橋ポリレン錯体とピリジンとの反応におけるホウ素上の置換基の影響

3, 4, 6 とピリジンとの反応性を調査することで、三核反応場に三重架橋配位子を導入したことによる効果と、ポリレン配位子の置換基の差が錯体の反応性に与える影響について検討した。その結果、三核錯体の HOMO のエネルギー準位が低いほどピリジンの求核攻撃を受けやすい傾向があることと、ルイス酸性度の高いホウ素を持つ 4 では、ピリジンが酸化的付加した際に生じるヒドリド配位子がポリレン配位子によって捕捉され、ピリジル配位子の還元的脱離が抑制されるという二点を明らかにした。

(Cp*₃Ru)₃(μ₃-H)₂(μ-H)₃ (3) と重ピリジンの室温での反応



Eq. 4-3-1

CV 測定の結果、3 は 4 と同様な位置に酸化波を持つ錯体であることから三核錯体の HOMO のエネルギー準位はほぼ同等であることが示された。3 と重ピリジンの室温での反応を検討したところ、主に重ピリジンのオルト位の重水素との間で H/D 交換反応が起こることで 3 のヒドリド配位子が重水素化されていく様子が観察された。三日後には 3 のほとんど全てのヒドリド配位子は重水素へと置換され、同時に重ピリジンのオルト位の残存 ¹H NMR シグナルの積分強度がメタ位やパラ位と比較して大幅に増加する様子が観察された。

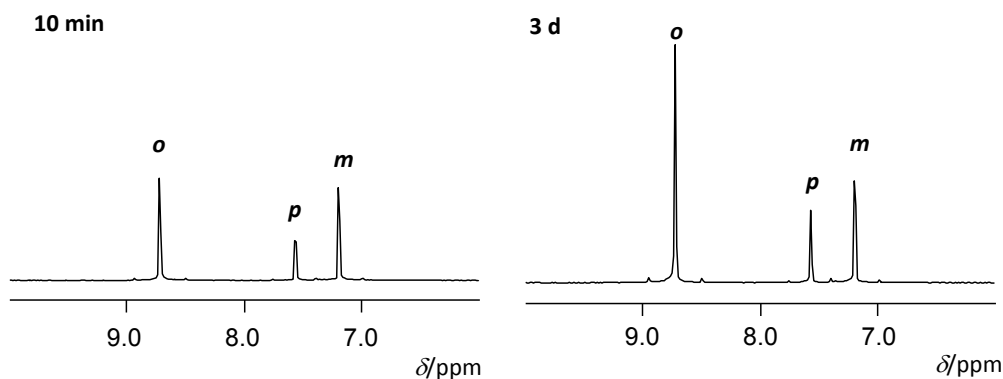
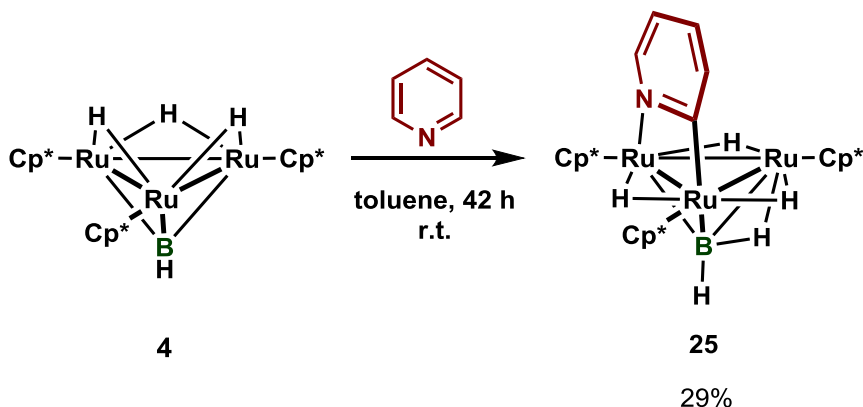


Figure 4-3-1. 重ピリジンの残存シグナルの変化 (400 MHz, pyridine-*d*₅, 25 °C)

3 と重ピリジンの室温における反応ではヒドリド配位子の重水素化が進行するのみであり、ピリジル錯体の生成は観察されなかった。

(Cp*₃Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₄(μ-η²-NC₅H₄) (25) の合成



Eq. 4-3-2

4 とピリジンとのトルエン中、室温での反応により架橋ピリジル錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₄(μ-η²-NC₅H₄) (25) を得た (単離収率 29%)。反応は室温で速やかに進行し、4 はほぼ定量的に 25 へと変換されることを確認した。

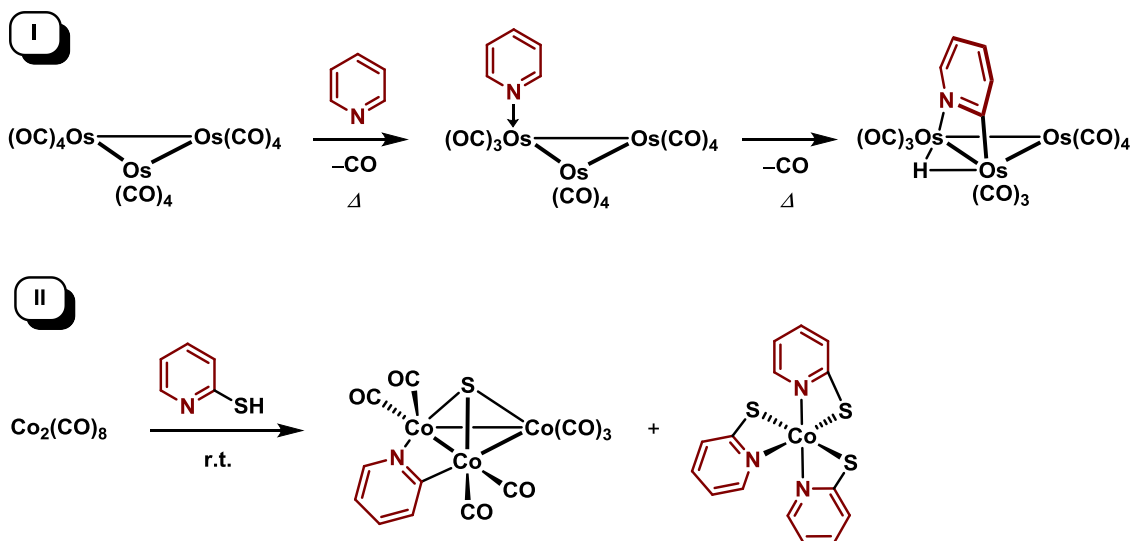
M₃(CO)₁₂ や M₃(CO)₁₀(NCMe)₂ (M = Ru, Os) を初めとし、Co, Mo, Ru, Re, Os など様々な中心金属を持つ遷移金属カルボニル錯体とピリジン類との反応により μ-η²-ピリジル配位子を持つ三核錯体が合成されてきた。⁵Hong らにより報告されているような一部の例外 (Scheme 4-3-1 [II]) を除き、⁶多くの例ではピリジンのオルト位の C-H 結合の酸化的付加により、架橋ヒドリド錯体を有する三核ピリジル錯体が得られている。Lewis らは Os₃(CO)₁₁(NCMe) とピリジンとの室温における配位子交換反応により Os₃(CO)₁₁(NC₅H₅) を合成している。得られた錯体を加熱することにより Os₃(CO)₁₁(μ-η²-NC₅H₄)(μ-H) が得られたことから、⁷Os₃(CO)₁₂ とピリジンとの反応は Scheme 4-3-1 [I] のように進行すると考えら

⁵ For example, (a) C. C. Yon, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 2091-2096; (b) A. J. Deeming, R. Peters, M. B. Hursthouse, J. D. J. Backer-Dirks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 787-791; (c) A. Eisenstadt, C. M. Ciandomenico, M. F. Frederick, R. M. Laine, *Organometallics* **1985**, *4*, 2033-2039; (d) G. A. Foulds, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 123-129; (e) T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4863-4870; (f) M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 201-211; (g) K. A. Azam, A. R. Das, M. B. Hursthouse, S. E. Kabir, K. M. A. Malik, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *28*, 283-288; (h) N. Begum, S. E. Kabir, G. M. G. Hossain, A. F. M. M. Rahman, E. Rosenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 266-271.

⁶ F.-E. Hong, S.-C. Chen, Y.-T. Tsai, Y.-C. Chang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 172-181.

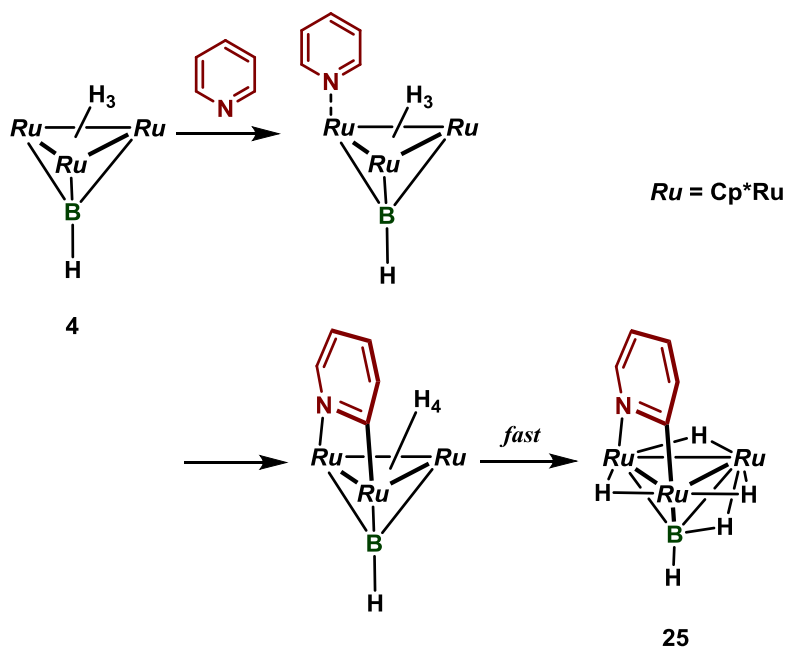
⁷ B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 407-412.

れる。



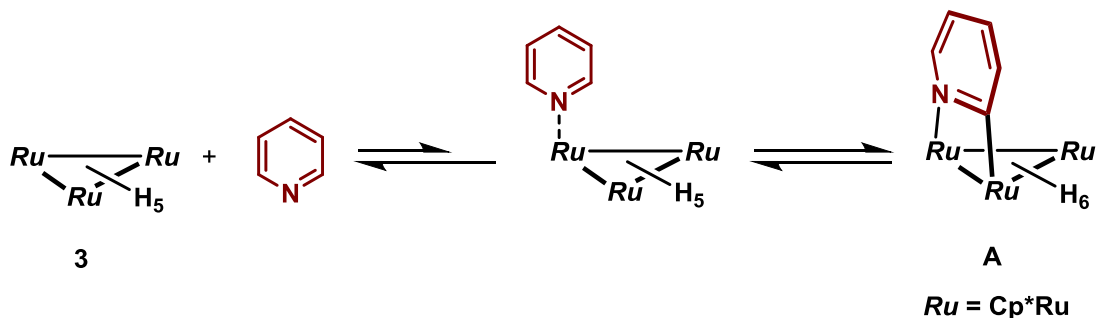
Scheme 4-3-1. $\mu\text{-}\eta^2$ -ピリジル配位子を有する錯体の合成例

これを参考に **4** とピリジンの反応の推定反応機構を Scheme 4-3-2 に示した。**4** はピリジンの求核攻撃を受けた後、隣接するルテニウム金属中心の効果により配位ピリジンのオルト位の C-H 結合が切断され、テトラヒドリド錯体を与える。生じたテトラヒドリド錯体のヒドリド配位子のうちのひとつがルイス酸性度の高い $\mu_3\text{-BH}$ 配位子により捕捉されることで **25** が得られたものと考えられる。



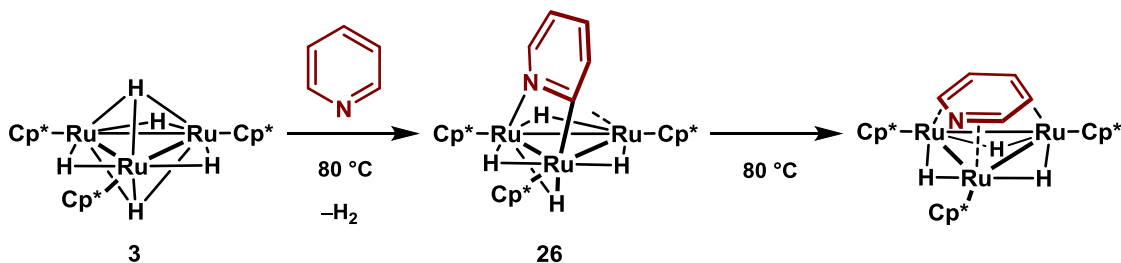
Scheme 4-3-2. **4** とピリジンの推定反応機構

4 と 3 で反応性に違いが生じた理由としては、3 には 4 のポリレン配位子のようにルイス酸として作用し、ピリジンのオルト位の C-H 結合が切断された際に生じるヒドリド配位子を留めておくような機能がないことが挙げられる。3 の場合に観察されたヒドリド配位子が重水素化されるという実験事実は、ピリジル錯体 A は生成するものの A が不安定であることを示している。



Scheme 4-3-3. 3 とピリジンの室温での推定反応機構

なお、3 とピリジンの反応を 80 °C で行うことにより、脱水素を伴いながら三重架橋ピリジル錯体 26 が生成することが川島により報告されている。⁸26 はさらに加熱し続けることにより、ピリジンが面配位した錯体を与える。



Scheme 4-3-4. 3 とピリジンの 80 °C での反応

25 の同定

25 に関しては ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR および赤外吸収スペクトルを測定し、元素分析を行うことで同定した。25 の分子構造に関しては単結晶 X 線構造解析を行うことで確認した。

^1H NMR スペクトルでは Cp* 基は δ 1.74, 1.77, 1.84 ppm に一重線のシグナルとして観察された。ピリジル配位子の水素のシグナルは δ 6.08 (ddd), 6.54 (ddd), 6.87 (dd), 7.56 (dd) ppm にそれぞれ観察された。また、ヒドリド配位子は δ -15.47, -14.43, -12.12, -11.26 ppm

⁸ T. Takao, T. Kawashima, H. Kanda, R. Okamura, H. Suzuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 4817-4831.

にそれぞれ観察された。ヒドリド配位子のうち、高磁場側の三つのシグナルは一重線のシグナルとして観察された。これらはホウ素との相互作用を持たない架橋ヒドリド配位子上に基づくシグナルであることを示している。一方で δ -11.26 ppm に観察された架橋ヒドリド配位子のシグナルは 半値幅 50 Hz の幅広なシグナルであり、ホウ素とも相互作用を持つ位置にあることが NMR から示唆された。三重架橋ポリレン配位子上の末端水素は δ 6.0-7.7 ppm にホウ素の四極子緩和の影響を受けて半値幅 263 Hz の幅広なシグナルとして観察された。

^{11}B NMR スペクトルでは δ 88.6 ppm にポリレン配位子のホウ素の幅広なシグナルが観察された。これは、 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**5**) (δ 80.9 ppm) や $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (**16**) (δ 90.2 ppm) など、ヒドリド配位子との相互作用がある三重架橋ポリレン配位子を持つ錯体と同様な化学シフトの値であった。

赤外吸収スペクトルでは 2416 cm^{-1} に B-H 伸縮振動に基づく強い吸収が観察され、 1867 cm^{-1} には $\nu\text{Ru-H-B}$ の伸縮振動に対応する吸収が観察された。

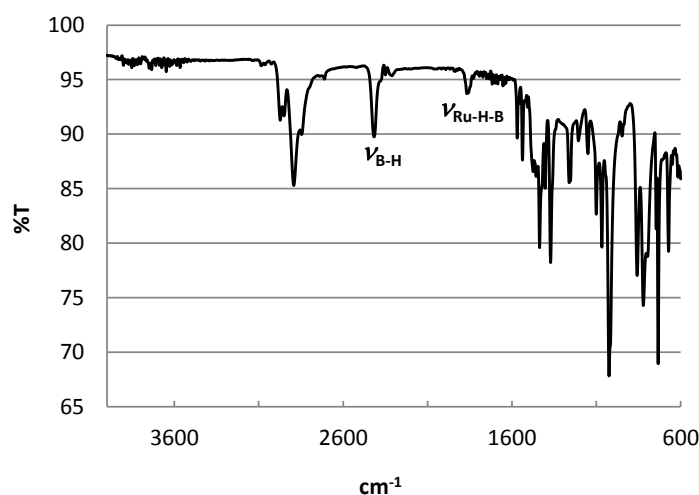


Figure 4-3-2. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-NC}_3\text{H}_4)$ (**25**) の赤外吸収スペクトル (ATR)

^{13}C NMR スペクトルでは架橋ピリジル配位子のうち、ルテニウムと結合した炭素 (C^1) のシグナルは δ 197.0 ppm に窒素の四極子緩和の影響を受けて幅広なシグナルとして観察された。一方で、三重架橋ピリジル錯体 **26** のピリジル配位子のうち、ルテニウムと結合した炭素 (C^1) のシグナルはピリジル配位子の π 配位により遮蔽を受けるため、 δ 168.9 ppm に観察されており、これは **25** の対応する炭素の化学シフトと比較して 30 ppm 程高磁場シフトした値であった。

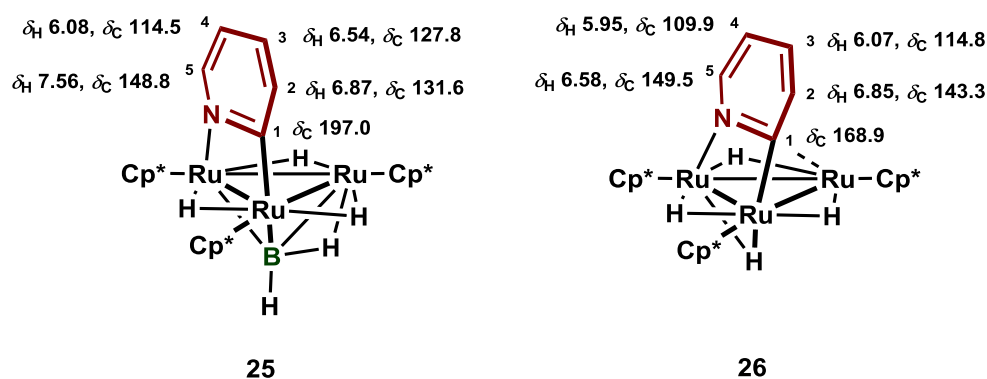


Figure 4-3-3. **25** と **26** の NMR スペクトルの比較

25 の分子構造

25 のトルエン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより得られた暗赤色結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。**25** の分子構造を Figure 4-3-4 に、主な結合長と結合角を Table 4-3-1 に示した。⁹

⁹ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。Ru(2) に配位した Cp* にディスオーダーが存在したため、その占有率をそれぞれ 53:47 とした。また、ピリジン環の各原子にもディスオーダーが存在したため、その占有率を 68:32 とすることで構造を精密化した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、Ru(2) に結合している Cp* 配位子の炭素以外の非水素原子を非等方性に展開した。

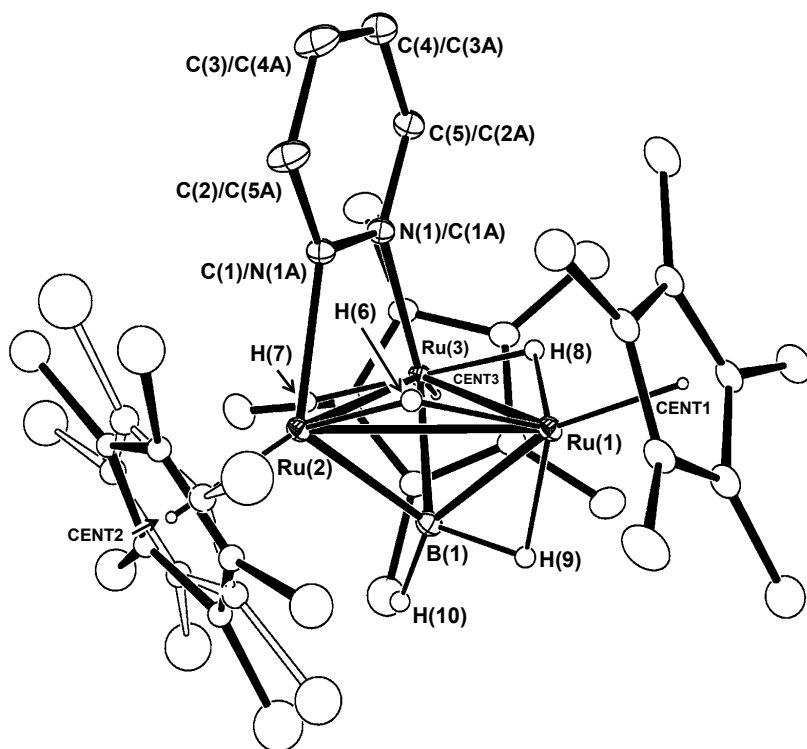


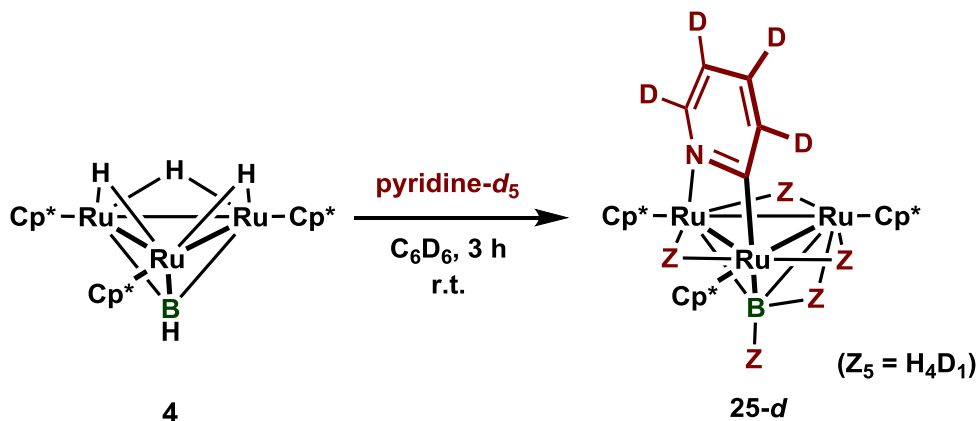
Figure 4-3-4. **25** の分子構造 (30% probability level)

Table 4-3-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **25**

Ru(1)–Ru(2)	2.9488(4)	Ru(2)–Ru(3)	2.8266(4)	Ru(3)–Ru(1)	2.9414(4)
Ru(1)–B(1)	2.151(4)	Ru(2)–B(1)	2.189(5)	Ru(3)–B(1)	2.187(4)
Ru(2)–C(1)	2.073(4)	Ru(3)–N(1)	2.074(4)	C(1)–N(1)	1.363(5)
C(1)–C(2)	1.379(6)	C(2)–C(3)	1.380(7)	C(3)–C(4)	1.386(7)
C(4)–C(5)	1.388(6)	C(5)–N(1)	1.371(5)	Ru(1)–H(6)	1.8271
Ru(2)–H(6)	1.6165	Ru(2)–H(7)	1.7209	Ru(3)–H(7)	1.5920
Ru(3)–H(8)	1.7358	Ru(1)–H(8)	1.7348	Ru(1)–H(9)	1.6280
B(1)–H(9)	1.3377	B(1)–H(10)	1.1279		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	61.19(1)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	61.453(10)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	57.357(10)
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	85.59(16)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	80.46(15)	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	85.38(16)
N(1)–C(1)–C(2)	119.0(4)	C(1)–C(2)–C(3)	122.0(4)	C(2)–C(3)–C(4)	118.9(4)
C(4)–C(5)–N(1)	121.8(4)	C(5)–N(1)–C(1)	119.9(4)		
CENT _{Ru1-Ru2-Ru3} –Ru(1)–CENT1	156.41	CENT _{Ru1-Ru2-Ru3} –Ru(2)–CENT2	156.78		
CENT _{Ru1-Ru2-Ru3} –Ru(3)–CENT3	156.81	CENT _{C1-N1} –CENT _{Ru2-Ru3} –	93.18		
		CENT _{Ru1-Ru2-Ru3}			

Ru(2)–Ru(3) 間の結合長は、Ru(1)–Ru(2), Ru(3)–Ru(1) 間の結合長よりもピリジル配位子が架橋することにより 0.1 Å 以上短い値となっていた。Ru(1)–B(1) 間の結合長は、ヒドリド配位子が架橋することで Ru(2)–B(1), Ru(3)–B(1) 間の結合長と比較して 0.04 Å 近く短くなっていた。ピリジル配位子の C–N 間の結合長は 1.363(5) Å であり、これはこれまでに報告されている $\mu\text{-}\eta^2$ ピリジル配位子を有する三核錯体中の対応する C–N 結合長の範囲内であった (1.32–1.38 Å)。また **25** のピリジル配位子とルテニウム三核平面のなす角度は 90 度に近い値となっていた。

4 と重ピリジンの反応



Eq. 4-3-3

4 とピリジンとの反応についてさらに知見を得るために **4** を重ピリジンとの反応を行った。その結果、**4** は速やかに重ピリジンと反応し、**25-d** を与えることがわかった。**25-d** ではヒドリド配位子だけではなく $\mu_3\text{-BH}$ 配位子の水素にも、重水素が導入されていることが示された。

$^1\text{H NMR}$ を測定することで **4** と重ピリジンの反応を追跡した。3 時間後には反応は完結し、重ピリジンが配位した **25-d** がほぼ定量的に得られた。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定により、全てのヒドリド配位子が部分的に重水素に置き換わっている様子が観察された。この際、 $\mu_3\text{-BH}$ 配位子の水素のシグナルの積分強度を直接算出することは出来なかったが四つのヒドリド配位子の積分強度を考慮して $\mu_3\text{-BH}$ 配位子の水素のうち、約 21% が重水素に置き換わっていることが示唆された。なお、**25-d** は重ピリジンとは反応性を示さないことを確認した。

重ベンゼン中、**25** では δ -15.25, -14.27, -11.85 ppm に架橋ヒドリド配位子の $^1\text{H NMR}$ シグナルが観察される。一方で **25-d** ではホウ素上に重水素が導入された同位体である $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BD})(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-NC}_5\text{H}_4)$ に由来すると考えられるヒドリド配位子の $^1\text{H NMR}$ シグナルが **25** の対応するヒドリド配位子のシグナルと比較して、0.01–0.03 ppm 低磁場あるいは高磁場側にシフトして観察された。 δ -10.87 ppm に観察されるルテニウムとホウ素の

間に架橋配位したヒドリド配位子は幅広なシグナルが観察されたのみであり、特に同位体の生成を決定づけるシグナルは観察されなかった。これはこの位置に観察されるヒドリド配位子のシグナルがもともと幅広であるため、他の架橋ヒドリド配位子で見られたような顕著な同位体シフトは観察されなかったものと考えられる。

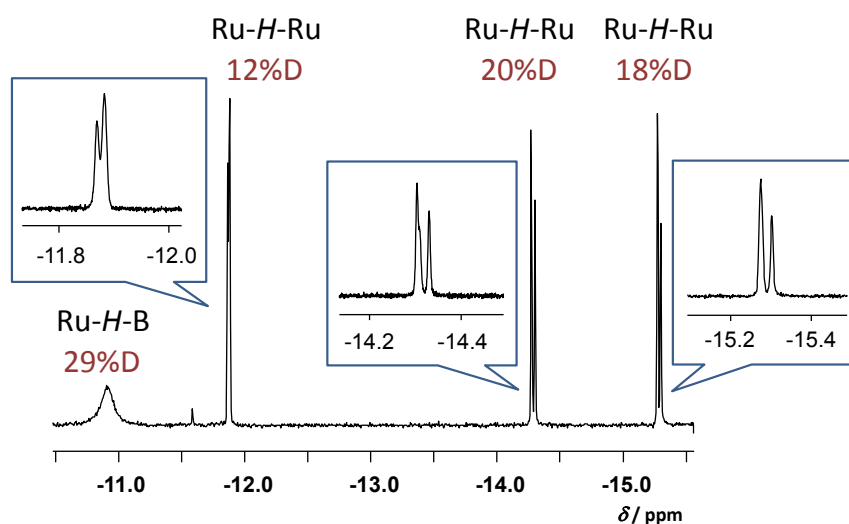
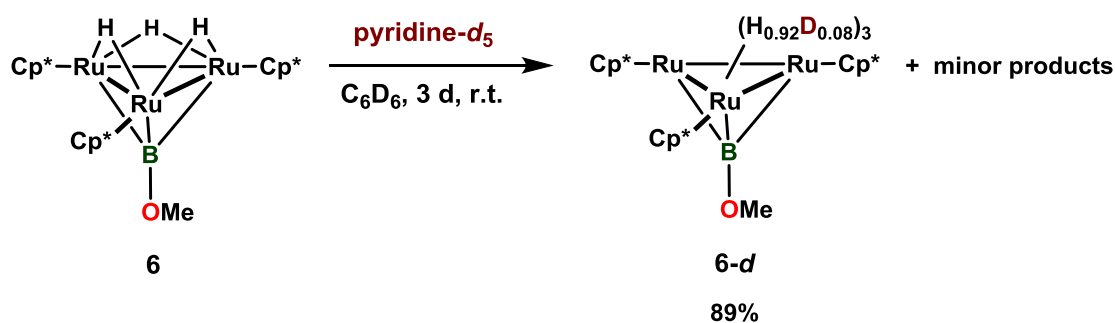


Figure 4-3-5. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BZ})(\mu\text{-Z})_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-NC}_5\text{D}_4)$ (**25-d**) ($Z_5 = \text{H}_4\text{D}_1$) のヒドリド配位子のシグナル (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{pyridine-}d_5 = 4:1$, 25 °C)

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BOMe})(\mu\text{-H})_3$ (**6**) と重ピリジンの反応

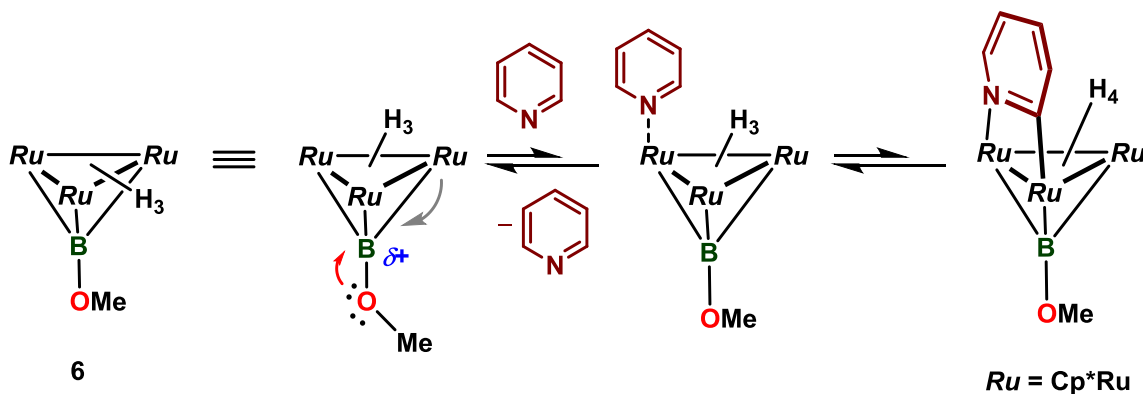


Eq. 4-3-4

6 と重ピリジンの反応を検討した。**6** の重ベンゼン溶液に重ピリジンを加え、室温で反応を ^1H NMR を用いて追跡した。その結果、**4** の場合とは大きく異なり、新たな生成物はほとんど生じず、反応開始三日後の **6** の転化率は 11% と低い値であることが明らかになった。また、ヒドリド配位子の H/D 交換反応もほとんど進行しなかった。

4 と **6** に関する CV の測定結果、**6** ではより低電位側に一段階目の酸化ピーク電位が観

察された。ポリレン配位子上にメトキシ基が導入されたことに伴いメトキシ基の酸素原子からホウ素への電子供与の寄与が加わることで、金属中心からポリレン配位子への逆供与が抑制されると考えられる。その結果、**6** の三核反応場は **4** と比較してより電子リッチになったものと考えられる。これにより、**6** では重ピリジンのルテニウムへの求核付加という最初の段階が、静電的な反発により起こりにくくなっているものと推測した。仮に重ピリジンが重ピリジル配位子として配位したとしても **4** のようにルイス酸性度の高いホウ素中心を持たないためピリジン配位子の還元的脱離が優先的に起こり、**25** のような架橋ピリジル錯体が効率的に得られなかったと考えられる。

Scheme 4-3-4. **6** とピリジンの推定反応機構

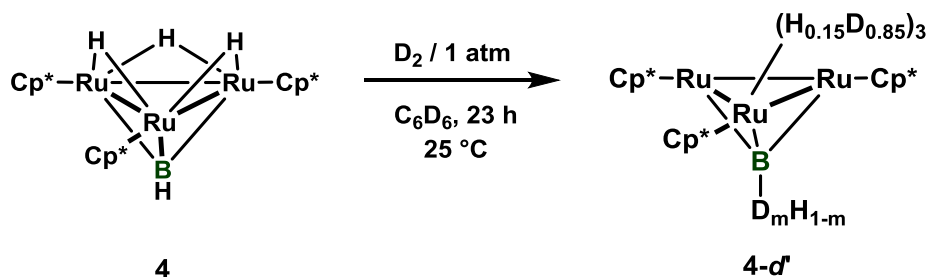
4 や **6** の CV 測定により、三重架橋ポリレン配位子上の置換基がクラスターコアの電子状態に変化を及ぼすことを見出した。ホウ素上に水素を置換基として持つポリレン錯体は、よりルイス酸性度が高い Z 型配位子としての機能を持ち、金属からの逆供与を効率的に受ける環境下で安定化され存在することが出来る配位子であると考えられる。この μ_3 -BH 配位子のルイス酸としての性質は錯体の反応性を考える上でも重要であり、ピリジンとの反応においてはホウ素上の置換基効果が顕著に発現した。 μ_3 -BH 配位子を持つ **4** の場合には、ピリジンとの反応において、そのオルト位の C-H 結合が切断された後、生じたヒドリド配位子の一つがポリレン配位子によって捕捉されることにより **25** が効率的に得られたが、**3** や **6** の場合には室温ではピリジンが配位した化合物は生成しなかった。ピリジンとの反応結果はポリレン配位子が金属中心に対して電子的な影響を及ぼすだけでなく、それ自身が *non-innocent* な配位子として反応に関与し得ることを示している。

第 4 節 三重架橋ポリレン錯体と重水素との反応

4 と重水素との反応

4 と重ピリジンとの反応では、重ピリジンの重水素がヒドリド配位子だけではなくポリレン配位子のホウ素上にも導入されることにより、ポリレン錯体のヒドリド配位子のシグナルに $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BD})(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-NC}_5\text{H}_4)$ (**25-d**) の生成に由来する同位体シフトが観察されることを先に述べた (Figure 4-3-5)。

4 は重水素ガスと反応し、ヒドリド配位子だけでなくポリレン配位子のホウ素上の水素も重水素に置換された錯体を与えることを明らかにした。 $(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu_3\text{-BD})(\mu\text{-H})_3$ や $(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu_3\text{-BD})(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-D})$ 等の錯体では、 $(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) や $(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-D})$ と比べ、ヒドリド配位子の高磁場シフトが観察されることを、4 と重水素ガスとの反応を $^1\text{H NMR}$ を用いて追跡することで明らかにした。



Eq. 4-4-1

4 の重ベンゼン溶液に対し、1 気圧の重水素ガスを導入し、室温で反応を追跡した。Cp* 基のシグナルに変化は見られなかったものの、 $\delta -1.92 \text{ ppm}$ に観察される 4 のヒドリド配位子のシグナルが段階的に重水素化されていく様子が観察された。ヒドリド配位子のシグナルの時間変化を Figure 4-4-1 に示した。

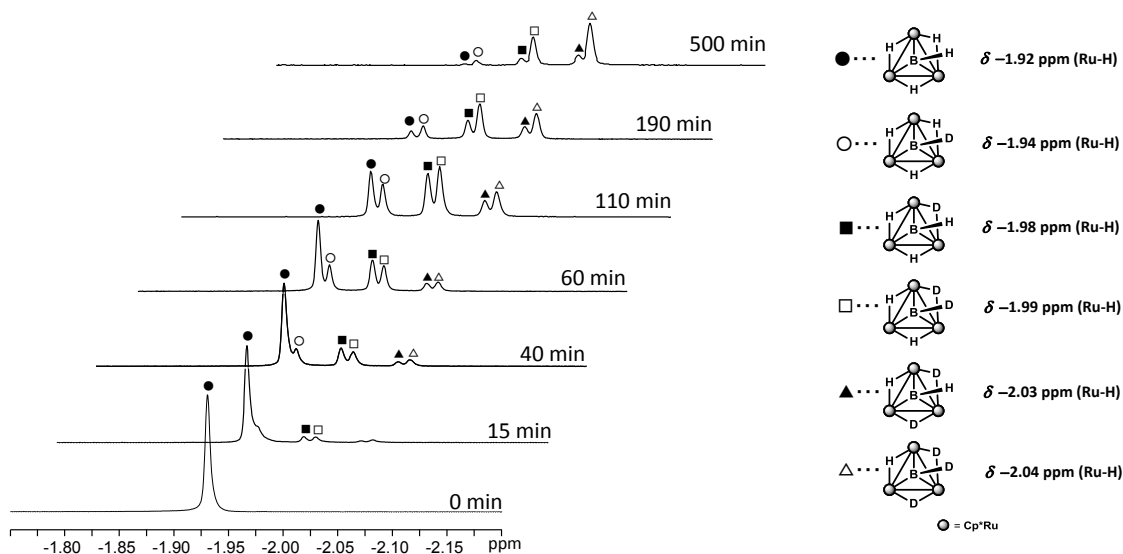


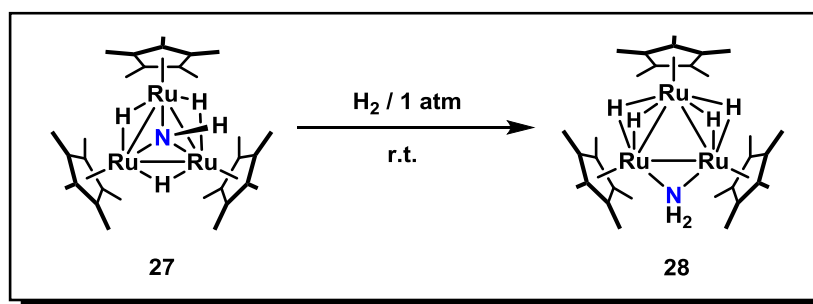
Figure 4-4-1. 4 と重水素ガスの反応における
4 のヒドリド配位子の形状の変化 (400 MHz, 25 °C, C₆D₆)

重水素ガスを導入して 15 分以降には 4 の同位体のヒドリド配位子のシグナルが検出された。新たに出てきたヒドリドシグナルの数とそれらの化学シフトの差から考えて、三重架橋ポリレン配位子のホウ素上の水素にも重水素が導入されていることが確認され、Figure 4-4-1 に示したように生成した錯体の帰属を行った。三重架橋ポリレン配位子上の水素のシグナルは非常に幅広なものであるため、その重水素化率を ¹H NMR スペクトルから見積もることは困難であった。

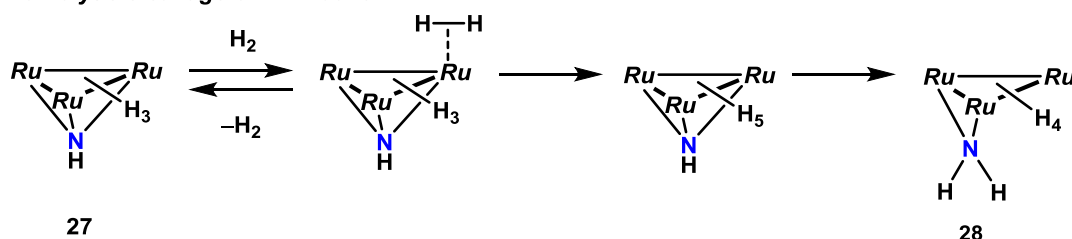
イミド錯体と水素との反応機構

亀尾は三核ルテニウムイミド錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ₃-NH)(μ-H)₃ (**27**) と水素ガスとの反応による H-H 結合の切断過程を重水素標識実験により考察している。**27** は室温で水素分子とゆっくり反応し、架橋アミド錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ-NH₂)(μ-H)₄ (**28**) を与える。重水素ガスを用いて架橋アミド配位子上の水素が重水素へと置換される割合を追跡することにより、**27** と水素ガスとの反応が水素分子の H-H 結合の Heterolysis を経て進行するものでなく、H-H 結合の Homolysis を経て進行していることを明らかにしている。¹⁰

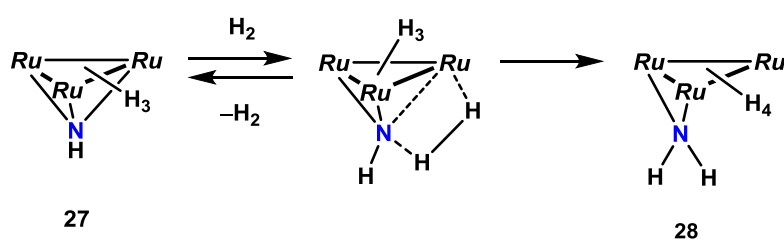
¹⁰ H. Kameo, Y. Nakajima, H. Suzuki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1793-1798.



homolytic cleavage of H-H bond

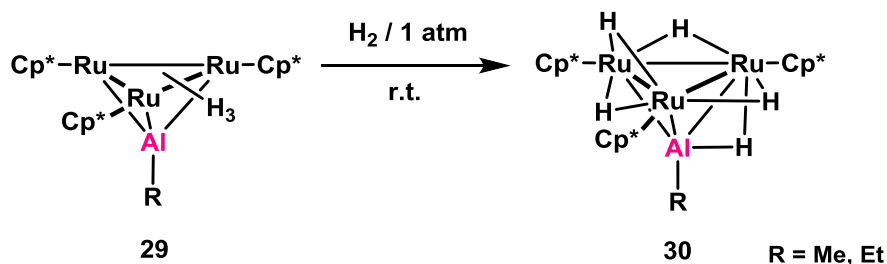


heterolytic cleavage of H-H bond



Scheme 4-4-1. イミド錯体 **27** と水素分子との反応

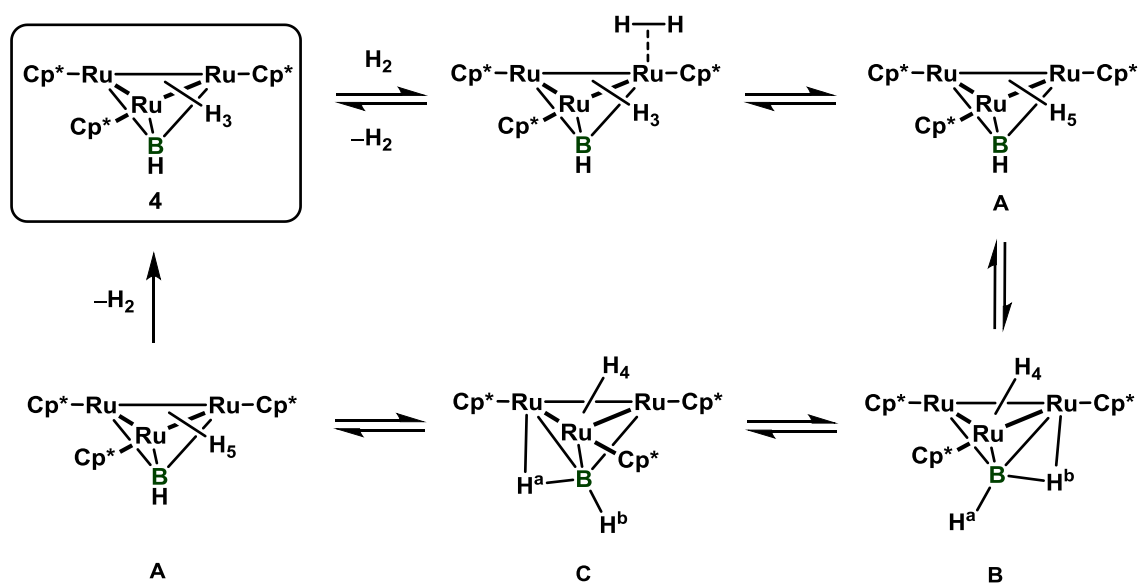
飯塚はホウ素と同じ 13 族元素であるアルミニウムが三核ルテニウム反応場に三重架橋配位した $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-AlR)(\mu-H)_3$ (**29**) ($R = Me, Et$) と水素分子との反応を室温で行うことで、水素一分子が錯体に取り込まれた $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-AlR)(\mu-H)_5$ (**30**) が生成することを明らかにしている。¹¹**30** のヒドリド配位子のサイト交換は極めて速く、 1H NMR シグナルは室温では等価なシグナルとして観察され、 $-100^\circ C$ においても低温限界に達しない。



Scheme 4-4-2. 三重架橋アルミレン配位子を有する **29** と水素分子との反応

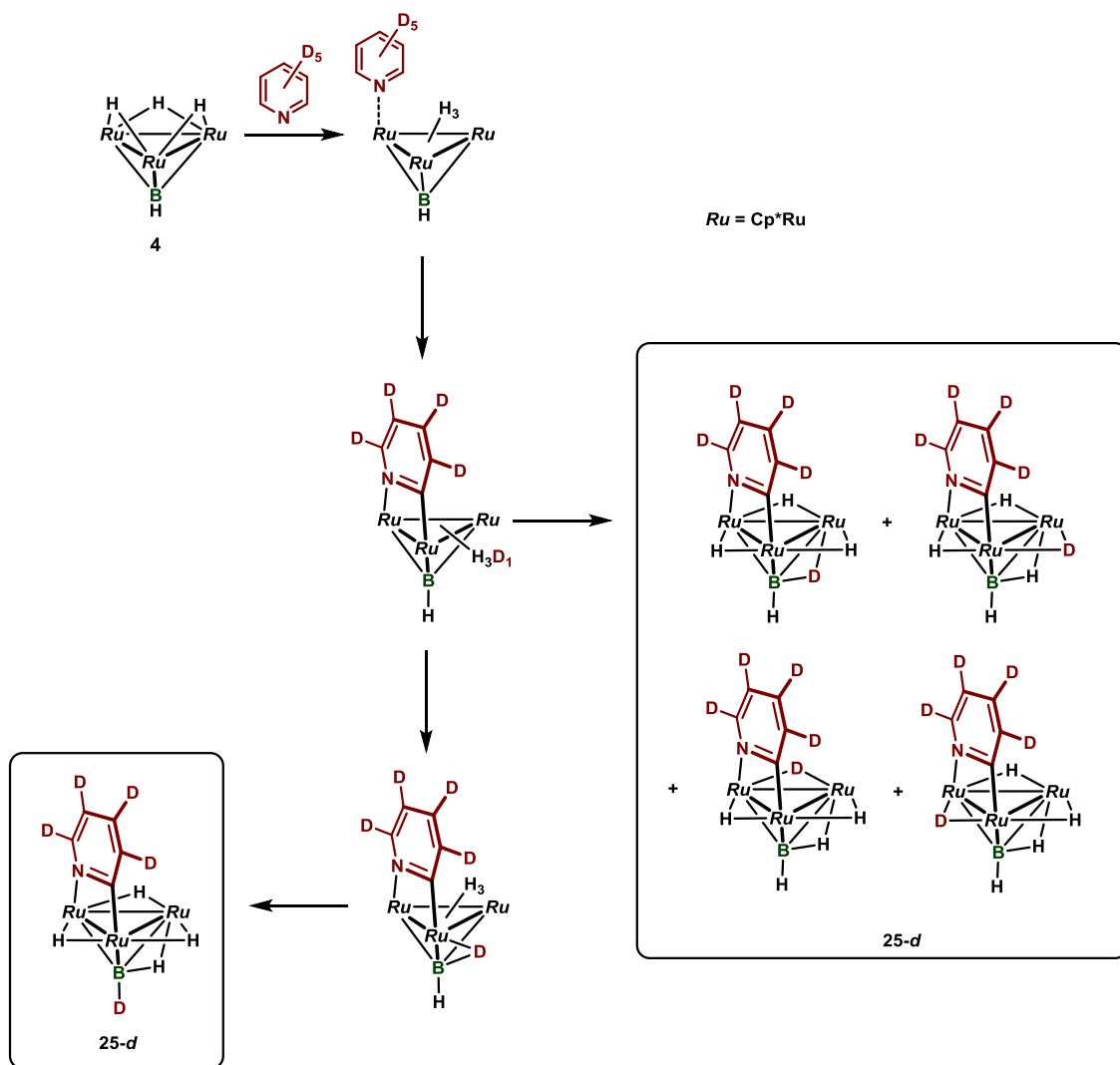
¹¹ T. Iizuka, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2004)

これらをもとに **4** と水素分子との反応機構を以下に示すように提案した。**4** と水素分子との反応により、最初に金属上で水素分子が Homolytic に開裂し、ペンタヒドリド錯体 **A** を与える。次に、ヒドリド配位子のうちの一つがアルミレン錯体 **30** で観察されたように、ルテニウムとホウ素の間を架橋することで **B** を与える。この架橋ヒドリド配位子は、**B** のホウ素上の末端水素と交換することで **C** を与える。**C** が再びペンタヒドリド錯体を与えた後、水素分子が脱離することにより **4** が再生する。



Scheme 4-4-3. **4** と水素との推定反応機構

B と **C** の相互変換の段階で示したような機構を通してヒドリド配位子とホウ素上の末端水素の交換が起こることを踏まえ、**4** と重ピリジンの反応機構を Scheme 4-4-4 に提案した。重ピリジンのオルト位に由来する重水素が **4** の Ru-B 間を架橋した後、ホウ素上の末端水素と置き換わることにより、**25** のポリレン配位子上の末端水素が重水素で置換された $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-BD)(\mu-H)_4(\mu-\eta^2-NC_5H_4)$ が生成すると考えられる。



Scheme 4-4.4. 4 と重ピリジンとの反応機構

第 5 章

架橋オキソボリル配位子を有する

新規な三核ルテニウムヒドリド錯体の合成と

その性質

第 5 章 架橋オキソボリル配位子を有する新規な三核ルテニウムヒドリド錯体の合成とその性質

第 1 章 諸言

Mond らにより最初のカルボニル錯体である $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ が 1890 年に発見されて以来、¹ 有機金属化学の分野においてカルボニル配位子は低原子価の金属中心を効率的に安定化する支持配位子として、あるいは反応基質として広く用いられてきた。カルボニル配位子は一般的によくみられる末端配位の様式で金属と結合するのに加え、複数の金属中心が隣接する場合にはそれらの間を架橋する配位様式をとることも知られている。これまでに μ , μ_2 , μ_3 などの配位様式を有する数多くの架橋カルボニル錯体が合成されており、クラスター化学においてもカルボニル配位子は重要な配位子の一つとなっている。² また、CO と等電子構造の NO^+ を配位子とするニトロシル錯体についても同様に多数の合成報告がある。³ ニトロシル配位子はカルボニル配位子以上に π 受容性の高い配位子であることが知られており、linear 型、bent 型というような配位子の形状の変化に伴い、金属への供与電子数が変化するという興味深い性質を持つ。⁴ また、カルボニル配位子と同様に、ニトロシル配位子も末端配位のみならず架橋の配位様式をとることが可能であり、これにより今日までに数多くの架橋ニトロシル錯体が報告されている。

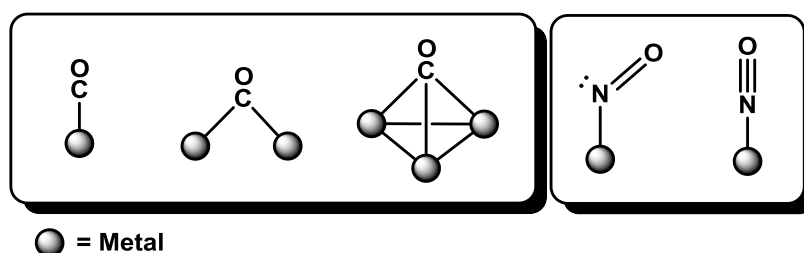


Figure 5-1-1. カルボニルおよびニトロシル配位子の特徴

これらに対し、CO、 NO^+ と等電子構造のオキソボリル (BO^-) 配位子を持つ錯体は最近までその存在は知られていなかった。その理由としてはカルボニル配位子には一酸化炭素、ニトロシル配位子には一酸化窒素や $[\text{NO}]\text{BF}_4$ というように配位子を形成するのに利用しやすい原料が存在するのに対し、オキソボリル配位子にはそれを持つ錯体の合成に適した原料が存在しないということが挙げられる。原料の候補になり得る化合物としては、例えば、オキソボラン (RBO) が挙げられるが、これらは第 1 章で示したポリレン同様、極め

¹ L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc. Trans.* **1890**, 57, 749-753.

² P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **2000**.

³ T. W. Hayton, P. Legzdins, W. B. Sharp, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 935-991.

⁴ R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals, fifth edition*, WILEY, New York, **2009**.

て反応性の高い化学種であることが知られている。オキソボランについてはその赤外吸収スペクトルが 10 K で測定された報告はあるものの、速やかに二量化、三量化が進行することで熱力学的に安定なボロキシンを与えてしまうため、容易に取り扱うことは極めて困難である。⁵

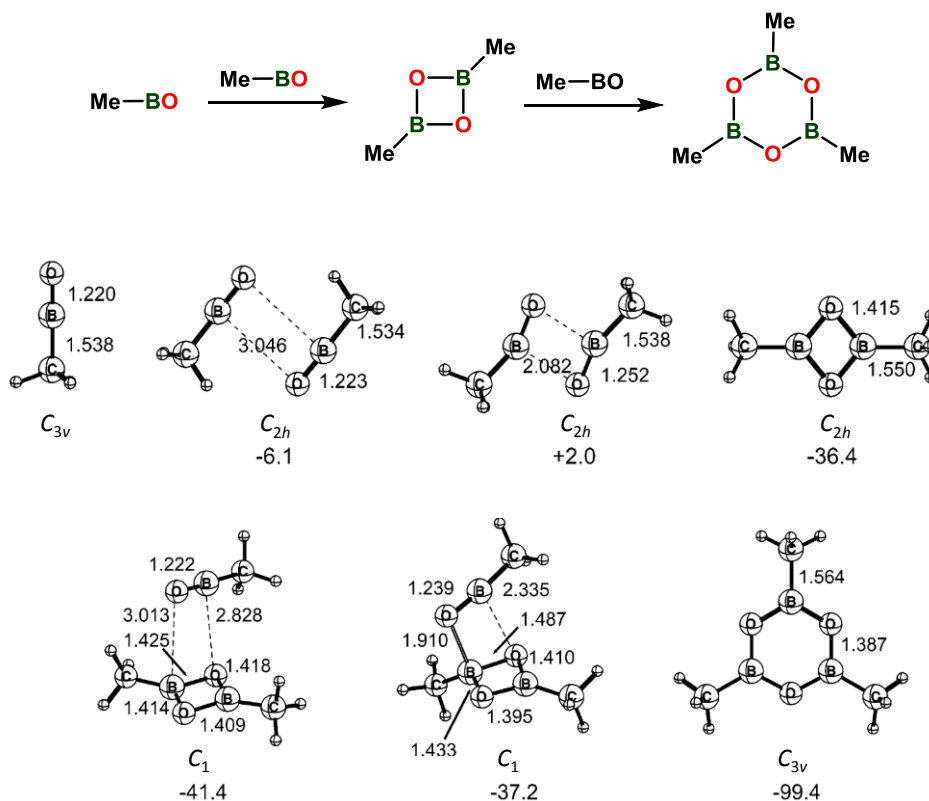


Figure 5-1-2. Me-BO とその環化体の構造とエネルギー (kcal/mol),
 MP2/aug-cc-pVTZ level of theory^{5(a)}

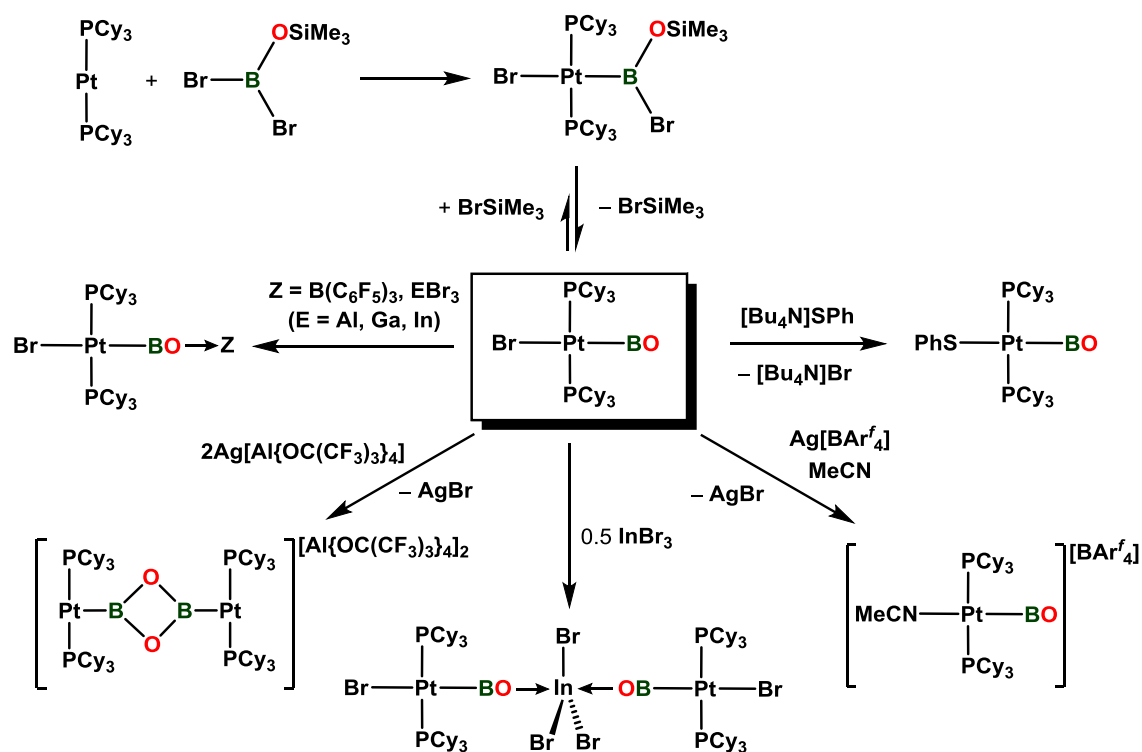
2010 年に Braunschweig らは [Pt(PCy₃)₂] に対して Br₂BOSiMe₃ を反応させることにより得られるボリル錯体 *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt{B(Br)OSiMe₃}] からハロシランが脱離することで最初のオキソボリル錯体である *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(BO)] を合成し、その反応性を報告している。⁶オキソボリル配位子の酸素はルイス塩基としての性質を持ち、B(C₆F₅)₃ や EBr₃ (E = Al, Ga, In) と Scheme 5-1-1 に示すようにルイス酸-塩基付加体を形成する。⁷InBr₃ を 0.5 倍モル加えた場合には、InBr₃ に対して二分子の *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(BO)] が付加した [(Cy₃P)₂BrPt(BO)]₂InBr₃ を与える。また、*trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(BO)] の Br 配位子を Ag[Al{OC(CF₃)₃}]₄ を用いて取り除いた際には二量化反応が進行し、B₂O₂ 四員環を持つジ

⁵ (a) H. F. Bettinger, *Organometallics* **2007**, *26*, 6263-6267; (b) H. Bock, L. Cederbaum, W. Nissen, P. Paetzold, P. Rosmus, B. Solouki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 88-90;

⁶ H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Science* **2010**, *328*, 345-347.

