

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	カルボニル配位子の導入による三核ルテニウムクラスターの反応性の制御および炭素三員環を有する三核ルテニウムクラスターの合成と光反応
Title(English)	
著者(和文)	高橋勇太
Author(English)	Yuta Takahashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10953号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高尾 俊郎,村橋 哲郎,川口 博之,岡本 昌樹,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10953号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成三十年度 学位論文

カルボニル配位子の導入による

三核ルテニウムクラスターの反応性の制御および

炭素三員環を有する三核ルテニウムクラスターの合成と光反応

東京工業大学 大学院理工学研究科

応用化学専攻 高尾研究室

高橋 勇太

目次 (1/2)

第 1 章	序論	
第 1 節	固体触媒と金属表面 -遷移金属クラスターによるモデル化-	3
第 2 節	遷移金属クラスターの反応性	4
第 3 節	ポリヒドリドクラスター	6
第 4 節	三重架橋ヘテロ元素による三核ルテニウムポリヒドリドクラスターの修飾	9
第 5 節	三核クラスター上でのカルボニル配位子	11
第 6 節	カルボニル配位子による三核ルテニウムポリヒドリドクラスターの修飾	16
第 7 節	光照射による構造の変化	17
第 8 節	本研究の目的	20
第 2 章	三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の合成および性質	
第 1 節	緒言	23
第 2 節	三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の合成	26
第 3 節	三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の性質	31
第 3 章	三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体と不飽和炭化水素との反応	
第 1 節	緒言	45
第 2 節	三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体とアルケンとの反応	46
第 3 節	三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体と非環状ジエンとの反応	53
第 4 節	三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体とアルキンとの反応	57
第 5 節	炭化水素配位子間でのカップリング反応	61
第 6 節	三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の触媒への応用	64
第 7 節	錯体の同定	70

目次 (2/2)

第 4 章	炭素三員環を有する三核ルテニウムクラスターの合成と光反応性	
第 1 節	緒言	95
第 2 節	モノカチオン性トリスカルベン錯体の光反応	99
第 3 節	中性トリスカルベン錯体の光反応	108
第 4 節	トリスカルベン錯体の炭素三員環の開裂に関する考察	112
第 5 節	中性トリスカルベン錯体の別途合成法の開発	116
第 5 章	総括	123
	実験の部	131

第 1 章

序論

第 1 節 固体触媒と金属表面 -遷移金属クラスターによるモデル化-

固体触媒を用いた反応の活性または選択性を高めるためには、反応が進行する固体触媒の金属表面で生成する化学種や、反応の素過程に関する知見が重要となる。金属表面の情報を得ることができる様々な解析手法が確立されており、オージェ分子分光法 (AES) では表面の元素の種類と量を、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) では表面の分子の構造情報や元素を、X線光電子分光法 (XPS) では表面に存在する原子の化学結合情報を知ることができる。原子レベルで表面を観察できる走査型トンネル顕微鏡 (STM) も広く用いられているが、金属表面の分析結果だけで表面化学種の反応性を詳細に調べることは困難であり、動的な情報を得ることができる有機金属化合物の反応性を参考にすることでデータの解釈が行われている。¹

複数の遷移金属が化学結合で結び付けられた遷移金属クラスターは、金属表面の化学吸着のモデルと見なすことができる。ベンゼンは Rh (1 1 1) 面に対して 3 回回転軸を持つ形式で吸着することが明らかにされているが、^{1c, 2} 三核オスmium錯体上でも同様な配位形式が確認されている (Figure 1-1-1)。³

