

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	架橋スルフィド、ホスフィニデン、ポリエン配位子を有するルテニウム二核、三核錯体の合成と反応
Title(English)	
著者(和文)	松原公紀
Author(English)	
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:乙第3545号, 授与年月日:2001年7月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3545号, Conferred date:2001/7/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

架橋スルフィド、ホスフィニデン、ポリエン配位子を有するルテニ  
ウム二核、三核錯体の合成と反応

松 原 公 紀

**Preparation and Reactions of Dinuclear and Trinuclear Ruthenium  
Complexes Bearing Bridging Sulfide, Phosphinidene, and  
Polyene Ligands**

**Kouki Matsubara**

## 目次

第1章	序論	
1-1	多核錯体を用いた有機基質の活性化	3
1-2	架橋配位子を有する多核錯体の反応性	12
1-3	架橋ポリエン配位子を持つクラスター	15
1-4	本研究の目的	24
文献		30
第2章	ルテニウム三核ペンタヒドリド錯体による含イオウ化合物の炭素-イオウ結合活性化と配位不飽和スルフィド錯体の合成	
2-1	緒言	35
2-2	ルテニウム三核ペンタヒドリド錯体とベンゾチオフェンとの反応	45
2-3	ベンゾチオルテナシクロヘキサジエン中間錯体の捕捉	49
2-4	ベンゾチオルテナシクロヘキサジエン錯体の加熱反応	55
2-5	$\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -フェニルエチリジン錯体の水素化反応	63
2-6	ペンタヒドリドトリルテニウム錯体とジベンゾチオフェンとの反応	66
2-7	$\mu_3$ -スルフィド錯体の合成と構造	68
2-8	チオレート錯体の捕捉とエタンチオールの反応	75
2-9	チオレート錯体の加熱反応とスルフィド錯体生成に関する考察	82
2-10	結論	84
実験、文献		86
第3章	リン配位子を有する配位不飽和な三核錯体の合成、構造、反応性およびリン-炭素結合切断反応	
3-1	緒言	97
3-2	ルテニウム三核ペンタヒドリド錯体とホスフィン、ホスファイトとの反応	105
3-3	トリメチルホスフィン錯体の加熱反応	117
3-4	トリメチルホスフィン錯体とエチレンとの反応	132
3-5	ホスフィン錯体とプロトン酸との反応	139
3-6	配位不飽和 $\mu_3$ -ホスフィニデン錯体の合成と構造	146
3-7	結論	151
実験、文献		154
第4章	スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子を有する配位不飽和クラスターによる炭化水素化合物の活性化	
4-1	緒言	167
4-2	スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とアセチレンとの反応	177
4-3	スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とオレフィンとの反応	191
4-4	スルフィド錯体とジエン類との反応	201
4-5	スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とアルカンとの反応	208
4-6	結論	227
実験、文献		230

第5章	アセナフチレン、アセアンスリレンを有する鉄2核錯体のハプトトロピック転位反応	
5-1	緒言	241
5-2	アセアンスリレン配位子を有する鉄2核錯体の合成と同定	251
5-3	アセナフチレン、アセアンスリレン配位子を有する鉄2核錯体の熱的なハプトトロピック転位反応	260
5-4	アセナフチレン、アセアンスリレン配位子を有する鉄2核錯体の光によるハプトトロピック転位反応	264
5-5	結論	270
	実験、文献	272
第6章	グアイアズレン配位子を有するルテニウム、鉄2核錯体の合成とハプトトロピック転位反応	
6-1	緒言	279
6-2	鉄、ルテニウム錯体の配位子置換反応	284
6-3	鉄、ルテニウムホスフィン、ホスファイト誘導体の同定と構造	292
6-4	ルテニウム錯体における配位子置換反応の中間体の単離と同定	303
6-5	$\sigma$ -アリル中間体の加熱による一置換錯体の生成とその中間体の発見	308
6-6	ルテニウム2核グアイアズレン錯体 <b>2-A, 2-B</b> の単離と構造	315
6-7	鉄、ルテニウム錯体の配位子置換反応における反応性の比較	318
6-8	鉄、ルテニウム2核グアイアズレン錯体 <b>2,5,6,7</b> のハプトトロピック転位反応	322
6-9	結論	332
	実験、文献	333
第7章	アセナフチレンを配位子とするルテニウム3核カルボニル錯体を用いた THF のヒドロシラン誘導型開環重合反応	
7-1	緒言	343
7-2	アセタール、環状エーテルの還元と、環状エーテルのシラン誘導型開環重合反応	356
7-3	ポリブチレンオキシドの同定	363
7-4	ポリブチレンオキシドの末端官能基変換	367
7-5	反応機構に関する考察	371
7-6	結論	376
	実験、文献	377
第8章	総括	387
	投稿論文リスト	407
	謝辞	409

## 第 1 章 序論



## 第1章 序論

## 1-1 多核錯体を用いた有機基質の活性化

有機遷移金属錯体を用いる有機化合物の分子変換反応は、基礎的な量論反応から実用的な触媒反応に至るまで、有機金属化学の主流となる化学であり、現在も多くの化学者が様々な領域で研究を進めている。<sup>1</sup>特に遷移金属錯体を触媒とする均一系触媒反応は、反応の活性化エネルギーを下げするためにエネルギー、コストを多く必要としない点、また触媒量が微量であるため有害物質を排出しない点、必要な物質のみを選択的に合成可能である点から21世紀のグリーンケミストリーの主役となる反応である。<sup>2</sup>

これまでの均一系触媒反応は、その多くが分子内に活性な金属中心を一つ持つ遷移金属錯体を用いた反応であり、2つあるいは3つ以上の反応点を持つ金属錯体の触媒反応はほとんど見出されていない。<sup>3</sup>このような多核錯体における反応は、以下に述べていく理由から、非常に魅力的であるとともに新しい触媒反応開発に向けての一つの方向性を示すものであると考えられる。

ルテニウム2核テトラヒドリド錯体  $[(\text{RuCp}^*)_2(\mu\text{-H})_4]$  (**A**) は  $\text{Cp}^*$ 配位子を有し、4つのヒドリド配位子がルテニウム-ルテニウム間に架橋した構造を持つ (Figure 1-1)。<sup>4</sup>2核錯体 **A** はヒドリド配位子が水素として脱離することで錯体上に2つの配位不飽和座を発生し、特異な反応環境を与える。Morokumaらは錯体 **A** のモデル化合物である  $[(\text{RuCp})_2(\mu\text{-H})_4]$  の *ab initio* 計算を行い、テトラヒドリド錯体から2つのヒドリドが水素として脱離する反応の遷移状態 (TS) の相対エネルギーを計算している。<sup>5a</sup>その結果、テトラヒドリド錯体が水素を放出して配位不飽和な2核錯体を発生する際のエネルギー障壁は比較的 low、適当な反応基質の存在する系では熱的に充分可能なプロセスであると結論付けている (Figure 1-2)。

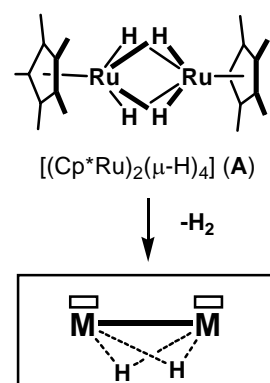
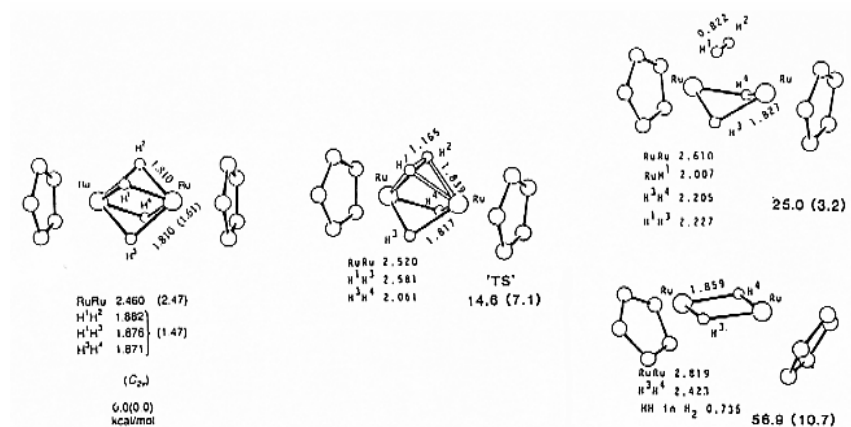


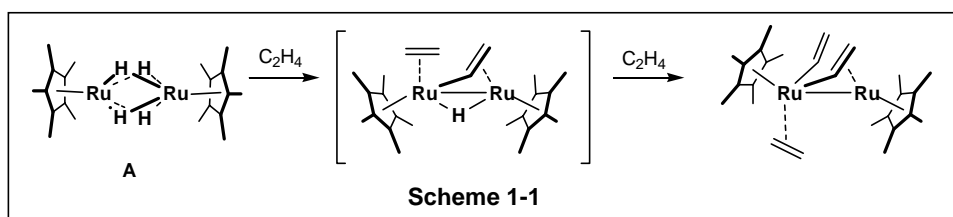
Figure 1-1





**Figure 1-2** RHF レベルで最適化された  $[(RuCp)_2(\mu-H)_4]$ ,  $[(RuCp)_2(\mu-H)_2(H)_2]$ ,  $[(RuCp)_2(\mu-H)_2(H)_2] + H_2$ ,  $[(RuCp)_2(\mu-H)_2]$  の分子構造と MP2 レベルの相対エネルギー (kcal/mol). ( ) 内は RHF レベルでの相対エネルギー

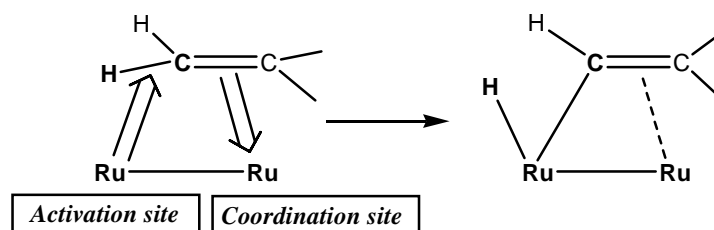
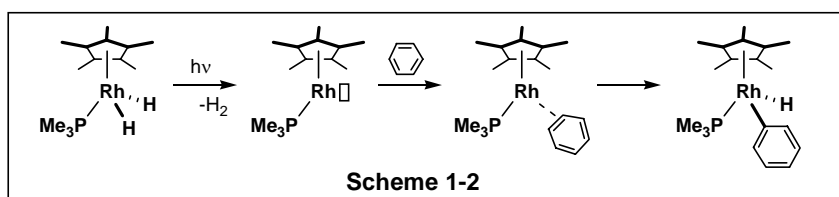
Omori, Suzuki らは錯体 **A** とエチレンとの反応においてエチレンの C-H 結合切断反応が室温以下の温度で速やかに進行することを見出している。<sup>4e</sup> 錯体 **A** はエチレンと反応し、ジビニル-エチレン錯体を与える (Scheme 1-1)。

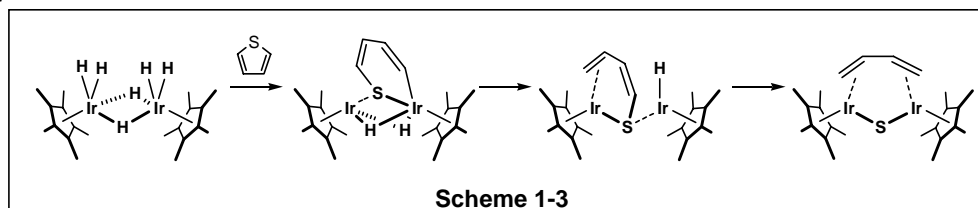


本反応の初期段階ではエチレンが水素化を受け、エタンとして脱離することによって2つのルテニウム上に配位不飽和座が発生し、エチレンの C-H 結合活性化が進行する。エチレンの C-H 結合の結合エネルギーは 120 kcal/mol であり、強固な結合を形成している。その結合エネルギーのみを比較した場合、エチレン、ベンゼンなどの不飽和炭化水素に対してアルカンの C-H 結合の結合エネルギーは約 100 kcal/mol であるため、飽和炭化水素の C-H 結合の方が切断され易いといえる。しかしながら実際には金属錯体との反応ではエチレン、ベンゼンなどはアルカンよりも C-H 結合の活性化を受け易い。Jones らは配位不飽和な活性種  $[Cp^*Rh(PMe_3)]$  を用いたベンゼンの C-H 結合の切断について詳細な検討を行っている (Scheme 1-2)。<sup>6</sup>彼らは反応

の同位体効果などを調べた結果、C-H結合の酸化的付加はベンゼンがC=C結合を介して金属中心に配位する $\pi$ -配位中間体を經由して進行することを明らかにしている。単核錯体を用いたエチレン、ベンゼンのC-H結合活性化のプロセスがより進行しやすい理由は、エチレン、ベンゼンの $\pi$ -配位中間体の生成が、アルカンに比べて分子内でのC-H結合切断をより容易に進行させているためと考えられる。以上からC-H結合の切断に際して大きな影響を与えるのはこのエントロピー的な効果である。この概念を多核錯体の反応に適用すると、分子間では起こりにくい反応も基質を金属中心の近傍に取り込み、分子内化する事で容易に達成できる可能性を持つと考えられる。錯体Aを用いたエチレンのC-H結合の切断反応では、一つの金属中心 (coordination site) に基質が配位したのち、もう一つの金属中心 (activation site) が基質の結合を切断する (Figure 1-3)。さらにエチレンが一方のルテニウムに配位することによってその $\pi$ 電子がルテニウムに供与され、金属-金属結合を介してもう一方のルテニウムの電子密度を高め、エチレンの $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道への逆供与を促して結合の切断を引き起こす効果が考えられる。

以上から多核錯体においては基質を分子内に取り込むことによるエントロピー効果を利用した反応設計を行うことが可能である。このような2核錯体による有機分子の活性化は、先に示したルテニウム二核ヒドリド錯体を用いた反応例の他、<sup>4</sup>イリジウム2核ポリヒドリド錯体を用いたチオフェン類の炭素-イオウ結合活性化反応などでも見出されているが、これまでに効率的な触媒反応を達成した例はほとんどないといつてよい。(Scheme 1-3)。<sup>7</sup>

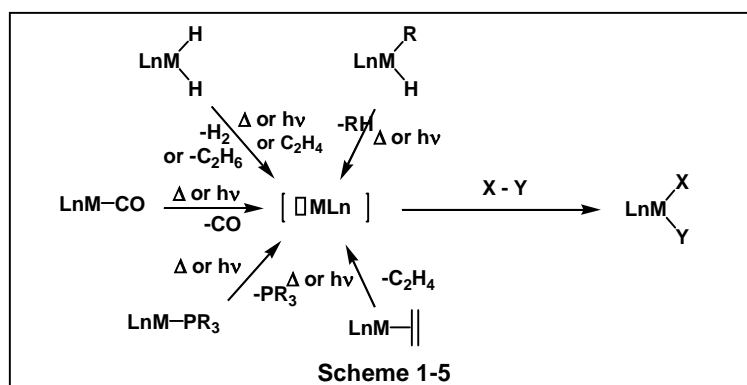
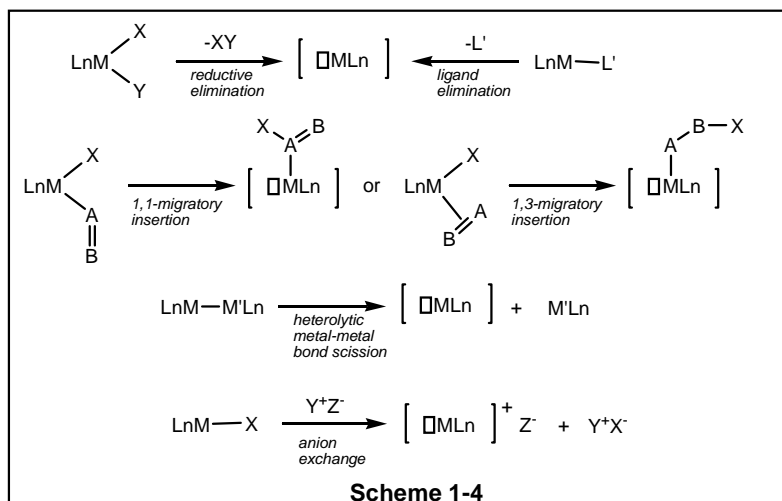




2核錯体上において *bimetallic activation* が進行するための条件をまとめる。

- (1) 金属-金属結合を有するか架橋配位子を有することで、金属間に電子の授受がある。
- (2) 複数の金属上の同じ側に容易に配位不飽和座を発生可能である。
- (3) 金属-金属結合が保持されている。

(2) の配位不飽和座の発生はクラスターの反応においても単核錯体と同様に重要なプロセスである。<sup>8</sup>Scheme 1-4 に遷移金属錯体における配位不飽和種の発生法を示した。配位不飽和座の発生法はアルキル配位子、ヒドリド配位子などの2つの $\sigma$ -結合を持つ配位子の還元的脱離、あるいはホスフィン配位子、カルボニル配位子、オレフィンなどの $\pi$ -配位子の脱離、挿入反応、金属-金属結合の解離、ハロゲン配位子のアニオン交換によるカチオン性錯体の生成等のプロセスに分類される。ここで還元的脱離による方法、 $\pi$ -配位子の脱離による方法について Scheme 1-5 に示した。 $\pi$ -配位子の脱離による方法では、種々のホスフィン配位子の脱離、カルボニル配位子の脱離、エチレンを始めとするオレフィン類の脱離が一般的である。また還元的脱離による方法ではアルキルヒドリド錯体からのアルカンの脱離、ジヒドリド錯体からの水素の脱離、が有用である。脱離反応では、一般的に脱離した分子がアルカン、窒素のように不活性である場合、水素、一酸化炭素のように系外に遊離する場合、ホスフィンのように嵩高いために金属周りの立体障害が発生する場合には、可逆な酸化的付加と還元的脱離、配位と脱離の平衡が脱離反応に傾く点の特徴である。



これらの中で後周期遷移金属を有するジヒドリド錯体は光照射、あるいは熱的に水素を系外に放出し、容易に配位不飽和座を発生させる。例えば、タングステノセンジヒドリド錯体  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  は光照射によって活性な配位不飽和種  $[\text{Cp}_2\text{W}]$  を発生させることで飽和炭化水素、芳香族炭化水素の C-H 結合を活性化できることが見出されており、その反応性について詳細な研究がなされている。<sup>9</sup>一方、後周期遷移金属を有するアルキル錯体は熱的に不安定な場合が多く、一般に系中でアルキル錯体を発生させることにより配位不飽和錯体へ誘導する方法が知られている。従って取り扱いも容易で系外に水素として脱離するヒドリド錯体を用いた配位不飽和座の発生法は有機金属錯体の有機化合物に対する反応性を検討する場合に適していると考えられる。

以上の知見は、2核以上の金属を有するクラスター、例えば三核クラスターにおいても適用が可能である。三核クラスターを用いた反応化学はこれまでカルボニルクラスターを中心に多くの研究が行われてきており、いくつかの触媒反応も見出されている。しかしながらその多くは金属

—金属結合の開裂による単核活性種の反応、あるいはカルボニル配位子の脱離による配位不飽和座の発生が同一平面上で起こらないために、エントロピー効果を利用したクラスターに特徴的な反応はほとんど見出されていないのが現状である。

先に示した錯体 **A** と同様の配位子を持つルテニウム三核錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2]$  (**1**) は分子内に5つのヒドリド配位子を有し、配位不飽和 (44 電子) 錯体である。<sup>10</sup>錯体 **1** は、 $\text{Ru}_3$  分子面の上下に3つの  $\text{Cp}^*$ 配位子によって囲まれた、1辺が約 7.1 Å の正三核柱状の空間を有する (Figure 1-4)。錯体 **1** からヒドリド配位子が水素として脱離すれば、3つの金属上に配位不飽和座が発生するため、基質に対して *trimetallic activation* が進行する可能性を持つ。またこの錯体 **1** ではヒドリド配位子が金属—金属結合を結びつける役割も果たしていることが明らかにされている。Morokuma らは錯体 **1** のモデル化合物  $[(\text{CpRu})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2]$  と水素が2つ少ない  $[(\text{CpRu})_3(\mu\text{-H})_3]$  の *ab initio* RHF, MP2 計算の結果、前者の Ru-Ru 結合が 2.861 Å (RHF) (2.748 Å (MP2)) であるのに対し、後者の Ru-Ru 結合が 3.267 Å (RHF) (2.930 Å (MP2)) であり、架橋ヒドリド配位子を失うことによって金属—金属結合は長くなると論じている。<sup>4b</sup>

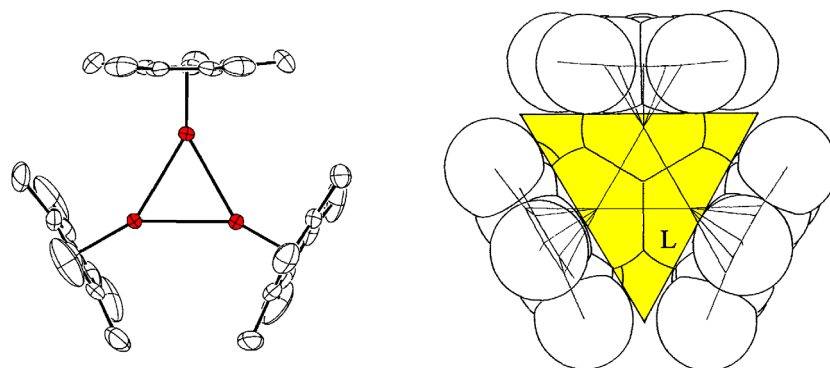


Figure 1-4 錯体 **1** の構造と Van der Waals 半径を考慮した space filling model (水素は省略している)

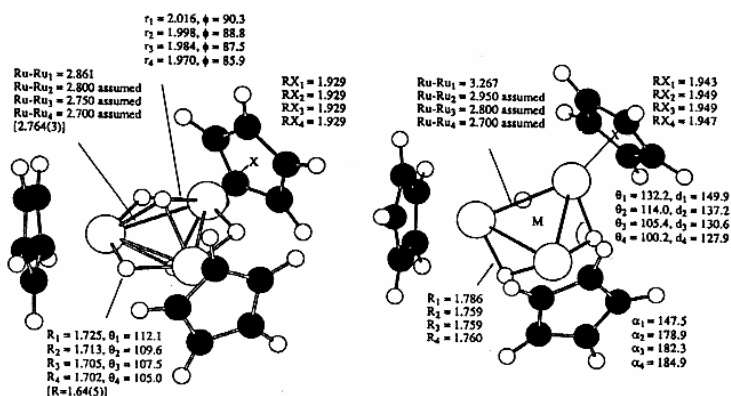
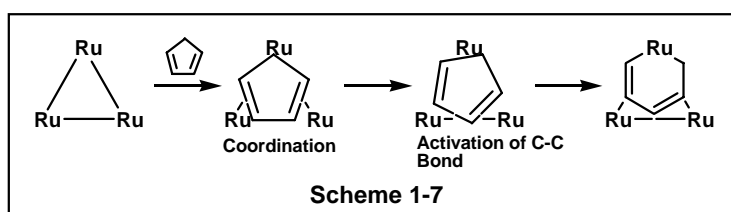
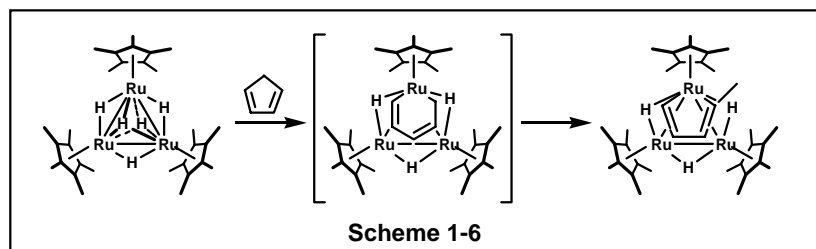


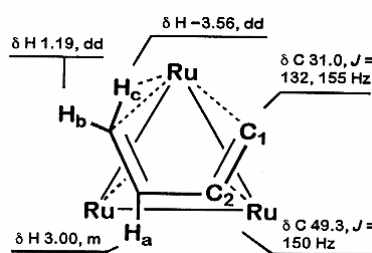
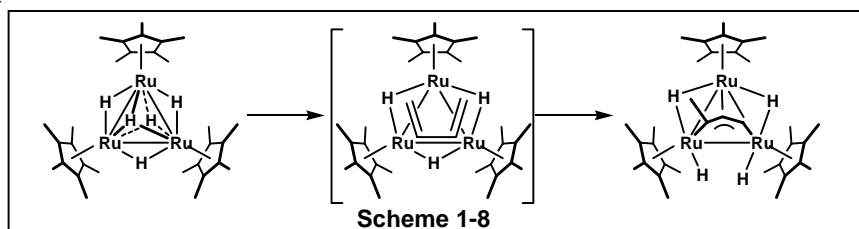
Figure 1-5 *ab initio* RHF/BS1 により最適化された  $[(\text{RuCp})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2]$ ,  $[(\text{RuCp})_3(\mu\text{-H})_3]$  の構造

Takaya, Takemori, Suzuki らは錯体 **1** とブタジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとの反応を検討した結果、これまでにない新しい様式の反応を見出している。錯体 **1** は室温でシクロペンタジエンと反応し、 $C(sp^2)-C(sp^3)$  結合の選択的な開裂反応を経て2-メチルルテナシクロペンタジエン錯体を定量的に与える (Scheme 1-6)。<sup>9b</sup> この反応を  $^1\text{H NMR}$  を用いて追跡し、中間体として炭素-炭素結合が切断されたルテナシクロヘキサジエン構造を有する三核錯体が生成することを明らかにしている。本反応の初期段階では、錯体 **1** がシクロペンタジエンを取り込む場合に2つのルテニウム中心が配位サイトとして働き、残りの一つが活性化サイトとして働くものと考えられる。すなわち、シクロペンタジエンの  $\mu, \eta^2: \eta^2$ -配位によって特に活性化されていない炭素-炭素結合が3つ目の配位不飽和なルテニウム中心に接近したため酸化的付加反応が進行したと考えられる (Scheme 1-7)。

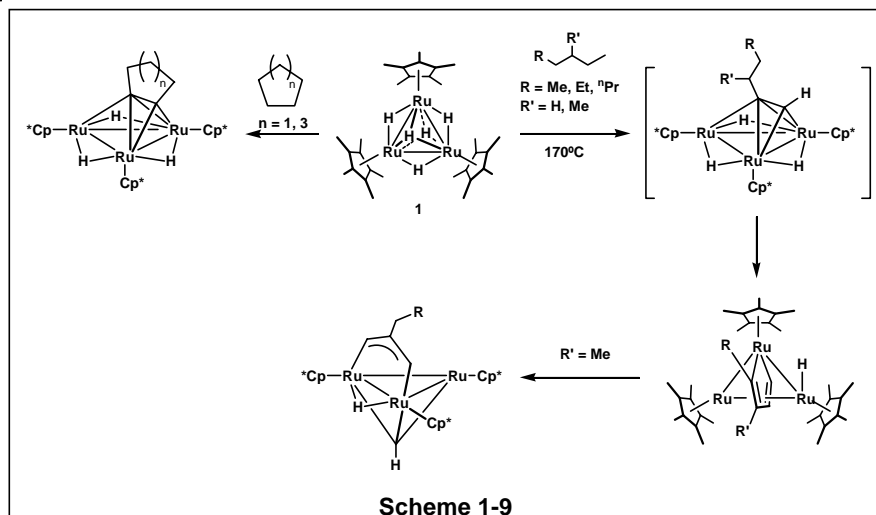


この反応の中間種の構造として考えられているジエンの  $\mu, \eta^2: \eta^2$ -配位は錯体 **1** とブタジエンとの反応の詳細な検討により中間体として見出されている。<sup>9c</sup> この反応ではブタジエンの C1, C3 位の C-H 結合の切断を経て  $\mu_3, \eta^3$ -1,3-ジ-メタロアルル構造を有する三核錯体が生成する (Scheme 1-8)。 $^1\text{H NMR}$  による中間体捕捉が可能であり、*s-cis*-ブタジエンが2つのルテニウムにまたがって  $\mu, \eta^2: \eta^2$ -配位しており、3つ目のルテニウムとブタジエン末端の C-H 結合の間に agostic 相互作用が観察されている (Figure 1-6)。この実験結果は3つの金属中心が各々配位部位

と活性化部位としての役割を担ってブタジエンに対して同時に作用する様子を示している。これは先に述べた **1** とシクロペンタジエンの反応初期段階の配位と活性化の機構を示唆する結果である。



錯体 **1** を用いた有機基質の活性化の研究においてこれまで明らかにされてきた中で最も注目すべき反応は、アルカンの C-H、C-C 結合活性化反応である (Scheme 1-9)。Takemori, Inagaki, Suzuki らは錯体 **1** と直鎖アルカンとの反応を検討し、アルカンの炭素鎖の長さにかかわらず6箇所の C-H 結合が切断された *closo*-型ルテナシクロペンタジエン構造を有する三核錯体を与えることを明らかにしている。<sup>9d</sup> この反応の初期段階では位置選択的に C-H 結合の切断が進行しており、垂直型アルキン配位錯体が生成している。分岐状アルカンとの反応の場合には、これらの錯体生成を経由して C-C 結合が切断された  $\mu_3$ -アリル- $\mu_3$ -メチリジン錯体を与える。また環状アルカンとの反応では、4箇所のメチレン C-H 結合の切断が進行し、垂直型シクロアルキン型錯体が生成する。これらの反応では、立体的に嵩高くない側の末端から反応が進行していること、置換基の様式によって反応生成物が異なること、同時に複数の C-H 結合の切断反応が進行すること、などのこれまでの単核錯体の化学では見られない反応が進行する。



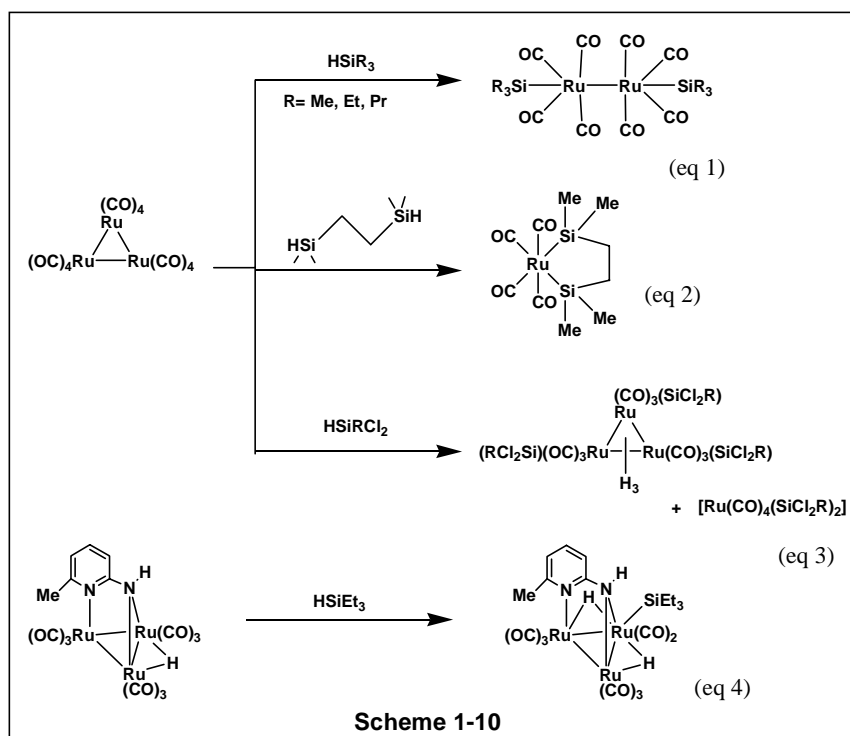
錯体 **1** では3つの金属中心の基質に対する協奏的な作用で三核錯体特有の（すなわち単核、2核錯体では起こりえないような）非常に興味深い反応が見出されている。しかしながらこれまでの研究では炭素－水素、炭素－炭素結合の酸化的付加反応に関する詳細な研究はあるものの、1－5に示す炭素－ヘテロ原子結合の酸化的付加反応に関する研究は行われていない。従って **1** を用いてさらに三核クラスターの反応について研究を進める必要があると考えられる。

本論文では、三核クラスターの反応性について更なる研究を進めるとともに、新規反応の開発を目的として錯体 **1** とヘテロ原子を含む有機化合物との反応を検討した。加えて錯体 **1** の反応場に電子的、立体的な摂動を与えることを考え、三核錯体の分子面の片側にヘテロ原子を導入して新たに錯体 **1** とは異なる環境を有する配位不飽和錯体を合成し、炭化水素化合物に対する反応性を検討することを目的としている。そこで次節では、多核錯体の反応における架橋配位子の効果について述べる。



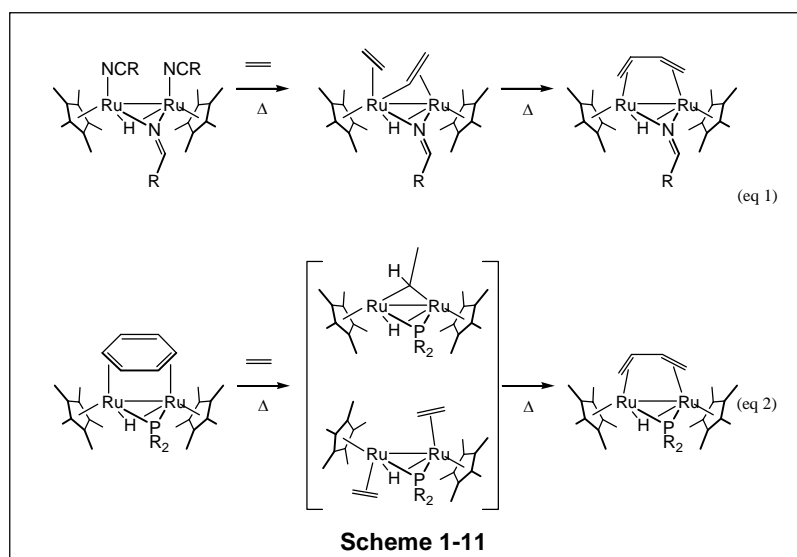
## 1-2 架橋配位子を有する多核錯体の反応性

よく知られているカルボニルクラスターでは、三核平面の片側に窒素や酸素、イオウやリンなどのヘテロ原子がキャップした錯体の例は数多く存在する。またヘテロ原子を含む配位子を有する錯体についても多くの例がある。カルボニル配位子のみを持つカルボニルクラスターを用いる反応では、100°C 程度の加熱、あるいは光照射によって金属-金属結合の開裂反応が進行し、単核種が生成するか金属フラグメントの不均化反応が進行する例が多い。例えばルテニウムドデカカルボニルとヒドロシランとの反応は、単核シリル錯体を与えるが (Scheme 1-10, eq 1-3)、<sup>11</sup>アミドピリジン配位子を有する三核クラスターでは、三核構造を保ったまま反応が進行し、ヒドリドシリル錯体を与えるなどの反応性を示す (Scheme 1-10, eq 4)。<sup>12</sup>



先に述べたように、Cp\*配位子を有するポリヒドリド錯体は飽和炭化水素、不飽和炭化水素に対する高い反応活性を有し、錯体反応場への架橋配位子の導入による反応性の制御は以上の知見と併せて興味深い。多田、鈴木らはルテニウム2核テトラヒドリド錯体に架橋配位子を導入する

ことによって、元の2核錯体に対して反応性が大きく変化することを見出している。<sup>13</sup> [(RuCp)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>4</sub>] と種々のニトリルとの反応で架橋アルキリデンアミド配位子を有するルテニウム2核錯体を得られる。<sup>13a</sup> この2核錯体では、ルテニウムに配位した2つのニトリル配位子が容易に脱離することによってエチレンなどの不飽和炭化水素と室温で反応し、脱水素的炭素-炭素結合生成反応による架橋ブタジエン配位子を持つ2核錯体の生成が報告されている (Scheme 1-11, eq 1)。<sup>13a</sup> 同様のエチレンの脱水素カップリングは架橋ホスフィド錯体においても大木、鈴木らにより見出されている (Scheme 1-11, eq 2)。<sup>13b</sup> これらの生成物において架橋ブタジエン配位子は熱的に安定であり、錯体 **1** と 1,3-シクロヘキサジエンとの反応で生成するμ,η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-ジエン配位型錯体が容易に配位子交換反応を起こすのと対照的である。この結果は架橋配位子からルテニウム中心への電子供与がブタジエン配位子への逆供与を強めている結果であると考えられている。



以上の架橋配位子を有する2核錯体とエチレンとの反応生成物(μ,η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-ブタジエン錯体)は1-2に示したテトラヒドリド錯体 **A** とエチレンとの反応生成物(μ,η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-メタラシクロペンタジエン錯体)とは異なる構造を有しており、架橋配位子の導入が反応性を変化させることを示した良い例であると言える。本論文では、これまで合成されていなかった、分子面の片側にのみへ

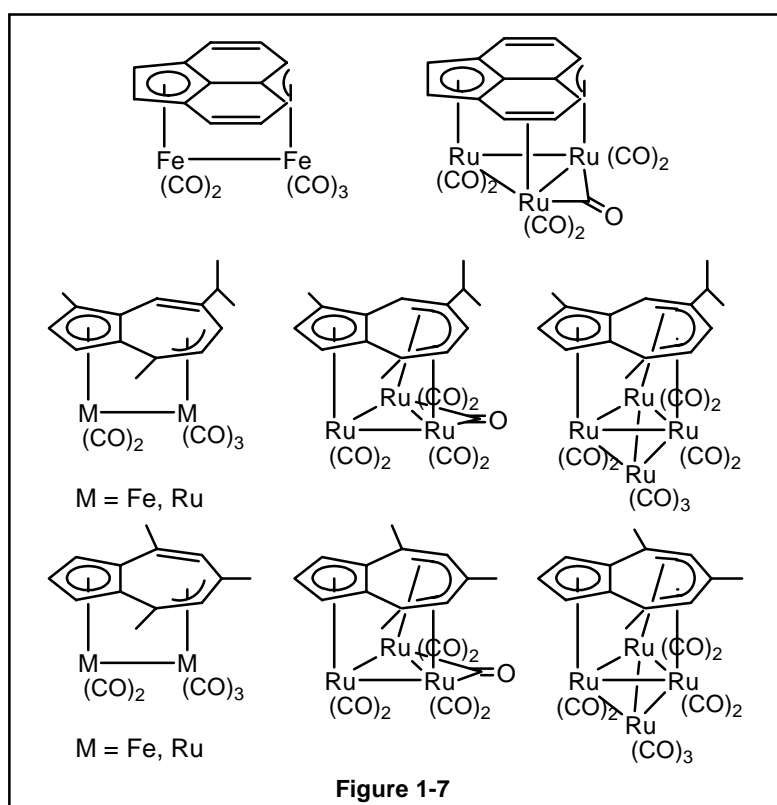


### 1-3 架橋ポリエン配位子を持つクラスター

これまで、ヒドリド配位子による容易な配位不飽和座の発生、架橋配位子の導入による三核骨格の保持および反応性の制御という点に着目し、単核錯体、2核錯体上ではなしえない多核錯体に特徴的な反応、すなわち「活性な多中心による基質の協奏的な活性化」が起こることを述べてきた。配位不飽和座の発生と架橋配位子の導入はこれまで述べてきたようなクラスターの特徴的な反応を実現するために必要となる重要な因子である。言い換えれば、このような反応場を提供することがクラスターの反応、あるいはクラスターを用いた触媒反応を達成するための条件となると考えられる。しかしながらこれまでの系では、有用な触媒プロセスへの適用に際しては困難が伴い、実現するまでには至っていない。これらの問題点について整理すると、(1) 反応場の立体環境をコントロールすることで反応部位の基質に対する形状、サイズの選択性が現れたが、一方で反応場が狭いために多分子反応が進行しにくい、(2) Cp\*基は金属中心の電子密度を向上させ、酸化的付加反応に対する活性を上げるが、配位子への逆供与が強いため還元脱離反応を起こしにくい、(3) 配位不飽和座を発生しやすいが、空気に対して不安定である、といった点が挙げられる。

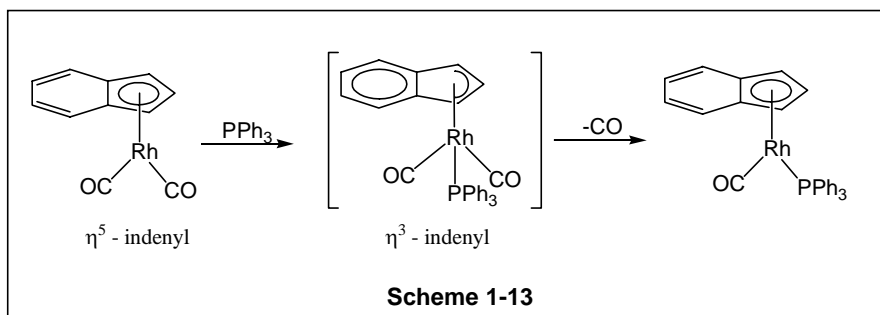
空気に対して安定に存在し、触媒反応などにも利用されている多核クラスターとして最もよく知られているのがポリカルボニルクラスターである。<sup>15</sup>これは、多核カルボニルクラスターの合成法が簡便で手に入り易いこと、安定で取り扱い易いことに起因している。ポリカルボニルクラスターはカルボニル配位子が配位不飽和座を全て塞いでいるため配位飽和錯体がほとんどであるが、加熱、光照射などによってCOの脱離反応が進行すること、金属-金属結合が解離することで系中に活性な配位不飽和種を発生させることが可能であり、様々な不飽和分子との反応が知られている。<sup>16</sup>しかしながら、このようなこれまでのクラスターを用いた触媒反応では、その活性種がクラスターが分解して生じる単核種である場合が多く、単核錯体を用いた既存の触媒反応の域を出ず、その反応活性の向上は見出されているが、新規反応が開発された例はまだ少ない。<sup>17</sup>これまで述べてきたように、架橋配位子は多核骨格を補強する点で重要である。スルフィド配位子、オキソ配位子などの架橋配位子を有するカルボニルクラスターが合成されているが、その

特徴的な反応はあまり見出されておらず、構造化学的、電子化学的な研究例が多い。<sup>18</sup> 5章以下に述べる、共役  $\pi$  配位子を架橋配位子として有するクラスター化合物は、共役  $\pi$  配位子がハプティシティ変化を起こし易い、すなわち “Hemilabile” であることが最大の特徴であり、特にアセナフチレン、アズレン配位子を有する鉄、ルテニウム二核、三核錯体では、永島らによってその構造、反応性などが明らかにされつつある (Figure 1-7)。<sup>19</sup>



ハプティシティ変化は基質との反応等に際して金属種がハプティシティを変える、すなわち配位数を変化させることによって配位不飽和座が発生する反応である。すなわち、配位飽和錯体からの反応活性な配位不飽和錯体の生成は、種々の還元脱離反応、カルボニル、ホスフィン配位子などの  $\pi$  配位子等の脱離反応の他に、配位子のハプティシティ (配位子への金属種の配位様式) の変化を機動力とする反応が知られている。<sup>20</sup> 例えば、芳香族配位子を持つ錯体はしばしばアソシエイティブな配位子置換反応を起こす。このような配位子は、 $\eta^5$ -フルオレニル、 $\eta^5$ -インデニル、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニル、 $\eta^5$ -ペンタジエニル配位子などである。多環式芳香族配位子であ

る  $\eta^5$ -インデニル配位子を持つ錯体は、 $\eta^5$ -Cp\* 配位子を持つ錯体に比べ、 $10^{10}$  倍の反応速度で置換反応が進行する。Basolo らはロジウム錯体  $[(\eta^5\text{-indenyl})\text{Rh}(\text{CO})_2]$  のトリフェニルホスフィンによるカルボニル配位子置換反応について、インデニル配位子の  $\eta^5$  から  $\eta^3$  へのハプティシティの変化が起こり、 $\eta^3$ -インデニル配位子を持つトリフェニルホスフィン錯体が中間体として発生することを示している (Scheme 1-13)。<sup>21</sup>この反応速度の差は  $\eta^5$  から  $\eta^3$  へのハプティシティの変化によりインデニルのベンゼン環の芳香族化による安定化の寄与が大きいことに由来し、同様の多環式芳香族である  $\eta^5$ -フルオレニルについても反応速度の向上が見られる。このように、多環式芳香族配位子を持つ錯体は、分子内で容易に配位不飽和座を提供することが可能である。従って、先程述べた多環式芳香族化合物、あるいは環状ポリエン化合物が架橋配位子として結合した多核クラスターにおいても基質の接近に際してハプティシティ変化を起こし、高い反応性を示すことが予想される。



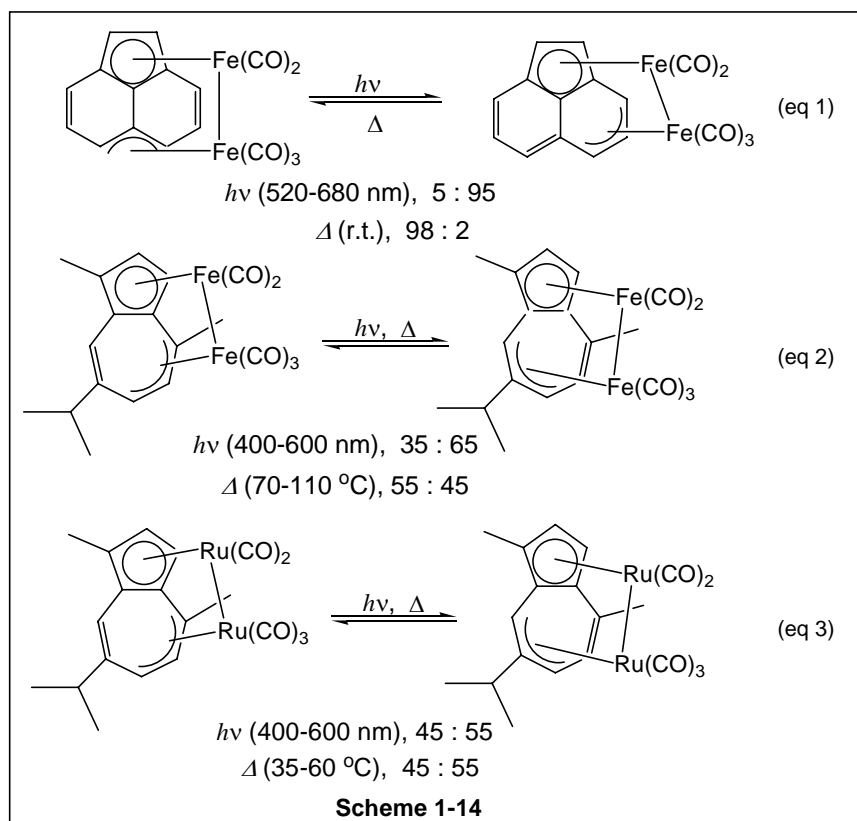
共役クラスターの反応における金属種のフラグメンテーションを防ぐ架橋配位子として先に述べた共役  $\pi$  配位子を有する多核カルボニル錯体がいくつか知られている。Figure 1-7 に示した、多環式芳香族としてアセナフチレン、あるいは環状ポリエンとしてアズレン類を架橋共役  $\pi$  配位子として有する鉄、あるいはルテニウム錯体は、 $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ) とこれらの配位子を加熱することによって合成される。鉄錯体では二核錯体が生成物として得られるが、ルテニウム錯体では、二核、三核、四核錯体が生成し、特にアセナフチレン配位子を持つ錯体は三核、四核クラスター $[(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\text{CO})_7]$ ,  $[(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_4(\text{CO})_9]$  が合成され、構造が決定されている。一方、アズレン配位子を持つ錯体は二核から四核までの錯体が生成物と

して得られている。これらの生成物は配位飽和錯体である。アセナフチレン配位子は2つの鉄フラグメント  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  に  $\eta^3:\eta^5$ -配位様式で架橋しており、分子内には対称面が存在する。ルテニウム三核錯体では、アセナフチレン配位子は3つのルテニウムフラグメント  $\text{Ru}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_2$  に  $\eta^2:\eta^3:\eta^5$ -配位様式で架橋している。鉄2核錯体と異なる点は、3つ目のルテニウムがアセナフチレン配位子のオレフィン部位 (C3, C4) に  $\pi$ -配位していること、7つのカルボニル配位子のうち一つが2つのルテニウム間に架橋していることである。特筆すべき点は、3つの金属がそれぞれ別の配位部位と結合し、しかもそのハプティシティは2以上であることである。すなわち、どの金属上においてもハプティシティ変化が進行する可能性があり、高い反応性の発現が期待される。

以上から、これら多環式芳香族配位子、環状ポリエンを有する多核クラスターの性質、反応性について、様々な角度からの検討が行われている。例えば、アセナフチレン配位子を有する鉄2核錯体では、光照射を行ってもカルボニル配位子の脱離、単核種の生成等は起こらず、興味深いことに  $\eta^3$ -アリル配位した1つの鉄フラグメントがアセナフチレンの他の部位に移動するハプトトロピック転位反応が観察される (Scheme 1-14, Eq 1)。<sup>19a</sup> ハプトトロピック転位反応は、共役配位子を持つ遷移金属錯体において金属フラグメントが分子内の共役配位子の別の配位部位に移動する反応であり、単核錯体では数多くの例が知られており、その反応機構を明らかにするために詳細な検討がなされている。一方、2核錯体の例は数えるほどしかなく、その反応についての詳細な検討も行われていない。従って、2核錯体のハプトトロピック転位反応がどのような反応機構で進行するのか、に興味を持たれる。一方、アズレン配位子を持つ鉄、ルテニウム2核錯体では、特に非対称なグアイアズレン配位子を持つ場合に同様のハプトトロピック転位反応が観察された (Scheme 1-14, Eq 2,3)。<sup>19b</sup> これらの一連の反応は、光、熱によって可逆的に進行するため、フォトクロミック分子などを代表とする光機能性分子としての可能性も有すると考えられる。

これらの共役配位子を有する金属錯体のハプトトロピック転位反応はその素過程にハプティシティ変化を含むと考えられる。つまり、ハプトトロピック転位反応のメカニズムを明らかにすることは、多核錯体上での配位子のハプティシティ変化を明らかにするための有効な手がかりとなることが考えられる。共役  $\pi$  配位子を有する多核クラスターでは、実際にハプティシティ変

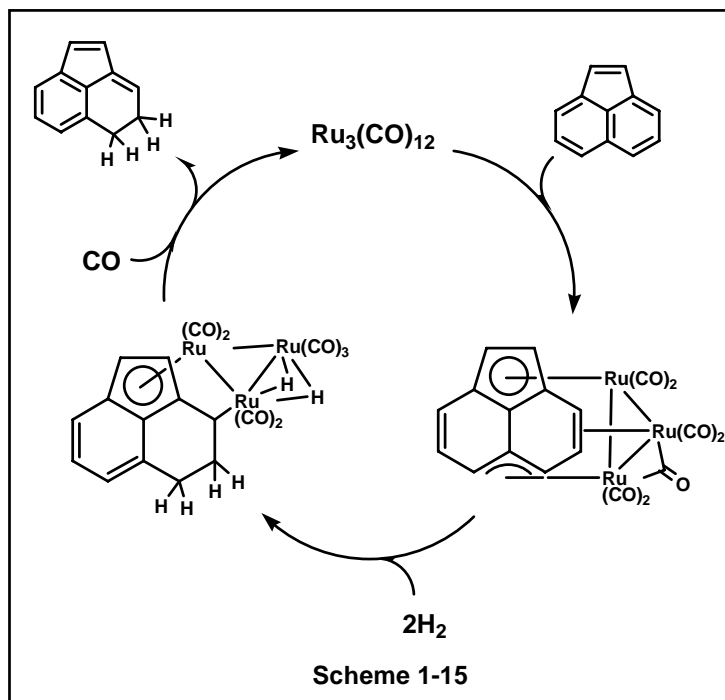
化が進行することによって反応が進行したと考えられる反応も見出されている。先に紹介したルテニウム三核アセナフチレンクラスターと水素との反応では、水素分子の酸化的付加反応が室温で容易に進行し、水素付加体を与えることが知られている。



$[(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\text{CO})_7]$  は室温、一気圧の水素と容易に反応し、水素付加生成物  $[(\mu, \eta^1: \eta^5\text{-4,5-dihydroacenaphthylene})\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_7]$  を与える (Scheme 1-15)。<sup>19c</sup> この際、カルボニル配位子の脱離反応は全く進行していない。また生成した錯体はクラスター骨格を保持していた。アセナフチレン配位子の配位様式は  $\mu_3, \eta^2: \eta^3: \eta^5\text{-}$  から  $\mu_2, \eta^1: \eta^5\text{-}$  へとハプティシティの変化を起こしており、 $\pi$ -アリル部位のハプティシティ変化とハプトトロピック転位反応が進行していることが示唆される。さらに重要な点は、水素の酸化的付加が室温で容易に進行すること、多核骨格が保持されていることである。これらの点から、多環式芳香族化合物、環状ポリエンなどの共役  $\pi$  配位子が、多核クラスター骨格を保持する架橋配位子として適切であること、ハプティシティ変化による配位不飽和錯体を発生させることが可能であることが示唆された。さらに、

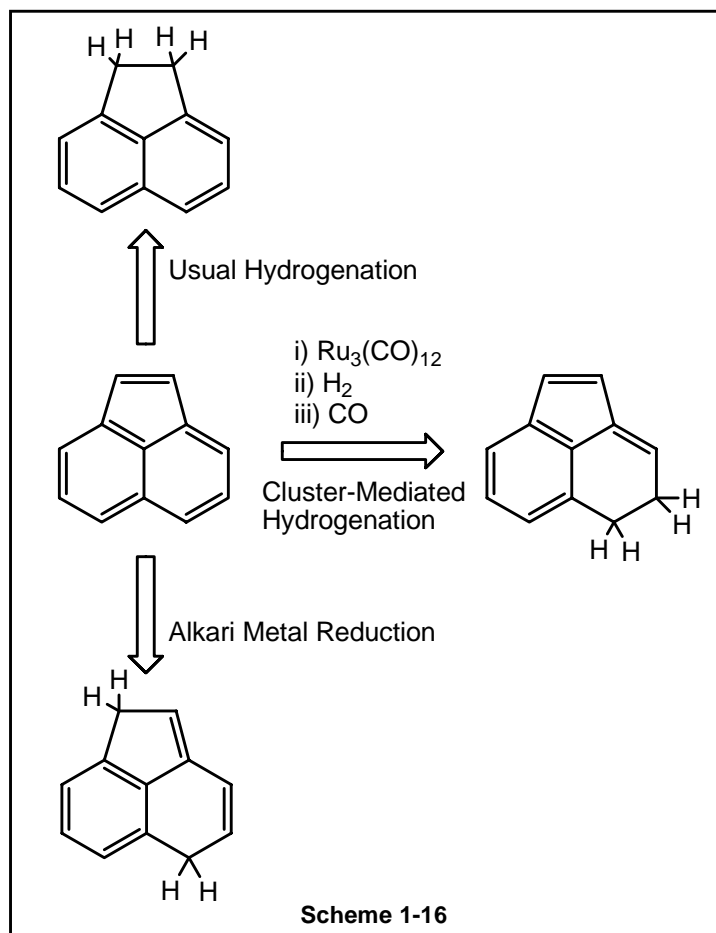


この水素付加体と一酸化炭素との反応からは、アセナフチレンが部分水素化された4,5-ジヒドロアセナフチレンが生成し、ルテニウムカルボニルクラスター  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  が再生する (Scheme 1-15)。<sup>19d</sup>



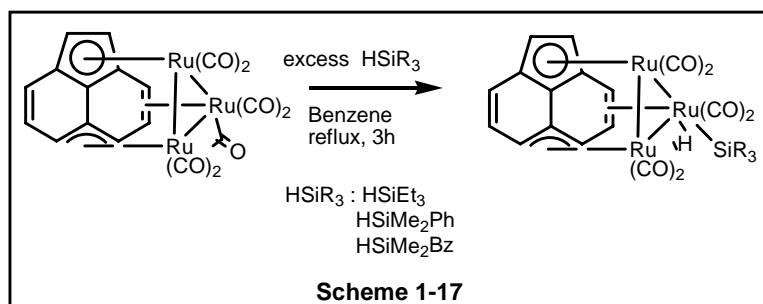
一般的に有機金属錯体として  $[\text{RhX}(\text{PPh}_3)_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>8a</sup>、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Aliquat<sup>(A)</sup> 336 system<sup>22b</sup>、 $\text{Cp}_2\text{Ni}/\text{LiAlH}_4$ <sup>22c</sup> を触媒とする、あるいは量論量の還元剤として  $\text{Yb}$ <sup>23a</sup>、あるいは  $\text{ReH}_7(\text{PCy}_3)_2$ <sup>23b</sup> を用いたアセナフチレンの水素化反応では、4,5-位ではなく、1,2-位が水素化されたアセナフチレンが生成する。また、アルカリ金属 ( $\text{Na}/\text{THF}$ ) を用いた Birch 還元では、生成したアセナフチレンジアニオンのプロトン化により 1,5-位にプロトン付加した 1,5-ジヒドロアセナフチレンを与える。<sup>24</sup> 残念ながら本反応は触媒反応の達成には至っていないが、このルテニウムカルボニルクラスターを用いたアセナフチレンの部分水素化は、これまでの部分水素化では起こりえない部位の水素化に成功した例であるといえる。この特異な部分水素化は、アセナフチレンと3つのルテニウムとの相互作用によってはじめて進行したと考えられている。すなわち、通常水素化される5員環の1,2-位は  $\eta^5$ -シクロペンタジエニル配位の一部となってルテニウムにより保護されているため、ルテニウム3核骨格がアセナフチレン配位子の水素化部位を4,5-位に制御していると

いうことができる (Scheme 1-16)。以上述べたような結果は、カルボニルクラスターにおける「多中心による基質の協奏的な活性化」の発現の可能性を示すものであると言える。



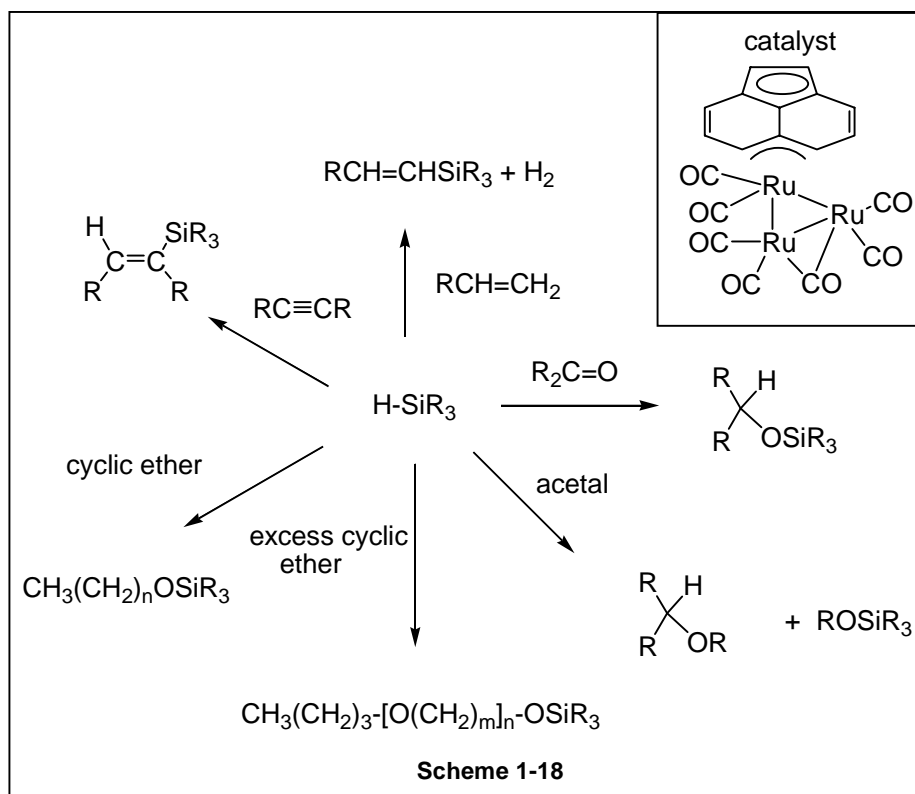
$[(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\text{CO})_7]$  は室温、一気圧の水素と容易に反応する。一般的に水素分子の酸化的付加反応はヒドロシランの H-Si 結合の酸化的付加反応と類似の反応とみなされることから、H-Si 結合の活性化がこの錯体において容易に進行する可能性があると考えられる。実際、トリアルキルシランとの反応を検討した結果、加熱反応によって H-Si 結合が活性化された結果、ヒドリドシリル錯体  $[(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\text{SiR}_3)]$  の生成が明らかにされている (Scheme 1-17)。<sup>25</sup>アセナフチレン配位子のような架橋配位子を持たない錯体  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  では、クラスターの分解が起こり、単核錯体、2核錯体が生成するのに対し、この反応では三核構造は保持されている。<sup>17a</sup>水素との反応と異なる点は、カルボニルが1分子脱離していること、

アセナフチレン配位子が反応の前後で変化しなかったことである。



ヒドロシランの酸化的付加反応、およびそれに伴うヒドロシリル錯体の生成は、不飽和化合物の触媒的ヒドロシリル化反応の反応機構に関する様々な研究の結果、触媒反応における重要な素過程の一つと考えられている。<sup>26</sup>従ってこの三核錯体は触媒的ヒドロシリル化反応における触媒としての活性を有する可能性があると考えられ、Figure 1-7 に示した一連の多核ルテニウムクラスターについて、触媒的ヒドロシリル化反応の検討が行われている。<sup>25</sup>その結果、四核錯体は全く反応せず、二核錯体はわずかな反応性を示すのみであった。しかしながら、三核錯体、特にアセナフチレン配位子、トリメチルアズレン配位子を有する錯体については、オレフィン類、アセチレン類、ケトン、アルデヒド等に対して高いヒドロシリル化活性を示すことが見出されている。ヒドロシリル化反応について詳細な研究が報告されている単核ロジウム錯体  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  との反応性の比較では、反応速度において上回る活性を持つこと、異なる位置選択性、立体選択性を持つこと、ヒドロシランの種類に対する反応性が全く異なることなど、従来の単核ヒドロシリル化触媒では見られない活性を示すことが確認されている。さらに、通常の単核ヒドロシリル化触媒では進行しないアセタールのヒドロシリル化、環状エーテルの開環ヒドロシリル化が進行する。特に環状エーテルのヒドロシリル化については、トリアルキルシランに対してテトラヒドロフランを過剰量添加することによってシラン誘導型開環重合反応が達成された (Scheme 1-18)。反応が室温で進行するために反応活性種は多核構造を保持していること、カルボニル配位子の脱離は進行していないことなどが推測されるが、反応機構、あるいはポリマーの構造などについて不明な部分が多い。しかしながら、多核クラスターの反応場において基質の多分子反応が起こっ

た結果、触媒反応が進行したことが明らかにされれば、多核クラスターに特徴的な触媒反応の開発に大きな足がかりになるものと考えられる。



以上から、これらのカルボニルクラスターでは、多核クラスター骨格の補強、配位不飽和錯体の発生という観点から、多核クラスターの反応性を検討するにあたって適当な出発物質であるといえる。これらのクラスターと Cp\*クラスターとの大きな相違点について述べる。

(1) 反応場が嵩高い Cp\* 基によって囲まれていないためより広い反応空間を提供する。(2) 共役 π 配位子の π 電子が基質との反応に際して電子プールとして働き金属上の電子密度を制御しうると考えられ、特に錯体の触媒反応を考える際に多様な反応性が期待される。(3) 配位飽和で空気に対して安定である。しかしながら、先に述べたように基質との相互作用におけるハプティシティ変化による配位不飽和座の発生がカルボニル錯体特有の低い反応活性をある程度克服していると考えられる。

#### 1-4 本研究の目的

遷移金属錯体を用いた有機分子の活性化は量論反応、触媒反応を含めて有機金属化学における主要な分野である。これまでの有機金属化学では、単核錯体を用いた様々な有機分子の分子変換に関わる化学が展開されてきた。一方、有機金属クラスターの化学では、反応化学、触媒化学の視点から、「多金属中心による協奏的な基質の活性化」を達成することによりこれまでの単核錯体の化学にはない新たな有機金属化学、有機化学の分野を切り開くことが可能であると考えられるが、これまでに目立った研究例は少ない。本論文における研究目的は、ルテニウム三核クラスターを用い、「多金属中心による協奏的な基質の活性化」を利用した新しい有機分子の活性化反応の開発である。

第2章から第4章では、これまで行われていなかった「炭素-ヘテロ原子結合の活性化」を多核クラスター上で実現し、その詳細な機構を明らかにすることで、三核錯体反応場での触媒反応展開への足がかりを示すことを目的とした。特に炭素-イオウ結合活性化反応の検討結果から、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンとの反応で水素化脱硫反応を達成し、エチルベンゼン、ビフェニルを得ることに成功した。また、これまであまり例のないトリメチルホスフィンのリン-炭素結合活性化を達成することができた。これらの反応を詳細に検討することで、三核錯体反応場における配位不飽和な多中心の協奏的な作用による基質の活性化、すなわち “*multimetallc activation*” が進行したことによってはじめて達成されたことを明らかにした。次に三核錯体反応場に電子的、立体的な摂動を与えるため、また三核構造を補強するために、ヘテロ原子を分子面の一方に導入することで新規配位不飽和クラスターを合成し、それらを用いて新規反応を開発することを目的に研究を行った。ヘテロ原子-炭素結合の活性化はヘテロ原子を架橋配位子とする配位不飽和錯体の合成に適用することが可能であり、イオウ、リンを架橋配位子として持つ配位不飽和クラスターの合成に成功し、その構造を明らかにした。その中から三重架橋スルフィド錯体、三重架橋フェニルホスフィニデン錯体と飽和炭化水素、不飽和炭化水素との反応を検討した。この研究の結果、三重架橋配位子の役割を明らかにするとともに、アルカンとの反応において末端選択性を示す C-H 結合の切断が進行することを明らかにした。この特異な反応性の発現は、

三重架橋配位子を導入したことに大きく拠っており、三重架橋配位子が錯体 **1** の三核錯体反応場の立体選択性、形状選択性に变化を与えたこと、金属-金属結合を強固に保持することが本反応の達成に導く要因であったことを明らかにした。本論文における研究は、「反応活性な多中心による基質の協奏的な活性化」反応の可能性を広げ、新たな反応性を示した点で、今後の有機金属化学に与える影響は大きいと考える。

第5章以下では、反応性クラスターによる触媒反応系の構築を主眼として(1)ハプティシティ変化による配位不飽和座の発生、(2)架橋配位子による多核構造の保持の2点に着目した。設計された多環式共役  $\pi$  配位子を有するカルボニルクラスターの構造や反応性に関する研究をまとめる。鉄、ルテニウム2核錯体のハプトトロピック転位を詳細に検討することにより上記の2点を検証し、さらに THF の開環重合反応の詳細な検討および反応機構を解明することで、共役  $\pi$  配位子を有する多核カルボニルクラスターにおける配位子の役割とクラスター触媒の特徴を明らかにすることを目的とする。第5章、第6章での成果より、多環式共役配位子のハプティシティの変化に伴う配位不飽和種の形成が示唆された。この成果は、適切なクラスター設計による触媒反応の実現の可能性を示唆する。第7章にまとめたように、アセナフチレン配位子を有するルテニウム三核カルボニルクラスターの反応については永島、鈴木らによってヒドロシランの酸化的付加反応、ケトン類の触媒的ヒドロシリル化反応が研究されている。本論文では、この成果をもとにこの触媒系をシラン誘導型開環重合反応に拡張した検討結果について述べる。この研究により、従来、酸触媒を用いた場合のみ反応が進行した THF の開環重合反応が中性条件下で進行する点、分子量、分子量分布のコントロールが可能である点、末端にシリル基を有するポリマーの合成が可能である点等、これまでになかった新しい反応の実現に成功した。

本論文では以下の構成に従って以上の研究成果とその考察に関して詳細に述べた。

第2章では、配位不飽和な多核ヒドリドクラスターを用い、チオフェン類の水素化脱硫反応を達成することを目的とした研究を行った結果について述べる。錯体 **1** とベンゾチオフェンとの反応を検討し、生成物の構造を明らかにするとともに水素化反応への適用を検討した。その結果、**1** とベンゾチオフェンとの反応は温和な条件で容易に進行し、2つの炭素-イオウ結合が段階的に切断されること、量論反応ではあるものの、ベンゾチオフェンの水素化脱硫反応を達成するこ

とができた。

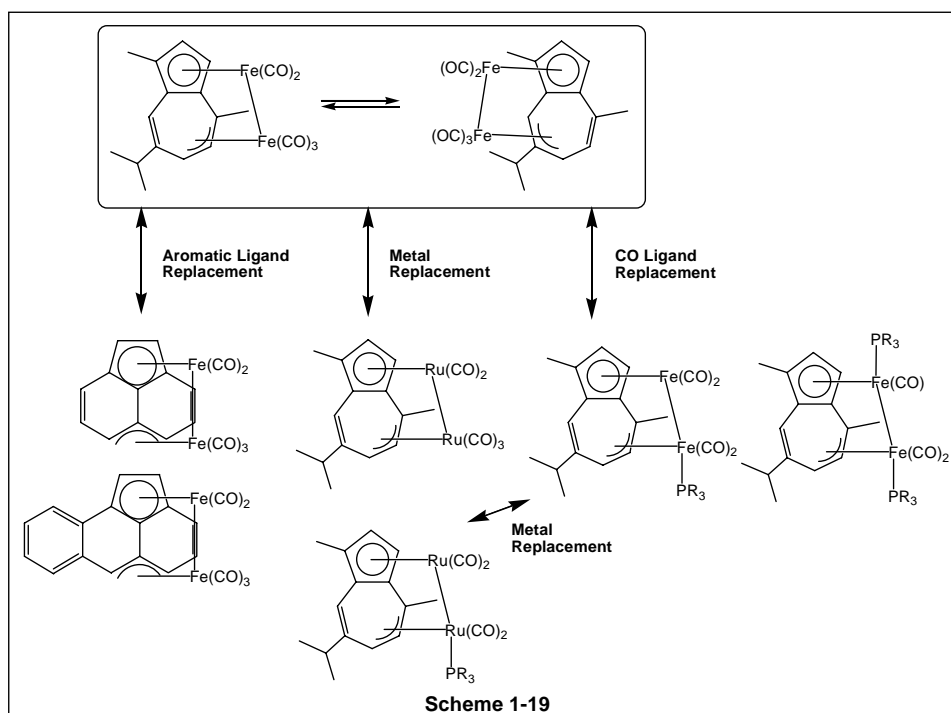
これらの研究の中からヘテロ原子-炭素結合の活性化がヘテロ原子を架橋配位子とする配位不飽和な三核クラスターの合成に適用が可能であることを見出した。そこで新規な架橋スルフィド配位子、架橋チオレート配位子を有する配位不飽和なルテニウム三核ヒドリドクラスターの合成に成功した。

第3章では、2章で得られた配位不飽和クラスター合成法の知見をもとに、ホスフィン、ホスファイト配位子、架橋ホスフィド配位子、三重架橋ホスフィニデン配位子を有する配位不飽和クラスターの合成を目的として、錯体 **1** へのホスフィン、ホスファイトの導入を検討した結果について述べる。その結果、各種ホスフィン、ホスファイトを有する新規な配位不飽和クラスターの合成に成功した。トリメチルホスフィンの配位したクラスターでは、加熱反応、エチレンとの反応でこれまでにあまり例のないリン-炭素結合の活性化を見出した。プロトン酸との反応により架橋ホスフィド錯体の合成にも成功した。ジヒドロフェニルホスフィンとの反応では、三重架橋スルフィド錯体と等電子構造の配位不飽和ホスフィニデン錯体を合成することに成功した。

第4章では、2章、3章で合成し、構造決定した三重架橋配位子を有する配位不飽和クラスターとアセチレン類、オレフィン類、ジエン類との反応、アルカンとの反応により新規反応を見出し、ヘテロ原子配位子の反応場に与える効果を明らかにする目的で研究を行った成果について述べる。その結果、スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子を有する配位不飽和クラスターはアセチレン、置換アセチレン、エチレン、末端オレフィン、ブタジエンと反応し、C-H 結合の活性化と金属-ヒドリド結合への挿入反応を伴って三重架橋アルキリジン錯体を与えることを明らかにした。興味深い結果として、ヒドリド配位子がホスフィニデン配位子へ移動して配位不飽和座を形成する反応が見出されたこと、基質に対する立体選択性、形状選択性が発現することでアルカンの末端選択的な C-H 結合の活性化が見出されたことにより、錯体 **1** では見られなかった反応性を示すことが明らかにされた。

第5章、第6章では、共役配位子を有する二核錯体の熱、光によるハプトトロピック異性化反応についての検討を行った。これまでに行われていた鉄2核グアイアズレン錯体、鉄2核アセナフチレン錯体の光、熱による可逆的なハプトトロピック転位反応の成果から、ハプトトロピック

異性化反応の機構を明らかにすることがハプティシティ変化による配位不飽和種発生のメカニズムの解明につながると考えられその研究の進展が期待されていた。本研究ではいくつかのポリエン化合物を架橋配位子に持つ鉄、ルテニウム二核錯体において以下の方針に従って配位子の種類、中心金属の種類等を変えた類縁体の合成を行い、異性化反応の異性体比、活性化パラメータ、分子構造の違いを明らかにすることで目的を達成した。Scheme 1-19 に類縁体研究の概略を示す。要点は以下の3点である。すなわち、(1) 共役  $\pi$  配位子としてグアイアズレン、アセナフチレン、アセアンスリレンを用いた、それぞれのハプトトロピック転位反応の比較、(2) 金属種としては鉄、およびルテニウムの違いによるハプトトロピック転位反応の比較検討、(3) リン配位子によって置換された鉄、ルテニウム誘導体の異性化挙動の比較。これらの検討により、転位反応を制御する因子を見つけ出すことが可能であり、従って言い換えればハプトトロピック転位の機構を明らかにするための重要な手がかりが得られるものとする。



その成果の要約は以下のとおりであり、これを順次5章、6章で述べていく。(1) 5章では、アセアンスリレン配位子を有する鉄2核錯体  $[(\mu_2, \eta^3; \eta^5\text{-aceanthrylene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$  を合成し、共役



系が延びることによってアセナフチレン錯体 **3** のハプトトロピック転位反応がどのように変化するか、またその原因を考察した。光、および熱による可逆的な異性化反応は予想通り進行し、特に異性化の活性化エネルギーが約  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  高くなること、熱平衡での異性体比が完全に安定異性体側に偏ることを見出した。本研究では光機能性分子としての興味から、これらの系における光反応機構についても解明する目的で詳細な研究を行った。反応の量子収率、波長依存性などの比較の結果をそれらの分子構造、電気化学的測定実験、分子軌道計算の結果と併せて議論した。

(2) 6章では、架橋配位子としてグアイアズレンを有する二核錯体において、これまでに報告されている鉄錯体に対してルテニウム錯体のハプトトロピック挙動の違いを明らかにすることを目的とした。ルテニウム錯体  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_5]$  の異性化挙動に関して類似の鉄錯体との違いを考察した。ルテニウム錯体の異性化反応は鉄錯体の場合よりも低温で進行した。この結果は、ルテニウム錯体の方がハプトトロピック異性化を起こし易い点を明確に示す意味で、非常に重要である。

(3) 更に6章では、リン配位子により置換された鉄、ルテニウム2核錯体のハプトトロピック異性化について、配位子の電子的、立体的影響を金属種の違いと併せながら検討した。グアイアズレン配位子を持つ鉄二核錯体のカルボニル配位子は一部リン配位子に置換することが可能であることが知られている。<sup>19</sup> しかしルテニウム錯体の誘導体ではこれまでに合成の報告例はなかった。そこでルテニウム2核錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体の合成の検討を行い、得られた化合物のハプトトロピック異性化反応について検討した。鉄錯体では光置換反応によって誘導体を得られるのとは対照的に、ルテニウム錯体ではリン配位子の存在下、加熱によって高い収率で一置換生成物  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]$  の合成、単離が可能であることを明らかにした。また、ホスフィン、ホスファイト誘導体の異性化反応の検討では、そのほとんどで異性化が進行しなかったが、嵩の小さな電子受容性のホスファイトを有するルテニウム錯体の場合のみ、光、熱による可逆的な異性化反応が進行することを見出した。これらの分子構造からリン配位子とアズレン配位子上の置換基との間の立体障害により異性化が阻害されていることを明らかにした。

第7章では THF 重合反応における三核クラスターの詳細を明らかにするために以下の3つの検討項目を設定した。(1) 条件検討：ヒドロシラン、THF の濃度、及び反応温度を変化させることによって生成物であるポリマーの分子量、分子量分布などがどのように変化するかを調査した。その結果、THF とヒドロシランの比をコントロールすることによってある程度自在に分子量を制御することができることを明らかにした。また、反応温度が高いほど分子量が短くなることから、反応温度が高くなることによって活性種が発生し易くなることを明らかにした。(2) ポリマーの構造決定：得られたポリマーは分子量が 3000 程度のものであれば、NMR による末端解析が可能であった。ポリマー末端は片側がブチル基、反対側がシロキシ基であることが推定されたが、同一分子の末端ではない可能性は否定できない。そこで、シロキシ末端の分子変換による<sup>2</sup>量化を検討し、ヒドロシランの Si-H 結合がクラスター触媒によって切断され、両末端に水素とシリル基が導入されたポリマーであることを明らかにした。(3) 触媒の種類の検討と中間体の捕捉：遷移金属錯体を用いた THF の開環重合反応は、このルテニウムクラスター以外にコバルトカルボニル錯体  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  を用いた系が報告されている。<sup>27</sup>そこでコバルト錯体と反応性の比較を行った。その結果、コバルト錯体は反応条件下空気に対して不安定であるため、一部分解反応を起こすことから、反応活性が低いことがわかった。また、この研究の発端となったヒドロシランが酸化的付加した錯体が合成、単離されているが、より反応条件に近い条件で発生する中間体を捕捉することで反応機構に関する重要な知見が得られるものと考えられる。その結果、ヒドロシランが室温下で酸化的付加したと考えられる三核クラスターが NMR により観察されることを明らかにした。この三核クラスターはアセナフチレン配位子が架橋していること、三核構造を保持していることから、これら一連の触媒反応が金属種のフラグメンテーションを起こさずに進行していることを示唆している。

第5章から第7章の研究成果から、共役  $\pi$  配位子を有する鉄、ルテニウム二核、三核錯体における分解反応を防ぐ架橋配位子として、また温和な条件下で容易に配位不飽和座を提供する共役  $\pi$  配位子の役割を検証した。以上の成果より、新しいクラスター反応場を有する新規触媒反応の開発への指針を示すことが可能であると考えられる。

**References**

- 1 Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; Univ. Sci. Books, 1987.
- 2 *Green Chemistry: Frontiers in benign chemical syntheses and processes.*; Anastas, P.; Warner, J. Ed., Oxford U. P., 2000.
- 3 (a) *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Adams, R. D.; Cotton, F. A.; Eds.; Wiley-VCH; Canada, 1998. (b) González-Moraga, G.; *Cluster Chemistry*; Springer-Verlag, Berlin, 1993. (c) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D.; Eds.; VCH Publishers: New York, 1990. (d) Süß-Fink, G.; Meister, G. *Adv. Organometal. Chem.* **1993**, *35*, 41.
- 4 (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2243. (b) Suzuki, H.; Omori, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2579. (c) Omori, H.; Suzuki, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1989**, *8*, 2270. (d) Suzuki, H.; Takao, T.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 476. (e) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129.
- 5 (a) Koga, N.; Morokuma, K. *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 181. (b) Riehl, J. -F.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1994**, *13*, 4765.
- 6 (a) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650. (b) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4814. (c) Belt, S. T.; Duckett, S. B.; Heliwell, M.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 928. (d) Jones, W. D.; Feher, F. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91. (e) Jones, W. D.; Maguire, J. A. *Organometallics* **1986**, *5*, 590.
- 7 Jones, R. D.; Chin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 198.
- 8 Crabtree, R. H. in *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 2nd Ed.*; Wiley, New York, 1994.
- 9 Green, M. L. H. *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 27.
- 10 (a) Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404-406. (b) 高尾昭子、博士論文、東京工業大学、2000. (c) 竹森利郁、博士論文、2001. (d) Inagaki, A.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Haga, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 625-626. (e) Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779-10780. (f) Takemori, T.;

---

Tanaka, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 4346-4348.

11 (a) Brookes, A.; Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 3469. (b) Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2559. (c) Vancea, L.; Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 511.

12 (a) Cabeza, J. A.; Fernandez-Colinas, J. M.; Garcia-Granda, S.; Llamazares, A.; Lopez-Ortiz, F.; Riera, V.; Van der Maelen, J. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 426. (b) Cabeza, J. A.; García-Granda, S.; Llamazares, A.; Riera, V.; F. Van der Maelen, J. *Organometallics* **1993**, *12*, 2973. (c) Cabeza, J. A.; Llamazares, A.; Riera, V.; Triki, S.; Ouahab, L. *Organometallics* **1992**, *11*, 3334. (d) Cabeza, J. A.; Franco, R. J.; Llamazares, A.; Riera, V.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4640.

13 (a) Tada, K.; Oishi, M.; Suzuki, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 2422. (b) 大木靖弘、博士論文、東京工業大学、2001. (c) Ohki, Y.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3463.

14 (a) Adams, R. D.; Yang, L. -W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4115. (b) Adams, R. D.; Horváth, I. T.; Segmüller, B. E.; Yang, L. -W. *Organometallics* **1983**, *2*, 1301. (c) Adams, R. D.; Horváth, I. T.; Kim, H. -S. *Organometallics* **1984**, *3*, 548.

15 (a) *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Adams, R. D.; Cotton, F. A.; Eds.; Wiley-VCH; Canada, 1998. (b) González-Moraga, G.; *Cluster Chemistry*; Springer-Verlag, Berlin, 1993. (c) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D.; Eds.; VCH Publishers: New York, 1990. (d) Süß-Fink, G.; Meister, G. *Adv. Organometal. Chem.* **1993**, *35*, 41.

16 For reviews, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. Eds.; Pergamon, Oxford; Vol.7, Chap. 11-15, 1995.

17 For examples, (a) Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2559. (b) Bruce, M. I.; Shaw, G.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2094. (c) Arce, A. J.; Arrojo, P.; Deeming, A. J.; De Sanctis, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2423.

18 For reviews, (a) Gladfelter, W. L.; Geoffroy, G. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 207. (b) Chini, P. *Inorg. Chim. Acta* 1968, 31. (c) Geiger, W. E.; Connelly, N. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *24*, 87.

19 (a) Nagashima, H.; Fukahori, T.; Itoh, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 786. (b)

- 
- Nagashima, H.; Fukahori, T.; Nobata, M.; Suzuki, A.; Nakazawa, M.; Itoh, K. *Organometallics* **1994**, *13*, 3427. (c) Nagashima, H.; Fukahori, T.; Aoki, K.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10430. (d) Nagashima, H.; Suzuki, A.; Nobata, M.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 687.
- 20 (a) ref. 1 (b) O'Connor, J.; Casey, C. P. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307.
- 21 Rerek, M. E.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5908.
- 22 (a) Jardine, F. H.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1574. (b) Amer, I.; Amer, H.; Ascher, R.; Blum, J.; Sasson, Y.; Vollhardt, K. P. C. *J. Mol. Catal.* **1987**, *39*, 185. (c) Ho, K. M.; Chan, M. -C.; Luh, T. -Y. *Tetrahedronlett.* **1986**, *27*, 5383.
- 23 (a) Hou, Z.; Taniguchi, H.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* **1987**, 305. (b) DeWit, D. G.; Folting, K.; Streib, W. E.; Caulton, K. G. *Organometallics* **1985**, *4*, 1149.
- 24 Ristagno, C. V.; Lawler, R. G. *Tetrahedronlett.* **1973**, 159.
- 25 鈴木昭洋、博士論文、豊橋技術科学大学、**1998**.
- 26 Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- 27 Chalk, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 847.

## 第2章 ルテニウム三核ペンタヒドリド錯体による含イオウ化合物 の炭素-イオウ結合活性化と配位不飽和スルフィド錯体の合成



## 第2章 ルテニウム三核ペンタヒドリド錯体による含イオウ化合物の炭素-イオウ結合活性化と配位不飽和スルフィド錯体の合成

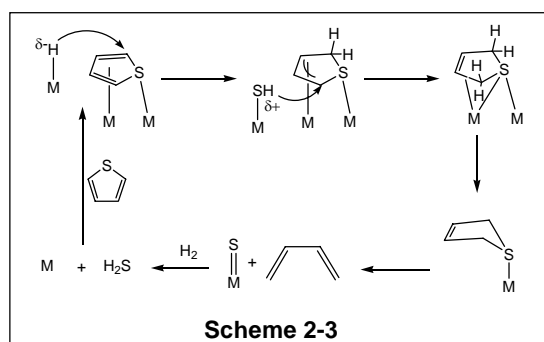
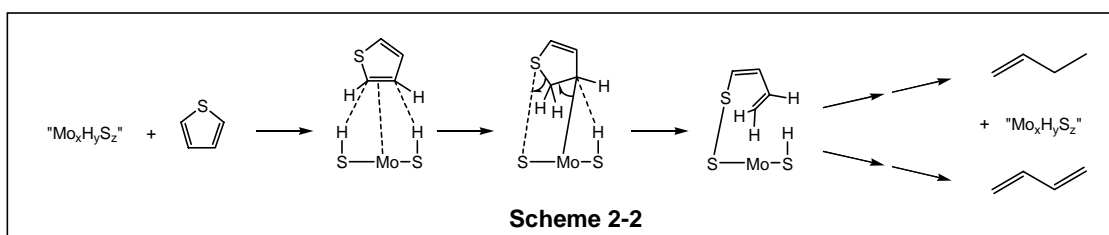
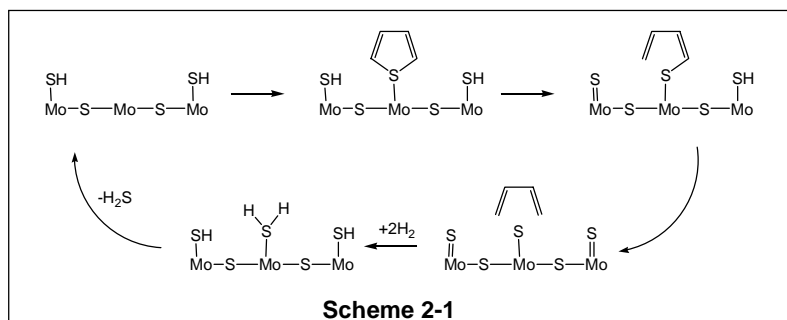
### 2-1 緒言

水素化脱硫反応 (Hydrodesulfurization, HDS) は、石油燃料中のイオウ分の除去プロセスの一つである。石油燃料からのイオウ分の除去は次の二つの点から必要である。一点は燃焼時のイオウ酸化物の排気による大気汚染、特に酸性雨の原因となるため、もう一点は、イオウが各種燃料合成の際の熱分解、及び改質のための触媒の被毒の原因となるためである。含イオウ芳香族化合物の水素化脱硫反応は通常水素圧 200 気圧、300~450 °C の非常に厳しい条件下で行われ、アルミナに担持されたモリブデンとコバルトの酸化物、あるいはモリブデンとニッケルの酸化物を用いた固体表面上での水素化脱硫が工業的に利用されている。このような条件下では不飽和炭化水素化合物の触媒的水素化反応も併発し、比較的成本のかかる水素ガスの消費が大きい。そのため効率などの点から、コストのかからない新たな高い活性を有する触媒系の開発が急務である。イオウ分は有機イオウ分子として存在し、アルキル、あるいはアリルチオール (RSH)、スルフィド化合物 (RSR')、そしてジスルフィド化合物 (RSSR') の脱硫反応は容易に進行するが、芳香族性を持つことによって安定化されたチオフェンをはじめとする多くの含イオウ芳香族化合物からのイオウ分除去プロセスは特に困難とされ、多くの研究者によって盛んに研究がなされている。<sup>1</sup>活性の高い触媒的脱硫反応を開発する上で触媒プロセスの機構の解明は重要であり、現在いくつかの機構が提案されている。モリブデン-イオウ表面上でのチオフェン類の水素化脱硫反応の機構は、イオウ原子の配位から進行する (Scheme 2-1)、あるいは炭素-炭素二重結合と金属との結合から進行する (Scheme 2-2)と考えられている。金属表面上における含イオウ化合物の脱硫反応では、多数の金属中心との相互作用によりイオウ原子の配位、炭素-炭素二重結合の配位が同時に進行する (Scheme 2-3)、金属とイオウの結合形成後、イオウ-炭素結合のホモリテックな開裂が進行し、他の金属上に移動した有機ラジカルが水素化される機構が提唱されている (Scheme 2-4)。同様なラジカル開裂を含むプロセスは均一系における有機金属錯体を用いた系

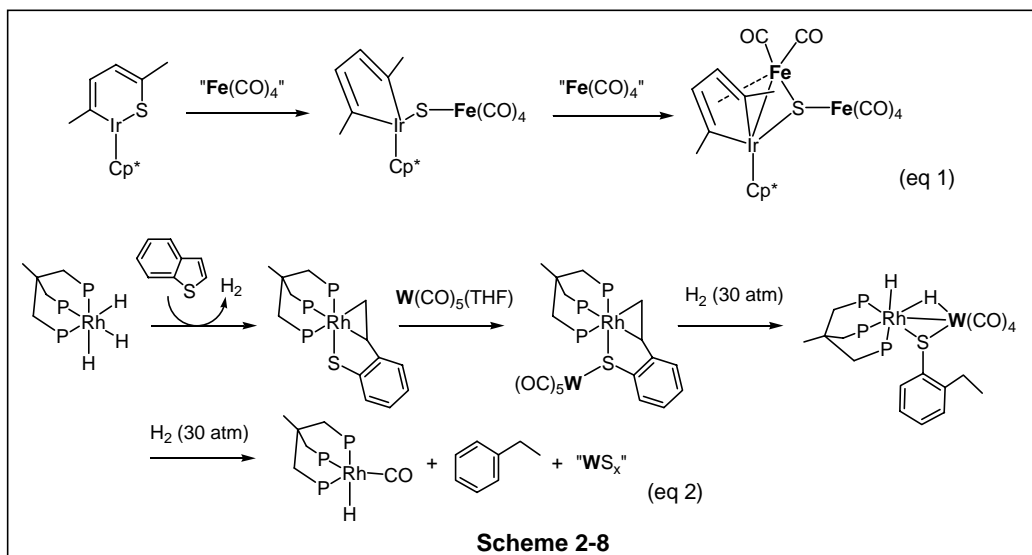
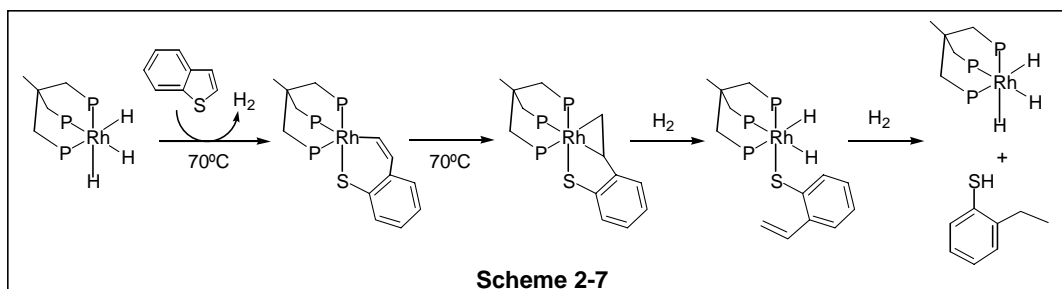
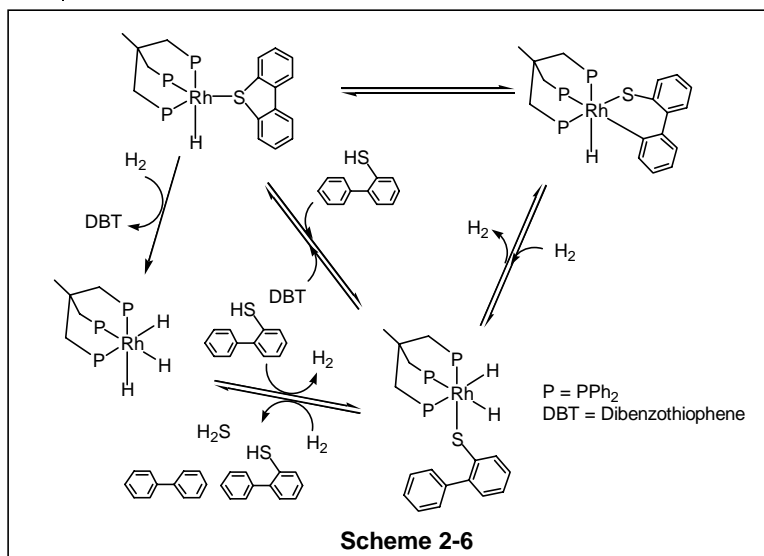


でも見出されている。Curtis らは、不均一系触媒のモデル化合物としてスルフィド架橋のモリブデン-コバルトクラスターを合成し、均一系での水素化脱硫反応の研究を行っている (Scheme 2-5)。<sup>2</sup>その結果一酸化炭素の脱離によって反応が進行し、生成物である安定な $\mu_3$ -スルフィド配位子の形成が駆動力となってイオウ原子の除去がラジカル的に進行していることを明らかにしている。

このように均一系における有機遷移金属錯体を用いた反応は、その解析手段が多様であることから不均一系触媒反応のモデルとして反応機構を理解する上で有用であると考えられており、チオフェン類の配位形態、<sup>3</sup>C-S 切断機構、<sup>4</sup>水素化効率に至るまで数多くの有機金属錯体を用いた例が明らかにされてきているが、触媒的な水素化脱硫反応に成功した例はほとんどない。

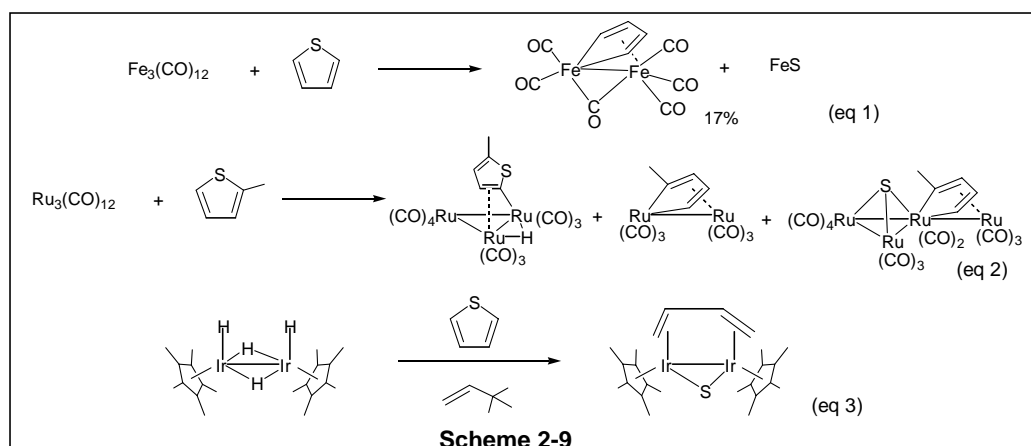






分子中に複数の金属を有するクラスターとチオフェン類との反応でも、イオウ原子が取り除か

れた錯体が得られた例が報告されている。ルテニウム、あるいは鉄の三核カルボニルクラスターとチオフェンとの反応では、スルフィド配位子とメタラシクロペンタジエン構造を持つ2核錯体が生成する (Scheme 2-9 Eq 1,2)。<sup>8</sup>この反応においては、クラスター骨格の分解反応と不均化反応が進行し、2核メタラシクロペンタジエン錯体の生成とともに硫化鉄が生成するが、詳細な検討は行われていない。配位子としてシクロペンタジエニル基を有する2核錯体の反応はいくつか知られており、コバルト2核錯体とチオフェンとの反応ではチアコバルタシクロヘキサジエン錯体が得られ、その構造が明らかにされている。またルテニウム2核ヒドリド錯体とチオフェンの反応でも同様の C-S 結合が切断によって生成した2核錯体が得られている。これらの反応では、一方の C-S 結合のみ切断されているが、Jones らはイリジウムの2核ヒドリド錯体とチオフェンとの反応により、2つの C-S 結合の切断が進行した結果ブタジエン配位子が2つのイリジウムに架橋した $\mu$ -スルフィド錯体を合成し、その生成機構に関する考察を行っている (Scheme 2-9, eq 3)。<sup>9</sup> 彼らはこの反応機構に関して、チオフェンの $\eta^1(\text{S})$ -配位から C-S 結合の酸化的付加反応によりチアイリダサイクルが生成したのち、オレフィンの還元脱離を伴いながら C-S 結合の切断が進行したと推察しており、段階的なヒドリドによる水素化と C-S 切断が起こっていると説明している。得られた  $\eta^2:\eta^2$ -ブタジエン錯体の水素化では、ブタンの生成が確認されてはいるものの、生成した金属種の同定には至っていない。



以上の均一系反応の研究例から、チオフェン類の水素化脱硫反応の実現には、2つの重要な因

子が必要であることが分かる。一つは適切な水素供給源であり、もう一つは2つの C-S 結合の切断のために必要な2つ以上の活性な金属中心の存在である。しかしながらこれまでに触媒的水素化脱硫反応に至るシステムは見出されておらず、効率的な水素化脱硫反応の実現には更なる研究が必要である。本研究では、以上の2つの条件を満たすと考えられる多核ヒドリドクラスターを用い、協奏的に基質を活性化することによりチオフェン類の水素化脱硫反応を達成することを目的とした研究を行った。

チオフェン類の水素化脱硫に用いる触媒の活性は、その金属中心の元素の種類によって大きく異なると考えられている。各種金属スルフィド触媒を用いた固体表面上でのベンゾチオフェンの触媒的水素化脱硫反応の反応活性の検討の結果、第4周期の遷移金属に比べ第5、6周期の遷移金属で活性が高く、特に後周期のルテニウム、オスmiumで最も反応性が高いことが知られている (Figure 2-2)。<sup>10</sup>この結果はルテニウム、オスmiumが強いイオウ親和性を有することに起因すると考えられている。従って強いイオウ親和性により触媒が被毒される可能性のあることも考慮する必要がある。

本章では、多核錯体における「多中心による基質の協奏的な活性化」がチオフェン類の C-S 結合切断反応に有効であることを明らかにするために、ルテニウム三核ヒドリド錯体 **1** を用いて検討した。序論で述べたように、錯体 **1** は反応時に基質の接近に伴って水素が脱離することでヒドリド配位子を有する活性な反応場を与える。従って水素化脱硫の達成には適していると考えられ、その反応機構を明らかにするとともに、新たな触媒的水素化脱硫反応開発に必要な知見を得ることを目的とする。そこで **1** とチオフェン類との反応を検討し、生成物の構造を明らかにするとともに水素化反応への適用を検討した。その結果、**1** とベンゾチオフェンとの反応は

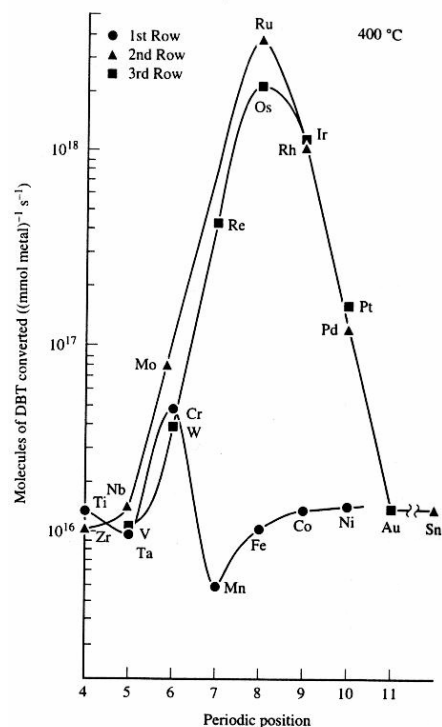
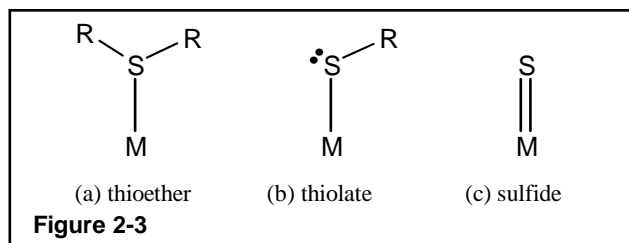
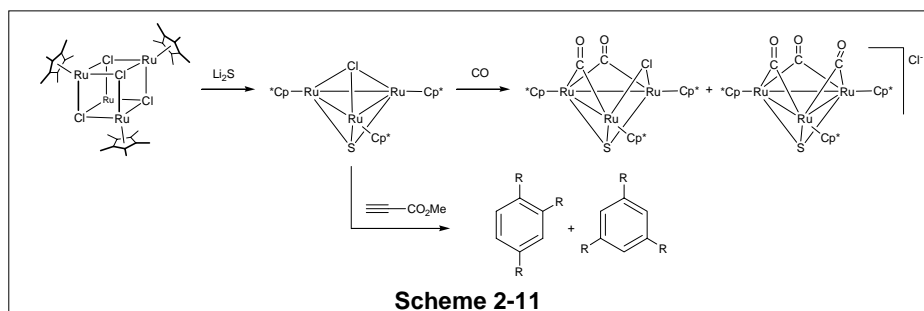
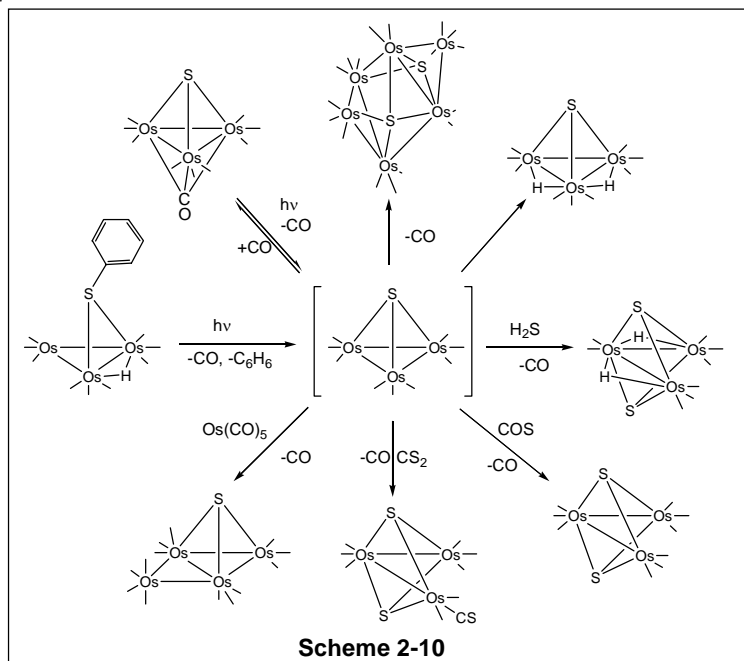


Figure 2-2 遷移金属スルフィド触媒によるジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応活性

温和な条件で容易に進行し、2つの炭素-イオウ結合が段階的に切断されることを明らかにした。さらに詳細な知見を得るため中間錯体の捕捉、速度論解析による反応経路の推定を行った。ヒドリド配位子を重水素ラベルした錯体を用いたベンゾチオフェンと **1** との相互作用のメカニズムを明らかにした。生成した付加体の水素化反応では、イオウ原子を取り除くことは出来なかったものの、錯体上のフェニルエチリジン配位子の水素化反応が高い収率で進行しエチルベンゼンが生成することを明らかにした。錯体 **1** とジベンゾチオフェンとの反応では、ベンゾチオフェンの反応とは異なる反応が進行し、ビフェニルの生成と配位不飽和な三重架橋スルフィドクラスター **4** が生成することを明らかにした。本論文では以上述べてきたような錯体 **1** の三核錯体反応場の特徴的な反応性を反応場を修飾することによって系統的に説明する事を第2の目的としている。従って、まず反応場の電子的、立体的環境に摂動を与えることによる構造変化と反応性の違いを明らかにするために、三核反応場の片側に支持配位子を導入すること、すなわちスルフィド配位子のような含イオウ配位子を導入した配位不飽和錯体の合成を本章における第2の目的とする。残念ながら錯体とジベンゾチオフェンとの反応によって得られた錯体 **4** の合成法は単離、構造決定を行うには不適切であり、新たな合成法の開発が必要であった。本章では更に錯体 **1** の反応場の片側のみにイオウ原子を導入する検討を行った。イオウ原子は多くの遷移金属と強い親和性を示すために金属-イオウ結合を持つ有機金属錯体は数多く存在し、その研究内容も様々である。その配位形式は Figure 2-3 に示すように thioether、thiolate、sulfide の3種類が知られている。<sup>11</sup>これらの配位子を持つ金属錯体は無機化学においては多くの配位化学、特に構造化学的、電子化学的な研究がなされている。一方これらの配位子を有する金属錯体を用いた触媒反応も報告されるようになった。例えば、チオエーテルの配位した触媒では、系中でのチオエーテルの脱離による配位不飽和座の発生によって反応が進行し、触媒的水素化反応などが行われている。また S,S-配位子、N,S-配位子、P,S-配位子などのキレート型2座配位子の開発も行われ、不斉触媒、オレフィン重合触媒への適用も検討されている。これらの触媒反応における含イオウ配位子の役割は、チオエーテル配位子に見られるような 'hemilability' か、あるいはイオウ原子と金属との間の  $d\pi-d\pi$  相互作用による安定な結合形成による支持配位子としてのそれである。しかしながらこれらの触媒反応における触媒活性は目立ったものがほとんどない。



イオウ配位子を有する遷移金属多核クラスターは単核、2核錯体と同様に多くの研究が行われ、鉄、ルテニウム、オスミウムをはじめとするカルボニルクラスターにおいても早くから構造化学的、電子化学的な研究が行われ、またクラスターの反応についての報告もなされている。例えば、フェニルチオレート配位子を有するオスミウム三核クラスターでは光照射によって一酸化炭素とベンゼンが脱離し、活性な配位不飽和スルフィド錯体を与えると考えられ、系中に水素が存在する場合には水素の酸化的付加によってジヒドリド錯体を与え、カルボニルとの反応では、カルボニル錯体を与える (Scheme 2-10)。<sup>12</sup>さらにもう一分子の一酸化炭素の脱離によって2量化反応、または硫化水素との反応ではジスルフィドクラスターを与えることが明らかにされている。しかしながら活性な配位不飽和スルフィド錯体はNMRによっても捕捉されておらず、その生成は明らかではない。またCp\*基を持つルテニウム三核クラスターでは、分子面の片側にスルフィド配位子、もう片側にクロロ配位子を持つ錯体が合成され、一酸化炭素との反応では塩素がアニオンとして脱離することで配位不飽和座を与え、カルボニル錯体を合成している (Scheme 2-11)。<sup>13</sup>またカルボメトキシ基を有するアセチレンとの反応では、触媒的に3量化が進行するが、量論反応では2量化したアセチレンが配位した2核錯体が得られており、三核構造の分解が起こっていることを示している。従ってスルフィド配位子が架橋することによって三核クラスターの特徴的な反応性を見出した例はほとんどなく、本論文での研究成果が期待される。



三重架橋スルフィド配位子を有するクラスターは数多く合成されている。<sup>14</sup>特に三核錯体からの合成法についてみると、 $S_8$  を用いる方法、硫化水素を用いる方法が主に知られている。また、合成例は少ないがチオールを用いて合成するチオレート錯体からの誘導による方法も知られている。

スルフィド配位子を有する 46 電子錯体は、**1** とジベンゾチオフェンの反応で得られているが、代わりに加える量の制限をしながらチオフェノールを用いることで、室温で容易にしかも定量的に 46 電子スルフィド錯体が得られることを見出した。また、用いるチオールの種類によって生成物が異なることを明らかにし、配位不飽和錯体合成に関する重要な知見を得ることができた。

以上の結果を以下の順序に従って詳述した。2-2 では、錯体 **1** とベンゾチオフェンとの反応について検討し、生成物を単離するとともにその構造を明らかにした。2-3 では、錯体 **1** と

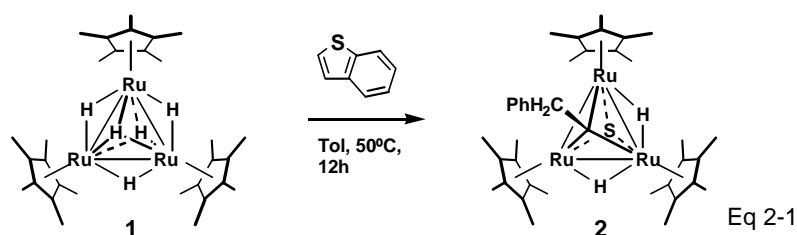


ベンゾチオフェンとの反応の中間錯体の捕捉、単離とスペクトルによる同定を行った。2-4では、反応機構を明らかにするために、反応の速度論解析、ヒドリド配位子を重水素ラベルした錯体を用いたラベル実験、を行い、可能性のある反応機構に関して考察を行った。2-5では、生成物の水素化反応の結果について述べた。2-6では、ジベンゾチオフェンの C-S 結合切断反応について述べた。2-7では、本論文における多核クラスター **1** 上におけるチオフェン類の炭素-イオウ結合切断反応についてまとめ、金属クラスターを用いた触媒的水素化脱硫反応の可能性を示した。2-8では、錯体 **1** とチオール類との反応を検討し、その結果合成、単離に成功したスルフィド錯体 **4** の構造について述べた。チオフェノールとの反応では C-S 結合の切断からベンゼンの脱離が進行してスルフィド錯体 **4** を定量的に与えることを見出した。2-9では、本反応の中間体を低温で捕捉し、フェニルチオレート錯体 **5a** の生成を確認した。**5a** は単離することができなかったが、エタンチオールとの反応では、エチルチオレート錯体を室温で単離することが可能であり、構造決定を行った。2-10では、チオレート錯体の加熱反応について検討した。興味深いことに、フェニル基を持つチオレート配位子の場合には C-S 結合切断の後にベンゼンが脱離する反応が進行したが、エチル基をもつチオレート配位子の場合には C-S 結合の切断の後エチル基が立体的に小さいために脱離が進行せず、エチリダイン錯体を与えることを見出した。2-11では、三重架橋スルフィド配位子を有する配位不飽和錯体の合成法について得られた知見をまとめた。

## 2-2 ルテニウム三核ペンタヒドリド錯体とベンゾチオフェンとの反応

石油燃料の水素化脱硫反応のターゲットにはチオフェン、およびメチルチオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンなどのチオフェン誘導体がある。本章では、その中でも錯体 **1** とベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンとの反応について詳細に述べる。

錯体 **1** のトルエン、或いは THF 溶液に小過剰量のベンゾチオフェンを加え、室温で反応を行った。12時間後、溶液の色は黒緑色に変化した。しかしながら生成した化合物は室温ではそれほど安定ではなかった。反応溶液を 50 °C に加熱したところ、溶液の色は濃赤色に変化した。12時間加熱後、反応溶媒を減圧下留去した。この反応では  $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -(2-フェニル)エチリジン錯体 **2** が定量的に生成しており、再結晶により錯体 **2** を得ることに成功した (Eq 2-1)。錯体 **2** は室温、固体で安定であるが、溶液状態では酸素に対して不安定であり、酸化反応が起こることが岡村により明らかにされている。<sup>15</sup>また NMR による反応追跡の結果、水素ガス ( $\delta$  4.5 ppm) の発生が確認された。水素ガスの発生は、序論で述べたように錯体 **1** が基質の配位に際して3つ目の配位不飽和座を与えることを示すものであると考えられる。錯体 **2** は後に詳述するように炭素-イオウ結合が存在せず、ベンゾチオフェンの2個所の炭素-イオウ結合が切断されて生成した錯体であった。次に錯体 **2** のスペクトルによる同定の結果について述べる。



錯体 **2** は <sup>1</sup>H 及び <sup>13</sup>C NMR スペクトル、元素分析により同定を行った。 $\mu_3$ -フェニルエチリジン配位子の  $\beta$ -位の水素に帰属されるシグナルは  $\delta$  4.58 に 2H 分のピークとして観察され、 $\beta$ -位の炭素に帰属されるシグナルは  $\delta$  59.6 に観察された。また  $\alpha$ -炭素に由来する特徴的な化

学シフトを持つシグナルが  $\delta 309.1$  に観察された。2つのヒドリド配位子に由来するシグナルは、 $\delta -19.8$  に 2H 分のピークとして観察された。また、3つの シクロペンタジエニル基上のメチル基に由来するシグナルは、 $^1\text{H NMR}$  において室温下  $\delta 1.82$  に 45H 分の強度を持つシングレットピークとして観察された。これらの結果は錯体 **2** の構造を支持するものである。2つのヒドリド配位子由来のシグナルが等価に観察され、さらに3種類の Cp 由来のシグナルが等価に観察されることは室温で2つのヒドリド配位子が NMR の観測時間より早く3つのルテニウム上を動き回っているフラクショナルな挙動を考えることで説明できる。THF- $d_8$  溶液とした錯体 **2** の NMR スペクトルを  $-80^\circ\text{C}$  で測定したところ、シクロペンタジエニル基上のメチル基に由来するシグナルは  $\delta 1.84, 1.66$  に 2:1 の比で観察された。これらのシグナルは  $-55^\circ\text{C}$  で融合し、 $\delta 1.79$  に1本のシグナルで観察された (Figure 2-2)。

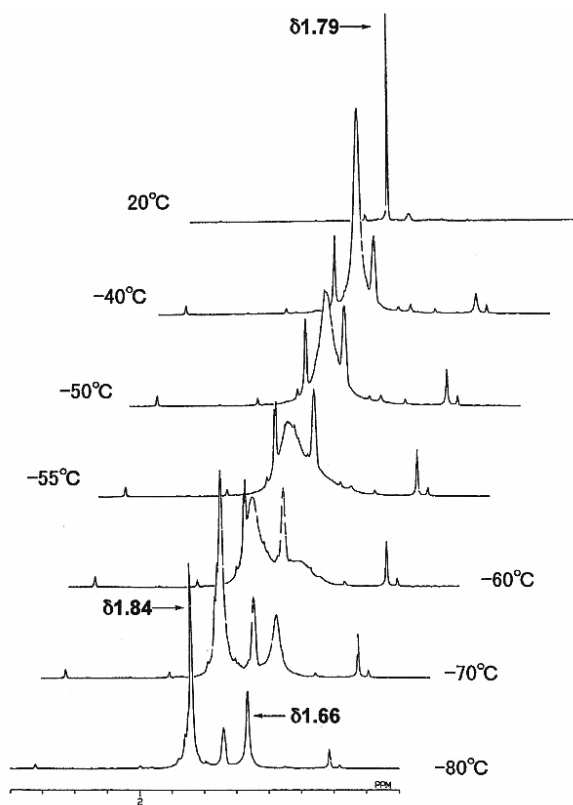


Figure 2-2 錯体 **2** の Cp\*領域 ( $\delta 1.2\text{--}2.4$  ppm) の温度可変  $^1\text{H NMR}$  スペクトル

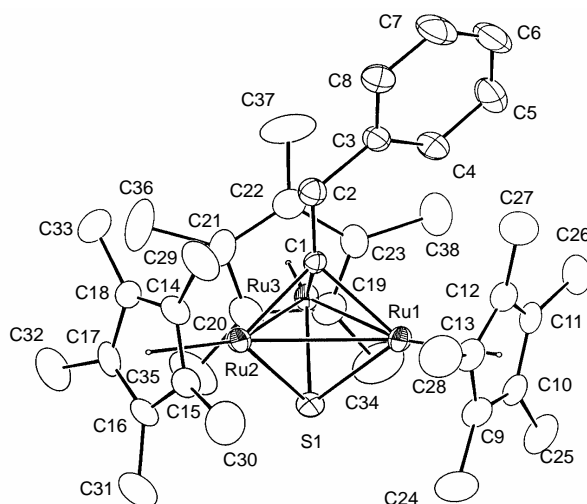
錯体 **2** の構造は THF 中 -30°C に冷却することによって得られた単結晶を用い、X線構造解析により確認した。結晶格子内には独立な 2 分子が含まれていた。Figure 2-3 にはそのうち一方の構造を示した。Table 2-1 に測定データ、および結晶学的データを示した。また、Table 2-2 に主な結合距離、結合角度を示した。錯体 **2** の構造より、三重架橋スルフィド配位子、および  $\mu_3$ -フェニルエチリジン配位子が三つのルテニウムの作る平面の両側に配位していることが確認された。この結果よりベンゾチオフェンの二つの炭素-イオウ結合が三つのルテニウムのつくる反応場上で酸化的付加反応により切断されていることが示唆された。

**Table 2-1** 錯体 **2** の X 線構造解析の測定条件、及び解析結果

(a) Crystal Parameters		(b) Intensity Measurements	
Empirical Formula	C <sub>38</sub> H <sub>54</sub> Ru <sub>3</sub>	Diffractionmeter	Rigaku AFC5R
Crystal System	triclinic	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )
Space Group	P1 (#2)	Monochromator	graphite
a, $\text{\AA}$	18.726(6)	Scan Type	$\omega$
b, $\text{\AA}$	19.786(6)	2 $\theta$ max	50.0°
c, $\text{\AA}$	11.080(4)	Scan Rate	32.0°/min (in $\omega$ ) - up to 3 scans
$\alpha$ , °	92.59(3)	Reflections Measured	total: 13341
$\beta$ , °	105.13(3)		Unique: 12912 ( $R_{int} = 0.020$ )
$\gamma$ , °	68.00(2)	(c) Solution and Refinement	
V, $\text{\AA}^3$	3668(2)	Structure Solution	Direct Methods (SAPI 91)
Z value	4	Refinement	Full-matrix least-squares
D <sub>calc</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.532	p-factor	0.002
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	13.01	No. Observations ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	8984
Temperature, °C	23.0	No. Variables	840
		Residuals: R; R <sub>w</sub>	0.032; 0.027
		Goodness of Fit Indicator	1.52
		Max Shift/Error in Final Cycle	0.34

**Table 2-2** 錯体 **2** の主な結合距離と結合角度

Bond Lengths ( $\text{\AA}$ )		Bond Angles (°)	
Ru1 - Ru2	2.7369(6)	Ru2 - Ru1 - Ru3	60.59(1)
Ru1 - Ru3	2.7302(6)	Ru1 - Ru2 - Ru3	59.58(2)
Ru2 - Ru3	2.7580(6)	Ru1 - Ru3 - Ru2	59.82(2)
Ru1 - S1	2.296(1)	Ru1 - C1 - C2	130.5(4)
Ru2 - S1	2.277(1)	Ru2 - C1 - C2	124.5(3)
Ru3 - S1	2.281(1)	Ru3 - C1 - C2	133.2(4)
Ru1 - C1	2.086(5)	C1 - C2 - C3	121.2(5)
Ru2 - C1	2.021(5)		
Ru3 - C1	2.044(5)		
C1 - C2	1.506(7)		
C2 - C3	1.520(7)		



**Figure 2-2** 錯体 **2** の結晶構造

以上の結果より、**1** とベンゾチオフェンとの反応では、比較的温和な条件下で炭素-イオウ結合の切断反応が進行することが明らかになった。同様の反応としてはチオフェンの2つの C-S 結合がイリジウム2核錯体上で切断される例が知られているが、三核クラスターを用いた例は初めてである。また、室温での中間錯体の生成が示唆されていることから2つの C-S 結合の切断反応が段階的に進行している可能性が考えられるため、次節では室温での反応を検討した。

### 2-3 ベンゾチオルテナシクロヘキサジエン中間錯体の捕捉

前節で述べたように、錯体 **1** とベンゾチオフェンとの反応では、50°C で2つの C-S 結合が切断され、錯体 **2** が定量的に得られたが、室温で比較的不安定な中間錯体が存在していることを示す結果を得た。そこでこの中間錯体を単離し、構造を明らかにすることを目的に以下の検討を行った。

錯体 **1** のトルエン- $d_8$  溶液に3当量のベンゾチオフェンを加え、40°C で  $^1\text{H}$  NMR により反応を追跡した。その結果、Figure 2-4 に示すように、1時間後では **2** はほとんど生成しておらず (5~7%)、反応中間体 **3** が90%以上生成していた (Eq 2-1)。また水素 ( $\delta$  4.5) の発生が反応初期の **3** の生成時に起こっていた。90分後錯体 **1** が消滅するとともに錯体 **3** が減少を始め、錯体 **2** に帰属されるシグナルの増加が観察された。室温でも中間錯体 **3** が生成し、その後 **2** がゆっくりと生成することを確認した。70°C で加熱した場合には **2** が定量的に生成し、副生成物は全く観察されなかった。従って、Figure 2-4 の反応の時間変化グラフより錯体 **3** は **2** の生成過程における中間体であることは明らかである。また水素ガスの発生は、錯体 **1** のヒドリド配位子が水素として系外に脱離する過程が含まれていることを示しており、配位不飽和座の発生を示唆する結果として重要な知見である。

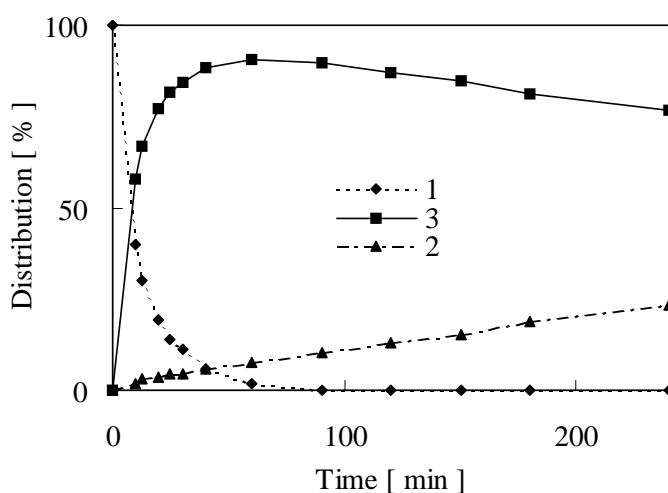
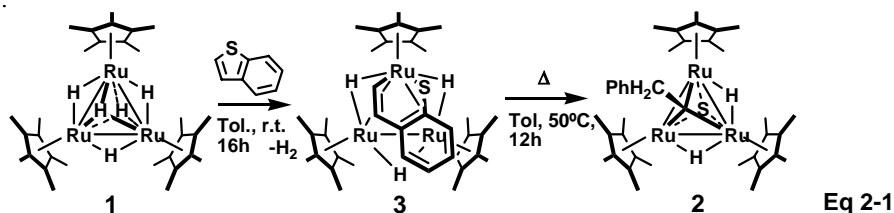


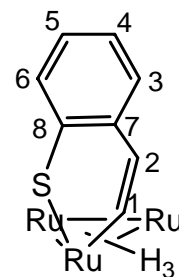
Figure 2-4 40°C における錯体 **1** とベンゾチオフェンの反応の時間変化

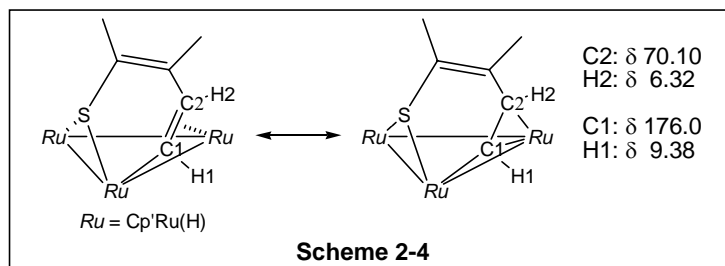


錯体 **1** とベンゾチオフェンを室温で 17 時間反応させ、反応混合物 (**3**: 86%, **2**: 14%) をメタノールで洗浄後  $-30^{\circ}\text{C}$  に冷却することで、暗緑色の固体として錯体 **3** を少量ではあるが単離することに成功した。 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR、そして  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSC スペクトル測定により、錯体 **3** は Eq 2-2 に示すようにベンゾチオフェンの片側の C-S 結合が切断されたチアルテナシクロペンタジエン構造を有することを明らかにした。錯体 **3** は空気に対して不安定であるとともに熱的にも不安定である。Table 2-3 に  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR の化学シフトを示した。 $^1\text{H}$  NMR 測定はヒドリド領域のシグナルが融合して帰属ができなかったため、 $-40^{\circ}\text{C}$  で行った。 $^1\text{H}$  NMR 測定の結果、 $\delta 9.38$  ( $J = 8.5$  Hz, 1H),  $6.32$  ( $J = 8.5$  Hz, 1H) に特徴的な化学シフトを持つシグナルが観察された。一方、 $^{13}\text{C}$  NMR では、それぞれの水素に結合した炭素のシグナルが  $\delta 176.0$  (d,  $J = 144.0$  Hz, C1)、および  $70.1$  (d,  $J = 144.0$  Hz, C2) に観察された。これらのシグナルは、後述するようにチアルテナシクロヘキサジエン構造のビニル基部分のメチン炭素 C1, C2 および水素 H1, H2 に帰属した。Scheme 2-4 に示したように C1 位の  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR の化学シフトが低磁場側にシフトしており、ルテニウムからの強い逆供与によりルテニウムに配位するビニル配位子の根元の炭素がカルベン性を有しているものと考えられる。

Table 2-3 錯体 **3** の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル ( $\delta$ , ppm)

	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	
RuH	-16.81 (s, 1H) -8.90 (s, 2H)		
$\text{C}_5\text{Me}_5$	1.60 (s, 15H) 1.70 (s, 15H) 1.86 (s, 15H)	12.1 (q, $J = 127$ Hz) 12.2 (q, $J = 127$ Hz) 13.1 (q, $J = 126$ Hz)	89.1 (s) 91.5 (s) 93.4 (s)
$\mu_3\text{-SC}_8\text{H}_6$	6.32 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H2) 6.95 (t, 1H, H4 or H5) 7.16 (t, 1H, H4 or H5) 7.58 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H3 or H6) 7.90 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H3 or H6) 9.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H1)	70.1 (d, $J = 144$ Hz, C2) 121.5 (dd, $J = 8.5, 157$ Hz, C4 or C5) 125.5 (dd, $J = 8.5, 151$ Hz, C4 or C5) 127.6 (s, C7 or C8) 129 (C3 or C6) 130 (C3 or C6) 146.6 (s, C7 or C8) 176.0 (d, $J = 144$ Hz, C1)	





ベンゾチオフェンの C-S 結合切断反応では、芳香環側とオレフィン側のいずれの C-S 結合が切断されるのかで生成物が異なる。Scheme 2-5 に可能性のある生成物 **A**, **B** の構造を示した。通常、単核錯体を用いた例では、オレフィン側からの C-S 結合切断反応が進行し、**A** に類似の構造をもつ錯体が安定に単離されている。例えば、コバルト単核錯体とチオフェンとの反応では、2核チアコバルタシクロペンタジエン錯体が得られ、構造が明らかにされている (Scheme 2-6, eq 1)。<sup>16</sup>一方マンガン2核錯体とベンゾチオフェンとの反応においては芳香環側の C-S 結合が切断され **B** に相当するチアメタラサイクルを形成することが知られている (Scheme 2-6, eq 2)。<sup>17</sup> Table 2-4 に一連の化合物について <sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR の化学シフト値を比較した。例えばイリジウムの単核錯体では、C1 に基づくシグナルは δ 182.8 に観察され、ルテニウム、コバルト2核、3核錯体と同様に通常のオレフィンに帰属される化学シフトからの低磁場シフトを示すが、C2 のシグナルは 128.1 であり、錯体 **3** において観察されたような高磁場シフトは観察されない。マンガン2核錯体では、H1 のシグナルは 7.55 に、H2 のシグナルは δ 6.18 に観察され、錯体 **3** において観察されたような特徴的な低磁場シフト、高磁場シフトは観察されない。この化学シフトの違いはルテニウム、コバルト2核、3核錯体におけるメチン炭素 C1, C2 が金属-金属間に  $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\sigma,\pi\text{-}$ ビニル配位していることに起因していると考えられる。以前に報告されたルテニウム3核ルテナシクロヘキサジエン錯体においても同様の傾向が観察されている。<sup>18</sup> よって錯体 **3** においても同様に、 $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\sigma,\pi\text{-}$ ビニル配位が存在していることが示された。

以上から反応の第1段階においては、炭素 (*aromatic*)-イオウ結合 (**B**) が切断されるのではなく、炭素 (*olefinic*)-イオウ結合 (**A**) の切断が起こるものと考えられる。なお、三核ルテニウムヒドリド錯体上でのチアルテナシクロヘキサジエン構造は後に岡村、鈴木により、分子面の裏



側にヒドロホウ素が架橋配位した錯体とベンゾチオフェンとの反応によって得られる錯体 **3** の類縁体の X 線結晶構造解析により確認された (Figure 2-5)。<sup>15</sup>

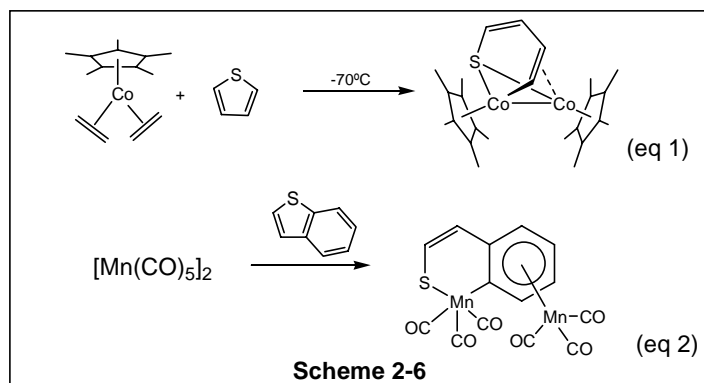
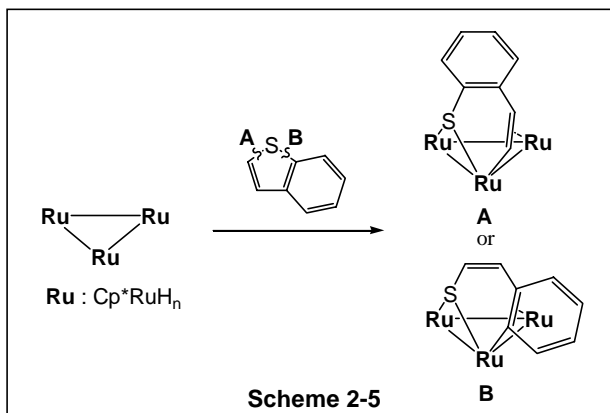
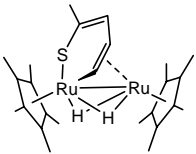
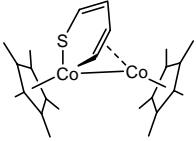
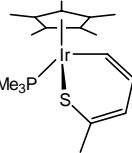
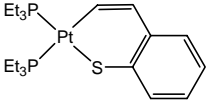
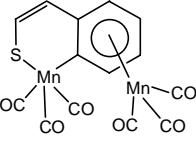
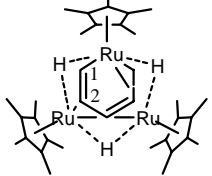
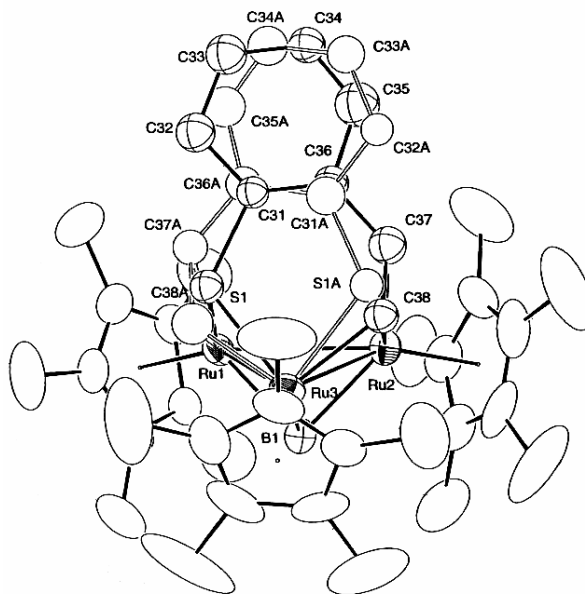


Table 2-4 各種錯体の化学シフト ( $\delta$ , ppm)

compounds	$^1\text{H}$		$^{13}\text{C}$		solv.	ref.
	H1	H2	C1	C2		
<b>3</b>	9.38	6.32	176.0	70.1	Tol- $d_8$	
	9.00	4.32	173.3	99.8	C6D6	9d
	9.37	3.54	187.9	85.1	tol	16
	9.35	7.83	182.8	128.1	CDCl <sub>3</sub>	6b
	7.8	7.0-7.2	131.1	130.0	CDCl <sub>3</sub>	6h
	7.55	6.18	-	-	CDCl <sub>3</sub>	17
	6.72	3.97	153.4	57.6	THF- $d_8$	18



**Figure 2-5**  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})(\mu_3,\eta^2\text{-SC}_6\text{H}_6)\text{RuCp}^*]$  の結晶構造

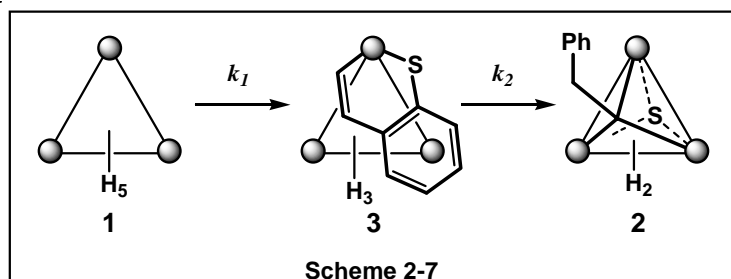
以上から室温においてベンゾチオフェンの C-S 結合切断は容易に進行し、その際の位置選択性はオレフィン側のイオウ-炭素結合 (A) の生成に 100% 偏ることが明らかである。次節では、反応の各段階について速度論解析を行い、反応の遷移状態を示唆する知見を得た。得られた結果から、錯体 **3** とベンゾチオフェンの反応全体の特徴についてまとめた。

## 2-4 ベンゾチオルテナシクロヘキサジエン錯体の加熱反応

本節では、**1** とベンゾチオフェンとの反応に関してさらに詳細な知見を得るため、いくつかの検討を行った。前節で述べたように中間体を捕捉することにより本反応では2つの C-S 結合の切断反応が段階的に進行していることが明らかにされた。そこで C-S 結合切断反応の遷移状態に関する知見を得るために各段階について速度論的解析を行った。またヒドリド配位子を重水素でラベルした錯体を用いた反応を行い、重水素の位置を確かめることで反応の経路に関する知見を得た。

2-4-1 では、単離された錯体 **1, 3** を用いて NMR による速度論的解析を行った。その結果、反応の活性化エントロピーの値から律速段階は C-S 結合の切断ではなく、反応初期の基質の取り込み段階であること、2段階目の反応は大きな構造変化を伴わない分子内のスムーズな反応であることを示唆する結果を得た。2-4-2 では、重水素ラベルした錯体を用いた NMR による反応の追跡を行った。その結果、チアメタラサイクルの2位と3位の水素が重水素化されていることを明らかにした。2-4-3 では、以上の得られた結果から、ベンゾチオフェンの C-S 結合切断反応に関する考察を行った。

## 2-4-1 速度論的解析



ここで反応機構に関して詳細な知見を得るため、各段階の反応について速度論的解析を行った。反応は Scheme 2-7 の反応式に従って逐次的に進行すると考えられるが、中間体 **3** が生成する過程では、錯体 **1** に対し大過剰量である 30 当量のベンゾチオフェンを加えることにより近似的に一次反応として取り扱った。各錯体の濃度は、<sup>1</sup>H NMR 測定により、Cp\* 基に帰属されるシグナル ( $\delta$  2.03 (**1**, 45H), 1.60, 1.70, 1.85 (**3**, 15H $\times$ 3), 1.82 (**2**, 45H)) の積分値より計算した。反応は

錯体 **1** に対して擬一次であった ( $\frac{d[1]}{dt} = -k_1' [1]$  ( $k_1' = k_1[\text{BT}])$ )。錯体の消失速度から速度定数

$k_1'$  を求めた。錯体 **1** と大過剰のベンゾチオフェンとの反応で錯体 **3** が生成する反応では、各温度における反応速度  $k_1'$  ( $\times 10^4$ ) は 1.28(2) (283 K), 2.10 (288 K), 3.65 (293 K), 10.05 (313 K)  $\text{s}^{-1}$  であった。得られた  $k_1'$  を用いた Eyring plot より反応の活性化パラメータを求めたところ以下のものであった (Figure 2-6)。

$$\Delta G_{293}^\ddagger = 22(3) \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta H_1^\ddagger = 11(3) \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta S_1^\ddagger = -37(1) \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

錯体 **3** をトルエン中 50 °C に加熱すると、定量的に **2** が生成した。そこで同様な手法を用いて単離された反応中間体 **3** の消失速度から反応速度を測定した。速度論解析の結果、錯体 **3**

から **2** への反応は 1 次反応であった ( $\frac{d[3]}{dt} = -k_2[3]$ ) (Figure 2-7)。各温度における反応速度  $k_1'$

( $\times 10^4$ ) は 0.54(2) (323 K), 1.94 (333 K), 3.05 (338 K), 5.38 (343 K)  $\text{s}^{-1}$  であった。得られた  $k_2$  より求めた反応の活性化パラメータは以下のものであった。

$$\Delta G_{323}^\ddagger = 25(1) \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta H^\ddagger = 25(1) \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = -2(3) \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

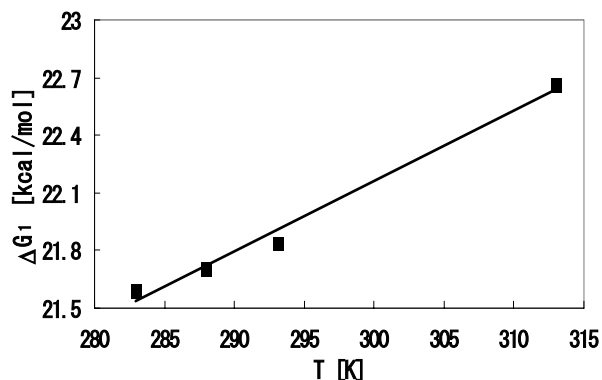


Figure 2-6  $\Delta G_1$  vs T graph in the reaction of **1** with excess benzothiophene.