⁷ (a) H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6473-6475; (b) S. Bertsch, J. Brand, H. Braunschweig, F. Hupp, K. Radacki, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6278-6285.

カチオン性二核白金錯体 $[(\text{C}_y_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BO}_2\text{B})\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ が得られている。⁸



Scheme 5-1-1. $\text{trans}-[(\text{C}_y_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$ の合成とその反応性

$\text{trans}-[(\text{C}_y_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$ の生成機構とオキソボリル配位子の性質については計算科学的な側面からも興味を持たれ研究が行われている。榊らはモデル錯体として $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$, $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{CN})]$, $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{CO})]^+$, $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{NO})]^{2+}$ を用いた DFT 計算を行い Pt-Br 間距離を比較することで $\text{NO}^+ < \text{CO} < \text{CN}^- < \text{BO}^-$ の順に *trans* 影響が増加することを明らかにしている。⁹ 錯体を配位子 L (NO^+ , CO , CN^- , BO^-) 部分と残りの金属部分 $[\text{MBr}(\text{PMe}_3)_2]^+$ に分割した際の、それぞれの分子軌道の形状とその電子密度を Table 5-1-1 に示した。主に Pt の d_σ 軌道から成る $[\text{PtBr}(\text{PMe}_3)_2]^+$ の LUMO の電子密度が高く ($1.174e$)、 BO^- の 5σ 軌道の電子密度が他の配位子 L よりも低い ($0.702e$) のが特徴である。これは明らかに BO^- の 5σ 軌道から Pt の d_σ 軌道への電荷移動の寄与が高いことを示唆している。一方で BO^- の π^*_1 , π^*_2 の電子密度の上昇分は少なく、これらの軌道と相互作用し得る $[\text{PtBr}(\text{PMe}_3)_2]^+$ の HOMO や HOMO-3 の軌道の電子密度の減少も少ないことがわかる。こちらは金属から BO^- への逆供与が弱いことを意味している。そしてこれらの結果から BO^- は σ 供与性が高く π 受容性の低い配位子であると結論付けられている

⁸ H. Braunschweig, K. Radacki, A. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5993-5996.

⁹ G. Zeng, S. Sakaki, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4597-4605.

る。¹⁰ [PtBr(PMe₃)₂]⁺ の LUMO の Pt-Br 結合は反結合性軌道である。そのため [(Me₃P)₂BrPt(BO)] を分子全体として考えた場合、BO⁻ からの強い σ 供与により [PtBr(PMe₃)₂]⁺ の Pt-Br 結合は、他の配位子 L (NO⁺, CO, CN⁻) の場合と比較して最も弱められると考えられる。これは、先に述べた *trans* 影響の序列の説明とも矛盾しない。

Table 5-1-1. [PtBrL(PMe₃)₂]⁺ (L = BO⁻, CN⁻, CO, NO⁺) における [PtBr(PMe₃)₂]⁺ と L の結合形成に重要な分子軌道の概略図とその電子密度⁹

	[PtBr(PMe ₃) ₂] ⁺			L		
	LUMO	HOMO	HOMO-3	5σ	π* ₁	π* ₂
BO ⁻	1.174 e	1.946 e	1.972 e	0.702 e	0.068 e	0.042 e
CN ⁻	0.608 e	1.961 e	1.975 e	1.4781 e	0.067 e	0.057 e
CO	0.413 e	1.841 e	1.881 e	1.636 e	0.210 e	0.183 e
NO ⁺	0.179 e	1.497 e	1.564 e	1.860 e	0.479 e	0.530 e

LUMO の電子密度は 0 からの増加分が示されている。

HOMO, HOMO-3, 5σ 軌道などの電子密度は 2 からここに記す数値まで変化したことを意味している。

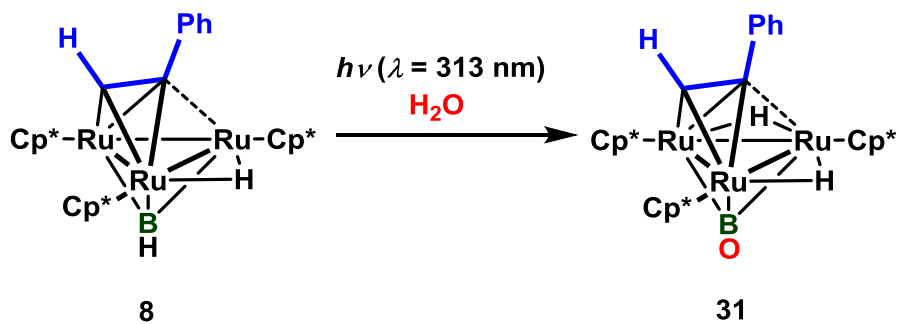
Li と King らは DFT 計算により求められた Co₂(BO)₂(CO)₇ の最安定構造として二つの μ-BO 配位子と一つの μ-CO 配位子を持つ {Co(CO)₃}₂(μ-CO)(μ-BO)₂ を提案している。¹¹ この計算結果はオキソボリル配位子がカルボニル配位子と同様に金属間に架橋配位できることを示唆するものであったが、これまでに実験的に架橋オキソボリル配位子を有する錯体が合成された例は無い。

これまで三重架橋ポリレン配位子を有する三核ルテニウム錯体の反応性について述べてきた。研究を進める中で (Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(L)-PhCCH}(μ-BH)(μ-H) (**8**) に対して 313 nm の波長の光照射を微量の水を含有する重水素化ベンゼン中で行ったところ、三重架橋オキソボリル配位子を有する新規な錯体 (Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(L)-PhCCH}(μ₃-BO)(μ-H)₂ (**31**) が低収率ながら生成することを見出した。この反応をきっかけとして、ポリレン (:BH) 配位子をオキソボリル (BO) 配位子へと変換する手法の開発に取り組んだ。本章では、架橋オキソボリル配位子を有するヒドリドクラスターの合成および単離と、それらの性質について述

¹⁰ BO⁻ と N₂, CO, BF 配位子等の原子価軌道のエネルギー準位を比較する手法を用いることで同様な結論が Baerends らにより導かれていた。A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210-221.

¹¹ X. Gong, Q. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10820-10832.

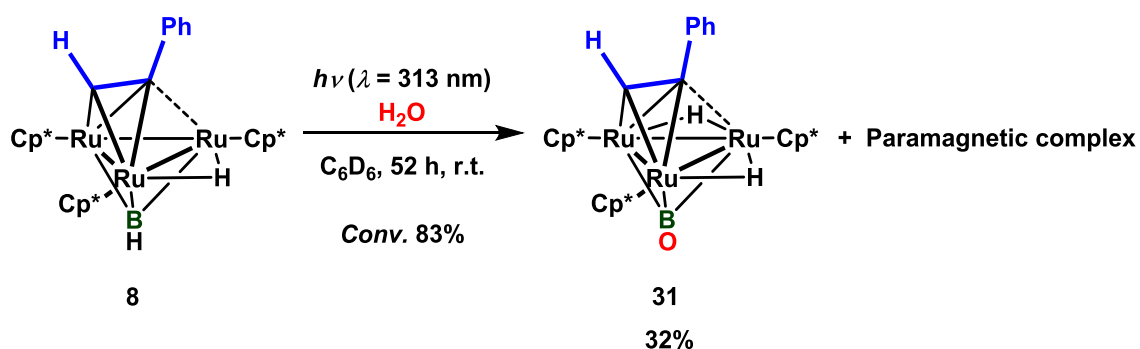
る。



Scheme 5-1-2. **8** に対する水存在下での紫外光の照射による **31** の合成

第 2 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の合成

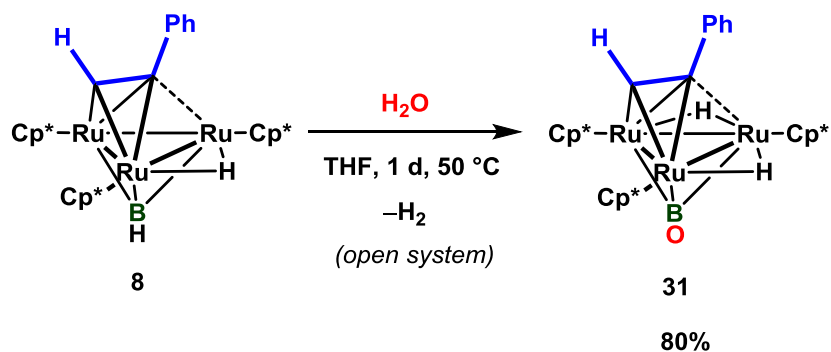
第 2 章では $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\text{L})\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (**8**) に対する 313 nm の波長の光照射を重ベンゼン中で行うと、未同定の常磁性錯体が生成することを述べた。この光反応では、溶媒中に含まれる水の有無により生成物に変化することがわかった。わずかに水を含有した重ベンゼン中で **8** に対して 313 nm の波長の光照射を行った場合には、未同定の常磁性錯体の他に、 δ -3.25 ppm にヒドリド配位子のシグナルを示すオキソボリル錯体 **31** が中程度の収率 (32%) で生成することを見出した。**31** はオキソボリル配位子が架橋の配位様式で金属間に結合した初めての錯体である。



8 と酸素との反応では **31** が全く生成しないことを確認した。これは **31** の酸素源が酸素分子に由来するものではないことを強く示唆している。

条件検討の末、**8** と水との反応を THF 中、50 °C 開放系で行うことにより、**31** がより効率的に合成できることを明らかにした。Eq. 5-2-2 に示す反応では **31** がほぼ選択的に生成し、収率 80% で単離した。

開放系で **8** と水との反応を行うことにより、反応中に発生する水素が系外に放出されるが、これが **31** を効率的に得るために重要であると考えられる。



31 の同定

31 に関しては ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR および赤外吸収スペクトルの測定と元素分析を行うことにより同定した。分子構造については単結晶 X 線構造解析を行うことにより確認した。

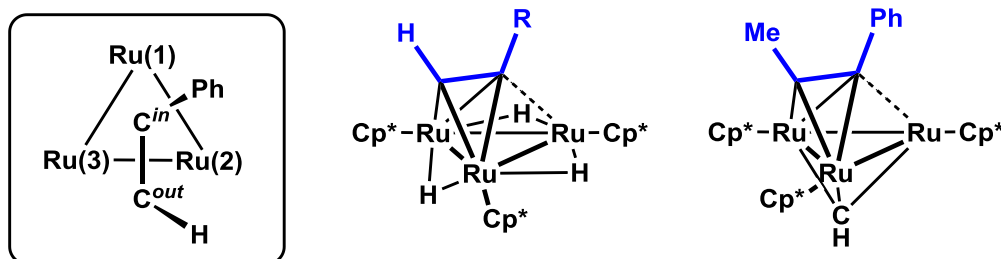
^1H NMR スペクトルでは δ -3.25 ppm にヒドリド配位子のシグナルが一重線のシグナルとして観察された。Cp* 基のシグナルは δ 1.62 ppm と δ 2.00 ppm にそれぞれ 1:2 の積分強度比で観察された。これらは 31 が溶液中で擬 Cs 対称の構造を有することを示しており、後述する単結晶 X 線構造解析の結果と合わせて考えると、ヒドリド配位子は Ru(1) とアルキン配位子が π 配位した二つのルテニウム (Ru(2) および Ru(3)) の間をそれぞれ架橋していると考えられる。また、 ^1H NMR スペクトルにおいて、ヒドリド配位子は鋭い一重線のシグナルとして観察された。これは 31 のヒドリド配位子がホウ素と相互作用しない位置にあることを示している。

三核ルテニウム骨格に $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)$ 型の様式で配位したアルキン炭素の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR シグナルを Table 5-2-1 に示した。

Table 5-2-1. $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)$ RCCR' 配位子を持つ三核ルテニウム錯体のアルキン炭素の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR シグナルとアルキン配位子の C=C 結合長

	δC^{in} *	δC^{out} *	$d(\text{C}-\text{C})$ **	Ref.
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_2$ (31)	55.9	174.9	1.394(8)	This work
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (8)	82.7	199.0	1.351(10)	This work
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCMe}\}(\mu_3\text{-CH})$	108.9	223.6	1.410(6)	12
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu\text{-H})_3$	66.3	178.7	1.392(7)	13
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-}^n\text{PrCCH}\}(\mu\text{-H})_3$	64.6	188.7	-	14

*: ppm, **: Å.



一般的に $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)$ 型の配位様式を持つアルキン配位子の二つの炭素のうち、三核ルテニウムコアの内側 (C^{in}) に位置する炭素のシグナルは、外側 (C^{out}) のそれと比較して、大きく高磁場シフトして観察されるのが特徴である。31 の ^{13}C NMR スペクトルは二つのア

¹² T. Takao, M. Moriya, M. Kajigaya, H. Suzuki, *Organometallics* **2010**, 29, 4770-4773.

¹³ T. Takao, Y. Takaya, E. Murotani, R. Tenjimbayashi, H. Suzuki, *Organometallics* **2004**, 23, 6094-6096.

¹⁴ A. Inagaki, T. Takemori, M. Tanaka, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 404-406.

ルキン炭素の化学シフト (C^{in} , δ 55.9 ppm; C^{out} , δ = 174.9 ppm) は **8** や $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2-(\perp)\text{-PhCCMe}\}(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-H})_2$ など三重架橋配位子を持つ錯体と比較して、特に大きく高磁場シフトして観察されることがわかった。

31 では温度可変 ^1H NMR を用いて 100 °C で測定を行った際にもアルキン配位子の動的挙動は観察されず、 Cp^* 基のシグナルは分子内鏡面が存在することを反映して 2:1 の積分強度比で観察された。一方、ボリレン配位子を持つ **8** の Cp^* 基の ^1H NMR シグナルは、アルキン配位子が *switchback motion* と呼ばれる三核ルテニウム反応場上で回転挙動を示すため、三つの Cp^* 基の化学シフトは 25 °C では半値幅 13 Hz の等価なシグナルとして観察された。昇温に伴い **8** のアルキン配位子の動的挙動は加速され、 Cp^* 基は 80 °C では一重線のシグナルとして観察された。これらは **31** では **8** よりもアルキン配位子がより強固にルテニウム三核平面上に固定されていることを示している。

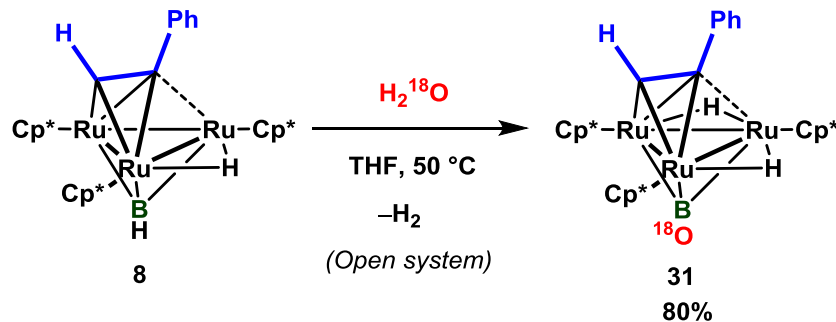
^{11}B NMR スペクトルでは **31** のオキソボリル配位子のホウ素に由来するシグナルが δ 42.7 ppm に幅広なシグナルとして観察された。B-O 間に多重結合を有する化合物の δ_B 値については本章第 5 節で述べる。

31 の赤外吸収スペクトルの測定

31 の赤外吸収スペクトルを測定したところ、ホウ素に二種類の同位体が存在するために B-O 伸縮振動に帰属される吸収が 1672 cm^{-1} ($\nu^{10}\text{B-O}$) と 1623 cm^{-1} ($\nu^{11}\text{B-O}$) に観察された。末端オキソボリル配位子を持つ *trans*- $[(\text{C}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$ の赤外吸収スペクトルにおける B-O 伸縮振動波数は、 1853 cm^{-1} ($\nu^{10}\text{B-O}$) と 1797 cm^{-1} ($\nu^{11}\text{B-O}$) に観察されている。⁶ **31** の B-O 伸縮振動波数は、三重架橋の配位様式をとることで、金属からの逆供与が増加し、末端オキソボリル配位子が示すものより低波数領域に観察された。

架橋配位による赤外吸収スペクトルの低波数シフトは架橋カルボニル配位子の C-O 伸縮振動と類似する性質である。カルボニル配位子の C-O 伸縮振動波数は、末端配位のもので $1850\text{-}2120\text{ cm}^{-1}$ 、架橋配位のもので $1750\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ 、三重架橋配位のもので $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ に観察されることが一般的に知られている。²

8 と H_2^{18}O を 50 °C 加熱条件下、開放系で反応させることにより $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-B}^{18}\text{O})(\mu\text{-H})_2$ (**31**- ^{18}O) を得た。



Eq. 5-2-3

$31\text{-}^{18}\text{O}$ の B-O 伸縮振動波数は 1639 ($\nu^{10}\text{B}^{18}\text{O}$) および 1588 ($\nu^{11}\text{B}^{18}\text{O}$) に観察された。これは 31 の対応する B-O 伸縮振動波数と比較してともに 30 cm^{-1} 程低波数シフトしていた。Figure 5-2-1 の (A) は 31 の赤外吸収スペクトル、(B) は $31\text{-}^{18}\text{O}$ の赤外吸収スペクトル、(C) はこれら二つの錯体の赤外吸収スペクトルの差スペクトル、(D) はその B-O 伸縮振動波数領域の拡大図を示している。これらの結果は 31 のオキソボリル配位子の酸素源が水に由来するものであることを明確に示している。

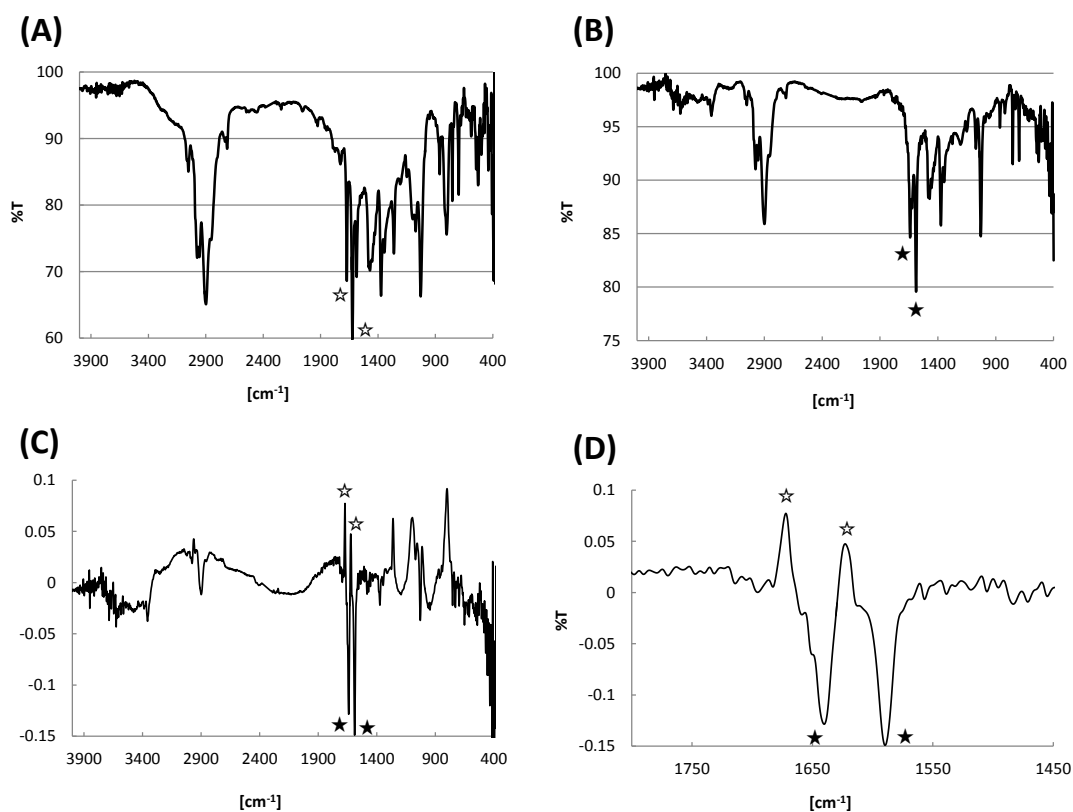


Figure 5-2-1. 赤外吸収スペクトル (KBr): (A), 31 ; (B), $31\text{-}^{18}\text{O}$; (C, D) 31 および $31\text{-}^{18}\text{O}$ の差スペクトル; ☆ は $\nu(\text{B-}^{16}\text{O})$ を表し、★ は $\nu(\text{B-}^{18}\text{O})$ を表す。

31 の分子構造

31 のペンタン溶液を室温で静置することにより得られた暗緑色結晶を用いて単結晶 X線構造解析を行った。 $^{15}\text{31}$ の分子構造を Figure 5-2-2 に、主な結合長と結合角を Table 5-2-2

¹⁵ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

に示した。

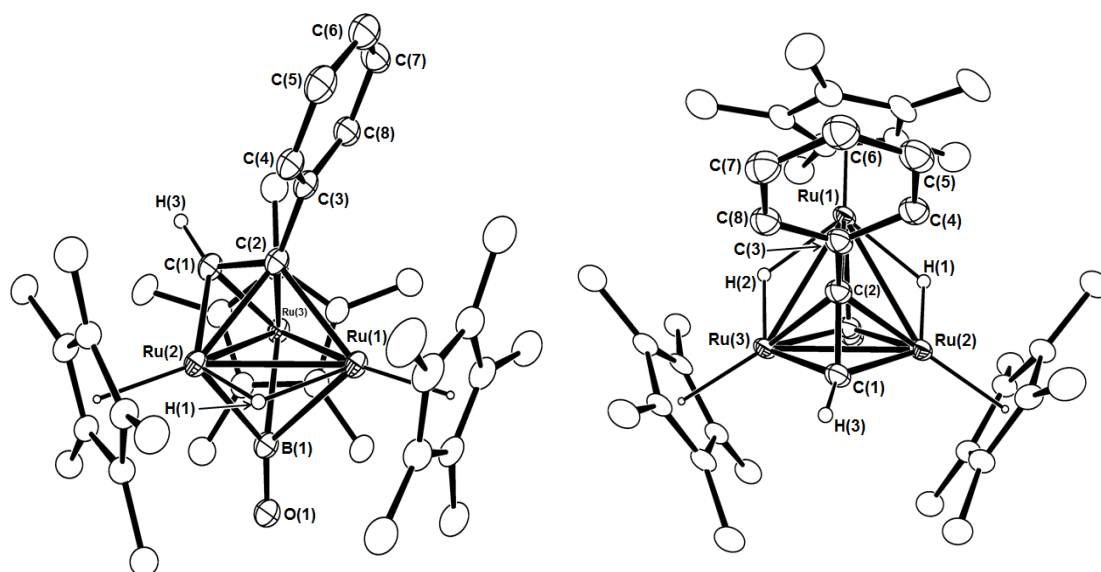


Figure 5-2-2. Molecular structure of **31** with thermal ellipsoids at the 30% probability level

Table 5-2-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **31**

Ru(1)–Ru(2)	2.7464(7)	Ru(2)–Ru(3)	2.8223(6)	Ru(3)–Ru(1)	2.7448(6)
Ru(2)–C(1)	2.030(6)	Ru(2)–C(2)	2.243(6)	Ru(3)–C(1)	2.022(6)
Ru(3)–C(2)	2.246(6)	Ru(1)–C(2)	2.229(6)	Ru(1)–B(1)	2.420(7)
Ru(2)–B(1)	2.245(8)	Ru(3)–B(1)	2.278(7)	B(1)–O(1)	1.229(9)
C(1)–C(2)	1.394(8)	Ru(1)–H(1)	1.8532	Ru(2)–H(1)	1.3595
Ru(1)–H(2)	1.8181	Ru(3)–H(2)	1.4393	C(1)–H(3)	1.0220
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.045(16)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.099(16)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	61.856(16)
Ru(1)–C(2)–C(1)	125.3(5)	Ru(1)–C(2)–C(3)	110.8(4)	C(2)–C(1)–Ru(2)	79.5(4)
C(2)–C(1)–Ru(3)	79.9(4)	Ru(2)–C(1)–Ru(3)	88.3(2)	Ru(1)–B(1)–Ru(2)	72.0(2)
Ru(1)–B(1)–Ru(3)	71.4(2)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	77.2(2)	Ru(1)–B(1)–O(1)	132.4(5)
Ru(2)–B(1)–O(1)	138.8(5)	Ru3–B1–O1	136.6(5)	C(1)–C(2)–C(3)	123.8(5)

ホウ素–酸素間の結合長は 1.229(9) Å であり、これは一般的な B–O 単結合長 (~ 1.47 Å) よりも 0.24 Å 程度短い値であった。**4** とエタノールを反応させることで得られる (Cp**Ru*)₃(μ₃-BOEt)(μ-H)₃ (**7**) のホウ素–酸素間の結合長 (1.374(13) Å) と比較しても 0.15 Å 程度短い値であった。¹⁶Braunschweig らにより合成された末端オキソボリル錯体 *trans*-[(Cy₃P)₂(PhS)Pt(BO)] の B–O 結合長 (1.210(3) Å) と比較すると、**31** の B–O 結合は

¹⁶ R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772-4774.

0.02 Å 程伸長している。架橋配位により金属中心からオキソボリル配位子の π^* 軌道への逆供与が増加したためであると考えられる。

31 についてより詳細な解析を行うために DFT 計算 (B3PW91 level) を用いて構造最適化を行った。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決定し、Gaussian 09 Program により構造最適化、振動計算および NBO 計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 5-2-3 に **31** の最適化構造を示し、Table 5-2-3 にその結合長、結合角と NBO 計算により得られた Wiberg Bond Index の値を示した。

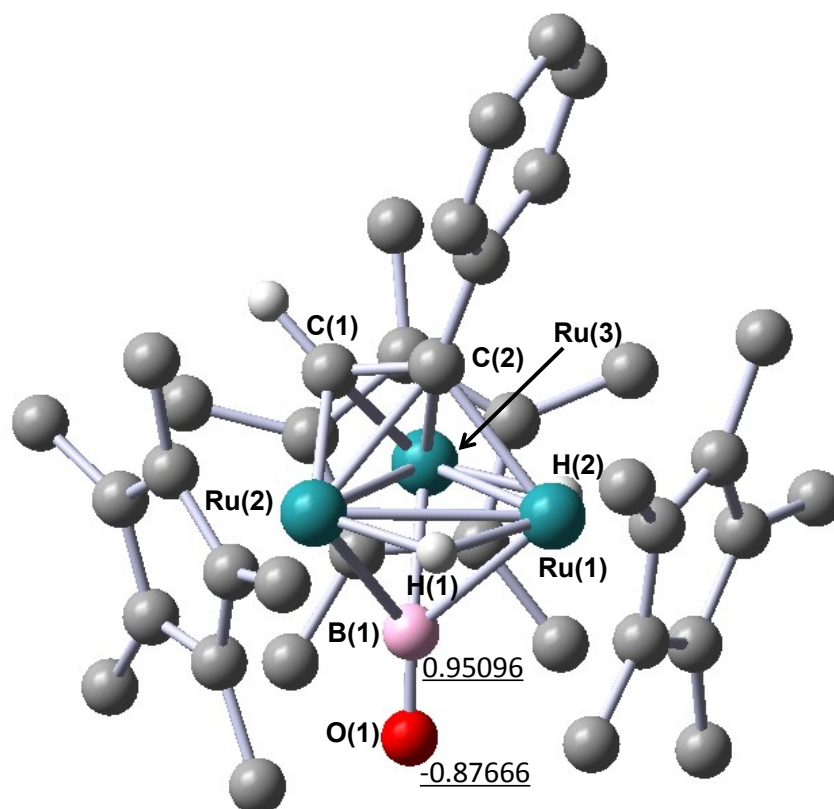


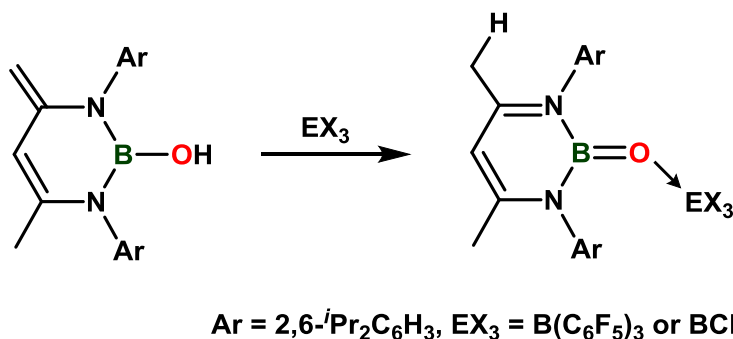
Figure 5-2-3. **31** の最適化構造 **31'** (B3PW91 level / C, B, O, H: 6-31G(d), Ru: SDD)
 下線は Natural Charge を示す (Cp* 配位子およびフェニル基の水素原子は省略して示した)

Table 5-2-3. **31'** の主な結合長 (Å)

Bond Lengths		(Å)			
Ru(1)–Ru(2)	2.75789	Ru(2)–Ru(3)	2.85274	Ru(3)–Ru(1)	2.76486
Ru(1)–B(1)	2.39920	Ru(2)–B(1)	2.24014	Ru(3)–B(1)	2.24843
B(1)–O(1)	1.25352	Ru(1)–H(1)	1.75722	Ru(2)–H(1)	1.71060
Ru(1)–H(2)	1.75521	Ru(3)–H(2)	1.71569	C(1)–C(2)	1.39563
Bond Order (Wiberg Bond Index from NBO analysis)					
B(1)–O(1)	1.5863				

ホウ素–酸素結合の Wiberg Bond Index の値は 1.5863 であり、**31** の B–O 結合が多重結合を有することを示していた。

NBO 計算により得られた各原子の電荷分布を Figure 5-2-4 に示した。ホウ素–酸素結合に注目してみると、ホウ素は 0.95096、酸素は -0.87666 と大きく分極していることがわかった。これは、これまでに合成された *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(BO)] のオキソボリル配位子や、ルイス酸によって安定化されたオキソボラン類が持つ B–O 結合とも共通の性質である。¹⁷ 後者では、大きく分極した B=O 結合のルイス塩基点である酸素原子にルイス酸 EX₃ が付加することで B=O 結合が安定化された化学種として単離されている。



Scheme 5-2-1. ルイス酸が付加することによる B=O 結合の安定化^{17(a)}

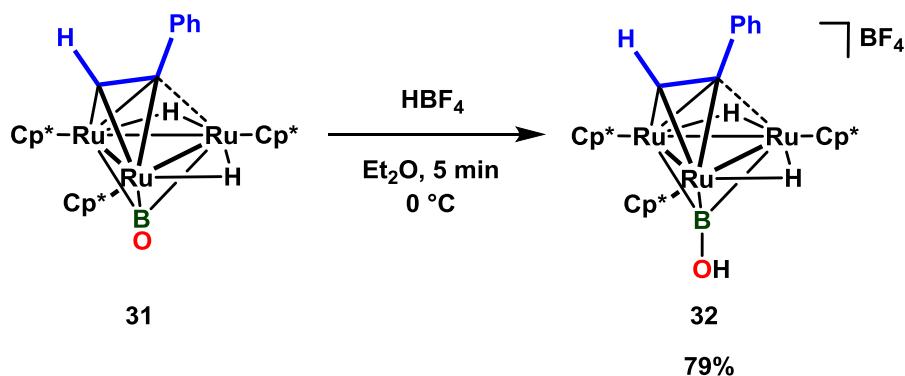
¹⁷ (a) D. Vidvic, J. A. Moore, J. N. Jones, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4566-4567; (b) Y. Wang, H. Hu, J. Zhang, C. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2816-2819.

第 3 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の反応性

DFT 計算により予測されたオキソボリル配位子の酸素のルイス塩基としての性質を確認するために、**31** と HBF_4 との反応を検討した。その結果 オキソボリル配位子の酸素上にプロトン付加した $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOH})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**32**) が生成したことからその塩基性について確認することができた。

31 と HBF_4 の反応

31 のジエチルエーテル溶液に対して 0°C で $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ を加えることにより、オキソボリル配位子の酸素上にプロトンが結合した **32** を得た (収率 79%)。



Eq. 5-3-1

32 の同定

32 は ^1H NMR および 赤外吸収スペクトルを測定し、元素分析を行うことで同定した。分子構造については単結晶 X 線構造解析を行うことで確認した。

32 は用いる重溶媒の種類に応じて若干異なる ^1H NMR スペクトルを与えた。重 THF 中では、**32** のヒドリド配位子は $\delta -4.06$ ppm に一重線のシグナルとして観察された。 Cp^* 基は $\delta 1.60$ ppm および $\delta 2.05$ ppm に 1:2 の積分強度比でそれぞれ一重線のシグナルとして観察され、**31** と同様に擬 C_s 対称の分子構造を持つことが示唆された。また、ヒドロキシ基の水素は $\delta 8.68$ ppm に半値幅 13 Hz の幅広なシグナルとして観察された。**31** の赤外吸収スペクトルを測定したところ、O-H 伸縮振動に帰属される吸収が 3299 cm^{-1} に観察された。

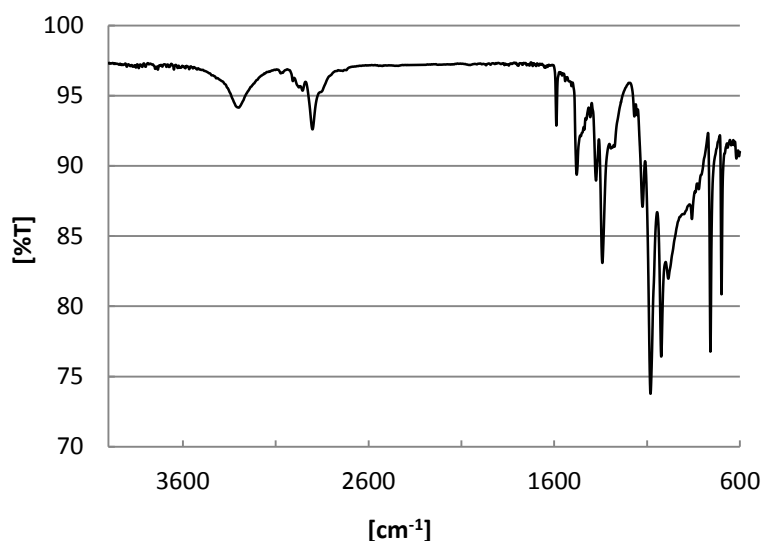


Figure 5-3-1. **32** の赤外吸収スペクトル (ATR)

一方、重メタノール中では **32** のヒドリド配位子は δ -3.95 ppm に半値幅 22 Hz の幅広なシグナルとして観察された。Cp* 基のシグナルは δ 1.55 ppm と δ 2.04 ppm に積分強度比 1:2 の幅広なシグナルとして観察され、半値幅はそれぞれ 12 Hz と 17 Hz であった。また、フェニルアセチレン配位子のメチン水素も δ 9.74 ppm に半値幅 21 Hz の幅広なシグナルとして観察された。これは **32** のアルキン配位子の動的挙動によりものではなく、**32** と重メタノールの水素結合によるアダクトとの平衡によるものと考えられる。さらに特徴的なのは、**32** のヒドロキシ基の水素のシグナルは、重メタノール中では全く観察されないことである。これは **32** の持つヒドロキシ基の水素と重メタノールのヒドロキシ基 (OD 基) との間で速やかな H/D 交換反応が進行し、 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOD})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**32-d**) が生成したことを示唆している。

DFT 計算に予測されたオキソボリル配位子の酸素のルイス塩基としての性質を、**31** と HBF₄ との反応により **32** が得られたことから実験的に裏付けることが出来た。

32 の分子構造

32 のメタノール溶液を -30 °C で静置することにより得られた黒色結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。¹⁸**32** の分子構造を Figure 5-3-2 に、主な結合長と結合角を

¹⁸ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。結晶化溶媒として水およびメタノールが錯体に対して一分子ずつ含まれていた。Ru(1) に配位した Cp* にディスオーダーが存在したため、その占有率をそれぞれ 57:43 とすることで構造を精密化した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、Ru(1) に結合している Cp* の

Table 5-3-1 に示した。

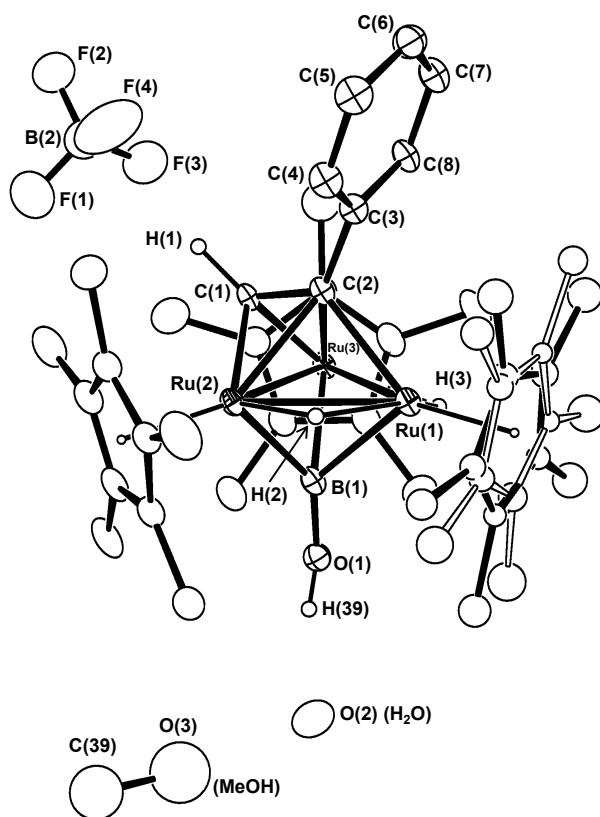


Figure 5-3-2. **32** の分子構造 (30% probability level)

Table 5-3-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **32**

Ru(1)–Ru(2)	2.7204(7)	Ru(2)–Ru(3)	2.7696(7)	Ru(3)–Ru(1)	2.7318(7)
Ru(2)–C(1)	2.013(6)	Ru(2)–C(2)	2.249(6)	Ru(3)–C(1)	2.009(7)
Ru(3)–C(2)	2.242(6)	Ru(1)–C(2)	2.213(7)	Ru(1)–B(1)	2.313(8)
Ru(2)–B(1)	2.154(8)	Ru(3)–B(1)	2.146(8)	C(1)–C(2)	1.394(9)
B(1)–O(1)	1.317(9)	C(1)–H(1)	1.1439	O(1)–H(39)	0.8424
H(39)···O(2)	1.8263	O(2)···O(3)	2.509		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.674(17)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.268(17)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	61.06(2)
Ru(1)–C(2)–C(1)	124.7(5)	Ru(1)–C(2)–C(3)	112.1(4)	C(2)–C(1)–Ru(2)	80.4(4)
C(2)–C(1)–Ru(3)	80.2(4)	Ru(2)–C(1)–Ru(3)	87.0(3)	Ru(1)–B(1)–Ru(2)	74.9(3)
Ru(1)–B(1)–Ru(3)	75.5(2)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	80.2(3)	Ru(1)–B(1)–O(1)	131.6(5)
Ru(2)–B(1)–O(1)	139.9(5)	Ru(3)–B(1)–O(1)	130.2(5)	C(1)–C(2)–C(3)	123.2(6)
B(1)–O(1)–H(39)	149.69				

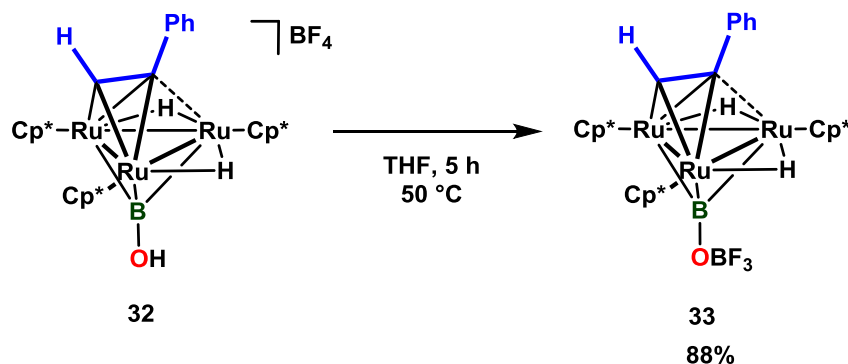
炭素と結晶化溶媒として含まれていたメタノールの炭素および酸素以外の非水素原子を非等方性に展開した。

単位格子内には結晶化溶媒として錯体一分子に対して一分子のメタノールと水がそれぞれ含まれていた。ヒドロキシボリレン配位子の水素 (H(39)) と水の酸素原子 (O(2)) 間の結合距離は 1.83 Å、水の酸素原子とメタノールの酸素原子 (O(3)) 間の結合距離は 2.51 Å 程度であった。これらの結果は単位格子中に含まれている **32** のヒドロキシボリレン配位子、水およびメタノール間に水素結合が存在することを示している。

ルテニウムと三重架橋ヒドロキシボリレン配位子のホウ素との間の結合長に注目すると、Ru(1)–B(1) 間が他の二つより 0.15 Å 程度伸長していることがわかった。この傾向は、**31** の場合とも同様であるが、**32** の方が全ての Ru–B 間の結合長が **31** よりも 0.1 Å 程短くなっていた。一方で、**32** の B–O 結合長は 1.317(9) Å であり、**31** のオキソボリル配位子の対応する B–O 結合長と比較して 0.1 Å 程度伸長していた。これは、プロトンが酸素上に付加したことにより、オキソボリル配位子の多重結合性が弱められた結果であると考えられる。

32 の分解反応

32 は固体状態では比較的安定な錯体な錯体として取り扱うことが可能であるが、溶液状態では分解反応が進行し、中性錯体である $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOBF}_3)(\mu\text{-H})_2$ (**33**) を与えた。

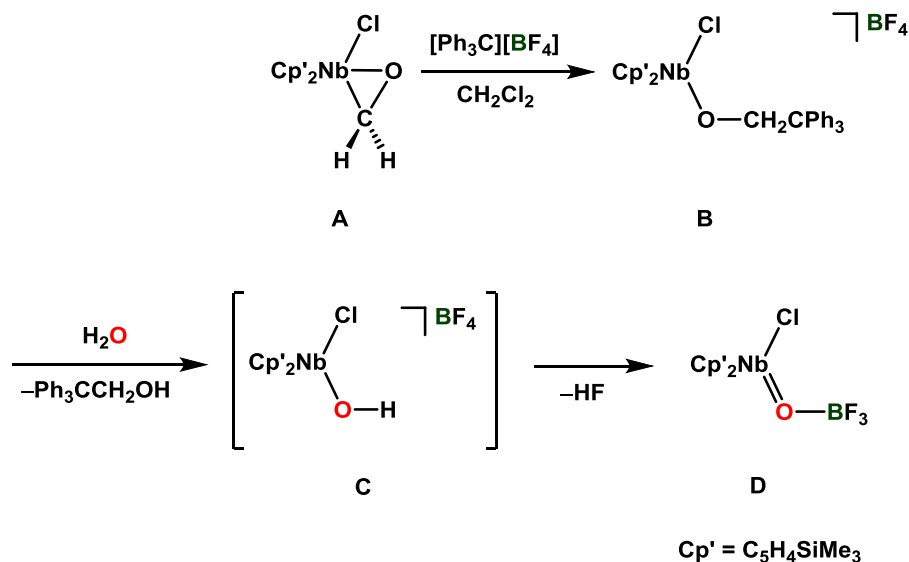


Eq. 5-3-2

32 は室温下でもゆっくりと **33** へと変換されるが、50 °C で加熱したところオキソボリル配位子の酸素に対して BF₃ が付加したアダクト **33** を定量的に与えた (単離収率 88%)。 **33** は **32** からフッ化水素が脱離することで生成すると考えられる。

33 の分解反応と類似の反応が Bruno らにより報告されている。(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Nb(Cl)(η²-CH₂O) (**A**) と [Ph₃C][BF₄] の反応により得られた [(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Nb(Cl)(OCH₂CPh₃)] [BF₄] (**B**) の重クロロホルム溶液を空気にさらすと (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Nb(Cl)(O-BF₃) (**D**) が得られる。著者らは [(η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Nb(Cl)(OCH₂CPh₃)] [BF₄] (**B**) と水との反

応によって生じたヒドロキシ基を持つ中間体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Nb}(\text{Cl})(\text{OH})][\text{BF}_4]$ (**C**) からフッ化水素が脱離することで $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Nb}(\text{Cl})(\text{O-BF}_3)$ (**D**) が生成したと推測している。¹⁹



Scheme 5-3-1. フッ化水素の脱離を伴う BF₃ 付加体の生成

33 の同定

33 に関しては ¹H, ¹³C, ¹¹B NMR を測定し、元素分析を行うことで同定した。分子構造については単結晶 X 線構造解析を行うことで確認した。

¹H NMR ではヒドリド配位子は δ -3.94 ppm に一重線のシグナルとして観察された。Cp* 基は δ 1.60 ppm と δ 2.04 ppm に 1:2 の積分強度比でそれぞれ観察された。アルキン配位子のメチン水素のシグナルは δ 9.73 ppm に一重線のシグナルとして観察された。

¹³C NMR ではアルキン炭素の二つシグナルのうち、三核コアの内側にある炭素が δ 54.8 ppm に、外側にある炭素が δ 177.6 ppm にそれぞれ観察された。これらは **31** の対応するアルキン炭素が示す化学シフトとも大きな差はなかった (**31**: δ Cⁱⁿ 55.9 ppm; δ C^{out} 174.9 ppm)。

¹¹B NMR では、δ 64.2 ppm に三つのルテニウムに架橋配位したホウ素の幅広なシグナルが観察された。**31** のオキソボリル配位子のホウ素のシグナル (δ_B 42.7) よりも 20 ppm 以上低磁場シフトしていた。一方で δ -2.1 ppm には BF₃ 基に由来する鋭い一重線のシグナルが観察された。これは対称性の高い四配位ホウ素に特徴的なシグナルである。

¹⁹ B. Thiyagarajan, M. E. Kerr, J. C. Bollinger, V. G. Young, Jr., J. W. Bruno, *Organometallics* **1997**, *16*, 1331-1334.

33 の分子構造

33 の塩化メチレン溶液を室温で静置することにより得られた黒緑色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。²⁰33 の分子構造を Figure 5-3-3 に、主な結合長と結合角を Table 5-3-2 に示した。

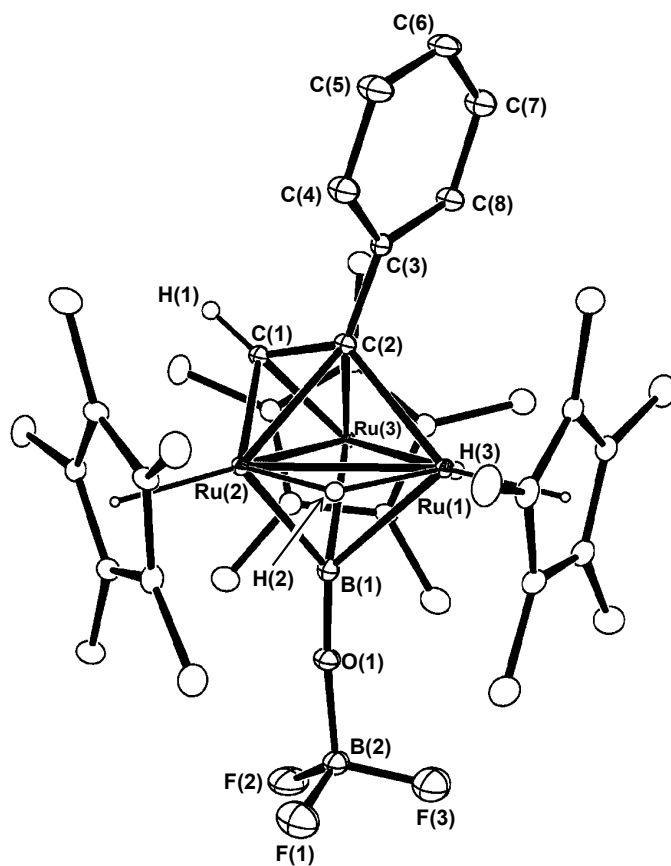


Figure 5-3-3. 33 の分子構造 (30 % probability level)

²⁰ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program 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 $P2_12_12_1$ (#19) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

Table 5-3-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **33**

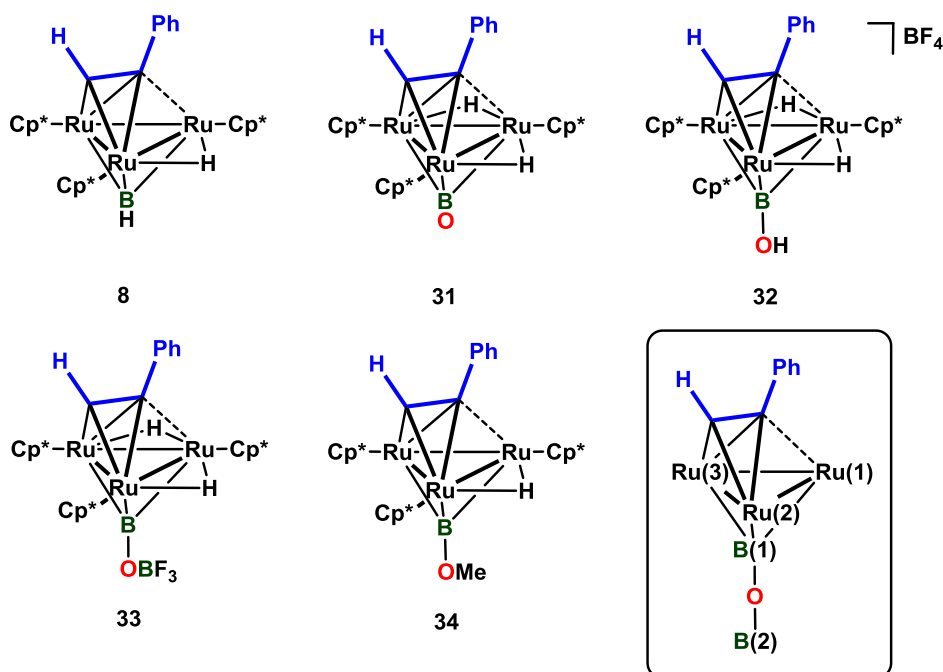
Ru(1)–Ru(2)	2.7286(3)	Ru(2)–Ru(3)	2.7923(2)	Ru(3)–Ru(1)	2.7336(3)
Ru(2)–C(1)	1.997(3)	Ru(2)–C(2)	2.251(3)	Ru(3)–C(1)	2.007(3)
Ru(3)–C(2)	2.215(3)	Ru(1)–C(2)	2.2240(19)	Ru(1)–B(1)	2.388(2)
Ru(2)–B(1)	2.172(4)	Ru(3)–B(1)	2.195(4)	C(1)–C(2)	1.382(3)
B(1)–O(1)	1.272(3)	O(1)–B(2)	1.470(3)	B(2)–F(1)	1.382(6)
B(2)–F(2)	1.365(4)	B(2)–F(1)	1.382(6)	C(1)–H(1)	0.9474(259)
Ru– μ -H (avg.)	1.681				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.344(11)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.168(11)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	61.488(6)
Ru(1)–C(2)–C(1)	124.52(15)	Ru(1)–C(2)–C(3)	113.89(13)	C(2)–C(1)–Ru(2)	81.3(2)
C(2)–C(1)–Ru(3)	79.3(2)	Ru(2)–C(1)–Ru(3)	88.45(8)	Ru(1)–B(1)–Ru(2)	73.34(9)
Ru(1)–B(1)–Ru(3)	73.11(9)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	79.50(8)	Ru(1)–B(1)–O(1)	131.86(16)
Ru(2)–B(1)–O(1)	136.9(4)	Ru(3)–B(1)–O(1)	135.8(4)	C(1)–C(2)–C(3)	121.58(18)
B(1)–O(1)–B(2)	173.7(2)	O(1)–B(2)–F(1)	109.5(4)	O(1)–B(2)–F(2)	109.5(2)
O(1)–B(2)–F(3)	108.7(3)	F(1)–B(2)–F(2)	110.1(3)	F(2)–B(2)–F(3)	110.4(4)
F(3)–B(2)–F(1)	108.7(3)				

33 の B(1)–O(1) 結合長は 1.272(3) Å であり、**31** のオキソボリル配位子の対応する結合長と比較して 0.04 Å 程伸長していた。また、B(2)–O(1) 間の結合長は 1.470(3) Å であり、この結合が B–O 単結合であることを示していた。B(1)–O(1)–B(2) 間の結合角は 173.7(2) 度とほぼ直線に近くなっていた。

8, 31, 32, 34 および **33** の結合長の一部を Table 5-3-3 にまとめた。

Table 5-3-3. 三重架橋ポリレンおよびオキソボリル配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の各原子間の結合長のまとめ

Complex	8	31	32	33	34
Ru(1)–B(1) (Å)	2.114(6)	2.420(7)	2.313(8)	2.388(2)	2.144(5)
Ru(2)–B(1) (Å)	2.128(5)	2.245(8)	2.154(8)	2.172(4)	2.238(4)
Ru(3)–B(1) (Å)	2.128(5)	2.278(7)	2.146(8)	2.195(4)	2.222(4)
B(1)–O(1) (Å)	-	1.229(9)	1.317(9)	1.272(3)	1.320(7)
O(1)–B(2) (Å)	-	-	-	1.470(3)	-
C(1)–C(2) (Å)	1.351(10)	1.394(8)	1.394(9)	1.382(3)	1.411(6)
Ref.	²¹	This work	This work	This work	²²

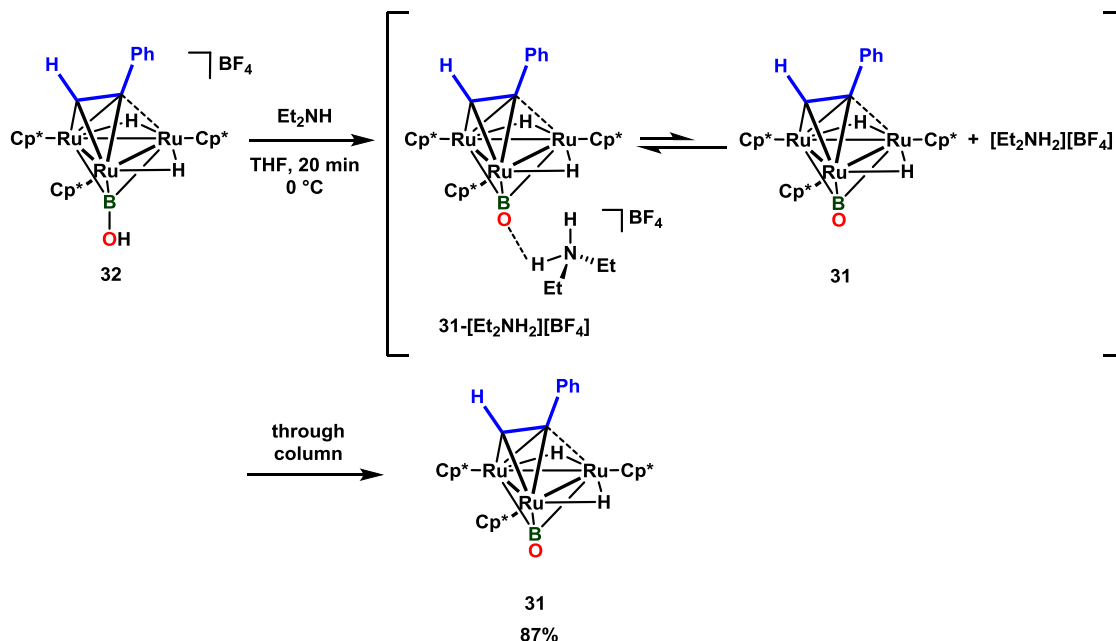


8 や **34** のように、三重架橋ポリレン配位子あるいはメトキシポリレン配位子を持つ錯体の場合、ホウ素との三つのルテニウムそれぞれの間の結合長に大きな差はなく、Ru(1)–B(1) 結合が他の二つと比較すると若干短くなっていることがわかる。一方で、**31** や **32**, **33** では Ru(1)–B(1) 間の結合長が Ru(2)–B(1) あるいは Ru(3)–B(1) と比較すると伸長していることがわかった。これは **32** や **33** の三重架橋配位子が二電子供与配位子であるポリレン配位よりも、一電子供与配位子であるオキソボリル配位子に近い性質を有することを示唆している。

²¹ T. Kaneko, H. Suwa, T. Takao, H. Suzuki, *Organometallics* **2013**, *32*, 737-740.