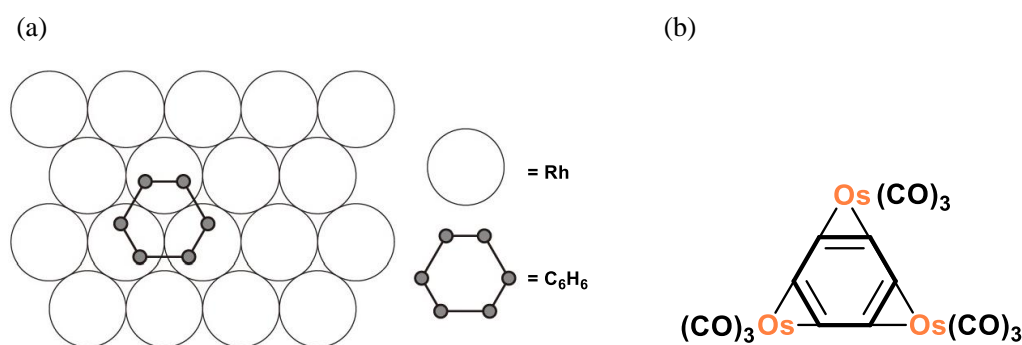


Figure 1-1-1. (a) 金属表面上のベンゼン (b) 三核錯体上のベンゼン

Figure 1-1-1. (b) に示したような、多数のカルボニル配位子が配位した遷移金属クラスターをカルボニルクラスターと呼ぶ。カルボニルクラスターは遷移金属クラスターの研究で広く用いられており、金属原子の数の変化にともなって様々な形式でアルキンが配位することも示されている (Figure 1-1-2)。⁴ これらの配位形式は、アルキンが金属表面や表面上の欠陥に存在するときのモデルになると考えられている。

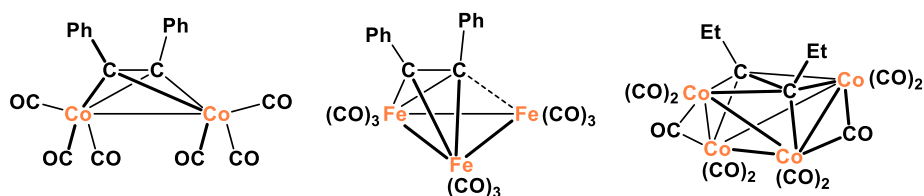


Figure 1-1-2. カルボニルクラスター上のアルキン配位子

¹ (a) Muetterties, E. L.; Rhodin, T. N.; Band, E.; Brucker, C. F.; Pretzer, W. R. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 91-137. (b) Gates, B. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 228-229. (c) Zaera, F. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2651-2693. (d) Bradshaw, A. M. *Surf. Sci.* **1995**, 331-333, 978-988.

² Van Hove, M. A.; Lin, R.; Somorjai, G. A. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 778-781.

³ Gomez-Sal, M. P.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Wright, A. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1682-1684.

⁴ (a) Sly, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 18-20. (b) Dahl, L. F.; Smith, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2450-2452. (c) Blount, J. F.; Dahl, L. F.; Hoogzand, C.; Hubel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 292-301.

インデンがアルキンとして Os_3 面に配位したカルボニルクラスターが Deeming らにより合成されている。このインデン配位子は Figure 1-1-3 に示すように Os_3 面を移動することが明らかにされている。⁵ 同様な動的挙動が様々な遷移金属クラスターで観察されており、遷移金属クラスター上での動的挙動は金属表面に化学吸着した原子団が移動するときのモデルとなる。このように、カルボニルクラスターを始めとした遷移金属クラスターの構造を詳細に調べることで、金属表面に存在する化学種の構造や結合の手掛かりを得ることができる。