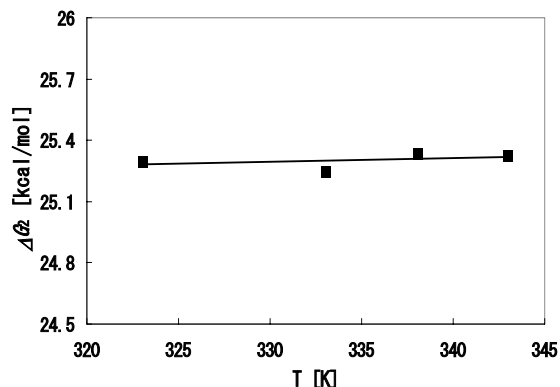


Figure 2-7  $\Delta G_2$  vs T graph in the pyrolysis of **3**.

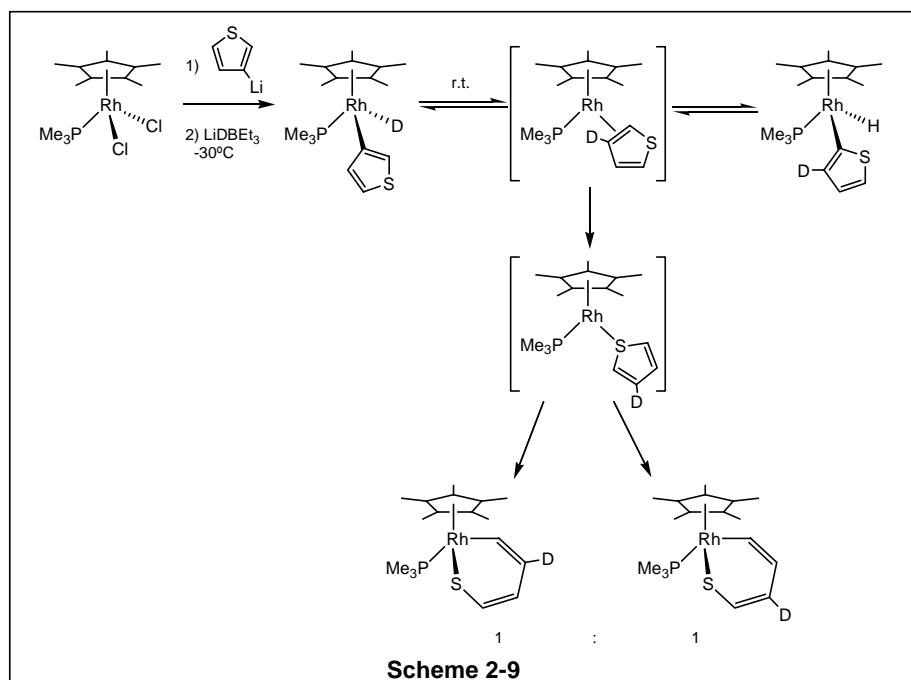
以上の結果を Table 2-5 にまとめた。錯体 **1** から錯体 **3** の反応では、活性化エントロピーの値が負の非常に大きな値を示したことから、律速段階は炭素-イオウ結合の酸化的付加反応ではなく、3つの  $C_5Me_5$  基に囲まれた錯体 **1** の反応場に取り込まれる段階であると考えられ、基質と反応場のサイズ、あるいは形状の適合が反応の進行に不可欠であることが示唆された。また、錯体 **3** から錯体 **2** の反応においては活性化エントロピーの値は反応が分子内で進行していることを示している。

Table 2-5 錯体 **1** とベンゾチオフェンの反応の速度論的データ.

<b>1</b> → <b>3</b>		<b>3</b> → <b>2</b>	
Temp /°C	Rate constant $k_1/s^{-1}$	Temp /°C	Rate constant $k_1/s^{-1}$
9.8	$1.275 \times 10^{-4}$	49.9	$5.352 \times 10^{-5}$
14.8	$2.096 \times 10^{-4}$	59.9	$1.941 \times 10^{-4}$
19.8	$3.647 \times 10^{-4}$	64.9	$3.047 \times 10^{-4}$
39.8	$1.005 \times 10^{-3}$	69.8	$5.381 \times 10^{-4}$
$\Delta H^\ddagger = 11.2 \pm 2.9$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]		$\Delta H^\ddagger = 24.7 \pm 1.0$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	
$\Delta S^\ddagger = -36.7 \pm 0.9$ [cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]		$\Delta S^\ddagger = -1.9 \pm 2.9$ [cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	

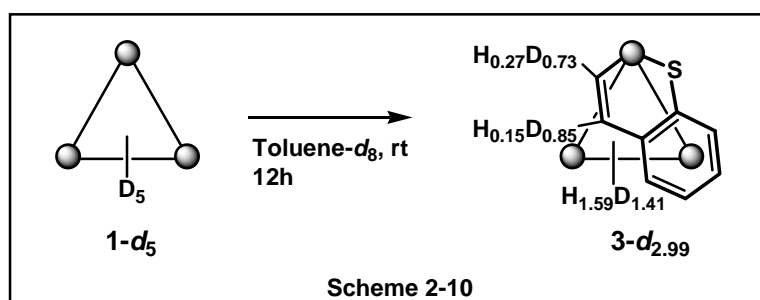
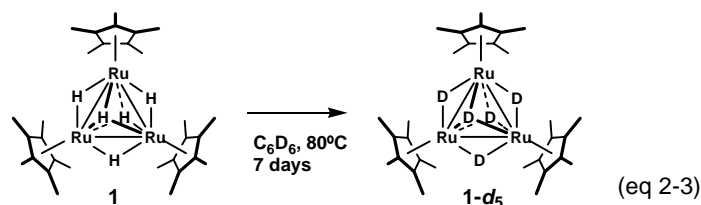
## 2-4-2 ラベル実験

Jones らは  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2$  と 3-チエニルリチウムとの反応生成物を  $\text{LiDBEt}_3$  で処理することにより重水素でラベルされた 3-チエニル錯体を合成し、C-S 結合切断によってチアメタラサイクル錯体へと反応する過程を観察している (Scheme 2-9)。<sup>6d</sup> その結果、中間体として 3-位が重水素化された 2-チエニルヒドリド錯体が生成し、さらに 3-位と 4-位が重水素化されたチアメタラサイクル錯体が 1:1 の比で生成している。この結果からチオフェン環はオレフィン部位の  $\eta^2$ -配位の平衡を経て C-S 結合切断に至る機構が提案されている。錯体 **1** とベンゾチオフェンとの反応においても同様にオレフィン部位の  $\eta^2$ -配位の過程が存在する可能性があると考えられる。その他にも反応経路に関する重要な知見が得られると考えられるため、ヒドリド配位子を重水素に置換した錯体 **1-d<sub>5</sub>** を用いて反応を行い、NMR により生成物の重水素の分布と重水素化率を観察した。



錯体 **1** は、ベンゼン- $d_6$  溶液中、 $80^\circ\text{C}$  に加熱することにより、その 5つのヒドリド配位子を重水素置換することが可能である (Eq 2-3)。得られた重水素置換錯体 **1-d<sub>5</sub>** と 1 当量のベンゾチ

オフエンとの反応を THF- $d_8$  溶液中、NMR チューブ中で 48 時間反応を行い、 $-40^\circ\text{C}$  における  $^1\text{H}$  NMR 測定により錯体上の水素の重水素化率を決定した。重水素化率は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルで  $3-d_n$  の Cp\* 基に由来するシグナルの積分値を 15H とし、各シグナルの積分値から求めた。



その結果、チアルテナシクロヘキサジエン錯体 **3** のオレフィン部位の $\alpha$ ,  $\beta$ -位の水素 (H1, H2) が重水素に置換されていることが明らかになった ( $\alpha$ : 0.27H 0.73D,  $\beta$ : 0.15H 0.85D, Ru-H: 1.59H 1.41D) (Scheme 2-10)。これに対してベンゾチアルテナシクロヘキサジエン構造の芳香環部分 (C5, C6 位) には重水素の置換は起こらなかった。しかしながら C4, C7 位については系中に存在する小過剰量のベンゾチオフエンのシグナルと重なっているため明らかではない。従って芳香環側からの取り込みが進行し、C4, C7 位の重水素化が進行している可能性も否定できない。しかしながら、先に述べたように錯体 **1** とベンゼン- $d_6$  との反応によるヒドリド配位子の重水素化反応は室温ではほとんど進行せず加熱が必要であることからその可能性は低いと考えられる。また、遊離のベンゾチオフエンの水素が重水素置換されている可能性もあるが、反応混合物の  $^1\text{H}$  NMR からは 3, 2 のシグナルに重なるため判別はできなかった。しかしながら、生成した  $3-d_n$  の重水素の総和は 2.99D であり、基質の取り込みの際に水素が脱離していることを仮定すれば、取り込まれたベンゾチオフエンが再び脱離した可能性は薄い。

本実験によって明らかにされたヒドリド配位子とオレフィン部位の水素とのスクランブリングは、オレフィン部位の配位後 C-H 結合の切断、還元脱離の平衡が存在していることを示唆し



ている。錯体 **1** とベンゾチオフェンの反応は Jones らによって示されている C-S 結合切断の進行に先立ってオレフィン部位の配位後の C-H 結合の切断、還元脱離の平衡が存在していることを支持する結果である。<sup>6d</sup>

### 2-4-3 ベンゾチオフェンの C-S 結合切断反応に関する考察

以上の検討から、本反応における特徴的な点をいくつか挙げる事ができる。すなわち、

(1) 錯体 **1** から **3** に至る反応の律速段階は C-S 結合の切断ではなくルテニウム 3 核コアへの取り込み段階である

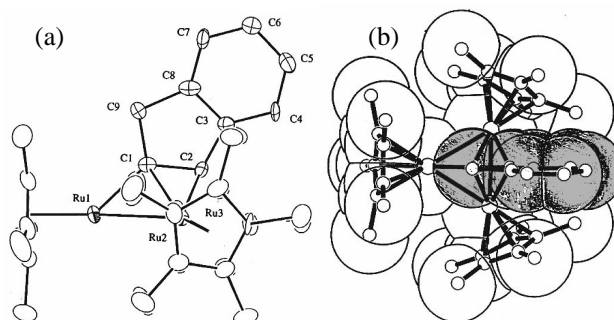
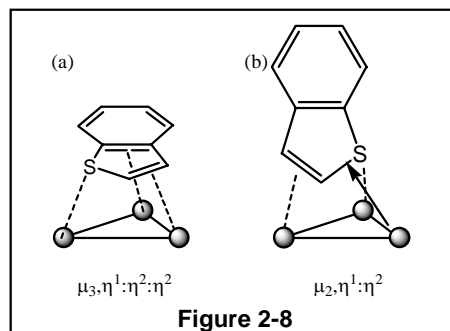
(2) ベンゾチオフェンの C-S 切断反応はオレフィン側の炭素-イオウ結合で起こり、オレフィン部位の  $\sigma, \pi$ -ビニル配位を持つチアルテナシクロヘキサジエンを形成する

(3) チアルテナシクロヘキサジエン中間体 **3** の加熱反応では残る C-S 結合の切断が分子内で進行する。

重水素ラベル実験の結果からは C-S 結合切断の前段階にオレフィン部位の C-H 結合の酸化的付加と還元的脱離を示唆する結果を得た。この結果は、三核コアへの取り込み段階におけるベンゾチオフェンの配位様式が要因となっていると考えられる。すなわち、錯体 **1** は 3 つの Cp\* 基に囲まれた立体的に制限された反応空間を有する。このためにベンゾチオフェンは立体障害が予想される平面的な配位ではなく、三核平面に対して分子面が垂直になるような配位様式で取り込まれると考えられる。つまりベンゾチオフェンの三核中心への配位は Figure 2-8 に示す(a) 5 員環の  $\mu_3, \eta^1: \eta^2: \eta^2$ -配位、ではなく、(b) イオウ原子の  $\eta^1$ -配位とオレフィン部位の  $\eta^2$ -配位である可能性が高い。(b)の配位様式は、3 目目の配位不飽和なルテニウムが C-S 結合と相互作用することが可能になると考えられる。この構造は 3 つの金属中心による協奏的な C-S 結合の活性化が進行したことを支持するものである。

ベンゾチオフェンと同様の分子構造を有するインデンとの反応では、芳香環を持たないシクロペンタジエンとの反応性の違いが高尾 (昭)、鈴木らによって明らかにされている。<sup>19</sup>序論で詳細に述べたように、シクロペンタジエンではジエン部位の  $\mu_2, \eta^2: \eta^2$ -配位からメチレン部位の隣の C-C 結合切断反応が進行し、2-メチルルテナシクロペンタジエン錯体を与える。しかしながら芳香環を有するインデンの場合にはそのような反応は進行しておらず、オレフィン部位の 2 つの C-H 結合が切断された結果、三核平面に対してインデンの分子面が垂直に立った構造をもつ錯体を与える。すなわちこの錯体の X 線構造解析の結果から、インデンの芳香環は三核反応場にお

ける Cp\* との立体障害を避けるように三核平面に対して垂直に立っている (Figure 2-9)。この結果は、錯体 **1** とベンゾチオフェンとの反応においてベンゾチオフェンのオレフィン部位の配位が取り込み段階に関与していることを支持するものである。

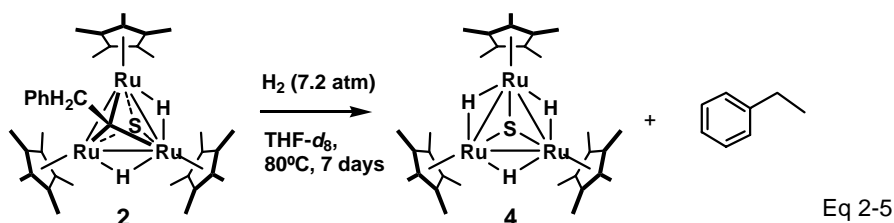


**Figure2-9** 錯体 **1** とインデンの反応生成物の構造 (a) 分子構造 (b) space filling model

(1) ~ (3) の特徴は、錯体 **1** の持つ3中心による協奏的な活性化とヒドリド配位子への効率的な挿入反応が進行したことで水素化の進行を達成したことを示している。また、反応過程における水素の脱離は基質の反応時に3つ目の配位不飽和座が効率的に形成されることを示しており、興味深い結果である。

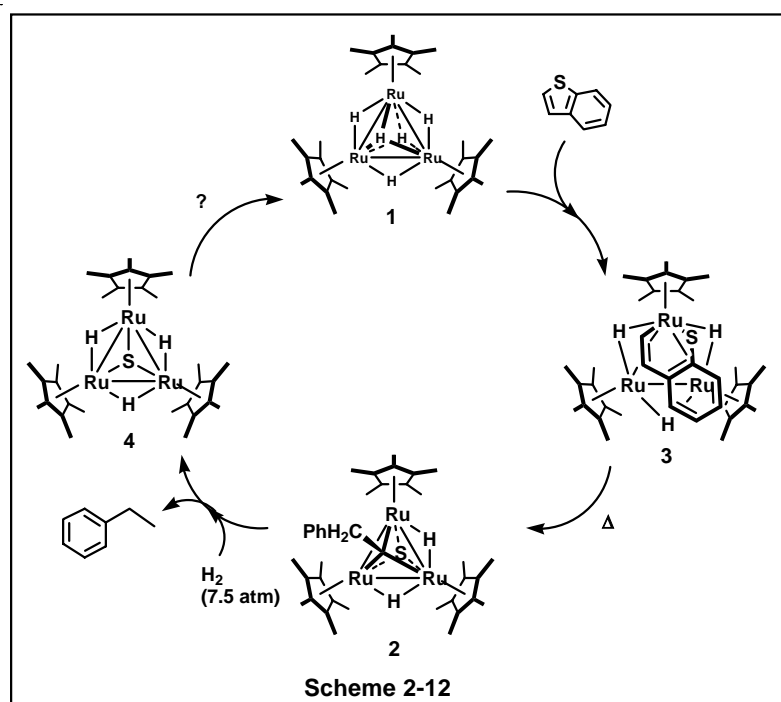
2-5  $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -フェニルエチリジン錯体の水素化反応

チオフェン類の C-S 結合が酸化的付加した錯体はこれまでに数多く合成され、その水素化反応も検討されている。<sup>4</sup> 水素供給源としては水素、プロトン、金属ヒドリド、ヒドロシラン等が挙げられる。特に水素ガスによる水素化反応は多くの例があり、効率的に有機物とヒドリド種を与えることが知られている。そこで本節では、 $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -フェニルエチリジン錯体 **2** の水素化反応について検討した結果を述べる。錯体 **2** の THF 溶液を耐圧チューブに入れ、80 °C で 7.2 気圧の水素圧をかけた。7 日後、反応溶液の <sup>1</sup>H NMR によりエチルベンゼンが生成していることを確認した。また、主生成物は  $\mu_3$ -スルフィド配位子を持つ錯体 [(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)] (**4**) であった (Eq 2-4)。エチルベンゼンと錯体 **4** は内部標準 (シクロヘプタン) の積分比と比較することで定量を行った。反応後、エチルベンゼンは錯体 **2** に対して 96% 生成していた。また錯体 **4** は 84% 生成していた。錯体 **4** の同定については、第3章で述べる。この結果より、比較的温和な条件において容易にフェニルエチリジン配位子の水素化が可能であること、イオウ原子の脱離は進行しないことを明らかにした。



以上の結果より、Scheme 2-12 に示すように錯体 **4** から錯体 **1** へのプロセス、すなわちルテニウムから硫黄原子を取り除く手法、の構築が可能であれば、水素化脱硫プロセスの達成が可能である。しかしながら、錯体上のイオウ原子を除く方法を見出すことは出来なかった。これは緒言で述べたように、ルテニウムとイオウの強い親和性が現れた結果であると考えことができ、さらにスルフィド配位子がルテニウム三核に 3 重架橋配位していることによってイオウ-ルテニウム結合が強化されているためであると考えられる。また、水素雰囲気下における錯体 **1** とベンゾチオフェンとの反応では、ベンゾチオフェンの水素化が脱硫反応より早く進行することが岡

村、鈴木により見出されている。<sup>20</sup>



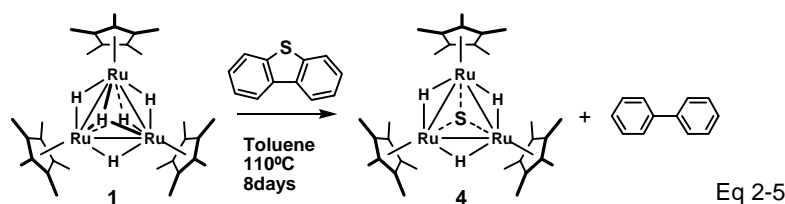
以上、錯体 **1** とベンゾチオフェンとの反応を行い、効率的に炭素-イオウ結合の切断反応が進行することを見出した。本反応では、(1) 3つの金属中心の協奏的な作用により、2カ所の炭素-イオウ結合を分子内で切断することが可能である、(2) 水素の脱離により、3つ目の配位不飽和座が提供されている、(3) ベンゾチオフェンの反応では、生成した錯体 **2** の水素化により有機化合物としてエチルベンゼンを得ることができる、またその結果、(4) 配位不飽和な新規ルテニウム錯体 **4** が生成する、ことを明らかにした。(1) の成果は2カ所の炭素-イオウ結合が分子内で切断された例はこれまでに単核錯体を用いた場合には観察されておらず、複数の配位不飽和な金属中心が分子内に存在することにより初めて達成される反応であることを明確に示したものである。3つの金属中心の協奏的な作用を実現した例はこれまで少なく、その反応様式、反応機構を系統的に調査する必要があると考えられる。(3) の成果は、段階的な量論反応ではあるがベンゾチオフェンの水素化脱硫を達成した点で重要である。(4) の配位不飽和なスルフィド錯体は、序論において述べたように、錯体 **1** の反応場を電子的、立体的に修飾した配位不

飽和錯体としてその反応性に興味もたれることから、その合成の可能性を示した点で重要である。

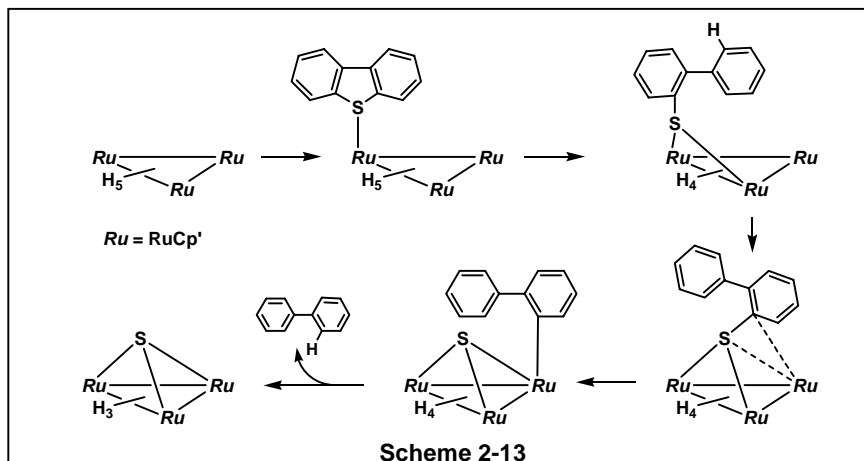
以上、錯体 **1** とベンゾチオフェンの反応について述べてきたが、ジベンゾチオフェンは 80°C 以上に加熱しなければ反応はほとんど進行しなかった。しかしながらベンゾチオフェンの場合と反応様式は異なっており、ヒドリド配位子が効率的に芳香環へ移動することによるビフェニルの脱離と  $\mu_3$ -スルフィド錯体の生成を明らかにした。

## 2-6 ルテニウム三核ペンタヒドリド錯体とジベンゾチオフェンとの反応

これまでベンゾチオフェンの C-S 結合切断反応と水素化反応について述べたが、ジベンゾチオフェンについてもイオウ原子周りの嵩高さから脱硫の困難な化合物と考えられ、水素化脱硫反応のターゲットとして多くの研究が行われている。<sup>4</sup>一般的に、ジベンゾチオフェンの C-S 結合切断のプロセスはチオフェン、ベンゾチオフェンとは異なりジベンゾチオフェンのイオウ原子が金属に配位することから進行すると考えられ、実際に中間錯体としてジベンゾチオフェンの配位した錯体がいくつか単離されている。さらに C-S 結合の切断の後、チオフェン、ベンゾチオフェンの反応と同様にチアメタラサイクルが形成されることが明らかにされている。錯体 **1** とジベンゾチオフェンとの反応では C-S 結合の切断反応が進行するものと期待される。検討の結果、錯体 **1** はジベンゾチオフェンとも反応し、炭素-イオウ結合の切断が進行した。錯体 **1** のトルエン溶液に小過剰量のジベンゾチオフェンを加え、110 °C で 8 日間攪拌した。その結果、錯体 **4** とビフェニルがそれぞれ 67%、64% の収率で得られた (Eq 2-5)。



本反応は、ジベンゾチオフェンの片方の炭素-イオウ結合の切断とそれに続くヒドリド配位子とフェニルグループの還元脱離の 2 つの段階を経て進行し、ビフェニルと錯体 **4** を与えたと考えられる (Scheme 2-13)。ベンゾチオフェンとの反応では反応の初期段階で水素の脱離が進行したが、本反応では水素の脱離は見られず、生成物はビフェニルと錯体 **4** のみであった。また、反応を NMR により追跡したが、反応中間体と考えられる生成物は見出すことが出来なかった。

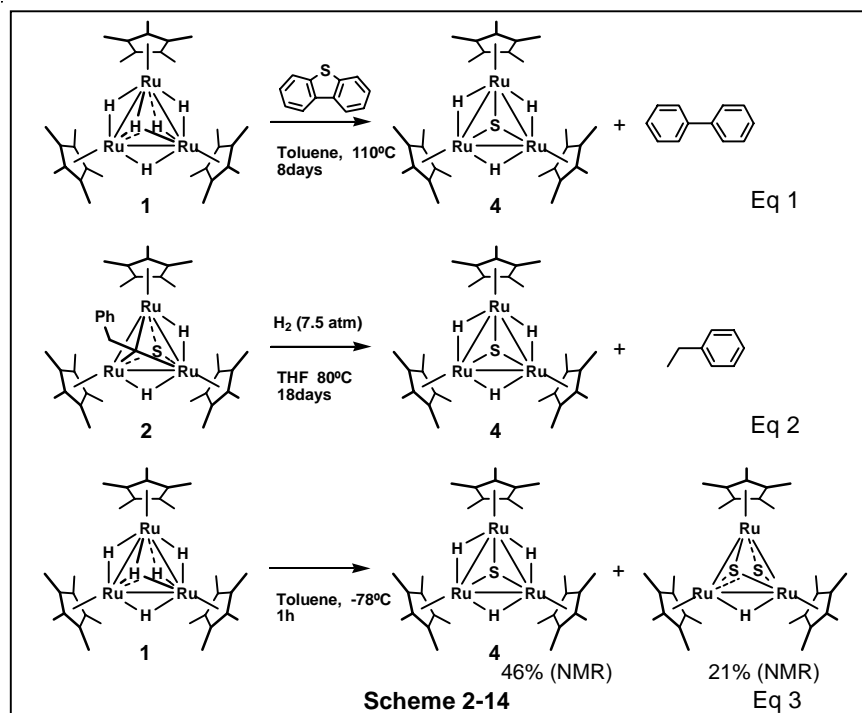


本反応においてもう一点注目すべき点は、錯体 **4** の生成である。錯体 **4** は 46 電子であり、配位飽和である 48 電子に対して 2 電子供与性の配位子との相互作用が可能であると考えられる。実際、錯体 **4** は空気に対して敏感であり、溶液、および固体状態で 48 電子錯体である  $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -オキソ錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)(\mu_3-S)(\mu_3-O)]$  を与えた。この錯体 **4** はジベンゾチオフェンとの反応では高温、長時間の反応で、分離できない副生成物も与えるため、単離、反応への適用は困難であったが、2-8 で述べるように、チオフェノールを用いることで低温で定量的に合成、単離が可能であった。

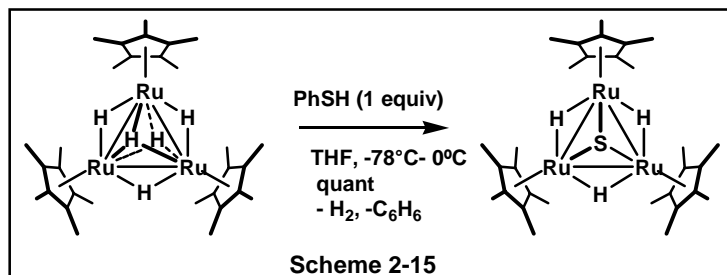


2-7  $\mu_3$ -スルフィド錯体の合成と構造

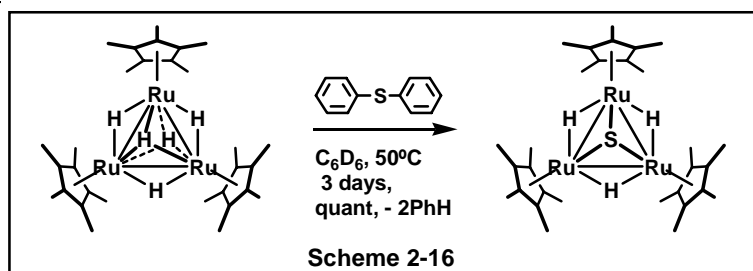
2-6で述べたように、46電子スルフィド錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-S})]$  (**4**) は錯体 **1** とジベンゾチオフェンとの反応において主生成物として生成した (Scheme 2-14, eq 1)。この反応はトルエン溶液中  $110^\circ\text{C}$  において8日間の加熱が必要であり、粗生成物の NMR において 67% の生成比で **4** を与えた。しかしながら、構造が明らかにされていない副生成物が存在し、アルミナカラムなどによる生成が困難であった。またベンゾチオフェンとの反応生成物であるフェニルエチリジン錯体の水素化反応においても生成することが明らかとなったが、同じく単離するまでには至っていない (Scheme 2-14, eq 2)。一方、イオウ原子のソースとして一般的な  $\text{S}_8$  と錯体 **1** との反応を検討した結果、室温で過剰の  $\text{S}_8$  を加えた場合には定量的にジスルフィドクラスター  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-S})_2]$  が生成し、配位不飽和錯体は全く得られない。そこで反応条件の検討を行い、錯体 **1** に対して 0.25 当量に制限した  $\text{S}_8$  のトルエン溶液を  $-78^\circ\text{C}$  で加えて反応を行った。その結果 46電子スルフィドクラスター **4** は NMR 比率で 46% 生成していることを明らかにしたが、定温においても2原子目の反応が早いためにジスルフィドクラスターも 21% の生成比で生成していた (Scheme 2-14, eq 3)。



以上の合成検討の結果は、反応条件、収率、分離法に問題があるため、有機基質との反応に用いるための 46 電子スルフィド錯体の合成法としては適していない。ここで新たな合成法を見出すために、2-6 で図示した錯体 **1** とジフェニルスルフィドとの反応機構のスキームに注目した (Scheme 2-13)。すなわち、本反応では 2 段階の C-S 結合の切断反応が進行していると考えられるが、ジベンゾチオフェンが錯体 **1** の反応場のサイズに対して立体的に大きいため高い反応温度と、長い反応時間が必要であったと考えられる。3-1 で述べたように、一般的な典型元素を含む三重架橋配位子を有するクラスターの合成法では、カルボニル配位子の脱離を利用した典型元素-水素結合の切断がよく用いられており、特に配位不飽和なクラスターでの反応では容易に進行すると考えられる。そこで、反応基質として S-H 基を有するチオール類を用いることで合成法の改善が期待された。実際、錯体 **1** とチオフェノールとの反応により、効率的に三重架橋スルフィド錯体 **4** を合成、単離することに成功した。錯体 **1** の THF 溶液に 1 当量のチオフェノールを  $-78^{\circ}\text{C}$  で加え、しばらく攪拌した後に室温まで昇温すると、溶液の色は 10 分程度で濃緑色に変化した。溶媒を留去した後の残渣の  $^1\text{H}$  NMR から定量的に **4** が生成していることを明らかにした (Scheme 2-15)。錯体 **4** は THF 溶液中  $-30^{\circ}\text{C}$  に冷却することにより結晶化を行うことが可能であり、緑色の薄板状結晶を 85% の収率で得ることに成功した。更にもう 1 当量のチオフェノールを室温で加えたところ反応は進行し、48 電子錯体を与えることを明らかにした。錯体 **4** は空気に対して敏感であり、容易に酸素と反応して  $\mu_3$ -オキシ錯体を与えることから、配位不飽和錯体であることを確認することができる。NMR チューブ中、 $\text{C}_6\text{D}_6$  を溶媒に用いて錯体 **1** とチオフェノールの反応を行った。反応後の NMR 測定の結果からは水素の発生 ( $\delta$  4.5) とベンゼンのピークの増大が観察され、特にベンゼンのピークの積分値は錯体 **4** の積分値に対して等モルであることが確認された。



以上から、**1**とチオフェノールとの反応では短時間でしかも室温で効率的に**4**の合成が可能であることを明らかにした。そこでジベンゾチオフェンに類似の構造を有するジフェニルスルフィドとの反応についても検討を行った。その結果、チオフェノールとの反応と異なり加熱が必要であるが、ジベンゾチオフェンとの反応よりも穏やかな条件で同様に**4**を与えた (Scheme 2-16)。錯体**1**とジフェニルスルフィドとの反応は50°Cで進行し、24時間で**4**が生成した。トルエン- $d_8$ 中NMRでの追跡実験の結果、錯体**4**に対して2倍モルのベンゼンの脱離を $^{13}\text{C}$  NMRにおける定量実験で明らかにすることができた。これらの結果より、錯体**1**とチオフェノール、ジフェニルスルフィドとの反応はジベンゾチオフェンの反応と同様の機構で反応が進行することと同じ生成物を与えたと考えられ、より穏やかな条件で反応が進行した点が錯体合成の点から意義深い。



錯体**4**は $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR、元素分析によりその構造を決定した。 $^1\text{H}$  NMRにおいては、 $\text{Cp}^*$ 基とヒドリド配位子に基づくシグナルが $\delta$  1.81, -14.56 に1つずつ観察され、それらのシグナルの積分値の比は15 : 1 (= 45 : 3)であった。これらのシグナルが等価に観察されたことは、分子内に $\text{C}_3$ 対称軸が存在することを示している。この結果を支持するように $^{13}\text{C}$  NMRでも $\text{Cp}^*$ のメチル炭素、環炭素に帰属されるシグナルが $\delta$  12.51, 91.72 に1つずつ観察された。元素分析の結果、

錯体 **4** の組成 ( $C_{30}H_{48}S_1Ru_3$ )に基づく炭素と水素の重量比の計算値 (C, 48.83; H, 6.55) が実測値 (C, 48.85; H, 6.33) とよく一致したことから、ルテニウム 3 核構造を有すること、分子中にイオウ原子を含むことが明らかにされた。これらの知見から、錯体 **4** は Scheme 2-15 に示した構造であると決定した。残念ながら **4** の結晶はその形状から単結晶 X 線構造解析には適していないことがわかった。そこで、錯体 **1** の同類体として 3 つの Cp\* 基のメチル基を一つずつエチル基に置き換えた錯体  $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Ru]_3(\mu-H)_3(\mu-H)_2$  (**1'**) を用いて同様な反応を行い、錯体 **4** の同類体  $[(\eta^5-C_5Me_4Et)Ru]_3(\mu-H)_3(\mu_3-S)$  (**4'**) を得た。錯体 **4'** のペンタン溶液から  $-30^\circ C$  で得られた結晶は X 線構造解析に適したものであり、その構造を確認することができた。Table 2-6 に錯体 **4'** の結晶学的データ、測定条件について示した。Table 2-7 に主な結合距離と結合角度について示した。Figure 2-10 に示した **4'** の構造は、NMR、元素分析の結果によく一致するものであった。すなわち、**4'** は 3 核構造を持ち、スルフィド配位子を有していた。また分子内には  $C_3$  対称軸が存在し、スルフィド配位子は三核コアの中央真上に位置するとともに 3 つのルテニウムに三重架橋配位していた。ヒドリド配位子の存在と位置は精密化の段階が不十分であるため明らかにすることはできなかった。ルテニウム-イオウ結合距離は  $2.247(5)$ – $2.297(5)$  Å であり、先に報告されているジスルフィドクラスター  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)(\mu_3-S)_2]$  のルテニウム-イオウ結合距離  $2.278(6)$ – $2.291(5)$  Å にほぼ一致していた。<sup>13</sup>カルボニルクラスター  $[(Ru(CO)_3)_3(\mu_3-CO)(\mu_3-S)]$  では、ルテニウム-イオウ結合距離は  $2.334(2)$ – $2.361(2)$  Å であり、**4'** の方が多少短い。<sup>21</sup>この結果は **4'** ではカルボニルクラスターに比べて金属からイオウへの逆供与の寄与がより大きいと考えられる。またルテニウム-ルテニウム結合距離は  $2.724(2)$ ,  $2.761(2)$ ,  $2.838(2)$  Å (av.  $2.774$  Å) であり、錯体 **1** のルテニウム-ルテニウム間距離  $2.75$  Å よりわずかに長い。一方、 $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)(\mu_3-S)_2]$  のルテニウム-ルテニウム間距離は  $2.806(3)$ ,  $2.798(2)$ ,  $2.851(3)$  Å (av.  $2.818$  Å) と報告されており、わずかであるが **4'** の方が短いことがわかった。ルテニウム-イオウ-ルテニウムの角度は  $73.5(2)$ – $78.1(2)^\circ$  (av.  $75.5(2)^\circ$ ) であり、一方の  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)(\mu_3-S)_2]$  では  $75.2(2)$ – $77.1(2)$  Å でありほぼ同じであった。<sup>13</sup>

**Table 2-6** 錯体 4' の X 線構造解析の測定条件、及び解析結果

(a) Crystal Parameters		(b) Intensity Measurements	
Empirical Formula	C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> SRu <sub>3</sub>	Diffractometer	Rigaku AFC5R
Crystal System	monoclinic	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )
Space Group	P2 <sub>1</sub> /n (#14)	Monochromator	graphite
a, $\text{\AA}$	11.107(9)	Scan Type	$\omega$
b, $\text{\AA}$	24.013(4)	2 $\theta$ max	45.0°
c, $\text{\AA}$	12.952(6)	Scan Rate	16.0°/min (in $\omega$ ) - up to 0 scans
$\alpha$ , °		Reflections Measured	total: 13341
$\beta$ , °	96.51(5)		Unique: 12912 ( $R_{int} = 0.020$ )
$\gamma$ , °		(c) Solution and Refinement	
V, $\text{\AA}^3$	3432(3)	Structure Solution	Direct Methods (MITHRIL90)
Z value	4	Refinement	Full-matrix least-squares
D calc, g cm <sup>-3</sup>	1.521	p-factor	0.00
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	13.56	No. Observations ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	1671
Temperature, °C	23.0	No. Variables	329
		Residuals: R; R <sub>w</sub>	0.047; 0.036
		Goodness of Fit Indicator	1.38
		Max Shift/Error in Final Cycle	0.51

**Table 2-7** 錯体 4' の主な結合距離と結合角度

Bond Lengths ( $\text{\AA}$ )			
Ru1 - Ru2	2.724(2)	Ru2 - C12	2.12(2)
Ru1 - Ru3	2.761(2)	Ru2 - C13	2.20(2)
Ru2 - Ru3	2.838(2)	Ru2 - C14	2.20(2)
Ru1 - S1	2.297(5)	Ru2 - C15	2.16(2)
Ru2 - S1	2.256(5)	Ru2 - C16	2.20(2)
Ru3 - S1	2.247(5)	Ru3 - C23	2.21(2)
Ru1 - C1	2.18(2)	Ru3 - C24	2.15(2)
Ru1 - C2	2.18(2)	Ru3 - C25	2.21(2)
Ru1 - C3	2.15(2)	Ru3 - C26	2.20(2)
Ru1 - C4	2.19(2)	Ru3 - C27	2.20(2)
Ru1 - C5	2.22(2)		
Bond Angles (°)			
Ru2 - Ru1 - Ru3	62.32(7)	Ru2 - Ru1 - S1	52.6(1)
Ru1 - Ru2 - Ru3	59.48(6)	Ru3 - Ru1 - S1	51.8(1)
Ru1 - Ru3 - Ru2	58.20(6)	Ru1 - Ru2 - S1	54.0(1)
Ru1 - S1 - Ru2	73.5(2)	Ru3 - Ru2 - S1	50.8(1)
Ru1 - S1 - Ru3	74.8(2)	Ru1 - Ru3 - S1	53.4(1)
Ru2 - S1 - Ru3	78.1(2)	Ru2 - Ru3 - S1	51.1(1)

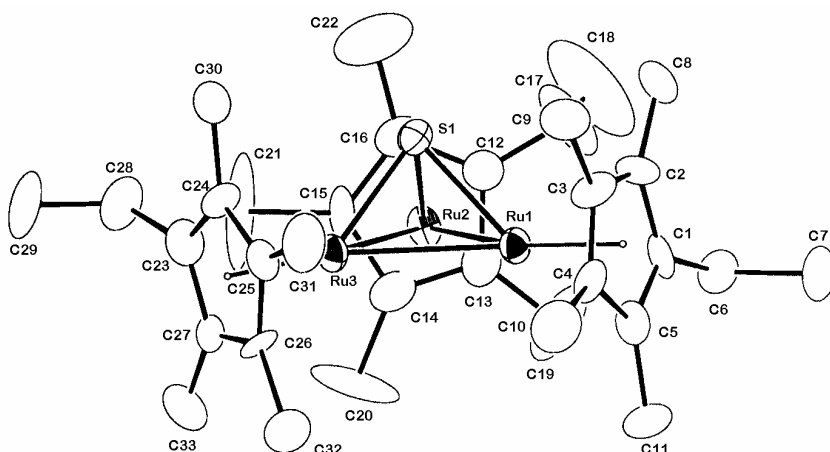


Figure 2-10 錯体 **2'** の分子構造(30% probability)

錯体 **4** は 46 電子であり、その分子構造からスルフィド配位子の配位面の裏側には三角柱状の反応空間が錯体 **1** と同様に存在していることが明らかである。Figure 2-11 に錯体 **1** と **4** の space filling model を示した (水素は省略している)。ルテニウム 3 核反応場のサイズに注目すると、**1** の反応場の三角形の 1 辺の長さが 7.1 Å であるのに対して **4'** では 7.5 Å であり、結晶状態では錯体 **4'** の方が長い、すなわち反応空間がより広いことがわかった。従って **1** に対する反応性の比較検討に興味もたれるところである。この反応性については 4 章にて詳述する。

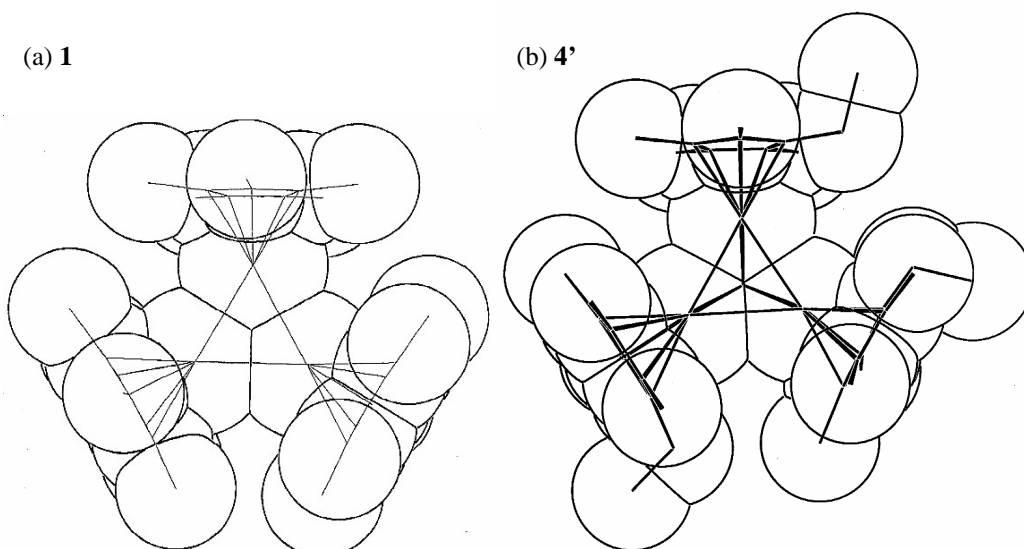
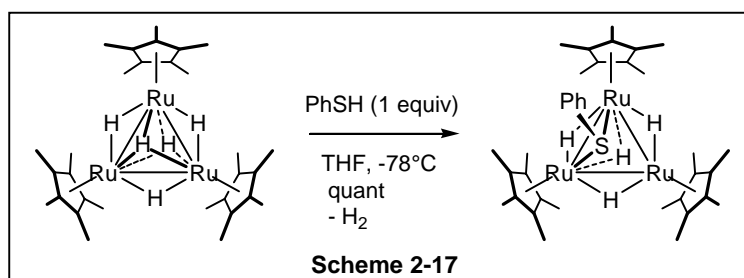


Figure 2-11 錯体 **1** と錯体 **4'** の space filling model

## 2-8 チオレート錯体の捕捉とエタンチオールの反応

2-7で述べたように錯体 **1** とチオフェノールとの反応では、 $-78^{\circ}\text{C}$  でチオフェノールを加えたところで溶液の色は濃赤褐色から濃赤色へと変化する様子が観察された。さらに室温でしばらく攪拌すると溶液の色は濃緑色へと変化した。これらの観察結果は、低温において何らかの中間錯体が存在することを意味していると考えられる。そこで、本反応をトルエン- $d_8$  を溶媒に用いて 5 mm サンプルチューブ中で行い、NMR を用いた低温から室温までの反応追跡を行った。予想されたとおり、 $-78^{\circ}\text{C}$  での反応直後の  $^1\text{H}$  NMR からは、錯体 **4** とは異なる構造を持つ中間錯体 **5a** がほぼ定量的に生成していることを明らかにした。また同時に水素 ( $\delta$  4.5 ppm) の脱離が認められた。この中間体 **5a** は測定温度を室温まで上げると徐々に減少し、同時に **4** に由来するピークが現れ、遊離するベンゼンのピークとともに増加した。この結果から以下の知見が得られた。水素の発生はチオフェノールの添加と同時に $-78^{\circ}\text{C}$  でヒドリド配位子2つが水素として脱離し、配位不飽和座を提供したことを示している。室温でベンゼンが脱離したことは、低温ではC-S結合が切断されていない、すなわち中間錯体 **5** としてチオレート錯体が生成している可能性を示唆している (Scheme 2-17)。



この中間錯体は熱的に不安定であるために単離には至らなかったが、 $-60^{\circ}\text{C}$  での  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルによりその構造を決定した。Cp\* に帰属されるシグナルは  $^1\text{H}$  NMR では2つのピークが 15 : 30 の比で  $\delta$  1.74, 1.93 に観察され、 $^{13}\text{C}$  NMR でもメチル基の2本のシグナルが  $\delta$  13.38, 13.60 に環炭素の2本のシグナルが  $\delta$  84.20, 88.62 に観察された。従って分子内には対称面が存在している。またフェニル基に帰属されるシグナルは  $^1\text{H}$  NMR では  $\delta$  6.83, 6.94, 7.60 に



パラ位、メタ位、オルト位に相当するピークとして 1H, 2H, 2H の積分強度で観察され、分子内に一つのフェニル基を有することが明らかである。ヒドリド配位子は 4H 分のシグナルが  $\delta$  -17.11, -7.16 に 1:1 の比で観察された。Figure 2-12 に示したように、Cp\*のシグナルは-70°Cでは  $\delta$  1.75, 1.94 に2本のシグナルが観察されたが、-30°C付近まで測定温度を上げるとブロードニングし室温では等価なシグナルとして  $\delta$  1.84 に観察された。に変化した。再び低温で観察すると元のシグナルに戻ることから、ヒドリド配位子が室温付近で配位座をすばやく移動していることが示唆された。特に Cp\* のシグナルが等価になり、分子内に  $C_3$  対称軸が現れることは、Scheme 2-18 に示すように(a)フェニルチオレート配位子が3重架橋しているか、あるいは(b)フェニルチオレート配位子がルテニウム-ルテニウム結合間をすばやく移動する挙動が観察されているかのどちらかの可能性があることを示している。この 5a の構造に関する問題点は、次のエタンチオールとの反応によって得られるエチルチオレート錯体 5b の構造より明らかにした。

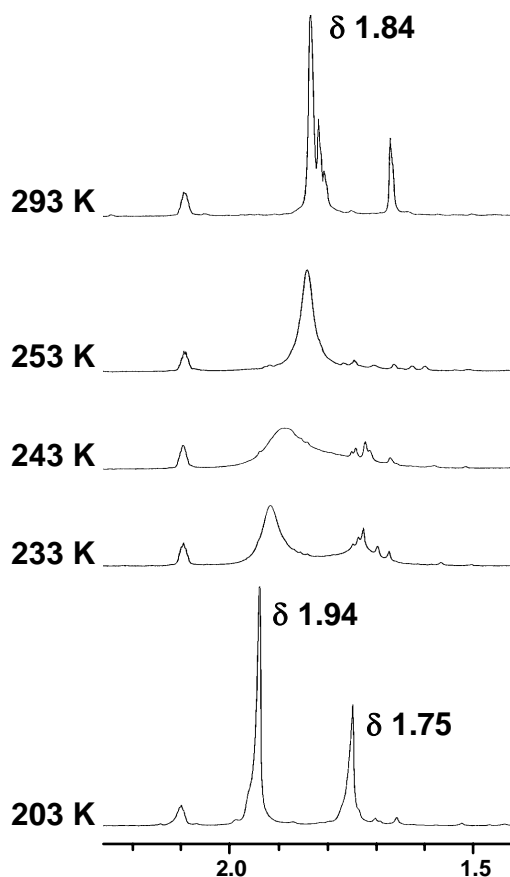
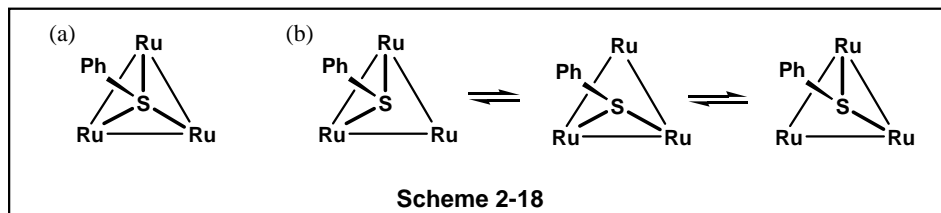
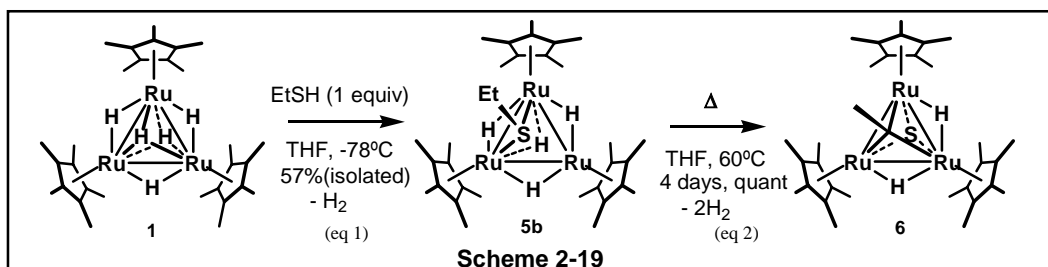


Figure 2-12 錯体 5a の Cp\* 領域の温度可変  $^1\text{H}$  NMR



次に、チオフェノールの類縁体であるエタンチオールと錯体 **1** との反応について検討した。エタンチオールとの反応は、チオフェノールと同様のチオレート錯体からスルフィド錯体を与えることが期待された。しかしながら予想に反して、チオフェノールの反応の場合室温では不安定な中間体であったチオレート錯体  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-SEt})$  (**5b**) が安定に単離可能であることを見出した (Scheme 2-19, eq 1)。小過剰量のエタンチオールとの反応では2分子目の反応が早いため副生成物も生成し、再結晶によっても分離が困難であった。しかしながら錯体 **1** と **5b** は短いアルミナカラムで分離が可能であるため、副生成物が発生しないようにエタンチオールの当量をコントロールすることで単離が可能である。すなわち、錯体 **1** のトルエン溶液に 1.0 当量のエタンチオールを  $-78^\circ\text{C}$  で滴下した。その結果、溶液の色は濃い赤紫色に変化し、室温に昇温しても変化しなかった。反応混合物の NMR では **5b** は 88% 生成しており、その後溶媒を留去したのち、アルゴン雰囲気下で短いアルミナカラムを通すことによって 57% の収率で **5b** を単離することに成功した。**5b** は空気中では分解が進行するものの、不活性ガス下室温では安定に存在する。しかし  $60^\circ\text{C}$  に加熱すると徐々に分解し、 $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -エチリダイン錯体 **6** を定量的に与えた (Scheme 2-19, eq 2)。錯体 **5b** の熱分解反応については後に詳述する。



錯体 **5b** の構造は、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, および単結晶 X 線構造解析により明らかにした。Table 2-8 に示すように、 $-20^\circ\text{C}$  における **5b** の NMR スペクトル測定の結果、**5a** に類似のシグナルを与えることがわかった。 $\text{Cp}^*$  に帰属されるシグナルは  $^1\text{H}$  NMR では  $\delta$  1.86, 1.91 に 15 : 30 の積分比で観察され、 $^{13}\text{C}$  NMR ではメチル基の 2 本のシグナルが  $\delta$  13.5, 14.0 に環炭素の 2 本のシグナルが  $\delta$  83.8, 88.5 に観察された。従って **5a** と同様に分子内には対称面が存在している。またエチル基に帰属されるシグナルは  $^1\text{H}$  NMR では  $\delta$  2.14, 1.34 に  $\alpha$ 位、 $\beta$ 位に相当するピークとして 2H, 3H の積分強度で観察された。ヒドリド配位子は 4H 分のシグナルが  $\delta$  -17.75, -7.07 に 1 : 1 の比で観察された。

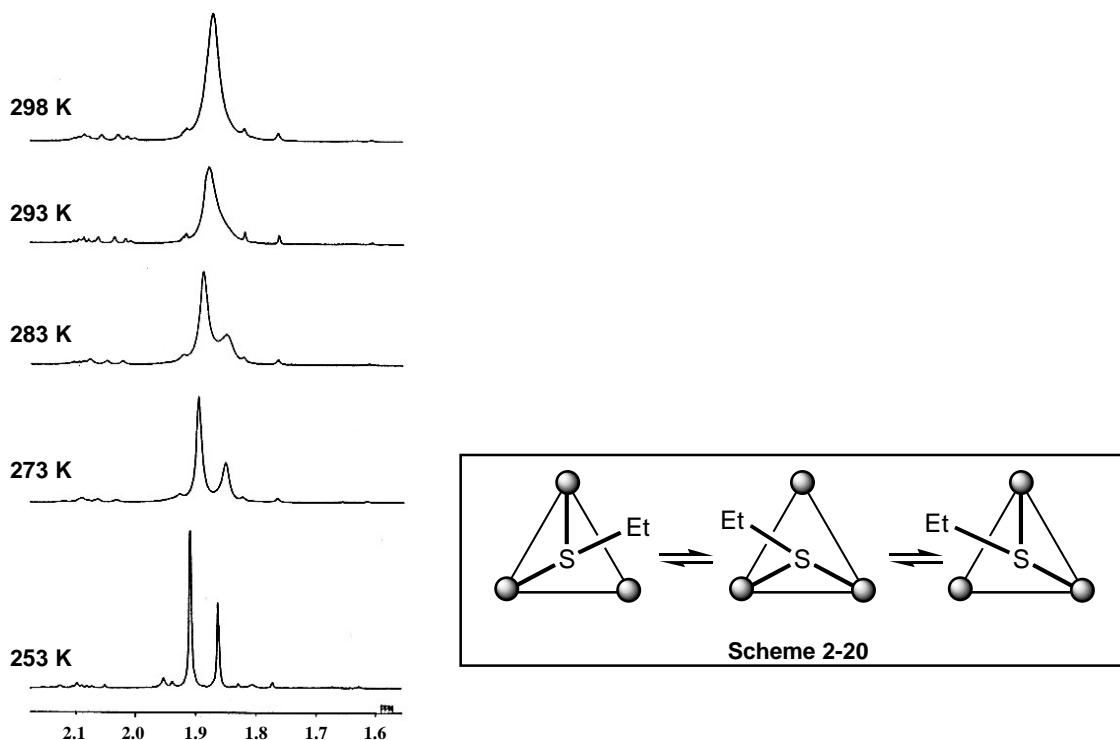
**Table 2-8**  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-SR})$  (**5a**, **5b**) ( $\delta$ ) のスペクトルデータ <sup>a)</sup>

$^1\text{H}$	$\text{C}_5\text{Me}_5$		$\text{RuH}$		other	
R = Ph	1.74	(15 H)	-17.43	(2 H)	6.83	( <i>p</i> - PhH, 1 H)
<b>(5a)</b>	1.93	(30 H)	-7.16	(2 H)	6.94	( <i>m</i> - PhH, 2 H)
					7.60	( <i>o</i> - PhH, 2 H)
Et	1.86	(15 H)	-17.75	(2 H)	1.34	( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ , 3 H)
<b>(5b)</b>	1.91	(30 H)	-7.07	(2 H)	2.14	( $\text{SCH}_2\text{CH}_3$ , 2 H)

a) In Toluene- $d_8$ ,  $-60^\circ\text{C}$ .

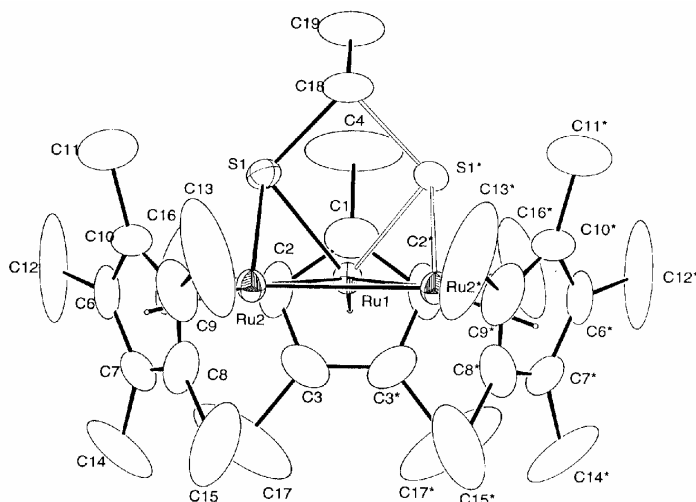
$-20^\circ\text{C}$  での  $^1\text{H}$  NMR で観察されたシグナルは昇温することによりブロードニングし、特に  $\text{Cp}^*$  のシグナルは  $25^\circ\text{C}$  で 45H の等価なピークとして観察された。Figure 2-13 に温度可変  $^1\text{H}$  NMR の結果を示した。 $-20^\circ\text{C}$  で  $\delta$  1.86, 1.91 に観察された  $\text{Cp}^*$  のシグナルは昇温とともにブロードニングし、 $20^\circ\text{C}$  付近でコアレス温度に達した。そして  $25^\circ\text{C}$  で  $\delta$  1.88 に等価なシグナルとなって現れた。この挙動は錯体 **5a** でも観察されているが、後に示す **5b** の結晶構造からチオレート配位子は三重架橋ではなく二重架橋であったため、ヒドリド配位子の移動とともにチオレート配位子の配位座の移動が含まれていることを明らかにした (Scheme 2-20)。

錯体 **5b** の元素分析の結果では、**5b** の組成から計算された値 (C, 49.66; H, 7.03) が実測値 (C, 49.00; H, 6.76) と一致したことから、ルテニウム 3 核構造を有すること、分子中にイオウ原子を含むことを明らかにした。

Figure 2-13 VT- $^1\text{H}$  NMR (**5b**, Cp\* range)

錯体 **5b** は THF 溶液より晶出した単結晶を用いて X 線構造解析によりその構造を明らかにすることができた。Table 2-9 に **5b** の結晶学的データ、測定条件を示した。Table 2-10 に主な結合距離、結合角度について示した。Ru(1)-Ru(2) 間に架橋配位したチオレート配位子は disorder しており、50%の占有率で Ru(1)-Ru(2\*) 間にも架橋配位していた。Figure 2-14 に示した **5b** の分子構造からは、NMR、元素分析の結果とよく一致する結果を得た。すなわち、**5b** は三核構造を有しており、チオレート配位子の配位様式のために分子内に対称面を持っていた。また、チオレート配位子はこれまで三核クラスターでより多くの報告例がある三重架橋配位子ではなく、二重架橋配位子であった。またイオウ上の置換基は三核コアの内側に向いていた。ルテニウム-ルテニウム結合距離は  $2.819(3)\text{\AA}$  であり、三重架橋スルフィド配位子を有する錯体の結合距離 av.  $2.77\text{\AA}$  より多少長い。また、ルテニウム-イオウ結合距離は Ru1 - S1:  $2.292(5)$ , Ru2 - S1:  $2.342(5)\text{\AA}$  であった。Hidai らによって報告されたルテニウム 3 核クラスター  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-S}^i\text{Pr})]$  のチオレート配位子はその結晶構造より三重架橋配位しており、ルテニウム-イオウ結合距離は  $2.240(2)\sim 2.249(2)\text{\AA}$  であることから、**5b** の方が若干長い。<sup>13</sup> また同じように三重架橋配位した

チオレート配位子を持つ  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_3, \eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})]$  のルテニウム-イオウ結合距離は  $2.272(1)\sim 2.274(1)$  Å であり、**5b** の方が若干長い。<sup>22</sup>一方、二重架橋チオレート配位子を有するクラスター、 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SCH}_2\text{COOH})]$ ,<sup>23</sup>  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-SPh})]$ ,<sup>24</sup>  $[(\text{CpRu})_3(\mu\text{-S}^n\text{Pr})_3]$ <sup>25</sup> ではそれぞれ  $2.387(6)\sim 2.388(3)$ ,  $2.387(1)\sim 2.395(1)$ ,  $2.286(1)\sim 2.304(1)$  Å であり、**5b** のそれによく一致した。

Figure 2-14 錯体 **5b** の分子構造Table 2-9 錯体 **5b** の測定条件、結晶学的データ

Formura	$\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{SRu}_3$
Fw	774.05
Crystal system	orthorhombic
Space Group	$Cmca$ (#64)
Diffractometer	Rigaku AFC7R
Radiation	$\text{MoK}\alpha$
temp (deg)	23.0
a (Å)	17.768(3)
b (Å)	17.135(3)
c (Å)	22.228(3)
V (Å <sup>3</sup> )	6767(3)
Z	8
Dcalc (g cm <sup>-3</sup> )	1.519
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	55.0
No. Obs. ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	2052
No. Var.	176
Residuals $R$ ; $R_w$	0.046; 0.064

Table 2-10 錯体 **5b** の主な結合距離と結合角度

Bond Lengths (Å)			
Ru1 - Ru2	2.819(1)	Ru2 - C6	2.18(1)
Ru2 - Ru2*	2.771(1)	Ru2 - C7	2.18(1)
Ru1 - S1	2.292(5)	Ru2 - C8	2.15(1)
Ru2 - S1	2.342(5)	Ru2 - C9	2.18(1)
Ru1 - C1	2.17(2)	Ru2 - C10	2.15(1)
Ru1 - C2	2.17(1)	S1 - C18	2.01(1)
Ru1 - C3	2.15(1)	C18 - C19	1.56(3)
Bond Angles (°)			
Ru2 - Ru1 - Ru2	58.87(3)	Ru1 - S1 - C18	107.6(3)
Ru1 - Ru2 - Ru2	60.56(2)	Ru2 - S1 - C18	110.9(6)
Ru1 - S1 - Ru2	74.9(1)		
Ru2 - Ru1 - S1	53.3(1)		
Ru1 - Ru2 - S1	51.7(1)		

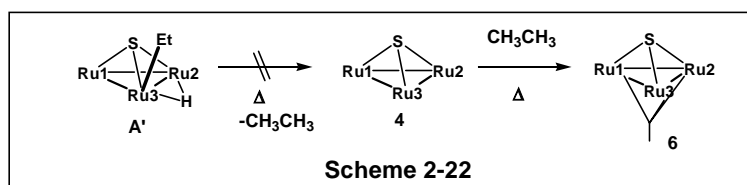
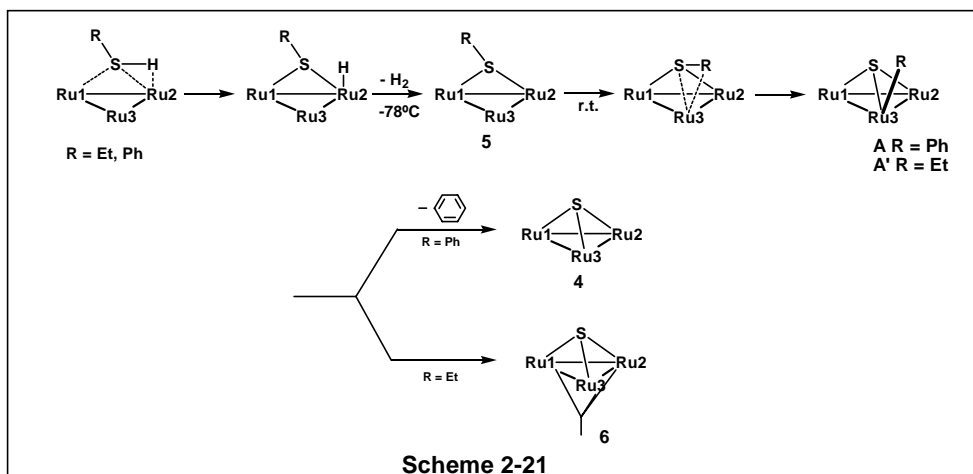
**5b** の構造解析の結果は、錯体 **1** とチオフェノールとの反応中間体である **5a** が二重架橋フェニルチオレート配位子を有する三核錯体であることを裏付けるものであり、C-S 結合切断反応の前段階の構造を示すものとして重要である。

## 2-9 チオレート錯体の加熱反応とスルフィド錯体生成に関する考察

2-8で述べたように、錯体 **1** とアルキルチオール、あるいはアリルチオールとの反応では、低温で S-H 結合の酸化的付加と水素の脱離が進行し、二重架橋チオレート錯体 **5a, 5b** が生成することを明らかにした。**5a, 5b** は配位不飽和錯体であり、**5a** は室温で C-S 結合の切断が進行し、ベンゼンの脱離を伴ってスルフィド錯体 **4** を与えた。一方、**5b** については室温では比較的安定に存在するが、長期間の室温保存、あるいは加熱によってさらに反応が進行することを明らかにした。**5a** の熱分解反応では **4** が生成することから、**5b** の熱分解反応においてもエタンの脱離を伴って **4** が生成すると予想されたが、興味深いことに **5b** の加熱反応では **4** は全く得られなかった。**5b** のトルエン溶液を 60°C に加熱した。4日後、反応溶液から溶媒を減圧下留去し、NMRにより生成物の確認を行ったところ、配位不飽和錯体 **4** ではなく、配位飽和三核錯体 **6** が定量的に生成していることを明らかにした (Scheme 2-19, eq 2)。錯体 **6** が与えた各種スペクトルデータは、5章で述べるように錯体 **4** とアセチレンとの反応によって得られる錯体のスペクトルデータと完全に一致していた。すなわち、**6** は後に詳細に述べる構造解析の結果、 $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -エチリダイン錯体であった。

錯体 **5b** の加熱による錯体 **6** の生成は、錯体 **5a** の加熱反応と比較した場合、配位不飽和錯体 **4** の生成に関して重要な知見を与える結果であった。Scheme 2-21 に示したように、錯体 **1** とチオール類との反応は、定量的に架橋チオレート錯体 **5** を与え、錯体 **5** は配位不飽和であるために C-S 結合の切断反応が進行すると考えられる。チオフェノールとの反応の場合には酸化的付加によって生成すると考えられるスルフィド (フェニル) 錯体 **A** からベンゼンの還元脱離が進行すると考えられる。一方、エタンチオールとの反応の場合には、C-S 結合の酸化的付加によりスルフィド (エチル) 錯体 **A'** が生成しその後水素の脱離を伴いながらエチル基の C-H 結合の酸化的付加によって **6** が生成したものと考えられる。この際、Scheme 2-22 に示すように **A'** からエタンが還元脱離したのち、**4** とエタンが反応することによっても **6** が生成すると考えられるが、5章で詳細に述べるように錯体 **4** とアルカン類との反応によるアルカンの C-H 結合切断は 150°C 以上の高温が必要であることが分かっており、本反応は 60°C の反応であることか

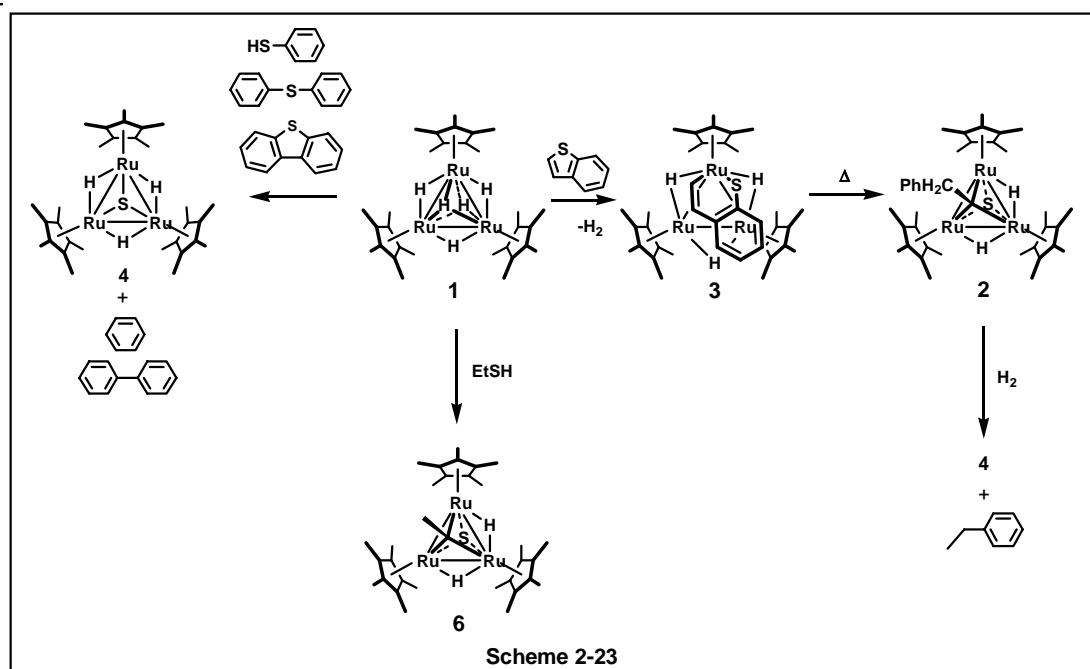
らエタンの脱離は考えにくい。それでは、**5a** の加熱反応では配位不飽和錯体が生成し、**5b** の場合には生成しなかったのはなぜだろうか。Cp\* の電子供与によって金属上の電子密度がカルボニルクラスターなどよりも比較的高いと考えられるこれらのクラスターでは、**A'** における電子供与性のエチル配位子よりも **A** における電子受容性のフェニル配位子の方がルテニウム-炭素結合はより強く結合すると考えられるが、結果は全く逆であった。従って著者はこの理由がイオウ上の置換基の立体的な嵩高さにあると考えた。すなわち、Cp\*によって囲まれた「反応場」を有するこれらの三核錯体では、基質のサイズ、形状によってその反応性が大きく変化することが知られている。この三核反応場に対して十分な大きさを持つフェニル基は Cp\* との間の立体障害により容易にヒドリド配位子と還元脱離して配位不飽和錯体を与えるのに対し、小さな配位子であるエチル配位子は Cp\* との立体障害が少ないために水素の脱離を伴いながら C-H 結合の酸化的付加反応が進行した結果配位飽和錯体を与えたものと考えられる。これらの反応を配位不飽和錯体合成の観点から見た場合、ヘテロ原子上の置換基の嵩高さが有効に作用しているのは明らかであり、一連のヘテロ原子によって修飾された配位不飽和三核クラスターの合成法に適用が可能である点で重要な知見であるといえることができる。





## 2-10 結論

Scheme 2-23 に本章における錯体 **1** と含イオウ化合物との反応についてまとめた。錯体 **1** を用いたチオフエン類、チオール類の炭素-イオウ結合の酸化的付加反応はいずれの場合も室温以上で進行し、ベンゾチオフエン、チオフエノールの場合には室温で、ジフェニルスルフィド、エタンチオールの反応の場合には 50°C 程度の加熱が必要であった。ジベンゾチオフエンの反応の場合にはさらに高い反応温度が必要であった。錯体 **1** とチオエーテル類との反応では、単核錯体で数多く合成されているチオエーテル配位子を持つ錯体は得られなかった。



錯体 **1** とベンゾチオフエンとの反応では、段階的な量論反応ではあるが、2つの C-S 結合の酸化的付加、水素化によって、水素化脱硫反応を達成することに成功した。この反応の過程において、3つの配位不飽和なルテニウム中心による協奏的な反応が進行し、穏和な条件で効率的に C-S 結合が切断されることを明らかにした。速度論的解析により初期段階においては基質の取り込み段階が律速段階であることを明らかにした。また2つ目の C-S 結合切断反応は活性化エントロピーがほぼ0に等しいことから、分子内機構で進行することを明らかにした。ラベル実験の

結果、ベンゾチオフェンの反応場への取り込み段階からオレフィン部位の配位、オレフィン部位の C-H 結合の酸化的付加と還元脱離の平衡反応を経て C-S 結合の活性化に至ることが示唆された。この結果は三核クラスター反応場において活性な多中心の協奏的な作用が効率的におこなわれることでイオウ-炭素結合の切断が進行したことを示した点で重要である。

含イオウ化合物の C-S 結合切断反応では、ベンゾチオフェンとエタンチオールの場合には切断された有機基は錯体上にアルキリジン配位子として残存し、水素化によってアルカンとして取り出すことができた。ジベンゾチオフェン、ジフェニルスルフィド、チオフェノールなどのアリール基を持つイオウ化合物の場合には反応の過程でヒドリド配位子と還元脱離することによって水素化され、ベンゼン、またはビフェニルが生成することを明らかにした。

チオフェノール、エタンチオールとの反応では、水素の脱離によって配位不飽和な架橋チオレート錯体を与えた。架橋フェニルチオレート錯体、架橋エチルチオレート錯体の加熱反応では、フェニル炭素-イオウ結合の方がエチル炭素-イオウ結合よりも低い温度で切断反応が進行した。これらの加熱反応における生成物の違いは、配位不飽和な三重架橋スルフィド錯体 **4** の生成がチオールの置換基の種類、特にその嵩高さによって左右されることを示唆している。配位不飽和な三核ヒドリドクラスター **4** は有機基質に対する高い反応性が期待され、4章では、**4** を用いた反応を検討し、錯体 **1** との反応性の違いを比較検討することができた。また、次の3章で詳細に述べるように、リン配位子を有する配位不飽和クラスターも合成が可能であった。

## 実験

**General Procedure.** All experiments are carried out under an argon atmosphere. All compounds were treated with standard Schlenk techniques. Reagent grade toluene and THF were dried over sodium-benzophenone ketyl before use. Benzene- $d_6$ , toluene- $d_8$ , and THF- $d_8$  were dried over sodium-benzophenone ketyl and stored under argon atmosphere. Benzothiophene, dibenzothiophene, thiophenol, diphenylsulfide, and ethanethiol were used as received.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a JEOL GX-500 and Varian Gemini-3000 Fourier transform spectrometers with tetramethylsilane as an internal standard. Variable-temperature  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a JEOL GX-500.  $^{31}\text{P}$  NMR spectra were recorded on a JEOL EX-270 under proton-decoupled conditions with 85% phosphoric acid as an external standard. IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-5000 spectrophotometer using a KBr cell. Elemental analyses were performed at the Analytical Faculty in the Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology.  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2]$  (**1**) was prepared by the published method.<sup>26</sup>

**X-ray Data Collection and Reduction.** X-ray-quality crystals of **2**, **4'**, and **5b** were obtained directly from the preparations described below and mounted on glass fibers. Diffraction experiments were performed on a Rigaku AFC-5R (**2** and **4'**) and AFC-7R (**5b**) four-cycle axis diffractometers with graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$ ) at 23 °C. The lattice parameters and orientation matrices were obtained and refined from 24 machine-centered reflections with  $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ . Intensity data were collected using a  $\omega/2\theta$  scan technique and three standard reflections were recorded every 150 reflections. The data were processed using the teXsan crystal solution package operating on an IRIS Indigo computer.

**Structure Solution and Refinement.** The Ru atom positions were determined using direct methods. In each case the remaining non-hydrogen atoms were located from successive difference Fourier map calculations. The disordered sulfur atom of the thiolate ligand on **5b** was refined with 50% occupancy. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically by using full-matrix least-squares techniques on  $F$ . In all cases the positions of hydrogen atoms bonded to the Ru atoms were located by sequential Fourier syntheses and their coordinates were refined.

### Reaction of **1** with Benzothiophene at 50°C. Preparation of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})]$ (**2**).

To a 50 mL Schlenk tube charged with 105 mg (0.147 mg) of **1** was added the solution of benzothiophene

(69 mg, 0.514 mmol) in toluene (3 mL). The mixture was stirred for 12h at 50°C. The solvent was then removed *in vacuo* to afford **2** as brown solid. In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the brown solid, any other resonances than those assignable to **2** and benzothiophene were not observed. The crude product was extracted with pentane/toluene (5/1) and filtered through a column packed with alumina. Removal of the solvent from the eluent to dryness gave **2** (105 mg, 85%) as brown crystalline solid.  $^1\text{H}$  NMR (toluene- $d_8$ , rt):  $\delta$  -20.03 (s, 2H, RuH), 1.82 (s, 45H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.72 (s, 2H,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2\text{Ph}$ ), 7.15 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H, *para*), 7.23 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H, *meta*), 7.45 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H, *ortho*).  $^{13}\text{C}$  NMR (toluene- $d_8$ , rt):  $\delta$  12.9 (q,  $J = 126$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 61.8 (t,  $J = 124$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2\text{Ph}$ ), 95.6 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 126.6 (td,  $J = 7.6, 159$  Hz, *para*), 128.4 (td,  $J = 7.9, 158$  Hz, *meta*), 131.1 (d,  $J = 155$  Hz, *ortho*), 144.7 (s, *ipso*), 309.1 (s,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2\text{Ph}$ ). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{SRu}_3$ : C, 53.94; H, 6.43. Found: C, 53.95; H, 6.41.

**Reaction of 1 with Benzothiophene at Room Temperature. Isolation of an Intermediary Thiaruthenacyclohexadiene 3.** To a 50-mL Schlenk tube charged with 82 mg (0.115 mmol) of **1** was added the solution of benzothiophene (47 mg, 0.349 mmol) in toluene (3 mL). After being stirred for 17 h at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. Black-green residual solid was washed with methanol (1 mL  $\times$  2) and dissolved in 2 mL of toluene. Slow cooling of the resulting solution to -30 °C gave **3** (37 mg, 38 %) as black-green crystalline solid.  $^1\text{H}$  NMR (toluene- $d_8$ , -40°C):  $\delta$  -16.81 (s, 1H, RuH), -8.90 (s, 2H, RuH), 1.60 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.70 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.86 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 6.32 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, CbH), 6.95 (t, 1H, CdH or CeH), 7.16 (t, 1H, CdH or CeH), 7.58 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, CcH or CfH), 7.90 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, CcH or CfH), 9.38 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H, CaH).  $^{13}\text{C}$  NMR (toluene- $d_8$ , -40°C):  $\delta$  12.1 (q,  $J = 127$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 12.2 (q,  $J = 127$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 13.1 (q,  $J = 126$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 70.1 (d,  $J = 144$  Hz, Cb), 89.1 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 91.5 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 93.4 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 121.5 (dd,  $J = 8.5, 157$  Hz, Ce or Cf), 125.5 (dd,  $J = 8.5, 151$  Hz, Ce or Cf), 127.6 (s, Cc or Ch), 129\* (Cd or Cg), 130\* (Cd or Cg), 146.6 (s, Cc or Ch), 176.0 (d,  $J = 144$  Hz, Ca).

**Reaction of 2 with Dihydrogen.** A 50-mL Schlenk tube was charged with 67.0 mg (0.079 mmol) of **2**, 1.1 mL of THF- $d_8$ , and 8.0  $\mu\text{L}$  (0.079 mmol) of cycloheptane as an internal standard for  $^1\text{H}$  NMR analysis. After exact  $2/c\text{-C}_7\text{H}_{14}$  ratios were determined on the basis of integral intensity of  $^1\text{H}$  NMR resonance signals, the solution was treated with hydrogen (7.2 atm) in a glass autoclave. The mixture was allowed to heat at 80 °C for 7 days. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the resulting mixture revealed the formation of **4** and ethylbenzene in 84 and 94% yields, respectively.

**Reaction of 1 with Dibenzothiophene.** To a 50-mL glass autoclave charged with **1** (57 mg, 0.08 mmol) was added the solution of dibenzothiophene (37 mg, 0.201 mmol) in toluene (2.9 mL) which included dodecane as an internal standard for glc analysis. The mixture was then heated at 110 °C for 8 days. Glc analysis (SE30, 200°C) of the resulting black-green solution showed the formation of biphenyl (0.052 mmol, 65%). Removal of the solvent *in vacuo* gave black-green solid (92 mg). The <sup>1</sup>H NMR spectrum of the residual solid revealed that it was the mixture of biphenyl, dibenzothiophene, μ<sub>3</sub>-sulfide complex **4**, and unidentified trinuclear complex. Analysis based on the integral intensities of the resonances for biphenyl, dibenzothiophene, and **4** showed the molar ratio of these to be 1.00/2.31/1.03. The molar ratio of 1.00/2.31 for biphenyl/dibenzothiophene was consistent with that determined on the basis of glc analysis.

**Reaction of 1 with Thiophenol at Room Temperature. Preparation of [(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)] (**4**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **1** (88.3 mg, 0.124 mmol) and 10 mL of THF and cooled down to -78°C. Then, thiophenol (12.7 μL, 0.124 mmol) was added, and the mixture was warmed up at 23°C and stirred for 10 minutes. The color of the solution turned from dark brown to dark green. The solvent was removed *in vacuo* and recrystallization from THF/pentane solution at -30°C gave **4** (78.0 mg, 85% yield) as dark green platelet crystals. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ -14.56 (s, 3H, RuH), 1.81 (s, 45H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 12.51 (q, *J* = 126 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 91.72 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>SRu<sub>3</sub>: C, 48.43; H, 6.50. Found: C, 48.85; H, 6.33.

**Preparation of [({η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)Ru]<sub>3</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)] (**4'**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **1'** (117 mg, 0.154 mmol) and 3 mL of THF and cooled down to -78°C. Then, thiophenol (15.8 μL, 0.154 mmol) was added, and the mixture was warmed up at 23°C and stirred for 10 minutes. The color of the solution turned from dark brown to dark green. The solvent was removed *in vacuo* and recrystallization from pentane (2 mL) at -30°C gave **4'** (114 mg, 94% yield) as dark green prismatic crystals. <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ -14.57 (s, 3H, RuH), 1.10 (t, *J* = 7.6 Hz, 9H, CpCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 18H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et), 1.85 (s, 18H, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et), 2.22 (q, *J* = 7.6 Hz, 6H, CpCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 12.36 (q, *J* = 126 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et), 12.46 (q, *J* = 126 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et), 16.10 (tq, *J* = 4.3, 126 Hz, CpCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.16 (qt, *J* = 4.5, 128 Hz, CpCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 91.59 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et), 92.30 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et), 97.96 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et). Anal. Calcd for C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>SRu<sub>3</sub>: C, 50.43; H, 6.92. Found: C, 50.19; H, 7.04.

**Reaction of 1 with Thiophenol at -78°C. Detection of an Intermediary Complex**

**[(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>4</sub>( $\mu$ -SPh)] (5a).** A 5 mm $\phi$  NMR tube was charged with **1** (25.2 mg, 0.0353 mmol) and toluene-*d*<sub>8</sub> (0.54 mL). After cooling down it to -78 °C, 1 equiv of thiophenol (3.6  $\mu$ L, 0.035 mmol) was added. Then <sup>1</sup>H NMR measurement at -60°C revealed the quantitative formation of  $\mu$ -phenylthiolate complex **5a**. Upon warming up to room temperature, **5a** decomposed in 10 minutes to form **4** quantitatively. <sup>1</sup>H NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, -60 °C):  $\delta$  -17.11 (s, 2H, RuH), -7.16 (s, 2H, RuH), 1.74 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.93 (s, 30H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 6.83 (t, *J* = 7 Hz, 1H, *para*), 6.94 (t, *J* = 7 Hz, 2H, *meta*), 7.60 (d, *J* = 7 Hz, 2H, *ortho*). <sup>13</sup>C NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, -60 °C):  $\delta$  13.38 (q, *J* = 125 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 13.60 (q, *J* = 125 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 84.20 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 88.62 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 124.7 (d, *J* = 159 Hz, *para*), 127.2 (dd, *J* = 8, 157 Hz, *meta*), 133.3 (td, *J* = 6, 159 Hz, *ortho*), 161.3 (s, *ipso*).

**Reaction of 1 with Diphenylsulfide in a 5 mm $\phi$  NMR Tube. Detection and Quantification of Benzene.** A 5 mm $\phi$  NMR tube was charged with **1** (9.8 mg, 0.0137 mmol), toluene-*d*<sub>8</sub> (0.5 mL), and diphenylsulfide (11.4  $\mu$ L, 0.069 mmol). Then the solution was heated at 70 °C for 18h. The <sup>1</sup>H NMR measurement of the mixture showed quantitative formation of **4**, and the <sup>13</sup>C NMR measurement using single pulse with hetero gated decoupling without NOE revealed that the formation of 2 equimolar of benzene.

**Reaction of 1 with Ethanethiol at Room Temperature. Preparation of [(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>4</sub>( $\mu$ -SEt)] (5b).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **1** (291.7 mg, 0.409 mmol) and toluene (15 mL) and cooled down to -78°C. Ethanethiol (33.3  $\mu$ L) was dropwisely at -78°C, and the mixture was warmed up at room temperature and stirred for 10 minutes. Removal of the solvent *in vacuo* followed by the filtration of the solution through short alumina under inert atmosphere gave **5b** (181.5 mg, 57%) as a dark red crystalline solid. <sup>1</sup>H NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, -20°C):  $\delta$  -17.75 (s, 2H, RuH), -7.07 (s, 2H, RuH), 1.34 (t, *J* = 7 Hz, 3H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.86 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.91 (s, 30H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.10 (q, *J* = 7 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, -20°C):  $\delta$  13.5 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 14.0 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 21.4 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 62.5 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 84.2 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 88.6 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). Anal. Calcd for C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>SRu<sub>3</sub>: C, 49.66; H, 7.03. Found: C, 49.00; H, 6.76.

**Thermal Reaction of 5b. Preparation of [(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)( $\mu_3$ -CCH<sub>3</sub>)] (6).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **5b** (36.8 mg, 0.048 mmol) and toluene (5.0 mL). Then the solution was heated at 60°C for 6 days. After the solvent was removed in *vacuo*, dark brown crystalline solid was obtained. The <sup>1</sup>H NMR measurement of the residual solid in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> revealed the quantitative formation of **6**. The

compound **6** was alternatively prepared by the reaction of **4** with acetylene described in Chapter 4.  $^1\text{H}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  -19.79 (s, 2H, RuH), 1.91 (br, 45H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.11 (s, 3H,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR (in toluene- $d_8$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  -19.78 (s, 2H, RuH), 1.82 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.98 (s, 30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.11 (s, 3H,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  12.0 (br,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 42.2 ( $\text{Ru}_3\text{CCH}_3$ ), 94.6 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 309.5 ( $\text{Ru}_3\text{CCH}_3$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{SRu}_3$ : C, 49.91; H, 6.54. Found: C, 50.07; H, 6.82.

## References

- 1        *Recent reviews for heterogeneous HDS catalysts*, a) Startsev, A. N. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1995**, 37, 353-423. b) Vasudevan, P. T.; Fierro, J. L. G. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1996**, 38, 161-188. c) Eijsbouts, S. *Appl. Catal. A: General* **1997**, 158, 53-92. d) Wiegand, B. C.; Friend, C. M. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 491-504. e) Wiegand, B. C.; Friend, C. M. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 491-504. f) Friend, C. M.; Chen, D. A. *Polyhedron* **1997**, 16, 3165-3175.
- 2        a) Curtis, M. D.; Druker, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1027-1036. b) Druker, S. H.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6366-6367. c) Riaz, U.; Curnow, O. J.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4357-4363.
- 3        Rauchfuss, T. B. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 259-329.
- 4        a) Angelici, R. J. *Polyhedron* **1997**, 16, 3073. b) Bianchini, C.; Meli, A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 109.
- 5        a) Bianchini, C.; Jiménez, M. V.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *Organometallics* **1995**, 14, 2342-2352. b) Bianchini, C.; Casares, J. A.; Meli, A.; Sernau, V.; Vizza, F.; Sánchez-Delgado, R. A. *Polyhedron* **1997**, 16, 3099-3114.
- 6        a) Chen, J.; Daniels, L. M.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 199-204. b) Chen, J.; Daniels, L. M.; Angelici, R. J. *Polyhedron* **1990**, 9, 1883-1891. c) Jones, W. D.; Dong, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 559-564. d) Dong, L.; Duckett, S. B.; Ohman, K. F.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 151-160. e) Myers, A. W.; Jones, W. D.; McClements, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11704-11709. f) Selnau, H.E.; Melora, J. S. *Organometallics* **1993**, 12, 1583-1591. g) Bianchini, C.; Frediani, P.; Herrera, V. Jimenez, M. V.; Meli, A.; Rincon, L.; Sanchez-Delgado, R. Vizza, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4333-4346. h) Garcia, J. J.; Mann, B. E.; Adams, H.; Bailey, N. A. Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2179-2186. i) Arévaró, A.; Bernés, S.; Garcia, J. J.; Maitlis, P. M. *Organometallics* **1999**, 18, 1680-1685. j) Buys, I. E.; Field, L. D.; Hambley, T. W.; McQueen, E. D. *J. C. S., Chem. Commun.* **1994**, 557-558. k) Paneque, M.; Taboada, S.; Carmona, E. *Organometallics* **1996**, 15, 2678-2679. l) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2731-2742. m) Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Frediani, P.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7505-7506. n) Bianchini,



C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Vizza, F.; Moneti, S.; Herrera, V.; Sánchez-Delgado, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4370-4381. o) Bianchini, C.; Frediani, P.; Herrera, V.; Jiménez, M. V.; Meli, A.; Rincon, L.; Sánchez-Delgado, R. A.; Vizza, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4333-4346. p) Bianchini, C.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F. *Organometallics* **1998**, *17*, 2636-2645. q) Churchill, D. G.; Bridgewater, B. M.; Parkin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 178-179.

7 a) Chen, J.; Daniels, L. M.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2544-2552. b) Luo, S.; Ogilvy, A. E.; Rauchfuss, T. B.; Rheingold, A. L.; Wilson, S. R. *Organometallics* **1991**, *10*, 1002-1009. c) Bianchini, C.; Jiménez, M. V.; Meli, A.; Moneti, S.; Patinec, V.; Vizza, F. *Organometallics* **1997**, *16*, 5696-5705.

8 a) Ogilvy, A. E.; Draganjac, M.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Organometallics* **1988**, *7*, 1171-1177. b) Arce, A. J.; Arrojo, P.; Deeming, A. J.; De Sanctis, Y. *J. C. S., Dalton Trans.* **1992**, 2423-2424. c) Hübener, P.; Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 105-115. c) Dettlaf, G.; Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 213-223.

9 a) Jones, W. D.; Chin, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 198-203. b) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 1912-1919. c) Vicic, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics* **1999**, *18*, 134-138. d) Jones, W. D.; Chin, R. M.; Hoaglin, C. L. *Organometallics* **1999**, *18*, 1786-1790.

10 Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* **1981**, *67*, 430-445.

11 Linford, L.; Raubenheimer, H. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 1-119.

12 a) Adams, R. D.; Yang, L. -W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4115. b) Adams, R. D.; Horváth, I. T.; Segmüller, B. E.; Yang, L. -W. *Organometallics* **1983**, *2*, 1301. c) Adams, R. D.; Horváth, I. T.; Kim, H. -S. *Organometallics* **1984**, *3*, 548.

13 Hashizume, K.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1995**, *14*, 5367.

14 For example, a) Deeming, A. J.; Ettore, R.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1797. b) Adams, R. D.; Katahira, D. A. *Organometallics* **1982**, *1*, 53. c) Sappa, E.; Gambino, O.; Cetini, G. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 375. d) Deeming, A. J.; Underhill, M. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, C40. e) Jennings, M. C.; Payne, N. C.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3776. f) *ibid. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1809. g) Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4280.

15 岡村玲、修士論文、東京工業大学、1998.

16 Jones, W. D.; Chin, R. M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2698-2700.

- 
- 17 Dullaghan, C. A.; Sun, S.; Carpenter, G. B.; Weldon, B.; Sweigart, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 212-214.
- 18 Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779-10780.
- 19 高尾昭子、博士論文、東京工業大学、2000.
- 20 Okamura, R. unpublished data.
- 21 Adams, R. D.; Babin, J. E.; Tasi, M. *Organometallics* **1988**, *7*, 219.
- 22 Howard, J. A. K.; Kennedy, F. G.; Knox, S. A. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 839.
- 23 Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Lavigne, G. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2103.
- 24 Fompeyrine, P.; Lavigne, G.; Bonnet, J. -J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 91.
- 25 Shaver, A.; Plouffe, P. -Y.; Liles, D. C.; Singleton, E. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 997.
- 26 Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Ohshima  
manuscript in preparation.



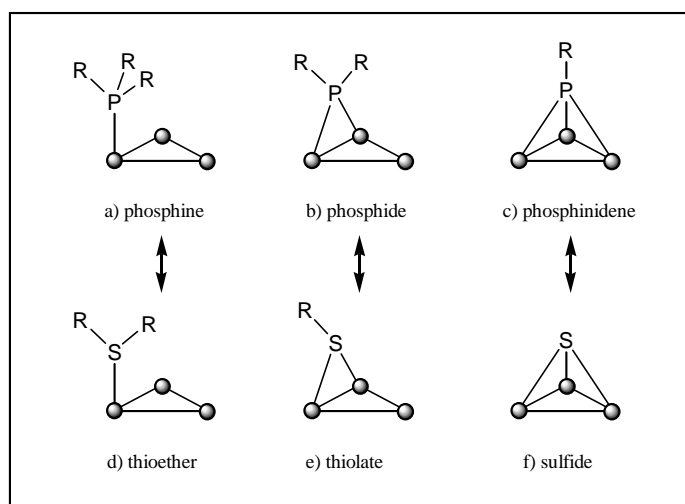
第3章 リン配位子を有する配位不飽和な三核錯体の合成、構造、  
反応性およびリンー炭素結合切断反応



### 第3章 リン配位子を有する配位不飽和な三核錯体の合成、構造、反応性およびリン-炭素結合切断反応

#### 3-1 緒言

第2章ではチオフェン類をはじめとする含イオウ化合物の炭素-イオウ結合の切断反応を達成したことについて述べた。あわせて炭素-イオウ結合の切断反応によって三重架橋スルフィド配位子を有する配位不飽和な3核クラスターの合成に成功したことについて述べた。この合成の過程において、2重架橋配位子としてチオレート配位子を有する46電子3核クラスターが得られることも明らかにした。以上の結果は、ヘテロ原子を架橋配位子として持つ配位不飽和3核クラスターが錯体 **1** を出発錯体として合成可能であることを示している。そこで次に興味をもたれるのは、他の原子団を配位子として有する配位不飽和クラスターの合成である。本章では、同周期のリン原子を含む配位子を有する配位不飽和クラスターを合成した結果を述べた。一般的にリン原子が多核クラスターと結合する場合、ホスフィン配位子、架橋ホスフィド配位子、三重架橋ホスフィニデン配位子がよく知られている。<sup>1</sup>



ホスフィニデン配位子はスルフィド配位子と同様に三重架橋配位子であり、ホスフィド配位子はチオレート配位子と同様に架橋配位子として金属に結合することが知られている。クラスター

反応場の修飾という点から見た場合、リン原子と、イオウ原子の電子的性質の違い、ヘテロ原子に結合する置換基の数の違いは重要であり、これらの違いによって電子的、立体的に異なる環境を持つクラスター反応場を構築することが可能であると考えられる。本論文では、リン配位子を持つ配位不飽和な3核クラスターを合成し、さらにリン原子に結合する置換基の種類を変えることにより、錯体 **1, 4** と比較して三核錯体構造、および反応性が変化する要因を明らかにすることを目的としている。そこで本章では、ホスフィン、ホスファイト、ホスフィド、およびホスフィニデンを配位子とする三核錯体の合成法を検討し、それらの構造を明らかにした結果について述べる。

著者は、リン配位子を有する配位不飽和クラスターの合成検討に際して、はじめにホスフィン、ホスファイト配位子の導入を検討した。合成した錯体について錯体 **1** に対する構造の変化と置換基の違いによる構造の違いを明らかにした。ホスフィン、ホスファイト配位子は数多くの種類があり、リン原子に結合した置換基の数と種類によって電子的、立体的な性質が異なる。<sup>2</sup>例えば、 $\text{PH}_3$  は  $\text{PCy}_3$  に対して非常に小さく、一方で  $\text{PF}_3$ 、 $\text{P(OR)}_3$  などはアルキルホスフィン類に比べ電子吸引性の性格を持っている。リン配位子はリン原子に結合した置換基、および配位形態を変化させることで系統的に用いられる。これはリン原子に結合した置換基による金属中心への立体的、電子的な影響を機器分析手段によって容易に観察できること、Tolman の報告によって置換基の種類による電子的、立体的な指数の傾向が一次的に成立することが明らかにされているためである。<sup>3</sup>Tolman はニッケルトリカルボニルホスフィン錯体  $[\text{Ni(CO)}_3(\text{PR}_3)]$  のカルボニル配位子の IR 吸収に注目し、ホスフィン、ホスファイトのリン原子に結合した置換基の種類と数からその塩基性を見積もることが可能であることを示している (Figure 3-1, (a)).<sup>4</sup>またホスフィン、ホスファイトの立体的な嵩高さを示すものとして、金属中心から置換基の先端を含む最大円錐核 (cone-angle) を用いるのが有効であることを示している (Figure 3-1, (b)). あわせてカルボニル配位子の配位子置換反応の反応速度を比較することによってリン配位子の動的な電子的、立体的影響に関して、同様な傾向があることを示している。

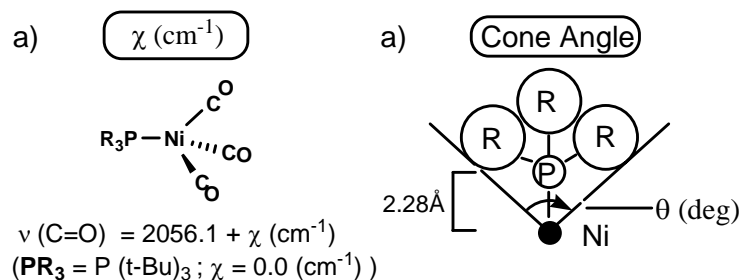


Figure 3-1 Tolman's (a)  $\chi$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) and (b) cone angle (deg) of phosphorus ligands

ホスフィン類の立体的な嵩高さは金属周りの配位子の混み具合によってその配位能に大きく影響を与える。例えばパラジウム錯体のホスフィン配位子の解離の程度は、次の順に大きくなる： $\text{PMe}_3 < \text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PMePh}_2 < \text{PEt}_3 < \text{PPh}_3 < \text{P}(i\text{-Pr})_3 < \text{PCy}_3 < \text{PPh}(t\text{-Bu})_2$ 。

以上の知見から、種類の異なるホスフィン、ホスファイトを塩基性、および cone-angle を考慮しながら三核錯体反応場に導入することにより、反応場の電子的、立体的な環境を系統的に評価することが可能であると考えられる。

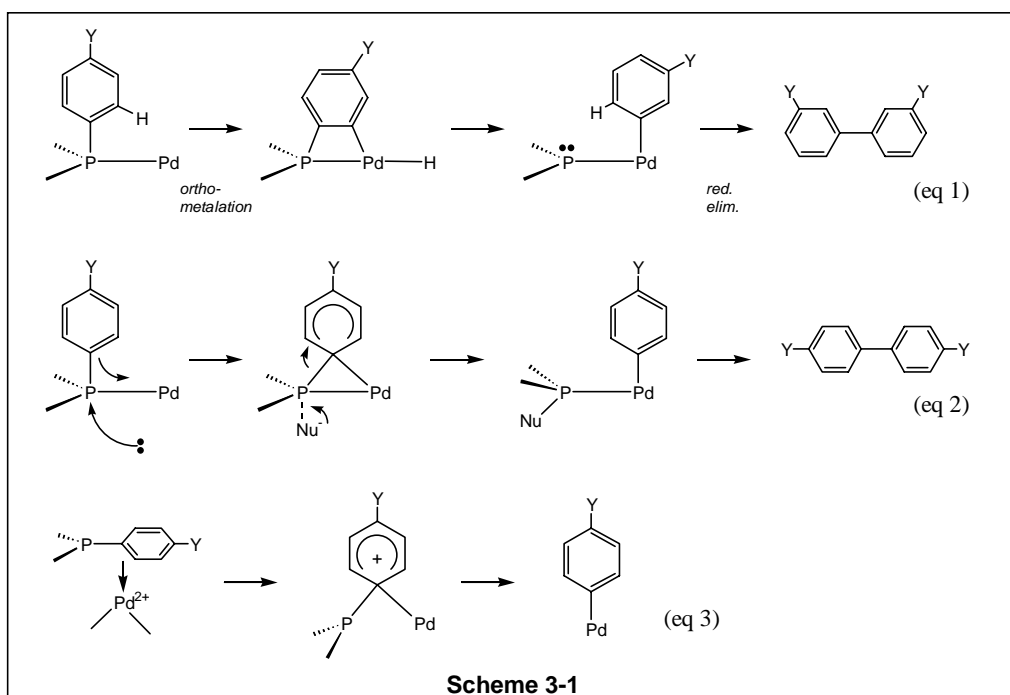
そこで三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 (**1**) にホスフィン、ホスファイト配位子を導入し、リン上の置換基の違いによる構造の変化、及び有機基質に対する反応性を、Tolman の立体的、電子的パラメータを用いて評価した。次に架橋ホスフィド、ホスフィニデン配位子を持つ3核錯体の合成を検討した。カルボニルクラスターなどでは、ホスフィド錯体、ホスフィニデン錯体の合成例はいくつか知られている。<sup>5</sup>ホスフィド錯体は、ヒドロジフェニルホスフィンとの加熱反応、あるいはジフェニルホスフィドリチウム塩とカチオン性クラスターとの反応等により合成されている。ホスフィニデン錯体は、ホスフィド錯体の合成法を利用して単核ヒドロホスフィド錯体と2核錯体との反応などが知られているが、三核クラスターからの合成例は少ない。本章では、錯体 **1** を原料錯体として用い、リンー炭素、リンー水素結合の活性化反応によって架橋ホスフィド錯体、架橋ホスフィニデン錯体を合成した。高谷、竹森、稲垣、鈴木らが示したように、錯体 **1** と飽和炭化水素、不飽和炭化水素との反応では、炭素ー水素結合、炭素ー炭素結合の活性化が効率的に進行する。<sup>6</sup>第2章で述べたように、炭素ーイオウ原子結合の活性化、および配位不飽和なスルフィドクラスターの合成は、錯体 **1** を用いた活性化多中心の協奏的な作用による



炭素-ヘテロ原子結合の活性化が可能であることを示した点、配位不飽和な三核クラスターを合成することが可能であることを示した点で重要であり、リン原子を有する配位不飽和クラスターの合成に関しても炭素-リン結合の活性化により達成することができると予想される。

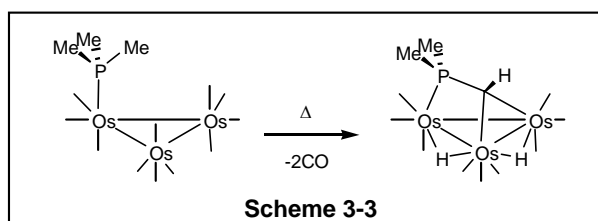
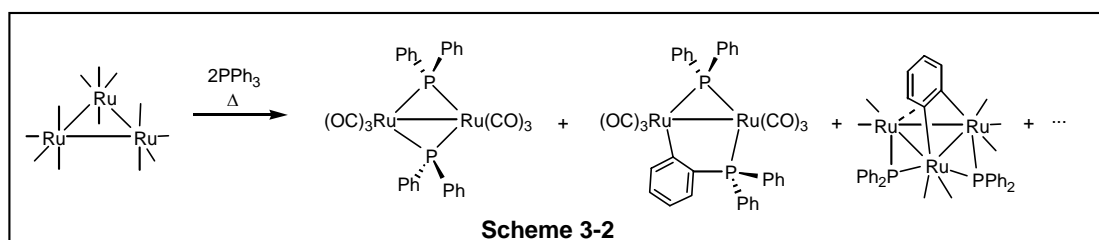
リン配位子のリン-炭素結合の酸化的付加反応は、リン配位子を持つパラジウム、コバルト、ロジウムなどを中心金属とする均一系触媒反応の触媒の失活過程の一つとして知られ、詳細に研究されている。<sup>7</sup>このリン-炭素結合切断反応の反応機構に関しては次のようないくつかの提案がされている。

1. オルトメタル化を経る機構 (Scheme 3-1, eq 1)
2. リン原子への求核置換反応 (Scheme 3-1, eq 2)
3. 芳香族炭素への金属の求電子攻撃 (Scheme 3-1, eq 3)
4. ラジカル機構



Garrou らはトリフェニルホスフィンのフェニル基のパラ位に電子供与性基、電子吸引性基の置換基を導入した遷移金属錯体を用い、リン-炭素結合切断の反応速度を比較した結果、電子吸

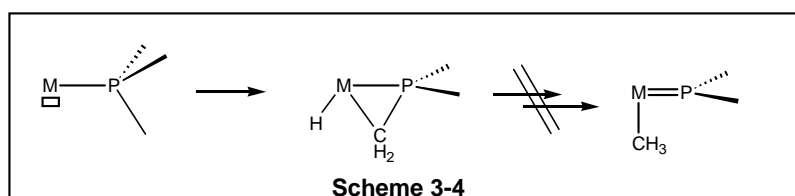
引性の置換基を持つホスフィンを用いると反応がより早く進行することから、2. のリン原子への求核置換反応を提唱している。<sup>6</sup>ここでこれまでに報告された例についてみると、リン-炭素結合の切断反応はリン原子上の置換基によってその反応性が異なることが分かる。<sup>8</sup>すなわち、不飽和な炭化水素、例えばフェニル基、ビニル基、などの置換基を有する場合にはリン-炭素結合の切断は容易に進行するが、飽和炭化水素であるアルキル基を置換基として持つ場合にはほとんど進行しない。ルテニウム3核カルボニル錯体とトリフェニルホスフィンとの反応では、不均化によって数種類のホスフィド錯体が生成することから、分子間、あるいは分子内で容易にリン-炭素切断反応が進行すると考えられる (Scheme 3-2)。<sup>9</sup>一方、オスミウム3核カルボニル錯体とトリメチルホスフィンとの反応では、リン-炭素結合のアゴスティック相互作用、あるいは酸化的付加反応は全く観察されず、ホスフィン上のメチル基の C-H 結合切断のみが進行した三核錯体を与える (Scheme 3-3)。<sup>10</sup>



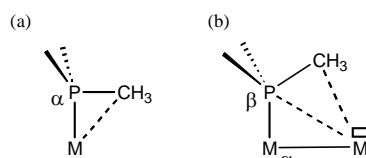
このようなホスフィンの置換基によるリン-炭素結合の切断のされやすさの違いには次の2つの理由が考えられる。(1) -リン原子への金属の求核置換反応の促進- リン原子上に電子吸引性基が置換している場合には、リン上の求電子性が上がり、反応は進行しやすくなるが、電子供与性基が置換している場合にはリン上の求電子性が下がるため、反応は進行しにくい。(2) -リン上の置換基の金属中心への部分配位による反応の促進-  $sp^3$ 炭素に比べ、 $sp^2$ 炭素、 $sp$ 炭

素などの後周期遷移金属と容易に相互作用可能な部位を有する置換基がリン原子に結合している場合、その部位と金属との相互作用によりリン-炭素結合が金属中心に接近し、切断反応が促進される。

トリメチルホスフィンの配位した錯体においてしばしば報告されているのはリン上のメチル基の C-H 結合が酸化的付加した (ホスファメタラシクロプロパン) ヒドリド錯体の生成である (Scheme 3-4)。<sup>11</sup>これらの錯体を加熱してもリン-炭素結合の切断反応は進行しないことからリン-炭素結合の切断反応がリン上の置換基の一部位と金属との相互作用のみから進行しているとは考えにくい。



一方、2核錯体あるいは多核クラスター上でリン-炭素結合が切断される反応は単核錯体よりも頻繁に観察されている。2つ以上の隣接した不飽和な金属中心の存在がリン-炭素結合切断においては重要となる。なぜならリン配位子が配位した金属の隣の金属に配位不飽和座が発生した場合に、リン原子がこの金属の  $\beta$  位に位置することで酸化的付加反応が促進され、さらに生成するホスフィド配位子が安定な架橋配位を取ることができるためである。一方、単核錯体ではリン原子が  $\alpha$  位に存在し、しかも生成したホスフィド配位子は反応性に富むため、しばしば不安定である (Figure 3-2)。



**Figure 3-2** (a) P at  $\alpha$ -position, (b) P at  $\beta$ -position

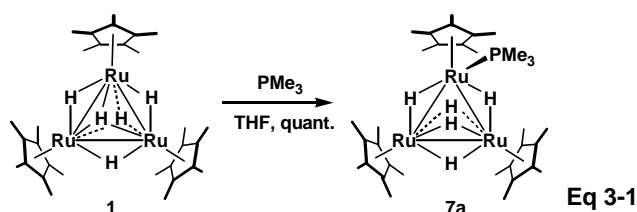
多核錯体において報告されている反応の多くはトリフェニルホスフィンのリン-炭素切断反応であり、トリメチルホスフィンの反応の例は非常に少ない。この理由としてこれまで多く研究されてきた金属クラスター化合物は金属上に電子受容性のカルボニル配位子を多く有しているため、リン原子への求核攻撃が進行しにくい点が挙げられる。錯体 **1** では電子供与性の Cp\*配位子を有するため、リン-アルキル炭素結合の切断反応が進行する可能性もあり、興味もたれる。

本章ではまず 44 電子錯体 **1** とホスフィン、ホスファイトとの反応を検討した。その結果、ホスフィン、ホスファイトが 1 分子のみ配位した 46 電子錯体 **7** を良い収率で得た (Eq 3-1)。本反応は定量的に進行し、ホスフィン、ホスファイトの電子的要因ではなく、立体的要因によって反応が制御されることを見出した。トリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイトが配位した錯体 **7b**, **7c** は -20°C でも分解反応が進行し、トリメチルホスフィン配位錯体 **7a** においても 50°C で熱分解が進行した。錯体 **7a** の分解反応の詳細な検討の結果、生成物として  $\mu_3$ -ホスフィニデン- $\mu_3$ -メチリダイン錯体 **8** が得られたことから、興味深いことにこれまでにあまり例のないリン-メチル炭素結合の酸化的付加反応が進行することを明らかにした (Eq 3-2)。錯体 **7a** の有機基質に対する反応性を検討した。その結果、反応初期段階でホスフィンの脱離が進行しやすいことがわかった。例外的にエチレンとの反応では、トリメチルホスフィンは脱離せずに P-C 結合切断が進行し、エチレンの C-H 結合が切断された結果、架橋ビニリデン配位子、架橋ホスフィド配位子を持つ錯体 **10** が生成することを明らかにした (Eq 3-3)。ホスフィン配位錯体 **7** が熱的に不安定であったため、より安定と考えられる架橋ホスフィド錯体の合成を検討した。**7a** とプロトン酸との反応により効率的に 46 電子カチオン性ジメチルホスフィド錯体 **11** を合成することに成功した (Eq 3-4)。錯体 **11** はアルカリ金属ヒドライド試薬との反応で容易に中性錯体 **12** へと変換可能であった。ホスフィド錯体についても熱的に不安定であったため、反応性の検討は行うことは困難であった。ホスフィニデン配位子を有する 46 電子錯体の合成についてはカルボニルクラスターで行われているホスフィニデン錯体の合成法が適用可能であった。すなわち、**1** と 1 当量のジヒドロフェニルホスフィンとの反応を行うことで、室温で定量的に 46 電子ホスフィニデン錯体を合成することに成功した。

以上の結果について以下に詳細に述べた。3-2では、錯体 **1** とトリメチルホスフィンとの反応によるホスフィン配位錯体 **7a** の合成、及び構造について述べた。3-3では、その他のホスフィン、ホスファイトとの反応の結果と、得られたホスフィン、ホスファイト錯体の同定、構造について述べた。3-4では、錯体 **7a** の熱分解反応による生成物の構造決定、および反応経路を明らかにするための中間体捕捉実験を行った結果について述べた。3-5では、錯体 **7a** と不飽和な有機基質との反応を検討し、反応性の議論を行った。またエチレンとの反応で生成したホスフィドビニリデン錯体の同定、構造決定の結果を述べた。3-6では、ホスフィド錯体合成のためのプロトン酸との反応の結果とカチオン性、中性ホスフィド錯体の同定、構造決定の結果について述べた。3-7では、ホスフィニデン錯体の合成と構造について述べた。3-8では、以上から得られた結果をまとめ、結論を述べた。

## 3-2 ルテニウム三核ペンタヒドリド錯体とホスフィン、ホスファイトとの反応

錯体 **1** は THF 溶液中、室温でトリメチルホスフィンと直ちに反応し、ホスフィンが 1 分子配位した紫色の錯体  $(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_5(PMe_3)$  (**7a**) を与える (eq 3-1)。反応後の生成物の  $^1H$  NMR スペクトルを測定したところ、錯体 **7a** は定量的に生成していた。純粋な **7a** はトルエン中  $-30^\circ C$  に冷却することにより暗紫色のプリズム晶として 37% の収率で単離された。錯体 **7a** は溶液状態では空気に対して不安定であり、ホスフィンの脱離によって多くの分解生成物を与える。このことから **7a** に配位したリン配位子が容易に酸素と反応し、ホスフィンオキシドとして脱離したものと考えられる。



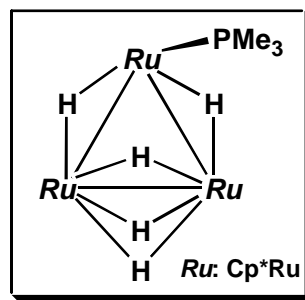
錯体 **7a** は  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  NMR、元素分析に基づいて同定した。 $^{31}P$  NMR では、金属に配位したトリメチルホスフィンに基づくシグナルが 12.0 ppm に観察され、遊離のトリメチルホスフィンのシグナル (-62 ppm) に比べ、大きく低磁場にシフトしていた。このような低磁場シフトは金属中心に配位したリンに帰属されるシグナルとして通常観察される。一般的に、リン配位に帰属される  $^{31}P$  シグナルは置換基、金属中心への配位と、その配位形態によって大きく変動する。遷移金属に配位したトリメチルホスフィンは、Table 3-1 に示すように中性錯体では -15~10 ppm 付近に観察され、カチオン性錯体では 10~40 ppm に観察される。 $^{12}$ 錯体 **7** において観察されたシグナルの化学シフトはホスフィンが通常の末端配位で中性の金属中心に配位していることを示している。

**Table 3-1** 種々のリン配位子を有する錯体の  $^{31}\text{P}$  NMR 化学シフト

compound	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}/\delta^*$	ref.
$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{H}$	6.93	12a
$\text{RhH}_3(\text{PMe}_3)_3$	-3.2	12b
$\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4$	2.7, -4.8	12b
$[\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]_2$	-11.70	12c
$\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_4$	-14.5	12c
<i>trans</i> - $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$	1.31	12d
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})_3(\text{PMe}_3)_6]\text{BF}_4$	36.56, 32.08 <sup>***</sup>	12d
$[\text{CpRuCl}_2(\text{PMe}_3)_2]\text{BF}_4$	24.46 <sup>**</sup>	12e
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\text{CO})\text{PMe}_3]\text{PF}_6$	13.31 <sup>***</sup>	12e

\* in  $\text{C}_6\text{D}_6$  with an external standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). \*\* in acetone- $d_6$ . \*\*\* in nitromethane- $d_3$ .

室温で測定された **7a** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、トリメチルホスフィンのメチル基のシグナルは 1.06 ppm にリン原子とのカップリング (8.3 Hz) を持って 9H 分のシグナルとして観察された。また、 $\text{Cp}^*$  基のシグナルは 1.87 ppm と 2.02 ppm に 15:30 の比で観察され、高磁場側のシグナルはリン原子との間にカップリング (1.8 Hz) を持っていた (Figure 3-3)。これらの結果より、**7a** は分子内に対称面を持ち、ホスフィン配位子は一つのルテニウムに単座配位していることが示唆された。ヒドリド配位子にも続くシグナルは、11.8 ppm にすべて等価なピークとして観察され、リン原子とのカップリング定数は 10.9 Hz であった。ホスフィンの末端配位により 3 箇所のルテニウムが非等価な環境にあることが予想されるにもかかわらず、シグナルが等価に観察されたことから、室温では  $^1\text{H}$  NMR の測定時間内でヒドリド配位子が 5 箇所の配位座を互いにすばやく交換していることが示唆された。このことから、5つのヒドリド配位子のシグナルの化学シフト、カップリング定数は室温では平均値で観察されたと考えられる。 $^1\text{H}$  NMR の測定温度を下げていくと、ヒドリド配位子のシグナルは幅広いシグナルとなり、165 K で4つの新たなシグナルとなって観察された (Figure 3-4)。このうち -10.90 ppm にリン原子とのカップリング (32.5 Hz) を持つシグナルが積分値 2H で観察され、-23.50, -11.06, -2.96 ppm に積分値 1H のシグナルがシングレットピークとしてそれぞれ観察された。なお、**7a** に


**Figure 3-5** 錯体 **7a** のヒドリド配位子の配位部位

由来するその他のシグナルに大きな変化は見られなかった。従って、Figure 3-5 に示すよう低温では2つのヒドリド配位子がホスフィンの配位したルテニウムと結合しており、3つのヒドリド配位子がリン配位子と結合を持たない2つのルテニウムに架橋していると考えられる。

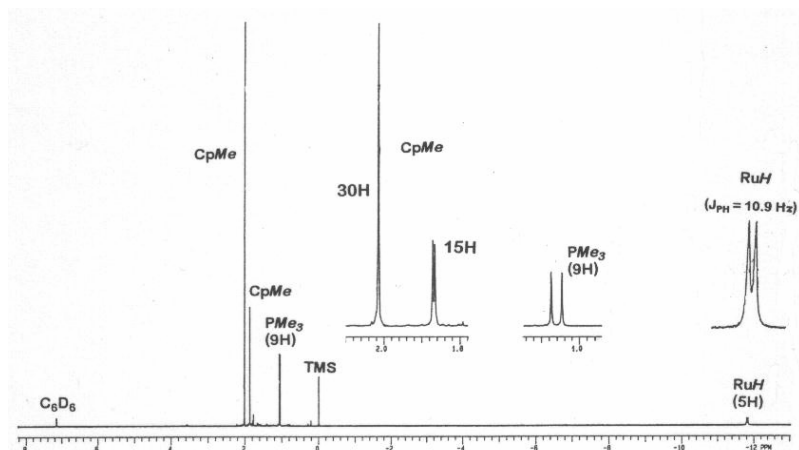


Figure 3-3 錯体 7a の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

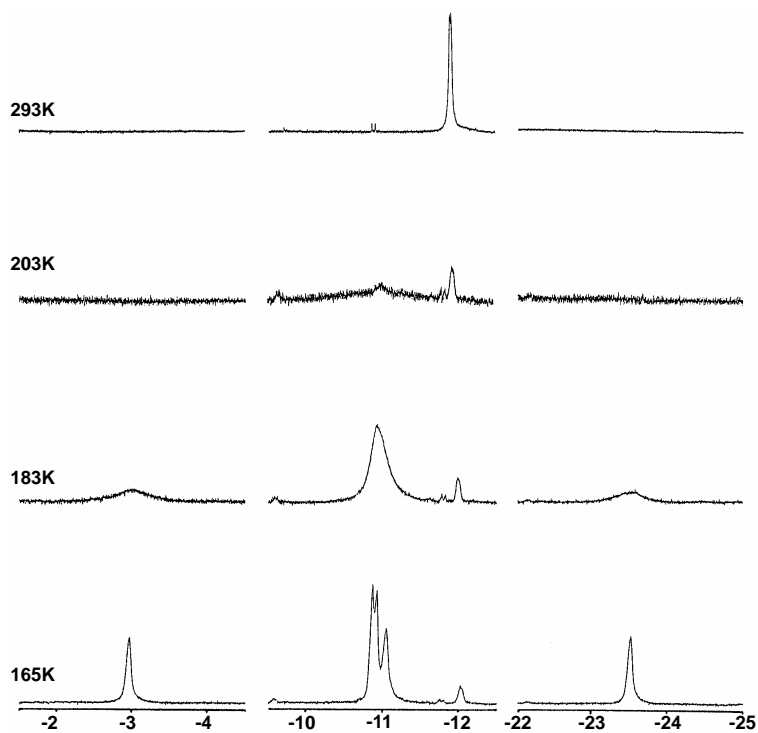


Figure 3-4 錯体 7a のヒドリド領域における温度可変  $^1\text{H}$  NMR スペクトル



以上の各種スペクトルの結果は錯体 **7a** の単結晶X線構造解析により確認された。錯体 **7a** の結晶学的データ、X線構造解析の測定条件、解析結果を Table 3-2 に示した。主な結合距離、結合角度について Table 3-3 に示した。Figure 3-6 に示した構造は、三核錯体上に1分子のトリメチルホスフィンが末端配位していることを示している。Ru2、Ru2A の中点と Ru1、P を結ぶ角度は 102.6° であり、ルテニウム-リン結合は三つのルテニウムの作る分子面に対してほぼ垂直に立っていた。またホスフィンの配位したルテニウム上の Cp\*基は分子面の下側に大きく倒れこんでいることが判った。この理由としては、リン配位子の配位によるリン配位子に対する立体反発、あるいは、ピアノいす型の配位を取るための電子軌道の重なりが主な要因として考えられる。リンと結合していないルテニウム-ルテニウム結合距離 (Ru2-Ru2A) は 2.667(1) Å でルテニウム-ルテニウム 2 重結合に相当する長さであるのに対し、他の 2 つのルテニウム-ルテニウム結合距離 (Ru1-Ru2, Ru1-Ru2A) は 2.9931(8), 2.9933(8) Å で約 3 Å と長く、ルテニウム-ルテニウム単結合に相当する長さであった。ルテニウム-ルテニウム結合距離は、ルテニウム間を架橋するヒドリド配位子の数に大きく影響を受けることが知られており、三つのヒドリド配位子により強く結び付けられている Ru2 - Ru2A は他の 2 辺より短くなっているものと考えられる。<sup>13</sup>

Table 3-2 錯体 **7a** の測定条件、結晶学的データ

formula	C <sub>33</sub> H <sub>56</sub> PRu <sub>3</sub>
mol wt	786.99
cryst syst	orthorhombic
space group	Cmca
cell constants	
<i>a</i> , Å	18.118(3)
<i>b</i> , Å	16.665(3)
<i>c</i> , Å	23.431(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	7075(3)
Z value	8
<i>D</i> <sub>calcd</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.478
temp, °C	23
radiation;	Mo Kα
λ, Å	0.71069
2θ <sub>max</sub> , deg	50
no. of obsd rflns	2593 ( <i>I</i> > 3σ)
μ(Mo Kα), cm <sup>-1</sup>	13.04
residuals: R; R <sub>w</sub>	0.041; 0.056

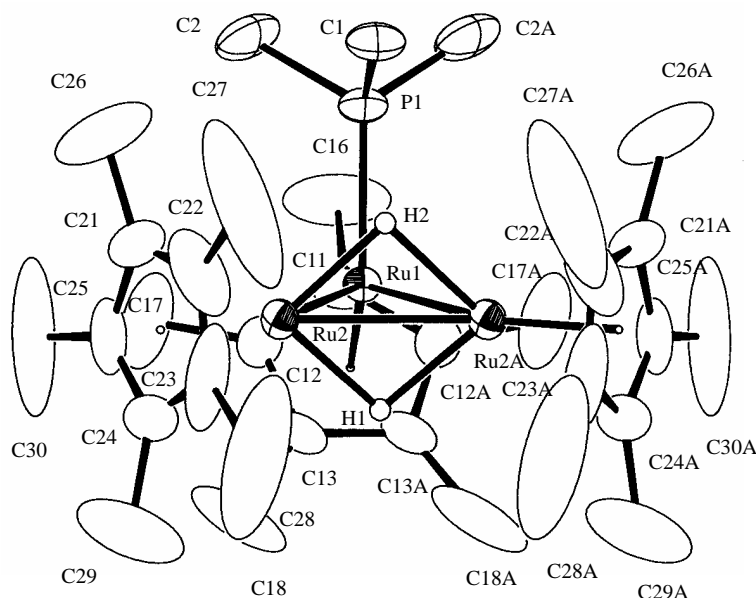


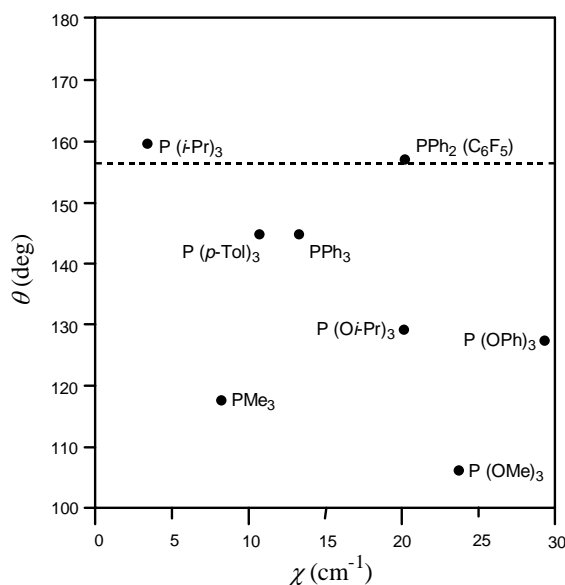
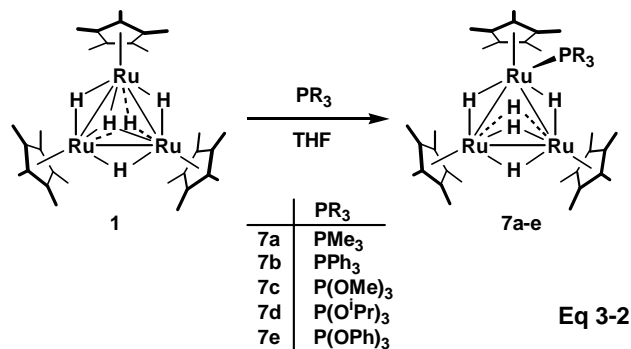
Figure 3-6 錯体 **7a** の構造

Table 3-3 錯体 **7a** の主な結合距離 (Å) と結合角度 (deg)

Ru(1)-Ru(2)	2.9931(8)	Ru(2)-C(21)	2.160(8)
Ru(1)-Ru(2A)	2.9933(8)	Ru(2)-C(22)	2.121(9)
Ru(2)-Ru(2A)	2.667(1)	Ru(2)-C(23)	2.116(9)
Ru(1)-P(1)	2.266(2)	Ru(2)-C(24)	2.172(8)
Ru(1)-C(11)	2.189(9)	Ru(2)-C(25)	2.192(7)
Ru(1)-C(12)	2.221(6)	Ru(2)-H(1)	1.8(1)
Ru(1)-C(12A)	2.221(6)	Ru(2)-H(2)	1.83(7)
Ru(1)-C(13)	2.251(6)	P(1)-C(1)	1.82(1)
Ru(1)-C(13A)	2.251(6)	P(1)-C(2)	1.819(8)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(2A)	52.91(2)	P(1)-Ru(1)-C(11)	95.8(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(2A)	63.55(1)	P(1)-Ru(1)-C(12)	112.8(2)
Ru(2)-Ru(1)-P(1)	94.42(6)	P(1)-Ru(1)-C(12A)	112.8(2)
Ru(2A)-Ru(1)-P(1)	94.41(6)	P(1)-Ru(1)-C(13)	149.8(2)
Ru(1)-P(1)-C(1)	120.7(4)	P(1)-Ru(1)-C(13A)	149.8(2)
Ru(1)-P(1)-C(2)	115.9(3)	C(1)-P(1)-C(2)	99.6(4)
Ru(1)-P(1)-C(2A)	115.9(3)	C(1)-P(1)-C(2A)	99.6(4)
		C(2)-P(1)-C(2A)	101.9(7)

次いで、錯体 **1** の金属上の電子的、立体的な環境を変化させるため、置換基の異なるいくつかのホスフィン、ホスファイトとの反応を検討した。錯体 **1** とトリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、或いはトリフェニルホスファイトとの反応はトリメチルホスフィンとの反応と同じ様式で進行し、対応するリン配位子が1分子配位した錯体  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_5(\text{PR}_3)$  (**7b**, R = Ph; **7c**, R = OMe; **7d**, R =  $\text{O}^i\text{Pr}$ ; **7e**, R = OPh) を定量的に与えた (eq 3-2)。錯体 **7b**, **7c** は熱的に不安定であり、 $-20\text{ }^\circ\text{C}$  においてさえも2~3日ではほぼ100%分解したため、 $-30\text{ }^\circ\text{C}$  以下で保存する必要がある。錯体 **1** は嵩高い置換基を持つリン配位子、例えば  $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 、 $\text{P}^i\text{Pr}_3$ 、 $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  等とは全く反応せず、原料錯体が回収されるのみであった。このことから錯体 **7** の生成はリン配位子の嵩高さに大きく影響を受けることが明らかである。すなわち、塩基性の大きく異なるトリメチルホスフィン ( $\chi = 7.3$ ) とトリフェニルホスファイト ( $\chi = 29$ ) がどちらも **1** と反応し、**7** を与えるのに対し、 $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (cone-angle =  $157^\circ$ )、 $\text{P}^i\text{Pr}_3$  (cone-angle =  $160^\circ$ )、 $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  (cone-angle =  $194^\circ$ ) といった嵩高いホスフィンは全て反応しなかった。すなわち Figure 3-7 に示したように、cone angle が  $157^\circ$  以上のホスフィンはその立体的嵩高さのために錯体 **1** の反応場には取り込まれない。また、嵩の小さなリン配位子を過剰量加えた場合にも、錯体 **7** が46電子錯体であるにもかかわらずリン配位子が2分子以上配位した錯体は得られなかった。これらの結果は、 $\text{Cp}^*$ によって囲まれた三核錯体反応場において、嵩高い配

位子を取り込まれる場合、2分子以上の配位子が取り込まれる場合には立体障害が存在することを意味している。



**Figure 3-7** Correlation between cone-angle ( $\theta$ ) and  $\chi$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) in the reaction of **1** with phosphorus ligands. The complex **1** did not react with phosphorus ligands that has higher cone-angle than at least  $157^\circ$  ( $\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$ ).