²² R. Okamura, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (**2002**)

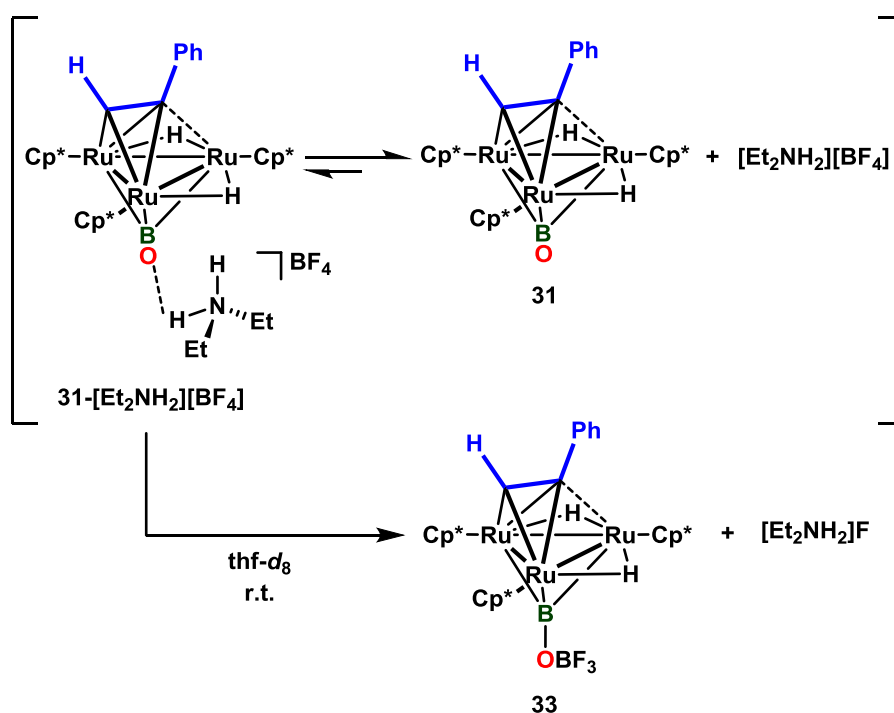
32 とジエチルアミンの反応



Scheme 5-3-2. 32 とジエチルアミンとの反応

32 と 5.5 倍モルのジエチルアミンを反応させたところ、脱プロトン化反応が進行した。減圧下で乾燥させることで過剰に加えたジエチルアミンを除いた後、得られた暗緑色固体を ^1H NMR を用いて解析したところ、二種類の錯体の生成が確認された。主生成物は δ 1.84 ppm および δ 2.29 ppm にそれぞれ半値幅 15 Hz と 22 Hz の幅広な Cp^* 基のシグナルを与える錯体であり、これは溶液中で 31 と 31 のオキソボリル配位子の酸素原子に対して $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ が水素結合によりアダクトを形成した 31- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ との平衡によるものと考えられる。 ^1H NMR スペクトル中で観察されたもう一種類の錯体は 33 であり、これら二種類の錯体の生成比は 93:7 であった。また、錯体の合計とほぼ等モルの $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ or F) が含まれていることを確認した。得られた混合物をトルエンで抽出し、アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて精製することにより 31 を回収した (収率 87%)。

32 とジエチルアミンの反応直後に得られた混合物の重 THF 溶液について、室温で観察を継続したところ、31 と $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ のアダクトの割合が減少し、33 の生成割合が増加する挙動が観察された。その際には 31 と $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ のアダクトの Cp^* 基のシグナルの形状は鋭い一重線のシグナルへと大きく変化し、その化学シフトは 31 が示す値 (δ 2.00, 1.62 ppm) に近づいていくことが確認された。これらは溶液中では 31- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ から $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{F}$ が解離することで 33 が生成する反応と、31- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ から $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ が解離することで 31 が生成する反応がともにゆっくりと進行することを示している。31 と 31- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ の平衡混合物と、33 の生成比は 126 時間後には 72:28 となった。



Scheme 5-3-3. **31** と **31-[Et₂NH₂][BF₄]** の平衡混合物の溶液中での反応挙動

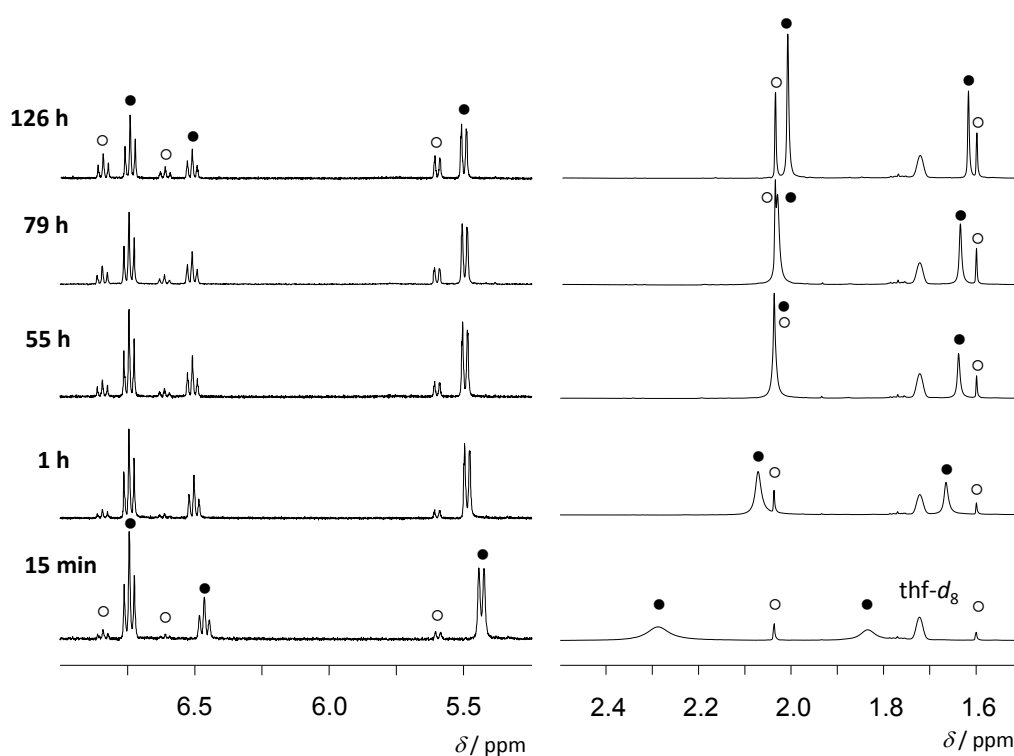
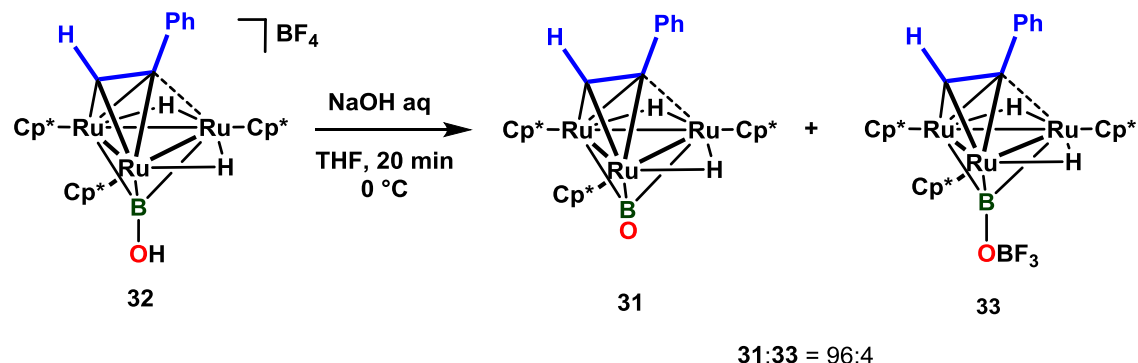


Figure 5-3-4. **32** とジエチルアミンの反応後に得られる錯体の ¹H NMR シグナル

●: **31-[Et₂NH₂][BF₄]**, ○: **33**

(400 MHz, thf-d₈, 25 °C, 左図はフェニル基、右図は Cp* 基のシグナルを表す)

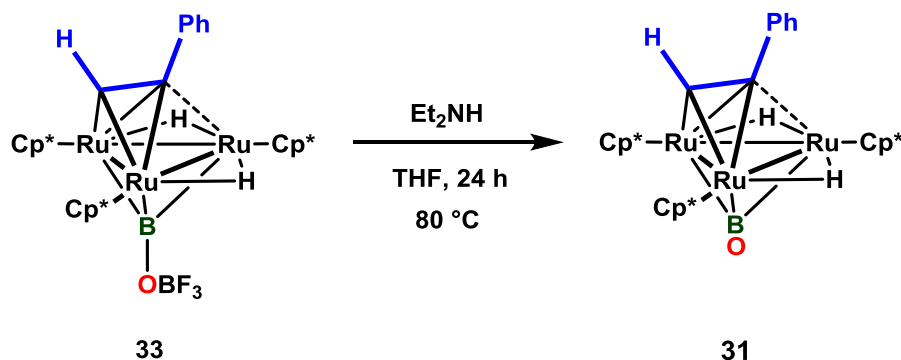
32 と水酸化ナトリウムの反応



Eq. 5-3-3

32 と 5.5 倍モルの水酸化ナトリウムを反応させたところ、脱プロトン化反応が進行した。減圧下で乾燥させることで得られた暗緑色固体を ^1H NMR を用いて分析したところ、31 と 33 の生成を確認した。これら二つの錯体の生成比は 96:4 であった。ジエチルアミンを用いて 32 の脱プロトン化を行った際に観察されたような塩と錯体との相互作用は観察されず、31 と 33 の Cp* 基のそれぞれのシグナルは、重 THF 中でいずれも鋭い一重線として観察された。得られた混合物をトルエンで抽出し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製することにより 31 を回収した (収率 70%)。

33 とジエチルアミンの反応

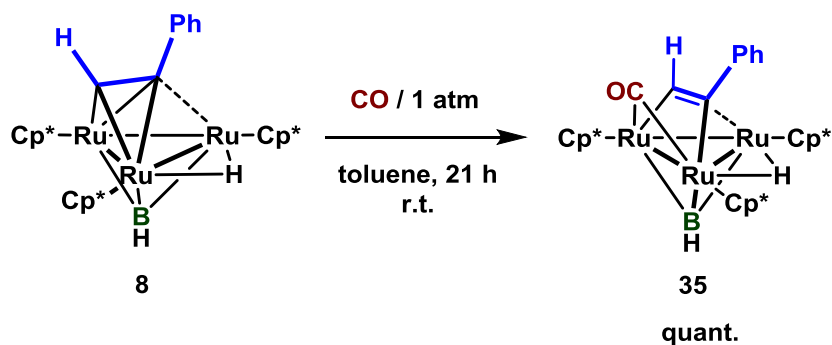


Eq. 5-3-4

33 とジエチルアミンの反応を 80 °C で行った。減圧下乾燥させることで得られた暗緑色固体中には 31 と 33 が 90:10 の生成比で含まれていた。33 に配位していた三フッ化ホウ素がどのような化合物に変換され、33 から脱離したかについて、明らかにすることはできなかったがジエチルアミンと BF_3 基が反応することでアミンボランが脱離し、31 が再生したと考えられる。

8 と一酸化炭素との反応

第 2 章でも示した Lavigne の例のように、配位不飽和な $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)$ アルキン錯体は一酸化炭素等の L 型配位子と反応し、配位飽和な $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)$ アルキン錯体を与えることが知られている。²³配位不飽和な 46 電子の $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)$ アルキン錯体である **8** は一酸化炭素と速やかに反応し、架橋カルボニル配位子を有する配位飽和な $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)$ アルキン錯体 **35** を定量的与えた。



Eq. 5-3-5

(Cp^*Ru)₃($\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-PhCCH}$)($\mu_3\text{-BH}$)($\mu\text{-CO}$)($\mu\text{-H}$) (**35**) の同定

35 について ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR および赤外吸収スペクトルの測定と元素分析を行うことで同定した。分子構造に関しては単結晶 X 線構造解析により確認した。

^1H NMR スペクトルにおいてヒドリド配位子は δ -13.35 ppm に一重線のシグナルとして観察された。また、 Cp^* 基は δ 1.60, 1.76, 1.80 ppm に非等価な一重線のシグナルとして観察された。

^{13}C NMR スペクトルではアルキン炭素のシグナルは δ 151.7 ppm および δ 157.5 ppm に観察された。また、架橋カルボニル配位子の炭素のシグナルは δ 239.8 ppm に観察された。

赤外吸収スペクトルでは 1742 cm^{-1} に C-O 伸縮振動、 2424 cm^{-1} に B-H 伸縮振動に基づく強い吸収が観察された。

²³ S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan, J. Bonnet, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4112-4117.

35 の分子構造

35 のジエチルエーテル/トルエン混合溶媒を 9 °C に静置することにより得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。²⁴単位格子内には二種類の独立分子が含まれていた。そのうち一方の分子構造を Figure 5-3-5 に示し、主な結合長と結合角を Table 5-3-4 に示した。

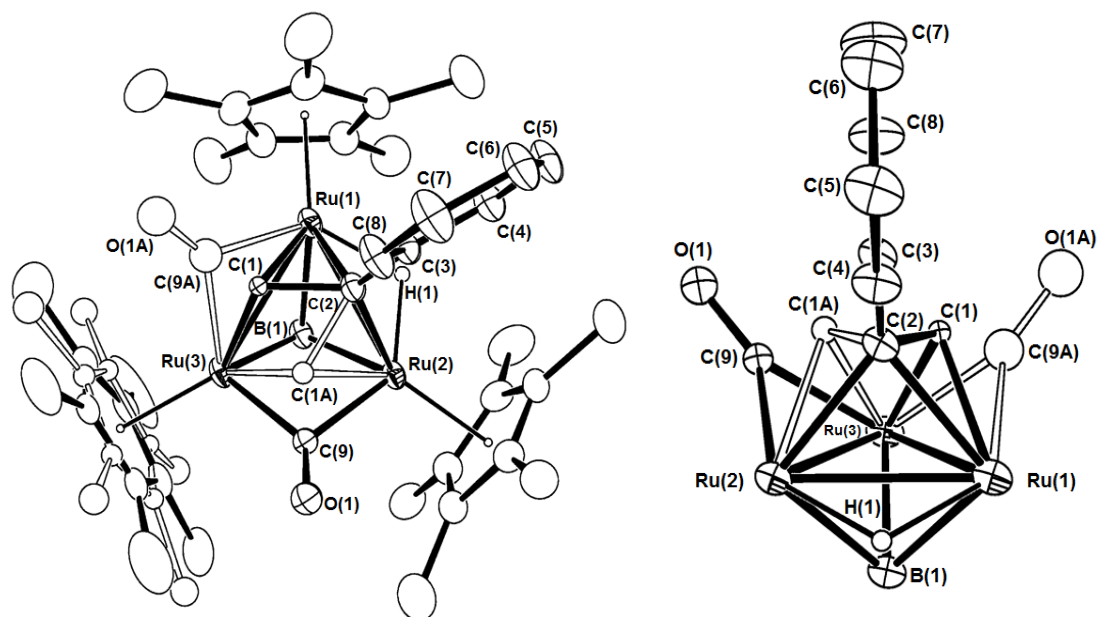


Figure 5-3-5. 35 の分子構造 (Molecule 1, 30% probability level)

²⁴ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -130 °C で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。単位格子内に二種類の独立分子が含まれていた。また、それぞれの独立分子のアルキン配位子のアルキン炭素とカルボニル配位子、さらに、Ru (3) と Ru(6) に結合した Cp* 配位子にディスオーダーが存在したため、Molecule 1 に関しては占有率をそれぞれ 60:40、55:45 とし、Molecule 2 に関しては、それぞれ 54:46、83:17 とした。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、アルキン配位子のアルキン炭素、カルボニル配位子、および Ru(3)、Ru(6) に結合したディスオーダーしている Cp* 配位子の一方以外の全ての非水素原子を非等方性に展開した。

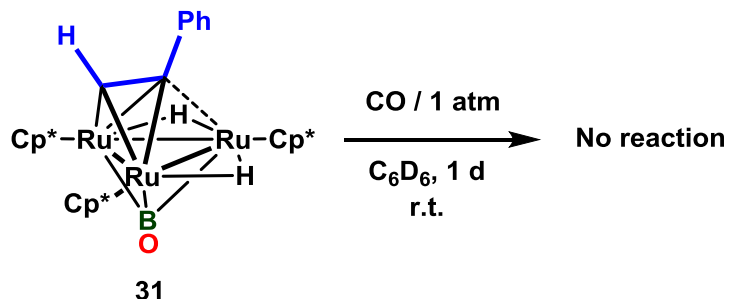
Table 5-3-4. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **35**

Molecule 1					
Ru(1)–Ru(2)	2.7245(5)	Ru(2)–Ru(3)	2.7537(5)	Ru(3)–Ru(1)	2.7685(5)
Ru(1)–C(1)	2.083(6)	Ru(3)–C(1)	2.017(7)	Ru(1)–C(2)	2.118(5)
Ru(2)–C(2)	2.114(5)	Ru(2)–C(1A)	2.118(10)	Ru(3)–C(1A)	2.013(11)
Ru(1)–B(1)	2.167(6)	Ru(2)–B(1)	2.178(6)	Ru(3)–B(1)	2.075(5)
C(1)–C(2)	1.443(8)	Ru(2)–C(9)	2.083(8)	Ru(3)–C(9)	2.039(8)
C(9)–O(1)	1.202(10)	Ru(1)–C(9A)	2.136(18)	Ru(3)–C(9A)	2.074(18)
C(9A)–O(1A)	1.24(2)	Ru(1)–H(1)	1.75(5)	Ru(2)–H(1)	1.73(5)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.709(14)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.12(1)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.166(14)
Ru(1)–C(2)–Ru(2)	80.14(17)	Ru(1)–C(1)–Ru(3)	84.9(2)	C(1)–C(2)–C(3)	124.2(5)
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	77.66(18)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	80.67(19)	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	81.5(2)
Ru(2)–C(9)–O(1)	136.8(7)	Ru(3)–C(9)–O(1)	139.3(7)	Ru(2)–C(9)–Ru(3)	83.8(3)
Molecule 2					
Ru(4)–Ru(5)	2.7255(6)	Ru(5)–Ru(6)	2.7563(5)	Ru(6)–Ru(4)	2.7716(5)
Ru(4)–C(40)	2.119(8)	Ru(6)–C(40)	2.055(8)	Ru(4)–C(41)	2.128(5)
Ru(5)–C(41)	2.126(5)	Ru(5)–C(40A)	2.130(9)	Ru(6)–C(40A)	2.008(9)
Ru(4)–B(2)	2.170(5)	Ru(5)–B(2)	2.159(6)	Ru(6)–B(2)	2.078(6)
C(40)–C(41)	1.450(9)	Ru(5)–C(48)	2.018(11)	Ru(6)–C(48)	2.027(11)
C(48)–O(2)	1.233(12)	Ru(4)–C(48A)	2.108(17)	Ru(6)–C(48A)	2.057(17)
C(48A)–O(2A)	1.273(19)	Ru(4)–H(40)	1.71(7)	Ru(5)–H(40)	1.80(7)
Ru(4)–Ru(5)–Ru(6)	60.739(14)	Ru(5)–Ru(6)–Ru(4)	59.08(1)	Ru(6)–Ru(4)–Ru(5)	60.180(14)
Ru(4)–C(41)–Ru(5)	79.68(16)	Ru(4)–C(40)–Ru(6)	83.2(3)	C(40)–C(41)–C(42)	124.7(5)
Ru(4)–B(2)–Ru(5)	78.02(18)	Ru(5)–B(2)–Ru(6)	81.1(2)	Ru(6)–B(2)–Ru(4)	81.4(2)
Ru(5)–C(48)–O(2)	135.4(8)	Ru(6)–C(48)–O(2)	138.5(8)	Ru(5)–C(48)–Ru(6)	85.9(4)

アルキン炭素とカルボニル配位子にディスオーダーが存在するため結合長等について詳細な議論を行うのは難しいが、**35** が $\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})$ アルキン配位子、架橋カルボニル配位子および三重架橋ボリレン配位子を有することが示された。また、架橋カルボニル配位子は、アルキン炭素が σ 配位した二つのルテニウム間を架橋していることを明らかにした。**35** が持つヒドリド配位子はアルキン炭素 C(2) が結合したルテニウム Ru(1) および Ru(2) の間を架橋していることが示唆された。

31 と一酸化炭素との反応

8 が一酸化炭素と速やかに反応したのと対照的に、31 は一酸化炭素と全く反応が進行しなかった。



Eq. 5-3-6

31 では 8 よりもアルキン配位子がより強固にルテニウム三核平面上に固定されていることを第 2 節で述べた。一酸化炭素と 31 が全く反応性を示さなかったのは、アルキン配位子がより強固に三核ルテニウム骨格に固定されているため配位様式を容易に変化させることが出来ず、一酸化炭素が付加することで生成する 48 電子である $\mu_3-\eta^2(\parallel)$ アルキン錯体が生じなかったものと考えられる。

オキソボリル配位子は類似の構造を持つ配位子と比較して、 σ 供与能の高い配位子であることが理論的に明らかにされている。これを考慮に入れると 31 ではオキソボリル配位子から三核ルテニウムコアへの電子供与により、電子リッチになった反応場からアルキン配位子への逆供与が強まり、アルキン配位子がより強固にクラスター骨格に結合していることが推測される。しかし、この一点のみで反応性の違いを説明するのは不十分であり、真の理解のためには架橋オキソボリル配位子に関する知見をさらに増やす必要があると考えられる。

第 4 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の生成機構に関する考察

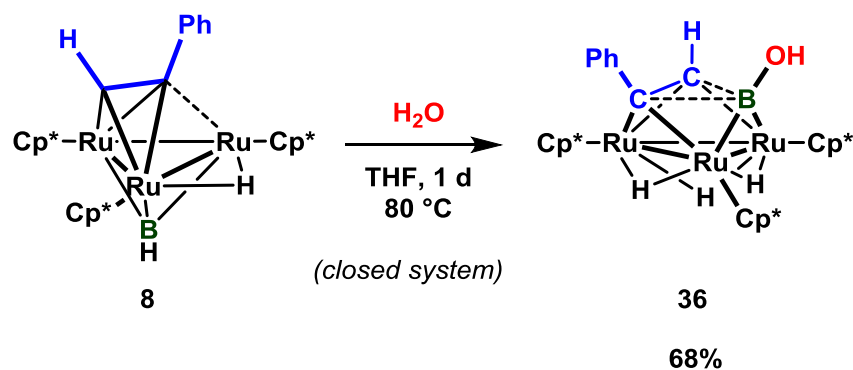
(Cp*₃Ru)₃{μ₃-η³-B(OH)C(H)C(Ph)}(μ-H)₃ (36) の合成

8 と水との加熱反応における生成物は反応条件に大きく依存して変化する。先に述べたように、50 °C 開放系で **8** と水との反応を行った際には **31** がほぼ定量的に得られたのに対し、Table 5-4-1 に示すようにその他の条件下では **36** が主生成物として得られた。特に、閉鎖系 80 °C で反応を行った際には **8** は完全に消費され、定量的に **36** を与えることを明らかにした。**8** と水との反応により水素が発生した際に、閉鎖系で反応が行われた場合には水素は系内に留まる。一方で、開放系で **8** と水との反応を行った際には発生した水素は系外に放出される。系中に存在する水素の有無が、両者の生成物の違いを生み出した一因であると考えられる。

Table 5-4-1. **8** と水の加熱反応の結果^[a]

entry	system	temperature (°C)	distribution (%) (crude products)		
			8	31	36
1	open	50	3	97	-
2	open	80	47	4	49
3	closed	50	49	1	50
4	closed	80	-	-	100

[a] それぞれの実験では溶媒として THF を 10 mL、基質として H₂O を 1 mL 使用した。



Eq. 5-4-1

36 の同定

36 に関しては ¹H, ¹³C, ¹¹B NMR および赤外吸収スペクトルを測定し、元素分析を行うことで同定した。分子構造は単結晶 X 線構造解析により確認した。

36 の ¹H NMR スペクトルではヒドリド配位子のシグナルは δ -23.44 (dd, J_{HH} = 4.4, 4.4 Hz), -19.71 (dd, J_{HH} = 4.4, 4.4 Hz), -18.77 (dd, J_{HH} = 4.4, 4.4 Hz) ppm に観察された。ヒドロキシ基のシグナルは δ 3.4 ppm に観察された。**36** のベンゼン溶液の赤外吸収スペクトルでは

3691 cm⁻¹ に O-H 伸縮振動に帰属される吸収が観察された。

36 の $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環を構成する二つの炭素の ¹³C{¹H} NMR シグナルは、第 2 章で述べた類似の構造を持つ錯体と同様に、四極子核であるホウ素に隣接しているにもかかわらず、 δ 138.1 ppm と δ 152.3 ppm にそれぞれ一重線のシグナルとして観察された。これは **36** が **9** と同じく s 軌道の寄与の割合の低い B-C 結合を有することを示している。

36 の ¹¹B NMR スペクトルでは δ 57.6 ppm に幅広なシグナルが観察された。この化学シフトはホウ素上に水素を置換基として持つ **9** (δ_B 59.1 ppm) とほぼ同様な値であった。一方で、第 3 章では **6** や **17**, **23** などで観察されるように、ホウ素-ヘテロ原子間の結合が多重結合性を帯びることで ¹¹B NMR の化学シフトが高磁場シフトすることを明らかにした。これは **36** の B-O 結合が、**6** や **23** が持つ B-O 結合とは異なる性質を持つことを意味している。**36** の B-O 結合長は 1.42 Å であることを、単結晶 X 線構造解析により明らかにした (後述)。この結果は、**36** の B-O 結合における多重結合性が **6** や **23** の B-O 結合よりも低下していることを示しており、これが **36** の ¹¹B NMR の化学シフトに反映されたものと考えられる。

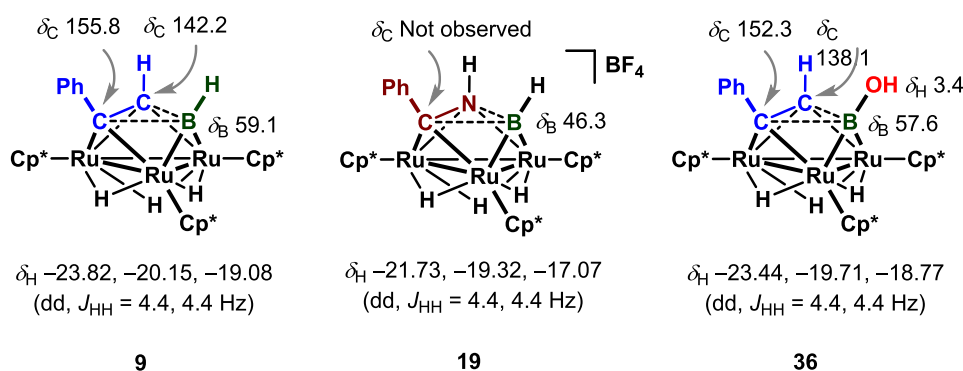


Figure 5-4-1. $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BCX}$ (X = C or N) 三員環を有する錯体の NMR スペクトル

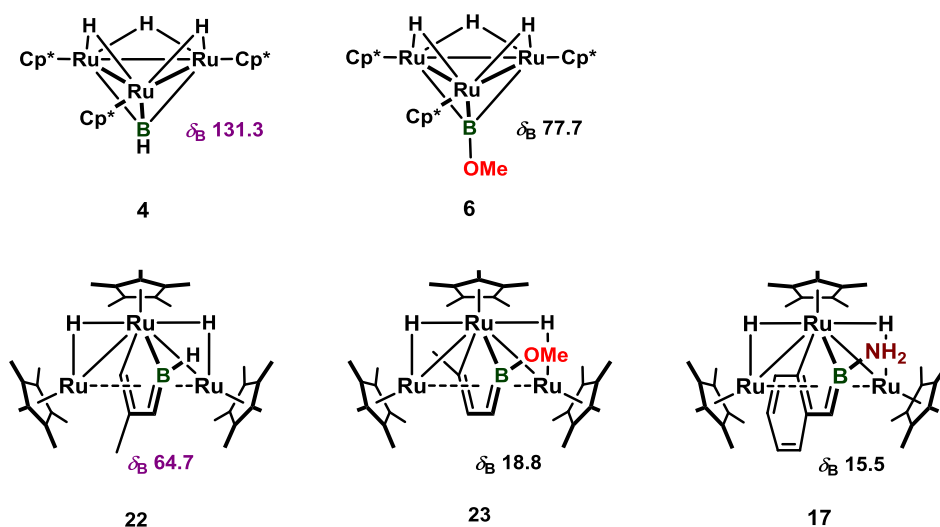


Figure 5-4-2. ホウ素上へのヘテロ原子の導入による ¹¹B NMR シグナルの高磁場シフト

36 の分子構造

36 のトルエン溶液を -30°C で静置することにより得られた橙色結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。²⁵36 の分子構造を Figure 5-4-3 に、主な結合長と結合角を Table 5-4-2 に示した。

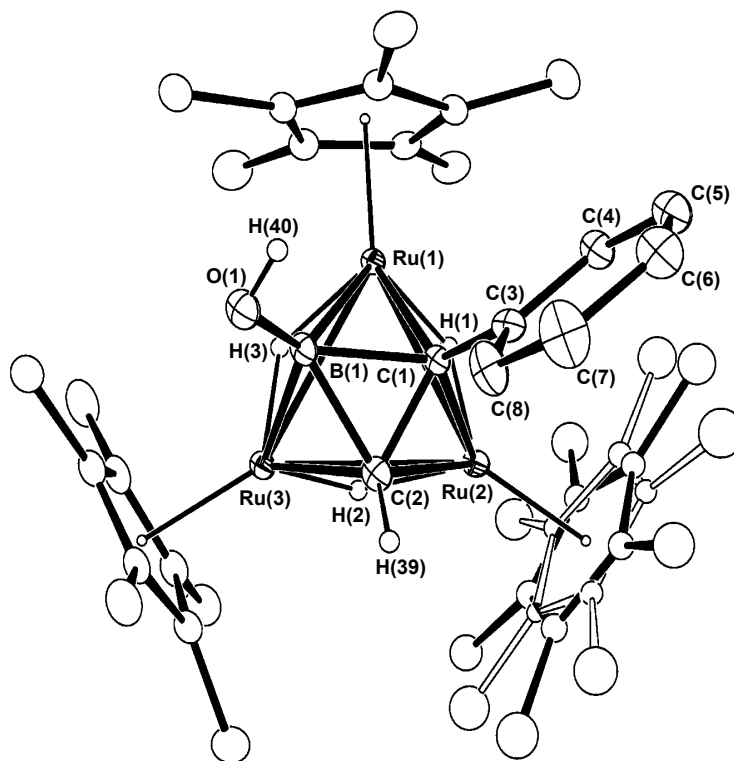


Figure 5-4-3. 36 の分子構造 (30% probability level)

²⁵ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150°C で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は三射晶系に属し、空間群は $P-1$ であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。錯体一分子あたり一分子のトルエンが結晶化溶媒として含まれていた。Ru(2) に結合した Cp* 配位子にはディスオーダーが存在したため、その占有率を 61:39 とし、また、結晶化溶媒であるトルエンにもディスオーダーが存在したため、その占有率を 57:43 とすることで構造を精密化した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

Table 5-4-2. **36** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

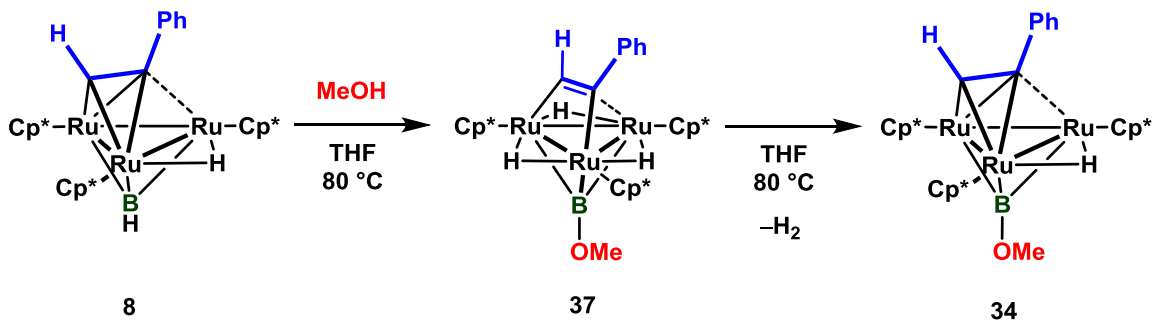
Ru(1)–Ru(2)	2.8026(4)	Ru(2)–Ru(3)	2.8293(5)	Ru(3)–Ru(1)	2.8601(5)
Ru(1)–C(1)	2.127(4)	Ru(2)–C(1)	2.132(4)	Ru(1)–B(1)	2.133(5)
Ru(3)–B(1)	2.125(4)	Ru(2)–C(2)	2.088(4)	Ru(3)–C(2)	2.070(4)
C(1)–B(1)	1.681(6)	C(2)–B(1)	1.701(6)	C(2)–C(1)	1.506(6)
C(1)–C(3)	1.475(5)	B(1)–O(1)	1.420(6)	O(1)–H(39)	0.8482
C(2)–H(40)	1.0919	Ru– μ -H (avg.)	1.684		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	61.04(1)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.02(1)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	59.941(11)
C(1)–B(1)–C(2)	52.9(2)	B(1)–C(2)–C(1)	62.9(3)	C(2)–C(1)–B(1)	64.3(3)
B(1)–C(1)–C(3)	121.2(3)	C(2)–C(1)–C(3)	121.0(4)	O(1)–B(1)–C(1)	122.8(3)
O(1)–B(1)–C(2)	123.6(4)				

ホウ素上にヒドロキシ基が導入されたことにより、単結晶 X 線構造解析で得られた **36** の分子構造中には **9** の解析を行った際に見られたようなディスオーダーは存在しなかった。C(1)–B(1) 結合 (1.681(6) Å) および C(2)–B(1) 結合 (1.701(6) Å) が C(1)–C(2) (1.506(6) Å) 結合に対して伸長しており、 μ_3 - η^3 -BCX (X = C or N) 三員環を持つ他の類似化合物で観察された構造と同様に、**36** の三員環は B–C 結合が長い二等辺三角形であることがわかった。

8 と水との反応機構に関する考察

8 と水との反応では、 μ_3 -BOH 基を有するポリレン錯体が中間体そして生成すると考えられる。生成した錯体の μ_3 -BOH 配位子の水素が金属上へと移動することにより μ_3 -BO 配位子が形成されるものと考えられる。そこで水素移動を起こさないメタノールを用いて **8** との反応を検討することで、中間体の生成を確認しようと試みた。

8 とメタノールの反応を 80 °C で行ったところ、配位飽和なアルキン錯体である (Cp*₃Ru)(μ_3 - η^2 (//)-PhCCH)(μ_3 -BOMe)(μ -H)₃ (**37**) が中間体として生成する様子を観察した。そのモル分率は 3 時間後に 70% を超えた後、減少し、最終的には **37** から脱水素反応が進行し **34** へと変換される様子が確認された。



Eq. 5-4-2

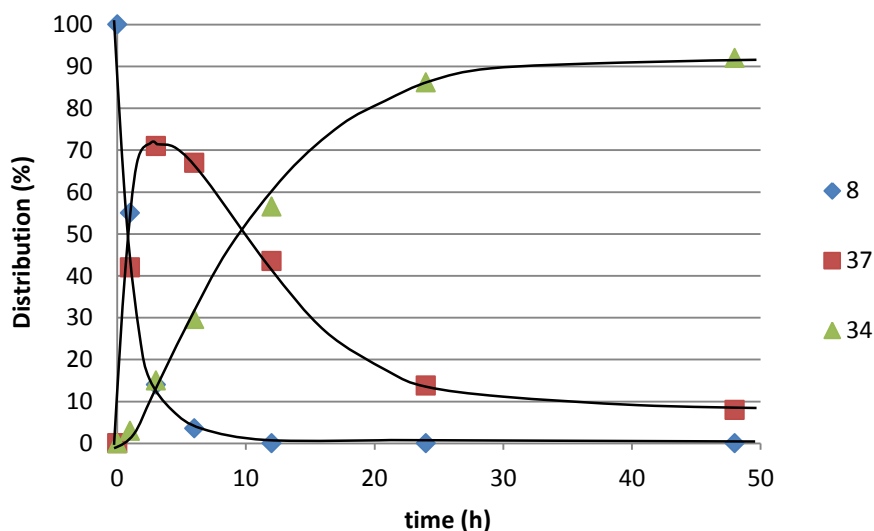
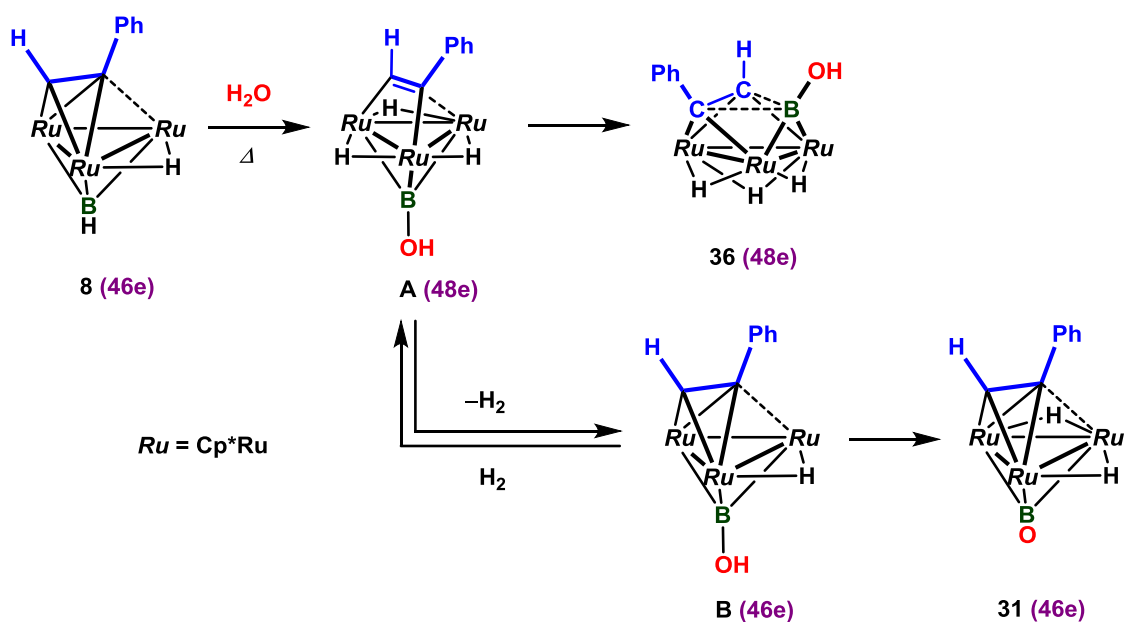


Figure 5-4-4. Time-course of the reaction of **8** with MeOH at 80 °C.

これを踏まえ、**8** と水との推定反応機構を Scheme 5-4-1 に示した。

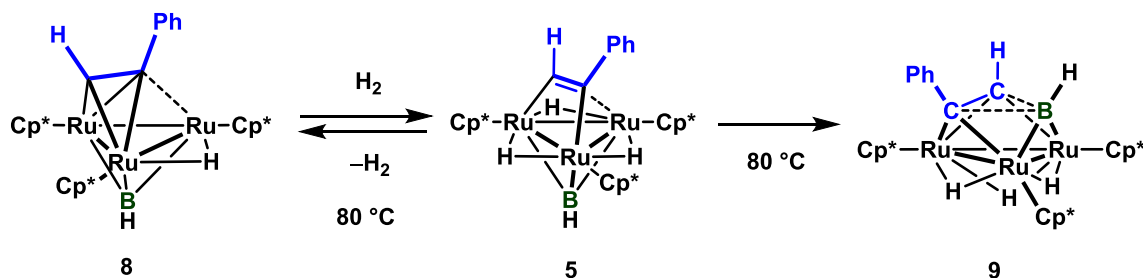


Scheme 5-4-1. **31** および **36** の推定生成機構

メタノールとの反応を考慮すると、**8** と水との反応により最初に得られる生成物は水がホウ素に求核攻撃することで生成する配位飽和なアルキン錯体 **A** であると考えられる。メタノールの場合には、脱水素反応が優先的に起こることで最終生成物として **34** を与えた

のに対し、**A** からの脱水素が抑制される場合には、**A** の異性化が進行し、**36** が主生成物として得られたものと考えられる。

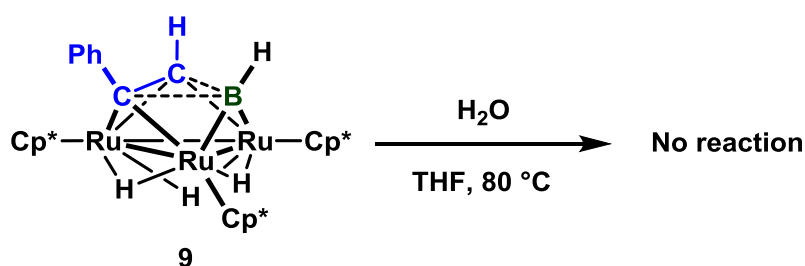
第 2 章では **5** と **8** の間にも水素の授受を介した平衡が存在し、水素雰囲気下で **5** を加熱した際の最終生成物は **9** であることを述べた。閉鎖系で反応を行うことにより **B** から **A** が再生し、最終的に安定な **36** へと変換されたものと考えられる。



Scheme 5-4-2. **5** の加熱条件下における反応性

一方で、**8** と水との反応を 50 °C 開放系で行った場合には、**31** が選択的に生成することを明らかにした。これは **A** から **B** が生じた際に生成する水素が系外に放出されることにより、**B** から **A** への戻りの反応が起こらずに、さらに生じた **B** の異性化により **31** が生成したと考えることで、実験結果を合理的に説明することができる。

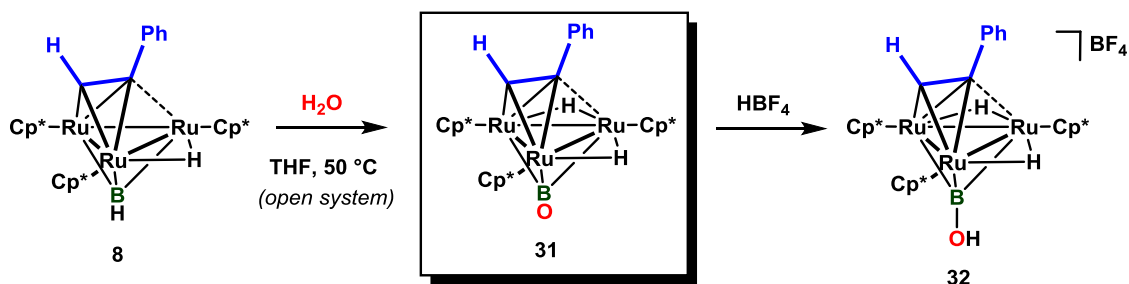
なお、**9** と水は 80 °C 加熱条件下においても全く反応しなかった。これは三員環上のホウ素への水の直接的な求核反応は起こらないことを示している。



Eq. 5-4-3

第 5 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体の合成

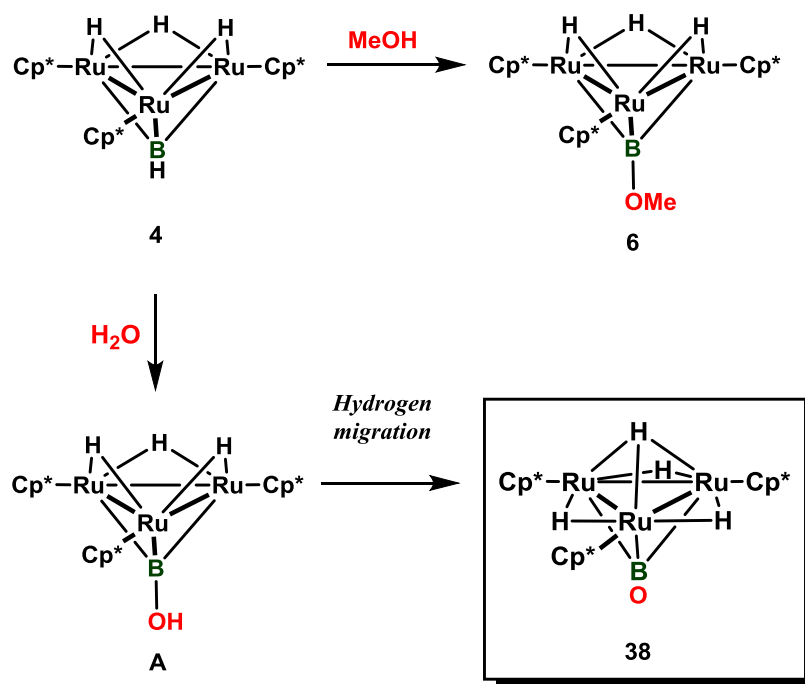
8 と水の加熱反応により三重架橋オキソボリル錯体 **31** を効率的に合成できることを見出した。**31** のオキソボリル配位子の酸素原子はルイス塩基として作用し、 HBF_4 との反応ではプロトンが酸素上に付加したカチオン性オキソボリル錯体³²が得られることを明らかにした。



Scheme 5-5-1. 三重架橋オキソボリル錯体 **31** の合成と HBF_4 との反応

オキソボリルクラスターと様々な基質との反応性を検討することで、オキソボリル配位子がクラスターに与える影響について評価していく必要があるが、そのためにはアルキン配位子のような支持配位子を持たない配位不飽和なオキソボリル錯体を合成する必要がある。**38** は **3** や **4** と同じく配位不飽和な 44 電子錯体であるため、基質との高い反応性が期待される。

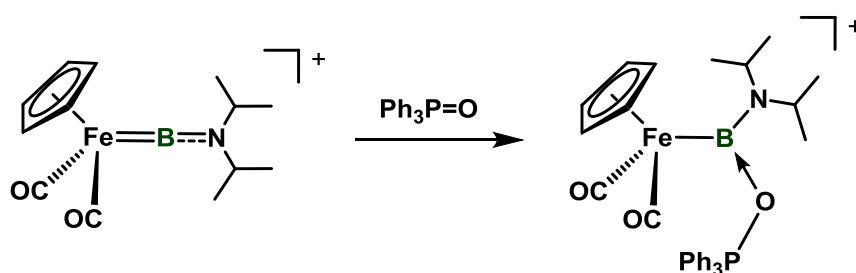
多田は **4** とメタノールとの反応が室温で進行し、定量的にメトキシボリレン錯体 **6** を与えることを見出している。¹⁶ これを踏まえ、**4** と水を直接反応させることで、ヒドロキシボリレン錯体 **A** の生成を経由して三重架橋オキソボリル配位子を有するテトラヒドリド錯体 **38** が生成するのではないかと推測した。



Scheme 5-5-2. 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **38** の合成

アミン存在下における **4** と水との反応

ボリレン配位子のホウ素はルイス酸として働く。例えば Aldridge らによりカチオン性ボリレン錯体 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{BN}^i\text{Pr}_2)]^+[\text{BAR}_4]^-$ のホウ素に対してトリフェニルホスフィンオキシドが求核攻撃することが明らかにされている。²⁶



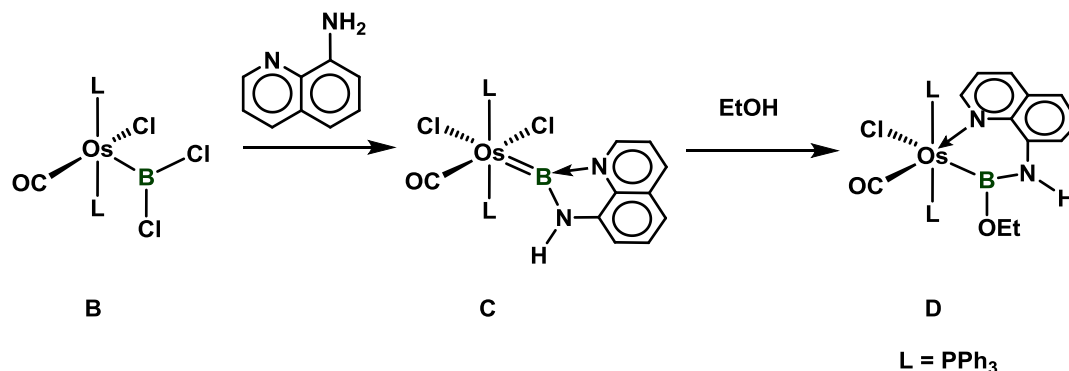
Scheme 5-5-3. ボリレン錯体のホウ素に対するスイス塩基の付加反応

また、ボリレン錯体のルイス酸点であるホウ素に対し、ルイス塩基が配位することにより安定化されたボリレン錯体を得られている。²⁷Roper と Wright らはボリル錯体 **B** に対

²⁶ D. L. Kays (née Coombs), J. K. Day, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7457-7460.

²⁷ (a) G. J. Irvine, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 948-950; (b) C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics*

して 8-アミノキノリンを作用させることにより塩基の配位により安定化されたボリレン錯体 (base-stabilized borylene complex) **C** を合成した。**C** のボリレン配位子のホウ素はエタノールの求核攻撃を受けることでエトキシアミノボリル錯体 **D** へと変換されることが明らかにされている。



Scheme 5-5-4. base-stabilized borylene complex の合成とエタノールとの反応

第 4 章では **4** の三重架橋ボリレン配位子のホウ素はホウ素上の置換基による電子的な安定化効果を受けないため、ルイス酸としての性質が強いことを述べた。前節では、ボリレン錯体と水との反応も、ボリレン錯体のホウ素に対する水の求核攻撃により引き起こされることを示した。

4 はメタノールとは室温でも速やかに反応するのに対し、**4** と水との反応は室温ではほとんど進行しないことを確認した (Table 5-5-1, entry 1)。

4 と水との反応を加熱条件下 (40-80 °C) で行った場合には、**4** の転化率は向上するものの **3** の生成量の増加も避けられなかった。特に 80 °C で反応させた場合には **3** のみが主生成物として得られ、**38** を効率的に合成することは出来なかった (Table 5-5-1, entry 2-4)。

Figure 5-5-1 の(A) には **4** と水とを 80 °C で反応させた際に得られた粗生成物、(B) には **3** の赤外吸収スペクトルをそれぞれ示した。(C) には (A) と (B) の差スペクトルを示した。この差スペクトルが (D) に示したホウ酸の赤外吸収スペクトルと一致したことから、**4** と水との反応により **3** が生成する際にはボリレン配位子のホウ素はホウ酸として脱離していることが確認された。

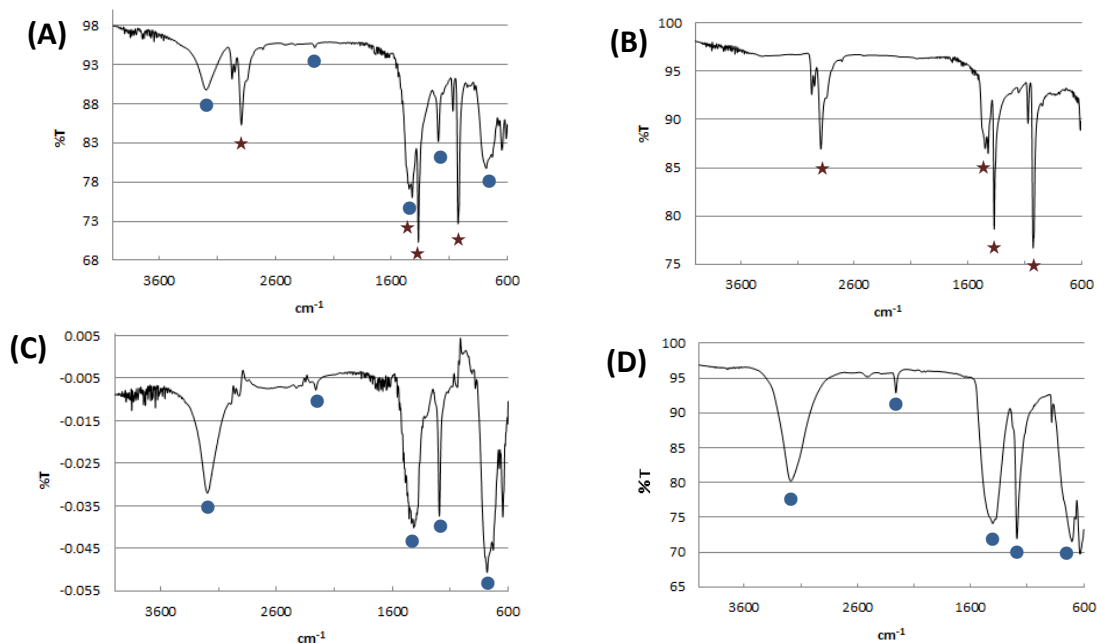


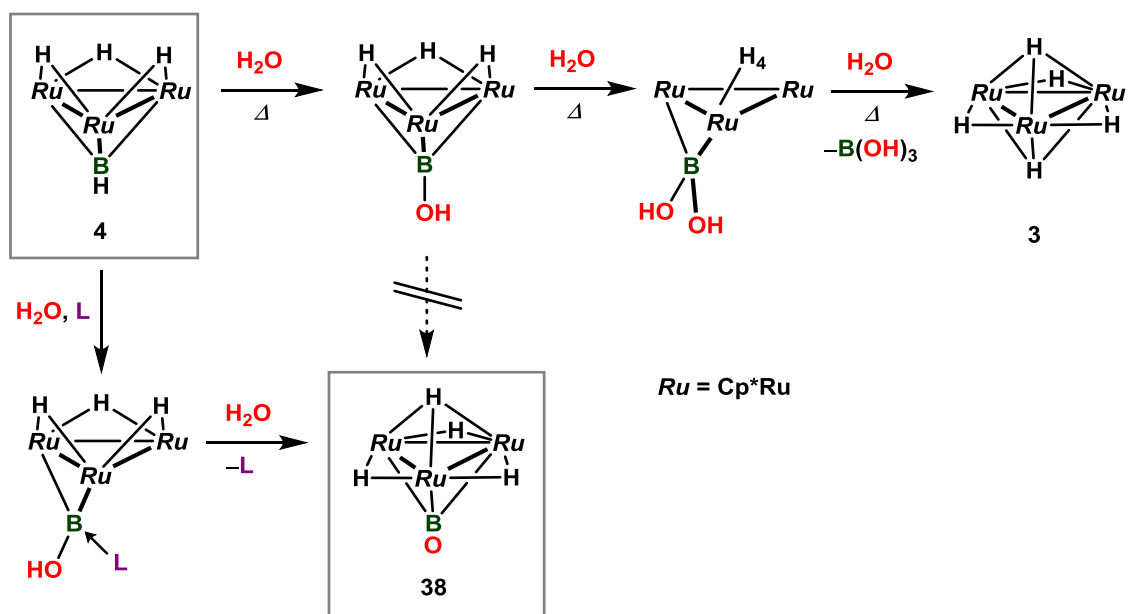
Figure 5-5-1. 赤外吸収スペクトル (ATR): (A) **4** と水との反応により得られた粗生成物; (B) $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**); (C) (A) と (B) の差スペクトル; (D) ホウ酸.