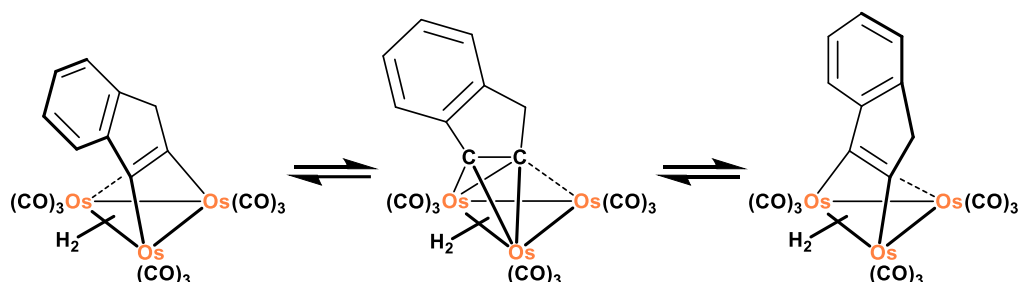


Figure 1-1-3. カルボニルクラスター上での三重架橋インデン配位子の動的挙動

第 2 節 遷移金属クラスターの反応性

金属表面のモデルとしての研究が進むにつれ、遷移金属クラスター自体の反応性も注目されるようになった。カルボニルクラスターは、フラグメンテーションにより配位不飽和な化学種が生成することがよく知られている。⁶ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ はアルキンやアミンとの反応で単核錯体、二核錯体を生成する。⁷ また、アルケンの異性化反応では、単核錯体が活性種となると提案されている。⁸ 一方、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ は三核骨格を維持したままアルキンの水素化触媒として働くことが報告されている (Figure 1-2-1)。⁹

原料と生成物の核数が同じ場合でも、反応途中にフラグメンテーションが起きる場合もある。 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と L 型配位子として働く N-ヘテロ環状カルベン (NHC) との反応では、1 倍モルの NHC を用いた場合は $\text{Ru}_3(\text{NHC})(\text{CO})_{11}$ が生成するが、1 倍モル以上の NHC を使用すると単核錯体を含む複雑な混合物が得られる。¹⁰ この結果は、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と L 型配位子として働くアミジナートゲルミレンとの反応結果と比較することで解釈できる (Scheme 1-2-1)。¹¹ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と 1 倍モルのアミジナートゲルミレンとの反応では、単核錯体と 2/3 倍モルの $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ が生成し、最終的に 1 置換体を得られる。ここで、途中で生成した単核錯体とアミジナートゲルミレンが反応すると様々な生成物を得られる。このように、フラグメンテーションが起きやすい錯体を扱う場合は、フラグメンテーションを含む反応機構を常に考慮する必要がある。遷移金属クラスターを活性な単核種の前駆体として利用することは可能だが、その反応性を制御することは難しい。こうした単核種を用いるよりは、むしろ適切にデザインされた単核錯体の方が反応速度や

⁵ Deeming, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 123-128.

⁶ Muetterties, E. L.; Krause, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 135-148.

⁷ (a) Emme, I.; Labahn, T.; de Meijere, A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 110-113. (b) Periasamy, M.; Mukkanti, A.; Raj, D. S. *Organometallics* **2004**, *23*, 619-621.

⁸ Casey, C. P.; Cyr, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2248-2253.

⁹ Dawoodi, Z.; Henrick, K.; Mays, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 696-698.

¹⁰ (a) Cabeza, J. A.; del Rio, I.; Miguel, D.; Perez-Carreno, E.; Sanchez-Vega, M. G. *Organometallics* **2008**, *27*, 211-217. (b) Cabeza, J. A.; Garcia-Alvarez, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5389-5405.