錯体 **7b-e** は錯体 **7a** と同様に  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR、元素分析に基づいて同定した。Table 3-4 に錯体 **7a** を含む各種スペクトル測定の結果を示した。特に **7e** の  $^{31}\text{P}$  NMR における錯体上のリン原子に基づくシグナルは、リン配位子の電子受容性が大きくなることによって  $\delta$  12.03 から  $\delta$  218.2 へと低磁場シフトが観察された。

$^{13}\text{C}$  NMR、 $^1\text{H}$  NMR における Cp\*配位子、室温でのヒドリド配位子に基づくシグナルは錯体 **7a** のそれとほぼ同じ位置に観察された。Cp\*配位子は  $^1\text{H}$  NMR で  $\delta$  1.87 から 2.06 の範囲に 30H、

$\delta$  1.83 から 1.95 にかけて 15H の積分値を持つピークとして観察され、後者はリンとのカップリング ( $J_{\text{PH}} = 1.5 \sim 2.3$  Hz) を持っていた。このことから、錯体 **7b-7e** は **7a** と同様の構造を有しており、分子内に鏡面对称を持つこと、ホスフィン、ホスファイトが一つのルテニウムに末端配位していることが明らかである。

ヒドリドに基づくシグナルは  $\delta$  -11.90 から -11.13 の範囲に 5H の積分比を持つピークとして観察された。またすべてリンとのカップリング ( $J_{\text{PH}} = 9.5 \sim 10.9$  Hz) を持っていた。Table 3-4-b に示すように、 $^{13}\text{C}$  NMR における Cp\* のシグナルはホスフィン、ホスファイトの電子受容性が増すほど、低磁場へシフトする傾向にあり、特に Cp\* の環炭素に基づくシグナルは、 $\delta$  82.88 ~ 85.65, 89.79 ~ 92.57 と多少のばらつきはあるものの、ルテニウム上の電子状態を反映するものであった。

**Table 3-4-a** **7a-e** の  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルデータ ( $\delta/\text{ppm}$ )

complexes	$^1\text{H}^{\text{a)}$				$^{31}\text{P}^{\text{b)}$
	$\text{C}_5\text{Me}_5 / 30\text{H}$	$\text{C}_5\text{Me}_5 / 15\text{H}$	RuH / 5H	other assignments	
<b>7a</b>	2.02 (s)	1.87 (d, $J = 1.8$ Hz)	-11.82 (d, $J = 10.9$ Hz)	1.06 (d, $J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, 9H, $\text{PMe}_3$ )	12.03
<b>7b</b>	1.87 (s)	1.60 (d, $J = 1.5$ Hz)	-11.51 (d, $J = 9.5$ Hz)	6.72-8.12 (m, 15H, $\text{PPh}_3$ )	62.23
<b>7c</b>	1.99 (s)	1.95 (d, $J = 2.5$ Hz)	-11.59 (d, $J = 10.1$ Hz)	3.38 (d, $J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, 9H, $\text{P(OMe)}_3$ )	218.2
<b>7d</b>	2.00 (s)	1.93 (d, $J = 2.3$ Hz)	-11.90 (d, $J = 9.8$ Hz)	1.27 (d, $J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 18 H, $\text{P(OCH(CH}_3)_2)_3}$ ) 4.39 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 3H, $\text{P(OCH(CH}_3)_2)_3}$ )	166.0
<b>7e</b>	2.06 (s)	1.83 (d, $J = 2.3$ Hz)	-11.13 (d, $J = 10.3$ Hz)	6.84 (t, $J = 7.4$ Hz, <i>para</i> -H) 7.08 (t, $J = 7.9$ Hz, <i>meta</i> -H) 7.24 (d, $J = 8.2$ Hz, <i>ortho</i> -H)	134.3

a) at room temperature, in benzene- $d_6$  with an internal standard (0.03 vol% TMS).

b) in benzene- $d_6$  using an external standard (85 vol%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

**Table 3-4-b** **7a-e** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルデータ ( $\delta/\text{ppm}$ )

compounds	$\text{C}_5\text{Me}_5$		$\text{C}_5\text{Me}_5$	
<b>7a</b>	12.34	13.41	82.88	89.99
<b>7b</b>	11.90	12.70	84.22	89.79
<b>7c</b>	12.14	12.98	84.58	91.66
<b>7d</b>	12.58	13.01	84.48	91.06
<b>7e</b>	12.37	13.00	85.65	92.57

トリイソプロピルホスファイト、トリフェニルホスファイトが配位した錯体 **7d**, **7e** について単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。Table 3-5 に結晶学的データ及び測定データ、Table 3-6, 7 に主な結合距離、結合角度を示した。また Figure 3-8, 9 に錯体 **7d**, **7e** の分子構造を示した。錯体 **7e** の結晶は錯体 1 分子あたり 1 分子のトルエンを結晶化溶媒として含んでいた。また **7e** ではフリーエ合成により 5 つのヒドリド配位子の位置を特定し、等方性で精密化を行うことができた。5 つのヒドリド配位子はリン配位子を持つルテニウムを含むルテニウム-ルテニウム結合間に一つずつ、リン配位子を持たないルテニウム間に 3 つ架橋配位子として結合していた。この結果は、先に述べた低温での  $^1\text{H NMR}$  スペクトルの結果と良く一致している。**7a**, **7d**, **7e** の三核コア部分の主な結合角度、結合距離を図示した(Figure 3-10)。**7d**, **7e** の構造は **7a** とほぼ同じであり、3 つのルテニウムの作る平面とルテニウム-リン結合の成す角度は、 $100.0^\circ$  (**7d**)、 $96.0^\circ$  (**7e**) とほぼ垂直であった。3 つのルテニウムを頂点とする三角形は二等辺三角形を形成し、リン配位子を有するルテニウムを含むルテニウム-ルテニウム結合は長く (**7d**, 3.017(1) Å; **7e**, 2.9955(7), 3.0258(8) Å)、リン配位子を持たないルテニウム間の結合距離は短かった (**7d**, 2.658(1) Å; **7e**, 2.6493(7) Å)。

また、ルテニウム-リン結合はリン配位子の立体的な嵩高さよりもむしろ電子受容性に従って短くなっていると考えられ、 $\chi$  値が 7.3 であるトリメチルホスフィンでは 2.266(2) Å、 $\chi$  値が 20 であるトリイソプロピルホスファイトでは 2.204(4) Å、 $\chi$  値が 29 であるトリフェニルホスファイトでは 2.167(2) Å であり、電子受容性の強さ、すなわちルテニウムからの逆供与の強さを反映した結果であると考えられる。

**Table 3-5** 錯体 **7d**, **7e** の結晶学的データ、及び測定条件

	<b>7d</b>	<b>7e</b>
formula	C <sub>39</sub> H <sub>71</sub> O <sub>3</sub> PRu <sub>3</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>73</sub> O <sub>3</sub> PRu <sub>3</sub>
mol wt	922.17	1116.36
cryst syst	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>a</i>
cell constants		
<i>a</i> , Å	10.708(2)	17.973(3)
<i>b</i> , Å	18.490(3)	16.039(2)
<i>c</i> , Å	11.441(2)	18.761(4)
β, deg	109.59(1)	107.36(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2133.8(7)	5162(1)
Z value	2	4
D <sub>calcd</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.435	1.436
temp, °C	23	23
radiation;	Mo Kα	Mo Kα
λ, Å	0.71069	0.71069
2θ <sub>max</sub> , deg	55	50
no. of obsd rflns	3657 ( <i>I</i> > 5σ)	6183 ( <i>I</i> > 5σ)
μ(Mo Kα), cm <sup>-1</sup>	10.96	9.38
residuals: R; R <sub>w</sub>	0.057; 0.056	0.038; 0.028

**Table 3-6** **7d** の主な結合距離 (Å) と結合角度 (deg)

Ru(1)-Ru(1)	2.658(1)	Ru(2)-C(11)	2.22(1)
Ru(1)-Ru(2)	3.017(1)	Ru(2)-C(12)	2.249(8)
Ru(2)-P(1)	2.204(4)	Ru(2)-C(13)	2.276(8)
Ru(1)-C(1)	2.147(8)	Ru(1)-H(1)	1.76
Ru(1)-C(2)	2.176(9)	Ru(1)-H(2)	1.57
Ru(1)-C(3)	2.207(10)	Ru(1)-H(3)	1.72
Ru(1)-C(4)	2.220(9)	P(1)-O(1)	1.76(1)
Ru(1)-C(5)	2.156(8)	P(1)-O(2)	1.83(1)
Ru(1)-Ru(1)-Ru(2)	63.86(2)	P(1)-Ru(2)-C(11)	94.1(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(1)	52.28(3)	P(1)-Ru(2)-C(12)	112.6(3)
Ru(1)-Ru(2)-P(1)	99.23(9)	P(1)-Ru(2)-C(13)	149.2(2)
Ru(2)-P(1)-O(1)	118.3(4)	O(1)-P(1)-O(2)	85.0(5)
Ru(2)-P(1)-O(2)	107.3(4)	O(1)-P(1)-O(2)	125.8(6)
		O(2)-P(1)-O(2)	108.9(7)

**Table 3-7** **7e** の主な結合距離 (Å) と結合角度 (deg)

Ru(1)-Ru(2)	2.6493(7)	Ru(2)-H(2)	1.62(4)
Ru(1)-Ru(3)	3.0258(8)	Ru(2)-H(3)	1.84(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.9955(7)	Ru(3)-H(3)	1.85(5)
Ru(3)-P(1)	2.167(2)	Ru(3)-H(4)	1.62(4)
Ru(1)-H(0)	1.86(4)	P(1)-O(1)	1.644(4)
Ru(1)-H(1)	1.69(4)	P(1)-O(2)	1.642(4)
Ru(1)-H(2)	1.82(4)	P(1)-O(3)	1.572(4)
Ru(2)-H(1)	1.71(4)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	63.31(2)	P(1)-Ru(3)-C(21)	113.0(2)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	64.49(2)	P(1)-Ru(3)-C(22)	94.2(2)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	52.20(1)	P(1)-Ru(3)-C(23)	112.2(2)
Ru(1)-Ru(3)-P(1)	99.23(9)	P(1)-Ru(3)-C(24)	148.8(2)
Ru(3)-P(1)-O(1)	123.7(2)	P(1)-Ru(3)-C(25)	149.3(2)
Ru(3)-P(1)-O(2)	113.2(2)	O(1)-P(1)-O(2)	93.4(2)
Ru(3)-P(1)-O(3)	119.9(2)	O(1)-P(1)-O(3)	101.0(2)
		O(2)-P(1)-O(3)	100.6(3)

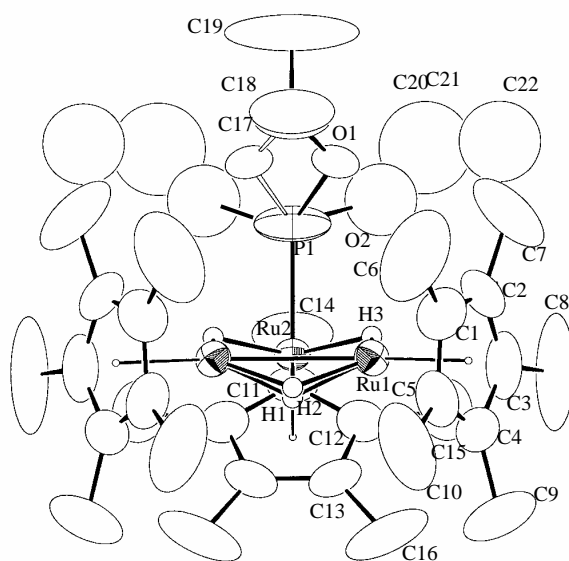


Figure 3-8 7d の分子構造。30% ellipsoids

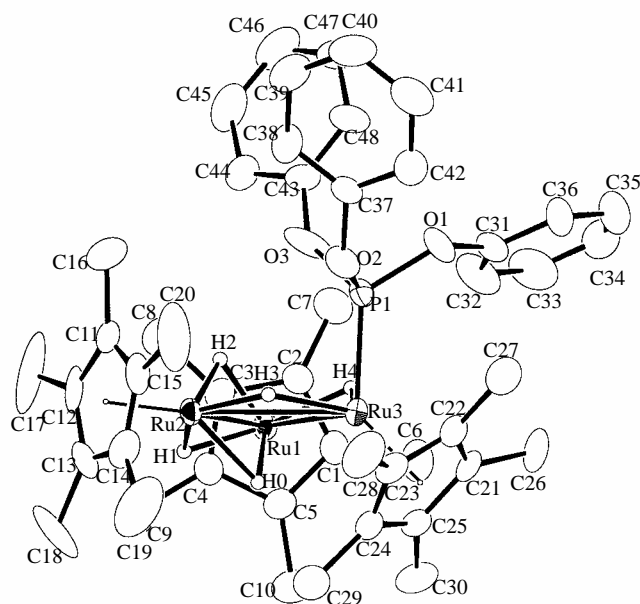
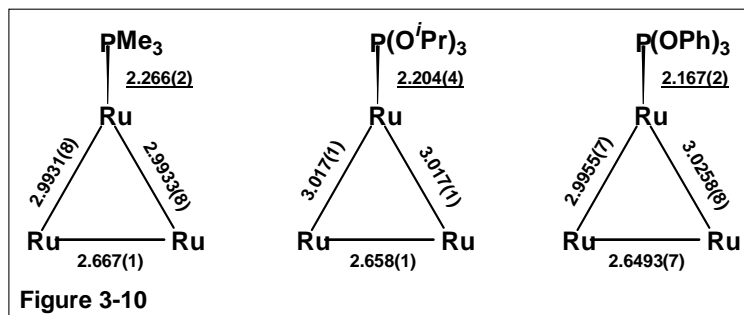


Figure 3-9 7e の分子構造。30% ellipsoids



7a, 7d, 7e の結晶構造から、原子の Van der Waals 半径を考慮した space filling model を Figure 3-11 に示した。(b) 7a, (c) 7d, (d) 7e では、リンの配位面側はほとんどルテニウム中心が隠れてしまっていた。一方リンの配位面の裏側にあたるルテニウム三核平面の面積はホスフィン、ホスファイトの配位により一つの Cp\*が立体障害により押し出されているため、(a) の錯体 **1** に比べてかなり小さいことがわかった。この結果は、ホスフィン、ホスファイト錯体と基質との反応において立体的に大きな影響を及ぼすことが予想される。



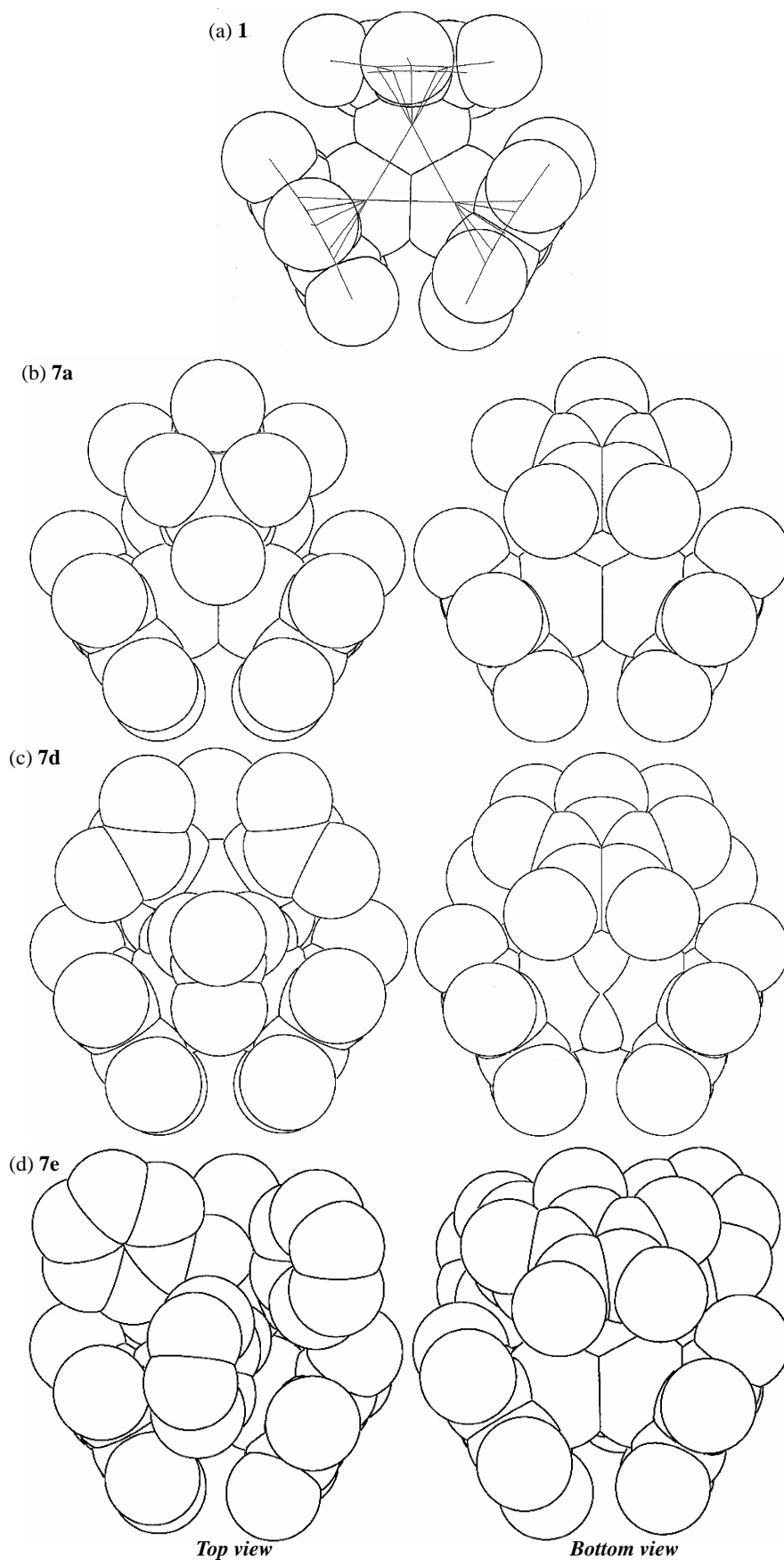


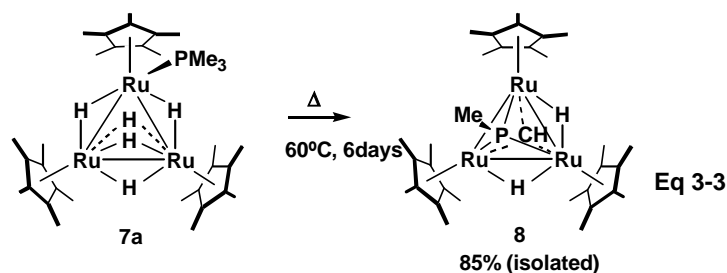
Figure 3-11 錯体 **1**, **7a**, **7d**, **7e** の space filling model (水素原子は省略した)

### 3-3 トリメチルホスフィン錯体の加熱反応

以上、ホスフィン、ホスファイトの配位した三核錯体を合成、単離を行ったが、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイトの配位した錯体 **7b**, **7c** は熱的に不安定であり、何らかの分解反応を起こすことがわかった。そこで本節では、錯体 **7** の反応性を検討する前に熱安定性を調べるために加熱反応を行った結果について述べる。その結果、**7a** の加熱反応では、ホスフィンの P-C 結合の切断と生成したメチル基の C-H 結合の切断によって  $\mu_3$ -ホスフィニデン- $\mu_3$ -メチリダイン錯体が生成することを明らかにした。また反応が段階的に進行していることを明らかにするために中間体の捕捉を行い、 $\mu$ -メチルホスフィド- $\mu_3$ -メチリダイン錯体の生成を明らかにしたことから、反応機構に関するいくつかの知見を得た。以下、これらの結果を詳述する。3-3-1 では、**7a** の加熱反応の結果と生成物の同定、構造決定の結果について述べた。3-3-2 では、中間錯体の捕捉と構造決定の結果について述べた。3-3-3 では、反応経路に関する知見をまとめ、考察を行った。

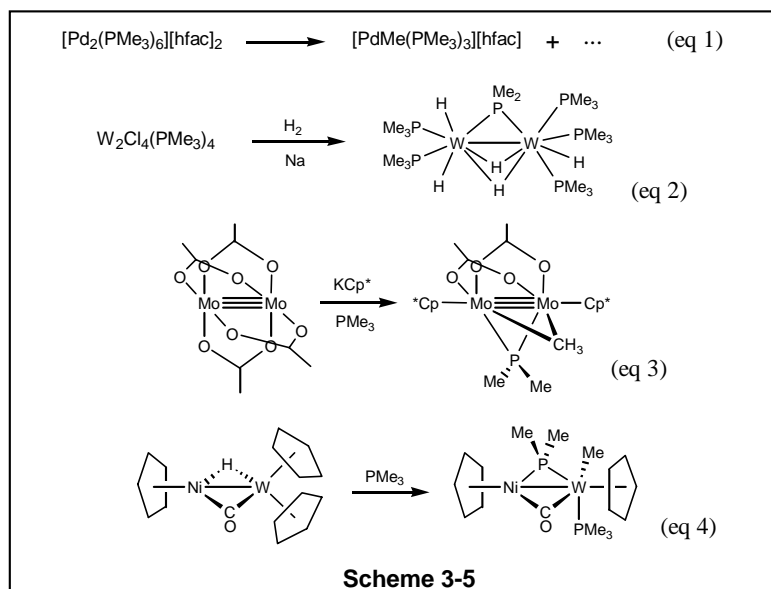
## 3-3-1 トリメチルホスフィン錯体 7a の加熱反応

トリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイトの配位した錯体 **7b**, **7c** は先に述べたように-20°Cにおいてもゆっくりと分解が進行するが、単離が困難であるなどの理由からそれらの分解物の同定を行うことはできなかった。一方、トリメチルホスフィンの配位した錯体 **7a** は室温では安定に存在するが、50~60°C の加熱によって分解反応が進行した。**7a** のトルエン溶液を60°C に加熱したところ、ゆっくりとはあるが、溶液の色は赤紫色から赤茶色に変化した。4日間の加熱により、分子面の片側にホスフィニデン配位子が、もう一方の側にメチリダイン配位子が三重架橋した錯体(Cp\*<sub>3</sub>Ru)<sub>3</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-PMe)(μ<sub>3</sub>-CH) (**8**) を得た (eq. 3-3)。生成物の <sup>1</sup>H NMR により **8** は85%生成しており、さらに THF 溶液中、-30°C で再結晶させることにより単離した (収率: 27%)。

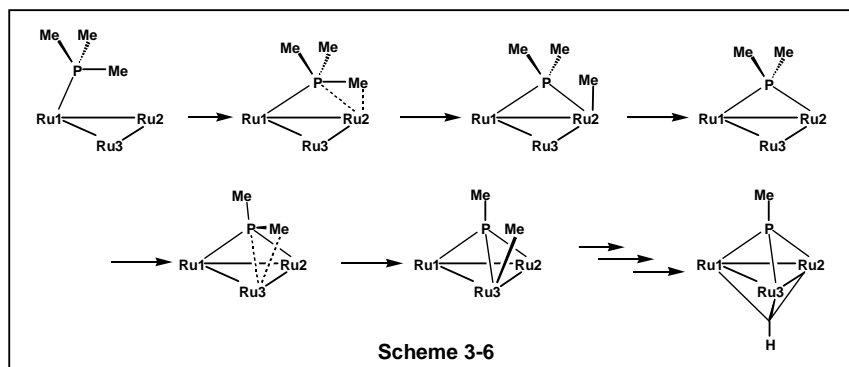


錯体 **8** はトリメチルホスフィン配位子のリン-炭素結合が2回切断された結果として、三重架橋ホスフィニデン配位子を有する。このリン-*sp*<sup>3</sup>炭素結合の切断反応は2核錯体上で進行した2~3例が知られているのみである。<sup>14</sup>パラジウム2核トリメチルホスフィンジカチオン錯体の固体状態での熱反応において、メチルパラジウム錯体といくつかのジメチルホスフィド錯体が得られている(Scheme 3-5, eq 1)。<sup>15a</sup>しかしながらこれらの生成物の多くは単離されておらず、反応機構も明らかにされていない。Wilkinsonらはタングステンの2核錯体に末端配位したトリメチルホスフィン P-C 結合の切断が還元条件下で進行したことを報告しており、その機構を2核中心が作用した P-Me 結合の酸化的付加と還元脱離を経ていると推定している。<sup>15b</sup>一方、次に示す2例においては、分子内でのリン-炭素結合の酸化的付加反応が進行したと考えられるジメチ

ルホスフィドメチル錯体が得られている(Scheme 3-5, eq 3,4)。<sup>15c</sup> これらの反応はどちらも室温で容易に進行し、生成した錯体上のメチル基及びジメチルホスフィド基の存在が、P-C結合の酸化的付加反応が進行したことを示している。



錯体 **7a** の熱反応では、温和な条件下でトリメチルホスフィンのリン-炭素結合が2度切断されホスフィニデン基に、一つのメチル基がメチリダイン基として残存している。このようにリン-炭素結合の酸化的付加反応が段階的に進行し、ホスフィニデン配位子を与えた例はこれまでにない。従ってこの結果は3つの金属中心の存在によって初めてホスフィニデン配位子の生成が進行したと考えることができ、3つの金属中心が協奏的に作用していることを示す結果として大きな意味を持つと言える。すなわち Scheme 3-7 に示すように第一段階では Ru1 が結合部位として PMe<sub>3</sub> を補足した後 Ru2 が活性化部位として P-C 結合を切断する。リン原子から Ru1 に供与された電子は Ru-Ru 結合を通じて Ru2, Ru3 に流れ、その電子密度を高めることにより酸化的付加に対する活性を高めているものと思われる。次の段階では Ru1 と Ru2 が結合部位として働き、Ru3 が活性化部位となる。以下、同じようにしてメチル基の C-H 結合切断が進行し、メチリダイン配位子が生成するものと考えられる。錯体 **8** の詳細な生成機構に関しては3-3-2、3において述べる。



錯体 **8** は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR、IR スペクトル、元素分析によりその構造を決定した。3重架橋ホスフィニデン配位子のリン原子に帰属されるシグナルは  $^{31}\text{P}$  NMR では  $\delta$  342 ppm に一種類のピークとして観察された。前述したように、金属に配位したトリメチルホスフィン  $^{31}\text{P}$  シグナルは約 -20~30 ppm に観察され、さらに後述するように、架橋ホスフィド配位子のシグナルは約 90~130 ppm に観察される。一方、Table 3-6 に示すように三重架橋ホスフィニデン配位子は 350~450 ppm と非常に低磁場に観察されることから錯体 **8** で観察されたシグナルは三重架橋ホスフィニデン配位子に帰属した。<sup>15</sup>また  $^1\text{H}$  NMR ではリン原子上のメチル基に基づくピークが  $\delta$  2.04 (d,  $J_{\text{PH}} = 13.7$  Hz) に観察された。メチリダイン配位子に基づくシグナルは、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは  $\delta$  13.4 に幅広いピークとして、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルでは  $\delta$  291.4 に同じく幅広いピークとして観察された。一般的にメチリダイン配位子を有する三核錯体は比較的安定に単離され、多くの報告例がある。<sup>16</sup>いくつかの三重架橋メチリダイン配位子を有する三核錯体の  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルデータを Table 3-7 に示した。メチリダイン配位子は  $^1\text{H}$  NMR では 10~20 ppm に、 $^{13}\text{C}$  NMR では 250~350 ppm にとどちらにも非常に低磁場に観察されるため、これらのシグナルを錯体 **8** のメチリダイン配位子に帰属した。

**Table 3-6** 各種ホスフィニデン錯体の  $^{31}\text{P}$  NMR データ ( $\delta$  / ppm)

complexes	$^{31}\text{P}$	ref
$\text{WCP}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\mu_3\text{-PMe})$	362	15a
$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{PMe}_3]_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-PMe})$	400	15a
$[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2\text{MnCp}(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-PEt})$	452	15b
$[\text{Fe}(\text{CO})_3]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-PPh})$	379	15b
$[\text{Ru}(\text{CO})_3]_2\text{MnCp}(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-PPh})$	390	15c
<b>8</b>	342	This Work

**Table 3-7** 各種メチリダイン錯体のスペクトルデータ ( $\delta$  / ppm)

complexes	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	ref
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-CH})]^-$	12.24	262.4 ( $J_{\text{CH}} = 165$ Hz)	16a
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})]$	9.75		16b
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CH})]$	12.64		16b
$[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})]$	9.36	306.8 ( $J_{\text{CH}} = 171$ Hz)	16b
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CH})]$	14.16		16b
$[\text{Ru}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CH})]$	17.56	342.2 ( $J_{\text{CH}} = 165$ Hz)	16c
$[\text{Ru}_3\text{Cp}^*_3(\mu\text{-Cl})_3(\mu_3\text{-CH})]$	20.03	340.5 ( $J_{\text{CH}} = 165$ Hz)	16c
$[\text{Rh}_3\text{Cp}_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CH})]^-$	16.28	303.6	16d
<b>8</b>	13.4	291.4 (br)	thiswork

錯体 **8** の3つの  $\text{Cp}^*$  基に帰属されるピークは室温で  $\delta$  2.00 に等価なシグナルとして観察される。一方ヒドリド配位子に基づくシグナルは室温で  $\delta$  -21.2 に積分値 2H の幅広いピークとして観察された。ヒドリド配位子の積分値が 2H であるのに対して  $\text{Cp}^*$  基が等価に観察されることは構造的に矛盾している。従ってヒドリド配位子は室温では NMR のタイムスケールより速くルテニウム-ルテニウム結合間を移動していると考えられる。そこで、低温での  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。その結果、室温では等価に観察されていた  $\text{Cp}^*$  基由来のシグナルが  $-100^\circ\text{C}$  では  $\delta$  1.90, 2.07 に強度比 1:2 の2本のシグナルとして観察された (Figure 3-12)。これら2つのピークのコアレス温度は  $-80^\circ\text{C}$  であり、この動的過程の活性化エネルギーは約 9 kcal/mol ( $-80^\circ\text{C}$ , 500 MHz) と算出された。錯体 **8** における動的過程を Scheme 3-7 に示した。 $\text{Cp}^*$  基由来のシグナルが低温で非等価に観察された理由は、2つのヒドリド配位子の素早い交換が NMR のタイムスケールよりも遅くなることで分子内に  $C_2$  対称面が現れたためと考えられる。また、室温では幅広いピークとして観察されたヒドリド配位子に基づくシグナルは  $-100^\circ\text{C}$  では鋭いピークとなり、リン原子との遠隔カップリング ( $J_{\text{PH}} = 31$  Hz) も観察された。

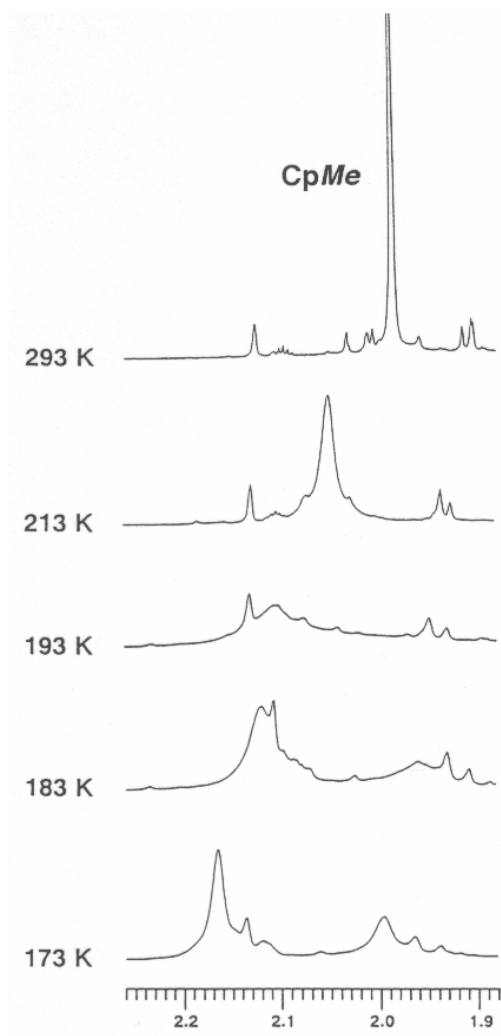
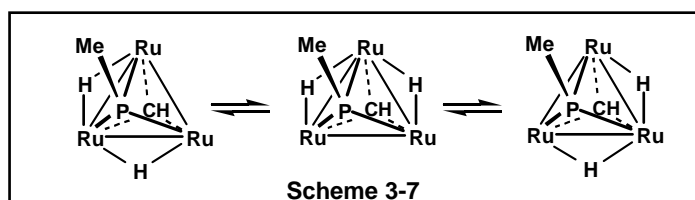


Figure 3-12 錯体 **8** の温度可変  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{Cp}^*$  領域)



錯体 **8** の構造は、THF 中  $-30^\circ\text{C}$  で晶出した単結晶を用いて X 線構造解析を行うことにより確認した。Table 3-8 に結晶学的データ及び測定データを示した。また Figure 3-13 に分子構造を、Table 3-9 に主な原子間距離、結合角度を示した。**8** の構造は先に述べた  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルによる帰属の結果を支持しており、 $\text{Ru}_3$  分子面の上下に三重架橋ホスフィニデン配位子、および三重架橋メチリダイン配位子が結合していた。以上の結果は、トリメチルホスフィン配位子の P-C 結合が 2 回酸化的付加によって切断されたこと、メチル基の C-H 結合の酸化的付加反応が 2 度進行したことを示している。フーリエ合成、及び精密化の結果、2 つのヒドリド配位子は 3 つのルテニウム-ルテニウム間に disorder していた。またリン、及びメチリダインの炭素は対称な位置に存在し、ホスフィニデン配位子のメチル基は分子面に対し垂直に立っていた。ルテ

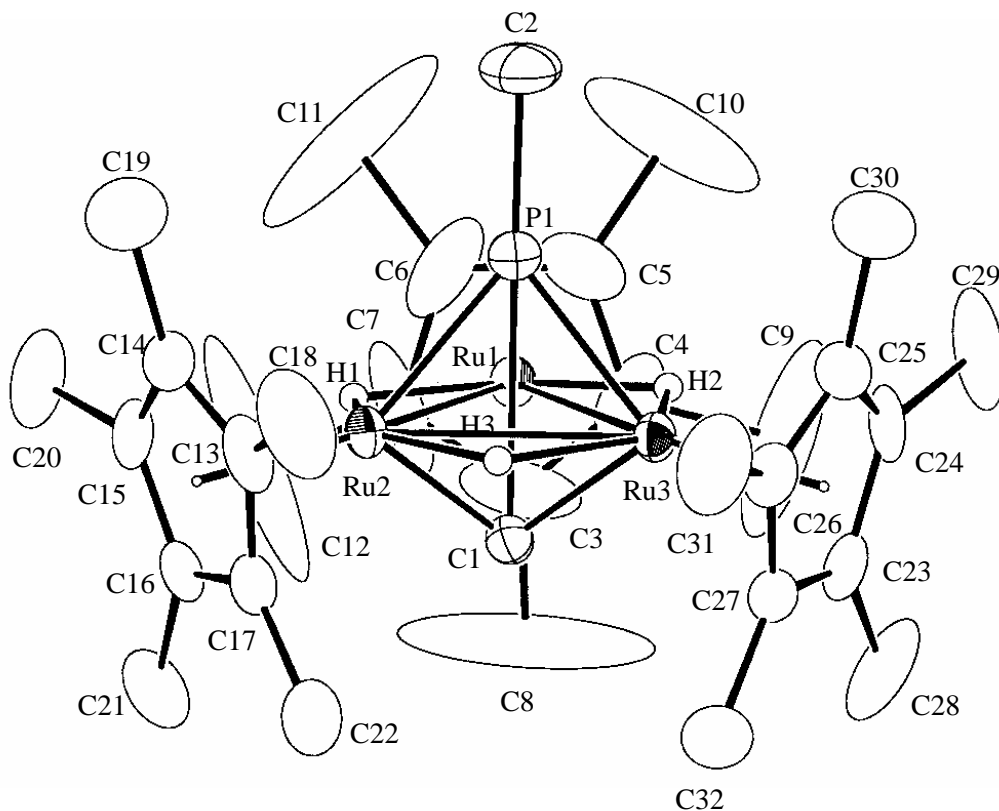
ニウム-ルテニウム結合距離は平均で 2.7879 Å であり、錯体 **1** (2.75 Å) に対し同程度の単結合に相当する距離であることがわかった。

**Table 3-8** 錯体 **8** の測定条件と結晶学的データ

formula	C <sub>32</sub> H <sub>51</sub> PRu <sub>3</sub>
mol wt	769.94
cryst syst	triclinic
space group	P1
cell constants	
<i>a</i> , Å	11.102(2)
<i>b</i> , Å	17.930(2)
<i>c</i> , Å	8.653(2)
α, deg	90.75(1)
β, deg	102.83(2)
γ, deg	90.34(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1679.3(5)
Z value	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.523
temp, °C	23
radiation;	Mo Kα
λ, Å	0.71069
2θ <sub>max</sub> , deg	50
no. of obsd rflns	4809 ( <i>I</i> > 3σ)
μ(Mo Kα), cm <sup>-1</sup>	14.27
residuals: R; R <sub>w</sub>	0.031; 0.026

**Table 3-9** **8** の主な結合距離 (Å) と結合角度 (deg)

Ru(1)-Ru(2)	2.7888(7)	Ru(3)-P(1)	2.250(1)
Ru(1)-Ru(3)	2.7910(6)	Ru(1)-C(1)	2.010(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7845(6)	Ru(2)-C(1)	2.020(4)
Ru(1)-P(1)	2.242(1)	Ru(3)-C(1)	2.014(4)
Ru(2)-P(1)	2.259(1)	P(1)-C(2)	1.39(2)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.28(4)	Ru(2)-Ru(1)-C(1)	45.6(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.43(4)	Ru(1)-Ru(2)-C(1)	45.7(3)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	57.29(4)	Ru(3)-Ru(1)-C(1)	44.5(3)
Ru(2)-Ru(1)-P(1)	52.7(1)	Ru(3)-Ru(2)-C(1)	44.6(3)
Ru(1)-Ru(2)-P(1)	51.7(1)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	88.7(4)
Ru(3)-Ru(1)-P(1)	83.5(1)	Ru(1)-C(1)-C(2)	134.4(9)
Ru(3)-Ru(2)-P(1)	83.1(1)	Ru(2)-C(1)-C(2)	136.5(9)
Ru(1)-P(1)-Ru(2)	75.6(1)	Ru(3)-C(1)-C(2)	82.3(8)
C(3)-P(1)-C(4)	97.4(9)		



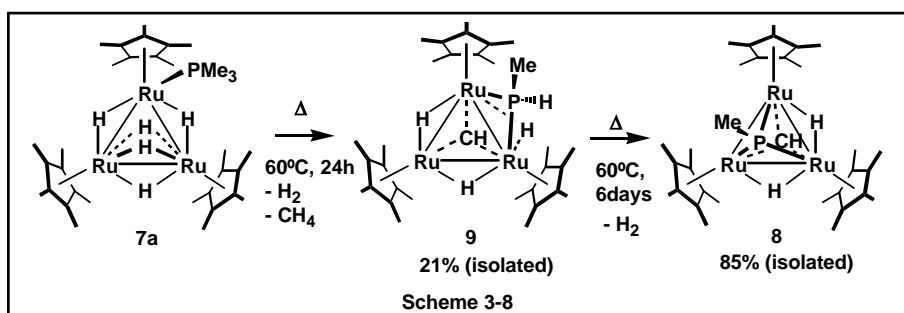
**Figure 3-13** **8** の分子構造。(30% ellipsoids)



## 3-4-2 モノホスフィン錯体の加熱反応における中間体の捕捉

以上述べてきたように、トリメチルホスフィンの配位した錯体 **7a** の加熱反応では、2段階の P-C 結合の切断と C-H 結合の切断が進行しており、多段階の反応が進行していると考えられる。従って、本節では、本反応の中間錯体の捕捉と反応経路の推定を行った。

5 mmφ の NMR チューブに錯体 **7a** と  $C_6D_6$  を入れ、封管して  $60^\circ C$  に加熱し、 $^1H$  NMR により反応を追跡した。その結果、錯体 **7a** の減少に伴って  $\delta$  1.90 に新たな錯体の  $Cp^*$  基に帰属されるシグナルが観察された。同時に  $\delta$  15.02 に錯体 **8** のメチリダイン配位子に基づくシグナルとは異なる化学シフトのシグナルが観察された。このピークは24時間程度で最大 (45%) となり、その後次第に減少していった。また錯体 **7a** のシグナルは約60時間で完全に消失した。一方、最終生成物である錯体 **8** は観察された新しいピークの減少とともに増加することを確認した (Figure 3-14)。後述するようにこれらの新たに観察されたピークを詳細に調べることによって単一の化合物に帰属されることを明らかにした。従ってこの化合物はホスフィン錯体 **7a** の加熱反応における中間錯体 **9** であることが判った。なお、本反応では錯体 **1** が13%程度副生しているが、系中に混在した水によってホスフィンが脱離したものと考えられる。次にこの中間錯体の単離と同定を行った。錯体 **1** の生成を抑えるため、反応は過剰量のトリメチルホスフィン存在下で行った。錯体 **1** の THF 溶液に過剰量のトリメチルホスフィンを加え、溶液の色の変化を確認した後、 $60^\circ C$  で24時間攪拌した。反応後、溶媒を減圧下で留去し、残渣を THF により抽出して  $-30^\circ C$  で結晶化させた。得られた結晶から錯体 **7a**, **8** の結晶を取り除くことにより、中間錯体 **9** を21%の収率で単離することに成功した (Scheme 3-8)。



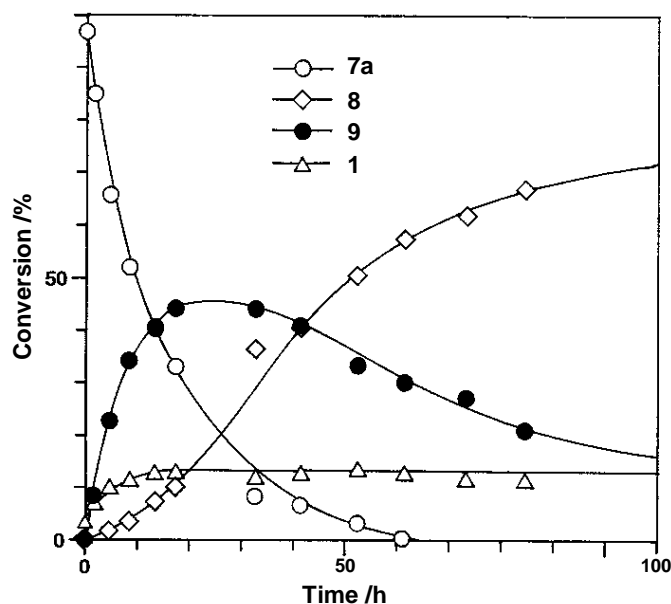


Figure 3-14 Time vs. conversion curve of the pyrolysis of 7a

この中間体は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, IR スペクトルによる解析の結果、リン上の置換基の一つが水素に置き換ったホスフィドメチリダイン錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CH})(\mu\text{-PMeH})]$  (9) であることを明らかにした。錯体 9 がホスフィニデン配位子ではなく、ホスフィド配位子を有することの根拠は、 $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルによって得られた。すなわち、 $^{31}\text{P}$  NMR では、ホスフィド配位子に典型的な化学シフトである  $\delta$  109 ppm にピークが観察された。 $^1\text{H}$  NMR では、ホスフィドのメチル基に帰属されるシグナルは  $\delta$  1.30 に、リンとのカップリング ( $J_{\text{PH}} = 10$  Hz) とリン上の水素とのカップリング ( $d$ ,  $J_{\text{HH}} = 5$  Hz) を持つピークとして 3H に相当する積分値で観察された。このメチル基のシグナルは、他のホスフィド錯体と比較して高磁場に観察されることから、メチル基は3核コアの内側に配向していると考えられる。すなわち、錯体 9 の構造においては Figure 3-15 に示したように (a), (b) の2通りの構造が考えられるが、生成物は1種類であり、(a) の構造であることが示唆された。ここで三核コアの立体的な環境について見てみると、相対的に大きな置換基が三核コアの外側に配向する場合には、2つの  $\text{Cp}^*$  によって挟まれた立体障害のためにより不安定になると考えられる。従って、ホスフィド配位子上のメチル基よりも水素が外側に配向する方が安定であると考えられる。

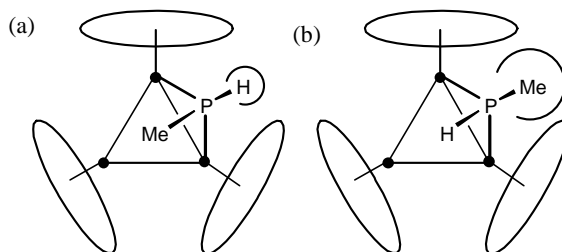


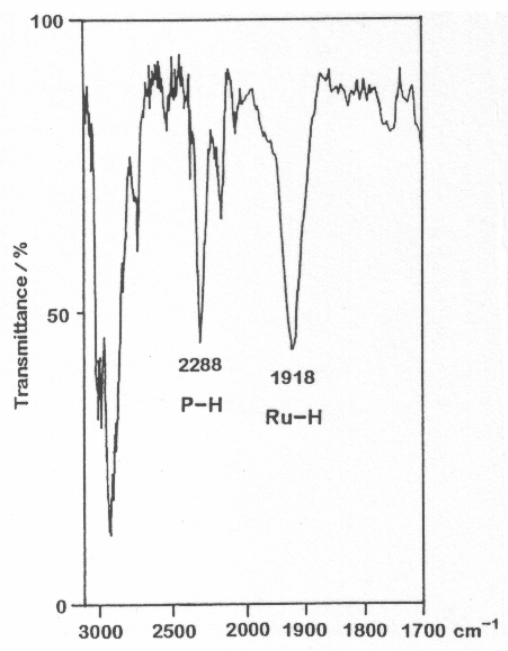
Figure 3-15 錯体 9 のホスフィド配位子の置換基の配向

リン上の水素は  $\delta$  3.55 にリン原子との大きなカップリング ( $d, J_{\text{PH}} = 351 \text{ Hz}$ )、リン上のメチル基とのカップリング ( $d, J_{\text{HH}} = 5 \text{ Hz}$ )、およびヒドリド配位子とのカップリング ( $d, J_{\text{HH}} = 3 \text{ Hz}$ )、を有するシグナルとして観察された。一般にリン-水素の結合定数はリンが 3 配位の場合には 180~225 Hz であり、4 配位の場合には 490~600 Hz と大きく変化する。<sup>2</sup>特に P-H 結合を有するホスフィド錯体では 310~360 Hz 程度であることからこのシグナルは典型的なリン-水素カップリングを持つことがわかった (Table 3-9)。<sup>1817</sup>  $\text{Cp}^*$  基に基づくシグナルは  $\delta$  1.87 に積分強度が 15H と 30H の二つのピークが重なった形で観察された。特に 30H の積分値を持つシグナルは幅広く、この  $\text{Cp}^*$  に結合しているルテニウム上にはリン配位子が結合していることを示唆している。またヒドリド配位子は室温において  $\delta$  -21.4, -11.9 付近に非常に幅広いピークとして観察された。測定温度を下げたところ、これらのピークは次第に鋭くなっていった。最終的に  $-70^\circ\text{C}$  で  $\delta$  -21.39 ( $d, J_{\text{PH}} = 6 \text{ Hz}$ ), -11.35 ( $d, J_{\text{PH}} = 18 \text{ Hz}$ ) に積分強度比 2:1 の鋭いピークとして観察された。従ってヒドリド配位子は室温では錯体 8 と同様にルテニウム-ルテニウム間を動き回るフラクショナルな挙動を示しているものと考えられる。また  $\delta$  -21.39 に観察されたシグナルは非常に小さな P-H カップリングしか示さないことから、このヒドリド配位子は末端配位であることが示唆された。<sup>13</sup>  $^{13}\text{C}$  NMR ではメチリダイン配位子の炭素に由来するシグナルが  $\delta$  309.9 と低磁場に観察され、炭素-水素結合定数は 151 Hz であった。錯体 8 におけるメチリダイン配位子の化学シフトは  $\delta$  291.4 であり、メチリダイン配位子は中間錯体 9 においてすでに形成されていた。しかしながらホスフィド配位子のメチル基の炭素に基づくシグナルは観察することができなかった。他のホスフィド錯体と比べて  $^1\text{H}$  NMR と同様に高磁場へのシフトを仮定すれば、 $\text{Cp}^*$  基のメチル基に相当するシグナルに重なっている可能性があると考えられる。

**Table 3-9** P-H 結合を有する錯体の P-H 結合定数

complexes	$J_{\text{PH}}$ (Hz)	ref
$[\text{W}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPh}_2\text{H})]^-$	358	17
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{PMe}_2\text{H})]^-$	315	17
$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPhH})]^-$	356	17
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})(\mu\text{-PPhH})]^-$	317	17
<b>9</b>	351	this work

IR スペクトルにおいては、P-H 結合の存在に関する重要な知見を得ることができた (Figure 3-16)。すなわち、P-H 結合の伸縮振動に由来する鋭いピークが  $2288\text{ cm}^{-1}$  に観察された。<sup>18</sup>また、同時にヒドリド配位子に基づく鋭いシグナルが  $1918\text{ cm}^{-1}$  に観察され、<sup>1</sup>H NMR において観察されたヒドリド配位子の末端配位の可能性を支持している。<sup>19</sup>

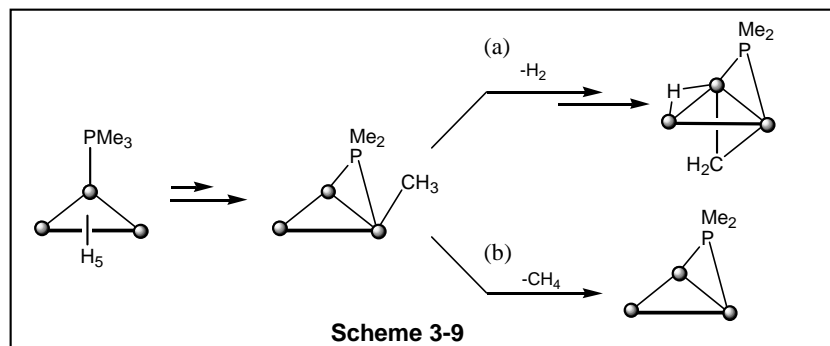


**Figure 3-16** 錯体 9 の IR スペクトル

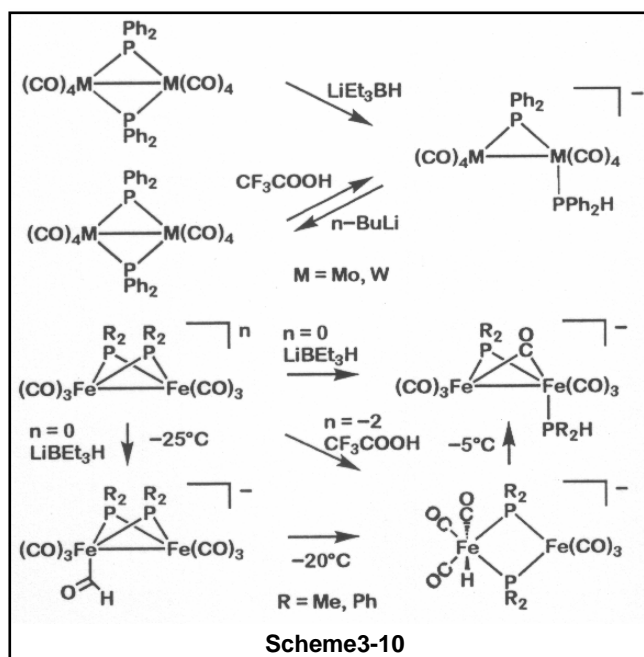
### 3-4-3 ホスフィニデン錯体の生成経路に関する考察

3-4-2では、ホスフィン配位錯体 **7a** の加熱反応について、中間錯体 **9** が存在することを明らかにした。錯体 **9** の構造に関する知見から、本反応の反応経路に関するいくつかの特徴が考えられる。すなわち (1)  $\mu_3$ -メチリダイン配位子の形成は反応の前期で進行する、(2) 水素、およびメタンが脱離する、(3) トリメチルホスフィンの P-C 結合は2つとも切断されており、ヒドリド配位子が還元脱離して P-H 結合が形成される、(4) 錯体 **9** から錯体 **8** へは水素の脱離と P-H 結合の酸化的付加反応が進行し、ホスフィニデン配位子が形成される、などの点である。

リン上のメチル基が酸化的付加して形成されるルテニウム-メチル基からは、(a) メタンとしてヒドリド配位子とともに脱離するパスと (b) 水素の脱離を伴って C-H 結合の酸化的付加が進行するパスの両方が存在すると考えられる (Scheme 3-9)。水素ガスの発生は先に述べたように  $^1\text{H NMR}$  を用いた反応追跡によって明らかにした。C-H 結合の酸化的付加によるメチリダイン配位子の形成は錯体 **9** の構造から明らかにした。一方、メタンの形成は、ガスクロマトグラフィーによって確認した。錯体 **7a** のトルエン溶液を  $60^\circ\text{C}$  で96時間加熱し、標準ガスとしてエタンガス (4.0 mL) を注入し、30分攪拌した後 1.0 mL を抜き出し、ガスクロマトグラフィー測定を行った。あらかじめ用意したメタンガスと生成したガスの検知時間は同じであったことからメタンガスの発生を確認することができた。生成した **8, 9** は反応混合物の  $^1\text{H NMR}$  から合わせて 76% 生成していた。同スケールでのエタン、メタン混合系から作成した検量線から生成したメタンの当量は生成した **8, 9** に対して  $1.2 \pm 0.2$  であった。従って錯体 **9** の生成反応では1分子のメタンが生成することを確認した。この結果はメチル配位子の形成とヒドリド配位子とメチル配位子の還元脱離が進行していることを示すものである。

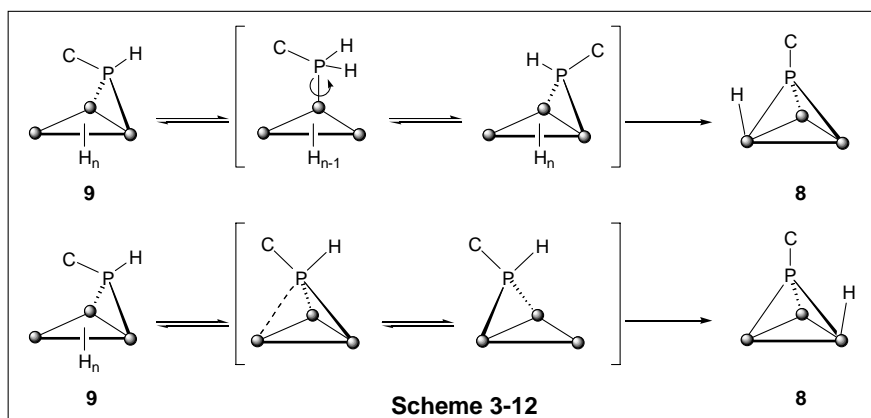
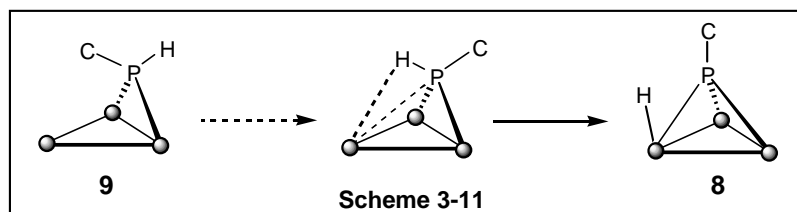


P-H 結合の形成反応にはいくつかの例があり、架橋ホスフィド錯体において、典型金属ヒドリド、あるいはプロトン酸との反応によって生成するヒドリド錯体からの還元脱離反応によって進行することが明らかにされている。モリブデン、あるいはタングステンを中心金属とする中性の2核ジフェニルホスフィド錯体と  $\text{LiEt}_3\text{BH}$  との反応ではアニオン性のジフェニルヒドロホスフィン錯体が得られており、2価のアニオン性架橋ジフェニルホスフィド錯体とトリフルオロ酢酸との反応でも中性ジフェニルヒドロホスフィン錯体得られている。<sup>19</sup>鉄2核ジメチル、あるいはジフェニルホスフィド錯体からヒドロホスフィン配位子が形成される反応では、中間体としてヒドリド錯体得られ、ホスフィド配位子の水素化は分子間反応ではなくヒドリド配位子形成後の分子内反応であることが明らかにされている (Scheme 3-10)。



従って本反応においてもヒドロホスフィド配位子の形成は、ヒドリド配位子からの分子内反応によって形成されているものと考えられる。

中間錯体 **9** から P-H 結合の切断反応を経て **8** に至る反応過程には、**7** のリン上の水素が三核コアの外側に向いているため、Scheme 3-11 に示すように P-H 結合切断のためにホスフィド配位子の置換基の向きが変換される必要がある。ヒドリドとの還元脱離によるジヒドロホスフィン配位子の形成による異性化反応の進行、あるいはホスフィド配位子がルテニウム-ルテニウム間を移動するプロセスを経る必要があると考えられる (Scheme 3-12)。ホスフィド配位子がクラスター上を移動する反応はいくつか知られており、その中で最も可能性のあるのが三重架橋配位を経る機構である。このプロセスではリン上の置換基は容易にその配向を変化させることが可能であるとされる。



錯体 **8, 9** の生成反応においてはさらにもう 1 つ言及すべき点がある。先に述べた反応追跡実験では主に **8, 9** の生成と副生する **1** が観察されるが、さらに痕跡量の架橋ジメチルホスフィド錯体  $[(Cp^*Ru)_3(H)_4(\mu-PMe_2)]$  (**12**) が観察されている。錯体 **12** の生成はそれが中間生成物として発生している可能性を示しているが、次の章において詳しく述べるように、**12** は別途合成、単

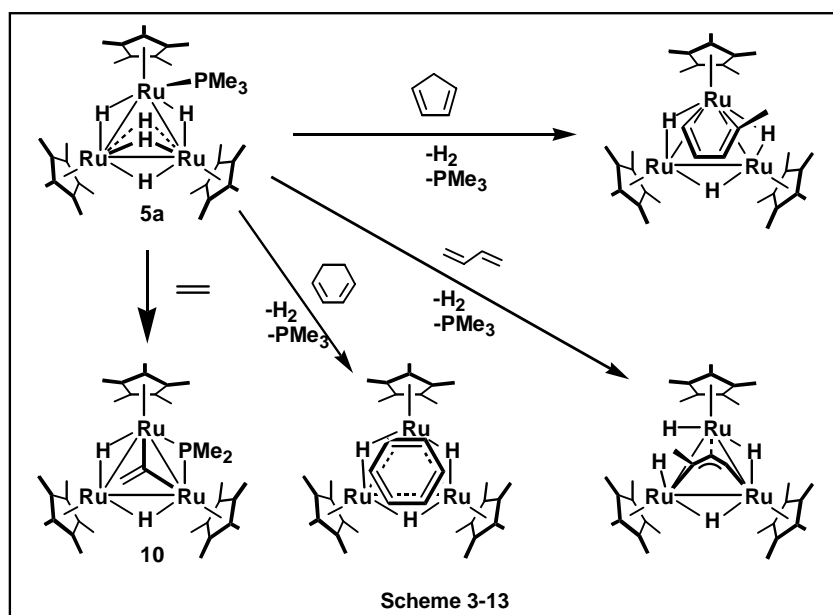
離が可能であり、**12** の加熱反応においては **8, 9** の生成はまったく観察されておらず、分解反応のみが進行した。従って錯体 **12** は別の経路によって生成した副生成物であることが判った。

以上をまとめると、錯体 **7a** の加熱反応では、これまで非常に起こりにくく、わずかな例しか知られていなかった P-C( $sp^3$ ) の切断反応が容易に進行し、ホスフィド錯体を經由してホスフィニデン錯体を与えることを明らかにした。反応機構の解明にはさらに詳細な検討が必要であると考えられる。この反応過程においては段階的な P-C 結合、C-H 結合の切断反応が進行しているが、最も重要な点は、リン配位子と結合した金属が配位サイトとして機能し、隣の空配位座を有する金属が活性化サイトとして協奏的に機能することで達成された点にある。これらの配位不飽和座は水素の脱離、あるいは P-H 結合の還元脱離によって容易に発生する。言い換えれば錯体 **7a** はホスフィン配位子を持たない **1** と同様に、容易な配位不飽和座の提供と多中心による協奏的な基質の活性化を起こすことが可能であることが示された。次節では、実際に **7a** の反応性についての検討を行った。その結果、エチレンとの反応において室温で C-H 結合の酸化的付加反応が進行することを見出した。

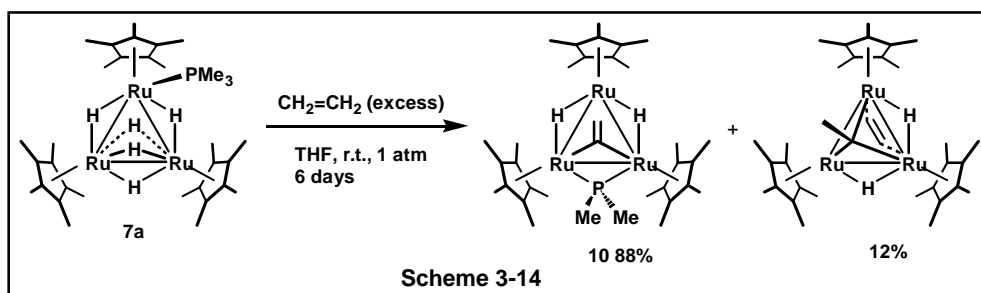


## 3-4 トリメチルホスフィン錯体とエチレンとの反応

トリメチルホスフィンの配位した錯体 **7a** は加熱によって分解反応が進行するが、室温では安定に存在する。3-4で述べたように錯体 **7** は形式的に 46 電子で配位不飽和であり、加熱によって P-C 結合の切断反応などが進行するため、有機基質の存在下では高い反応性を示すことが予想される。そこで、錯体 **7a** といくつかの不飽和炭化水素との反応について室温での検討を行った(Scheme 3-13)。5 mmφ サンプルチューブに **7a** の C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 溶液を入れ、基質としてエチレン、アセチレン、ブタジエン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエンを加え、<sup>1</sup>H NMR を用いて反応を追跡した。その結果、エチレン以外の基質、すなわちアセチレン、ブタジエン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエンとの反応では、生成した錯体上にリン配位子は残っておらず、錯体 **1** との反応で得られる錯体と同じ錯体が定量的に生成したことを確認した。たとえば、**7a** と 1,3-シクロヘキサジエンとの反応では、[(Cp\*<sub>3</sub>Ru)<sub>3</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>,η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] が定量的に生成した。<sup>6</sup>これは基質の配位によってホスフィンの脱離が進行したためと考えられる。トリメチルホスフィンが系中に存在する水によりゆっくりと脱離した可能性も考えられるが、ホスフィンの脱離は非常に早いため、基質の配位によって誘発された会合型の経路を経ているものと考えられる。



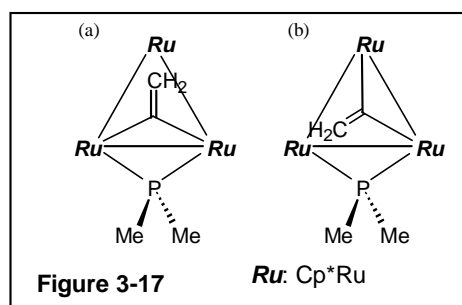
一方、**7a** とエチレンガスの反応生成物は全く異なっており、3つのルテニウムのつくる分子面の片側に架橋ジメチルホスフィド配位子、片側に架橋ビニリデン配位子を持つ錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}=\text{CH}_2)]$  (**10**) を得た (Scheme 3-14)。1気圧過剰量のエチレンとの反応は **7a** の THF 溶液中、室温で反応し、1日後に溶媒を留去した。錯体 **10** は THF 中、 $-20^\circ\text{C}$  に冷却することによりオレンジ色の結晶として 71% の収率で単離することができた。 $^1\text{H}$  NMR チューブ中で反応を観察したところ、**10** は 88% 生成していた。残りの 12% に相当する副生成物として、**1** とエチレンとの反応によっても得られる錯体  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-CHMe})(\mu_3\text{-}\eta\text{-HCCH})$  が生成していた。 $-20^\circ\text{C}$  での  $^1\text{H}$  NMR 測定により本反応の中間錯体の捕捉についても試みたが、中間生成物に帰属されるシグナルは観察されなかった。また、反応の前後で水素ガスの発生は観察されず、0.80 ppm にエタンガスに由来するシグナルが観察されたため、加えたエチレンガスは基質として作用すると共に水素受容体になっていることが判った。一方、その他の基質としてアセチレン、ブタジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンを用いた反応では、水素 ( $\delta$  4.5) の脱離が NMR により観察された。エタンと水素の脱離反応は基質との相互作用に伴って配位不飽和座を提供するプロセスであるが、エチレンの反応の場合のみエタンの生成が観察されたことは、他の基質の場合に対して配位不飽和な活性種の発生の機構に違いがあることを示していると考えられる。理由ははっきりしてはいないが、**7a** とエチレンとの反応が他の基質との反応に対して反応性が異なる原因となっている可能性があると考えられる。<sup>19</sup>



錯体 **8** は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルによりその構造を決定した。ホスフィド配位子の存在については、 $^1\text{H}$  NMR においてリン上のメチル基が 3H ずつ 2箇所 ( $\delta_{\text{H}}$  1.53 ( $J_{\text{PH}} = 9.5$  Hz), 1.74

( $J_{\text{PH}} = 11.0 \text{ Hz}$ ) に観察されたこと、同じくメチル基のシグナルが  $^{13}\text{C NMR}$  で 2 箇所 ( $\delta_{\text{C}} 22.3 (J_{\text{PC}} = 11 \text{ Hz}), 28.6 (J_{\text{PC}} = 22.0 \text{ Hz})$ ) に観察されたことにより明らかである。またホスフィド配位子の存在は  $^{31}\text{P NMR}$  においてホスフィド配位子に特徴的な領域である  $\delta 132 \text{ ppm}$  に 1 本のシグナルが観察されたことで確認した。一般に  $^{31}\text{P NMR}$  の化学シフトはリン配位子の金属上での配位形態によって大きくシフトし、通常トリメチルホスフィンの配位錯体では 2 節で述べたように  $-20\sim 40 \text{ ppm}$  に、ホスフィド錯体では  $90\sim 140 \text{ ppm}$  に、ホスフィニデン錯体では 3 節で述べたように  $300\sim 400 \text{ ppm}$  に観察される。従って **8** のリン配位子はホスフィド配位子であることがわかる。またビニリデン配位子に帰属されるシグナルは、 $^1\text{H NMR}$  では  $\delta_{\text{H}} 4.45$  に  $\beta$ -位の水素に相当する 2H 分のシグナルが観察され、 $^{13}\text{C NMR}$  では  $\alpha$  位と  $\beta$  位に相当するシグナルがそれぞれ  $\delta_{\text{C}} 284, 61.3 (t, J_{\text{CH}} = 156 \text{ Hz})$  に観察された。 $\delta_{\text{C}} 284$  に観察された 4 級炭素のシグナルは、一般的なビニリデン配位子の  $\alpha$  炭素に基づくシグナルとしては典型的な値であり、 $\delta_{\text{C}} 61.3$  に観察されたシグナルは  $sp^2$  性の炭素に特有な炭素-水素カップリング ( $J_{\text{CH}} = 156 \text{ Hz}$ ) を有することから  $\beta$  位の炭素に帰属され、トリプレットにピークが分裂することから炭素上に 2 つの水素が結合していることでビニリデン配位子の存在は明らかであった。

錯体 **10** の  $\text{Cp}^*$ 配位子のメチル炭素に基づくシグナルから、**10** は分子内に  $C_s$  対称面を持つことを明らかにした。すなわち、 $\delta 11.56$  および  $23.23$  に  $\text{Cp}^*$ 配位子のメチル炭素に帰属されるピークが観察され、それらのピークの比が 2 : 1 であることから、2 つの  $\text{Cp}^*$ 基は等価であり、分子内に  $C_s$  対称面を持つことを示している。分子内に対称面が存在することは、Figure 3-17 (a), (b) に示した **10** の考える構造異性体のうち、(a) に示した 1 種類のみが生産していることを示していると考えられる。



錯体 **10** の構造は単結晶 X 線構造解析により確認した。結晶学的データ、測定データを Table 3-10 に示した。主な結合距離、結合角度については Table 3-11 に示した。Figure 3-18 に示した **10** の構造は NMR による帰属の結果によく一致していた。すなわち、錯体 **10** は三核構造を保持しており、架橋ビニリデン配位子、および架橋ジメチルホスフィド配位子を有していた。また

NMRによって示されたように、分子内には  $C_s$  対称面が存在していた。ルテニウム3核構造はホスフィド配位子とビニリデン配位子が架橋する2つのルテニウム-ルテニウム結合間が短い2等辺3角形の形をしており、それぞれの結合距離は 2.774(2), 2.895(2), 2.891(2) Å であった。これらの結合距離は、一般的なルテニウム-ルテニウム単結合距離に相当し、ルテニウム-ルテニウム間に結合が存在することを示唆している。架橋ビニリデン配位子の C(1)-C(2) 結合距離は、1.39(2) Å であり、炭素-炭素2重結合に相当する距離であった。また C(1) 炭素の周りの角度、すなわち Ru(1)-C(1)-Ru(2), Ru(1)-C(1)-C(2), Ru(2)-C(1)-C(2) は合計で 359.6° であり、 $\alpha$ 位の炭素が  $sp^2$  性を持つことが明らかである。ビニリデン配位子の $\alpha$ 炭素、 $\beta$ 炭素はビニリデン配位子が架橋していないルテニウム Ru(3) と $\eta^2$ -配位様式で結合しており、それぞれの炭素との結合距離は Ru(3)-C(1): 2.03(1), Ru(3)-C(2): 2.30(1) Å であった。

**Table 3-10** 錯体 **10** の測定条件と結晶学的データ

<b>3</b>	
formula	$C_{34}H_{54}PRu_3$
mol wt	796.98
cryst syst	orthorhombic
space group	<i>Pbca</i>
cell constants	
<i>a</i> , Å	18.210(6)
<i>b</i> , Å	21.999(6)
<i>c</i> , Å	17.105(10)
$\alpha$ , deg	
$\beta$ , deg	
$\gamma$ , deg	
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	6852(5)
Z value	8
$D_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.545
temp, °C	23
radiation;	Mo K $\alpha$
$\lambda$ , Å	0.71069
$2\theta_{\text{max}}$ , deg	50
no. of obsd rflns	3448 ( $I > 3\sigma$ )
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	13.47
residuals: R; R <sub>w</sub>	0.061; 0.067

**Table 3-11** **10** の主な結合距離 (Å) と結合角度 (deg)

Ru(1)-Ru(2)	2.744(2)	Ru(2)-C(1)	1.98(1)
Ru(1)-Ru(3)	2.895(2)	Ru(3)-C(1)	2.03(1)
Ru(2)-Ru(3)	2.891(2)	Ru(3)-C(2)	2.30(1)
Ru(1)-P(1)	2.249(4)	P(1)-C(3)	1.86(2)
Ru(2)-P(1)	2.277(4)	P(1)-C(4)	1.83(2)
Ru(1)-C(1)	1.99(1)	C(1)-C(2)	1.39(2)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.28(4)	Ru(2)-Ru(1)-C(1)	45.6(3)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.43(4)	Ru(1)-Ru(2)-C(1)	45.7(3)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	57.29(4)	Ru(3)-Ru(1)-C(1)	44.5(3)
Ru(2)-Ru(1)-P(1)	52.7(1)	Ru(3)-Ru(2)-C(1)	44.6(3)
Ru(1)-Ru(2)-P(1)	51.7(1)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	88.7(4)
Ru(3)-Ru(1)-P(1)	83.5(1)	Ru(1)-C(1)-C(2)	134.4(9)
Ru(3)-Ru(2)-P(1)	83.1(1)	Ru(2)-C(1)-C(2)	136.5(9)
Ru(1)-P(1)-Ru(2)	75.6(1)	Ru(3)-C(1)-C(2)	82.3(8)
C(3)-P(1)-C(4)	97.4(9)		

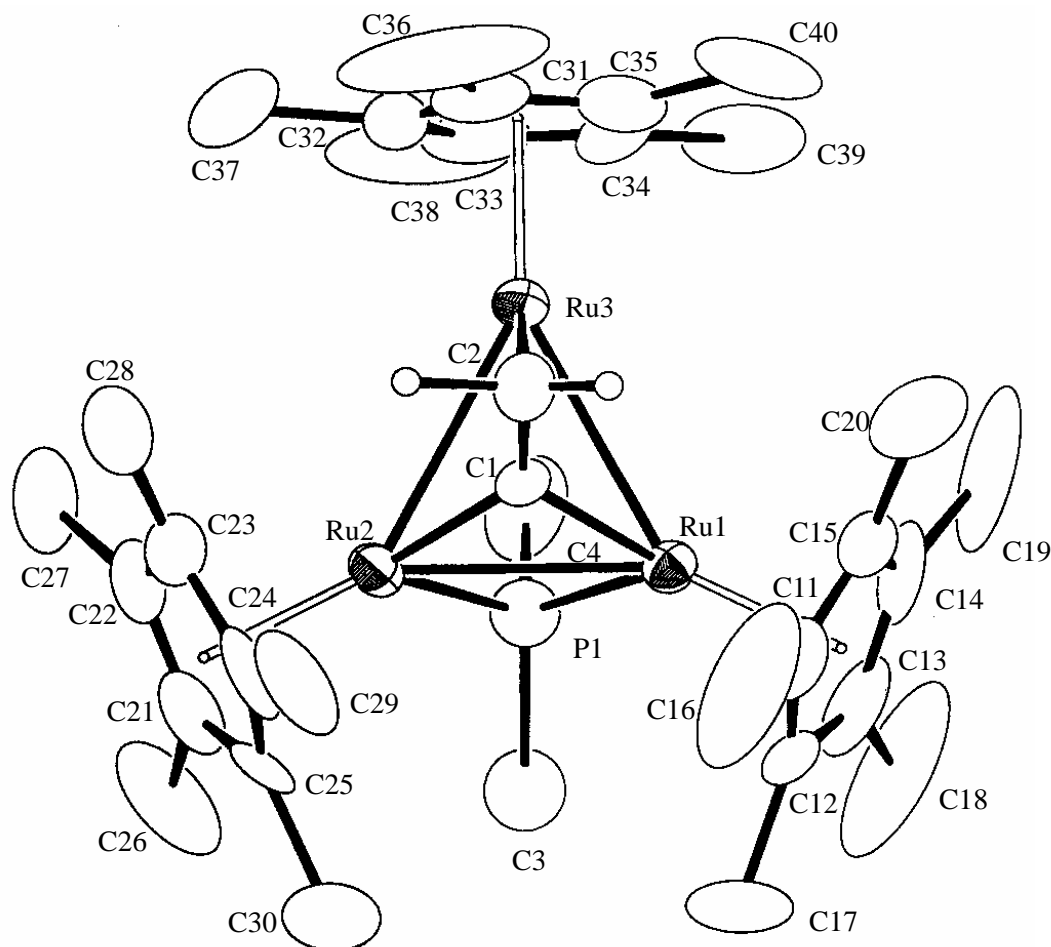
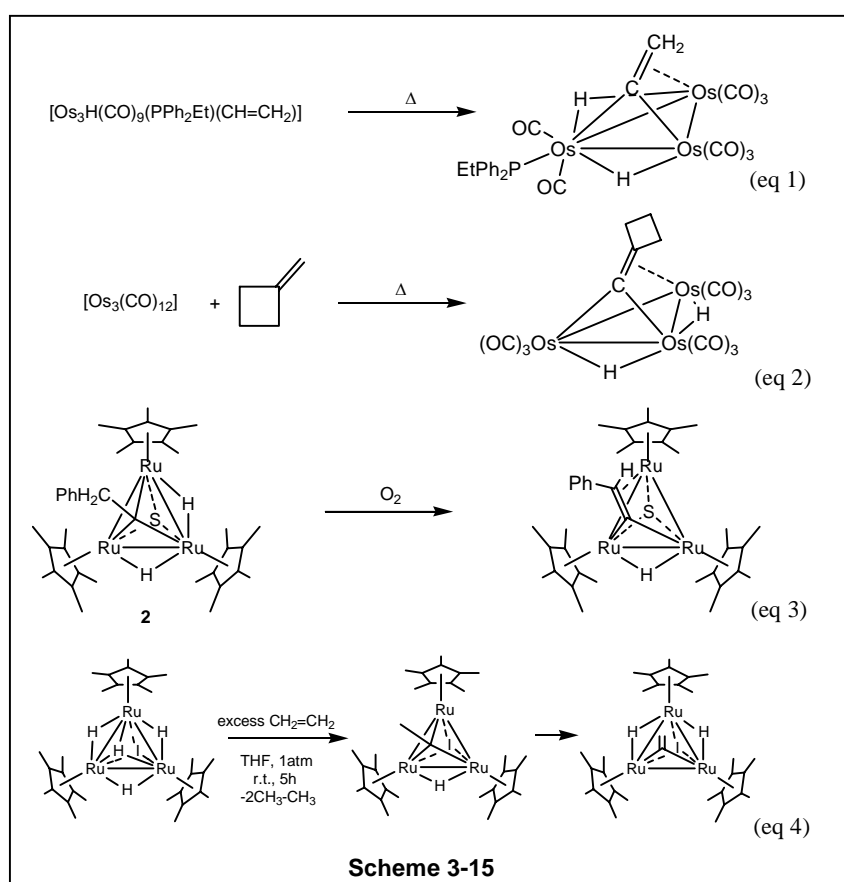


Figure 3-18 錯体 10 の分子構造 (30% probability).

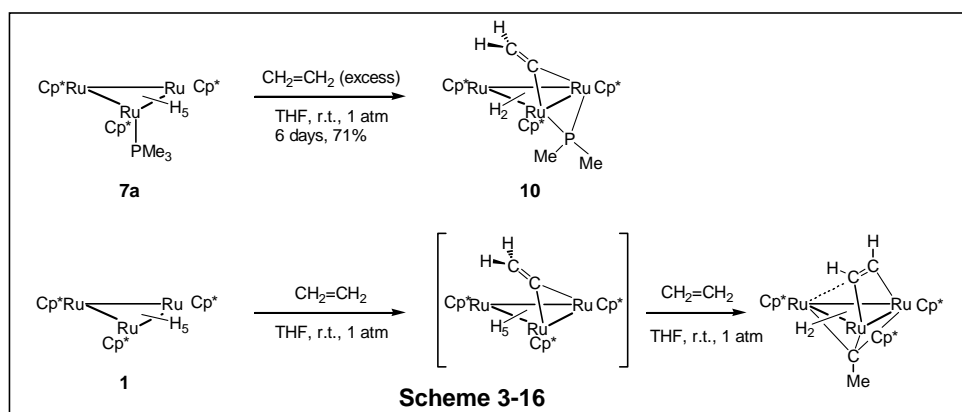
以上から、ホスフィン配位錯体 **7a** とエチレンとの反応により、ビニリデン錯体 **10** が生成することを明らかにした。ビニリデン配位子を有する 3 核クラスターの例は数多く知られており、一般的にはヒドリドクラスターにアセチレンが挿入反応を起こすことによって生成する  $\sigma, \pi$ -ビニル錯体からの熱反応によって得られている。<sup>20</sup>例えば、一連のオスミウム 3 核ビニルクラスターの熱反応が知られている (Scheme 3-15, eq 1)。またオレフィンから直接ビニリデン配位子が形成される反応も知られており、オスミウム三核クラスターとメチレンシクロブタンとの反応では C-H 結合の切断によりビニリデン錯体を得られている (Scheme 3-15, eq 2)。しかしながら、岡村は 2 章で合成したスルフィド架橋配位子を持つアルキリダイン錯体 **2** の酸化反応により、ビニリデン配位子を持つ錯体が生成することを明らかにしている (Scheme 3-15, eq 3)。<sup>21</sup>また予備的な結果ではあるが、三重架橋ヨード配位子を持つ三核錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)(\mu_3-I)]$  では、エ

チレンとの反応によりまずエチリダイン錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_2(\mu_3-I)(\mu_3-CCH_3)]$  が生成し、その後熱的にビニリデン錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-I)(\eta^2-C=CH_2)]$  へと異性化する反応を見出している (Scheme 3-15, eq 4)。従って錯体 **10** におけるビニリデン配位子の生成機構についてもエチレンの C-H 結合切断によりビニル錯体を経て生成しているか、あるいはルテニウム-ヒドリドへの挿入によるエチル錯体の生成後 C-H 結合の切断によりエチリダイン錯体を経て生成している可能性があると考えられる。



錯体 **10** の生成機構の解明にはさらに詳細な検討が必要ではあるが、これまでの検討により以下の点を明らかにした。すなわち、反応の前後で三核構造が保持されていること、基質として用いたエチレン自身が配位不飽和座の形成時に水素受容体となってエタンとして脱離すること、エチレンの炭素-水素結合は室温で容易に切断され、架橋ビニリデン配位子を形成したこと、錯体 **7a** の加熱反応と同様にトリメチルホスフィン配位子の P-C 結合の切断反応が進行し、架橋ホス

フィド配位子が形成されたことが大きな特徴である。ヒドリド配位子の脱離による配位不飽和座の形成、P-C結合の切断反応については3-3で述べたが、特にエチレンなどの有機基質のC-H結合切断に活性を示すことから、今後種々の基質に対する反応性の検討が必要である。エチレンのC-H結合の活性化は錯体**1**についても行われ、**1**の高い反応活性が示されている。<sup>22</sup>その反応の詳細な検討の結果、中間錯体として架橋ビニリデン錯体がスペクトル的に同定されている。この架橋ビニリデン錯体はさらにもう一分子のエチレンと室温で反応し、最終生成物を与える(Scheme 3-16)。この中間錯体の構造はX線結晶構造解析によって確認はされていないものの、錯体**10**と同様のビニリデン配位錯体である点で興味深い結果であると言える。すなわち、錯体**1**の反応では分子面の両側に反応場が存在することから2分子以上のエチレンの反応が進行したが、錯体**7a**の反応では分子面の片側をホスフィン配位子が塞いでいるために**10**が最終生成物となったとも考えることができる。



### 3-5 ホスフィン錯体とプロトン酸との反応

3-4で述べたように錯体 **7a** はエチレンと反応し室温で容易に C-H 結合の酸化的付加反応を起こすことを明らかにしたが、分解反応を起こし易いこと、ホスフィン配位子が脱離しやすいことで反応系が複雑になることによる理由から、単座配位子ではなく、多座配位子として架橋ホスフィド配位子、三重架橋ホスフィニデン配位子を有する配位不飽和錯体の合成、および反応性の検討が必要であると考えられる。従って、これらの錯体の合成検討を行った。次の第4章で示すように、ホスフィニデン配位子を有する錯体はジヒドロホスフィンとの反応によって効率的に合成が可能である。一方、架橋ホスフィド配位子を有する三核配位不飽和錯体については、一般的に知られているアリール基を有するホスフィド配位子を導入した場合、容易に P-C 結合の切断が進行する可能性があると考えられる。ジアルキルホスフィド錯体は、ジアルキルホスフィドリチウム試薬などを用いることによって合成する方法が知られているが、本節では新たにこれまで知られていないホスフィン配位錯体にプロトン酸を加えることで効率的にカチオン性ホスフィド錯体 **11** が生成することを見出した。錯体 **11** は配位不飽和であり、典型金属ヒドリド試薬によって容易に中性ホスフィド錯体への変換が可能であった。以下に詳細な結果について述べた。

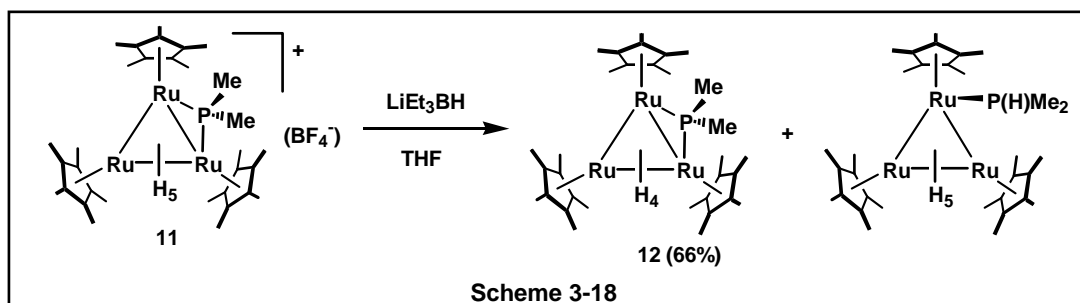
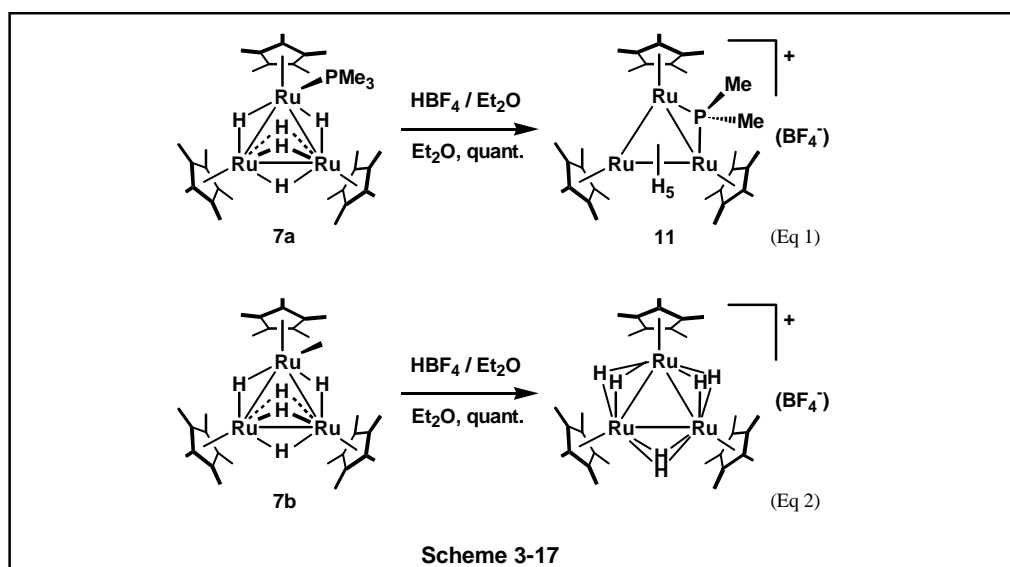
錯体 **7a** とプロトン酸との反応は室温下ジエチルエーテル中で約2当量の  $\text{HBF}_4$  を用いて行った。反応は短時間で終了し、濃緑色のエーテルに不溶の沈殿物が生成した。上澄み溶液を取り除き、エーテルを用いて数回洗浄した後減圧下乾燥させることにより、カチオン性ホスフィド錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_5(\mu\text{-PMe}_2)](\text{BF}_4)$  (**11**) に同定される化合物を定量的に得た (Scheme 3-17, Eq 1)。同様のカチオン錯体は **7a** と硫酸との反応によっても得られた。錯体 **11** は水、空気に対して不安定であり、水によって容易に加水分解を受ける。これらのカチオン性錯体は THF に可溶であり、低温での再結晶を行ったところ、濃緑色の板状結晶として得られた。

一方、トリフェニルホスフィンの配位した錯体 **7b** と  $\text{HBF}_4$  との反応では、残念なことにホスフィド錯体の生成は観察されず、トリフェニルホスフィンが解離した結果カチオン性ヘキサヒドリド錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_6](\text{BF}_4)$  が定量的に生成することを明らかにした (Scheme 3-17, Eq 2)。

カチオン性錯体 **11** の生成により、中性ホスフィド錯体の合成を検討した。すなわち、典型金



属ヒドリド種を加えることによって $[(Cp^*Ru)_3(H)_6(\mu-PMe_2)]$  が生成すると考えられ、さらに水素の脱離により得られると予想した。錯体 **11** と過剰量の  $LiEt_3BH$  との反応を THF 中で行ったところ、反応は直ちに進行し、溶液の色は濃赤色に変化した。未反応の  $LiEt_3BH$  を失活させるために  $tBuOH$  を加えた。溶媒を留去したのち残渣をトルエンを用いて抽出した。反応混合物の  $^1H$  NMR からは予想通り中性の架橋ホスフィド錯体  $[(Cp^*Ru)_3(H)_4(\mu-PMe_2)]$  (**12**) が 66%の収率で生成しており、さらにヒドリド配位子がリン上に移動したホスフィン錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_5(P(H)Me_2)]$  が生成することを明らかにした (Scheme 3-18)。生成したこのホスフィン錯体はアルミナ中で分解するため、反応混合物のアルミナカラムクロマトグラフィーを行うことにより錯体 **12** を精製することができた。また **12** は THF 中で再結晶を行うことにより赤色柱状結晶を得た。



錯体 **12** は THF 中でゆっくりと分解反応が進行した。3-4 で述べたように、この分解反応の生成物はホスフィニデン錯体 **8** ではなく、ホスフィド錯体であることが予備的な NMR 測定により明らかではあるが、構造は明らかにされていない。

また錯体 **12** のエーテル溶液にプロトン酸を加えると、濃緑色の沈殿が生成した。上澄み溶液を取り除いてエーテル洗浄し、乾燥させることにより **11** が再生していることを NMR により確認した。**11** の再生は、**12** が **11** と類似の構造を有していることを示していると考えられる。次に **11** と **12** の同定について述べる。

錯体 **11** は THF 溶液中、再結晶を行うことにより濃緑色の板状結晶を得ることができるが、結晶が薄いために単結晶 X 線構造解析には適していなかった。しかしながら錯体 **11** の構造はスペクトル的に決定することができた。Cp\*に帰属されるシグナルは  $^1\text{H NMR}$  では  $\delta$  1.77, 2.09 に 15 : 30 の比で観察され、 $^{13}\text{C NMR}$  では Cp\*のメチル炭素が  $\delta$  12.99, 13.44 に、環炭素が  $\delta$  86.85, 100.6 に、それぞれ2種類ずつ観察されたことから、錯体には分子内に  $C_s$  対称面が存在することが判った。またホスフィド配位子の存在については、ジメチルホスフィド基のメチル基に帰属されるシグナルが  $^1\text{H NMR}$  では  $\delta$  2.02 (d,  $J_{\text{PH}} = 10.8$  Hz), 1.71 (d,  $J_{\text{PH}} = 11.5$  Hz) にリンとのカップリングを持って観察され、 $^{13}\text{C NMR}$  ではメチル基の炭素が  $\delta$  21.00 (d,  $J_{\text{PC}} = 12$  Hz), 44.01 (d,  $J_{\text{PC}} = 39$  Hz) に同じくリンとのカップリングを持ったピークとして観察された。積分値を同じくする2種類の非等価なシグナルが観察されたことは、リン上に環境の異なる2種類のメチル基が存在していることを示しており、すなわちホスフィド配位子の形成を示している。なお、 $^{13}\text{C NMR}$  で観察されたメチル基の炭素は  $\delta$  21.00, 44.01 とそれぞれの化学シフトの差は大きく、20 ppm 以上である。この化学シフトの差は三核コアにおけるメチル基の位置によって説明することができる。Figure 3-19 に示すように、高谷、鈴木らは **1** と置換アセチレンとの反応によって得られる錯体における2つのアセチレン炭素の  $^{13}\text{C NMR}$  の化学シフトを調べ、それらの結晶構造を根拠に、三核コアの外側の水素、炭素に比べ内側の水素、炭素に基づくシグナルが高磁場側にシフトすることを見出している。<sup>23</sup>従って 21.00 ppm に観察されたシグナルは3核コアの内側に、44.01 ppm に観察されたシグナルは3核コアの外側に配向していると帰属された。またホスフィド配位子の存在は、 $^{31}\text{P NMR}$  において  $\delta$  114.1 ppm にシグナルが観察されたことから確認

することができた。ヒドリド配位子については、室温で非等価な3種類のシグナルが観察された。これらのシグナルは  $\delta$  -21.98, -12.06, -11.47 に 1:2:2 の比で観察された。 $\delta$  -21.98, -12.06 のピークがリンとのカップリング ( $J_{\text{PH}} = 30.4, 31.9$  Hz) を持っているのに対して、 $\delta$  -11.47 のピークはカップリングを持っていなかった。従ってリンとの結合を持たないルテニウム上に末端のヒドリドが2つ、ホスフィドが架橋したルテニウムにヒドリドが3つ結合していることが判った。以上から、錯体 **11** の構造は Figure 3-20 に示した構造である事がわかった。

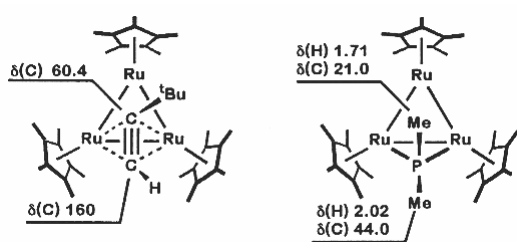


Figure 3-19

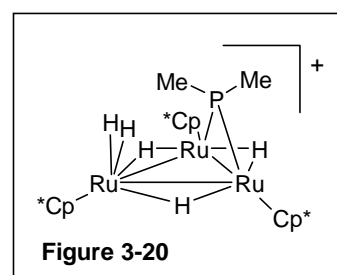


Figure 3-20

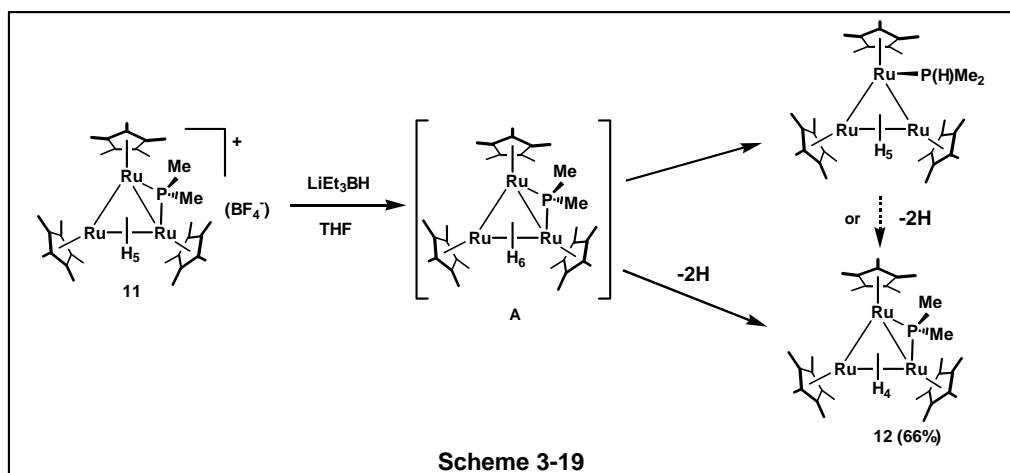
一方錯体 **12** の構造は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルにより明らかにした。予想されたように、**12** のスペクトルデータは **11** のスペクトルデータに類似していた。Table 3-10 に **11**, **12** の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR データを示した。錯体 **11** と同様に、 $\text{Cp}^*$ に基づくシグナルは  $^1\text{H}$  NMR において  $\delta$  1.80, 2.00 に 15:30 の積分比で観察され、 $^{13}\text{C}$  NMR ではメチル炭素が  $\delta$  12.98, 13.03、環炭素が  $\delta$  79.36, 90.97 に2種類のシグナルとして観察されたことから、分子内の  $\text{C}_s$  対称面を保持していることが判った。またホスフィド配位子のメチル基に帰属されるシグナルについても  $\delta$  1.29 (d,  $J_{\text{PH}} = 9.8$  Hz), 1.71 (d,  $J_{\text{PH}} = 7.9$  Hz) に観察され、 $^{13}\text{C}$  NMR では  $\delta$  22.52 (d,  $J_{\text{PC}} = 8$  Hz), 42.34 (d,  $J_{\text{PC}} = 37$  Hz) に **11** と同程度のリンとのカップリングを持ったピークとして観察された。ホスフィド配位子の存在は、 $^{31}\text{P}$  NMR で  $\delta$  97.5 に観察されたピークから確認することができた。従って以上のシグナルは錯体 **11** のスペクトルと同様であった。一方ヒドリド配位子に帰属されるシグナルは、錯体 **11** では 5H 分のシグナルが観察されたのに対して錯体 **12** では 4H 分のシグナルしか観察されなかった。これらのヒドリド配位子は  $\delta$  -16.23, -10.18 にそれぞれ 2H の積分値で観察されており、 $\delta$  -16.23 のピークはリンとのカップリング (d,  $J_{\text{PH}} = 25.3$  Hz) を持っていたが、

δ-10.18 はリンとのカップリングを持っていなかった。従って錯体 **12** の構造は錯体 **11** の構造に対してヒドリド配位子が一つ少なく、Scheme 3-19 に示すように錯体 **11** とアルカリ金属ヒドリド試薬との反応によって一旦 **A** が生成した後ヒドリド配位子2つが脱離した結果、**12** が形成されたことを示唆している。また、**11, 12** の  $^{13}\text{C}$  および  $^{31}\text{P}$  NMR におけるシグナルを比較した。Cp\* の環炭素のシグナルでは、**11** では  $\delta$  86.85, 100.6 に観察されたのに対し、**12** では  $\delta$  79.36, 90.97 に観察されており、10 が約 8~10 ppm 高磁場に観察された。この結果から、カチオン性錯体 **11** から中性錯体 **12** になることでルテニウム中心の電子密度が高くなっていることがうかがえる。同様の傾向は、 $^{31}\text{P}$  NMR のシグナルでも確認することができ、**11** ( $\delta$  114.1) に対して **12** ( $\delta$  97.5) がおよそ 15 ppm 高磁場に観察されることが判った。ここで観察された **11** と **12** の金属中心の電子密度の違いは、今後の反応性の研究においても重要な知見となると考えられる。

**Table 3-10** **11** と **12** の NMR 化学シフト値

	$^1\text{H}$			$^{13}\text{C}$			$^{31}\text{P}$
	PMe <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	RuH	PMe <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	
<b>11</b> <sup>a)</sup>	2.02 (3H) 1.71 (3H)	2.09 (30H) 1.77 (15H)	-11.47 (2H) -12.06 (2H) -21.98 (1H)	21.00 44.01	12.99 13.24	86.85 100.6	97.5
<b>12</b> <sup>b)</sup>	2.08 (3H) 1.29 (3H)	2.00 (30H) 1.80 (15H)	-10.18 (2H) -16.13 (2H)	22.52 42.34	12.98 13.03	79.36 90.97	114.1

a) in methanol-*d*<sub>4</sub>. b) in benzene-*d*<sub>6</sub>.



錯体 **12** の構造は単結晶 X 線構造解析により確認することができた。Table 3-11 に結晶学的データと測定データを示した。また Table 3-12 に主な結合距離と結合角度を示した。Figure 3-21 に

示した構造では、錯体 **12** は三核構造を有しており、スペクトルデータによって示された結果を支持するようにその分子面の片側にホスフィド配位子をもつことが確認された。ホスフィド配位子は3つのルテニウム-ルテニウム結合間に架橋するように3箇所に *disorder* していた。ルテニウム-ルテニウム結合距離は 2.815(1), 2.844(1), 2.864(2) Å であり、錯体 **1** の結合距離 2.75 Å に比べて約 0.1 Å 長い。またルテニウム-リン結合は 2.267(5), 2.254(5) Å であり、錯体 **7a** の場合 (2.266(2) Å)、錯体 **8** の場合 (2.242(1), 2.259(1), 2.250(1) Å)、と比べてもほぼ同じ結合距離であった。

以上の結果から、錯体 **7a** とプロトン酸との反応により、**7a** の加熱反応で見られた P-C 結合の切断反応を利用して 46 電子ホスフィド錯体の合成に成功した。本反応のようにホスフィン配位錯体からリン-炭素結合切断反応を経て配位不飽和ホスフィド錯体を効率よく合成した例は、三核錯体においては初めての例である。本反応における特徴は、三核中心による *multimetallic activation* を利用して架橋ジメチルホスフィド錯体の合成を達成した点にある。錯体の安定性に問題はあるものの、さらに今後、反応性の検討、比較を行っていく必要があると考えられる。

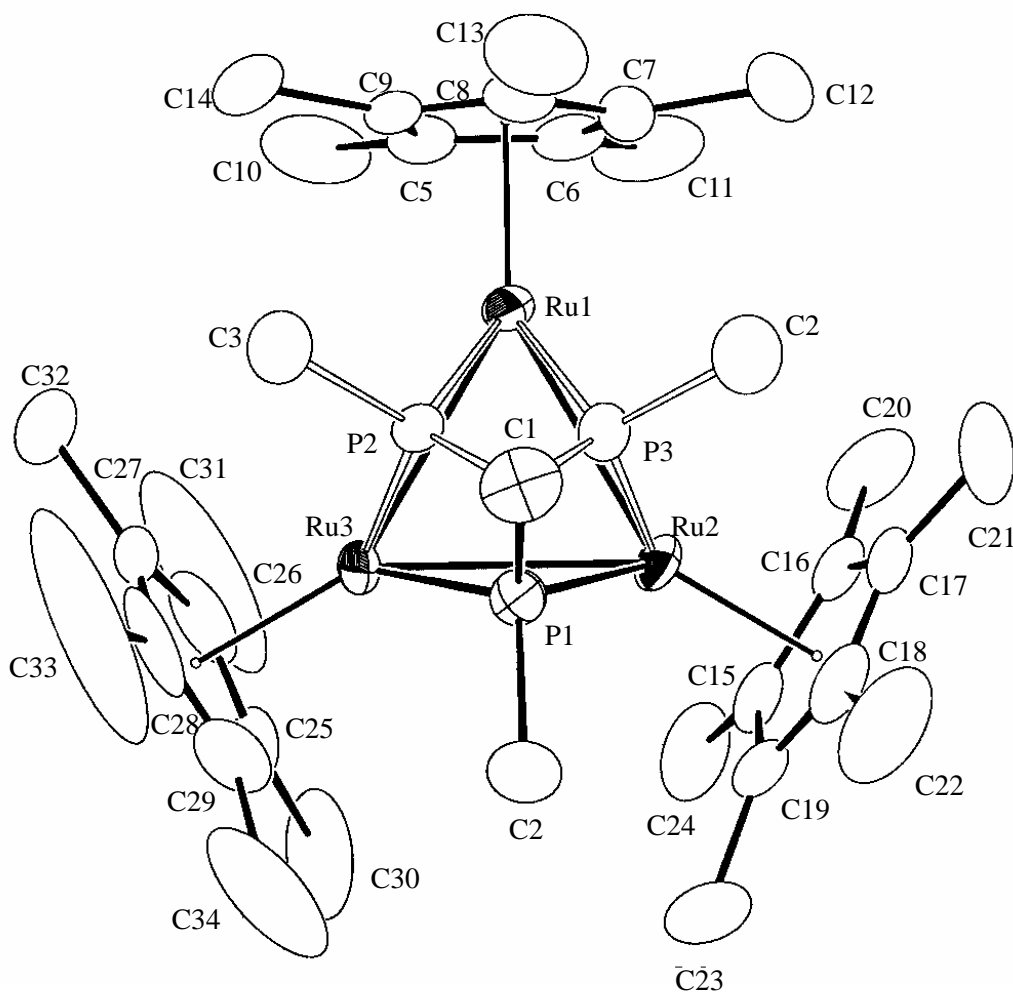


Figure 3-21 12 の分子構造 (30% ellipsoids)

Table 3-11 錯体 12 の測定条件と結晶学的データ

formula	C <sub>32</sub> H <sub>51</sub> PRu <sub>3</sub>
mol wt	769.94
cryst syst	triclinic
space group	P1
a, Å	11.041(5)
b, Å	17.999(5)
c, Å	8.762(4)
α, deg	91.21(3)
β, deg	103.20(3)
γ, deg	89.82(3)
V, Å <sup>3</sup>	1694(1)
Z value	2
D <sub>calcd</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.509
temp, °C	23
radiation;	Mo Kα
λ, Å	0.71069
2θ <sub>max</sub> , deg	50
no. of obsd rflns	4576 (I > 5σ)
μ(Mo Kα), cm <sup>-1</sup>	13.85
residuals: R; R <sub>w</sub>	0.050; 0.054

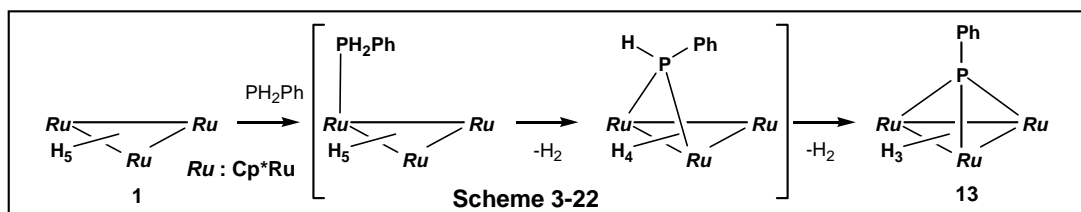
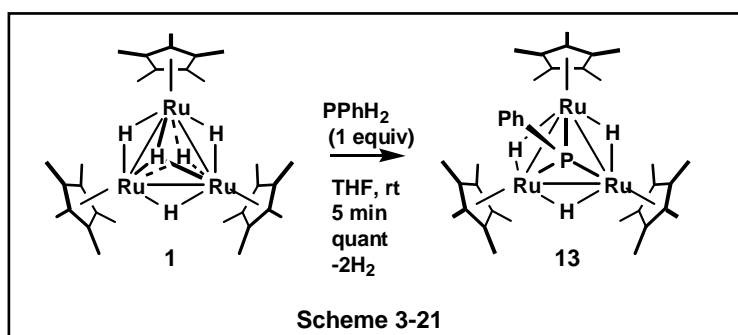
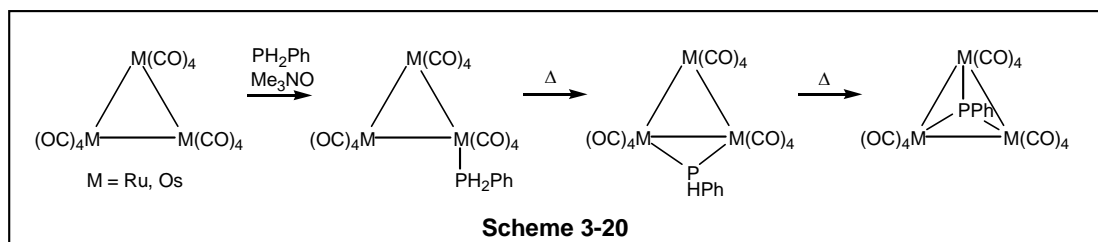
Table 3-12 12 の主な結合距離 (Å) と結合角度 (deg)

Ru(1)-Ru(2)	2.815(1)	Ru(3)-P(2)	2.254(5)
Ru(1)-Ru(3)	2.844(1)	P(1)-C(1)	1.87(1)
Ru(2)-Ru(3)	2.864(2)	P(1)-C(2)	1.88(2)
Ru(1)-P(2)	2.315(6)	P(2)-C(1)	1.84(1)
Ru(1)-P(3)	2.28(1)	P(2)-C(3)	1.83(2)
Ru(2)-P(1)	2.267(5)	P(3)-C(1)	1.80(1)
Ru(2)-P(3)	2.25(1)	P(3)-C(4)	1.82(4)
Ru(3)-P(1)	2.254(6)		
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.80(3)	Ru(2)-P(1)-C(1)	124.2(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.10(3)	Ru(3)-P(1)-C(1)	122.4(4)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.10(2)	Ru(2)-P(1)-C(2)	119.0(8)
Ru(1)-Ru(2)-P(1)	78.6(1)	Ru(2)-P(1)-C(2)	118.7(7)
Ru(1)-Ru(3)-P(1)	78.2(1)	Ru(2)-P(1)-Ru(3)	78.6(2)
Ru(3)-Ru(2)-P(1)	50.5(1)	C(1)-P(1)-C(2)	96.2(8)
Ru(2)-Ru(3)-P(1)	50.9(1)		

### 3-6 配位不飽和 $\mu_3$ -ホスフィニデン錯体の合成と構造

前節までは、配位不飽和なホスフィン配位錯体 **7**、架橋ホスフィド錯体 **11**, **12** の合成と構造について述べた。これらの錯体では加熱によって分解反応が進行し、リン-炭素結合の酸化的付加、等が進行しやすいことから、有機基質に対する反応性を系統的に検討するためには三重架橋配位子の導入が必要であることがわかった。リン原子を含む三重架橋配位子は緒言で述べたようにホスフィニデン配位子が知られている。これまでに知られているホスフィニデン錯体の合成法は様々であるが、鉄、ルテニウム、オスミウム等の三核カルボニルクラスターとジヒドロホスフィンとの反応による合成法は簡便であり、しかもリン-水素結合の酸化的付加によってヒドリドホスフィニデン種が生成することから、ポリヒドリドクラスター **1** からの合成にも適していると考えられる (Scheme 3-20)。<sup>5</sup> 錯体 **1** と 1 当量のジヒドロフェニルホスフィンとの反応を行ったところ、反応は室温ですばやく進行し黒紫色の溶液を与えた。反応はほぼ定量的に進行しており、溶媒の留去によって三重架橋フェニルホスフィニデン配位子を持つ三核クラスター **13** を得ることに成功した (Scheme 3-21)。錯体 **13** は THF からの再結晶によって少量ではあるが生成することが可能であった。また生成物 **13** は形式的に 46 電子配位不飽和錯体であるため、溶液状態で空気に対しては不安定であり、スルフィドクラスター **4** と同様に配位飽和なオキソ錯体が生成した。Scheme 3-20 に示したオスミウム、ルテニウムカルボニルクラスターとジヒドロホスフィンとの反応では、CO 配位子の脱離をおこすために  $\text{Me}_3\text{NO}$  との反応と、 $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$  の加熱が必要であるのに対し、本反応では室温で容易に進行して高収率で錯体 **13** を与えた。3-2 に示したように、錯体 **1** とホスフィンとの反応ではホスフィン錯体 **7** が得られることから、本反応はカルボニルクラスターの反応と同様にホスフィン錯体、ホスフィド錯体を経てホスフィニデン錯体 **13** が生成しているものと考えられる。そこで  $-78^\circ\text{C}$  において反応の初期段階を  $^1\text{H}$  NMR を用いて観察したところ、ホスフィン錯体は観察されなかったが、定量的な架橋ホスフィド錯体の生成を示唆する結果を得た。室温に昇温すると、このホスフィド錯体は定量的にホスフィニデン錯体 **13** へと反応した。また、ホスフィド錯体の生成とともに水素ガスの発生を示すシグナルが  $\delta 4.5$  に観察された。以上から、Scheme 3-22 に示すように P-H 結合の酸化的付加と水

素の還元的脱離によって反応が進行していることを明らかにした。



ホスフィニデン錯体 **13** は  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  NMR スペクトルによりその構造を決定した。 $^1H$  NMR では、 $Cp^*$ 、ヒドリド配位に帰属されるシグナルがそれぞれ等価な位置  $\delta$  1.73 (45H), -16.62 (3H) に観察され、分子内に  $C_{3v}$  対称面を持っていた。等電子構造を有すると考えられる三重架橋スルフィド錯体 **4** の  $Cp^*$ 、ヒドリド配位に由来するシグナルは  $\delta$  1.81 (45H), -14.56 (3H) に観察されていることから、**4** と **13** は同様の構造を有することが示唆された。**13** のヒドリド配位に由来するシグナルはリンとのカップリング ( $J_{PH} = 13.4$  Hz) により doublet に観察された。リン原子上のフェニル基のシグナルは  $\delta$  7.23 (ortho), 7.24 (para), 7.63 (meta) に 2 : 1 : 2 の積分比で観察され、 $Cp^*$  のシグナルの積分比 (45H) に対してフェニル基が一つ存在していた。リン



配位子の存在はヒドリド配位子のリン-水素カップリングからも明らかであり、ホスフィニデン配位は  $^{31}\text{P}$  NMR によって確認することができた。3-3において示したように、ホスフィニデン配位子の  $^{31}\text{P}$  シグナルはホスフィン配位子、ホスフィド配位子に比べて大きく低磁場にシフトすることが知られている。錯体 **13** の  $^{31}\text{P}$  NMR では、 $\delta$  540.7 ppm に一本のシグナルが観察された。

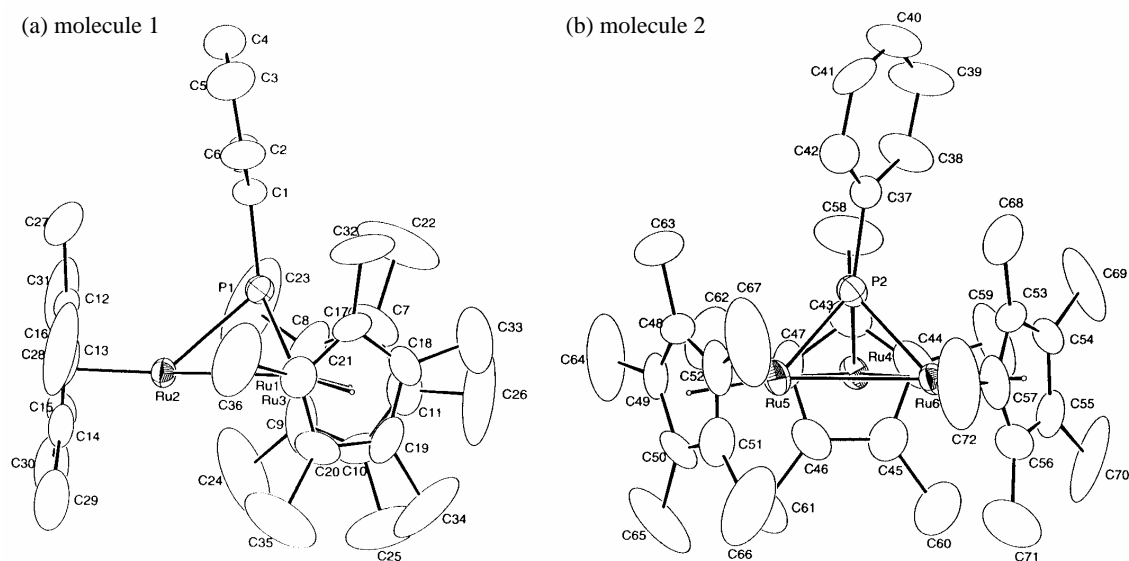
錯体 **13** の構造は THF 中より晶出した単結晶を用いて X 線構造解析により確認した。Table 3-13 に測定条件、結晶学的データを示し、Table 3-14 に主な結合距離、結合角度について示した。解析の結果、単位格子内には独立な 2 分子の **13** と 3 分子の THF が存在していた。Figure 3-22 に示した分子構造は、NMR スペクトルデータによる帰属を支持する結果であった。すなわち、フェニルホスフィニデン配位子が 3 つのルテニウムに三重架橋配位しており、スルフィド錯体 **4** の場合と同様にホスフィニデンの配位面の反対側には  $\text{Cp}^*$  によって囲まれた空間が存在していた。ルテニウム-ルテニウム結合距離は 2.795(1), 2.861(1), 2.958(3) Å (av. 2.87 Å) であり、単結合に相当する距離であるが、スルフィド錯体 **4** の結合距離 2.724(2)-2.838(2) Å (av. 2.77 Å)、錯体 **1** の結合距離 2.75 Å に比べて約 0.1 Å 長い。架橋ホスフィド錯体 **12** のルテニウム間距離 2.814(1)-2.864(2) Å とはほぼ同じであり、ホスフィニデン-メチリダイン錯体 **8** の 2.7845(6)-2.7910(6) Å より多少長い。これまでに報告されているルテニウム 3 核ホスフィニデン錯体  $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})$  の  $\text{Ru}_3$  コア部分と比較すると、ルテニウム-ルテニウム結合距離は 2.849(3)-2.939(3) Å であり、**13** の結合距離はほぼ同じであった。ルテニウム-リン結合距離は 2.279(5)-2.333(5) Å であり、**13** の結合距離は 2.216(3)-2.308(1) Å であることから、 $\text{Cp}^*$  クラスターの方が若干短いことがわかった。このルテニウム-リン結合に注目すると、2 辺 (Ru1-P1, Ru3-P1) が短く、1 辺 (Ru2-P1) が長い。同様の傾向はカルボニルクラスターについても観察されたが、リン上にメチル基を持つホスフィニデン錯体 **8** のルテニウム-リン結合距離は 2.242(1)-2.259(1) Å であり、3 辺とも同じ距離であることから、メチル基を持つ場合には観察されていない。リン原子に結合したベンゼン環はルテニウム 3 核平面に対して垂直ではなく、多少傾いていた。ルテニウム-Cp 環炭素結合距離は平均で 2.20 Å であり、スルフィド錯体 **4** の平均結合距離 2.18 Å、錯体 **1** の平均結合距離 2.17 Å と比べて若干ではあるが長いことがわかった。

**Table 3-13** 錯体 13 の X 線構造解析の測定条件、及び解析結果

(a) Crystal Parameters		(b) Intensity Measurements	
Empirical Formula	C <sub>84</sub> H <sub>130</sub> P <sub>2</sub> Ru <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Diffractometer	Rigaku RAXIS II
Crystal System	triclinic	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )
Space Group	P1 (#2)	Monochromator	graphite
a, $\text{\AA}$	19.31(3)	Scan Type	$\omega$
b, $\text{\AA}$	21.11(2)	2 $\theta_{max}$ , $^{\circ}$	60.3
c, $\text{\AA}$	11.151(5)	(c) Solution and Refinement	
$\alpha$ , $^{\circ}$	101.07(5)	Structure Solution	Direct Methods (MITHRIL90)
$\beta$ , $^{\circ}$	95.29(8)	Refinement	Full-matrix least-squares
$\gamma$ , $^{\circ}$	78.3(1)	p-factor	
V, $\text{\AA}^3$	4362.98	No. Observations ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	9237
Z value	2	No. Variables	857
D calc, g cm <sup>-3</sup>	1.413	Residuals: R; R <sub>w</sub>	0.064; 0.052
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , cm <sup>-1</sup>		Goodness of Fit Indicator	
Temperature, $^{\circ}\text{C}$	23.0	Max Shift/Error in Final Cycle	

**Table 3-14** 錯体 13 の主な結合距離 ( $\text{\AA}$ )と結合角度 (deg)

(a) molecule 1		(b) molecule 2	
Ru1 - Ru2	2.795(1)	P1 - C1	1.816(5)
Ru1 - Ru3	2.958(3)	Ru1 - C <sub>ring</sub>	2.207(7)
Ru2 - Ru3	2.861(1)	Ru2 - C <sub>ring</sub>	2.184(6)
Ru1 - P1	2.250(1)	Ru3 - C <sub>ring</sub>	2.215(6)
Ru2 - P1	2.308(1)	Ru4 - Ru5	2.928(4)
Ru3 - P1	2.216(3)	Ru5 - Ru6	2.8189(8)
		Ru4 - Ru6	2.847(2)
		Ru4 - P2	2.230(2)
		Ru5 - P2	2.266(2)
		Ru6 - P2	2.307(1)
Ru2 - Ru1 - Ru3	59.55(3)	Ru2 - P1 - Ru3	78.42(5)
Ru1 - Ru2 - Ru3	63.06(6)	Ru5 - Ru4 - Ru6	58.42(6)
Ru1 - Ru3 - Ru2	57.39(3)	Ru4 - Ru5 - Ru6	59.36(2)
Ru1 - P1 - Ru2	75.64(5)	Ru4 - Ru6 - Ru5	62.22(7)
Ru1 - P1 - Ru3	82.97(7)	Ru4 - P2 - Ru5	81.23(9)
		Ru4 - P2 - Ru6	77.71(6)
		Ru5 - P2 - Ru6	76.11(5)



**Figure 3-22** 錯体 13 の分子構造 (a) molecule 1, (b) molecule 2

Figure 3-23 に錯体の **1**, **4'**, **13** の分子構造より描かれた space filling model を示した。これらの図を比べた結果、**13** の三核コアについても適当な大きさの反応場を有していた。3核柱状の反応場の1辺の長さを実測した結果、錯体 **1** の 7.1 Å に対して **13** は 7.2 Å であり、ほぼ同じであった。一方、**4'** では 7.5 Å であることから、**13** ではスルフィド錯体 **4'** のそれより若干短かった。**13** ではルテニウム-ルテニウム結合距離が最も長い、2つの Cp\* がフェニル基との間の立体障害により多少外側に倒れ込んでいる。その結果反応場が多少狭くなっていると考えられる。

以上、錯体 **13** の構造について示したが、錯体 **13** は 46 電子錯体であるため、スルフィド錯体と同様にその反応性に興味もたれる。**13** と有機化合物との反応については次の4章に示した。

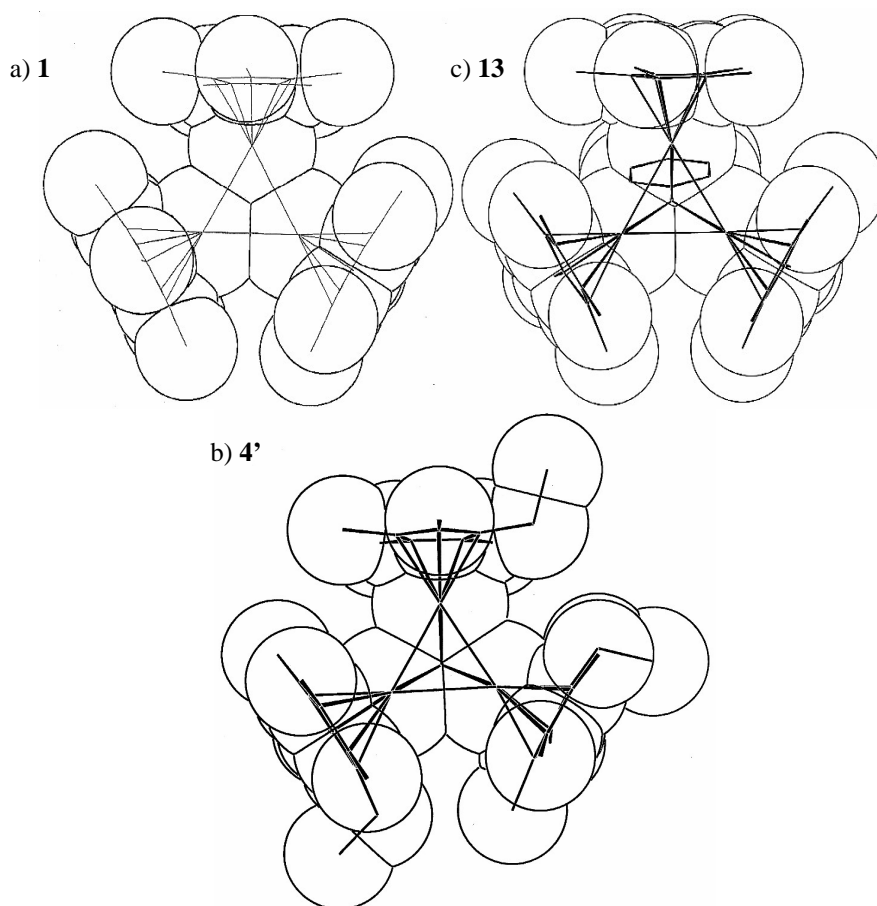
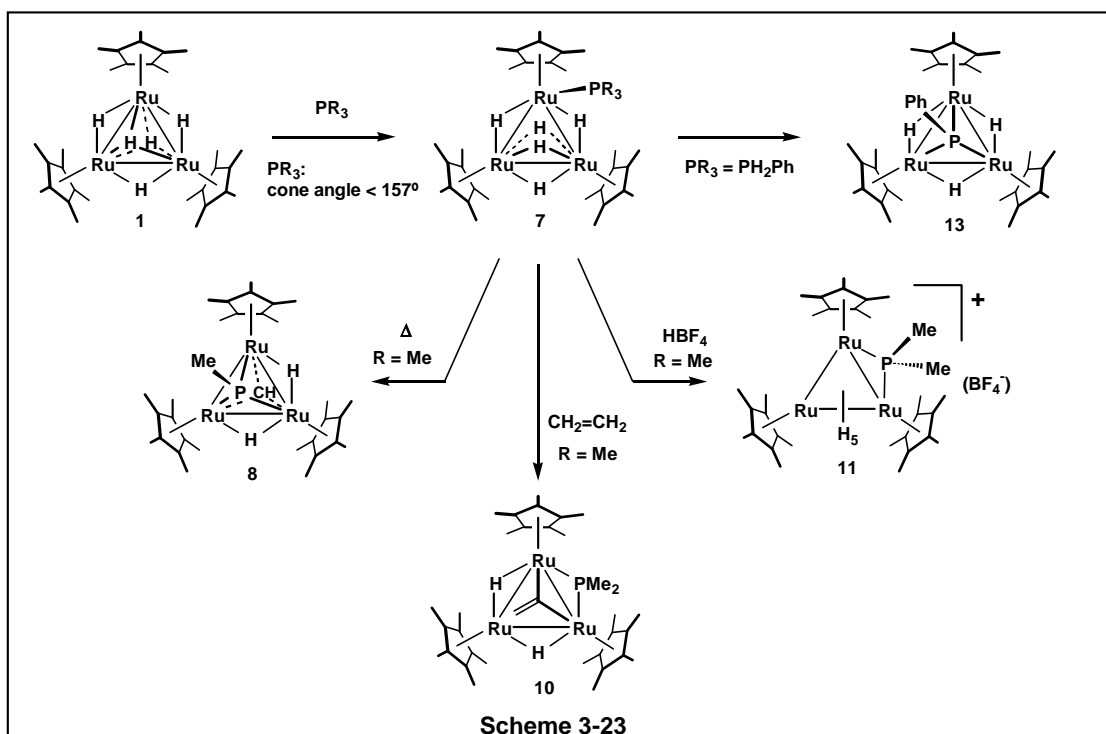


Figure 3-23 錯体 **1,4',13** の space filling model

### 3-8 結論

本章では、リン-炭素結合の活性化を検討するとともに、架橋リン配位子を有する配位不飽和な三核クラスターの合成法を確立することを目的に研究を行った成果について述べた。同時にリン配位子を有する三核クラスターの反応場がホスフィン配位子、ホスフィド配位子、ホスフィニデン配位子と配位様式を変えることによってどのように変化するかを明らかにした。本章における研究全体の概略を Scheme 3-23 に示した。



はじめにホスフィン、ホスファイト、およびホスフィド配位子の配位した錯体を合成し、それらの構造を明らかにした。錯体 **1** はその配位不飽和性のため室温で容易にいくつかのホスフィン、ホスファイトと反応した。この反応性はホスフィン、ホスファイトの立体的なかさ高さ、すなわち Tolman によって提唱された cone angle によって制御され、 $157^\circ$  以上のホスフィンはいくらも反応しなかったが、塩基性の全く異なるホスフィン、ホスファイトはともに反応し、定量的に 1 分子が配位した錯体 **7** を与えることがわかった。すなわち錯体 **1** とホスフィン、ホスファイト

トとの反応では、**1** の反応場の立体選択性が発現したとすることが出来る。配位錯体の構造の比較からは、ホスフィン、ホスファイトの配位子の違いによって大きな構造変化の違いはなく、金属-金属結合距離なども電子的、立体的な傾向を示す結果は得られなかった。これらのホスフィン、ホスファイト誘導体は熱的に比較的不安定であった。それらの熱分解反応について検討したところ、トリメチルホスフィン配位子の配位した錯体 **7a** において効率的に分解が進行することを明らかにした。この分解反応では、興味深いことにこれまでにあまり例のないリン-メチル炭素結合の切断反応が進行しており、三重架橋ホスフィニデン配位子を形成するとともにメチル基の一つが残存して三重架橋メチリダイン配位子を有する三核錯体 **8** を与えることが判った。中間錯体として $\mu$ -メチルホスフィド- $\mu_3$ -メチリダイン錯体 **9** が捕捉されたこと、水素、メタンの発生が確認されたことからこのリン-炭素結合の切断反応は酸化的付加反応によって進行していることを明らかにした。以上いくつかのホスフィン、ホスファイト誘導体についてはその熱的安定性から反応の検討は困難であったが、トリメチルホスフィンの配位した錯体 **7a** とエチレンの反応においては、エチレンの C-H 結合が切断される反応を見出した。本反応では、エチレンの C-H 結合の切断とともにホスフィンの P-C 結合の切断反応が進行し、 $\mu$ - $\eta^2$ -ビニリデン- $\mu$ -ジメチルホスフィド錯体 **10** を与えた。類似の  $\mu$ - $\eta^2$ -ビニリデン錯体は錯体 **1** とエチレンとの反応によっても中間錯体として観察されていることから、ホスフィン配位子の導入によって片側の反応場を抑えることで錯体 **1** の反応活性を保持しながらも中間状態を安定に与えることが可能であることを示した。しかしながら、ホスフィン、ホスファイト誘導体は室温、あるいは加熱条件下で分解反応が進行すること、多くの有機基質との反応の場合にはホスフィンの脱離が進行しやすいこと、 $Cp^*$  によって囲まれた三核コアの反応空間は錯体 **1** に比べてはるかに狭くなってしまうことから、反応性の比較検討は困難であった。そこで脱離しにくい配位子として架橋配位子であるホスフィド配位子を有する錯体の合成検討を行った。反応検討の結果より、ホスフィン配位子の P-C 結合切断反応が三核反応場において効率よく進行することが、配位不飽和な架橋ホスフィド錯体の合成ルートとして利用できる可能性を持つと考えられた。その結果、トリメチルホスフィンの配位錯体 **7a** においてプロトンとの反応が効率よく進行し、他の **7a** の反応と同様に P-C 結合の切断を経て 46 電子架橋ホスフィド錯体 **11** を得ることに成功した。得られたカチオン

性架橋ホスフィド錯体 **11** は、典型金属ヒドリドとの反応によりヒドリド配位子が一つ少ない 46 電子中性ホスフィド錯体 **12** への誘導が可能である。架橋ホスフィド錯体 **11, 12** においても熱的安定性の問題があるが、これらの金属中心の電子的な違いに注目した今後の反応性の研究が待たれる。

本章では、単座配位子としてホスフィン、ホスファイトを、架橋配位子としてジメチルホスフィドを有する配位不飽和な三核錯体の合成と構造、反応性について述べてきたが、これらの錯体では、リン配位子の配位形式が原因と考えられる熱的安定性、配位の強さなどの以上述べてきたいくつかの問題点が生じることが反応性の検討によって明らかにされた。熱的に安定な 3 核錯体を与えると考えられる三重架橋ホスフィニデン配位子を有する配位不飽和錯体 **13** は、錯体 **1** とジヒドロフェニルホスフィンとの反応によって合成することに成功した。錯体 **13** の構造から、スルフィド錯体と同様の構造を有し、分子面の片側に反応空間を与えることを明らかにした。

## 実験

**General Procedure.** All experiments are carried out under an argon atmosphere. All compounds were treated with standard Schlenk techniques. Reagent grade toluene and THF were dried over sodium-benzophenone ketyl before use. Benzene-*d*<sub>6</sub>, toluene-*d*<sub>8</sub>, and THF-*d*<sub>8</sub> were dried over sodium-benzophenone ketyl and stored under argon atmosphere. Purchased trimethylphosphine was extracted by toluene and used. Triphenylphosphine, trimethylphosphite, triisopropylphosphite, and triphenylphosphite were used as received. Tetrafluoroboric acid diethylether complex and Lithium triethylborohydride in Et<sub>2</sub>O were used as received. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a JEOL GX-500 and Varian Gemini-3000 Fourier transform spectrometers with tetramethylsilane as an internal standard. Variable-temperature <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a JEOL GX-500. <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded on a JEOL EX-270 under proton-decoupled conditions with 85% phosphoric acid as an external standard. IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-5000 spectrophotometer using a KBr cell. Elemental analyses were performed at the Analytical Facility in the Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology.

**X-ray Data Collection and Reduction.** X-ray-quality crystals of **7a**, **7d**, **7e**, **8**, **10**, and **12** were obtained directly from the preparations described below and mounted on glass fibers. Diffraction experiments were performed on a Rigaku AFC-5R four-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) at 23 °C. The lattice parameters and orientation matrices were obtained and refined from 24 machine-centered reflections with  $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ . Intensity data were collected using a  $\omega/2\theta$  scan technique and three standard reflections were recorded every 150 reflections. The data were processed using the teXsan crystal solution package operating on a Micro VAX computer (**7a** and **10**) and an IRIS Indigo computer (**7d**, **7e**, **8**, and **12**).

**Structure Solution and Refinement.** The Ru atom positions were determined using either direct methods (**7a**, **7d**, and **8**) or Patterson methods (**7e**, **5**, and **12**). In each case the remaining non-hydrogen atoms were located from successive difference Fourier map calculations. The disordered isopropoxo group atoms of **7d** were refined isotropically and in all the other cases the non-hydrogen atoms were refined anisotropically by using full-matrix least-squares techniques on *F*. In all cases the positions of hydrogen atoms bonded to the Ru atoms were located by sequential Fourier syntheses and their

coordinates were refined. Crystal data and results of the analyses are listed in Table 3-13.

**Table 3-13** Crystallographic data and measurement data for **7a**, **7d**, **7e**, **8**, **10**, **12**

	<b>7a</b>	<b>7d</b>	<b>7e</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>12</b>
formula	C <sub>33</sub> H <sub>56</sub> PRu <sub>3</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>71</sub> O <sub>3</sub> PRu <sub>3</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>73</sub> O <sub>3</sub> PRu <sub>3</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>51</sub> PRu <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> PRu <sub>3</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>51</sub> PRu <sub>3</sub>
mol wt	786.99	922.17	1116.36	769.94	796.98	769.94
cryst syst	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	triclinic	orthorhombic	triclinic
space group	Cmca	P2 <sub>1</sub> /m	P2 <sub>1</sub> /a	P1	Pbca	P1
cell constants						
<i>a</i> , Å	18.118(3)	10.708(2)	17.973(3)	11.102(2)	18.210(6)	11.041(5)
<i>b</i> , Å	16.665(3)	18.490(3)	16.039(2)	17.930(2)	21.999(6)	17.999(5)
<i>c</i> , Å	23.431(3)	11.441(2)	18.761(4)	8.653(2)	17.105(10)	8.762(4)
$\alpha$ , deg				90.75(1)		91.21(3)
$\beta$ , deg		109.59(1)	107.36(2)	102.83(2)		103.20(3)
$\gamma$ , deg				90.34(1)		89.82(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	7075(3)	2133.8(7)	5162(1)	1679.3(5)	6852(5)	1694(1)
Z value	8	2	4	2	8	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> , g cm <sup>-3</sup>	1.478	1.435	1.436	1.523	1.545	1.509
temp, °C	23	23	23	23	23	23
radiation;	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
$\lambda$ , Å	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069	0.71069
2 $\theta$ <sub>max</sub> , deg	50	55	50	50	50	50
no. of obsd rflns	2593 ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ )	3657 ( <i>I</i> > 5 $\sigma$ )	6183 ( <i>I</i> > 5 $\sigma$ )	4809 ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ )	3448 ( <i>I</i> > 3 $\sigma$ )	4576 ( <i>I</i> > 5 $\sigma$ )
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	13.04	10.96	9.38	14.27	13.47	13.85
residuals: R; R <sub>w</sub>	0.041; 0.056	0.057; 0.056	0.038; 0.028	0.031; 0.026	0.061; 0.067	0.050; 0.054

**Typical example of the preparation of (Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>) (**7**). **7a**:** Compound **1** (285 mg, 0.400 mmol) and Toluene (10 mL) were charged in a 50 mL Schlenk flask. After 2.0 equiv of the toluene solution of trimethylphosphine (0.51 mL, 0.800 mmol) was added, the solution was stirred for a few minutes at room temperature. The color of the solution changed immediately from dark red-brown to deep purple. The solvent and remaining phosphine were then removed under reduced pressure. In the crude <sup>1</sup>H NMR spectrum, the product was found to generate quantitatively. Then the residual solid was dissolved in 3 mL of THF, and crystallized at -30 °C to afford 0.115 g of deep purple prismatic crystals (37%). Details in preparation of the other complexes **7b-e** are written in supporting data.

Spectral data, **7a**: Anal. Calcd. for C<sub>33</sub>H<sub>59</sub>Ru<sub>3</sub>P: C, 50.17; H, 7.53. Found: C, 49.79; H, 7.52. <sup>1</sup>H NMR (23 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -11.82 (d, 5H, *J*<sub>PH</sub> = 10.9 Hz, RuH), 1.06 (d, 9H, *J*<sub>PH</sub> = 8.3 Hz, PMe<sub>3</sub>), 1.87 (d, 15H, *J*<sub>PH</sub> = 1.8 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.02 (s, 30H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). <sup>1</sup>H NMR (-108 °C, 1:5 toluene-*d*<sub>8</sub>/THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  -23.50 (s, 1H, RuH), -11.06 (s, 1H, RuH), -10.90 (d, 2H, *J*<sub>PH</sub> = 32.5 Hz, RuH), -2.96 (s, 1H, RuH), 1.06 (d, 9H, *J*<sub>PH</sub> = 8.3 Hz, PMe<sub>3</sub>), 1.87 (d, 15H, *J*<sub>PH</sub> = 1.8 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 2.02 (s, 30H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  12.3 (q, *J*<sub>CH</sub> = 126 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 13.4 (q, *J*<sub>CH</sub> = 126 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 24.5 (dq, *J*<sub>PC</sub> = 27.6 Hz, *J*<sub>CH</sub> = 125 Hz, PMe<sub>3</sub>), 82.9 (s,



$C_5Me_5$ ), 90.0 (d,  $J_{PC} = 2.6$  Hz,  $C_5Me_5$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  12.0.

**7b**: Anal. Calcd. for  $C_{48}H_{65}Ru_3P$ : C, 59.06; H, 6.71. Found: C, 58.54; H, 6.70.  $^1H$  NMR (300 MHz, 23 °C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  -11.51 (d, 5H,  $J_{PH} = 9.5$  Hz, RuH), 1.60 (d, 15H,  $J_{PH} = 1.5$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 1.87 (s, 30H,  $C_5Me_5$ ), 6.72 – 8.12 (m, 15H, PPh<sub>3</sub>).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  11.90 ( $C_5Me_5$ ), 12.70 ( $C_5Me_5$ ), 84.22 ( $C_5Me_5$ ), 89.79 (d,  $J_{PC} = 2.4$  Hz,  $C_5Me_5$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  62.2.

**7c**:  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -11.59 (d, 5H,  $J_{PH} = 9.5$  Hz, RuH), 1.95 (d, 15H,  $J_{PH} = 2.5$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 1.99 (s, 30H,  $C_5Me_5$ ), 3.38 (d, 9H,  $J_{PH} = 11.1$  Hz, P(OMe)<sub>3</sub>).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (75 MHz, 23 °C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  12.14 ( $C_5Me_5$ ), 12.98 ( $C_5Me_5$ ), 51.73 (P(OMe)<sub>3</sub>), 84.58 ( $C_5Me_5$ ), 91.66 (d,  $J_{PC} = 3.4$  Hz,  $C_5Me_5$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  218.

**7d**: Anal. Calcd. for  $C_{39}H_{71}O_3Ru_3P$ : C, 50.80; H, 7.76. Found: C, 50.27; H, 7.83.  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -11.90 (d, 5H,  $J_{PH} = 9.8$  Hz, RuH), 1.27 (d, 18H,  $J_{HH} = 6.2$  Hz, P(OCH(Me)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.93 (d, 15H,  $J_{PH} = 2.3$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 2.00 (s, 30H,  $C_5Me_5$ ), 4.39 (m, 3H, P(OCH(Me)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  12.58 ( $C_5Me_5$ ), 13.01 ( $C_5Me_5$ ), 24.88 (d,  $J_{PC} = 3.7$  Hz, P(OCH(Me)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 66.15 (d,  $J_{PC} = 4.6$  Hz, P(OCH(Me)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 84.48 ( $C_5Me_5$ ), 91.06 (d,  $J_{PC} = 3.4$  Hz,  $C_5Me_5$ ).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  166.

**7e**: Anal. Calcd. for  $C_{55}H_{73}O_3Ru_3P$ : C, 58.80; H, 6.70. Found: C, 59.17; H, 6.59.  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -11.13 (d, 5H,  $J_{PH} = 10.3$  Hz, RuH), 1.83 (d, 15H,  $J_{PH} = 1.8$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 2.06 (s, 30H,  $C_5Me_5$ ), 6.84 (t, 3H,  $J_{HH} = 7.0$  Hz, *para*-Ph), 7.08 (t, 6H,  $J_{HH} = 8.0$  Hz, *meta*-Ph), 7.24 (t, 6H,  $J_{HH} = 8.0$  Hz, *ortho*-Ph).  $^{13}C$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  12.37 (q,  $J_{CH} = 127$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 13.00 (q,  $J_{CH} = 127$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 85.65 (s,  $C_5Me_5$ ), 92.57 (d,  $J_{PC} = 4.1$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 121.6 (dddd,  $J = 163, 7.3, 4.0, 4.0$  Hz, *ortho*-Ph), 122.6 (dt,  $J_{CH} = 162, 7.1$  Hz, *para*-Ph), 128.8 (dd,  $J_{CH} = 162, 8.3$  Hz, *meta*-Ph), 153.7 (dt,  $J = 13, 9$  Hz, *ipso*-Ph).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  134.

**Preparation of (Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>2</sub>( $\mu$ <sub>3</sub>-PMe)( $\mu$ <sub>3</sub>-CH) (**8**).** Compound **1** (123 mg, 0.172 mmol) and THF (10.0 mL) were charged in a 50 mL Schlenk flask. After 2.0 equiv of the toluene solution of trimethylphosphine (0.22 mL, 0.344 mmol) was added, the solution was stirred for a few minutes at room temperature. The color of the solution changed to deep purple. Then, the solution was heated at 60 °C for 4 days. After the solvent and remaining phosphine were removed under reduced pressure, the residual solid was extracted in THF and crystallized at -30 °C to afford 35 mg of **8** as dark red crystals (27%). Anal. Calcd. for  $C_{32}H_{51}PRu_3$ : C, 49.92; H, 6.67. Found: C, 48.90; H, 7.07.  $^1H$  NMR (23 °C,

$C_6D_6$ ):  $\delta$  -21.2 (br, 2H, RuH), 2.00 (br, 45H,  $C_5Me_5$ ), 2.04 (d, 3H,  $J_{PH} = 13.7$  Hz, PMe), 13.4 (br, 1H,  $\mu_3$ -CH).  $^1H$  NMR (-100 °C, Toluene- $d_8$ ):  $\delta$  -21.21 (d,  $J_{PH} = 31$  Hz, 2H, RuH), 1.90 (br, 15H  $C_5Me_5$ ), 2.03 (br, 3H, PMe), 2.07 (br, 30H,  $C_5Me_5$ ), 13.35 (s, 1H,  $\mu_3$ -CH).  $^{13}C$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.50 (dq,  $J = 23.7$ , 129 Hz, PMe), 11.72 (q,  $J_{CH} = 125$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 92.86 (s,  $C_5Me_5$ ), 291.4 (br,  $\mu_3$ -CH).  $^{31}P$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  342.

**Preparation of  $(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3\{\mu-P(H)Me\}(\mu_3-CH)$  (**9**).** Compound **1** (151 mg, 0.211 mmol) and THF (15.0 mL) were charged in a 50 mL Schlenk flask. After 2.0 equiv of the toluene solution of trimethylphosphine (0.27 mL, 0.422 mmol) was added, the solution was stirred for a few minutes at room temperature. The color of the solution changed to deep purple. Then, the solution was heated at 60 °C for 36 hours. After the solvent and remaining phosphine were removed under reduced pressure, the residual solid was extracted in THF and crystallized at -30 °C to afford 34 mg of **9** as red crystals (21%) which was separated from mixture of crystals of **7a**, **8**, and **9**.  $^1H$  NMR (-70 °C, 1:5 toluene- $d_8$ /THF- $d_8$ ):  $\delta$  -21.39 (d,  $J_{PH} = 6.0$  Hz, 2H, RuH), -11.95 (d, 1H,  $J_{PH} = 18.0$  Hz, RuH), 1.30 (dd, 3H,  $J = 5.0, 10.1$  Hz, PMe), 1.85 (br, 30H  $C_5Me_5$ ), 1.85 (br, 15H,  $C_5Me_5$ ), 3.55 (qdd, 1H,  $J = 5.0, 3.0, 351$  Hz, PH), 14.94 (s, 1H,  $\mu_3$ -CH).  $^{13}C$  NMR (23 °C,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  12.20 (q,  $J_{CH} = 125$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 12.76 (q,  $J_{CH} = 126$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 92.15 (s,  $C_5Me_5$ ), 92.64 (s,  $C_5Me_5$ ), 309.8 (d,  $J_{CH} = 151$  Hz,  $\mu_3$ -CH). The signal due to the methyl group on the phosphorus was not observed because the signal might lie on the same chemical shift as methyl groups on  $C_5Me_5$ .  $^{31}P$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  109.