Table 5-5-1. **4** と水との加熱条件下における反応

entry	temperature (°C)	distribution (%)			selectivity of 38
		4	38	3	
1	r.t.	80	10	10	50
2	40	58	29	13	69
3	50	37	31	32	49
4	80	1	0	99	0

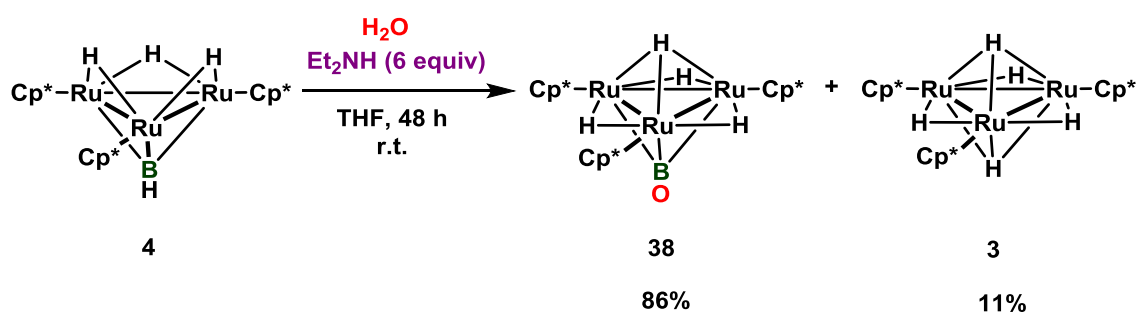
80 °C では **4** に対して水が二分子反応することで生成する架橋ボリル錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_4\{\mu\text{-B}(\text{OH})_2\}$ と三分子目の水が速やかに反応するために、ホウ酸と **3** が生成してしまったと考えられる (Scheme 5-5-5, 上段)。

38 を効率的に得るためには一分子の **4** に対して二分子以上の水が反応しない反応条件を与えることが重要であると考えられる。そこで、ボリレン配位子のホウ素と弱い結合を形成する化合物 **L** を反応系に添加すればボリレン錯体とのアダクトを形成することで、二分子目の水が **4** と反応するのを防ぐことが出来るのではないかと考えた (Scheme 5-5-5, 下段)。



Scheme 5-5-5. 添加剤 L の有無による 4 と水との反応の変化 (推定機構)

具体的には Scheme 5-5-3 と Scheme 5-5-4 に示した Aldridge と Wright の反応を参考に、アミンを添加して 4 と水との反応を検討した。



Eq. 5-5-1

Table 5-5-2. アミンの存在下における 4 と水との反応

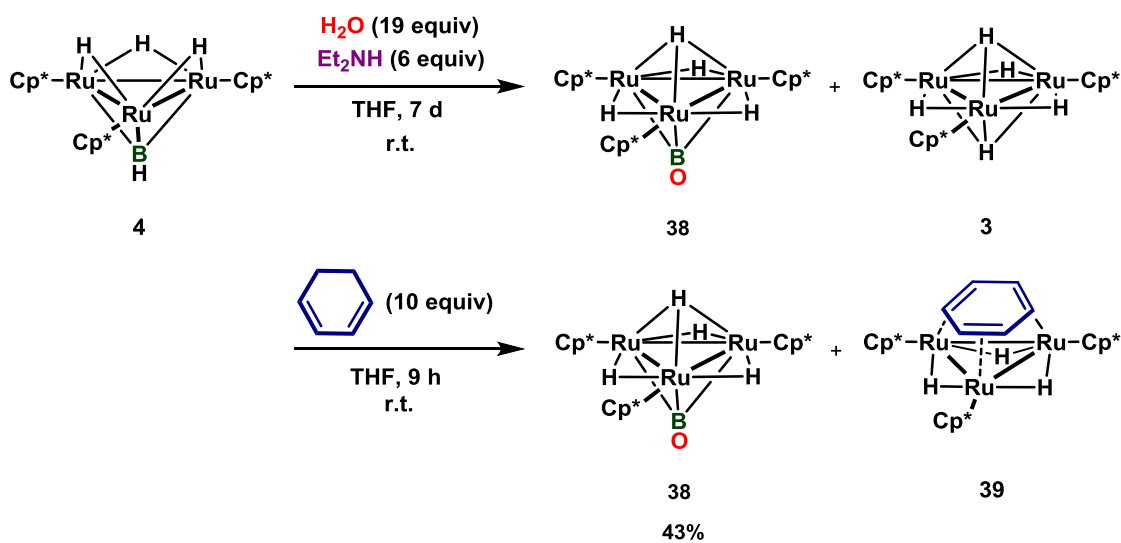
entry	temperature (°C)	additives	distribution (%)			selectivity of 38
			4	38	3	
1	r.t.	Et ₂ NH (6 equiv) ^[a]	3	86	11	89
2	r.t.	EtNH ₂ (6 equiv) ^[b]	3	73	24	75
3	r.t.	Et ₃ N (6 equiv) ^[c]	67	28	5	85
4	r.t.	ⁱ Pr ₂ NH (6 equiv) ^[d]	45	50	5	91
5	r.t.	ⁿ Bu ₂ NH (6 equiv) ^[e]	18	73	9	89

[a] Et₂NH, 3.9 μL (38 μmol), [b] EtNH₂ 3.2 μL (38 μmol) (12 mol/L, H₂O solution), [c] Et₃N, 5.3 μL (38 μmol), [d] ⁱPr₂NH, 5.3 μL (38 μmol), [e] ⁿBu₂NH, 6.4 μL (38 μmol).

Table 5-5-2 の entry 1 に示すように **4** に対して 6 倍モルのジエチルアミンを添加した際に最も効率的に反応が進行し 86% の割合で **38** を与えた。これに対してエチルアミンを用いた際には **4** の転化率は高いものの、**3** の生成割合の増加も認められた (entry 2)。トリエチルアミンを用いた場合には **4** の転化率がジエチルアミンやエチルアミンを用いた場合よりも低く、**38** の生成割合も低かった (entry 3)。これは、トリエチルアミンが他の二つに比べて窒素周りが立体的に嵩高い配位子で覆われていることにより Cp* 基との立体反発により、三核反応場に十分接近できないためであると考えられる。

二級アミンとしては他にジイソプロピルアミン (entry 4) とジ-*n*-ブチルアミン (entry 5) を添加して **4** と水との反応を行った。これらを用いた場合でも、**4** の転化率と **38** の選択率いずれの点においても entry 2 で示したジエチルアミンを超える結果を与えることはなかった。これらの結果もアミンが持つ置換基の嵩高さが **38** の生成反応に大きな影響を与えることを示している。

(Cp*Ru)₃(μ₃-BO)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38**) の単離



Eq. 5-5-2

先に述べたように、ジエチルアミンを添加することにより **38** の生成反応が効率的に進行することを明らかにした。**4** に対して 6 倍モルのジエチルアミン存在下、室温で **4** と水を 7 日間反応させることにより **4** は完全に消費され、**38** と **3** を 87:13 の割合で含む混合物を得た。

38 と **3** を分離することは困難であったが、**4** に対して 10 倍モルの 1,3-シクロヘキサジエンを得られた混合物の THF 溶液に加え、室温で 9 時間反応させたところ、**3** が完全に消費され **38** と (Cp*Ru)₃(μ₃-η²:η²:η²-C₆H₆)(μ-H)₃ (**39**) を 79:21 の割合で含む混合物が

得られた。²⁸**38** が極性溶媒に対して高い溶解性を示すのに対し、**39** はそれらにはほとんど溶解性を示さない。この性質を利用して、アセトニトリルを用いて **38** を抽出した後、トルエン中、-30 °C で再結晶を行うことで **38** を 43% の収率で黒色結晶として得た。

(Cp*Ru)₃(μ₃-BO)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38**) の同定

38 に関しては ¹H, ¹³C, ¹¹B NMR と赤外吸収スペクトルの測定および元素分析を行うことで同定した。さらに単結晶 X 線構造解析により分子構造を確認した。

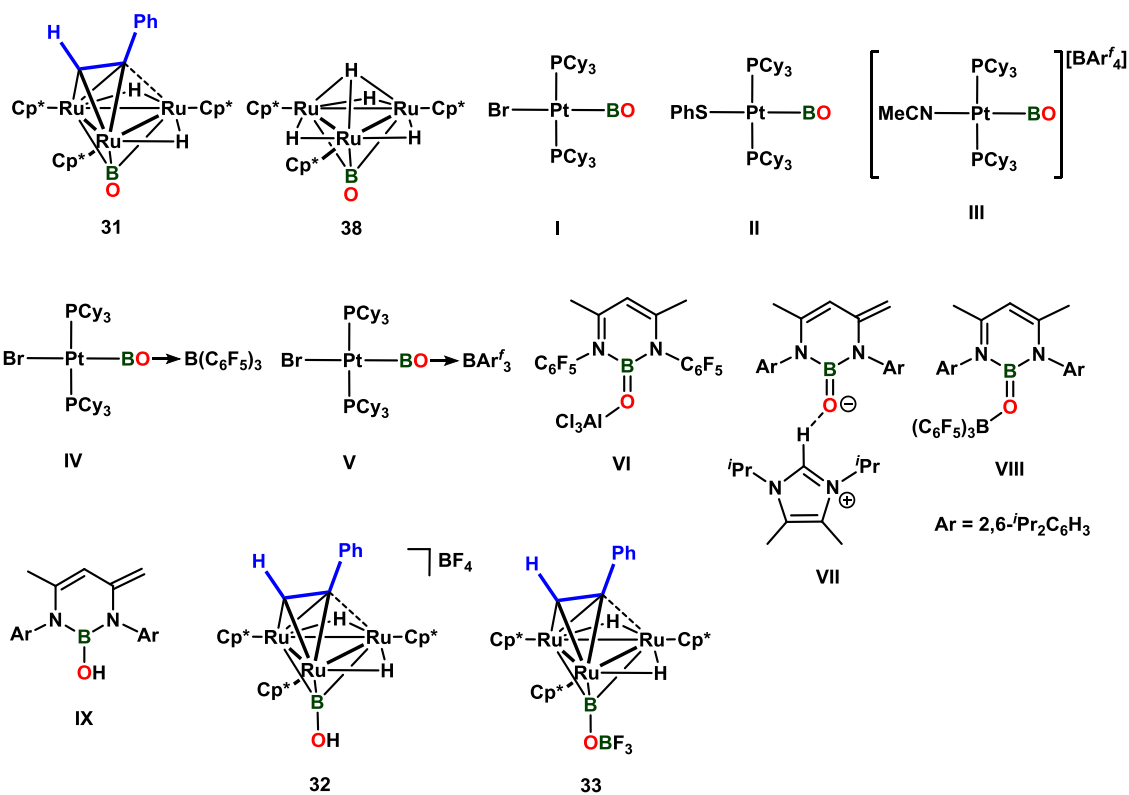
25 °C で測定した ¹H NMR スペクトルではヒドリド配位子は、サイト交換が存在するため δ -1.98 ppm に半値幅 30 Hz の幅広なシグナルとして等価に観察された。また、Cp* 基のシグナルは δ 2.01 ppm に一重線のシグナルとして観察された。

¹¹B NMR スペクトルでは δ 33.3 ppm にオキソボリル配位子のホウ素の幅広なシグナルが観察された。この化学シフトは Braunschweig らにより報告された *trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(BO)] (δ_B 17 ppm) と **31** (δ_B 42.7 ppm) の間の値とであった。Table 5-5-3 にはオキソボリル錯体との誘導体およびオキソボラン類の ¹¹B NMR スペクトルデータ、BO 伸縮振動波数、B-O 間の結合長をまとめた。

²⁸ 所属研究室の稲垣により **3** が 1,3-シクロヘキサジエンと室温で反応し、(Cp*Ru)₃(μ₃-η²:η²:η²-C₆H₆)(μ-H)₃ (**39**) を与えることが報告されている。A. Inagaki, Y. Takaya, T. Takemori, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 625-626.

Table 5-5-3. BO 錯体とその誘導体およびオキソボラン類のスペクトルデータと結合長

compound	¹¹ B NMR (δ /ppm)	B-O (Å)	IR (cm ⁻¹)		Ref.
			ν (¹⁰ B-O)	ν (¹¹ B-O)	
31	42.7	1.229	1672	1623	This work
38	33.3	1.25 (avg.)	1663	1638	
I	17	-	1853	1797	6
II	24	1.210	1849	1793	
III	12	1.197	1885	1828	7
IV	22	-	1773	1721	
V	-	1.234	1784	1732	
VI	40.1	1.304	-	-	17(a)
VII	19.8	1.296	-	-	17(b)
VIII	22.8	1.311	-	-	
IX	22.3	1.370	-	-	
32	-	1.317	-	-	This work
33	64.2	1.272	-	-	



38 の VT-¹H NMR スペクトル

-110 °C で測定した ¹H NMR スペクトルでは **38** の μ_3 -H は δ -24.02 ppm に半値幅 36 Hz の幅広なシグナルとして、一方で μ -H は δ 6.69 ppm に半値幅 18 Hz の幅広なシグナルとしてそれぞれ観察された。昇温するに従いこれら二種類のシグナルは融合し、0 °C 以上の温度では等価なシグナルとして観察されるようになった。 μ -H 配位子が示す化学シフトの値 (δ 6.69 ppm) はこれまで所属研究室で合成されてきた多核錯体が示すヒドリド配位子の化学シフトの値と比較して非常に反遮蔽された位置に観察されるものであったため、計算科学を用いて化学シフトの妥当性を検証した

詳細は後述するが DFT 計算 (B3PW91 level / C, B, O, H: 6-31G(d), Ru: SDD) により得られた **38** の最適化構造 (**38'**) を用いて NMR スペクトルの GIAO (Gause-independent atomic orbital) 計算を行った。**38** と同レベルで計算された TMS の ¹H NMR シグナルを 0 ppm としたところ、**38'** の μ_3 -H, μ -H の化学シフトはそれぞれ δ -21.27 ppm, δ 10.22 ppm に観察されると見積もられ、実験結果 (δ -24.02, 6.69 ppm) が概ねよく再現された。²⁹

38 と同じく 44 電子錯体の **3** では μ_3 -H と μ -H のサイト交換が速いため、室温では δ -7.22 ppm に等価に観察され、温度可変 NMR を用いて -120 °C で測定した場合でもそれらは等価な一重線のシグナルとして観察されることが報告されている。³⁰

38 と同様に **3** についても DFT 計算による構造最適化 (B3PW91 level / C, B, O, H: 6-31G(d), Ru: SDD) を行った後、³¹GIAO 計算を行うことにより μ_3 -H と μ -H のヒドリド配位子の化学シフトを算出した。 μ_3 -H は δ -23.28 ppm, μ -H は δ 10.74 ppm の化学シフトを持つと見積もられた。³²この結果は **38'** のヒドリド配位子の化学シフトの値とも類似しており、**38** の μ -H の ¹H NMR シグナルの大きな低磁場シフトが μ_3 -BO 配位子を有することによるものではなく、ヒドリド配位子の架橋位置によりもたらされるものであることを示している。

²⁹ Cp* 基の化学シフトは δ 1.990 ppm と算出された。

³⁰ H. Suzuki, T. Kakigano, K. Tada, M. Igarashi, K. Matsubara, A. Inagaki, M. Oshima, T. Takao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87.

³¹ **3** の最適化構造とその結合角、結合長は実験項に示す。

³² Cp* 基の化学シフトは δ 1.940 ppm と算出された。

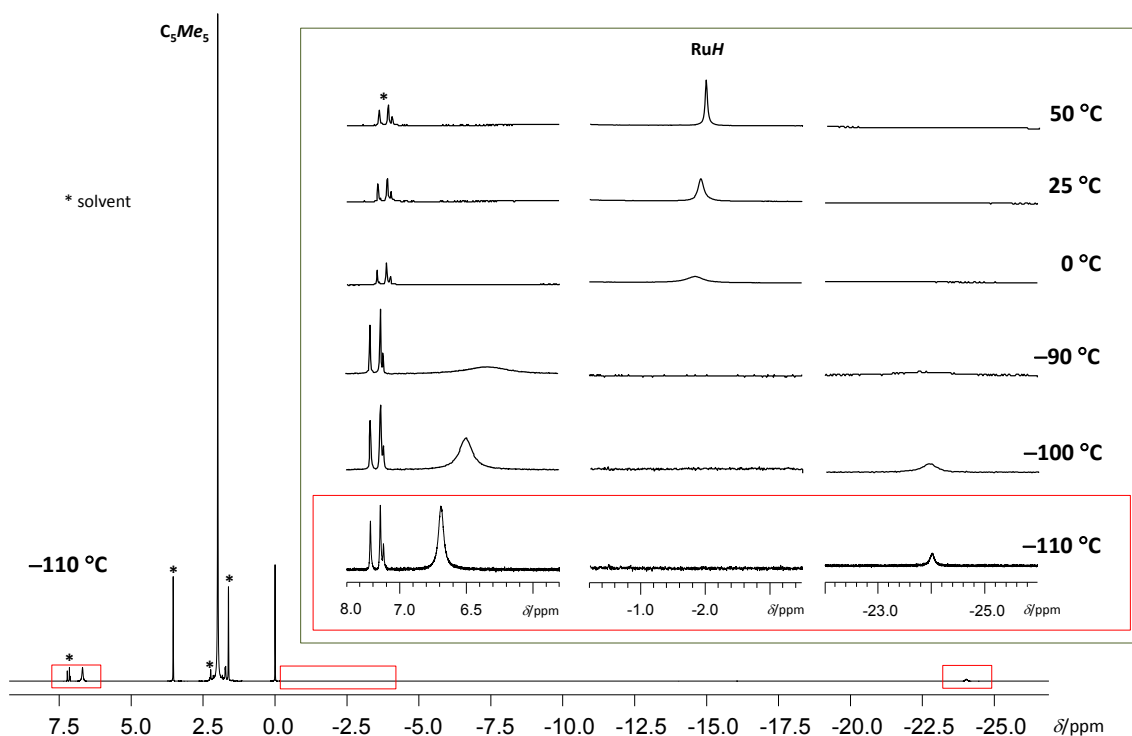


Figure 5-5-2. **38** のヒドリド配位子の温度可変 ^1H NMR スペクトル
(400 MHz, $\text{thf-}d_8$: $\text{toluene-}d_8 = 4:1$, $-110 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$)

これまで所属研究室で報告されている多核ルテニウム錯体のヒドリド配位子のシグナルは 0 ppm よりも高磁場領域に観察されるものが大半であった。一方で、下川は二核ルテニウムホルマート錯体の架橋ヒドリド配位子が ^1H NMR スペクトルで $\delta -15.07\text{ ppm}$ と $\delta 0.86\text{ ppm}$ に 2:1 の積分強度比で観察されることを報告している。³³二核ホルマート錯体でヒドリド配位子が $\delta 0.86\text{ ppm}$ と低磁場領域に観察された理由としては、このヒドリド配位子が架橋ホルマート配位子と同一平面上にあるため架橋ホルマート配位子の π 共役系に組み込まれたことが影響しているためであると考えられている。

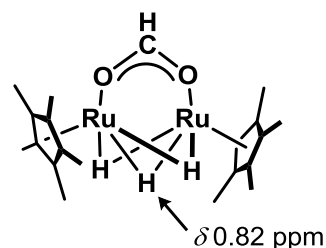
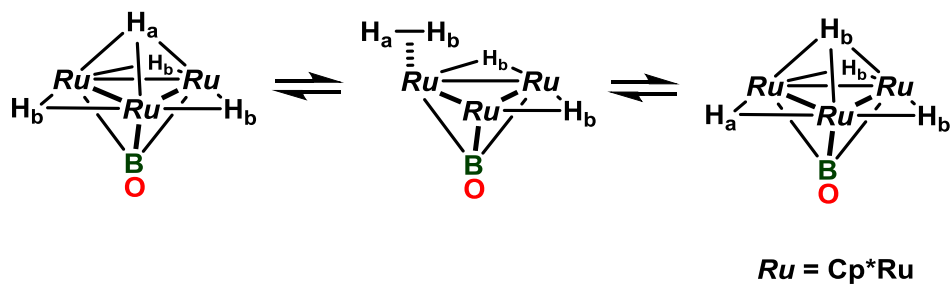


Figure 5-5-3. μ -formato complex

38 や **3** の $\mu\text{-H}$ 配位子でもこれと同様に、ヒドリド配位子が三つのルテニウムとほぼ同一平面上にあることが、ヒドリド配位子の化学シフトを大きく低磁場シフトさせた要因になっている可能性がある。

3 と同様に、**38** のヒドリド配位子でも $\eta^2\text{-H}_2$ 錯体を経由して $\mu_3\text{-H}$ と $\mu\text{-H}$ のサイト交換が起きることにより、Figure 5-5-2 に示すような ^1H NMR スペクトルが得られたと考えられる。

³³ R. Simogawa, T. Takao, G. Konishi, H. Suzuki, *Organometallics* **2014**, *33*, 5066-5069.



Scheme 5-5-6. **38** のヒドリド配位子のサイト交換の推定機構

38 の赤外吸収スペクトル

38 の赤外吸収スペクトルを Figure 5-5-4 に示した。ホウ素が二種類の同位体を持つことを反映して 1663 cm^{-1} に $\nu(^{10}\text{B-O})$ 、 1638 cm^{-1} に $\nu(^{11}\text{B-O})$ に由来する強い吸収が観察された。**38** の $\nu(\text{B-O})$ の値は **31** の $\nu(\text{B-O})$ ($1672, 1623\text{ cm}^{-1}$) と比較して大きな変化は見られなかったが、末端オキソボリル錯体 $\text{trans}[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{BrPt}(\text{BO})]$ の $\nu(\text{B-O})$ ($1853, 1797\text{ cm}^{-1}$) と比較して、大きく低波数にシフトしていることを確認した。

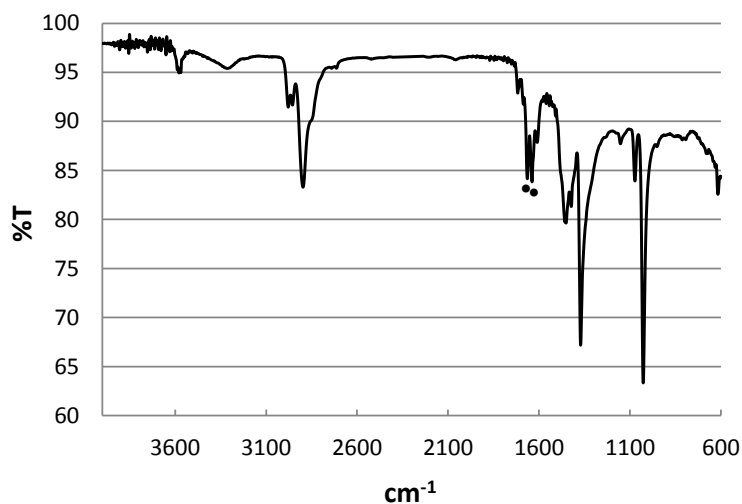


Figure 5-5-4. IR spectrum of **38** (ATR)

また、水の代わりに H_2^{18}O を用いることで $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**38-¹⁸O**) も同様に合成した。 1629 cm^{-1} に $\nu(\text{B-}^{18}\text{O})$ に基づく吸収が観察された。**38-¹⁸O** の赤外吸収スペクトルを Figure 5-5-5 に、**38** と **38-¹⁸O** の赤外吸収スペクトルの B-O 伸縮振動に該当する波数領域の拡大図を Figure 5-5-6 に示した。これらのスペクトルは **38** のオキソボリル配位子の酸素原子が水に由来することを強く示唆している。

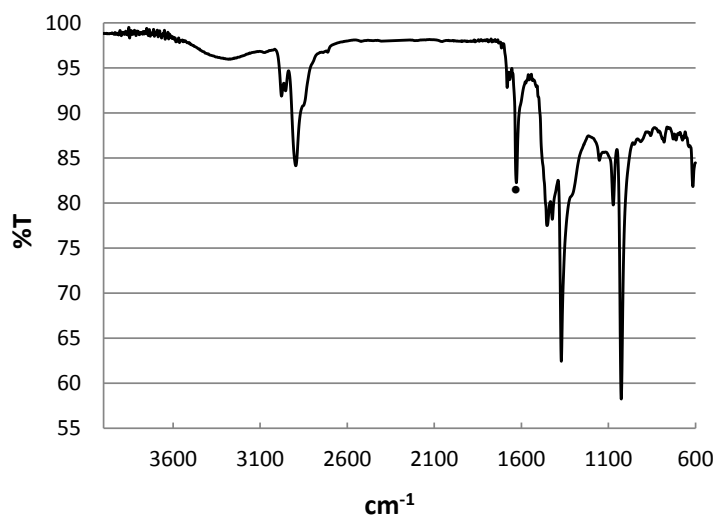


Figure 5-5-5. IR spectrum of **30-¹⁸O** (ATR)

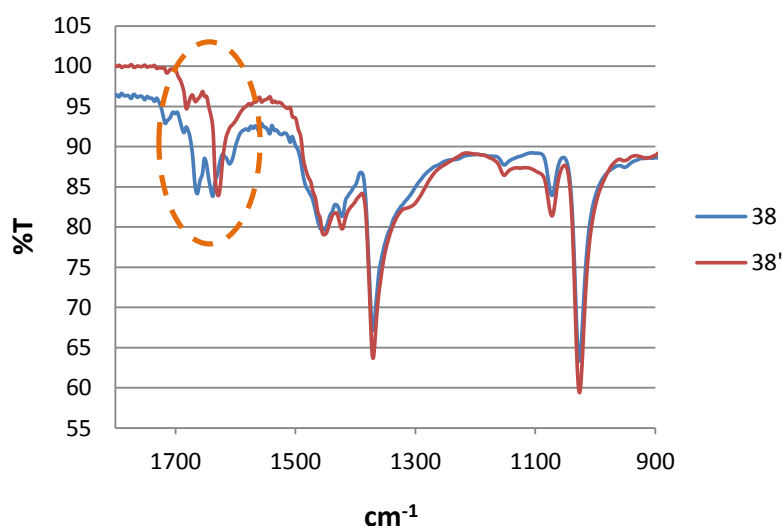


Figure 5-5-6. **38, 38-¹⁸O** の BO 伸縮振動波数の同位体シフト (ATR, 800-1900 cm^{-1} を表示)

38 の分子構造

38 のトルエン溶液を $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより得られた黒色結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。単位格子内には二種類の独立分子が含まれていた。**38** の独立分子のうち一方の分子構造を Figure 5-5-7 に、主な結合長と結合角を Table 5-5-4 に示した。³⁴

³⁴ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program 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 $P2_1/a$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。単位格子内には二種類の独立な分子とともに錯体一分子あたり一分子のトルエンが結晶化溶媒として含まれていた。

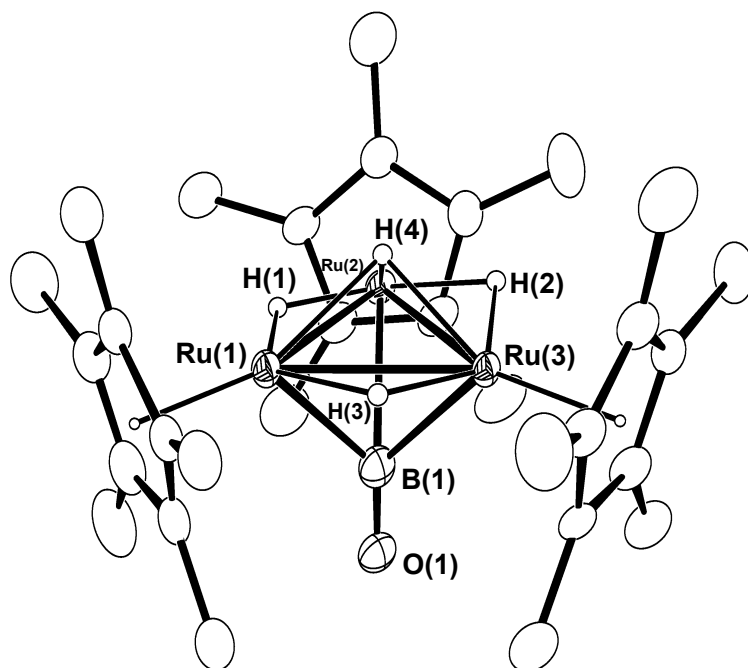


Figure 5-5-7. **38** の分子構造 (Molecule 1, 30% probability level)

Table 5-5-4. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **38**

Molecule 1					
Ru(1)–Ru(2)	2.7204(4)	Ru(2)–Ru(3)	2.7114(4)	Ru(3)–Ru(1)	2.7170(4)
Ru(1)–B(1)	2.303(5)	Ru(2)–B(1)	2.322(6)	Ru(3)–B(1)	2.302(5)
B(1)–O(1)	1.231(6)	Ru– μ -H (avg.)	1.652	Ru– μ_3 -H (avg.)	1.852
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.028(11)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.152(11)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	59.821(11)
Ru(1)–B(1)–O(1)	137.8(4)	Ru(2)–B(1)–O(1)	136.4(4)	Ru(3)–B(1)–O(1)	137.5(4)
Molecule 2					
Ru(4)–Ru(5)	2.7113(4)	Ru(5)–Ru(6)	2.7134(4)	Ru(6)–Ru(4)	2.7242(5)
Ru(4)–B(2)	2.331(7)	Ru(5)–B(2)	2.269(8)	Ru(6)–B(2)	2.189(7)
B(2)–O(2)	1.262(8)	Ru– μ -H (avg.)	1.637	Ru– μ_3 -H (avg.)	1.976
Ru(4)–Ru(5)–Ru(6)	60.29(1)	Ru(5)–Ru(6)–Ru(4)	59.817(12)	Ru(6)–Ru(4)–Ru(5)	59.894(11)
Ru(4)–B(2)–O(2)	136.0(5)	Ru(5)–B(2)–O(2)	133.2(7)	Ru(6)–B(2)–O(2)	138.9(7)

38 の B–O 結合長の平均値は 1.25 Å であった。架橋配位により金属からオキソボリル

Ru(5) に結合した Cp* 配位子にはディソオーダーが存在したため、その占有率を 66:34 とすることで精密化した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、Ru(5) に結合した Cp* 配位子以外の全ての非水素原子を非等方性に展開した。

配位子への π^* 軌道への逆供与が増加することで、末端オキソボリル錯体 *trans*-[(C₃H₅)₃P]₂BrPt(BO)] の B–O 結合長 (1.210(3) Å) よりも伸長した値であった。

38 の Ru–Ru 間の結合長の差は 0.02 Å 以内に収まっており、三核ルテニウム骨格はほぼ正三角形であった。また **38** の Ru–Ru 間の結合長の平均値は 2.716 Å であったが、これはボリレン錯体 **4** の Ru–Ru 間の平均結合長 (2.657 Å) よりもやや長く、**38** は **4** よりやや大きな三核ルテニウム反応場を有していることが明らかとなった。

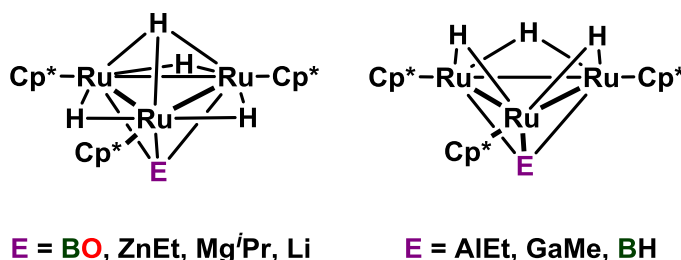
38 の Ru–B 間の結合長の平均値は 2.29 Å であった。**4** の Ru–B 間の結合長の平均値は 2.12 Å であるため、**38** の方が 0.17 Å 程度伸長していることが明らかになった。ルテニウムとホウ素の共有結合半径の和は 2.10 Å である。³⁵これを考慮すると **38** の Ru–B 間の結合長はルテニウムとホウ素の共有結合半径の和より 0.2 Å 程度長く、**4** の Ru–B 間の結合距離はそれらの共有結合半径の和とほぼ等しい値であることがわかった。

大橋は Table 5-5-5 に示すように、様々な三重架橋配位子 E を持つ三角ルテニウム錯体を合成し、単結晶 X 線構造解析によりそれらの分子構造を明らかにしている。³⁶その結果、三重架橋配位子 E が二電子供与配位子から一電子供与配位子となることで Ru–E 間の結合長の平均値は、ルテニウムと元素 E の共有結合半径の和より伸長する傾向があることを見出している。これは三重架橋配位子 E からのルテニウムに対する供与電子数が減少することで、三つのルテニウム金属中心と強い結合を形成することが難しくなるためであると考えられている。

³⁵ P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.

Table 5-5-5. Ru-E の間の結合長の平均値 (Å) および Ru と E の共有結合半径の和の比較

	μ_3 -BO (38)	μ_3 -ZnEt	μ_3 -Mg ⁱ Pr	μ_3 -Li	μ_3 -AlEt	μ_3 -GaMe	μ_3 -BH (4)
Type	1e donor				2e donor		
Ru-E (avg., Å)	2.29	2.66	2.77	2.78	2.48	2.48	2.12
Sum of covalent radii (Å)	2.10	2.43	2.64	2.58	2.51	2.49	2.10
Ref.	This work	36					This work



38 のオキソボリル配位子は一電子供与配位子であり、4 のボリレン配位子は二電子供与配位子である。38 や 4 が示した Ru-B 結合長の傾向は、これまで報告されている他の三重架橋配位子 E が示す結合長の傾向と矛盾しなかった。

38 についてより詳細な解析を行うために DFT 計算 (B3PW91 level) を用いて構造最適化を行った。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決定し、Gaussian 09 Program により構造最適化、振動計算および NBO 計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 5-5-8 に 38 の最適化構造を示し、Table 5-5-6 にその結合長および結合角と NBO 計算により得られた Wiberg Bond Index の値を示した。

³⁶ (a) M. Ohashi, K. Matsubara, T. Iizuka, H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 937-940; (b) M. Ohashi, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (**2003**).

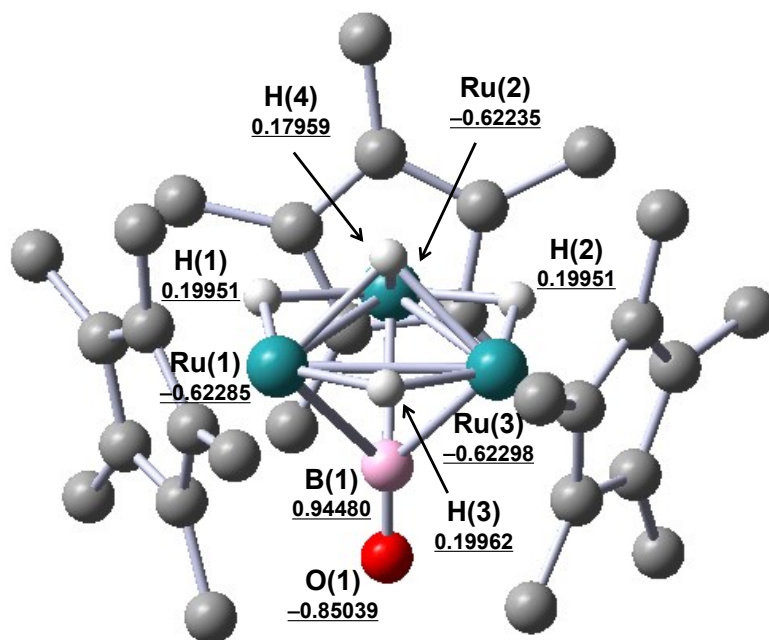


Figure 5-5-8. **38** の最適化構造 **38'** (B3PW91 level / C, B, O, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

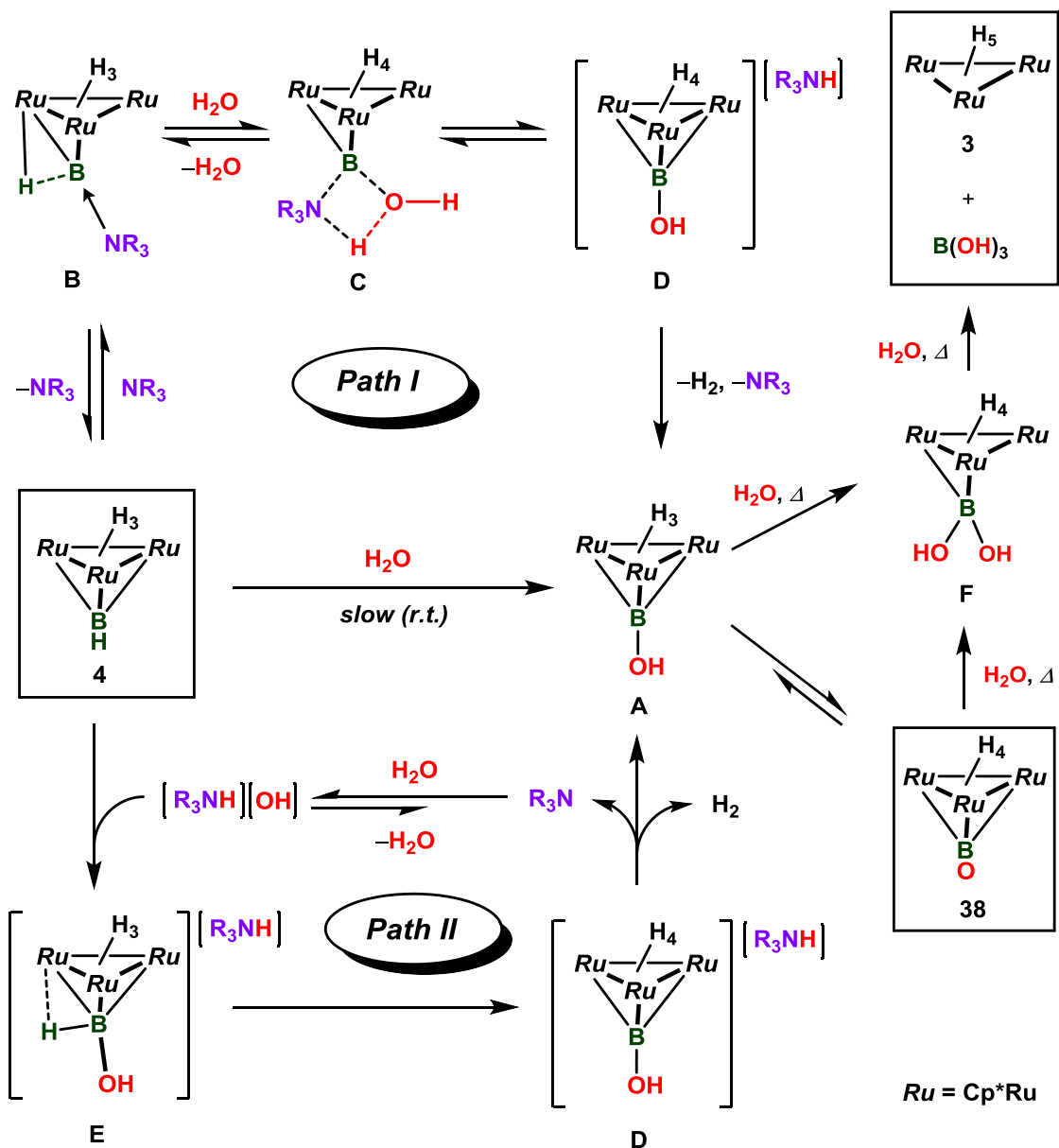
下線は Natural Charge を示す (Cp* 配位子の水素原子は省略して示した)

Table 5-5-6. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **38'**

Ru(1)–Ru(2)	2.73782	Ru(2)–Ru(3)	2.73759	Ru(3)–Ru(1)	2.73746
Ru(1)–B(1)	2.31169	Ru(2)–B(1)	2.31242	Ru(3)–B(1)	2.31147
B(1)–O(1)	1.24660	Ru– μ -H (avg.)	1.728	Ru– μ_3 -H (avg.)	1.955
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.994	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.007	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	59.999
Ru(1)–B(1)–O(1)	136.854	Ru(2)–B(1)–O(1)	136.833	Ru(3)–B(1)–O(1)	136.918
Bond Order (Wiberg Bond Index from NBO analysis)					
B(1)–O(1)	1.6326				

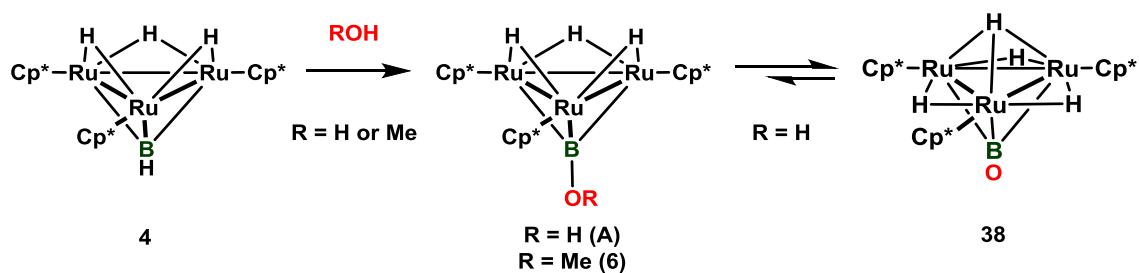
38' の最適化構造は単結晶 X 線構造解析で得られた分子構造をよく再現していた。B–O 結合の Wiberg Bond Index の値は 1.6326 であり、**38** の B–O 結合が多重結合性を有することがよく表現されていた。**31** の場合と同様、**38** の酸素は負の電荷 (–0.85039) をもち、ホウ素は正の電荷 (0.94480) を持つことが NBO 計算より示され、B–O 間には大きな分極が存在することが示唆された。

第 6 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体の生成機構に関する考察



Scheme 5-6-1. 4 と水との反応による **38** および **3** の推定生成機構

4 と水との推定反応機構を Scheme 5-6-1 に示した。**4** とメタノールとの室温における反応で、メトキシボリレン錯体 **6** が得られていることから、**4** と水との反応でも最初に生成するのはヒドロキシボリレン錯体 **A** であると推定した。そして **A** の異性化により **38** が与えられると考えた。



Scheme 5-6-2. 4 と水あるいはメタノールとの反応

A の DFT 計算による構造最適化

DFT 計算 (B3PW91 level) を用いて A の構造最適化を行った。岡村により明らかにされている $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BOEt})(\mu\text{-H})_3$ (7) の分子構造を基に、適切な原子で部分的に置換することにより準備した A の初期構造を用いて Gaussian 09 Program により構造最適化、振動計算および NBO 計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 5-6-1 に A の最適化構造を示し、Table 5-6-1 にその結合長と結合角および NBO 計算により得られた Wiberg Bond Index の値を示した。A のヒドロキシボリレン配位子の水素はプロテックな性質を有することが NBO 計算から示唆された。また、A は 38 よりも 8.9 kcal/mol 不安定な化学種であることが明らかになった。そのため 38 と A の間に平衡があると仮定すると、その平衡は大きく 38 側に偏っていることが示唆された。

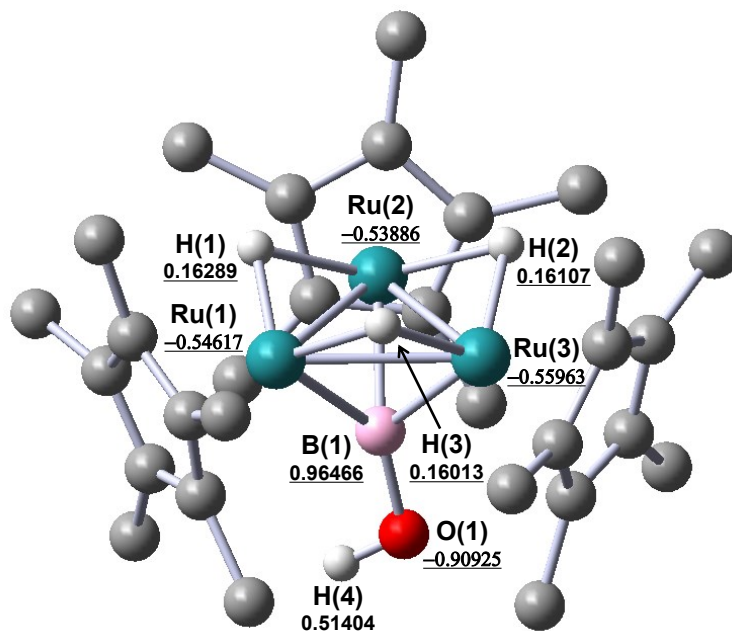
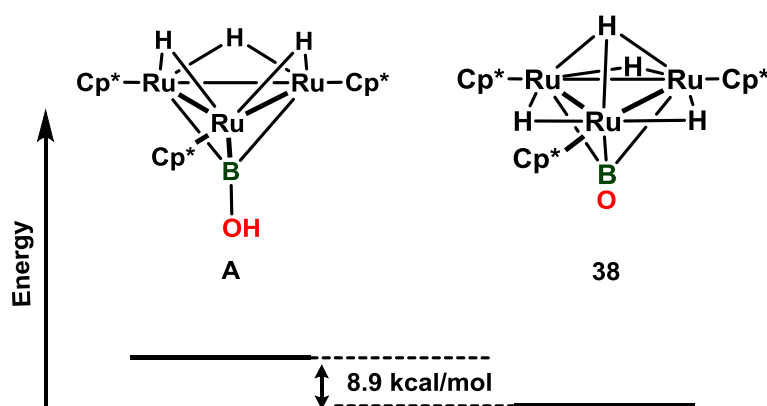


Figure 5-6-1. Optimized structure of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BOH})(\mu\text{-H})_3$ (A) (B3PW91 / C, B, O, H: 6-31G(d), Ru: SDD; Natural charges are underlined.)

Table 5-6-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of DFT-optimized **A**.

Ru(1)–Ru(2)	2.66578	Ru(2)–Ru(3)	2.66057	Ru(3)–Ru(1)	2.66740
Ru(1)–B(1)	2.14603	Ru(2)–B(1)	2.12461	Ru(3)–B(1)	2.12705
B(1)–O(1)	1.54000	O(1)–H(4)	0.96000	Ru– μ -H (avg.)	1.896
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.105	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.045	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	59.851
Ru(1)–B(1)–O(1)	142.254	Ru(2)–B(1)–O(1)	133.762	Ru(3)–B(1)–O(1)	124.032
Bond Order (Wiberg Bond Index from NBO analysis)					
B(1)–O(1)	0.8978				


 Figure 5-6-1. Energy gap between $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BOH})(\mu\text{-H})_3$ (**A**) and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**38**) (298.15 K, 1 atm)

アミンの作用機構に関する考察

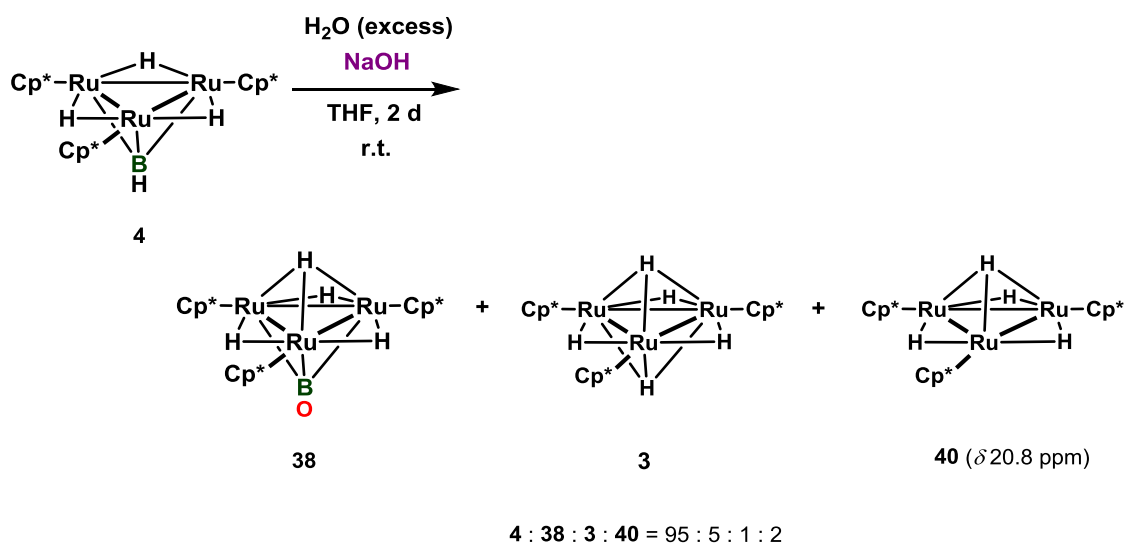
第 5 節では **4** と水との反応による **38** の生成反応がアミンの添加により大きく促進されることを明らかにした。アミンの作用機構としては二通り考えられる。一つ目は、Scheme 5-6-1 の経路 **I** で示したように、ポリレン錯体 **4** に対してアミンが直接配位した **B** を形成した後、水との間で結合の組み換えが起こり (**C**)、**D** を与えるというものである。**D** が生成した後は、アミンと水素が脱離することにより **A** が生じ、続く **A** の速やかな異性化により **38** が得られると考えられる。経路 **I** を経由して反応が進行した場合には、アミン上の置換基の嵩高さが反応結果に大きな影響を及ぼすと考えられる。嵩高い置換基を持つアミンの場合には **4** の Cp* 基との立体反発により **B** のような付加体を形成するのが難しく、効率的な触媒とならないことが推測される。これは実際にジイソプロピルアミン等、嵩高いアミンを用いた場合に **38** の生成量が減少した実験事実とも矛盾しないため、この経路を経由して反応が進行すると考えるのは妥当であると考えられる (Table 5-5-2 参照)。

Scheme 5-6-1 に記載したような、**4** とアミンが直接的な相互作用を持つ化学種 **B** が生成するならば、過剰量のアミン存在下、 ^{11}B NMR を測定することで **4** の $\mu_3\text{-BH}$ 配位子のホ

ウ素に由来するシグナルが、アミンの配位によりシフトする可能性がある。しかし、実際に **4** の重ベンゼン溶液に対し、74 倍モルのジエチルアミンを添加して ^{11}B NMR の測定を試みたが、NMR シグナルの化学シフトはアミンを加えない **4** 単独の場合と比較して大きな変化は確認されず、アミンのホウ素に対する配位を決定付ける証拠を得ることは出来なかった。

もう一つ考えられるアミンの作用機構として経路 **II** を Figure 5-6-1 に示した。こちらの反応経路では、アミンの添加により水の分極が大きくなることで生じたヒドロキシアニオンが **4** のルイス酸点であるホウ素を求核攻撃することで反応が進行すると考える機構である。経路 **II** ではアニオン性ヒドロキシボリレン錯体 **E** を与えた後、その異性化により生じた **D** から水素とアミンが速やかに脱離することで **A** が生じ、**A** が速やかに異性化することで **38** が生成すると考えられる。

経路 **II** を経由して反応が進行するならば、ヒドロキシアニオンを積極的に与える水酸化ナトリウムを塩基として添加した場合にはより効率的に反応が進むと考えられる。しかし、実際に **4** に対して 6 倍モルの水酸化ナトリウムを塩基として添加して反応を行った場合には、**4** の転化率は極めて低く **38** の生成はほとんど確認できなかった。また非常にわずかではあるが、 δ 20.8 ppm に常磁性錯体の生成に由来する幅広なシグナルが確認された。これは、大橋により合成された $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**40**) の Cp^* 基のシグナルに由来するものであると考えた。^{36(b)} この実験結果はアミンが経路 **II** に示すように作用することが **38** を効率的に与えるための鍵となっているわけではないことを示している。

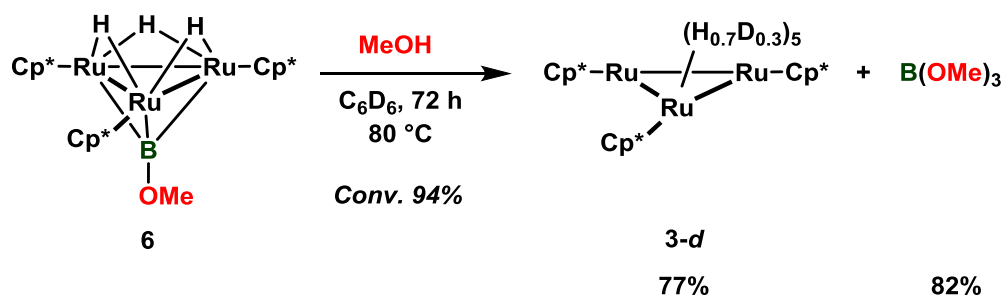


Eq. 5-6-1

これらを総合的に考慮して、現時点ではアミンは経路 **I** に示すように作用して **38** の生成を促進していると結論付けた。

3 とホウ酸の生成機構に関する考察

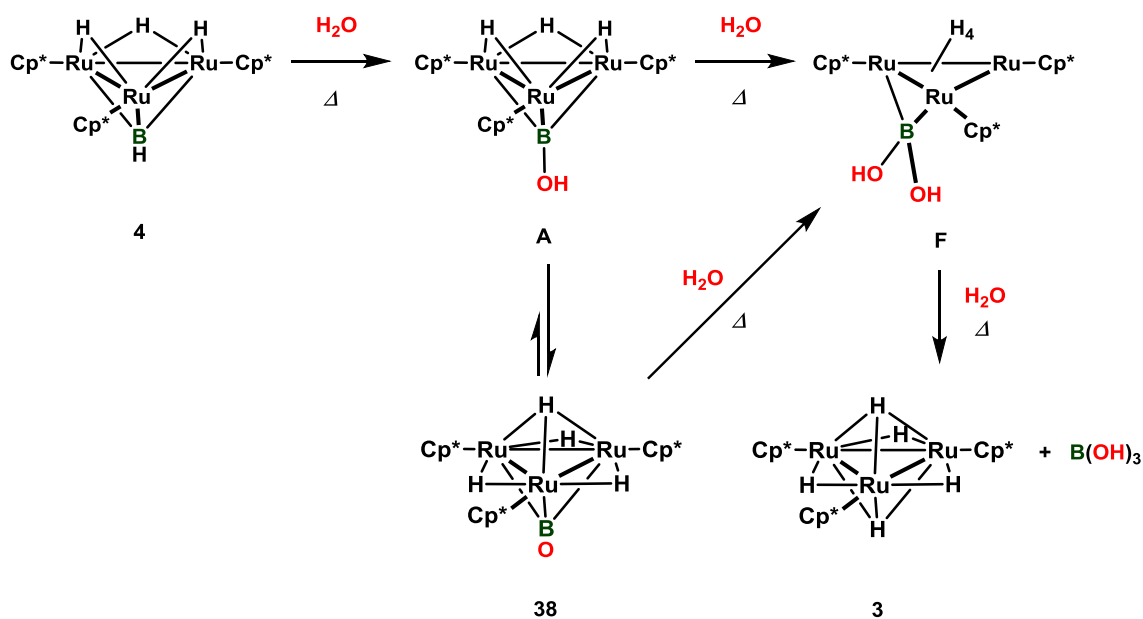
次に **3** とホウ酸の生成機構について考察する。メトキシボリレン錯体 **6** に対して過剰量のメタノール存在下、重ベンゼン中 80 °C で加熱を行ったところ、一部ヒドリド配位子が重ベンゼンとの H/D 交換反応によって重水素化された **3-d** の生成とともに、ホウ酸トリメチルの生成が ¹H および ¹¹B NMR を測定することで確認された。この実験は、**A** から **3** が生成することを強く支持している。



Eq. 5-6-2

4 と水との 80 °C における反応を 36 時間行ったところ、反応は完結しておらず、系中には **4**, **3**, **38** が 11:67:22 の生成比で含まれていることを ¹H NMR で確認した。この混合物を再び THF に溶解させ、過剰量の水を加えて 80 °C でさらに 36 時間反応させると ¹H NMR スペクトルでは **3** のみが生成物として確認されるようになった。この際、先に述べたように、**3** とともにホウ酸も生成していることが赤外吸収スペクトルの測定により明らかになった (Figure 5-5-1 参照)。また、単離した **38** の THF 溶液に対して水を加えて加熱したところ、**3** が主生成物として得られたことが ¹H NMR を測定することで確認された。

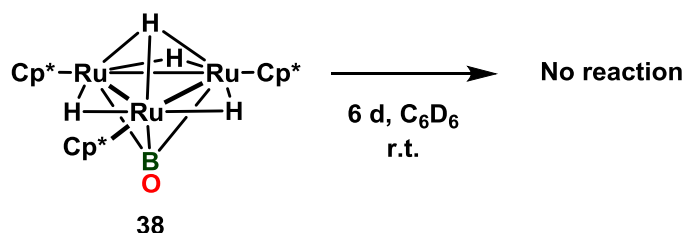
これらを基に **4** と水との反応は、以下に示す Scheme 5-6-3 に従い進行すると推定した。**F** のような架橋ボリル種は実験的には観察されていない。**38** と水との反応により **3** が生成する際に、**38** が直接 **F** を与えるのか、あるいは **A** へと異性化した後、水と反応することで **F** を与えるのかを実験的に決定することは困難であったため、Scheme 5-6-3 では二つの可能性を示している。