選択性の観点で優れている。¹²

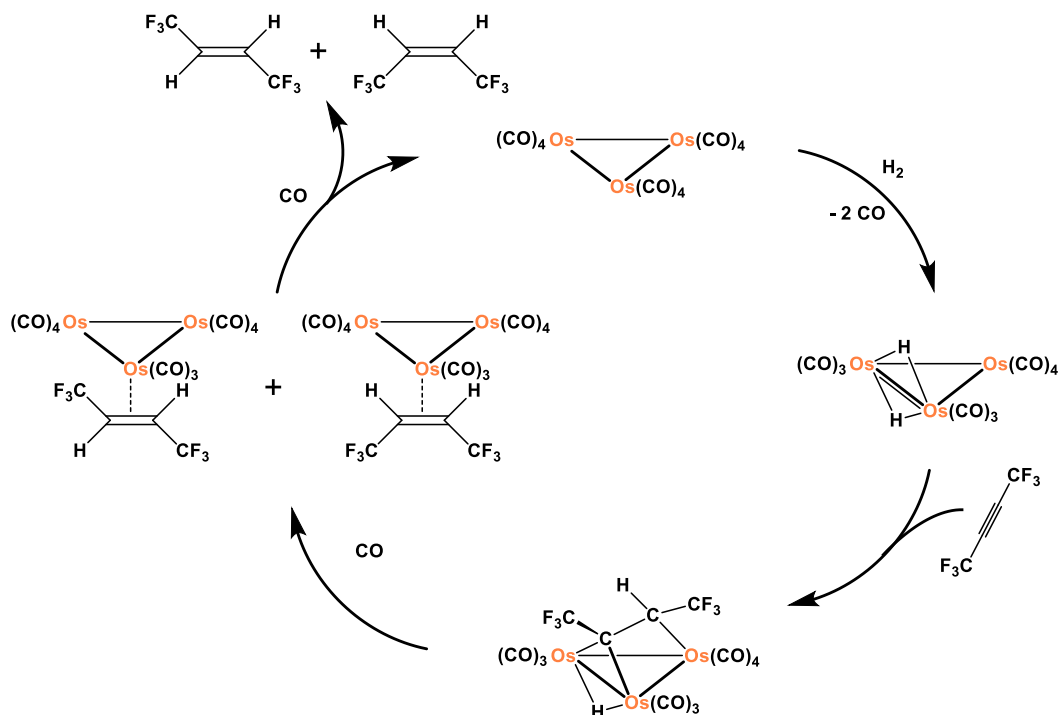
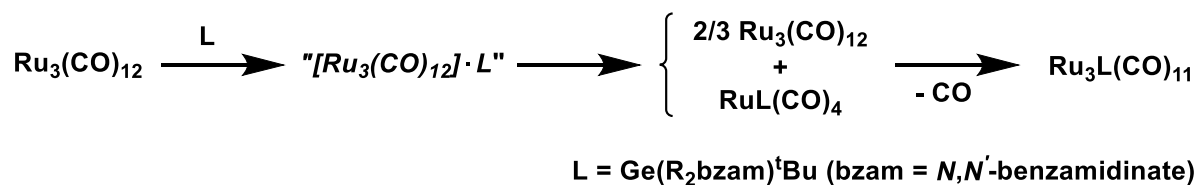


Figure 1-2-1. 三核骨格を維持したまま触媒となるカルボニルクラスター



Scheme 1-2-1. Ru₃(CO)₁₂ とアミジナートゲルミレンとの反応

遷移金属クラスターの特徴は、複数の金属中心が基質に対して協同的に作用することで、単核錯体とは異なる反応様式で基質の活性化を行うことができる点にあるものと思われる。したがって、複数の金属中心による協同効果を最大限に発揮するためには、反応の際に多核骨格を維持し、単核錯体へのフラグメンテーションを防ぐ必要がある。

¹¹ Alvarez-Rodriguez, L.; Cabeza, J. A.; Garcia-Alvarez, P.; Perez-Carreno, E.; Polo, D. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2983-2994.

¹² Dyson, P. J.; McIndoe, J. S. *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, **2000**, CRC Press

第 3 節 ポリヒドリドクラスター

前述のように、遷移金属クラスターの複数の金属中心による協同効果を最大限に発揮するためには、反応の際に多核骨格を維持する必要がある。それに加え、基質が隣接する金属中心と多点的に相互作用するためには、複数の金属上に同時に空配位座を形成することが必須となる。このような観点から所属研究室ではポリヒドリドクラスターを用い、様々な分子変換反応を行ってきた。ポリヒドリドクラスターの特徴としては、以下の 4 つが挙げられる。