**Determination of the quantity of  $CH_4$  by gas chromatography.** Compound **7a** (126 mg, 0.159 mmol) and Toluene (10.0 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube which was capped with a rubber septa which was sealed tightly. The solution was heated at 60 °C, stirred for 96 hours, and cooled down at room temperature. Ethane gas (4.0 mL) was injected through the septa with a gastight syringe. After the solution was stirred for 30 minutes, gas (1.0 mL) inside the Schlenk tube was analysed for three times by gas chromatography (using Porapack-Q column at 40°C with an injection at 110 °C flowing He gas at 21 Kg cm<sup>-2</sup>). The solution was cooled down at -78 °C and the Schlenk tube was degassed under reduced pressure, then refilled with argon, ethane (4.0 mL), and methane (1.0, 2.0, 3.0, 4.0, and 6.0 mL in each time) and stirred for 30 minutes after each injection of methane gas. In the  $^1H$  NMR spectrum of the reaction mixture, **11** and **12** generated in 76% yield. An average yield of methane produced in the reaction was ca. 100%.

**Preparation of  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-PMe}_2)(\eta^2\text{-}\mu_3\text{-CCH}_2)$  (10).** Compound **7a** (116 mg, 0.146 mmol) and THF (10.0 mL) were charged in a 50 mL Schlenk flask and the solution was stirred for a few minutes. The solution was cooled by liquid dinitrogen and degassed for three times. After warming the solution near to room temperature, ethylene gas (excess, 1 atm) was added through  $\text{P}_2\text{O}_5$  column from the gas-bag. The solution was stirred for 6 days at ambient temperature and the color of the solution turned to red gradually. Then the solvent was removed by reduced pressure and the residual solid was dissolved in 3 mL of THF and crystallized at  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  to afford 83 mg of dark red prismatic crystals (71%). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{55}\text{PRu}_3$ : C, 51.18; H, 6.95. Found: C, 50.31; H, 6.95.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -22.14 (d, 2H,  $J_{\text{PH}} = 19.0$  Hz, RuH), 1.53 (d, 3H,  $J_{\text{PH}} = 9.5$  Hz, PMe), 1.74 (d, 3H,  $J_{\text{PH}} = 11.0$  Hz, PMe), 1.83 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.02 (d, 30H,  $J_{\text{PH}} = 1.2$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.45 (s, 2H,  $\mu_3\text{-CCH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  11.56 (q,  $J_{\text{CH}} = 125$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 12.33 (q,  $J_{\text{CH}} = 125$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 22.33 (dq,  $J_{\text{CH}} = 11.0, 128$  Hz, PMe), 28.58 (dq,  $J_{\text{CH}} = 22.0, 125$  Hz, PMe), 61.32 (t,  $J_{\text{CH}} = 156$  Hz,  $\mu_3\text{-CCH}_2$ ), 84.15 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 92.16 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 284.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz,  $\mu_3\text{-CCH}_2$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  136.

**Preparation of  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_5(\mu\text{-PMe}_2)](\text{BF}_4)$  (11).** Compound **7a** (101 mg, 0.141 mmol) and  $\text{Et}_2\text{O}$  (20.0 mL) were charged in a 100 mL Schlenk tube and  $\text{HBF}_4$  ether complex (32.8  $\mu\text{L}$ , 0.380 mmol) was dropped at room temperature. Dark green deposit generated immediately, then the solution was removed and the precipitate was washed several times with  $\text{Et}_2\text{O}$ . The dark green solid was obtained followed by drying the residue under reduced pressure (156 mg, 96%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  -21.98 (dt, 1H,  $J = 30.4, 10.0$  Hz, RuH), -12.06 (dd, 2H,  $J = 31.9, 1.9$  Hz, RuH), -11.47 (s, 2H, RuH), 1.71 (d, 3H,  $J_{\text{PH}} = 10.8$  Hz, PMe), 1.77 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.02 (d, 3H,  $J_{\text{PH}} = 11.5$  Hz, PMe), 2.09 (s, 30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  12.99 (q,  $J_{\text{CH}} = 127$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 13.24 (q,  $J_{\text{CH}} = 127$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 21.00 (dq,  $J = 11.7, 38.8$  Hz, PMe), 44.01 (dq,  $J = 38.8, 125$  Hz, PMe), 86.85 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 100.6 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  114.1.

**Preparation of  $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\text{H})_4(\mu\text{-PMe}_2)$  (12).** Compound **11** (132.1 mg, 0.153 mmol) and THF (10.0 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube and  $\text{LiEt}_3\text{BH}$  in THF (0.46 mL, 0.46 mmol) was dropped at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . The solution was stirred at room temperature for 10 minutes and the color of the solution immediately turned to dark red. After cooling the solution to  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , *tert*-butanol (50  $\mu\text{L}$ , 0.53 mmol) was added. The solvent was removed under reduced pressure and extracted by toluene. In the crude  $^1\text{H}$

NMR spectrum, phosphide complex **12** (67%) and phosphine complex (30%) was observed. The complex **12** was isolated followed by filtration through the short alumina column (5:1 / Toluene:THF) (78 mg, 66%). Anal. Calcd. for  $C_{32}H_{55}PRu_3$ : C, 49.66; H, 7.12. Found: C, 49.54; H, 7.16.  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -16.13 (d, 2H,  $J_{PH} = 25.3$  Hz, RuH), -10.18 (d, 2H,  $J_{PH} = 2.6$  Hz, RuH), 1.29 (d, 3H,  $J_{PH} = 9.8$  Hz, PMe), 1.80 (s, 15H,  $C_5Me_5$ ), 2.00 (s, 30H,  $C_5Me_5$ ), 2.08 (d, 3H,  $J_{PH} = 7.9$  Hz, PMe).  $^{13}C$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  12.98 (q,  $J_{CH} = 126$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 13.03 (q,  $J_{CH} = 126$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 22.52 (dq,  $J = 8.3, 123$  Hz, PMe), 42.34 (dq,  $J = 37.3, 126$  Hz, PMe), 79.36 (s,  $C_5Me_5$ ), 90.97 (s,  $C_5Me_5$ ).  $^{31}P$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  97.5. The rest phosphine complex  $\{(\eta^5-C_5Me_5)Ru\}_3(\mu-H)_5\{P(H)Me_2\}$  could not be isolated because of decomposition on alumina.  $^1H$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -11.84 (d, 5H,  $J_{PH} = 10.4$  Hz, RuH), 1.06 (d, 6H,  $J_{PH} = 8.3$  Hz, PMe), 1.86 (d, 15H,  $J_{PH} = 1.5$  Hz,  $C_5Me_5$ ), 2.00 (s, 30H,  $C_5Me_5$ ), 3.6-3.7 (1H, PH).  $^{31}P$  NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  12.0.

**The reaction of 7b with HBF<sub>4</sub>** The compound **1** (101 mg, 0.141 mmol) and triphenylphosphine (55.7 mg, 0.212 mmol) was charged in a 50 mL Schlenk tube and THF (10.0 mL) was added at room temperature. After the solution was stirred for several minutes, solvent was removed under reduced pressure. The residual oil was solved in Et<sub>2</sub>O (20.0 mL) and HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O in Et<sub>2</sub>O (42  $\mu$ L, 0.28 mmol) was dropped. Red deposit generated, then the solution was removed and the precipitate was washed several times with Et<sub>2</sub>O. The red solid was obtained followed by drying the residue under reduced pressure. In the  $^1H$  NMR spectrum,  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_6][BF_4]$  generated with liberation of triphenylphosphine.

**Preparation of  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-PPh)]$  (**13**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **1** (139.3 mg, 0.195 mmol) and THF (10.0 mL). After cooling down the solution to -78 °C, PH<sub>2</sub>Ph (24  $\mu$ L, 0.20 mmol) was added and stirred for 10 minutes. The mixture was warmed up to room temperature and stirred for 5 minutes. The color of the solution turned from dark brown to dark purple. Then the solvent was removed *in vacuo* and dark purple solid was obtained. The  $^1H$  NMR spectrum of the crude mixture revealed quantitative formation of phosphinidene complex **13** (162.3 mg, 0.195 mmol). Recrystallization of **13** from THF at -30°C afforded dark purple prismatic crystals (10.2 mg, 6%).  $^1H$  NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, rt):  $\delta$  -16.62 (d,  $J_{PH} = 13.4$  Hz, 3H, RuH), 1.73 (s, 45H,  $C_5Me_5$ ), 7.23 (m, 2H, *meta*), 7.24 (m, 1H, *para*), 7.63 (dd,  $J = 7.5, 9.0$  Hz, 2H, *ortho*).  $^{13}C$  NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, rt):  $\delta$  14.19 (q,  $J = 126$  Hz,

$C_5Me_5$ ), 92.08 (s,  $C_5Me_5$ ), 129.2 (dd,  $J = 9, 157$  Hz, *meta*), 129.4 (d,  $J = 160$  Hz, *para*), 133.3 (dd,  $J = 12, 166$  Hz, *ortho*), 147.6 (d,  $J = 21$  Hz, *ipso*).  $^{31}P$  NMR (THF- $d_8$ , rt):  $\delta$  540.7.

## References and Notes

- 1 Recent general reviews on organometallic clusters; (a) *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R.; Eds.; Wiley-VCH; Germany, 1999. (b) *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Adams, R. D.; Cotton, F. A.; Eds.; Wiley-VCH; Canada, 1998. (c) González-Moraga, G.; *Cluster Chemistry*; Springer-Verlag, Berlin, 1993. (d) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D.; Eds.; VCH Publishers: New York, 1990. (e) Süß-Fink, G.; Meister, G. *Adv. Organometal. Chem.* **1993**, *35*, 41.
- 2 John, E.; Dennis, H.; *The Chemistry of Phosphorus*; Harper&Row Publishers, 1976.
- 3 (a) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313. (b) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953. (c) *ibid* **1970**, *92*, 1956.
- 4 The basicity of the phosphorus ligands, which is presented in the  $\chi$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) parameters, are ordered as follows,  $\text{PMe}_3$  (8.0) >  $\text{PPh}_3$  (12.8) >  $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (19.8) >  $\text{P}(\text{OMe})_3$  (23.4) >  $\text{P}(\text{OPh})_3$  (29.2).<sup>7</sup>
- 5 (a) Huttner, G.; Knoll, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743 and reference cited therein. (b) Huttner, G.; Schneider, J.; Mohr, G.; Von Seyerl, J. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 161. (c) Natarajan, K.; Scheidsteger, O.; Huttner, G. *ibid.* **1981**, *221*, 301. (d) Iwasaki, F.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Taylor, P. J.; Wheatley, P. J. *ibid.* **1981**, *213*, 185. (e) Natarajan, K.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *ibid.* **1981**, *220*, 365.
- 6 (a) Inagaki, A.; Takemori, T.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 404. (b) Matsubara, K.; Inagaki, A.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7421. (c) Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779. (d) Takemori, T.; Suzuki, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 4346. (e) A. Inagaki, Y. Takaya, T. Takemori, and H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 625.
- 7 Garrou, P. E. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 171 and references cited therein.
- 8 It is known that qualitatively the facility of P-C bond cleavage follows the order,  $\text{P-C}(sp) > \text{P-C}(sp^2) > \text{P-C}(sp^3)$ .<sup>13</sup> Breaking the  $\text{P-C}(sp^3)$  bond had been commonly observed in dinuclear complexes having bidentate diphosphine ligands in which the P-CH<sub>2</sub> bonds were cleaved,<sup>16a-g</sup> but examples of P-C bond cleavage of  $\text{PMe}_3$  were very rare.<sup>17</sup> (a) Shiu, K. -B.; Jean, S. -W.; Wang, H. -J.; Wang, S. -L.; Liao, F. -L.; Wang, J. -C.; Liou, L. -S. *Organometallics* **1997**, *16*, 114. (b) Alvarez, M. A.; García, M. E.; Riera,

V.; Ruiz, M. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 354. (c) Cotton, F. A.; Canich, J. A. M.; Luck, R. L. Vidyasagar, K. *Organometallics* **1991**, *10*, 352. (d) Lin, I. J. B.; Lai, J. S.; Liu, C. W. *Organometallics* **1990**, *9*, 530. (e) G. Hogarth, S. A. R. Knox, M. L. Turner, *J. C. S., Chem. Commun.* **1990**, 145. (f) Riere, V.; Ruiz, M. A.; Villafañe, F.; Bois, C.; Jeannin, Y. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C23. (g) Lugan, N.; Bonnet, J. -J.; Ibers, J. A. *Organometallics* **1988**, *7*, 1538.

9 For example, Bruce, M. I.; Shaw, G. Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2094.

10 Deeming, A. J.; Underhill, M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 2727.

11 C-H bond activation of trimethylphosphine; (a) Baker, R. T.; Calabrese, J. C.; Harlow, R. L.; Williams, I. D. *Organometallics* **1993**, *12*, 830. (b) Gibson, V. C.; Graimann, C. E.; Hare, P. M.; Green, M. L. H.; Bandy, J. A.; Grebenik, P. D.; Prout, K. *J. C. S., Dalton Trans.* **1985**, 2025. (c) Werner, H.; Werner, R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, C60. (d) Harris, T. V.; Rathke, J. W.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6966.

12 (a) Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1984**, *3*, 274. (b) Mainz, V. V.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1984**, *3*, 675. (c) Jones, R. A.; Real, F. M.; Wilkinson, G.; Galas, A. M. R.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *J. C. S., Dalton Trans.* **1980**, 511. (d) *ibid* **1980**, 1771. (e) Amaraselsera, J.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3328.

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

14 (a) Shin, J. H.; Parkin, G. *Chem. Comm.* **1998**, 1273. (b) Nakajima, T.; Shimizu, I.; Kobayashi, K.; Koshino, H.; Wakatsuki, Y.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6440. (c) Lin, W.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2265.

15 Examples of <sup>31</sup>P resonances for μ-dimethylphosphide complexes and μ<sub>3</sub>-phosphinidene complexes; μ<sub>3</sub>-phosphinidene complexes, (a) Planap, R. P.; Vahlenkamp, H. *Organometallics* **1987**, *6*, 492. (b) Schneider, J.; Zsdnai, L.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 989. (c) Orama, O.; Wasiucione, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 225.

16 (a) Kolis, J. W.; Holts, E. M.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7307. (b) Keister, J. B.; Horling, T. L. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2304. (c) Holmgren, J. S.; Shapley, J. R. *Organometallics* **1984**, *3*, 1322. (d) Kakigano, T.; Suzuki, H.; Igarashi, M.; Moro-oka, Y. *Abstract of 36th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, Tokyo* **1989**, PA205. (e) Calvert, R. B.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5225. (f) Shapley, J. R.; Cree-Uchiyama, M. E.; George, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*,

---

140. (g) Herrman, W. A.; Plank, J.; Riedel, D.; Ziegler, M. L.; Weidenhammer, K.; Guggolz, E.; Balbach, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 63.

17 The P-H coupling constant is in the range of about 310 - 360 Hz in the case of phosphorus binding to a transition metal, for example, (a) Shyu, S. -G.; Calligaris, M.; Nardin, G.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3617. (b) Shyu S. -G.; Wojcicki, A. *Organometallics* **1985**, *4*, 1457. (c) Ohst, H. H.; Kochi, J. K. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2066. (d) Don M. -J.; Richmond, M. G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1703.

18 Nakamoto, K. “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*” 3rd Ed., Wiley, New York, 1977.

19 It is not clearly explainable that the reason why the difference of the reactivity with ethylene from the other substrates was induced. One of reasonable explain is that ethylene has one C=C bond whereas dienes have two C=C bonds, and thus the coordination of the second C=C bond of dienes could lead to the elimination of trimethylphosphine. In the case of acetylene, because it is smaller than ethylene, the rapid second coordination could occur and also induce liberation of trimethylphosphine.

20 Vinylidene complexes; M. I. Bruce, *Chem. Rev.*, **91**, 197 (1991), and references sited therein.

21 岡村玲、修士論文、東京工業大学、1999.

22 竹森利郁、博士論文、東京工業大学、2001.

23 高谷佳輝、修士論文、東京工業大学、1995.





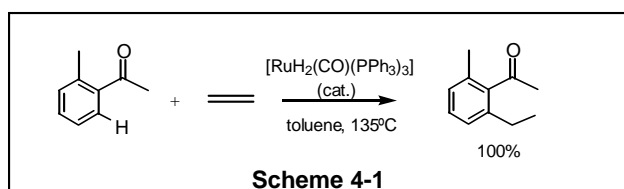
第4章 スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子を有する配位  
不飽和クラスターによる炭化水素化合物の活性化



## 第4章 スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子を有する配位不飽和クラスターによる炭化水素化合物の活性化

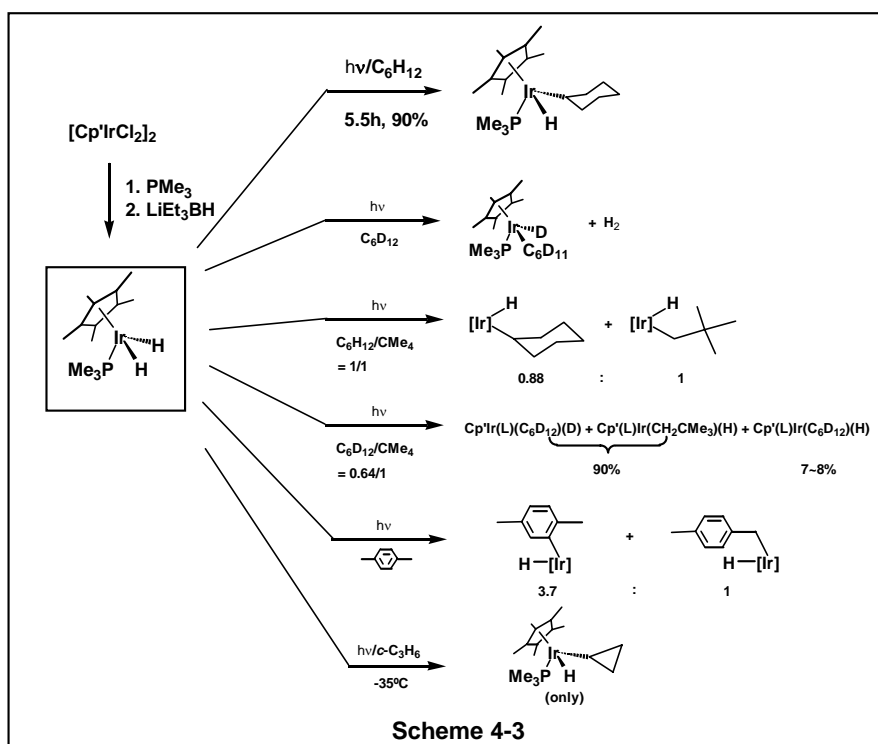
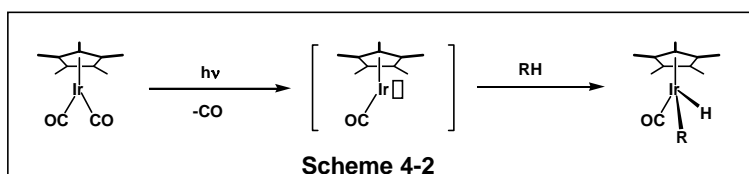
### 4-1 緒言

アルカン類、オレフィン類、ジエン類、芳香族などの飽和、あるいは不飽和炭化水素の炭素－水素結合の活性化は様々な有機化合物の分子変換のための重要なプロセスである。化石燃料のリフォーミングプロセスなどにも含まれる一方で、有機合成化学的にも有用であると考えられるため、様々な分野で研究が進められている。合成化学的には C-H 結合の切断により官能基の導入や炭素－炭素結合生成反応が容易となる点が魅力的である。均一系における遷移金属錯体を用いた C-H 結合の活性化は不均一系での反応に比べて反応の制御、追跡が容易である等の理由から盛んに研究が行われている。例えば芳香族の C-H 結合の酸化的付加反応を利用した触媒反応も見出され、注目を集めている。<sup>1</sup>単核ルテニウムジヒドリド錯体を触媒として用い、アセトフェノンなどのベンゾイル化合物とオレフィンを加えて加熱することで芳香環のオルト位の C-H 結合の切断から炭素－炭素結合の生成反応が進行する (Scheme 4-1)。<sup>2</sup>



一方でアルカンの C-H 結合の活性化は有機金属化学において最も注目すべきテーマの一つである。この理由としてアルカンの C-H 結合は HOMO のエネルギー準位が低く、LUMO のエネルギー準位が高いために極めて安定であること、加えてアルカンの C-H 結合は四面体配置を取るため立体障害が大きく、他の試薬の接近を阻害する要因となることから、反応性に乏しい点が挙げられる。しかしながら遷移金属錯体を用いた均一系でのアルカンの C-H 結合切断反応については、比較的穏和な反応条件でも進行する事が知られている。<sup>3</sup>Graham, Bergman らは Cp\*を

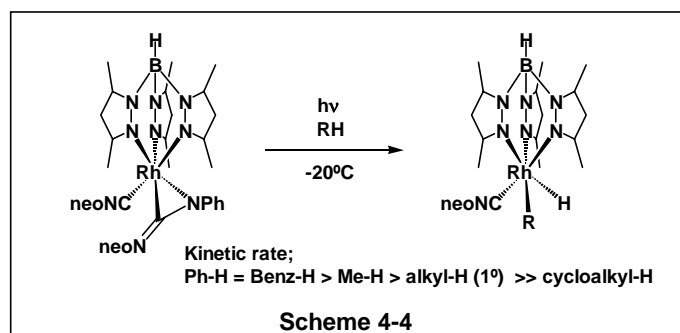
有するロジウム、イリジウム錯体の光照射により配位不飽和種が発生しアルカンなどの C-H 結合切断反応が効率的に進行することを見出している (Scheme 4-2, 4-3)。<sup>4,5</sup>Bergman、Jones らによるこれらの反応の詳細な検討の結果、C-H 結合切断反応は炭素-水素結合のホモリティックな開裂ではなく、2電子3中心相互作用を経る酸化的付加反応によって進行することが明らかにされている。<sup>3,6</sup>



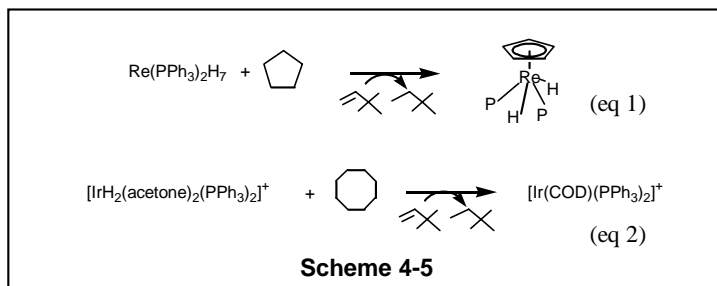
酸化的付加反応による C-H 結合切断反応では、C-H 結合のσ軌道から金属の空の d 軌道への電子供与と金属中心から C-H 結合のσ\*軌道への逆供与によって進行する。アルカンの C-H 結合の活性化においてこのσ-配位錯体の寿命は非常に短く、直接単離されたり分光学的に明らかにされた例はないが、Bergman らは液化 Ar, Kr 溶液中、IR を用いた flash photolysis により短寿命

の溶媒和した不飽和種  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})\text{Kr}]$  とアルカンの C-H の  $\sigma$  結合で配位したと考えられる錯体  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})(\text{RH})]$  に基づく IR シグナルを観察することに成功している。<sup>3</sup> アルカンとしてシクロヘキサンを用いた場合の  $\sigma$ -配位錯体から酸化的付加の後アルキルヒドリド錯体が生成する反応の活性化エンタルピーは 4.6 kcal/mol と小さく、アルカンの C-H 結合の酸化的付加反応が  $\sigma$ -錯体を経て分子内で進行していることを明らかにしている。

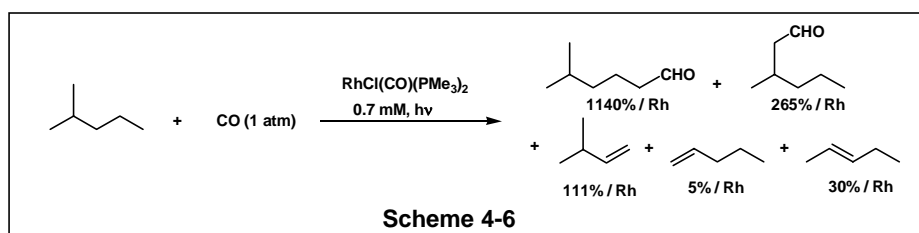
アルカン分子の活性化では、特定の C-H 結合のみを切断する位置選択的な C-H 結合切断と切断部位への官能基導入、触媒反応の達成が最も重要なテーマとなる。しかしながら現在のところ位置選択的な C-H 結合切断でさえも数えるほどの例しかなく、官能基導入、触媒反応についても同様である。位置選択的な C-H 活性化の例として、Jones らは  $[\text{Tp}'\text{Rh}(\text{CNneo})]$  ( $\text{Tp}' = \text{hydridotris}(3,5\text{-dimethylpyrazoryl})\text{borate}$ , neo = neopentyl) とアルカンとの反応の検討の結果、C-H 結合の切断の起こり易さが  $\text{Ph-H} = \text{benzyl-H} > \text{Me-H} > \text{alkyl-H}(1^\circ) \gg \text{cycloalkyl-H}$  の順に低くなることを見出している (Scheme 4-4)。<sup>7</sup>



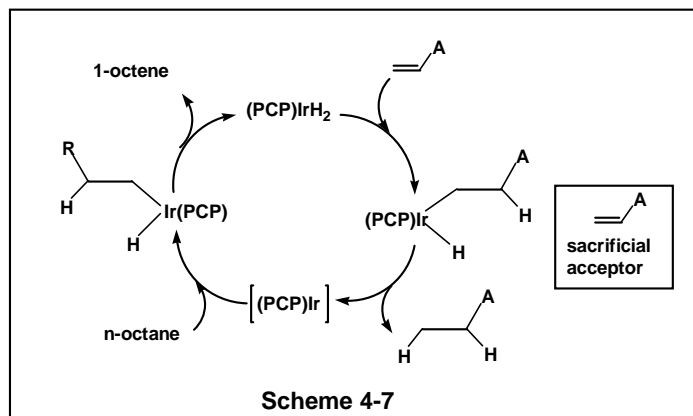
後周期遷移金属錯体を触媒とするアルカンの官能基導入では、アルカンの脱水素反応について Felkin, Crabtree らによるレニウム錯体、イリジウム錯体などを用いた報告例がある (Scheme 4-5, eq 1, eq 2)。<sup>8,9</sup> これらの反応では生成したアルキル配位子の  $\beta$ -脱離が進行しており、水素受容体として系中に添加する 2,2-ジメチルブテンにより 2 つ以上の配位不飽和座が段階的に発生して起こると考えられている。



Tanaka らは光照射条件下、あるいは水素受容体条件下における  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$  を用いたアルカンの触媒的なカルボニル化反応を見出している (Scheme 4-6)。<sup>10a</sup> この反応では1級のアルデヒドと2級のアルデヒドが生成する。Goldman らはこの反応を詳細に調べた結果、1級アルデヒド生成はアルカンの C(1°)-H 結合酸化的付加によって進行するが、2級アルデヒドは光照射によるラジカル生成が引き起こす反応であることを示し、反応条件によって選択性の向上が可能であることを明らかにしている。<sup>9b</sup>

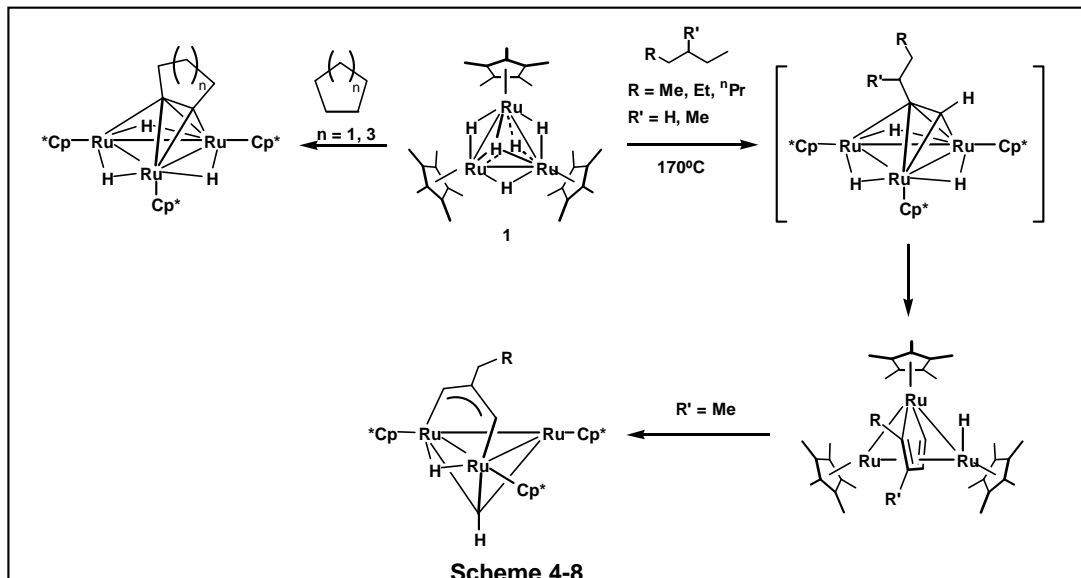


Jensen, Goldman らは  $[(^i\text{PrPCP})\text{IrH}_2]$  ( $^i\text{PrPCP}$  = 2,6-bis[di(*i*-propyl)phosphinomethyl]phenyl) を用いて 150°C で *n*-オクタンの末端位の C-H 結合の酸化的付加、β-脱離によって選択的に 1-オクテンが生成する触媒反応を見出している (Scheme 4-7)。<sup>11</sup> この反応の特徴は 1-オクテンから内部オレフィンへの異性化が進行しない点であり、位置選択的な C-H 結合活性化を触媒反応に展開した良い例である。

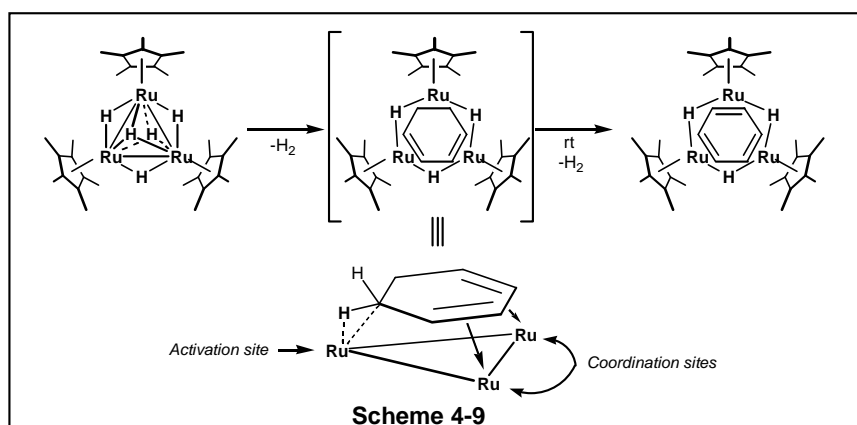


以上の結果は遷移金属錯体を用いた触媒的なアルカンの C-H 結合の活性化が原理的に可能であることを示している。分子内に多数の金属を有する多核カルボニルクラスターについては、不飽和炭化水素の C-H 結合切断の例は数多く報告されているが、アルカンの C-H 結合の切断に成功した例はこれまでない。この理由は、先に述べたようにアルカンの C-H 結合の切断はエネルギーの高い C-H 結合の  $\sigma^*$  軌道への金属からの逆供与が必須であるが、カルボニルクラスターを持つ多数のカルボニル配位子による金属中心の電子密度の低下が酸化的付加反応を起こしにくくしているためと考えられる。また高い反応温度、あるいは光照射条件では、金属-金属結合の開裂などのクラスター骨格の分解が起こるため、反応系が複雑になってしまう可能性が考えられる。Takemori, Inagaki, Suzuki らは、電子供与性の高い  $Cp^*$  配位子を持ち、金属-金属結合をヒドリド配位子で補強した配位不飽和クラスター  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_3]$  (**1**) を用いて多核錯体上でアルカン類の C-H 結合切断反応が進行することを初めて示した。<sup>12a,b,c</sup> 錯体 **1** と直鎖アルカン類との加熱反応では、170°C でアルカンの 6 個所の C-H 結合の切断が起こった結果、*closo*-ルテナシクロペンタジエン構造を有する三核錯体が生成することを明らかにしている (Scheme 4-8)。分岐アルカンの場合には、分岐の位置によって生成物が異なり、特に 3-位にメチル分岐のあるものは炭素-炭素結合切断が進行した生成物を与える (Scheme 4-8)。またシクロペンタン、シクロヘプタンとの反応では、4 箇所の C-H 結合の切断反応が進行し  $\mu_3, \eta^2: \eta^2$ -( $\perp$ )-シクロペンチン錯体、シクロヘプチン錯体を与える (Scheme 4-8)。





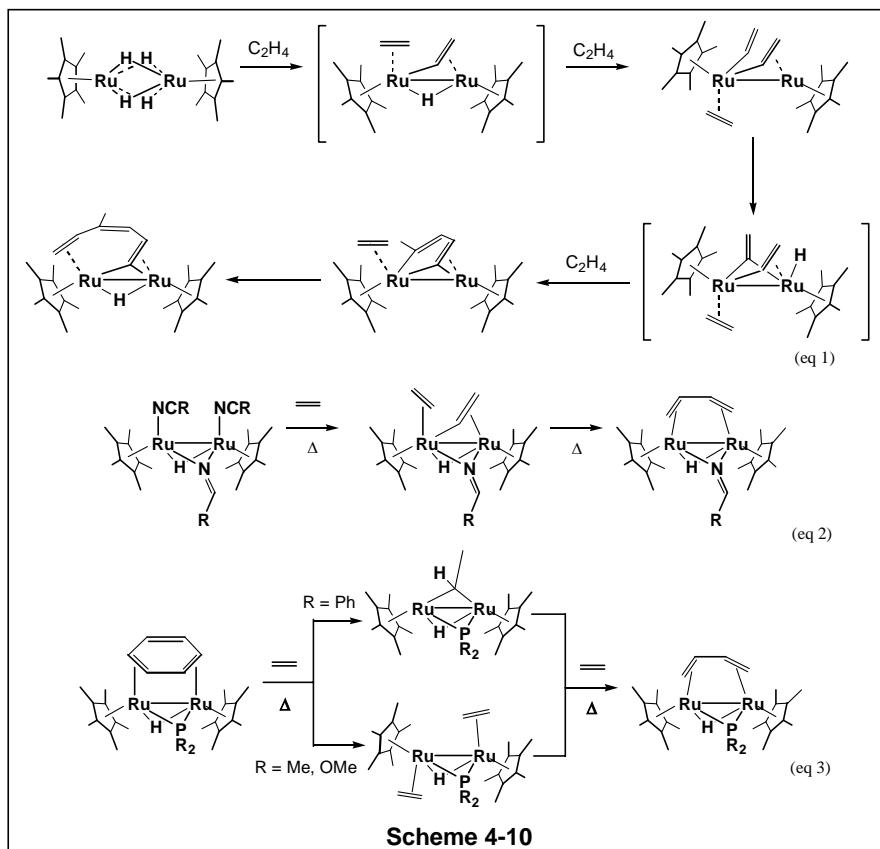
錯体 **1** はその他のオレフィン類、アセチレン類、ジエン類、等の不飽和炭化水素とも容易に反応する。これらの反応はほとんどが室温以下の温度で進行し、C-H 結合の酸化的付加などを経て対応する生成物を与えることが明らかにされている。<sup>12b,c,d</sup> 例えば、錯体 **1** とシクロヘキサジエンとの反応では、メチレン部位の C-H 結合が切断され、水素が脱離した結果  $\mu_3, \eta^2: \eta^2: \eta^2$ -ベンゼン配位錯体が定量的に生成する (Scheme 4-9)。<sup>12b,d</sup> これらの結果は序論で述べたようにクラスター特有の多中心の協奏的作用 (*multimetallc activation*) により C-H 結合の活性化が達成された一例であるとみなすことができる。



錯体 **1** を用いた有機分子の反応では、これまでの単核錯体、およびカルボニルクラスターで

は見られなかった興味深い反応、あるいは反応性の飛躍的な向上が明らかにされている。従って下に述べるルテニウム2核錯体の場合と同様に錯体 **1** の反応場の片面に三重架橋配位子を導入することは、有機基質に対する反応性という観点から錯体 **1** の反応性の改善、新規反応の開発、を目指す上で有効な手段となりうると考えた。

架橋配位子の導入によって不飽和炭化水素に対する反応性を制御した例は多核錯体では2核アルキリデンアミド配位子、ホスフィド配位子を持つルテニウム2核錯体  $[(Cp^*Ru)_2(\mu,\eta^2:\eta^2-C_6H_6)(\mu-N=CHR)]$ ,  $[(Cp^*Ru)_2(\mu,\eta^2:\eta^2-C_6H_6)(\mu-PR_2)]$  が挙げられる。<sup>13</sup>架橋配位子を持たない2核錯体  $[(Cp^*Ru)_2(\mu-H)_4]$  とエチレンに対する反応性を比較した。Scheme 4-10, eq 1 に示すように  $[(Cp^*Ru)_2(\mu-H)_4]$  とエチレンの反応では C-H 結合の活性化を経てメタラサイクルを形成しながらエチレンのオリゴメリ化が進行する。<sup>12a</sup> これに対して架橋アルキリデンアミド配位子、ホスフィド配位子を有するルテニウム2核錯体では、配位したニトリル配位子の脱離、あるいは加熱によって  $\eta^2:\eta^2$ -ベンゼン配位子の脱離を伴って配位不飽和座が発生し、エチレンとの反応が進行する。その結果エチレンの炭素-炭素結合のカップリングを経て  $\mu-\eta^2:\eta^2$ -ブタジエン配位錯体が生成する (Scheme 4-10, eq 2,3)。<sup>12b,c</sup> 生成した  $\eta^2:\eta^2$ -ブタジエン錯体では、アミド配位子、あるいはホスフィド配位子からルテニウム中心への電子供与がブタジエン配位子への金属からの逆供与を強めるために3分子目の反応は進行しないと考えられている。これらの反応は架橋配位子の導入によってエチレンの脱水素カップリングを達成した例と見ることができ、触媒的なエチレンの2量化反応には至らなかったものの、架橋配位子の存在が電子的、立体的に2核錯体の反応性に影響を及ぼした結果として興味深い。しかしながら、序論において示したように三核クラスターにおいてはこのような架橋配位子の種類を変えることによって反応性の向上、改善、もしくは新規反応の開発が行われた例はわずかである。



本論文において第2章、第3章では配位不飽和ヒドリドクラスター **1** による炭素-ヘテロ原子結合の切断反応を利用してリン、イオウを含む配位子を有する配位不飽和な三核ヒドリドクラスターの合成に成功したことについて述べた。本章ではこれらのうち三重架橋スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子を持つ配位不飽和クラスターの不飽和炭化水素化合物、および飽和炭化水素化合物に対する反応性について検討し、錯体 **1** の反応性と比較した。すなわち本章の目的は配位不飽和クラスターの炭化水素化合物に対する反応性を三核錯体反応場へのヘテロ原子配位子の導入によって変化させること、反応性の変化を三重架橋配位子の電子的、立体的影響によって説明し、得られた知見を用いて3核クラスターによる新規反応を開発することにある。

2章、3章で合成について述べた三重架橋スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子を有する三核クラスター **4, 13** の構造に関する特徴をまとめると、(1) Cp\* によって囲まれた三核コアの片面に三重架橋配位子 (スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子) を有し、反対側に基質と金属中心の相互作用が可能な三核柱状の空間を持つ点、(2) ヒドリド配位子を3つ持つ 46 電

子錯体である点、(3) イオウ原子上に置換基を持たないスルフィド配位子に対してホスフィニデン配位子はリン原子上にフェニル基を持つために Cp\* との立体障害が存在する点が挙げられる。従って、以上の点から錯体 **1** とは異なる反応性が期待される。このような観点に立った類縁体の合成と反応開発に関する研究は、三核クラスターの化学ではこれまでないことから重要である。

本章では以上の点を踏まえ、まず **4, 13** と不飽和炭化水素としてアセチレン、エチレン、ブタジエン、環状ジエン類との反応を検討し、次に飽和炭化水素として直鎖アルカン、分岐アルカン、環状アルカンとの反応を検討した。その結果、次の点が明らかにされた。(1) 反応活性の高さは錯体 **1** に比べて劣るが、不飽和炭化水素との反応は室温から 50°C の穏和な反応条件で進行すること、(2) 環状化合物 (ベンゼン、シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサン、シクロペンタン、等) との反応では C-H 結合の切断を示す重水素交換反応は進行するが、酸化的付加生成物を与えないこと、(3)  $\mu_3$ -スルフィド錯体 **4** を用いた場合、飽和炭化水素、特に直鎖のアルカンと 170°C で反応し、末端のメチル基の C-H 結合のみが位置選択的に切断された生成物を与えること、(4) ほとんどの反応において  $\mu_3$ -アルキリジン錯体が最終安定生成物として単離されること、(5)  $\mu_3$ -ホスフィニデン配位子では反応過程においてヒドリドの移動によるホスフィド配位子の形成が観察されるが、 $\mu_3$ -スルフィド配位子では反応の過程でヒドリドの移動が観察されないこと、である。これらの結果は三核錯体反応場への三重架橋配位子の導入の影響が明らかに発現している点で興味深い。(3) に見られるアルカンの位置選択的 C-H 結合切断反応は、錯体 **1** と飽和炭化水素との反応研究においては見出されておらず、有機金属錯体を用いたこれまでのアルカンの活性化に関する研究の中で特筆すべき成果であると言える。本章ではこれらの結果について詳述し、三重架橋配位子の反応性に及ぼす効果について考察した。

本章では、以下の順序に従って **4, 13** による炭化水素化合物の活性化の研究について結果を示し、考察した。4-2 では、**4, 13** とアセチレンとの反応についてその生成物を明らかにし、重水素ラベル実験によりその反応機構を考察した。錯体 **1** と 2 分子のアセチレンが反応したのに対して、**4, 13** とアセチレンの反応は 1 分子のみが反応し、定量的に  $\mu_3$ -エチリジン錯体 **6, 15** を与えた。三核クラスターとアセチレンとの反応は、Casey らによるコバルトクラスターの例があ

り、本反応が同様の反応機構で進行することを明らかにした。4-3では、**4**, **13** とエチレンとの反応を検討した。その結果、 $\mu_3$ -スルフィド錯体 **4** の反応では $\mu$ -エチリデン錯体が生成し、 $\mu_3$ -ホスフィニデン錯体 **13** の反応では  $\mu_3$ -エチリジン錯体が得られた。錯体 **13** の反応では、ヒドドリドがリンと脱離することで配位不飽和座を与えるとともに、 $\mu$ -エチリデン錯体の C-H 結合が切断され、 $\mu_3$ -エチリジン錯体が生成したことを明らかにした。4-4では **4** とブタジエンとの反応の検討結果について示した。錯体 **4** は室温から 50°C でブタジエンと反応し、最終生成物として $\mu_3$ -ブチリジン錯体を与えた。反応中間体の捕捉のために NMR を用いて反応を追跡したところ、2種類の反応中間体が観察され、それらの構造から段階的に C-H 結合の切断とルテニウム-ヒドドリドへの挿入反応が進行していることを明らかにした。4-5では、錯体 **4** と直鎖アルカンとの反応について述べた。錯体 **4** は 170°C で直鎖アルカンと三核構造を保持したまま反応し、 $\mu_3$ -アルキリジン錯体を高い収率で与えた。2級、3級の C-H 結合切断は進行せず、位置選択的にメチル基のみが切断されることを見出した。4-6では、結論として以上の結果をまとめ、炭化水素化合物との反応における三重架橋配位子の持つ役割、今後の新規反応開発の可能性について論じた。

## 4-2 スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とアセチレンとの反応

4-2では、スルフィド錯体 **4**、ホスフィニデン錯体 **13** とアセチレンとの反応を検討し、反応性、及び生成物の構造的、スペクトル的な比較を行った。

アセチレンは直線状の分子であるため炭素-水素結合、炭素-炭素結合はオレフィン類、アルカン類に比べて立体障害が少なく金属との相互作用を起こし易い。さらに2つの $\pi$ 結合軌道が存在するため金属に対して2電子配位子、4電子配位子として作用することが知られている。<sup>14</sup>多核クラスターとの反応例も多く、その生成物はアセチレンの配位形式によって Figure 4-1 に示したいくつかの構造を与える。<sup>15</sup>

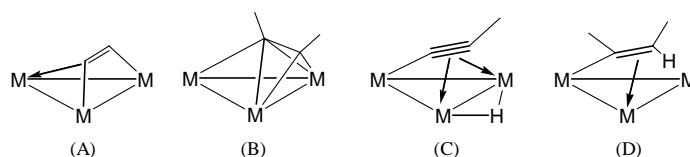
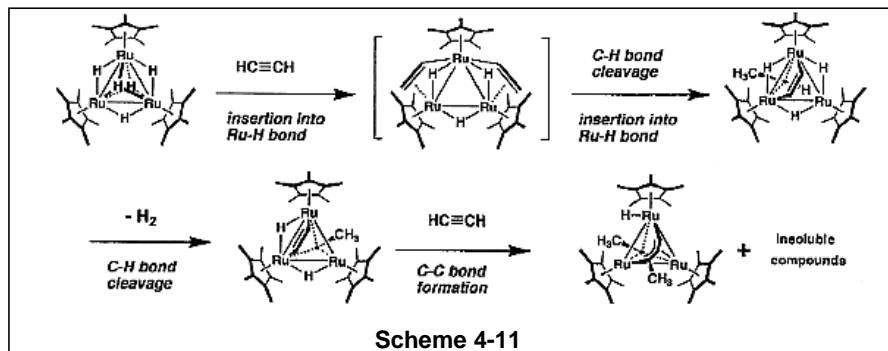
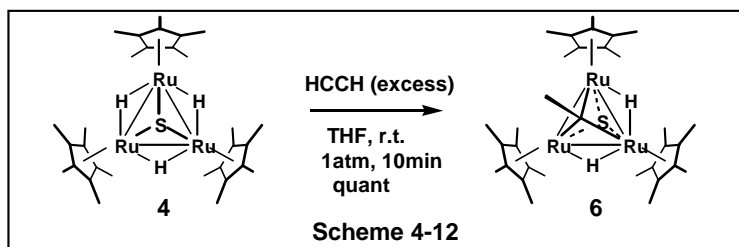


Figure 4-1

錯体 **1** とアセチレンとの反応では、Scheme 4-11 に示すように  $-30^{\circ}\text{C}$  以下で2分子のアセチレンがルテニウム-ヒドリド間に挿入したジビニル錯体が捕捉されている。ビニル配位子の一つでは C-H 結合の酸化的付加が進行し、もう一つではルテニウム-ヒドリドへの挿入が更に進行することで $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{H})\text{-エチン-}\mu\text{-エチリデン}$ 錯体が生成する。その後水素の脱離によって配位不飽和座が形成されると、エチリデン配位子は C-H 結合の酸化的付加によって $\mu_3\text{-エチリジン}$ 配位子へと変化する。この錯体は更にもう1分子のアセチレンと反応し、アセチレンがルテニウム-炭素間に挿入した $\mu_3, \eta^3\text{-アリル-}\mu_3\text{-エチリジン}$ 錯体を与える。<sup>12c</sup>一方、スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子を有する錯体 **4**, **13** は分子面の片側を三重架橋配位子で覆っているため、錯体 **1** に対する反応性の違いを明らかにする目的で、アセチレンとの反応を検討した。



錯体 **4** は THF 溶液中、室温、1 気圧のアセチレンガスを導入し、攪拌することですばやく反応し、10 分後、定量的に錯体 **6** を与えた (Scheme 4-12)。錯体 **6** はアセチレンが 1 分子反応した生成物であるが、長時間の反応によってアセチレンが 2 分子以上反応することはなかった。錯体 **6** は配位飽和錯体ではあるが、溶液中では空気に対して不安定であった。また、アルミナカラムクロマトグラフィーによる精製を試みたところ、分解して原点に留まってしまい精製は困難であった。最終的に THF 溶液中、 $-30^{\circ}\text{C}$  で再結晶をすることで単結晶として単離することができた。また錯体 **6** は 2 章において示したように錯体 **1** とエタンチオールとの反応によって別途合成が可能である。<sup>16</sup>



錯体 **6** の構造は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル、元素分析により  $\mu_3$ -エチリジン配位子を持つ錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$  であることを明らかにした。エチリジン配位子の存在は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにおいて、 $\beta$ -位の水素に由来するシグナルが  $\delta(\text{H}_\beta)$  3.11 に 3H 分の積分比で観察され、 $\alpha$ 炭素、 $\beta$ 炭素に由来するシグナルがそれぞれ  $\delta(\text{C}_\alpha)$  309.5,  $\delta(\text{C}_\beta)$  42.2 に観察されたことから明らかにされた。 $^{13}\text{C}$  NMR で  $\delta(\text{C}_\alpha)$  309.5 に観察されたシグナルは 3 章でも触れたように一般的な  $\mu_3$ -アルキリジン配位子に観察される低磁場シフトによく一致している。<sup>17</sup>  $^1\text{H}$  NMR に

において Cp\*, およびヒドリド配位子に基づくシグナルは室温では  $\delta$  -19.79, 1.91 に 2H, 45H の積分比で観察された。また、Toluene- $d_8$  中、-60°C で  $^1\text{H}$  NMR 測定を行ったところ、ヒドリド配位子に由来するシグナルは  $\delta$  -19.78 に 2H 分の等価なシグナルとして観察されたが、Cp\* に由来するシグナルは  $\delta$  1.82, 1.98 に 15 : 30 の比で観察された (Figure 4-2)。温度を上げていったところ、約 20°C でコアレス温度に達し、この温度より算出された活性化エネルギーは  $\Delta G^\ddagger_{293\text{K}} = 14 \text{ kcal mol}^{-1}$  であった。この結果は NMR のタイムスケールで 3 個所のルテニウム-ルテニウム結合間を 2 つのヒドリド配位子が移動するフラクショナルな挙動を示している (Scheme 4-13)。<sup>18</sup> 元素分析の結果では、錯体 **6** の組成式 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{S}_1\text{Ru}_3$ ) から計算された炭素、水素の割合 (C: 49.91, H: 6.54) が測定値 (C: 50.07, H: 6.82) によく一致していたことから、ルテニウム三核構造を保持していること、イオウ原子を含む構造であることを確認した。

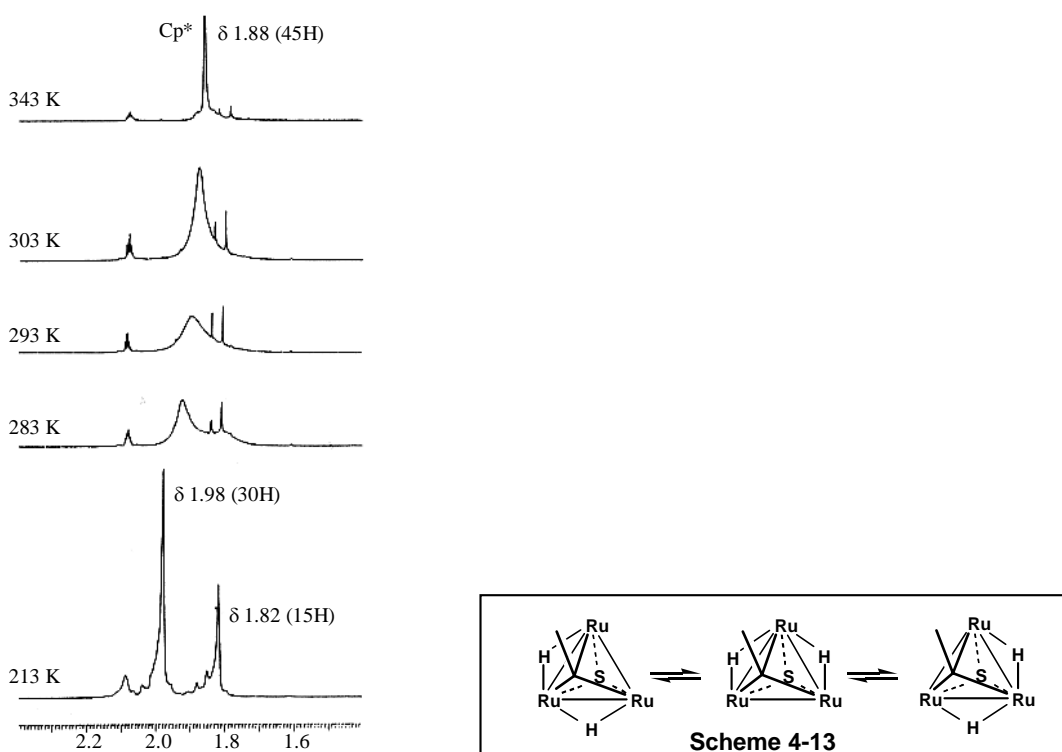


Figure 4-2 錯体 **6** の温度可変  $^1\text{H}$  NMR

錯体 **6** の構造は THF 中より晶出した赤色プリズム晶を用いて X線構造解析により確認した。Table 4-1 に測定条件、結晶学的データを示した。Table 4-2 には主な結合距離と結合角度について示した。Figure 4-3 に示した構造は、NMR スペクトルから得られた結果によく一致していた。



すなわちルテニウムコアは三核構造を保持しており、アセチレンから導入された有機基は三重架橋エチリジン配位子を形成していた。その他の構造はフェニルエチリジン配位子を持つ錯体 **2** にほぼ同じであった。 **6** のルテニウム-ルテニウム結合距離は 2.735(1)~2.744(1) Å (av. 2.741 Å) であり、原料錯体 **4'** (2.724(2)~2.838(2) Å, av. 2.774 Å) と比べると、ほぼ同じであった。また **2** のルテニウム-ルテニウム結合間距離 (2.7302(6)~2.7580(6) Å, av. 2.7417 Å) と同じ距離であった。ルテニウム-イオウ結合については、 **6** の 2.304(2)~2.318(2) Å, av. 2.313 Å に対して **4'** では 2.247(5)~2.297(5) Å, av. 2.267 Å、 **2** では 2.277(1)~2.296(1) Å, av. 2.285 Å であり、わずかに **6** が長い、大きな差はなかった。

Table 4-1 錯体 **6** の X 線構造解析の測定条件、及び解析結果

(a) Crystal Parameters		Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ Å)
Empirical Formula	C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> SRu <sub>3</sub>	Monochromator	graphite
Crystal System	monoclinic	Scan Type	$\omega$
Space Group	P2 <sub>1</sub> /n (#14)	2 $\theta$ max	50.0°
a, Å	11.087(5)	Scan Rate	16°/min (in $\omega$ ) - up to 0 scans
b, Å	18.644(6)	Reflections Measured	total: 6220
c, Å	16.337(8)		Unique: 5900 ( $R_{int} = 0.028$ )
$\alpha$ , °	106.37(4)	(c) Structure Solution and Refinement	
$\beta$ , °	113.408(9)	Structure Solution	Direct Methods (MITHRIL90)
$\gamma$ , °	90.63(2)	Refinement	Full-matrix least-squares
V, Å <sup>3</sup>	3240(2)	p-factor	0.00
Z value	4	No. Observations ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	4508
D calc, g cm <sup>-3</sup>	1.578	No. Variables	325
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	14.35	Residuals: R; Rw	0.038; 0.033
Temperature, °C	23.0	Goodness of Fit Indicator	2.65
(b) Intensity Measurements		Max Shift/Error in Final Cycle	0.06
Diffractionmeter	Rigaku AFC5R		

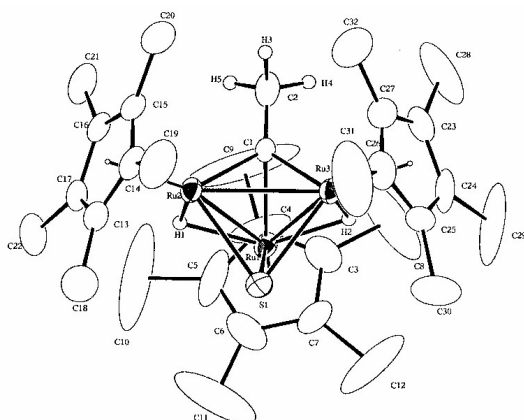
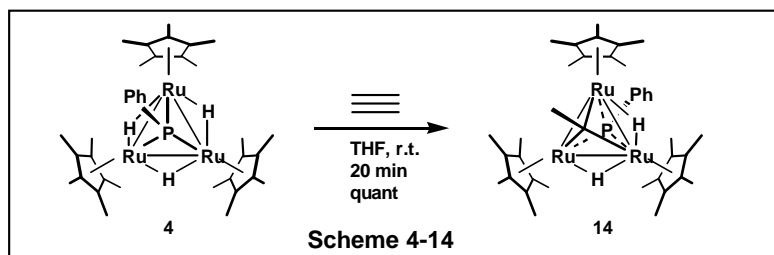


Figure 4-3 錯体 **6** の分子構造

Table 4-2 錯体 **6** の主な結合距離と結合角度

Bond Lengths (Å)		Bond Angles (deg)	
Ru1 - Ru2	2.735(1)	Ru2 - Ru1 - Ru3	60.11(2)
Ru1 - Ru3	2.744(1)	Ru1 - Ru2 - Ru3	60.11(3)
Ru2 - Ru3	2.744(1)	Ru1 - Ru3 - Ru2	59.78(3)
Ru1 - S1	2.317(2)	Ru1 - S1 - Ru2	72.33(5)
Ru2 - S1	2.318(2)	Ru1 - S1 - Ru3	72.85(5)
Ru3 - S1	2.304(2)	Ru2 - S1 - Ru3	72.84(5)
Ru1 - C1	2.068(5)	Ru1 - C1 - Ru2	83.3(2)
Ru2 - C1	2.046(5)	Ru1 - C1 - Ru3	83.8(2)
Ru3 - C1	2.040(5)	Ru2 - C1 - Ru3	84.4(2)
C1 - C2	1.371(8)	Ru1 - C1 - C2	129.0(4)
		Ru2 - C1 - C2	129.0(4)
		Ru3 - C1 - C2	130.4(4)

次に三重架橋ホスフィニデン錯体 **13** とアセチレンとの反応を検討した。その結果、スルフィド錯体の場合と同様の生成物が得られることを明らかにした。ホスフィニデン錯体 **13** の THF 溶液に室温で1気圧のアセチレンガスを導入した。反応は20分程度で完結し、反応溶液をセライトでろ過することによりほぼ定量的に錯体 **14** を得た (Scheme 4-14)。



錯体 **14** は $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -エチリジン錯体と同様の NMR スペクトルデータを与えたことから、 $\mu_3$ -ホスフィニデン- $\mu_3$ -エチリジン錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_2(\mu_3-PPh)(\mu_3-CCH_3)]$  であると同定した。Table 4-3 に2種類の $\mu_3$ -エチリジン錯体 **6**, **14** の NMR 化学シフトを示した。**14** の  $\mu_3$ -エチリジン配位子の  $\beta$  水素、 $\alpha$ ,  $\beta$  炭素に由来するシグナルは、 $\delta(H_\beta)$  3.14 (3H),  $\delta(C_\alpha)$  43.46,  $\delta(C_\beta)$  296.6 に観察され、これらの値は **6** のそれ( $\delta(H_\beta)$  3.11 (3H),  $\delta(C_\alpha)$  42.2,  $\delta(C_\beta)$  309.5) と同様であった。またホスフィニデン配位子の存在は  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  NMR より明らかである。フェニル基に相当するシグナルは  $^1H$  NMR では、 $\delta$  7.30, 7.54 に、 $Cp^*$  の積分値の合計 (45H) に対して合わせて 5H 分の積分比で観察され、 $^{13}C$  NMR では  $\delta$  127.2 (*para*), 127.8 (*meta*), 131.5 (*ortho*), 142.5 (*ipso*) の4種類のシグナルが観察された。リン原子の存在は  $^1H$  NMR で2つのヒドリド配位子が等価なシグナルとして  $\delta$  -21.41 にリン原子とのカップリング ( $J_{PH} = 27.9$  Hz) を持って観察されたこと、 $^{31}P$  NMR で  $\mu_3$ -ホスフィニデン配位子に特徴的な低磁場  $\delta$  350.1 に1種類のシグナルが観察されたことから確認した。低温では  $Cp^*$  由来のシグナルが  $\delta$  1.65, 1.85 に 15 : 30 の積分比で観察されたのに対して 45°C での測定では  $\delta$  1.79 に等価な 45H 分のシグナルとして観察された。低温から温度を上げながら測定したところ、5°C でコアレス温度に達したことから、算出された活性化エネルギーは  $\Delta G^\ddagger_{278K} = 13$  kcal mol $^{-1}$  であった。これらの結果はスルフィド錯体 **6** の場合と同様に NMR の測定時間において2つのヒドリド配位子の素早い配位座交換が進行していることを

示していると考えられる。

**Table 4-3** エチリジン錯体 **6**, **14** のスペクトルデータ ( $\delta$ , ppm)

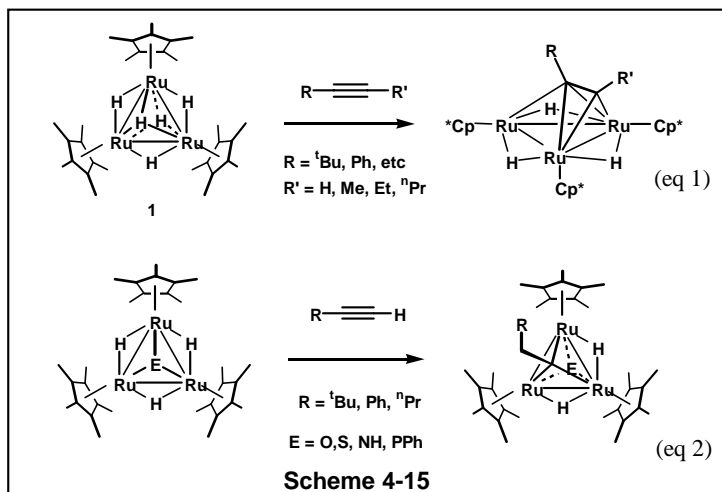
	<b>6</b> *	<b>14</b> **
<sup>1</sup> H		
$\mu_3$ -CCH <sub>3</sub>	3.11	3.14
RuH (2H)	-19.78	-21.41
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	1.82 (15H)	1.65 (15H)
	1.98 (30H)	1.85 (30H)
other assignments	none	7.30 (m, 1H, <i>para</i> )
		7.30 (m, 2H, <i>meta</i> )
		7.54 (m, 2H, <i>ortho</i> )
<hr/>		
<sup>13</sup> C		
$\mu_3$ -CCH <sub>3</sub>	42.2 (q)	43.46 (q, $J_{CH} = 124$ Hz)
$\mu_3$ -CCH <sub>3</sub>	309.5	296.6
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	12.0 (br)	11.02, 11.86
C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub>	94.6	93.15, 93.64
other assignments	none	127.2 (dd, $J = 2, 156$ Hz, <i>para</i> )
		127.8 (dd, $J = 9, 157$ Hz, <i>meta</i> )
		131.5 (dd, $J = 10, 160$ Hz, <i>ortho</i> )
		142.5 (d, $J = 5$ Hz, <i>ipso</i> )
<hr/>		
<sup>31</sup> P	none	350.1

\*: <sup>1</sup>H NMR (-60°C, Tol-*d*<sub>8</sub>), <sup>13</sup>C NMR (rt, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

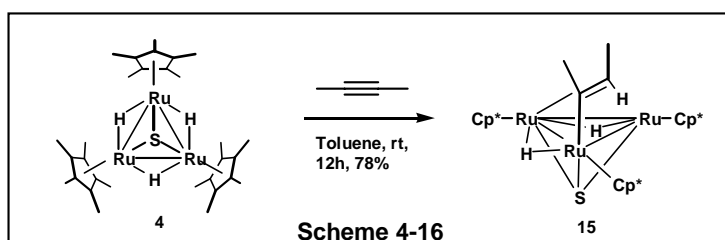
\*\* : <sup>1</sup>H NMR (-40°C, THF-*d*<sub>8</sub>), <sup>13</sup>C NMR (-40°C, THF-*d*<sub>8</sub>)

以上、錯体 **4**, **13** とアセチレンの反応について述べ、三重架橋エチリジン錯体 **6**, **14** が定量的に得られることを明らかにした。これらの結果から、次に反応の一般性、アセチレンの置換基による反応性の違いに興味を持った。

高谷、鈴木らは錯体 **1** と置換アセチレンとの反応を検討している。その結果、1当量の末端アセチレン、あるいは2-アルキンとの反応が進行し、水素の脱離を伴ってアセチレンがルテニウム-ルテニウム軸に対して垂直に配位した錯体が生成することが明らかにされている (Scheme 4-15, eq 1)。<sup>12</sup> 一方、**4**, **13** 等の三重架橋配位子を持つ類縁体と置換アセチレンとの反応については岡村、鈴木によって検討されており、末端アセチレンとの反応ではスルフィド配位子、ホスフィニデン配位子、その他にも $\mu_3$ -オキソ配位子、 $\mu_3$ -イミド配位子を有する配位不飽和錯体において $\mu_3$ -アルキリジン錯体が得られることが明らかにされている (Scheme 4-15, eq 2)。<sup>19</sup> これらの結果は、錯体 **4**, **13** の末端アセチレンに対する反応性が、錯体 **1** の末端アセチレンに対する反応性と異なることを示しており、三重架橋配位子の導入によって反応性が変化したという意味で興味深い。



錯体 **4** と 2 置換アセチレンとして 2-ブチンとの反応を検討した。**4** のトルエン溶液に室温で過剰量の 2-ブチンを加えた。48 時間の攪拌後、反応混合物の  $^1\text{H NMR}$  より  $\mu, \eta^2$ -1,2-ジメチルピニル錯体 **15** が 47% の生成比で生成していることを明らかにした (Scheme 4-16)。錯体 **15** は室温で不安定であった。本反応をトルエン- $d_8$  溶液中、NMR を用いて追跡した結果では 1 2 時間後に最大で 78% の生成比で **15** が生成するが、その後時間を追うごとに減少し、分解生成物を与えた。4-4 で詳細に述べるが、**15** は **4** とブタジエンとの反応の中間体の一つとして生成し、室温でゆっくりと  $\mu_3$ -ブチリジン錯体を与えた。



錯体 **15** の構造は  $-60\sim-80^\circ\text{C}$  における反応混合物の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, H-H COSY スペクトルにより同定した。 $\mu,\eta^2$ -1,2-ジメチルビニル配位子の存在は以下の観察結果により明らか

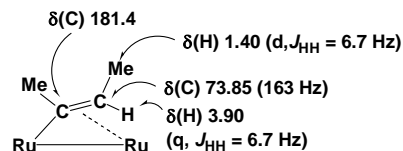
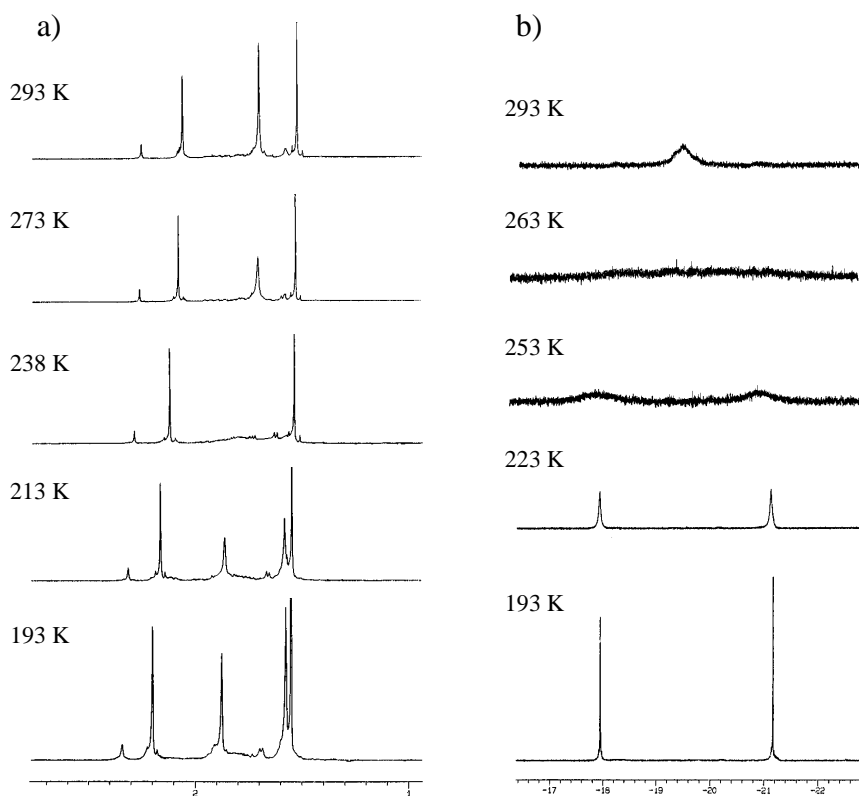
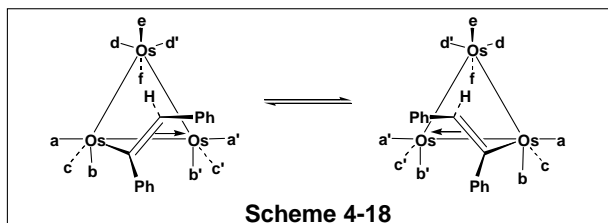
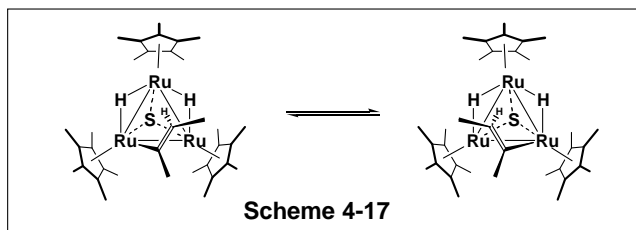


Figure 4-4

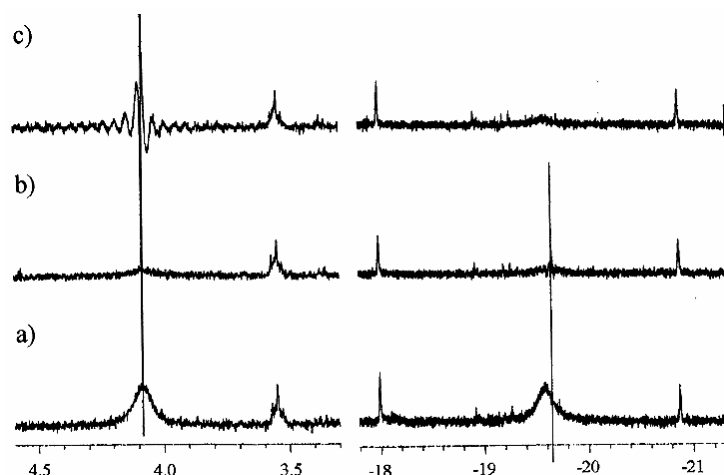
かにした。すなわち、 $\alpha$ -位の炭素に結合したメチル基に由来するシグナルは  $\delta$  2.09 に観察され、 $\beta$ -位の炭素に結合したメチル基のシグナルは  $\delta$  1.40 に $\beta$ -水素とのカップリング ( $J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz) を持ったダブルットピークとして観察された。 $\beta$ -水素のシグナルは  $\delta$  3.90 にカルテットピークとして観察され、 $\beta$ -位の炭素に結合したメチル基とのカップリング ( $J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz) が観察された。 $^{13}\text{C}$  NMR では、 $\mu,\eta^2$ -ビニル配位子の  $\alpha$ -位、 $\beta$ -位に基づくシグナルがそれぞれ特徴的な位置  $\delta(\text{C}_\alpha)$  181.4,  $\delta(\text{C}_\beta)$  73.85 に観察された (Figure 4-4)。通常架橋ビニル配位子の  $\alpha$ -炭素に基づくシグナルは  $\delta(\text{C}_\alpha)$  150-190 ppm に観察される。<sup>20</sup>これらの値に対して錯体 **15** の化学シフトは良く一致した。 $\text{Cp}^*$  配位子に基づくシグナルは3種類の非等価なピークとして $\delta$  1.60, 1.72, 1.87 に15:15:15の積分比で観察されたことから分子内の対称性はないと考えられる。2つのヒドリド配位子に由来するシグナルも  $\delta$  -21.30, -18.06 に非等価に観察された。これらの  $^1\text{H}$  NMR シグナルはすべて室温まで昇温して測定すると融合し、幅広いピークを与えた。特に、2つのヒドリド配位子に基づくシグナルは  $\delta$  -19.4 に等価に観察され、 $\text{Cp}^*$  に基づくシグナルは  $\delta$  1.71, 2.07 に30:15の積分比で観察されたことから、室温では分子内に  $\text{C}_s$  対称面を有することが分かった (Figure 4-5)。ヒドリド配位子のシグナルのコアレス温度 ( $-10^\circ\text{C}$ ) より算出した活性化パラメータは  $k(-10^\circ\text{C}) = 3.60 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 11.0 \text{ kcal/mol}$  であった。この結果は Scheme 4-17 に示すようにビニル配位子の架橋部位の移動が進行する機構で説明が可能である。 $\mu,\eta^2$ -ビニル配位子の動的挙動は、これまでに多くの例が知られている。たとえば、三核カルボニルクラスターではカルボニル炭素に基づくシグナルの融合から Scheme 4-18 に示すような動的挙動を説明している。<sup>21</sup>この系の活性化エネルギーは  $\Delta G^\ddagger = 11.3 \text{ kcal/mol}$  であり、無置換のビニル配位子の動的挙動の活性化エネルギーは  $\Delta G^\ddagger = 10.3 \text{ kcal/mol}$  であることから、**15** の動的挙動がカルボニルクラスターの場合と同様な機構で進行していると考えられる。



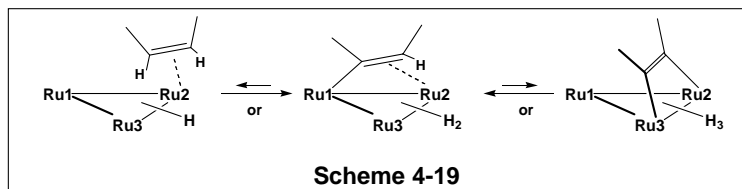
**Figure 4-5** 錯体 **15** の各温度での  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (a)  $\text{Cp}^*$  領域 (b) ヒドリド領域

錯体 **15** では室温で別の動的挙動も観察された。 $^1\text{H}$  NMR を用いて **15** の  $\beta$ -水素、およびヒドリドのシグナルの照射実験を行った。その結果、 $\beta$ -水素のシグナルを照射するとヒドリドのシグナルが、ヒドリドのシグナルを照射すると  $\beta$ -水素のシグナルが大きく減少した (Figure 4-6)。この結果は、先に述べた動的挙動に比べてより遅い速度で、 $\beta$ -水素とヒドリドとの間の交換が起

こっていることを示していると考えられる。観察された Spin Saturation Transfer の速度は明らかにしていないが、Scheme 4-19 のような平衡の可能性があると考えられる。



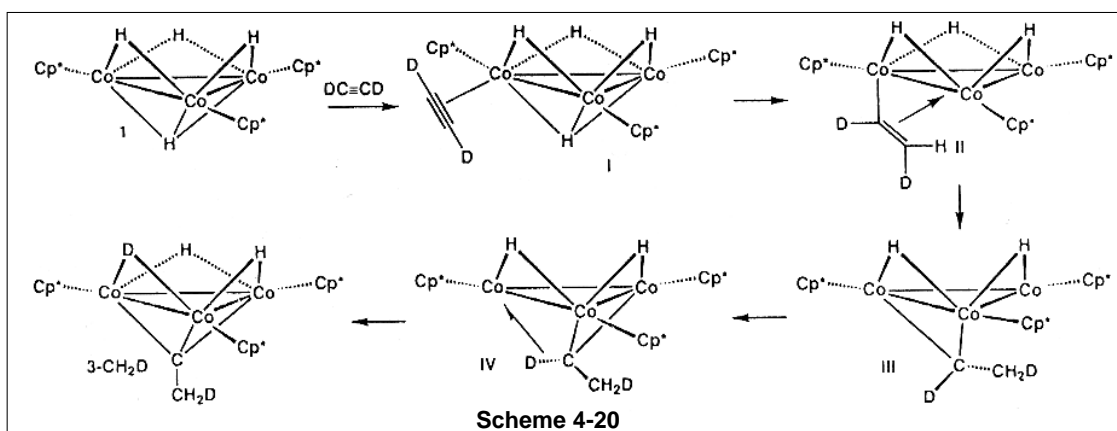
**Figure 4-6** 錯体 **15** の Homo-Decouple NMR 実験 (右側 : ビニル配位子 β-水素、左側 : ヒドリド)  
(a) ブランク (b) ヒドリド領域 (δ -19.4) 照射実験 (c) β-水素領域 (δ 4.1) 照射実験



以上、錯体 **4** と 2-ブチンとの反応において  $\mu, \eta^2$ -ビニル錯体 **15** が生成した結果は、**4** とアセチレンとの反応における中間錯体として  $\mu, \eta^2$ -ビニル錯体が生成している可能性を示していると考えられ、興味深い。次に **4** とアセチレンとの反応についてさらにその機構を明らかにするために重水素ラベル実験を検討した。

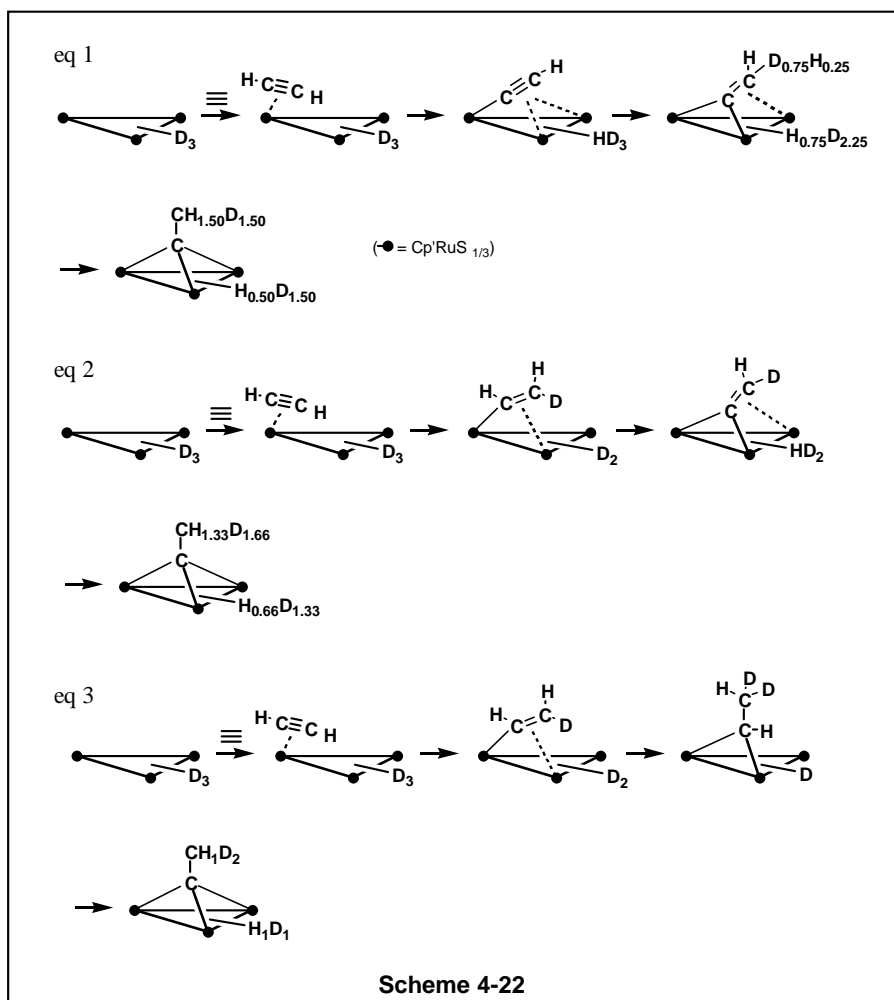
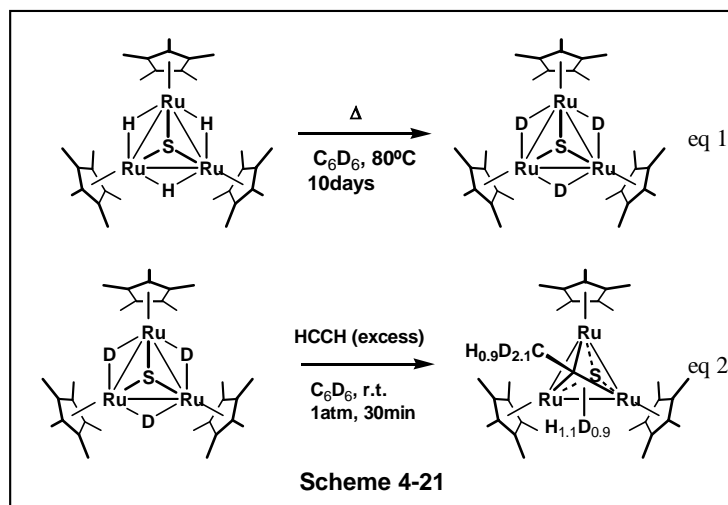
三重架橋エチリジン錯体は、コバルト三核ヒドリドクラスターとアセチレンを 80°C に加熱することで生成することが見出されている。Casey らは  $[(Cp^*Co)_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)]$  と重水素ラベルしたアセチレンとの反応を NMR により追跡し、生成物であるエチリジン錯体のメチル基とヒドリドの重水素化率から反応機構の推定を行っている。<sup>22</sup>それによると、アセチレンは金属に配位後、金属-ヒドリド結合に挿入し、 $\mu, \eta^2$ -ビニル錯体、 $\mu$ -エチリデン錯体を経て炭素-水素結合の

切断が進行し、 $\mu_3$ -エチリジン錯体を与えると述べられている (Scheme 4-20)。



本章におけるアセチレンとの反応の反応機構に関する知見を得るため、原料錯体である **4** の3つのヒドリドを重水素に置き換えた錯体 **4-d<sub>3</sub>** を用いてアセチレンとの反応を検討した。錯体 **4** の加熱によってヒドリドが C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> の重水素と交換する反応を見出した。錯体 **4** を C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 溶液中で 80°C 240 時間加熱することによってヒドリド配位子の 95% 以上が重水素置換された (Scheme 4-21, eq 1)。アルゴン雰囲気下で 5mmφ NMR チューブ中に **4-d<sub>3</sub>** の C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 溶液を入れ、1 気圧のアセチレンを系内を脱気した後に導入した。室温で 30 分後に NMR の測定を行ったところ、定量的にエチリジン錯体が生成していることを確認した。Scheme 4-21, eq 2 に示したように、エチリジン配位子のβ-位は 3 H のうち 2.1 H が重水素に置換されており、ヒドリド配位子は 2 H のうち 0.9 H が重水素に置換されていた。Scheme 4-22 に予想される反応機構のうち、従来知られている中間錯体を経る経路を示した。eq 1 はアセチレンの配位から C-H 結合の切断、アセチリド錯体が生成する機構である。eq 2 はヒドリドへの挿入から生成したビニル錯体の C-H 結合の酸化的付加を経て  $\mu_3$ -ビニリデン錯体を経由する機構である。eq 3 は Casey らが示した  $\mu$ -エチリデン錯体を経由する機構である。<sup>1</sup>H NMR の積分値の読み取り誤差を約 10% に見積もると、eq 3 に示した機構で反応が進行したと仮定した場合に算出されるエチリジンとヒドリドの重水素化率に良く一致した。従って、本反応は Casey らによって示されたヒドリドへの挿入過程を経る機構と同様のプロセスで進行するものと考えられる。<sup>22</sup>





以上の結果から、三重架橋スルフィド錯体 **4** とホスフィニデン錯体 **13** のアセチレンに対す

る反応についてまとめ、考察した。

(1) スルフィド錯体 **4** とホスフィニデン錯体 **13** のアセチレンに対する反応性の違い

錯体 **4**, **13** はどちらも室温下1気圧のアセチレンガスと反応し、対応するエチリジン錯体 **6**, **14** を定量的に与えた。室温における **4** と **13** の反応時間についてみると、**4** の反応の方が早かった。また **4**, **13** では室温で反応の進行が確認されているが、**1** とアセチレンの反応は  $-20^{\circ}\text{C}$  以下でも進行するため、**1** の反応と比べるとその反応性は  $1 > 4 > 13$  の順に低下する。著者はヘテロ原子の有無、ヘテロ原子上の置換基の有無が反応性に違いを与えたものと考えた。第3章では、配位不飽和錯体 **1**, **4**, **13** の分子面上に存在する反応空間の広さについて議論したが、単に静的な反応空間の広さで説明が可能であるとする **1** と **13** の反応速度は同程度であると考えられるが、実際には **13** の反応に比べて **1** の反応は非常に早い。従って反応初期の動的な過程を考慮すると、反応場の裏側のヘテロ原子の有無、ヘテロ原子上の置換基の有無が  $\text{Cp}^*$  配位子のフレキシビリティに影響を与える可能性が挙げられる。すなわち、Figure 4-7 に模式的に示したように、基質の取り込みの際に3つの  $\text{Cp}^*$  配位子は外側に向かって開き、ある程度反応場を広げることが可能であると考えられる。しかしながら反応場の裏側にヘテロ原子が存在する場合にはその自由度が少なくなる。ヘテロ原子上に置換基が存在する場合には置換基と  $\text{Cp}^*$  配位子のメチル基の立体障害によってさらにその自由度は少なくなるものと考えられる。

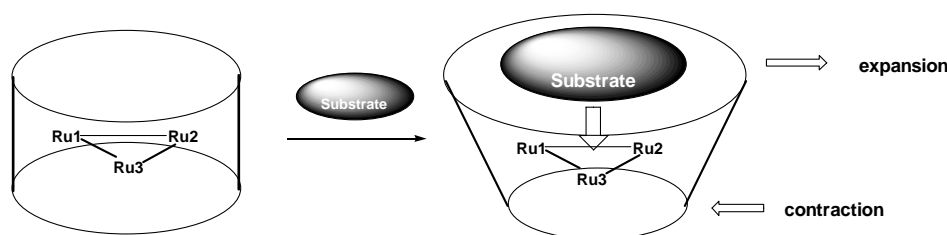


Figure 4-7

(2) 反応機構

配位不飽和スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とアセチレンとの反応は、ルテニウム-ヒドリド結合への挿入反応が進行した。初期のアセチレン配位後はヒドリドの移動により  $\mu, \eta^2$ -ビニル錯体が生成し、 $\mu, \eta^2$ -ビニル錯体からのヒドリド配位子の移動は  $\mu$ -エチリデン錯体を与えると考え

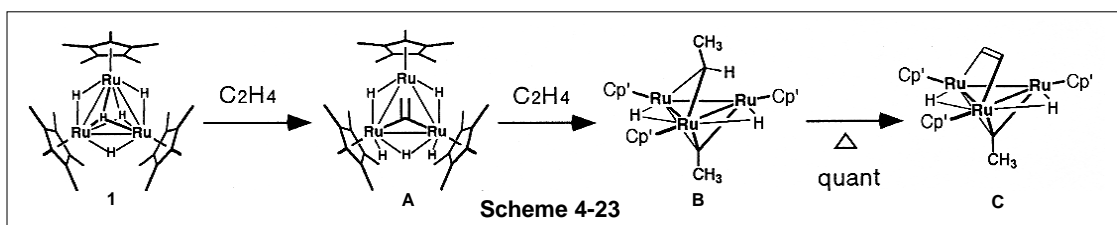
えられる。エチリデン錯体は配位不飽和であるために容易に $\alpha$ -位の C-H 結合切断が進行し、 $\mu_3$ -エチリジン錯体を与えたものと考えられる。錯体 **1** とアセチレンとの反応においても  $\mu, \eta^2$ -ジビニル錯体、 $\mu$ -エチリデン錯体が反応の初期に生成することが明らかにされており、どちらの反応についてもアセチレン活性化のヒドリド錯体における特徴が現れたものと考えられる。

次節では、**4, 13** とエチレンとの反応を検討した結果について述べた。エチレンとの反応では、ホスフィニデン配位子を持つ錯体の場合のみ、ヒドリドがリン上に移動する反応が見出された。

## 4-3 スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とオレフィンとの反応

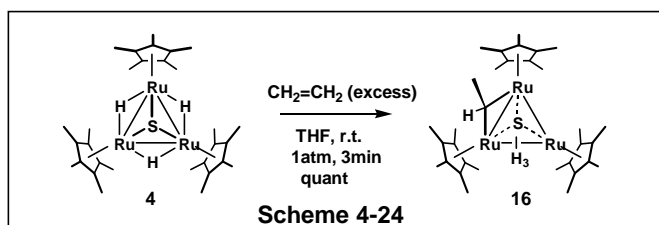
4-2では、**4, 13** とアセチレンとの反応の結果について示した。これらの反応から、**4, 13** ともにアセチレンに対して反応活性を持つこと、どちらも同様の生成物を与えることを明らかにした。そこで不飽和炭化水素化合物としてオレフィン類に対しても反応活性を持つ可能性があると考えられたことから、本節では**4, 13** といくつかのオレフィン類との反応を検討した。すなわち、エチレン、末端アルケン、*cis, trans*-1,2-2置換アルケン、環状アルケンの4種類である。その結果、スルフィド錯体**4**との反応においては、*cis, trans*-1,2-2置換アルケン、環状アルケンとの反応はほとんど進行しなかった。エチレン、末端アルケンとの反応は同様の生成物を与えることを明らかにした。**13**との反応は**4**との反応の比較のためにエチレンの反応のみを検討した。その結果、配位不飽和座形成のプロセスにおいてヒドリド配位子がリン上に移動する反応が見出された。この反応はスルフィド錯体では観察されておらず、ホスフィニデン配位子が水素プールとして作用することが可能であることを示している興味深い結果である。以下、これらの結果について詳述した。

錯体**1**とエチレンとの反応をScheme 4-23に示した。<sup>12d</sup>錯体**1**はエチレンと室温で反応し、エチレンのC-H結合が2箇所切断されたビニリデン錯体**A**を与える。その後更に1分子のエチレンと反応することで、 $\mu_3$ -エチリジン- $\mu$ -エチリデン錯体**B**を与える。 $\mu_3$ -エチリジン- $\mu$ -エチリデン錯体は室温 48 時間で水素が脱離することによって  $\mu_3$ -エチリジン- $\mu_3, \eta^2$ - $(//)$ -エチン錯体**C**を与える。



一方、錯体**4**とエチレンとの反応では、錯体**1**の反応で観察されたビニリデン錯体の生成は

観察されず、 $\mu$ -エチリデン- $\mu_3$ -スルフィド錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-S)\{\mu-C(H)CH_3\}]$  (**16**) を与えた。**4** の THF 溶液に室温で 1 気圧のエチレンガスを導入した。反応は室温 3 分以内で終了し、溶液の色は濃緑色から濃赤色に変化した。その後溶液を濃縮し、 $-30^\circ\text{C}$  で結晶化させたところ、49% の収率で **16** を得た (Scheme 4-24)。**16** は室温では比較的安定に存在するが、過剰のエチレン存在下で  $50^\circ\text{C}$  に加熱することによって 2 時間で溶液の色は濃赤色から赤橙色へと変化し、反応後の NMR により  $\mu_3$ -エチリジン- $\mu_3$ -スルフィド錯体 **6** が定量的に生成していることを明らかにした。本反応を 5mm $\phi$  NMR チューブ中で行い、反応の追跡を NMR を用いて行った。**4** の Toluene- $d_8$  溶液に  $-78^\circ\text{C}$  で過剰量のエチレンガスを充填し、 $-30^\circ\text{C}$  に昇温して NMR 測定を行ったが、ゆっくり **16** が生成するのが観察されるのみで中間錯体と考えられるシグナルを見出すことはできなかった。室温に昇温すると 2 時間以内に反応が終了し、ほぼ定量的に **16** が生成することを確認した。 $\mu_3$ -エチリジン錯体 **6** は過剰のエチレン存在下の加熱反応でも得られるが、単離した **16** を用いて  $C_6D_6$  中エチレン非存在下で  $50^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱した時点で、**6** が約 80% 生成していることを NMR により確認した。この実験では、痕跡量であるが  $\delta$  4.5 ppm に脱離した水素に由来すると考えられるシグナルが観察された。



錯体 **16** は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル、元素分析によりその構造を決定した。**16** の室温における  $^1\text{H}$  NMR では、各シグナルのブロードニングが観察されたことから、測定は  $-30^\circ\text{C}$  で行った。エチリデン配位子に由来するシグナルは、 $^1\text{H}$  NMR で  $\alpha$ -位の水素が  $\delta$  8.28 に積分比 1H のカルテットシグナル ( $J_{\text{HH}} = 7$  Hz) として観察され、 $\beta$ -位の水素が  $\delta$  2.99 に積分比 3H のダブルットシグナル ( $J_{\text{HH}} = 7$  Hz) として観察された。 $^{13}\text{C}$  NMR では、 $\alpha$ -位の炭素が  $\delta$  162.6 にダブルットシグナル ( $J_{\text{CH}} = 127$  Hz) として観察され、 $\beta$ -位の炭素が  $\delta$  38.83 にカルテットシグナル ( $J_{\text{CH}} =$

122 Hz) として観察された。Table 4-4 にいくつかの  $\mu$ -エチリデン錯体の  $\alpha$ -位の NMR 化学シフトを記載した。例えば、Knox らにより報告されているルテニウム 2 核エチリデン錯体  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCH}_3)$  では、 $\alpha$ -位の水素は  $\delta(\text{H}_\alpha)$  10.94, 10.14 に、炭素が  $\delta(\text{C}_\alpha)$  142.9 に観察されている。<sup>23</sup>また、類似の鉄錯体では、 $\alpha$ -位の水素は  $\delta(\text{H}_\alpha)$  11.60, 10.62 に、炭素は  $\delta(\text{C}_\alpha)$  172.9, 173.5 に観察されている。大木、鈴木によって合成されたルテニウム 2 核ホスフィド錯体  $[\text{CpRu}_2]_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-CHCH}_3)$  では、 $\alpha$ -位の水素は  $\delta(\text{H}_\alpha)$  10.08 に、炭素は  $\delta(\text{C}_\alpha)$  168.5 に観察されている。<sup>13c</sup>以上から通常  $\mu$ -エチリデン配位子の  $\alpha$ -位の水素は  $\delta(\text{H}_\alpha)$  7~12 ppm に、炭素は  $\delta(\text{C}_\alpha)$  130~180 ppm 付近に観察され、**16** の化学シフトは良く一致した。

Table 4-4  $\mu$ -エチリデン錯体の  $\alpha$ -位の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  化学シフト

complexes	$\delta(\text{H}_\alpha)$	$\delta(\text{C}_\alpha)$	ref
$[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCH}_3)$	10.94, 10.14	142.9	23a
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CHCH}_3)$	11.60, 10.62	172.9, 173.5	23b
$[\{\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-CO}_2\text{CF}_3)(\mu\text{-CHCH}_3)]^+$ $[\text{H}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2]^-$	7.08	145.5	23c
$[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CMe}_2)(\mu\text{-CHCH}_3)$	9.40, 8.12	135.3	23d
$[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CHCH}_3)$	9.89	138.5	23e
$[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2\{\mu\text{-C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\}(\mu\text{-CHCH}_3)$	10.90	157.4, 148.3	23f
$[\text{CpRu}_2]_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-CHCH}_3)$	10.08	168.5	13c

錯体 **16** の  $\text{Cp}^*$  配位子、ヒドリド配位子に基づくシグナルから、分子内に  $\text{C}_s$  対称面を有することを明らかにした。 $\text{Cp}^*$  配位子に由来するシグナルは、 $^1\text{H}$  NMR ではメチル基に由来するシグナルが  $\delta$  1.89, 1.91 に 30 : 15 の積分比で観察され、 $^{13}\text{C}$  NMR ではメチル基のシグナルは  $\delta$  11.53, 12.11 に環炭素のシグナルは  $\delta$  89.09, 92.55 に観察された。ヒドリド配位子に由来するシグナルは  $\delta$  -21.05, -9.49 に 2 : 1 の積分比で観察された。

**16** の元素分析の結果からは、組成式 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{S}_1\text{Ru}_3$ ) から算出された炭素と水素の割合 (C:49.78, H: 6.79) に対して測定値 (C:49.04, H: 6.85) が良く一致した。

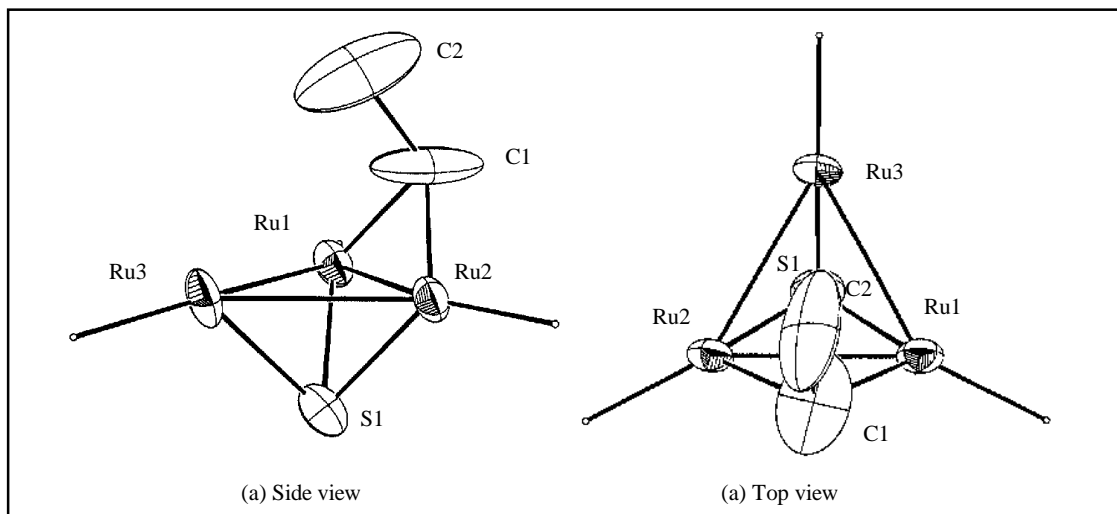


Figure 4-8 錯体 16 の三核コア部分の構造

16 は THF 溶液から単結晶を晶出させることが可能であるが、X 線構造解析では、測定過程で結晶が失透したため、予備的なデータしか得られなかった。しかしながら解析の結果三核コア部分の骨格を明らかにすることができた。Figure 4-2 に示したコア部分の構造からは、NMR の帰属を支持する結果を得た。16 は三核構造を保持しており、分子内に  $C_s$  対称面を有していた。またエチリデン配位子が2つのルテニウム間に架橋していた。エチリデン配位子のメチル基の配向は三核コアの内側に向いており、メチン水素は三核コアの外側を向いていることが分かった。すなわち 16 は Figure 4-9 に示した2つの考えうる異性体のうち、(a) のメチル基が内側、メチン水素が外側に配向した錯体のみが生成していることが分かった。(b) に示したメチル基の三核コアの外側への配向は2つの  $Cp^*$  メチル基との間の立体障害が発生する可能性があり、16 が熱力学的に安定な (a) の構造のみを持つことが説明できる。

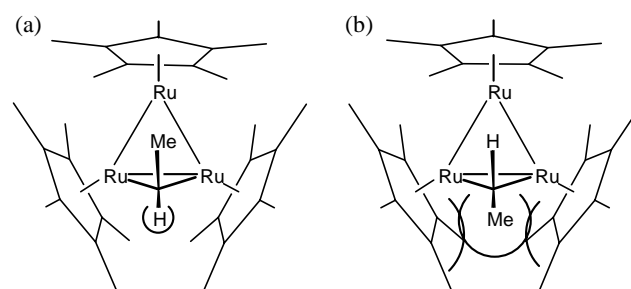
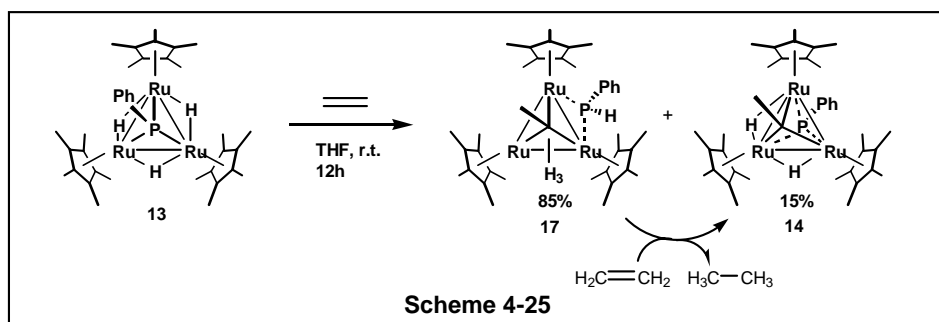


Figure 4-9

スルフィド錯体 **4** とエチレンの反応が進行したことから、比較のためにホスフィニデン錯体 **13** とエチレンとの反応についても検討した。**13** の THF 溶液に室温で 1 気圧のエチレンガスを導入した。本反応はスルフィド錯体 **4** とエチレンとの反応の場合よりも遅く 12 時間後の生成物の NMR からは、85% の  $\mu_3$ -エチリジン- $\mu$ -ヒドロ (フェニル) ホスフィド錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_2\{\mu-P(H)Ph\}(\mu_3-CCH_3)]$  (**17**) と 15% の  $\mu_3$ -エチリジン- $\mu_3$ -フェニルホスフィド錯体 **14** が生成していることを明らかにした (Scheme 4-25)。**17** はアルミナカラム中で分解し生成物が単離できないため、結晶化の検討を行った。反応後溶媒を留去し、ペンタンで抽出してセライトろ過を行った後、ペンタン溶液中で結晶化を検討した。しかしながら錯体 **17** の高い溶解性のために結晶化せず、単離には至らなかった。本反応を NMR チューブ中で行い、 $^1H$  NMR を用いて反応を追跡した。その結果、**17**, **14** の生成と共にエタン ( $\delta$  0.80 ppm) の生成を確認した。エタンの定量はできていないが、エチレンが水素化されエタンとなって脱離するプロセスは **17** から **14** への過程で進行していると考えられる。



錯体 **17** の構造は **17** と **14** の混合物の  $^1H$ ,  $^{31}P$  NMR スペクトルにより同定した。 $^1H$  NMR ( $-60^\circ C$ ) では  $\delta$  5.74 に 314 Hz のリンとのカップリングを持つシグナルが観察された。このカップリングの値は 3-4-2 でも示したように、一般的なヒドロホスフィド配位子のリン-水素結合定数の値に一致した (Table 4-5)。 $^{31}P$  NMR では、ホスフィニデン配位子を持つ錯体 **14** が  $\delta$  350.1 にピークを与えたのに対して **17** では  $\delta$  154.2 に 1 種類のピークが観察されており、高磁場  $\delta$  100 ~ 200 ppm へのシフトがホスフィド配位子の形成を示している。エチリジン配位子は  $^1H$  NMR で  $\delta$  4.09 に 3H の積分比を持つシングレットシグナルとして観察された。

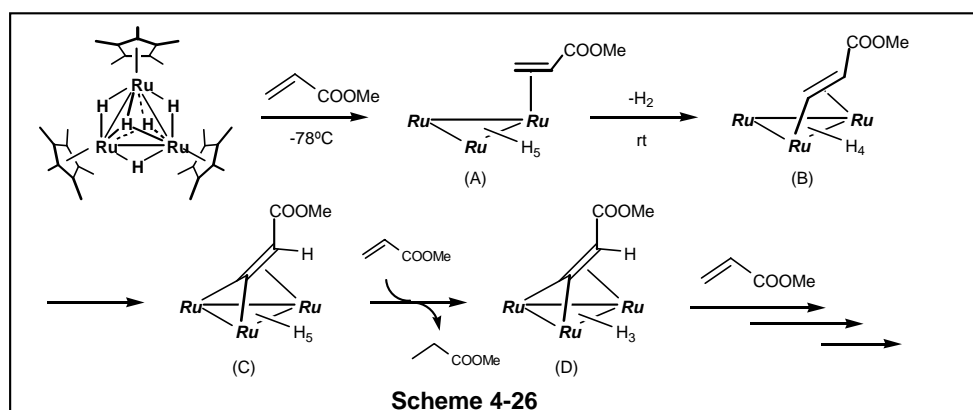


**Table 4-5** P-H 結合を有する錯体の P-H 結合定数

complexes	$J_{\text{PH}}$ (Hz)	ref
$[\text{W}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-PPh}_2)(\text{PPh}_2\text{H})]^-$	358	24a
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PMe}_2)(\text{PMe}_2\text{H})]^-$	315	24b
$[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPhH})]^-$	356	24c
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})(\mu\text{-PPhH})]^-$	317	24d
<b>9</b>	351	this work
<b>17</b>	314	this work

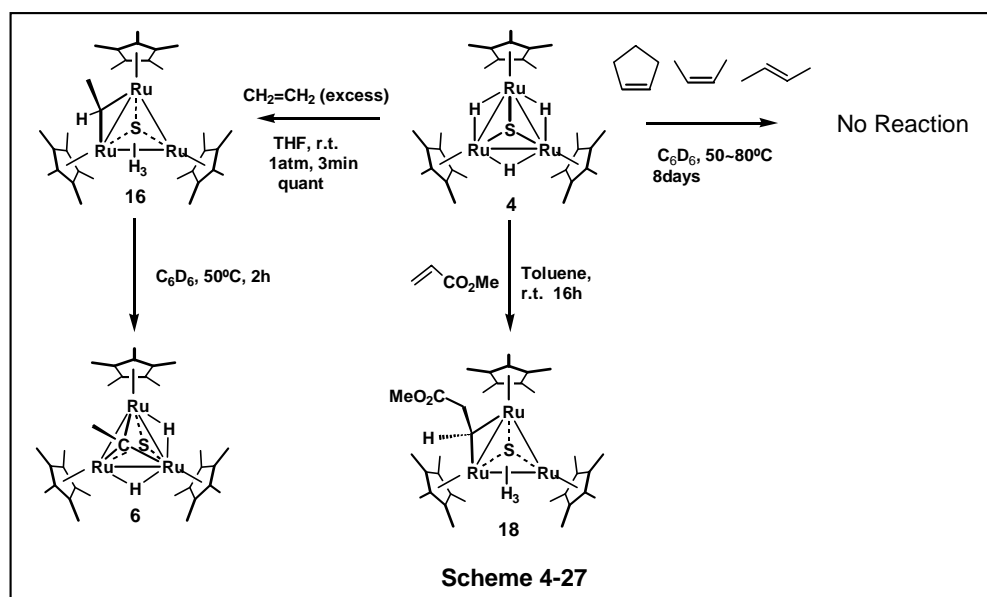
錯体 **17** の Cp\* 配位子に由来するシグナルは  $-60^\circ\text{C}$  で、 $\delta$  1.77, 1.80 に 15 : 30 の積分比で観察されたことから **17** は分子内に  $C_s$  対称面を持っていた。ヒドリド配位子に由来するシグナルについても 2 種類のピーク ( $\delta$  -21.30 (2H), -12.91 (1H)) として観察された。

Takemori, Suzuki らは、錯体 **1** とアクリル酸メチルとの反応を検討することによって、錯体 **1** とエチレンとの反応の中間体である  $\mu_3, \eta^2$ -ビニリデン錯体 (C) の生成に至る前の  $\eta^2$ -オレフィン錯体 (A)、 $\mu, \eta^2$ -ビニル錯体 (B) を捕捉することに成功している (Scheme 4-26)。<sup>12d</sup>そこで、同様の反応中間体の捕捉、および反応の一般性を確かめることを目的にオレフィンの種類を変え、スルフィド錯体 **4** との反応を検討した。



Scheme 4-27 に反応検討の概要を示した。 **4** はアクリル酸メチルとも反応し、エチレンの反応と同様に  $\mu$ -カルボメトキシエチリデン錯体 **18** を与えた。しかしながら反応を細かく追跡しても反応中間体に相当する化合物を捕捉することはできなかった。また、1,2-2置換アルケンである、シクロペンテン、*cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテンとの反応は、 $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  程度の加熱では原

料を回収するのみであった。



錯体 **18** は予備的な結果であるが過剰量のアクリル酸メチルの存在下では更に反応が進行してプロピオン酸メチルの生成を伴いながら  $\mu_3$ -カルボメトキシエチリジジン錯体を与えた。現在のところ、 $\mu_3$ -カルボメトキシエチリジジン錯体、錯体 **18** の単離には至っていない。

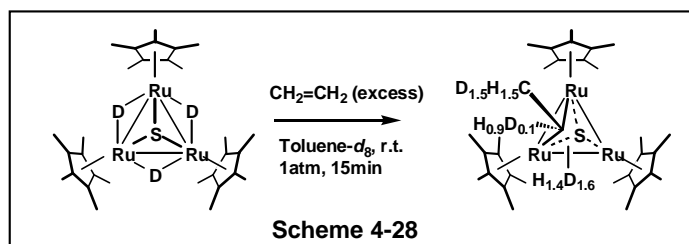
錯体 **18** は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR スペクトルによって同定した。**18** の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルデータは **16** と同様の値を示す結果を得た。Table 4-6 に **18** の各種スペクトルの結果を示した。

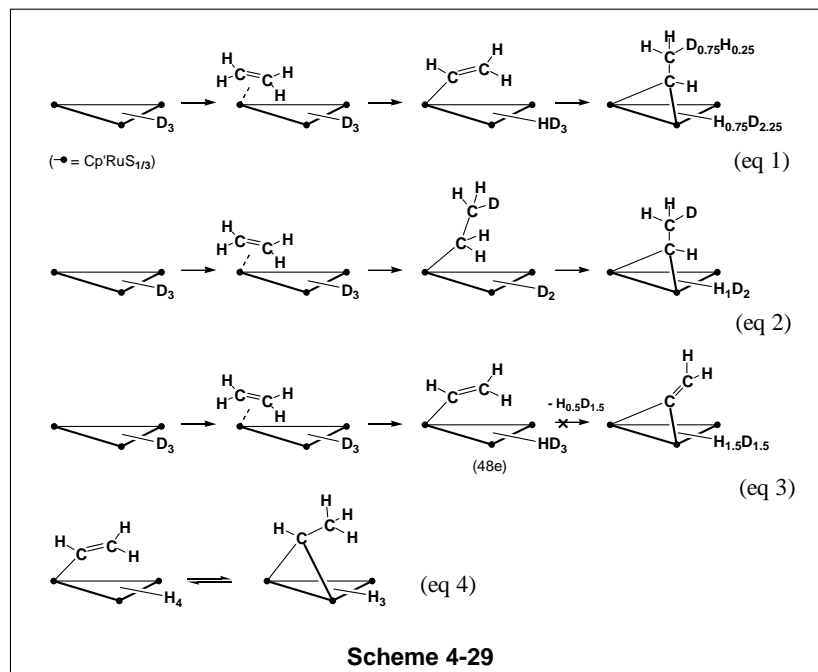
**18** のエチリデン配位子に由来するシグナルは、 $^1\text{H}$  NMR で  $\alpha$ -位の水素に基づくシグナルは  $\delta$  8.33 に積分比 1H のトリプレットピーク ( $J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz) として観察され、 $\beta$ -位の水素に基づくシグナルは  $\delta$  4.14 に積分比 2H のダブルットピーク ( $J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz) として観察された。 $^{13}\text{C}$  NMR では、 $\alpha$ -位の炭素に基づくシグナルが  $\delta$  150.1 にダブルットシグナル ( $J_{\text{CH}} = 134$  Hz) として観察され、 $\beta$ -位の炭素に基づくシグナルが  $\delta$  61.19 にトリプレットピーク ( $J_{\text{CH}} = 126$  Hz) として観察された。カルボメトキシ基のメチル基のシグナルは  $^1\text{H}$  NMR で  $\delta$  3.52 に観察され、 $^{13}\text{C}$  NMR で  $\delta$  51.38 に観察された。カルボニルに由来する炭素は  $\delta$  178.5 と一般的なエステルカルボニル基に見られる化学シフトを示した。また IR スペクトルにおいてもカルボニルの伸縮振動に由来するピークが  $1725\text{ cm}^{-1}$  に観察された。従ってルテニウムとの間の相互作用はないと考えられる。

**Table 4-7** 錯体 **18** の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルデータ (Tol- $d_8$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ )

$^1\text{H}$ NMR	$^{13}\text{C}$ NMR
-21.20 (d, $J = 10$ Hz, 2H, RuH)	Cp-Me 12.83, 13.52
-9.86 (t, $J = 10$ Hz, 1H, RuH)	$\text{CO}_2\text{Me}$ : 51.38
1.78 (s, 30H, $\text{C}_5\text{Me}_5$ )	$\text{Ru}_3\text{CCH-}$ : 61.19
1.91 (s, 15H, $\text{C}_5\text{Me}_5$ )	Cp-ring: 90.84, 92.48
3.52 (s, 3H, $\text{CO}_2\text{Me}$ )	$\text{CO}_2\text{Me}$ : 150.1
4.14 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H, $\text{Ru}_3\text{CHCH}_2^-$ )	$\text{Ru}_3\text{CH-}$ : 178.5
8.33 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, $\text{Ru}_3\text{CHCH}_2^-$ )	

次に、更に反応機構に関する知見を得るため、ヒドリド配位子を重水素ラベルした錯体 **4-d<sub>3</sub>** を用いたエチレンとの反応を検討した。錯体 **4-d<sub>3</sub>** のトルエン- $d_8$  溶液に室温で過剰量のエチレンを加え、5分後色の変化を見て温度を下げ、 $^1\text{H}$  NMR の測定を行った。その結果、エチリデン配位子の根元の炭素上には水素がほとんど残っていた。一方、メチル基に相当するシグナルは **Cp\*** のシグナルの積分値に対して 1.5H、ヒドリドに相当するシグナルは 1.4H 分の積分比を持つピークとして観察された (Scheme 4-28)。この結果は、Scheme 4-29, eq 1, 2 のどちらにも当てはまらないが、eq 4 の平衡によってメチル基の水素とヒドリドが交換する平衡過程が存在すると仮定すれば、eq 1, 2 のどちらかに当てはまると考えられる。また、eq 3 に示すように、ビニリデン中間体の生成は、水素2原子の脱離が必要となるため進行しないと考えられる。



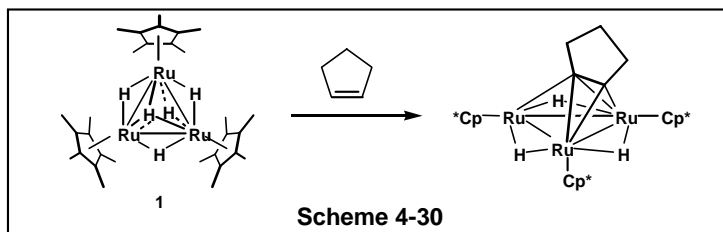


以上の得られた結果から **4, 13** とオレフィン類との反応についてまとめた。

(1) 錯体 **1** との反応性の違い

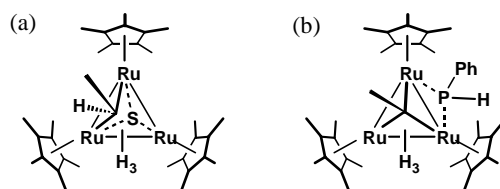
スルフィド錯体 **4** はエチレンと反応し、 $\mu$ -エチリデン錯体 **16** を与えた。錯体 **1** とエチレンとの反応では、1 分子目の反応では架橋ビニリデン錯体を与えることから、その反応性は全く異なる。この理由については明らかにされていないが、錯体 **1** は 44 電子錯体であるために 2 回の C-H 結合の酸化的付加が進行してビニリデン錯体を与えるが、**4** では 46 電子錯体であるために C-H 結合の酸化的付加は 1 回しか起こらないためと考えることもできる。

その他のオレフィン類に対する反応性について見てみると、置換アルケンの反応性が全く異なることが分かる。すなわち、**1** とシクロペンテンとの反応では、2つの C-H 結合が切断された生成物が定量的に得られるが、**4** との反応は全く進行しない (Scheme 4-30)。NMR による追跡実験では、オレフィン部位の水素の重水素置換が進行していることが観察されたため、錯体 **4** との相互作用は存在するが、安定な錯形成には至らなかったものと考えられる。これは 4-2 でも詳しく述べたようにスルフィド配位子の導入により三核錯体反応場の動的な立体的環境は **1** に比べて狭まっていると考えられ、これを示した結果であるといえる。

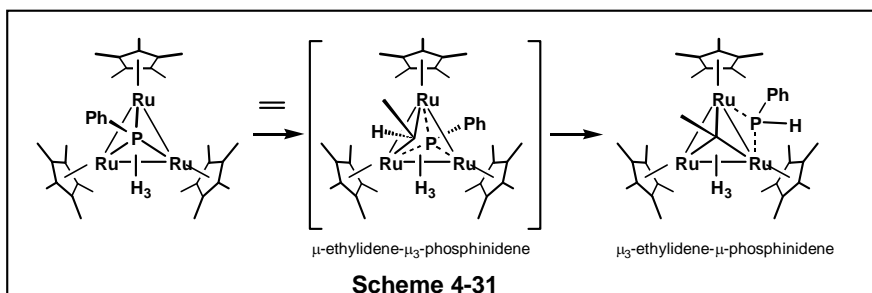


(2) **4** と **13** の反応性の違い

スルフィド錯体 **4** とホスフィニデン錯体 **13** のエチレンに対する反応性を比較すると、その初期生成物 **15**, **16** の構造が異なることが分かる (Figure 4-10)。すなわち、**4** の反応の場合にはエチリデン配位子の形成で反応が一旦停止するが、**13** の場合にはエチリデン配位子の形成では反応は停止せず、P-H の還元脱離によって配位不飽和座を形成し、C-H 結合切断によってエチリジン配位子を与えることが分かった (Scheme 4-31)。この結果は、ホスフィニデン錯体における配位不飽和座の形成はヒドリドの脱離以外にヒドリドがリン原子上に移動するプロセスも起こりうることを示しており、いわばホスフィニデン配位子が都合の良いときに配位不飽和座を空けるためのヒドリドプールとなっている興味深い結果であるといえることができる。



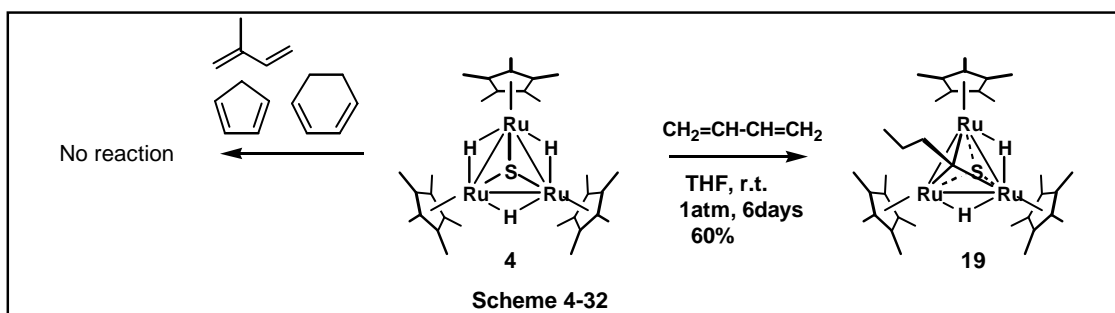
**Figure 4-10** (a) **16**, (b) **18**



以上、三重架橋配位子を持つ配位不飽和錯体 **4**, **13** はオレフィン類に対しても反応を示すことを明らかにした。次の節では、ジエン類に対する反応を検討した。

## 4-4 スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とジエン類との反応

4-3では、スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とオレフィン類との反応検討を行い、末端オレフィンに対して反応を示すことを明らかにした。そこで4-4では、ジエン類との反応についても検討した。その結果、ブタジエンとの反応においては段階的なヒドリドへの挿入と C-H 結合切断を経て $\mu_3$ -ブチリジン錯体を与えることを明らかにした。しかしながらその他のジエン類、イソプレン、シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、等は生成物を与えず、重水素化ベンゼン溶液中ではオレフィン部位の水素の重水素置換のみが進行する結果を得た (Scheme 4-32)。



錯体 **4** の THF 溶液に室温 1 気圧で過剰量のブタジエンガスを導入した。反応は室温でゆっくりと進行し、 $\mu_3$ -ブチリジン- $\mu_3$ -スルフィド錯体 **19** を与えることを明らかにした。錯体 **19** は他のアルキリジン錯体と同様に空気に対して不安定であり、アルゴン置換した短いアルミナカラムを通すことにより精製が可能であり、60% の収率で単離した。

ブチリジン錯体 **19** はこれまでに明らかにした **2**, **6** と同様に $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -アルキリジン骨格を有しており、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, H-H COSY, C-H COSY スペクトル、元素分析により同定した結果、同様のシグナルを与えることが分かった。Figure 4-11 の **19** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルに示したようにブチリジン配位子の $\beta$ -位の水素に由来するシグナルが  $\delta$  3.17 に観察され、 $\delta$ -位の水素に由来するシグナルが  $\delta$  1.26 に観察された。 $\gamma$ -位の水素は H-H COSY スペクトルによりその位置を特定した ( $\delta$  1.7)。 $^{13}\text{C}$  NMR では、ブチリジン配位子の  $\alpha$ -位の炭素に基づくシグナルが特徴的な位置  $\delta_{\text{C}}$  315.2 に観察され、さらに Hetero NOE  $^{13}\text{C}$  NMR, C-H COSY スペクトルを用いて

$\beta$ -位、 $\gamma$ -位、 $\delta$ -位に由来するシグナルをそれぞれ  $\delta$  59.42, 26.23, 14.84 のピークに帰属した。ヒドリド配位子に基づくシグナルは  $\delta$  -20.06 に 2H の積分比を持つピークとして観察された。Cp\*配位子に基づくシグナルは  $\delta$  1.91 に一種類のピークとして観察された。ヒドリド配位子が2つ存在するのに対して、室温で3つの Cp\* 配位子が等価に観察される現象は他のアルキリジン配位子においても観察されており、ヒドリド配位子が配位座を移動する動的挙動が観察されているためと考えられる。

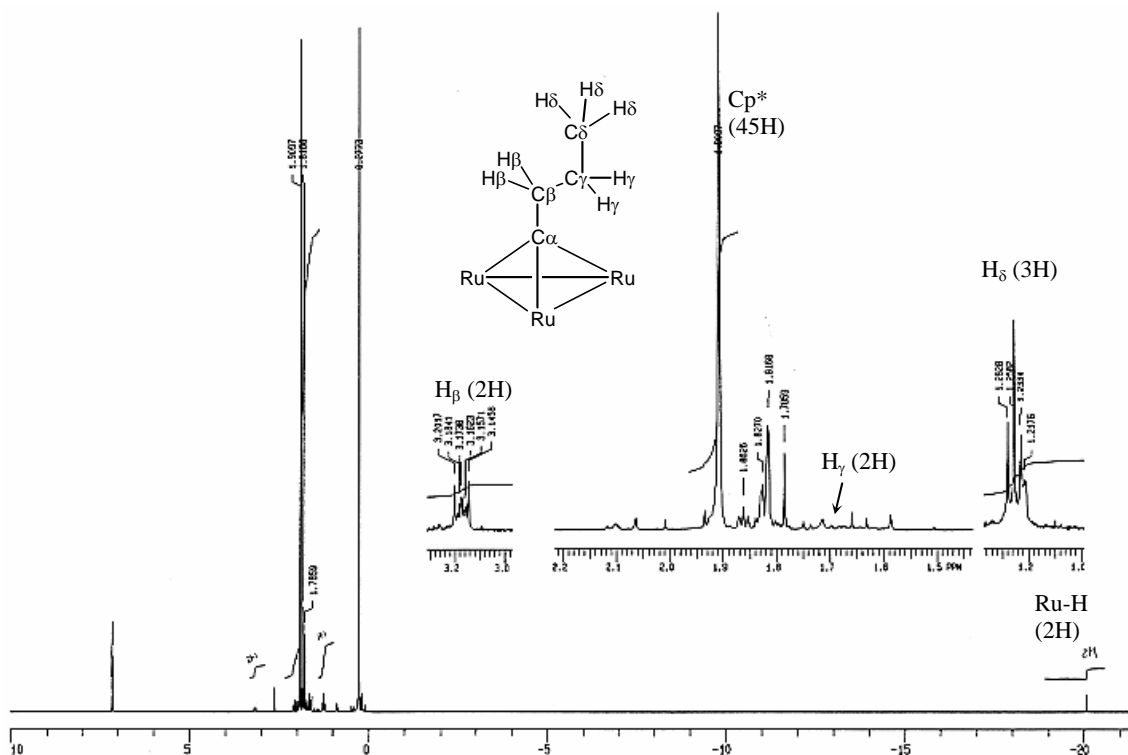


Figure 4-11 錯体 **19** の室温での  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

錯体 **19** の元素分析の結果からは、組成式 ( $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{S}_1\text{Ru}_3$ ) から算出された炭素、水素の割合 (C:51.04, H: 7.05) が、実測値 (C:50.66, H: 6.70) によく一致したことから、分子内にイオウ原子を含む構造であることを確認した。

錯体 **19** の構造から、錯体 **4** とブタジエンの反応は、金属-ヒドリドへのオレフィンの挿入、C-H 結合の酸化的付加を含む多段階のプロセスを経ていることが推測された。そこで室温での  $^1\text{H}$  NMR を用いて反応を追跡した。5mm $\phi$  NMR チューブに錯体 **4** の  $\text{C}_6\text{D}_6$  溶液を入れ室温 1 気圧で過剰量のブタジエンガスを導入した。その結果、2種類の反応中間体が存在していることを

明らかにすることができた。Scheme 4-33 に示したように、錯体 **4** とブタジエンの反応は2種類 $\mu, \eta^2$ -ビニル錯体 **20**, **15** を経て進行し、ブチリジン錯体 **19** を与えた。錯体 **20** はカラムクロマトグラフィーによる単離が困難であり、反応混合物の NMR シグナルから同定した。しかしながら全てのシグナルを帰属できていないため推定構造として示した。

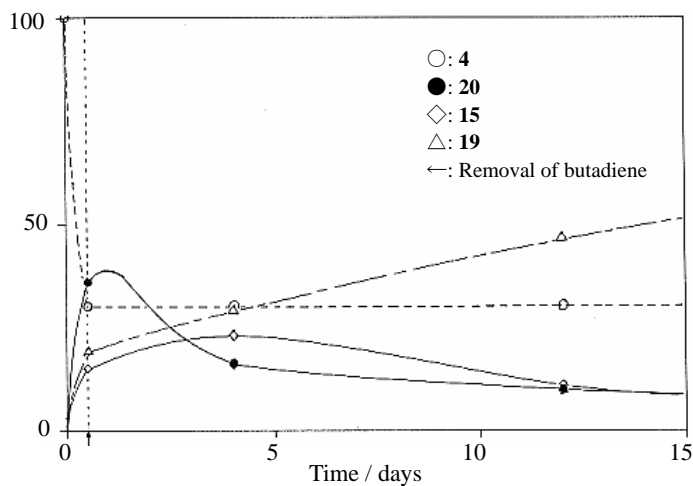
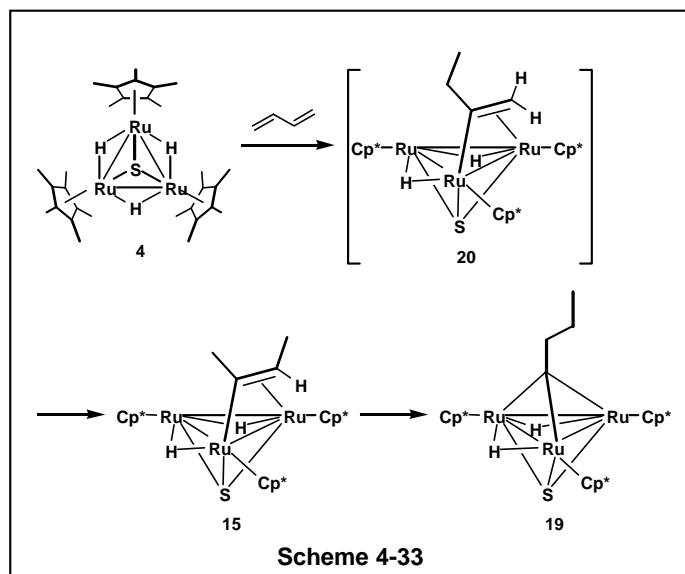


Figure 4-12 Time vs. Conversion curve



Figure 4-12 に時間-転化率曲線を示した。反応途中での遊離のブタジエンの関与がないことを確認するため、反応開始後 1 2 時間で脱気を行った。その結果、**20** に由来するシグナルはブタジエンの除去の後に減少し、**15** に由来するシグナルも一旦増加したがしばらくして減少した。一方ブチリジン錯体 **19** に由来するシグナルは時間の経過とともに増加を続けた。以上から Scheme 4-33 に示したように錯体 **4** から **20**, **15** を順に経て **19** が生成していることを明らかにした。

中間錯体 **20** の構造は、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, Homo Decouple  $^1\text{H}$  NMR, H-H COSY, C-H COSY を用いて推定した。Figure 4-13 に示したように、ビニル配位子の  $\alpha$ -位のエチル基に由来するシグナルは、 $^1\text{H}$  NMR で  $\delta(\text{H}_4)$  1.45;  $\delta(\text{H}_3)$  2.78, 1.8 に観察された。 $\delta$  1.8 のシグナルは H-H COSY スペクトルよりその位置を特定した。ビニル配位子の  $\beta$ -位の 2つの水素に由来すると考えられるシグナルは非等価なピークとして  $\delta$  2.89, 3.16 に観察された。 $^{13}\text{C}$  NMR では  $\delta$  196.5 (C2), 45.6 (C3), 19.8 (C4) に観察された。C1 炭素に由来するシグナルは各種測定によっても見出すことはできていない。

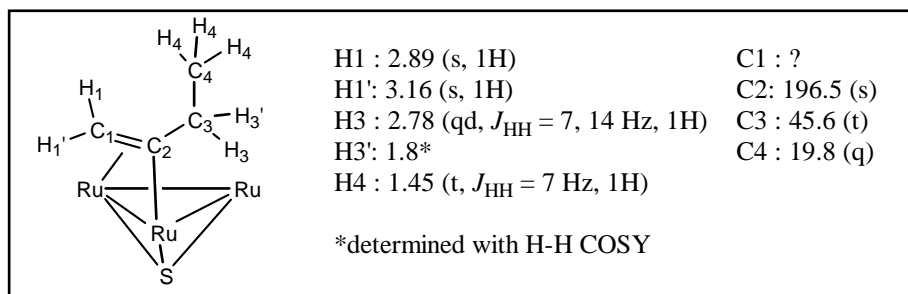


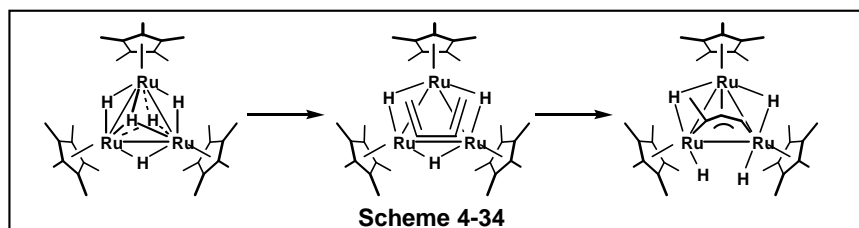
Figure 4-13 錯体 **20** の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR データ

$^1\text{H}$  NMR によって観察されたヒドリド配位子に由来するシグナル ( $\delta$  -20.96, -18.09) の積分値の合計が 2H であること、3つの  $\text{Cp}^*$  配位子に基づくシグナル ( $\delta$  1.60, 1.88, 2.07) が非等価に観察されていること、エチル基が存在していることを考慮すると、錯体 **20** が Figure 4-13 に示した構造であることは十分に推測可能である。

錯体 **20** の構造は推定構造であるため、反応経路に関しては慎重に議論を行う必要があるが、分子内にエチル基が存在していることは、ブタジエンの片側のオレフィン部位が水素化されていることを意味する。すなわち、**4** とエチレン、アセチレンの反応で見られるように、オレフィン

部位の金属-ヒドリドへの挿入が進行し、配位不飽和座を発生させているものと考えられる。錯体 **15** が中間体として捕捉されたことは、錯体 **4** とブタジエンとの反応がさらに多段階を経る複雑な経路で進行していることを示唆している。その中で錯体 **19** が最終生成物として得られたことは、三重架橋アルキリジン配位子を持つ三核クラスターが本反応系で最も熱力学的に安定であることを示していると考えられる。

錯体 **4** と多置換ジエン類、環状ジエン類との反応は全く進行しなかった。錯体 **4** の重水素化ベンゼン溶液に5当量の1,3-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエンを加え、5mmφ NMR チューブ中で加熱した。50°C で数日間加熱したところ、錯体 **4** の Cp\* 配位子に基づくシグナルは全く変化していなかったが、1,3-シクロヘキサジエンではジエン部位の水素に基づくシグナルが、シクロペンタジエンではすべての水素のシグナルが減少しており、重水素置換反応が進行したと考えられる結果を得た。この重水素置換反応は、重水素化ベンゼンと錯体 **4** のヒドリドとの間の重水素交換が進行し、その後シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエンの C-H 結合の酸化的付加、還元的脱離により進行したと考えられる。従って4-3でも述べたように、多置換ジエン類、環状ジエン類と錯体 **4** の反応では、相互作用は認められるものの立体的な要因によって安定な錯形成には至らなかったものと考えられる。錯体 **1** とブタジエン、イソプレンとの反応では水素の脱離を伴ってジエン部位が  $\eta^2:\eta^2$ -配位した三核錯体が生成し、その後末端の C-H 結合の切断を経て Scheme 4-34 に示す  $\mu_3,\eta^3$ -アリル錯体を与えることが報告されている。<sup>12f</sup> 錯体 **4** の反応の特徴は錯体 **1** の反応に対して基質に対する形状選択性が異なること、反応中間体として錯体 **1** との反応では見られない  $\sigma$ -ビニル錯体が生成すること、 $\mu_3$ -アルキリジン錯体が生成することである。



#### 4-5 スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体とアルカンとの反応

4-2から4-4まではスルフィド錯体 **4**、ホスフィニデン錯体 **13** と不飽和炭化水素との反応について述べた。これらの結果から、三重架橋配位子の導入が反応場の基質に対する立体選択性、形状選択性に大きな影響を与えることを明らかにした。すなわち環員数が5以上の環状アルケン、環状ジエンとは、C-H結合とルテニウムの相互作用を示す重水素交換反応は進行するものの酸化的付加生成物は得られないことを見出した。スルフィド錯体とホスフィニデン錯体の反応性について比較すると、スルフィド錯体の方がアルキン、アルケンに対する反応速度で勝ること、ホスフィニデン錯体ではホスフィニデン配位子が分子内の水素受容体となって配位不飽和座を発生させる役割を持つが、スルフィド錯体では同様の反応が進行しないことを見出した。以上の知見をもとに、本節では **4**, **13** と飽和炭化水素との反応を検討し、錯体 **1** のアルカンに対する反応性と比較した。

緒言でも述べたように飽和炭化水素は分子内に金属との相互作用を容易にする配位部位がないこと、 $sp^3$ 炭素-水素結合は $sp^2$ ,  $sp$ 炭素-水素結合に比べて立体的に込み合っているため金属との相互作用を困難にしていること、C-H結合の極性が低いこと、C-H結合の結合エネルギーが高いこと、等の理由から反応性の乏しい分子であり、特にC-H結合の活性化は有機金属化学においても1980年代初頭から重要な研究課題の一つとされ、Bergman, Graham, Crabtree, Marks, Bercawらをはじめとする多くの研究者によって精力的に研究が行われている。<sup>5-8</sup>しかしながら飽和炭化水素の位置選択的C-H結合活性化、官能基導入についてはほとんど達成されていない。

9-11

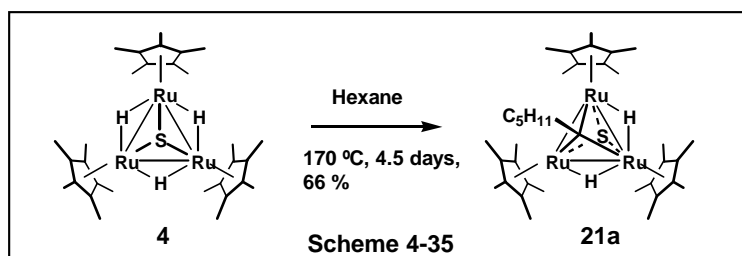
有機金属錯体を用いた飽和炭化水素のC-H結合活性化は単核錯体において数多く行われてきている。複数の金属中心を有するクラスターを用いた飽和炭化水素のC-H結合活性化は、Takemori, Inagaki, Suzukiらによる錯体 **1** と直鎖アルカンの反応が1例あるのみである。<sup>12a,b,c</sup>この反応では一つのRu-Ru結合の切断とともに直鎖アルカンの6箇所C-H結合の切断に成功しており *closo*-ルテナシクロペンタジエン構造を持つ三核錯体を得ている。この反応の特徴は、(1) 錯体 **1** が飽和炭化水素のC-H結合を切断する反応活性を持つこと、(2) これまでの単