Scheme 5-6-3. 4 あるいは 38 と水との推定反応機構

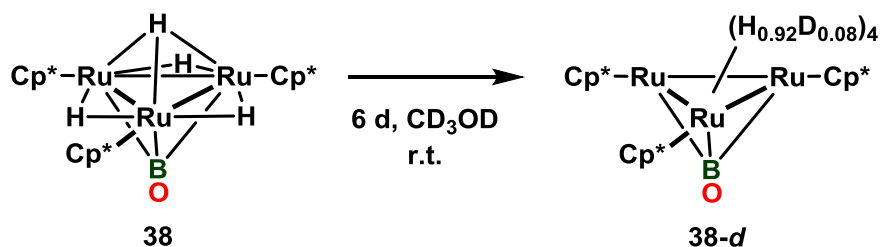
38 の重ベンゼンあるいは重メタノールとの H/D 交換反応

38 は室温では重ベンゼンとの間で H/D 交換反応を全く起こさないことを確認した。



Eq. 5-6-3

一方で、38 と重メタノールとの間ではゆっくりと H/D 交換反応が進行し、6 日後の生成物のヒドリド領域には 38 の同位体である 38-d₁, 38-d₂ のシグナルが観察された。



Eq. 5-6-4

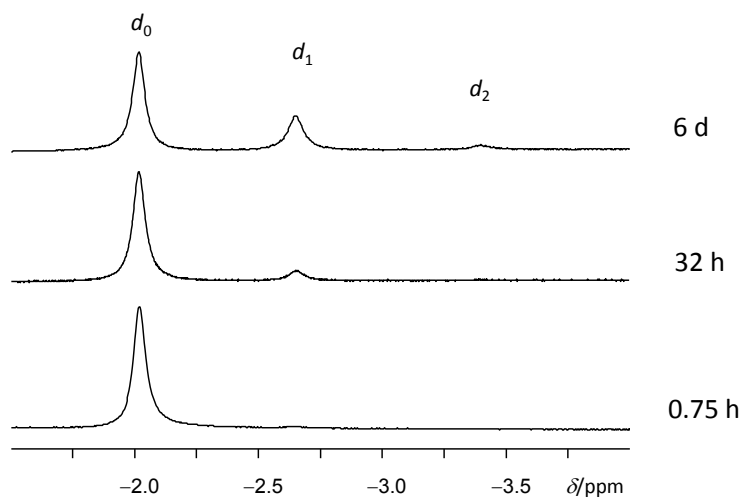
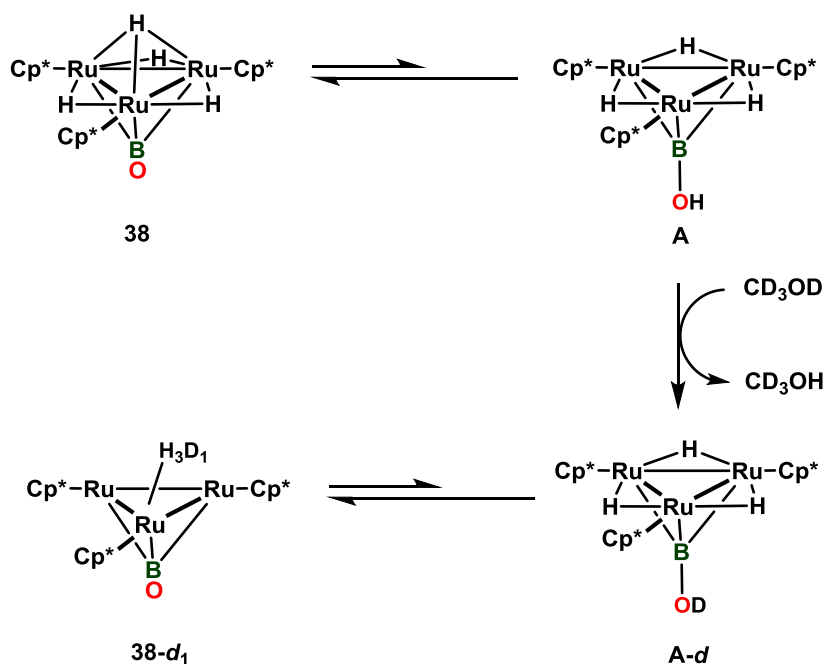


Figure 5-6-2. ^1H NMR spectra of the hydride region in the H/D exchange reaction of **38** with CD_3OD at ambient temperature (400 MHz, CD_3OD , 25°C)

これは **38** と **A** の間に平衡があることを示す一つの根拠になると考えられる。先に示したように **A** は **38** よりも 8.9 kcal/mol 不安定な化学種であり、**A** のヒドロキシボリレン配位子の水素はプロティックな性質を有することが確認されている。おそらく系中でわずかに生じた **A** が重メタノールの OD 基との間で H/D 交換反応を起こすことにより **38** のヒドリド配位子に重水素が一つ導入された **38-d₁** が生成すると考えられる。これを繰り返すことにより **38** のヒドリド配位子が順次重水素へと置換されていくと考えられる。

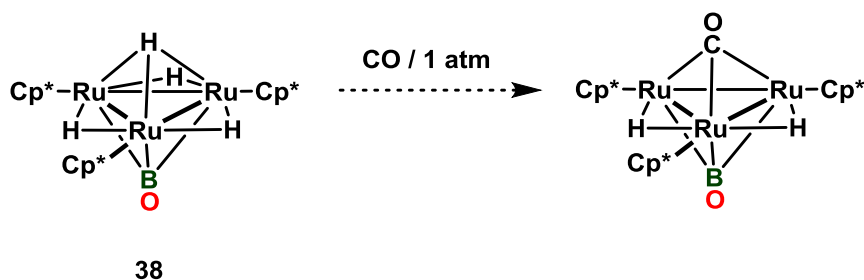


Scheme 5-6-4. Plausible H/D exchange reaction mechanism of **38** with CD_3OD

38 と **A** 間の活性化エネルギーの大きさは明らかではないが、基底状態でのエネルギー差を考えると、この平衡はほとんど完全に **38** 側に偏っていることが示唆される。これを考慮すると **38** と重メタノールの H/D 交換反応が非常にゆっくりと進行したことも理解できる。

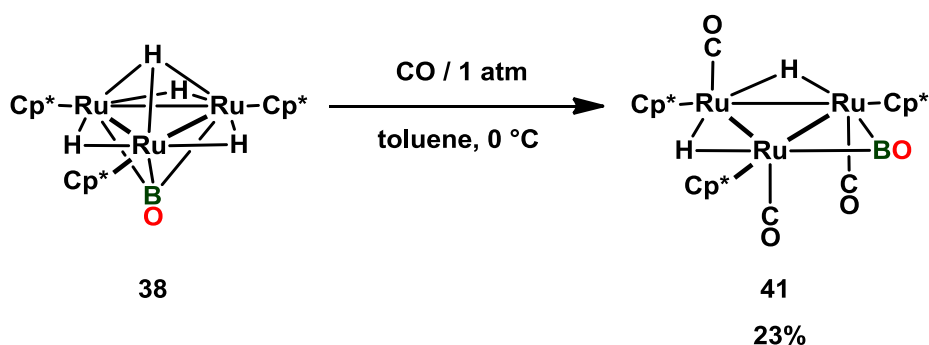
第 7 節 三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体の性質

38 と一酸化炭素との反応によりカルボニル錯体が得られれば、そのカルボニル配位子の C-O 伸縮振動波数を測定することでオキソボリル配位子がクラスターの電子状態に与える影響について評価することが可能となる。



Scheme 5-7-1. 38 と一酸化炭素との反応により生成が期待されるカルボニル錯体

しかし、実際に 38 と一酸化炭素との反応を重メタノール中 0 °C で行ったところ、三分子の一酸化炭素分子が末端カルボニル配位子として錯体に取り込まれた架橋オキソボリル錯体 41 が定量的に得られることが明らかになり、Scheme 5-7-1 に示した式とは異なる結果が得られた。41 は重トルエン中では低温でのみ安定に存在することが可能な錯体であり、31 °C に加熱すると速やかに未同定の錯体へと変化した。また、固体状態でも不安定な錯体であり、室温で 7 時間ほど放置すると 41 は完全に分解し、重メタノールに不溶な化合物へと変化した。一方で、41 は重メタノール中では室温においても数時間程度なら安定に存在することが出来た。これはおそらくルイス塩基点として働く 41 のオキソボリル配位子の酸素に対してメタノールのヒドロキシ基が水素結合を形成することにより、41 の安定化が図られているためであろうと考えられる。



Eq. 5-7-1

38 のトルエン溶液に対して 0 °C で一酸化炭素を作用させた。溶媒を除去することで得

られた紫色固体をアセトンに溶解させ、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却し静置することにより **41** を得た (収率 23%)。 **41** については ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR および赤外吸収スペクトルを測定し、元素分析を行うことで同定した。また、**41** と、**41** のオキソボリル配位子に対してホウ酸が配位した **41-B(OH)₃** に関してそれぞれ単結晶が得られたためその分子構造を明らかにした。

41 の NMR スペクトル

重メタノール中で **41** の ^1H および ^{11}B NMR スペクトルを室温で測定した。 ^1H NMR スペクトルでは Cp* 基のシグナルが δ 1.91 ppm と δ 1.96 ppm に 1:2 の積分強度比で観察され、ヒドリド配位子は δ -17.03 ppm に一重線のシグナルとして観察された。 ^{11}B NMR スペクトルでは δ 19.0 ppm にオキソボリル配位子のホウ素に帰属される幅広なシグナルが観察された。

重トルエン中、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定した ^1H NMR スペクトルでは Cp* 基のシグナルは δ 1.74 ppm と δ 1.88 ppm に 1:2 の積分強度比で観察され、ヒドリド配位子は δ -16.93 ppm に一重線のシグナルとして観察された。また、 ^{13}C NMR スペクトルでは、カルボニル配位子のシグナルが δ 206.4 ppm と δ 209.0 ppm に観察された。これらのシグナルは溶液中で錯体が擬 C_s 対称の構造を有することを示している。

また、ホウ酸とアダクトを形成した **41-B(OH)₃** に関してではあるが単結晶 X 線構造解析により分子構造を確認し、**41** と **41-B(OH)₃** について、後述するように赤外吸収スペクトルを測定した。

41 の分子構造と赤外吸収スペクトルの測定

ペンタンと塩化メチレンを 100 : 1 の体積比で含む混合溶媒に **41** を溶解させ、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより得られた黒色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。³⁷**41** の分子構造を Figure 5-7-1 に主な結合長と結合角を Table 5-7-1 に示した。

³⁷ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program 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 *Pbca* (#61) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

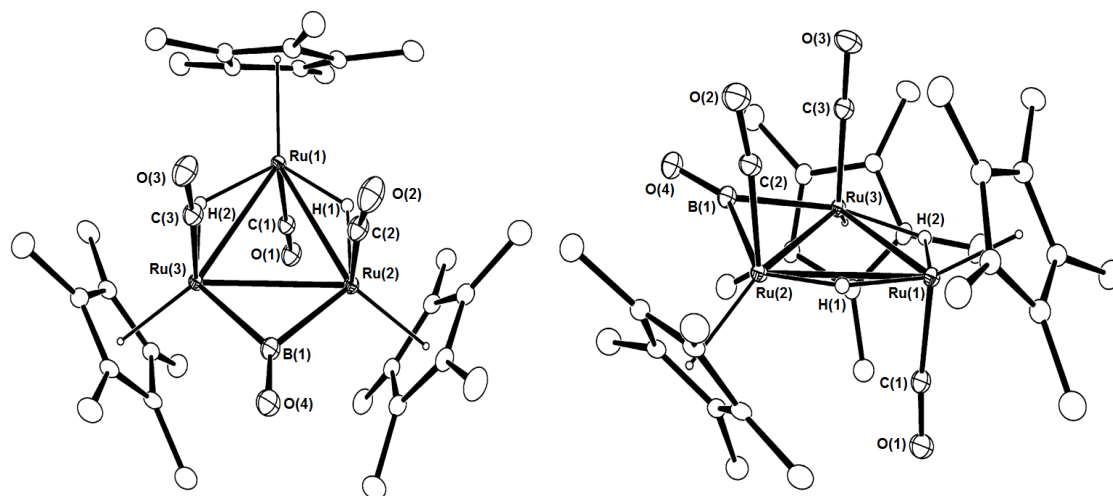

 Figure 5-7-1. **41-B(OH)₃** の分子構造 (30% probability level)

 Table 5-7-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **41**

Ru(1)–Ru(2)	3.0175(3)	Ru(2)–Ru(3)	2.9586(3)	Ru(3)–Ru(1)	3.0149(3)
Ru(1)–C(1)	1.842(3)	Ru(2)–C(2)	1.853(4)	Ru(3)–C(3)	1.849(4)
C(1)–O(1)	1.153(4)	C(2)–O(2)	1.153(5)	C(3)–O(3)	1.145(4)
Ru(2)–B(1)	2.175(4)	Ru(3)–B(1)	2.195(4)	B(1)–O(4)	1.236(5)
Ru(1)–H(1)	1.745	Ru(2)–H(1)	1.596	Ru(1)–H(2)	1.743
Ru(3)–H(2)	1.803				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.586(8)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.672(8)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	58.741(8)
Ru(1)–C(1)–O(1)	173.2(3)	Ru(2)–C(2)–O(2)	172.1(3)	Ru(3)–C(3)–O(3)	174.5(3)
Ru(2)–B(1)–O(4)	136.8(3)	Ru(3)–B(1)–O(4)	138.0(3)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	85.23(14)

41 の三核ルテニウムコアはほぼ正三角形に近い形状であり、一辺の長さは 3.0 Å 程度であった。これは、**38** の Ru-Ru 結合の平均値が 2.716 Å であることを考慮すると、一酸化炭素との反応により、反応場のサイズが大きく増大したことを示している。三つのカルボニル配位子は末端配位でルテニウムに対して結合しており、オキソボリル配位子は架橋の配位様式をとっていることを確認した。**41** はオキソボリル配位子が二重架橋の様式で金属間を架橋した錯体の初めての合成例である。

41 の B–O 間の結合長は 1.236(5) Å であった。これは末端オキソボリル配位子の対応する結合長 (1.210(3) Å) よりも長く、**38** の結合長の平均値 (1.25 Å (avg.)) よりも短い値であった。

41 の赤外吸収スペクトルを測定したところ、1939, 1910, 1889 cm⁻¹ に末端カルボニル配位子の C–O 伸縮振動 (ν_{CO})、1690 cm⁻¹ と 1640 cm⁻¹ にオキソボリル配位子の B–O 伸縮振動 ($\nu^{10}\text{B-O}$, $\nu^{11}\text{B-O}$) に帰属される吸収がそれぞれ観察された。Figure 5-7-5 に示した **41**

の最適化構造の振動計算により得られた結果とも比較することで、カルボニル配位子の C-O 伸縮振動のうち、1889 cm^{-1} に観察されたものは Ru(1) に結合したカルボニル配位子の C-O 伸縮振動、1910 cm^{-1} に観察されたのは Ru(2) および Ru(3) と結合したカルボニル配位子の逆対称伸縮振動、1939 cm^{-1} に観察されたのは Ru(2) および Ru(3) と結合したカルボニル配位子の対称伸縮振動に基づく吸収であることを確認した。なおこの際、 $\mu\text{-CO}$ の存在に由来する吸収は観察されなかった。

41 の ν_{BO} 値 (1690, 1640 cm^{-1}) は 38 (1663, 1638 cm^{-1}) が持つ三重架橋オキソボリル配位子が示す値よりもやや大きく、*trans*-[(Cy₃P)₂BrPt(BO)] が持つ末端オキソボリル配位子が示す値 (1853, 1797 cm^{-1}) よりもかなり小さい値を示したことから、二重架橋オキソボリル配位子が示す値として妥当なものであると考えられる。先にも述べたように、二重架橋カルボニル配位子の C-O 伸縮振動波数は一般的に 1750-1850 cm^{-1} に観察されることを考慮すると、²41 の ν_{BO} の値は、 $\mu\text{-BO}$ 配位子が示す値としてはかなり小さい値であると考えられる。41 が π 酸として働くカルボニル配位子を三つも有しているにも関わらず、その ν_{BO} 値が、31 や 38 など $\mu_3\text{-BO}$ 配位子の B-O 伸縮振動波数と比較的近い値を示したことは、架橋オキソボリル配位子が非常に逆供与を受けやすい性質を有することを示唆している。

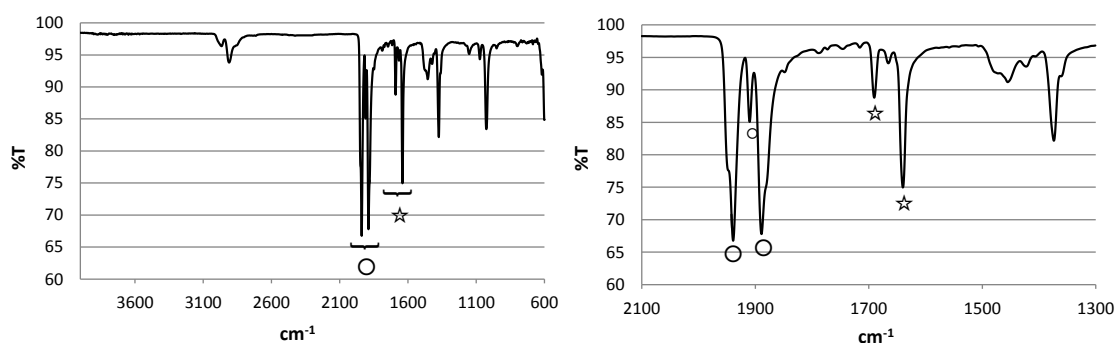


Figure 5-7-2. 41 の赤外吸収スペクトル (ATR) 左図 (600-4000 cm^{-1}), 右図 (1100-2100 cm^{-1}). ○は 41 の ν_{CO} , ☆は 41 の ν_{BO} を表す

41-B(OH)₃ の分子構造と赤外吸収スペクトルの測定

41 のトルエン溶液を 1 atm の CO 雰囲気下、-30 °C で静置することにより得られた黒色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。³⁸錯体 41-B(OH)₃ の分子構造を Figure

³⁸ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -135 °C で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は *P2₁/c* (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。単位格子中には一分子の toluene と B(OH)₃ が含まれていた。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

5-7-3 に主な結合長と結合角を Table 5-7-2 に示した。

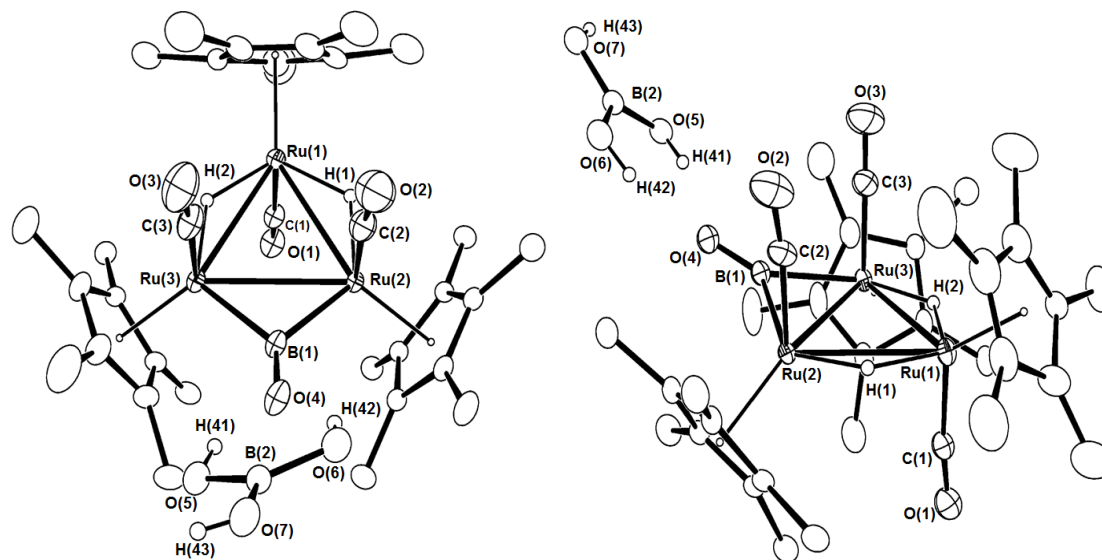


Figure 5-7-3. **41-B(OH)₃** の分子構造 (30% probability level)

Table 5-7-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **41-B(OH)₃**

Ru(1)–Ru(2)	2.9907(4)	Ru(2)–Ru(3)	2.9668(4)	Ru(3)–Ru(1)	3.0001(4)
Ru(1)–C(1)	1.830(4)	Ru(2)–C(2)	1.836(4)	Ru(3)–C(3)	1.851(5)
C(1)–O(1)	1.154(5)	C(2)–O(2)	1.157(5)	C(3)–O(3)	1.133(5)
Ru(2)–B(1)	2.140(4)	Ru(3)–B(1)	2.152(4)	B(1)–O(4)	1.259(4)
Ru(1)–H(1)	1.69(4)	Ru(2)–H(1)	1.70(4)	Ru(1)–H(2)	1.63(4)
Ru(3)–H(2)	1.67(4)	B(2)–O(5)	1.367(5)	B(2)–O(6)	1.359(5)
B(2)–O(7)	1.355(5)	O(5)–H(41)	0.83(5)	O(6)–H(42)	0.88(5)
O(7)–H(43)	0.72(4)	H(41)···O(4)	1.98(5)	H(42)···O(4)	1.82(5)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.472(9)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.158(9)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	59.370(8)
Ru(1)–C(1)–O(1)	172.5(3)	Ru(2)–C(2)–O(2)	172.9(4)	Ru(3)–C(3)–O(3)	173.6(4)
Ru(2)–B(1)–O(4)	135.4(3)	Ru(3)–B(1)–O(4)	137.1(3)	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	87.5(1)

ホウ酸は結晶化の際、**41** の一部が水などにより分解することで生じたものと考えている。ルイス塩基としての性質が強いオキソボリル配位子の酸素原子は、ホウ酸の水素と水素結合により結合形成している様子が観察された。**41-B(OH)₃** のオキソボリル配位子の B–O 結合長は 1.259(4) Å であり、**41** (1.236(5) Å) や **38** (1.25 Å (avg.)) が持つ三重架橋オキソボリル配位子の B–O 間距離と比較してやや伸長した値を示した。

また、**41-B(OH)₃** の結晶の赤外吸収スペクトルを測定したところ 2979 cm⁻¹ にホウ酸の

O-H 伸縮振動 (ν_{OH})、1952, 1919, 1900 cm^{-1} に末端カルボニル配位子の C-O 伸縮振動 (ν_{CO})、1614 cm^{-1} と 1569 cm^{-1} にオキソボリル配位子の B-O 伸縮振動 ($\nu^{10}\text{B-O}$, $\nu^{11}\text{B-O}$) に帰属される吸収がそれぞれ観察された (Figure 5-7-3)。41 の赤外吸収スペクトルの結果と比較すると、C-O 伸縮振動波数は大きくなり、B-O 伸縮振動波数はより小さな値を示していることがわかる。

ホウ酸の水素がオキソボリル配位子の酸素と水素結合を形成することにより、オキソボリル配位子が相対的に正電荷を帯びると考えられる。その結果、ルテニウムからオキソボリル配位子への逆供与が増加するとともに、カルボニル配位子への逆供与は減少し、その結果 Figure 5-7-4 に示すように C-O あるいは B-O 伸縮振動波数のシフトが観察されたと考えられる。

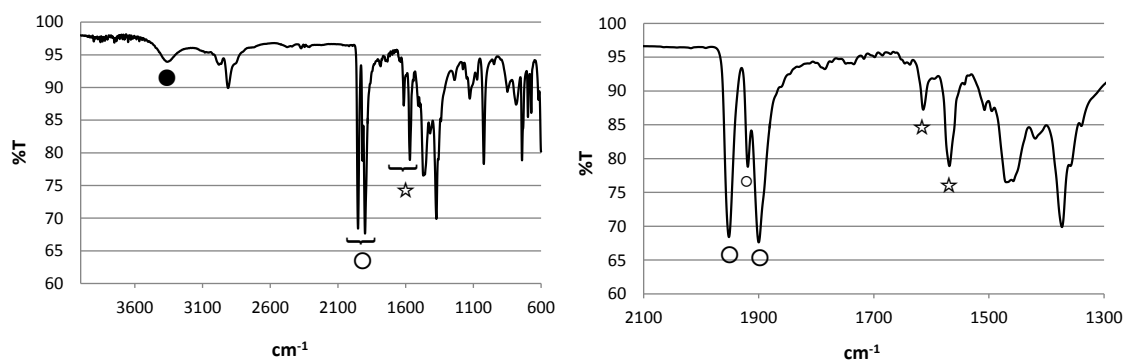


Figure 5-7-4. 41-B(OH)₃ の赤外吸収スペクトル (ATR)

左図 (600-4000 cm^{-1}), 右図 (1100-2100 cm^{-1}).

● は B(OH)₃ の ν_{OH} , ○は 41-B(OH)₃ の ν_{CO} , ☆ は 41-B(OH)₃ の ν_{BO} を表す

41 の DFT 計算による構造最適化

DFT 計算 (B3PW91 level) を用いて 41 の構造最適化を行った。単結晶 X 線構造解析で得られた 41 の分子構造を初期構造として Gaussian 09 Program により構造最適化、振動計算および NBO 計算を行った。基底関数はルテニウム原子が SDD、その他の炭素、ホウ素、水素原子は 6-31G(d) とした。振動計算においては虚数振動が無いことを確認した。Figure 5-7-5 に 41 の最適化構造を示し、Table 5-7-3 にその結合長と結合角および NBO 計算により得られた Wiberg Bond Index の値を示した。

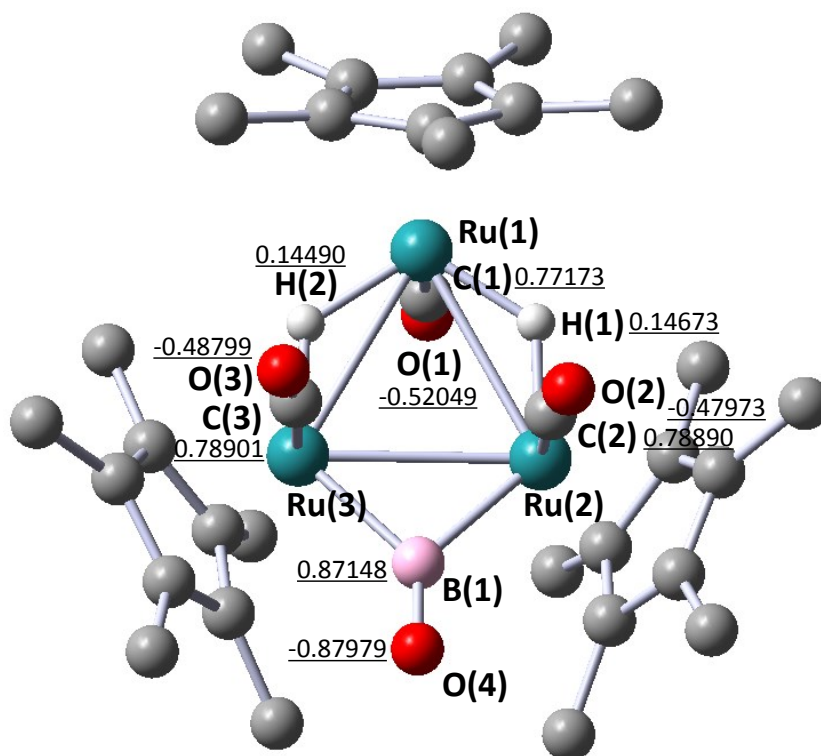


Figure 5-7-5. **41** の最適化構造

(B3PW91 / C, B, O, H: 6-31G(d), Ru: SDD; Natural charges are underlined.)

Table 5-7-3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **41**

Ru(1)–Ru(2)	3.06320	Ru(2)–Ru(3)	2.98777	Ru(3)–Ru(1)	3.05857
Ru(1)–C(1)	1.82494	Ru(2)–C(2)	1.83213	Ru(3)–C(3)	1.83014
C(1)–O(1)	1.17121	C(2)–O(2)	1.16379	C(3)–O(3)	1.16538
Ru(2)–B(1)	2.16291	Ru(3)–B(1)	2.16929	B(1)–O(4)	1.24853
Ru(1)–H(1)	1.70545	Ru(2)–H(1)	1.73598	Ru(1)–H(2)	1.69933
Ru(3)–H(2)	1.74125				
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.710	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	60.865	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	58.426
Ru(1)–C(1)–O(1)	173.667	Ru(2)–C(2)–O(2)	172.562	Ru(3)–C(3)–O(3)	173.083
Ru(2)–B(1)–O(4)	136.385	Ru(3)–B(1)–O(4)	136.363	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	87.207
Bond Order (Wiberg Bond Index from NBO analysis)					
C(1)–O(1)	1.9738	C(2)–O(2)	2.0358	C(3)–O(3)	2.0214
B(1)–O(1)	1.6146				

オキソボリル配位子の電子的効果に関する考察

DFT 計算を用いることでオキソボリル配位子は σ 供与性の高い配位子であることが結論付けられている。オキソボリル配位子が σ 供与性の高い配位子であるとするならば **38**

の三核反応場は、**38** と同じく 44 電子錯体であり金属の価数も等しい **3** の三核反応場と比較してより電子リッチになっていることが期待される。しかし、**38** の CV 測定では一段階目の酸化ピーク電位 (E_{pa}) が **3**³⁹ ($E_{1/2} = -731$ mV, $E_{pa} = -673$ mV) よりも高電位側である -366 mV に観察されており、**38** は **3** よりも酸化されにくくなっていることが示唆された。

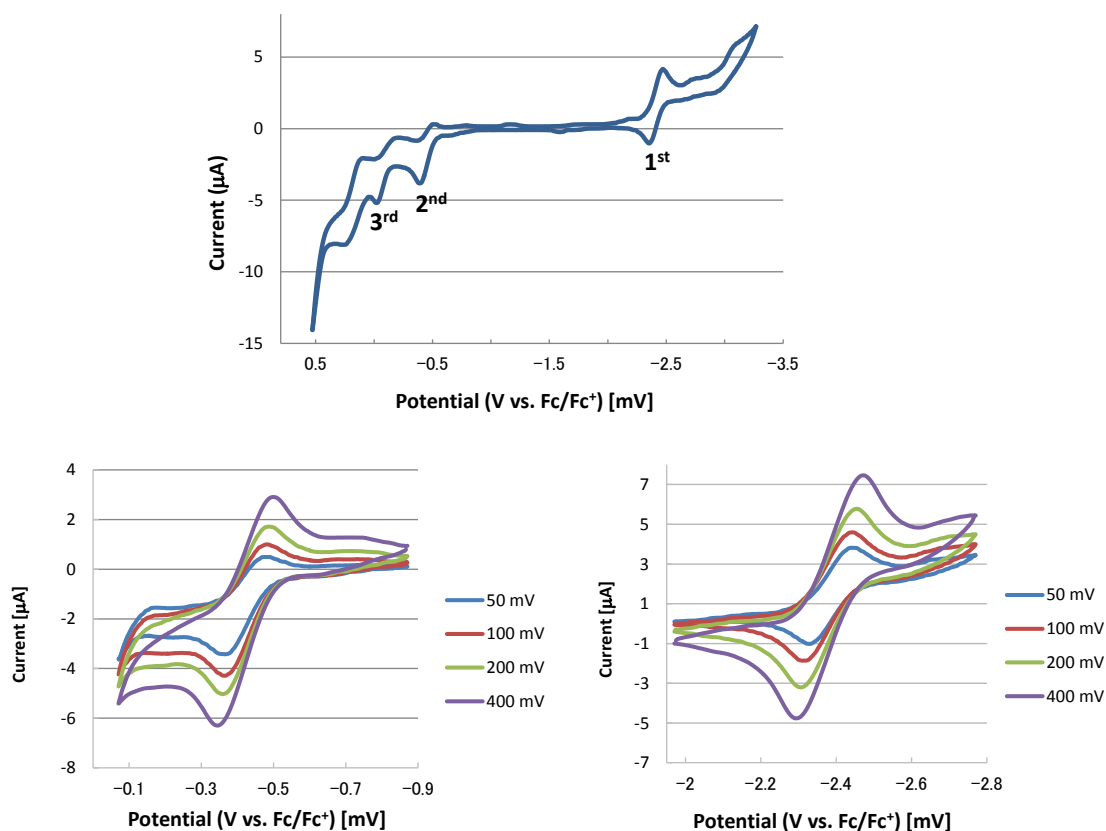


Figure 5-7-6. Cyclic voltammogram of 1.0 mM of **38** in THF at 25 °C, containing TBAPF₆ (0.1 M) as an electrolyte.⁴⁰ (center) scan range: $-3.27 - +0.53$ V, scan rate: 50 mV/s; (left) scan range: $-0.87 - -0.07$ V, scan rate: 50, 100, 200, 400 mV/s; (right) scan range: $-2.77 - -1.97$ V, scan rate: 50, 100, 200, 400 mV/s.

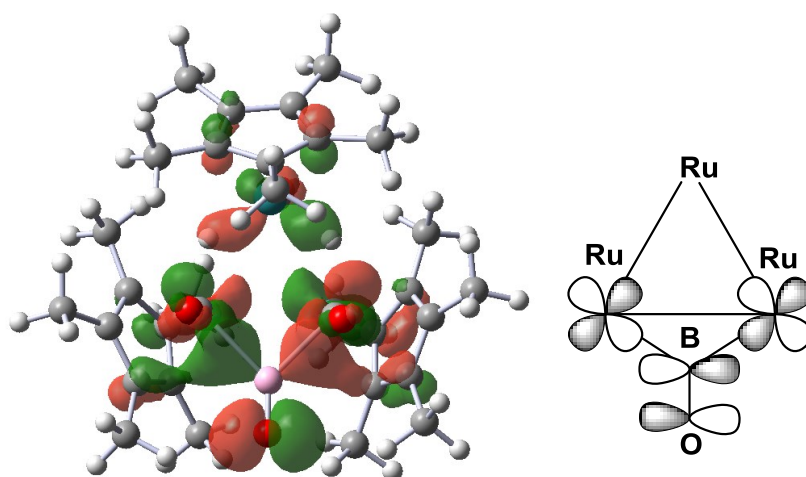
³⁹ **3** の CV 測定結果は第 4 章で示した。

⁴⁰ The working electrode was platinum and the counter electrode was a platinum wire. The reference electrode was a silver wire with a 0.1 M solution of AgNO₃ in acetonitrile. The potentials were referenced to Fc/Fc⁺.

Table 5-7-4. Selected parameters of a cyclic voltammogram for $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**38**)

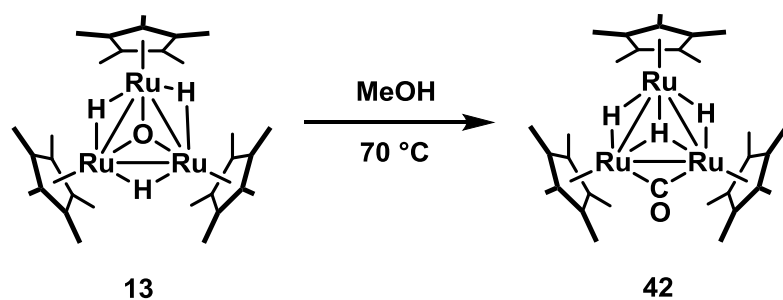
complex	resting potential [V]	scan rate [mV/s]	wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_{p} [mV]	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	reversibility	
38	-1.08	50	1 st (-I/ 0)	-2331	-2442	-2386	111	0.69	quasi-reversible	
		100		-2312	-2444	-2378	132	0.89		
		200		-2307	-2453	-2380	146	0.97		
		400		-2295	-2471	-2383	176	0.74		
		50	2 nd (0/I)	-366	-474	-420	108	1.4	quasi-reversible	
		100		-367	-482	-424	115	1.3		
		200		-361	-489	-425	128	-		
		400		-347	-499	-423	152	-		
		50	3 rd	-6	-	-	-	-	-	irreversible

また、DFT 計算で得られた **41** の HOMO は、二つのルテニウムがオキソボリル配位子の π^* 軌道と相互作用しているように見て取れる。これはオキソボリル配位子がカルボニル配位子と同様に π 酸としての性質を有することを示唆する結果である。


 Figure 5-7-7. **41** の HOMO の分子軌道 (iso value: 0.03; -4.94 eV)

オキソボリル配位子が電子的にどのような性質を持つかに関してはまだ詳細な検討を行う必要がある段階ではあるが、少なくとも多金属中心に多点配位することにより金属からの逆供与を受けていることは間違いのないため、クラスターの電子密度を幾分かは低下させていることは確実であろうと考えられる。

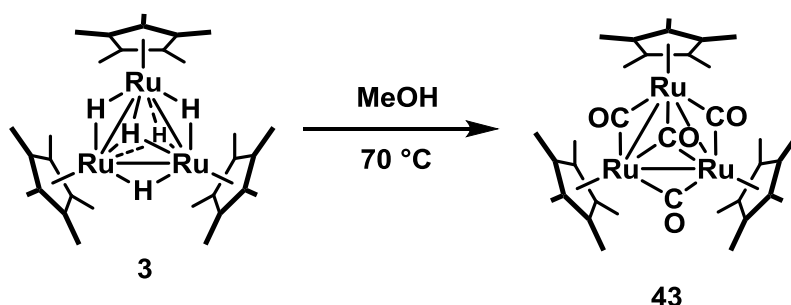
41 ではオキソボリル配位子は架橋配位し、カルボニル配位子は末端配位している。配位様式に差が生じた理由としては配位子の金属に対する供与電子数に違いがあることが大きいと考えられる。



Eq. 5-7-2

中島は $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})_3$ (**13**) とメタノールとの反応により、 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_2$ (**42**) を合成している。⁴¹**42** は **38** と同じく **44** 電子錯体であるが、**42** のカルボニル配位子が架橋配位しているのに対し、**38** のオキソボリル配位子は三重架橋配位子として金属間を架橋している。また、Li と King らは $\text{Co}_2(\text{BO})_2(\text{CO})_7$ の最安定構造として二つの $\mu\text{-BO}$ 配位子と一つの $\mu\text{-CO}$ 配位子を持つ $\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-BO})_2$ を DFT 計算により提案していることを本章第 1 節で述べた。¹¹ 詳しい理由は明らかにされていないものの、得られた計算結果はカルボニル配位子よりもオキソボリル配位子が架橋配位しやすいことを示している。

38 と同じく **44** 電子錯体である **3** と一酸化炭素との反応では、一酸化炭素が四分子錯体に取り込まれた常磁性架橋カルボニル錯体 **43** が得られている。



Eq. 5-7-3

43 のカルボニル配位子は架橋あるいは三重架橋の配位様式でルテニウムと結合しており、**41** で観察されるような末端カルボニル配位子を持つ錯体は得られていない。これらの例は二電子供与配位子であるカルボニル配位子よりも一電子供与配位子であるオキソボリル配位子の方がより複数の金属中心間を架橋しやすい性質を有することを示している。**38** と一酸化炭素との反応により **41** が生成した理由は不明であるが、オキソボリル配位子がカルボニル配位子よりも金属間を架橋しやすい性質が大きな影響を与えていると考えられる。今後、様々な基質との反応性を検証していく中で、架橋オキソボリル配位子の性質の

⁴¹ Y. Nakajima, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2005)

解明が進むともものと期待される。

第 6 章

総括

第 6 章 総括

ボリレンはホウ素上に空の p 軌道を二つ持つ非常に不安定な化学種である。近年、遷移金属ボリレン錯体が合成され、ボリレンの性質がより詳細に研究できるようになってきた。単核ボリレン錯体では、錯体の安定性を向上させるために、ボリレン配位子のホウ素上に嵩高い置換基を導入するか、またはホウ素に対して π 電子を供与可能な置換基を結合させる必要があった。これらの条件はボリレン配位子を有する錯体の合成を目的とした場合には優れた戦略と考えられるが、置換基の制約がある分、得られるボリレン錯体が示す反応性や性質は限定されたものとなると考えられる。一方で、多核錯体ではボリレン配位子は複数の金属からの逆供与を効率的に受けることで安定化されており、ホウ素上には単核錯体では見られない様々な置換基が導入されている。そのため、多核錯体を用いることにより、フリーのボリレンや単核錯体上で安定化されたボリレンを研究するだけでは明らかにすることが出来ないボリレンの未知なる性質について研究することが可能になると考えられる。

free borylene molecule *terminal borylene complex* *bridging borylene complex*

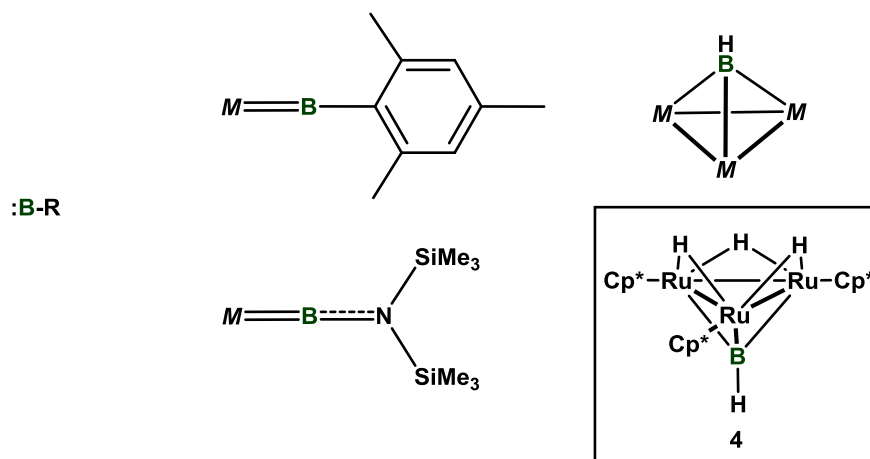
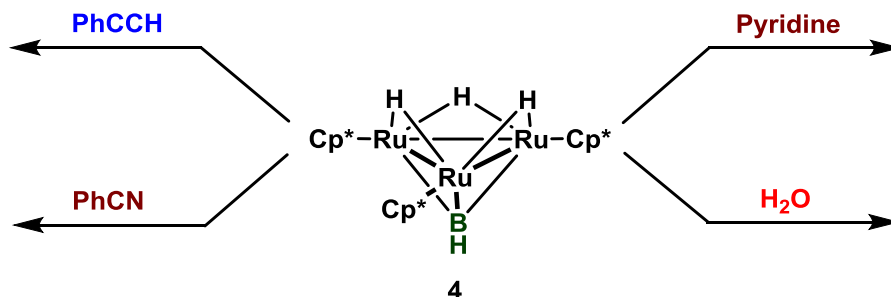


Figure 6-1-1. ボリレンとボリレン錯体

本研究ではこれまでのボリレンの研究の流れを踏まえ、多金属中心に配位したボリレン配位子の性質を明らかにすることを目的として研究に取り組んだ。

これまでに、ボリレンや単核ボリレン錯体とアルキンの、光照射下における反応性が詳細に研究されている。そこで、4 との反応を検討する基質としてアルキンを選択し、研究を始めた。その後、アルキンに代えて炭素—窒素間に多重結合を有する化合物であるニトリルに対して多金属上でボリレンがどのように作用するのか検証し、これらを通じてボリレンがクラスター反応場に与える影響を評価した。これらをもとに、 $\mu_3\text{-BH}$ 配位子がルイス酸としての性質を有する *non-innocent* な配位子として反応に関与することを明らかにし、この性質を利用して $\mu_3\text{-BH}$ 配位子に対して水を作用させることでボリレン配位子が B—O 間に多重結合を有する架橋オキソボリル配位子へと変換されることを見出した。本研究の

後半では、三核ルテニウム三重架橋オキソボリル錯体の合成方法の確立と、その性質を明らかにすることを目的として取り組んだ。



Scheme 6-1-2. 本論文で研究対象とした基質

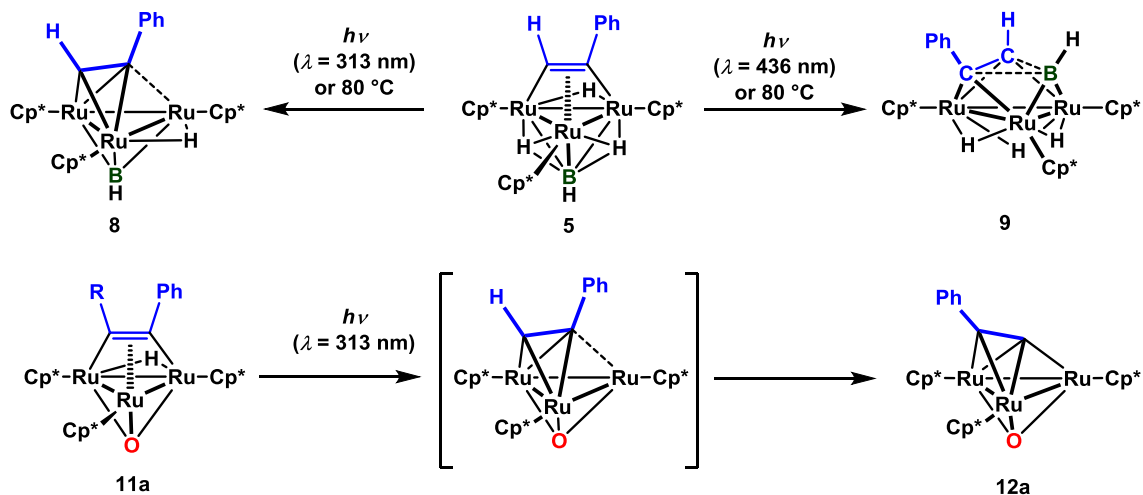
第 1 章ではホウ素の特徴とその電子欠損性によりもたらされる応用例について述べるとともに、ホウ素の低原子価種であるボリレンの生成方法とその反応性に関する研究成果をまとめた。また、ボリレンが遷移金属錯体上で安定化された単核ボリレン錯体および多核ボリレン錯体の合成法とそれらの性質について述べ、多核ボリレン錯体では様々な置換基がホウ素上に導入可能であることを示した。最後に所属研究室で行われてきた多核錯体の研究の中でボリレン錯体 **4** の位置づけを述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章ではこれまでにボリレンあるいはボリレン錯体とアルキンとの光照射下における反応性が詳細に研究されてきた背景を踏まえ、多金属中心に配位したボリレン配位子がアルキンと光照射下でどのような反応性を示すかを検討するために、アルキン錯体 **5** の光反応挙動を研究した。**5** に対して 436 nm の波長の光照射を検討したところ、分子内で配位子のカップリング反応が進行し、クラスター上で $\mu_3\text{-}\eta_3\text{-BC}_2$ 三員環が形成されることを見出した。DFT 計算や ^{13}C NMR の測定から、三員環を構成するホウ素が架橋ボリレンとしての性質を有し、アルキン炭素と主に p 軌道の混成により結合形成していることを明らかにした。

5 の光反応における生成物は照射波長によって変化し、313 nm の波長の光を照射した場合には **5** から脱水素反応が進行したアルキン錯体 **8** が生成することを明らかにした。また、**5** を 80 °C に加熱することで **8** と **9** の混合物が得られることを明らかにした。

さらに、三核ルテニウムアルキン錯体の光反応挙動は三核反応場に架橋配位した三重架橋配位子の違いにより大きく異なることを明らかにした。ボリレン配位子の代わりにオキソ配位子を導入した **11a** の場合には、313 nm の波長の光照射によりヒドリド配位子とアルキン配位子のメチン水素が引き抜かれた μ_3 -アセチリド錯体 **12a** が生成することを見出した。**11a** に対する光照射では常磁性錯体の生成も同時に観察されていること、また、 $\mu_3\text{-O}$ 配位子を有する内部アルキン錯体の光照射により、47 電子常磁性錯体が見出されていることか

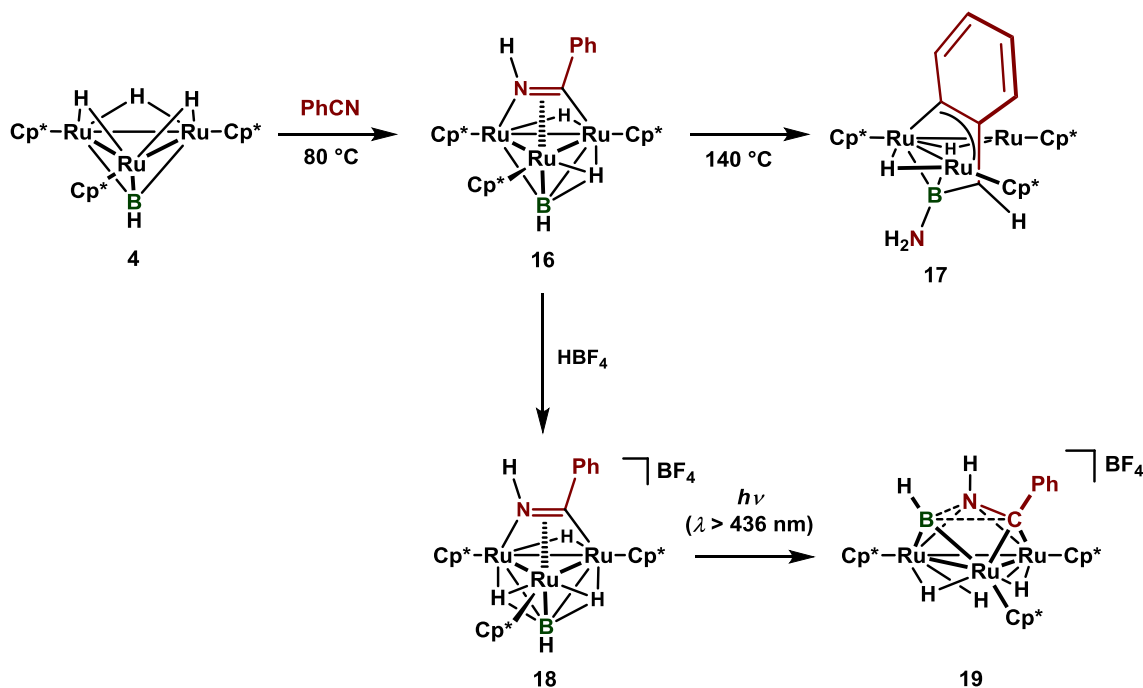
ら **11a** に対する光照射では、ヒドリド配位子の水素ラジカルとしての脱離を経て反応が進行すると考えた。



Scheme 6-1-3. 三重架橋配位子を有するアルキン錯体 **5** および **11a** の光反応

第 3 章ではアルキンに代えて炭素-窒素間に多重結合を有する化合物であるニトリルを基質として用いてポリレン錯体 **4** との反応を検討した。ポリレンあるいはポリレン錯体とアルキンとの反応性は詳細に検討が行われていたにも関わらず、それらとニトリルとの反応はこれまで行われていなかった。**4** とベンズニトリルとの反応によりヒドリド配位子のうちの一つがニトリルの窒素上に転移したイミドイル錯体 **16** を得た。**16** を 140 °C に加熱したところ、ポリレン配位子がイミドイル配位子の C-N 結合間に挿入した五員環ルテナサイクルを有する **17** を得た。

一方で、**16** に対して HBF₄ を反応させることで得られるカチオン性錯体 **18** に対して可視光 (λ > 436 nm) の照射を行ったところ、**9** と同様の反応が進行し、ポリレン配位子とイミドイル配位子がカップリングし、クラスター上で μ₃-η³-BCN 三員環が形成されることを見出した。DFT 計算を用いることで、**19** の BCN 三員環を構成するホウ素が架橋ポリレンとしての性質を有し、イミドイル炭素および窒素と主に p 軌道の混成により結合形成していることを明らかにした。



Scheme 6-1-4. **4** とベンゾニトリルとの反応による
イミドイル錯体 **16** の合成とその反応性

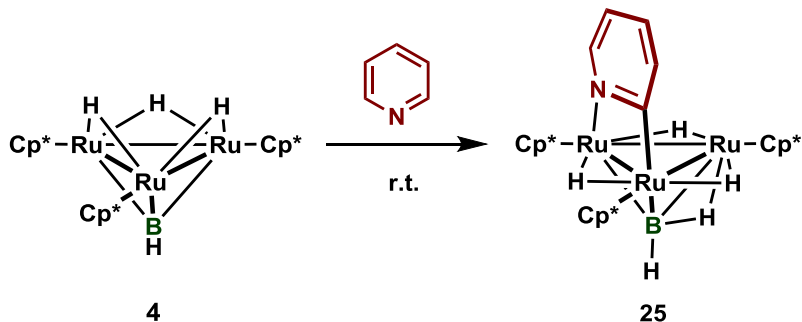
5 の加熱反応では脱水素化体 **8** の生成が観察されたのに対して、**16** では異性化反応により **17** が得られた。**17** はベンゾニトリルの C-N 結合に対してポリレンが形式的に挿入することにより得られた錯体である。**17** の B-N 結合は若干の多重結合性を有するものの、アミノ基の自由回転が容易に起こることからも明らかなように、ほとんど単結合に近い結合であることが単結晶 X 線構造解析、DFT 計算、¹¹B NMR スペクトルの測定等から明らかになった。

16 と **18** の光反応挙動の違いについては完全に解明するには至らなかったが、両者のイミドイル配位子のクラスター上での動的な挙動の差やヒドリド配位子の数の差が両者の反応性の違いに影響を与えている可能性があることを提案した。

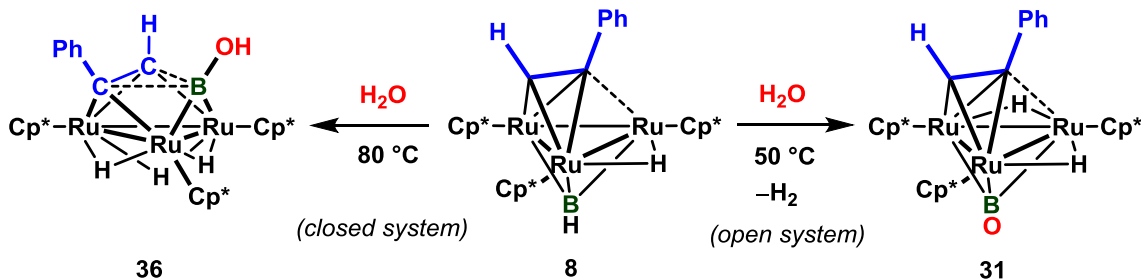
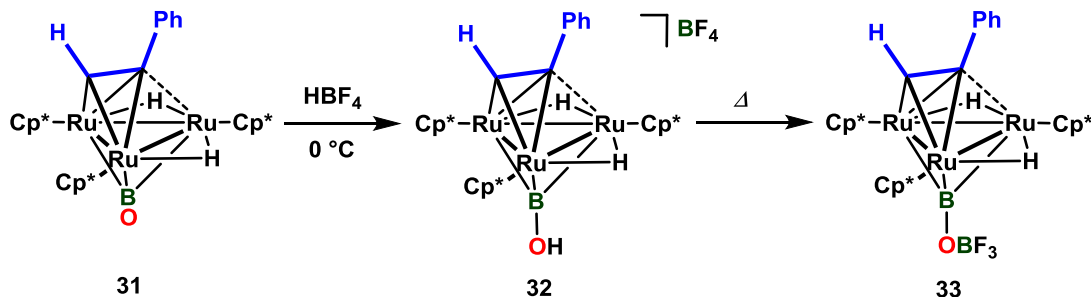
第 4 章では **4** のポリレン配位子が三核ルテニウム反応場に与える電子的な影響を評価するために CV 測定を行うとともにピリジンとの反応性を検討した。**4** と (Cp*₃Ru)₃(μ₃-H)₂(μ-H)₃ (**3**) および (Cp*₃Ru)₃(μ₃-BOMe)(μ-H)₃ (**6**) の CV 測定の結果を比較したところ、**4** は **3** とほぼ同様な電子密度の三核反応場を有するのに対し、**6** はより電子リッチな反応場を有することが示唆された。これは **6** ではポリレン配位子上の置換基であるメトキシ基からホウ素への π 電子の供与により、三核反応場からポリレン配位子への逆供与が減少した結果もたらされたものであると考えられる。