- (1) 複数のヒドリド配位子が金属間を架橋するため、単核錯体への分解が起きにくい。
- (2) 複数の金属間を架橋するヒドリド配位子が水素分子として、または不飽和化合物の水素化という形で脱離し、隣接した金属原子の同じ側に配位不飽和座が生じる。
- (3) カルボニルクラスターと比較して、電子求引性のカルボニル配位子を持たないため、金属中心の電子密度が高く保たれる。
- (4) プロトン化や脱プロトン化でヒドリド配位子の数が変化し、脱水素や水素化の起きやすさが増えるため、水素分子の授受を通じた酸化還元反応が可能となる。

ポリヒドリドクラスターとしては、主に Cp^* を支持配位子として有するクラスター、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_4$ 、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})_2$ (**1**) について研究してきた。^{13, 14} 錯体 **1** の金属中心の酸化数は形式的に Ru(III, III, II) となり、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ の Ru(0, 0, 0) よりも高原子価となるが、ヒドリド配位子と電子供与性の Cp^* 基のみで構成された Ru_3 反応場の電子密度は高くなっている。

高い電子密度の特徴が表れる錯体として、Figure 1-3-1 に示す面配位ピリジン錯体¹⁵ やニトリル錯体¹⁶ がある。カルボニルクラスターではピリジン¹⁷ やニトリル¹⁸ は窒素原子の孤立電子対を用いて配位するが、ポリヒドリドクラスターでは電子密度が高い金属中心からの $\pi^*(\text{CN})$ 軌道への逆供与により、カルボニルクラスターとは異なる配位形式が可能になったものだと考えられる。また、錯体 **1** と 1,3-シクロヘキサジエンとの反応では Figure 1-1-1 (b) に示した三核オスミウムカルボニルクラスターと同様の配位形式をもつ面配位錯体が得られる。三核オスミウムカルボニルクラスターの場合には NMR のタイムスケール内でベンゼンが三核面上を回転するのに対し、¹⁹ ポリヒドリドクラスター上に面配位したベンゼンは回転しないことが確認されている (Scheme 1-3-1)。²⁰ これは電子密度が高い金属中心からの逆供与によって M-C 結合が強くなり、

¹³ (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Morooka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2243-2245. (b) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129-1146.

¹⁴ (a) Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779-10780. (b) Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.-i.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87.

¹⁵ (a) Kawashima, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7615-7618. (b) Takao, T.; Kawashima, T.; Kanda, H.; Okamura, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 4817-4831.

¹⁶ Takao, T.; Kawashima, T.; Matsubara, K.; Suzuki, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 3371-3374.

¹⁷ (a) Yin, C. C.; Deeming, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2091-2096. (b) Deeming, A. J.; Peters, R.; Hursthouse, M. B.; Backer-Dirks, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 787-791. (c) A. Foulds, G.; F.G. Johnson, B.; Lewis, J. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 123-129. (d) Eisenstadt, A.; Giandomenico, C. M.; Frederick, M. F.; Laine, R. M. *Organometallics* **1985**, *4*, 2033-2039. (e) Bruce, M. I.; Humphrey, M. G.; Snow, M. R.; Tiekink, E. R. T.; Wallis, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 311-322. (f) Fish, R. H.; Tae-Jeong, K.; Stewart, J. L.; Bushweller, J. H.; Rosen, R. K.; Dupon, W. J. *Organometallics* **1986**, *5*, 2193-2198.

¹⁸ (a) Andrews, M. A.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7255-7259. (b) Andrews, M. A.; Knobler, C. B.; Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7260-7264. (c) Keller, E.; Wolters, D. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1572-1582. (d) Suter, P.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 793-797. (e) Bantel, H.; Hansert, B.; Powell Anne, K.; Tasi, M.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1059-1060.

¹⁹ Gallop, M. A.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1809-1811.