核錯体の反応では1箇所の C-H 結合の切断反応しか進行しないのに対して、多中心による協奏的な活性化により複数の C-H 結合を活性化させることが可能であること、であると考えられる。また反応初期の中間体捕捉実験の結果、末端の C-H 結合の切断から進行していることを示唆する結果を得ている。本章では、錯体 **1** の反応場の片側に三重架橋配位子を導入することで、金属-金属結合の解裂を防ぎ、アルカン分子に対する立体選択性、形状選択性を変化させることによりその反応性を変化させることを目的として研究を行った結果を述べる。これらのヘテロ原子を有する誘導体における三重架橋配位子の存在はこれまでの研究から明らかであるように、反応場の基質の立体選択性、及び形状選択性に影響を与えること、金属-金属結合を補強すること、金属中心に電子を供与すること、の3つが大きな役割として考えられる。この知見は飽和炭化水素の位置選択的な C-H 結合活性化、さらに官能基導入の可能性を示唆していると考えられる。

本節では以上の理由から飽和炭化水素の位置選択的な C-H 結合活性化、官能基導入を目的としてスルフィド錯体 **4**、ホスフィニデン錯体 **13** を用いた飽和炭化水素の活性化について検討した。その結果、ホスフィニデン錯体 **13** の反応では多数の生成物が生成したために反応の詳細を明らかにすることはできなかったが、スルフィド錯体 **4** の反応において位置選択的に直鎖アルカンの末端メチル基の C-H 結合のみを切断する反応を見出すことに成功した。また得られた生成物を用いた官能基導入の検討は残念ながら達成されていないものの、その可能性を示唆する結果を得た。以下、詳細に述べる。4-5-1では、錯体 **4** とヘキサン、ヘプタン、ペンタンの反応について述べた。これらの反応では、末端のメチル基の C-H 結合の切断が進行し、 $\mu_3$ -アルキリジン錯体を与えることを明らかにした。4-5-2では立体選択性、を明らかにする目的で分岐側鎖を持つアルカンとの反応を検討した。4-5-3では、1級、2級の C-H 結合に対する選択性を明らかにする目的でシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンとの反応を検討した。4-5-4では、 $sp^3$  炭素-水素結合、 $sp^2$  炭素-水素結合の選択性を明らかにするためにトルエンとの反応を検討した結果を述べた。その結果、立体的に込み合っていないメチル基のみが選択的に反応することを明らかにした。環状アルカン、芳香族は全く反応せず、メチル基を持つものはメチル基のみが反応に関与することを明らかにした。4-5-4では、アルカンの C-H 結合の活性化における特徴をまとめ、官能基導入の可能性を議論した。

## 4-5-1 スルフィド錯体と直鎖アルカンとの反応

錯体 **1** の三核錯体反応場の片側に三重架橋配位子を導入することは、錯体 **1** とアルカンとの反応に対して立体選択性、形状選択性に違いが見られる可能性があると考えられ、興味を持たれる。錯体 **4** と代表的な直鎖アルカンとしてヘキサンとの反応を検討した。錯体 **4** のヘキサン溶液をガラス製耐圧反応容器に入れ、170°C で4.5日加熱した。溶液の色は濃緑色から赤褐色へと変化した。溶媒を留去した後トルエンで抽出してアルゴン置換した短いアルミナカラムをかけた。その結果赤褐色の固体として  $\mu_3$ -ヘキシリジン錯体 **21a** を66%の収率で得た (Scheme 4-34)。錯体 **21a** はペンタン溶液を-30°C に冷却することによって結晶として単離が可能であった。また固体状態では安定に存在するが、溶液状態では酸素に対して敏感であった。反応直後の  $^1\text{H}$  NMR の測定結果からは錯体 **21a** がほぼ定量的に生成していることを明らかにした。



錯体 **21a** の構造は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, H-H, C-H COSY により決定した。錯体 **21a** は  $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -ヘキシリジン錯体であった。錯体 **21a** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル、C-H COSY スペクトルを Figure 4-14, Figure 4-15 に示した。 $^1\text{H}$  NMR では、ヘキシリジン配位子の H2, H3, H4, H5, H6 (Figure 4-16) に相当するシグナルは  $\delta$  3.18, 1.62, 1.62, 1.60, 1.10 にそれぞれ観察された。また、 $^{13}\text{C}$  NMR では、C2~C6 (Figure 4-16) に相当するシグナルは  $\delta$  57.1, 33.3, 33.3, 23.8, 14.9 に観察された。アルキリジン配位子の $\alpha$ -位の炭素 (Ca) は特徴的な低磁場シフトを示し、 $\delta$  315.6 に観察された。2つのヒドリド配位子に基づくシグナルは  $\delta$  -20.00 に等価なピークとして観察され、本論文でこれまでに構造決定がなされたアルキリジン配位子を持つスルフィド錯体のシグナル **2**:  $\delta$  -19.8, **6**:  $\delta$  -19.79, **19**:  $\delta$  -20.06 とほぼ一致した。また3つの Cp\* に基づくシグナルは室温では

等価に  $\delta$  1.93 に観察された。Cp\* のシグナルが等価に観察されたことは、他のアルキリジン錯体 **2, 6, 19** と同様にヒドリド配位子の動的挙動を示す結果であると考えられる。

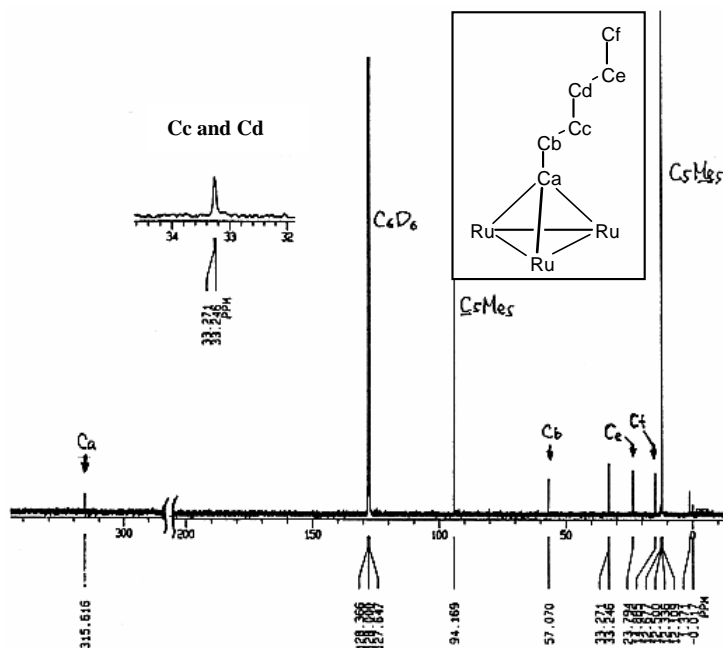


Figure 4-14 錯体 **21a** の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

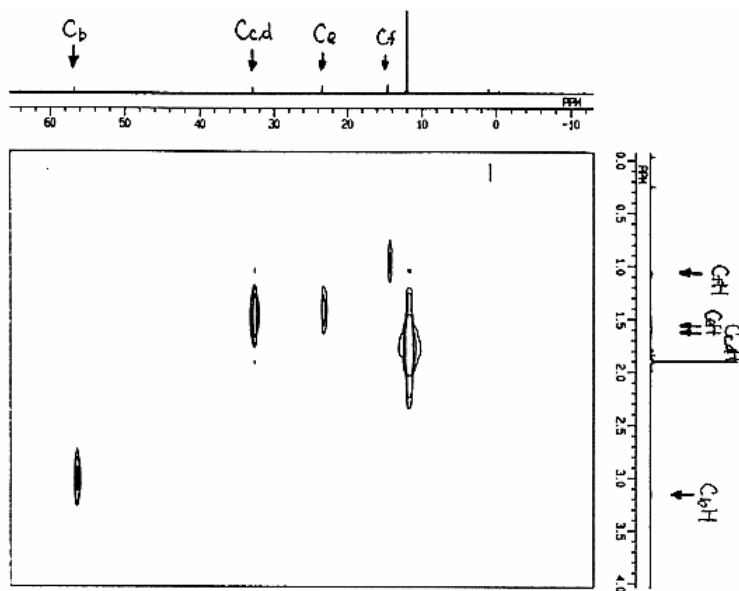


Figure 4-15 錯体 **21a** の C-H COSY スペクトル

元素分析の結果からは組成式 ( $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{S}_1\text{Ru}_3$ ) より算出される炭素、水素の割合 (C: 52.34, H:7.08) が実測値 (C: 52.25: H: 7.22) に良く一致したことから、錯体 **21a** は三核構造を有しており、イオウ原子を含む事を確認した。

錯体 **21a** の構造はペンタン溶液より晶出した結晶を用いてX線構造解析によりその構造を確認することができた。Table 4-8 に測定条件、結晶学的データを示し、Table 4-9 には主な結合距離と結合角度を示した。Figure 4-16 に示した構造は、NMR により得られた結果を支持するものであった。すなわち、錯体 **21a** は三核骨格を保持しており、分子面の片側に $\mu_3$ -ヘキシリジン配位子を、反対側に $\mu_3$ -スルフィド配位子を持つことから **21a** は本論文で既に構造決定を行ったアルキリジン錯体 **2, 6** と同様の構造であることが明らかである。また分子内には  $C_5$  対称面が存在していた。ルテニウム-ルテニウム結合距離は 2.750(2), 2.740(2) Å であり、ルテニウム-ルテニウム単結合に相当する結合距離であった。ルテニウム-イオウ結合距離は 2.283 (6), 2.295(5) Å であり、**2** の 2.313(2)~2.318(2) Å、**6** の 2.277(2)~2.296(2) Å に良く一致した。錯体 **21a** の構造は、ヘキサンの末端のメチル基の C-H 結合が合計 3 箇所切断されたことを明らかに示す点で重要である。

Table 4-8 錯体 **21a** の X 線構造解析の測定条件、及び解析結果

(a) Crystal Parameters		(b) Intensity Measurements	
Empirical Formula	C <sub>36</sub> H <sub>58</sub> SRu <sub>3</sub>	Diffractometer	Rigaku AFC5R
Crystal System	monoclinic	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ Å)
Space Group	P2 <sub>1</sub> /m (#11)	Monochromator	graphite
a, Å	9.640(3)	Scan Type	$\omega$
b, Å	16.806(3)	2 $\theta_{max}$	50.0°
c, Å	11.463(3)	Scan Rate	8°/min (in $\omega$ ) - up to 3 scans
$\alpha$ , °		Reflections Measured	total: 3605
$\beta$ , °	90.94(2)		Unique: 3397 ( $R_{int} = 0.054$ )
$\gamma$ , °		(c) Solution and Refinement	
V, Å <sup>3</sup>	1856.8(6)	Structure Solution	Direct Methods (MITHRIL90)
Z value	2	Refinement	Full-matrix least-squares
D calc, g cm <sup>-3</sup>	1.478	p-factor	0.01
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	12.82	No. Observations ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	1522
Temperature, °C	23.0	No. Variables	186
		Residuals: $R$ ; $R_w$	0.056; 0.048
		Goodness of Fit Indicator	1.81
		Max Shift/Error in Final Cycle	0.71

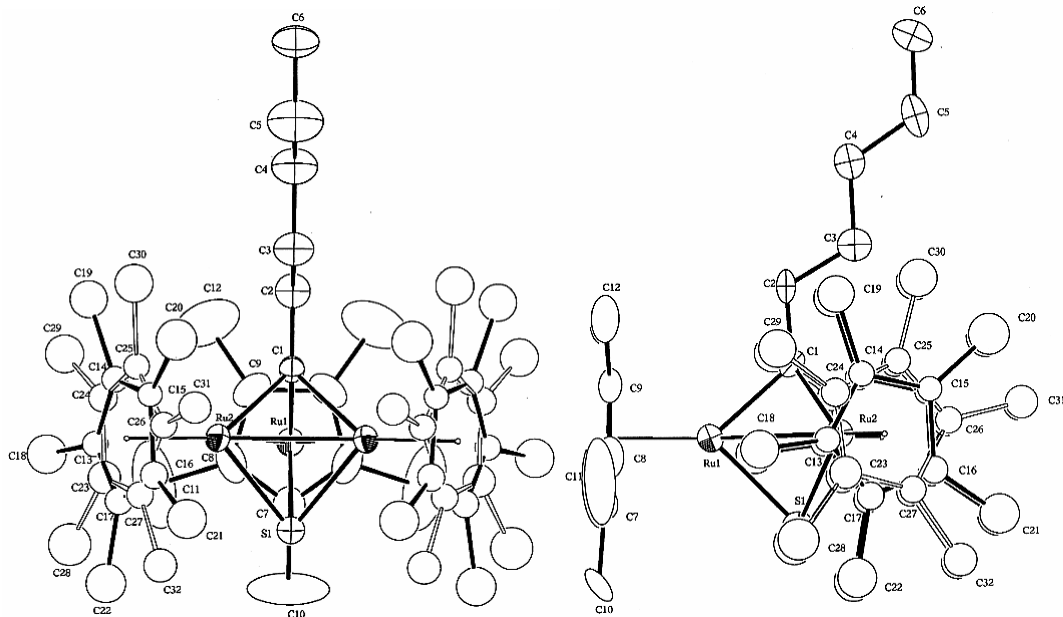


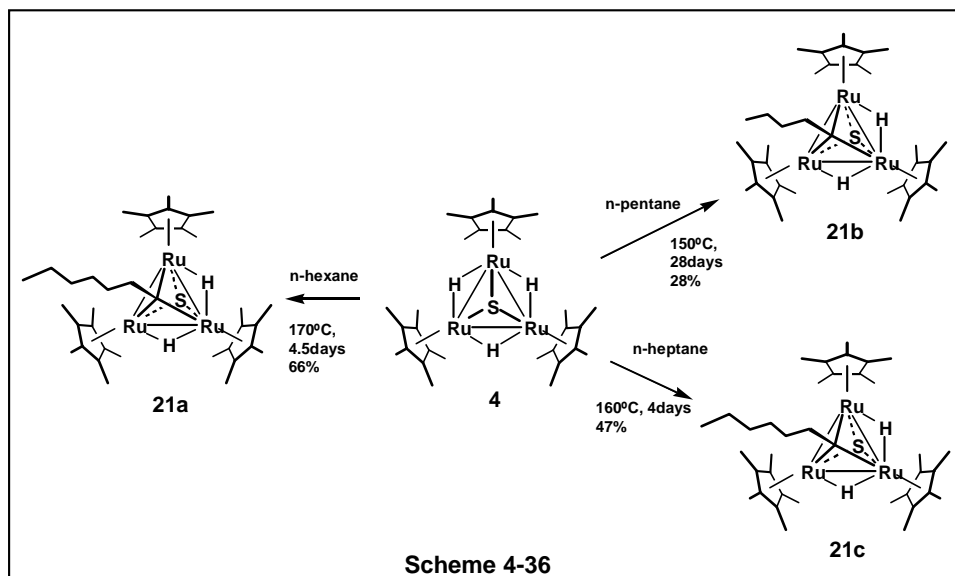
Figure 4-16 錯体 21a の分子構造

Table 4-9 錯体21aの主な結合距離と結合角度

Bond Lengths (Å)		Bond Angles (deg)	
Ru1 - Ru2	2.750(2)	Ru1 - Ru2 - Ru2	60.12(3)
Ru2 - Ru2	2.740(3)	Ru2 - Ru1 - Ru2	59.76(6)
Ru1 - S1	2.283(6)	Ru1 - S1 - Ru2	73.8(2)
Ru2 - S1	2.295(5)	Ru2 - S1 - Ru2	73.3(2)
Ru1 - C1	2.04(2)	Ru1 - C1 - Ru2	84.0(7)
Ru2 - C1	2.07(1)	Ru2 - C1 - Ru2	83.0(7)
C1 - C2	1.43(3)		
C2 - C3	1.48(3)		
C3 - C4	1.53(3)		
C4 - C5	1.47(3)		
C5 - C6	1.47(3)		

錯体 **4** と n-ヘキサンの反応により  $\mu_3$ -ヘキシリジン錯体 **21a** が生成した結果は、以下の知見を与えた。(1) 錯体 **4** が錯体 **1** と同じく飽和炭化水素の C-H 結合活性化を達成するのに十分な反応活性を有していたこと、(2) 錯体 **1** の反応と違い **4** の反応では金属-金属結合の切断が進行しなかったこと、(3) 生成物が単一かつ高収率で得られることから選択的に末端のメチル基のみが反応に関与したことが特筆すべき点である。そこで次に反応の一般性を確認する目的で直鎖のアルカンとして n-ヘプタン、n-ペンタンとの反応を検討した (Scheme 4-36)。





錯体 **4** と n-ペンタン、n-ヘプタンとの反応を n-ヘキサンとの反応条件と同様の条件で検討した。n-ペンタンとの反応では、**4** のペンタン溶液を耐圧反応容器に入れ 150°C に加熱し、28 日間攪拌した。n-ヘプタンとの反応では、**4** のヘプタン溶液を耐圧反応容器に入れ 160°C に加熱し、4 日間攪拌した。その結果  $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -ペンチリジン錯体 **21b**、 $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -ヘプチリジン錯体 **21c** を単一の生成物として得ることに成功した。n-ペンタンとの反応では、n-ペンタンの沸点が低いために反応温度を上げることができず、収率が低かったと考えられる。n-ヘプタンとの反応では、反応直後の  $^1\text{H NMR}$  測定より **21c** は定量的に生成していた。

錯体 **21b**, **21c** は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, H-H COSY, C-H COSY により同定を行った。これらの錯体の NMR スペクトルデータは **21a** のそれにきわめて類似しており、同様の骨格を有することを明らかにした。Table 4-10 に一連のアルキリジン錯体の化学シフトを示した。これらのアルキリジン錯体の化学シフトはほとんどが同様の値を有していた。錯体 **4** と n-ペンタン、n-ヘプタンとの反応でも **21a** に類似の構造を持つアルキリジン錯体を与えたことから錯体 **4** の直鎖アルカンとの反応の生成物の構造がその炭素数に依らないことを明らかにした。

**Table 4-10** 各種 $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -アルキリジン錯体の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  スペクトルデータ ( $\delta/\text{ppm}$ )

complexes	$^1\text{H}$ NMR			$^{13}\text{C}$ NMR			
	$\text{C}_5\text{Me}_5$ (45H)	RuH (2H)	$\text{H}_\beta$	$\text{C}_5\text{Me}_5$	$\text{C}_5\text{Me}_5$	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$
$\mu_3\text{-CCH}_3$ ( <b>6</b> )	1.91	-19.79	3.11	12.0	94.6	309.5	42.20
$\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph}$ ( <b>2</b> )	1.82	-20.03	4.72	12.94	95.59	309.1	61.81
$\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ( <b>19</b> )	1.91	-20.06	3.17	12.30	94.19	315.2	59.42
$\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ( <b>21b</b> )	1.92	-20.01	3.18	12.54	94.16	315.6	56.70
$\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ( <b>21a</b> )	1.93	-20.00	3.18	12.32	93.96	315.6	56.97
$\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ( <b>21c</b> )	1.94	-20.01	3.20	12.34	94.20	315.6	57.24

#### 4-5-2 スルフィド錯体と分岐アルカンとの反応

次に錯体 **4** と 2-メチルヘキサンとの反応を検討した。Figure 4-17 に示したように、2級炭素に結合するメチル基と3級炭素に結合するメチル基の立体環境は大きく異なっており、錯体 **4** の立体選択性が発現することによって3級炭素に結合するメチル基は C-H 結合の活性化が起こりにくくなることが予想された。実際、錯体 **4** の 2-メチルヘキサン溶液を耐圧反応管中 190°C で5日間加熱した結果、立体障害の少ないメチル基の C-H 結合のみが反応した、 $\mu_3$ - $\epsilon$ -メチルヘキシリジン錯体  $[(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_2(\mu_3-S)(\mu_3-C(CH_2)_3CH(CH_3)_2)]$  (**21d**) を定量的に与えた (Scheme 4-37)。錯体 **21d** は他の  $\mu_3$ -アルキリジン錯体と同様にアルゴン置換した短いアルミナカラムを通すことによって 62% の収率で単離することに成功した。錯体 **21d** はペンタン溶液中で再結晶を行い、赤色単結晶を得たが、残念ながら薄板状結晶のためX線構造解析には適さなかった。

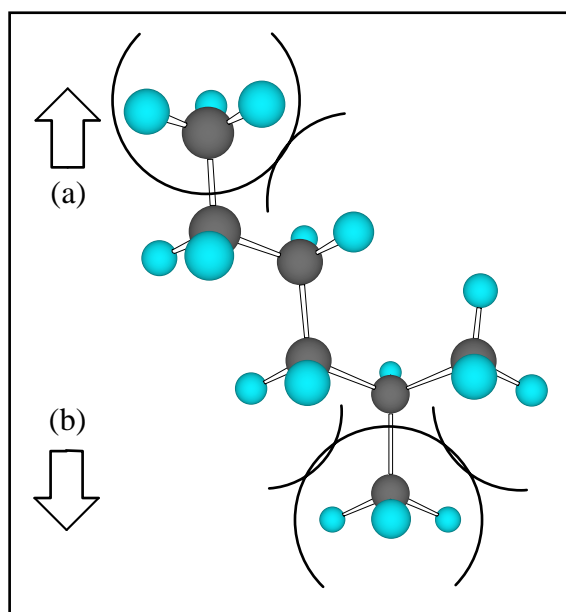
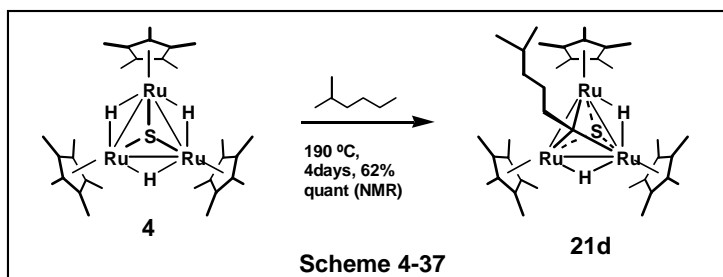


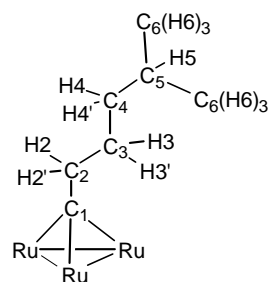
Figure 4-17 2級炭素に結合するメチル基と3級炭素に結合するメチル基の立体環境

錯体 **21d** の構造は  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$  NMR, H-H COSY, C-H COSY によって同定した (Table 4-11)。先の Table 4-10 に示したように、アルキリジン配位子の $\beta$ -位の水素に基づくシグナルはすべて  $\delta$  3.1~3.2 に観察される。錯体 **21d** の $\beta$ -位の水素に基づくシグナルの化学シフトはこれらの値に良く一致し、 $\delta$  3.19 に観察された。Figure 4-17 に示した 2-メチルヘキサンの反応の立体選択性 (矢印 (a) or (b)) は $\beta$ -位の水素に基づくシグナルの積分値によって明らかにすることができると考えられるが、 $\delta$  3.19 に観察されたシグナルは積分値 2H で観察された。また末端の2つのメチル基に基づくシグナルは  $\delta$  1.10 に積分値 6H のダブルットシグナル ( $J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz) として等価に観察された。 $\gamma$ -位から  $\varepsilon$ -位までの水素 (H3, H4, H5) に基づくシグナルは Cp\* のメチル基のシグナルに重なるために  $^1\text{H}$  NMR ではその位置を特定することはできなかったが、H-H, C-H COSY スペクトルを用いることによって明らかにすることができた。 $^{13}\text{C}$  NMR では  $\mu_3$ -アルキリジン配位子の $\alpha$ -位の由来するシグナルが特徴的な位置  $\delta$  315.4 に観察された。

**Table 4-11** 錯体 **21d** の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR データ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ -TMS, r.t.) ( $\delta$ /ppm)

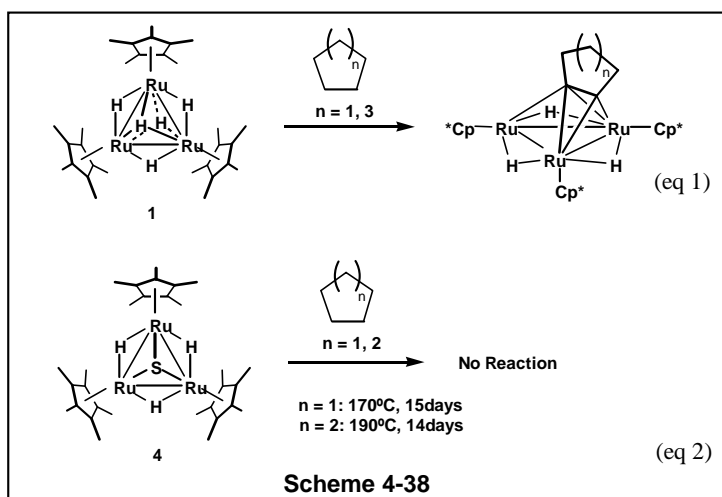
$^1\text{H}$ NMR	$^{13}\text{C}$ NMR
-20.00 (s, 2H, RuH)	12.37 (q, $J = 126$ Hz, $\text{C}_5\text{Me}_5$ )
1.10 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, $\text{H}_6$ )	23.45 (q, $J = 123$ Hz, $\text{C}_6$ )
*1.57 (2H, $\text{H}_4$ )	29.41 (d, $J = 126$ Hz, $\text{C}_5$ )
*1.64 (2H, $\text{H}_3$ )	31.39 (t, $J = 125$ Hz, $\text{C}_4$ )
*1.77 (1H, $\text{H}_5$ )	40.43 (t, $J = 126$ Hz, $\text{C}_3$ )
1.95 (s, 45H, $\text{C}_5\text{Me}_5$ )	57.65 (t, $J = 124$ Hz, $\text{C}_2$ )
3.19 (m, 2H, $\text{H}_2$ )	94.22 (s, $\text{C}_3\text{Me}_5$ )
	315.4 (s, $\text{C}_1$ )

\*determined by  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY spectra



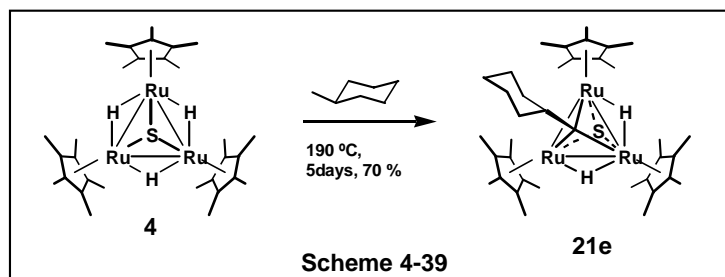
## 4-5-3 スルフィド錯体と環状アルカンとの反応

錯体 **21d** のみの生成は、先に予想したとおり錯体 **4** の反応場の基質に対する立体選択性が発現した結果であるといえる。またこの結果は反応条件である 190°C においても錯体 **4** は熱分解によるフラグメンテーションなどを起こしておらず、安定に存在していることを示していると考えられる。そこでこの位置選択的なアルカンの C-H 結合の活性化についてその末端選択性を更にはっきりと立証するために、まず 2 級の C-H 結合のみを有する環状アルカンとの反応を検討した。稲垣、鈴木らによる錯体 **1** とシクロペンタン、シクロヘプタンとの反応では、4 箇所  
の C-H 結合が切断された  $\mu_3, \eta^2: \eta^2$ -(//)-シクロペンチン錯体、 $\mu_3, \eta^2: \eta^2$ -(//)-シクロヘプチン錯体を与える (Scheme 4-38, eq 1)。<sup>12b,c</sup> しかしながらスルフィド錯体 **4** とシクロペンタン、シクロヘキサンの反応を検討したがいずれの反応においても原料以外に全く生成物は得られなかった (Scheme 4-38, eq 2)。従って本反応では環状アルカンの C-H 結合は全く切断されないことを明らかにした。



次に錯体 **4** と反応性の低い 3 級炭素に結合したメチル基のみを有し、環状部位にメチレン基を持つメチルシクロヘキサンの反応を検討した。その結果この反応においてもメチレンの C-H 結合活性化の進行した生成物は全く得られず、立体障害の比較的大きなメチル基の C-H 結合が切断されたアルキリジン錯体のみを良い収率で見出した。錯体 **4** のメチルシクロ

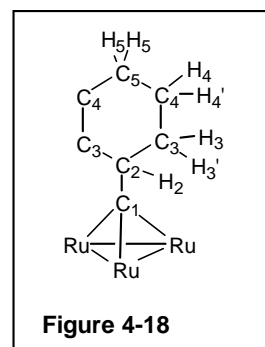
ヘキサン溶液を耐圧反応容器に入れ、190°C に加熱して5日間攪拌した。溶液の色は濃緑色から赤褐色に変化したところで反応を終了し、アルゴン置換した短いアルミナカラムを通すことによって70%の収率で $\mu_3$ -シクロヘキシルメチリジン錯体 **21e** のみを得た (Scheme 4-39)。また反応直後の<sup>1</sup>H NMR 測定により錯体 **21e** のみが単一の生成物として生成していることを見出した。



錯体 **21e** の構造は<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, H-H, C-H COSY スペクトルを用いて同定した。 $\mu_3$ -シクロヘキシルメチリジン配位子を有することは、<sup>1</sup>H NMR において (1) メチル基の 3H に相当する積分値を持つシグナルが観察されなかったこと、(2)  $\beta$ -位の水素 (H2) に相当する $\delta$  2.59 に低磁場シフトしたシグナルが 1H に相当する積分値を持っていたことより明らかである。また  $\delta$  1.16 には 2H に相当する積分値を持つシグナルが観察され、H5 の水素に帰属した。<sup>13</sup>C NMR では、アルキリジン配位子の $\alpha$ -位の炭素に相当するシグナルが  $\delta$  324.6 に観察された。その他の Cp\*配位子、ヒドリド配意志に基づくシグナルは、Table 4-12 に示したようにこれまで構造決定を行ったアルキリジン錯体に類似のシグナルを示した。

**Table 4-12** 錯体 **21e** の <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR スペクトルデータ (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS, r.t.) ( $\delta$ /ppm)

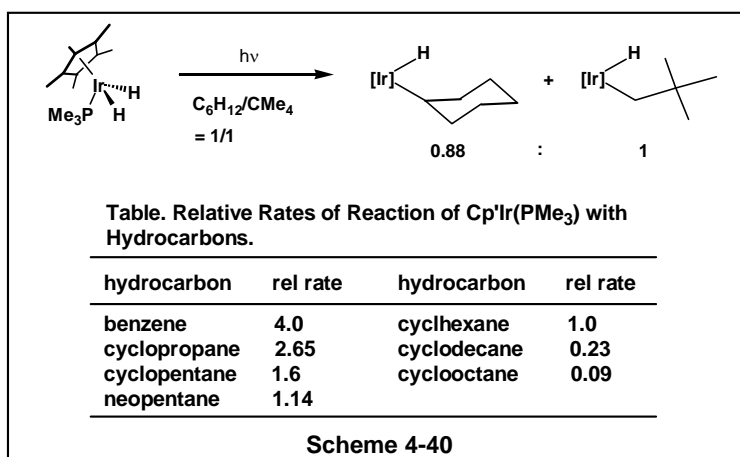
<sup>1</sup> H NMR	<sup>13</sup> C NMR
-20.27 (s, 2H, RuH)	12.66 (q, J = 126 Hz, C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
1.16 (dq, J = 3, 12 Hz, 2H, H5)	27.34 (t, J = 124 Hz, C5)
1.5 - 1.6 (m, 8H, H3 or H4)	27.88 (t, J = 127 Hz, C3 or 4)
1.93 (s, 45H, C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )	33.27 (t, J = 125 Hz, C3 or 4)
2.59 (tt, J = 3, 11 Hz, 2H, H2)	62.38 (t, J = 123 Hz, C2)
	94.33 (s, C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )
	324.6 (s, C1)



錯体 **21e** の元素分析の結果より、組成式 ( $C_{36}H_{58}S_1Ru_3$ ) から計算された炭素、水素の割合 (C:53.03, H: 6.98) に対して実測値 (C:52.84, H: 6.90) が良く一致したことから分子内にイオウ原子を含む三核構造を持つことを確認した。

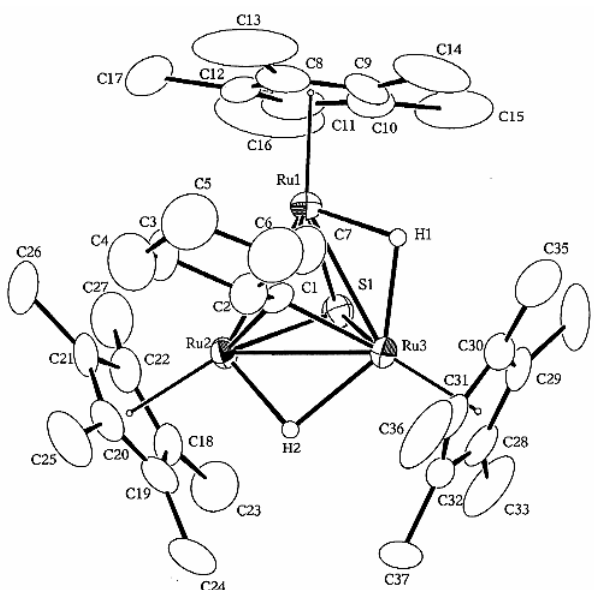
錯体 **21e** の構造はペンタン溶液中より晶出した単結晶を用いてX線構造解析により確認した。Table 4-13 に測定条件と結晶学的データを示し、Table 4-14 に主な結合角度、結合距離を示した。Figure 4-19 に示した構造から **21e** は三核構造を保持していること、スルフィド配位子を有すること、 $\mu_3$ -シクロヘキシルメチリジン配位子を有することが明らかである。

1級炭素の C-H 結合の結合エネルギーはエタン分子で 98 kcal/mol であり、2級炭素の C-H 結合の結合エネルギーはシクロヘキサンにおいて 94 kcal/mol である。このため立体効果を見れば 2級炭素の C-H 結合の方が切断され易い。Bergman らはイリジウム単核錯体を用いてシクロヘキサンとネオペンタンの C-H 結合活性化について検討している。シクロヘキサンとネオペンタンを 1:1 の比で混合した系で反応させたところ、生成するシクロヘキシル錯体とネオペンチル錯体の比は 0.88:1.00 であり、これらの反応速度の比は 1.00:1.14 であることを示している (Scheme 4-40)。<sup>5</sup> 従って一般的に C-H 結合周りの立体障害を考慮しても1級の C-H 結合と2級の C-H 結合の活性化速度に大きな差は生じないことが考えられる。本反応における結果は Bergman らの結果とは異なっており、選択的に1級の C-H 結合の切断反応のみが進行することが明らかであることから、アルカンの位置選択的 C-H 結合の活性化を達成した点で重要である。



**Table 4-13** 錯体 **21e** の X 線構造解析の測定条件、及び解析結果

(a) Crystal Parameters		(b) Intensity Measurements	
Empirical Formula	C <sub>37</sub> H <sub>58</sub> SRu <sub>3</sub>	Diffractometer	Rigaku AFC5R
Crystal System	triclinic	Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )
Space Group	P1 (#2)	Monochromator	graphite
a, $\text{\AA}$	11.243(4)	Scan Type	$\omega$
b, $\text{\AA}$	16.922(4)	2 $\theta$ max	50.0°
c, $\text{\AA}$	10.993(4)	Scan Rate	8°/min (in $\omega$ ) - up to 3 scans
$\alpha$ , °	93.36(3)	Reflections Measured	total: 6851
$\beta$ , °	116.60(2)		Unique: 6493 ( $R_{int} = 0.047$ )
$\gamma$ , °	96.29(3)	(c) Solution and Refinement	
V, $\text{\AA}^3$	1845(1)	Structure Solution	Direct Methods (SAPI91)
Z value	2	Refinement	Full-matrix least-squares
D calc, g cm <sup>-3</sup>	1.508	p-factor	0.00
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	12.92	No. Observations ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	3310
Temperature, °C	23.0	No. Variables	370
		Residuals: R; Rw	0.045; 0.035
		Goodness of Fit Indicator	1.29
		Max Shift/Error in Final Cycle	0.08



**Table 4-14** 錯体 **21e** の主な結合距離と結合角度

Bond Lengths ( $\text{\AA}$ )		Bond Angles (deg)	
Ru1 - Ru2	2.758(1)	Ru2 - Ru1 - Ru3	60.15(3)
Ru1 - Ru3	2.757(1)	Ru1 - Ru2 - Ru3	59.92(4)
Ru2 - Ru3	2.764(1)	Ru1 - Ru3 - Ru2	59.93(3)
Ru1 - S1	2.273(3)	Ru1 - S1 - Ru2	74.80(8)
Ru2 - S1	2.267(3)	Ru1 - S1 - Ru3	74.75(9)
Ru3 - S1	2.269(3)	Ru2 - S1 - Ru3	75.08(9)
Ru1 - C1	2.057(9)	Ru1 - C1 - Ru2	84.0(3)
Ru2 - C1	2.065(9)	Ru1 - C1 - Ru3	84.0(3)
Ru3 - C1	2.062(9)	Ru2 - C1 - Ru3	84.1(3)
C1 - C2	1.46(1)	Ru1 - C1 - C2	130.7(7)
		Ru2 - C1 - C2	129.5(7)
		Ru3 - C1 - C2	128.0(7)

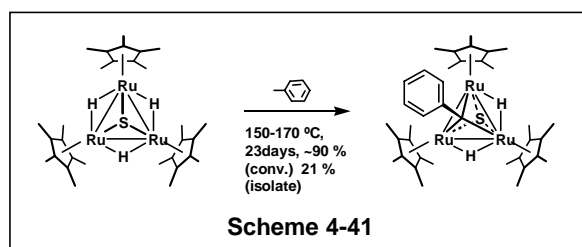
**Figure 4-19** 錯体 **21e** の分子構造

以上錯体 **4** と不飽和炭化水素との反応において 2 級の C-H 結合の存在下 1 級の C-H 結合のみが選択的に切断されることを示した。次に芳香族の C-H 結合の存在下、1 級の C-H 結合活性化の選択性を明らかにする目的で **4** とトルエンとの反応を検討した。



## 4-5-4 スルフィド錯体とトルエンとの反応

スルフィド錯体 **4** とトルエンとの反応を検討した。錯体 **4** のトルエン溶液を耐圧反応容器に入れ 150-170°C で2-3日攪拌した。反応終了後、溶液を濃縮してアルゴン雰囲気下で短いアルミナカラムを通した。トルエン/ペンタン溶液中 -20°C で再結晶を行い、21%の収率で錯体 **21f** を単離した (Scheme 4-41)。反応終了直後の  $^1\text{H}$  NMR より、錯体 **21f** が90%の転化率で生成していることを確認した。



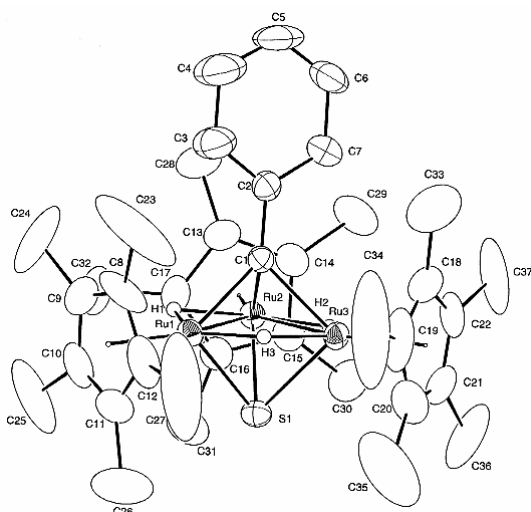
錯体 **21f** の構造は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR により  $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -ベンジリジン錯体  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CPh})]$  であることを明らかにした。 $^1\text{H}$  NMR では、フェニル基の *para*-位、*meta*-位、*ortho*-位の2つずつの水素は室温で等価であり、それらに帰属されるシグナルが  $\delta$  6.80 (tt,  $J_{\text{HH}} = 2, 7$  Hz), 6.97 (t,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz), 7.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz) にそれぞれ観察された。 $^{13}\text{C}$  NMR では同じくフェニル基の *para*-位、*meta*-位、*ortho*-位、*ipso*-位に帰属される4種類のシグナルが  $\delta$  122.1, 126.6, 126.6, 162.1 に観察された。 $\mu_3$ -ベンジリジン配位子の $\alpha$ -炭素に基づくシグナルは  $\delta$  297.0 に観察された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは  $^1\text{H}$  NMR で  $\delta$  -20.15 に積分比 2H のピークとして観察され、 $\text{Cp}^*$  配位子に基づくシグナルは  $^1\text{H}$  NMR では  $\delta$  1.75 に、 $^{13}\text{C}$  NMR では  $\delta$  11.45 (Me), 94.73 (ring) に観察された。これらのシグナルは先の Table 4-10 に示した  $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -アルキリジン錯体のヒドリド、 $\text{Cp}^*$ 配位子に基づくシグナルに一致していた。

錯体 **21f** はトルエン/ペンタン溶液から晶出した単結晶を用いてX線構造解析によりその構造を確認した。Table 4-15 に測定条件と結晶学的データを示し、Table 4-16 に主な結合角度、結合距離を示した。Figure 4-20 に示した構造から **21e** は三核構造を保持していること、スルフィ

ド配位子を有すること、 $\mu_3$ -ベンジリジン配位子を有することが明らかである。ルテニウム-ルテニウム結合距離は 2.7477(8)~2.7660(7) Å であり、ルテニウム-ルテニウム単結合に相当する距離であった。ルテニウム-イオウ結合距離は 2.282(2)~2.295(2) Å であり、Table 4-17 に示した本論文で合成したスルフィドクラスターの結合距離と同様の距離であった。

**Table 4-15** 錯体 21f の X 線構造解析の測定条件、及び解析結果

(a) Crystal Parameters		Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ Å)
Empirical Formula	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> SRu <sub>3</sub>	Monochromator	graphite
Crystal System	triclinic	Scan Type	$\omega$
Space Group	P1 (#2)	2 $\theta$ max	55.0°
a, Å	11.247(2)	Scan Rate	16°/min (in $\omega$ ) - up to 5 scans
b, Å	16.634(3)	Reflections Measured	total: 8524
c, Å	10.609(1)		Unique: 8239 ( $R_{int} = 0.025$ )
$\alpha$ , °	97.69(1)	(c) Structure Solution and Refinement	
$\beta$ , °	113.408(9)	Structure Solution	Patterson Methods (DIRDIF92 PATTY)
$\gamma$ , °	90.63(2)	Refinement	Full-matrix least-squares
V, Å <sup>3</sup>	1800.5(5)	p-factor	0.006
Z value	2	No. Observations ( $I > 3.00\sigma(I)$ )	4991
D calc, g cm <sup>-3</sup>	1.513	No. Variables	371
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), cm <sup>-1</sup>	13.22	Residuals: R; Rw	0.040; 0.042
Temperature, °C	23.0	Goodness of Fit Indicator	0.86
(b) Intensity Measurements		Max Shift/Error in Final Cycle	0.00
Diffractometer	Rigaku AFC7R		



**Figure 4-20** 錯体 21f の分子構造

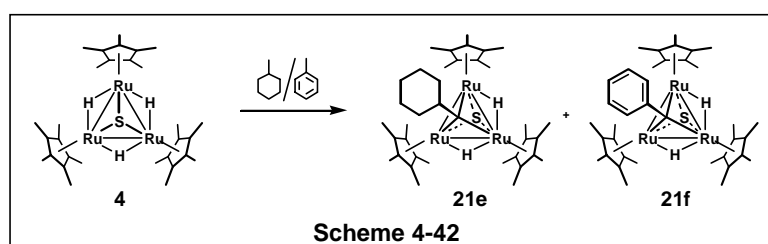
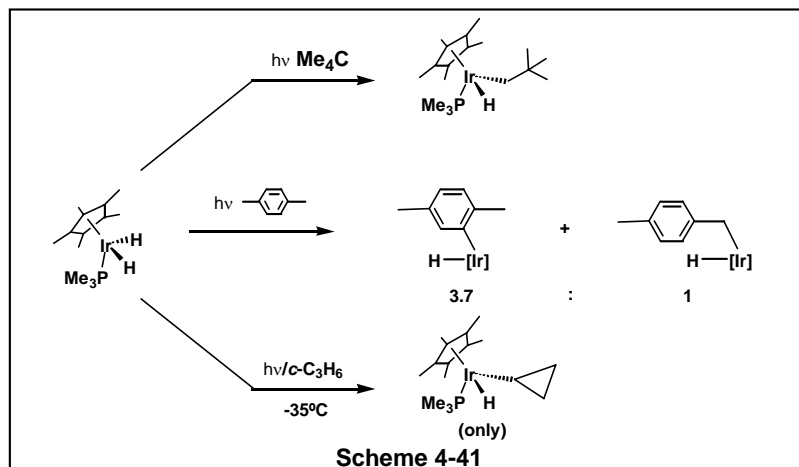
**Table 4-16** 錯体 21f の主な結合距離と結合角度

Bond Lengths (Å)		Bond Angles (deg)	
Ru1 - Ru2	2.7625(8)	Ru2 - Ru1 - Ru3	59.60(2)
Ru2 - Ru3	2.7477(8)	Ru1 - Ru2 - Ru3	60.26(2)
Ru1 - Ru3	2.7660(7)	Ru1 - Ru3 - Ru2	60.13(2)
Ru1 - S1	2.282(2)	Ru1 - S1 - Ru2	74.38(6)
Ru2 - S1	2.288(2)	Ru1 - S1 - Ru3	74.36(6)
Ru3 - S1	2.295(2)	Ru2 - S1 - Ru3	73.66(5)
Ru1 - C1	2.044(6)	Ru1 - C1 - Ru2	83.6(2)
Ru2 - C1	2.098(6)	Ru1 - C1 - Ru3	84.5(2)
Ru3 - C1	2.071(6)	Ru2 - C1 - Ru3	82.5(2)
C1 - C2	1.411(9)	Ru1 - C1 - C2	136.2(5)
		Ru2 - C1 - C2	122.4(5)
		Ru3 - C1 - C2	129.6(5)

**Table 4-17**  $\mu_3$ -スルフィド錯体の結合距離 (平均値) (Å)

complexes	Ru – Ru (av.)	Ru – S (av.)	Ru – C (av.)
$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_3)]$ ( <b>6</b> )	2.741	2.313	2.051
$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})]$ ( <b>2</b> )	2.7417	2.285	2.050
$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)]$ ( <b>21a</b> )	2.747	2.291	2.06
$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCy})]$ ( <b>21e</b> )	2.760	2.270	2.061
$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CPh})]$ ( <b>21f</b> )	2.7587	2.290	2.071
$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-S})]$ ( <b>4</b> )	2.774	2.267	-

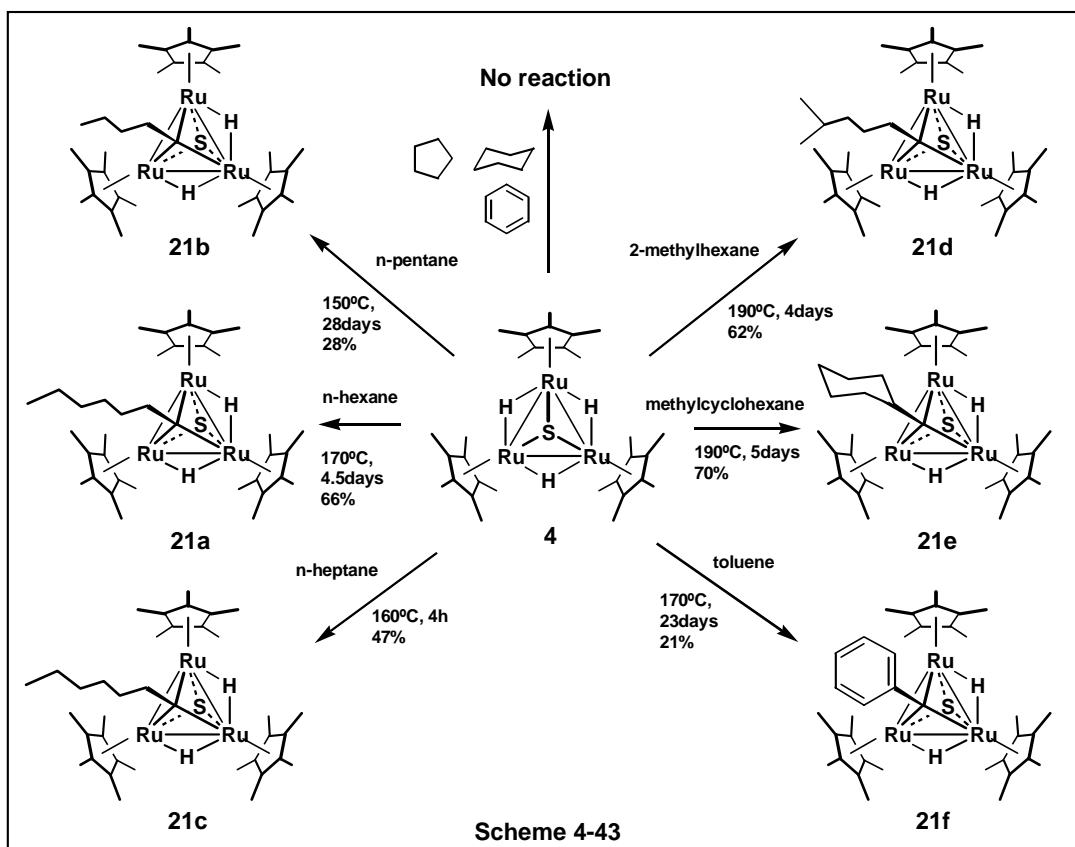
後周期遷移金属錯体を用いたアルカンの C-H 結合活性化の反応機構に関する研究は Bergman によって詳細に検討されている。<sup>5</sup> 彼らはアルカン類の C-H 結合活性化を起こすイリジウム錯体とキシレンとの反応を行い、芳香環の  $sp^2$  炭素-水素の酸化的付加生成物とベンジル位の  $sp^3$  炭素-水素結合の酸化的付加生成物の比が 3.7 : 1 であること、シクロプロパンとの反応で C-C 結合の酸化的付加生成物が生成しないことから、ラジカルプロセスの存在を否定している (Scheme 4-41)。本反応では、トルエンのベンジル位の C-H 結合のみが切断されていることから、ラジカル機構の存在が否定できないが、稲垣、鈴木らはルテニウム三核クラスターを用いたアルカンの C-H 活性化に関するこの問題を明らかにする目的で錯体 **4** とトルエン、メチルシクロヘキサンとの競争反応を行った。<sup>12b</sup> その結果、対応するアルキリジン錯体 **21e**, **21f** が 1.86 : 1 の比で生成した (Scheme 4-42)。トルエン、メチルシクロヘキサンのメチル基の C-H 結合周りの立体障害は同程度であること、トルエンのメチル基の C-H 結合の結合解離エネルギー (ca. 88 kcal/mol) はメチルシクロヘキサンのそれ (ca. 98 kcal/mol) よりも 10 kcal/mol 程度少ないことから、反応が *homolytic* な C-H 結合解裂を伴って進行すると仮定すれば、トルエンとの反応生成物が圧倒的に多く生成するはずである。しかしながら競争反応の結果は生成比が大きな差にならなかったことから、ラジカル的な機構で反応が進行しているのではないことを明らかにしている。以上の結果からトルエンのメチル基の選択的な C-H 結合活性化は、ラジカル解裂をその原因としているのではなく、錯体 **4** の反応場の立体選択性、形状選択性の発現が原因となっていることを示唆している。



#### 4-5-5 スルフィド錯体とアルカンの反応に関する考察

配位不飽和なスルフィド錯体 **4** を用いたアルカンの C-H 結合活性化反応は、末端のメチル基の3つの C-H 結合を位置選択的に切断する反応である点で錯体 **1** と飽和炭化水素の反応、あるいは従来の単核遷移金属錯体を用いた反応に対して特徴付けることができる。アルカンの位置選択的な C-H 結合活性化反応は、アルカンへの官能基導入反応と並んでアルカンの活性化研究における大きな課題の一つと考えられている。序論で示したように、遷移金属錯体を用いたアルカンの位置選択的な活性化は、これまでに数えるほどの研究例しか知られておらず、錯体 **4** の三核錯体反応場の持つ基質に対する立体選択性、形状選択性が発現した結果として非常に興味深い。

Scheme 4-42 に本節で検討した錯体 **4** とアルカンとの反応をまとめた。



## (1) 反応速度について

錯体 **4** と各種アルカンとの反応ではアルカンの形状、末端位のメチル基の立体的な嵩高さによって反応速度が異なることを明らかにした。すなわち、*n*-heptane > *n*-hexane > *n*-pentane > 2-methylhexane > toluene > methylcyclohexane >> cyclopentane, cyclohexane の順で反応速度は遅くなった。直鎖アルカンの反応性については、[Cp\*IrH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)] を用いた直鎖アルカンの反応において炭素数が増えることによって反応速度が一次的に速くなることを見出されており、本反応はこの傾向に一致した。<sup>16</sup> また3級炭素に結合したメチル基は2級炭素に結合したメチル基よりも反応性に劣るが、メチレン基に比べて反応性が高い。環状アルカンの付加錯体が生成しなかったことは、錯体 **4** とオレフィン、ジエンとの反応で環状化合物の酸化的付加生成物が全く得られなかった結果と一致する。一方で直鎖アルカンのメチレン基の C-H 結合の切断が観察されないことは、この反応が高い末端選択性を有することを示している。芳香族の H/D 交換反応が 100°C 付近の低温で進行するにもかかわらず、芳香族の C-H 結合の酸化的付加生成物が全く得られなかった結果は、錯体 **4** の反応場の特異な立体環境を示していると考えられる。この結果は Jones らが示した単核錯体 [Tp\*Rh(CNneo)] を用いたアルカンの C-H 結合活性化における選択性と異なる点であり、興味深い。<sup>7</sup> 錯体 **1** の種々のアルカンに対する反応性と比較すると、錯体 **1** では環状アルカンとの反応が進行し、4箇所 C-H 結合切断により垂直型アルキン配位錯体を与えることから、その立体選択性が全く異なることがわかる。

## (2) 生成物の構造について

錯体 **4** と各種アルカンとの反応生成物はすべて  $\mu_3$ -スルフィド- $\mu_3$ -アルキリジン錯体 (**21a-f**) であった。この結果は錯体 **4** とアセチレン、オレフィン、ブタジエンとの反応で生成した最終生成物の構造に一致しており、熱力学的に最も安定な構造である  $\mu_3$ -アルキリジン配位子を形成することがわかった。**21a**, **21e**, **21f** の X線構造解析の結果、これらの  $\mu_3$ -アルキリジン錯体の基本構造はほぼ同様であった。錯体 **1** と直鎖アルカンとの反応ではルテニウム-ルテニウム結合の切断が起こることが明らかにされているが、錯体 **4** との反応ではそのような生成物は全く観察されていない。この結果は三重架橋スルフィド配位子が三核骨格を強く保持していることを示唆していると考えられ、興味深い結果である。

以上、錯体 **4** を用いたアルカンの位置選択的 C-H 結合活性化について示した。著者は、これらの研究の中で生成した $\mu_3$ -アルキリジン錯体 **21** の空気に対する不安定性に注目している。錯体 **21** は酸素雰囲気下で徐々に分解し、一部は不溶の沈殿となるが大半の生成物は $\mu_3$ -オキソ- $\mu_3$ -スルフィド錯体であった。この結果はアルキリジン錯体の有機部位が酸化によって何らかの形で脱離したことを示していると考えられる。残念ながら予備的な結果で有機物の特定には至っていないが、生成物は末端にカルボン酸基、あるいはアルデヒド基を有する有機化合物である可能性があり、今後の詳細な検討が待たれる。

## 4-6 結論

三重架橋スルフィド配位子、ホスフィニデン配位子を有する配位不飽和な三核クラスター **4,13** と不飽和炭化水素、飽和炭化水素との反応についてまとめる。

錯体 **4,13** と不飽和炭化水素、飽和炭化水素との反応では、錯体 **1** の反応に対して次の特徴的な点が明らかにされた。すなわち (1) 立体選択性および形状選択性の違い、(2) 反応機構の違い (3) 安定生成物の構造の違い、(4) 三核骨格の保持、である。

(1) 第3章では、配位不飽和錯体 **1, 4, 13** の分子面上に存在する反応空間の広さについて議論したが、反応初期の動的な過程を考慮すると、反応場の裏側のヘテロ原子の有無、ヘテロ原子上の置換基の有無が Cp\* 配位子のフレキシビリティに影響を与える可能性が挙げられる。すなわち、Figure 4-21 に模式的に示したように、基質の取り込みの際に3つの Cp\* 配位子は外側に向かって開き、ある程度反応場を広げることが可能であると考えられる。しかしながら反応場の裏側にヘテロ原子が存在する場合にはその自由度が少ない。ヘテロ原子上に置換基が存在する場合には置換基と Cp\* 配位子のメチル基の立体障害によってさらにその自由度は少なくなるものと考えられる。

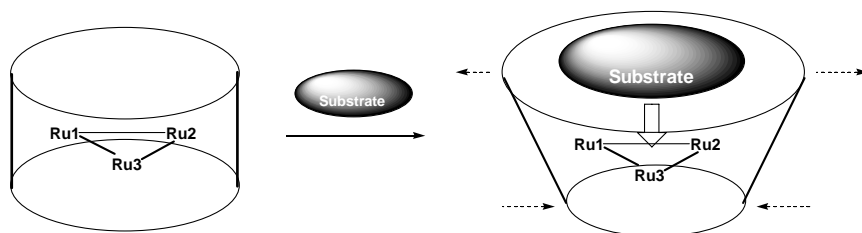


Figure 4-21

以上の知見から錯体 **4** と各種アルカンとの反応でアルカンの形状、末端位のメチル基の立体的な嵩高さによって反応速度が異なる現象が説明できる。反応速度は n-heptane > n-hexane > n-pentane > 2-methylhexane > toluene > methylcyclohexane >> cyclopentane, cyclohexane の順で遅くなるが、これは錯体 **4** の反応場が嵩高い分子、あるいは部位を取り込むことができないことを示しており、5員環以上の環状化合物、直鎖アルカンのメチレン基、等は錯体 **4** と反応しない



ことから、この反応が高い末端選択性を有することを示している。特に錯体 **1** の種々のアルカンに対する反応性と比較すると、錯体 **1** では環状アルカンとの反応が進行し、4箇所の C-H 結合切断により垂直型アルキン配位錯体を与えることから、その立体選択性が全く異なることがわかる。

### (2) 反応機構の違い

配位不飽和スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体は 46 電子錯体であるためアセチレン、エチレンなどとの反応は、ルテニウム-ヒドリド結合への挿入反応を起こし易いことがわかった。例えば、錯体 **1** とエチレンとの反応では **1** が 44 電子錯体であるために 2 回の C-H 結合の酸化的付加が進行してビニリデン錯体を与えるが、**4** では 46 電子錯体であるために C-H 結合の酸化的付加は 1 回しか起こらず、 $\mu$ -エチリデン錯体を与えた。

### (3) **4** と **13** の反応性の違い

スルフィド錯体 **4** とホスフィニデン錯体 **13** のエチレンに対する反応性を比較すると、その初期生成物 **15**, **16** の構造が異なることが分かる (Figure 4-22)。すなわち、**4** の反応の場合にはエチリデン配位子の形成で反応が一旦停止するが、**13** の場合にはエチリデン配位子の形成では反応は停止せず、P-H の還元脱離によって配位不飽和座を形成し、C-H 結合切断によってエチリジン配位子を与えることが分かった (Scheme 4-44)。この結果は、ホスフィニデン錯体における配位不飽和座の形成はヒドリドの脱離以外にヒドリドがリン原子上に移動するプロセスも起こりうることを示しており、いわばホスフィニデン配位子が都合の良いときに配位不飽和座を空けるためのヒドリドプールとなっている興味深い結果であるといえることができる。

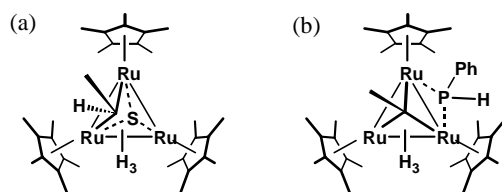
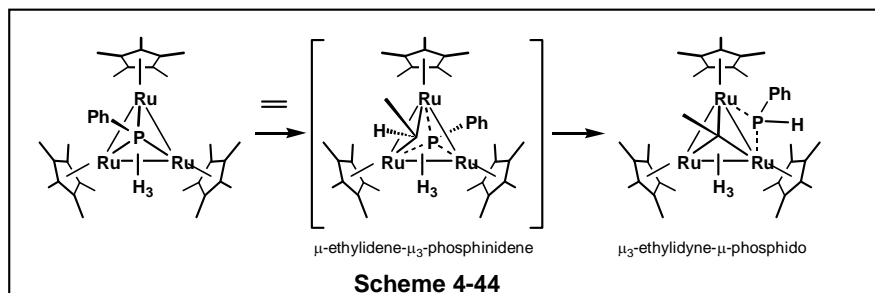


Figure 4-22 (a) **16**, (b) **18**



### (3) 安定生成物の構造の違い

錯体 **4**, **13** を用いたアルキン、アルケン、アルカンとの反応生成物はその多くが $\mu_3$ -アルキリジン錯体であった。この結果は多様な生成物を与える錯体 **1** の反応とは異なる結果である。錯体 **4** とブタジエンとの反応では水素などの脱離する反応が進行しないため、熱力学的に安定な生成物が最終生成物として得られると考えられる。この結果についても錯体 **4** の反応場の広さに関する動的な自由度の小ささに起因していると考えられる。

配位不飽和なスルフィド錯体 **4** を用いた飽和炭化水素の C-H 結合活性化反応は、末端のメチル基の 3 つの C-H 結合を位置選択的に切断する反応である点で錯体 **1** と飽和炭化水素の反応、あるいは従来の単核遷移金属錯体を用いた反応に対して特徴付けることができる。このように一度に多数の C-H 結合が切断された例は錯体 **1** の例と本章における錯体 **4** の例のみである。

### (4) 三核骨格の保持

錯体 **1** と直鎖アルカンとの反応ではルテニウム-ルテニウム結合の切断が起こることが明らかにされているが、錯体 **4** との反応ではそのような生成物は全く観察されていない。この結果は三重架橋スルフィド配位子が三核骨格を強く保持していることを示唆していると考えられ、興味深い結果である。

以上の得られた知見は、ヘテロ原子が導入されることによる三核錯体反応場の電子的、立体的な修飾が可能であることを示しており、更なる反応性の検討と、異なるヘテロ原子を有する配位不飽和クラスターの反応性に関する研究を今後行っていく必要があると考えられる。

## 実験

**General Procedure.** All experiments are carried out under an argon atmosphere. All compounds were treated with standard Schlenk techniques. Reagent grade toluene and THF were dried over sodium-benzophenone ketyl before use. Benzene-*d*<sub>6</sub>, toluene-*d*<sub>8</sub>, and THF-*d*<sub>8</sub> were dried over sodium-benzophenone ketyl and stored under argon atmosphere. Ethylene and acetylene were dried through P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> column before use. 2-Butyne, propionic acid methyl ester, cyclopentene, 2-butene, 1,3-cyclohexadiene were used as received. Hydrocarbons were purified by the following procedure. Hydrocarbons were shaken with aqueous alkaline potassium permanganate. Then, shaken with concentrated sulfuric acid followed by separation of two phases and washing the organic one successively with water, sodium hydroxide solution, and water. They were dried with calcium chloride and distilled under vacuum. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a JEOL GX-500 and Varian Gemini-3000 Fourier transform spectrometers with tetramethylsilane as an internal standard. Variable-temperature <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a JEOL GX-500. <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded on a JEOL EX-270 under proton-decoupled conditions with 85% phosphoric acid as an external standard. IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-5000 spectrophotometer using a KBr cell. Elemental analyses were performed at the Analytical Facility in the Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology. [(Cp\**Ru*)(μ-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-H)] (**1**) was prepared by the published method.<sup>25</sup>

**X-ray Data Collection and Reduction.** X-ray-quality crystals of **6**, **21a**, **21e**, and **21f** were obtained directly from the preparations described below and mounted on glass fibers. Diffraction experiments were performed on a Rigaku AFC-5R and AFC-7R four-cycle axis diffractometers with graphite-monochromated Mo *K*α radiation ( $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$ ) at 23 °C. The lattice parameters and orientation matrices were obtained and refined from 24 machine-centered reflections with  $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ . Intensity data were collected using a  $\omega/2\theta$  scan technique and three standard reflections were recorded every 150 reflections. The data were processed using the teXsan crystal solution package operating on an IRIS Indigo computer.

**Structure Solution and Refinement.** The Ru atom positions were determined using either direct methods (**6**, **21a**, and **21e**) or Patterson methods (**21f**). In each case the remaining non-hydrogen atoms were located from successive difference Fourier map calculations. The disordered methyl groups of Cp\*

on **21a** were refined isotropically and in all the other cases the non-hydrogen atoms were refined anisotropically by using full-matrix least-squares techniques on  $F$ . In all cases the positions of hydrogen atoms bonded to the Ru atoms were located by sequential Fourier syntheses and their coordinates were refined.

**Preparation of [(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>2</sub>( $\mu$ -S)( $\mu$ -CCH<sub>3</sub>)] (**6**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with 170.4 mg of **4** (0.230 mmol), and 10.0 mL of THF. After the solution was cooled down at -78°C, it was degassed under reduced pressure. Then the solution was warmed up at room temperature, and it was filled with dried acetylene gas (1 atm). Stirring the solution for 10 minutes turned the color from dark green to dark red. The solvent was removed *in vacuo*, and the residual crystalline dark brown solid was obtained. The <sup>1</sup>H NMR measurement of this solid in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> revealed the quantitative formation of **6** (173.1 mg, 98%) in this reaction. <sup>1</sup>H NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, rt):  $\delta$  -19.79 (s, 2H, RuH), 1.91 (br, 45H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.11 (s, 3H, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H NMR (in toluene-*d*<sub>8</sub>, -60°C):  $\delta$  -19.78 (s, 2H, RuH), 1.82 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.98 (s, 30H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.11 (s, 3H, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, rt):  $\delta$  12.0 (br, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 42.2 (Ru<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>), 94.6 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 309.5 (Ru<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>). Anal. Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>SRu<sub>3</sub>: C, 49.91; H, 6.54. Found: C, 50.07; H, 6.82.

**Preparation of [(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>2</sub>( $\mu$ -PPh)( $\mu$ -CCH<sub>3</sub>)] (**14**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with 105.8 mg of **13** (0.129 mmol), and 10.0 mL of THF. After the solution was cooled down at -78°C, it was degassed under reduced pressure. Then the solution was warmed up at room temperature, and it was filled with dried acetylene gas (1 atm). Stirring the solution for 20 minutes turned the color from dark brown to dark red, and a few amount of purple insoluble solid was deposited. After the solution was filtered through celite, the solvent was removed *in vacuo*, and the residual crystalline dark brown solid was obtained. The <sup>1</sup>H NMR measurement of this solid in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> revealed the quantitative formation of **14** (114.0 mg) in this reaction. <sup>1</sup>H NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, rt):  $\delta$  -21.15 (d,  $J_{\text{PH}} = 28.5$  Hz, 2H, RuH), 1.89 (br, 45H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.31 (s, 3H, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>), 7.23 (m, 1H, *para*), 7.23 (m, 2H, *meta*), 7.81 (ddd,  $J = 2, 8, 11$  Hz, 2H, *ortho*). <sup>1</sup>H NMR (in THF-*d*<sub>8</sub>, -40°C):  $\delta$  -21.41 (d,  $J_{\text{PH}} = 27.9$  Hz, 2H, RuH), 1.65 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.85 (s, 30H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.14 (s, 3H, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>), 7.30 (m, 1H, *para*), 7.30 (m, 2H, *meta*), 7.54 (m, 2H, *ortho*). <sup>13</sup>C NMR (in THF-*d*<sub>8</sub>, -40°C):  $\delta$  11.02 (q,  $J = 126$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 11.86 (q,  $J = 125$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 43.46 (q,  $J = 124$  Hz, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>), 93.15 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 93.64 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 127.2 (dd,  $J = 2, 156$  Hz, *para*), 127.8 (dd,  $J = 9, 157$  Hz, *meta*), 131.5 (dd,  $J = 10, 160$  Hz, *ortho*), 142.5 (d,  $J = 5$  Hz, *ipso*), 296.6 (Ru<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (in THF-*d*<sub>8</sub>, rt):  $\delta$  350.1.

**Reaction of 4 with 2-Butyne.** A 50 mL of Schlenk tube was charged with 124.4 mg of **4** (0.167 mmol) and 10.0 mL of toluene. Stirring the solution for 43 hours at room temperature gave the dark red solution followed by addition of 2-Butyne (78.5  $\mu$ L, 1.00 mmol) at room temperature. The  $^1\text{H}$  NMR measurement of the products revealed the formation of **15** (47%), **18**, and **4**. The compound **15** was not able to isolate because of its thermal instability to form **18**.  $^1\text{H}$  NMR (in

**Preparation of  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{CHCH}_3)]$  (**16**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with 100.6 mg of **4** (0.135 mmol), and 10.0 mL of THF. After the solution was cooled down at  $-78^\circ\text{C}$ , it was degassed under reduced pressure. Then the solution was warmed up at room temperature, and it was filled with dried ethylene gas (1 atm). Stirring the solution for 15 minutes turned the color from dark green to dark red. The solution was concentrated *in vacuo*, and cooling the solution at  $-30^\circ\text{C}$  gave dark red crystals of **16** (70.2 mg, 67%).  $^1\text{H}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  -14 (br, RuH), 1.86 (30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.89 (15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.97 (m, 3H,  $\text{Ru}_3\text{CHCH}_3$ ), 8.28 (m, 1H,  $\text{Ru}_3\text{CHCH}_3$ ).  $^1\text{H}$  NMR (in toluene- $d_6$ , rt):  $\delta$  -21.05 (s, 2H, RuH), -9.49 (s, 1H, RuH), 1.89 (30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.91 (15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.99 (d,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 3H,  $\text{Ru}_3\text{CHCH}_3$ ), 8.28 (q,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H,  $\text{Ru}_3\text{CHCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  11.53 (q,  $J = 126$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 12.11 (q,  $J = 127$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 38.83 (q,  $J = 122$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{CHCH}_3$ ), 89.09 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 92.55 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 162.6 (d,  $J = 127$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_3$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{SRu}_3$ : C, 49.78; H, 6.79. Found: C, 49.04; H, 6.85.

**Preparation of  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3\{\mu_3\text{-P(H)Ph}\}(\mu_3\text{-CCH}_3)]$  (**17**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with 109.4 mg of **13** (0.133 mmol), and 5.0 mL of THF. After the solution was cooled down at  $-78^\circ\text{C}$ , it was degassed under reduced pressure. Then the solution was warmed up at room temperature, and it was filled with dried acetylene gas (1 atm). Stirring the solution for 12 hours turned the color from dark brown to dark red. The solvent was removed *in vacuo*, and the residual crystalline dark red solid was obtained. The  $^1\text{H}$  NMR measurement of this solid in  $\text{C}_6\text{D}_6$  revealed the formation of **17** (80%) and **14** (20%). Recrystallization in pentane could not afford the crystal of **17** because of its high solubility towards both polar and non polar solvents.  $^1\text{H}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  -18.4 (br, 3H, RuH), 1.81 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.84 (d,  $J_{\text{PH}} = 1.8$  Hz, 30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.15 (s, 3H,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_3$ ), 5.97 (d,  $J_{\text{PH}} = 313$  Hz, 1H, PH), 7.23 (m, 1H, *para*), 7.23 (m, 2H, *ortho*), 7.93 (dt,  $J = 2, 9$  Hz, 2H, *meta*).  $^1\text{H}$  NMR (in THF- $d_8$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  -21.30 (s, 2H, RuH) -12.91 (s, 1H, RuH), 1.77 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.80 (d,  $J_{\text{PH}} = 1.8$  Hz, 30H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 4.09 (s, 3H,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_3$ ), 5.74 (d,  $J_{\text{PH}} = 315$  Hz, 1H, PH), 7.23 (m, 1H, *para*), 7.23 (m, 2H, *ortho*), 7.93 (dt,  $J = 2, 9$  Hz, 2H, *meta*).  $^{31}\text{P}$  NMR (in THF- $d_8$ , rt):  $\delta$  154.2.

**Preparation of [(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>3</sub>( $\mu_3$ -S)( $\mu_2$ -CHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)] (**18**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with 1118.4 mg of **4** (0.159 mmol), and 5.0 mL of toluene. After methyl acrylate (15  $\mu$ L, 0.795 mmol) was added to the solution, stirring the solution for 18 hours turned the color from dark green to dark red. The <sup>1</sup>H NMR measurement of the products revealed the quantitative formation of **18**. <sup>1</sup>H NMR (in toluene-*d*<sub>6</sub>, -40°C):  $\delta$  -21.20 (d,  $J_{\text{HH}} = 10$  Hz, 2H, RuH), -9.86 (t,  $J_{\text{HH}} = 10$  Hz, 1H, RuH), 1.78 (s, 30H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.91 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.52 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me), 4.14 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 2H, Ru<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me), 8.33 (t,  $J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 1H, Ru<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me). <sup>13</sup>C NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, rt):  $\delta$  12.83 (q,  $J = 126$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 13.52 (q,  $J = 126$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 51.38 (q,  $J = 145$  Hz, CO<sub>2</sub>Me), 61.19 (t,  $J = 126$  Hz, Ru<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me), 92.48 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 93.63 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 150.1 (d,  $J = 134$  Hz, Ru<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me), 178.5 (s, CO<sub>2</sub>Me). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2976, 2948, 2906, 1997, 1725(CO), 1458, 1377, 1315, 1236, 1135, 1027, 743.

**Typical Preparative Procedure of [(Cp\**Ru*)<sub>3</sub>( $\mu$ -H)<sub>2</sub>( $\mu_3$ -S)( $\mu_3$ -C(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>)] (n = 3-5) (**21a-21c**).** *The reaction of 4 with n-hexane.* A 50 mL glass autoclave was charged with 55.1 mg (0.074 mmol) of **4**, and the reactor was evaluated to admit atmospheric pressure argon. Then 5 mL of hexane was added to the reactor under argon atmosphere. The color of the solution changed from dark green to brown after heating for 4.5 days at 170 °C. The solvent was removed under reduced pressure and extracted by small amount of toluene. Filtration of the toluene solution through short alumina column under argon atmosphere afforded 40.3 mg of **21b** as brown solid (66% yield). Pure **21b** was obtained from cold pentane solution as a red single-crystal. In the cases of the reaction of **4** with *n*-pentane and *n*-heptane, **21a** and **21c** were obtained in similar condition (**21a**: 150°C, 28 days, 28%; **21c**: 160°C, 4 days, 47%).

**21a:** <sup>1</sup>H NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, rt):  $\delta$  -20.01 (s, 2H, RuH), 1.17 (t,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 3H, Ru<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (m, 4H, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 45H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.18 (m, 2H, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, rt):  $\delta$  12.54 (q,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 14.79 (q,  $J_{\text{CH}} = 124$  Hz, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.98 (t,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz, Ru<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 35.58 (t,  $J_{\text{CH}} = 127$  Hz, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.70 (t,  $J_{\text{CH}} = 123$  Hz, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 94.16 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 315.6 (s, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2959, 2901, 1373, 1261, 1023, 876, 802, 683.

**21b:** <sup>1</sup>H NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, rt):  $\delta$  -20.00 (s, 2H, RuH), 1.10 (t,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 3H, Ru<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 6H, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 45H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 3.18 (m, 2H, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, rt):  $\delta$  12.34 (q,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 14.89 (q,  $J_{\text{CH}} = 124$  Hz, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 23.79 (t,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz, Ru<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.25 (t,  $J_{\text{CH}} = 127$  Hz, Ru<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.27 (t,  $J_{\text{CH}} = 127$  Hz,

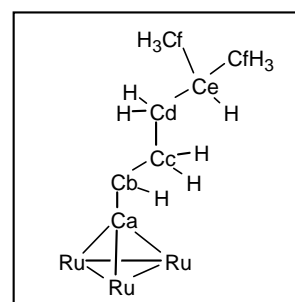
$\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 57.07 (t,  $J_{\text{CH}} = 123$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 94.17 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 315.6 (s,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956(vs), 2796(s), 2716(w), 2520(w), 2056 (w), 1556(m), 1457(brm), 1376(s), 1107(m), 1028(s), 924(m), 679(s); Anal. Calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{SRu}_3$ : C, 52.34; H, 7.08. Found: C, 52.25; H, 7.22.

**21c:**  $^1\text{H}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  -20.01 (s, 2H, RuH), 1.03 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 3H,  $\text{Ru}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ), 1.51 (m, 2H,  $\text{Ru}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.66 (m, 4H,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.94 (s, 45H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.20 (m, 2H,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  12.34 (q,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 14.53 (tq,  $J_{\text{CH}} = 4$ , 125 Hz,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ), 23.56 (t,  $J_{\text{CH}} = 124$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 30.80 (t,  $J_{\text{CH}} = 122$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 33.09 (t,  $J_{\text{CH}} = 128$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 33.54 (t,  $J_{\text{CH}} = 125$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 57.24 (t,  $J_{\text{CH}} = 123$  Hz,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 94.20 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 315.6 (s,  $\text{Ru}_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956, 2898, 2852, 1449, 1373, 1070, 1024; Anal. Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{SRu}_3$ : C, 52.90; H, 7.20. Found: C, 52.10; H, 7.85.

**Preparation of  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})\{\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]$  (21d).** A 50 mL glass autoclave was charged with 104.2 mg (0.140 mmol) of **4**, and the reactor was evaluated to admit atmospheric pressure argon. Then 3 mL of 2-methylhexane was added to the reactor under argon atmosphere. The color of the solution changed from dark green to brown after heating for 4 days at 190 °C. The solvent was removed under reduced pressure and extracted by small amount of toluene. Filtration of the toluene solution through short alumina column under argon atmosphere afforded 73.0 mg of **21d** as brown solid (62% yield). Pure **21d** was obtained from cold pentane solution as a red platelet

single-crystal.  $^1\text{H}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  -20.00 (s, 2H, RuH), 1.10 (d,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 6H,  $\text{CfH}_2$ ), 1.57\* (2H,  $\text{CdH}_2$ ), 1.64\* (2H,  $\text{CcH}_2$ ), 1.77\* (1H,  $\text{CeH}$ ), 1.95 (s, 45H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 3.19 (m, 2H,  $\text{CbH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  12.37

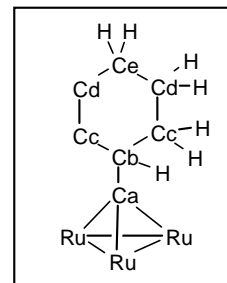
(q,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 23.45 (q,  $J_{\text{CH}} = 123$  Hz, Cf), 29.41 (d,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz, Ce), 31.39 (t,  $J_{\text{CH}} = 125$  Hz, Cd), 40.43 (t,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz, Cc), 57.65 (t,



$J_{\text{CH}} = 124$  Hz, Cb), 94.22 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 315.4 (s, Ca); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956, 2900, 2852, 1450, 1373, 1023.

**Preparation of  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCy})]$  (21e).** A 50 mL glass autoclave was charged with 135.3 mg (0.182 mmol) of **4**, and the reactor was evaluated to admit atmospheric pressure argon. Then 15 mL of methylcyclohexane was added to the reactor under argon atmosphere. The color of the solution changed from dark green to brown after heating for 5 days at 190 °C. The solvent was removed under

reduced pressure and extracted by small amount of toluene. Filtration of the toluene solution through short alumina column under argon atmosphere afforded 106.6 mg of **21e** as brown solid (70% yield). Pure **21e** was obtained from cold pentane solution as a red prismatic single-crystal.  $^1\text{H}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  -20.27 (s, 2H, RuH), 1.16 (dq,  $J_{\text{HH}} = 3, 12$  Hz, 2H,  $\text{CeH}_2$ ), 1.5-1.6 (m, 8H,  $\text{CcH}_2$  or  $\text{CdH}_2$ ), 1.92 (s, 45H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 2.59 (tt,  $J_{\text{HH}} = 3, 11$  Hz, 2H, CbH).  $^{13}\text{C}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  12.66 (q,  $J_{\text{CH}} = 126$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 27.34 (t,  $J_{\text{CH}} = 124$  Hz, Ce), 27.88 (t,  $J_{\text{CH}} = 124$  Hz, Cc or Cd), 36.44 (t,  $J_{\text{CH}} = 125$  Hz, Cc or Cd), 62.38 (d,  $J_{\text{CH}} = 123$  Hz, Cb), 94.33 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 324.6 (s, Ca); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956, 2898, 1776, 1450, 1373, 1024; Anal. Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{SRu}_3$ : C, 53.03; H, 6.98. Found: C, 52.84; H, 6.90.



**Preparation of  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CPh})]$  (**21f**).** A 50 mL glass autoclave was charged with 130.1 mg (0.175 mmol) of **4**, and the reactor was evaluated to admit atmospheric pressure argon. Then 10 mL of toluene was added to the reactor under argon atmosphere. The color of the solution changed from dark green to brown after heating for 10 days at 180 °C. The solvent was removed under reduced pressure and extracted by small amount of toluene. Filtration of the toluene solution through short alumina column under argon atmosphere afforded **21f** as brown solid but the most amount of **21f** was decomposed in alumina. Pure **21f** was obtained from cold pentane solution as a red prismatic single-crystal (31.2 mg, 21% yield).  $^1\text{H}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  -20.15 (s, 2H, RuH), 1.75 (s, 45H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 6.80 (tt,  $J_{\text{HH}} = 2, 7$  Hz, *para*), 6.97 (t,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, *meta*), 7.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, *ortho*).  $^{13}\text{C}$  NMR (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , rt):  $\delta$  11.45 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 94.33 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 122.1 (*para*), 126.6 (*meta*), 126.6 (*ortho*), 162 (*ipso*), 297.0 (s, CPh); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2973, 2898, 1583, 1450, 1371, 1261, 10687, 1025, 905, 799; Anal. Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{SRu}_3$ : C, 53.41; H, 6.30. Found: C, 52.36; H, 6.26.



## References

- 1 「有機金属化合物 合成法および利用法」 山本明夫 監修、東京化学同人、1999.
- 2 Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A. SONoda, M.; Chatani, N. *Nature*, **1993**, 366, 529.
- 3 (a) *Activation and Functionalization of Alkanes*; Hill, C. L., Ed; Wiley: New York, 1989. (b) Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987-1007.
- 4 (a) Hoyano, J. K.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3723-3725. (b) Hoyano, J. K.; McMaster, A. D.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7190-7191. (c) Rest, A. J.; Whitwell, I.; Graham, W. A. G.; Hoyano, J. K.; McMaster, A. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 624-626.
- 5 (a) Janowicz, A. H.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 352-354. (b) Janowicz, A. H.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3929-3939. (c) Wax, M. J.; Stryker, J. M.; Buchanan, J. M.; Kovac, C. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1121-1122. (d) Buchanan, J. M.; Stryker, J. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1537-1550. (e) Periana, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7332-7346. (f) Periana, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7346-7355. (g) Jacobsen, E. N.; Goldberg, K. I.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3706-3707. (h) Sponsler, M. B.; Weiller, B. H.; Stoutland, P. O.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6841-6843. (i) Weiller, B. H.; Wasserman, E. P.; Bergman, R. G.; Moore, C. B.; Pimentel, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8288-8290. (j) Wasserman, E. P.; Moore, C. B.; Bergman, R. G. *Science* **1992**, 255, 315-318. (k) Weiller, B. H.; Wasserman, E. P.; Moore, C. B.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4326-4330. (l) Schultz, R. H.; Bengali, A. A.; Tauber, M. J.; Weiller, B. H.; Wasserman, E. P.; Kyle, K. R.; Moore, C. B.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7369-7377. (m) Bengali, A. A.; Schultz, R. H.; Moore, C. B.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9585-9589. (n) Bengali, A. A.; Bergman, R. G.; Moore, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3879-3880.
- 6 (a) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1650-1663. (b) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 620-631. (c) Jones, W. D.; Maguire, J. A. *Organometallics* **1986**, 5, 590-591.
- 7 Wick, D. D.; Jones, W. D. *Organometallics* **1999**, 18, 495-505.
- 8 (a) Baudry, D.; Ephritikhine, M.; Felkin, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1243-1244.

- (b) Cameron, C. J.; Felkin, H.; Fillebeen-Khan, T.; Forrow, N. J.; Guittet, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 801-802.
- 9 (a) Crabtree, R. H.; Mihelcic, J. M.; Quirk, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7738-7740. (b) Burk, M. J.; Crabtree, R. H.; Parnell, C. P.; Uriarte, R. J. *Organometallics* **1984**, *3*, 816-817. (c) Burk, M. J.; Crabtree, R. H.; McGrath, D. V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 18292-1830. (d) Crabtree, R. H.; Holt, E. M.; Lavin, M.; Morehouse, S. M. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1986-1992. (e) Burk, M. J.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8025-8032.
- 10 (a) Sakakura, T.; Sodeyama, T.; Sasaki, K.; Wada, K.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7221-7229. (b) Rosini, G. P.; Zhu, K.; Goldman, A. S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 115-121.
- 11 Liu, F.; Pak, E. B.; Singh, B.; Jensen, C. M.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086-4087.
- 12 (a) Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404-406. (b) 高尾昭子、学位論文、東京工業大学、2000. (c) 竹森利郁、学位論文、2001. (d) Inagaki, A.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Haga, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 625-626. (e) Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779-10780. (f) Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 4346-4348.
- 13 (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129. (b) Tada, K.; Oishi, M.; Suzuki, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 2422-2424. (c) 大木靖弘、学位論文、東京工業大学、2001.
- 14 Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. in *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Chapter 2*; Univ. Sci. Books, 1987.
- 15 Smith, A. K. in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 7, Chapter 13*, Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Ed.; Pergamon, London, 1995.
- 16 The complex **6** was alternatively synthesized quantitatively by the reaction of **1** with 1 equiv of ethanethiol in THF at 50°C.
- 17 (a) Kolis, J. W.; Holts, E. M.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7307. (b) Keister, J. B.; Horling, T. L. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2304. (c) Holmgren, J. S.; Shapley, J. R. *Organometallics* **1984**, *3*, 1322. (d) Kakigano, T.; Suzuki, H.; Igarashi, M.; Moro-oka, Y. *Abstract of 36th Symposium on*

---

*Organometallic Chemistry, Japan, Tokyo, 1989*, PA205. (e) Calvert, R. B.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5225. (f) Shapley, J. R.; Cree-Uchiyama, M. E.; George, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 140. (g) Herrman, W. A.; Plank, J.; Riedel, D.; Ziegler, M. L.; Weidenhammer, K.; Guggolz, E.; Balbach, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 63.

18 Similar behavior was observed in the case of **2** and **8** in Chapter 2 and 3, respectively.

19 Okamura, R.; Suzuki, H., Unpublished Results.

20 (a) Dyke, A. F.; Knox, S. A. R.; Morris, M. J.; Naish, P. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1417. (b) Ros, J. *Organometallics* **1984**, *3*, 1014. (c) Kao, S. C. *Organometallics* **1982**, *1*, 911. (d) Omori, H.; Suzuki, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2579.

21 (a) Clauss, A. D.; Tachikawa, M.; Shapley, J. R.; Pierpont, C. G. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1528-1533. (b) Orpen, G. A.; Ricera, A. V.; Bryan, E. G.; Pippard, D.; Sheldrick, G. M.; Rouse, K. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 723. (c) Guy, J. J.; Reichert, b. E.; Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, *B32*, 3319.

22 Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hallenbeck, S. L.; Hayashi, R. K.; Powell, D. R.; Smith, G. W. *Organometallics* **1994**, *13*, 1521.

23 (a) Dyke, A. F.; Knox, S. A. R.; Morris, M. J.; Naish, P. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1417. (b) Sasse, V. H. E.; Ziegler, M. L. *Z. anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 167. (c) Doherty, N. M.; Elschenbroich, C.; Kneuper, H. J.; Knox, S. A. R. *J. Chem. Soc., Chemm. Commun.* **1989**, 638. (d) Colborn, R. E.; Davies, D. L.; Dyke, A. F.; Knox, S. A. R. ; Mead, K. A.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1989**, 1799. (e) Doherty, N. M.; Howard, J. A. K.; Knox, S. A. R.; Terrill, N. J.; Yates, M. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 638. (f) Colborn, R. E.; Dyke, A. F.; Gracy, B. P.; Knox, S. A. R.; Macpherson, K. A.; Mead, K. A.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **1990**, 761.

24 (a) Shyu, S. -G.; Calligaris, M.; Nardin, G.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3617. (b) Yu, Y. -F.; Gallucci, J.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4826. (c) Shyu, S. -G.; Wojcicki, A. *Organometallics* **1985**, *4*, 1457. (d) Leoni, P.; Pasquali, M.; Sommovigo, M.; Laschi, F.; Zenello, P.; Albinati, A.; Lianza, F.; Pregosin, P. S.; Rügger, H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1702. (e) Ohst, H. H.; Kochi, J. K. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2066. (f) Don, M. -J.; Richmond, M. G. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1703.

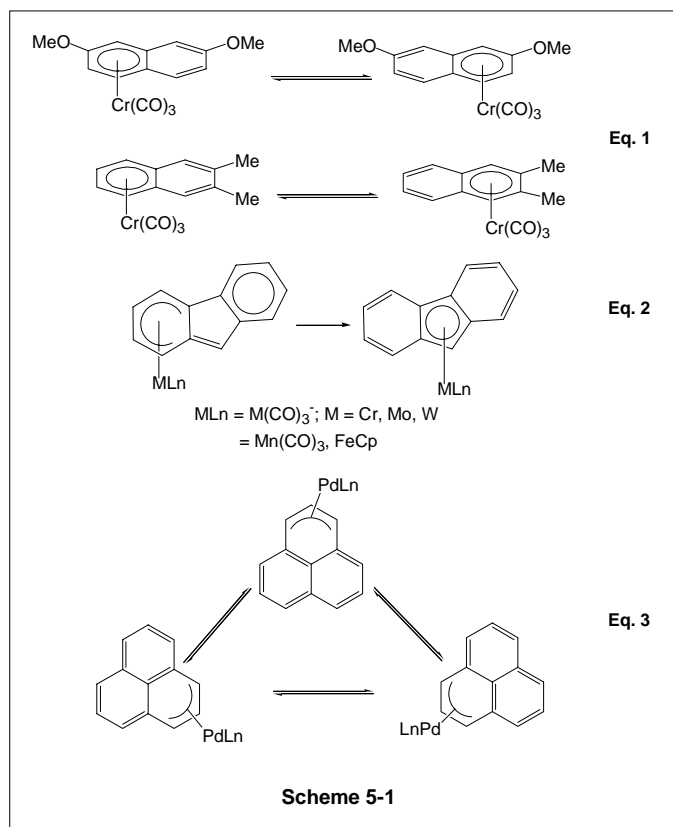
25 Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Ohshima manuscript in preparation.





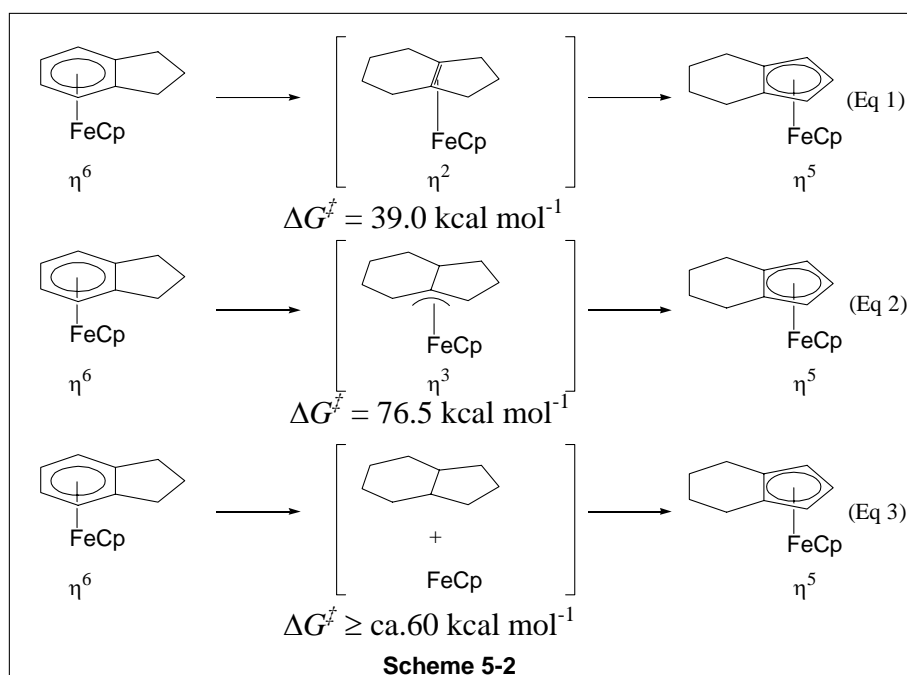
## 第5章 アセナフチレン、アセانسリレンを有する鉄2核錯体のハプトトロピック転位反応

## 5-1 緒言



序論で述べたように、多核クラスターの共役  $\pi$  配位子のハプティシティ変化を利用した反応場の構築を実現するためには、共役  $\pi$  配位子を有する多核錯体のハプトトロピック転位反応についての詳細な知識が必要である。配位子のハプティシティ変化を伴って金属種が価数の変化なしで一つの配位サイトから他のサイトへと移動するハプトトロピック転位反応は、その反応機構に興味もたれ、これまでに数多くの研究が行われている。<sup>1,2</sup> 実際に環状ポリエチン化合物や多環式芳香物化合物を配位子とする単核遷移金属錯体上でのハプトトロピック転位反応は多くの研究が実験的に、あるいは計算化学的に示されている。<sup>2</sup> 単核錯体では例えばナフタレン、フルオレン、アントラセン、ペンタレンなどの多環式芳香族を配位子として有する錯体において、 $\eta^6$ -配位、 $\eta^5$ -配位などの配位形式を持つ金属フラグメントのハプトトロピック転位が観察されている

(Scheme 5-1)。置換基を持つナフタレン配位子を有するクロム錯体  $[(\eta^6\text{-naphtharene})\text{Cr}(\text{CO})_3]$  では、 $\eta^6$ -配位したクロムフラグメントの隣の6員環への熱的な移動が平衡反応として NMR によって観察されている (Scheme 5-1, eq 1)。<sup>2a</sup> また、 $\eta^6$ -フルオレニル配位子を有するマンガン錯体  $[(\eta^6\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{MnL}_3]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{P}^n\text{Bu}_3$ ) では、加熱により不可逆なハプトトロピック転位反応が進行し、 $\eta^5$ -配位した  $[(\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_9)\text{MnL}_3]$  が生成する (Scheme 5-1, eq 2)。<sup>2b</sup> これらの系において計算化学的に拡張 Hückel 計算を用いた研究が行われている。<sup>1c</sup> Scheme 5-2 に示した予想される3つの経路のうち、 $\eta^2$ -配位を中間体とする経路は熱的に禁制であり、さらに配位子の解離を伴う経路に比べ、 $\eta^3$ -アリル配位を中間体として経る経路が最もエネルギー的に有利であることが示されている。また計算されたこの経路の活性化エンタルピーは  $27\sim 29 \text{ kcal mol}^{-1}$  であり、実験によって得られた値によく一致している。<sup>2</sup> また  $\eta^3$ -アリル配位した金属種のハプトトロピック転位についても報告例があり、 $\eta^3$ -フェナレニル配位子を有するパラジウム錯体  $[(\eta^3\text{-phenalenyl})\text{Pd}(\text{tmeda})]^+\text{PF}_6^-$  において Scheme 5-1, eq 3 に示すようなパラジウムフラグメントの可逆的な移動が温度可変  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR で観察されている。<sup>2d</sup> この場合の活性化パラメータは  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  で  $\Delta H^\ddagger = 20.9 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 21.4 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -1.3 \pm 0.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であった。活性化エントロピーがほぼ 0 に等しい値であることは、反応の遷移状態において大きな構造変化が起こっていないことを示している。一般的にこのようなハプトトロピック転位反応における配位子の配位と脱離は、配位部位の一部が金属から解離することによって進行する解離型の機構と、配位していない部位の接近から進行する会合型の機構が考えられるが、前者では反応のエントロピー変化はプラスの値、後者ではマイナスの値をとることが予想される。実験的に求められたエントロピーの値はほぼ 0 に等しい値であることから、それらのどちらの機構でもなく、共役  $\pi$  配位子の  $\pi$  電子との相互作用を保ちながらスムーズに金属フラグメントが移動していることが示唆される。



一方、環状ポリエン、多環式芳香族を有する二核錯体は、多くの報告例がある(Figure 5-1)。<sup>3,4,5</sup> 熱的なハプトトロピック異性化反応を示す錯体はいくつか報告されているが、錯体構造と NMR 挙動が明らかにされるのみでハプトトロピック転位の機構に関する詳細な検討は行われていない。1977 年に報告されたグアイアズレン配位子を有する鉄 2 核カルボニル錯体  $[(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$  (**1**) は 2 種類のハプトトロピック異性体 **1-A**, **1-B** を持つ点で他の錯体とは異なる特徴を持っている。<sup>5</sup> Cotton らは **1-A**, **1-B** の単離、構造決定を行い、**1** のカルボニル配位子の動的過程を説明するとともにこれらの熱的な相互変換が起こっていることを明らかにしている。<sup>5a</sup> 永島、鈴木らは本反応の詳細な検討を行い、光、熱のどちらによっても可逆的な異性化反応が進行すること、それぞれの異性体比は光定常状態において **1-A** : **1-B** = 35 : 65 であり、熱平衡状態では 55 : 45 であること、熱異性化反応の活性化エネルギーが  $\Delta G_{397}^\ddagger = 28(1)$  kcal mol<sup>-1</sup> であり、活性化エントロピーが  $\Delta G_{397}^\ddagger = -15(5)$  cal mol<sup>-1</sup> deg<sup>-1</sup> であること、等を明らかにした (Scheme 5-3, eq 1)。<sup>5b</sup> これらの結果が明らかに示している点は、活性化エントロピーがこれまでの単核錯体の例に比べて負に大きいこと、光によってもハプトトロピック転位反応が促進されることである。以上から、2 核錯体におけるハプトトロピック転位反応が、これまでの単核錯体において進行する転位反応とは異なる挙動を示すことが明らかにされている。従って、さら



に種々の2核錯体におけるハプトトロピック転位反応の研究を推進していく必要がある。そこでまず、グアイアズレン配位子とは異なる共役  $\pi$  配位子を有する鉄2核錯体に着目し、そのハプトトロピック転位反応に関する詳細を調査、比較することを目的とした。

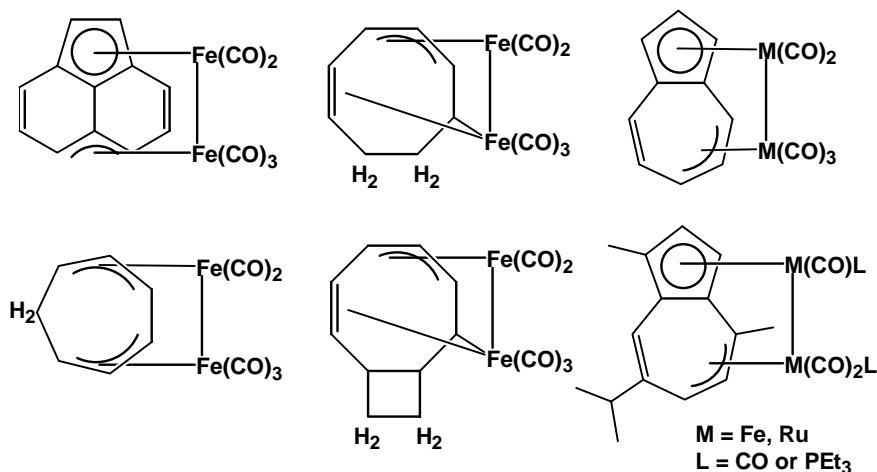
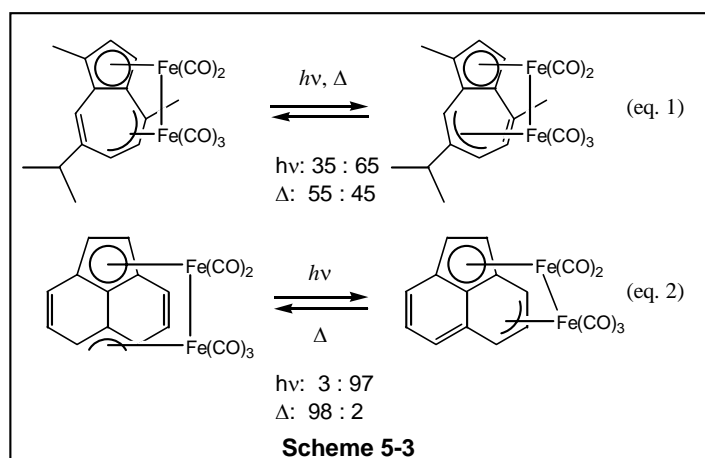


Figure 5-1 架橋ポリエン配位子を有する二核錯体



序論に示したように、**1-A**, **1-B** の構造から鉄フラグメント ( $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ) はそれぞれ  $\eta^5$ -シクロペンタジエニル配位、 $\eta^3$ -アリル配位でグアイアズレン配位子と結合している。一方、アセナフチレン配位子を有する鉄2核カルボニル錯体  $[(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$  (**3**) は、同様な共役  $\pi$  配位子として多環式芳香族化合物を架橋配位子として持つ錯体である。<sup>4</sup> この錯体 **3** は、King らによって単一の異性体 **3-A** のみを有する錯体として合成され、<sup>4a</sup> Churchill らによって分子構造が明らかにされている。<sup>4b</sup> Figure 5-2 (a) に示した構造より、鉄フラグメント

(Fe(CO)<sub>2</sub>, Fe(CO)<sub>3</sub>) はそれぞれグアイアズレン錯体 **1-A** の場合と同様の  $\eta^5$ -シクロペンタジエニル配位、 $\eta^3$ -アリル配位でアセナフチレン配位子と結合しているが、 $\eta^3$ -アリル配位が *endo*-配位ではなく *exo*-アリル配位である。Fe-Fe 結合距離は **1-A** の 2.79(1) Å に対して、2.769(3) Å であり、大きな差はない。<sup>4b</sup> 錯体 **3-A** においてもハプトトロピック転位反応が進行することが予想され、事実、その可能性が言及されている。しかしながら彼らの報告では、**3-A** のハプトトロピック異性化反応による生成物、すなわち **3-B** は観察されていない。その理由としてハプトトロピック異性体 **3-B** は、元々 2.77 Å という比較的長い鉄-鉄結合間距離を持つ錯体 **3-A** よりも Fe-Fe 結合距離がさらに伸長することが予想されるため不安定である可能性を挙げている。

4b

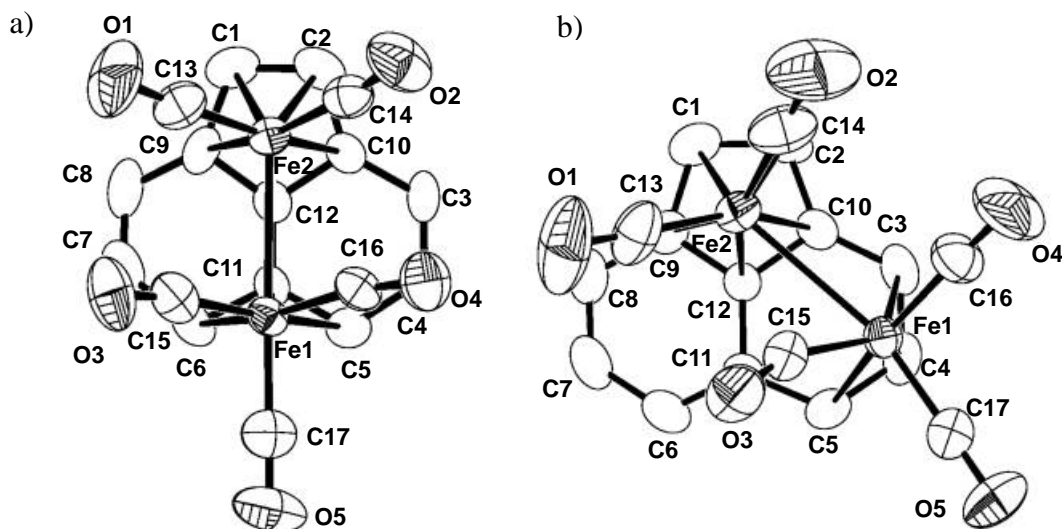
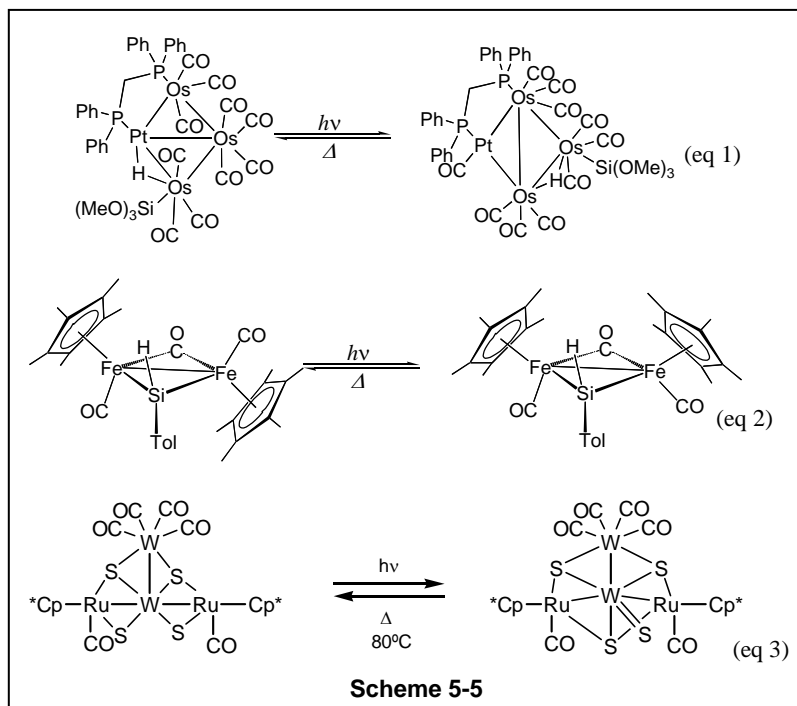
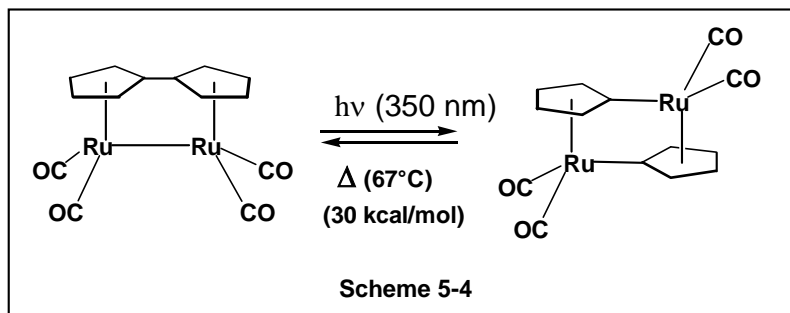


Figure 5-2 錯体 a) **3-A**,<sup>17b</sup> b) **3-B**<sup>14</sup> の ORTEP図

興味深いことに永島らは光を照射することによってこのアセナフチレン錯体が効率的にハプトトロピック異性化を起こし、対応するハプトトロピック異性体を 95% 以上の転化率で与えることを見出している (Scheme 5-3, eq 2)。<sup>4c</sup> さらに光によって生成した異性体は熱的に不安定であるため、97~8%がハプトトロピック転位を経てもとの錯体に熱的に逆異性化することを明らかにしている。<sup>4c</sup>

光を当てることによってある分子が準安定異性体へと異性化を起こし、光遮断下において元の

安定異性体へと逆異性化を起こす一連の反応は、光照射によって光エネルギーを吸収し、それをある条件で熱エネルギーとして放出して再生する、光エネルギーの貯蔵デバイスと考えることができる。有機化合物においては、とくにシクロファン化合物やノルボルナジエン等を中心に詳細に研究されている。<sup>6</sup>これらの有機化合物による光エネルギー蓄積デバイスの研究が吸収波長、エンタルピー蓄積能、準安定異性体の安定性、量子収率、繰り返し耐久性まで含めて多くの研究が行われているのに対し、有機金属錯体における同様な光エネルギー蓄積デバイスの可能性については、Vollhardt らによって 1983 年に報告されたフルバレン配位子を有するルテニウム2核錯体の反応が見出されるまでは報告がなかった。<sup>7</sup>彼らは Scheme 5-4 に示すように、このルテニウム2核錯体に溶液中で  $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$  の光を照射するとルテニウム-ルテニウム結合、炭素-炭素結合の解裂を伴って準安定異性体が生成することを明らかにしている。興味深いことに、この逆反応は加熱により溶液中、及び結晶状態で進行し、結晶中では約  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$  の発熱を伴う。彼らはこの反応の詳細な研究を行っており、効率的な光エネルギー蓄積デバイスとしての可能性を提案している。この発見は、有機金属化合物、特に金属-金属結合を有するクラスター化合物の光機能性分子としての可能性を付与する意味で重要である。金属-金属結合を持つ錯体の光反応は、種々の遷移金属2核カルボニル錯体において、特に短寿命活性種の捕捉などの研究が行われているが、Vollhardt らの例のように可逆な異性化を示す反応は、著者の知る限り Scheme 5-5 に示すように Adams らによるヒドロシランの酸化的付加反応を含むクラスターの報告 (eq 1)、<sup>8a</sup>Ogino らによる cis-, trans-異性化を含む鉄2核カルボニル錯体の報告 (eq 2)、<sup>8b</sup> 金属-金属結合の組換が進行するタングステンクラスターの報告が知られているのみである (eq 3)。<sup>8c</sup>アセナフチレン配位子を有する鉄2核錯体は、光によってハプトトロピック転位反応が進行することが詳細に研究された初めての例であるとともに、光、熱によって可逆的な異性化を起こすことから、光エネルギー蓄積デバイスとしては約  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  と些少なからその可能性を示している点で興味深い。<sup>4c</sup>



永島、深堀らはこの異性化過程における両異性体の分子構造、光、および熱挙動に関して詳細な研究を行っている。<sup>4c</sup> 鉄二核アセナフチレン錯体  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$  (**3**) の光、熱によるハプトトロピック異性化は以下のように進行する。すなわち、熱安定異性体である **3-A** に真空条件下 400W 高圧水銀灯、500W キセノンランプ、あるいは太陽光による光照射を行うと、520 ~690 nm の可視光で最も効率よく異性化が進行し、1 ~ 2 時間後、98% という高い転化率で準安定異性体 **3-B** を与える。一方、単離された **3-B** を光遮断下に放置すると、97% がもとの安定異性体 **3-A** に逆異性化する。真空条件下では光照射、暗所放置を繰り返すことによる分解物は全く生成しなかったことから、繰り返し耐久性は高い。また有機溶媒の反応性への影響はない。ただし、ハロゲン化溶媒である、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CCl}_4$  等を用いた場合、あるいは空気

中での光照射実験では大量の沈殿物が生成し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは常磁性化合物の生成を示唆するピークのプロードニングが観察された。

Figure 5-2 (b) に示した **3-B** の分子構造では、 $\eta^3$ -アリル配位部位が6員環の内側である C3, C4, C5 炭素に移動し、その配位形式はアセナフチレンに対して endo-配位から exo-配位へと変化している。Cotton らの予想に反して、光反応によって **3-B** がある程度安定に合成、単離された理由は、構造的に検証することができる。すなわち、**3-B** の Fe-Fe 結合はより長くなり、 $2.802(1)\text{ \AA}$  であるが、同時に一つのカルボニル配位子が半架橋配位形式でもう一つの鉄と相互作用を持つことで Fe-Fe 結合の伸長による不安定化を補っているためであると考えられる。

溶液中の錯体 **3-A** と **3-B** の平衡比から計算された両異性体の標準自由エネルギー差は  $2.3\text{ kcal mol}^{-1}$  である。また熱異性化反応 (**3-B**  $\rightarrow$  **3-A**) の NMR を用いた速度論解析から、活性化パラメータは  $\Delta G^\ddagger = 23 \pm 1\text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 23 \pm 1\text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 2 \pm 4\text{ cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$  である。従って鉄2核グアイアズレン錯体で観察された負に大きな活性化エントロピーは認められず、単核錯体において多くの例で示されているようにハプトトロピック転位反応に大きな構造変換は含まれていない。

光反応における反応機構を解明するために、拡張 Hückel 計算を用いた分子軌道計算が行われている。<sup>4d</sup> その結果 **3a**, **3b** のエネルギー差はほとんどなく、Walsh ダイアグラムより、**3b** から **3a** への経路は約  $20\text{ kcal mol}^{-1}$  のエネルギー障壁が求められた。この結果は実験的に得られた値と良く一致する。さらに overlap population をもとに反応経路が検討された結果、**3a** から **3b** への光による異性化反応が **3a** における HOMO から NEXT LUMO への一電子励起、すなわち鉄フラグメントの  $d\pi$  から  $d\pi^*$  への励起がアセナフチレン配位子の  $\eta^3$ -アリル配位を弱くすることが明らかにされている (Figure 5-3)。この励起状態から基底状態への緩和過程で  $\eta^1$ -配位にハプティシティ変化を起こした鉄フラグメントがアセナフチレン配位子の exo- $\eta^3$ -アリル配位座へと移動すること、逆に **3b** から **3a** への異性化反応は **3b** の HOMO から LUMO への励起によって推進することが示唆された。

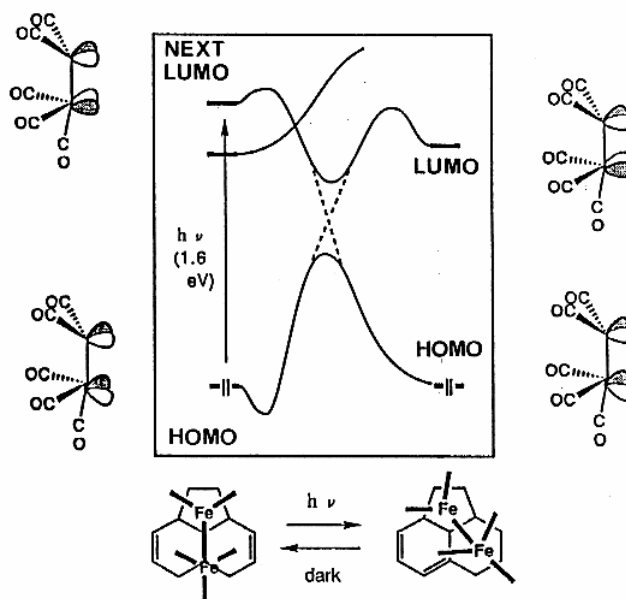


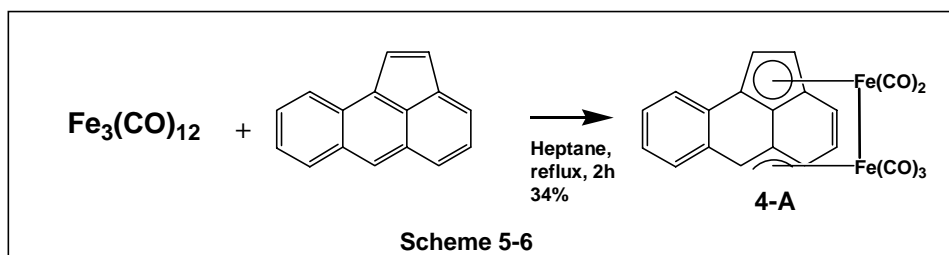
Figure 5-3 3-A と 3-B との間の異性化に関する Walsh ダイアグラム

以上の知見から、本章では、さらに類似の配位子を有する類縁体のハプトトロピック転位反応について詳細な検討を行った。ハプトトロピック転位が進行する配位子の修飾は、ハプトトロピック転位挙動に直接大きな影響を与えると考えられ、その挙動を詳細に比較することで、ハプトトロピック転位反応を制御する因子を明らかにする手がかりが得られると考えられる。しかしながらこのような観点に立って行われたハプトトロピック転位反応の研究は著者の知る限りこれまでほとんどない。そこで本章では、以上の興味深い反応性を示すアセナフチレン錯体 **3** の類縁体として、類似の共役  $\pi$  配位子であるアセアンスリレンを架橋配位子とする鉄2核カルボニル錯体  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^5\text{-aceanthrylene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$  (**4**) を合成し、構造を明らかにするとともに、光、熱によるハプトトロピック転位反応の詳細な検討を行い、アセナフチレン錯体の結果と比較することで、共役  $\pi$  配位子のハプトトロピック転位に及ぼす電子的、立体的効果を明らかにすることを目的に研究を行った。アセアンスリレンは、アセナフチレンに対してベンゼン環が一つ多いことから共役系は伸長しており、このことが大きく転位反応に影響することが予想される。そこで、以上の目的を達成するために以下に示す手順で検討を進めた。**5-2**では、アセアンスリレン配位子を有する鉄二核錯体 **4-A** の合成、および準安定異性体 **4-B** の分離、**4-A**, **4-B** のスペクトルによる同定について述べた。また X 線構造解析による構造を **3-A**, **3-B** との比較を行いながら

述べた。**5-3**では、**4**の熱による異性体比、異性化の速度論解析の結果から、アセナフチレン錯体**3**の結果との比較を行い、架橋配位子の影響について議論した。**5-4**では、**3, 4**の光異性化反応に関して、異性体比の波長依存性、反応の量子収率を測定し、それらの結果を比較することで、光機能性分子としての可能性を示した。**5-5**では、反応機構に関して、分子構造の比較の結果と併せて議論した。

## 5-2 アセアンスリレン配位子を有する鉄2核錯体の合成と同定

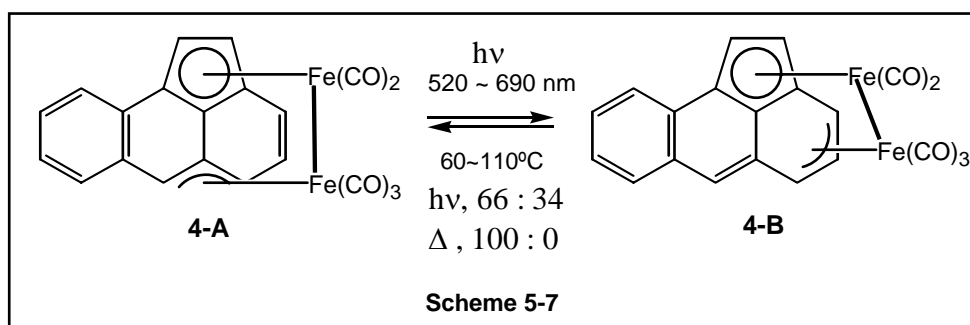
5-1で述べてきたように、多環式芳香族であるアセナフチレンを配位子とする鉄2核錯体でも光、熱による可逆的なハプトトロピック異性化反応が進行する。そこで、異性化反応における異性体比の制御、反応機構の解明などを目的として類似の共役  $\pi$  配位子を有する錯体 **3** の類縁体の合成を試みた。予備的な成果として以前、道野、永島は既知の手法によって合成したアセアンスリレン、およびアセフェナンスリレンを鉄、ルテニウムカルボニルクラスターに導入する検討を行っている。<sup>9</sup> その結果、アセフェナンスリレンを用いた場合には2核錯体を合成することができなかったが、アセアンスリレンを用いると、アセナフチレンの場合と同様に鉄2核錯体を得られることを明らかにしている。本予備成果を再検討した結果、鉄2核アセアンスリレン錯体  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^5\text{-aceanthrylene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$  (**4**) は鉄3核カルボニル錯体とアセアンスリレンを *n*-ヘプタン中2時間加熱還流することによって得られることを明らかにした (Scheme 5-6)。室温でのカラムクロマトグラフィーでは、アルミナ中で錯体の分解反応が進行するが、低温でのカラムクロマトグラフィーによって精製が可能であり、その後再結晶によって単離することに成功した (収率: 34%)。



得られた錯体は NMR 測定により溶液中で1種類であり、そのスペクトルデータはハプトトロピック異性体 **4-A** であることを示唆した。**4-A** のハプトトロピック異性体 **4-B** の合成を次に検討したところ、溶液中の加熱によっては **4-A** へのハプトトロピック異性化は進行しなかった。錯体 **4-A** は **3-A** と同様に光照射によってハプトトロピック異性化を起こし、準安定異性体 **4-B** を与えた。本反応を  $^1\text{H}$  NMR によって追跡したところ、**4-B** は  $-78^\circ\text{C}$  でのキセノンランプ



による光照射によって2時間後最大 34% 生成することが分かった (Scheme 5-7)。一方、錯体 **3-B** が室温で逆異性化を起こし、熱安定異性体 **3-A** へと戻ったのに対し、錯体 **4-B** は室温で放置してもほとんど変化が見られなかった。しかしながら **4-B** は 60 °C 以上に加熱することによって 100% の転化率で安定異性体 **4-A** を与えることを明らかにした (Scheme 5-7)。これまで **4-B** の存在は確認されていたものの、分離、構造決定には至っていない。そこで、光照射後のハプトトロピック異性体 **4-A**, **4-B** (異性体比 65 : 35) の混合物から **4-B** の分離を試みた。混合物は低温でのアルミナカラムクロマトグラフィーにおいて、展開溶媒として n-ヘキサン、ベンゼン混合溶媒 (10 : 1) を用いたときにわずかに **4-B** の方が遅いため、**4-B** を 95% 以上含む生成物を 5% の収率で得ることに成功した。



錯体 **4-A** は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR スペクトルによって同定を行った (Figure 5-4, Table 5-1)。 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR の帰属の結果は、同核 NOE 測定、H-C COSY NMR スペクトルによって確認した。 $^1\text{H}$  NMR 測定の結果、**3-A** の場合には分子内に対称面を有するため4つのシグナルのみが観察されるが、**4-A** ではすべてのアセانسリレン配位子上の水素のシグナルが非等価に観察された。また、**3** と同様にアセانسリレン配位子上に2つの鉄フラグメント( $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ) が結合していることを示す結果を得た。すなわち、Figure 5-4 に示すように、 $\delta$  7~8 ppm 付近に観察される遊離の芳香族よりも高磁場の 4~6 ppm の領域に **4-A** のアセانسリレン配位子上に帰属される6種類のピーク H1~H6 が観察された。従って金属の配位によってアセانسリレンの芳香族性が一部失われており、逆に H7~H10 の6員環は芳香族性を保っていることを明らかにした。Table 5-1 に **4-A** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの帰属の結果を **3-A** の結果と併せて示した。H3, H4 に

由来するシグナルが  $\delta$  6.26 (d,  $J = 9.2$  Hz), 6.33 (dd,  $J = 5.8, 9.2$  Hz) と、6 ppm より低磁場に観察されたのに対し、H1, H2, H5, H6 のシグナルは  $\delta$  5.92 (d,  $J = 2.9$  Hz), 5.77 (d,  $J = 2.9$  Hz), 4.82 (d,  $J = 5.8$  Hz), 4.89 (d,  $J = 5.8$  Hz) にそれぞれ観察され、6 ppm より高磁場であった。特に $\pi$ -アリル部位の H5, H6 プロトンはそれぞれ  $\delta$  4.82, 4.89 に観察され、**3-A** の H4 プロトン ( $\delta$  4.14) と同様に非常に高い領域に現れた。既に報告のある **3-A** では、金属と結合を持たない炭素上の水素 (H3, H4) に帰属されるシグナルは  $\delta$  5.49, 5.60 に観察され、金属と結合を持つ炭素上の水素 (H1, H5) のシグナルは  $\delta$  4.79, 4.14 の高磁場領域に観察されている。従って **4-A** における H1, H2, H5, H6 を持つ炭素と金属との相互作用の存在を明らかにした。 $^{13}\text{C}$  NMR においても同様の傾向が見られ、C3, C4, C7, C8, C9, C10 に由来するシグナルは、 $\delta$  117.0, 128.9, 122.2, 126.8, 127.9, 128.0 と 120~130 ppm に観察されるのに対し、C1, C2, C5, C6 に由来するシグナルは  $\delta$  77.1, 78.8, 59.4, 56.8 と非常に高磁場に観察された。またカルボニル配位子の炭素に基づくシグナルは室温では  $^{13}\text{C}$  NMR で  $\delta$  216.8, 215.9 ppm に2種類しか観察されていないが、 $-60^\circ\text{C}$  に温度を下げることによって5種類のピークが  $\delta$  209.7, 216.3, 217.1, 217.2, 218.1 に観察された (Figure 5-4)。一方  $50^\circ\text{C}$  まで温度を上げて測定すると、 $\delta$  216.6, 215.8 のシャープなシグナルの他に、 $\delta$  214.8 に幅広い3C分に相当するシグナルが観察された。従って Figure 5-5 に示したように、室温以上の溶液状態では $\eta^3$ -アリル配位した鉄原子上のカルボニル配位子の素早い配位座の交換反応が観察されると解釈することができる。<sup>10</sup> IR スペクトルでは 2035, 1994, 1978, 1960, 1953 に5種類のピークが観察されていることから、低温での  $^{13}\text{C}$  NMR の結果と一致していた。

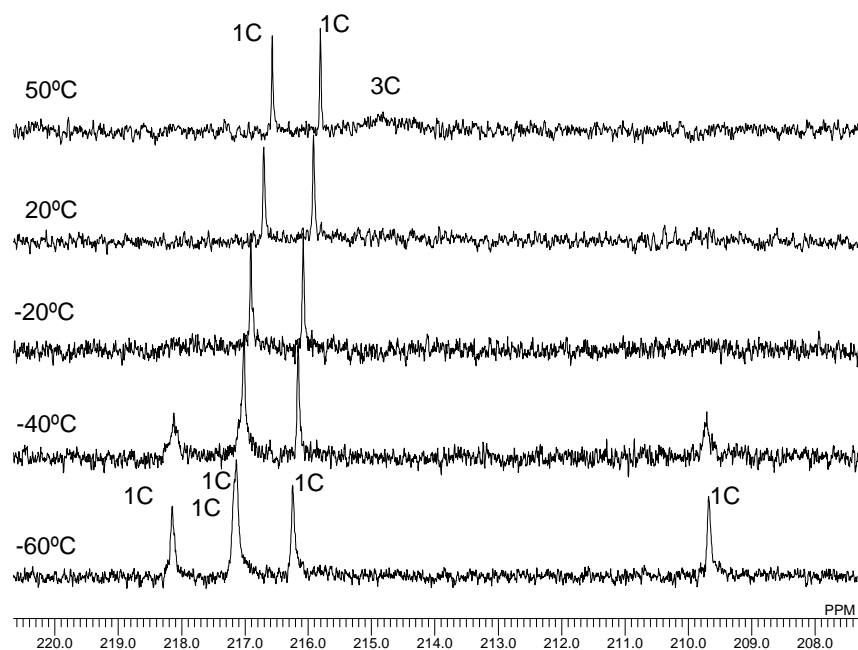


Figure 5-4 錯体 4-A の CO 配位子のシグナル領域の  $^{13}\text{C}$  NMR チャート

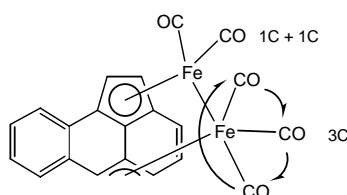


Figure 5-5 4-A の鉄原子上のカルボニル配位子の配位座交換機構

**4-B** についても、95% の純度で単離された錯体を用いて  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR スペクトルによる同定に成功した。Table 5-1 に **4-B** の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR スペクトルの結果を **3-B** の結果と併せて示した。**3-A**, **4-A** で観察された水素、炭素の高磁場シフトは、**4-B** についても適用可能である。すなわち、鉄原子と結合を持つ炭素上の水素、H1, H2, H3-H5 は通常の芳香族で観察される 7~8 ppm から大きく高磁場にシフトし、4~6 ppm に観察された (Figure 5-5)。特に注目すべき点は、3,4,5-位の水素に基づくシグナルが **3-B** (5.31 (H3), 4.98 (H4), 2.54 (H5)) に比べ、0.6~1.2 ppm 低磁場 (5.90 (H3), 5.80 (H4), 3.71 (H5)) に観察されたことである。この低磁場シフトは **4** のアセانسリレン配位子の芳香族性が **3** のアセナフチレン配位子に比べてより強く残っていることを示唆していると考えられる。 $^{13}\text{C}$  NMR についても  $^1\text{H}$  NMR と同様の傾向が見られた。**4-A** では C6 に帰属されるシグナルが  $\delta$  56.82 に現れ、高磁場シフトが観察されるのに対し、**4-B** では  $\delta$

114.67 に現れ、金属との相互作用がないと考えられる低磁場に観察された。一方、逆に**4-A**では低磁場に観察された C3, C4 に帰属されるシグナル  $\delta$  54.67, 83.01 は金属との結合を示す高磁場シフトを示した。以上から、鉄フラグメントのうち  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  はその位置を変えていないが、 $\text{Fe}(\text{CO})_3$  はハプトトロピック転位によって C5~C6  $\pi$ -アリル部位から C3~C5  $\pi$ -アリル部位に移動したことが明らかである。

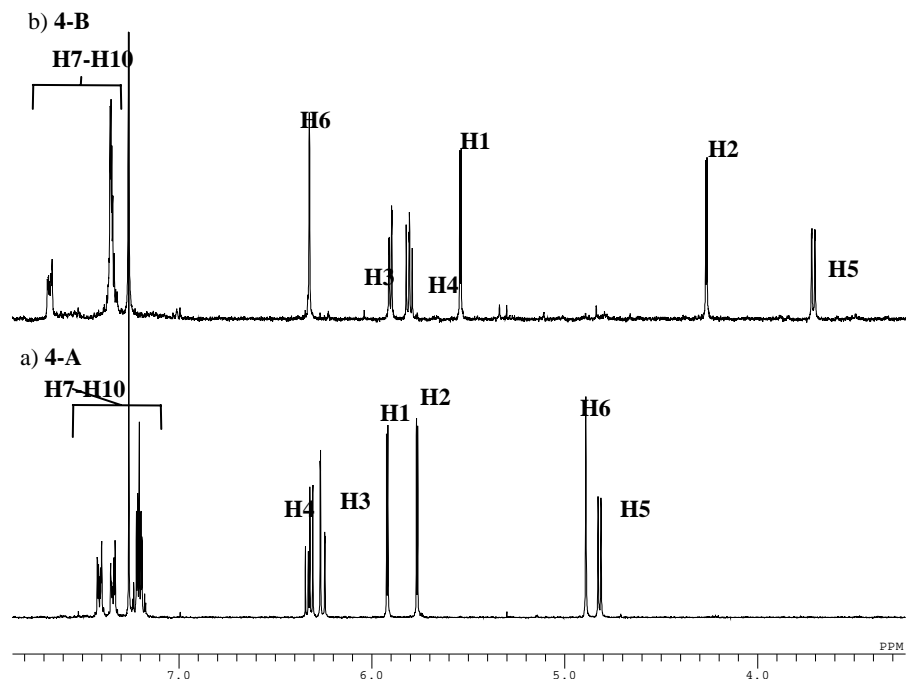
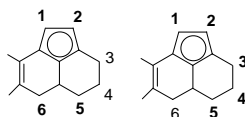


Figure 5-4 a) 4-A と b) 4-B の<sup>1</sup>H NMRチャート

Table 5-1 3-A, 3-B, 4-A, 4-B の<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR、IR スペクトルデータ

	3-A	3-B	4-A	4-B
<sup>1</sup> H NMR ( $\delta$ )				
H1	4.79 (s)	5.92 (d)	4.35 (d)	5.54 (d)
H2		5.77 (d)	3.35 (d)	4.26 (d)
H3	5.49 (d)	6.26 (d)	5.31 (d)	5.90 (d)
H4	5.60 (dd)	6.33 (dd)	4.98 (dd)	5.80 (dd)
H5	4.14 (d)	4.82 (d)	2.54 (d)	3.71 (d)
H6		4.89 (s)	6.08 (s)	6.32 (s)
<sup>13</sup> C NMR ( $\delta$ )				
C1	78.18	71.56	77.10	70.07
C2		71.62	78.84	69.83
C3	116.30	57.53	117.00	54.67
C4	128.92	83.59	128.03	83.01
C5	57.42	58.26	59.37	60.67
C6		114.07	56.82	114.67
CO	218.61 (2C)	218.15 (1C)	220.9 (1C)	219.15 (1C)
	216.52 (2C)	217.2 (1C)	216.7 (3C)	215.66 (3C)
	209.18 (1C)	217.13 (1C)	215.8 (1C)	214.55 (1C)
		216.25 (1C)		
		209.68 (1C)		

IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )				
v(CO)	2025, 2017, 1964, 1950, 1921	2035, 1994, 1978, 1960, 1953	2021, 1982, 1961, 1932, 1856	2024, 1977 1965, 1920



またカルボニル配位子の炭素に基づくシグナルは室温で  $\delta$  219.2, 215.7, 214.6 ppm に観察された。後に示す X 線構造解析の結果から 5 つのカルボニル配位子は非等価であると考えられるが、**3-B**, **4-A** において観察されたようにカルボニル配位子のすばやい配位座交換が進行していると考えerことで説明が可能である。<sup>10</sup> IR スペクトルではカルボニル配位子の伸縮振動に由来するピークが 2024, 1977, 1965, 1920 cm<sup>-1</sup> に観察されたが、**3-B** で 1850 cm<sup>-1</sup> 付近に観察されたようなセミブリッジ配位に帰属される低波数シフトしたピークはまったく観察されなかった。以上の結果より、**4-A**, **4-B** はどちらもアセانسリレン配位子が架橋配位した鉄2核カルボニル錯体であり、特に **4-A** と **4-B** は、**3-A**, **3-B** と同様にハプトトロピック異性化による異性体であることを明らかにした。つぎにこれらの錯体の X 線構造解析の結果を示した。

錯体 **4-A** は単結晶 X 線構造解析によりその構造を確認した。Table 5-2 に測定条件、結晶学的データを示した。また Table 5-3 に主な結合距離、結合角度を示した。Figure 5-6 に示した **4-A** の ORTEP 図では、アセانسリレン配位子は **3-A** と同様に  $\mu, \eta^3: \eta^5$ -配位形式で 2 つの鉄フラグメントと結合していた。 $\pi$ -アリル部位は C5, C11, C6 と結合を有していた。鉄-鉄結合距離は **3-A** (2.769(3) Å) に比べてわずかであるが 0.01 Å 長く 2.782(1) Å であった。鉄とアセانسリレンの  $\eta^5$ -シクロペンタジエニル部位との間の金属-炭素結合は 2.088(7)~2.123(8) Å であり、**3-A** の結果 (2.078(9)~2.140(8) Å) と比べて、大きな差はない。しかし、5 つの結合のうち、最短と最長の結合距離の差は **4-A** において 0.035(8) Å であるのに対し、**3-A** では 0.062(8) Å であることから、**3-A** の方が結合距離のばらつきが大きいことがわかる。また **4-A** の  $\eta^3$ -アリル部位が 2.050(7)~2.255(8) Å、**3-A** では 2.051(7)~2.242(8) Å であり、ほとんど差はない。

Table 5-2 錯体 4-A の結晶学的データと測定条件

formula	C <sub>21</sub> H <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	monochrometer	graphite
fw	394.7	$\mu_{\text{calc}}$ , cm <sup>-1</sup>	16.7
temp, K	293(2)	scan type	$\omega$ - $2\theta$
cryst system	orthorhombic	$\theta$ range, deg	2.62 < $\theta$ < 27.50
space group	P ccn (#56)	No. of data collect	4810
a, Å	16.790(x)	No. of unique data	6058
b, Å	15.803(x)	No. of used data ( $I > 3\sigma(I)$ )	2277
c, Å	13.351(x)	No. of variables	343
V, Å <sup>3</sup>	3542.7(x)	Refinement method	Full-matrix least-squares on $ F $
Z	8	GOF	3.18
D <sub>calc</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.48	R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> ( $I > 2\sigma$ )	0.056 / 0.032
radiation ( $\lambda$ , Å)	Mo K $\alpha$ (0.71070)		

Table 5-3 錯体 4-A の主な結合距離 (Å) と結合角度 (°)

Fe(1) - Fe(2)	2.782(1)	Fe(1)-C(17)	1.753(8)
Fe(1) - C(1)	2.088(7)	Fe(1)-C(18)	1.738(7)
Fe(1) - C(2)	2.091(8)	Fe(2)-C(19)	1.768(8)
Fe(1) - C(11)	2.111(6)	Fe(2)-C(20)	1.796(7)
Fe(1) - C(12)	2.106(7)	Fe(2)-C(21)	1.783(7)
Fe(1) - C(13)	2.123(8)	C(3)-C(4)	1.43(1)
Fe(2) - C(3)	2.255(8)	C(4)-C(5)	1.35(1)
Fe(2) - C(4)	2.050(7)	C(5)-C(6)	1.45(1)
Fe(2) - C(5)	2.211(7)		
Fe(1) - C(17) - O(1)	174.5(7)	C(21) - Fe(2) - C(19)	94.1(3)
Fe(1) - C(18) - O(2)	175.5(7)	C(21) - Fe(2) - C(20)	96.2(4)
Fe(2) - C(19) - O(3)	176.4(7)	C(19) - Fe(2) - C(20)	101.2(4)
Fe(2) - C(20) - O(4)	174.7(7)	C(13) - C(3) - C(4)	119.3(8)
Fe(2) - C(21) - O(5)	172.9(7)	C(3) - C(4) - C(5)	122.6(8)
C(18) - Fe(1) - C(17)	91.9(4)	C(4) - C(5) - C(14)	120.3(7)