4 とピリジンとの反応ではピリジンのオルト位の C-H 結合が酸化的付加することで生

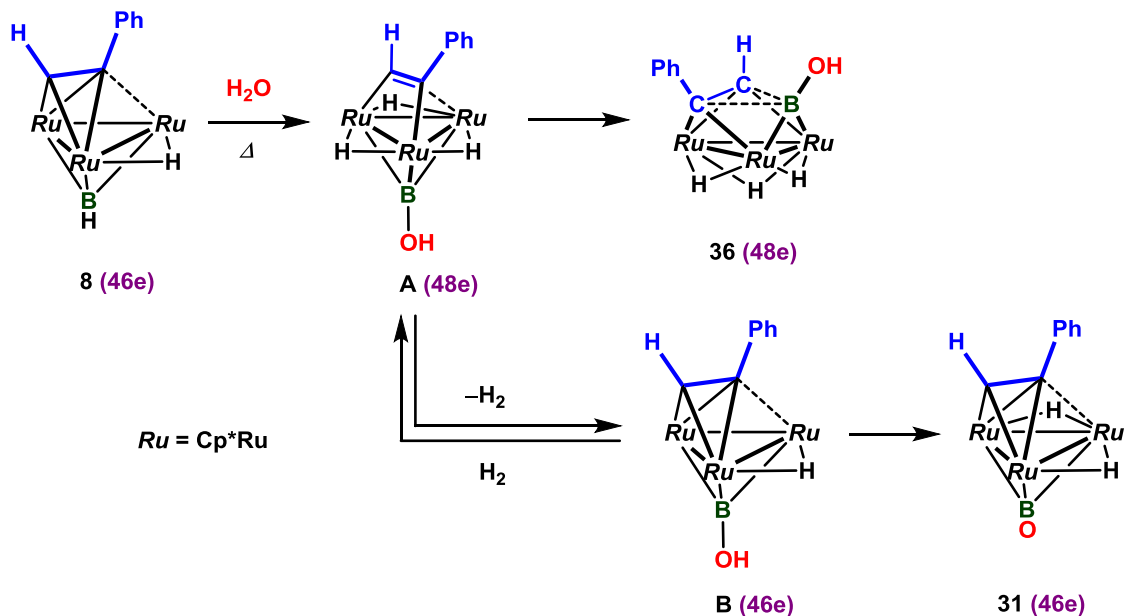
じたヒドリド配位子が、ルイス酸性度の高い μ_3 -BH 配位子のホウ素に捕捉されることで μ -ピリジル錯体 **25** が生じることを明らかにした。**3** は **4** と同様な電子状態の反応場を有するが、室温ではピリジンとの反応によりピリジル錯体が生じるものの、速やかに還元的脱離することが重ピリジンとの反応を行うことにより示された。これらの実験結果は μ_3 -BH 配位子が *non-innocent* な配位子として反応に関与することを示している。

Scheme 6-1-5. **4** とピリジンとの反応

第 5 章では架橋オキソボリル配位子を有するルテニウム錯体の合成法の確立とその性質を明らかにすることを目指して研究を行った。**8** と水との反応を開放系 50 °C 加熱条件下で行うことで、ほぼ定量的に **8** がオキソボリル錯体 **31** へと変換されることを見出した。**31** のオキソボリル配位子の酸素原子はルイス塩基点として作用し、 HBF_4 との反応ではプロトンが酸素上に付加したカチオン性錯体 **32** が得られた。**32** は溶液中で不安定であり、50 °C で加熱したところほぼ定量的に HF が脱離した中性錯体 **33** へと変換された。

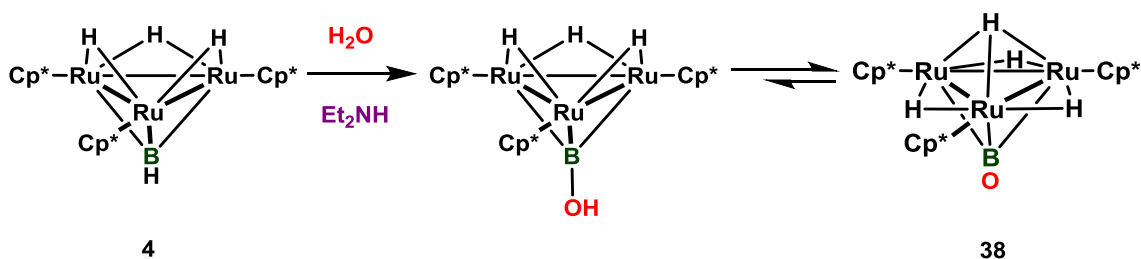
Scheme 6-1-6. **8** と水との反応性Scheme 6-1-7. **31** と HBF_4 との反応

一方、**8** と水との反応を閉鎖系 80 °C で行うと **31** はほとんど得られず、 $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-BC}_2$ 三員環を有する **36** がほぼ定量的に生成することを明らかにした。**8** と水との反応では水がポリレン配位子のホウ素上に求核攻撃することで生じたヒドロキシポリレン配位子を有する配位飽和なアルキン錯体 (**A**) を経由して進行することが、**8** とメタノールの反応で (Cp**Ru*) ($\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCCH}$)($\mu_3\text{-BOMe}$)($\mu\text{-H}$)₃ (**37**) が中間体として得られたことから示唆された。

Scheme 6-1-8. **8** と水との推定反応機構

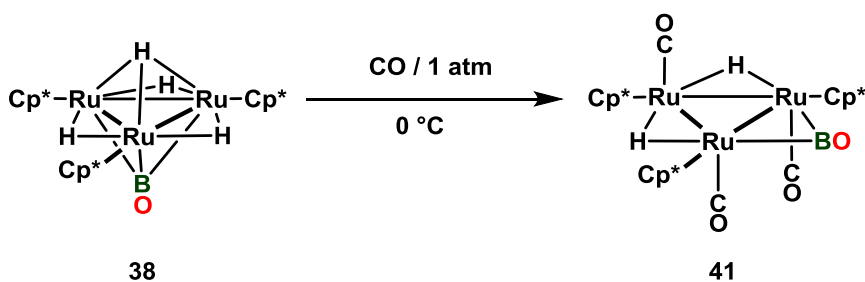
オキソポリレン配位子の性質をより詳細に理解するためにはアルキン配位子を持たない配位不飽和なオキソポリレン錯体を合成し、基質との反応性を検討する必要があると考えた。そのため **4** と水を直接反応させることにより、 $\mu_3\text{-BO}$ 配位子を有するテトラヒドリド錯体 **38** の合成を試みた。検討の結果、**4** と水との反応を室温でジエチルアミンの存在下行うことにより、**38** が効率的に生成することを見出した。

38 は **4** と水との反応により生じるヒドロキシポリレン錯体 (Cp**Ru*)₃($\mu_3\text{-BOH}$)($\mu\text{-H}$)₃ が速やかに異性化することで生成したと推定した。アミンの嵩高さが **38** の生成に大きな影響を与えることを明らかにし、これより水との反応で **38** が生成する際には アミンと **4** の直接的な相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆された。



Scheme 6-1-9. 4 と水との推定反応機構

また、**38** は三分子の一酸化炭素と速やかに反応し、三つの末端カルボニル配位子と一つの架橋オキソボリル配位子を有するジヒドリド錯体 **41** を与えることを見出した。**38** の CV 測定の結果や **41** の HOMO の形状から、オキソボリル配位子が金属間に架橋することにより、ルテニウムから架橋オキソボリル配位子への逆供与の寄与が大きくなり、三核ルテニウム反応場の電子密度を低下させている可能性があることが示唆された。



Scheme 6-1-10. 38 と一酸化炭素との反応

今後、**38** と様々な基質との反応性が検討されることで、オキソボリル配位子の性質の更なる理解が進むものと期待される。

付録

三核ルテニウム錯体上でのアセチリド配位子の動的挙動

アセチリド錯体 **12a** の Cp* 基の形状には温度依存性が見られることを第 2 章第 5 節で述べた。昇温に伴い二つのシグナルは幅広になり 80 °C 付近で *coalesce* し、一重線のシグナルへと変化した。動的挙動の置換基依存性を調べるため (Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-RCCH} (μ₃-O)(μ-H) (**11**) (**11b**: R = ⁿPr; **11c**: R = ^tBu) を合成し、¹それらに対して 313 nm の波長の光照射を行うことにより μ₃-アセチリド錯体 **12b**, **12c** をそれぞれ得た。

11b, **11c** の UV-vis スペクトルの測定

11b および **11c** の THF 中での UV-vis スペクトルを Figure A1, A2 に示した。**11a** の場合と同じく紫外領域から可視領域 (~680 nm) まで幅広く吸収を持つ錯体であることが示された。**11a**, **11b** および **11c** の UV-vis スペクトルの形状には置換基 R による差は見られなかった。

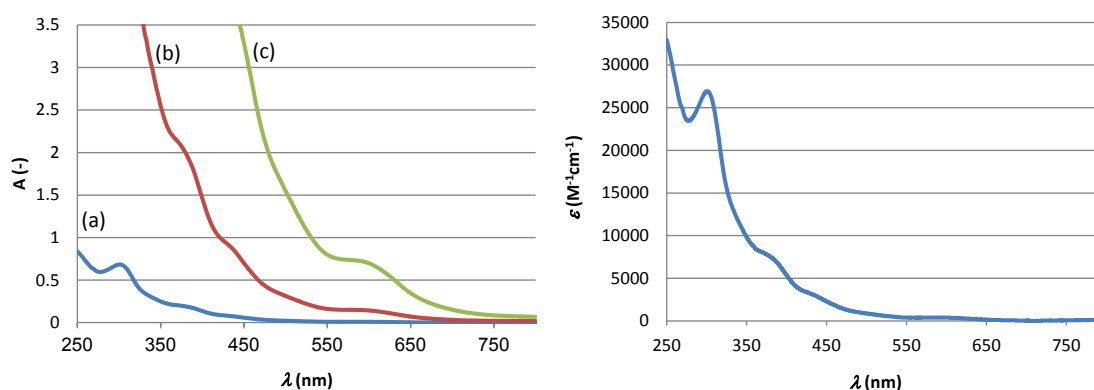


Figure A1. UV-visible absorption spectra of **11b** in THF at room temperature. The concentrations of the solution were (a) 2.54×10^{-5} M, (b) 2.54×10^{-4} M, (c) 1.27×10^{-3} M, respectively. The molar extinction coefficient was determined to be 2.69×10^4 M⁻¹cm⁻¹ at 300.9 nm.

¹ E. Murotani, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2000)

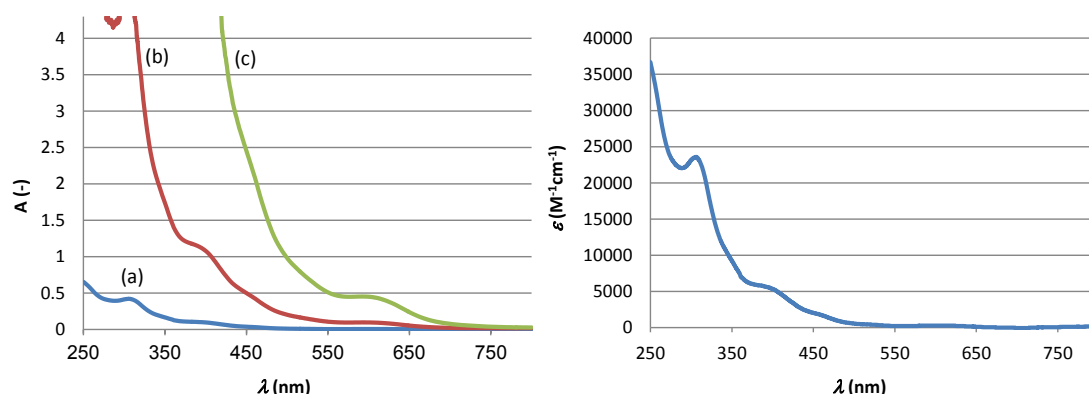
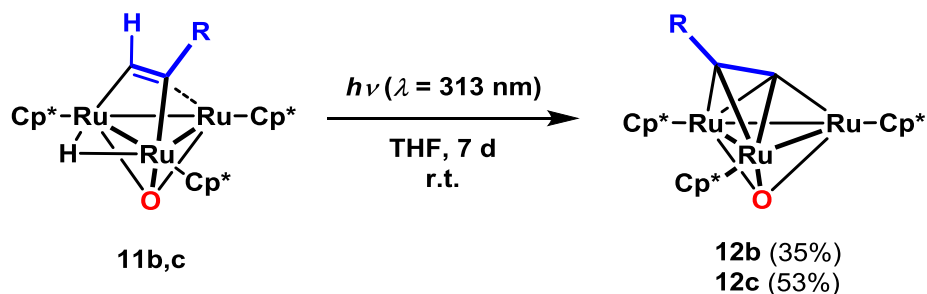


Figure A2. UV-visible absorption spectra of **11c** in THF at room temperature. The concentrations of the solution were (a) 1.78×10^{-5} M, (b) 1.78×10^{-4} M, (c) 8.92×10^{-4} M, respectively. The molar extinction coefficient was determined to be $2.36 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 306.1 nm.

11b, 11c に対する 313 nm の波長の光照射

11b および **11c** の THF 溶液に対して室温で 313 nm の波長の光を 7 日間照射した。その後、アルミナカラムクロマトグラフィーを用いることでアセチリド錯体 **12b** および **12c** を収率 35%, 53% でそれぞれ単離した。



Eq. A1

12b, 12c の同定

12b および **12c** については ^1H , ^{13}C NMR を測定し、元素分析を行うことで同定した。また、それぞれの錯体の分子構造については単結晶 X 線構造解析を行うことにより確認した。

12b の室温で測定した ^1H NMR スペクトルではアセチリド配位子に動的挙動が存在することに伴い、 Cp^* 基のシグナルは 1.48-1.92 ppm にかけて幅広なシグナルとして観察された。このシグナルは温度可変 NMR を用いて -20°C で測定したところ、 δ 1.68 ppm と δ 2.07 ppm に 2:1 の積分強度でそれぞれ一重線のシグナルとして観察された。

12b の室温で測定した ^{13}C NMR スペクトルではアセチリド炭素のシグナルは三つのルテニウム金属中心に近い方 (C^a) は δ 208.3 ppm に、もう一方の ^nPr が結合した方 (C^b) は

δ 125.0 ppm に観察された。

一方、**12c** の室温で測定した ^1H NMR スペクトルではアセチリド配位子の動的挙動が **12b** よりも速く、 Cp^* 基のシグナルは δ 1.71 ppm に等価な一重線のシグナルとして観察された。また、 $t\text{Bu}$ 基は δ 1.67 ppm に一重線のシグナルとして観察された。温度可変 NMR を用いて $-90\text{ }^\circ\text{C}$ で測定したところ、 Cp^* 基のシグナルは δ 1.71 ppm と δ 1.89 ppm に 2:1 の積分強度比でそれぞれ一重線のシグナルとして観察された。この温度では $t\text{Bu}$ 基の C–C 結合の回転が遅くなることによりシグナルが幅広になり、そのシグナルをはっきりと確認することは出来なかった。

12c の室温で測定した ^{13}C NMR スペクトルではアセチリド炭素の二つのシグナルのうち C^α は δ 221.1 ppm に、 C^β は δ 138.4 ppm に観察された。

12b, 12c の分子構造

12b のペンタン溶液を室温で静置することにより得られた茶色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。 2 **12b** の分子構造を Figure A3 に、主な結合長と結合角を Table A3 に示した。

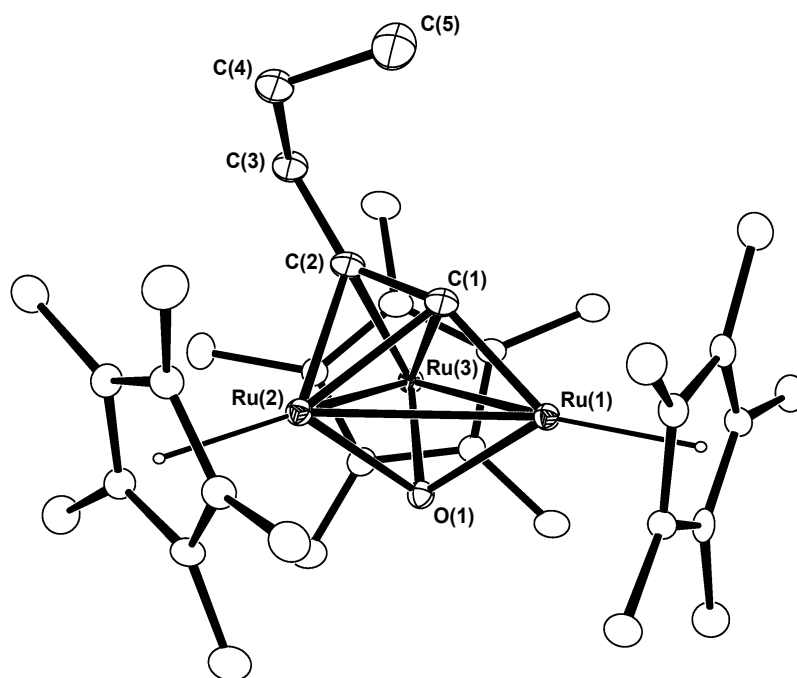


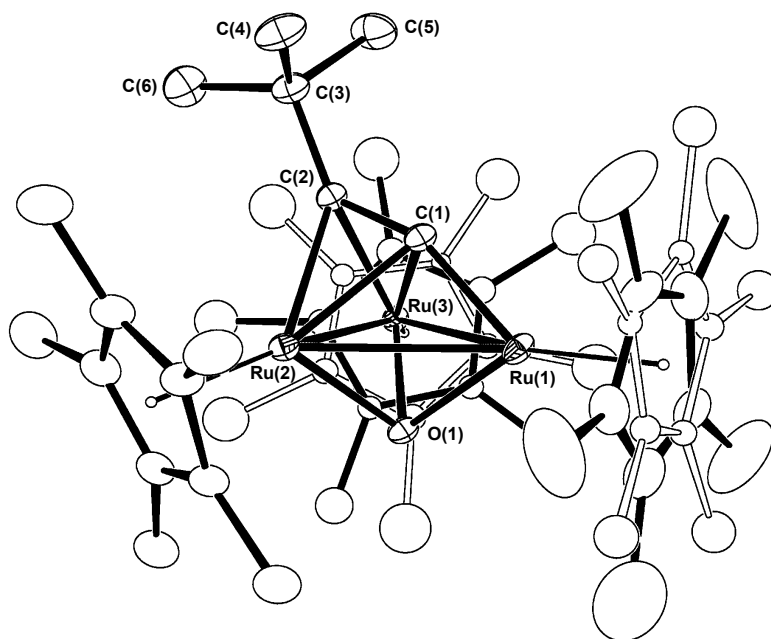
Figure A3. **12b** の分子構造 (30% probability level)

² 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用いて最小二乗法により精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。

Table A2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **12b**

Ru(1)–Ru(2)	2.7854(4)	Ru(2)–Ru(3)	2.6666(4)	Ru(3)–Ru(1)	2.7818(4)
Ru(1)–C(1)	1.915(4)	Ru(1)–O(1)	1.990(2)	Ru(2)–O(1)	2.012(2)
Ru(3)–O(1)	2.002(2)	Ru(2)–C(1)	2.171(3)	Ru(2)–C(2)	2.191(3)
Ru(3)–C(1)	2.174(3)	Ru(3)–C(2)	2.162(3)	C(1)–C(2)	1.302(5)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	61.314(9)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	61.449(9)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	57.237(9)
Ru(1)–O(1)–Ru(2)	88.22(9)	Ru(2)–O(1)–Ru(3)	83.27(9)	Ru(3)–O(1)–Ru(1)	88.37(9)
Ru(1)–C(1)–C(2)	152.3(3)	C(1)–C(2)–C(3)	141.2(3)		

12c のペンタン溶液を室温で静置することにより得られた茶色結晶を用いて単結晶 X線構造解析を行った。³**12c** の分子構造を Figure A4 に、主な結合長と結合角を Table A3 に示した。

Figure A4. **12c** の分子構造 (30% probability level)

³ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-Auto program によりデータを処理した。結晶は単射晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析は SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の位置を決定し、フーリエ合成により残る非水素原子の位置を決定した。Ru(1) に配位した Cp* 基にディスオーダーが存在したため、その占有率を 71:29 とした。また、Ru(3) に配位した Cp* 基にもディスオーダーが存在したため、その占有率を 62:38 とすることで構造を精密化した。SHELX-97 プログラムを用い、最小二乗法により精密化し Ru(3) に結合している Cp* 基と Ru(1) に結合している一方の Cp* 基の炭素以外の全ての非水素原子を非等方性に展開した。

Table A3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **12c**

Ru(1)–Ru(2)	2.7878(4)	Ru(2)–Ru(3)	2.6706(4)	Ru(3)–Ru(1)	2.7934(4)
Ru(1)–C(1)	1.891(4)	Ru(1)–O(1)	1.988(3)	Ru(2)–O(1)	2.006(2)
Ru(3)–O(1)	2.010(3)	Ru(2)–C(1)	2.183(4)	Ru(2)–C(2)	2.210(4)
Ru(3)–C(1)	2.164(4)	Ru(3)–C(2)	2.236(4)	C(1)–C(2)	1.313(5)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	61.519(11)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	61.31(1)	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	57.18(1)
Ru(1)–O(1)–Ru(2)	88.50(10)	Ru(2)–O(1)–Ru(3)	83.36(9)	Ru(3)–O(1)–Ru(1)	88.64(10)
Ru(1)–C(1)–C(2)	155.8(3)	C(1)–C(2)–C(3)	133.2(4)		

アセチリド配位子の動的挙動に関する考察

アセチリド錯体 **12** の温度可変 NMR スペクトルと gNMR プログラムを用いた curve-fitting の結果を Figure A5 (**12a**), A6 (**12b**), A7 (**12c**) に示した。

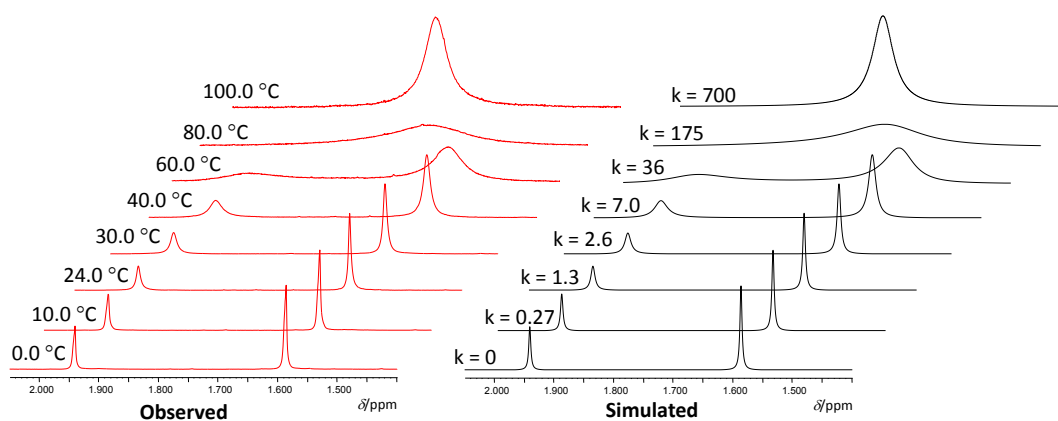


Figure A5. Variable-temperature ^1H NMR spectra of **12a** in toluene- d_8 showing Cp* signals (left) with results of simulation (right).

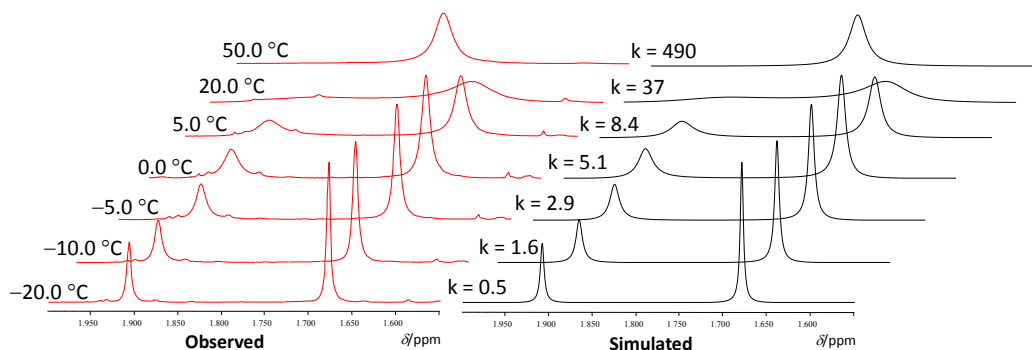


Figure A6. Variable-temperature ^1H NMR spectra of **12b** in toluene- d_8 showing Cp* signals (left) with results of simulation (right).

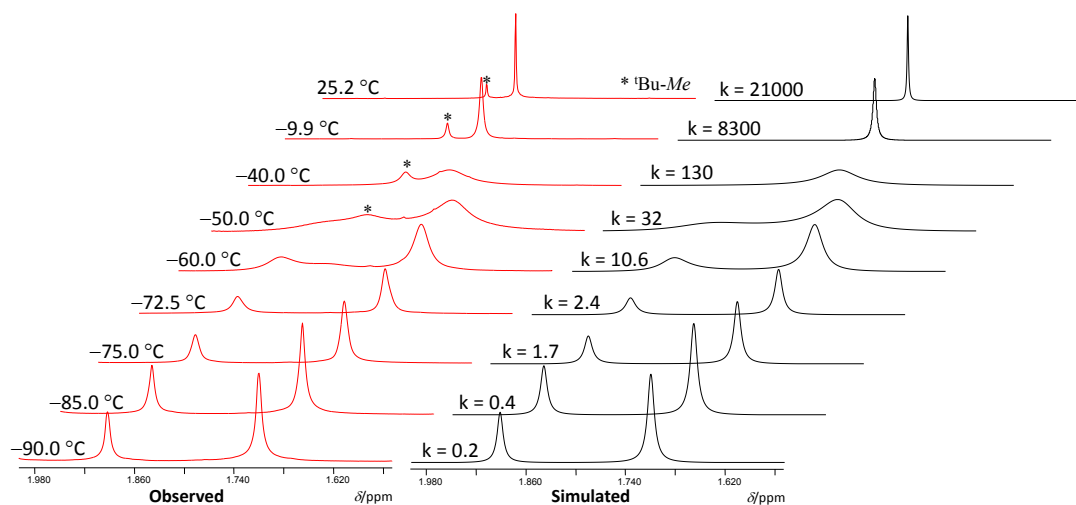


Figure A7. Variable-temperature ^1H NMR spectra of **12c** in toluene- d_8 showing Cp* signals (left) with results of simulation (right).

アイリングの式を用いることで **12a-c** のアセチリド配位子の動的挙動の活性化パラメータと、それらを用いて算出される 298 K における活性化ギブスエネルギーを以下のように算出した。

$$\mathbf{12a:} \Delta H^\ddagger = 73.5 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = 5.0 \pm 2.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \Delta G^\ddagger = 72.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\mathbf{12b:} \Delta H^\ddagger = 64.6 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = 5.8 \pm 0.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \Delta G^\ddagger = 62.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

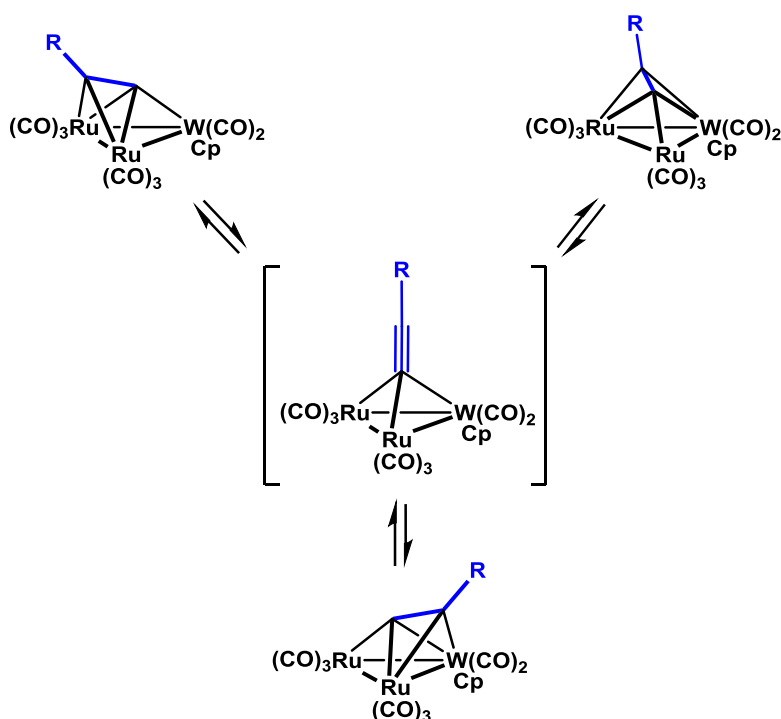
$$\mathbf{12c:} \Delta H^\ddagger = 44.2 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = -14.0 \pm 2.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \Delta G^\ddagger = 48.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

室温で測定した **12a** の ^1H NMR スペクトルでは Cp* 基は二つの幅広なシグナルとして観察されたのに対し、**12c** では等価な一重線のシグナルとして観察されていることを述べたが、両者の動的挙動の室温における活性化ギブスエネルギーの差は 24 kJ mol^{-1} もあることが明らかにされた。

^iPr 基が動的挙動に与える電子的な影響は ^tBu 基のそれと比較して大きな差は無いと考えられるが、**12b** と **12c** の室温での活性化ギブスエネルギーには 15 kJ mol^{-1} 程の差が生じている。この結果は、三核錯体上でのアセチリド配位子の動的挙動には置換基 R の立体的な要因が大きな影響を与えることを示している。

Chi らは $\text{CpWRu}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CCR})$ のアセチリド配位子の動的挙動を調査し、アセチリド配位子がとる遷移状態としてはアセチリド配位子が三核平面から垂直に立ち上がった $\mu_3\text{-C}\equiv\text{C-R}$ の配位様式をとった構造が最も好ましいことを提案している。⁴この三核錯体上でのアセチリド配位子の動的挙動は *edge hopping motion* と呼ばれている。

⁴ D. K. Hweng, Y. Chi, S. M. Peng, G. H. Lee, *Organometallics* **1990**, *9*, 2709-2718.



Scheme A1. $\text{CpWRu}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CCR})$ のアセチリド配位子の *edge hopping motion*

12c のアセチリド配位子の動的挙動の活性化ギブスエネルギーが最も小さい値を示したのは、Chi らの提案とも矛盾しない。**12a-c** の単結晶 X 線構造解析の結果得られた分子構造における Ru(1)–C(1)–C(2) と C(1)–C(2)–C(3) のそれぞれの角度を比較すると、**12c** ではそれぞれ 155.8(3)°, 133.2(4)° であるのに対し、**12a** では 151.8(6)°, 138.3(6)°, **12b** では 152.3(3)°, 141.2(3)° となっていた。これらの値は **12c** の 'Bu 基が、Cp* 基との立体反発が他の置換基よりも大きいため、**12c** のアセチリド配位子は三核反応場から最も離れた位置にあることを示している。また、**12c** の ΔH^\ddagger の値が **12a**、**12b** と比較して若干小さな値を示しているのは、**12c** のアセチリド配位子のルテニウムに対する π 配位が **12a**、**12b** と比較して弱いこととも一致する。Chi らによって提案されたアセチリド配位子の三核錯体上での動的挙動の遷移状態にあたる μ_3 -アセチリド配位子を持つ錯体は、主に 11 族金属を含む三核錯体での報告例が多く、⁵それ以外にはルテニウムとモリブデンから成る異種金属錯体 $(\text{CpRu})_2(\text{CpMo})(\mu\text{-CO})_3[\mu_3\text{-C}\equiv\text{C}\{(\text{CpRu})(\text{CO})_2\}]$ ⁶ と $\text{Ni}_3(\mu\text{-dppm})_3(\mu_3\text{-C}\equiv\text{CPh})_2$ ⁷ の報告例があ

⁵ for example: [Cu] M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Aguirre, S. García-Granda, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, C11-C14; J. Diéz, M. P. Gamasa, J. Gimeno, A. Aguirre, S. García-Granda, *Organometallics* **1991**, 10, 380-382; V. W.-W. Yam, W.-K. Lee, T.-F. Lai, *Organometallics* **1993**, 12, 2383-2387; [Ag] C.-F. Wang, S.-M. Peng, C.-K. Chan, C.-M. Che, *Polyhedron*, **1996**, 15, 1853-1858, V. W.-W. Yam, W. K.-M. Fung, K.-K. Cheung, *Organometallics* **1997**, 16, 2032-2037.

⁶ C. S. Griffith, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1998**, 1805-1806.

⁷ M. Maekawa, M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, K. Hachiya, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 233, 1-4.

る。

また、置換基の電子的な要因がアセチリド配位子の動的挙動に与える影響も確認された。**12a** (Ph 基) と **12b** (ⁿPr 基) では置換基の立体的な因子に大きな差は無いと考えられるが、298 K における活性化ギブスエネルギーには 9 kJ mol^{-1} 程の差があることが明らかになった。電子求引性基である Ph 基を有する **12a** ではアセチリド配位子がルテニウムからの逆供与をより強く受けるようになり、より強固にルテニウムと結合していると考えられる。その結果、298 K における **12a** の活性化ギブスエネルギーの値が **12b** よりも若干大きな値を示したものと考えられる。

実験の部

General Procedures

All air and moisture-sensitive compounds were manipulated using standard Schlenk and high-vacuum line techniques under an argon atmosphere or a glove box filled with dry argon (H_2O level < 1 ppm, O_2 level < 1 ppm). Dehydrated pentane, hexane, heptane, dichloromethane, acetonitrile, acetone, methanol, toluene, tetrahydrofuran (THF) and diethyl ether were purchased from Kanto Chemicals and stored under an argon atmosphere. Benzene, benzene- d_6 , tetrahydrofuran- d_8 , and toluene- d_8 were dried over sodium-benzophenoneketyl or Na-K alloy and stored under an argon atmosphere. Pyridine- d_5 and CD_2Cl_2 were dried over MS-4A and stored under an argon atmosphere. Methanol- d_4 was dried over MS-3A and stored under an argon atmosphere. Aqueous sodium hydroxide was deoxygenated by bubbling with argon. Et_2NH were dried over LiAlH_4 and stored an argon atmosphere after distillation. Phenylacetylene, benzonitrile, pyridine and 1.3-cyclohexadiene were stored under an argon atmosphere. Water was degassed by distillation and stored under an argon atmosphere. Other materials used in this research were used as purchased.

^1H , ^{13}C , and ^{11}B spectra were recorded on Varian INOVA-400 and Varian 400-MR spectrometer. ^1H NMR spectra were referenced to tetramethylsilane as an internal standard. ^{13}C NMR spectra were referenced to the natural-abundant carbon signal of the solvent employed. ^{11}B NMR spectra were referenced to $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ as an external standard. Infrared spectra were recorded on a JASCO FT/IR-4200 spectrometer. UV-vis spectra were recorded on a SHIMADZU UV-2550 spectrophotometer. Elemental analysis was performed on a Perkin-Elmer 2400II series CHN analyzer. Photo-irradiation experiments were performed using Asahi Spectra REX-250 high power mercury light source and Asahi Spectra MAX-303 xenon light source attached with a band-pass filter. $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_4$ (**1**)¹ and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-RCCH}\}(\mu\text{-H})_3$ (**10a**: R = Ph; **10b**: R = ^nPr ; **10c**: R = ^tBu)² and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\//)\text{-RCCH}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11a**: R = Ph; **11b**: R = ^nPr ; **11c**: R = ^tBu)³ were prepared according to previously published methods. $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_6][\text{BF}_4]$ (**2**),⁴ $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**),⁵ $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\//)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**5**)⁶ and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCPh}\}(\mu\text{-H})_3$ (**10d**)⁷ were prepared using minor modifications to literature procedures.

¹ H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1988**, *7*, 2243-2245.

² (a) T. Toshiro, Y. Takaya, E. Murotani, R. Tenjimbayashi, H. Suzuki, *Organometallics* **2004**, *23*, 6094-6096; (b) R. Tenjimbayashi, E. Murotani, T. Takemori, T. Takao, H. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 442-454.

³ E. Murotani, *Master Thesis*, Tokyo Institute of Technology (**2000**).

⁴ H. Suzuki, T. Kakigano, K. Tada, M. Igarashi, K. Matsubara, A. Inagaki, M. Oshima, T. Takao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87.

⁵ R. Okamura, K. Tada, K. Matsubara, M. Oshima, H. Suzuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4772-4774.

⁶ T. Takao, H. Suwa, R. Okamura, H. Suzuki, *Organometallics* **2012**, *31*, 1825-1831.

⁷ R. Tenjimbayashi, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (**2007**).

Chapter 2

Preparation of [(Cp*Ru)₃(μ-H)₆][BF₄] (2)

(Cp*Ru)₂(μ-H)₄ (**1**) (2.22 g, 4.66 mmol) and THF (90 mL) were placed in a 300 mL Schlenk tube. HBF₄·Et₂O complex (1.0 mL, 7.3 mmol, 2.3 equiv) was added to the solution at -78 °C. The solution was gradually warmed to ambient temperature and stirred for 1 hour. The color of the solution turned from red to dark purple. After removal of the solvent under reduced pressure, the residual black solids were washed with Et₂O (total 100 mL). Drying under reduced pressure, THF (23 mL) and CH₂Cl₂ (2.5 mL) were added to the residue and pentane (10 mL) was slowly defused to the solution at ambient temperature. A 2.28 g amount of **2** was obtained as black crystals (2.84 mmol, 91%).

Preparation of (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (4)

[(Cp*Ru)₃(μ-H)₆][BF₄] (**2**) (1.73 g, 2.16 mmol), NaBH₄ (85.1 mg, 2.25 mmol, 1.0 equiv) and 2-propanol (50 mL) were placed in a 100 mL Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was stirred for 23 hours at ambient temperature. The color of the solution turned from dark purple to dark brown. Drying under reduced pressure, the residue was extracted with hexane (80 mL) and filtered through a short column packed with Celite. Drying under reduced pressure, the residue was dissolved in Et₂O (40 mL) and then the solution was stored at -30 °C. A 1.14 g amount of **4** was obtained as a dark brown solid (1.58 mmol, 73%). A black single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the Et₂O solution of **4** stored at -30 °C.

Anal. calcd for C₃₀H₄₉B₁Ru₃: C 49.79, H 6.82; found: C 49.65, H 7.07.

Preparation of (Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-PhCCH}(μ₃-BH)(μ-H)₃ (5)

(Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**3**) (196.6 mg, 271.6 μmol) and toluene (15 mL) were placed in 50 mL Schlenk tube and PhCCH (300 μl, 2.73 mmol, 10 equiv) was added to the solution at -78 °C. The solution was stirred for 18 hours at -40 °C. The color of the solution was turned from dark orange to brownish orange. After removal of the solvent, the residue was dissolved in Et₂O (8 mL) and then the solution was stored at -30 °C for several days. The solvent was removed by using a syringe. Drying under reduced pressure afforded **5** as an orange solid (120.5 mg, 145.7 μmol, 54%). An orange single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the pentane solution of **5** stored at ambient temperature.

Irradiation of (Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-PhCCH}(μ₃-BH)(μ-H)₃ (5) with 313 nm light in an NMR tube

5 (3.2 mg, 3.9 μmol) and C₆D₆ (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. Irradiation of this solution at

room temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 313 nm light. The reaction was periodically monitored by means of ^1H NMR spectroscopy. After irradiation for 28 hours, 90% of **5** was consumed, and formation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (**8**) and several unidentified paramagnetic by-products were observed in ^1H NMR spectrum. The yield of **8** was estimated at 45% by comparing the intensity of the signal derived from **8** with that of the internal standard.

^1H NMR spectrum data for the paramagnetic complex (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 12.37 (br s, $w_{1/2}$ = 58.8 Hz, 5H), 12.88 (br s, $w_{1/2}$ = 11.8 Hz, 6H), 14.22 (br s, $w_{1/2}$ = 56.3 Hz, 4H), 14.86 (br s, $w_{1/2}$ = 105.3 Hz, 3H), 17.49 ppm (br s, $w_{1/2}$ = 243.8 Hz, 30H).

Irradiation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (5**) with 436 nm light in an NMR tube**

5 (2.0 mg, 2.4 μmol) and C_6D_6 (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. Irradiation of this solution at room temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 436 nm light. The reaction was periodically monitored by means of ^1H NMR spectroscopy. After irradiation for 44 hours, **5** was consumed completely and formation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (**8**) and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**9**) were observed in the ^1H NMR spectroscopy. The yields of **8** and **9** were estimated at 8 and 92%, respectively by comparing the intensities of signals derived from them with that of the internal standard.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (9**)**

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**5**) (21.3 mg, 25.8 μmol) and toluene (4.0 mL) were placed in a Schlenk tube equipped with J-YOUNG valve. Irradiation of this solution at room temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 436 nm light for 5 days with vigorous stirring. The color of the solution turned from brownish orange to orange. The solvent was then removed under reduced pressure. The residual solid was extracted with pentane and purified by column chromatography on alumina (Merk, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The first orange band containing $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**9**) was collected. Drying under reduced pressure afforded **9** as an orange solid (10.4 mg, 12.6 μmol , 49% yield). An orange single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the pentane solution of **9** stored at ambient temperature.

^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): δ -23.82 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, RuH), -20.15 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, RuH), -19.08 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, RuH), 1.63 (s, 15H, C_5Me_5), 1.70 (s, 15H, C_5Me_5), 1.84 (s, 15H, C_5Me_5), 6.95 (tt, $J_{\text{HH}} = 7.2, 1.7$ Hz, 1H, *p-Ph*), 7.02 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2, 7.2$ Hz, 2H,

m-Ph), 7.15 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *o-Ph*), 7.32 ppm (d, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, PhCCH). ^{13}C NMR (100 MHz, thf- d_8 , 25 °C): δ 11.5 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 11.8 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 11.9 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 91.2 (s, C_5Me_5), 91.4 (s, C_5Me_5), 92.1 (s, C_5Me_5), 125.0 (dt, $J_{\text{CH}} = 158, 7.6$ Hz, *p-Ph*), 126.6 (dd, $J_{\text{CH}} = 157, 7.6$ Hz, *m-Ph*), 129.5 (ddd, $J_{\text{CH}} = 157, 6.9, 6.9$ Hz, *o-Ph*), 142.2 (d, $J_{\text{CH}} = 165$ Hz, PhCCH), 154.2 (s, *ipso-Ph*), 155.8 ppm (s, PhCCH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 59.1 ppm (br s, BH). gHMQC (thf- d_8 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}} / 6.95-125.0, 7.02-126.6, 7.15-129.5, 7.32-142.2$. gHMBC (thf- d_8 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}} / 7.15-154.2, 7.32-155.8$. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{B}_1\text{Ru}_3$: C 55.26, H 6.71; found: C 55.56, H 6.67. IR (KBr, cm^{-1}): 3061, 2976, 2952, 2900, 2713, 2454 (ν_{BH}), 1595, 1482, 1455, 1373, 1239, 1069, 1028, 813, 703.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (**8**)

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2(\parallel)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**5**) (45.2 mg, 54.7 μmol) and toluene (5.0 mL) were placed in a Schlenk tube equipped with J-YOUNG valve. The Schlenk tube was wrapped by aluminum foil to protect from light. The solution was then heated at 80 °C for 24 hours with vigorous stirring and the color of the solution turned from brownish orange to yellowish brown. The solvent was removed under reduced pressure. The ^1H NMR spectrum of the residual solid showed that **8** and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**9**) was formed in a ratio of 65:35. The residual solid was extracted with mixed solvent of pentane and toluene in a ratio of 10:1, and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using the mixed solvent as an eluent. The first yellowish brown band containing **8** and the second orange band containing **9** were respectively collected. Drying under reduced pressure afforded **8** as a yellowish brown solid (21.7 mg, 26.3 μmol , 48% yield) and **9** as an orange solid (13.2 mg, 16.0 μmol , 29% yield).

^1H NMR (400 MHz, thf- d_8 , 25 °C): δ -8.13 (s, 1H, RuH), 1.75 (br s, $w_{1/2} = 13.3$ Hz, 45H, C_5Me_5), 5.66 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *o-Ph*), 6.52 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, *p-Ph*), 6.79 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2, 7.2$ Hz, 2H, *m-Ph*), 10.09 ppm (s, 1H, PhCCH). ^1H NMR (400 MHz, thf- d_8 , -80 °C): δ -8.12 (s, 1H, RuH), 1.49 (s, 15H, C_5Me_5), 1.83 (s, 15H, C_5Me_5), 1.89 (s, 15H, C_5Me_5), 5.44 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, *o-Ph*), 5.80 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, *o-Ph*), 6.54 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, *p-Ph*), 6.78 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.0, 7.0$ Hz, 1H, *m-Ph*), 6.87 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.6, 7.2$ Hz, 1H, *m-Ph*), 10.12 ppm (s, 1H, PhCCH). ^{13}C NMR (100 MHz, thf- d_8 , 25 °C): δ 12.0 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, C_5Me_5), 84.5 (s, PhCCH), 92.2 (s, C_5Me_5), 121.6 (dt, $J_{\text{CH}} = 156, 7.8$ Hz, *p-Ph*), 125.4 (ddd, $J_{\text{CH}} = 156, 7.7, 7.7$ Hz, *o-Ph*), 126.8 (dd, $J_{\text{CH}} = 153, 6.9$ Hz, *m-Ph*), 145.1 (s, *ipso-Ph*), 200.2 ppm (d, $J_{\text{CH}} = 183$ Hz, PhCCH). ^{13}C NMR (100 MHz, thf- d_8 , -80 °C): δ 11.7 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 12.3 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 12.8 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 82.7 (s, PhCCH), 90.8 (s, C_5Me_5), 92.4 (s, C_5Me_5), 92.5 (s, C_5Me_5), 121.6 (d, $J_{\text{CH}} = 159, p\text{-Ph}$), 124.9 (m, *o-Ph*), 125.3 (m, *o-Ph*), 126.8 (m, *m-Ph*), 127.2 (m, *m-Ph*), 145.0 (s, *ipso-Ph*), 200.2 ppm (d, $J_{\text{CH}} = 183$ Hz, PhCCH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 138.9 ppm (br s, BH). gHMQC (thf- d_8 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}} / 1.75-12.0, 5.66-125.4, 6.52-121.5, 6.79-126.8, 10.09-200.2$. gHMBC (thf- d_8 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}} /$

1.75-92.2, 10.09-84.5. Anal. calcd for (%) for $C_{38}H_{53}B_1Ru_3$: C 55.40, H 6.48; found: C 55.02, H 6.72. IR (KBr, cm^{-1}): 3058, 2969, 2902, 2424 (ν_{BH}), 1587, 1474, 1371, 1277, 1102, 1024, 754, 698.

Reaction of $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH\}(\mu_3-BH)(\mu-H)$ (8**) with H_2 at ambient temperature**

8 (3.2 mg, 3.9 μ mol) and C_6D_6 (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. After the solution was evacuated using a liquid N_2 bath, 1 atm of H_2 gas was transferred into the tube. The NMR tube was wrapped by aluminum foil to protect from light. The reaction was performed at ambient temperature for 1 week. The color of the solution turned from yellowish brown to orange. The reaction was periodically monitored by means of 1H NMR spectroscopy. 1 week later, the conversion of **8** was 77% and formation of $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-BH)(\mu-H)_3$ (**4**), $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^2(//)-PhCCH\}(\mu_3-BH)(\mu-H)_3$ (**5**) and ethyl benzene were observed in the 1H NMR spectroscopy. The yields of them were estimated at 26, 51 and 4% respectively by comparing the intensities of signals derived from them with that of the internal standard.

Reaction of $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH\}(\mu_3-BH)(\mu-H)$ (8**) with H_2 at 80 °C**

8 (7.9 mg, 9.6 μ mol) and C_6D_6 (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. After the solution was evacuated using a liquid N_2 bath, 1 atm of H_2 gas was transferred into the tube. The NMR tube was wrapped by aluminum foil to protect from light. The reaction was performed at 80 °C for 64 hours. The color of the solution turned from yellowish brown to orange. The reaction was periodically monitored by means of 1H NMR spectroscopy. 64 hours later, the conversion of **8** was 98% and formation of $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-BH)(\mu-H)_3$ (**4**), $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^2(//)-PhCCH\}(\mu_3-BH)(\mu-H)_3$ (**5**), $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^3-B(H)C(H)C(Ph)\}(\mu-H)_3$ (**9**) and ethyl benzene were observed in the 1H NMR spectroscopy. The yields of them were estimated at 8, 2, 88 and 8%, respectively by comparing the intensities of signals derived from them with that of the internal standard. The maximum yield of **5** reached 47% after heating the solution for 4 hours, and then the population of **5** was gradually decreased.

Irradiation of $(Cp^*Ru)_3\{\mu_3-\eta^3-B(H)C(H)C(Ph)\}(\mu-H)_3$ (9**) with 313 nm light in an NMR tube**

9 (3.6 mg, 4.4 μ mol) and C_6D_6 (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. Irradiation of this solution at ambient temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 313 nm light. The reaction was periodically monitored by means of 1H NMR

spectroscopy. After 23 hours irradiation at ambient temperature, **9** was consumed by 93%, and formation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (**8**) and several unidentified paramagnetic by-products were observed in the ^1H NMR spectrum. The yield of **8** was estimated at 56% by comparing the intensity of the signal derived from **8** with that of the internal standard.

^1H NMR spectrum data for the paramagnetic complex (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 12.06 (br s, $w_{1/2}$ = 58.8 Hz, 2.7H), 12.32-12.44 (br, 2H), 12.88 (br s, $w_{1/2}$ = 11.8 Hz, 3.6H), 14.86 (br s, $w_{1/2}$ = 105.3 Hz, 4H), 17.49 ppm (br s, $w_{1/2}$ = 243.8 Hz, 45H).

Irradiation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (9**) with 436 nm light in an NMR tube**

9 and C_6D_6 (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. Irradiation of this solution at ambient temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 436 nm light. After 12 hours irradiation, ^1H NMR spectrum showed that **9** remained unchanged.

Heating the solution of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (9**) at 80 °C**

9 (14.1 mg, 17.1 μmol) and THF (2.0 mL) were placed in a Schlenk tube equipped with J-YOUNG valve. The solution was heated at 80 °C for 56 hours with vigorous stirring. The solvent was then removed under reduced pressure. The residual orange solid was analyzed by means of ^1H NMR spectroscopy, and the ^1H NMR spectrum showed that all of **9** remained unchanged.

Thermolysis of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (11a**)**

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11a**) (3.6 mg, 4.3 μmol) and toluene- d_8 (0.4 mL) were placed in an NMR sample tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. The tube was wrapped by aluminum foil to protect from light. Then the solution was heated at 180 °C for 9 days. The ^1H NMR spectrum showed that all of **11a** remained unchanged.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CCPh})(\mu_3\text{-O})$ (12a**)**

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11a**) (21.0 mg, 26.0 μmol) and THF (20 mL) were placed in a quartz tube equipped with a three-way valve. Irradiation of the solution at 25 °C was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-pass filter transmitting 313 nm light for 7 days with vigorous stirring. The color of the solution remained unchanged. After the solution was removed under reduced pressure, the residual solid containing **11a** and **12a** in a ratio of 58:42, was extracted with toluene and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first brownish yellow band containing **11a** in the column was removed with the mixed

solvent of toluene and THF (100:1) as an eluent, the second brown band containing **12a** in the column was collected with THF as an eluent. After drying under reduced pressure, **12a** was obtained as a brown solid (5.0 mg, 6.1 μmol , 23%). A brown single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the pentane solution of **12a** placed at ambient temperature.

^1H NMR (400 MHz, thf- d_8 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 1.52 (br s, $w_{1/2}$ = 2.7 Hz, 30H, C_5Me_5), 1.88 (br s, $w_{1/2}$ = 4.0 Hz, 30H, C_5Me_5), 7.21 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.33 (dd, J_{HH} = 7.4, 7.4 Hz, 2H, *m-Ph*), 7.63 ppm (br d, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, *o-Ph*). ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , 0 $^\circ\text{C}$): δ = 1.59 (s, 30H, C_5Me_5), 1.94 (s, 15H, C_5Me_5), 7.15 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.28 (dd, J_{HH} = 7.4, 7.4 Hz, 2H, *m-Ph*), 7.83 ppm (br s, $w_{1/2}$ = 31 Hz, 2H, *o-Ph*). ^{13}C NMR (100 MHz, thf- d_8 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = 11.2 (q, J_{CH} = 125 Hz, C_5Me_5), 13.1 (q, J_{CH} = 125 Hz, C_5Me_5), 89.3 (s, C_5Me_5), 92.7 (s, C_5Me_5), 121.7 (t, J_{CH} = 4.9 Hz, RuCC), 126.6 (dt, J_{CH} = 159, 7.9 Hz, *p-Ph*), 128.6 (dd, J_{CH} = 156, 8.0 Hz, *m-Ph*), 133.9 (ddd, J_{CH} = 157, 6.2, 6.2 Hz, *o-Ph*), 141.1 (t, J_{CH} = 7.6 Hz, *ipso-Ph*), 212.8 ppm (s, RuCC). gHMQC (thf- d_8 , 25 $^\circ\text{C}$) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ / 7.21-126.6, 7.33-128.6, 7.63-133.9. gHMBC (thf- d_8 , 25 $^\circ\text{C}$) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ / 7.33-141.1, 7.63-121.7. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{ORu}_3$: C, 55.25; H, 6.10; found: C, 54.83; H, 6.31.

Irradiation of **11a** with 313, 365 and 436 nm light respectively

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2(//)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11a**) (2.6 mg, 3.1 μmol) and C_6D_6 (1.2 mL) were placed in 20 mL Schlenk tube together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. The solution was evenly divided into three NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Photo-irradiation experiments shown below were performed.

[313 nm light irradiation]

Irradiation to one of the tube at room temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 313 nm light. The reaction was periodically monitored by means of ^1H NMR spectroscopy. 39 hours later, the conversion of **11a** was 82% and formation of **12a** and a paramagnetic complex were observed in the ^1H NMR spectroscopy. The yield of the products were estimated at 66% and 10%, respectively by comparing the intensities of signals derived from them with that of the internal standard. The maximum yield of the paramagnetic complex reached 36% after irradiation of the solution for 6 hours, and then the population was gradually decreased. The yield of the paramagnetic complex was roughly estimated considering the broad signal observed at δ 25.3 ppm ($w_{1/2}$ = 321 Hz) as the Cp* signal (45H).

[365 nm light irradiation]

In order to equalize the light intensity to the 313 nm emission line of the high-pressure mercury lamp, the power of the light source were reduced by 43% when the photo-irradiation was performed at room temperature with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 365 nm light. 39 hours later, the yield of **12a** was estimated at 8% by comparing the intensities of signals derived from **12a** with that of the internal standard.

[436 nm light irradiation]

In order to equalize the light intensity to the 313 nm emission line of the high-pressure mercury lamp, the power of the light source were reduced by 45% when the photo-irradiation was performed at room temperature with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 436 nm light. 39 hours later, the yield of **12a** was estimated at 6% by comparing the intensities of signals derived from **12a** with that of the internal standard.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCPh}\}(\mu\text{-H})_3$ (**10d**)

3 (349.4 mg, 489.4 μmol), diphenylacetylene (173.6 mg, 974.0 μmol , 2 eq.) and toluene (7 mL) were placed in a Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was stirred at 100 °C for 48 hours. Then the color of the solution turned from dark brown to black. The solvent was then removed under reduced pressure, and the residual solid was extracted with hexane and purified by column chromatography on alumina (Merk Art. No. 1097). After the first black band containing of **10d** in the column was collected with the mixed solvent of hexane and toluene (100:1) as an eluent, drying under reduced pressure and sublimation in a vacuum at 120 °C to remove diphenylacetylene and *trans*-stilbene, afforded **10d** as a black solid. The residue was purified by crystallization from pentane solution at -30 °C. 144.0 mg amount of **10d** was obtained as a black crystal (159.3 μmol , 33%). ^1H NMR (400 MHz, *thf-d*₈, -40 °C): δ -25.51 (t, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H, RuH), -9.88 (d, $J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H, Ru-H), 1.51 (s, 15H, C_5Me_5), 1.71 (s, 30H, C_5Me_5), 5.63 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *m-Ph*), 6.58 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, *p-Ph*), 6.84 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2, 7.2$ Hz, 2H, *m-Ph*), 6.90-7.12 ppm (m, 5H, *Ph*). ^{13}C NMR (100 MHz, *thf-d*₈, -40 °C): δ 11.5 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 12.2 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 74.6 (s), 86.1 (s, C_5Me_5), 92.0 (s, C_5Me_5), 120.9 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, *Ph*), 124.4 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, *Ph*), 125.0 (dt, $J_{\text{CH}} = 158, 8$ Hz, *Ph*), 126.6 (dd, $J_{\text{CH}} = 157, 8$ Hz, *Ph*), 127.4 (dd, $J_{\text{CH}} = 155, 8$ Hz, *Ph*), 130.6 (d, $J_{\text{CH}} = 161$ Hz, *Ph*), 149.0 (s), 150.4 (s), 173.6 ppm (s). Anal. calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Ru}_3$: C, 59.37; H, 6.57. Found: C, 59.23; H, 6.69.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-PhCCPh}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11d**)

[method I] $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCPh}\}(\mu\text{-H})_3$ (**10d**) (498.8 mg, 551.7 μmol) and toluene (15 mL) were placed in a 100 mL Schlenk tube. After the solution was evacuated using a liquid- N_2 bath, 1 atm of oxygen gas was transferred into the tube. The solution was allowed to stir for 4 hours at ambient temperature. Then the color of the solution was turned from black to yellowish black. During the reaction, small amount of unidentified black precipitates were also formed. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was extracted with toluene and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first yellowish brown band containing **11d** in the column was collected with the mixed solvent of toluene and THF (100:1) as an eluent, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified

by crystallization from toluene solution at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. The solvent was removed and drying under reduced pressure afforded **11d** (31.3 mg, 35.2 μmol , 6%) as a black solid.