²⁰ 弦牧 洋平, 修士論文, 東京工業大学 (2017)

ベンゼン環の回転が阻害されたためと考えられる。一方で、2 電子酸化することで逆供与が低下し、ベンゼン環が回転するようになることも確認されている。

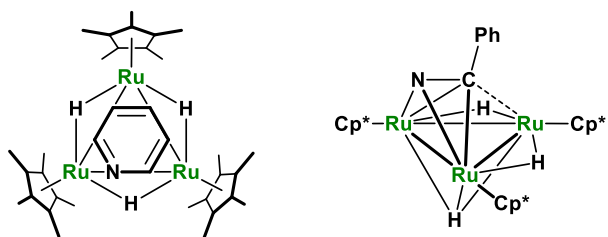
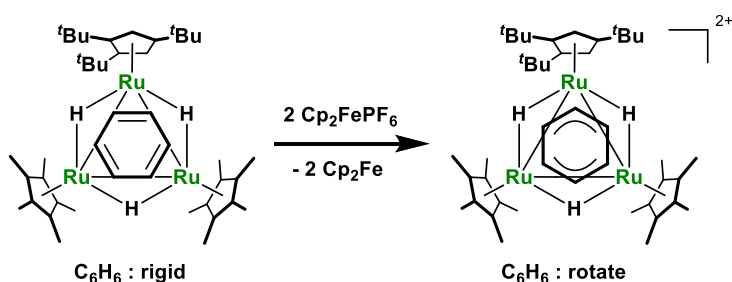
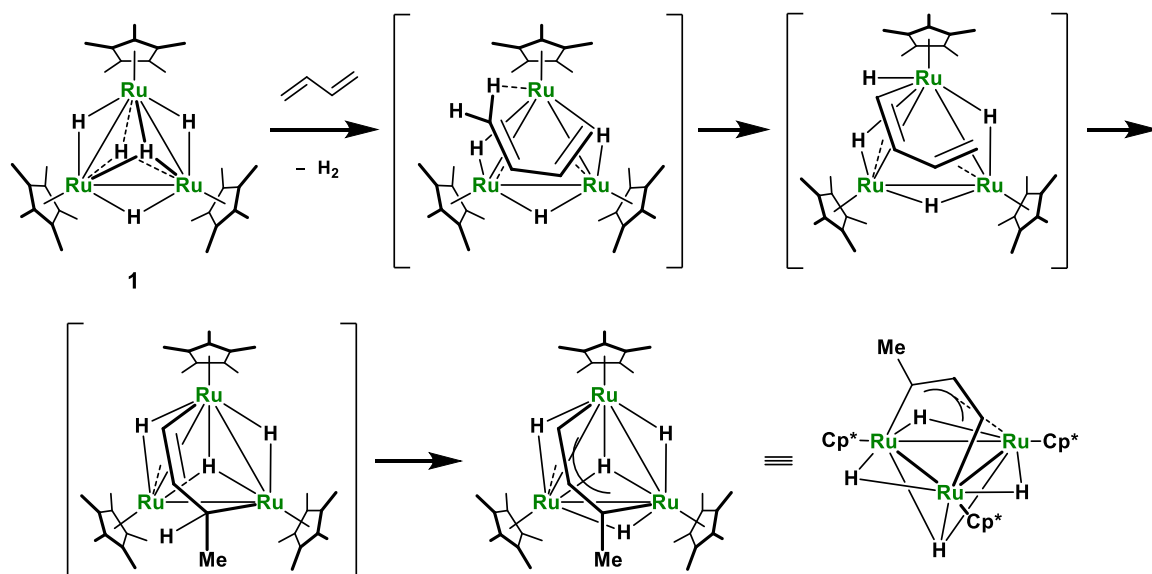


Figure 1-3-1. 電子密度が高い金属中心からの逆供与で可能となった配位形式



Scheme 1-3-1. ポリヒドリドクラスター上のベンゼン環

竹森は錯体 **1** とブタジエンとの反応によりジルテナアリル錯体が得られると報告している (Scheme 1-3-2)。²¹ この反応では、ジエンが 2 つのルテニウム中心に $\eta^2:\eta^2$ -配位し、残るルテニウムが C(sp²)-H 結合を切断する。錯体 **1** の 3 つの金属中心がそれぞれ配位サイト、活性化サイトとして役割を分担しながら基質に対し協同的に作用しており、本反応は多核錯体の特徴がよく表れたものと見なすことができる (Figure 1-3-2)。



Scheme 1-3-2. 錯体 **1** とブタジエンとの反応

²¹ Takemori, T.; Suzuki, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 4346-4348.