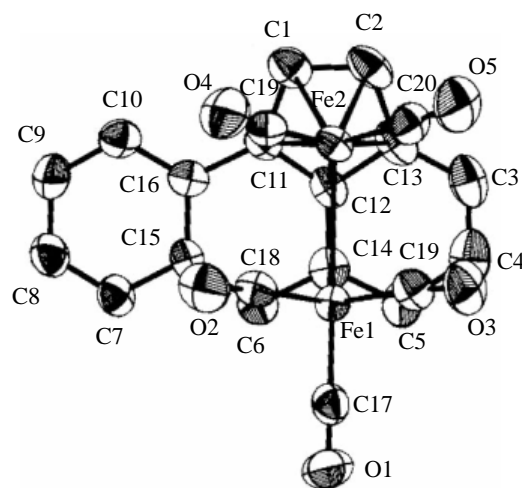


Figure 5-6 錯体 4-A の ORTEP 図

一方の錯体 **4-B** はベンゼン/ペンタン混合溶液を  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  に冷却することによって晶出した単結晶を用いて X 線構造解析に成功した。Table 5-4 に測定条件、結晶学的データを示した。また Table 5-5 に主な結合距離、結合角度を示した。Figure 5-7 に示した構造から、**3-B** と同様の構造で鉄カルボニルフラグメントがアセアンスリレン配位子に  $\mu, \eta^3: \eta^5$ -配位しており、 $\pi$ -アリル部位はハプトトロピック転位が進行したことを示す、C3, C4, C5 に結合していることが分かった。しかしながら IR スペクトルの結果を支持するように、**3-B** で観察されたセミブリッジ配位したカルボニル配位子はなかった。すなわち、カルボニル配位子の鉄-炭素-酸素結合角度は最も小

さい角度で  $170.2(4)^\circ$  であり **3-B** の  $159.3(3)^\circ$  に比べ非常に弱く架橋している可能性はあると考えられる。また鉄-鉄結合距離は  $2.8178(9) \text{ \AA}$  であり、**4-A** ( $2.782(1) \text{ \AA}$ ) に比べ約  $0.04 \text{ \AA}$  長くなっていた。この異性体間の結合距離の差は、**3-A** と **3-B** との差 (約  $0.03 \text{ \AA}$ ) とほぼ同じである。鉄とアセアンスリレンの  $\eta^5$ -シクロペンタジエニル部位との間の金属-炭素結合は  $2.088(4)\sim 2.152(4) \text{ \AA}$  であり、**3-B** の結果 ( $2.099(3)\sim 2.180(3) \text{ \AA}$ ) と比べて、わずかに短い。また **4-A** で観察されたように、最短と最長の結合距離の差は **4-B** において  $0.064(4) \text{ \AA}$  であるのに対し、**3-B** では  $0.081(3) \text{ \AA}$  であることから、**3-B** の方が結合距離のばらつきが大きい。また **4-A** の  $\eta^3$ -アリル部位が  $2.056(5)\sim 2.151(4) \text{ \AA}$ 、**3-A** では  $2.056(4)\sim 2.194(3) \text{ \AA}$  であり、ほとんど差はない。**4-A** との比較を行うと、 $\eta^3$ -アリル部位の最短と最長の結合距離の差は **4-B** で  $0.095(4) \text{ \AA}$  であるのに対して **4-A** では  $0.205(8) \text{ \AA}$  であった。この差は有意な差であると考えられ、次に示す  $\pi$ -アリル部位の平面性の違いを明確に表している。

Table 5-4 錯体 **4-B** の結晶学的データと測定条件

formula	$\text{C}_{24} \text{H}_{13} \text{Fe}_2 \text{O}_5$	monochrometer	graphite
fw	493.04	$\mu_{\text{calc}}, \text{cm}^{-1}$	14.83
temp, K	223(2)	scan type	$\omega - 2\theta$
cryst system	monoclinic	$\theta$ range, deg	$2.62 < \theta < 27.50$
space group	P 21/c (#14)	No. of data collect	4810
a, $\text{ \AA}$	13.4917(16)	No. of unique data	6058
b, $\text{ \AA}$	11.951(2)	No. of used data	2702
c, $\text{ \AA}$	12.7522(19)	No. of variables	280
$\beta, ^\circ$	103.053(10)	Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
V, $\text{ \AA}^3$	2003.1(5)	GOF	0.994
Z	4	$R_1 / wR_2 (I > 2\sigma)$	0.0472 / 0.1273
$D_{\text{calc}}, \text{g/cm}^3$	1.635	$R_1 / wR_2$ (all)	0.1195 / 0.1534
radiation ( $\lambda, \text{ \AA}$ )	Mo $K\alpha$ (0.71070)	$\Delta\rho$ max ( $\text{e}\text{ \AA}^{-3}$ )	1.006 and $-0.556$

Table 5-5 錯体 **4-B** の主な結合距離 ( $\text{ \AA}$ ) と結合角度 ( $^\circ$ )

Fe(1) - Fe(2)	2.8178(9)	Fe(1)-C(17)	1.763(5)
Fe(1) - C(1)	2.109(4)	Fe(1)-C(18)	1.755(5)
Fe(1) - C(2)	2.092(4)	Fe(2)-C(19)	1.786(5)
Fe(1) - C(11)	2.152(4)	Fe(2)-C(20)	1.787(4)
Fe(1) - C(12)	2.088(4)	Fe(2)-C(21)	1.766(5)
Fe(1) - C(13)	2.115(4)	C(3)-C(4)	1.383(7)
Fe(2) - C(3)	2.151(4)	C(4)-C(5)	1.440(7)
Fe(2) - C(4)	2.056(5)	C(5)-C(6)	1.467(6)
Fe(2) - C(5)	2.210(5)		
Fe(1) - C(17) - O(1)	177.2(5)	C(21) - Fe(2) - C(19)	92.5(2)
Fe(1) - C(18) - O(2)	177.8(4)	C(21) - Fe(2) - C(20)	95.2(2)
Fe(2) - C(19) - O(3)	176.8(5)	C(19) - Fe(2) - C(20)	102.9(2)
Fe(2) - C(20) - O(4)	170.2(4)	C(13) - C(3) - C(4)	117.8(4)
Fe(2) - C(21) - O(5)	177.2(4)	C(3) - C(4) - C(5)	120.4(4)
C(18) - Fe(1) - C(17)	92.0(2)	C(4) - C(5) - C(14)	120.5(4)

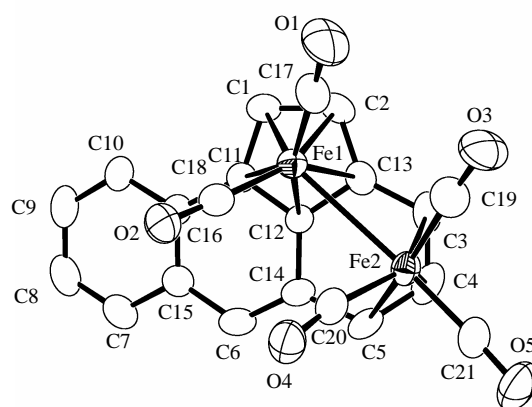
Figure 5-7 錯体 **4-B** の ORTEP 図

Figure 5-8 (a)-(d) に示したように、分子構造を横から眺めることによってアセナフチレン、アセانسリレン配位子の平面性のある程度見て取ることができる。**3-A, 4-A** と **3-B, 4-B** に共通して言えることは、**3-A, 4-A** の方が全体の平面性が高く、一方の **3-B, 4-B** の方では  $\eta^3$ -アリル部位のみが平面から大きく歪んでいることである。この現象は、**3-A, 4-A** では  $\eta^3$ -アリルの中心炭素が5員環と結合を持つため、6員環の間の *endo*-アリル部位は立体的な自由度が少なく平面性が増し、一方の **3-B, 4-B** における6員環の *exo*-アリル部位はより自由度を持つため、平面からの折れ曲がりが見られると観察されたと考えられる。

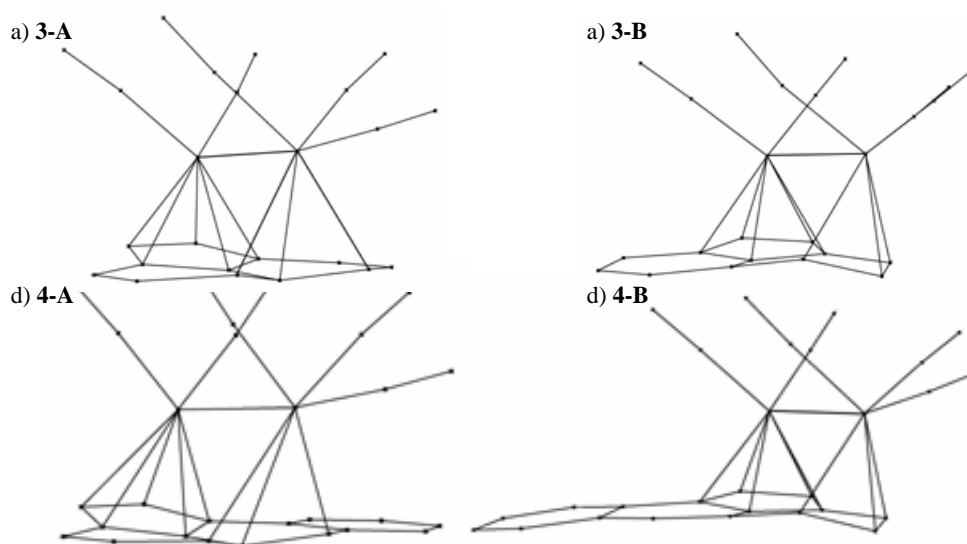


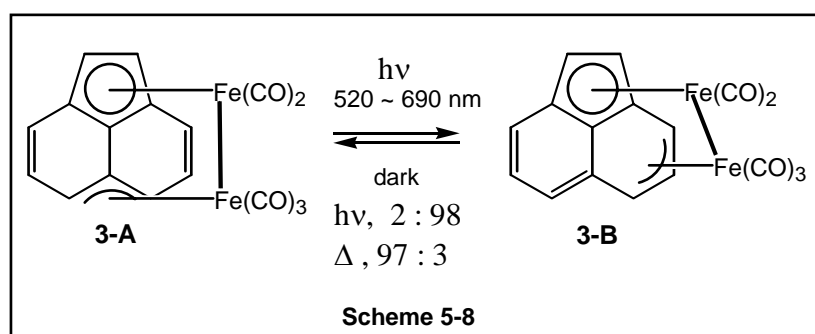
Figure 5-8 錯体 a) **3-A**, b) **3-B**, c) **4-A**, d) **4-B** の分子構造

以上、**4-A, 4-B** の分子構造から以下の結果を得ることができた。(1) ハプトトロピック異性化における異性体構造が **3-A, 3-B** にどちらも類似している。(2) 鉄-鉄結合が **3** よりも **4** の方が若干長い。そのため **4-B** におけるカルボニル配位子は **3-B** より弱いセミブリッジ構造を示した。(3) 金属-配位子間距離は **4** に対して **3** の方がばらつきが多い。この結果は **4** のアセانسリレン配位子の強い平面性を示唆していると考えられる。(4) **3-A, 4-A** の方が全体の平面性が高く、**3-B, 4-B** の方では  $\eta^3$ -アリル部位のみが平面から大きく歪んでいる。これらの構造に関する結果は、次節において述べるハプトトロピック転位反応の結果を説明する重要な知見になると考えられる。



### 5-3 アセナフチレン、アセانسリレン配位子を有する鉄2核錯体の熱的なハプトトロピック転位反応

これまで、アセانسリレン鉄2核錯体 **4** の合成と構造に付いて述べてきた。ここで熱によるハプトトロピック転位反応について詳細に調べ、アセナフチレン錯体の結果と比較を行うことで、共役系の伸長がハプトトロピック転位反応に熱的に及ぼす影響を明らかにすることが可能であると考えた。そこで、本節では、まずアセナフチレン錯体 **3** の熱によるハプトトロピック転位反応の詳細な結果をまとめ、アセانسリレン錯体 **4** を用いた結果をアセナフチレン錯体 **3** の結果と比較しながら述べた。



鉄二核アセナフチレン錯体  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$  (**3**) はその準安定異性体 **3-B** から安定異性体 **3-A** への熱的なハプトトロピック異性化が進行する (Scheme 5-8)。<sup>14</sup> この異性化反応を  $^1\text{H NMR}$  スペクトルにより追跡すると、分子内に対称面を持たない **3-B** に基づく 8 種類のシグナル H1 ~ H8 がしだいに減少し、分子内に  $C_2$  対称面を持つ **3-A** に基づく 4 種類のシグナル H1, H3, H4, H5 の増加が観察される。 $\text{C}_6\text{D}_6$  中における NMR を用いた準安定異性体 **3-B** の熱異性化反応における速度論解析では、281, 289, 297, 305, 313 K での反応追跡の結果、反応は 1 次反応として取り扱い、反応速度定数 ( $k \times 10^5 / \text{s}^{-1}$ ) はそれぞれ  $0.46 \pm 0.03$  (281 K),  $1.8 \pm 0.2$  (289 K),  $5.4 \pm 0.6$  (297 K),  $14.3 \pm 1.2$  (305 K),  $36.8 \pm 4.8$  (313 K) であった。従って算出された活性化パラメータは  $\Delta G^\ddagger = 23 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 23 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 2 \pm 4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  である。反応の活性化エントロピーがほぼ 0 に近い値であることから、熱的な異性化反応が構造の大きな変化

を必要としないプロセスであることが示唆される。また、暗所での熱平衡定数は  $^1\text{H NMR}$  より 0.021 (296 K), 0.027 (313 K), 0.035 (353 K) であり、**3-A** と **3-B** との間のエネルギー差は 2.3 kcal/mol である。

5-2 で述べたように室温で錯体 **3-B** が **3-A** へと逆異性化したのに対し、錯体 **4-B** の溶液を室温で放置してもほとんど変化が見られなかった。しかしながら、60 °C 以上に **4-B** の溶液を加熱することによって 100% の転化率で **4-A** が再生することを明らかにした。この結果から、アセアンスリレン錯体 **4** はアセナフチレン錯体 **3** に対して配位子上のベンゼン環の有無によって熱平衡状態における異性体比、反応速度が異なることが明らかである。すなわち、(i) **3** では熱平衡の異性体比が 97 : 3 でわずかに **3-B** が平衡混合物として存在しているが、**4** では加熱条件下で異性体比は完全に **4-A** に偏る、(ii) 熱反応における同じ条件での異性化反応は **4** の方が **3** よりも遅い。これらの結果についてさらに詳細な検討を行った。

単離された **4-B** を用いて **4-B** から **4-A** の熱異性化反応の速度論解析を行った。 $\text{C}_6\text{D}_6$  中における  $^1\text{H NMR}$  による 333, 344, 351, 360 K での反応追跡の結果、**4-B** の半減期は 333 K で7時間、344 K で1.5時間、351 K で1時間、360 K で17分であった。反応は一次反応として取り扱い、各温度における反応速度定数 ( $k \times 10^5 / \text{s}^{-1}$ ) はそれぞれ  $2.3 \pm 0.2$  (333 K),  $9.0 \pm 0.5$  (344 K),  $20 \pm 1$  (351 K),  $46 \pm 2$  (360 K) であった。Figure 5-9 に熱異性化反応 **3-A**  $\rightarrow$  **3-B** の一次反応プロットを示した。また Figure 5-10 に一次反応プロットから計算した Arrhenius プロットを示した。算出された活性化パラメータは Table 5-6 に示すように  $\Delta G^\ddagger = 26 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 26 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 0 \pm 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であった。錯体 **3** の場合と同じく反応の活性化エントロピーはほぼ0であることは注目すべき点である。なぜなら、緒言に示したグアイアズレン鉄2核錯体の反応では反応の活性化エントロピーは  $\Delta S^\ddagger = -15 \pm 5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であり、負に大きな値を示すことが知られているが、アセナフチレン、アセアンスリレンを有する2核錯体のハプトトロピック転位反応はどちらも構造の大きな変化を必要としないプロセスであることが明らかであるためである。この点については、第6章にて大きく触れる。また、活性化エネルギー、活性化エンタルピーは **3** の結果よりも  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  高く、先に述べた **3** と **4** の反応速度の差を明らかに示すものである。

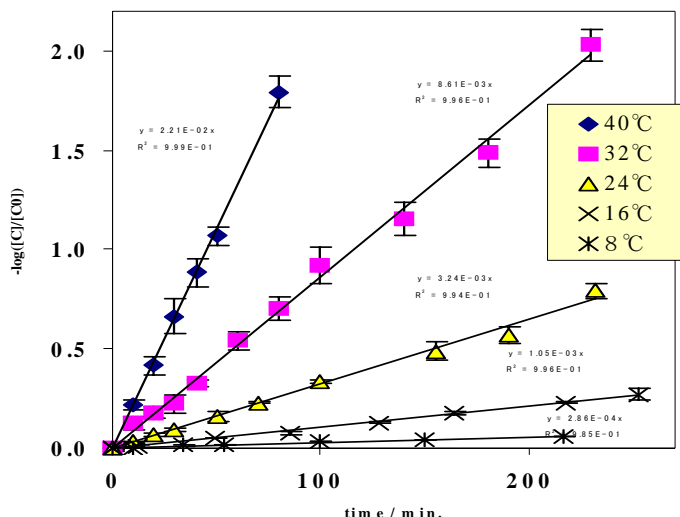


Figure 5-9 熱異性化反応 4-B → 4-A の一次反応プロット

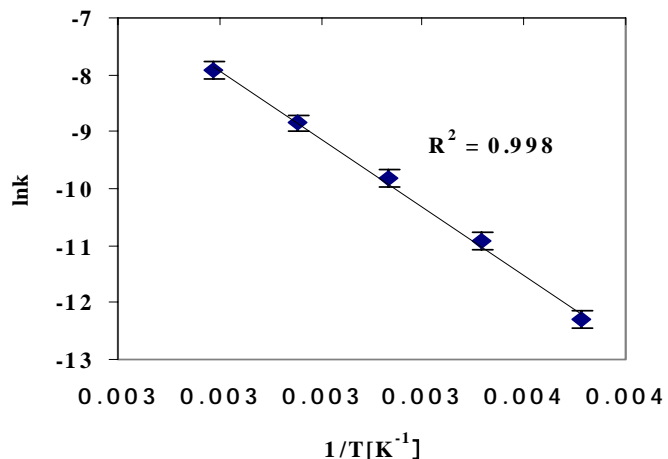


Figure 5-10 熱異性化反応 4-B → 4-A の Arrhenius プロット

Table 5-6 熱異性化反応の活性化パラメータ

	4-B → 4-A	3-B → 3-A
$\Delta H^\ddagger_{298}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	26 ± 1	23 ± 1
$\Delta S^\ddagger_{298}$ (cal mol <sup>-1</sup> deg <sup>-1</sup> )	0 ± 2	1 ± 4
$\Delta G^\ddagger_{298}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	26 ± 1	23 ± 1

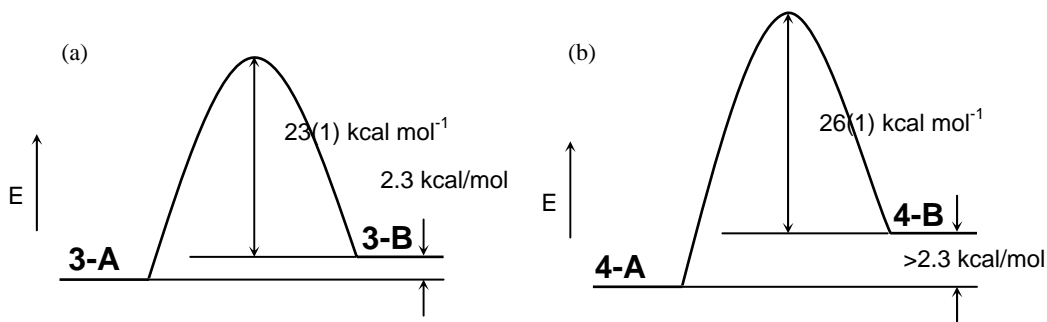


Figure 5-11 (a) 3-B→3-A、(b) 4-B→4-A のエネルギープロファイル

以上の結果をまとめることにより熱的なハプトトロピック転位反応は **3**, **4** において以下の特徴を持つことを明らかにした。Figure 5-11 に示した **3**, **4** の異性体間のエネルギープロファイルから、(1) 異性化の活性化エネルギーは **3** の反応に対して **4** の反応の方が 3 kcal mol<sup>-1</sup> 高い、(2) 両異性体間の自由エネルギー差は **3** (2.3 kcal mol<sup>-1</sup>) に対して **4** の方が高い。アセナフチレンを配位子とする錯体 **3** とアセアンスリレンを配位子とする錯体 **4** における以上の相違点

は、以下の結果により説明が可能である。5-2に示した錯体 **3, 4** の分子構造から得られた知見より、(1) 活性化エネルギーの差、は配位子の rigidity によって説明できる。すなわち、アセアンスリレンは  $\pi$  共役系が伸びることによってより強く平面性を保持しようとするため、ハプトトロピック転位反応における金属フラグメントの移動に必要な多少の骨格変換により対応できないと考えられる。逆にアセナフチレンは  $\pi$  共役系が伸びていないため、転位反応における  $\pi$  配位子の骨格変換に対する自由度を持っていると考えることができる。(2) 異性体間のエネルギー差、は同じ様に  $\pi$  配位子の立体構造から推測が可能であろう。すなわち、錯体上の  $\pi$  配位子の平面性についてみた場合に **3-A, 4-A** の exo-アリル部位は立体的な自由度がなく、非常に平面性が高い一方で、**3-B, 4-B** の endo-アリル部位は立体的な自由度を持つため平面からのずれが大きい。endo-アリル部位の平面からのずれは **3-B** の場合には **3-A** に対する不安定化にそれほど影響を与えないが、**4-B** の場合にはアセアンスリレン配位子の強い平面性のために **4-A** に対して大きく不安定化すると考えられるためである。このような共役系の平面性の効果は一般的にこのような金属が共役  $\pi$  配位子に  $\pi$ -アリル配位で結合した錯体において、ハプトトロピック異性化に影響を及ぼす因子であると考えられ、次節において示す光機能性を志向した金属錯体の開発に対し重要な知見を与えるものと考えられる。

#### 5-4 アセナフチレン、アセانسリレン配位子を有する鉄2核錯体の光によるハプトトロピック転位反応

光によって駆動する分子内変換反応は緒言で述べた光機能を有する分子としても重要である。従って、本節ではアセナフチレン、アセانسリレン配位子を有する鉄2核錯体の光によるハプトトロピック異性化反応について波長依存性、量子収率を測定するなどの手法を用いて詳細に検討し、光によるハプトトロピック異性化反応の反応機構を明らかにする手がかりを得た。

500W キセノンランプと干渉フィルターを用いた **3-A** の光異性化反応の波長依存性の実験結果では、360, 450, 600 nm の光定常状態における異性体比 (**3-A** : **3-B**) はそれぞれ NMR より 17 : 83, 12 : 88, 9 : 91 であり、紫外光よりも可視光の方が **3-B** 生成の量子収率が高い。一方、錯体 **4-A** から **4-B** への光異性化反応についても光干渉フィルターを用いて光の波長に対する異性体比の変化を調べた。その結果、Table 5-7 に示すように、フィルターを用いない場合と 600 ± 10 nm の光を照射した場合には **4-B** の異性体比は最大 34% まで増加したが、400 nm では 32%、360 nm では 9% と短波長側で減少することが明らかにされた。短波長の光で異性体比が低くなる傾向は錯体 **3** で観察された結果と同様の結果であった。

Table 5-7 各波長における光定常状態の異性体比\*

	<b>5-A</b> : <b>5-B</b>	<b>4-A</b> : <b>4-B</b>
Xenon (long range)	66 : 34	5 : 95
600 nm	66 : 34	9 : 91
450 nm	68 : 32	12 : 88
360 nm	91 : 9	17 : 83

\* C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 中、-20°C で光照射、<sup>1</sup>H NMR 測定により測定

Figure 5-12 に錯体 **3, 4** の UV-Vis スペクトルのチャートを示した。錯体 **3** と **4** は良く似たスペクトルを与える。**3-A** は 334 nm に  $\epsilon = 8.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  の吸収極大を示し、**3-B** は 339 nm に  $\epsilon = 6.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  の吸収極大を示した。さらに **3-B** では 450~550 nm に幅広い吸収が観察された。一方 **4-A** は 331 nm に  $\epsilon = 9.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  の吸収極大を示し、**4-B** は 370 nm を中心とする幅広い吸収を示した。従って興味深いことに、吸収極大のある 350 nm 付近の光では異性化は進行しにくく、幅広く弱い吸収を示し、**3-B, 4-B** の方が **3-A, 4-A** より吸収強度

の高い 400~600 nm で最も効率よく異性化が進行することが分かった。このように UV-vis スペクトルの結果と光異性化の波長依存性が一致しない理由ははっきり分かってはいないが、光照射により発生すると考えられる3重項励起種の吸収極大が 400~600 nm に存在している可能性があると考えられる。

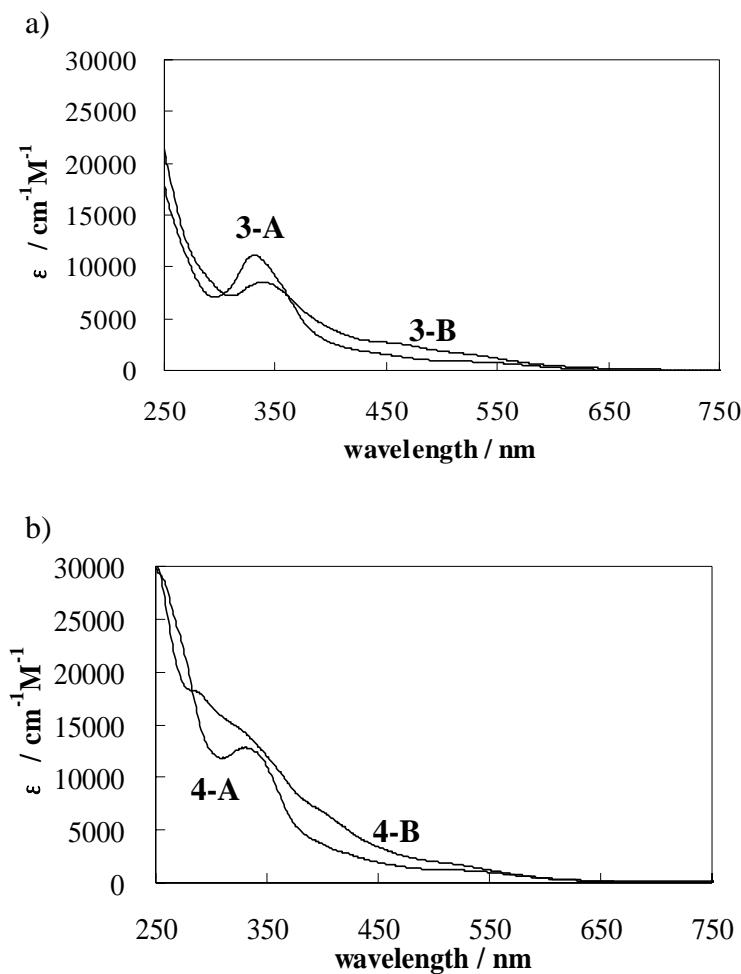


Figure 5-12 a) 錯体 3-A, 3-B、b) 錯体 4-A, 4-B の UV-Vis スペクトル

永島、深堀らは量子収率の測定についても行っている。<sup>4d</sup>しかしながらその測定法は光吸収が一樣ではない NMR チューブ中での NMR 解析によるものであること、計算方法についても 3-B → 3-A への光反応の量子収率を考慮していないことから、別の測定法による確認実験が必要であった。そこで本章では、光透過が均一で測定時間のかからない UV-Vis スペクトルを用いた UV セル中の量子収率の測定を行った。

錯体 **3-A** の光異性化反応は 398 nm の光を用いてアルゴン雰囲気下  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  で行い、UV-Vis スペクトル測定により Figure 5-10 に示した 330 nm 付近の吸収強度の変化を追うことで反応を追跡した。光量の測定は化学光量計を用いて行った。また量子収率の計算は既知の方法に従って行った。<sup>11</sup> 同じ実験条件での測定を3回行い、得られた実測値と計算値との誤差が最も少ない測定値を真の量子収率とした。光量確認のため、フェロセンと四塩化炭素との光反応によりフェロセニウムカチオンが生成する反応を用いて量子収率を求めた。<sup>12</sup> その結果、文献値 1.5 に対して 1.4 と良く一致する値を得た。系中に存在する2種類の異性体 **3-A** と **3-B** の光異性化反応 **3-A**  $\rightarrow$  **3-B**、**3-B**  $\rightarrow$  **3-A** が同時に起こると仮定して計算した結果、各過程の量子収率として次のような値が得られた。

$$\Phi_{A\rightarrow B} = 0.30 \pm 0.03, \Phi_{B\rightarrow A} = 0.09 \pm 0.01$$

この結果から、光反応においても **3-A**  $\rightarrow$  **3-B**、**3-B**  $\rightarrow$  **3-A** が同時に進行し、**3-A** からの反応の方が3倍程度早いことが分かった。

次に同様の手法を用いて **4** の光異性化反応の量子収率の測定を行った。反応は 398 nm の光を用いてアルゴン雰囲気下  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  で行い、UV-Visible スペクトル測定により Figure 5-10 に示した 330 nm 付近の吸収強度の変化を追うことで反応を追跡した。光量の測定は化学光量計を用いて行った。また量子収率の計算は既知の方法に従って行った。<sup>18</sup> 同じ実験条件での測定を3回行い、得られた実測値と計算値との誤差が最も少ない測定値を真の量子収率とした。系中に存在する2種類の異性体 **4-A** と **4-B** の光異性化反応 **4-A**  $\rightarrow$  **4-B**、**4-B**  $\rightarrow$  **4-A** が同時に起こると仮定して計算した結果、各過程の量子収率として次のような値が得られた。

$$\Phi_{A\rightarrow B} = 0.013 \pm 0.002, \Phi_{B\rightarrow A} = 0.009 \pm 0.001$$

以上の結果から、興味深いことに錯体 **4** の量子収率は錯体 **3** の量子収率に比べ、1/10 以下の値であることが分かった。

以上の結果より、アセナフチレン配位子を有する錯体 **3** とアセアンスリレン配位子を有する錯体 **4** の光挙動に関して、光定常状態の波長依存性、異性体比、量子収率の相違点をまとめ、構造化学的、物理化学的な結果と併せて考察を行った。まず、電子スペクトルが類似の吸収曲線を与え、波長依存性が同様の傾向を示していることから **3** と **4** の光異性化反応は同様の遷移状

態を経て進行することが示唆された。光定常状態における異性体比は錯体 **4** で **4-A** : **4-B** = 66 : 34 であった。錯体 **3** の場合に比べて準安定異性体 **4-B** の生成比が低い理由については更に理論計算等の手法を用いる、ESR によるラジカル生成の有無を調べる、あるいは失活過程を蛍光スペクトルなどの手法を用いて詳細に検討する必要がある。しかしながらベンゼン環の拡張によりアセانسリレン配位子の  $\pi$  共役の寄与は大きくなっており、平面性を保つために **4-A** と **4-B** における  $\pi$ -アリル配位部位の平面からのずれがより小さくなり **4-A** と **4-B** の endo-アリルと exo-アリルの構造的な差が小さくなっているためと現在推測している。

緒言で述べたように、アセナフチレン配位子を有する2核鉄錯体 **3** の異性化に関する拡張 Hückel 計算を用いた分子軌道計算の結果、Walsh ダイアグラムより **3a** から **3b** への光による異性化は **3a** における NEXT LUMO への一電子励起、すなわち鉄フラグメントの  $d\pi$  から  $d\pi^*$  への電子励起がアセナフチレン配位子の  $\eta^3$ -アリル配位部位の結合を弱めていることが示唆されている。<sup>4c</sup> 一方の **3b** から **3a** への逆異性化は **3b** の HOMO から LUMO への一電子励起によって進行することが示唆されている。アセانسリレン錯体についても、アセナフチレン錯体と同様の異性体構造、光波長依存性、などを示すことから、同様の励起による経路を経ている可能性は大きいと考えられる。ここで **3-A**, **4-A** のサイクリックボルタモグラムの結果について述べる。Figure 5-13 に示した **3-A**, **4-A** のアセトニトリル溶液の CV チャートから、いずれの錯体についてもそれらの還元波は不可逆であり、第一還元電位は室温、掃引速度 100 mV/s の測定条件で **3-A** が -1.61 V、**4-A** が -1.66 V であり、若干 **4-A** の方が低電位側にピークが観察されたが、ほとんど同じ値であった。また、Figure 5-14 に示した **3-B**, **4-B** のアセトニトリル溶液の CV チャートからそれらの還元波も不可逆であり、第一還元電位は室温、掃引速度 100 mV/s の測定条件において **3-B** で -1.38 V、**4-B** で -1.36 V であった。これらの結果から、**A** と **B** の還元電位は **3** の場合が 0.2 V の差で **A** の方がより低い還元電位を示し、**4** の場合においては 0.3 V の差があった。錯体 **3** と錯体 **4** の還元電位の差は **A**, **B** それぞれほとんどないことが分かった。以上より、錯体 **3**, **4** の電気的な環境は互いにあまり変わっておらず、光反応においても同様の経路で反応が進行することが充分予想できる。



Table 5-8 3-A, 3-B, 4-A, 4-B の還元電位 (V)

3-A	3-B	4-A	4-B
-1.61	-1.38	-1.66	-1.36

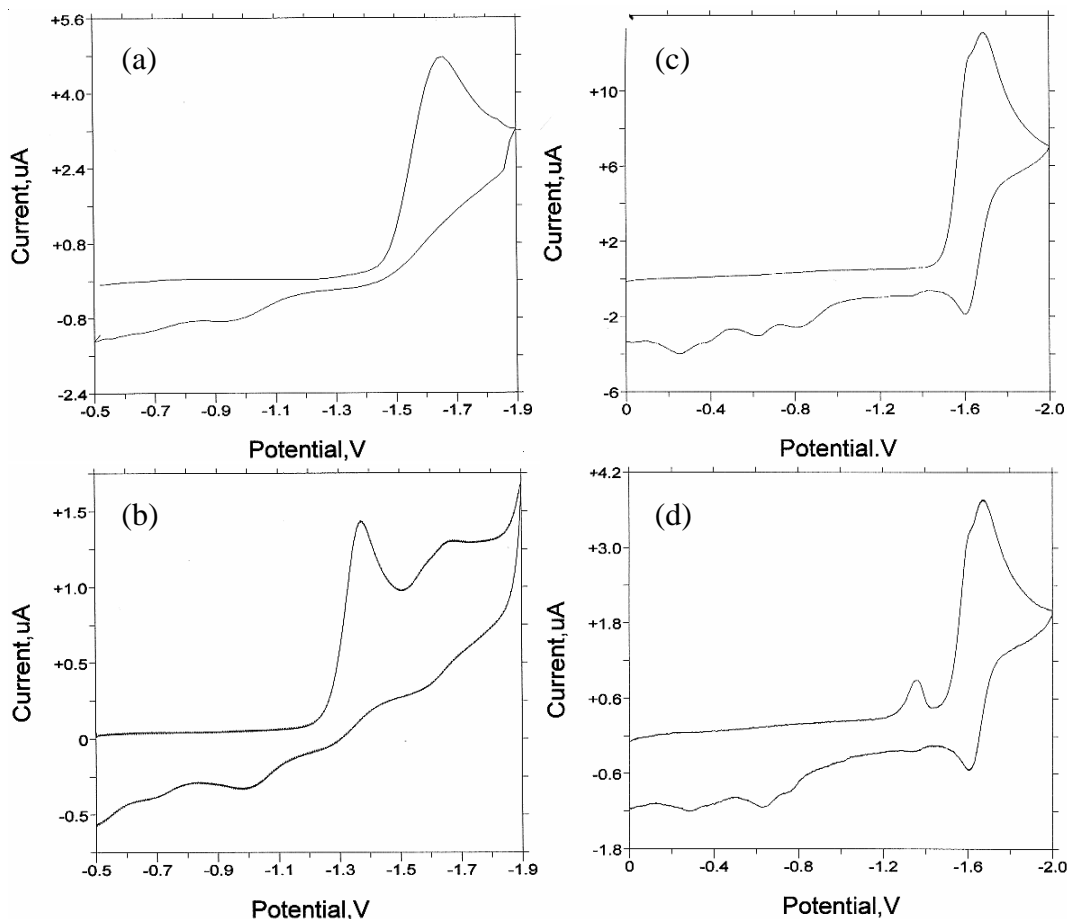


Figure 5-14 (a) 3-A, (b) 3-B and 3-A, (c) 4-A, (d) 4-B and 4-A のサイクリックボルタモグラム

錯体 **3,4** の量子収率についてみると、**4** の量子収率は **3** に比べて 1/10 以下であった。この点についても更なる実験が必要ではあるが、現在のところ **3** では蛍光スペクトル測定の結果発光が見られなかったが、**4** の場合にはわずかではあるが発光が観察されたことから、無輻射失活の寄与に加えてアセアンスリレン配位子のベンゼン環部分の蛍光による消光の寄与も考えられる。Vollhardt らによるルテニウム2核フルバレン錯体の光異性化反応の量子収率は  $\Phi = 0.15(3)$  (350 nm) であり、<sup>7</sup>Adams らによるオスミウム-白金四核錯体の異性化反応では  $\Phi = 0.0003$  (345 nm) である。<sup>8a</sup> 従って他の有機金属錯体を用いた光異性化反応の量子収率に比べて本論文で示した多環式芳香族配位子のハプトトロピック転位反応を利用した光異性化反応の量子収率 ( $\Phi = 0.30\sim 0.01$ ) は比較的高い値を与えることが判った。

反応機構を明らかにするためには、さらに光照射直後の様子を調べるための時間分解測定などが必要であると考えられる。本節で得られた成果は、アセナフチレン配位子の  $\pi$  共役系を延ばすことによって、光によるハプトトロピック異性化反応の異性体比、反応速度などを変化させることに成功し、 $\pi$  共役系の変化による電子的、立体的な影響を示唆する結果を得た点である。これらの成果は今後光機能性有機金属分子の開発において重要な知見となり、更に発展させることが可能であると考えられる。

## 5-5 結論

第5章では、グアイアズレン配位子に代わる共役  $\pi$  配位子としてアセナフチレン、アセانسリレン配位子を有する鉄2核錯体の合成、構造決定、および光、熱によるハプトトロピック転位反応についての詳細な検討を行った。アセナフチレン錯体 **3** については、安定異性体、準安定異性体の合成、分離、構造が明らかにされているが、アセانسリレン錯体 **4** についてはそれらを明らかにする必要があった。その結果、アセانسリレン錯体 **4** は同様の手法によって合成が可能であり、カラムクロマトグラフィーによる分離が可能であることがわかった。錯体 **4** の X 線構造解析の結果、アセナフチレン錯体 **3** とアセانسリレン錯体 **4** の構造は安定異性体、準安定異性体ともに類似の構造であり、大きな違いとして観察された点は **3-B** で観察されたカルボニル配位子のセミブリッジがほとんど観察されなかったこと、**3** に比べて **4** の  $\pi$  配位子の平面性が強く残っていることである。この構造化学的な違いは異性化反応に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。すなわち、熱的な異性化反応では、**4-A**、**4-B** の異性体間のエネルギー差は **3-A**、**3-B** のそれに比べて大きく、 $\pi$  共役による **4** の強い平面性が *exo*- $\pi$ -アシル部位の平面からのずれによる **4-B** の不安定化を招いていることが推察された。また活性化エネルギーについては **4** の方が  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  高く、剛直なアセانسリレン配位子に対してより柔軟なアセナフチレン配位子の方がハプトトロピック転位反応をよりスムーズに進行させることが推測された。

光異性化反応に関しては、**3**、**4** どちらも同様の機構で進むことが波長依存性の測定から推察された。しかしながら光異性化の異性体比、量子収率については大きな違いを見出した。この原因として **3**、**4** の構造的な違い、蛍光などの失活過程の違いが直接的に影響を及ぼしていると考えられる。またハプトトロピック転位反応は光異性化反応において光機能性分子開発を志向する上で効率的な反応であることを示すことができた。光機能性を有する分子の開発には、高い異性体比、高い異性体間のエネルギー差、が必要とされると考えられる。本章で得られた結果は、これらを克服するための重要な知見を与えていると考えられ、さらに検討が望まれる。

以上の結果から、アセナフチレン錯体、アセانسリレン錯体のハプトトロピック転位反応は、

序論に述べたグアイアズレン配位子を有する鉄錯体のハプトトロピック転位反応に比べて、異性体比が大きいこと、活性化エネルギーが低いことなどから、機能性分子としての可能性を有すると考えられるが、一方で多環式芳香族分子は剛直であるため、基質との反応を考える際に分解し易いという難点がある。しかしながらグアイアズレンのような環状ポリエン化合物はより柔軟であり、反応面から見ると優位性は高い。実際、**3,4** のカルボニル配位子のホスフィン、ホスファイトによる置換反応を試みているが、アセナフチレン、アセアンスリレンの解離が進行するため、望む誘導体は得られていない。第6章では、より柔軟性の高い架橋グアイアズレン配位子を有する2核錯体のハプトトロピック転位反応に関して、金属種としてルテニウムを用いた錯体、ホスフィン、ホスファイトによる置換錯体の転位反応を検討し、より効率的に可逆的光、熱による異性化反応を起こすための指針を得るための実験を行った結果について述べる。

## 実験

**General Procedures.** All experiments were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. Ether, THF, benzene, toluene, heptane, hexane and benzene-*d*<sub>6</sub> were distilled from benzophenone ketyl and stored under an argon atmosphere. Other reagents, and solvents were used as received. The <sup>1</sup>H NMR spectra were taken with a JEOL Lambda 400 or 600 spectrometer. Chemical shifts were recorded in ppm from the internal standard (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C: solvent). IR spectra were recorded in cm<sup>-1</sup> on a JASCO FT/IR-550 spectrometer. The iron complexes **3-A** and **3-B** were prepared according to the published methods.<sup>4</sup> The number of them of acenaphthylene and aceanthrylene were shown in Table 5-9 and 5-12. Photoirradiation was carried out with a Riko 450 or 500 W high-pressure Hg lamp or an Ushio 500W Xenon lamp.

**Preparation of 4-A.** To a 50 mL round bottom flask with a condenser, [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (181 mg, 0.36 mmol) and aceanthrylene (62 mg, 0.30 mmol) were added and filled with N<sub>2</sub> gas. In this flask, n-heptane (10 mL) was added and the suspension was refluxed for 2h. When the solution was cool down at room temperature, the black precipitate was removed through celite. After the solvent was removed in vacuo, the residue was extracted with dichloromethane. Then celite (ca. 400 mg) was added to this solution and stirred for 1min. After removal of the solvent in vacuo, the residue was put on the top of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> column (15 mmφ × 160 mm) at -15 °C, and elution with n-hexane gave a yellow band containing aceanthrylene. A second red-brown band containing **4-A** was available by eluting with a 1 : 1 mixture of benzene and n-hexane. Recrystallization of chromatographically purified **4-A** from a mixture of ether and n-pentane gave analytically pure **4-A** in 34 % yield (45.8 mg). Anal. Calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>: C, 55.56; H, 2.22. Found: C, 55.41; H, 2.25. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, rt) δ 7.41 (m, 1H, H7, H8, H9, orH10), 7.32 (m, 1H, H7, H8, H9, orH10), 7.21 (m, 2H, two of H7-H10), 6.33 (dd, *J* = 5.8, 9.2 Hz, 1H, H4), 6.26 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H3), 5.92 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, H1), 5.77 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, H2), 4.89 (s, 1H, H6), 4.82 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H5). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, rt) δ 216.81 (CO), 215.93 (CO), 134.99 (4°), 128.93 (C4), 128.01 (C7-C10), 127.86 (C7-C10), 126.77 (C7-C10), 125.10 (4°), 122.20 (C7-C10), 117.00 (C3), 89.42 (4°), 87.38 (4°), 87.15 (4°), 83.82 (4°), 78.84 (C2), 77.10 (C1), 56.82 (C6), 59.37 (C5). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) ν<sub>CO</sub> 2035, 1994, 1978, 1960, 1953.

**Preparation of 4-B.** In an o.d. 5 mm glass tube, **4-A** (20 mg, 0.04 mmol) was dissolved in ether (1.5 mL). The sample was degassed several times using liquid N<sub>2</sub> by a vacuum line, and then the tube was

sealed. After irradiation of this sample for 130 minutes using a 400W high pressure Hg lamp, a precipitate was filtrated through glass filter. After concentration of the reaction mixture, column chromatography (silica, 15 mm $\phi$   $\times$  400 mm, 0 °C) by eluting with *n*-hexane gave a yellow band containing aceanthrylene. A second red-brown band containing **4-A** and then a third red-brown band containing **4-B** (5% with purity 95%) were obtained by eluting with a 10 : 1 mixture of *n*-hexane and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Anal. Calcd. for C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>: C, 55.55; H, 2.22. Found: C, 55.54; H, 2.24. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, rt)  $\delta$  7.67 (m, 1H, H8-H10), 7.35 (m, 3H, H7-H10), 6.32 (s, 1H, H6), 5.90 (d, J = 5.8 Hz, 1H, H3), 5.80 (dd, J = 5.8, 6.5 Hz, 1H, H4), 5.54 (d, J = 2.7 Hz, 1H, H1), 4.26 (d, J = 2.7 Hz, 1H, H2), 3.71 (d, J = 6.5 Hz, 1H, H5). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, rt)  $\delta$  219.15 (CO), 215.66 (CO), 214.55 (CO), 137.64 (4°), 135.16 (4°), 129.10 (C7-C10), 128.74 (C7-C10), 128.22 (C7-C10), 126.50 (4°), 124.47 (C8-C10), 114.67 (C6), 99.72 (4°), 84.92 (4°), 83.01 (C4), 81.17 (4°), 70.07 (C1), 69.83 (C2), 60.67 (C5), 54.67 (C3). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu_{\text{CO}}$  2022, 1920 (br).

**X-ray Data Collection and Reduction.** Single crystals of **3-B**, **4-A**, and **4-B** were grown from a mixture of ether and *n*-pentane. X-ray crystallography measurement was performed on a Rigaku AFC-5R four cycle axis diffractometer in the cases of **3-B** and **4-A** and on a Rigaku AFC-7R four cycle axis diffractometer in the case of **4-B** with graphite monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$ ). The data of all were collected at 223(2) K (**4-B**) and 293(2) K (**3-B** and **4-A**) using  $\omega$ -2 $\theta$  technique to a maximum 2 $\theta$  value of 55.0° (**3-B**, **4-A**, and **4-B**). The structures were solved by Patterson method (**3-B**, **4-A**, and **4-B**) and were refined using full-matrix least squares (SHELXL97-2) based on F<sup>2</sup> of all independent reflections measured. All H atoms were located at ideal positions and were included in refinement, but restricted to riding on the atom to which they were bonded. Isotropic thermal factors of H atoms were held to 1.2 to 1.5 times (for methyl groups) U<sub>eq</sub> of the riding atoms.

**Photoisomerization of 3-A to 3-B and 4-A to 4-B.** A solution of **3-A** or **4-A** (1 mg, 0.002 mmol) in toluene-*d*<sub>6</sub> (0.4 mL, 0.05 M) was sealed in a 5mm $\phi$  tube in vacuum. The solution was irradiated using a Xenon lamp with interference filters (360, 450, and 600 nm). The reactions were monitored several times using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The ratios of **3-A** and **3-B**, or **4-A** and **4-B** were independent of the wavelength.

**Kinetic study for thermal isomerization of 3-A to 3-B and 4-A to 4-B.** The reactions were conducted in sealed tubes, and the concentration of the product was monitored periodically by means of <sup>1</sup>H NMR with temperature in the probe set at 281, 289, 297, 305, and 313 K in the case of **3** or 333, 344, 351, and

360 K in the case of **4**. Experiments starting from pure **3-A** to **3-B** or from **4-A** to **4-B** were carried out at different temperatures (281, 289, 297, 305, 313 K in the case of **3** or 333, 344, 351, 360 K in the case of **4**). The data were treated in terms of reversible first order kinetics; plots of  $(x_e/a) \ln [x_e/(x_e - x)]$ , where  $x_e$  is the concentration of the reactant, and  $x$  is the concentration of the product at time  $t$ , vs. time resulted in straight lines ( $r > 0.99$ ). The rate constants [ $(k_1)_{\text{obs}}$  and  $(k_{-1})_{\text{obs}}$ ] were extracted as the slopes of these lines. Plots of logarithmic function of the rate constants vs. reciprocal of temperature gave typical Arrhenius plots, from which the activation parameters at 298 K were determined.

**Quantum yield measurements.** Quantum yields for the photoisomerization of **3-A** to **3-B** or **4-A** to **4-B**, and for comparison, the photooxidation of  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  by  $\text{CCl}_4$  to  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{Cl}^{19}$  were determined using the standard method of potassium ferrioxalate actinometry. Both actinometer and samples (sealed under  $\text{N}_2$ ) were prepared in a globe box and were irradiated in 1.0 cm UV cells for 1~6 min at the same position, which has the same distance between the Xenon lamp and samples. Irradiations were performed using a Xenon lamp with an interference filter ( $\lambda_{\text{max}} = 397.5$  nm) at room temperature. Data were collected for irradiation intervals resulting in less than 10 % actinometer depletion and less than 5-15 % of **3-A** or **4-A** conversion to **3-B** or **4-B**. Yields for the photoisomerization of **3-A** to **3-B** or **4-A** to **4-B** were measured in pure cyclohexane. The initial concentration in the case of **3** or **4** was  $1.0$  or  $1.3 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . After exposure, measurements of electronic spectra were carried out and the conversion to product was determined by absorptions at  $\lambda_{\text{max}}$  of each compound (**3**:  $\lambda_{\text{max}} = 334$  ( $\epsilon$  8800) nm, **4**:  $\lambda_{\text{max}} = 331$  ( $\epsilon$  9600) nm). Known calculation method of the quantum yields was employed.<sup>18</sup> The quantum yield of which the measurement has the smallest experimental errors of three experimental data was adopted ( $\Phi_{3\text{A} \rightarrow 3\text{B}} = 0.30 \pm 0.03$ ,  $\Phi_{3\text{B} \rightarrow 3\text{A}} = 0.09 \pm 0.01$ ,  $\Phi_{4\text{A} \rightarrow 4\text{B}} = 0.013 \pm 0.002$ ,  $\Phi_{4\text{B} \rightarrow 4\text{A}} = 0.009 \pm 0.001$ ).

**References**

- 1 For reviews; (a) Mann, B. E. in *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. Eds.; Pergamon, Oxford; Vol.3, Chap. 20, 1982. (b) Mann, B. E. *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 167. (c) Albright, T. A.; Hofmann, P.; Hoffmann, R.; Lillya, C. P.; Dobosh, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3396. (d) Degenello, G. *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefines*; Academic Press: London, 1982.
- 2 Representative examples for the haptotropic rearrangement of mononuclear transition metal complexes; (a) Treichel, P. M.; Johnson, J. W. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 749. (b) Kriss, R. U.; Treichel, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 853. (c) Rerek, M. E.; Basolo, F. *Organometallics* **1984**, *3*, 647. (d) Nakasuji, K.; Yamaguchi, M.; Murata, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 325. (e) Stanger, A. *Organometallics* **1991**, *10*, 2979. (f) Trifonova, O. I.; Ochertyanova, E. A.; Akhmedov, N. G.; Roznyatovsky, V. A.; Laikov, D. N.; Ustynyuk, N. A.; Ustynyuk, Y. K. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 328. (g) Oprunenko, Y. F.; Akhmedov, N. G.; Laikov, D. N.; Malyugina, S. G.; Mstislavsky, V. I.; Roznyatovsky, V. A.; Ustynyuk, Y. A.; Ustynyuk, N. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 328. (h) Veiros, L. F. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 221.
- 3 For reviews; (a) Fehlhammer, W. P.; Stolzenberg, H. in *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. Eds.; Pergamon, Oxford; Vol.4, Chap. 31.4, 1982. (b) Bennet, M. A.; Bruce, M. I.; Matheson, T. W. in *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. Eds.; Pergamon, Oxford; Vol.4, Chap. 32.4, 1982.
- 4 (a) Cotton, F. A.; Hunter, D. L.; Lahuerta, P. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 511. (b) Churchill, M. R.; Wormald, J. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2239. (c) Nagashima, H.; Fukahori, T.; Itoh, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 786. (d) 深堀隆彦、博士論文、豊橋技術科学大学、1991. (e) Nagashima, H.; Suzuki, A. *Kyushu Daigaku Kinou Busshitu Kagaku Kenkyusho Hokoku* **1997**, *11*, 175.
- 5 (a) Cotton, F. A.; Hanson, B. E.; Kolb, J. R.; Lahuerta, P.; Stanley, G. G.; Stults, B. R.; White, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3673. (b) Nagashima, H.; Fukahori, T.; Nobata, M.; Suzuki, A.; Nakazawa, M.; Itoh, K. *Organometallics* **1994**, *13*, 3427.
- 6 Wayne, R. P. *Principles and Applications of Photochemistry*; Oxford: 1988.
- 7 Bose, R., Cammack, J. K., Matzger, A. J., Pflug, K., Tolman, W. B., Vollhardt, K. P. C.,



---

Weidman, T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6757.

8 (a) Adams, R. D.; Cortopassi, J. E.; Aust, J.; Myrick, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8877.

(b) Kawano, Y.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 499. (c) Yuki, M.; Okazaki, M.; Inomata, S.; Ogino, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2126.

9 道野善行、修士論文、豊橋技術科学大学、1991.

10 (a) Cotton, F. A.; Hunter, D. L.; Lahuerta, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1046. (b) Cotton, F. A.; Hunter, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5739.

11 Yokoyama, Y.; Kurita, Y. *Yuuki Gosei Kagaku* **1991**, *49*, 364.

12 Traverso, O.; Scandola, F. *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 493.

## 第6章 グアイアズレン配位子を有するルテニウム、鉄2核錯体の合 成とハプトトロピック転位反応



## 第6章 グアイアズレン配位子を有するルテニウム、鉄2核錯体の合成とハプトトロピック転位反応

### 6-1 緒言

第5章では、アセナフチレン、アセانسリレン配位子を有する鉄2核カルボニル錯体のハプトトロピック転位反応について述べた。多環式芳香族であるアセナフチレン配位子とアセانسリレン配位子の違いは、鉄フラグメントのハプトトロピック転位反応に対して電子的、立体的に影響を及ぼし、それらの異性体比、異性化速度、異性体の安定性、光反応における量子収率、等に違いをもたらすことを明らかにした。これらの鉄2核錯体では更に金属の種類、その他の配位子の種類によってハプトトロピック転位反応がどのように影響を受けるのかに興味を持たれる。しかしながら、アセナフチレン配位子を有するルテニウム2核錯体は合成法が見出されておらず、またカルボニル配位子の配位子置換反応ではアセナフチレン配位子が脱離する反応が優先し、類縁体の合成には至っていない。従ってアセナフチレンではなく、その他の環状ポリエンを有する2核錯体におけるハプトトロピック転位反応についても検討することにした。

環状ポリエン化合物としグアイアズレンを有する鉄2核カルボニル錯体  $[(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_5]$  (**1**) は2種類のハプトトロピック異性体 **1-A**, **1-B** を有する。<sup>1</sup>Cotton らは **1** のカルボニル配位子の動的過程を説明する過程で **1-A**, **1-B** の単離、構造決定を行っており、これらの異性体の熱的な相互変換が起こっていることを明らかにした。<sup>1a</sup> Figure 6-1 に示したように錯体 **1-A** の単結晶X線構造解析の結果では、アズレン配位子は  $\mu_2, \eta^3; \eta^5$ -配位様式で2つの鉄と結合を形成している。特に  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  フラグメントは、7員環の C4, C5, C6 炭素と  $\eta^3$ -アリル配位で結合しているが、このアリル配位部位が C6, C7, C8 炭素へと移動したものが **1-B** である。<sup>1a</sup> この鉄フラグメントが加熱により C4~C6 より、C6~C8 に可逆的に移動する過程が Cotton により指摘されているが、後に永島、鈴木らはアセナフチレン錯体と同様に光によってもこのハプトトロピック異性化が起こることを見出しこれらの異性体の異性化挙動について詳細な検討を行っている (Scheme 6-1, eq 1)。<sup>1b</sup> その結果、熱平衡時の異性体比は **1-A** : **1-B** = 55 :

45 であり、光定常状態では **1-A** : **1-B** = 35 : 65 である。また熱的なハプトトロピック異性化反応の活性化パラメータは  $\Delta G_{373}^\ddagger = 28 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{373}^\ddagger = 23 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_{373}^\ddagger = -15 \pm 4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  である。同時に Cotton、永島らはカルボニル配位子のトリエチルホスフィンによる配位子置換反応を行っており、光照射によって一置換錯体 **5b**、二置換錯体 **6b** を合成している。<sup>1</sup>

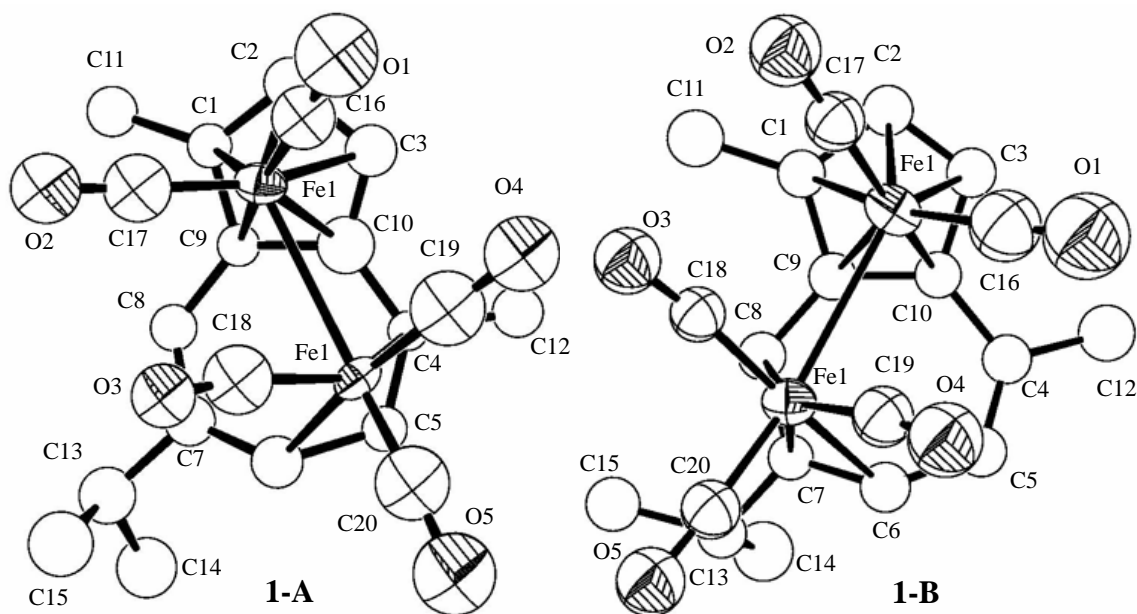
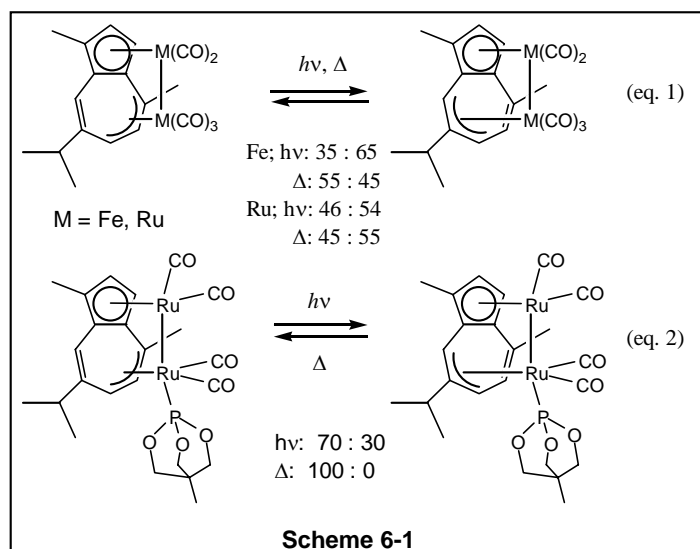


Figure 6-1 錯体 **1-A**, **1-B** の分子構造



本章では、このグアイアズレン2核錯体に着目しハプトトロピック転位反応の詳細な検討を行った。序論で述べたように、類縁体の異性化反応に関する異性体比、活性化パラメータ、などの知見を得ることによって異性化を制御する因子を明らかにすることができると考えられる。しかしながら、Cotton、永島らによって合成された鉄2核トリエチルホスフィン置換錯体 **5, 6** では、全くハプトトロピック異性化が進行しない。<sup>1</sup>同様の構造を有するルテニウム2核錯体 **2** が合成され、その熱的なハプトトロピック転位反応は鉄錯体の場合よりも容易に進行することが Cotton らにより示唆されているが、ハプトトロピック異性体 **2-A, 2-B** のカラムクロマトグラフィーによる分離は困難であった。従ってこれまで分子構造、異性化反応の速度論解析などの異性化に関する詳細な研究は行われていない。またルテニウム錯体 **2** のホスフィン置換誘導体 **7** については全く報告がなされていない。

本章の目的は、共役ポリエン化合物としてグアイアズレンを架橋配位子に持つ鉄、ルテニウム二核錯体 **1, 2** において以下の方針に従って配位子の種類、中心金属の種類等を変えた類縁体の合成、単離を行い、異性化反応の異性体比、活性化パラメータ、分子構造の違いからハプトトロピック転位反応の反応機構を明らかにすること、光機能性分子として効率的な光、熱異性化を起こすための分子設計の指針となる知見を得ること、である。すなわち(1) 金属種としては鉄、およびルテニウムの錯体の違いを比較検討した。(2) カルボニル錯体に加え、リン配位子によって置換された鉄、ルテニウム誘導体を合成し、異性化反応の検討を行った。これらの検討により、転位反応を制御する因子を見つけ出すことが可能であり、言い換えればハプトトロピック転位の機構を明らかにするための重要な手がかりが得られるものとする。

以上の項目を具体的に述べると、(1) 先に述べたようにルテニウム錯体 **2** が Cotton らにより合成されているが、異性体の分離方法に問題があった。<sup>1a</sup>本章では **2** の効率的な新規分離法を見出すことに成功し、その異性化挙動に関して鉄錯体 **1** との違いを考察した。錯体 **2** の異性化反応は鉄錯体 **1** の場合よりも低温で進行する。実際に異性化の活性化パラメータを実験的に求めると、約  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  の活性化エネルギーの差があることが明らかにされた。この結果は、ルテニウム錯体の方がハプトトロピック異性化を起こし易い点を明確に示す意味で、非常に重要である。(2) ホスフィン、ホスファイトなどのリン配位子は、リン上に3つの変換可能な置換基

を有し、それらによる金属への電子供与性の強弱、金属周りの立体障害を精密に制御することが可能である。<sup>2</sup> 従って、リン配位子を持つ誘導体の研究は、ハプトトロピック転位反応に対する金属上の配位子による電子的、あるいは立体的な影響を調べる意味で最も効果的な手段のひとつであると考えられる。先に述べたように、従来の研究では Cotton、永島らによって **1** のカルボニル配位子をトリエチルホスフィン配位子に置換した誘導体の合成検討が行われている。<sup>1</sup> しかしながらこれらの錯体では全くハプトトロピック転位反応が進行していない。一方、ルテニウム錯体 **2** の異性化のエネルギー障壁は鉄錯体 **1** より小さいことが示唆されている。<sup>1a</sup> このことからルテニウム錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体ではハプトトロピック異性化がより進行し易くなると考えられ、興味もたれる。しかしながら、鉄2核錯体と同様の合成法では効率的に合成できないためにこれまでに合成の報告例はなかった。

一般にハプティシティ変化は有機金属錯体の配位子置換反応における素反応の一つとして考えられ、これまでに多くの詳細な研究が行われている。<sup>3,4</sup> ハプトトロピック転位反応を示す鉄、ルテニウム2核グアイアズレン錯体についても効率的な配位子置換反応を見出すことができた。すなわち、何種類かのホスフィン、ホスファイトを有する鉄誘導体 **5, 6** の合成を検討した。またルテニウム2核錯体 **2** のホスフィン、ホスファイト誘導体 **7** についても合成を検討した。その結果、鉄錯体では光置換反応によって誘導体が得られるのとは対照的に、ルテニウム錯体ではリン配位子の存在下、加熱によって高い収率で一置換生成物  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]$  (**7**) の合成、単離が可能であることを明らかにした。

ホスフィン、ホスファイト誘導体 **5, 6, 7** の異性化反応の検討では、そのほとんどで異性化が進行しなかったが、嵩の小さな電子受容性のホスファイトを有するルテニウム錯体の場合のみ、光、熱による可逆的な異性化反応が進行することを見出した (Scheme 6-1, eq 2)。錯体 **5, 6, 7** の分子構造からリン配位子とアズレン配位子上の置換基との間の立体障害により異性化が阻害されていることを明らかにした。すなわち、金属の種類、およびリン配位子の立体的、電子的要因が転位反応に大きく影響していることを示す興味深い結果を得た。

以上得られた結果からハプトトロピック異性化反応を制御している要因を考察した。また嵩の小さいホスファイトを有する錯体 **7g** は光照射によって溶液の色が淡黄色から橙色に変化する

現象が発見されている。この現象は、これまでにあまり例のないフォトクロミズムや光エネルギー蓄積デバイスなどといった光機能を有する有機金属分子としても興味深いものである。

本章では、以下の構成に従って上述の議論を詳述する。6-2では、グアiazレン配位子を持つ鉄、ルテニウム錯体 **1, 2** のホスフィン、ホスファイトによるカルボニル配位子置換反応について、すなわち誘導体 **5, 6, 7** の効率的な合成法について鉄とルテニウムの比較を行いながら詳述した。またホスフィン、ホスファイト配位子の違いによる反応性の違いについても詳細に述べた。6-3では、得られたホスフィン、ホスファイト誘導体のスペクトルによる同定、単結晶X線構造解析の結果を示し、鉄錯体とルテニウム錯体の相違点について議論した。6-4では、なぜ、鉄錯体では進行しにくい熱置換反応がルテニウム錯体では効率よく進行したかを知る目的で反応の中間体の捕捉を行った。6-5では、この中間体が配位子置換反応における中間錯体であるかどうかを明らかにする目的で反応の追跡実験を行った。その結果、生成物のハプトロピック異性体がこの中間錯体から一置換生成物への反応中間体として存在していることをあきらかにし、スペクトル的な同定を行った。6-6では、6-5において分離に成功したルテニウムグアiazレン錯体 **2-A, 2-B** のX線構造解析の結果得られた分子構造を示し、鉄錯体 **1-A, 1-B** との構造的な比較を行った。6-7では、以上の鉄、ルテニウム二核錯体の配位子置換反応の反応性、ホスフィン、ホスファイト誘導体の分子構造について、両者の比較を行いながらまとめた。6-8では、新規分離法によって得られたルテニウム錯体 **2** および誘導体 **5, 6, 7** の異性化反応について検討し、それらの分子構造、異性化挙動について、鉄錯体、ルテニウム錯体の比較、リン配位子の効果について議論した。6-9では、以上得られた結果を整理し、光、熱による可逆的なハプトロピック転位反応の機構に関する議論をまとめた。

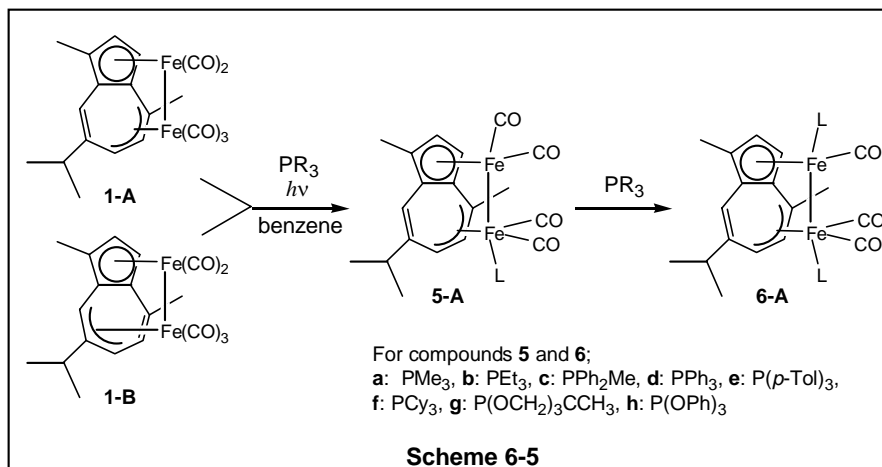
予備的な結果ではあるが、2核ルテニウム錯体においてもヒドロシランの酸化的付加反応、および触媒的ヒドロシリル化反応が進行するという知見が実験的に得られている。従って本研究の2核鉄、ルテニウム錯体のハプトロピック転位反応を詳細に検討することで3核クラスターの触媒反応機構の解明への手がかりが得られるものと考えられる。



## 6-2 鉄、ルテニウム錯体の配位子置換反応

この節では、鉄、ルテニウム錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体の合成と同定を目的とした実験の、ホスフィン、ホスファイトによる光、熱置換反応の検討結果をまとめる。すなわち金属種の違いによる反応性の違いがはっきりと現れ、鉄では光置換反応が効率的に進行するのに対し、ルテニウムでは熱置換反応の方が誘導体合成に適していることを明らかにした。またホスフィン、ホスファイト配位子の嵩高さ、および塩基性により反応速度、収率が異なることを明らかにした。以下に詳細を示した。

先に述べたように、カルボニル配位子のリン配位子による置換反応は、グアイアズレン配位子を有する鉄錯体 **1** においてトリエチルホスフィン存在下での光置換反応が Cotton により報告され、一置換生成物  $[(\mu_2, \eta^3; \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)]$  (**5b**) が得られることが明らかにされている。<sup>1a</sup> Cotton らは 250W 高圧水銀灯を用い、**1-A** のベンゼン溶液に約 2 当量のトリエチルホスフィンを加え、20 時間の光照射を行うことで **5b** を良い収率で得ている。その後永島らによって、加えるリン配位子の量を 4~5 当量に増やすことによって光反応条件下、2 置換錯体  $[(\mu_2, \eta^3; \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_2]$  (**6b**) も 66% の良い収率で得られることが明らかにされている (Scheme 6-5)。<sup>1b</sup> これまでに合成、単離されている鉄二核錯体のリン配位子を持つ誘導体はこれら **5b**, **6b** のみであった。また構造決定についても二置換錯体の単結晶 X 線構造解析は行われていない。しかしながら、この 2 つの誘導体では、光、あるいは熱によるハプトトロピック転位反応の進行は起こらない。そこで金属上の電子密度と金属周りの混み具合をホスフィン、ホスファイトの置換基によって精緻に変化させることで転位反応が進行するようになるのかどうかを知る必要があった。また、ホスフィン、ホスファイトの種類を様々に変える事でリン配位子の電子的、立体的な因子が転位反応にどのような影響を及ぼすのかを構造面から、また反応面から明らかにすることが可能であると考えられる。



光照射による同様な合成手法を用いて数種類ホスフィン、ホスファイトを有する鉄錯体 **1** の誘導体 (**5**)、 $[(\mu_2, \eta^3; \eta^5\text{-guiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{L})_2]$  (**6**) ( $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{P}(o\text{-Tol})_3, \text{PCy}_3, \text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}, \text{P}(\text{OPh})_3$ ) の合成、単離の検討を行った。その結果、光置換反応によってホスフィン、ホスファイト誘導体 **5**, **6** の合成に成功した (Scheme 6-5)。 **5** および **6** は、すべて1種類のハプトトロピック異性体 **5-A**, **6-A** のみを有していた。例えば、錯体 **1-A** と  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$  の反応では、**1-A** のベンゼン溶液に  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$  を2当量加え、500W 高圧水銀灯にて5時間光照射を行うと一置換生成物  $[(\mu_2, \eta^3; \eta^5\text{-guiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe})]$  (**5g-A**) と二置換生成物  $[(\mu_2, \eta^3; \eta^5\text{-guiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe})_2]$  (**6g-A**) の混合物が得られる。カラムクロマトグラフィーによる精製の結果、**5g-A** は22%の収率で得られ、二置換生成物 **6g-A** は56%の収率で得られた。誘導体 **5g-A**, **6g-A** は一般的な有機溶媒に対する溶解性が高いが、ヘキサンなどの非極性溶媒には溶けにくい。またどちらも固体では空气中で安定に取り扱うことが可能である。

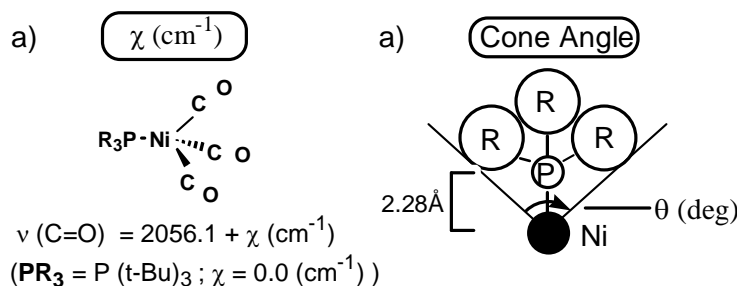
Table 6-1 に示したように、置換反応の時間変化に伴う生成物の生成比を追跡すると、**5** と **6** の生成は段階的に進行していた。例えば、トリメチルホスフィンを用いた置換反応では、1時間後に **5a** が34%生成しているが、5時間後では11%まで減少し、一方の **6a** は33%から87%まで増加していた。5時間後の混合物には副生成物はほとんど含まれていないことから、**6a** は **5a** の生成を経て得られていると結論付けることができる。加えるホスフィン、ホスファイトの量と、照射時間をコントロールした結果、**5** と **6** の生成比を制御することが可能であった。例

例えば、錯体 **1-A** と  $P(p\text{-Tol})_3$  の反応では、**1-A** のベンゼン溶液に  $P(p\text{-Tol})_3$  を1当量加え、500W 高圧水銀灯にて5時間光照射を行うと主生成物として一置換生成物 **5e** が得られる。カラムクロマトグラフィーによる精製の結果、**5e** は47%の収率で得られた。その際にわずかではあるが **1-A**、**1-B** の混合物 (7%)、二置換生成物 **6e** (4%) が得られた。また、加えるホスフィンの量を増やして反応を行うと、二置換生成物が主生成物として得られる。錯体 **1** に5当量の  $P(p\text{-Tol})_3$  を加え、15時間光照射実験を行った結果では、反応はほぼ定量的に進行しており、再結晶後二置換生成物 **6e** を63%の収率で単離することができた。

Table 6-1 光置換反応における **1-A** の転化率とホスフィン、ホスファイト1,2置換体の生成比の比較\*

Entry	L	cone angle (deg.)	$\chi$ ( $V_{\text{Ni-CO}}$ )	1h			5h				
				conv.*	<b>1-B</b> **	<b>5</b> **	<b>6</b> **	conv.*	<b>1-B</b> **	<b>5</b> **	<b>6</b> **
1	$\text{PMe}_3$	118	2.6 (2064.1)	71	4	34	33	98	0	11	87
2	$\text{PEt}_3$	132	1.8 (2061.7)	58	9	37	12	96	0	14	82
3	$\text{PPh}_2\text{Me}_3$	136	— (2067.0)	44	2	14	28	97	0	4	93
4	$\text{PPh}_3$	145	4.3 (2068.9)	42	8	18	16	91	3	2	86
5	$\text{P}(p\text{-Tol})_3$	145	3.5 (2066.6)	41	5	19	17	88	2	3	83
6	$\text{PCy}_3$	170	0.1 (2056.4)	43	18	25	0	93	36	47	0
7	$\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}$	101	— (2087.3)	79	2	41	36	98	0	8	81
8	$\text{P}(\text{OPh})_3$	128	9.7 (2085.3)	76	7	56	13	99	0	3	96

\*  $^1\text{H NMR}$  による生成比 \*\***1-A** の時間あたりの転化率 (%) \*\*\*各生成物の割合 (%)

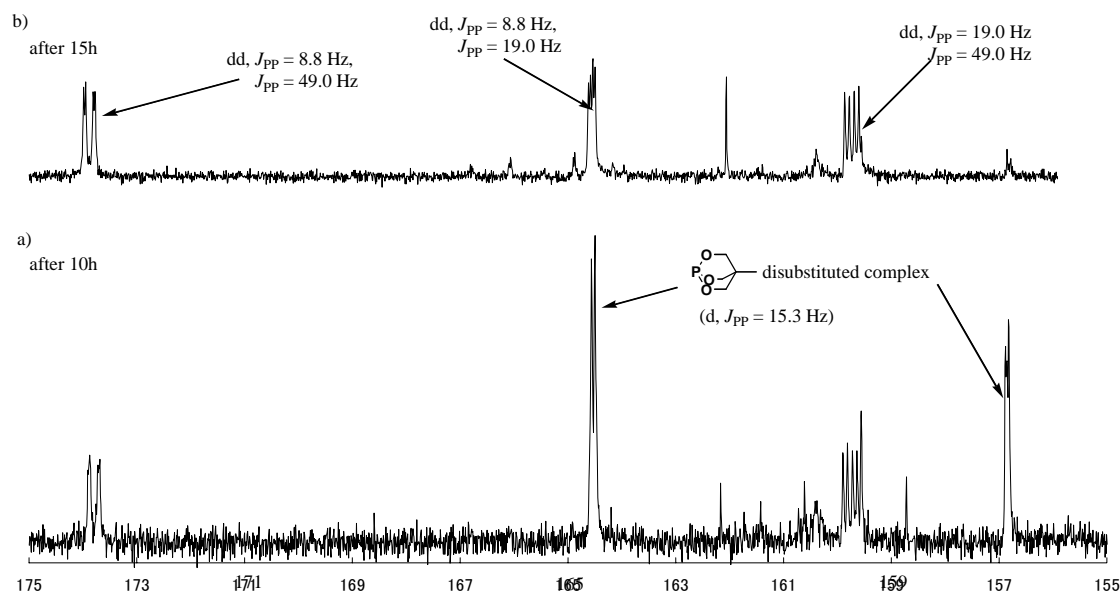
Figure 6-3 Tolman's (a)  $\chi$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) and (b) cone angle (deg) of phosphorus ligands

以下にこの光置換反応の特徴について述べた。鉄錯体 **1-A** の光置換反応を  $\text{NMR}$  チューブ中で行い、1時間後、5時間後の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルの積分値より算出した **1-A** の転化率と **5, 6** の

生成比を Table 6-1 に示した。また、参照データとしてトリエチルホスフィンの反応についても行い、ホスフィンの電子的、立体的因子によって整理する為に Tolman の示した、リン配位子の cone angle と  $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$  のカルボニルの伸縮振動に基づく値を記載した (Figure 6-3)。<sup>2</sup> これらの置換反応の反応速度はリン配位子の cone angle と塩基性に依存しており、Entry 2, 8 に示した cone angle のよく似たリン配位子  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$  では、電子受容性のホスファイト  $\text{P}(\text{OPh})_3$  の方が、電子供与性のホスフィン  $\text{PEt}_3$  よりも反応が早い。また、リン配位子の嵩高さは反応速度に大きく影響を及ぼしている。一置換錯体の生成においては Entry 2 の  $\text{PEt}_3$  (cone angle = 132°) を境にそれより大きなホスフィンでは、Entry 3, 4, 5, 8 に示したように1時間後の転化率は40%強と Entry 1, 6, 7 の70%以上の転化率を示す  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}$  の反応に比べて遅い。また Entry 4, 5 の  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(p\text{-Tol})_3$  のような145°以上の嵩高いホスフィン配位子を用いると、特に5時間後の原料の転化率が低い事が分かる。さらに他のホスフィン、ホスファイトと異なるのは、Entry 6 の  $\text{PCy}_3$  を用いた場合であり、一置換錯体 **5f** は得られるが、二置換錯体 **6** の生成は全く進行しなかった。これはホスフィンの強い電子供与性が反応速度を遅らせるとともに、その嵩高さ (cone angle = 170°) によって2分子目の置換反応が進行しなかったためと考えられる。

実際、5当量の嵩の小さいホスファイト  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$  を用いて **1-A** との光反応を15時間行った場合には、**6g** と三置換生成物  $[(\mu_2, \eta^3; \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Fe}_2(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}_3]$  が1:4の比で生成していた。特筆すべき点は、この三置換生成物が他のホスフィン、ホスファイトを用いた場合では全く生成しないことである。これは  $\text{PCy}_3$  の反応の場合とは全く逆に、 $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$  の cone angle (= 101°) が非常に小さいことによって3分子目のホスファイトの接近が容易であったこと、さらに電子受容性が強いことから反応速度が早い為に得られたものと考えられる。残念ながらこの三置換生成物はカラムクロマトグラフィーなどによる **6g** との分離が困難であったため、単離には至らなかったが、スペクトルデータによって同定することができた。Figure 6-4 に反応混合物の  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルの結果を示した。三置換錯体に由来するシグナルは、 $\delta$  159.9, 165.5, 173.9 の3箇所を観察され、それぞれが P-P カップリング ( $\delta$  159.9: dd,  $J_{\text{PP}}$  = 19.0, 49.0 Hz,  $\delta$  165.5: dd,  $J_{\text{PP}}$  = 8.8, 19.0 Hz,  $\delta$  173.9: dd,  $J_{\text{PP}}$  = 8.8, 49.0 Hz) を有していた。これらのカップリングの値の一致から、これらの3つのシグナルを同一の錯体、すなわち三置換錯体に帰

属することができた。またホスファイト配位子の配位部位を調査するため、 $^{13}\text{C}$  NMR 測定によってカルボニル配位に帰属されるシグナルの解析を試みたが、NMR 測定時間よりもすばやいカルボニル配位子の配位座交換反応によって、低温測定、常磁性錯体混入下での測定、スピン緩和時間を長くした測定のいずれによっても観察されなかった。<sup>5</sup>



**Figure 6-4** 1-A の照射下に 5 当量の  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$  を加え行った反応の a) 10 時間後、b) 15 時間後の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR チャート

一方、加熱による置換反応についても検討した。しかしながら、少量の一置換錯体 **5** が得られるのみであった。例えば、Table 6-2, Entry 2 に示した  $\text{PMe}_3$  との反応では、最終的に二置換錯体は全く生成せず、5 時間後においてもわずか 36% の転化率であり、一置換生成物の生成比は 17% しか得られなかった。同様に他のホスフィン、ホスファイトを用いた反応の場合についても Entry 5~6 に示したように、低い収率で錯体 **5** が生成しており、最も cone angle の小さく、反応性の高いと思われる  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$  を用いた場合にもその生成比はわずか 18% であった。以上の

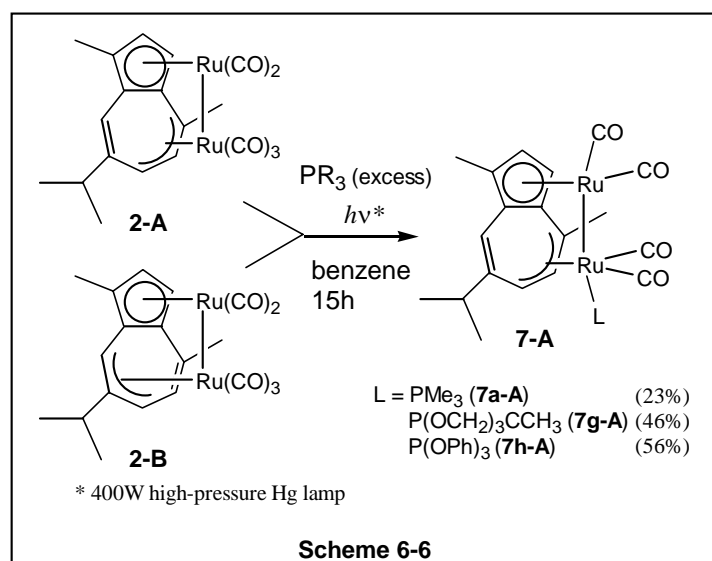
**Table 6-2** 1-A の転化率とホスフィン、ホスファイト一置換体の生成比の比較 (熱過程)<sup>\*</sup>

Entry	L	5h	
		conv. <sup>*</sup>	1-B <sup>**</sup> 5 <sup>***</sup>
1	$\text{PCy}_3$	29	18 11
2	$\text{PMe}_3$	36	19 17
3	$\text{PPh}_2\text{Me}$	32	21 11
4	$\text{P}(p\text{-Tol})_3$	33	20 13
5	$\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$	39	21 18
6	$\text{P}(\text{OPh})_3$	35	23 12

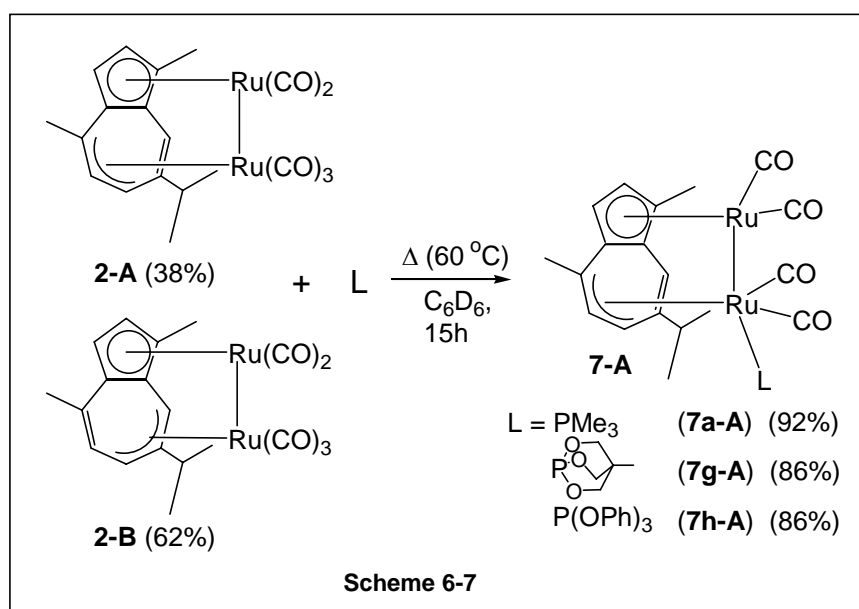
<sup>\*</sup>  $^1\text{H}$  NMR による生成比 <sup>\*\*</sup> 1-A の転化率 (%) <sup>\*\*\*</sup> 各生成物の生成比 (%)

結果より、鉄錯体 **1-A** のカルボニル配位子置換反応では、光置換反応においてリン配位子の量と反応時間をコントロールすることで **5**, **6** が効率良く得られるのに対し、対照的に熱置換反応は非常に進行しにくく、わずかに一置換生成物が得られるのみであった。この結論がルテニウム錯体 **2** にも当てはまるのかどうかを確かめる為に、次の実験を行った。

ルテニウム錯体 **2** の誘導体の合成を検討した。先に述べたように、ルテニウム2核錯体のホスフィン、ホスファイト置換体の合成例はこれまでないため、鉄錯体の場合と同様の光置換反応での合成をまず検討した。リン配位子は鉄錯体の反応性の考察の結果から、反応性が高いと考えられる cone angle の小さなホスフィン、ホスファイトを選んで用いた。PMe<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, P{(OCH<sub>2</sub>)CCH<sub>3</sub>}による錯体 **2** (**2-A** : **2-B** = 40 : 60) のカルボニル配位子の光置換反応を鉄錯体とほぼ同じ条件で行った (Scheme 6-6)。その結果、鉄錯体 **1** の場合とは対照的に、反応は効率的には進行せず、一置換錯体 [(μ<sub>2</sub>,η<sup>3</sup>;η<sup>5</sup>-guaiazulene)Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>)] (PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, **2a**; P{(OCH<sub>2</sub>)CCH<sub>3</sub>}, **2b**; P(OPh)<sub>3</sub>, **2c**) があまり高くない収率 (23~56%) で得られた。Table 6-3 に示した <sup>1</sup>H NMR による反応追跡の結果からは、10 時間で 20% 弱の生成比であることから、反応時間が非常にかかること、また、長時間の反応によって反応中に分解したと考えられるグアイアズレンが 40% 前後の高い生成比で生成していることがわかる。従って本反応は高収率で誘導体を合成する方法としては適していないといえることができる。



一方、加熱による置換反応は、光置換反応とは対照的に、高い収率で一置換生成物 **7** を与えることを明らかにした (Scheme 6-7)。すなわち、先に述べた鉄の場合とは全く対照的に、ルテニウム錯体の場合には光置換反応ではなく、熱置換反応が効率良く進行する反応であることがわかった。この結果は鉄とルテニウムの反応性について比較した場合に非常に興味深い相違点であるといえる。錯体 **2** の混合物 (**2-A** : **2-B** = 38 : 62) に3当量のスフィン、ホスファイトを加え、80°C で15時間加熱した結果、**7a-c** は86%~92%の高収率で得られた。3種類のスフィン、ホスファイトで置換された錯体 **7a-c** はすべて1種類の異性体 **7a-A**, **7g-A**, **7h-A** として単離された。また長時間の加熱によって二置換錯体は生成しなかった。



**Table 6-3** **2** の光置換反応の5時間後、10時間後の<sup>1</sup>H NMRによる生成物の生成比

Entry	L	cone angle (deg.)	$\chi$ ( $\nu_{\text{Ni-CO}}$ )	5h				10h			
				<b>2-A</b> *	<b>2-B</b> *	<b>7</b> *	ligand**	<b>2-A</b> *	<b>2-B</b> *	<b>7</b> *	ligand**
1	<b>PMe<sub>3</sub></b>	118	2.6 (2064.1)	22	50	13	15	12	24	18	46
2		101	— (2087.3)	25	46	16	13	15	22	23	40
3	<b>P(OPh)<sub>3</sub></b>	128	9.7 (2085.3)	29	48	9	14	18	26	17	39

\*\*\*各生成物の割合 (%) \*\*遊離したグアiazレン配位子

ここで、以上の鉄、ルテニウム二核錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体の合成についてまとめると、光置換反応では、鉄錯体は高い転化率 (5時間 : 90% 以上) で反応が進行するが、

ルテニウム錯体ではほとんど進行しない(5時間: ~16%)。実際、5時間の光照射によって生成する化合物は鉄錯体の場合には一置換錯体 **5** と二置換錯体 **6** であるのに対し、ルテニウム錯体の場合には一置換錯体 **7** のみであった。また得られた誘導体の収率は、**5, 6** ではそれぞれ50~90% であるのに対し、**7** ではわずかに20~50% であった。一方、熱置換反応の反応性は光置換反応の場合と全く逆である。すなわち、鉄錯体の場合には、わずか10~20% で **5** のみの生成しか確認出来ないのに対し、ルテニウム錯体の場合には80%以上の収率で **7** が得られた。これらの結果は、鉄錯体とルテニウム錯体を比較した場合に、その配位子置換反応の反応性が大きく異なる点で非常に興味深い。現段階では、この鉄錯体とルテニウム錯体の反応性の違いについては詳しい理由はわかっていないが、光による配位子置換反応は、二核錯体の場合、多くが金属-金属結合の解裂を伴って進行すると考えられ、金属上にラジカル中心が発生する機構を考えた場合には、 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  のホモリティックな光解裂反応が良く知られている鉄錯体の方がラジカル種の安定性という点からは都合の良い反応であるといえる。<sup>6</sup> 一方、熱置換反応では、ルテニウム錯体の反応性の高さが際立ったが、この反応性の違いについては後の6-4で更に詳細な検討を行う。以上の結果をサポートする化合物同定について次にまとめる。



## 6-3 鉄、ルテニウムホスフィン、ホスファイト誘導体の同定と構造

Table 6-4 に **5b**, **6b** を含めた **5**, **6** の各種スペクトルデータを示した。錯体 **5b**, **6b** は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, IR スペクトルにより、同定されている。<sup>1</sup> ここで **5b**, **6b** のスペクトルデータの帰属を紹介する。錯体 **5b** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、鉄が結合したグアイアズレンの炭素上の水素 (H2, H3, H5, H6) に帰属されるシグナルは、鉄-炭素結合のない水素 (H8) のシグナル ( $\delta$  5.1 ppm) に比べ、0.5~3.9 ppm 高磁場にシフトしている。また7員環部分の鉄フラグメントが $\pi$ -アシル配位した炭素上の水素 (H5, H6) のシグナルはその他のアズレン上の水素のシグナルとは異なり、リン原子との遠隔カップリング ( $J_{\text{PH}} = 1.2\sim 8.0$  Hz) を有している点が特徴として挙げられる。この結果は7員環部分に結合した鉄フラグメントに  $\text{PEt}_3$  が結合していることを明確に示している。また、 $^{31}\text{P}$  NMR では、1種類のシグナルのみが  $\delta$  67.1 に観察されている。 $^{13}\text{C}$  NMR では、4種類のカルボニル配位子に由来するシグナルが  $\delta$  214.8, 217.8, 222.7, 235.4 に観察される。うち2つのカルボニル配位子がリン原子とのカップリング (21.6, 23.4 Hz) を持っており、 $\text{PEt}_3$  が結合した鉄上のカルボニル配位子に帰属される。これらの結果はリン配位子による置換反応によってカルボニル配位子が1分子脱離したことを示している。

Table 6-4-a 錯体 5, 6 の  $^1\text{H}$  NMR データ\* ( $\delta$ , in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Complex (PR <sub>3</sub> )	H2	H3	H5	H6	H8
<b>5a-A</b> (PMe <sub>3</sub> )	4.67 (d, $J = 2.6$ Hz)	3.20 (d, $J = 2.6$ Hz)	4.05 (t, $J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	2.26 (ddd, $J = 1.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	5.09 (s)
<b>5b-A</b> (PEt <sub>3</sub> )	4.64 (d, $J = 2.4$ Hz)	3.24 (d, $J = 2.4$ Hz)	4.24 (dd, $J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, $J = 8.8$ Hz)	2.28 (ddd, $J = 1.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, $J = 8.8$ Hz)	5.10 (s)
<b>5f-A</b> (PCy <sub>3</sub> )	4.58 (d, $J = 1.6$ Hz)	3.37 (d, $J = 1.6$ Hz)	5.06 (dd, $J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, $J = 6.2$ Hz)	2.57 (dd, $J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, $J = 6.2$ Hz)	5.12 (s)
<b>5g-A</b> (P(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CMe)	4.57 (d, $J = 1.8$ Hz)	3.30 (d, $J = 1.8$ Hz)	5.18 (dd, $J_{\text{PH}} = 4.8$ Hz, $J = 7.2$ Hz)	3.21 (dd, $J_{\text{PH}} = 4.8$ Hz, $J = 7.2$ Hz)	5.19 (s)
<b>6a-A</b> (PMe <sub>3</sub> )	4.22 (dd, $J = 2.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz)	3.23 (dd, $J = 2.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz)	4.32 (dd, $J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, $J = 8.2$ Hz)	2.39 (dd, $J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, $J = 8.2$ Hz)	5.08 (s)
<b>6b-A</b> (PEt <sub>3</sub> )	4.43 (dd, $J = 2.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz)	3.69 (dd, $J = 2.7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.6$ Hz)	4.17 (dd, $J_{\text{PH}} = 5.9$ Hz, $J = 8.8$ Hz)	2.58 (ddd, $J = 1.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.9$ Hz, $J = 8.8$ Hz)	5.26 (s)
<b>6c-A</b> (PMePh <sub>2</sub> )	4.37 (dd, $J = 2.5$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz)	3.57 (dd, $J = 2.5$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz)	4.01 (dd, $J_{\text{PH}} = 7.1$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	2.13 (m, 2.08 – 2.15)	5.38 (s)
<b>6d-A</b> (PPh <sub>3</sub> )	4.26 (dd, $J = 1.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz)	3.77 (dd, $J = 1.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz)	4.21 (dd, $J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz, $J = 8.7$ Hz)	2.40 (dd, $J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz, $J = 8.7$ Hz)	5.44 (s)
<b>6e-A</b> (P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub> )	4.38 (dd, $J = 2.1$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz)	3.79 (dd, $J = 2.1$ Hz, $J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz)	4.33 (dd, $J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, $J = 8.4$ Hz)	2.57 (dd, $J_{\text{PH}} = 2.2$ Hz, $J = 8.4$ Hz)	5.47 (s)
<b>6g-A</b> (P(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CMe)	4.93 (dd, $J = 1.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz)	3.84 (dd, $J = 1.8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz)	5.18 (dd, $J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, $J = 8.4$ Hz)	3.32 (dd, $J_{\text{PH}} = 6.0$ Hz, $J = 8.4$ Hz)	5.38 (s)
<b>6h-A</b> (P(OMe) <sub>3</sub> )	4.70 (t, $J = 2.9$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz)	3.74 (t, $J = 2.9$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz)	5.12 (dd, $J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	3.15 (dd, $J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	5.24 (s)

\* Assignment was carried out by the  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$  decoupling technique and NOE measurement.Table 6-4-b CO 配位子の  $^{13}\text{C}$  NMR、IR スペクトルデータおよび  $^{31}\text{P}$  NMR データ ( $\delta$ , in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Complex	CO region $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta = \text{ppm}$ )			IR ( $\nu = \text{cm}^{-1}$ )	$^{31}\text{P}$ NMR ( $\delta = \text{ppm}$ )	
<b>5a-A</b>	214.8 (d, $J = 20.0$ Hz)	217.8	222.7	235.4 (d, $J = 15.4$ Hz)	1985, 1921, 1891, 1884	57.3
<b>5b-A</b>	216.3 (d, $J = 21.6$ Hz)	217.4	222.4	236.5 (d, $J = 23.4$ Hz)	1974, 1919, 1892, 1877	67.1
<b>5f-A</b>	213.4 (d, $J = 24.0$ Hz)	217.6	222.8	233.2 (d, $J = 21.0$ Hz)	1987, 1926, 1914, 1885	34.9
<b>5g-A</b>	211.7 (d, $J = 26.3$ Hz)	217.0	222.3	229.1 (d, $J = 17.6$ Hz)	1967, 1919, 1892, 1896	158.6
<b>6a-A</b> *	—	—	—	1979, 1942, 1921	29.0 (s) 36.0 (s)	
<b>6b-A</b>	221.8 (d, $J = 22.6$ Hz)	224.3 (d, $J = 27.6$ Hz)	234.8 (br - s)	1979, 1925, 1875	52.9 (d, $J_{\text{PP}} = 4.4$ Hz) 55.2 (d, $J_{\text{PP}} = 4.4$ Hz)	
<b>6c-A</b>	227.6 (d, $J = 21.8$ Hz)	225.6 (d, $J = 25.1$ Hz)	237.3 (br - s)	1922, 1884, 1880	57.8 (d, $J_{\text{PP}} = 4.5$ Hz) 59.6 (d, $J_{\text{PP}} = 4.5$ Hz)	
<b>6d-A</b>	224.9 (d, $J = 21.2$ Hz)	226.6 (d, $J = 25.9$ Hz)	232.8 (br - s)	1942, 1883, 1866	70.6 (d, $J_{\text{PP}} = 4.5$ Hz) 74.5 (d, $J_{\text{PP}} = 4.5$ Hz)	
<b>6e-A</b>	224.8 (d, $J = 21.1$ Hz)	226.0 (d, $J = 26.3$ Hz)	233.6 (br - s)	1938, 1887, 1876	65.5 (d, $J_{\text{PP}} = 4.4$ Hz) 69.0 (d, $J_{\text{PP}} = 4.4$ Hz)	
<b>6g-A</b>	213.3 (d, $J = 28.7$ Hz)	222.9 (d, $J = 29.0$ Hz)	234.5 (br - s)	1967, 1921, 1893	156.8 (d, $J_{\text{PP}} = 15.5$ Hz) 164.5 (d, $J_{\text{PP}} = 15.5$ Hz)	
<b>6h-A</b>	214.9 (d, $J = 23.5$ Hz)	222.8 (d, $J = 21.5$ Hz)	232.9 (br - s)	1994, 1964, 1923	162.6 (d, $J_{\text{PP}} = 17.4$ Hz) 167.2 (d, $J_{\text{PP}} = 17.4$ Hz)	

\*CO was not observed even in  $\text{C}_6\text{D}_6\text{CD}_3$  at  $-50^\circ\text{C}$ .

錯体 **6b** の水素に帰属されるシグナルは、特にそれらのケミカルシフトにおいて **5b** におけるスペクトルデータと類似の結果を示す。しかしながら、 $\text{PEt}_3$  を1つ多く持つことで、アズレン配位子の5員環部分の水素に基づくシグナルも **5b** では観察されなかったリン原子との遠隔カップリング ( $J_{\text{PH}} = 2.5\sim 5.0 \text{ Hz}$ ) を持っている。また  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルについては、カルボニルのシグナルが4種類観察されている **5b** に対して、シグナルが3種類のみしか観察されていない。従って2分子目のホスフィン置換反応が進行した結果、さらにもう1分子のカルボニルが脱離したことが明らかにされている。

その他の合成した誘導体 **5**, **6** のスペクトル的な特徴は **5b**, **6b** のそれと非常に良く似ていた。Table 6-4 に記載した一連の錯体の特徴的なスペクトルデータからはいくつかの類似点が挙げられる。すなわち、(1)  $^1\text{H}$  NMR においてアズレン配位子上の5つの水素 (H2, H3, H5, H6, H8) がほぼよく似たケミカルシフトに観察されていること、(2) アズレン上の水素 (**5** では H5, H6、**6** では H2, H3, H5, H6) がリン原子との遠隔カップリング ( $^3J_{\text{PH}} = 1.2\sim 8.0 \text{ Hz}$ ) を持っていること、(3)  $^{31}\text{P}$  NMR で一置換錯体 **5** では1種類のシグナルが観察され、二置換錯体 **6** では2種類のシグナルおよびP-Pカップリングが観察されること、(4)  $^{13}\text{C}$  NMR でカルボニル由来のシグナルが **5** では4種類、**6** では3種類観察されること、(5) うち **5** では2種類のシグナルがリン原子とのカップリングを持っており、**6** では4種類のシグナルがリン原子とのカップリングを持っていることが挙げられる。特に、**5** の  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$  の存在、**6** の  $\text{Fe}(\text{CO})\text{L}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$  の存在は  $^{31}\text{P}$  NMR によって帰属することができた。また、特徴的な P-C カップリングがカルボニル配位子において観察されたことから、リン配位子の配位を確認することができた。グアイアズレン配位子の鉄フラグメントへの配位部位は、アズレン上の水素に観察される典型的な P-H カップリングによって決定した。

これらのスペクトルによる同定は、**5b** および **6c** の単結晶X線構造解析の結果によって確認した。錯体 **5b** の構造は Cotton によって既に報告された結果である。<sup>7</sup> Figure 6-5 に **5b** の分子構造を示した。錯体 **5b** の構造から、グアイアズレン配位子が  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$  に架橋配位しており、トリエチルホスフィンがアズレン配位子の7員環側の鉄と結合している。また  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  はアズレン配位子の5員環部分と  $\eta^5$ -シクロペンタジエニル配位を形成し、 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$  は7員環

の C5, C6, C7 炭素と  $\pi$ -アリル配位を形成している。これらの結果はアズレン配位子におけるリン-水素カップリングを持つ  $\pi$ -アリル部位の水素の帰属を裏付けるものである。また、カルボニル配位子についても、 $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$  の存在、すなわち 2 つのカルボニル配位子の炭素とリン原子とのカップリングの結果を支持している。

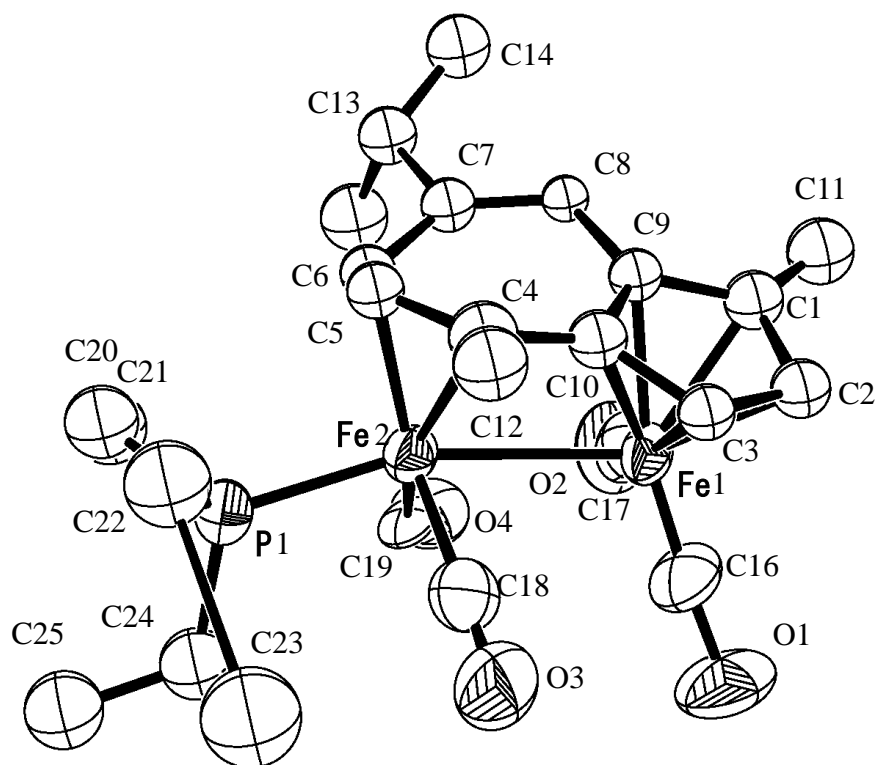


Figure 6-5 錯体 5b-A の分子構造

錯体 **6e** の構造解析については最終的な精密化には至らなかったものの、その分子構造を明らかにすることができた。Table 6-5 に、結晶学的データ、測定データについて示した。Figure 6-7 に **6e** の構造を示した。錯体 **6e** の分子構造から、リン配位子が 2 分子置換していること、カルボニル配位子が 3 つしか存在しないことを明らかにした。またこれまで明確にされていなかったリン配位子の配位部位を明らかにした。すなわち、2 つのホスフィンがそれぞれの鉄と結合を形成し、この結果は先に述べた NMR スペクトルの帰属、すなわち 5 員環部分の水素のリン原子とのカップリング、カルボニル配位子のリン原子とのカップリングによる帰属に一致した。

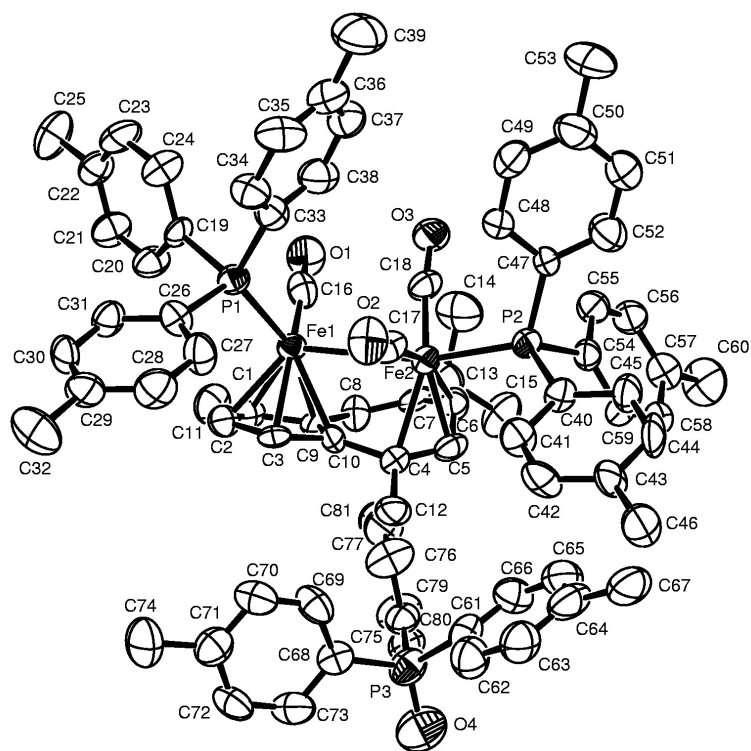


Figure 6-6 錯体 6e の分子構造

Table 6-5 6e の結晶学的データと測定条件

Formula	$C_{60}H_{60}O_3P_2Fe_2$ ( $C_{21}H_{28}OP$ )	Monochromator	graphite
Weight	1323	$\mu_{calc}$ ( $cm^{-1}$ )	15.50
Habit	dark red	F (000)	1392
Cryst.diment.(mm)	0.50×0.40×0.20	Scan type	$\omega$ - 2 $\theta$
Cryst. system	monoclinic	$\theta$ range (deg.)	1.54 < $\theta$ < 21.91
Space group	P21/n	No. of data collect	8819
Z	2	No. of unique data	8418
a (Å)	14.529(2)	No. of used data	2275
b (Å)	14.975(4)	No. of variables	811
c (Å)	18.141(2)	Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
$\alpha$ (deg.)	82.87(2)	GOF	0.857
$\beta$ (deg.)	85.961	$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0978 / 0.2136
$\gamma$ (deg.)	62.62(2)	$R_1 / wR_2$ (all)	0.4256 / 0.3456
Volume (Å <sup>3</sup> )	3477.5(13)	$\Delta\rho$ max (eÅ <sup>-3</sup> )	0.627 and -1.383
$D_{cal}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.264		
Temp (K)	296(2)		
Radiation	MoK $\alpha$ (0.71070 Å)		

ここで **6e** の分子構造について、配位子置換反応の反応性とリン配位子の立体的要因についての考察を行った。そこで鉄二核グアイアズレン錯体に配位したホスフィンと周りのアズレン配位子、カルボニル配位子との間の立体的な配置に注目した。錯体 **6e** の Space filling model より明らかのように、**6e** には立体的に混み合っている部位が4箇所存在している。一つは2つのホスフィンの置換基同士の接近であり、残りの3箇所はアズレン配位子のメチル基2つとイソプロピ

ル基部分とホスフィンの置換基の接近である。特に7員環の C4 に結合したメチル基と C7 に結合したイソプロピル基は、鉄-鉄結合軸上に存在するリン配位子を両側から挟み込むように配置していた。この結果は後に詳細に述べる置換反応の反応性とホスフィンの種類の関係についての議論と、異性化反応におけるホスフィン配位子の立体的影響を議論する際に触れる。

ルテニウム錯体 **7a-A**, **7g-A**, **7h-A** はすべて同様のスペクトルを示し、上述の鉄2核錯体 **5** に類似していた。Table 6-6 に錯体 **7** の主なスペクトルデータを示した。比較のために Entry 1 には鉄二核トリメチルホスフィン錯体 **5a-A** の対応するスペクトルデータを参考データとして記載した。錯体 **5a-A** の  $^1\text{H NMR}$  データでは、H2, H3, H5, H6, H7 に由来するシグナルはそれぞれ  $\delta$  4.67, 3.20, 4.05, 2.26, 5.09 に観察されているが、同じトリメチルホスフィンを有するルテニウム誘導体 **7a-A** においても H2, H3, H5, H6, H7 に由来するシグナルは  $\delta$  5.31, 3.29, 4.09, 2.37, 5.07 であり、それらのケミカルシフトはどのシグナルにおいても類似していることがわかった。また、**5a-A** の H5, H6 に由来するシグナルはリン原子と遠隔カップリングを持つが、**7a-A** についても同様に H5, H6 のシグナルはリン原子と  $^3J_{\text{PH}} = 5\sim 8$  Hz の遠隔カップリングを持っていた。一方、 $^{13}\text{C NMR}$  におけるカルボニル配位子に基づくシグナルは **5a-A** と **7a-A** のどちらにおいても2つのカルボニル配位子に由来するシグナル (**5a-A**:  $\delta$  214.8, 235.4, **7a-A**:  $\delta$  197.5, 217.4) がリン原子とのカップリング (**5a-A**: 20.0, 15.4 Hz, **7a-A**: 9.5 Hz) を有する。以上から、鉄二核錯体とルテニウム二核錯体は同様の構造を有することが示唆された。

次にホスファイト誘導体である **7g-A**, **7h-A** の同定を行った。Table 6-6 に示したスペクトルデータに注目すると、**7a-A** の場合と同様にグアイアズレン配位子上の水素 H5, H6 もリン原子とのカップリング ( $J_{\text{PH}} = 4\sim 6$  Hz) を持ち、グアイアズレン配位子の七員環の2つの CH がルテニウムと相互作用することを示す高磁場シフトが観察された。その他、ホスフィン、ホスファイトが1分子配位したグアイアズレン配位子を持つ二核錯体に共通している、1種類観察される  $^{31}\text{P}$  シグナル、カルボニル配位子の数、リン原子とのカップリングを持つカルボニル炭素、といった特徴をすべて観察することが可能であり、錯体 **7g-A**, **7h-A** が **7a-A** と同様の構造を有することが明らかである。

**Table 6-6-a** ルテニウム誘導体 **7a-A**, **7g-A**, **7h-A** の  $^1\text{H}$  NMR データ ( $\delta$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Entry	compounds	H2	H3	H5	H6	H7
1	<b>5a-A</b>	4.67 ( $J = 2.6$ Hz)	3.20 ( $J = 2.6$ Hz)	4.05 ( $J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	2.26 ( $J = 1.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	5.09 (s)
2	<b>7a-A</b>	5.31 ( $J = 2.9$ Hz)	3.29 ( $J = 2.9$ Hz)	4.09 ( $J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	2.37 ( $J = 1.6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7.8$ Hz, $J = 8.0$ Hz)	5.07 ( $J = 1.6$ Hz)
3	<b>7g-A</b>	5.26 ( $J = 2.4$ Hz)	3.37 ( $J = 2.4$ Hz)	5.22 ( $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz, $J = 8.2$ Hz)	3.31 ( $J = 1.4$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz, $J = 8.2$ Hz)	5.15 ( $J = 1.4$ Hz)
4	<b>7h-A</b>	5.13 ( $J = 2.7$ Hz)	3.23 ( $J = 2.7$ Hz)	5.22 ( $J_{\text{PH}} = 5.4$ Hz, $J = 8.2$ Hz)	2.06 ( $J = 1.2$ Hz, $J_{\text{PH}} = 5.4$ Hz, $J = 8.2$ Hz)	5.08 ( $J = 1.2$ Hz)

Assignment was unequivocally carried out by the  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$  decoupling technique and NOE measurement.

**Table 6-6-b** CO 配位子の  $^{13}\text{C}$  NMR、IR スペクトルデータおよび  $^{31}\text{P}$  NMR データ

Entry	Compounds	CO region $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ / ppm)				IR ( $\nu$ / $\text{cm}^{-1}$ )	$^{31}\text{P}$ NMR ( $\delta$ / ppm)
1	<b>5a-A</b>	214.8 (d, $J_{\text{PC}} = 20.0$ Hz)	217.8	222.7	235.4 (d, $J_{\text{PC}} = 15.4$ Hz)	1985, 1921, 1891, 1884	57.3
2	<b>7a-A</b>	197.5 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz)	206.2	211.8	217.4 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz)	1991, 1945, 1928, 1888	4.14 (s)
3	<b>7g-A</b>	194.2 (br - s)	205.5	211.6	214.3 (br - s)	2008, 1953, 1919, 1905	121.8 (br - s)
4	<b>7h-A</b>	196.1 (br - s)	204.9	210.5	216.0 (br - s)	2007, 1959, 1948, 1905	127.4 (s)

\* Signals due to CO were measured at  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

**Table 6-7** **7g-A** の結晶学的データと測定条件

Formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{PRu}_2$	Monochromator	graphite
Weight	660.57	$\mu_{\text{calc}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	12.92
Habit	yellow plate	F (000)	1320
Cryst.diment.(mm)	$0.30 \times 0.14 \times 0.12$	Scan type	$\omega - 2\theta$
Cryst. system	monoclinic	$\theta$ range (deg.)	$2.54 < \theta < 27.50$
Space group	$\text{P}2_1/\text{n}$	No. of data collect	6003
Z	4	No. of unique data	5825
a ( $\text{\AA}$ )	14.926(3)	No. of used data	3026
b ( $\text{\AA}$ )	9.570(9)	No. of variables	316
c ( $\text{\AA}$ )	18.179(4)	Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
$\alpha$ (deg.)	90	GOF	0.966
$\beta$ (deg.)	101.818(16)	$R_1 / wR_2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0528 / 0.1335
$\gamma$ (deg.)	90	$R_1 / wR_2$ (all)	0.1459 / 0.1669
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	2542(2)	$\Delta\rho$ max ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	0.804 and $-1.102$
$D_{\text{calc}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.726		
Temp (K)	293(2)		
Radiation	$\text{Mo K}\alpha$ (0.71070 $\text{\AA}$ )		

以上の帰属は、錯体 **7g-A** の構造を明らかにすることによって確認した。錯体 **7g-A** の単結晶 X 線構造解析の測定条件、結晶学的データを Table 6-7 に、主な結合距離、結合角度を Table 6-8 に示した。また錯体 **7g-A** の ORTEP 図を Figure 6-7 に示した。錯体 **7g-A** はグアイアズレン配位子のイソプロピル基のメチル炭素一つが disorder しており、その占有率は 50% であった。

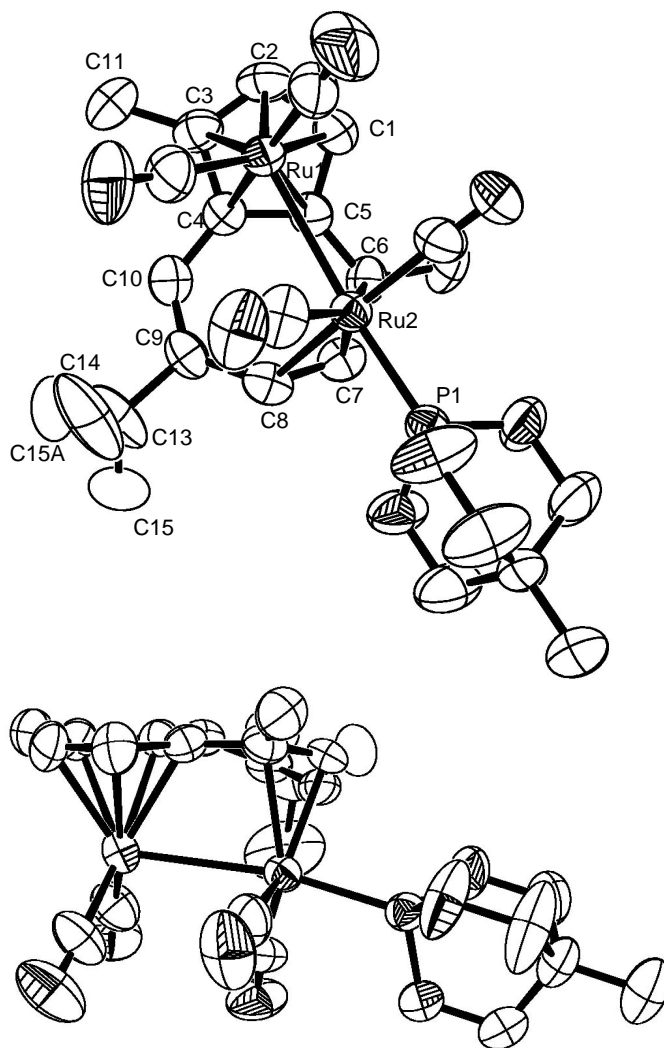


Figure 3-7 錯体 7g-A の分子構造

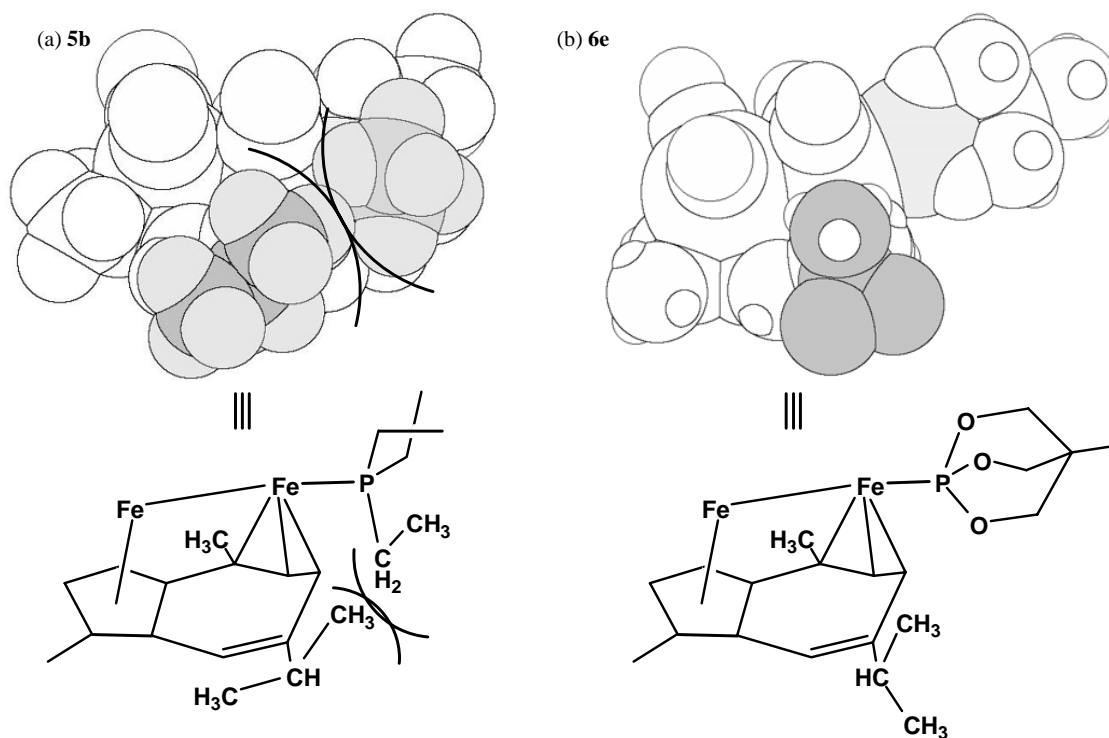
Table 6-8 7g-A の主な結合距離と結合角度

Ru(1) – Ru(2)	2.873(1)	Ru(2) – C(6)	2.281(8)
Ru(1) – C(1)	2.268(8)	Ru(2) – P(1)	2.224(2)
Ru(1) – C(2)	2.248(9)	C(10) – C(4)	1.44(1)
Ru(1) – C(3)	2.251(9)	C(4) – C(5)	1.40(1)
Ru(1) – C(9)	2.253(7)	C(5) – C(6)	1.42(1)
Ru(1) – C(10)	2.259(8)	C(6) – C(7)	1.47(1)
Ru(2) – C(4)	2.308(7)	C(7) – C(8)	1.34(1)
Ru(2) – C(5)	2.188(7)	C(8) – C(9)	1.44(1)
Ru(1) – Ru(2) – P(1)	169.91(6)	P(1) – Ru(2) – C(18)	94.5(3)
Ru(1) – Ru(2) – C(18)	79.8(3)	P(1) – Ru(2) – C(19)	90.4(3)
Ru(1) – Ru(2) – C(19)	82.4(3)	Ru(1) – C(16) – O(1)	175(1)
Ru(2) – Ru(1) – C(16)	99.1(3)	Ru(1) – C(17) – O(2)	178(1)
Ru(2) – Ru(1) – C(17)	99.6(3)	Ru(2) – C(18) – O(3)	173(1)
C(16) – Ru(1) – C(17)	87.9(4)	Ru(2) – C(19) – O(4)	178(1)

次に鉄2核錯体と比較しながらその特徴をまとめた。分子全体の基本的な骨格は、スペクトル的に示唆されたようにほぼ同じであった。すなわち、二つのルテニウムフラグメント  $\text{Ru}(\text{CO})_2$ ,



$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}$  はそれぞれグアイアズレン配位子の5員環炭素に $\eta^5$ -シクロペンタジエニル配位、7員環のC4, C5, C6に $\pi$ -アリル配位していた。ホスファイト配位子は $\pi$ -アリル配位した側のルテニウムに配位していた。このホスファイト配位子の向きは、アズレン平面と平行に突き出している点で鉄錯体と同じであるが、Figure 6-8 に示した Space filling model では、ホスファイトの嵩高さが小さいためにグアイアズレンのイソプロピル基との立体障害があまり大きくない点が特に強調すべき点である。結合距離、結合角度について見てみると、ルテニウム-ルテニウム結合距離は 2.873(1) Å であり、後に示す **2-A** と **2-B** の結合距離 (**2-A**: 2.8795(5), **2-B**: 2.894(2) Å) とほぼ変わらないが、**5b-A** の鉄-鉄結合距離 2.810(3), 2.806(3) Å、に比べて約 0.07 Å 長いことが分かった。<sup>7a</sup> ホスファイトは 2.224 Å の結合距離で Ru(2) と結合していた。また、Ru(1)-Ru(2)-P(1) の結合角度は 169.91(6)° であり、3つの原子がほぼ同じ軸上に乗っていることが分かった。グアイアズレンの5員環の炭素 C1-C3, C9, C10 は Ru(1) 原子に結合し、7員環の3つの炭素 C4-C6 は Ru(2) に結合しており、結合距離は 2.188(7)~2.308(7) Å であった。一方、鉄2核錯体におけるグアイアズレンの炭素-鉄結合距離は 1.74(2)~2.11(1) Å であり、全体にルテニウム錯体が若干長い。



ここで、以上述べてきた鉄錯体とルテニウム錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体のスペクトルによる同定と分子構造についてまとめる。X線構造解析によって得られた一置換錯体 **5b-A**, **7g-A** の結合距離、結合角度について比較を行うと、鉄錯体、ルテニウム錯体で結合距離に違いのあることを明らかにした。すなわち、**5b-A** の鉄-鉄結合距離 2.810(3), 2.806(3) Å、に比べて **7g-A** のルテニウム-ルテニウム結合距離は 2.873(1) Å であり、約 0.07 Å 短い。また **5b-A**, **7g-A** ともにグアイアズレンの5員環の炭素 C1-C3, C9, C10 は M(1) に結合し、7員環の3つの炭素 C4-C6 は M(2) に結合している。**5b-A** の鉄 (Fe1, Fe2)-炭素 (C1~C6, C9~C10) 結合距離は 1.74(2) ~ 2.11(1) Å である一方で、ルテニウム錯体の場合は 2.188(7)~2.308(7) Å であり、全体にルテニウム2核錯体が若干長い。従って鉄錯体とルテニウム錯体では、金属フラグメントとアズレン配位子の間の距離、アズレン配位子の平面構造からのずれ、に若干の差があることが予想される。この結果は、後に述べるハプトトロピック異性化における鉄錯体とルテニウム錯体の違いを説明するための重要な知見の一つとなりうる点で非常に興味深い。

錯体 **5b-A**, **7g-A** の Van der Waals 半径を考慮した Space filling model からは、分子内のリン配位子とグアイアズレン配位子との間の立体的な混み具合に関して重要な知見を得た (Figure 6-8)。すなわち、リン配位子がグアイアズレン配位子の7員環上のメチル基とイソプロピル基の間に挟まれていた。このリン配位子とグアイアズレン配位子の置換基との関係については後に詳述する。

鉄誘導体 **5-A** とルテニウム誘導体 **7-A** の分子構造は基本的な構造は同じであった。すなわち、二つの金属フラグメント  $M(CO)L$ ,  $M(CO)_2L$  ( $L = CO$  or  $PR_3$ ) はそれぞれグアイアズレン配位子の5員環炭素に $\eta^5$ -シクロペンタジエニル配位、7員環の C4, C5, C6 に  $\pi$ -アリル配位していた。ホスファイト配位子は  $\pi$ -アリル配位した側の金属に配位していた。ホスフィン、ホスファイト配位子の向きは、アズレン平面と平行に突き出していた。これらの構造解析による結果はスペクトルによって得られた構造についての情報を裏付けるものであり、鉄誘導体 **5-A** とルテニウム誘導体 **7-A** のスペクトルデータからは一連のホスフィン、ホスファイト置換錯体の構造を決定する際の以下の重要な共通点を挙げる事が可能である。(1) 金属種が結合した炭素上の水素のシグナルのケミカルシフトは  $^1H$  NMR において特徴的な高磁場シフト 0.5~3.5 ppm を示すこ

とから、逆に金属種の配位部位を示す有力な情報となる。(2) 金属種に結合したリン配位子は $^{31}\text{P}$  NMR においてその数をリン原子どうしのカップリングによって特定することが可能である。

(3) リン原子と水素あるいは炭素の遠隔カップリングによってホスフィン、ホスファイトの配位部位を決定することが可能である。すなわち、グアiazレン上の5員環の水素、7員環の水素は、金属がリン配位子と結合することによって遠隔 P-H カップリング ( $^3J_{\text{PH}} = 1.2\sim 8.0$  Hz) が発生する。また、金属上のカルボニル配位子の炭素についても、その金属がリン配位子と結合することによって P-C カップリング ( $^2J_{\text{PC}} = 9.5\sim 29.0$  Hz) が観察される。(4) カルボニル配位子の炭素のシグナルの数によってもリン配位子の数を確認することができる。

以上のように、鉄誘導体、ルテニウム誘導体では、結合距離などに違いは見られるものの大きな構造的な違いはない。反応的には光置換反応、熱置換反応で大きく異なる結果が得られている。この理由を明らかにするためにさらに詳細な検討を行う必要があり、次節ではルテニウム錯体における配位子置換反応の中間体捕捉を行った結果を以下に述べる。


## 6-4 ルテニウム錯体における配位子置換反応の中間体の単離と同定

以上、述べてきた鉄錯体 **1**、ルテニウム錯体 **2** における配位子置換反応と、得られた誘導体の構造の結果から、次のような問題点を提示することができる。すなわち、熱的な配位子置換反応において鉄錯体ではほとんど置換錯体が得られないのに対し、ルテニウム錯体では非常に高い収率で置換錯体が得られた。また、ルテニウム錯体における配位子置換反応ではリン配位子が1分子配位した錯体 **7-A** は得られたが、鉄錯体の光置換反応で得られたような二置換錯体は全く得られていない。しかしながら前節までに述べた誘導体の構造解析から、鉄錯体とルテニウム錯体に大きな違いが見られないことから、置換反応の反応性の違いを説明する知見は得られなかった。そこで、この鉄錯体とルテニウム錯体の反応性の違いを説明する目的で、ルテニウム錯体の熱的な配位子置換反応を NMR によって低温条件で追跡し、中間体を捕捉、構造決定を行うことによって反応の経路を明らかにする検討を行った。その結果、興味深いことに鉄錯体の配位子置換反応では全く観察されなかった会合型の反応が進行しており、中間体としてホスフィンが配位した  $\sigma$ -アシル錯体が生成していることを明らかにした。以下に詳細を述べる。

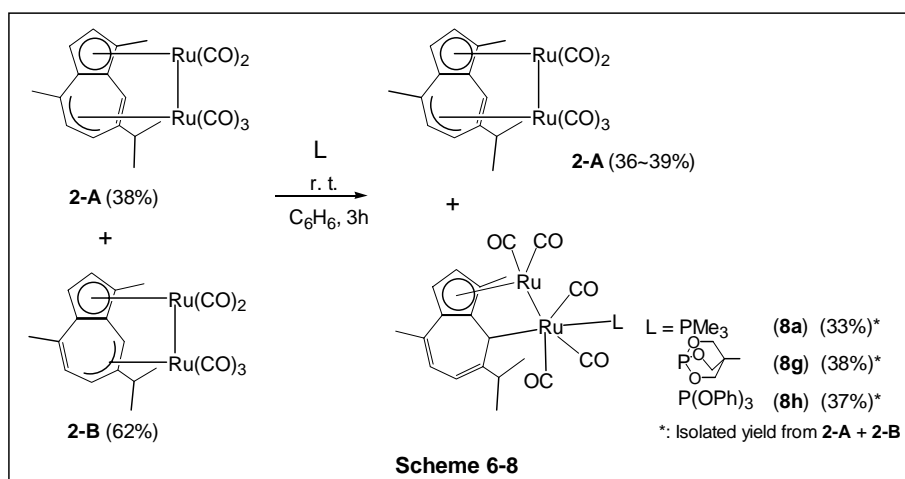
錯体 **2** のカルボニル配位子のリン配位子による加熱条件での置換反応について、反応の中間体を捕捉するために室温での反応を NMR を用いて追跡した。例えば、Table 6-9, Entry 1 に示すようにリン配位子として  $\text{PMe}_3$  を用いた場合、後に詳述するようにグアイアズレン配位子上でルテニウムフラグメントが  $\sigma$ -アシル配位したホスフィン配位錯体として反応中間体 **8a** が生成し、3 時間で 33% 生成した後、15 時間後には 5% に減少していることがわかった。同様に、Entry 2,3 に示すように  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$  を用いた場合にも反応中間体 **8g**, **8h** が生成し、3 時間で 29~30% 生成した後、15 時間後には 2~8% に減少していることがわかった。Scheme 6-8 に示すように、この中間体 **8a**, **8g**, **8h** は錯体 **2** にリン配位子を室温で反応させることによって合成、単離することが可能であった。例を挙げると、**2-A**, **2-B** の混合物 (**1-A** : **1-B** = 38 : 62) のベンゼン溶液にトリメチルホスフィンを **2-B** に対して 3 当量加えた。5 時間後には反応混合物のうち **2-B** は完全に **8a** に転化してほとんど消失しており、一方 **2-A** はほとんど反応していなかった。すなわち、**8a** は **2-B** とトリメチルホスフィンとの反応によって得られることがわかった。反応

混合物を低温カラムクロマトグラフィーにかけることにより **8a** は **2-A**, **2-B** の混合物に対して 33% (**2-B** のみに対して 53%) の収率で橙色結晶として得られ、反応していない **2-A** のみを 38% の収率で分離することに成功した。同様な手法を用いて、ホスファイト誘導体 **8g**, **8h** についてもそれぞれ 38%、37%の収率で単離した。

**Table 6-9** 錯体 **2** の熱置換反応の 3 時間後、15 時間後の  $^1\text{H}$  NMR による生成物の生成比

Entry	L	3h				15h			
		2-A*	2-B*	8*	7-A*	2-A*	2-B*	8*	7-A*
1	$\text{PMe}_3$	32	7	33	13	7	0	5	82
2		30	5	30	23	3	0	2	87
3	$\text{P(OPh)}_3$	36	12	29	12	9	0	8	73

\*\*\*各生成物の割合 (%) \*\*1 置換体のハプトトロピック転位生成物



反応中間体はグアiazulen配位子の 7 員環の  $\pi$ -アリル部位に配位したルテニウムがハプティシティ転化を起こした結果、ルテニウム-炭素  $\sigma$  結合を形成するとともにホスフィン、ホスファイトが配位した錯体  $[(\mu_2, \eta^1, \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]$  ( $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ , **8a**;  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)\text{CCH}_3\}$ , **8g**;  $\text{P(OPh)}_3$ , **8h**) であることが以下の手法により明らかにされた。錯体 **8a**, **8g**, **8h** の同定は各種スペクトルを用いて行った。それぞれの化合物は  $^{31}\text{P}$  NMR において 1 種類のシグナル (**8a**;  $\delta$  -17.6, **8g**; 134.6, **8h**; 138.6) を与えた。ルテニウム原子と結合を持つグアiazulenの 7 員環の炭

素 C8、および水素 H8 は  $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$  NMR において特徴的な高磁場シフトが観察された ( $\delta_{\text{C}}$  15 ppm,  $\delta_{\text{H}}$  3.1-3.2 ppm)。H8 はリン原子との比較的大きなカップリング ( $J_{\text{PH}} = 6\sim 10$  Hz) を持つっており、C8 についてもリン原子との大きなカップリング ( $J_{\text{PC}} = 32\sim 60$  Hz) を持つことから、ルテニウムに配位したリン原子は C8 炭素に対してルテニウムを挟んでトランスの位置に存在することが示唆された。一方、グアiazレンの7員環の他の水素、炭素のシグナルからは、ルテニウムと相互作用を持つことによる高磁場シフトは観察されなかった (Table 6-10)。 $^{13}\text{C}$  NMR におけるカルボニル配位子に基づくシグナルは、配位子の非常に早い分子内移動のために  $-80^\circ\text{C}$  でも観察することはできなかった。しかしながら、固体状態における IR スペクトルでは CO 伸縮振動に由来する吸収が5箇所を観察されたことから、5つのカルボニル配位子を持つことが示唆される。これらの結果は、錯体 **8** が Scheme 6-8 に示すような構造であることを示唆する。

Table 6-10 **8a**, **8g**, **8h**<sup>a</sup> の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルデータ<sup>b</sup>

	H2	H3	H5	H6	H8	
<b>8a</b>	5.09, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$	4.92, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$	5.66, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	5.26, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ , $J_{\text{PH}} = 2.7$	3.18, $^3J_{\text{PH}} = 6.2$	
<b>8g</b>	5.14, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$	4.97, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$	5.62, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	5.24, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ , $J_{\text{PH}} = 4.9$	3.18, $^3J_{\text{PH}} = 10.4$	
<b>8h</b>	5.10, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$	4.94, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$	5.64, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	5.25, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ , $J_{\text{PH}} = 5.6$	3.14, $^3J_{\text{PH}} = 10.4$	
	C2	C3	C5	C6	C8	$\text{PR}_3$
<b>8a</b>	86.0	80.0	130.0, $^3J_{\text{PC}} = 2.4$	112.2, $^4J_{\text{PC}} = 5.0$	15.3, $^2J_{\text{PC}} = 32$	-17.6
<b>8g</b>	85.8	79.5	129.9, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$	112.3, $^4J_{\text{PC}} = 8.0$	15.6, $^2J_{\text{PC}} = 55$	134.6
<b>8h</b>	86.2	80.6	130.0, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$	113.1, $^4J_{\text{PC}} = 9.0$	16.1, $^2J_{\text{PC}} = 60$	138.6

<sup>a</sup> See the numbers of the protons and carbons in Figure 6-9

<sup>b</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Chemical shifts ( $\delta$ ; ppm), coupling constant ( $J$ ; Hz).