[method II] $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**) (115.9 mg, 159.2 μmol), THF (7 mL) and methanol (0.3 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was evacuated using a liquid- N_2 bath, 1.1 equiv of oxygen gas (4 mL) was admitted to the tube at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a vacuum line. The solution was allowed to stir for 5 hours at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Then, the solvent was removed under reduced pressure at ambient temperature. A dark green solid was obtained as a mixture of **7**, $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})_3$ (**13**), and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-H})$ (**14**) in a ratio of 14:65:21. Then the mixture, toluene (10 mL), and diphenylacetylene (62.2 mg, 349 μmol) were placed in the Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was then heated at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4h. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was extracted with toluene and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). The first brownish yellow band containing **11d** in the column was collected with the mixed solvent of toluene and THF (100:1) as an eluent, and then the solvent was removed under reduced pressure. After the sublimation in a vacuum at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ to remove remaining diphenylacetylene was performed, the residue was purified by recrystallization from cold toluene solution stored at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Removal of the solvent and subsequent dryness under reduced pressure afforded **11d** as a black crystalline solid (44.7 mg, 49.4 μmol , 31%).

^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -25.68$ (s, 1H, RuH), 1.49 (s, 30H, C_5Me_5), 1.87 (s, 15H, C_5Me_5), 6.75 (tt, $J_{\text{HH}} = 6.8, 1.6$ Hz, 2H, $p\text{-Ph}$), 6.90-7.01 ppm (m, 8H, m and $o\text{-Ph}$). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 11.2$ (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 12.0 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 94.1 (s, C_5Me_5), 96.1 (s, C_5Me_5), 123.5 (dt, $J_{\text{CH}} = 160, 6.9$ Hz, $p\text{-Ph}$), 126.2 (dd, $J_{\text{CH}} = 157, 6.4$ Hz, o or $m\text{-Ph}$), 130.5 (ddd, $J_{\text{CH}} = 156, 6.3, 6.3$ Hz, o or $m\text{-Ph}$), 150.8 (t, $J_{\text{CH}} = 7.1$ Hz, $ipso\text{-Ph}$), 158.5 ppm (s, Ph-C). gHMQC ($\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}} / 6.75\text{-}123.5$. gHMBC ($\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}} / (6.90\text{-}7.01)\text{-}155.8$. Anal. calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{ORu}_3$: C, 58.45; H, 6.24. Found: C, 58.38; H, 6.43.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCPh}\}(\mu_3\text{-O})$ (**15**)

A benzene (1.2 mL) solution of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-PhCCPh}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11d**) (7.2 mg, 8.0 μmol) was evenly divided into three NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Irradiation of each solution at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-pass filter transmitting 313 nm light. After irradiation of the light for 4 days, the color of the solution was turned from brownish yellow to dark brown. After the irradiation, the reaction mixtures were combined into a 50 mL Schlenk tube. The solvent was then removed under reduced pressure, and the residue was dissolved into pentane (2 mL). A black single crystal of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCPh}\}(\mu_3\text{-O})$ (**15**) was obtained from cold pentane solution stored at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Removal of the solvent followed by dryness under reduced pressure afforded a 2.9 mg amount of **15** as a black crystalline solid (3.2 μmol , 40%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 8.94 (br s, $w_{1/2}$ = 61 Hz, 2H), 11.43 (br s, $w_{1/2}$ = 75 Hz, 4H), 14-26 ppm (br, 45H). Anal. calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{55}\text{ORu}_3$: C, 58.52; H, 6.14. Found: C, 57.59; H, 5.77.

Irradiation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCCPh}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11d**) with 313 nm light

11d (2.0 mg, 2.3 μmol) and C_6D_6 (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. Irradiation of the solution at 25 °C was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-pass filter transmitting 313 nm light. After the irradiation of 313 nm light for 48 h, the color of the solution was turned from brownish yellow to dark brown. The ^1H NMR spectrum showed that 91% of **11d** was consumed and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCPh}\}(\mu_3\text{-O})$ (**15**) was formed. The yield of **15** was roughly estimated at 71% considering the broad signal observed between δ 14 and 26 ppm as the Cp* signals of **15** (45H).

Chapter 3

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_2$ (**16**)

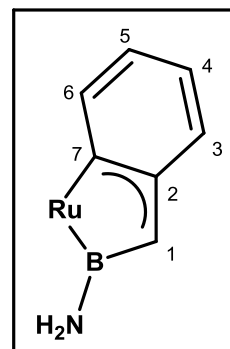
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) (410.8 mg, 567.6 μmol), heptane (10 mL), THF (1 mL) and PhCN (86 μL , 8.3×10^2 μmol , 1.5 equiv) were placed in a 50 mL Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was heated at 80 °C for 30 hours with vigorous stirring. The color of the solution turned from dark orange to brownish orange. The solution was then removed under reduced pressure. The residue was extracted with toluene (2mL), and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1076) using a mixed solvent of toluene and THF in a ratio of 20:1 as an eluent. After the first orange band was collected, drying under reduced pressure afforded dark brown solid containing $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_2$ (**16**) as a major product. The residue was purified by the recrystallization from a cold Et_2O solution (5 mL) stored at -30 °C. A 205.5 mg amount of **16** (248.5 μmol , 44%) was obtained as a dark brown crystalline solid. An orange single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the pentane solution of **16** placed at 9 °C.

^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): δ -20.91 (br s, $w_{1/2}$ = 117 Hz, 1H, RuH), -13.29 (br s, $w_{1/2}$ = 120 Hz, 1H, RuH), 1.67 (s, 15H, C_5Me_5), 1.70 (s, 15H, C_5Me_5), 1.84 (s, 15H, C_5Me_5), 6.96 (d, J_{HH} = 8 Hz, 2H, *o-Ph*), 6.97 (t, J_{HH} = 8 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.13 (dd, J_{HH} = 7.2, 2H, *m-Ph*), 7.21 (br s, $w_{1/2}$ = 9.5 Hz, 1H, NH), 10.41 ppm (br s, $w_{1/2}$ = 279 Hz, 1H, BH). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): δ 11.4 (q, J_{CH} = 126 Hz, C_5Me_5), 11.7 (q, J_{CH} = 125 Hz, C_5Me_5), 12.1 (q, J_{CH} = 125 Hz, C_5Me_5), 90.0 (s, C_5Me_5), 91.9 (s, C_5Me_5), 92.9 (s, C_5Me_5), 124.5 (ddd, J_{CH} = 160, 7.9, 7.9 Hz, *o-Ph*), 126.6 (d, J_{CH} = 157 Hz, *p-Ph*), 127.5 (dd, J_{CH} = 159, 9.8 Hz, *m-Ph*), 151.8 (s, *ipso-Ph*), 165.9 ppm (s, CPh). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 119.2 ppm (br s, BH). gHMQC ($\text{thf-}d_8$, 25 °C) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ /

(6.96-6.97)-124.5, (6.96-6.97)-126.6, 7.13-127.5. gHMBC (thf-*d*₈, 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ / 6.96-126.6, 6.96-165.9, 6.97-124.5, 7.13-124.5, 7.13-126.6, 7.13-151.8. Anal. calcd for C₃₇H₅₄B₁N₁Ru₃: C 53.75, H 6.58, N 1.69; found: C 53.80, H 6.20, N 1.82. IR (ATR): 3046, 2976, 2950, 2892, 2847, 2401 (ν_{BH}), 1736, 1594, 1487, 1456, 1441, 1371, 1320, 1175, 1151, 1068, 1023, 810, 751, 701, 674, 613 cm⁻¹.

Preparation of (Cp**Ru*)₂(μ -H)₂[Cp**Ru*{-C₆H₄-C(H)-B(NH₂)-}] (17)

(Cp**Ru*)₃{ μ_3 - η^2 (//)-PhCNH}(μ_3 -BH)(μ -H)₂ (**16**) (110.4 mg, 133.5 μ mol), heptane (10 mL) and THF (1 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was heated at 140 °C for 4 days with vigorous stirring. The color of the solution turned from dark orange to reddish brown. The solution was then removed under reduced pressure. The residual solid was extracted with toluene (5 mL), and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using THF as an eluent. After the last red band was collected, drying reduced pressure afforded a dark red solid. The residue was purified by the recrystallization from a cold THF (1.2 mL) solution stored at -30 °C. Drying under reduced pressure afforded dark red crystals of **17** (28.0 mg, 33.9 μ mol, 25%). An orange single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the THF solution of **17** placed at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ -12.00 (br s, $w_{1/2}$ = 10 Hz, 2H, RuH), 0.78 (br s, $w_{1/2}$ = 6 Hz, 2H, NH₂) 1.47 (s, 30H, C₅Me₅), 2.06 (s, 15H, C₅Me₅), 2.53-2.56 (br, 1H, H¹), 6.17 (ddd, J_{HH} = 8.8, 6.0, 1.2 Hz, 1H, H⁵), 6.63 (ddd, J_{HH} = 8.8, 6.0, 1.2 Hz, 1H, H⁴), 7.07 (d, J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, H⁶), 7.61 ppm (ddd, J_{HH} = 8.8, 1.2, 1.2 Hz, 1H, H³). ¹³C NMR (100 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ 10.3 (q, J_{CH} = 126 Hz, C₅Me₅), 12.3 (q, J_{CH} = 126 Hz, C₅Me₅), 43.9 (br d, J_{CH} = 159 Hz, C¹), 76.5 (s, C²), 81.3 (s, C₅Me₅), 91.6 (s, C₅Me₅), 113.7 (dd, J_{CH} = 156, 8.5 Hz, C⁵), 122.3 (dd, J_{CH} = 155, 9.0 Hz, C⁴), 125.8 (s, C⁷), 132.2 (dd, J_{CH} = 158, 6.6 Hz, C³), 149.8 (dd, J_{CH} = 153, 7.2 Hz, C⁶). ¹¹B{¹H} NMR (128.7 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ = 15.5 ppm (br s, BH). gHMQC (thf-*d*₈, 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ / (2.53-2.56)-43.9, 6.17-113.7, 6.63-122.3, 7.07-149.8, 7.61-132.2. gHMBC (thf-*d*₈, 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ / (2.53-2.56)-125.8, 6.17-125.8, 6.17-132.2, 6.63-149.8, 7.07-122.3, 7.07-125.8, 7.61-113.7, 7.61-125.8. Anal. calcd for C₃₇H₅₄BNRu₃: C 53.75, H 6.58, N 1.69; found: C 53.82, H 6.74, N 1.77. IR (ATR): 2970, 2894, 2710, 1569, 1471, 1458, 1423, 1372, 1310, 1244, 1211, 1112, 1024, 959, 744 cm⁻¹.



Irradiation of (Cp**Ru*)₃{ μ_3 - η^2 (//)-PhCNH}(μ_3 -BH)(μ -H)₂ (**16**) with 436 nm light

16 (1.9 mg, 2.3 μ mol) and C₆D₆ (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. Irradiation of this solution at ambient temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path

filter transmitting 436 nm light. After 24 hours irradiation, ^1H NMR spectrum showed that **16** was consumed by 11%, and an unidentified complex was formed in 2% yield.

^1H NMR data for the product (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -2.51 (s, 2H, RuH), 1.63 (s, 15H, C_5Me_5), 2.06 (s, 30H, C_5Me_5), 6.00 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, *o-Ph*), 6.73 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, *p-Ph*), 6.90 ppm (dd, $J_{\text{HH}} = 7.5, 7.5$ Hz, 2H, *m-Ph*).

Preparation of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3][\text{BF}_4]$ (**18**)

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_2$ (**16**) (102.6 mg, 124.1 μmol) and Et_2O (20 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ complex (50 μL , 0.36 mmol) was added to the solution at 0 °C and the solution was gradually warmed to ambient temperature and stirred for 20 minutes. Then powdery orange solid was formed in the tube. The solid and Et_2O were transferred into another Schlenk tube and stirred for 60 minutes at ambient temperature. After removal of the solvent, the residual solid was rinsed with Et_2O . Drying under reduced pressure afforded orange solid of **18** (97.8 mg, 107 μmol , 86%). An orange single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the THF solution of **18** stored at -30 °C.

^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): δ -10.81 ($w_{1/2} = \text{br s}$, 47 Hz, 1H, RuH), 1.76 (s, 15H, C_5Me_5), 1.86 (br s, $w_{1/2} = 5.8$ Hz, 30H, C_5Me_5), 7.18-7.24 (m, 1H, *p-Ph*), 7.28-7.37 (m, 4H, *o-Ph* & *m-Ph*), 8.68 (br s, $w_{1/2} = 224$ Hz, 1H, BH), 10.20 ppm (br s, $w_{1/2} = 12$ Hz, 1H, NH). ^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, -80 °C): δ -20.66 (s, 1H, RuH), -13.68 (br s, $w_{1/2} = 5$ Hz, 1H, RuH), -10.99 (br s, $w_{1/2} = 8$ Hz, 1H, RuH), 1.70 (s, 15H, C_5Me_5), 1.79 (s, 15H, C_5Me_5), 1.96 (s, 15H, C_5Me_5), 6.66 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, *o-Ph*), 7.25 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, *p-Ph*), 7.32 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.5, 7.5$ Hz, 1H, *m-Ph*), 7.39 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.5, 7.5$ Hz, 1H, *m-Ph*), 7.97 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, *o-Ph*), 8.62 (br s, $w_{1/2} = 33$ Hz, 1H, BH), 10.20 ppm (br s, $w_{1/2} = 5$ Hz, 1H, NH). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): δ 11.1 (br q, $J_{\text{CH}} = 127$ Hz, C_5Me_5), 11.3 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 96.4 (s, C_5Me_5), 98.1 (s, C_5Me_5), 128.2 (m, *Ph*), 128.3 (m, *Ph*), 128.6 (m, *Ph*), 146.1 (s, *ipso-Ph*), 186.5 ppm (s, CPh). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, -80 °C): δ 10.6 (q, $J_{\text{CH}} = 127$ Hz, C_5Me_5), 11.4 (q, $J_{\text{CH}} = 127$ Hz, C_5Me_5), 11.5 (q, $J_{\text{CH}} = 127$ Hz, C_5Me_5), 96.0 (s, C_5Me_5), 96.3 (s, C_5Me_5), 97.8 (s, C_5Me_5), 124.8 (d, $J_{\text{CH}} = 163$ Hz, *o-Ph*), 126.8 (d, $J_{\text{CH}} = 159$ Hz, *m-Ph*), 128.4 (d, $J_{\text{CH}} = 161$ Hz, *p-Ph*), 129.3 (d, $J_{\text{CH}} = 118$ Hz, *m-Ph*), 132.0 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, *o-Ph*), 145.6 (s, *ipso-Ph*), 184.6 ppm (s, CPh). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): $\delta = -1.0$ ppm (s, BF_4), 90.2 ppm (br s, BH). gHMQC ($\text{thf-}d_8$, -80 °C) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}} / 6.66\text{-}132.0, 7.25\text{-}128.4, 7.32\text{-}126.8, 7.39\text{-}129.3, 7.97\text{-}124.8$. gHMBC ($\text{thf-}d_8$, -80 °C) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}} / 7.32\text{-}145.6, 7.39\text{-}145.6, 10.20\text{-}184.6$. Anal. calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_1\text{Ru}_3$: C 48.59, H 6.06, N 1.53; found: C 48.27, H 5.90, N 1.74. IR (ATR): 3240 (ν_{NH}), 2981, 2958, 2904, 2470 (ν_{BH}), 1474, 1455, 1379, 1333, 1283, 1256, 1226, 1115, 1072, 1014, 889, 839, 767, 704 cm^{-1} .

Preparation of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)N(H)C(Ph)}\}][\text{BF}_4]$ (**19**)

[[Cp*Ru]₃{μ₃-η²(//)-PhCNH}(μ₃-BH)(μ-H)₃][BF₄] (**18**) (21.4 mg, 23.4 μmol) and THF (5.0 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. Irradiation of this solution at room temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 436 nm light for 45 hours with vigorous stirring. The color of the solution changed from reddish orange to orange. After the removal of the solvent under reduced pressure, the residue was dissolved in THF (1.8 mL). Slow cooling of the solution at -30 °C gave 14.0 mg amount of **19**·THF (14.2 μmol, 61%).

¹H NMR (400 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ -21.73 (dd, *J*_{HH} = 4.4, 4.4 Hz, 1H, RuH), -19.32 (dd, *J*_{HH} = 4.4, 4.4 Hz, 1H, RuH), -17.06 (dd, *J*_{HH} = 4.4, 4.4 Hz, 1H, RuH), 1.68 (s, 15H, C₅Me₅), 1.83 (s, 15H, C₅Me₅), 1.92 (s, 15H, C₅Me₅), 7.20 (t, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.26 (dd, *J*_{HH} = 7.2, 7.2 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.49 (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o*-Ph), 9.62 ppm (br s, *w*_{1/2} = 17 Hz, 1H, NH). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ 10.8 (C₅Me₅), 11.4 (C₅Me₅), 94.6 (C₅Me₅), 95.3 (C₅Me₅), 97.7 (C₅Me₅), 127.7 (Ph), 128.0 (Ph), 128.5 (Ph), 149.0 ppm (*ipso*-Ph). ¹¹B{¹H} NMR (128.7 MHz, acetone-*d*₆, 25 °C): δ = -0.194 (s, BF₄), 46.3 ppm (br s, BH). IR (ATR): 3199 (ν_{NH}), 2981, 2909, 2859, 2505 (ν_{BH}), 1457, 1377, 1244, 1195, 1175, 1117, 1065, 1026, 988, 909, 814, 762, 697, 652, 621 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₇H₅₅B₂F₄N₁Ru₃·C₄H₈O₁: C 49.90, H 6.44, N 1.42; found: C 49.71, H 6.48, N 1.76.

Irradiation of [[Cp*Ru]₃{μ₃-η²(//)-PhCNH}(μ₃-BH)(μ-H)₃][BF₄] (18**) with 436 nm light at 5 °C, and decomposition of [[Cp*Ru]₃(μ-H)₃{μ₃-η³-B(H)N(H)C(Ph)}][BF₄] (**19**) under thermal conditions**

18 (3.7 mg, 4.0 μmol) and thf-*d*₈ (0.45 mL) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. Irradiation of this solution at 5 °C was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 436 nm light. The reaction was periodically monitored by means of ¹H NMR spectroscopy. After 31 hours irradiation at 5 °C, **18** was consumed by 88%, and formation of **19** was observed in the ¹H NMR spectrum together with small amount of orange precipitates. The yield of **19** was estimated at 82% by comparing the intensity of the signals of **19** with that of the internal standard. The maximum yield of **19** was 87% after 8 hours irradiation, and the population was slightly decreased by further irradiation. After the irradiation of light, the NMR tube was wrapped by aluminum foil to protect from light, and kept at 5 °C for several hours. The reaction was also periodically monitored. 94 hours later, the ¹H NMR spectrum showed that the yield of **18** and **19** were estimated at 17 and 75%, respectively. Then, the solution was heated at 50 °C for 107 hours. The almost full decomposition of **19** and formation of several unidentified species were observed by means of ¹H NMR spectroscopy.

Irradiation of [[Cp*Ru]₃{μ₃-η²(//)-PhCNH}(μ₃-BH)(μ-H)₃][BF₄] (18**) with 490 nm light at 5 °C**

18 (3.5 mg, 3.8 μmol) and thf-*d*₈ (0.45 mL) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG

valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. Irradiation of this solution at 5 °C was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 490 nm light. The reaction was periodically monitored by means of ¹H NMR spectroscopy. After 31 hours irradiation at 5 °C, **18** was consumed by 91%, and formation of **19** was observed in the ¹H NMR spectrum together with small amount of orange precipitates. The yield of **19** was estimated at 77% by comparing the intensity of the signals of **19** with that of the internal standard. The maximum yield of **19** was 78% after 20.5 hours irradiation, and the population was slightly decreased by further irradiation.

Deprotonation of [(Cp*Ru)₃(μ-H)₃{μ₃-η³-B(H)N(H)C(Ph)}][BF₄] (**19**)

[(Cp*Ru)₃{μ₃-η²(//)-PhCNH}{μ₃-BH}(μ-H)₃][BF₄] (**18**) (20.8 mg, 22.7 μmol) and THF (5.0 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. Irradiation of this solution at room temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-path filter transmitting 436 nm light for 45 hours with vigorous stirring. The color of the solution changed from reddish orange to orange. After the removal of the solvent under reduced pressure, the residue was dissolved in THF (5.0 mL). Then, 0.1 M NaOH (300 μl, 30 μmol, 1.3 equiv) was added to the solution and the solvent was stirred for 10 minutes. The color of the solution immediately changed from orange to yellowish brown. After removal of the solvent under reduced pressure, the residue was extracted with hexane (15 mL) and filtrated through a short column packed with Celite. Drying under reduced pressure, the residue was dissolved in THF (0.1 mL) and stored at -30 °C for several days. A 9.0 mg amount of an yellowish brown solid proposed to be (Cp*Ru)₃{μ₃-η³-B(H)C(Ph)N}(μ-H)₃ was obtained (9.8 μmol, 47%).

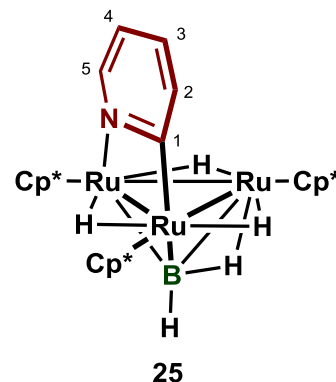
¹H NMR (400 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ -23.37 (dd, *J*_{HH} = 4.4, 4.4 Hz, 1H, RuH), -20.08 (dd, *J*_{HH} = 4.4, 4.4 Hz, 1H, RuH), -17.73 (dd, *J*_{HH} = 4.4, 4.4 Hz, 1H, RuH), 1.55 (s, 15H, C₅Me₅), 1.78 (s, 15H, C₅Me₅), 1.83 (s, 15H, C₅Me₅), 6.99 (t, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.07 (dd, *J*_{HH} = 7.2, 7.2 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.40 ppm (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o*-Ph). ¹³C NMR (100 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ 11.0 (q, *J*_{CH} = 126 Hz, C₅Me₅), 11.5 (q, *J*_{CH} = 125 Hz, C₅Me₅), 11.8 (q, *J*_{CH} = 125 Hz, C₅Me₅), 91.5 (s, C₅Me₅), 91.6 (s, C₅Me₅), 93.7 (s, C₅Me₅), 125.1 (d, *J*_{CH} = 158 Hz, Ph), 126.5 (d, *J*_{CH} = 155 Hz, Ph), 128.8 (d, *J*_{CH} = 158 Hz, Ph), 155.5 ppm (s, *ipso*-Ph). ¹¹B{¹H} NMR (128.7 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ = 58.6 ppm (br s, BH). IR (ATR, cm⁻¹): 3063, 2976, 2952, 2898, 2456 (νBH), 1595, 1481, 1442, 1372, 1208, 1069, 1024, 921, 900, 820, 777, 727, 701, 666, 635, 618, 605. Anal. calcd for C₃₇H₅₄B₁N₁Ru₃: C 53.75, H 6.58, N 1.69; found: C 53.36, H 6.58, N 1.86.

Chapter 4

Preparation of (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₄(μ-η²-NC₅H₄) (**25**)

(Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**) (44.8 mg, 61.9 μmol), toluene (5.0 mL) and pyridine (150 μl, 1.86

mmol, 30 equiv) were placed in a Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was stirred for 42 hours at ambient temperature. The color of the solution turned from dark orange to dark red. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was extracted with toluene and filtrated through a short column packed with Celite. Drying under reduced pressure, the residue was purified by the recrystallization from toluene (2 mL) solution stored at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. A 14.3 mg amount of **25** was obtained as dark red crystals (17.8 μmol , 29%).



^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ -15.47 (s, 1H, RuHRu), -14.43 (s, 1H, RuHRu), -12.12 (s, 1H, RuHRu), -11.26 (br s, $w_{1/2} = 50\text{ Hz}$, 1H, RuHB), 1.74 (s, 15H, C_5Me_5), 1.77 (s, 15H, C_5Me_5), 1.88 (s, 15H, C_5Me_5), 6.08 (ddd, $J_{\text{HH}} = 6.0, 7.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H, C^4H), 6.54 (ddd, $J_{\text{HH}} = 7.0, 7.7, 1.3\text{ Hz}$, 1H, C^3H), 6.87 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.7, 1.4\text{ Hz}$, 1H, C^2H), 7.56 (dd, $J_{\text{HH}} = 6.0, 1.3\text{ Hz}$, 1H, C^5H), 6-7.7 ppm (br s, $w_{1/2} = 263\text{ Hz}$, 1H, BH). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ 11.3 (q, $J_{\text{CH}} = 126\text{ Hz}$, C_5Me_5), 11.8 (q, $J_{\text{CH}} = 126\text{ Hz}$, C_5Me_5), 12.8 (q, $J_{\text{CH}} = 126\text{ Hz}$, C_5Me_5), 87.7 (s, C_5Me_5), 90.8 (s, C_5Me_5), 93.6 (s, C_5Me_5), 114.5 (dd, $J_{\text{CH}} = 162, 7\text{ Hz}$, C^4), 127.8 (dd, $J_{\text{CH}} = 157, 7\text{ Hz}$, C^3), 131.6 (dd, $J_{\text{CH}} = 159, 6\text{ Hz}$, C^2), 148.8 (d, $J_{\text{CH}} = 173$, C^5), 197.0 ppm (s, C^1). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, $\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): 88.6 ppm (br s, $\mu_3\text{-BH}$). gHMQC ($\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ / 6.08-114.5, 6.54-127.8, 6.87-131.6, 7.56-148.8. gHMBC ($\text{thf-}d_8$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ / 6.08-148.8, 6.08-131.6, 6.54-148.8, 6.54-197.0, 6.87-114.5, 6.87-197.0, 7.56-114.5, 7.56-127.8, 7.56-197.0. Anal. calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{B}_1\text{N}_1\text{Ru}_3$: C 52.36, H 6.78, N 1.74; found: C 52.65, H 6.89, N 1.85. IR (ATR, cm^{-1}): 2973, 2950, 2893, 2845, 2711, 2416 ($\nu_{\text{B-H}}$), 1867 ($\nu_{\text{Ru-H-B}}$), 1568, 1537, 1474, 1456, 1436, 1402, 1370, 1260, 1253, 1205, 1149, 1100, 1066, 1024, 947, 857, 821, 733, 671.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) with pyridine- d_5 at ambient temperature

4 (2.3 mg, 3.2 μmol), C_6D_6 (0.4 mL) and pyridine- d_5 (0.1 mL) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG valve. The reaction was periodically monitored by means of ^1H NMR spectroscopy. The color of the solution turned from brown to dark red. 3 hours later, **4** was consumed completely and formation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BZ})(\mu\text{-Z})_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-NC}_5\text{D}_4)$ (**25-d**) ($\text{Z}_5 = \text{H}_4\text{D}_1$) was observed by means of ^1H NMR spectroscopy.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**) with pyridine- d_5 at ambient temperature

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**) (5.6 mg, 7.8 μmol) and pyridine- d_5 (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG valve. The reaction was periodically monitored by means of ^1H NMR spectroscopy. H/D exchange reaction between **3** and mainly hydrogen atoms at ortho position of pyridine- d_5 proceeded. 3 days later, almost all hydrido ligands of **3** were deuterated to produce

(Cp*Ru)₃(μ₃-D)₂(μ-D)₃ (**3-d**). Small amount of an unidentified complex (δ 1.66 ppm) was also formed.

Reaction of (Cp*Ru)₃(μ₃-BOMe)(μ-H)₃ (**6**) with pyridine-*d*₅ at ambient temperature

6 (2.1 mg, 2.8 μmol), C₆D₆ (0.4 mL) and pyridine-*d*₅ (0.1 mL) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. The reaction was periodically monitored by means of ¹H NMR spectroscopy. 3 days later, 11% of **6** was consumed and small amount of unidentified products (δ 1.80, 1.87, 1.98 ppm) were formed. H/D exchange reaction of **6** also very slowly proceeded and 8% of hydrido protons of **6** was deuterated.

Reaction of (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**) with D₂

4 (9.0 mg, 12 μmol) and C₆D₆ (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. After the solution was evacuated using a dry ice / MeOH bath, 1 atm of D₂ gas was transferred into the tube. The reaction was periodically monitored by means of ¹H NMR spectroscopy at ambient temperature. The appearance of hydrido signals derived from (Cp*Ru)₃(μ₃-BD)(μ-H)₃, (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₂(μ-D), (Cp*Ru)₃(μ₃-BD)(μ-H)₂(μ-D), (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)(μ-D)₂ and (Cp*Ru)₃(μ₃-BD)(μ-H)(μ-D)₂ was observed as the reaction proceeded. 23 hours later, 85% of the hydrido signal of **4** was deuterated. Although it was difficult to estimate the exact value of the deuterated rate of μ₃-BH proton, most of them were considered to be deuterated after the reaction.

Chapter 5

Irradiation of (Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-BH)(μ-H) (**8**) with 313 nm light in the presence of H₂O

(Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-BH)(μ-H) (**8**) (2.4 mg, 2.9 μmol) and C₆D₆ (0.4 mL), containing small amount of H₂O (0.8 equiv), were placed in an NMR sample tube equipped with a J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. After the solution was evacuated using a liquid dry ice / methanol bath, 1 atm of argon gas was transferred into the tube. Irradiation of this solution at room temperature was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-pass filter transmitting 313 nm light. After irradiation for 52 hours, 83% of **8** was consumed, and formation of (Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-BO)(μ-H)₂ (**31**) and several unidentified paramagnetic by-products were observed in ¹H NMR spectrum. The yield of **31** was estimated at 32% by comparing the intensity of the signal derived from **31** with that of the internal standard.

Reaction of (Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-BH)(μ-H) (8**) with oxygen gas**

8 (3.0 mg, 3.6 μmol) and C₆D₆ (0.4 mL), was placed in an NMR sample tube equipped with a J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. After the solution was evacuated using a liquid dry ice / methanol bath, 1 atm of oxygen gas was transferred into the tube. The reaction was periodically monitored by means of ¹H NMR spectroscopy for 3 days. **8** was gradually decomposed, and unidentified several products were observed in ¹H NMR spectrum. (Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-BO)(μ-H)₂ (**31**) was not formed at all.

Preparation of (Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-BO)(μ-H)₂ (31**)**

(Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-BH)(μ-H) (**8**) (36.8 mg, 44.7 μmol), THF (10 mL), and H₂O (1 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube equipped with a reflux condenser connected to an argon line and sealed with a paraffin bubbler, and the solution was heated at 50 °C for 24 hours with vigorous stirring. The color of the solution turned from brown to dark-green. The solvent was then removed under reduced pressure, and the residual solid, containing **31** and **8** in a ratio of 97:3, was extracted with toluene (2 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first brown band containing **8** in the column had been removed with toluene, the second green band containing **31** was collected with THF as an eluent. Drying under reduced pressure afforded **31** as a dark-green solid (30.0 mg, 35.7 μmol, 80%).

¹H NMR (400 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ -3.25 (s, 1H, RuH), 1.62 (s, 15H, C₅Me₅), 2.00 (s, 30H, C₅Me₅), 5.48 (d, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *o*-Ph), 6.49 (t, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 1H, *p*-Ph), 6.72 (dd, *J*_{HH} = 7.6, 7.6 Hz, 2H, *m*-Ph), 9.57 ppm (s, 1H, PhCCH). ¹³C NMR (100 MHz, thf-*d*₈, 25 °C): δ 11.0 (q, *J*_{CH} = 126 Hz, C₅Me₅), 11.7 (q, *J*_{CH} = 126 Hz, C₅Me₅), 55.9 (s, PhCCH), 89.2 (s, C₅Me₅), 93.8 (s, C₅Me₅), 121.7 (d, *J*_{CH} = 156 Hz, *p*-Ph), 124.7 (ddd, *J*_{CH} = 155, 6.8, 6.8 Hz, *o*-Ph), 126.9 (dd, *J*_{CH} = 154, 8.1 Hz, *m*-Ph), 144.4 (s, *ipso*-Ph), 174.9 ppm (d, *J*_{CH} = 186 Hz, PhCCH). ¹¹B{¹H} NMR (128.7 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 42.7 ppm (br s, BO). gHMQC (thf-*d*₈, 25 °C) δ_H-δ_C / 5.48-124.7, 6.49-121.7, 6.72-126.9, 9.57-174.9. gHMBC (thf-*d*₈, 25 °C) δ_H-δ_C / 9.57-55.9. Anal. calcd for C₃₈H₅₃B₁O₁Ru₃: C, 54.34; H, 6.36. Found: C, 54.18; H, 6.34. IR (KBr, cm⁻¹): 3052, 2975, 2956, 2898, 2714, 1672(ν_{10BO}), 1623(ν_{11BO}), 1586, 1469, 1374, 1261, 1072, 1029, 804, 753, 697, 410.

Preparation of (Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-B¹⁸O)(μ-H)₂ (31**-¹⁸O)**

(Cp*Ru)₃{μ₃-η²:η²(⊥)-PhCCH}(μ₃-BH)(μ-H) (**8**) (16.0 mg, 19.4 μmol), THF (2.5 ml) and H₂¹⁸O (100 μl, 5.6 mmol) were placed in a 50 mL Schlenk tube equipped with a reflux condenser connected to an argon line and sealed with a paraffin bubbler. The solution was heated at 50 °C for 24 hours with vigorous stirring. The color of the solution turned from brown to dark-green. The solvent was then removed under reduced pressure, and the residual solid, containing **31**-¹⁸O as a major product, was extracted with toluene (2 mL) and purified by column chromatography on

alumina (Merck, Art. No. 1097). After the green band containing **31-¹⁸O** in the column was collected with THF as an eluent, drying under reduced pressure afforded **31-¹⁸O** as a dark-green solid (30.0 mg, 35.7 μmol , 80%).

IR (KBr, cm^{-1}): 2977, 2954, 2899, 1639 ($\nu^{10}\text{B}^{18}\text{O}$), 1588 ($\nu^{11}\text{B}^{18}\text{O}$), 1471, 1374, 1204, 1071, 1029, 753, 697.

Preparation of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOH})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**32**)

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_2$ (**31**) (29.3 mg, 35.4 μmol) and Et_2O (15 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. Et_2O solution of HBF_4 (0.5 mL, 187 μmol) was then added slowly to the solution at 0 $^\circ\text{C}$. The solution was stirred for 5 minutes. Then dark green precipitate was formed in the tube. After removal of the solvent at 0 $^\circ\text{C}$, the residual solid was rinsed with Et_2O at 0 $^\circ\text{C}$. Drying under reduced pressure afforded **32** as a green solid (25.8 mg, 27.8 μmol , 79%).

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD , 25 $^\circ\text{C}$): δ -3.95 (br s, $w_{1/2}$ = 22 Hz, 2H, *RuH*), 1.60 (br s, $w_{1/2}$ = 12 Hz, 15H, *C₅Me₅*), 2.06 (br s, $w_{1/2}$ = 17 Hz, 30H, *C₅Me₅*), 5.61 (br d, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *o-Ph*), 6.70 (br t, J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, *p-Ph*), 6.92 (dd, J_{HH} = 7.6, 7.6 Hz, 2H, *m-Ph*), 9.74 ppm (br s, $w_{1/2}$ = 21 Hz, 1H, *PhCCH*). ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD , -60 $^\circ\text{C}$): δ -3.91 (br s, $w_{1/2}$ = 13 Hz, 2H, *RuH*), 1.55 (s, *C₅Me₅*), 2.04 (s, 30H, *C₅Me₅*), 5.60 (d, J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, *o-Ph*), 6.68 (t, J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, *p-Ph*), 6.92 (dd, J_{HH} = 7.4, 7.4 Hz, 2H, *m-Ph*), 9.84 ppm (br s, $w_{1/2}$ = 6 Hz, 1H, *PhCCH*). ^1H NMR (400 MHz, *thf-d₈*, 25 $^\circ\text{C}$): δ -4.06 (s, 2H, *RuH*), 1.60 (s, 15H, *C₅Me₅*), 2.05 (s, 30H, *C₅Me₅*), 5.62 (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o-Ph*), 6.68 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*), 6.90 (dd, J_{HH} = 7.2, 7.2 Hz, 2H, *m-Ph*), 8.68 (br s, $w_{1/2}$ = 13 Hz, 1H, *OH*), 9.78 ppm (s, 1H, *PhCCH*). IR (ATR, cm^{-1}): 3299 (ν_{OH}), 2955, 2901, 1588, 1479, 1375, 1340, 1124, 1082, 1024, 1082, 1024, 985, 858, 759, 699. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_4\text{O}_1\text{Ru}_3$: C 49.20, H 5.87; found: C 49.22, H 6.02.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOBF}_3)(\mu\text{-H})_2$ (**33**)

$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOH})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**32**) (20.4 mg, 22.0 μmol) and THF (10 mL) were placed in a Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was allowed to stir for 5 hours at 50 $^\circ\text{C}$. The color of the solution did not change. Then the solvent was removed under reduced pressure, the residue solid, containing **33** as a major product, was extracted with THF (5 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the green band containing **33** in the column was collected with THF as an eluent, drying under reduced pressure afforded **33** as a dark-green solid (17.5 mg, 19.3 μmol , 88%).

^1H NMR (400 MHz, *thf-d₈*, 25 $^\circ\text{C}$): δ -3.94 (s, 2H, *RuH*), 1.60 (s, 15H, *C₅Me₅*), 2.04 (s, 30H, *C₅Me₅*), 5.60 (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o-Ph*), 6.61 (t, J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*), 6.84 (dd, J_{HH} = 7.2, 7.2 Hz, 2H, *m-Ph*), 9.73 ppm (s, 1H, *PhCCH*). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$): δ = -4.03 (s, 2H, *RuH*), 1.57 (s, 15H, *C₅Me₅*), 2.01 (s, 30H, *C₅Me₅*), 5.55 (d, J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *o-Ph*), 6.66, (t, J_{HH} =

7.2 Hz, 1H, *p-Ph*), 6.88 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2, 7.2$ Hz, 2H, *m-Ph*), 9.60 ppm (s, 1H, PhCCH). ^{13}C NMR (100 MHz, thf- d_8 , 25 °C): δ 10.7 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 11.5 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 54.8 (s, PhCCH), 91.8 (s, C_5Me_5), 97.4 (s, C_5Me_5), 122.9 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz, *p-Ph*), 124.9 (d, $J_{\text{CH}} = 155$ Hz, *o-Ph*), 127.7 (dd, $J_{\text{CH}} = 157, 8.5$ Hz, *m-Ph*), 141.2 (s, *ipso-Ph*), 177.6 ppm (d, $J_{\text{CH}} = 192$ Hz, PhCCH). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 10.5 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 11.5 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 54.2 (s, PhCCH)*, 91.6 (s, C_5Me_5), 97.1 (s, C_5Me_5), 122.5 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz, *p-Ph*), 124.3 (d, $J_{\text{CH}} = 155$ Hz, *o-Ph*), 127.5 (dd, $J_{\text{CH}} = 155$ Hz, *m-Ph*), 140.3 (s, *ipso-Ph*), 177.5 ppm (d, $J_{\text{CH}} = 191$ Hz, PhCCH). * confirmed by gHMBC. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, thf- d_8 , 25 °C): $\delta = -2.1$ (s, BF_3), 64.2 ppm (br, BO). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = -2.7$ (s, BF_3), 66.8 ppm (br, BO). gHMBC (thf- d_8 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}} / 5.59-124.9, 6.61-122.9, 6.84-127.7, 9.74-177.6$ gHMBC (thf- d_8 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}} / 9.74-54.8$. gHMBC (CD_2Cl_2 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}} / 5.55-124.3, 6.88-127.5$. gHMBC (CD_2Cl_2 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}} / 5.55-122.5, 6.66-124.3, 6.88-140.3, 9.60-54.2$. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{53}\text{B}_2\text{F}_3\text{O}_1\text{Ru}_3$: C 50.28, H 5.89; found: C 50.27, H 5.95.

Reaction of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOH})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**32**) with Et_2NH

32 (49.3 mg, 53.1 μmol) and THF (12 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. Et_2NH (30 μL , 5.5 equiv) were added to the solution at 0 °C and stirred for 20 minutes at the temperature. Then the solvent was removed under reduced pressure and a dark green solid containing **31**- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ and **33** in a ratio of 93:7 was obtained.⁸ The residue was extracted with toluene (20 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first light green band containing **33** (1.4 mg) in the column was removed with the mixed solvent of THF and toluene in a ratio of 1:1, the second green band containing **31** was collected with THF as an eluent. Drying under reduced pressure afforded **31** as a dark-green solid (38.7 mg, 46.0 μmol , 87%).

Reaction of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOH})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**32**) with NaOH

32 (26.6 mg, 28.7 μmol) and THF (12 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. 0.1 M NaOH aq (1.6 mL, 5.5 equiv) were added to the solution at 0 °C and stirred for 20 minutes at the temperature.

⁸ In thf- d_8 at room temperature, **31**- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ was slowly converted to **33**. After 126 hours later, ^1H NMR spectrum showed that the ratio of **31**- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ and **33** was estimated at 72:28, and the Cp* signals derived from **31**- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ was shifted and the line width became narrow owing to the proceeding of the dissociation reaction of $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ from the complex. **31**- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ (after 15 min): ^1H NMR (400 MHz, thf- d_8 , 25 °C): δ 1.26 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, NCH_2CH_3), 1.84 (br s, $w_{1/2} = 14$ Hz, 15H, C_5Me_5), 2.29 (br s, $w_{1/2} = 22$ Hz, 30H, C_5Me_5), 2.99 (q, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, NCH_2CH_3), 5.43 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, *o-Ph*), 6.47 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, *p-Ph*), 6.74 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.6, 7.6$ Hz, 2H, *m-Ph*).

31- $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{BF}_4]$ (after 126 h): ^1H NMR (400 MHz, thf- d_8 , 25 °C): δ -3.41 (br s, $w_{1/2} = 54$ Hz, 2H, RuH), 1.28 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, NCH_2CH_3), 1.62 (s, 15H, C_5Me_5), 2.01 (s, 30H, C_5Me_5), 3.02 (q, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, NCH_2CH_3), 5.49 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *o-Ph*), 6.51 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, *p-Ph*), 6.74 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2, 7.2$ Hz, 2H, *m-Ph*), 9.58 (br s, $w_{1/2} = 18$ Hz, 1H, PhCCH).

Then the solvent was removed under reduced pressure and a dark green solid containing **31** and **33** in a ratio of 96:4 was obtained. The residue was extracted with toluene (20 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first light green band containing **33** (2.0 mg) in the column was removed with the mixed solvent of THF and toluene in a ratio of 1:1, the second green band containing **31** was collected with THF as an eluent. Drying under reduced pressure afforded **31** as a dark-green solid (16.8 mg, 20.0 μmol , 70%).

Decomposition of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}\{\mu_3\text{-BOBF}_3\}(\mu\text{-H})_2$ (33**) with Et_2NH at 80 °C**

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}\{\mu_3\text{-BOBF}_3\}(\mu\text{-H})_2$ (**33**) (15.9 mg, 17.5 μmol), THF (8 mL) and Et_2NH (250 μl , 2.42 mmol) were placed in a Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was heated at 80 °C for 24 hours with vigorous stirring and then the solvent was removed under reduced pressure. The ^1H NMR spectrum of the residual solid showed that **31** and **33** were formed in a ratio of 90:10.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}\{\mu_3\text{-BO}\}(\mu\text{-H})_2$ (31**) with CO gas**

31 (3.0 mg, 3.6 μmol) and C_6D_6 (0.4 mL) were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. After the solution was evacuated using a liquid N_2 bath, 1 atm of CO gas was transferred into the tube. The reaction was performed at ambient temperature for 1 day. ^1H NMR spectrum showed that **31** remained unchanged.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-PhCCH}\}\{\mu_3\text{-BH}\}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})$ (35**)**

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}\{\mu\text{-BH}\}(\mu\text{-H})$ (**8**) (33.0 mg, 40.1 μmol) and toluene (4 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was evacuated using a liquid N_2 bath, 1 atm of CO gas was transferred into the tube. The reaction was performed at ambient temperature for 21 hours. Then the color of the solution turned from yellowish brown to orange. Drying under reduced pressure afforded $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-PhCCH}\}\{\mu_3\text{-BH}\}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})$ (**35**) as an orange solid (33.9 mg, 39.8 μmol , 99%).

^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): $\delta = -13.35$ (s, RuH), 1.60 (s, 15H, C_5Me_5), 1.76 (s, 15H, C_5Me_5), 1.80 (s, 15H, C_5Me_5), 6.85 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2, 1.2$ Hz, 2H, *o-Ph*), 6.90 (tt, $J_{\text{HH}} = 7.2, 1.2$ Hz, 1H, *p-Ph*), 7.03 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *m-Ph*), 7.94 ppm (s, 1H, PhCCH). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): $\delta = 10.5$ (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, C_5Me_5), 10.8 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, C_5Me_5), 11.8 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, C_5Me_5), 95.1 (s, C_5Me_5), 96.5 (s, C_5Me_5), 97.2 (s, C_5Me_5), 124.1 (dt, $J_{\text{CH}} = 158, 8$ Hz, *m-Ph*), 127.2 (dd, $J_{\text{CH}} = 156, 8$ Hz, *o-Ph*), 129.2 (dt, $J_{\text{CH}} = 157, 8$ Hz, *p-Ph*), 151.7 (s, PhCCH), 157.5 (s, *ipso-Ph*), 162.0 (d, $J_{\text{CH}} = 151$ Hz, PhCCH), 239.8 ppm (s, $\mu\text{-CO}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 121.1$ ppm

(br, μ_3 -BH). gHMQC (thf- d_8 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ / 6.90-129.2, 7.94, 162. gHMBC (thf- d_8 , 25 °C) $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ / 6.90-124.1, 7.03-127.2, 7.94-151.7. Anal. calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{BORu}_3$: C, 54.99; H, 6.27; found C, 55.03; H, 6.22. IR (KBr, cm^{-1}): 3049, 2978, 2951, 2897, 2850, 2715, 2493, 2424 (ν_{BH}), 1742 (ν_{CO}), 1664, 1639, 1591, 1486, 1373, 1286, 1173, 1070, 1027, 980, 876, 792, 752, 701, 633, 603, 563, 541, 463, 424. Anal. calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{B}_1\text{O}_4\text{Ru}_3$: C 48.23, H 5.76; found: C 48.32, H 5.95.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (8**) with H_2O (50 °C, closed system)**

8 (38.5 mg, 46.7 μmol), THF (10 mL) and H_2O (1 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve, and the solution was heated at 50 °C for 24 hours with vigorous stirring. The color of the solution turned from brown to orange-brown. The solvent was then removed under reduced pressure, and the residual solid, containing **8**, $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu\text{-BO})(\mu\text{-H})_2$ (**31**), and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^3\text{-B(OH)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**36**) in a ratio of 49:1:50, was extracted with toluene (2 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first brown band containing **8** in the column with toluene as an eluent was collected, the second orange band containing **36** and the third green band containing **31** were respectively collected with THF as an eluent. Drying under reduced pressure afforded **8** as a brown solid (12.5 mg, 15.1 μmol , 32%), **36** as an orange solid (16.1 mg, 19.1 μmol , 41%), and **31** as a green solid (4.4 mg, 5.2 μmol , 11%), respectively.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (8**) with H_2O (80 °C, open system)**

8 (25.5 mg, 31.0 μmol), THF (10 mL) and H_2O (1 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube equipped with a reflux condenser connected to an argon line and sealed with a paraffin bubbler, and the solution was heated at 80 °C for 24 hours with vigorous stirring. The color of the solution turned from brown to yellowish brown. The solvent was then removed under reduced pressure, and the residual solid, containing **8**, $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu\text{-BO})(\mu\text{-H})_2$ (**31**) and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^3\text{-B(OH)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**36**) in a ratio of 47:4:49, was extracted with toluene (2 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first brown band containing **8** in the column with toluene as an eluent was collected, the second orange band containing **36** and the third green band containing **31** were respectively collected with THF as an eluent. Drying under reduced pressure afforded **8** as a brown solid (8.9 mg, 11 μmol , 35%), **36** as an orange solid (7.3 mg, 8.7 μmol , 28%) and **31** as a green solid (2.2 mg, 2.6 μmol , 8.4%), respectively.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3-\eta^3\text{-B(OH)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (36**)**

8 (26.8 mg, 32.5 μmol), THF (10 mL) and H_2O (1 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube

equipped with a J-Young valve, and the solution was heated at 80 °C for 24 hours with vigorous stirring. The color of the solution turned from brown to orange. The solvent was then removed under reduced pressure, and the residual solid, containing $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(OH)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**36**) as a major product, was extracted with toluene (2 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the orange band containing **36** and the green band containing **31** in the column with THF as an eluent were respectively collected, drying under reduced pressure afforded **36** as an orange solid (18.5 mg, 22.0 μmol , 68%) and **31** as a green solid (1.2 mg, 1.4 μmol , 4%), respectively.

^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): δ = -23.44 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, RuH), -19.71 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, RuH), -18.77 (dd, $J_{\text{HH}} = 4.4, 4.4$ Hz, 1H, RuH), 1.59 (s, 15H, C_5Me_5), 1.73 (s, 15H, C_5Me_5), 1.87 (s, 15H, C_5Me_5), 3.40 (s, 1H, -OH), 6.96 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, *p-Ph*), 7.09 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2, 7.2$ Hz, 2H, *m-Ph*), 7.17 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *o-Ph*), 7.24 ppm (s, 1H, PhCCH). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 °C): δ = 11.3 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, Cp*-Me), 11.5 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, Cp*-Me), 11.5 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, Cp*-Me), 90.8 (s, Cp*-ring), 91.6 (s, Cp*-ring), 91.9 (s, Cp*-ring), 124.5 (d, $J_{\text{CH}} = 158$ Hz, *p-Ph*), 126.9 (d, $J_{\text{CH}} = 156$ Hz, *m-Ph*), 129.6 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, *o-Ph*), 138.1 (d, $J_{\text{CH}} = 157$ Hz, PhCCH), 145.2 (s, *ipso-Ph*), 152.3 ppm (s, PhCCH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 57.6 ppm (br, BOH). gHMQC ($\text{thf-}d_8$, 25 °C) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ / 6.96-124.5, 7.09-126.9, 7.17-129.6, 7.24-138.1. gHMBC ($\text{thf-}d_8$, 25 °C) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ / 7.17-145.3, 7.24-152.3. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{B}_1\text{O}_1\text{Ru}_3$: C, 54.21; H, 6.58. Found: C, 53.88; H, 6.37. IR (benzene, cm^{-1}): 3621 (ν_{OH}), 2952, 2914, 2898, 2877, 2714, 1937, 1672, 1593, 1441, 1374, 1265, 1236, 1070.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^3\text{-B(H)C(H)C(Ph)}\}(\mu\text{-H})_3$ (**9**) with H_2O

9 (24.9 mg, 30.2 μmol), THF (2mL) and H_2O (0.5 mL) were placed in a Schlenk tube equipped with J-YOUNG valve. The solution was heated at 80 °C for 48 hours with vigorous stirring. The solvent was then removed under reduced pressure. The residual orange solid was analyzed by means of ^1H NMR spectroscopy, and the ^1H NMR spectrum showed that all of **9** remained unchanged.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})$ (**8**) with MeOH at 80 °C

8 (16.6 mg, 20.1 μmol) and THF (3.0 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. The solution was evenly divided into six NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. After the solvents were removed under reduced pressure, 0.5 mL of mixed solvent of THF and MeOH in a ratio of 5:1 was added to the each tube. The solutions were heated at 80 °C for 1, 3, 6, 12, 24 and 48 hours respectively. Drying under reduced pressure, residual solids were dissolved in C_6D_6 (0.4 mL) respectively, and analyzed by means of ^1H NMR spectroscopy. The results were summarized in Figure 5-4-4. It clearly showed that $(\text{Cp}^*\text{Ru})\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\perp)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOMe})(\mu\text{-H})$ (**37**) was produced finally via the formation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})\{\mu_3\text{-}\eta^2(\//)\text{-PhCCH}\}(\mu_3\text{-BOMe})(\mu\text{-H})_3$ (**34**) as an

intermediate. **34** and **37** were previously characterized by Okamura.⁹

Preparation of (Cp*Ru)₃(μ₃-BO)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38**)

(Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**) (992.7 mg, 1.372 mmol), THF (30 mL), H₂O (480 μl, 26.7 mmol, 19 equiv) and Et₂NH (780 μl, 8.19 mmol, 6 equiv) were placed in an 100 mL Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was stirred for 7 days at ambient temperature. The color of the solution turned from dark orange to dark brown. Then the solvent was removed under reduced pressure. The ¹H NMR spectrum of the residual solid showed that **38** and (Cp*Ru)₃(μ₃-H)₂(μ-H)₃ (**3**) was formed in a ratio of 87:13, and **4** was consumed completely. Toluene (50 mL) and 1,3-cyclohexadiene (1.2 mL, 13 mmol) were added to the mixture, and stirred for 9 hours at ambient temperature. Drying under the reduced pressure afforded a black-purple solid containing **38** and (Cp*Ru)₃(μ₃-η²:η²:η²:-C₆H₆)(μ-H)₃ (**39**) in a ratio of 79:21 as major products.¹⁰ The mixture was extracted with toluene and filtered through a short column packed with Celite to remove B(OH)₃. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was extracted with acetonitrile at 0 °C, and filtered through a short column packed with Celite again to remove **39**. Drying under reduced pressure, the residue was purified by the recrystallization from toluene (4 mL) solution stored at -30 °C. A 432.4 mg amount of **38** was obtained as black crystals (584.5 μmol, 43%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ -1.70 (br s, w_{1/2} = 61 Hz, 4H, RuH), 2.04 ppm (s, 45H, C₅Me₅).

¹H NMR (400 MHz, thf-d₈, 25 °C): δ -1.98 (br s, w_{1/2} = 30 Hz, 4H, RuH), 2.01 ppm (s, 45H, C₅Me₅).

¹H NMR (400 MHz, thf-d₈:toluene-d₈ = 4:1, -110 °C): δ -24.02 (br s, w_{1/2} = 36 Hz, 1H, RuH), 1.99 (s, 45H, C₅Me₅), 6.69 ppm (br s, w_{1/2} = 18 Hz, 3H, RuH). ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 12.5 (q, J_{CH} = 126 Hz, C₅Me₅), 89.7 ppm (s, C₅Me₅). ¹¹B{¹H} NMR (128.7 MHz, thf-d₈, 25 °C): δ = 33.3 ppm (br s, BO). Anal. calcd for C₃₀H₄₉BORu₃: C 48.71, H 6.68; found: C 48.78, H 6.90. IR (ATR, cm⁻¹): 3579, 3313, 2979, 2955, 2897, 1716, 1663 (ν_{10B-16O}), 1638 (ν_{11B-16O}), 1609, 1451, 1422, 1370, 1151, 1072, 1027, 616.

Preparation of (Cp*Ru)₃(μ₃-BO)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38**-¹⁸O)

(Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**) (580.4 mg, 802.0 μmol), THF (30 mL), H₂¹⁸O (90 μl, 4.5 mmol, 6 equiv) and Et₂NH (460 μl, 4.45 mmol, 6 equiv) were placed in an 100 mL Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was stirred for 7 days at ambient temperature. The color of the solution turned from dark orange to dark brown. Then the solvent was removed under reduced pressure. The ¹H NMR spectrum of the residual solid showed that **4**, **38**-¹⁸O and

⁹ R. Okamura, *Doctor Thesis*, Tokyo Institute of Technology (2002).

¹⁰ Synthesis of **31**: A. Inagaki, Y. Takaya, T. Takemori, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 625-626.

(Cp*Ru)₃(μ₃-H)₂(μ-H)₃ (**3**) was formed in a ratio of 6:82:12. Toluene (50 mL) and 1,3-cyclohexadiene (1.2 mL, 13 mmol) were added to the mixture, and stirred for 9 hours at ambient temperature. Drying under the reduced pressure afforded a black-purple solid containing **4**, **38-¹⁸O** and **3** in a ratio of 8:73:19. It was extracted with toluene and filtered through a short column packed with Celite to remove B(OH)₃. The solvent was reduced under reduced pressure, the residue was extracted with acetonitrile at 0 °C, and filtered through a short column packed with Celite again to remove (Cp*Ru)₃(μ₃-η²:η²:η²-C₆H₆)(μ-H)₃ (**39**). Drying under reduced pressure, the residue was purified by the recrystallization from toluene (4 mL) solution stored at -30 °C. A 313.4 mg amount of (Cp*Ru)₃(μ₃-B¹⁸O)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38-¹⁸O**) was obtained as black crystals (422.5 μmol, 53%).