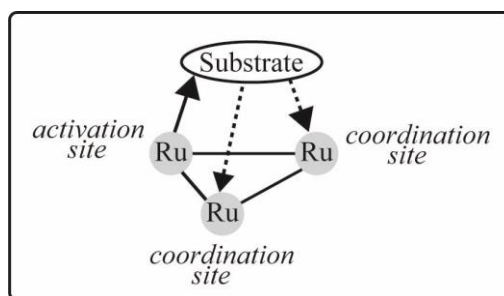
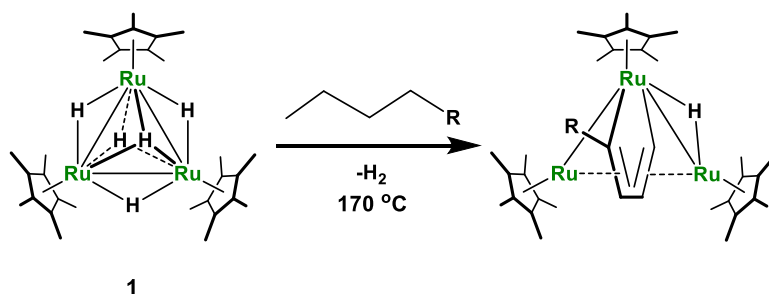


Figure 1-3-2. 基質の協同的な活性化

錯体 **1** はアルカンの C-H 結合を切断することが稲垣によって報告されている (Scheme 1-3-3)。²² 反応性が低いアルカンの C-H 結合が、錯体 **1** の電子リッチな金属中心によって活性化されたものと考えられる。