錯体 **8** のスペクトルによる帰属が妥当であることは Figure 6-8 に示すように錯体 **8a** の単結晶 X 線構造解析によって確認した。結晶学的データ、測定データを Table 6-11 に、主な結合距離、結合角度を Table 6-12 に示した。特徴的な点としては、 $^{13}\text{C}$  NMR では観察することのできなかったカルボニル配位子の数は5つで原料錯体 **2** と同じであることが挙げられる。従って錯体 **8** はカルボニル配位子が脱離して錯体 **7-A** が生成する前の段階の生成物であることを示唆している。特にルテニウムが  $\sigma$  結合した炭素が C8 炭素であることは注目すべき点であり、前節で述べたように室温でのホスフィン、ホスファイトとの反応では原料の **2-A**, **2-B** の混合物のうち **2-B** のみが選択的に消費されており、その **2-B** の  $\pi$ -アリル炭素のひとつがルテニウム

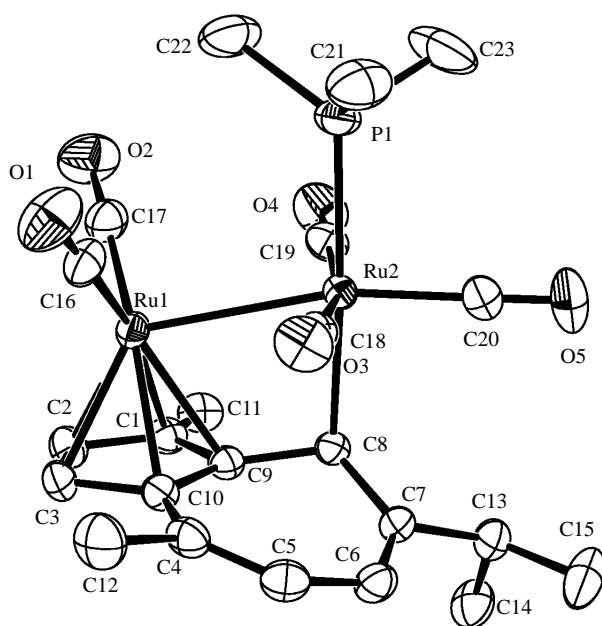
との結合を反応の前後で保持していることが確認された。またスペクト的に明らかにされた炭素-ルテニウム  $\sigma$  結合は Ru(8)-C8 間に存在しており、結合距離は 2.280(4) Å であった。またグアイアズレンの5員環の炭素 C1-C3, C9, C10 は Ru(1) に結合し、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニル配位をしていた。従ってグアイアズレン配位子は2つのルテニウムに  $\mu_2, \eta^1; \eta^5$ -配位しており、序論に示したジヒドロアセナフチレンルテニウム三核錯体 [ $(\mu_2, \eta^1, \eta^5$ -4,5-dihydroacenaphthylene)- $\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_7$ ]に見られたのと同様の配位形式であった。<sup>7</sup>トリメチルホスフィン Ru(2) に配位し、Ru(2)-P 結合距離は 2.380(1) Å であった。また Ru(2) を中心に Ru(1)、P、3つの CO、C8 はオクタヘドラル構造を形成しており、リン原子は C8 のトランス位に位置していた。これらの結果は前述の NMR によって観察された結果、すなわち (1) 7員環の炭素 C8、および水素 H8 に特徴的な高磁場シフトが観察されたこと (2) C8, H8 はリン原子との比較的大きなカップリング ( $J_{\text{PC}} = 32\sim 60 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{PH}} = 6\sim 10 \text{ Hz}$ ) を持っており、C8 炭素はリン原子に対してルテニウムを挟んでトランスの位置に存在すること (3) 7員環の他の水素、炭素のシグナルからは、ルテニウムと相互作用を持つことによる高磁場シフトは観察されなかったこと、を支持している。

以上の中間錯体 **8** のスペクトル、X線構造解析による構造決定の結果から、ルテニウム錯体の熱的なホスフィン、ホスファイト置換反応では、ホスフィン、ホスファイトの配位がカルボニル配位子の脱離によって進行するのではなく、アズレン配位子とルテニウムフラグメントとの間の  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  ハプティシティ変化によって進行することを明確に示すことができた。

以上から、ルテニウム錯体 **2-B** は室温でホスフィン、ホスファイトと反応し、 $\eta^1 \rightarrow \eta^3$  ハプティシティ変化を経て  $\sigma$ -アリルホスフィン錯体 **8** を与えることが明らかにされた。一方、鉄錯体とホスフィン、ホスファイトは室温では全く反応せず、まして 2-2-1 で述べた熱的な配位子置換反応においてグアイアズレン配位子のハプティシティ変化は全く観察されなかった。ルテニウム錯体と鉄錯体の反応性に以上のような相違点が観察されたことは、鉄錯体とルテニウム錯体の熱置換反応における反応性の違いと併せて興味深い結果である。

**Table 6-11** 8a の結晶学的データと測定条件

Formula	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> O <sub>5</sub> PRu <sub>2</sub>	$\mu_{\text{calc}}$ (cm <sup>-1</sup> )	13.41
Weight	616.56	F (000)	2464
Habit	orange plate	Scan type	$\omega$ - 2 $\theta$
Cryst.diment.(mm)	0.40×0.30×0.10	$\theta$ range (deg.)	1.6 < $\theta$ < 30.04
Cryst. system	orthorhombic	No. of data collect	6058
Space group	Pbca (#61)	No. of unique data	6058
Z	8	No. of used data	5674
a (Å)	25.5266(3)	No. of variables	283
b (Å)	15.3347(18)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
c (Å)	12.3925(19)	GOF	1.265
Volume (Å <sup>3</sup> )	4851.0(9)	R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (>2 $\sigma$ )	0.0451 / 0.1149
D <sub>calc.</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.688	R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (all)	0.0510 / 0.1175
Temp (K)	293(2)	$\Delta\rho$ max (eÅ <sup>-3</sup> )	0.723 and -0.977
Radiation	Mo K $\alpha$ (0.71070 Å)		
Monochromator	graphite		

**Figure 3-8** 錯体 8a の分子構造**Table 6-12** 8a の主な結合距離 (Å)と結合角度 (deg)

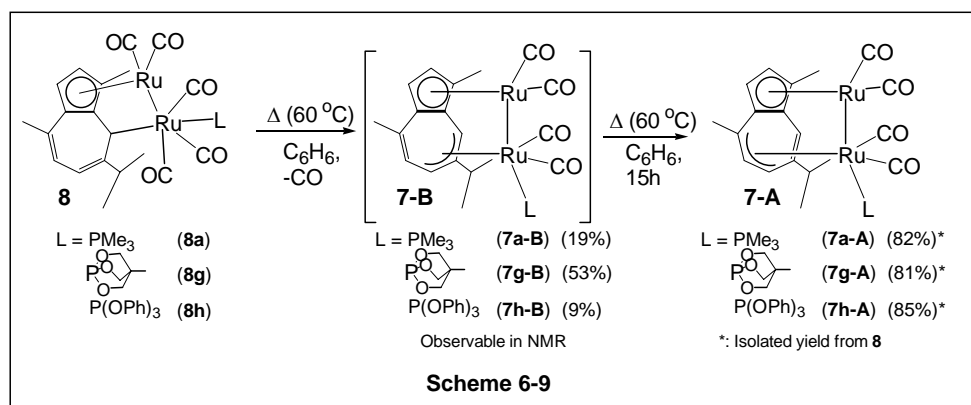
Ru1 – Ru2	2.8380(4)	Ru2 – P1	2.380(1)
Ru1 – C1	2.256(4)	C10 – C4	1.461(6)
Ru1 – C2	2.249(4)	C4 – C5	1.356(6)
Ru1 – C3	2.241(4)	C5 – C6	1.450(6)
Ru1 – C9	2.264(4)	C6 – C7	1.345(6)
Ru1 – C10	2.255(4)	C7 – C8	1.480(5)
Ru2 – C8	2.280(4)	C8 – C9	1.466(5)
Ru1 – Ru2 – C10	76.1(1)	P1 – Ru2 – C10	176.0(1)
Ru1 – Ru2 – P1	100.64(3)	Ru2 – Ru1 – C16	97.8(2)
Ru1 – Ru2 – C18	83.2(1)	Ru2 – Ru1 – C17	95.5(1)
Ru1 – Ru2 – C19	84.1(1)	C16 – Ru1 – C17	90.7(2)
Ru1 – Ru2 – C20	166.9(1)		



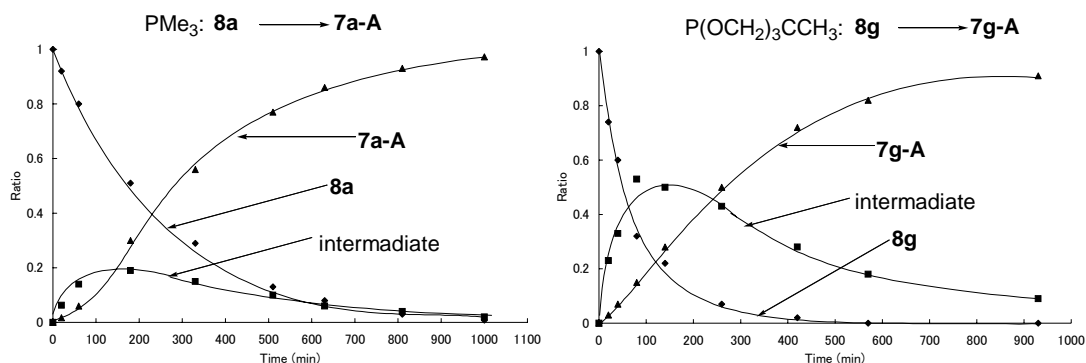
6-6  $\sigma$ -アリル中間体の加熱による一置換錯体の生成とその中間体の発見

前節で述べたように、 $\sigma$ -アリル中間体 **8** の分子構造において、ルテニウムと  $\sigma$ -結合を有する炭素は出発錯体となるルテニウム錯体 **2-B** の  $\pi$ -アリル炭素のうちの一つに相当し、Scheme 6-10 に示したように錯体 **8** から最終生成物 **7-A** に至るまでにはさらにルテニウムフラグメントのハプトトロピック転位反応が必要であると考えられる。従って **8** から **7-A** の生成を確認することで **8** が反応中間体であることを明らかにするとともに、この反応経路を明らかにする目的で  $^1\text{H NMR}$  を用いた **8** の熱分解反応の追跡を行った。その結果、**8** はカルボニル配位子を放出し、 $\eta^1 \rightarrow \eta^3$  ハプティシティ変化を起こして一置換錯体 **7** のハプトトロピック異性体 **7-B** が生成していることを明らかにした。次に **7-B** は熱的にハプトトロピック異性化を起こすことで **7-A** を与えた。以下に結果を詳述する。

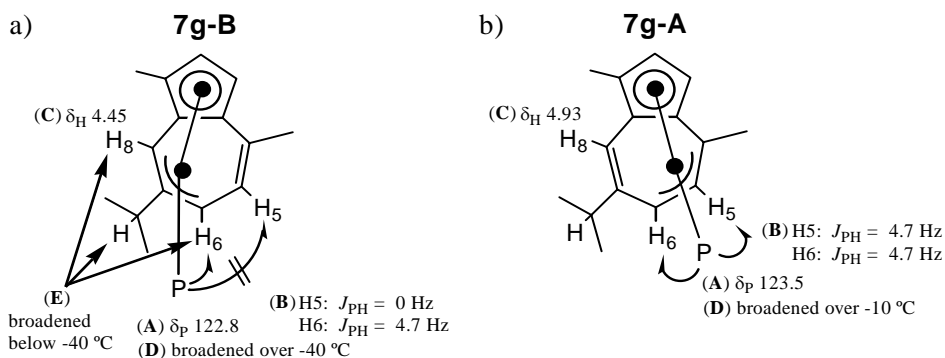
錯体 **8** が配位子置換反応の中間体であることを明らかにするために、単離された錯体 **8a**, **8g**, **8h** の加熱実験を行った。例えば、錯体 **8a** のベンゼン溶液を3時間加熱還流を行い、生成物をヘキサンにより洗浄することでほぼ定量的に **7a-A** を得た。さらに再結晶を行うことによって82%の収率で **7a-A** を得ることに成功した。錯体 **8g**, **8h** についても同様な実験を行い、それぞれ81%, 85%で **7g-A**, **7h-A** を得ることができた。従って錯体 **8** のカルボニル配位子が脱離することで **7a-A**, **7g-A**, **7h-A** が生成することを明らかにした (Scheme 6-9)。これらの結果によって **2-A** から **7** が生成する熱的な配位子置換反応が中間体 **8** を経ていることを確認することができた。



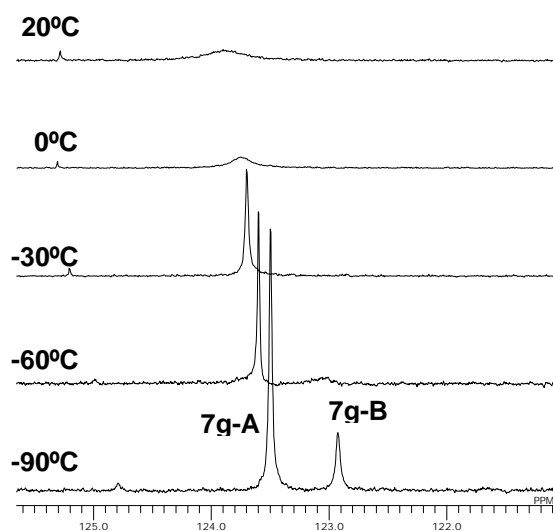
始めに述べたように錯体 **8** から **7-A** の反応はさらに詳しい記述を必要とする。なぜなら、実際に得られる **7** はルテニウムグループがイソプロピル基から遠ざかる位置 (C4-C6) に配位した **7-A** のみであり、中間体で生成する **8** のルテニウムグループはイソプロピル基の置換した炭素の隣の炭素 (C8) と結合しているため **8** から **7-A** の反応は $\eta^1$ -アリルから $\eta^3$ -アリルへの変化に加えてルテニウムグループのハプトトロピック転位による配位サイトの移動が必要であるためである。**8a**, **8g**, **8h** の加熱反応を詳細に検討すると、さらにもう1種類の間観体を観察することができた (Figure 6-9)。これらの転化率は NMR より 19、53、9%であった。これらのうち、転化率の高いホスファイト錯体の  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR、C-H COSY、P-H COSY により、この錯体は **7g-A** のハプトトロピック異性体である **7g-B** であることが分かった (Scheme 6-10)。同様のスペクトルデータは **7a-B**, **7h-B** でも観察することができた。これらのスペクトル測定の結果より、**8** から **7** への反応はカルボニル配位子の脱離と  $\eta^1$  から  $\eta^3$  へのハプティシティ変化により **7-B** が生成し、**7-B** からのハプトトロピック異性化によって最終的に **7-A** が生成したものと考えられる。

Figure 6-9 **8a**, **8g** の加熱反応の時間変化グラフ

**7g-B** は残念ながら単離することができなかつた。これは **7g-A**, **7g-B** が共に一般的な有機溶媒に対して溶解性が非常によく結晶化、あるいは抽出といった手法が使えなかつたためである。さらにカラム分離も試みたが、アルミナ、シリカ、フロリジル等を用いても錯体の分解のみが進行した。従って **7g-A**, **7g-B** の混合物のスペクトルから **7g-B** に基づくシグナルを抽出し、その構造を決定した。**7g-B** の帰属されるスペクトルの特徴 (i)-(iii) をまとめて Figure 6-10 に示した。



**Figure 6-10** a) **7g-B** と b) **7g-A** のスペクトルによる比較 (A)  $^{31}\text{P}$  NMR (B) 遠隔 PH カップリング (C) H8 水素の高磁場シフト (D)  $^{31}\text{P}$  NMR におけるシグナルの温度依存性 (E)  $^1\text{H}$  NMR におけるシグナルの温度依存性

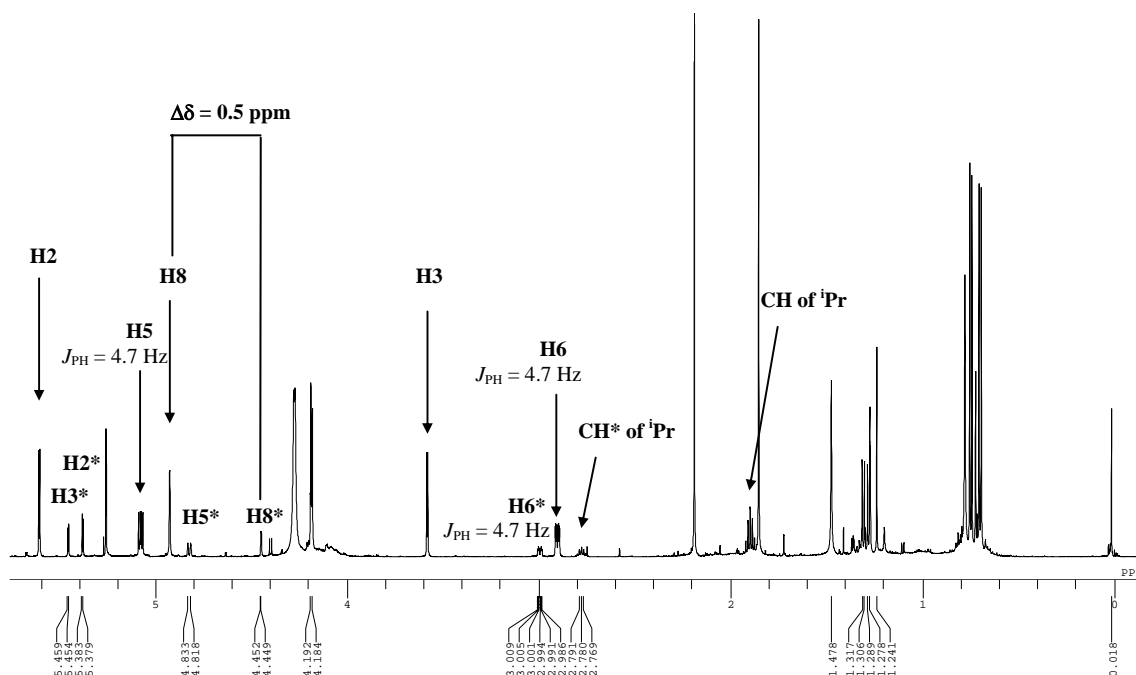


**Figure 6-11** **7g-A** と **7g-B** の混合物の  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトル ( $20, 0, -30, -60, -90^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $-90^\circ\text{C}$  では **7g-A** と **7g-B** の2つのシグナルが  $\delta$  123.5, 122.8 に観察される。 $-60^\circ\text{C}, 0^\circ\text{C}$  では **7g-B** と **7g-A** のシグナルはブロードニングする。

(i)  $^{31}\text{P}$  NMR **7g-A** と **7g-B** の 70 : 30 混合物を重水素化トルエン溶液中  $-90^\circ\text{C}$  に冷却して  $^{31}\text{P}$  NMR の測定を行ったところ、Figure 6-11 に示すように二つのピークが  $\delta$  123.5 と 122.8 ppm に約 3:1 の比で観察された。前者は **7g-A** に由来するピークで、後者は **2b-B** に由来するピークであると考えられる (A in Figure 6-10)。

(ii) 遠隔 P-H カップリング **7g-A** においてリン原子と H5、H6 は 遠隔カップリングを持つ

( $J_{\text{PH}} = 4.7 \text{ Hz}$ ) が、**H8** にはリンとのカップリングがない。一方、**7g-B** では **H6**、**H8** にリン原子とのカップリング ( $J_{\text{PH}} = 4.7, 1.8 \text{ Hz}$ ) が観察され、**H5** には観察されなかった (B in Figure 6-10, Figure 6-12)。この結果は2次元 P-H COSY スペクトルによって確認した (Figure 6-13)。残念ながら **7g-B** において **H8** と P との相関は確認できなかったが、**H8** は **7g-A** に比べて  $\Delta -0.5 \text{ ppm}$  の高磁場シフトが観察され、**C8** とルテニウムとの相互作用を支持している。



ロードニングをまったく起こさない。H6、H8、<sup>1</sup>Pr 基のメチンプロトンに基づくシグナルがこのような挙動を示すのに対して、H5 のシグナルがまったく変化しないことは、Ru(CO)<sub>2</sub>L グループが H6、H8、<sup>1</sup>Pr 基のメチンプロトンに近い場所に存在していることを強く示しているものと考えられる。

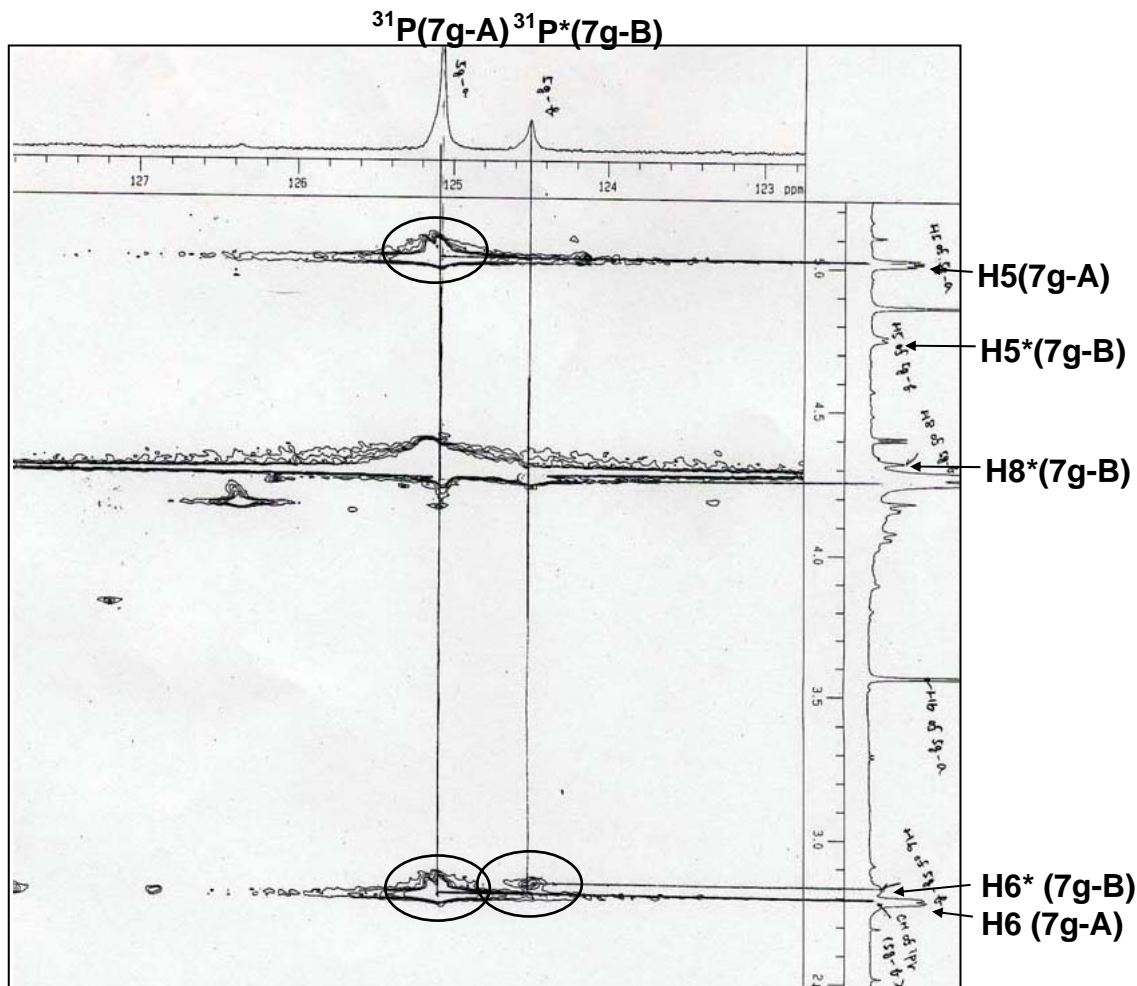


Figure 6-13 7g-B (7g-A との混合物) の <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P HMBC スペクトル(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 20°C)

Table 6-8 に <sup>13</sup>C NMR スペクトルにおける 7g-B のシグナルを示した。すなわち、グアイアズレンの7員環の炭素のケミカルシフトの比較によって 7g-B の構造を確認することができた。7g-B の C4~C8 のシグナルの帰属は H-C COSY (HMQC)、long-range H-C COSY (HMBC) スペクトルによって行った。比較のために 7g-A, 2-A, 2-B の同じ炭素のシグナルを表示した。これらの錯体では、ルテニウムグループが結合した炭素のシグナルは結合していない炭素のそれに比べ

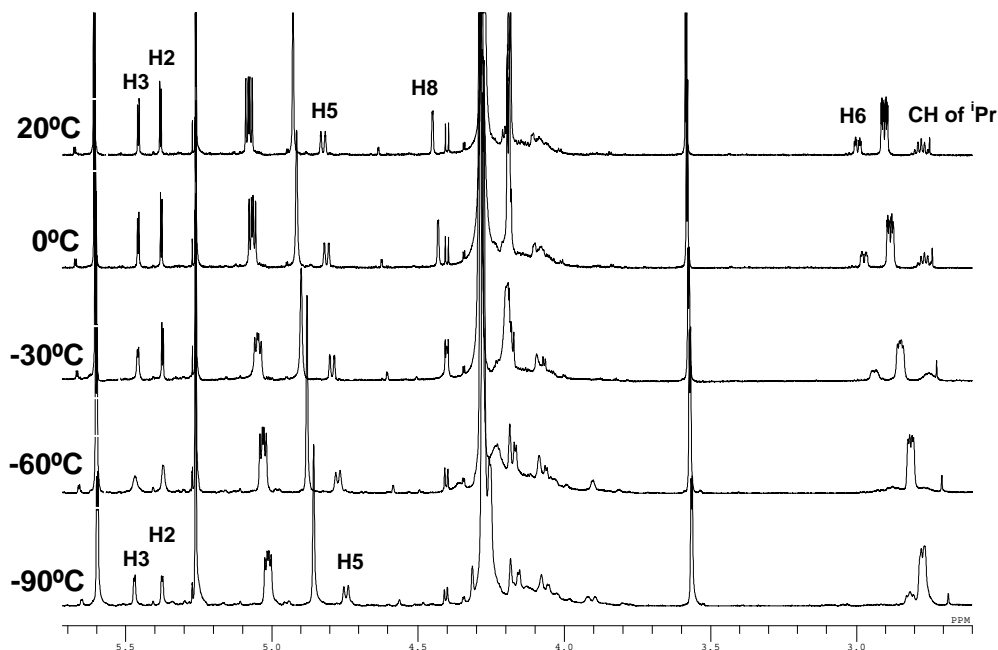
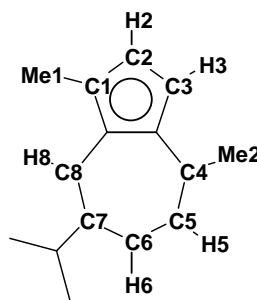


Figure 6-14 7g-B (7g-A との混合物) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (20, 0, -30, -60, -90 °C in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )。H6, H8,  $^i\text{Pr}$  基のメチン水素のシグナルが  $-40^\circ\text{C}$  以下でブロードニングする。

て  $^{13}\text{C}$  NMR において明らかな高磁場シフト (28~46 ppm) を見せる。言い換えれば、**2-B**, **7g-B** の C6~C8 炭素と、**2-A**, **7g-A** の C4~C6 炭素に基づくシグナルは同様な高磁場シフトが観察されるため、ルテニウムとの結合を持っている。後述するように、**2-A**, **2-B** は結晶学的にもスペクトル的にも構造決定が行われており、これらのシグナルのケミカルシフトが近い値を示すことは **7g-B** の構造を支持する根拠となる。

Table 6-8 **2-A**, **2-B**, **7g-A**, **7g-B** のグアイアズレン配位子の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルデータ ( $\delta$ ; ppm, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at 293 K)

	C4	C5	C6	C7	C8
<b>2-A</b>	74.9	81.3	45.8	148.2	108.0
<b>7g-A</b>	70.6	81.0	45.4	148.6	106.5
<b>2-B</b>	110.2	125.7	51.1	123.3	51.5
<b>7g-B</b>	106.9	127.3	49.0	120.9	49.5

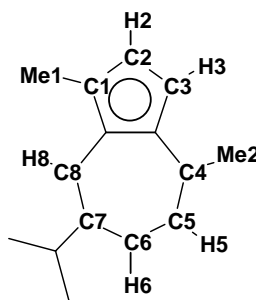


錯体 **8a**, **8h** の加熱反応においても、**7a-B**, **7h-B** が中間体としてそれぞれ 19%, 9% の生成比で生成することを NMR 追跡実験より明らかにした。NMR における最大生成比が低いため、**7g-B** のように詳細なスペクトルによる帰属はできなかったが、**7a-B**, **7h-B** は  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR スペ

クトルの帰属によって先に述べた **7g-B** と同様の構造を有することを明らかにした。Table 6-9 に示したように、グアイアズレンの H2, H3, H5, H6, H8 に基づくシグナルは  $\delta$  2.5~5.1 ppm に **7g-B** と同様のケミカルシフトを示した。特に、H6, H8 の高磁場シフト (**7a-B**:  $\delta$  2.55 (H6), 4.32 (H8); **7h-B**:  $\delta$  2.81 (H6), 4.07 (H8)) により、**7g-B** の場合と同様に **7a-A**, **7h-A** のハプトトロピック異性体であることを明らかにした。

Table 6-9 **7a-B**, **7g-B**, **7h-B** の  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR データ \*

		<b>7a-B</b>	<b>7g-B</b>	<b>7h-B</b>
$^1\text{H}$	H2	5.01	5.11	4.60
	H3	5.07	5.12	4.67
	H5	4.81	4.96	4.36
	H6	2.55	3.24	2.81
	H8	4.32	4.55	4.07
$^{31}\text{P}$		-2.74	122.8**	128.1

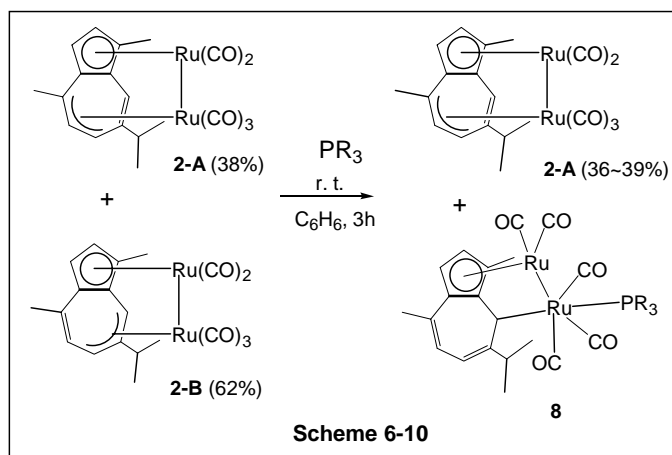
\* in  $\text{C}_6\text{D}_6$ \*\* at  $-90^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

## 6-6 ルテニウム2核グアイアズレン錯体 2-A, 2-B の単離と構造

6-4で述べたように、室温におけるルテニウム錯体の混合物とホスフィン、ホスファイトとの反応では、ハプトトロピック異性体 **2-B** のみがホスフィンと反応し、未反応の **2-A** が反応後に残ることから、生成物である **8** との分離によって **2-A** のみを単離可能である。従って、配位子置換反応の原料錯体である **2-A, 2-B** の構造化学的な知見を得ることにより、鉄錯体とルテニウム錯体における反応性の違いを立体的な知見から考察することが可能である。

鉄、ルテニウム2核グアイアズレン錯体 **1, 2** では熱及び光によって二種類の異性体間の可逆的なハプトトロピック異性化を起こすことは既に報告されている。<sup>1b</sup> 鉄2核錯体 **1** については、単離、構造決定がなされ、そのハプトトロピック異性化反応についての研究が行われているが、ルテニウム2核錯体 **2** については二種類の異性体の分離が困難であるため、詳細な研究は未だ行われていない。以上から、**2-A, 2-B** の構造をX線構造解析により明らかにし、既に報告されている鉄錯体 **1-A, 1-B** の構造との比較を試みた。

**2-A, 2-B** の混合物にリン配位子を室温で加えると、**2-A** は全く反応せずに **2-B** だけが **8** へと定量的に反応する (Scheme 6-10)。従ってこの反応により **2-A, 2-B** の混合物から **2-A** の分離が可能となる。例えば、**2-A, 2-B** の混合物 (**2-A** : **2-B** = 38 : 62) に **2-B** に対して3当量の  $\text{PMe}_3$  を室温で加え、3時間攪拌することにより **2-A** (38%) と **8a** (59%) の混合物が得られる。遊離のトリメチルホスフィンと溶媒を留去し、残留固体をペンタンで抽出した。この抽出溶液から **2-A** を28%の収率で黄色結晶として得た。





単結晶X線構造解析に適した **2-A** の単結晶を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / ペンタン溶液から得た。**2-B** についても単離には至らなかったが、**2-A**, **2-B** の混合物から晶出した二種類の結晶から橙色の結晶を選り分けることで構造決定に十分な単結晶を得た。Figure 6-15 に **2-A**, **2-B** の ORTEP 図を示した。Table 6-10 に結晶学的データと測定条件を、Table 6-11 に主な結合距離と結合角度を示した。これら2つのハプトトロピック異性体の構造は、併せて示した鉄錯体のハプトトロピック異性体 **1-A**, **1-B** の構造と同様の構造であった。しかしながら、結合距離、角度では、有意な違いが観察された。例えば、**2-A** のルテニウム-ルテニウム結合距離は  $2.8795(5) \text{ \AA}$  であり、**2-B** は  $2.894(2) \text{ \AA}$  であった。一方、報告されている鉄-鉄結合距離は **1-A** では  $2.80(1) \text{ \AA}$ 、**1-B** では  $2.78(1) \text{ \AA}$  であり、これらに比べて **2-A** は約  $0.08 \text{ \AA}$ 、**2-B** は約  $0.11 \text{ \AA}$  長い。またルテニウムカルボニルグループ  $\text{Ru}_2(\text{CO})_5$  はグアiazレン配位子に  $\mu_2, \eta^3: \eta^5$ - 配位形式で結合しており、ルテニウム-炭素結合は  $2.20 \sim 2.29 \text{ \AA}$  であった。鉄錯体 **1-A**, **1-B** の、鉄-炭素 (グアiazレン) 結合距離は  $2.05 \sim 2.20 \text{ \AA}$  であることから、鉄錯体に比べてルテニウム錯体の方が約  $0.1 \text{ \AA}$  長いことがわかった。金属-金属結合距離と金属-炭素結合距離における鉄錯体とルテニウム錯体の違いは本質的にグアiazレン配位子の共役平面からのずれの違いを生じる可能性があると考えられる。以上、**2-A**, **2-B** の得られた分子構造は既に報告されている NMR、IR スペクトルデータから得られた結果とよく一致した。

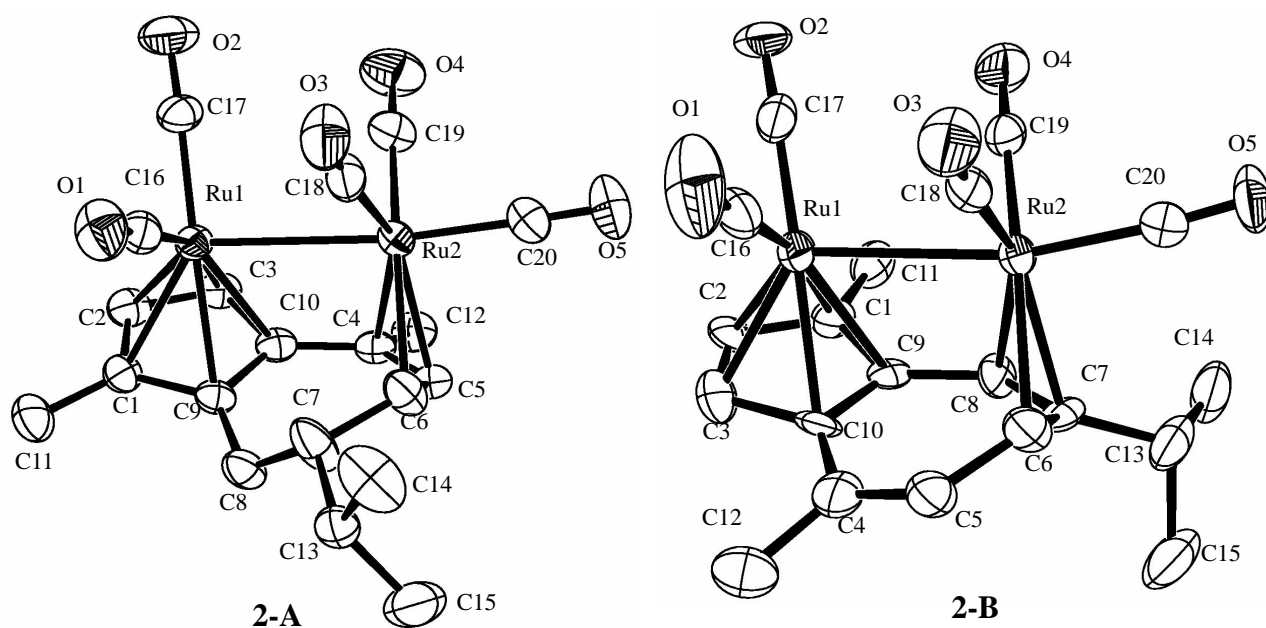


Figure 3-15 **2-A** と **2-B** の分子構造; a) **2-A**, b) **2-B**.

Table 6-10 2-A と 2-B の結晶学データと測定条件

	2-A	2-B
formula	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> Ru <sub>2</sub>	2C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> Ru <sub>2</sub>
fw	540.48	540.48
cryst dimens, mm	0.50×0.40×0.20	0.24×0.21×0.15
temp, K	223(2)	293(2)
space group	P21/n	P1
a, Å	13.627(2)	12.163(4)
b, Å	16.3608(2)	14.527(8)
c, Å	8.952(1)	11.391(8)
α, deg		90.26(5)
β, deg	96.39(1)	95.31(4)
γ, deg		97.36(4)
Z	4	4
V, Å <sup>3</sup>	1983.3(3)	1987(2)
D <sub>calcd</sub> , g/cm <sup>3</sup>	1.810	1.806
radiation (λ, Å)	Mo Kα (0.71070)	Mo Kα (0.71070)
monochromator	graphite	graphite
μ <sub>calc</sub> , cm <sup>-1</sup>	15.50	15.47
scan type	ω - 2θ	ω - 2θ
θ range (deg.)	1.95 < θ < 30.03	2.58 < θ < 27.50
no. of data collected	5105	9479
no. of unique data	5105	9120
no. of used data	4886	3911
no. of params	244	487
refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
GOF	1.132	1.003
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (I > 2σ(I))	0.0403 / 0.1029	0.0768 / 0.1933
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (all)	0.0434 / 0.1048	0.2078 / 0.2701
Δρ max (eÅ <sup>-3</sup> )	0.627 and -1.383	2.630 and -1.191

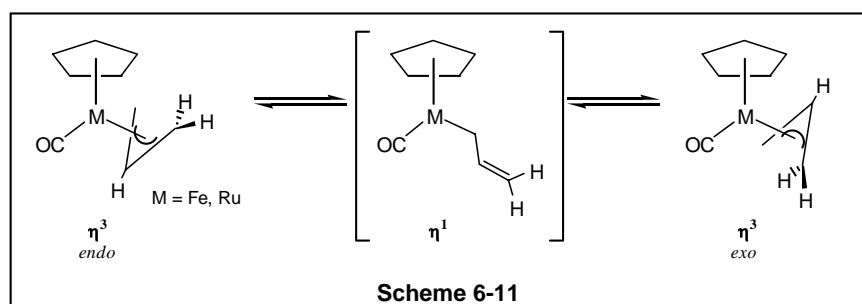
Table 6-11 2-A と 2-B の主な結合距離と結合角度

	(a) bond lengths (Å)		(b) bond angles (deg.)		
	2-A	2-B	2-A	2-B	
Ru1 - Ru2	2.8795(5)	2.894(2)	Ru1 - Ru2 - C8	94.1(1)	97.4(4)
Ru1 - C1	2.268(3)	2.21(1)	Ru1 - Ru2 - C9	100.8(1)	104.9(4)
Ru1 - C2	2.242(3)	2.22(1)	Ru1 - Ru2 - C10	77.67(9)	78.2(3)
Ru1 - C3	2.233(3)	2.25(1)	Ru1 - C16 - O1	177.4(4)	175(1)
Ru1 - C4	2.259(3)	2.24(1)	Ru1 - C17 - O2	176.0(3)	179(2)
Ru1 - C5	2.251(3)	2.22(1)	Ru1 - C18 - O3	171.8(3)	178(1)
Ru2 - C4,C8	2.256(4)	2.25(2)	Ru1 - C19 - O4	177.3(3)	172(2)
Ru2 - C5,C9	2.197(3)	2.23(1)	Ru1 - C20 - O5	177.9(4)	173(1)
Ru2 - C6,C10	2.336(3)	2.29(1)			
C4 - C5	1.477(5)	1.45(2)			
C5 - C6	1.421(5)	1.36(2)			
C6 - C7	1.510(5)	1.46(2)			
C7 - C8	1.444(5)	1.39(2)			
C8 - C9	1.409(5)	1.43(2)			
C4 - C10	1.462(5)	1.48(2)			

## 6-7 鉄、ルテニウム錯体の配位子置換反応における反応性の比較

以上、6-2~6-6では、鉄、ルテニウム錯体 **1, 2** の配位子置換反応によるホスフィン、ホスファイト誘導体 **5, 6, 7** の合成について述べた。また同時に、この誘導体合成の検討の中で、鉄錯体**1**とルテニウム錯体**2**の反応性、および誘導体の構造の相違点について明らかにしてきた。ここでこれらの相違点についてまとめ、鉄錯体、ルテニウム錯体の反応性、構造の特徴を述べる。鉄錯体、ルテニウム錯体の配位子置換反応では、鉄錯体においては光反応によって反応は進行し、良い収率で一置換錯体 **5**、二置換錯体 **6** を与えた。しかしながら熱反応ではほとんど反応は進行せず、しかも得られた誘導体は一置換錯体 **5** のみであった。対照的にルテニウム錯体においては、鉄錯体において効率的に進行した光反応では、反応が遅い上に配位子の脱離による分解反応が進行し、低収率で一置換錯体 **7** のみを与える結果となった。ところが鉄錯体ではほとんど進行しなかった熱反応では、高収率で一置換錯体 **7** を与えた。この鉄錯体とルテニウム錯体の反応性の違いの原因については、現在のところ確たる証拠を得てはいないが、ルテニウム錯体の熱置換反応における反応経路を調べることによって、鉄錯体との熱反応における反応性の違いを浮き立たせることに成功した。すなわち、ルテニウム錯体の混合物 **2-A, 2-B** とホスフィン、ホスファイトとの反応を室温で行い、中間生成物に相当する $\sigma$ -アリル錯体を捕捉し、単離、構造決定を行うことに成功した。そこで得られた構造は、ルテニウム錯体の熱置換反応ではカルボニル配位子の脱離による配位不飽和座の発生は起こっておらず、ハプトトロピック異性体 **2-B** の  $\pi$ -アリル配位部位の  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  ハプティシティ変化によってホスフィンの配位が可能になったことを示していた。つまり、錯体 **2** からリン配位子の配位による **8** の形成はハプトトロピック異性体 **2-B** の  $\eta^3$ -アリル部位が  $\eta^1$ -アリルへとハプティシティ変化を起こしたことにより生成している。一般的な $\eta^3$ -アリル部位が  $\eta^1$ -アリルへの相互変換を起こす反応は、前周期遷移金属から、後周期遷移金属を中心金属とする錯体、特に4族、10族の遷移金属錯体においてNMR等による詳細な研究が行われている (Scheme 6-11)。<sup>8</sup> 8族遷移金属錯体の  $\eta^3$ -アリル、 $\eta^1$ -アリルのハプティシティ変化についても[CpFe(CO)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)] のアリル末端の *exo/endo* 異性化反応の過程として Rosenblum らによって提唱されその活性化エネルギーは 24(1) kcal mol<sup>-1</sup> であった。<sup>8b</sup>

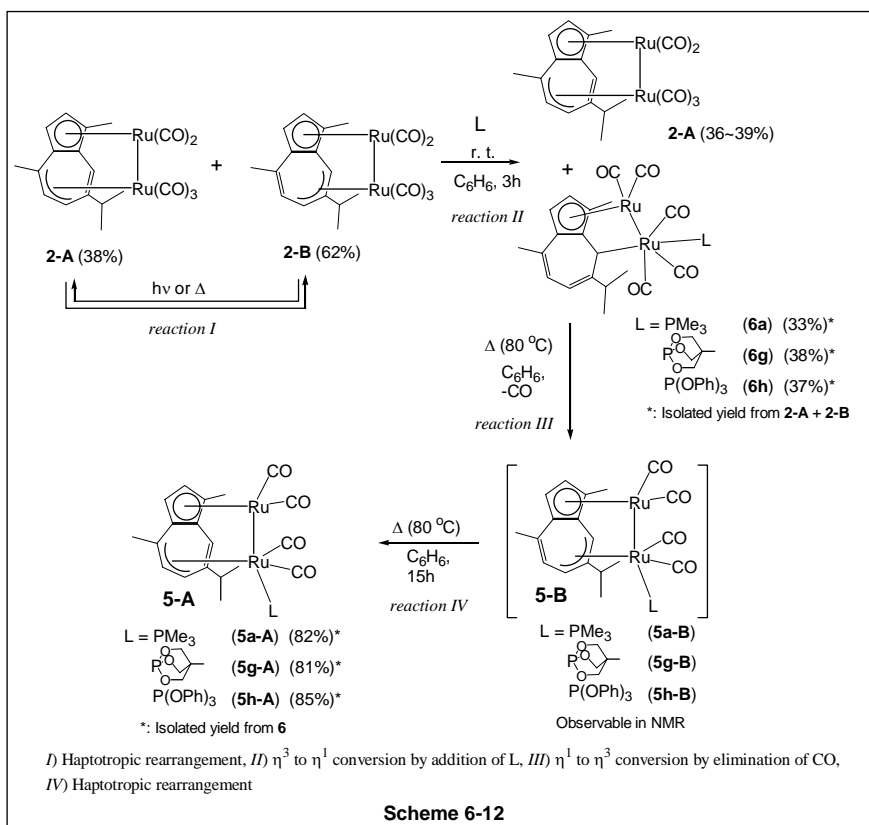
Gibson らはルテニウム錯体[CpRu(CO)( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]における *exo/endo* 異性化反応の活性化エネルギーが 28.9(6) kcal mol<sup>-1</sup> であることから、ハプティシティ変化は鉄錯体の方が起こり易いとしている。<sup>8c</sup> 本研究では、鉄錯体の熱的な置換反応はほとんど起こらず、ルテニウム錯体では $\eta^1$ -アリル錯体を経て効率的に進行することから、ルテニウムの方が $\eta^3$ -アリルから  $\eta^1$ -アリルへのハプティシティ変化は起こり易いと言うことができ、単核錯体の例とは逆の結果を示した。



また $\eta^3$ -アリル錯体での配位子置換反応の中間体としても考えられているが、<sup>9</sup>  $\eta^1$ -アリル錯体  
 が実際に観察された例は少ない。例えば、ルテニウム $\eta^3$ -アリル錯体 [CpRuCl<sub>2</sub>( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)] は  $\pi$  配  
 位子存在下  $\eta^1$ -アリル錯体を形成し、NMR によってその存在が示されている。<sup>9d</sup> しかしながら、  
 本研究のように配位子置換反応の中間体として  $\eta^1$ -アリル錯体が単離され、構造が決定された例  
 はルテニウム錯体ではなく、これまで提唱されてきた  $\eta^3$ -アリル、 $\eta^1$ -アリルのハプティシティ変  
 化を支持する結果として重要である。また本反応で重要な点は、環状ポリエン、あるいは多環式  
 芳香族化合物を架橋配位子として有する多核カルボニルクラスターは金属中心のハプティシテ  
 ィ変化によって室温でも容易に配位不飽和座を発生可能であるということを実際に示したとこ  
 ろにある。また basicity の高いホスフィンから低いホスファイトまで同様の反応が進行すること  
 から、電子的な性質の異なる基質でも反応するという点において興味深い。

鉄錯体の熱置換反応においては、室温では全く反応は進行せず、しかもルテニウム錯体で観察  
 された $\sigma$ -アリル錯体の生成は全く観察されなかった。このことから、鉄錯体とルテニウム錯体の  
 熱置換反応における反応性の違いが、鉄錯体とルテニウム錯体の  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  ハプティシティ変化  
 の起こり易さに起因していることが推測される。さらにルテニウム錯体の配位子置換反応の中間

体として生成した $\sigma$ -アリル錯体は、加熱によってカルボニル配位子を放出して  $\eta^1 \rightarrow \eta^3$  ハプティシティ変化により、いったん置換生成物のハプトトロピック異性体 **7-B** を与える。錯体 **7-B** は定量的に **7-A** へとハプトトロピック転位反応を起こし、反応が完結する。これらの結果から、Scheme 6-12 に示したように、ルテニウム錯体 **2** の配位子置換反応は、(i) **2-A** から **2-B** へのハプトトロピック転位、(ii)  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  ハプティシティ変化による $\sigma$ -アリル錯体 **8** の生成、(iii) カルボニル配位子の脱離と  $\eta^1 \rightarrow \eta^3$  ハプティシティ変化によるハプトトロピック異性体 **7-B** の生成、(iv) **7-B** から **7-A** へのハプトトロピック転位反応、が段階的に進行することによって達成されたと考えることができる。これらの反応経路には、一つとしてグアイアズレン配位子のハプティシティ変化を含まないプロセスはなく、この点においてルテニウム錯体における共役  $\pi$  配位子の重要性が明らかにされたといえる。さらに、中間プロセスとして進行する  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  ハプティシティ変化は、ルテニウム錯体がリン配位子のような基質の接近に際して容易に配位不飽和座を空けることが可能であることを示した点で非常に意義深い。すなわち、言い換えれば、架橋共役  $\pi$  配位子を有するルテニウム錯体では、高い温度が必要なカルボニル配位子の脱離によってではなく、室温で進行する架橋  $\pi$  配位子のハプティシティ変化によって基質を取り込み、反応を推進させることが可能であることを実際に示したところに意味があるといえる。



一方、鉄錯体 **1-A**, **5b-A**, **6e-A** とルテニウム錯体 **2-A**, **7g-A** の構造についての比較を行うことで、以下の特徴的な点を挙げる事ができた。すなわち、細かい結合距離、角度、の議論を除けば、これらの分子構造に大きな違いはなかった。分子構造の違いが大きくないにもかかわらず、配位子置換反応に対する反応性が全く異なっているため、この反応性の違いは中心金属そのものの電子的要因に起因していると考えられる。ルテニウム錯体の熱的な配位子置換反応の詳細な検討から、本研究における鉄錯体とルテニウム錯体の反応性の違いはすなわち鉄錯体とルテニウム錯体におけるハプティシティ変化の起こり易さの違いを示していると考えられ、非常に興味深い。結合距離については、ルテニウムと鉄の原子半径が異なるため、金属-金属結合距離が約  $0.07 \text{ \AA}$  ルテニウム錯体の方が長く、金属-配位子間結合距離についても、約  $0.2 \text{ \AA}$  程度の差があった。これら金属-金属間結合距離、金属-配位子間結合距離の違いは、立体的に直接鉄錯体とルテニウム錯体の配位子置換反応の反応性の違いに影響を与えていることは考えにくい。次節で述べるハプトトロピック転位反応における鉄錯体とルテニウム錯体の反応性の違いに関して、立体的な観点から興味深い知見を与える結果となった。

**6-8 鉄、ルテニウム2核グアイアズレン錯体 2, 5, 6, 7 のハプトトロピック転位反応**

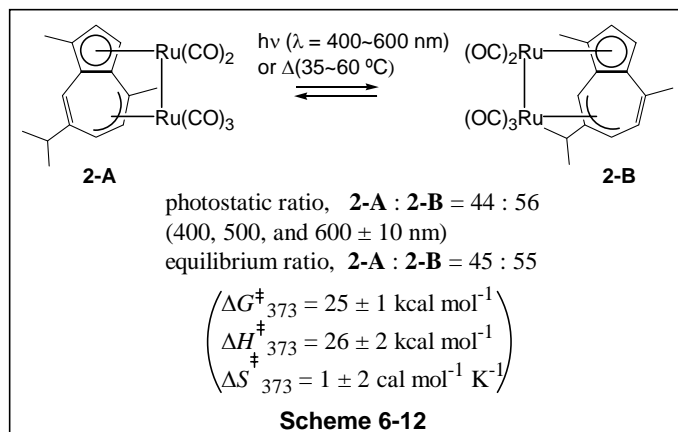
6-2~6-7では、グアイアズレン配位子を持つ鉄、ルテニウム錯体のホスフィン、ホスファイトを用いた配位子置換反応による **5-A, 6-A, 7-A** の合成を達成し、さらにこれまで分離が困難とされてきた **2-A** の単離が可能であることを示してきた。緒言で述べたように、Cotton、永島らによって合成されたトリエチルホスフィンを有する鉄誘導体 **5b-A, 6b-A** は光、あるいは熱によってハプトトロピック異性化反応が進行しない。従ってその他のホスフィン、ホスファイト誘導体 **5-A, 6-A** のハプトトロピック転位反応が進行するかどうかを調査する必要がある。ルテニウム誘導体では、その合成過程において **7-A** のハプトトロピック異性体 **7-B** が観察されていることから、光、あるいは熱によってハプトトロピック転位反応が発現する可能性を持つと考えられる。従って、ルテニウムの誘導体についてもハプトトロピック転位反応の有無を調べる必要があるが、これまでルテニウム二核グアイアズレン錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体の合成に関する報告例はなかった。しかしながら本研究における誘導体合成研究によって合成されたルテニウム誘導体 **7-A** を用いることで、達成することが可能となった。そこでこの節では、合成、あるいは分離に成功した鉄、ルテニウム二核錯体 **2-A, 5-A, 6-A, 7-A** の光、あるいは熱によるハプトトロピック転位反応について以下に述べる議論を順序だてて説明する。6-8-1では、金属の違いによるハプトトロピック転位反応の反応性の違いを明らかにすることを目的に、新規分離法によって単離、構造決定がなされたルテニウム錯体 **2-A** のハプトトロピック転位反応の反応性を異性体比、速度論解析等の結果を用いることで既に報告されている鉄錯体 **1** の反応性に対する比較を行った。6-8-2では、鉄、ルテニウム誘導体 **5-A, 6-A, 7-A** のハプトトロピック転位反応の検討の結果を示した。6-8-3では、金属の種類、リン配位子の種類の違いを考慮しながら鉄、ルテニウム錯体のハプトトロピック転位反応の反応性に関して比較を行い、ハプトトロピック転位反応を制御する因子に関する考察を行った。

## 6-8-1 ルテニウム二核グアイアズレン錯体のハプトトロピック転位反応

先に述べたように、これまでルテニウム二核グアイアズレン錯体のハプトトロピック異性体 **2-A**, **2-B** は室温で混合物として存在し、低温カラムクロマトグラフィーによる分離が行われているが、その方法による分離は非常に困難であった。従って、より分離のし易い鉄二核錯体 **1** に関するハプトトロピック異性化の詳細な検討は行われているが、ルテニウム二核錯体については全く行われていなかった。しかしながら緒言で述べたように、架橋共役  $\pi$  配位子を有する二核錯体のハプトトロピック転位反応研究を系統的に行っていくにあたっては金属の種類などを変えた類縁体の詳細な研究が必要である。そこで本研究では、ルテニウム二核錯体の混合物とホスフィン、ホスファイトの室温での反応から単離された **2-A** を用いて、温度変化による異性体比の検討、NMR を用いた速度論解析による活性化パラメータを算出し、既知の鉄錯体との比較を行った。以下に詳細を述べる。

分離した **2-A** を用いて異性化の詳細な検討をおこなった (Scheme 6-12)。錯体 **2-A** と **2-B** はベンゼン溶液中熱平衡に到達し、それらの比 **2-A** : **2-B** は室温で 45 : 55 であった。Figure 6-13 に各温度における **2-B** の生成比の時間変化を示した。錯体 **2-B** の生成比は温度によってその速度は異なるものの、最終的にある一定値以上には達しないことがわかる。そこで熱平衡定数 ( $K_{eq} = [\mathbf{2-B}]/[\mathbf{2-A}]$ ) をトルエン- $d_8$  溶液中、温度可変  $^1\text{H}$  NMR 測定により決定した。各温度における **2-A** と **2-B** の比に変化がなくなった時点で測定されたスペクトルより、308, 313, 318, 323 K における  $K_{eq}$  はそれぞれ  $1.22 \pm 0.01$ ,  $1.23 \pm 0.01$ ,  $1.21 \pm 0.02$ ,  $1.25 \pm 0.01$  であり、平衡定数  $K_{eq}$  の温度依存性はほとんどないことがわかった。





次に異性化反応の反応速度の測定を行った。反応速度式は以下で示される。

$$-d[\mathbf{2-A}]_t/dt = k_1[\mathbf{2-A}]_t - k_{-1}[\mathbf{2-B}]_t \quad (1)$$

$$([\mathbf{2-A}]_t = [\mathbf{2-A}]_0 - [\mathbf{2-B}]_t, \quad k_1[\mathbf{2-A}]_\infty = k_{-1}[\mathbf{2-B}]_\infty)$$

上式より時間  $t$  と **2-B** の濃度  $[\mathbf{2-B}]_t$  の関係は以下に表される。

$$([\mathbf{2-B}]_\infty / [\mathbf{2-A}]_0) \ln\{[\mathbf{2-B}]_\infty / ([\mathbf{2-B}]_\infty - [\mathbf{2-B}]_t)\} = k_1 t \quad (2)$$

各温度における **2-B** の濃度の時間変化を Figure 6-16 に、(2)式の左辺の値の時間変化を Figure 6-17 に示した。その結果、反応は可逆な1次反応であり **2-A** から **2-B** への反応速度  $k_{\text{obs}}$  は  $0.85 \pm 0.05$  (308K),  $1.7 \pm 0.1$  (313 K),  $3.7 \pm 0.2$  (318 K),  $6.5 \pm 0.3$  (323 K) ( $\times 10^6$ )  $\text{s}^{-1}$  であった。各温度で得

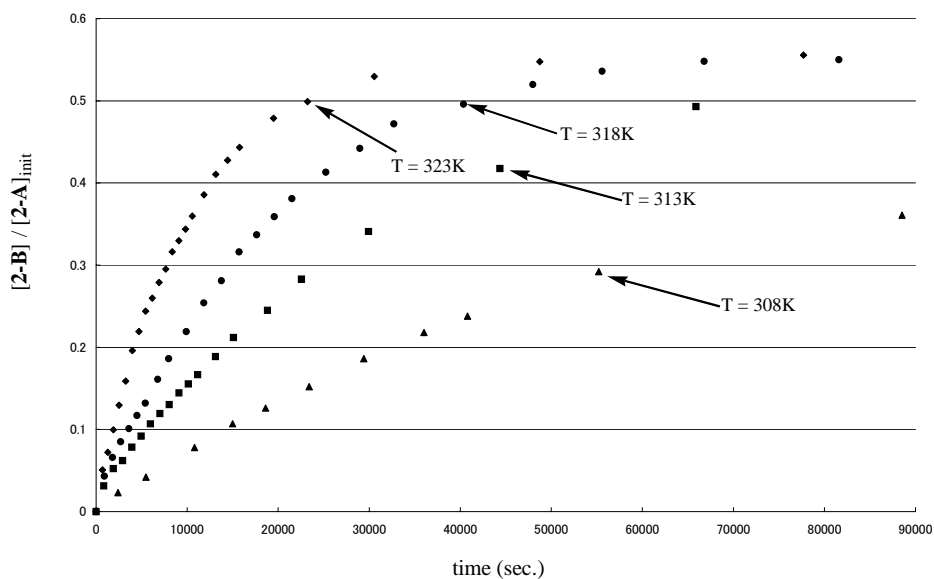


Figure 6-16  $[\mathbf{2-B}]/[\mathbf{2-A}]_{\text{init}}$  の各温度における時間変化グラフ

られた1次反応速度定数  $k_1$  を用いたアレニウスプロット (Figure 6-18) から、活性化パラメータは  $\Delta G^\ddagger_{373} = 26 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger_{373} = 26 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger_{373} = 1 \pm 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と計算された。

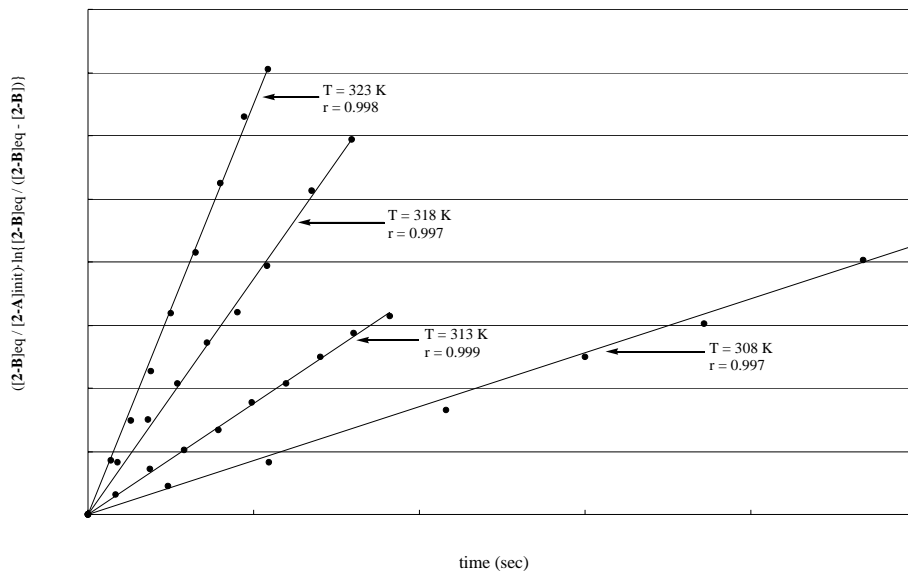


Figure 6-17  $([2-B]_{eq} / [2-A]_{init}) \ln\{([2-B]_{eq} / ([2-B]_{eq} - [2-B])\}$  vs. time (sec).

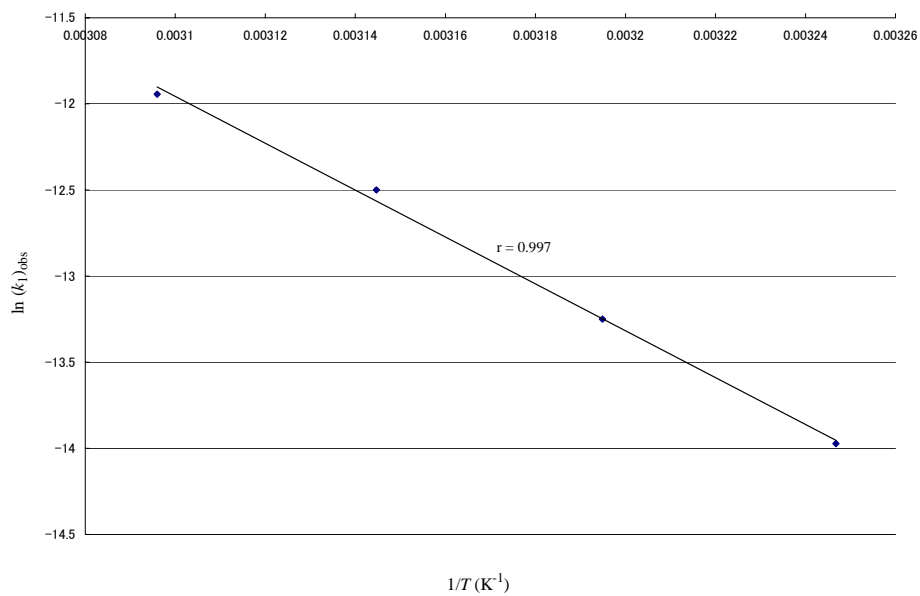


Figure 6-18 各温度における1次反応速度定数  $k_1$  を用いたアレニウスプロット

以上得られた結果から、既知の鉄錯体 **1** におけるハプトトロピック転位反応との比較を行った。溶液中の異性体比は、鉄錯体では **1-A** : **1-B** = 56 : 44 であり、ルテニウム錯体では **2-A** : **2-B** = 45 : 55 であった。従って鉄錯体 **1** とルテニウム錯体 **2** では、ハプトトロピック両異性体の安定性がわずかではあるが、逆転していることがわかった。これらの異性体比は温度を変化させてもほぼ同じ値であった。金属カルボニルフラグメントとグアイアズレンのイソプロピル基の間の立体障害を考慮すると、**A** 体の方が **B** 体に比べ安定であると予測される。ルテニウム2核錯体において **B** 体の方が安定であるという結果は、**B** 体の安定性に対して立体的な要因ではなく、電子的な要因が鉄錯体に比べてより大きく働いていることが推測される。はっきりした理由はわかってはいないが、 $\pi$ -アシル基の置換基の電子的効果によるものと考えられる。

緒言で述べたように、錯体 **1** のハプトトロピック転位の活性化パラメータは永島、鈴木らによって求められており、その値は  $\Delta G_{373}^\ddagger = 28 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{373}^\ddagger = 23 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_{373}^\ddagger = -15 \pm 4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  である。活性化エントロピー  $\Delta S^\ddagger$  について比較すると、ルテニウム錯体では  $\Delta S_{373}^\ddagger = 1 \pm 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であり、これまで単核錯体のハプトトロピック転位反応で知られている値  $\sim 0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  によく一致した。しかしながら鉄錯体では  $\Delta S_{373}^\ddagger = -15 \pm 4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であり、ある程度マイナスに大きな値である。鈴木、永島は、この値の理由について、鉄フラグメントのハプトトロピック移動に際して、グアイアズレン配位子の非配位部分の鉄フラグメントへの接近によるエントロピーの減少を予想している。実際、鉄錯体に比べてルテニウム錯体ではルテニウム-ルテニウム間距離が鉄錯体の場合に比べて約  $0.1 \text{ \AA}$  長いことから、グアイアズレン配位子はハプトトロピック転位の過程でそのような大きな骨格変換を行う必要が少なくなると考えられ、よりスムーズなエントロピー変化の少ない転位反応が進行すると考えられる。活性化自由エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  について **1** の場合と **2** の場合を比較すると、**2** の場合が約  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  低い。この結果は、すなわち鉄錯体に対してルテニウム錯体のハプトトロピック転位が進行し易いことを示しており、鉄錯体のトリエチルホスフィン誘導体 **5b**, **6b** ではハプトトロピック異性化反応が進行しなかったのに対して、ルテニウム錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体において異性化が進行する可能性が存在することを示している点で重要である。そこで、次に鉄、ルテニウム錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体のハプトトロピック異性化反応を検討した。

## 6-8-2 鉄、ルテニウム二核ホスフィン、ホスファイト誘導体のハプトトロピック転位反応

6-8-1では、ルテニウム錯体が鉄錯体に比べ、ハプトトロピック転位反応が進行しやすいことを述べた。従ってこの傾向は鉄、ルテニウム錯体のホスフィン、ホスファイト誘導体においても同様である可能性がある。そこで、これまでに合成、単離したホスフィン、ホスファイト誘導体 **5**, **6**, **7** の光、熱によるハプトトロピック転位の有無を調査した。その結果、ほとんどのホスフィン、ホスファイト誘導体ではハプトトロピック異性化反応は観察されなかったが、唯一、*cone angle* の小さく *basisity* の弱いホスファイトを有するルテニウム錯体のみがハプトトロピック転位反応を示した。以下にその結果について述べる。

先に述べたように、既に報告されている鉄二核トリエチルホスフィン錯体 **5b-A**, **6b-A** では1種類の異性体のみが単離され、加熱、光照射によっても異性化反応は進行しない。<sup>1</sup> その他の鉄二核ホスフィン、ホスファイト誘導体 **5a**, **5f**, **5g**, **5h**, **6a~6e**, **6g~h** についても高圧水銀灯 10~18 時間照射、あるいは 60~110°C で 5~15 時間加熱を行ったが、一置換錯体 **5-A**、二置換錯体 **6-A** ともに異性化反応は全く進行しなかった。同様にルテニウム誘導体 **7-A** について同じ操作を行ったが、トリメチルホスフィン錯体 **7a-A**、トリフェニルホスファイト錯体 **7h-A** については全く異性化は進行せず、少量の分解反応が進行したのみであった。一方、対照的に P{(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>} を有する錯体 **7g-A** についてはハプトトロピック異性化反応が進行することを明らかにした (Scheme 6-13)。 **7g-A** の C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 溶液に室温で高圧水銀ランプによる光照射を行った。10 時間後、溶液の色は淡黄色から橙色に変化していた。溶液の <sup>1</sup>H NMR より、 **7g-A** とともにハプトトロピック異性体である **7g-B** が 70 : 30 の比でそれぞれ含まれていることが分かった。この混合物の熱的な逆反応について調べたところ、熱異性化は 40°C 以上で進行し、40、60、80、110 °C においてそれぞれ 18、12、8、3 時間で **7g-B** は完全に **7g-A** に逆異性化した (Figure 6-19)。この光異性化/熱異性化のサイクルでは光反応毎に約 3% の分解生成物が生じていたが、淡黄色と橙色の色の変化を伴いながら数回繰り返し再現することができた。

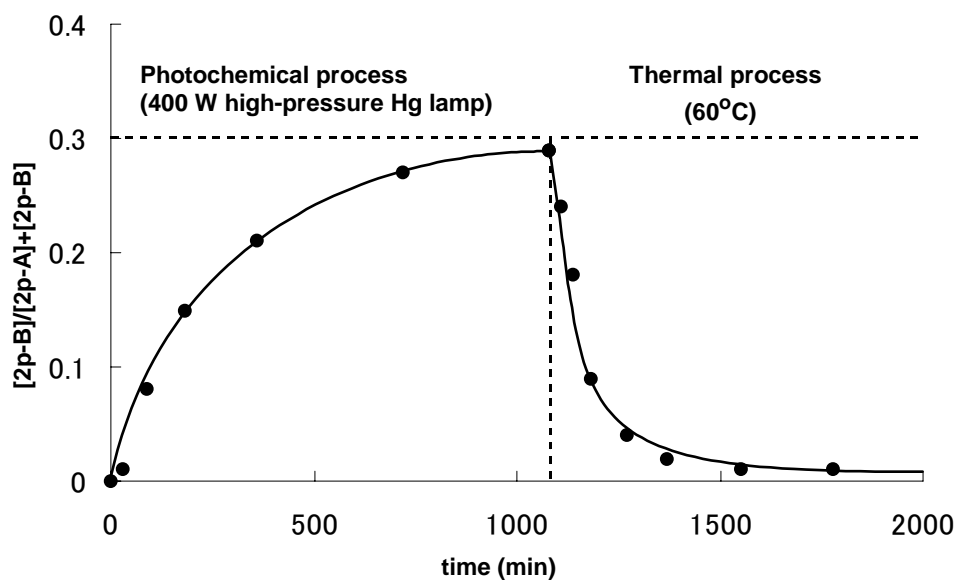
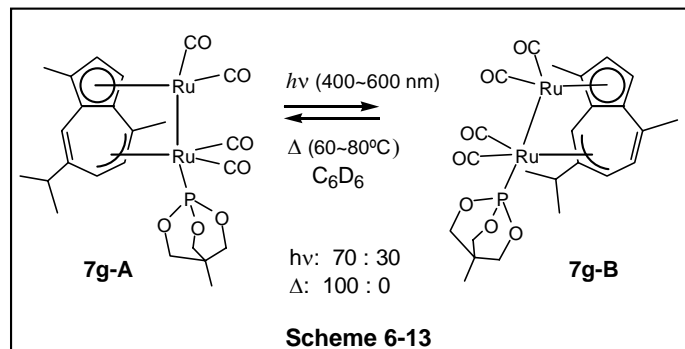
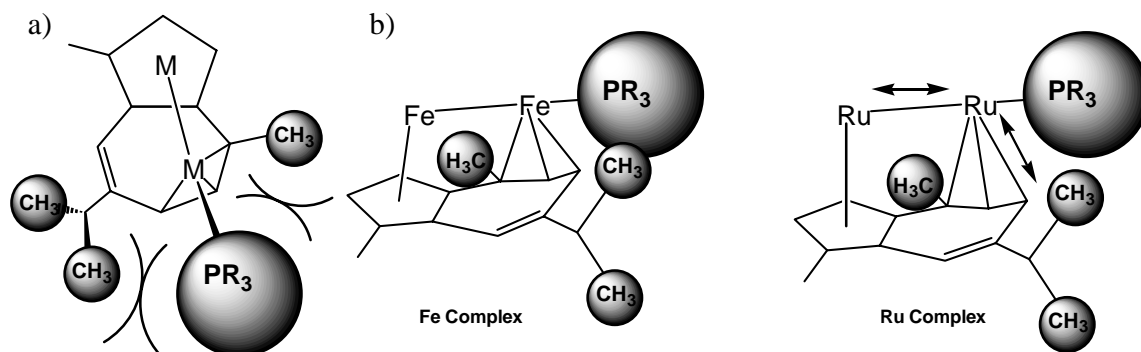


Figure 6-19 7g の光照射、加熱による  $[7g-B]/[7g-A]_{init}$  の時間変化グラフ

## 6-8-3 鉄、ルテニウム錯体のハプトトロピック転位反応の反応性に関する考察

ここで、以上述べてきた鉄、ルテニウム二核グアイアズレン錯体の光、熱によるハプトトロピック異性化反応に影響を与える要因についての考察を行った。以上の結果から導き出される結論は、鉄錯体とルテニウム錯体では全般にルテニウム錯体の方が異性化の進行は起こり易く、しかもリン配位子により置換されたグアイアズレン2核錯体の熱、光による可逆的なハプトトロピック異性化反応が原理的には可能であることである。ここで注意しなければならないのは、光による異性化反応と熱による異性化反応の制御要因を区別する必要がある点であるが、光異性化反応については次節にて詳細に述べる。

可逆的な異性化を示したのは中心金属にルテニウムを持つ嵩の小さなホスファイトの誘導体 **7g** のみであった。従って、ルテニウム錯体のうち、立体的に小さく、相対的に電子供与性の低いリン配位子が架橋グアイアズレン錯体の異性化に必要であることが分かる。Figure 6-8 にも示したように鉄二核錯体 **5b-A**, **6e-A** の構造について見てみると、7員環上の鉄フラグメントに結合したホスフィン配位子は鉄-鉄軸上に存在するため、グアイアズレン配位子の7員環のメチル基とイソプロピル基との間に位置している (Figure 6-20)。この  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$  部位と嵩高いイソプロピル基との間でおそらく立体障害が生じているために **5b-A** から **5b-B**、**6e-A** から **6e-B** への異性化が妨げられたものと考えられる。この立体的な問題点はその他のハプトトロピック異性化反応が進行しなかったほとんどの誘導体において異性化阻害の原因の一つとなると考えられる。



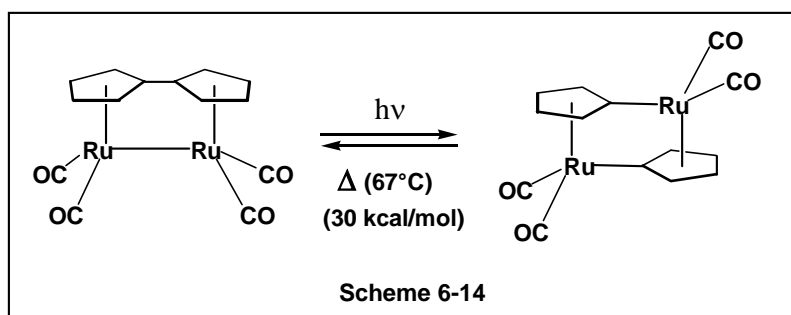
**Figure 6-20** 異性化を妨げる、リン配位子とグアイアズレン配位子上の Me 基、<sup>i</sup>Pr 基との立体反発。  
a) 上面図, b) 側面図。結合距離の違いからルテニウム錯体では立体反発が小さくなる。

鉄2核錯体の場合には嵩の小さな配位子である  $\text{PMe}_3$ 、 $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}$  を有する錯体はともにハプトロピック異性化を示さなかった。一方でルテニウム2核錯体では  $\text{PMe}_3$  を有する錯体が異性化を示さなかったのに対し  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}$  を有する錯体が異性化を示した。これらの違いが生じた理由については2つの要因が挙げられる。一つは鉄とルテニウムの金属-金属結合距離、金属-配位子間距離の違いに原因があると考えた。すなわち、先に述べたようにルテニウム-ルテニウム結合距離は鉄-鉄のそれより約  $0.1 \text{ \AA}$  長い。また金属-配位子間距離についてもルテニウム錯体は鉄錯体の場合より若干長い。ルテニウム-ルテニウム結合が短いため、リン配位子が金属-金属軸上に存在していることによるグアiazレン配位子の  $^i\text{Pr}$  基との間の立体反発がより小さくなっていると考えられる (Figure 6-20)。

もう一つの要因はリン配位子の電子供与性のためであると考えた。嵩の低い  $\text{PMe}_3$ 、 $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}$  を有する錯体 **7a**、**7g** において **7g** のみが異性化を示したため、電子供与性の強いリン配位子が異性化を阻害した可能性があると考えられる。Vollhardt らは光、熱によって可逆な分子内異性化によってルテニウム2核フルバレン錯体  $[(\eta^5:\eta^5\text{-biscyclopentadienyl})\text{Ru}_2(\text{CO})_4]$  から  $[(\mu,\eta^1:\eta^5\text{-cyclopentadienyl})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4]$  が生成する反応において、その配位子効果に関する興味深い報告を行っている。<sup>10</sup>カルボニル配位子をトリメチルホスフィンで置換すると異性化反応は全く進行しなくなるが、トリメチルホスファイトで置換すると、異性化反応が進行している。これらの錯体においてはリン配位子の立体的要因ではなく、電子的要因によって反応性が制御されていると言うことができ、電子供与性の強いリン配位子の導入により金属-金属結合がより強くなり、異性化が阻害されると説明している。更なる研究が必要ではあるが、グアiazレン配位子を有する2核錯体においても同様の説明が可能であると考えられる。言い換えれば、このシステムにおける光異性化反応については金属-金属結合の伸長、あるいは解裂が含まれている可能性がある。実際、予備的な実験データではあるが、光反応時にラジカル種の生成を示唆する結果が鉄、ルテニウム錯体と四塩化炭素との反応から得られている。光照射による金属-金属結合の切断によるラジカル種の生成はこれまでによく知られているため、<sup>11</sup>グアiazレン錯体の光反応において同様な反応が進行する可能性はあると考えられる。

以上、嵩の小さいホスファイトを有するルテニウム2核グアiazレン錯体において光、熱による可逆的なハプトトロピック異性化反応を実現した。リン配位子を持たない錯体 **1** に対し、光定常状態における異性体比は **7g-A** : **7g-B** = 70 : 30 であるが、熱平衡においては完全に **7g-A** に偏っていた。また異性化に伴う色の変化と数回に及ぶ繰り返し異性化を行うことに成功した。これらの結果より、適当なサイズの置換基を適当な位置に有するアズレン配位子に嵩が小さく電子供与性の低い配位子を有するルテニウム錯体において、光、熱による可逆的な異性化を実現することが可能であると考えられる。

また、この光定常状態と熱平衡での異性体比の違いは多核クラスターをフォトクロミック分子や光エネルギー蓄積デバイスなどの機能性分子として捉える起点となる。<sup>9</sup> こうした有機光機能性物質については数多くの研究がおこなわれているが、対照的に光機能性有機金属化合物については未だ十分な研究がなされていない。<sup>10</sup> 1983年に Vollhardt らは  $[(\eta^5:\eta^5\text{-bicyclopentadienyl})\text{Ru}_2(\text{CO})_4]$  から  $[(\mu,\eta^1:\eta^5\text{-bicyclopentadienyl})\text{Ru}_2(\text{CO})_4]$  への光異性化反応について報告している。逆異性化反応は約 30 kcal/mol のエンタルピー放出を伴って熱的に進行するため、著者らは光異性化/熱異性化プロセスが効率的な光エネルギー蓄積デバイスとなることを提言している (Scheme 6-14)。<sup>10a</sup> 有機金属クラスターでも光照射によって異性化し、熱的に逆異性化する反応が報告されている。また鉄2核カルボニル錯体においても光、あるいは熱によるシス/トランス異性化反応がいくつか報告されている。



従って、本章で得られたルテニウム二核グアiazレン錯体のホスファイト誘導体の光、熱反応の結果は、ハプトトロピック異性化が光機能性分子に利用可能なシステムであることを示している点でも興味深い結果であるといえる。



## 6-9 結論

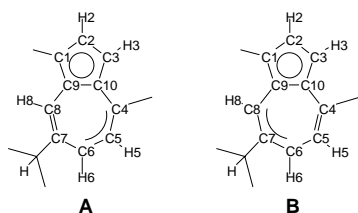
ルテニウム、鉄2核グアイアズレン錯体は光、熱によって可逆的なハプトトロピック異性化を起こし、ハプトトロピック異性体を与えるが、光定常状態、あるいは熱平衡状態における異性体比は大きな差がなく、光機能分子の開発に際して大きな問題点となっていた。これらの錯体についてホスフィン、ホスファイト配位子によるカルボニル配位子の置換反応を熱、あるいは光によって行い、置換錯体の光、熱による可逆的なハプトトロピック異性化反応の有無とその性質を調べた。鉄錯体においては異性化を起こす誘導体はまったく見出されていないが、ルテニウム錯体においては立体的に小さな電子供与性の低いホスファイトにより置換された誘導体のみ、可逆的な異性化を示すことを見出した。この異性化反応では興味深いことに熱平衡状態での異性体比はほぼ 100:0 となり、ある程度の加熱が必要であることが分かった。この結果は Vollhardt らの提言した光エネルギー蓄積システムの条件を満たし、ハプトトロピック異性化反応を用いた光機能分子開拓への大きな足がかりになると考えられる。

ルテニウム2核グアイアズレン錯体の熱的なリン配位子による置換反応では、グアイアズレン配位子上でのルテニウムフラグメントの  $\eta^3$  から  $\eta^1$  へのハプティシティ変化が起こり、アソシエイティブに配位不飽和座を提供することが可能であることが明らかにされた。このことは、自称において示すような環状ポリエン、多環式芳香族化合物のハプティシティ変化を利用した触媒反応実現の可能性を示す意味で重要である。

今後更なる検討が必要ではあるが、光、熱によるハプトトロピック異性化反応の反応性は金属周りの配位環境、配位子の違いによって敏感に変化することが明らかにされた。言い換えれば、カルボニル配位子と多環式芳香族、あるいは環状ポリエン配位子の電子的、立体的な環境は金属のハプトトロピック異性化に大きな影響を及ぼすということである。以上の知見は光機能性有機金属分子の開発において非常に重要であるとともに、次章で述べる金属クラスター触媒反応の開発においても触媒活性などの点から重要であると考えられる。

## 実験

**General Methods.** All experiments were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques. Ether, THF, benzene, toluene, heptane, hexane and benzene- $d_6$  were distilled from benzophenone ketyl and stored under an argon atmosphere.  $P(OCH_2)_3CMe$  was prepared from  $P(OMe)_3$  and 1,1,1-tris(hydroxymethyl)ethane.<sup>12</sup> Other reagents, solvents, and phosphorus ligands were used as received. The  $^1H$  NMR spectra were taken with a JEOL Lambda 400 or 600 spectrometer. Chemical shifts were recorded in ppm from the internal standard ( $^1H$ ,  $^{13}C$ : solvent,  $^{31}P$ :  $H_3PO_4$ ). IR spectra were recorded in  $cm^{-1}$  on a JASCO FT/IR-550 spectrometer. The ruthenium and iron complexes **1** and **2** were prepared according to the published methods.<sup>1</sup> The number of protons (H1~H8) and carbons (C1~C8) on the guaiazulene ligand is shown in Figure 6-16. Also the number of them of acenaphthylene and aceanthrylene were shown in Table 6-9 and 6-12. Photoirradiation was carried out with a Riko 450 or 500 W high-pressure Hg lamp or an Ushio 500W Xenon lamp.



**Figure 6-21** The number of the protons (H1~H8) and carbons (C1~C8) of the guaiazulene ligand on the iron and ruthenium complexes.

**General Procedure of Preparation of  $(\mu_2:\eta^3:\eta^5\text{-guaiazulene})Ru_2(CO)_4(L)$  (**7**).** In a typical example, a mixture of **2-A** and **2-B** (50.3 mg, 0.092 mmol) and  $P\{(OCH_2)_3CCH_3\}$  (12.9 mg, 0.087 mmol) in benzene (20.0 mL) was irradiated for 15 h. After removal of the solvent *in vacuo*, the residue was washed by pentane to yield **7g-A** (28 mg, 46%). During the studies, more efficient methods to access **7a**, **7g** and **7h** were discovered upon heating a benzene solution of the mixture of **1-A** and **1-B** with phosphorus ligands at 80 °C; details are described in the proceeding paper.<sup>17</sup>

**General Procedure for Thermal Preparation of 7-A from a Mixture of 2-A and 2-B.** In a typical example, a mixture of **2-A** and **2-B** (50.7 mg, 0.092 mmol) was dissolved in  $C_6H_6$  (20 mL) and  $P\{(OCH_2)_3CCH_3\}$  (13.2 mg, 0.089 mmol) was added at room temperature. The mixture was heated under reflux for 20 h. After removal of the solvent *in vacuo*, the residual products were washed with pentane several times: the yield of **7g-A** was 56.0 mg (86%). Using similar procedures, **7a-A** (92%)

and **7h-A** (86%) were isolated.

**7a-A**: yellow crystals, mp. 141-4 °C (dec).  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  5.31 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.9$  Hz, 1H, H2), 5.07 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 1H, H8), 4.09 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 8.0$  Hz, 1H, H5), 3.29 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.9$  Hz, 1H, H3), 2.37 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 1.6$ , 8.0 Hz,  $J_{\text{PH}} = 4.3$  Hz, 1H, H6), 2.06 (s, 3H, Me of guiazulene), 1.99 (sept,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 1H, CH of  $^i\text{Pr}$ ), 1.62 (s, 3H, Me of guiazulene), 0.96 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ), 0.95 (d,  $J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 9H,  $\text{PMe}_3$ ), 0.88 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  217.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.5$  Hz, CO), 211.8 (CO), 206.2 (CO), 197.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.5$  Hz, CO), 148.5 ( $4^\circ$ ), 106.6 (C8), 102.2 ( $4^\circ$ ), 85.3 ( $4^\circ$ ), 84.7 ( $4^\circ$ ), 82.9 (C2), 81.4 (C5), 69.1 ( $4^\circ$ ), 73.2 (C3), 44.6 (C6), 38.5 (CH of  $^i\text{Pr}$ ), 22.8 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 23.6 (Me of guiazulene), 21.6 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 19.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 27$  Hz, Me of  $\text{PMe}_3$ ), 12.7 (Me of guiazulene).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  4.14. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  1991, 1945, 1928, 1888. Anal. Calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PRu}_2$ : H, 4.59; C, 44.90. Found: H, 4.76; C, 44.45.

**7g-A**: yellow crystals, mp. 143 °C (dec).  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  5.26 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1H, H2), 5.22 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 5.0$  Hz, 1H, H5), 5.15 (s, 1H, H8), 3.45 (d,  $J_{\text{PH}} = 4.5$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2$  of  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$ ), 3.37 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1H, H3), 3.31 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 1.6$ , 8.2 Hz,  $J_{\text{PH}} = 5.0$  Hz, 1H, H6), 2.07-2.03 (m, 1H, CH of  $^i\text{Pr}$ ), 2.02 (s, 3H, Me of guiazulene), 1.86 (s, 3H, Me of guiazulene), 1.00 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ), 0.94 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ), -0.37 (s, 3H, Me of  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  214.3 (br, CO), 211.6 (CO), 205.5 (CO), 194.2 (br, CO), 148.6 ( $4^\circ$ ), 107.1 (C8), 102.6 ( $4^\circ$ ), 86.4 ( $4^\circ$ ), 86.0 ( $4^\circ$ ), 83.6 (C2), 80.6 (C5), 75.4 (d,  $J_{\text{PC}} = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2$  of  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$ ), 74.1 (C3), 45.2 (C6), 38.4 (CH of  $^i\text{Pr}$ ), 31.9 ( $4^\circ$ ), 31.7 ( $4^\circ$ ), 23.6 (Me of guiazulene), 22.7 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 21.5 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 14.0 (s, Me of  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}$ ), 12.6 (Me of guiazulene).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  121.8. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2008, 1953, 1919, 1905. Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{PRu}_2$ : H, 4.09; C, 43.64. Found: H, 4.12; C, 43.20.

**7h-A**: yellow crystals. mp 168-171°C (dec).  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  7.32 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 6H, *ortho*), 7.02 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.5$ , 8.6 Hz, 6H, *meta*), 6.85 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 3H, *para*), 5.22 (dd,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 5.4$  Hz, 1H, H5), 5.13 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, H2), 5.08 (s, 1H, H8), 3.23 (d,  $J_{\text{HH}} = 2.7$  Hz, 1H, H3), 2.06 (ddd,  $J_{\text{HH}} = 1.2$ , 8.2 Hz,  $J_{\text{PH}} = 5.4$  Hz, 1H, H6), 1.93 (s, 3H, Me of guiazulene), 1.85 (sept,  $J = 6.6$  Hz, 1H, CH of  $^i\text{Pr}$ ), 1.42 (s, 3H, Me of guiazulene), 0.83 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ), 0.76 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  216.0 (br, CO), 210.5 (CO), 204.9 (CO), 196.1 (br, CO), 152.0 (*ipso*-Ph), 149.1 ( $4^\circ$ ), 130.7 (*meta*), 125.3 (*ortho*), 121.3 (*para*), 107.0 (C8), 86.4 ( $4^\circ$ ), 85.8 ( $4^\circ$ ), 83.3 (C2), 80.6 (C5), 73.8 (C3), 70.8 ( $4^\circ$ ), 46.7 (C6), 31.9 ( $4^\circ$ ), 38.4 (CH of  $^i\text{Pr}$ ), 30.0 (Me of guiazulene), 22.4 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 21.4 (Me of

<sup>i</sup>Pr), 12.4 (Me of guaiazulene). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR: δ 127.4. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(CO) 2007, 1959, 1948, 1905. Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>33</sub>O<sub>7</sub>PRu<sub>2</sub>: H, 4.01; C, 53.96. Found: H, 4.11; C, 54.23.

#### Preparation of 7a and Isolation of 2-A by Treatment of a Mixture of 2-A and 2-B with Phosphorus

**Ligands.** In a typical example, a mixture of **2-A** and **2-B** (100 mg, 0.18 mmol) was dissolved in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (12 mL). PMe<sub>3</sub> (57.7 μL, 0.55 mmol) was added at room temperature and the mixture was stirred in the dark for 3 hours. After removal of the solvent and uncoordinated PMe<sub>3</sub>, resulting yellow oil was extracted with pentane. Concentration of the extracts afforded **2-A** as yellow crystals in 28% yield. Recrystallization of the residue from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane (1/1) at -30°C gave **8a** as yellow crystals (36.6 mg, 33%). Similar treatment of a mixture of **2-A** and **2-B** with 2 ~ 3 equivalent of P{(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CMe} or P(OPh)<sub>3</sub> at room temperature for 5 h gave a mixture of **2-A** and either **8g** or **8h**. After concentration of the reaction mixture, column chromatography (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at -10°C) by eluting with a 10 : 1 mixture of hexane and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gave a yellow band containing **2-A** (36 ~ 39%). A second yellow band containing **8g** or **8h** was available by eluting with a 4 : 1 mixture of hexane and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Recrystallization of chromatographically purified **8g** or **8h** from a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and pentane gave analytically pure **8g** or **8h** in 38 or 31% yield.

**2-A:** yellow crystals. mp 121-123°C. <sup>1</sup>H NMR: δ 5.06 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H3), 4.99 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H8), 4.70 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, H5), 3.13 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H2), 2.98 (dd, *J* = 1.5, 8.8, Hz, 1H, H6), 1.85 (s, 3H, Me of guaiazulene), 1.79 (sept, *J* = 6.8 Hz, 1H, CH of <sup>i</sup>Pr), 1.45 (s, 3H, Me of guaiazulene), 0.79 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, Me of <sup>i</sup>Pr), 0.75 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, Me of <sup>i</sup>Pr). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: δ 209.4 (s, CO), 203.6 (s, CO) 146.7 (C7), 106.9 (C8), 103.0 (C1), 86.2 (C9), 85.3 (C10), 82.9 (C3), 79.6 (C5), 73.5 (C2), 73.0 (C4), 44.4 (C6), 37.0 (CH of <sup>i</sup>Pr), 22.7 (Me of guaiazulene), 21.3 (Me of <sup>i</sup>Pr), 20.3 (Me of <sup>i</sup>Pr), 11.2 (Me of guaiazulene). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν(CO) 2042, 1988, 1972, 1911. Anal. Calcd for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>: H, 3.33; C, 44.44. Found: H, 3.41; C, 44.70.

**8g:** yellow crystals. mp 146-148°C (dec). <sup>1</sup>H NMR: δ 5.66 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H5), 5.26 (dd, *J* = 2.7, 7.8 Hz, 1H, H6), 5.09 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, H2), 4.92 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H, H3), 3.18 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H, H8), 2.69 (sept, *J* = 6.6 Hz, 1H, CH of <sup>i</sup>Pr), 1.78 (s, 3H, Me of guaiazulene), 1.35 (s, 3H, Me of guaiazulene), 1.28 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, Me of <sup>i</sup>Pr), 1.26 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, Me of <sup>i</sup>Pr), 1.12 (d, *J* = 9.0 Hz, 9H, PMe<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR: δ 159.9 (4°), 130.4 (4°), 130.0 (C5), 112.2 (C6), 96.7 (4°), 92.2 (4°), 86.0 (C2), 85.8 (4°), 80.0 (C3), 35.8 (CH of <sup>i</sup>Pr), 25.2 (Me of <sup>i</sup>Pr), 22.7 (Me of guaiazulene), 21.4 (Me of <sup>i</sup>Pr), 20.2 (d, *J* = 27

Hz, Me of  $\text{PMe}_3$ ), 15.3 (C8), 10.6 (Me of guiazulene). In the carbonyl region of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum, no peak was observed at  $-90^\circ\text{C}$  because of probably fast site exchange of the CO and phosphorus ligands.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  -17.6. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2037, 1971, 1952, 1940, 1897. Anal. Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{PRu}_2$ : H, 4.38; C, 44.81. Found: H, 4.34; C, 44.78.

**8h**: yellow crystals. mp  $160^\circ\text{C}$  (dec).  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  5.62 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H5), 5.24 (dd,  $J = 4.9, 7.8$  Hz, 1H, H6), 5.14 (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H, H2), 4.97 (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H, H3), 3.42 (d,  $J = 4.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2$  of  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}$ ), 3.23 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H, H8), 2.65 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CH of  $^i\text{Pr}$ ), 1.80 (s, 3H, Me of guiazulene), 1.36 (s, 3H, Me of guiazulene), 1.24 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ), 1.23 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ), -0.47 (s, 3H, Me of  $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  159.5 ( $4^\circ$ ), 129.9 (C5), 112.3 (C6), 96.3 ( $4^\circ$ ), 91.6 ( $4^\circ$ ), 85.8 (C2), 85.5 ( $4^\circ$ ), 79.5 (C3), 75.2 (d,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_2$  of  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$ ), 35.8 (CH of  $^i\text{Pr}$ ), 31.5 ( $4^\circ$ ), 25.1 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 22.6 (Me of guiazulene), 21.6 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 14.3 (s, Me of  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CMe}\}$ ), 15.6 (C8), 10.6 (Me of guiazulene). In the carbonyl region of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum, no peak was observed at  $-90^\circ\text{C}$  because of rapid site exchange of the CO and phosphorus ligands.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  134.6. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2063, 2055, 1984, 1964, 1916. Anal. Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{PRu}_2$ : H, 3.92; C, 43.60. Found: H, 4.00; C, 43.73.

**8h**: yellow crystals. mp  $137\text{-}138^\circ\text{C}$  (dec).  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  7.24 (d,  $J = 8.0$  Hz, 6H, *o*-PhH), 6.94 (dd,  $J = 7.5, 8.0$  Hz, 6H, *m*-PhH), 6.80 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, *p*-PhH), 5.64 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H, H5), 5.25 (dd,  $J = 5.6, 7.3$  Hz, 1H, H6), 5.10 (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H, H2), 4.94 (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H, H3), 3.14 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H, H8), 2.42 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CH of  $^i\text{Pr}$ ), 1.86 (s, 3H, Me of guiazulene), 1.37 (s, 3H, Me of guiazulene), 1.13 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ), 1.11 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, Me of  $^i\text{Pr}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  152.3 ( $4^\circ$ ), 149.1 ( $4^\circ$ ), 130.2 (*m*-Ph), 130.0 (C5), 125.3 (*o*-Ph), 121.8 (*p*-Ph), 113.1 (C6), 96.6 ( $4^\circ$ ), 86.7 ( $4^\circ$ ), 86.2 (C2), 80.6 (C3), 73.8 ( $4^\circ$ ), 38.4 (CH of  $^i\text{Pr}$ ), 30.0 ( $4^\circ$ ), 30.0 (Me of guiazulene), 25.2 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 21.4 (Me of  $^i\text{Pr}$ ), 16.1 (C8), 12.4 (Me of guiazulene). In the carbonyl region of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum, no peak was observed at  $-90^\circ\text{C}$  because of probably rapid site exchange of the CO and phosphorus ligands.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  138.6. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2054, 1993, 1982, 1963, 1910. Anal. Calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{PRu}_2$ : H, 3.88; C, 53.64. Found: H, 3.96; C, 54.01.

**Isolation of 2-B.** A mixture of **2-A** and **2-B** was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentane (1/1) and cooled at  $-30^\circ\text{C}$ . A small amount of pale orange crystals of **2-B** was manually taken from this mixture.

**2-B:**  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  4.95 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H2), 4.90 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H3), 4.64 (dd,  $J = 1.5, 8.8$  Hz, 1H,

H5), 4.37 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H8), 3.04 (dd,  $J = 2.0, 8.8$ , Hz, 1H, H6), 2.39 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 1H, CH of  $^i$ Prs), 1.17 (Me of guaiazulene), 1.12 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, Me of  $^i$ Pr), 1.10 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, Me of  $^i$ Pr), 0.99 (Me of guaiazulene);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $\delta$  209.0 (s, 1C, CO), 203.3 (s, 1C, CO), 200.7 (br, 3C, CO), 124.5 (C5), 122.0 (C7), 108.3 (C4), 92.3 (C1), 86.6 (C10), 82.1 (C3), 80.2 (C2), 79.4 (C9), 49.8 (C8), 49.7 (C6), 36.5 (CH of  $^i$ Pr), 26.5 (Me of  $^i$ Pr), 19.0 (Me of guaiazulene), 17.4 (Me of  $^i$ Pr), 9.2 (Me of guaiazulene). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2043, 1985, 1973, 1910. Anal. Calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Ru}_2$ : H, 3.33; C, 44.44. Found: H, 3.41; C, 44.59.

**Photoisomerization of 2-A to 2-B.** A solution of **2-A** (1 mg, 0.002 mmol) in toluene- $d_6$  (0.4 mL, 0.05 M) was sealed in a 5mm $\phi$  tube in vacuum. The solution was irradiated using a Xenon lamp with interference filters (400, 500, and 600 nm). The reactions were monitored several times using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The ratios of **1-A** and **1-B** were independent of the wavelength.

**Kinetic Study for Thermal Isomerization of 2-A to 2-B.** The reactions were conducted in sealed tubes, and the concentration of the product was monitored periodically by means of  $^1\text{H}$  NMR with temperature in the probe set at 308, 313, 318, and 323 K. Experiments starting from pure **2-A** to **2-B** were carried out at different temperatures (308, 313, 318, 323 K). The data were treated in terms of reversible first order kinetics; plots of  $(x_e/a) \ln [x_e/(x_e - x)]$ , where  $x_e$  is the concentration of the reactant, and  $x$  is the concentration of the product at time  $t$ , vs. time resulted in straight lines ( $r > 0.99$ ). The rate constants [ $(k_1)_{\text{obs}}$  and  $(k_{-1})_{\text{obs}}$ ] were extracted as the slopes of these lines. The rate constants were alternatively calculated from these observed values according to the equation  $K_{\text{eq}} = k_1/k_{-1}$  and were consistent with the observed data within experimental errors. Plots of logarithmic function of the rate constants vs reciprocal of temperature gave typical Arrhenius plots, from which the activation parameters at 373 K were determined.

**Photochemical and Thermal Isomerization of 7g.** A benzene- $d_6$  solution of **7g-A** (7 mg, 0.01 mmol) was irradiated in a sealed 5mm $\phi$  tube. The reaction was monitored periodically using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. After 15h, the yield of **7g-B** reached 29 % based on the signal intensity of residual protons of  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Some amounts (~4%) of by-products including guaiazulene were also obtained. When the resulting solution containing **7g-A** and **7g-B** in a ratio of 7 : 3 was heated at 40, 60, 80, and 110°C, **7g-B** was completely converted to **7g-A** after 18, 12, 8, and 3 hours respectively.

**X-ray Data Collection and Reduction.** Single crystals of **2-A**, **2-B**, **7g-A**, and **3a** were grown from a

mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and pentane. X-ray crystallography measurement was performed on a Rigaku AFC-7R four cycle axis diffractometer in the case of **2-B** and was done on a Rigaku RAXIS II imaging plate diffractometer in the cases of **2-A**, **7g-A**, and **8a** with graphite monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71070 \text{ \AA}$ ). The data of all were collected at 223(2) K (**2-A** and **8a**) and 293(2) K (**2-B** and **7g-A**) to a maximum  $2\theta$  value of  $60.1^\circ$  (**2-A** and **8a**) and  $55.0^\circ$  (**2-B** and **7g-A**). The structures were solved by Patterson method (DIRDIF94 PATTY) (**2-A**, **2-B**, and **8a**) and by direct method (SIR92) (**7g-A**) and were refined using full-matrix least squares (SHELXL97-2) based on  $F^2$  of all independent reflections measured. In the case of **7g-A**, one of the methyl carbons of the <sup>i</sup>Pr group was disordered by 0.5 occupancy. All H atoms were located at ideal positions and were included in refinement, but restricted to riding on the atom to which they were bonded. Isotropic thermal factors of H atoms were held to 1.2 to 1.5 times (for methyl groups)  $U_{eq}$  of the riding atoms.

## References

- 1 (a) Cotton, F. A.; Hanson, B. E.; Kolb, J. R.; Lahuerta, P.; Stanley, G. G.; Stults, B. R.; White, A. *J. J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3673. (b) Nagashima, H.; Fukahori, T.; Nobata, M.; Suzuki, A.; Nakazawa, M.; Itoh, K. *Organometallics* **1994**, *13*, 3427.
- 2 (a) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313. (b) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953. (c) *ibid* **1970**, *92*, 1956.
- 3 For a review; O'Connor, J.; Casey, C. P. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307, and references cited therein.
- 4 For example: (a) Rerek, M. E.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5908. (b) Forchner, T. C.; Cutler, A. R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1247. (c) Forchner, T. C.; Cutler, A. R.; Kulling, R. K. *Organometallics* **1987**, *6*, 889.
- 5 (a) Cotton, F. A.; Hunter, D. L.; Lahuerta, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1046. (b) Cotton, F. A.; Hunter, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5739.
- 6 (a) Geoffroy, G. L.; Wrighton, M. S. *Organometallic Photochemistry*, Academic Press: London, 1979. (b) Meyer, T. J.; Caspar, J. V. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 187.
- 7 Nagashima, H.; Fukahori, T.; Aoki, K.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10430.
- 8 (a) Faller, J. W. *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 211. (b) Fish, R. W.; Giering, W. P.; Marten, D.; Rosenblum, M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 101. (c) Gibson, D. H.; Hsu, W. -L.; Steinmetz, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 89. (d) Faller, J. W.; Johnson, B. V.; Dryja, T. P. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 395.
- 9 (a) Sbrana, G.; Braca, G.; Benedetti, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 754. (b) Barnard, C. F. J.; Daniels, J. A.; Holland, P. R.; Mawby, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2418. (c) Lehmkuhl, H.; Mauermann, H.; Benn, R. *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 754. (d) Nagashima, H.; Mukai, K.; Shiota, Y.; Yamaguchi, K.; Ara, K.; Fukahori, T.; Suzuki, H.; Akita, M.; Moro-oka, Y.; Itoh, K. *Organometallics* **1990**, *9*, 799.
- 10 (a) Bose, R.; Cammack, J. K.; Matzger, A. J.; Pflug, K.; Tolman, W. B.; Vollhardt, K. P. C.; Weidman, T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6757. (b) Adams, R. D.; Cortopassi, J. E.; Aust, J.; Myrick, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8877. (c) Yuki, M.; Okazaki, M.; Inomata, S.; Ogino, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2126. (d) Kawano, Y.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 499. (e) Hughes,



- R. P.; Carl, R. T.; Hemond, R. C.; Samkoff, D. E.; Reingold, A. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 306. (f) King Jr., J. A.; Vollhardt, K. P. C. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 245.
- 11 (a) Geoffroy, G. L.; Wrighton, M. S. *Organometallic Photochemistry*, Academic Press: London, 1979. (b) Meyer, T. J.; Caspar, J. V. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 187.
- 12 Wadsworth, W. S. Jr; Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 610.

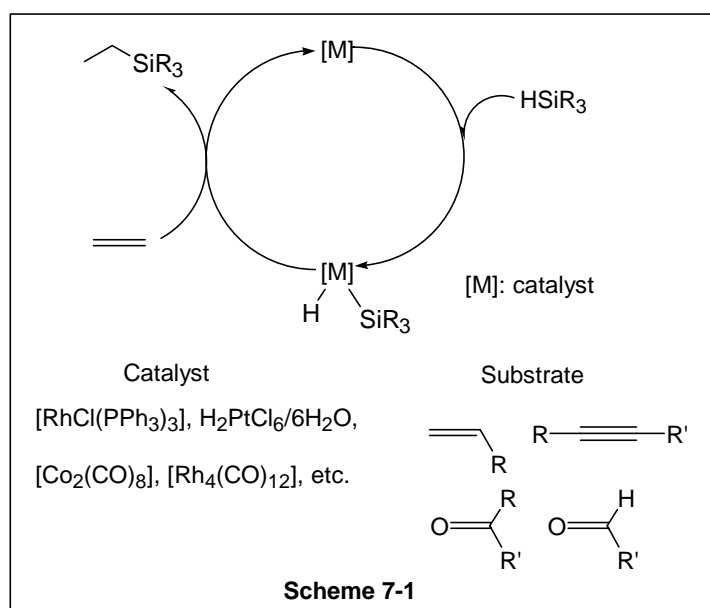
第7章 アセナフチレンを配位子とするルテニウム3核カルボニル  
錯体を用いた THF のヒドロシラン誘導型開環重合反応

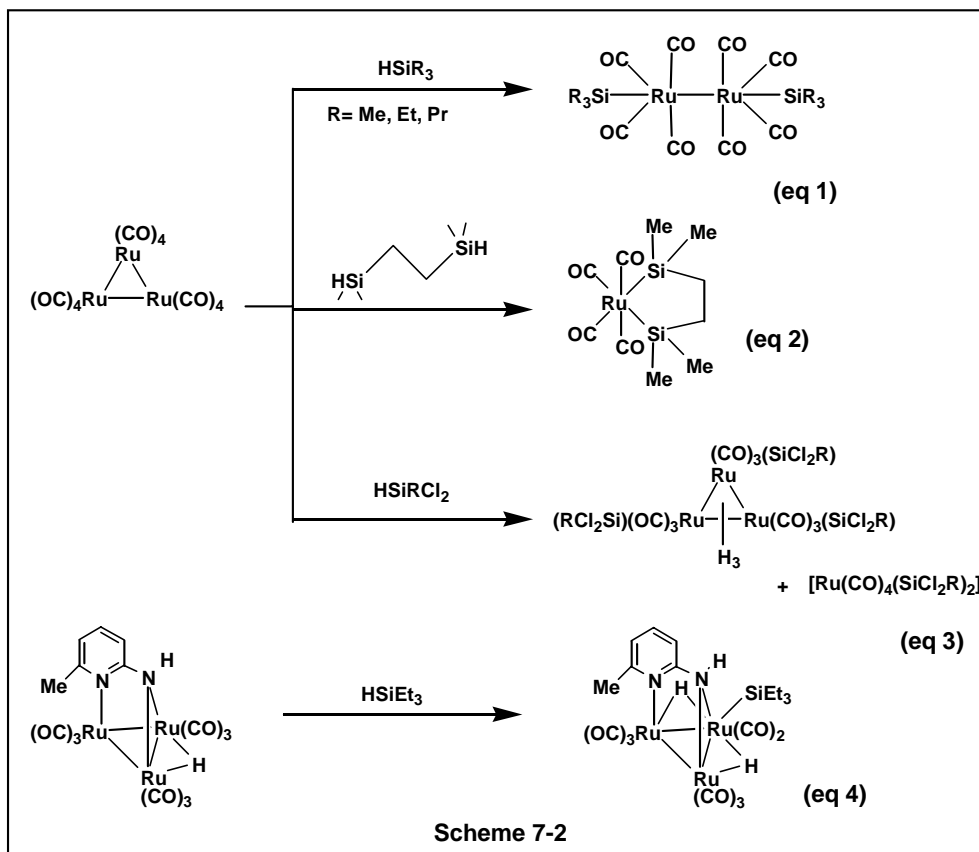


## 第7章 アセナフチレンを配位子とするルテニウム3核カルボニル錯体を用いた THF のヒドロシラン誘導型開環重合反応

### 7-1 緒言

不飽和分子のヒドロシリル化反応はこれまでに遷移金属塩や錯体を触媒として数多くの研究がなされている。<sup>1</sup>特にヒドロシラン類の遷移金属種への Si-H 結合の酸化的付加はヒドロシリル化の触媒反応における重要な素過程のひとつとして考えられ、そのため金属-ケイ素結合を有する遷移金属錯体の合成と反応性に関しては非常に多くの研究例がある (Scheme 7-1)。<sup>2</sup>なかでも2核、あるいは多核のカルボニルクラスターによる触媒的ヒドロシリル化反応は最近注目されている。<sup>3,4,5,6</sup>とりわけ、コバルト2核錯体  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、<sup>4</sup>ロジウム4核錯体  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ 、<sup>4d</sup>コバルト-ロジウム混合4核錯体  $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ <sup>4d</sup>を用いたアルケン類、アルキン類、ケトン類のヒドロシリル化、シリルホルミル化反応では、多核クラスターを触媒として用いることで触媒反応としての特徴の他、反応機構に関する新たな知見を得ている。<sup>5</sup>特に、ヒドロシリル化の素反応過程の一つとして考えられる、Si-H 結合の酸化的付加反応についても検討が行われている。<sup>4a-4c,5b,5e,5f</sup>しかしながら触媒反応における多核クラスター種の役割については未だ明らかにされてはおらず、さらなる研究が必要であると考えられる。





ルテニウムカルボニルクラスターとヒドロシラン類との反応はいくつかの例が知られている (Scheme 7-2, eq 1-4)。 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  への Si-H 結合の酸化的付加反応は幾つかのグループによって調べられており、<sup>7</sup>特にトリアルキルシランの場合には、しばしばクラスター骨格の分解を伴って進行することが知られている (Scheme 7-2, eq 1-2)。<sup>7b-7d</sup> このような酸化的付加反応過程におけるクラスター骨格の分解の進行を抑制するために、これを補強する架橋配位子の導入が一つの手法として用いられることは序論において述べたとおりである。架橋ヒドリド配位子を有するアニオン性クラスター  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]$  はオレフィン類のヒドロシリル化、脱水素的ヒドロシリル化反応の触媒となることが知られている。<sup>8</sup> この錯体は2分子のトリアルキルシランと反応し、クラスター骨格の分解を起こさずに酸化的付加生成物を与えることから、生成物が触媒反応の中間体として存在すると考えられている。<sup>8a,8c</sup> また、三重架橋配位子として6-メチルアミノピリジン (ampy) を有するルテニウム3核クラスター  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-ampy})(\text{CO})_9]$  においても、クラスター骨格の分解を起こさずにトリエチルシラン  $\text{HSiEt}_3$  の酸化的付加反応が進行する (Scheme 7-2 eq 4)。<sup>9</sup> しかしながらこの錯体を用いた触媒的ヒドロシリル化反応は進行しなかった。ルテニウ

ムカルボニルクラスターの触媒的ヒドロシリル化反応についてもこれまでに2～3の報告があり、コバルトカルボニル錯体、ロジウムカルボニル錯体を触媒とする反応との比較が行われている。<sup>7-10</sup>オレフィン存在下、ヒドロシランを加えルテニウムカルボニルクラスターを触媒として反応を行うと、ヒドロシリル化、加えて脱水素的ヒドロシリル化反応が進行し、飽和有機シランと不飽和有機シランの混合物が得られる。<sup>10</sup> また、ルテニウムカルボニルクラスターとして  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  を用いたアセトフェノンのトリエトキシヒドロシラン  $\text{HSi}(\text{OEt})_3$  によるヒドロシリル化が進行することについても短く述べられている。<sup>10e</sup> これらのルテニウムカルボニルクラスターを用いた触媒的ヒドロシリル化反応は、カルボニル配位子の脱離、あるいは金属-金属結合の解裂のため、一般に  $80^\circ\text{C}$  以上の高温を必要とする。従って、同じ多核クラスターであるコバルト錯体やロジウム錯体に比べて触媒活性が劣る。触媒としてルテニウムクラスターを用いる場合において興味深い点は、オレフィン類の脱水素的ヒドロシリル化反応に対して高い活性を示すことにあるが、反応の位置選択性あるいは立体選択性などの反応性を明らかにする等の更なる研究が必要であると考えられる。

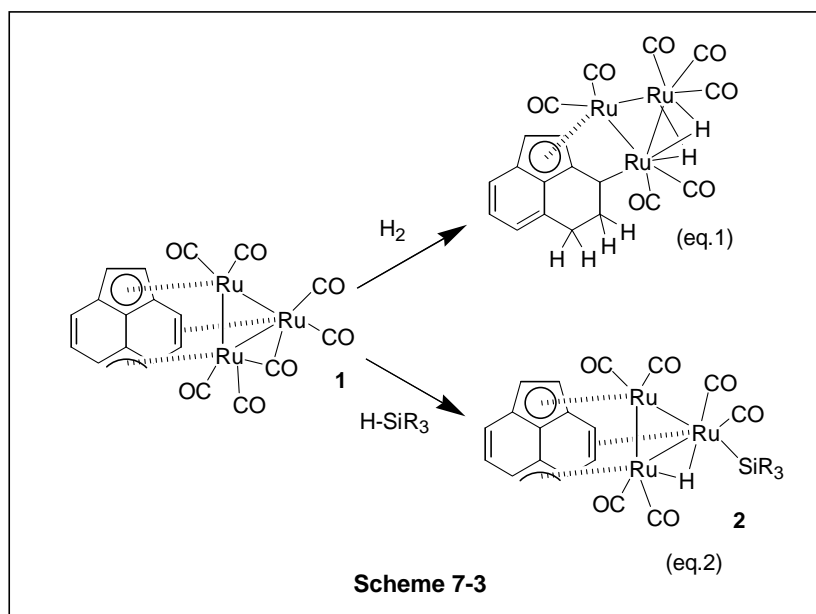
アセナフチレン配位子を有するルテニウム三核クラスター  $[(\mu_3, \eta^2: \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\text{CO})_7]$  (**1**) は、以上述べてきたルテニウムクラスターと同様にヒドロシランに対する反応を示すことが最近永島、鈴木らによって報告された。<sup>11</sup> 得られた生成物は三核構造を保持しており、三核構造が反応の過程において保持されたことを示している。この結果は、共役  $\pi$  配位子がルテニウム間に架橋することで、金属-金属結合の解裂が抑制されたためと考えられる。また、ヒドロシランに対する反応性を示したことから触媒的ヒドロシリル化反応の検討も行っている。<sup>11</sup> 錯体 **1** を用いたヒドロシリル化反応では、これまでのルテニウムクラスターとは全く異なり、室温でも容易にオレフィン、アセチレン、ケトン、アルデヒドなどの不飽和化合物のヒドロシリル化反応が進行する。この理由として考えられるのが、序論で述べた、共役  $\pi$  配位子のハプティシティ変化による配位不飽和座の発生である。なぜなら多環式芳香族化合物などの共役  $\pi$  配位子は5、6章において述べたように、容易に配位部位の移動、あるいは配位数の変化、すなわちハプティシティの変化を起こし、金属上に配位不飽和座を提供することが可能であるためである。このハプティシティの変化は多くの有機金属錯体の反応において重要

な役割を果たしていることが知られており、<sup>12</sup>第6章でも示したように、共役  $\pi$  配位子を有する多核錯体もまた、 $\pi$ 配位子のハプティシティの変化によって反応活性な金属種を発生させる可能性を有していると考えられる。しかしながら、共役 $\pi$ 配位子のハプティシティ変化を利用した多核クラスターの反応にはこれまで目立った報告はなく、共役  $\pi$  配位子を有するクラスター化合物の触媒反応への適用とその触媒反応におけるクラスターの役割を明らかにするための研究は、新規触媒反応の開発の点から重要である。このような発想に基づく触媒反応の実現は多核クラスターの新たな可能性に活路を開くものとする。

本章では、以上の議論を踏まえ、特異な反応性を示すアセナフチレン配位子を有するルテニウム三核カルボニルクラスター **1** の触媒的ヒドロシリル化反応の研究の中から特に THF の開環重合反応について、その反応機構を明らかにすることを目的として研究を行った結果を述べる。

錯体 **1** の詳細な反応性は、特に水素との反応、ヒドロシラン類との反応、触媒的ヒドロシリル化反応において本研究の先駆けとなる研究が行われており、THF の開環重合反応の特徴を議論する際にはこれらの成果を比較検討しながら行う必要がある。本研究の前に行われた関連する成果を (1) に、錯体 **1** とヒドロシランとの量論反応 (2) これまでに行われた触媒的ヒドロシリル化反応の検討結果の順に以下にまとめたのち、(3) に、以上を踏まえた 7-2 以降の本研究における研究方針とその検討結果についてまとめる。

(1) 錯体 **1** によるヒドロシラン類の酸化的付加反応 (量論反応)



緒言において述べたように、錯体 **1** は室温で1気圧の水素と容易に反応し、ヒドリド錯体を与える (Scheme 7-3, Eq 1)。<sup>11a</sup>有機金属錯体上での水素分子の活性化はしばしばヒドロシラン類の H-Si 結合の活性化と類似の反応とみなされることから、錯体 **1** とヒドロシランとの反応が永島、鈴木らによって検討されている。Scheme 7-3, Eq 2 に示すように、錯体 **1** とヒドロシランとの反応では、H-Si 結合の活性化がクラスター骨格の分解を伴わないで進行した結果、三核ヒドリドシリル錯体 **2** を与えることが明らかにされている。

錯体 **1** と水素分子との反応は、 $\mu$ -ジヒドロアセナフチレン錯体  $[(\mu, \eta^1: \eta^5\text{-4,5-dihydroacenaphthylene})\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_7]$  を与える。しかしながら、室温におけるヒドロシランとの反応では、安定な酸化的付加生成物は得られていない。錯体 **1** のベンゼン溶液を3級ヒドロシランの存在下で加熱すると、1分子の一酸化炭素が脱離して H-Si 結合が一つのルテニウムに酸化的付加したヒドリドシリル錯体  $[(\mu_3, \eta^2: \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\text{SiR}_3)]$  (**2**) ( $\text{SiR}_3 = \text{HSiMe}_2\text{Ph}$ : **2a**,  $\text{HSiEt}_3$ : **2b**,  $\text{HSiMe}_2(\text{CH}_2\text{Ph})$ : **2c**) が良い収率で得られている (Scheme 7-3, Eq 2)。Figure 7-1 に示した錯体 **2c** の構造では、ルテニウム-ケイ素結合が存在し、さらに Ru(2) と Ru(3) との間にヒドリド配位



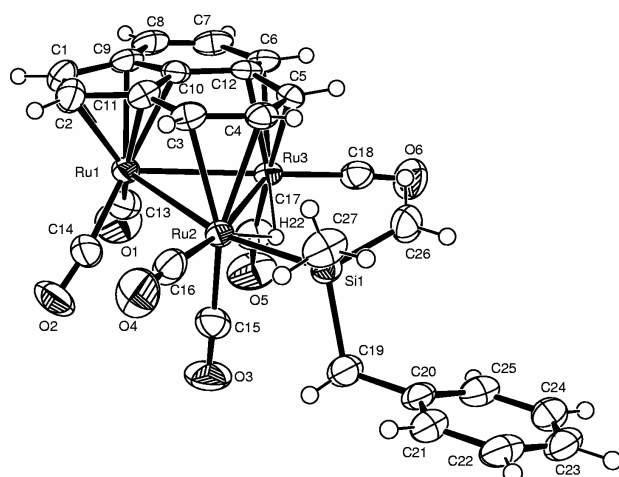


Figure 7-1. 2c の ORTEP 図

子が架橋している。アセナフチレン配位子の3つのルテニウムへの配位様式は $\eta^5$ -シクロペンタジエニル型、 $\eta^3$ - $\pi$ -アリル型、 $\eta^2$ -エン型の3種類であり、Scheme 7-3 に示した錯体 **1** の構造と同様である。先に述べたように、錯体 **1** の水素化反応により  $[(\mu, \eta^1: \eta^5\text{-4,5-dihydroacenaphthylene})\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_7]$  が生成する。一方の錯体 **1** とトリアルキルシランとの反応は、錯体の三核構造が保持されているという点では錯体 **1** の水素化反応と変わらないが、1分子のカルボニル配位子の脱離が必要である点が大きく異なる。また、錯体 **1** の水素化反応ではアセナフチレン配位子の炭素-炭素二重結合の水素化が進行したが、反応の前後でアセナフチレン配位子の配位様式に変化は見られていない。

三核錯体の反応における架橋配位子の役割は非常に重要である。緒言でも述べたが、 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  による Si-H 結合の酸化的付加反応は1970年代の前半に研究が行われている。トリアルキルシランとの反応はルテニウム-ルテニウム結合の分裂と再結合が進行するため、単核、2核のシリル錯体が生成する。<sup>7</sup> 一方、架橋ヒドリド配位子を有するアニオン性錯体  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]^-$ 、<sup>8</sup> 2-アミノ-6-メチルピリジル配位子 (ampy) を有する錯体  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-ampy})(\text{CO})_9]$ <sup>9</sup> についてもトリアルキルシランと反応して Ru-Si 結合を持つ三核クラスターを与える。これらの反応においても架橋配位子がクラスター骨格の分解を防ぐ重要な役割を持つと考えられる。従って錯体 **1** とトリアルキルシランとの反応による酸化的付加生成物 **2a** の生成はアセナフチレン配位子がクラスター骨格の分解を妨げる補強材の役目を果たした結果

得られたと考えられる。一般的にヒドロシランの酸化的付加体は触媒的ヒドロシリル化の初期段階で生成していると考えられているため、ヒドロシリル化反応の検討についても行われている。以下に錯体 **1** を用いた不飽和炭化水素の触媒的ヒドロシリル化反応について、ロジウム錯体の反応性との比較を行いながらまとめた。

## (2) ケトン、及びアルデヒドの触媒的ヒドロシリル化反応

遷移金属種への Si-H 結合の酸化的付加反応は一般にヒドロシリル化触媒反応の初期段階反応と考えられるため、トリアルキルシランの錯体 **1** への酸化的付加反応は錯体 **1** が不飽和分子のヒドロシリル化反応の有効な触媒である可能性を示している。1-ヘキセンの触媒的ヒドロシリル化反応の予備実験では、脱水素的ヒドロシリル化反応が進行し、ビニルシラン、及びアリルシランの混合物が得られていた。この反応は関、村井らにより報告された、 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  による触媒的シリル化反応に似ている。<sup>5a</sup> 錯体 **1** によるフェニルアセチレンのヒドロシリル化反応では、ビニルシランの混合物が得られる。これらの反応において錯体 **1** の触媒活性は  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  に比べていくらか高い。しかしながら得られた生成物の選択性については大きな違いはない。一方で錯体 **1** はケトン類とアルデヒド類のヒドロシリル化において位置選択性、及び立体選択性について興味深い性質を示した。

ケトン、及びアルデヒドのヒドロシリル化についてはロジウム錯体  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  を触媒とする系について詳細な検討が行われている。<sup>13,14</sup> 反応速度はヒドロシランの種類に大きく依存し、ジヒドロシランはトリアルキルモノヒドロシラン類に比べヒドロシリル化の反応性が非常に高い。 $\alpha,\omega$ -ジシラン  $\text{R}_2\text{HSi}(\text{CH}_2)_n\text{SiHR}_2$  ( $n = 2\sim 3$ ) を用いた場合には、片側の Si-H 結合は変化しないが、トリアルキルモノヒドロシラン類に比べ反応速度は向上する。<sup>14</sup> 例えば、 $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CH}_2)_2\text{SiHMe}_2$  を用いたケトンのヒドロシリル化は  $\text{HSiEtMe}_2$  を用いた場合に比べ、約 50 倍のスピードで進行する。従って反応速度は  $\text{H}_2\text{SiR}_2 > \text{R}_2\text{HSi}(\text{CH}_2)_n\text{SiHR}_2$  ( $n = 2\sim 3$ )  $\gg$   $\text{HSiR}_3$  の順である。 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  を触媒とするヒドロシリル化の選択性についても研究が行われている。

①  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  を触媒とする 4-tert-ブチルシクロヘキサノンのトリアルキルシランによるヒドロシリル化は、通常トランス異性体が主に得られ、 $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  によるヒドロシリル化では優先的にシス異性体が得られる。<sup>15</sup> ②  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物のトリアルキルシランによるヒドロシリル化では 1,4-付加体が主に得られるが、 $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  によるヒドロシリル化では優先的に 1,2-付加体が生成する。反応速度と選択性に関するこれらの傾向は、しばしばカルボニル化合物の触媒的ヒドロシリル化反応を評価する際に基準として用いられる。例えば、Cutler らはいくつかのマン

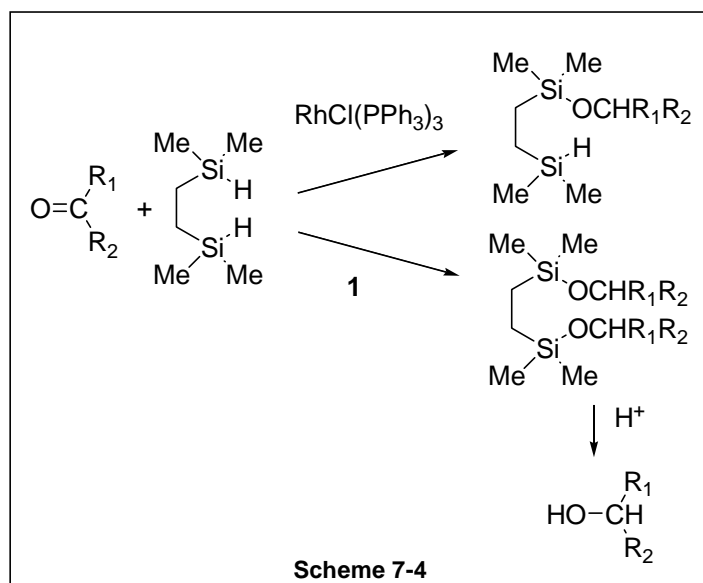
ガン錯体触媒、<sup>14</sup> Ojima らは多核ロジウム錯体触媒  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$  の反応速度と選択性を、<sup>4d</sup>  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  の反応性と比較している。

錯体 **1** (1 mol%) を用いて行った  $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  によるアセトン、アセトフェノンのヒドロシリル化反応の結果を以下にまとめる。① シリルエーテルとして  $\text{PhMe}_2\text{Si-O}^i\text{Pr}$ 、あるいは  $\text{PhMe}_2\text{Si-OCH}(\text{Me})(\text{Ph})$  が単一の生成物として得られる。ケトン類のヒドロシリル化では、副反応としてしばしば脱水素的ヒドロシリル化反応が進行し、シリルエノールエーテルが生成するが、本反応では全く得られない。<sup>4d,4e,14</sup>② ケトン、ヒドロシラン  $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  の比を 1:1 で加え、室温での反応性を同条件における  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  のそれと比較したところ、明らかに  $\mathbf{1} > [\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3] \gg \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  である (Table 7-1)。③  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CH}_2)_2\text{SiHMe}_2$ ,  $\text{HSiEtMe}_2$ ,  $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  によるアセトフェノンのヒドロシリル化反応の反応比較より  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  を触媒とするヒドロシリル化の傾向とは対照的に、錯体 **1** を用いたヒドロシリル化の反応速度は以下の順で減少する： $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CH}_2)_2\text{SiHMe}_2 > \text{HSiR}_3 > \text{H}_2\text{SiPh}_2$ 。④ 錯体 **1** を用いた  $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CH}_2)_2\text{SiHMe}_2$  によるヒドロシリル化はトリアルキルシランの場合よりも反応速度が向上したが、両方の Si-H 結合がアセトフェノンと反応した結果、シリルエーテルとして  $\text{Me}_2[(\text{Ph}(\text{Me})\text{CHO})\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}[(\text{Ph}(\text{Me})\text{CHO})]\text{Me}_2]$  が単一の生成物として得られる点が、従来のロジウム触媒の場合とは異なる (Scheme 7-4)。

**Table 7-1** アセトン、アセトフェノンのヒドロシリル化の触媒活性の比較

Entry	ketone	Catalyst	Time(h)	Yield(%)
1	acetone	<b>1</b>	8	84
2	acetone	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	8	0
3	acetone	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	20	27
4	acetophenone	<b>1</b>	7	100
5	acetophenone	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	7	0

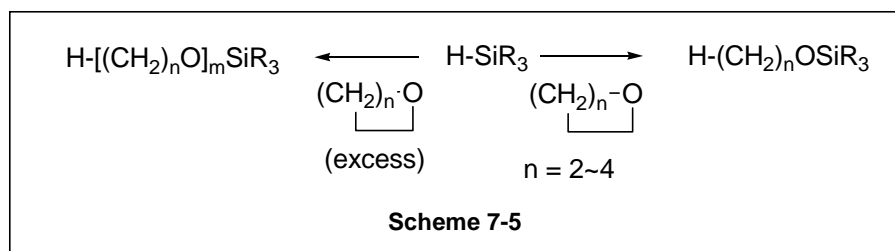
a. All reactions were carried out in  $\text{C}_6\text{D}_6$  at room temperature.  
The yields were determined by  $^1\text{H}$  NMR.