IR (ATR, cm⁻¹): 3283, 2978, 2954, 2896, 1898, 1682, 1666, 1629 (ν_{B-18O}), 1452, 1422, 1370, 1152, 1072, 1026, 780, 615.

Optimization of the reaction condition for the formation of (Cp*Ru)₃(μ₃-BO)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38**)

A THF solution of (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**) (13.8 μmol/mL) was prepared and experiments shown below were performed.

[1] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, and H₂O (20 μl, 1.1 mmol) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at ambient temperature for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4**, **38** and (Cp*Ru)₃(μ₃-H)₂(μ-H)₃ (**3**) in a ratio of 80:10:10.

[2] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, and H₂O (20 μl, 1.1 mmol) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at 40 °C for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4**, **38** and **3** in a ratio of 58:29:13.

[3] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, and H₂O (20 μl, 1.1 mmol) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at 50 °C for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4**, **38** and **3** in a ratio of 37:31:32.

[4] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, and H₂O (20 μl, 1.1 mmol) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at 80 °C for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4** and **3** in a ratio of 1:99.

[5] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, H₂O (20 μl, 1.1 mmol), EtNH₂ (3.2 μL, 38 μmol, 6 equiv) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at ambient temperature for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4**, **38** and **3** in a ratio of 3:73:24.

[6] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, H_2O (20 μl , 1.1 mmol), Et_2NH (3.9 μL , 38 μmol , 6 equiv) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at ambient temperature for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4**, **38** and **3** in a ratio of 3:86:11.

[7] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, H_2O (20 μl , 1.1 mmol), Et_3N (5.3 μL , 38 μmol , 6 equiv) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at ambient temperature for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4**, **38** and **3** in a ratio of 67:28:5.

[8] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, H_2O (20 μl , 1.1 mmol), $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (5.3 μL , 38 μmol , 6 equiv) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at ambient temperature for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4**, **38** and **3** in a ratio of 45:50:5.

[9] A 0.5 mL amount of the solution containing 6.9 μmol of **4**, H_2O (20 μl , 1.1 mmol), $n\text{BuNH}_2$ (6.4 μL , 38 μmol , 6 equiv) were placed in NMR tubes equipped with a J-YOUNG valve. Then the reaction was performed at ambient temperature for 48 hours. Drying under the reduced pressure afforded a dark brown solid containing **4**, **38** and **3** in a ratio of 18:73:9.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) with H_2O at 80 °C

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ (**4**) (217.5mg, 300.5 μmol), THF (5.0 mL) and H_2O (0.20 mL, 11 mmol) were placed in a Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was stirred for 36 hours at 80 °C. The solvent was removed under reduced pressure, the residual black-brown solid was analyzed by means of ^1H NMR spectroscopy. It showed that **4**, $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**38**) and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**) were formed in a ratio of 11:22:67. Then, THF (5.0 mL) and H_2O (0.20 mL, 11 mmol) were added again to the Schlenk tube, and the solution was stirred for 36 hours at 80 °C. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual dark brown solid was analyzed by ^1H NMR and IR (ATR) spectroscopies. They showed that **3** and $\text{B}(\text{OH})_3$ was formed selectively.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**38**) with H_2O at 80 °C

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**38**), THF (0.5 mL) and H_2O (20 μL , 1.1 mmol) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was heated at 80 °C for 48 hours. Drying under reduced pressure afforded dark brown solid containing $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (**3**) as a major product.

Reaction of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BOMe})(\mu\text{-H})_3$ (**6**) with MeOH at 80 °C

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BOMe})(\mu\text{-H})_3$ (**6**) (8.4 mg, 11.1 μmol), C_6D_6 (0.45 mL) and MeOH (8 μL , 179 μmol)

were placed in an NMR tube equipped with J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. The solution was heated at 80 °C for 72 hours. The color of the solution turned from dark orange to dark brown. The ¹H NMR spectrum showed that 94% of **6** was consumed, and (Cp*Ru)₃(H_{0.70}D_{0.30})₅ (**3-d**) and B(OMe)₃ were produced. The yields of them were estimated at 77 and 82%, respectively by comparing the intensities of signals derived from them with that of the internal standard. The formation of B(OMe)₃ was also supported by measurement of the ¹¹B NMR spectroscopy.

Reaction of (Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**) with H₂O in the presence of NaOH

(Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**) (18.4 mg, 25.4 μmol), THF (14 mL) and 0.1 M NaOH aq (1.4 mL, 6 equiv) were placed in an Schlenk tube equipped with a J-YOUNG valve. The solution was allowed to stir for 2 days at ambient temperature. The color of the solution did not change. The solvent was reduced under reduced pressure. Then the residual dark brown solid was extracted with toluene (10mL) and filtered through a short column packed with Celite. Drying under reduced pressure afforded a dark black solid containing **4**, (Cp*Ru)₃(μ₃-BO)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38**), (Cp*Ru)₃(μ₃-H)₂(μ-H)₃ (**3**) and (Cp*Ru)₃(μ₃-H)(μ-H)₃ (**40**) (δ 20.8 ppm) in a ratio of 95:5:1:2.

H/D exchange reaction of (Cp*Ru)₃(μ₃-BO)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38**) in deuterated solvents

[1, in C₆D₆] 38 (2.8 mg, 3.8 μmol) and C₆D₆ (0.4 mL) were placed in an NMR sample tube equipped with a J-YOUNG valve. The reaction was periodically monitored by means of ¹H NMR spectroscopy for 6 days. The ¹H NMR spectrum showed that all of **38** remained unchanged.

[2, in CD₃OD] 38 (8.7 mg, 12 μmol) and CD₃OD (0.4 mL) were placed in an NMR sample tube equipped with a J-YOUNG valve. The reaction was periodically monitored by means of ¹H NMR spectroscopy for 6 days. The ¹H NMR spectrum showed that the H/D exchange reaction between hydrides of **38** and CD₃OD was slowly proceeded and (Cp*Ru)₃(H_{0.92}D_{0.8})₄ (**38-d**) was formed.

Measurement of ¹¹B NMR spectrum for **4** in the presence of Et₂NH

(Cp*Ru)₃(μ₃-BH)(μ-H)₃ (**4**) (9.5 mg, 13 μmol), C₆D₆ (0.4 mL) and Et₂NH (0.10 mL, 0.97 mmol, 74 equiv) were placed in an NMR sample tube equipped with a J-YOUNG valve. ¹¹B NMR spectrum of the solution showed one broad singlet signal stemmed from the presence of a μ₃-BH ligand of **4** at δ 131.0 ppm, which was similar value to **4** in C₆D₆ (δ 131.3 ppm) without Et₂NH reported by Okamura.⁵

Preparation of (Cp*Ru)₃(μ-BO)(CO)₃(μ-H)₂ (**41**)

(Cp*Ru)₃(μ₃-BO)(μ-H)₃(μ₃-H) (**38**) (55.4 mg, 74.9 μmol) and toluene (3.0 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was evacuated using a liquid N₂ bath, 1 atm of CO gas was

transferred into the tube at 0 °C. The color of the solution immediately turned from dark brown to dark purple. The solution was allowed to stir for 10 minute at 0 °C and then the solvent was removed under reduced pressure at 0 °C. The residual purple solid was dissolved in acetone (2.0 mL) at 0 °C and stored at -30 °C for several days. Removal of the solvent by using a syringe gave **41** as a purple solid (18.8 mg, 22.5 μ mol, 23%). A black single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the pentane/CH₂Cl₂ solution (100:1) of **41** at -30 °C.

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, 25 °C): δ -17.03 (s, 2H, RuH), 1.91 (s, 15H, C₅Me₅), 1.96 ppm (s, 30H, C₅Me₅). ¹H NMR (400 MHz, toluene-*d*₈, 0 °C): δ -16.93 (s, 2H, RuH), 1.74 (s, 15H, C₅Me₅), 1.88 ppm (s, 30H, C₅Me₅). ¹³C NMR (100 MHz, toluene-*d*₈, 0 °C): δ 11.0₀ (q, *J*_{CH} = 127 Hz, C₅Me₅), 11.0₃ (q, *J*_{CH} = 127 Hz, C₅Me₅), 95.6 (C₅Me₅), 98.1 (C₅Me₅), 206.4 (CO), 209.0 ppm (CO). ¹¹B {¹H} NMR (128.7 MHz, CD₃OD, 25 °C): 19.0 ppm (br s, μ -BO). IR (ATR, cm⁻¹): 2965, 2910, 1939 (ν _{CO}), 1910 (ν _{CO}), 1889 (ν _{CO}), 1789, 1746, 1716, 1690 (ν _{10BO}), 1665, 1640 (ν _{11BO}), 1455, 1423, 1374, 1151, 1073, 1151, 1073, 1025, 951, 799, 685, 618.

Reaction of (Cp*Ru)₃(μ ₃-BO)(μ -H)₃(μ ₃-H) (**38**) with CO

38 (3.0 mg, 4.1 μ mol) and CD₃OD (0.45 mL) were placed in an NMR sample tube equipped with a J-YOUNG valve together with 2,2,4,4-tetramethylpentane as an internal standard. After the solution was evacuated using a dry ice/MeOH bath, 1 atm of CO gas was transferred into the tube. The color of the solution immediately turned from dark brown to dark purple. 20 minutes later, the quantitative formation of (Cp*Ru)₃(μ -BO)(CO)₃(μ -H)₂ (**41**) was observed in the ¹H NMR spectroscopy.¹¹

Decomposition of (Cp*Ru)₃(μ -BO)(CO)₃(μ -H)₂ (**41**) in the solid state at 25 °C

(Cp*Ru)₃(μ ₃-BO)(μ -H)₃(μ ₃-H) (**38**) (3.0 mg, 4.1 μ mol) and CD₃OD (0.45 mL) were placed in an NMR sample tube equipped with a J-YOUNG valve. After the solution was evacuated using an ice bath, 1 atm of CO gas was transferred into the tube. The color of the solution immediately turned from dark brown to dark purple. The formation of **41** was observed in the ¹H NMR spectroscopy. After the removal of the solvent under reduced pressure, the dark purple solid was kept at 25 °C under reduced pressure for 20 minutes. Then CD₃OD (0.4 mL) was added to the tube, and the measurement of the ¹H NMR spectroscopy was performed. It showed that although the major product was **41**, small amount of unidentified complexes were formed. After the solvent was removed again under the reduced pressure, the residual dark purple solid was kept for 7 hours under the atmospheric pressure of Ar gas at 25 °C. The color of the solid gradually turned from dark purple to dark brown. ¹H NMR spectrum of the dark brown solid measured in CD₃OD (0.4 mL) showed that most parts of **41** were decomposed and an unidentified black precipitate was formed in the

¹¹ Several hours later, the color of the solution changed to brown and unidentified precipitates were formed. 2 days later, brownish orange precipitates sank to the bottom of the tube.

bottom of the tube.

Thermal stability of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-BO})(\text{CO})_3(\mu\text{-H})_2$ (**41**)

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**38**) (7.7 mg, 10 μmol) and toluene- d_8 (0.45 mL) were placed in an NMR tube equipped with a J-YOUNG valve. After the solution was evacuated using a dry ice / MeOH bath, 1 atm of CO gas was transferred into the tube at 0 °C. The tube was kept at 0 °C for 3 minutes. Then the color of the solution immediately turned from dark brown to dark purple. The product was analyzed by means of VT- ^1H NMR spectroscopy at 0 °C, and it showed that **41** was formed almost selectively. The tube was kept at 0 °C for 3 hours. Then the solution was evacuated using a dry ice / MeOH bath, and 1 atm of Ar gas was transferred into the tube at 0 °C, subsequently. The tube was kept at 0 °C for 50 minutes again. ^1H NMR spectrum showed that **41** remained unchanged when the solution was kept at 0 °C. Next, the solution was heated at 31 °C using an oil bath for 1 hour. Then the color of the solution immediately changed from dark purple to yellowish brown to form an unidentified product. The signals derived from the new complex are shown below. ^1H NMR spectrum data for the unidentified complex¹² observed after the thermolysis of **41** at 31 °C.

Preparation of single crystals of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-BO-B(OH)}_3)(\text{CO})_3(\mu\text{-H})_2$ (**41-B(OH)}_3**)

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BO})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (**41**) (6.6 mg, 8.9 μmol) and toluene (0.2 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was evacuated using a dry ice/MeOH bath, 1 atm of CO gas was transferred into the tube at 0 °C. The color of the solution immediately turned from dark brown to dark purple. The solution was allowed to stir for 1 minute at 0 °C and then stored at -30 °C for several days. Dark purple crystals were formed. Then the solution was removed by using a syringe. Single crystal X-ray structure analysis and measurement of IR spectroscopy toward the crystals were performed.

IR spectrum for **41-B(OH)}_3** (ATR, cm^{-1}): 3359 (νOH), 2979, 2911, 1952 (νCO), 1919 (νCO), 1900 (νCO), 1614 ($\nu\text{BO-BO}_3\text{H}_3$), 1569 ($\nu\text{BO-BO}_3\text{H}_3$), 1469, 1373, 1127, 1023, 849, 784, 741, 697, 672, 619.

Appendix

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CC}^n\text{Pr})(\mu_3\text{-O})$ (**12b**)

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{C}^n\text{PrCCH})\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11b**) (19.5 mg, 24.6 μmol) and THF (20 mL) were placed in a quartz tube equipped with a three-way valve. Irradiation of the solution at 25 °C was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-pass filter transmitting 313 nm light for 7 days with vigorous stirring. The color of the solution remained unchanged. After the solution was

¹² ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , 25 °C): δ -17.64 (s, 1H, RuH), 1.59 (s, 30H, C_5Me_5), 1.88 ppm (s, 15H, C_5Me_5), δ 2.82 (br s, 1H??); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (128.7 MHz, toluene- d_8 , 25 °C): Silent.

removed under reduced pressure, the residual solid containing **11b** and $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CC}^n\text{Pr})(\mu_3\text{-O})$ (**12b**) in a ratio of 38:62 was extracted with toluene and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first brownish yellow band containing **11b** was removed with the mixed solvent of toluene and THF (100:1) as an eluent, the second brown band containing **12b** in the column was collected with THF as an eluent. After drying under reduced pressure, **12b** was obtained as a brown solid (6.7 mg, 8.5 μmol , 35%). A brown single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the pentane solution of **12b** placed at ambient temperature.

^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$): δ = 1.30 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.48-1.92 (br s, 45H, C_5Me_5), 2.08 (tq, $J_{\text{HH}} = 7.2, 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.21 ppm (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , -20 $^\circ\text{C}$): δ = 1.44 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.68 (s, 30H, C_5Me_5), 2.07 (s, 15H, C_5Me_5), 2.17 (tq, $J_{\text{HH}} = 7.2, 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.19 ppm (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$): δ = 9.4-13.4 (br q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 14.2 (q, $J_{\text{CH}} = 125$ Hz, $-\text{CH}_3$), 26.8 (t, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.6 (t, $J_{\text{CH}} = 128$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 88.5 (br s, C_5Me_5), 91.2 (br s, C_5Me_5), 125.0 (s, RuCC), 208.3 ppm (s, RuCC). gHMQC ($\text{thf-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ / 2.08-26.8, 3.21-34.6. gHMBC ($\text{thf-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ / 3.21-125.0. Anal. calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{ORu}_3$: C, 53.08; H, 6.62; found: C, 53.31; H, 6.84.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CC}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-O})$ (**12c**)

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-}^t\text{BuCCH}\}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})$ (**11c**) (21.1 mg, 26.1 μmol) and THF (20 ml) were placed in a quartz tube equipped with a three-way valve. Irradiation of the solution at 25 $^\circ\text{C}$ was performed with a high-pressure mercury lamp equipped with a band-pass filter transmitting 313 nm light for 7 days with vigorous stirring. The color of the solution remained unchanged. After the solution was removed under reduced pressure, the residual solid containing **11c** and **12c** in a ratio of 41:59 was extracted with toluene and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097). After the first brownish yellow band containing **11c** was removed with the mixed solvent of toluene and THF (100:1) as an eluent, the second brown band containing **12c** in the column was collected with the mixed solvent of toluene and THF (100:1) as an eluent. After drying under reduced pressure, **12c** was obtained as a brown solid (11.2 mg, 13.9 μmol , 53%). A brown single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow evaporation of the pentane solution of **12c** placed at ambient temperature.

^1H NMR (400 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$): δ = 1.67 (s, $-\text{CH}_3$), 1.73 ppm (s, 45H, C_5Me_5). ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , -90 $^\circ\text{C}$): δ = 1.71 (s, 30H, C_5Me_5), 1.89 ppm (s, 15H, C_5Me_5), ^1H NMR signals derived from ^tBu group were not observed clearly at -90 $^\circ\text{C}$. ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{thf-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$): δ = 12.5 (q, $J_{\text{CH}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 35.2 (q, $J_{\text{CH}} = 124$ Hz, $-\text{CMe}_3$), 38.4 (s, $-\text{CMe}_3$), 89.8 (s, C_5Me_5), 138.4 (s, RuCC), 221.1 ppm (s, RuCC). gHMQC ($\text{thf-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$) $\delta_{\text{H}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ / 1.67-35.2, 1.73-12.5.

gHMBC (thf- d_8 , 25 °C): $\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ / 1.67-38.4, 1.67-138.4, 1.67-221.1, 1.71-89.8. Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{ORu}_3$: C, 53.64; H, 6.75; found: C, 53.63; H, 6.90.

CV measurement

Cyclic voltammograms were recorded using BAS CV-50W. Measurements were carried out in an electrochemical three-electrode cell. 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 0.01 M solution of AgNO_3 in acetonitrile. The concentration of each sample was prepared about 1.0 mM. The data obtained as relative to a reference electrode (Ag/Ag^+) were converted to the potential relative to the redox potential of ferrocene, which was measured under the same conditions at the same time. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) (Wako) was recrystallized from THF, dried under vacuum, and stored under an argon atmosphere.

X-ray diffraction studies

Crystals suitable for X-ray analyses were obtained from the preparations described above and mounted on nylon Cryoloops with Paratone-N (Hampton Research Corp.). The X-ray diffraction experiments were carried out using a Rigaku R-AXIS RAPID imaging plate diffractometer with a graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation source ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Cell refinement and data reduction were carried out using the PROCESS-AUTO program.¹³ The intensity data were corrected for Lorentz-polarization effects and empirical or numerical absorption. The structures were determined by direct method or Patterson method using the SHELX-97 program.¹⁴ All non-hydrogen atoms were found by a difference Fourier synthesis. The refinement was carried out by the least-squares methods based on F^2 with all measured reflection data. Details of crystal data and results of analyses are listed in Table S5.

Variable-Temperature NMR Spectra and Dynamic NMR Simulations

Variable-temperature NMR studies were performed in NMR sample tubes equipped with J-YOUNG valve in toluene- d_8 for **12a**, **12b**, and **12c** using a Varian INOVA 400 Fourier transform spectrometer with tetramethylsilane as an internal standard. NMR simulations for Cp^* of **12a**, **12b**, and **12c** were performed using gNMR v4.1.0 (©1995-1999 Ivory Soft). Final simulated line shapes were obtained

¹³ PROCESS-AUTO: *Automatic Data Acquisition and Processing Package for Imaging Plate Diffractometer*; Rigaku Corporation: Tokyo, Japan, 1998.

¹⁴ G. M. Sheldrick, *SHELX-97: Program for Crystal Structure Determination*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

via an iterative parameter search upon the exchange constant k . The rate constant k that accurately modeled the experimental spectra at each temperature are also given in Figure A5, A6, and A7. The activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger were determined from the plot of $\ln(k/T)$ versus $1/T$. Estimated standard deviation (σ) in the slope and y-intercept of the Eyring plot determined the error in ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger , respectively.

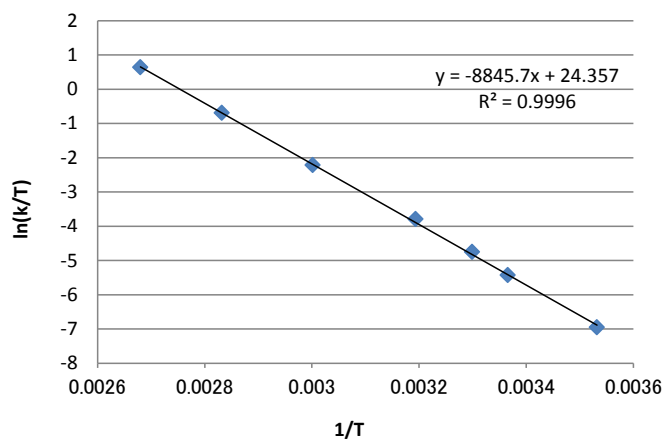


Figure S1. Eyring Plots for the site-exchange processes of the Cp* signals of **12a**.
(12a): $\Delta H^\ddagger = 73.5 \pm 0.7$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 5.0 \pm 2.2$ J/mol K, $\Delta G^\ddagger = 72.0$ kJ/mol (298.15 K))

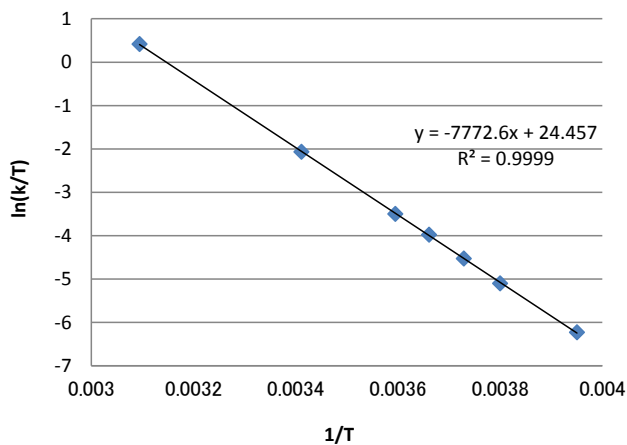


Figure S2. Eyring Plots for the site-exchange processes of the Cp* signals of **12b**.
(12b): $\Delta H^\ddagger = 64.6 \pm 0.2$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 5.8 \pm 0.8$ J/mol K, $\Delta G^\ddagger = 62.9$ kJ/mol (298.15 K))

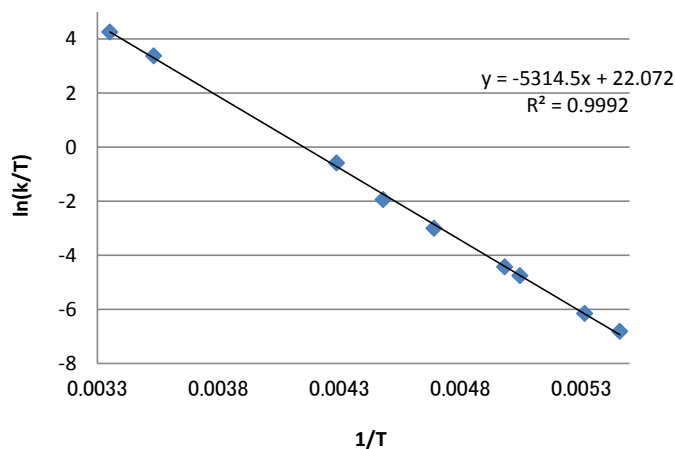


Figure S3. Eyring Plots for the site-exchange processes of the Cp* signals of **12c**.
 (**12c**: $\Delta H^\ddagger = 44.2 \pm 0.5$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -14.0 \pm 2.2$ J/mol K, $\Delta G^\ddagger = 48.4$ kJ/mol (298.15 K))

Computational detail

Density functional theory calculations were carried out at the B3PW91 level²³ in conjunction with the Stuttgart/Dresden ECP¹⁵ and associated with triple- ζ SDD basis sets for Ru. For H, B, C, N and O, 6-31G(d) basis sets were employed. All calculations were performed by utilizing the Gaussian09 program.¹⁶ Molecular structures were drawn by using the GaussView version 5.0.9. program.¹⁷ Frequency calculation at the same level of theory as geometry optimization was performed on optimized structures to ensure that the minimum exhibits only positive frequency.

¹⁵ D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.

¹⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitano, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2009.

¹⁷ R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, 2009.

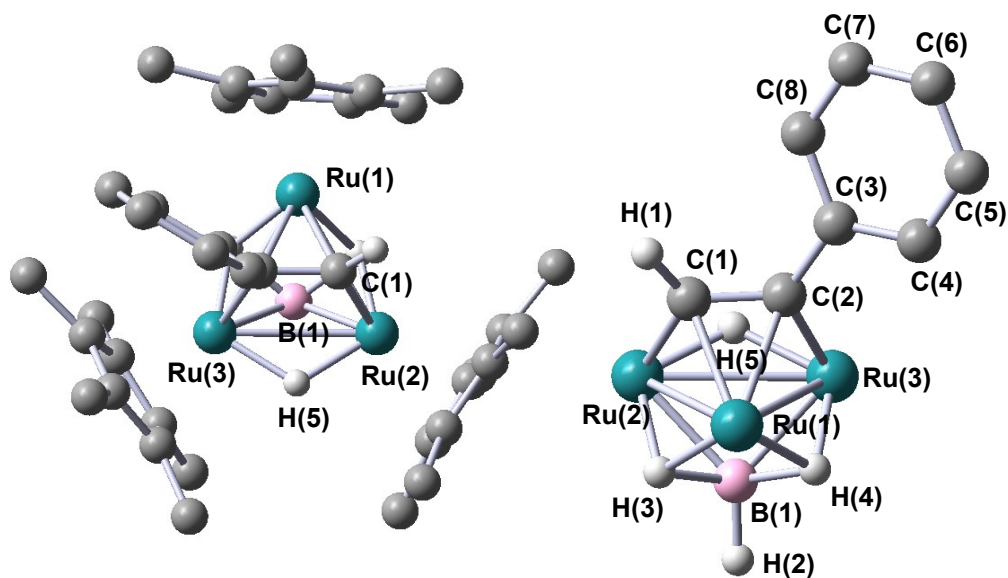


Figure S4. DFT-optimized structure of **5** (**5'**) and the central part of **5'** (B3PW91 level / C, B, H: 6-31G(d), Ru: SDD). Hydrogen atoms on the Cp* ligands are omitted for clarity.

Table S1. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **5'**

Ru(1)–Ru(2)	2.82719	Ru(2)–Ru(3)	2.86519	Ru(3)–Ru(1)	2.84062
Ru(1)–B(1)	2.39021	Ru(2)–B(1)	2.10795	Ru(3)–B(1)	2.09516
Ru(1)–C(1)	2.14642	Ru(2)–C(1)	2.02786	Ru(1)–C(2)	2.19884
Ru(3)–C(2)	2.07987	C(1)–C(2)	1.40459	C(2)–C(3)	1.47832
Ru(1)–H(3)	1.85478	Ru(2)–H(3)	1.76746	B(1)–H(3)	1.48090
Ru(1)–H(4)	1.80652	Ru(3)–H(4)	1.78638	B(1)–H(4)	1.55255
Ru(2)–H(5)	1.74182	Ru(3)–H(5)	1.75316	B(1)–H(2)	1.20405
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.866	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.403	Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	60.731
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	77.602	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	85.950	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	78.285
C(1)–C(2)–C(3)	122.686				

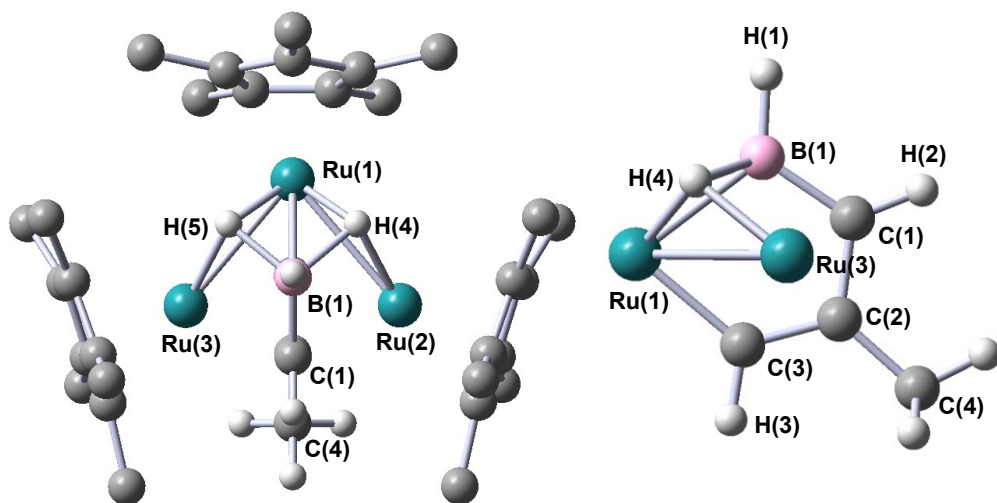


Figure S5. DFT-optimized structure of **22** (**22'**) and the central part of **22'** (B3PW91 level / C, B, H: 6-31G(d), Ru: SDD). Hydrogen atoms on the Cp* ligands are omitted for clarity.

Table S2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **22'**

Ru(1)–Ru(2)	2.88445	Ru(1)–Ru(3)	2.88457	Ru(2)–Ru(3)	3.73434
Ru(1)–B(1)	2.31145	B(1)–C(1)	1.57437	C(1)–C(2)	1.47150
C(2)–C(3)	1.44952	C(3)–Ru(1)	2.03550	B(1)–H(1)	1.19894
C(1)–H(2)	1.08717	C(2)–C(4)	1.50984	C(3)–H(3)	1.09472
Ru(1)–H(4)	1.77324	Ru(2)–H(4)	1.86637	B(1)–H(4)	1.51722
Ru(1)–H(5)	1.77334	Ru(3)–H(5)	1.86653	B(1)–H(5)	1.51650
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	80.678	Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	49.662	Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	49.660
Ru(1)–B(1)–C(1)	108.766	B(1)–C(1)–C(2)	116.557	C(1)–C(2)–C(3)	112.373
C(2)–C(3)–Ru(1)	124.853	C(1)–C(2)–C(4)	124.267	C(3)–C(2)–C(4)	123.360

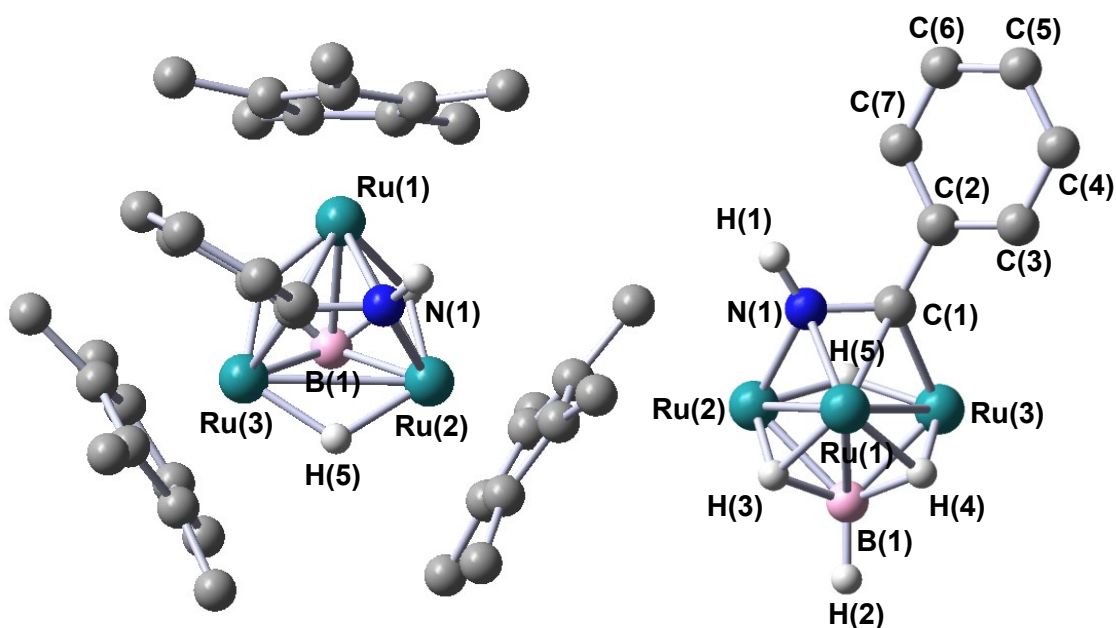


Figure S6. DFT-optimized structure of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3\{\mu_3\text{-}\eta^2(\text{//})\text{-PhCNH}\}(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3]^+$ (**19'**) and the central part of **19'** (B3PW91 level / C, B, H: 6-31G(d), Ru: SDD).

Hydrogen atoms on the Cp* ligands are omitted for clarity.

Table S3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **19'**

Ru(1)–Ru(2)	2.82878	Ru(2)–Ru(3)	2.85928	Ru(3)–Ru(1)	2.85469
Ru(1)–B(1)	2.41214	Ru(2)–B(1)	2.13088	Ru(3)–B(1)	2.08013
Ru(1)–N(1)	2.12072	Ru(2)–N(1)	2.04704	Ru(1)–C(1)	2.23460
Ru(3)–C(1)	2.04147	N(1)–C(1)	1.37177	C(1)–C(2)	1.47854
Ru(1)–H(3)	1.83522	Ru(2)–H(3)	1.79690	B(1)–H(3)	1.50110
Ru(1)–H(4)	1.84249	Ru(3)–H(4)	1.77512	B(1)–H(4)	1.53951
Ru(2)–H(5)	1.76009	Ru(3)–H(5)	1.74825	B(1)–H(2)	1.19838
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.245	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.348	Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	60.245
Ru(1)–B(1)–Ru(2)	76.745	Ru(2)–B(1)–Ru(3)	85.522	Ru(3)–B(1)–Ru(1)	78.527
N(1)–C(1)–C(2)	117.638				

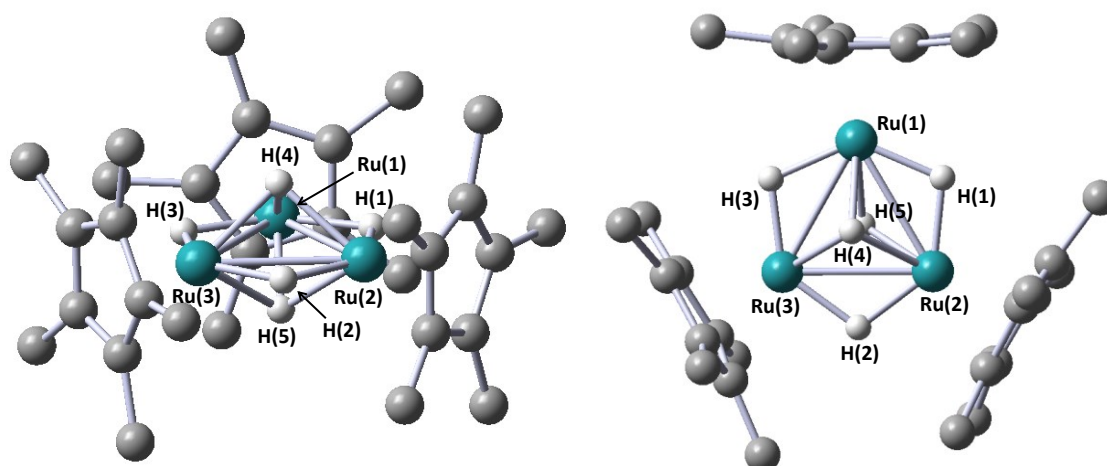


Figure S7. DFT-optimized structure of **3** (**3'**) (B3PW91 level / C, H: 6-31G(d), Ru: SDD). Hydrogen atoms on the Cp* ligands are omitted for clarity.

Table S4. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of DFT-optimized **3'**

Ru(1)–Ru(2)	2.78118	Ru(2)–Ru(3)	2.78118	Ru(3)–Ru(1)	2.78133
Ru– μ -H (<i>avg.</i>)	1.7291	Ru– μ_3 -H (<i>avg.</i>)	1.9529		
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.004	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	59.998	Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	59.998

Table S5. Crystallographic Data

Complex	4	5	9	12a	10d	15
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₉ BRu ₃	C ₃₈ H ₅₅ BRu ₃	C ₃₈ H ₅₅ BRu ₃	C ₃₈ H ₅₀ ORu ₃	C ₄₄ H ₅₆ ORu ₃	C ₄₄ H ₅₅ ORu ₃
Formula weight	723.71	825.84	825.84	825.99	904.10	903.09
Crystal description	Block	Block	Block	Block	Block	Platelet
Crystal color	Black	Brawn	Orange	Black	Black	Black
Crystal size (mm)	0.542 × 0.386 × 0.287	0.273 × 0.205 × 0.100	0.237 × 0.199 × 0.198	0.164 × 0.140 × 0.094	0.265 × 0.165 × 0.096	0.10 × 0.08 × 0.04
Crystallizing solution	Et ₂ O (−30 °C)	Pentane (25 °C)	Pentane (25 °C)	Pentane (25 °C)	Toluene (−30 °C)	Pentane (−20 °C)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>Pn</i> 2 ₁ <i>a</i> (#62)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> (Å)	27.7129(7)	24.9664(8)	11.4185(4)	24.8886(6)	10.8693(4)	11.0543(7)
<i>b</i> (Å)	18.6286(4)	11.5356(4)	20.6949(8)	11.5011(3)	11.1291(4)	18.5675(10)
<i>c</i> (Å)	11.6471(3)	25.4235(11)	15.3392(6)	25.3228(6)	17.8697(7)	19.1824(12)
α (°)	-	-	-	-	74.4910(11)	77.8190(18)
β (°)	-	101.5550(12)	101.8940(11)	100.4580(8)	85.9630(10)	88.2410(19)
γ (°)	-	-	-	-	65.6020(10)	88.8080(18)
Volume (Å ³)	6012.8(2)	7173.6(5)	3546.9(2)	7128.1(3)	1894.93(12)	3846.3(4)
Z value	8	8	4	8	2	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.599	1.529	1.547	1.539	1.585	1.560
Measurement temp. (°C)	−130	−150	−150	−150	−150	−150
μ (Mo K α) (mm ^{−1})	1.504	1.271	1.285	1.282	1.213	1.195
Diffractometer	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ max (°)	55	55	55	55	55	55
Reflections collected	93294	60163	33179	115735	18667	38669
Independent reflections	13535 (<i>R</i> _{int} = 0.0620)	16350 (<i>R</i> _{int} = 0.0705)	8080 (<i>R</i> _{int} = 0.0629)	16285 (<i>R</i> _{int} = 0.0624)	8561 (<i>R</i> _{int} = 0.0257)	17408 (<i>R</i> _{int} = 0.1138)
Reflections observed (> 2 σ)	12742	14350	6966	14583	7862	9607
Abs. correction type	Numerical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. transmission	0.5389 (min.), 0.7365 (max.)	0.7229 (min.), 0.8834 (max.)	0.5119 (min.), 1.0000 (max.)	0.7267 (min.), 1.0000 (max.)	0.6383 (min.), 1.0000 (max.)	0.4794 (min.), 1.0000 (max.)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0392	0.0574	0.0358	0.0598	0.0223	0.0665
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0937	0.0634	0.0435	0.1515	0.0526	0.1234
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0424	0.1573	0.0772	0.0651	0.0254	0.1362
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0959	0.1606	0.0811	0.1540	0.0554	0.1508
Data /Restraints / Parameters	13535 / 1 / 588	16350 / 0 / 827	8080 / 0 / 415	16285 / 0 / 578	8561 / 0 / 492	17408 / 0 / 895
GOF	1.017	1.092	1.027	1.121	1.038	0.963
Largest diff. peak and hole	1.517 and −0.754 e [−] Å ^{−3}	1.814 and −0.989 e [−] Å ^{−3}	0.852 and −1.140 e [−] Å ^{−3}	2.748 and −2.196 e [−] Å ^{−3}	1.002 and −0.531 e [−] Å ^{−3}	1.260 and −1.515 e [−] Å ^{−3}

Table S5. (Continued)

Complex	16	17	18	19	25	31
Empirical formula	C ₃₇ H ₅₄ BNRu ₃	C ₃₇ H ₅₄ BNRu ₃	C ₃₇ H ₅₅ B ₂ NF ₄ Ru ₃ ·2 C ₄ H ₈ O	C ₃₇ H ₅₅ B ₂ NF ₄ Ru ₃ ·C ₄ H ₈ O	C ₃₅ H ₅₃ BNRu ₃	C ₃₈ H ₅₃ BORu ₃
Formula weight	826.83	826.83	1058.86	986.75	801.8	825.84
Crystal description	Block	Platelet	Platelet	Block	Block	Block
Crystal color	Orange	Orange	Orange	Orange	Dark red	Dark Green
Crystal size (mm)	0.216 × 0.165 × 0.090	0.306 × 0.092 × 0.052	0.303 × 0.219 × 0.040	0.120 × 0.100 × 0.064	0.394 × 0.381 × 0.150	0.144 × 0.060 × 0.054
Crystallizing solution	Pentane (9 °C)	THF (-30°C)	THF (-30°C)	THF (-30°C)	Toluene (-30 °C)	Pentane (25 °C)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> <i>cmn</i> (#62)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>a</i> (Å)	25.0931(8)	8.7070(3)	18.4367(5)	11.0992(5)	11.0139(2)	10.8663(8)
<i>b</i> (Å)	11.5417(3)	20.5604(7)	11.3391(4)	12.3081(5)	16.4044(4)	20.3379(17)
<i>c</i> (Å)	25.4809(8)	19.3394(9)	22.7163(6)	16.8900(8)	18.9438(5)	16.4440(12)
α (°)	-	-	-	95.9120(16)	-	-
β (°)	101.9520(9)	-	104.8750(8)	90.7370(14)	97.8960(8)	101.3660(17)
γ (°)	-	-	-	116.3670(13)	-	-
Volume (Å ³)	7219.7(4)	3462.1(2)	4589.8(2)	2051.86(15)	3390.25(14)	3562.8(5)
Z value	8	4	4	2	4	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.521	1.586	1.532	1.597	1.571	1.566
Measurement temp. (°C)	-150	-150	-150	-150	-150	-150
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	1.264	1.318	1.027	1.141	1.343	1.283
Diffractometer	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ max (°)	55	55	55	55	55	55
Reflections collected	69526	32649	72833	20442	32608	38036
Independent reflections	16473 (<i>R</i> _{int} = 0.0383)	4052 (<i>R</i> _{int} = 0.0396)	10450 (<i>R</i> _{int} = 0.0428)	9299 (<i>R</i> _{int} = 0.0407)	7723 (<i>R</i> _{int} = 0.0346)	8116 (<i>R</i> _{int} = 0.1355)
Reflections observed (> 2 σ)	14530	3649	9232	8061	7205	5753
Abs. correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. transmission	0.7719 (min.), 0.8947 (max.)	0.6948 (min.), 1.0000 (max.)	0.6730 (min.), 1.0000 (max.)	0.3380 (min.), 1.0000 (max.)	0.5959 (min.), 1.0000 (max.)	0.0280 (min.), 1.0000 (max.)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0269	0.0458	0.0277	0.0460	0.0439	0.0621
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0592	0.1159	0.0634	0.1167	0.1047	0.0878
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0329	0.0508	0.0334	0.0530	0.0466	0.1486
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0617	0.1190	0.0659	0.1228	0.1065	0.1640
Data /Restraints / Parameters	16473 / 0 / 789	4052 / 0 / 164	10450 / 0 / 533	9299 / 0 / 500	7723 / 0 / 297	8116 / 0 / 405
GOF	1.039	1.079	1.030	1.031	1.031	1.004
Largest diff. peak and hole	0.870 and -0.584 e ⁻ Å ⁻³	1.374 and -0.828 e ⁻ Å ⁻³	1.145 and -0.571 e ⁻ Å ⁻³	1.746 and -1.018 e ⁻ Å ⁻³	2.910 and -2.766 e ⁻ Å ⁻³	2.035 and -1.856 e ⁻ Å ⁻³

Table S5. (Continued)

Complex	32	33	35	36	38	41
Empirical formula	C ₃₈ H ₅₄ B ₂ F ₄ ORu ₃ ·CH ₄ O·H ₂ O	C ₃₈ H ₅₃ B ₂ F ₃ ORu ₃	C ₃₉ H ₅₃ BORu ₃	C ₃₈ H ₅₅ B ₁ O ₁ Ru ₃ C ₇ H ₈	C ₃₀ H ₄₉ BORu ₃ C ₇ H ₈	C ₃₃ H ₄₇ BO ₄ Ru ₃
Formula weight	977.70	907.63	851.83	933.97	831.85	821.73
Crystal description	Platelet	Platelet	Block	Block	Block	Platelet
Crystal color	Black	Dark Green	Orange	Orange	Black	Black
Crystal size (mm)	0.13 × 0.09 × 0.04	0.282 × 0.140 × 0.031	0.298 × 0.222 × 0.191	0.197 × 0.143 × 0.109	0.565 × 0.402 × 0.280	0.146 × 0.130 × 0.030
Crystallizing solution	MeOH (−30 °C)	CH ₂ Cl ₂ (25 °C)	Et ₂ O / toluene (9 °C)	Toluene (−30 °C)	Toluene (−20 °C)	CH ₂ Cl ₂ /pentane (−30 °C)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> (#14)	<i>Pbca</i> (#61)
<i>a</i> (Å)	11.0231(5)	14.2863(4)	25.1272(7)	11.0295(7)	22.2803(5)	16.9052(4)
<i>b</i> (Å)	19.4339(6)	14.8559(7)	11.6882(4)	12.2612(8)	14.5035(3)	18.4414(4)
<i>c</i> (Å)	18.6608(7)	16.8432(7)	25.2625(8)	17.4055(9)	24.6640(6)	20.7153(5)
α (°)	-	-	-	105.5120(18)	-	-
β (°)	94.0070(12)	-	101.0420(8)	91.3900(18)	115.2260(8)	-
γ (°)	-	-	-	107.090(2)	-	-
Volume (Å ³)	3987.8(3)	3574.7(2)	7282.0(4)	2154.4(2)	7209.9(3)	6458.1(2)
Z value	4	4	8	2	8	8
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.628	1.686	1.554	1.440	1.533	1.690
Measurement temp. (°C)	−150	−150	−130	−150	−150	−130
μ (Mo K α) (mm ^{−1})	1.176	1.297	1.257	1.069	1.267	1.420
Diffractionmeter	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ max (°)	55	55	55	55	55	55
Reflections collected	38965	35590	70165	21536	69740	58818
Independent reflections	9063 (<i>R</i> _{int} = 0.0790)	8178 (<i>R</i> _{int} = 0.0402)	16539 (<i>R</i> _{int} = 0.0711)	9783 (<i>R</i> _{int} = 0.0393)	16400 (<i>R</i> _{int} = 0.0541)	7124 (<i>R</i> _{int} = 0.0594)
Reflections observed (> 2 σ)	6530	7472	13631	7735	13670	6670
Abs. correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. transmission	0.8583 (min.), 0.9512 (max.)	0.7172 (min.), 1.0000 (max.)	0.6628 (min.), 1.0000 (max.)	0.7294 (min.), 1.0000 (max.)	0.5245 (min.), 0.9582 (max.)	0.7282 (min.), 1.0000 (max.)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0611	0.0224	0.0518	0.0427	0.0422	0.0349
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1437	0.0458	0.1187	0.1078	0.0967	0.0823
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0901	0.0267	0.0648	0.0604	0.0532	0.0377
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1620	0.0473	0.1258	0.1176	0.1028	0.0840
Data /Restraints / Parameters	9063 / 0 / 355	8178 / 0 / 451	16539 / 0 / 905	9783 / 0 / 366	16400 / 0 / 743	7124 / 0 / 387
GOF	1.000	1.047	1.024	1.062	0.982	1.035
Largest diff. peak and hole	1.444 and −1.297 e·Å ^{−3}	0.588 and −0.499 e·Å ^{−3}	3.071 and −1.329 e·Å ^{−3}	1.331 and −1.358 e·Å ^{−3}	1.784 and −1.724 e·Å ^{−3}	4.771 and −0.905 e·Å ^{−3}

Table S5. (Continued)

Complex	41-B(OH) ₃	12b	12c
Empirical formula	C ₃₃ H ₄₇ BO ₄ Ru ₃ ·C ₇ H ₈ ·H ₃ BO ₃	C ₃₅ H ₅₂ ORu ₃	C ₃₆ H ₅₄ ORu ₃
Formula weight	975.69	791.98	806.00
Crystal description	Platelet	Block	Block
Crystal color	Black	Brown	Black
Crystal size (mm)	0.448×0.155×0.040	0.135 × 0.097 × 0.082	0.180 × 0.138 × 0.086
Crystallizing solution	Toluene (−30°C)	Pentane (25 °C)	Pentane (25 °C)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>a</i> (Å)	11.6902(4)	11.2536(5)	11.0963(4)
<i>b</i> (Å)	18.5758(7)	16.7710(7)	15.5253(4)
<i>c</i> (Å)	19.1718(7)	17.3543(8)	20.3986(6)
α (°)	-	-	-
β (°)	98.5100(14)	93.9620(13)	98.1640(11)
γ (°)	-	-	-
Volume (Å ³)	4117.4(3)	3267.5(2)	3478.52(18)
Z value	4	4	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.574	1.610	1.539
Measurement temp. (°C)	−135	−150	−150
μ (Mo K α) (mm ^{−1})	1.132	1.394	1.311
Diffractometer	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ max (°)	55	55	55
Reflections collected	65027	27954	34248
Independent reflections	9428 (<i>R</i> _{int} = 0.0594)	7418 (<i>R</i> _{int} = 0.0531)	7972 (<i>R</i> _{int} = 0.0918)
Reflections observed (> 2 σ)	7491	6360	6811
Abs. correction type	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. transmission	0.7037 (min.), 1.0000 (max.)	0.6266 (min.), 1.0000 (max.)	0.7983 (min.), 0.8956 (max.)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0363	0.0360	0.0431
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0974	0.0938	0.1054
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0520	0.0431	0.0517
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1043	0.1054	0.1124
Data /Restrains / Parameters	9428 / 0 / 505	7418 / 0 / 368	7972 / 0 / 412
GOF	1.087	1.091	1.032
Largest diff. peak and hole	1.666 and −1.434 e·Å ^{−3}	0.968 and −1.753 e·Å ^{−3}	1.493 and −1.017 e·Å ^{−3}

研究業績リスト

<投稿論文>

- 1) Takeshi Kaneko, Hitoshi Suwa, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki,
Intramolecular Borylene Transfer Leading to the Formation of a μ_3 -BC₂ Ring on a Triruthenium Cluster,
Organometallics **2013**, 32, 737-740 (査読あり).
- 2) Takeshi Kaneko, Toshiro Takao, and Hiroharu Suzuki,
A Triruthenium Complex Capped by a Triply Bridging Oxoboryl Ligand
Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, 52, 11884-11887 (査読あり).
- 3) Takeshi Kaneko, Eisuke Murotani, Ryu-ichi Tenjimbayashi, Hiroharu Suzuki, Toshiro Takao,
Photolysis of triruthenium μ_3 -alkyne complexes capped by a μ_3 -oxo ligand
J. Organomet. Chem. **2016**, in press (査読あり).

<学会発表, シンポジウム> (○ は発表者を表す)

- 1) ○金子岳史, 鈴木 寛治, 「 μ_3 -X 配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の光反応 (X = CH, BH, O)」
(口頭発表 A) 『日本化学会 第 92 回 春季年会』, 2B1-18、慶応大学 (神奈川), 2012 年 3 月.
- 2) ○金子岳史, 鈴木寛治, 「 μ_3 -E 配位子を有する三核アルキン錯体の反応性 ; 三核アセチリド錯体およびボラシクロプロペニル骨格を有する三核錯体の性質 (E = O, BH)」 (口頭発表) 『錯体化学会第 62 回討論会』, 1D-03, 富山大学 (富山), 2012 年 9 月.
- 3) ○金子岳史, 高尾俊郎, 鈴木寛治, 「光照射による架橋オキソボリル配位子を有する新規な三核ルテニウム錯体の合成」 (口頭発表 A) 『日本化学会第 93 回春季年会』, 4B6-37, 立命館大学 (滋賀), 2013 年 3 月.
- 4) 高尾俊郎, ○金子岳史, 「三重架橋ポリレン配位子の光感応性を利用した新規多核反応場の構築」 (ポスター発表) 『感応性化学種が拓く新物質科学第二回公開シンポジウム』, P-28, 九州大学 (福岡), 2013 年 6 月.
- 5) ○金子岳史, 高尾俊郎, 鈴木寛治, 「分子内ポリレン移動反応による μ_3 - η^3 -BC₂ 三員環の形成とその性質」 (ポスター発表) 『第 60 回有機金属化学討論会』, P1A-16, 学習院大学 (東京), 2013 年 9 月 (ポスター賞受賞).

- 6) ○金子岳史, 高尾俊郎, 鈴木寛治, 「三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の合成と反応性」(口頭発表 B)『第 94 回日本化学会春季年会』, 1F2-19, 名古屋大学 (愛知), 2014 年 3 月.
- 7) ○金子岳史, 高尾俊郎, 鈴木寛治, 「三重架橋オキソ配位子を有する三核ルテニウムアルキン錯体の光反応」(ポスター発表)『第 61 回有機金属化学討論会』, P2B-07, 九州大学 (福岡), 2014 年 9 月 (ポスター賞受賞).
- 8) ○金子岳史, 高尾俊郎, 鈴木寛治, 「三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体の効率的合成」(口頭発表 B)『第 95 回日本化学会春季年会』, 3F3-17, 日本大学 (千葉), 2015 年 3 月.
- 9) 高尾俊郎, ○金子岳史, 「オキソボリル配位子のプロトン感応性を利用した新規多核反応場の構築」(口頭発表)『感応性化学種が拓く新物質科学第四回公開シンポジウム』, O-23, 京都大学 (京都), 2015 年 5 月.
- 10) ○金子岳史, 高尾俊郎, 鈴木寛治, 「三重架橋オキソボリル配位子を有する三核ルテニウムテトラヒドリド錯体の合成と性質」, 『第 62 回有機金属化学討論会』, P3-22, 関西大学 (大阪), 2015 年 9 月 (ポスター賞受賞).
- 11) ○金子岳史, 高尾俊郎, 鈴木寛治, 「三核ルテニウムクラスター上での BCN 三員環の形成」(口頭発表 B), 『第 96 回日本化学会春季年会』, 1E5-56, 同志社大学 (京都), 2016 年 3 月.
- 12) ○高橋裕介, 金子岳史, 高尾俊郎, 鈴木寛治 「三核ルテニウム錯体上でのアルキンとアセトニトリルのメタセシス反応」(口頭発表 A), 『第 96 回日本化学会春季年会』, 1E5-36, 同志社大学 (京都), 2016 年 3 月.

<国際会議> (○ は発表者を表す)

- 1) ○Takeshi KANEKO, Toshiro TAKAO, Hiroharu SUZUKI, 「Reaction of a Triruthenium Borylene Complex with Water Leading to the Formation of μ_3 -Oxoboryl Complex」(ポスター発表)『The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry』, 3P044, 札幌市 (北海道), 2014 年 7 月.
- 2) ○Takeshi KANEKO, Toshiro TAKAO, Hiroharu SUZUKI, 「Formation of a BC₂-Ring on Triruthenium Plane」(ポスター発表)『41st International Conference on Coordination Chemistry』, 434 / FP-4, Singapore, 2014 年 7 月.

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鈴木寛治名誉教授に厚く御礼申し上げます。私が四年生で研究室に配属されてから四年間、先生から研究者としての心構えを学び、実験の面白さを教わりました。ご退職後も私の研究の進展を気にかけて下さり、大変励みになりました。心より御礼申し上げます。

高尾俊郎先生には特に博士課程進学以降、直接ご指導いただき、研究に関することのみならず、多くのことを学びました。本博士論文や投稿論文の作成時には、何度も添削していただき、論文の書き方を掴むことができました。また、研究や議論を自由に行うことができる環境を与えて下さったことは大変有難いことでした。研究室に所属してからの六年の間、楽しく研究を行うことができ、興味深い錯体に出会えたことに心より感謝いたします。

大石理貴先生には研究に対する考え方だけでなく、錯体の取り扱い方や機器の使用法など細かい点についてもご指導いただきました。大変感謝しております。

また、論文中に記載した一部の光照射実験に関しては、東京工業大学大学院応用化学専攻 桑田研究室の REX-250 および MAX-303 を光源として使用させていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

諸先輩方を始め、研究室の学生の皆様にも大変お世話になりました。

同期の長岡君には、長きにわたりあらゆる面でお世話になりました。自分の考えをしっかり持っている彼の存在は大変心強く、途中で挫折することなく研究生活を続けることができたと感じています。

後輩の下川君にも大変お世話になりました。錯体の取り扱い方、実験の方法等、大変参考になりました。また、本論文で行った計算科学に関しては、彼から多くのことを学びました。改めて御礼申し上げます。

後輩の高橋裕介君は私の至らない指導の下、なかなかうまくいかない期間が長くても、大変粘り強く研究を続けてくれたのが印象的でした。今後の研究の発展を期待しております。

最後になりましたが、精神的にも経済的にも私の研究生活を支えて下さった家族に深く感謝いたします。

平成 28 年 3 月

金子岳史