④ 生成物の立体選択性については、4-*tert*-ブチルシクロヘキサノンの反応において、 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  あるいは  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  と異なり錯体 **1** を用いた反応は他の錯体を用いた場合に比べて速く、4-*tert*-ブチルシクロヘキサノールの主異性体はシス体であり、他の錯体を用いた場合（トランス体：主異性体）とは全く異なる。

⑤  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  や  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$  を触媒とする $\alpha,\beta$ -不飽和ケトン、アルデヒドのトリアルキルシランによる反応では 1,4-付加体が生成するが、ジヒドロシランでは 1,2-付加体が生成することが知られている。<sup>13ac</sup> 錯体 **1** を用いた場合、特に、非環状不飽和カルボニル化合物である  $\alpha$ -イオノン、シトラール、メシチルオキシドを反応させた場合にはトリアルキルシラン、ジアルキルシランともに 80%を超える 1,2-付加選択性が見られた。また、反応速度については  $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  の反応の方が  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$  の反応よりも速いことは  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ,<sup>13</sup>  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ ,<sup>4d</sup>  $[\text{Mn}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4(\text{COMe})]$ <sup>14</sup> などの他の触媒とは決定的に異なっている。

(3) 本章の研究目的



このようなケトン、アルデヒドの錯体 **1** を触媒とするヒドロシリル化反応の特徴は速度、選択性の面で他とは異なることが注目されるが本章で述べる内容はさらに注目すべき結果として錯体 **1** がアセタール、THF などの環状エーテルの還元反応の触媒となることを見出したことである (Scheme 7-5)。さらに、この反応を過剰の環状エーテル存在下で行うとこれらの開環重合反応が進行した。このようなアセタール、環状エーテルの反応性はこれまでの単核錯体触媒ではほとんど見られない。従ってこれらの反応について詳細な研究を行い、反応機構の解明を推進することは、新しいクラスター触媒の開発に役立つと考えられる。

THF の開環重合反応は一般的に5員環の環歪みをその駆動力として進行し、特にルイス酸等の酸触媒存在下で容易に進行することが知られ、工業的にはポリウレタン樹脂の原料など多様な用途に用いられている。<sup>16</sup>そのため様々な触媒の検討、素反応、熱力学、速度論などの詳細な研究が行われている。プロトン酸試薬、例えば硫酸、過塩素酸、トリフルオロメタンスルホン酸等によって THF は重合し、環状オリゴマーと直鎖上ポリマーとの混合物を与える。BF<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub>, SbCl<sub>5</sub> 等のルイス酸試薬も重合開始剤として用いることができる。<sup>17</sup>トリアルキルオキソニウム塩 (Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, 等)、カルベニウム塩 (Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, 等)、超強酸エステル及び酸無水物 (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>R, FSO<sub>3</sub>R) を用いた THF の重合では、リビング重合が可能となることが知られている。これらの反応により生成したリビングポリマーは、ブロック共重合、グラフト重合などのマクロモノマーとして用いることができる。<sup>18</sup>有機金属錯体を用いた THF の開環重合反応については、Chalk らによるコバルト2核錯体とヒドロシランを用いた例、Cutler らによるマンガン錯体を用いた例が知られている。<sup>19</sup>いずれも中性条件下で THF の開環重合反応が進行する点で興味深い、反応

機構、分子量制御、ポリマー解析、等の詳細な研究は行われておらず、有機金属錯体、特にクラスター触媒を用いた THF の開環重合反応に関して詳細な研究を行うことは重要であり、意義深いと考えられる。

本章では、共役  $\pi$  配位子を有するクラスターを用いた新規な触媒反応の開発を目的として、以下の研究を進めた。すなわち、これまで明らかにされていなかったアセナフチレン配位子を有する三核カルボニルクラスターによるアセタールの還元、環状エーテルのヒドロシリル化、そして特に THF のシラン誘導型開環重合反応の反応性について検討した結果を示した。THF のシラン誘導型開環重合反応については、その反応性を明らかにすること、分子量、分子量分布の制御を目的として反応条件の検討を行った。また、得られたポリマーを単離し、末端を含めた構造解析を行うことでポリマー生成機構に関する知見を得た。ポリマー1分子中の末端の帰属を行うために、生成したポリブチレンオキシドの末端官能基変換を検討し、2分子を繋げて構造解析を行った。反応機構に関する知見を得る目的でヒドロシランの水素を重水素に置換して行った反応の結果からポリマー末端に重水素が含まれており、錯体によるヒドロシランの酸化的付加過程が示唆される結果を得た。錯体 **1** とヒドロシランとの反応を詳細に検討し、室温でもヒドロシランの Si-H 結合が酸化的付加した三核クラスターの生成を明らかにした。錯体 **1** とヒドロシランとの反応が室温で進行し、三核構造を保持している結果は、THF のシラン誘導型開環重合反応、およびケトン、アルデヒドなどのヒドロシリル化反応において錯体 **1** によるヒドロシランの酸化的付加体が活性種の前駆体となっている可能性が大きいことが考えられ、三核骨格を保ったまま触媒反応が進行することを示唆している。

以上の目的に従った検討内容を以下の順序で述べる。

7-2では、アセタール、環状エーテルの還元、環状エーテルのシラン誘導型開環ヒドロシリル化反応の反応の特徴について述べた。特に THF のシラン誘導型開環ヒドロシリル化反応では、反応温度、加える THF/HSiR<sub>3</sub> 比をコントロールすることにより、単なる開環ヒドロシリル化から、末端にシリルブチル基を持つ分子量数十万までのポリマーが得られた。分子量の制御が可能であることを明らかにした。また、同様の開環重合が進行することが報告されているコバルト2核錯体 [Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> との反応性の比較を行った。その結果、コバルト錯体は錯体自身の安定性に

問題があるため、錯体 **1** の方が活性においてより優れていることを明らかにした。

7-3では、得られたポリブチレンオキシドの構造決定について述べた。ポリマーの解析のため、最沈殿の後、ろ過をする方法で分子量分布のより狭いポリマーを分離した。分子量 2000 程度のポリマーでは、 $^1\text{H NMR}$  による末端基の解析が可能であることから、末端の片側がブチル基、反対側がシロキシ基であることが示唆された。また、同一分子の末端がブチル基、シロキシ基であることを確認するために末端のケイ素官能基の変換反応を行った。

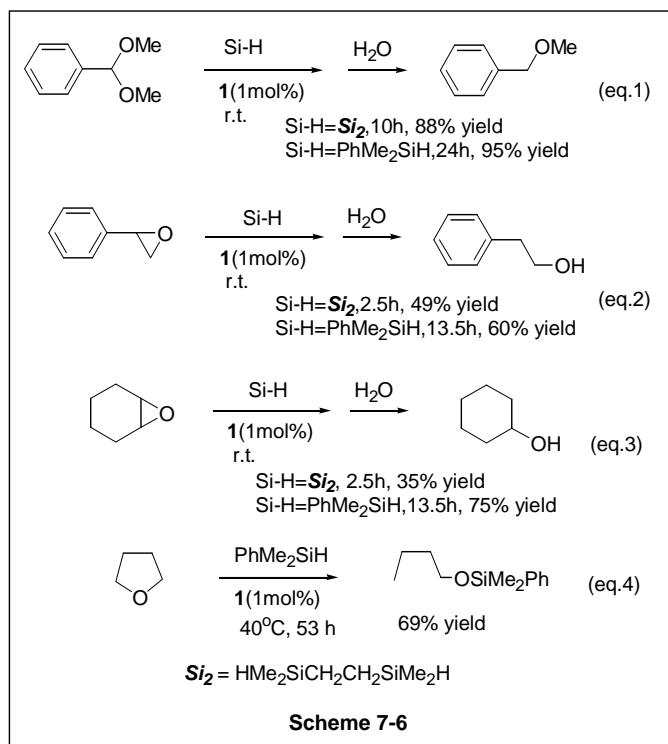
7-4では、反応機構に関する知見を得るための実験を行った結果について述べる。①本反応では、ルテニウム触媒 **1** とヒドロシランの存在が必須であるが、金属上で Si-H 結合の活性化が起こっていることを確認するため、重水素ラベルしたヒドロシランを用いて反応を行い、ブチル末端のメチル基のみに重水素が導入されていることを明らかにした。②錯体 **1** とヒドロシランとの反応の中間体の捕捉を検討した。反応中間体としてヒドロシランが酸化的付加した生成物が発生していると考えられる。そこで室温でのヒドロシリル化反応における錯体 **1** におけるヒドロシランの活性化の経路が存在する可能性を調べたところ、**1** との平衡混合物ではあるが、室温で三核構造を保ったままヒドリドシリル中間錯体が生成していることを  $^1\text{H NMR}$  により確認することができた。この中間錯体は、未だ触媒反応の前駆体ではあるが、触媒反応が3核構造を保ったまま進行していることを示唆する重要な証拠であると考えられる。

7-5では、以上の結果をまとめ、結論を述べた。



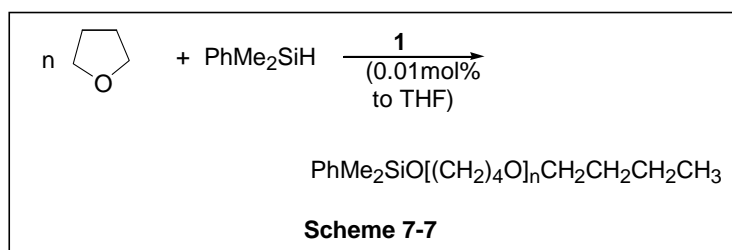
## 7-2 アセタール、環状エーテルの還元と、環状エーテルのシラン誘導型開環重合反応

遷移金属種を触媒とするケトン、アルデヒドのヒドロシリル化では、金属によって活性化された Si-H 結合の炭素-酸素二重結合への付加反応が進行する。一方、アセタールのヒドロシランによる還元は通常ルイス酸によりイオン化機構で進行することから、遷移金属錯体触媒を用いても反応は進行しない。<sup>20</sup>ところが、錯体 **1** は HSiMe<sub>2</sub>Ph, Me<sub>2</sub>HSi(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiHMe<sub>2</sub> によるベンズアルデヒドのジメチルアセタール体の還元反応の触媒となり、メチルベンジルエーテルと対応するメトキシシランを定量的に与える。環状エーテルも同様に反応した。スチレンオキシドとの反応では、錯体 **1** を触媒としてヒドロシランの存在下で開環反応が進行し、加水分解によって、β-フェネチルアルコールが良い収率で得られた (Scheme 7-6, Eq 2)。シクロヘキセンオキシドとの反応では、同様の操作によってシクロヘキサノールが HSiMe<sub>2</sub>Ph の存在下、75%の収率で、Me<sub>2</sub>HSi(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiHMe<sub>2</sub> の存在下、35%の収率で得られた (Scheme 7-6, Eq 3)。THF とも反応が進行し、n-ブチルシリルエーテルが 69%の収率で得られることを明らかにした (Scheme 7-6, Eq 4)。



これらの反応は室温、あるいは 40°C 程度の温度条件で進行した。さらにある程度の量の不純物が生成した。これらの不純物の NMR スペクトル測定により、環状エーテルのオリゴマー混合物が存在していることが明らかにされた。この結果は、ヒドロシリル化反応の条件において環状エーテル類の開環重合反応が進行することを示唆する。そこで、特に THF における重合反応の検討を行った。その結果、添加するヒドロシランの量に対して過剰量の THF を加えることにより重合反応が進行し、ポリブチレンオキシドを与えることを明らかにした。

ヒドロシランとして  $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  を用いた THF の反応について詳細に検討した。Scheme 7-6, Eq 4 に示した反応条件、すなわち、1 mol% の錯体 **1** と、THF と  $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  の 1:1 混合物を加えた NMR スペクトルでは、 $\text{PhMe}_2\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  に由来するシグナルと、THF オリゴマーに由来するシグナルが観察された。混合物の GC-MS 測定によってオリゴマーとして  $\text{PhMe}_2\text{SiO}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  ( $n = 1, 2$ ) の生成が確認された。オリゴマー中のシリルブチルエーテルの比は反応温度を変えることによって変化した。すなわち、高温においてシリルブチルエーテルは高い収率で得られ、シリルブチルエーテル：オリゴマーの比は 40°C で 69 : 31、60°C で 88 : 12、80°C で >90 : 10 であった。これらの結果から、錯体 **1** (0.01 mol% / THF) の存在下、 $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  に対して過剰量の THF (10~100 当量) を加えることによって THF の重合反応が進行することを見出した (Scheme 7-7)。その他の条件においても重合反応は進行し、それぞれ精製を行うことによって分子量の異なるポリブチレンオキシドを得た (Table 7-4)。Table 7-4 に示した結果と同様に、ポリマーの分子量は反応温度と加えた THF/SiH 比に依存することがわかった。また分子量分布は 1.3~1.6 であった。



**Table 7-4** 錯体 **1** を用いた THF の開環重合の NMR 実験

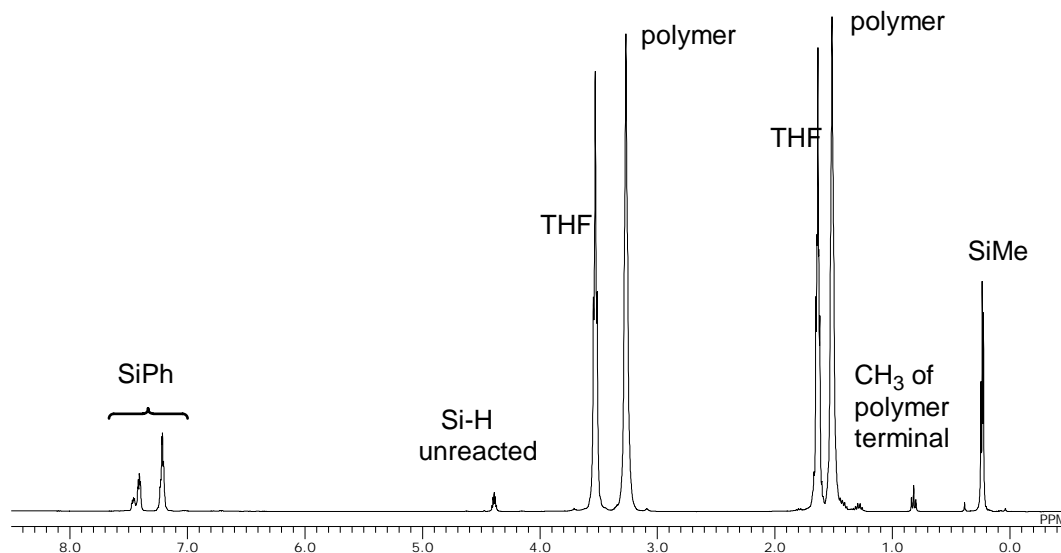
Entry	THF/SiH	Temp (°C)	Time (h)	Conv. of THF (%)	$M_n$ NMR <sup>b)</sup>	$M_n$ SEC <sup>c)</sup>	$M_w/M_n$ SEC <sup>c)</sup>
1	100/1	80	5	8	640	1000 <sup>c)</sup>	2.6 <sup>d)</sup>
2	100/1	60	9	39	3100	11000	1.7
3	100/1	40	20	60	4900	19000	1.6
4	10/1	40	65	58	1900	3700	1.7
5	100/1	5	117	50	47000	97000	1.7

a) All reactions were carried out using 0.01 mol% of **1** as the catalyst based on charged THF in the presence of 10 vol% of C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. b) Determined by the integral ratio (see text). c) Calibration of SEC was carried out by polystyrene standards. d) Not accurate because it was out of range of the SEC column.

**Table 7-5** PhMe<sub>2</sub>SiH による THF のバルク重合

	THF/SiH	Temp(°C)	Time(h)	Crude		After precipitation	
				Yield <sup>c)</sup> (%)	Yield <sup>c)</sup> (%)	$M_n$ <sup>b)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>b)</sup>
1	10	40	20	66	33	3000	1.3
2	20	40	20	65	40	5500	1.4
3	100	40	20	67	44	16000	1.5
4	100	60	10.5	47	31	13000	1.5
5	500	40	48.5	25	24	206000	1.8

a) All reactions were carried out using 0.01 mol% of **1** as the catalyst based on charged THF. b) Determined by SEC calibrated by polystyrene standards. c) The yield was based on the charged THF.



**Figure 7-3** CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>-OSiMe<sub>2</sub>Ph の NMR チャート

反応の様子を調べるため、少量の  $C_6D_6$  を添加することにより NMR による反応の追跡を行った。典型的な反応条件として、THF と  $HSiMe_2Ph$  の 10:1 の混合物に錯体 **1** (0.01 mol% / THF) を加え、少量の  $C_6D_6$  とともに 5mmφ の NMR チューブに充填し、真空脱気封管した後 40°C にて加熱を行った (Table 7-4, entry 4)。短い誘導期 (~1h) の後、ポリ-THF に帰属されるピークが現れた。THF の添加率は 20 時間後、60% であった。Figure 7-3 に示した反応混合物の  $^1H$  NMR より、ポリマーの構造は  $CH_3(CH_2)_3-[O(CH_2)_4]_{n-1}-OSiMe_2Ph$  であったが、この同定については後述する。ポリマー末端のメチル基とポリマー鎖中のメチレン基の積分強度の比から計算された分子量は 1900 であった。この値は THF と  $HSiMe_2Ph$  の転化率より計算された分子量 (2100) とよく一致した。SEC (ポリスチレン基準) による分子量測定の結果は数平均分子量  $M_n = 3700$ 、分子量分布  $M_w/M_n = 1.7$  であった。<sup>21</sup>その他の NMR 実験での THF 重合の結果を Table 7-4 にあわせて示した。これらの実験の結果より、分子量は反応温度 (entry 1-3, 5)、あるいは THF と  $HSiMe_2Ph$  のモル比 (entry 7-5) によってコントロールできることがわかった。同じ THF と  $HSiMe_2Ph$  のモル比 (100/1) での反応では、NMR から計算された分子量が 80°C (Entry 1) では 640、60°C (Entry 2) では 3100、40°C (Entry 3) では 4900、5°C (Entry 5) では 47000 であった。すなわち、反応温度が低いほど分子量が高くなり、温度が高いほど低くなることがわかった。また反応温度を一定 (40°C) にして THF と  $HSiMe_2Ph$  のモル比を変えたところ、100 : 1 (Entry 3) では分子量が 19000、10 : 1 (Entry 4) では、分子量が 1900 であった。従って、THF と  $HSiMe_2Ph$  のモル比が小さくなると分子量が減少し、大きくなると分子量は増加する傾向が見られた。しかしながら分子量分布はそれほど変わらず、1.7 程度であった。また THF の開環重合は THF の環ひずみが機動力となるため、未反応の THF とポリブチレンオキソドはある一定の平衡に達する。実際、時間を追って THF の添加率を測ると、数時間で平衡値まで上昇し、その後変化はない。この添加率は反応温度によって異なり、80°C (Entry 1) ではわずか 8%、60°C (Entry 2) では 39%、40°C (Entry 3) では 60%、5°C (Entry 5) では 50% であった。これらの値は同じ温度の実験では THF と  $HSiMe_2Ph$  のモル比にかかわらずほぼ同じ値を示した。従って以降種々の実験は 40°C で行うこととした。

次に用いるシランの種類を変えて実験を行った。トリアルキルシランとして  $Et_3SiH$ ,  $Ph_3SiH$ ,

$t\text{-BuMe}_2\text{SiH}$  を用いた場合にも対応するポリマーが生成し、収率、平均分子量、分子量分布ともに  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  の場合とよく似た結果を得た。Figure 7-5 に種々のシランを用いた反応におけるポリマーの生成比の時間変化を示した。ケイ素上の置換基にフェニル基が導入されると反応速度が減少した。また *tert*-ブチル基などの嵩高い置換基を持つシランでは、反応の誘導期が存在し、触媒活性種の発生に時間がかかることがわかった。ところがジヒドロシラン、トリヒドロシランとして  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{PhMeSiH}_2$ ,  $\text{PhSiH}_3$  を用いた場合には反応はあまり進行せず。少量のポリマーしか得られなかった。

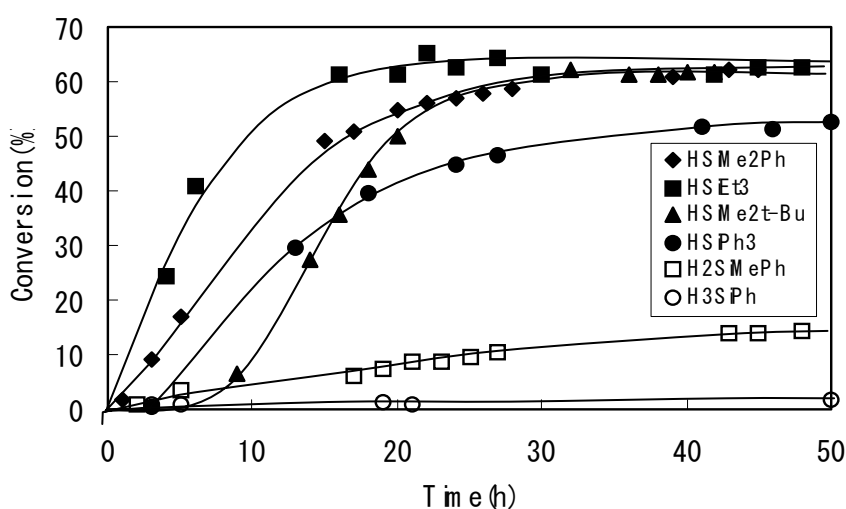
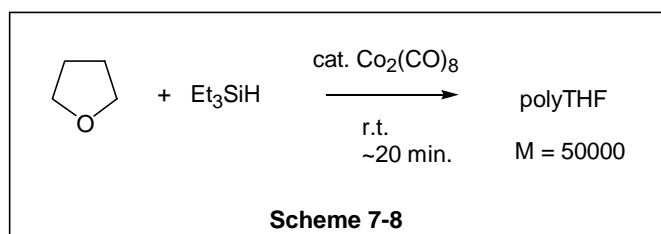


Figure 7-5 ヒドロシランの種類を変えた重合反応のポリマー生成比の時間変化

遷移金属錯体を用いた THF の開環重合反応は Chalk らによって 1970 年に短く報告されている。彼は過剰量の THF 存在下、 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  と  $\text{Et}_3\text{SiH}$  を加えることで  $M_w = 50\,000$  のポリ-THF を得ている (Scheme 7-8)。<sup>19a</sup> 金属カルボニル化合物を触媒とする不飽和化合物のヒドロシリル化、シリルホルミル化反応は有機分子の化学変換法として近年注目され、THF 重合反応は時々副反応として述べられている。<sup>5</sup> しかしながら、生成したポリマーの合成法や分析に関する研究はほとんど例がない。<sup>19a</sup> そこで Chalk による THF 重合の再実験を行った。触媒である  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  を 5 mol% 加えた実験では、錯体 **1** の場合と同様の反応性を示し (Co: 3.5 時間後の THF の転化率 40%、**1**: 同条件にて 48%)、ポリマーを与えた (Co:  $M_n(\text{SEC}) = 82\,000$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ , **1**:  $M_n(\text{SEC}) = 50\,000$ ,  $M_w/M_n = 1.8$ ) (Table 7-6, Entry 2)。しかしながら  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  は THF 中で安定で

はなく、常磁性の金属種の生成と沈殿が反応初期から見られた。より低い触媒濃度 (1 mol%) では、触媒の分解がポリマー生成より先に起こってしまったため、重合は進行しなかった (Table 7-6, Entry 1)。コバルト錯体触媒を用いて得られたポリマーは NMR 解析より、錯体 **1** を用いて得られたポリマーと同様の構造であったことから  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  と **1** のシリル化重合は同様の反応で進行することが示唆されたが、**1** の方が、低触媒濃度でも進行する、より活性の高い触媒であるということが出来る。また、 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  が容易に分解することはポリマーの分子量の制御に際して問題となることが推測される。



**Table 7-6**  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  vs. **1**

entry	catalyst	cat (%)	Time (h)	Yield (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (SEC)	$M_w/M_n$ (SEC)
1	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	1	69	0	--	--
2	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	5	3.5	38	82000	1.4
3	<b>1</b>	1	70	62	17000	1.5
4	<b>1</b>	5	3.5	48	53000	1.8

ルテニウム触媒を用いたシラン誘導型開環重合プロセスは、オキセタンや、シクロヘキセンオキシド等の他の環状エーテルへの適用が可能であると考えられる。Table 7-4, entry 3 に示した実験と同様の実験条件下におけるオキセタンとシクロヘキセンオキシドの重合反応は、対応するポリマー (ポリオキセタン:  $M_n(\text{SEC}) = 22\,000$ ,  $M_w/M_n = 2.4$ , ポリシクロヘキセンオキシド:  $M_n(\text{SEC}) = 14\,000$ ,  $M_w/M_n = 1.9$ ) を与えることがわかった。さらに同条件におけるスチレンオキシドの重合反応では分子量の小さいポリマーが得られた。また、既知の環状エーテル類のカチオン重合と同じく、3-メチルテトラヒドロフラン、4-メチルテトラヒドロフランは錯体 **1** によっても重合反応を起こさなかった。<sup>22</sup>

THF の重合反応は通常強酸によって進行する。<sup>16</sup> その中でも狭い分子量分布のポリマーを得るための試みがなされており、リビング重合において THF の転化率が低い反応初期において重合反応を停止させることによって成功した例はある。<sup>16</sup> しかしながら狭い分子量分布のポリ-THF が高分子量かつ高い転化率で得られた例は2~3例しかない。<sup>23</sup> 本章における結果では、分子量分布はそれほど狭くはないものの、分子量が  $10^3$ ~ $10^5$  の範囲で選択的に制御できることから、特異な重合反応を達成したといえることができる。

### 7-3 ポリブチレンオキシドの同定

以上、NMR 実験による THF 重合反応の結果について示したが、次にポリブチレンオキシドを合成するために大きなスケールでの反応を行い、得られたポリブチレンオキシドの精製、および同定を行った。NMR 実験と同様の条件でバルク重合の検討を行った。典型的な実験条件として、THF と HSiMe<sub>2</sub>Ph、錯体 **1** を 1000 : 10 : 1 の比でガラスサンプルに入れ、真空脱気封管し、40°C で 20 時間加熱した。得られたポリマー ( $M_n = 2000$ ,  $M_w/M_n = 1.6$  by SEC) をジエチルエーテルに溶かし、ヘキサンを加えて -35°C で再沈殿法により精製を行った。沈殿物はろ過され粗生成物より 48wt% の収量で得られた。精製したポリマーの NMR チャートを Figure 7-5 に示した。また <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si NMR スペクトルチャートを Figure 7-6 に、H-H COSY スペクトルチャートを Figure 7-7 に、H-C COSY スペクトルチャートを Figure 7-8 に示した。ポリマー鎖のメチレン基に由来する二つのシグナルが δ 1.60、3.40 ppm (E, F) に観察された。Me<sub>2</sub>PhSi 基は δ 0.35 ppm (A) にメチル基に基づくシングレットピークが観察され、δ 7 ppm (H, I) 付近にフェニル基に基づくシグナルが観察された。さらに B, C, D, G の4つのピークが3重線、多重線、多重線、3重線で観察された。これらのシグナルがポリマー末端の n-ブチル基に帰属されることは、H-H COSY スペクトルの相関ピークにより確認された。A, B, C, D, G, H, I の各ピークの積分強度比は 6 : 3 : 2 : 2 : 2 : 3 : 2 であり、このことから一分子のポリマー中に一つのブチル基とシリル基を有することが明らかである。その他の <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si NMR、DEPT、H-C COSY の測定結果もポリマー構造に一致するデータを得ることができた。B と E (あるいは F) の積分強度比から、平均分子量は 1500 に見積もられた。SEC 測定の結果、精製したポリマーは数平均分子量  $M_n = 3000$ 、分子量分布  $M_w/M_n = 1.3$  であった (Figure 7-9)。



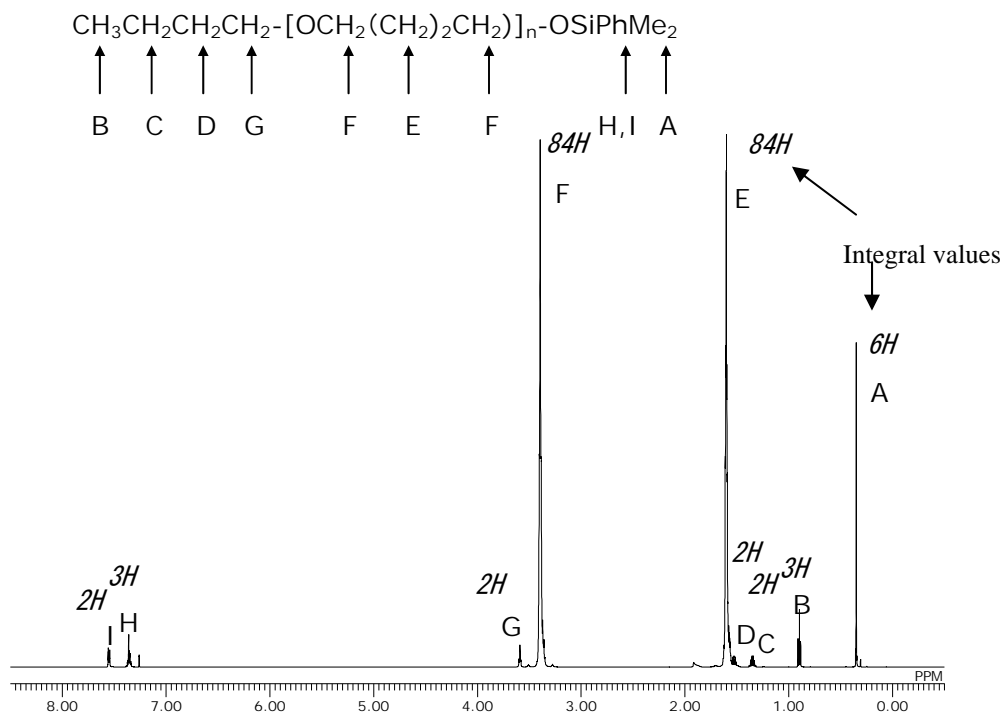


Figure 7-5  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{-OSiPhMe}_2$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

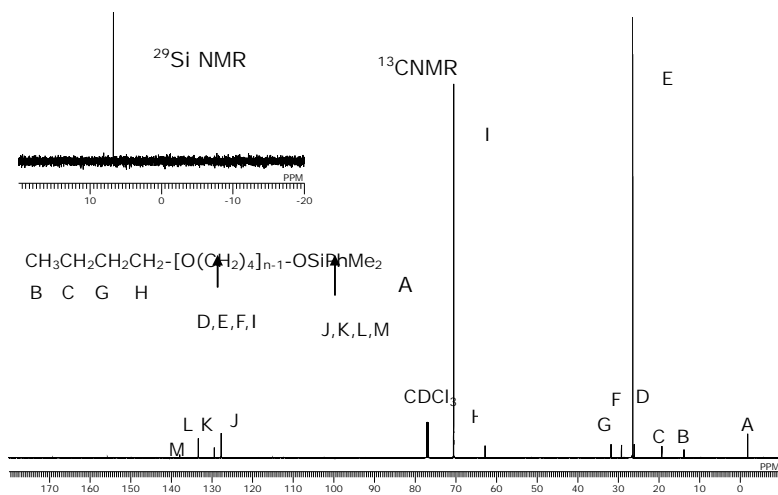


Figure 7-6  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]_n\text{-OSiPhMe}_2$  の  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル

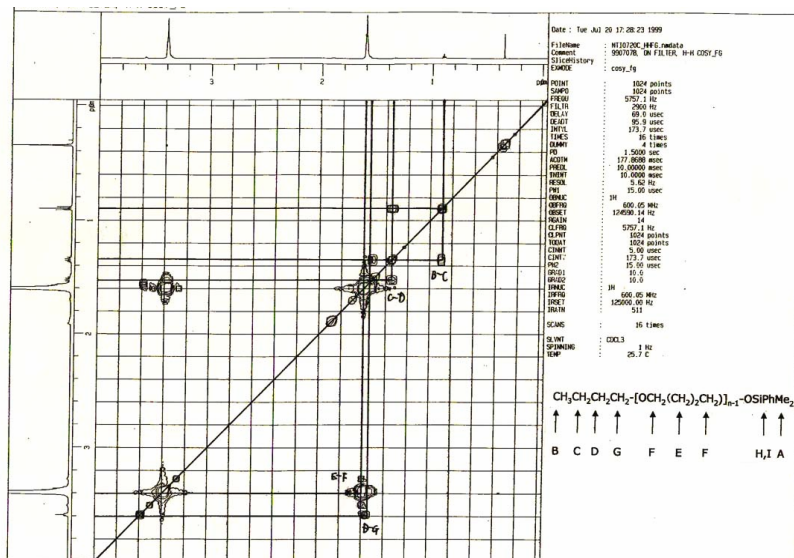


Figure 7-7 H-H COSY of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>-OSiPhMe<sub>2</sub>

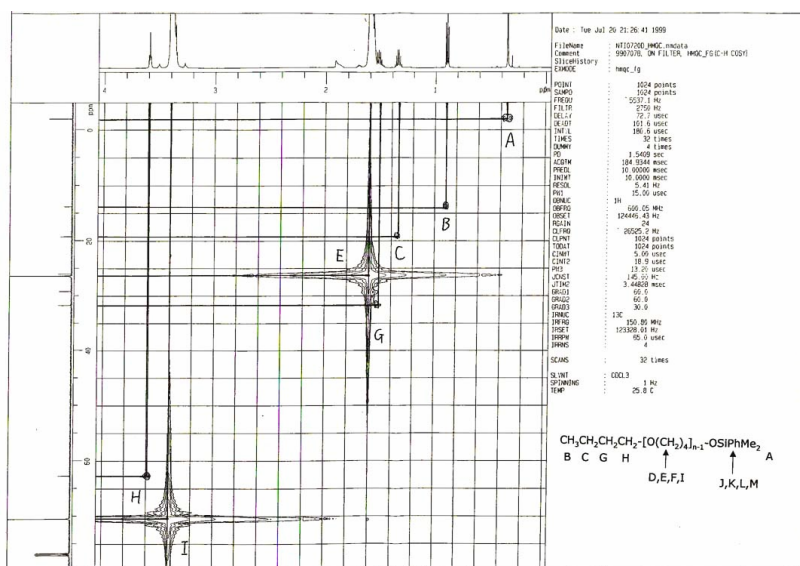
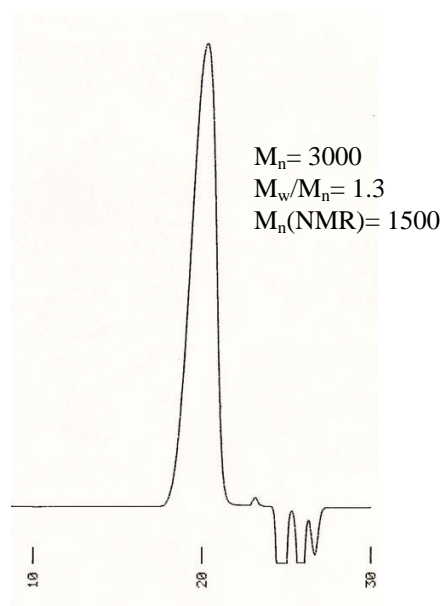


Figure 7-8 H-C COSY of CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>-OSiPhMe<sub>2</sub>

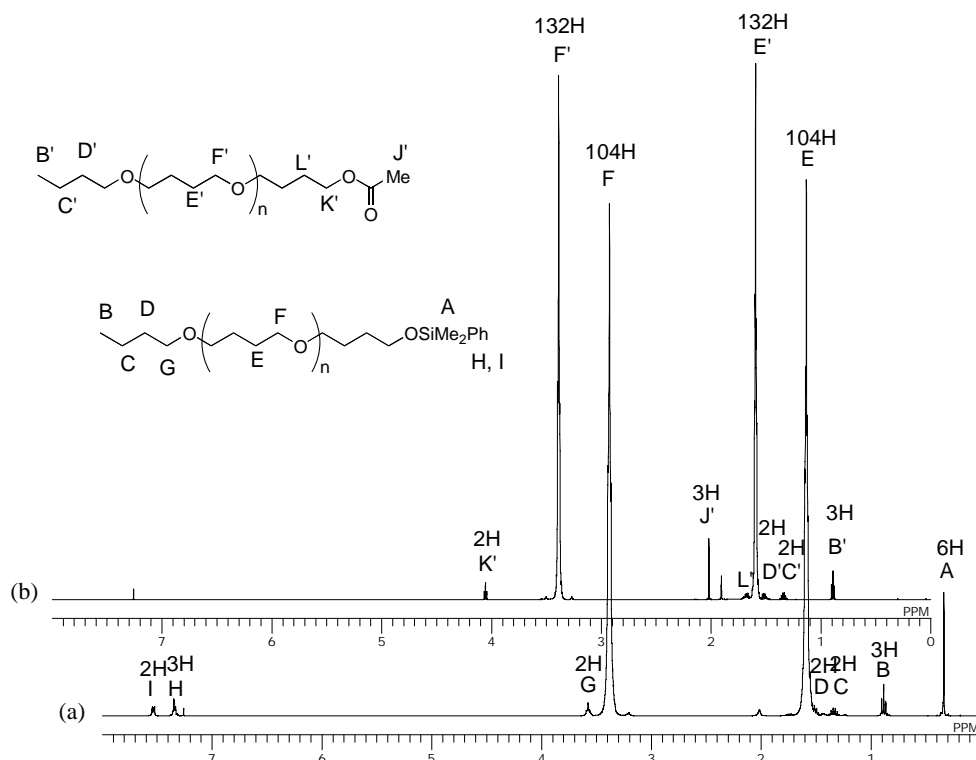
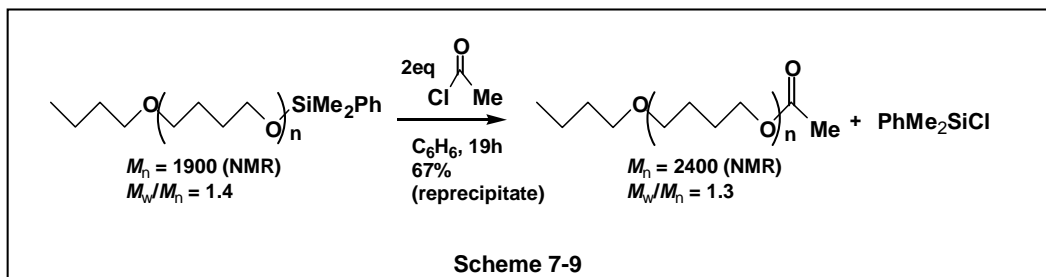
以上、得られたポリマーは、末端にブチル基、シロキシ基を有することを明らかにした。あえて言うところの末端基が同一分子内に存在する確証はなく、両末端にブチル基を持つポリマーと両末端にシロキシ基を持つポリマーの等モルの混合物である可能性が100%否定できない。そこで末端のシロキシ基の化学変換法を用いて構造確認を行った。



**Figure 7-9** ポリ THF の SEC チャート  
(Eluent: THF 1mL/min, Column Temp.:40 °C ,  
Column:Shodex KF804L+KF805L, Calibration: 6  
Polystyrene standards)

#### 7-4 ポリブチレンオキシドの末端官能基変換

前節では、錯体 **1** を触媒とするヒドロシランを用いた THF の開環重合反応で、末端にブトキシ基、シロキシ基を有するポリブチレンオキシドが得られることを明らかにした。しかしながら、同一分子にブトキシ基、シロキシ基の両方が含まれていない可能性も考えられる。この問題は得られたポリブチレンオキシドの末端をジカルボン酸で繋ぐ、一種の2量化を行うことによって明らかにすることが可能であると考えられる。そのために、シロキシ基のエステルへの官能基変換を考えた。シロキシ基のエステル化反応については、有機シリコン化合物の分子変換や、有機合成においていくつかの報告がある。<sup>24,25</sup>例えば、シリルエーテルからアセテートへの反応は、 $\text{SnX}_2$ ,<sup>25a</sup>  $\text{FeCl}_3$ ,<sup>25b</sup>  $\text{ZnCl}_2$ ,<sup>25c</sup>  $\text{TiCl}_4$ <sup>25d</sup> などのルイス酸の存在下でアシルハライドを加えることで進行する。しかしながら、ルイス酸によって促進されるアシル化反応は、ポリブチレンオキシドのポリマー鎖部分とルイス酸との副反応が起こる可能性があるため、ポリブチレンオキシドの末端官能基変換には適切ではないと考えられる。一方、ルイス酸を用いないアシルハライドを用いたアシル化反応については Daudt,<sup>25e</sup> Oriyama,<sup>25a</sup> Pawlowski<sup>25f</sup> による報告がある。従って末端にシロキシ基を有するポリブチレンオキシドとアシルハライドとの反応を検討した。特に、Daudt はいくつかの有機エトキシシランと2~3当量のアセチルクロリドを加え、室温で4日間反応させることにより、クロロシランとエチルアセテートを得ている。<sup>25e</sup> そこでまず末端にシロキシ基を有するポリブチレンオキシドとアセチルクロリドとの反応を行い、ジカルボン酸へ拡張するための予備実験を行った。ポリブチレンオキシド ( $M_n = 1900$  (NMR),  $M_w/M_n = 1.4$ ) に2当量のアセチルクロリドを加え、室温で19時間反応させた (Scheme 7-9)。反応混合物をメタノール中に入れ、得られたポリマーを  $-35^\circ\text{C}$  で再沈殿によって精製した (67%)。反応は同様の条件下で NMR チューブ中でも行った。反応終了後の NMR より、ポリブチレンオキシドの末端のジフェニルメチルシリル基 (Me group:  $\delta$  0.31; Ph group:  $\delta$  7.32-7.37, 7.51-7.57) は完全に消失し、シリルクロリド、シロキサンに相当するシグナルの増加が観察された。また、副生成物は全く生成していなかった。

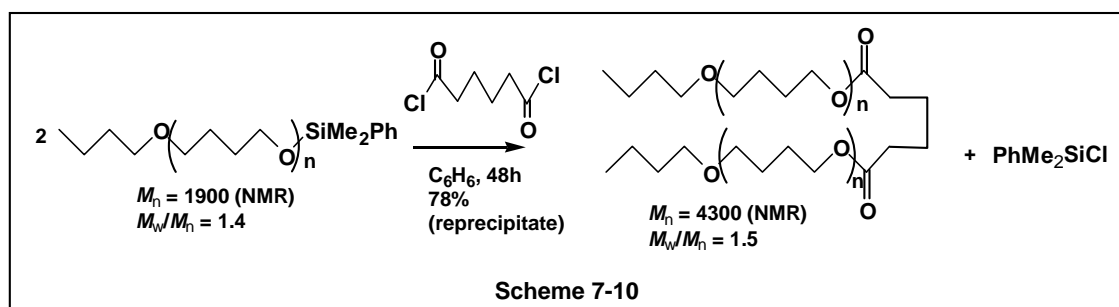


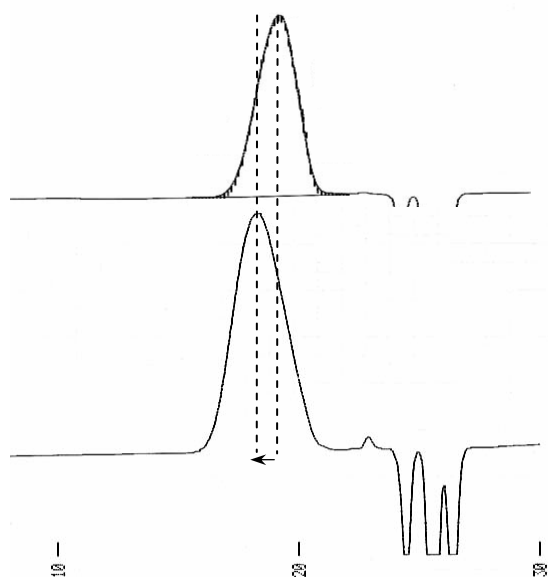
**Figure 7-7** (a)  $\text{CH}_3\text{COO}-[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  と (b)  $\text{PhMe}_2\text{SiO}-[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

得られたポリマーの末端にエステル基が導入されていることは、精製したポリマーの NMR によって明らかにした。Figure 7-7 (b) に示したように、ポリマー鎖の2つのメチレン基 (E', F') に由来する幅広いシグナルが  $\delta$  1.61, 3.41 に観察され、アセチル基 (J') のシグナルは  $\delta$  1.61 に観察された。ブチル基を含む B', C', D', J', K' の積分比は 3 : 2 : 2 : 3 : 2 であり、末端にブチル基とアセチル基が存在していることを示唆している。ブチル基、ブチレン基 B', C', D', K', L' に由来するシグナルは H-C COSY スペクトルによって帰属された。IR スペクトルでは、 $1733\text{ cm}^{-1}$  に CO 伸縮振動に帰属されるシグナルが観察された。

ポリマー末端が完全にアセチル化されたことは、得られたポリマーの平均分子量測定によっても確認することが可能である。すなわち、原料となるポリマー ( $M_n = 5200$  (SEC),  $M_w/M_n = 1.3$ ) に対し、精製したポリマーの分子量、分子量分布 ( $M_n = 4500$  (SEC),  $M_w/M_n = 1.4$ ) に大きな変化はなかった。

以上の予備実験は、ポリマーの2量化反応を起こすと考えられる、ポリブチレンオキシドとアジポイルクロリドとの反応にも適用が可能であると考えられる。しかしながら、目的とする2量化反応を達成するためには、1分子のアジポイルクロリドに対して2分子のポリマー末端が存在していなければならず、過剰量のアジポイルクロリドとの反応の検討は不適切である。また過剰量のポリブチレンオキシド存在下の反応でこれを達成しようとするポリマーの分離が困難である。そこで、2量化反応の進行を観察するために、ポリブチレンオキシド ( $M_n = 1900$  (NMR),  $M_w/M_n = 1.4$ ) と当量をコントロールしたアジポイルクロリドの NMR チューブ中での反応を検討した。Scheme 7-10 に示したように、48時間後、シロキシ末端のメチル基のシグナルが消失し、定量的に  $\text{COOCH}_2$  基に帰属されるシグナルが現れた。粗生成物の分子量、分子量分布 ( $M_n = 3200$  (NMR),  $M_w/M_n = 1.7$ ) からは、分子量が増加していることがわかった。精製したポリマーを用いて IR, NMR による同定を行い、目的とする2量化生成物であることを明らかにした。精製したポリマーの分子量は NMR から 4400 であり、シロキシ末端のポリブチレンオキシドの分子量に比べてほぼ2倍であった (Figure 7-8)。

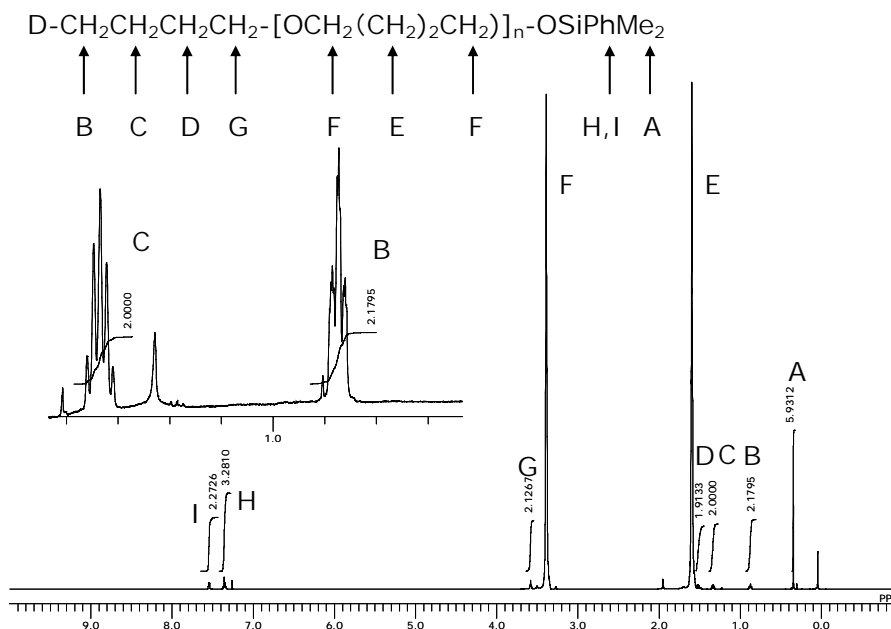
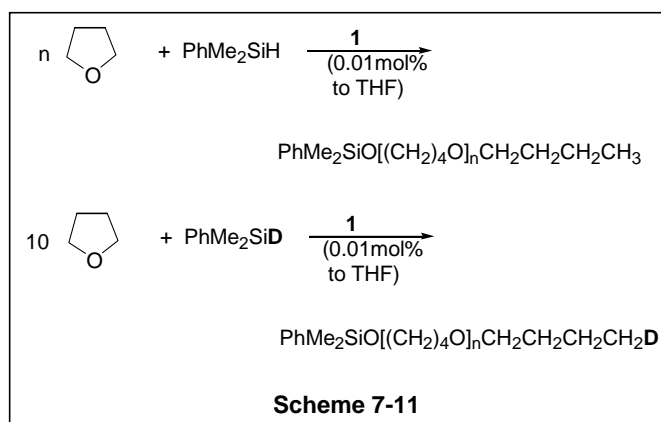




**Figure 7-8** SEC charts of  $\text{PhMe}_2\text{PhSiO}-(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (upper) and  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-[O(CH}_2)_4]_n\text{-OCO(CH}_2)_4\text{CO[(CH}_2)_4\text{O}]_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

以上の結果から、シロキシ末端を有するポリブチレンオキシドと2官能性アシルハライドとの反応では、ポリマーの2量化が進行することを明らかにした。すなわち、本章において合成されたポリブチレンオキシドが同一分子内にブチル基とシロキシ基を有することを明らかにすることに成功した。

7-5 反応機構に関する考察



**Figure 7-9** D-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>-SiPhMe<sub>2</sub> (M<sub>n</sub> = 2900g/mol) の<sup>1</sup>H-NMR スペクトル

7-2、7-3の結果は、錯体 **1** を触媒としてヒドロシラン化反応とほぼ同じ条件で THF のシラン誘導型開環重合反応が進行したことを示している。そこで、重合反応においてヒドロシランの Si-H 結合が活性化されているかどうかを確認するために、重水素ラベルされたシラン DSiMe<sub>2</sub>Ph を用いた重合反応を行った。その結果、Scheme 7-11 に示すように、ポリマーとして選択的に PhMe<sub>2</sub>SiO[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O]<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>D を合成することに成功した。Figure 7-9 に得られたポリマーの精製後の<sup>1</sup>H NMR チャートを示した。<sup>26</sup>ブチル基の末端のメチル基に相当するシグナル (B) の積分値が隣のメチレン基のシグナル (C) に対して2プロトンしかないこと、メチレ



ン基のシグナル (C) のカップリングがトリプルトリプレットであることから、ブチル基の末端に重水素が導入されたことは明らかである。<sup>1</sup>H NMR による結果は、<sup>13</sup>C NMR における末端のメチル基に相当するシグナルが重水素とのカップリングによって3重線に観察されたことから確認された。この結果は、Si-H 結合の活性化が遷移金属錯体上で起こっていることを示唆する重要な結果であると考えられる。

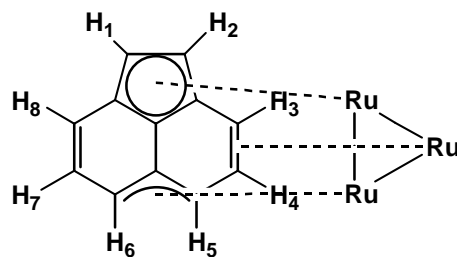
以上の結果から、反応の過程で Si-H 結合の活性化が進行したことを明らかにしたが、触媒であるルテニウム錯体 **1** の酸化的付加反応によって進行していることを明らかにする必要がある。ところで、コバルト錯体[Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] による触媒反応は、錯体 **1** の触媒反応と同様にオレフィン類、ケトン、環状エーテルの重合反応が進行するが、中間体として R<sub>3</sub>Si-Co 結合を持つ錯体が生成していると考えられている。<sup>4</sup> このことからルテニウム錯体 **1** の触媒反応においても R<sub>3</sub>Si-Ru 結合を持つ錯体が反応中間種として存在している可能性がある。前述のように、トリアルキルシランと錯体 **1** との反応では酸化的付加生成物 **2** が得られている。一般的にヒドロシランの酸化的付加が触媒反応の初期段階であると考えられているため、錯体 **2**、あるいは類似の化合物が触媒サイクルに入っているものと考えられる。**1** から **2** への反応はカルボニル配位子の脱離を起こすため、60~80°C 以上の温度が必要であるが、錯体 **1** を触媒とする反応は室温で進行する。従って **2** それ自身は触媒サイクルに含まれるとは考えにくい。実際、永島、鈴木らの報告によれば、錯体 **2a** を触媒とするアセトン、あるいはアセトフェノンのヒドロシリル化反応は非常に遅く、7~8 時間で転化率は 10% 以下である。また **2c** を触媒とする THF 重合についても活性が非常に低い。また触媒量の **2a** の存在下 1-ヘキセンの HSiMe<sub>2</sub>Ph によるヒドロシリル化の検討も行われているが、2-ヘキセンへの異性化反応のみが進行する結果が得られている。

従って錯体 **2** は触媒的ヒドロシリル化反応の中間体ではないが、触媒反応の初期段階に **2** と類似の酸化的付加生成物が生成していることを NMR により明らかにした。錯体 **1** と過剰量加えた HSiMe<sub>2</sub>Ph を触媒的ヒドロシリル化と同じ条件 (室温、脱気条件) で C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 中で観察したところ、錯体 **2** に由来するピークとは異なる架橋ヒドリド配位子に基づくシグナルが 1 種類観察された (δ -18 ppm, cf. **2a**: -15.2 ppm)。錯体 **1** とこのヒドリド錯体の比は加えるヒドロシランの当量、温度によって変化するため、このヒドリド錯体は錯体 **1** との間の平衡混合物であること

が示唆された。Table 7-8 にこのヒドリド錯体と **1**, **2** の  $^1\text{H}$  NMR のシグナルの帰属を示した。アセナフチレン配位子に基づくシグナルは、非配位分子で観察される  $\delta$  7~8 ppm から  $\delta$  3.19~6.05 ppm への高磁場シフトが観察されたことから、アセナフチレン分子が3核錯体に配位していることが示唆された。ケイ素上のメチル基のプロトンは  $\delta$  0.315, 0.375 ppm にシングレットピークとして観察された。このヒドリド錯体の生成において重要な点は、この生成物が室温で容易に発生する点である。すなわちこの結果は、ルテニウムクラスターによる H-Si 結合の活性化プロセスが触媒反応の初期に含まれ、続いて不飽和分子の Ru-Si 結合、あるいは Ru-H 結合への挿入反応が起こることを示唆するものである。<sup>27</sup> あいにくこのルテニウムヒドリド種は溶液中で熱的に不安定であり、ケトンとの反応などによりトラップする検討は今後の課題として残されている。

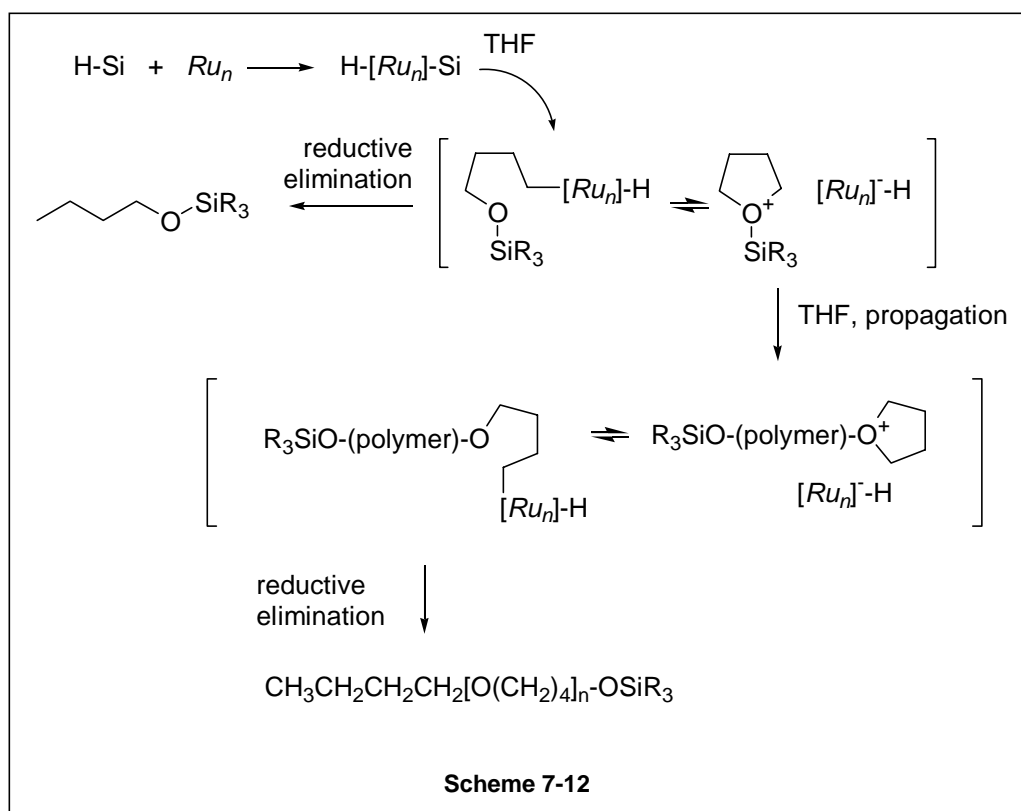
Table 7-8  $^1\text{H}$  NMR data for the intermediate, **1**, and **2b**

	<b>1</b>	ACE-Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> +HSiMe <sub>2</sub> Ph	<b>2b</b>
H1	4.86	5.46	4.94
H2	3.56	3.19	3.78
H3	5.37	4.18	4.81
H4	4.52	5.10	4.89
H5	1.53	3.24	2.28
H6	4.59	5.10	4.43
H7	5.46	6.02	5.18
H8	4.99	6.05	4.94



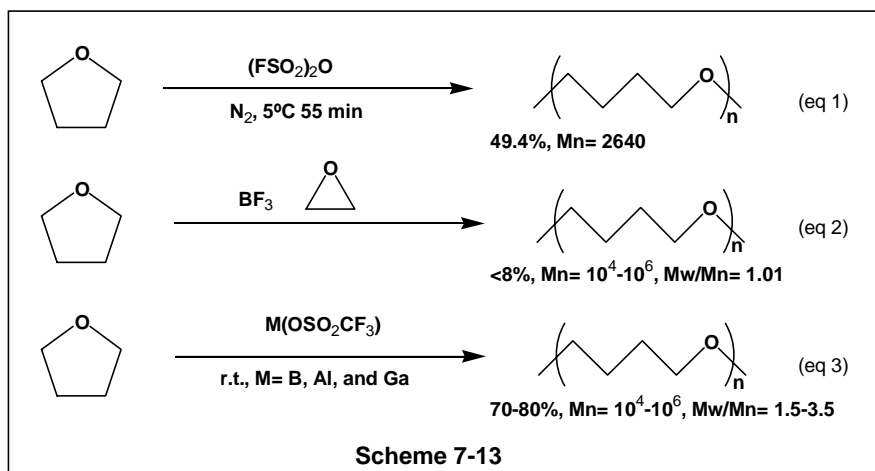
錯体 **1** と  $\text{R}_3\text{SiH}$  による環状エーテルのヒドロシリル化において、極性中間体として  $\text{R}_3\text{Si}^{\delta+}-\text{M}^{\delta-} \rightleftharpoons \text{R}_3\text{Si}^+ \cdots \text{M}^-$  のような構造がおそらく存在すると考えられる。Murai らは  $\text{R}_3\text{Si}^{\delta+}-\text{Co}^{\delta-}$  を含む化合物が THF の開環重合反応を推進した結果、 $\text{R}_3\text{SiO}-(\text{CH}_2)_4-\text{Co}$  がシリルカルボニル化反応の副生成物として得られることを明らかにしている。<sup>28</sup> 一方 Chalk は  $\text{R}_3\text{Si}^+$  が  $\text{R}_3\text{SiCo}(\text{L})_4$  ( $\text{L} = \text{THF}, \text{CO}$ ) から発生してカチオン性開環重合反応を開始させ、THF からオキソニウム中間体がアニオン性コバルト錯体を対アニオンとして重合末端に存在する機構を提案している。<sup>19</sup> ルテニウムを触媒とする環状エーテルの反応は単純な開環還元反応あるいは重合反応が反応温度、あるいは THF/シラン比を変えることで進行する。Scheme 7-12 に示すように、中世ルテニウム錯体 **A** あるいは **C** とイオン性錯体 **B** あるいは **D** のどちらも存在し、相互変換し

ている可能性があると考えられる。すなわち前者はブチルシリルエーテルを与え、後者は重合反応を開始させる。<sup>28</sup>



一方、THF の開環重合反応は古くから知られ、通常は酸触媒の存在下で進行する。代表的な例として、プロトン酸、 $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{M}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  等のルイス酸を用いる反応が良く知られている (Scheme 7-13)。<sup>16</sup> $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$  を用いた反応では、分子量 2600 のポリマーが得られているが、分子量のそろったポリマーではないことが知られている (Scheme 7-13, eq 1)。<sup>16</sup> しかしながら Olah らは触媒に  $\text{BF}_3$  を用いてオキシランを添加し、反応時間を短くすることで分子量分布の狭いポリマーを得ることに成功している (Scheme 7-13, eq 2)。<sup>29</sup> 一方、ルイス酸としてアルミ、ガリウムなどを用いた系も知られている (Scheme 7-13, eq 3)。<sup>16</sup> また、得られるポリマーの末端は多くが水酸基である。このように、THF の開環重合反応はプロトン酸、ルイス酸を用いて行われる。本反応は、従来の酸触媒を用いる反応とは大きく異なる。すなわち、中性条件下で進行する点、分子量分布が一定で比較的狭いポリマーが得られる点、末端は水酸基ではなく、ブトキ

シ基、シロキシ基である点であり、詳細な反応の検討が必要であると考えられる。



## 7-6 結論

これまで述べてきたように、錯体 **1** は不飽和分子の触媒的ヒドロシリル化の良い触媒となるが、アセタール、環状エーテルの還元、環状エーテルのシラン誘導型開環重合反応を行う。従来の単核錯体を触媒とするヒドロシリル化反応では進行しないため、その反応性、反応機構に関する検討が必要であるが、これまで明らかにされていなかった。そこで錯体 **1** によるアセタール、環状エーテルの還元、環状エーテルのシラン誘導型開環重合反応の詳細な検討を行った。THF の開環重合反応について検討を行った結果、末端にブトキシ基、シロキシ基を有するポリマーが精製することを明らかにした。ポリマーの分子量は、反応条件を変えることにより制御が可能であることを明らかにした。すなわち、反応温度、THF/HSiR<sub>3</sub> 比が本反応においては重要であり、THF/HSiR<sub>3</sub> 比を大きくすることで高分子量のポリマーが得られることを明らかにした。得られたポリマーはアシルハライドによって効率的に種々のエステル基に変換することが可能であり、マクロモノマーの新規合成法を示すことができた。

本反応は Chalk によって報告された [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] を触媒とする反応と類似していたが、触媒濃度、触媒の安定性の点で [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] よりも優れた触媒であることが分かった。<sup>19a</sup> Si-H 結合の活性化が進行していることを明らかにするため重水素ラベルしたシランを用いた反応を行った。その結果、末端のブチル基に重水素が導入されたことから本反応では Si-H 結合の活性化は確かに進行しており、触媒である錯体の Si-H 結合の酸化的付加反応の進行が示唆された。トリアルキルシランの **1** への酸化的付加反応は CO の脱離を伴って Si-H 結合が酸化的付加したシリルヒドリド錯体 **2** を与える。錯体 **2** を用いたヒドロシリル化の検討により **2** は触媒活性種ではないが、**1** とヒドロシランの混合物の NMR 測定によって室温で Si-H 結合の酸化的付加が進行したと考えられる中間生成物がクラスター骨格の分解を伴わずに生成していることを見出した。酸化的付加過程の発見は触媒反応の機構解明の鍵となると考えられるが、更なる研究が必要である。

## 実験

**General.** All manipulations were carried out using standard Schlenk techniques under an argon atmosphere. NMR spectra (270, 400, 600 MHz) were measured in CDCl<sub>3</sub> unless otherwise noted, and recorded by  $\delta$ -value (ppm) and coupling constants (J; Hz). Assignments of the NMR signals were made with the aid of DEPT, INEPT and 2D techniques. THF, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, and Et<sub>2</sub>O were distilled from sodium benzophenone ketyl just before use. Size exclusion chromatography (SEC) analysis of the polymer was carried out using a Jasco HPLC system in THF using a standard sample of polystyrene.

### General Procedures for the Catalytic Silane-Induced Ring-Opening Polymerization of THF. A.

**NMR Experiment.** In a typical example, a mixture of THF (7.6 mmol, 551 mg, 0.62 mL), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.05 mL), PhMe<sub>2</sub>SiH (0.78 mmol, 107 mg, 0.12 mL), and **1** ( $7.7 \times 10^{-4}$  mmol, 0.5 mg,  $10^{-2}$  mol% to THF) was sealed in a 5mm $\Phi$  NMR tube, and the mixture was heated at 40°C (Table 7, entry 4). After a short induction period (~1h), peaks due to poly-THF emerged in the <sup>1</sup>H NMR spectrum. The conversion of THF reached 65-70% after 20 h. The <sup>1</sup>H NMR spectrum of this mixture suggested that the structure of polymer was CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n-1</sub>-OSiMe<sub>2</sub>Ph as described later in this paper. Calculated molecular weight based on the integrated intensities of the terminal CH<sub>3</sub> signal vs that due to CH<sub>2</sub> of the polymer chain was 1900, which was consistent with that based on the conversions of THF and PhMe<sub>2</sub>SiH (2100). The molecular weight determined by SEC (calibration: polystyrene standard) was  $M_n = 3700$ , and  $M_w/M_n = 1.7$ .

**B. Bulk polymerization.** In a typical example, a solution of THF (39 mmol, 2.67 g, 3.0 mL), PhMe<sub>2</sub>SiH (3.8 mmol, 516 mg, 0.58 mL), and **1** (0.004 mmol, 2.4 mg) was sealed in a glass ampule, and the mixture was heated at 40°C for 20 h. The crude polymer ( $M_n = 2000$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ ; determined by SEC) was dissolved in diethyl ether and was purified by precipitation by adding hexane at -35°C. The precipitate (48 wt% of the crude polymer) was separated by filtration from the liquid phase and subjected to NMR and SEC analysis. The integral ratio described in the text gave an average molecular weight of 1500. The SEC analysis showed  $M_n = 3000$ ,  $M_w/M_n = 1.3$ . <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  -1.8, 13.9, 19.3, 26.1, 26.5, 29.2, 31.8, 62.8, 70.5, 127.7, 129.5, 133.4, 137.9. <sup>29</sup>Si NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6.7. H-H and H-C COSY spectra are shown in the supporting information.

**Polymerization of THF in the Presence of PhMe<sub>2</sub>SiD:** PhMe<sub>2</sub>SiD (99%-d) was prepared by reduction of PhMe<sub>2</sub>SiCl by LiAlD<sub>4</sub>. Polymerization was carried out using THF (551 mg, 7.6 mmol), PhMe<sub>2</sub>SiD (104 mg, 0.76 mmol), and **1** (0.48 mg, 0.7  $\mu$ mol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> at 40°C for 20 h in a similar fashion to the procedure described above (conversion of THF = 57%). The crude silylated polyTHF (306 mg) available

by removal of the volatiles was subjected to purification by precipitation (hexane / ether at  $-35^{\circ}\text{C}$ ), giving polymer with  $M_n$  (SEC) = 6400,  $M_w/M_n = 1.4$  (60 wt% of the crude product). The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the product showed the presence of a  $\text{CH}_2\text{D}$  group at the polymer terminus (the data are shown in the supporting information).

**NMR Observation of a Species Showing a Ru-H Signal in the Bridging Hydride Region:** A mixture of  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  (1.8 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) and **1** (0.9 mg, 1.3  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) in a 5mm $\Phi$  NMR tube, and the sample was sealed *in vacuo*. The reaction was monitored by  $^1\text{H}$  NMR at room temperature. After 30 min, new peaks assignable to a species different from **2** were observed, which gradually diminished and disappeared after a few hours.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -18.25 (s, 1H, Ru-H), 0.315 and 0.375 (s, 3H each, SiMe), 3.19 (d,  $J = 2.7$ , 1H, H2), 3.24 (d,  $J = 6.4$ , 1H, H5), 4.18 (d,  $J = 6.4$ , 1H, H3), 5.10 (t,  $J = 6.4$ , 1H, H4), 5.10 (dd,  $J = 5.9, 9.3$ , 1H, H6), 5.46 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H, H1), 6.02 (dd,  $J = 5.9, 9.3$ , 1H, H7), 6.05 (d,  $J = 9.3$ , 1H, H8), 7.3-7.8 (m, overlapping with other phenyl signals, SiPh). [cf. **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta$  1.53 (d,  $J = 6.4$ , 1H, H5), 3.56 (d,  $J = 2.4$ , 1H, H2), 4.52 (t,  $J = 6.4$ , 1H, H4), 4.59 (dd,  $J = 5.9, 9.3$ , 1H, H6), 4.86 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H, H1), 4.99 (d,  $J = 9.3$ , 1H, H8), 5.37 (d,  $J = 6.4$ , 1H, H3), 5.46 (dd,  $J = 5.9, 9.3$ , 1H, H7).] Assignment was unequivocally carried out based on the results of HH cosy experiments. Attempted measurement of  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra failed even below  $-40^{\circ}\text{C}$ , because of low solubility and thermal instability of this species.

**Reaction of  $\text{PhMe}_2\text{SiO}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  with acetyl chloride.** To a solution of  $\text{PhMe}_2\text{SiO}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  [ $M_n$ (NMR)= 1900,  $M_n$ (SEC)= 4500,  $M_w/M_n = 1.4$ ] (0.244g, 0.13 mmol) dissolved in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (1.6 mL) was added acetyl chloride (20  $\mu\text{L}$ , 0.28 mmol), and the mixture was stirred at room temperature for 17 hours. The reaction mixture was poured into methanol (100 mL) and was purified by precipitation at  $-35^{\circ}\text{C}$ . The precipitate (0.166g that 67% yield of the crude polymer) was separated by filtration from the liquid phase and subjected to NMR and SEC analysis. The integral ratio (*Me* of the butyl terminal vs.  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ) gave an average molecular weight of 2400. The SEC analysis showed  $M_n = 5200$ ,  $M_w/M_n = 1.3$ .  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  0.89 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (bs,  $\text{CH}_2$  in polymer chain), 1.67 (m, 2H,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.02 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.41 (bs,  $\text{OCH}_2$  in polymer chain), 4.05 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{COOCH}_2$ ),  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.3 ( $\text{CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{COCH}_3$ ), 25.4, 26.5 ( $\text{CH}_2$  in polymer chain), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 64.3 ( $\text{COOCH}_2$ ), 70.5 ( $\text{OCH}_2$  in polymer chain), 171.1 (CO). IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $1733\text{cm}^{-1}$ .

**Reaction of  $\text{PhMe}_2\text{SiO}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  with adipoyl chloride.** In a 5 mm  $\phi$  NMR

tube, a mixture of  $\text{PhMe}_2\text{SiO}-(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  [ $M_n(\text{NMR})= 1900$ ,  $M_n(\text{SEC})= 4500$ ,  $M_w/M_n= 1.4$ ] (0.127g, 0.07mmol), adipoyl chloride (5 $\mu\text{L}$ , 0.034 mmol) was dissolved in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.7 mL). The NMR sample was carefully degassed several times and sealed in vacuo. Reaction profiles were monitored by  $^1\text{H}$  NMR. After 48 hours at room temperature, the reaction mixture was poured into methanol (30 mL). The crude polymer precipitate was dissolved in diethyl ether (0.4 mL) and was purified by precipitation by adding hexane (100mL) at  $-35^\circ\text{C}$ . The precipitate (0.049g, *i.e.* 78% yield of the crude polymer) was separated by filtration from the liquid phase and subjected to NMR and SEC analysis. The integral ratio (*Me* of the butyl terminal vs.  $\text{CH}_2\text{OAdipoyl}$ ) gave an average molecular weight of 4400. The SEC analysis showed  $M_n= 7100$ ,  $M_w/M_n= 1.5$ .  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  0.89 (t,  $J= 7.4$  Hz, 6H), 1.34 (m, 4H), 1.51 (m, 4H), 1.61 (bs, adipoyl $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  in polymer chain), 2.31 (bt,  $J= 6.5$  Hz, 4H, adipoyl $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.41 (bs,  $\text{OCH}_2$  in polymer chain), 4.09 (t,  $J= 6.5$  Hz, 4H),  $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  13.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.3 ( $\text{CH}_2$ ), 24.3, 25.4 (adipoyl $\text{CH}_2$ ), 26.2, 26.3, 26.5 ( $\text{CH}_2$  in polymer chain), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 33.8 (adipoyl $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 64.1 ( $\text{COOCH}_2$ ), 70.1, 70.6 ( $\text{OCH}_2$  in polymer chain), 173.3 (CO). IR( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 1729 $\text{cm}^{-1}$ .



## References

- 1 Recent reviews for transition metal-catalyzed hydrosilylation; (a) *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Marciniak, B. Ed.; Pergamon Press: Oxford, 1992. (b) Ojima, I. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; p.1479.
- 2 Recent reviews for transition metal complexes bearing metal-silicon bonds; Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, D.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175. (b) Tilley, D. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; p.1479.
- 3 Recent general reviews on organometallic clusters; (a) *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Adams, R. D.; Cotton, F. A.; Eds.; Wiley-VCH; Canada, 1998. (b) González-Moraga, G.; *Cluster Chemistry*; Springer-Verlag, Berlin, 1993. (c) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D.; Eds.; VCH Publishers: New York, 1990. (d) Süß-Fink, G.; Meister, G. *Adv. Organometal. Chem.* **1993**, *35*, 41.
- 4 (a) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1640. (b) Bayy, Y. L.; MacDermid, A. G. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 987. (c) Seitz, F.; Wrighton, M. S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 289. (d) Ojima, I.; Donovan, R. J.; Clos, N. *Organometallics*, **1991**, *10*, 2606. (e) Sakurai, H.; Miyoshi, K.; Nakadaira, Y. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2671. (f) Chatani, N.; Kodama, T.; Kajikawa, Y.; Murakami, H.; Kakiuchi, F.; Ikeda, S.; Murai, S. *Chem. Lett.* **2000**, 14.
- 5 (a) Murai, S.; Sonoda, N.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 837. (b) Chatani, N.; Murai, S. *Synlett.* **1996**, 414. (c) Matsuda, I.; Ogiso, A.; Sato, S.; Izumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2332. (d) Matsuda, I.; Fukuta, Y.; Tsuchihashi, T.; Nagashima, H.; Itoh, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 4327. (e) Ojima, I.; Ingallina, P.; Donovan, R. J.; Clos, N. *Organometallics* **1991**, *10*, 38. (f) Ojima, I.; Donovan, R. J.; Ingallina, P.; Clos, N.; Shay, W. R.; Eguchi, M.; Zeng, Q.; Korda, A. *J. Cluster Sci.* **1992**, *3*, 423. (g) Ojima, I.; Li, Z.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 279.
- 6 Other polynuclear clusters for the hydrosilylation; Adams, R. D.; Barnard, T. S. *Organometallics* **1998**, *17*, 2567.
- 7 (a) Buuren, G. N.; Willis, A. C.; Einstein, W. B.; Peterson, R. K.; Pomeroy, R. K.; Sutton, D. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4361. (b) Brookes, A.; Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 3469. (c) Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 2559. (d) Vancea, L.; Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 511. (e) Kotani, S.; Tanizawa, T.; Adachi, T.; Yoshida, T.; Sonogashira, K. *Chem. Lett.* **1994**, 1665.

- 8 (a) Süss-Fink, G.; Ott, J.; Schmidkonz, B.; Guldner, K. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2487. (b) Süss-Fink, G.; Reiner, J. *J. Mol. Catal.* **1982**, *16*, 231. (c) Süss-Fink, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 73. (d) Süss-Fink, G.; Reiner, J. *J. Organometal. Chem.* **1981**, *221*, C36.
- 9 (a) Cabeza, J. A.; Fernandez-Colinas, J. M.; Garcia-Granda, S.; Llamazares, A.; Lopez-Ortiz, F.; Riera, V.; Van der Maelen, J. F. *Organometallics* **1994**, *13*, 426. (b) Cabeza, J. A.; García-Granda, S.; Llamazares, A.; Riera, V.; F. Van der Maelen, J. *Organometallics* **1993**, *12*, 2973. (c) Cabeza, J. A.; Llamazares, A.; Riera, V.; Triki, S.; Ouahab, L. *Organometallics* **1992**, *11*, 3334. (d) Cabeza, J. A.; Franco, R. J.; Llamazares, A.; Riera, V.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4640.
- 10 (a) Nesmeyanov, A. N.; Friedlina, R. K.; Chuskovskaya, E. C.; Petrov, R. G.; Belyavsky, A. B., *Tetrahedron* **1962**, *17*, 61. (b) Ojima, I.; Fuchikami, T.; Yatabe, M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C36. (c) Seki, Y.; Takeshita, K.; Kawamoto, K.; Murai, S.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3890. (d) Seki, Y.; Takeshita, K.; Kawamoto, K.; Murai, S.; Sonoda, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 928. (e) Hilal, H. S.; Khalaf, S.; Jondi, W. *J. Organometal. Chem.* **1993**, *452*, 167.
- 11 (a) Nagashima, H.; Fukahori, T.; Aoki, K.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10430. (b) Nagashima, H.; Suzuki, A.; Nobata, M.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 687. (c) Nagashima, H.; Suzuki, A.; Nobata, M.; Aoki, K.; Itoh, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2231. (d) Nagashima, H.; Suzuki, A.; Nobata, M.; Aoki, K.; Itoh, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2441. (e) Nagashima, H.; Suzuki, A.; Kondo, H.; Nobata, M.; Aoki, K.; Itoh, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 239.
- 12 General hapticity change; Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Fink, R. G. *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, Mill Valley, California, 1987; p.153 and references cited therein.
- 13 (a) Ojima, I.; Kogure, T. *Organometallics* **1982**, *1*, 1390. (b) Misra, R. N.; Semmelhack, M. F. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2689. (c) Recent examples for the hydrosilylation of ketones catalyzed by Rh-phosphine complexes; Zheng, G. Z.; Chan, T. H. *Organometallics*, **1995**, *14*, 70, and references cited therein.
- 14 Cavanaugh, M. D.; Gregg, B. T.; Cutler, A. R. *Organometallics* **1996**, *15*, 2764.
- 15 (a) Nagashima, H.; Tatebe, K.; Ishibashi, T.; Nakaoka, A.; Sakakibara, J.; Itoh, K. *Organometallics* **1995**, *14*, 2868. (b) Nagashima, H.; Tatebe, K.; Ishibashi, T.; Sakakibara, J.; Itoh, K. *Organometallics* **1989**, *8*, 2495.
- 16 Recent a general review for cationic polymerization of cyclic ethers; Kubisa, P. In *Cationic*

- Polymerization*; Matyjaszewski, K. Eds.; pp. 437; Marcel Dekker: NY, 1996. Penczek, S.; Kubisa, P.; In *Ring-Opening Polymerization, Mechanisms, Catalysis, Structure, Utility*; Brunelle, D. J. Eds.; Hanser Publishers: Munich, 1993. Penczek, S.; Kubisa, P.; Matyjaszewski, K. *Adv. Polym. Sci.* **1980**, *37*, 1.
- 17 (a) Burrows, R. C.; Crowe, B. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *37*, 1. (b) Sims, D. *Makromol. Chem.* **1966**, *98*, 235. (c) Meerwein, H.; Delfs, D.; Morshel, H. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 927.
- 18 Szwarc, M. *Adv. Polym. Sci.* **1966**, *12*, 127.
- 19 (a) Chalk, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 847. (b) Cavanaugh, M. D.; Gregg, B. T.; Cutler, A. R. *Organometallics* **1996**, *15*, 2764.
- 20 For example, Frainnet, E.; Esclamadon, C. *Compt. Rend.* **1962**, *C254*, 1814. Tsunoda, T.; Suzuki, M.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4679.
- 21 The molecular weight determined by SEC is roughly in accord with that calculated from either integral ratio of  $^1\text{H}$  resonances and the conversions of THF and  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$ . It is known that the molecular weights determined by SEC calibrated by polystyrene standards are reportedly as half as those calibrated by polyTHF standards. See, F. J. Burgess, A. V. Cunliffe, J. V. Dawkins, and D. H. Richards, *Polymer*, **18**, 733 (1977). Slomkowsky, S.; Winnik, M. A.; Furlong, P.; Reynolds, W. F. *Macromolecules* **1989**, *22*, 503.
- 22 Crivello and Fan reported that  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in the presence of  $\text{BuSiH}_3$  catalyzed polymerization of oxetane and epoxides: Crivello, J. V.; Fan, M.-X. *J. Polymer Sci., Part A* **1992**, *30*, 31.
- 23 T. Fujimoto, M. Kawahashi, M. Nagasawa, and A. Takahashi, *Polymer J.* **11**, 193 (1979). Nomura, R.; Narita, M.; Endo, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4853. Narita, M.; Nomura, R.; Endo, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2774, and references cited therein.
- 24 Review: Oriyama, T. *J. Syn. Org. Chem., Jpn.* **1996**, *54*, 490.
- 25 (a) Oriyama, T.; Oda, M.; Gono, J.; Koga, G. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2027. (b) Ganem, B.; Small, Jr., V. R. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3728. (c) Kim, S.; Lee, W. J. *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 659. (d) Miyashita, M.; Shiina, I.; Miyoshi, S.; Mukaiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1516. (e) Daudt, W. H.; Hyde, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 386. (f) W. P. Pawlowski, S. S. Sankar, R. D. Gilbert, R. F. Fornes, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **1987**, *25*, 3355.
- 26 Using  $\text{HSiMe}_2\text{PhD}$  (98%- $d_1$ ), deuterium content in the methyl terminus of the polymer was >95%.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the polymer showed that the methyl group appeared as triplets of triplets ( $J_{\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2} = 7.3$  Hz,  $J_{\text{H}-\text{D}} = 1.8$  Hz), suggesting the existence of a  $\text{CH}_2\text{D}$  group.

---

27 Murai, T.; Yasui, E.; Kato, S.; Hatayama, Y.; Suzuki, S.; Yamasaki, Y.; Sonoda, N.; Kurosawa, H.; Kawasaki, Y.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7938.

28 The  $R_3Si^+$ -initiated cationic polymerization of THF was reported by Gong in 1986 by using  $Me_3SiOTf$ .<sup>28a</sup> The reaction is believed to proceed via silylated onium ion intermediates but recent mechanistic studies pointed out the possibility that triflic acid formed by hydrolysis of  $Me_3SiOTf$  may be a net initiator.<sup>28b</sup> Interestingly, recent studies by Olah and coworkers revealed that both of  $Me_3SiOTf$  and  $Me_3Si$ (fluorinated borate) produced silylated onium ions of THF, but only the former initiated the polymerization.<sup>28c</sup> The counter ion apparently affects the fate of polymerization, presumably in the propagation steps. Triflates sufficiently stabilize the active polymer terminal, whereas fluorinated borates decompose it. In this sense, the counter ion in the ruthenium-catalyzed polymerization, i.e. anionic ruthenium hydride species, must sufficiently stabilize the polymer terminal enough to operate propagation steps like triflates. (a) Gong, M. S.; Hall, H. K. *Macromolecules* **1986**, *19*, 3011. (b) Hrkch, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2070; Lin, C.-H.; Matyjaszewski, K. *J. Polymer Sci.: Part A* **1990**, *28*, 1771. (c) Olah, G. A.; Wang, Q.; Li, X.; Rasul, G.; Surya Prakash, G. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1858.

29 Olah, G. A.; Farooq, O. C.; Li, X.; Farnia, M. A. M. F.; Akloins, J. J. *J. Appl. Polymer Sci.* **1992**, *45*, 1355. McCarthy, B. J.; Hogen-Esch *Macromolecules* **1996**, *29*, 3035, and references cited therein.



## 第8章 総括



## 第8章 総括

有機金属クラスターの化学では、反応化学、触媒化学の視点から、「多金属中心による協奏的な基質の活性化」を達成することによりこれまでの単核錯体の化学にはない新たな有機金属化学、有機化学の分野を切り開くことが可能であると考えられるが、これまでに目立った研究例は少ない。本論文における研究目的は、ルテニウム三核クラスターを用い、「多金属中心による協奏的な基質の活性化」を利用した新しい有機分子の活性化反応の開発である。ルテニウム3核ヒドリドクラスターはこの目的に適した出発物質のひとつであり、これまでに様々な炭化水素化合物の活性化が報告されている。本論文では、これまで行われていなかった「炭素-ヘテロ原子結合の活性化」を多核クラスター上で実現し、その詳細な機構を明らかにすることで、三核錯体反応場の触媒反応展開への可能性を示すことを目的とした。さらに三核錯体反応場を電子的、立体的に制御することで反応性を変化させ、新規反応を開発することを目的として研究を行った。

本論文の2章～4章では、Cp\*基を支持配位子とするルテニウム三核ポリヒドリドクラスターと種々の基質との反応を検討し、特に今まで検討されていなかった不活性なヘテロ原子-炭素結合の活性化を達成した。炭素-イオウ結合の活性化の検討結果から、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンとの反応で水素化脱硫反応を達成し、エチルベンゼン、ビフェニルをそれぞれ効率的に得る反応を見出すことに成功した。また、これまであまり例のないトリメチルホスフィンのリン-炭素結合活性化を達成した。これらの成果は、三核錯体反応場における配位不飽和な多中心の協奏的な作用による基質の活性化、すなわち“*multimetallc activation*”が効率的に進行した結果であることを明らかにした。

次に三核錯体反応場に電子的、立体的な摂動を与えるため、また三核構造を補強するためにヘテロ原子を分子面の一方に導入し、反応性を変化させることで新規反応を開発することを目的に研究を行った。さきのヘテロ原子-炭素結合の活性化はヘテロ原子を架橋配位子とする配位不飽和錯体の合成に適用することが可能であり、イオウ、リンを架橋配位子として持つ配位不飽和クラスターの合成に成功した。その中から三重架橋スルフィド錯体、三重架橋フェニルホスフィニデン錯体と飽和炭化水素、不飽和炭化水素との反応を検討した。この研究の結果、三重架橋配位



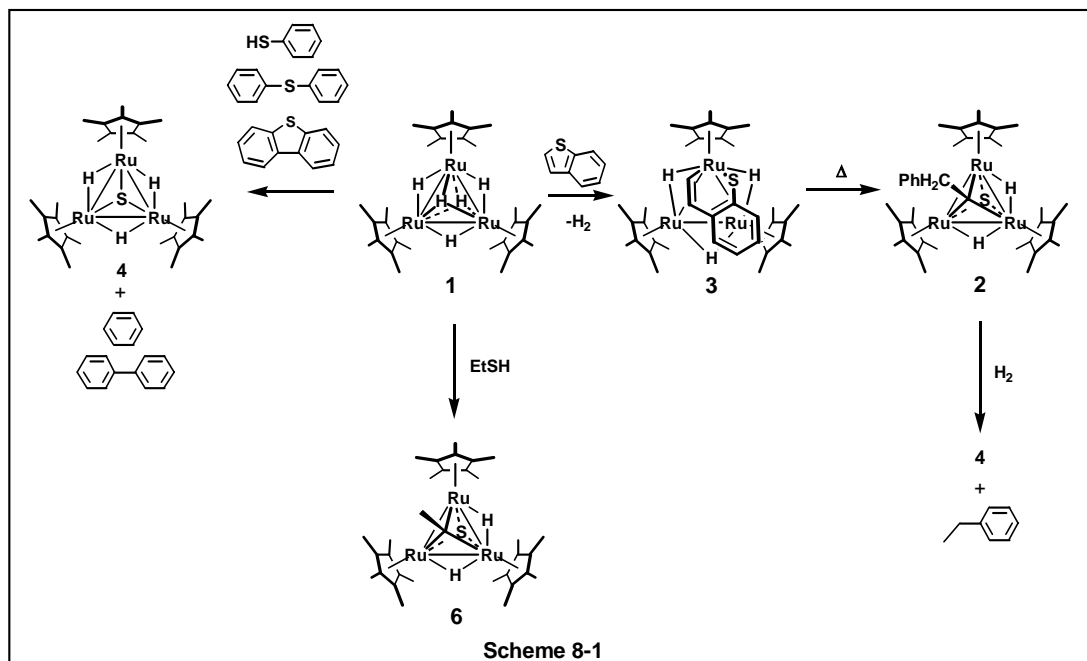
子の役割を明らかにするとともに、アルカンとの反応において末端選択性を示す C-H 結合の切断が進行することを明らかにした。この特異な反応性の発現は、三重架橋配位子を導入したことに大きく拠っており、三重架橋配位子が錯体 **1** の三核錯体反応場の立体選択性、形状選択性に变化を与えたこと、金属-金属結合を強固に保持することが本反応の達成に導く要因であったことを明らかにした。

しかしながらこれらの錯体を用いた触媒反応を考える際には、反応空間が狭く多分子反応が進行しない、酸化的付加反応は進行し易いが還元的脱離反応は進行しにくい、空気に対して不安定で取り扱いにくい、等の問題点が挙げられる。従って本論文の5章~7章では、これらの問題を克服し、多核クラスターを用いた触媒反応の実現、新しい機能を有する多核クラスターの構築を目的として、Cp\*基を持たないカルボニルクラスターに着目し、架橋配位子として多環式芳香族、あるいは環状ポリエンなどの共役  $\pi$  配位子を有する多核クラスターの合成と反応および機能についての検討を行った。アセナフチレン、アズレンなどの共役  $\pi$  配位子は、クラスター上で架橋配位子として機能することで多核構造を保持する他に、金属のハプティシティ変化によって容易に配位不飽和座を提供することが可能であると考えられ、多くのカルボニルクラスターの反応で見られるような、カルボニル配位子の強い電子受容性による酸化的付加反応に対する活性の低下、金属-金属結合の解裂と再結合による単核、二核、三核、四核錯体の混合物の生成といった問題点を克服することが可能であると考えられる。またこのような錯体では、ハプティシティ変化の一つであるハプトトロピック転移反応が熱、あるいは光によって誘起されるという特徴を持つことが明らかにされた。このハプトトロピック転移反応について詳細な検討を行うことでこれらの錯体を用いた反応系の機構を素反応レベルで解明していくことが可能であると考えられる。また光、熱による可逆的な異性化反応は、フォトクロミック分子や光エネルギー蓄積分子などの光機能分子を構築する鍵となるため、光、熱によるハプトトロピック異性化反応についての詳細な検討は光機能分子構築への重要な足がかりとなる。同時にこれらの多核クラスターを用いた触媒反応の開発は「反応活性な多中心による基質の協奏的な活性化」反応の可能性を広げた点で、今後の有機金属化学に与える影響は大きいと考える。

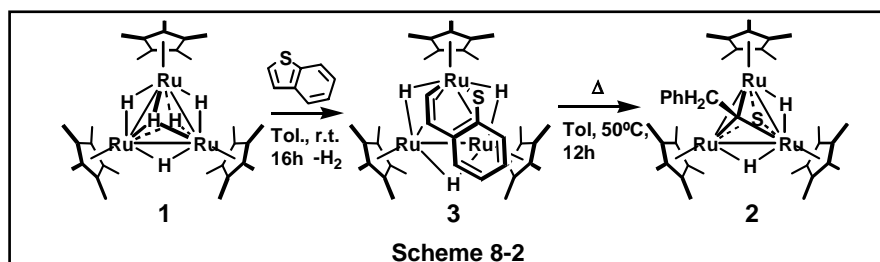
本論文の内容を以下にまとめた。

第1章では、配位不飽和座の発生法について示し、次に多核錯体反応場の持つ基質の特異的な活性化システム概念、多核構造の保持のための架橋配位子の役割について示した。ヘテロ原子-炭素結合の切断反応の例を紹介し、その重要性を議論した。炭化水素化合物、特にアルカンのC-H結合活性化のこれまでの研究の経過を述べ、その重要性と今後の課題について示した。ルテニウム三核ヒドリドクラスターの触媒反応への適用における問題点を克服するために、架橋配位子の導入、容易な配位不飽和座の発生に着目しながら、共役 $\pi$ 配位子であるアセナフチレン、アズレンを架橋配位子として有するカルボニルクラスターを用いることを提案した。さらにこのような多核クラスターを用いる光機能性分子の構築、触媒反応の開発について本研究における意義と目的を述べた。最後に本章の目的について述べ、以降の内容を紹介した。

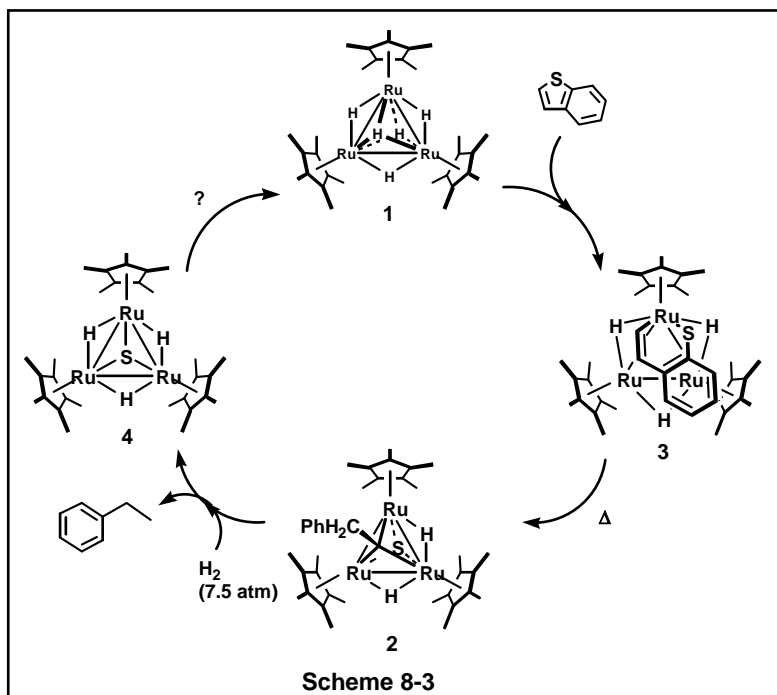
第2章では、チオフェン類の水素化脱硫反応の達成には適切な水素供給源、2つのC-S結合の切断のために必要な2つ以上の活性な金属中心の存在が不可欠であることを示し、これらの2つの条件を満たすと考えられる多核ヒドリドクラスターを用い、協奏的に基質を活性化することによりチオフェン類の水素化脱硫反応を達成することを目的とした研究を行った。本論文では錯体**1**の三核錯体反応場を電子的、立体的に修飾することによってあらたな新規反応を開発することを第2の目的としている。そこで三核反応場の片側に支持配位子を導入すること、すなわちスルフィド配位子のような含イオウ配位子を導入した配位不飽和錯体の合成の検討を行った。以上の目的に従って行った実験結果をまとめてScheme 8-1に示した。



錯体 **1** とチオフェン類との反応を検討し、生成物の構造を明らかにするとともに水素化反応への適用を検討した。その結果、**1** とベンズチオフェンとの反応は温和な条件で容易に進行し、2つの炭素-イオウ結合が段階的に切断されることを明らかにした (Scheme 8-2)。

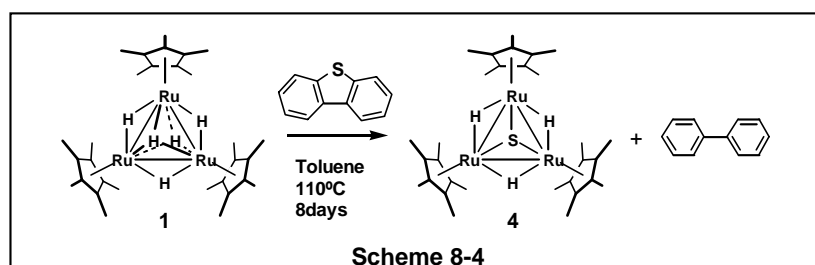


さらに詳細な知見を得るため中間錯体の捕捉、速度論解析による反応経路の推定を行った。ヒドリド配位子を重水素ラベルした錯体を用いたベンズチオフェンと **1** との相互作用のメカニズムを明らかにした。生成した付加体の水素化反応では、イオウ原子を取り除くことは出来なかったものの、錯体上のフェニルエチリジジン配位子の水素化反応が高い収率で進行しエチルベンゼンが生成することを明らかにした (Scheme 8-3)。



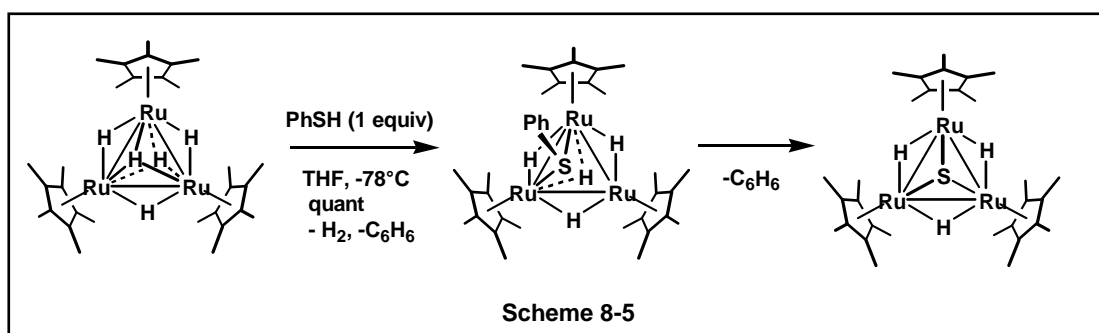
速度論的解析実験、重水素ラベル実験による詳細な検討の結果、反応の律速段階はベンゾチオフエンの取り込み段階であり、オレフィン部位からの取り込みの後、3つのルテニウム中心が協奏的に作用する機構で効率的に C-S 結合切断が進行することを示唆する結果を得た。また2段階目の C-S 結合切断反応においては分子内で反応が進行することを明らかにした。

錯体 **1** とジベンゾチオフエンとの反応も進行することを明らかにした。ベンゾチオフエンの反応とは異なる反応が進行し、ビフェニルの生成と配位不飽和な三重架橋スルフィドクラスター **4** が生成した (Scheme 8-4)。

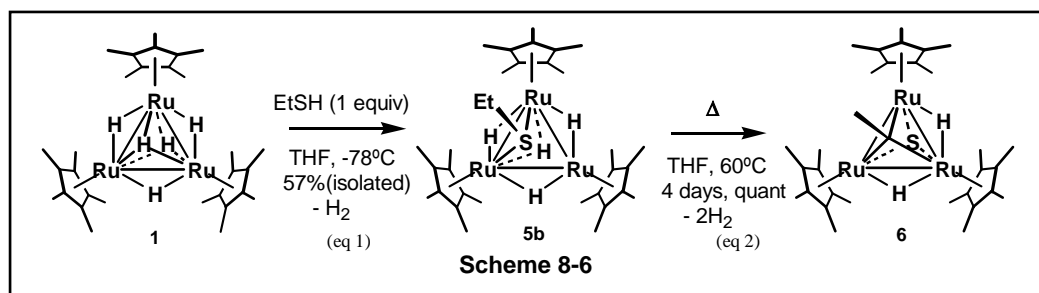


錯体 **4** の生成は、三核反応場の片側にスルフィド配位子を導入した配位不飽和な三核錯体の

合成が可能であることを示している。錯体 **1** とジベンズチオフェンとの反応によって得られた錯体 **4** は単離、構造決定を行うには不適切であり、新たな合成法の開発が必要であった。チオール類、ジフェニルスルフィドとの反応を検討したところ、錯体 **1** とチオフェノールとの反応により室温で定量的に錯体 **4** が生成することを明らかにした (Scheme 8-5)。ジフェニルスルフィドとの反応でも加熱によって錯体 **4** のみを得た。



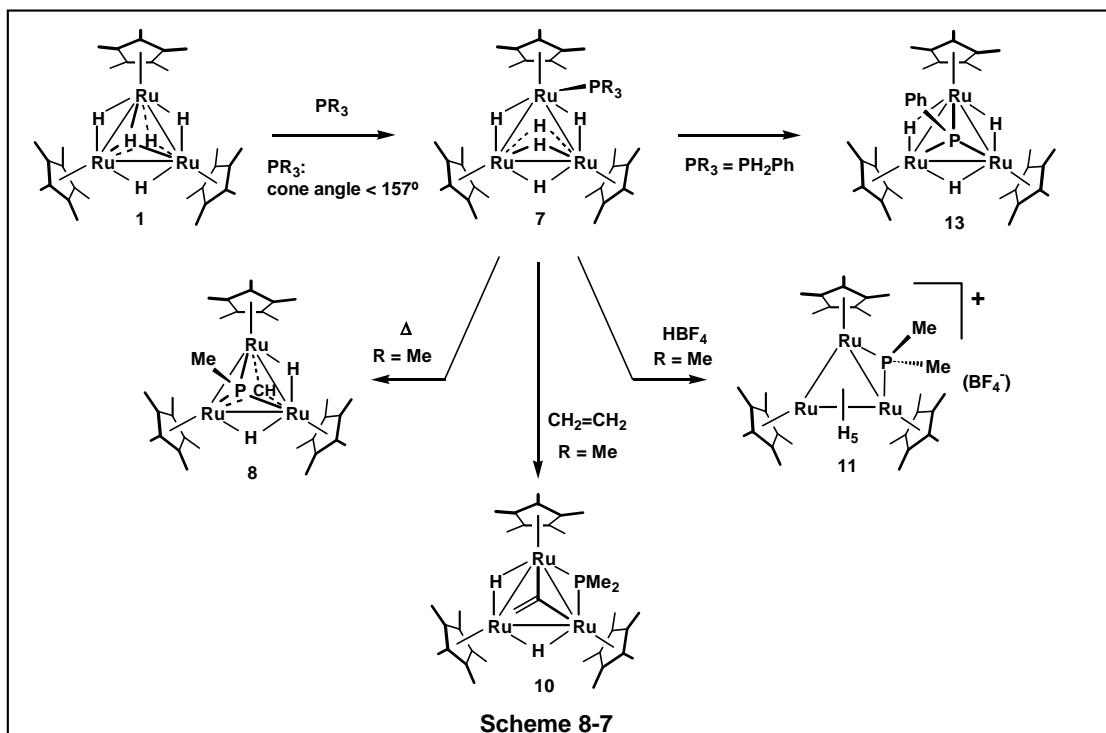
チオフェノールとの反応では、スルフィド錯体 **4** が生成する反応中間体として配位不飽和な架橋チオレート錯体 **5a** が生成することを明らかにした。エタンチオールとの反応により、架橋エチルチオレート錯体 **5b** を合成、単離することが可能であった (Scheme 8-6)。



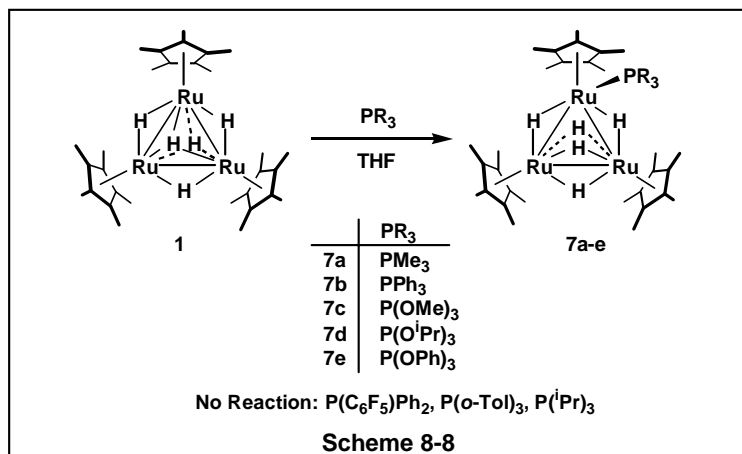
架橋フェニルチオレート錯体、架橋エチルチオレート錯体の加熱反応では、フェニル炭素-イオウ結合の方がエチル炭素-イオウ結合よりも低い温度で切断反応が進行した。これらの加熱反応の生成物は、チオフェノールとの反応では配位不飽和なμ<sub>3</sub>-スルフィド錯体 **4** であるのに対し、エタンチオールとの反応の場合にはμ<sub>3</sub>-スルフィド-μ<sub>3</sub>-エチリジン錯体 **6** であった。この生成物

の違いは、配位不飽和な三重架橋スルフィド錯体 **4** の生成がチオール置換基の種類、特にその嵩高さによって左右されることを示唆している。

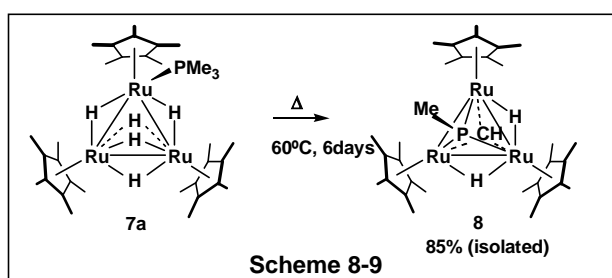
第3章では、リン配位子を有する配位不飽和な三核クラスターの合成と、リン-炭素結合活性化について述べた。すなわち、含イオウ配位子を持つ3核クラスターと異なる反応場を与えると推測されるリン配位子を持つ配位不飽和な3核クラスターの反応性の違いを明らかにするために、合成法の検討と構造を明らかにすることを目的として研究を行った。本章におけるリン-炭素結合活性化、配位不飽和三核クラスター合成の全体の概略図を Scheme 8-7 に示した。



本章ではまず 44 電子錯体 **1** とホスフィン、ホスファイトとの反応を検討した。その結果、ホスフィン、ホスファイトが 1 分子のみ配位した 46 電子錯体 **7** を良い収率で得ることに成功した (Scheme 8-8)。本反応は定量的に進行し、しかもホスフィン、ホスファイトの電子的要因ではなく、立体的要因によって反応が制御されることを見出した。従ってここで 48 電子錯体が生成しない理由は、錯体 **1** の反応場のサイズによって反応が制御され 2 分子以上のホスフィン、ホスファイトが反応できないためであることを明らかにした。

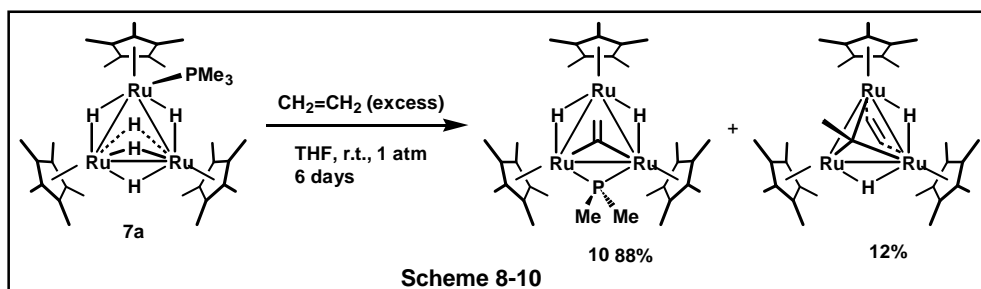


合成したホスフィン、ホスファイト配位錯体 **7** の構造はどれも同様な構造を有していた。三核コア部分の結合距離、結合角度は、リン-ルテニウム結合距離を除いて、リン原子上の置換基の種類によって大きな違いはないことがわかった。トリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイトが配位した錯体 **7b**, **7c** は-20°C でも分解反応が進行し、トリメチルホスフィン配位錯体 **7a** においても 50°C で熱分解が進行した。錯体 **7a** の分解反応の詳細な検討の結果、生成物として  $\mu_3$ -ホスフィニデン- $\mu_3$ -メチリダイン錯体 **8** が得られたことから、興味深いことにこれまでにあまり例のないリン-メチル炭素結合の酸化的付加反応を達成した (Scheme 8-9)。

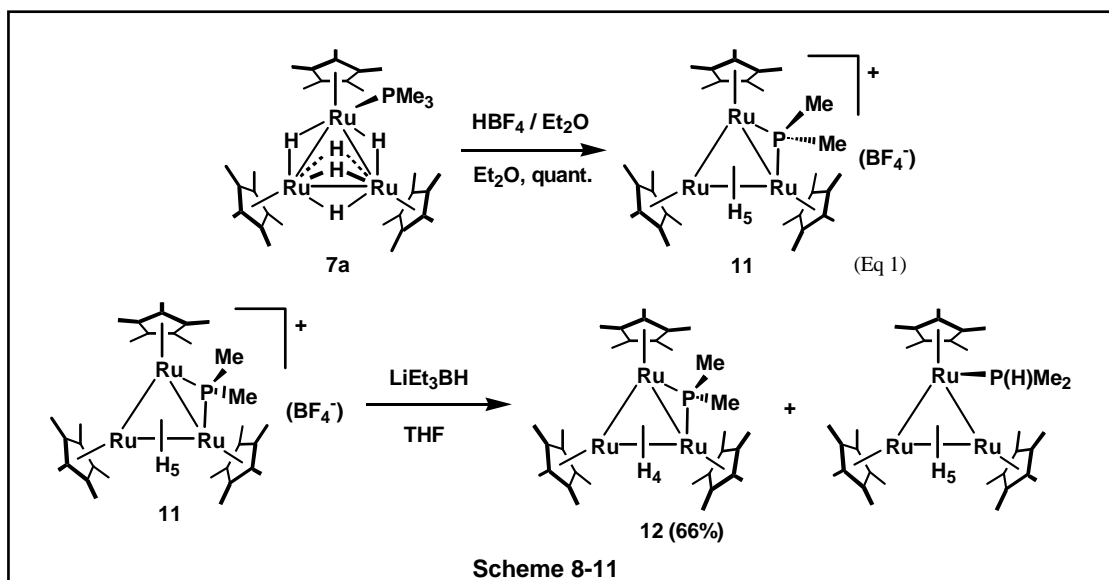


次に錯体 **7a** の有機基質に対する反応性の検討を行った。その結果、反応初期段階でホスフィンの脱離が進行しやすいことがわかった。しかしながらエチレンとの反応では、トリメチルホスフィンの P-C 結合切断が進行した結果、架橋ジメチルホスフィドが残存しており、しかもエチレンの C-H 結合が切断された結果架橋ビニリデン配位子を持つ錯体 **10** が生成することを明ら

かにした (Scheme 8-10)。



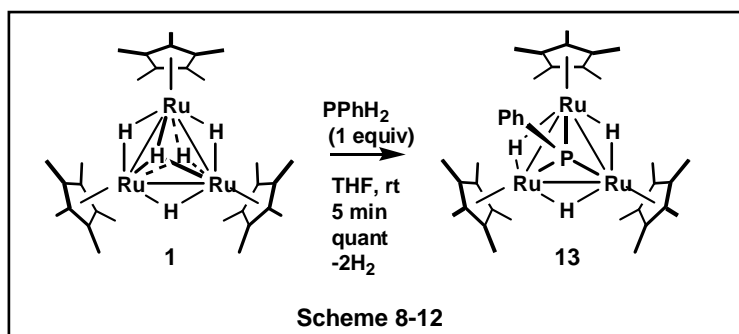
ホスフィン配位錯体 **7** の安定性に問題点があることがわかったため、より安定と考えられる架橋ホスフィド錯体の合成を検討した。その結果、**7a** とプロトン酸との反応により効率的に 46 電子カチオン性ジメチルホスフィド錯体 **11** を合成することに成功した。錯体 **11** はアルカリ金属ヒドリド試薬との反応で容易に中性錯体 **12** へと変換可能であった (Scheme 8-11)。しかしながら錯体の熱安定性の問題は解消されず、反応性の検討は行うことは困難であった。



ホスフィニデン配位子を有する 46 電子錯体の合成についてはカルボニルクラスターで行われているホスフィニデン錯体の合成法が適用可能である。すなわち、**1** と 1 当量のジヒドロフェニルホスフィンとの反応を行うことで、室温で定量的に 46 電子ホスフィニデン錯体を合成するこ



とに成功した (Scheme 8-12)。



第4章では、配位不飽和な三重架橋スルフィド錯体、三重架橋ホスフィニデン錯体と不飽和炭化水素、飽和炭化水素の活性化により錯体 **1** では見られない新たな反応性の発現を見出すこと、ヘテロ原子配位子が三核錯体反応場に与える電子的、立体的効果を明らかにすること、を目的に各種アセチレン類、オレフィン類、ジエン類、そしてアルカンとの反応を検討した。その結果、錯体 **4, 13** と不飽和炭化水素、飽和炭化水素との反応では、錯体 **1** の反応と比較して次の特徴的な点が明らかにされた。すなわち (1) 立体選択性および形状選択性の違い、(2) 反応機構の違い (3) 安定生成物の構造の違い、(4) 三核骨格の保持、である。

(1) 反応初期の動的な過程を考慮すると、反応場の裏側のヘテロ原子の有無、ヘテロ原子上の置換基の有無が Cp\* 配位子のフレキシビリティに影響を与え、基質の取り込みの速度に影響を与える可能性が考えられた。すなわち、Figure 8-1 に模式的に示したように、基質の取り込みの際に3つの Cp\* 配位子は外側に向かって開き、ある程度反応場を広げることが可能であると考えられる。しかしながら反応場の裏側にヘテロ原子が存在する場合にはその自由度が少ない。ヘテロ原子上に置換基が存在する場合には置換基と Cp\* 配位子のメチル基の立体障害によってさらにその自由度は少なくなるものと考えられる。

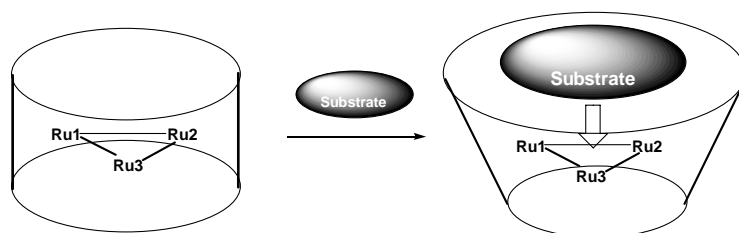


Figure 8-1

## (2) 反応機構の違い

配位不飽和スルフィド錯体、ホスフィニデン錯体は46電子錯体であるためアセチレン、エチレンなどとの反応では、ルテニウム-ヒドリド結合への挿入反応を起こす場合が多いことがわかった。例えば、錯体 **1** とエチレンとの反応では **1** が44電子錯体であるために2回のC-H結合の酸化的付加が進行してビニリデン錯体を与えるが、**4** では46電子錯体であるためにC-H結合の酸化的付加は1回しか起こらず、室温ではビニリデン錯体の生成には至らない。

## (3) 安定生成物の構造の違い

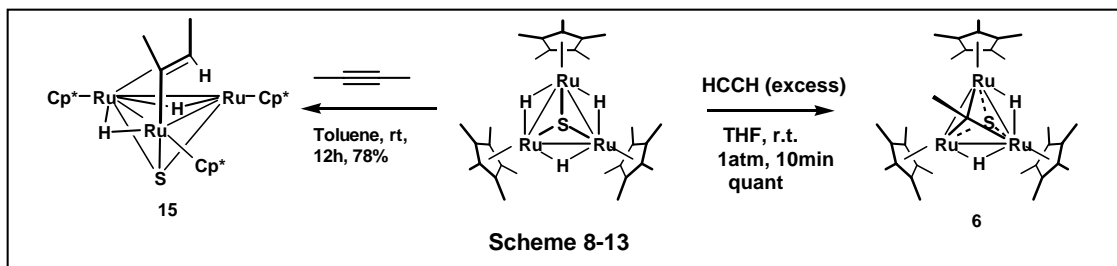
錯体 **4**, **13** を用いたアルキン、アルケン、アルカンとの反応生成物はその多くが $\mu_3$ -アルキリジン錯体であった。この結果は多様な生成物を与える錯体 **1** の反応とは異なる結果である。錯体 **4** とブタジエンとの反応では水素などの脱離する反応が進行しないため、熱力学的に安定な生成物が最終生成物として得られると考えられる。この結果についても錯体 **4** の反応場の広さに関する動的な自由度の小ささに起因していると考えられる。

## (4) 三核骨格の保持

錯体 **1** と直鎖アルカンとの反応ではルテニウム-ルテニウム結合の切断が起こることが明らかにされているが、錯体 **4** との反応ではそのような生成物は全く観察されていない。この結果は三重架橋スルフィド配位子が三核骨格を強く保持していることを示唆していると考えられ、興味深い結果である。

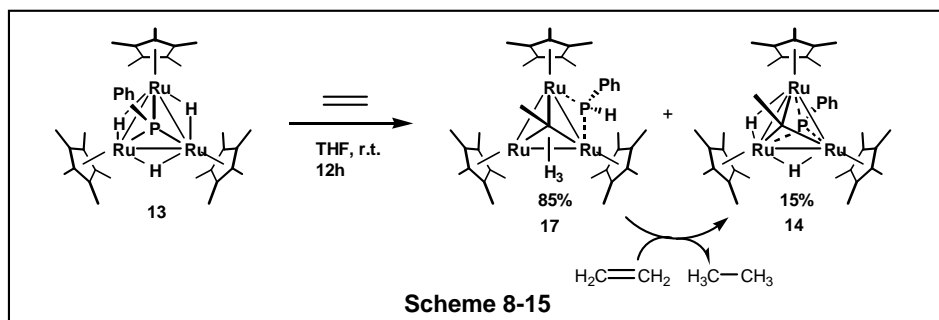
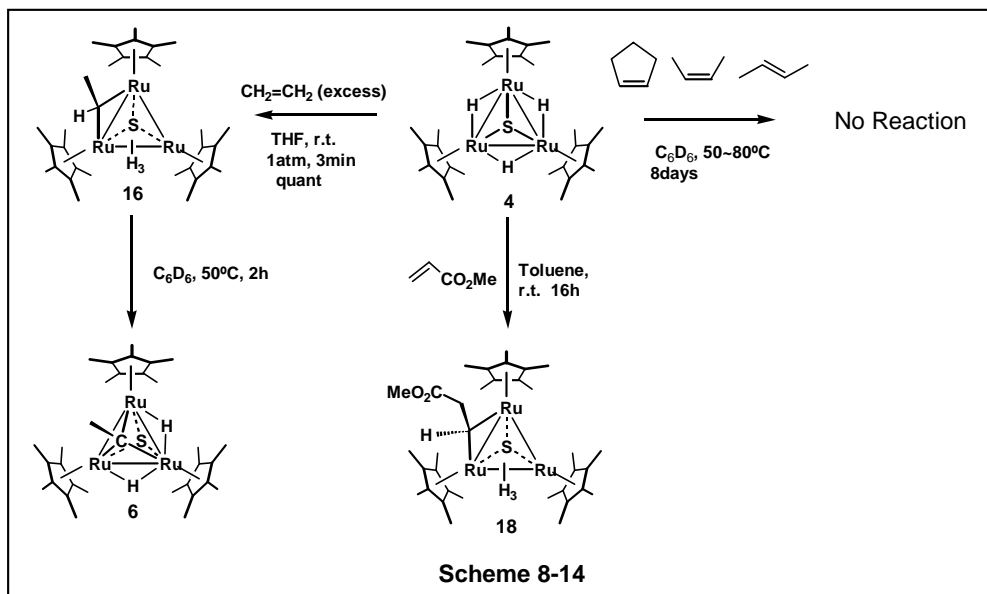
以下に4章の結果についてまとめた。

錯体 **4**, **13** はどちらも室温下1気圧のアセチレンガスと反応し、対応するエチリジン錯体 **6**, **14** を定量的に与えた (Scheme 8-13)。

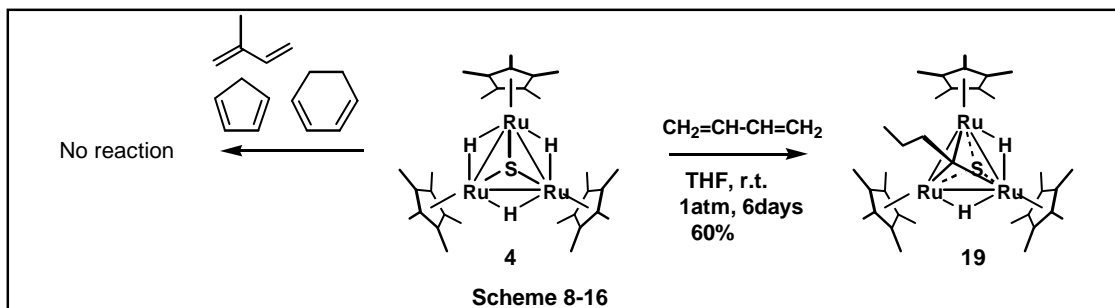


室温における **4** と **13** の反応時間についてみると、**4** の反応の方が早かった。また **4, 13** では室温で反応の進行が確認されているが、**1** とアセチレンの反応は  $-20^{\circ}\text{C}$  以下でも進行するため、**1** の反応と比べるとその反応性は  $\mathbf{1} > \mathbf{4} > \mathbf{13}$  の順に低下する。

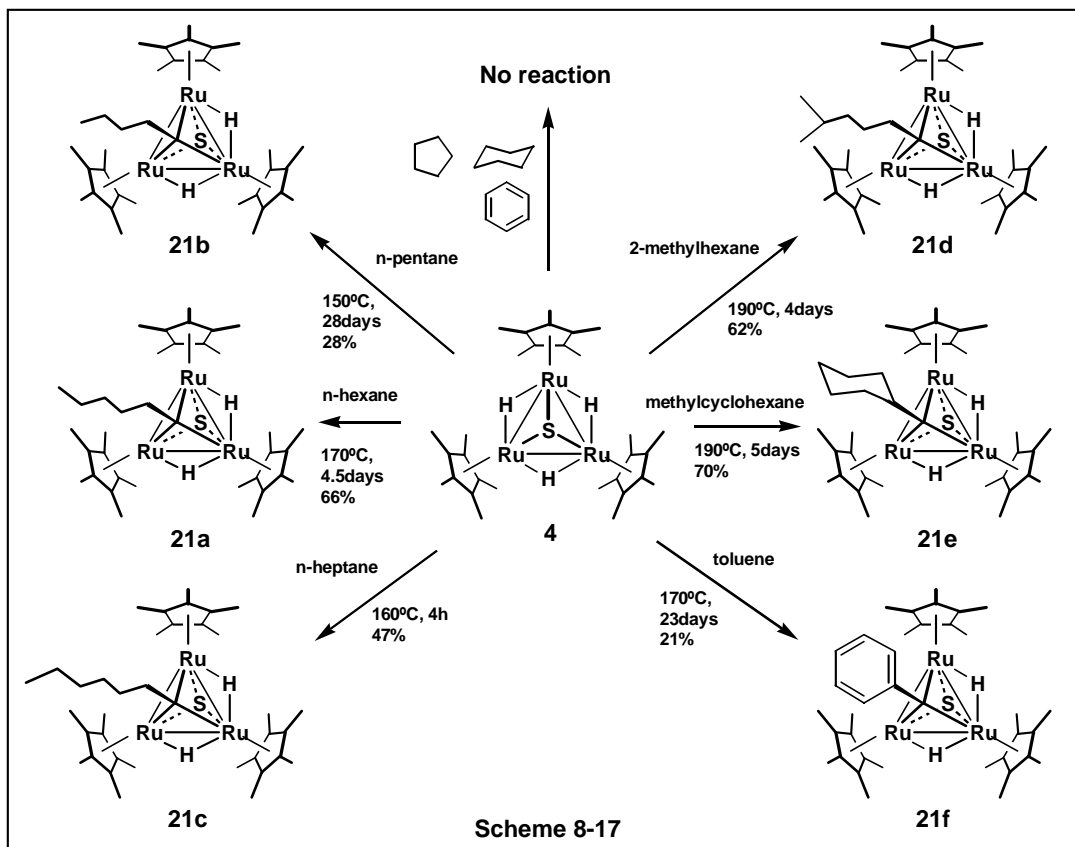
次に **4, 13** といくつかのオレフィン類との反応を検討した。すなわち、エチレン、末端アルケン、*cis, trans*-1,2-2 置換アルケン、環状アルケンの 4 種類である。その結果、スルフィド錯体 **4** との反応においては、*cis, trans*-1,2-2 置換アルケン、環状アルケンとの反応は進行しなかった。エチレン、末端アルケンとの反応では  $\mu$ -エチリデン錯体 **16, 18** が得られることを明らかにした (Scheme 8-14)。**13** との反応は **4** との反応の比較のためにエチレンの反応のみを検討した。ホスフィニデン錯体 **13** とエチレンとの反応では、配位不飽和座形成のプロセスにおいてヒドリド配位子がリン上に移動する反応が見出された (Scheme 8-15)。この反応はスルフィド錯体では観察されておらず、ホスフィニデン配位子が水素プールとして作用することが可能であることを示している興味深い結果である。



錯体 **4** とジエン類との反応について検討した。その結果、ブタジエンとの反応においては段階的なヒドリドへの挿入と C-H 結合切断を経て  $\mu_3$ -ブチリジン- $\mu_3$ -スルフィド錯体 **19** を与えることを明らかにした。しかしながらその他のジエン類、イソプレン、シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、等は生成物を与えず、重水素化ベンゼン溶液中ではオレフィン部位の水素の重水素置換のみが進行する結果を得た (Scheme 8-16)。錯体 **4** の反応の特徴は錯体 **1** の反応と比較して基質に対する形状選択性が異なること、反応中間体として錯体 **1** との反応では見られない  $\sigma$ -ビニル錯体 **15** が生成すること、 $\mu_3$ -ブチリジン錯体 **19** が生成することである。この結果は錯体 **1** とスルフィド錯体 **4** の立体的環境、および電子数の違いが反応経路、生成物の安定性に影響を与えることを示す重要な知見であると考えられる。



飽和炭化水素の位置選択的な C-H 結合活性化、官能基導入を目的としてスルフィド錯体 **4**、ホスフィニデン錯体 **13** を用いた飽和炭化水素の活性化について検討した。その結果、ホスフィニデン錯体 **13** の反応では多数の生成物が生成したために反応の詳細を明らかにすることはできなかったが、スルフィド錯体 **4** の反応において位置選択的に直鎖アルカンの末端メチル基の C-H 結合のみを切断する反応を見出すことに成功した。Scheme 8-17 に本節で検討した錯体 **4** とアルカンとの反応をまとめた。錯体 **4** を用いたアルカンの C-H 結合活性化反応は、末端のメチル基の 3つの C-H 結合を位置選択的に切断する反応である点で錯体 **1** と飽和炭化水素の反応、あるいは従来の単核遷移金属錯体を用いた反応に対して特徴付けることができる。遷移金属錯体を用いたアルカンの位置選択的な活性化は、これまでに数えるほどの研究例しか知られておらず、錯体 **4** の三核錯体反応場の持つ基質に対する立体選択性、形状選択性が発現した結果として非常に重要である。また得られた生成物を用いた官能基導入の検討は残念ながら達成されていないものの、その可能性を示唆する結果を得た。

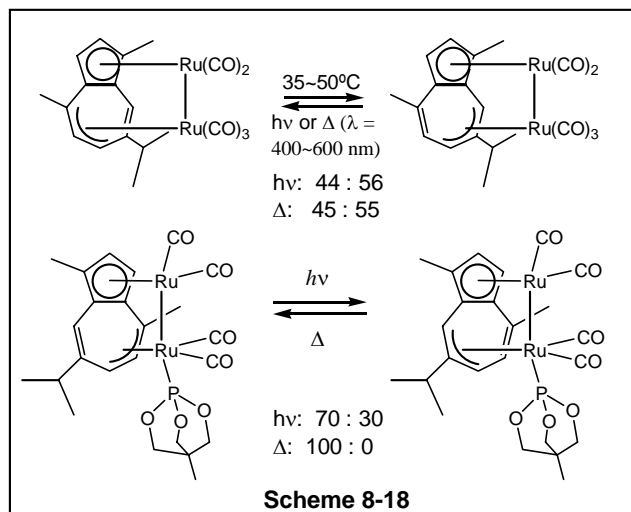


以上をまとめると、三核クラスターによる「多金属中心による基質の協奏的な活性化」はヘテロ原子-炭素結合活性化でも発現し、これまでに見られなかったベンゾチオフェンの効率的な水素化脱硫反応、トリメチルホスフィンのリン-炭素結合活性化を達成することができた。このヘテロ原子-炭素結合の活性化反応は分子面の片側に架橋ヘテロ原子配位子を有する配位不飽和クラスターの合成法として応用が可能であり、いくつかの新規な配位不飽和クラスターの合成に成功した。これらの配位不飽和クラスターの反応性の検討により、架橋配位子が三核錯体反応場の基質に対する立体選択性、形状選択性を制御し、さらに三核骨格の保持、配位不飽和座の提供、などの興味深い役割を果たすことを明らかにした。なかでも、アルカンとの反応では、末端位のメチル基の C-H 結合の切断反応のみが進行する、「位置選択的なアルカンの C-H 結合活性化」を達成することができた。

以上述べた研究では、配位不飽和なクラスターを用いたいくつかの興味深い反応を達成したが、クラスターの化学における最も重要な課題である、「クラスター上での触媒反応の達成」には至

っていない。この触媒反応系の構築を目的として、多環式芳香族、環状ポリエン化合物を架橋配位子とするカルボニルクラスターに焦点を当てて研究を行った成果について述べた。この研究では、架橋配位子による多核構造の保持、ハプティシティー変化による配位不飽和座の発生をキーワードに鉄、ルテニウム二核錯体、三核錯体の反応性、物理化学的性質、等を明らかにし、触媒反応の構築、反応機構の解明を目的として研究を行った。

第5章「アズレン、アセナフチレン配位子を有するルテニウム、鉄2核カルボニル錯体の合成と光、熱によるハプトトロピック転移反応」では、グアイアズレン、アセナフチレン配位子を有するルテニウム、鉄二核錯体の合成および光、熱過程における可逆的なハプトトロピック異性化反応について検討した結果を述べた。まず光機能分子を志向するにあたってルテニウム二核錯体  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^8\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_5]$  の光、熱による異性化反応における異性体比に大きな差がないことに注目し、異性体比の差を大きくするためにホスフィン、ホスファイトによるカルボニル配位子の置換反応を行い、それぞれの一置換錯体  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^8\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]$  を合成した。リン配位子としてトリメチルホスフィン、トリフェニルホスファイトを用いた場合には残念ながらハプトトロピック異性化反応は進行しなかったが、立体的に嵩高くないホスファイトとして  $\text{P}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3\}$  を用いた場合には可逆的な異性化反応が光、熱過程において進行することを明らかにした。リン配位子の種類による異性化反応の進行の有無は、リン配位子の嵩高さと電子供与性の強さの両方に左右され、嵩高いリン配位子、あるいは電子供与性の強いリン配位子では異性化反応が進行しないことが明らかにされた (Scheme 8-18)。この異性化反応は光照射によって熱的に安定な異性体 (淡黄色) から準安定異性体 (橙色) へと色の変化を起こす。また同時に、光定常状態の異性体比は 70:30 であったが、熱反応 (40~110°C) では安定異性体が 100% 再生したことから、光、熱による異性体比の差を大きくすることに成功した。

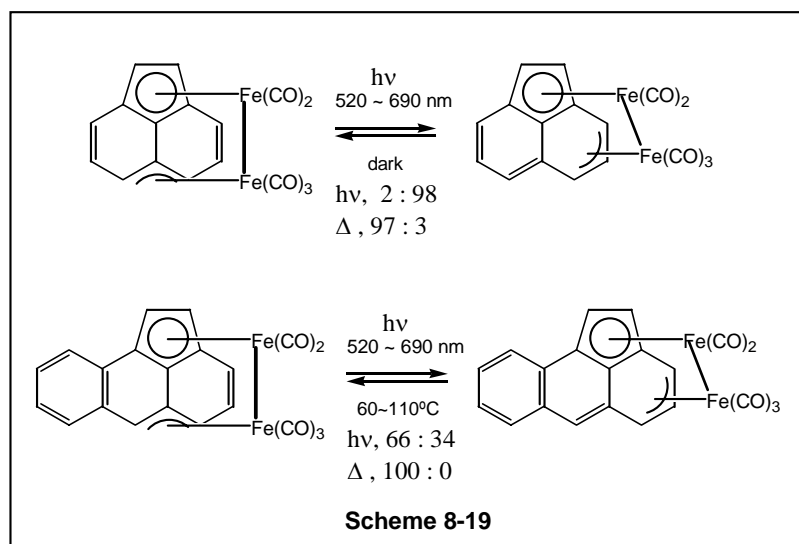


また、一連の一置換錯体の合成過程において異性体の混合物である原料のルテニウム二核グアiazulene錯体  $[(\mu_2, \eta^3, \eta^8\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_5]$  の分離にも初めて成功した。これらの異性体について光挙動、熱挙動の詳細な検討を行った。

同じく共役  $\pi$  配位子であるアセナフチレン配位子を有するルテニウム錯体では、残念ながら2核錯体の合成までには至らなかったが、同族元素である鉄を中心金属とする2核錯体が合成され、その光、熱によるハプトトロピック異性化挙動が調べられている。本研究では、ハプトトロピック異性化の反応機構の解明を目的として、さらに詳細に光、熱挙動を調べると共に、アセナフチレン2核錯体と同様の骨格を有するアセانسリレン2核錯体を合成し、その光、熱挙動についても同様の検討を行った。その結果、アセナフチレン錯体の光、熱異性化反応においては、光照射による異性化が 98%、暗所における逆異性化が 97% と高い転化率で進行する。一方、アセانسリレンを配位子とする鉄2核錯体では、同様なハプトトロピック異性化が観察され、その光反応の準安定異性体への転化率は 34% であり、熱異性化反応の安定異性体への転化率は 100% であった。また光異性化反応の量子収率はアセナフチレン錯体に対してアセانسリレン錯体は 1/10 以下の収率であり、光異性化反応の活性化パラメータはアセانسリレン錯体が  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  高かった。以上の相違点はアセانسリレン配位子におけるベンゼン環の  $\pi$  共役の拡張が主要因であることが推測された (Scheme 8-19)。以上の結果からカルボニル配位子と多環式芳香族、あるいは環状ポリエン配位子の電子的、立体的な環境は金属のハプトトロピック異性

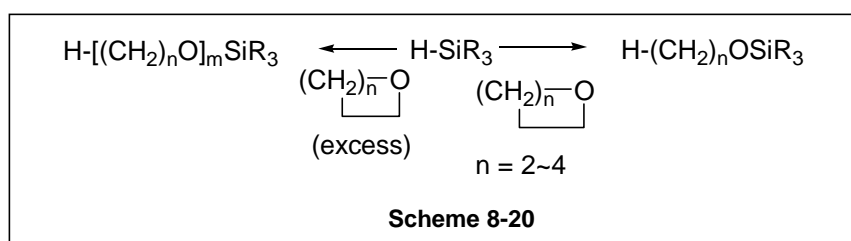


化に大きな影響を及ぼすことが明らかにされた。以上の知見は光機能性有機金属分子の開発において非常に重要であると考えられ、また金属クラスター触媒反応の開発においても触媒活性などの点から重要であると考えられた。



第6章「アセナフチレンを配位子とするルテニウム3核カルボニル錯体による Si-H 結合の活性化と触媒的ヒドロシリル化反応」では、特にアセナフチレンを架橋配位子として有する三核クラスターにおけるヒドロシランの H-Si 結合の酸化的付加反応、不飽和分子の触媒的ヒドロシリル化反応の結果と従来の単核ヒドロシリル化触媒を用いた反応との比較、反応機構の解明を目的とした中間錯体の補足を行った。まずアセナフチレンを有するルテニウム三核クラスター  $[(\mu_3, \eta^2: \eta^3: \eta^8\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\text{CO})_7]$  はヒドロシランと加熱条件下で反応し、酸化的付加反応によって対応するヒドリドシリル錯体  $[(\mu_3, \eta^2: \eta^3: \eta^8\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_6(\text{SiR}_3)]$  を与えることが鈴木、永島によって明らかにされている (Scheme 8-20)。この反応では1分子のカルボニル配位子が脱離しているが、H-Si 結合の酸化的付加は触媒的ヒドロシリル化反応の素反応と考えられるため、種々の不飽和分子のヒドロシリル化反応を行った結果、オレフィンでは脱水素的ヒドロシリル化反応が主に進行し、ケトン、アルデヒドのヒドロシリル化が進行することが見出されている。不飽和カルボニルのヒドロシリル化の反応活性は同じ条件における単核ロジウム錯体  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  を用いた反応と比較したところ、(1) 反応速度がより速い、(2) ジヒドロシ

ラン、トリヒドロシランを用いた際に非常に活性が落ちる、(3) 位置選択性、立体選択性について異なる結果を与える、など、特徴的な反応性を示すことが明らかにされている。さらに、通常のヒドロシリル化触媒では進行しないアセタール、環状エーテルの還元、環状エーテル類のシラン誘導型開環重合反応が進行することが明らかにされている。特に環状エーテルとして THF を用いた開環重合反応について詳細な検討を行い、THF/シラン比、あるいは反応温度を変えることによって得られるポリマーの分子量を制御することができること、ポリマーの精製、同定が可能であること、同じく開環重合の触媒となるコバルト二核錯体 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  に比べて触媒濃度、触媒の安定性の点で優れた触媒であることを明らかにした。ヒドロシランの酸化的付加体であるヒドリドシリル錯体は触媒活性種ではないことが分かったが、ルテニウムクラスターとヒドロシランの混合物の NMR 測定によって室温で Si-H 結合の酸化的付加が進行したと考えられる錯体がクラスター骨格の分解を伴わずに生成していることを見出した。酸化的付加過程の発見は触媒反応の機構解明の鍵となると考えられるが、更なる研究の進展が望まれる。



以上の成果より、アセナフチレン、アズレン配位子は架橋配位子として多核構造を十分に保持し、さらにハプティシティ変化によって容易に配位不飽和座を発生させることが可能であることを明らかにすることができた。さらにルテニウム、鉄クラスターにおける可逆的な光、熱異性化の検討より光機能性分子の開発における重要な知見を見出すことができた。一方ハプトトロピック転移反応の詳細な検討からクラスター上でのハプティシティ変化による配位不飽和座の発生について初めて様々な知見を得ることができた。触媒反応の検討では、更に今後の研究が必要であるが、従来の単核錯体では見られない特徴的な反応性を示すヒドロシリル化反応、環状エーテルの開環重合反応などが進行することを明らかにした。以上の成果は、クラスターを用いた反応

化学の可能性を大きく切り開いたということができ、今後の有機金属化学、有機合成化学に与える影響は計り知れないものがあると考ええる。

## 投稿論文リスト

- 1. Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds of Benzothiophene and Dibenzothiophene Mediated by Trinuclear Pentahydride Complex of Ruthenium  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$**   
Kouki Matsubara, Rei Okamura, Masako Tanaka, Hiroharu Suzuki  
*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108-1109.
- 2. Regioselective C-H Bond Activation of Alkanes by a Trinuclear Complex Having a  $\mu_3$ -Sulfido Ligand**  
Kouki Matsubara, Akiko Inagaki, Masako Tanaka, Hiroharu Suzuki  
*J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7421-7422.
- 3. Stoichiometric and Catalytic Activation of Si-H Bonds by a Triruthenium Carbonyl Cluster,  $(\mu_3, \eta^2: \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene})\text{Ru}_3(\text{CO})_7$ : Isolation of the Oxidative Adducts, Catalytic Hydrosilylation of Aldehydes, Ketones, and Acetals, and Catalytic Polymerization of Cyclic Ethers**  
Hideo Nagashima, Akihiro Suzuki, Takafumi Iura, Kazuhiro Ryu, Kouki Matsubara  
*Organometallics* **2000**, *19*, 3579-3590.
- 4. Diruthenium Carbonyl Complexes Bound to Guaiazulene: Preparation and Thermally Reversible Photoisomerization Studies of Phosphine and Phosphite Derivatives of  $(\mu_3, \eta^3: \eta^5\text{-guaiazulene})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$  and Iron Homologues**  
Kouki Matsubara, Takashi Oda, Hideo Nagashima  
*Organometallics* **2001**, *20*, 881-892.
- 5. Preparation of Polybutylene Oxides Bearing Terminal Ester Groups by Treatment of  $\text{H}[(\text{CH}_2)\text{O}]_n\text{SiR}_3$  with Acyl Halides**  
Takafumi Iura, Kouki Matsubara, Hideo Nagashima  
*Kinou Bussitu Kagaku Kenkyusho Houkoku* **2000**, *14*, 119-125.
- 6. Synthetic Studies of cis-3a-aryloctahydroindole Derivatives by Copper-Catalyzed Cyclization of N-Allyltrichloroacetamides: Facile Construction of Benzylic Quaternary Carbons by Carbon-Carbon Bond Forming Reactions**  
Sho-ichi Iwamatsu, Kouki Matsubara, Hideo Nagashima  
*J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9625-9631.
- 7. Copper-Catalyzed Facile Carbon-Carbon Bond Forming Reactions at the  $\alpha$ -Position of  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Trichlorinated  $\gamma$ -Lactams**  
Sho-ichi Iwamatsu, Hideo Kondo, Kouki Matsubara, Hideo Nagashima  
*Tetrahedron* **1999**, *55*, 1687-1706.
- 8. Preparation and Reactions of Unsaturated Cluster Having a  $\mu_3$ -Sulfide: Modification of the Reactivity of the Triruthenium Pentahydride Cluster,  $(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ .**  
Kouki Matsubara, Hiroharu Suzuki  
*in preparation*

9. **Syntheses, Structures, and Reactions of Trinuclear Polyhydride Complexes of Ruthenium Having Phosphorus Ligands. Modification of the Trimetallic Reaction Field on the Triruthenium Cluster,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ .**

Kouki Matsubara, Hiroharu Suzuki

*in preparation*

10. **Syntheses, Structures, and Reactions of the Coordinatively Unsaturated Trinuclear Ruthenium Polyhydride Complexes,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_6(\text{Y})$  ( $\text{Y} = \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3, 1/2(\text{SO}_4), \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2, \text{CH}_2\text{CO}_2, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4, \text{PF}_6$ ) and  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ .**

Hiroharu Suzuki, Takeaki Kakigano, Ken-ichi Tada, Minoru Igarashi, Kouki Matsubara, Akiko Inagaki, Masato Ohshima

*in preparation*

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、丁寧なご指導と暖かい励ましの言葉を賜りました東京工業大学 鈴木寛治先生、ならびに九州大学 永島英夫先生に心から御礼申し上げます。鈴木寛治先生には学部4年から博士課程3年まで、研究の細部にわたるまで辛抱強くご指導いただき、大変感謝しております。また、永島英夫先生には助手赴任後、厳しく、暖かく御指導頂き、大変感謝しております。

東京工業大学 大島正人先生には、学部4年から博士課程3年まで、研究面から生活面まで大変お世話になりました。心から御礼申し上げます。また学部4年から修士2年までの3年間、暖かく御指導頂きました高尾俊郎先生に厚く御礼申し上げます。

東京工業大学資源化学研究所の元素分析室の皆様、当時資源研の田中正子先生には、X線構造解析、元素分析で大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。穂田研究室の皆様には元素分析を申し込むにあたって大変お世話になり、厚く御礼申し上げます。また東京工業大学化学工学科の中井研究室、三上研究室、高橋研究室の皆様には IR, NMR を快く使っていただき、大変感謝しております。

鈴木研究室秘書の市川さんには、いろいろと事務関係でお世話になりました。またいつも温かい言葉に励まされました。鈴木研究室の皆様には、いろいろと迷惑をかけましたが、温かく見守ってくださり、大変感謝しております。博士課程の岡村玲さん、大橋理人君には共同研究者として研究を進めてもらいました。至らない指導でしたが、それを補う素晴らしい研究をしてくれました。また私にとっても貴重な経験となり、今後の研究生生活に活かしていきたいと思えます。

九州大学機能物質化学研究所物質合成部門(金政研究室、又賀研究室、森研究室)の皆様には、研究遂行にあたり NMR, MASS スペクトル測定、蛍光スペクトル測定などの機器測定などでお世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。九州大学元素分析室には元素分析でお世話になりました。厚く御礼申し上げます。

永島研究室の皆様には、博士論文作成にあたり、多大なご迷惑をおかけしました。ここに深くお詫び申し上げるとともに、温かく見守ってくださったことを深く感謝いたします。共同研究者

の博士課程井浦貴文君、小田隆志君、修士課程新林昭太君、龍和博君、寺沢淳一君、美馬祥司君には、いろいろな良い刺激を受けながら共に研究を進め、研究を遂行することができました。ここに深く感謝いたします。

学位取得に至るまで、常に心の支えとなってくれた妻に深く感謝します。

最後になりましたが、本研究は日本学術振興会、九州大学機能物質化学研究所奨励費の援助のもとに行われており、学術振興会、機能物質化学研究所に対して厚く御礼申し上げます。