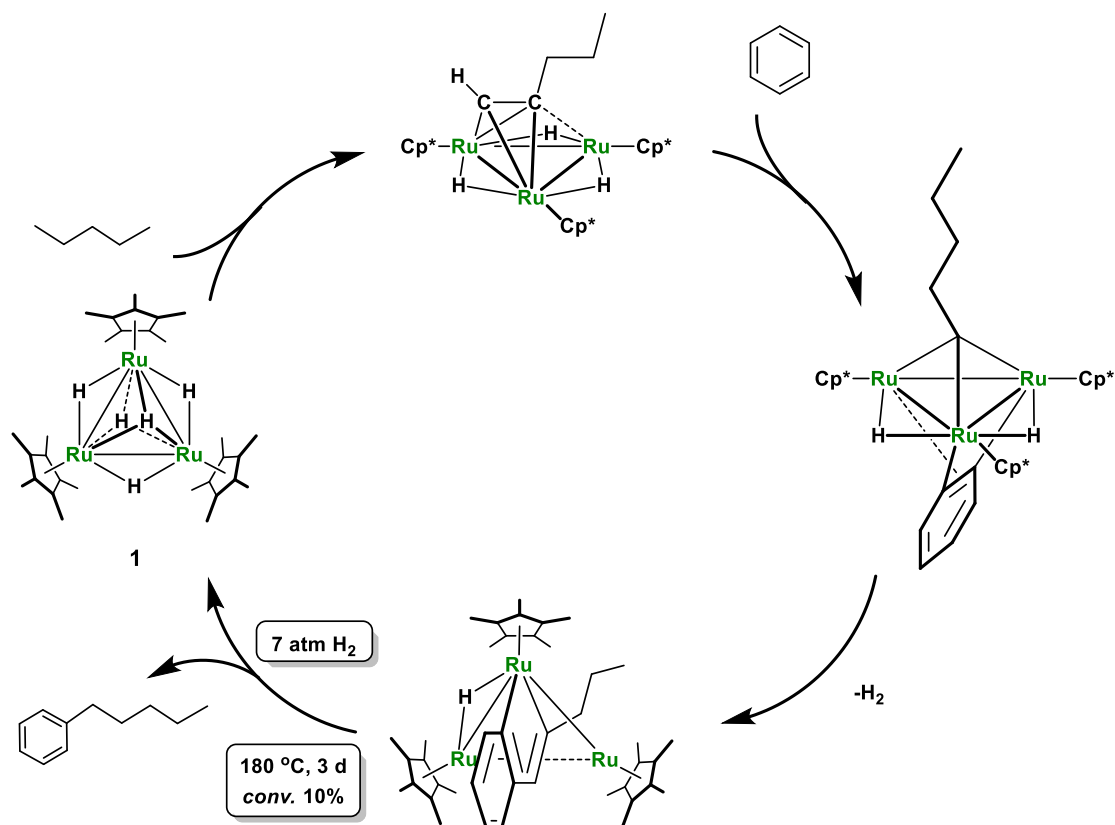
Scheme 1-3-3. 錯体 **1** とアルカンとの反応

電子リッチな金属中心は基質をクラスター上に取り込む際には有利に働くが、クラスター上から基質を脱離させる際には複数の強固な M-C 結合を切断しなければならないため、逆に不利となる。²³ さらに、クラスター上から基質が脱離するためには、多点配位した基質との結合を全て切断する必要がある。守谷らは n-ペンチルベンゼンの脱離反応で大きなエネルギーが必要となることを報告している (Scheme 1-3-4)。²⁴ この脱離反応では水素加圧条件のもと 180 °C という高温で反応を行っているにもかかわらず、転化率は 3 日間で 10% にとどまる。脱離の際の大きなエネルギー障壁がポリヒドリドクラスターを用いた触媒反応を設計する上で大きな課題となっている。ポリヒドリドクラスターを触媒として用いる反応をデザインするためには、反応場の電子密度、または立体的な環境を制御することで、基質の脱離の際のエネルギー障壁を下げる必要がある。

²² Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404-406.

²³ McNaughton, J. L.; Mortimer, C. T.; Burgess, J.; Hacker, M. J.; Kemmitt, R. D. W. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 287-290.

²⁴ Moriya, M.; Tahara, A.; Takao, T.; Suzuki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3393-3397.



Scheme 1-3-4. アルカンとベンゼンのカップリング反応

第 4 節 三重架橋ヘテロ元素による三核ルテニウムポリヒドリドクラスターの修飾

ポリヒドリドクラスターを触媒として用いる反応をデザインするためには基質の脱離の際のエネルギー障壁を下げる必要がある。その一方で、ポリヒドリドクラスターの特徴である基質の酸化付加に対する活性は維持する必要がある。これまでにルテニウム中心の電子密度を制御する方法の 1 つとして、ヘテロ原子を三重架橋配位子として有する三核ルテニウムポリヒドリドクラスター $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-E})$ ($\text{E} = \text{BR},^{25} \text{NR},^{26} \text{O},^{27} \text{AIR},^{28} \text{PR},^{29} \text{S}^{30}$) が合成されてきた (Figure 1-4-1)。得られた錯体と炭化水素類との反応性を調べることで、三重架橋配位子を導入した効果についての評価も行われている ($\text{ER} = \text{BR},^{29\text{a},31} \text{NR},^{29\text{a},32} \text{O},^{29\text{a}} \text{AIR},^{33} \text{PR},^{29} \text{S}^{29\text{a},34}$)。

²⁵ Okamura, R.; Tada, K.; Matsubara, K.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 4772-4774.

²⁶ (a) Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 1860-1866. (b) Nakajima, Y.; Kameo, H.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 950-952.

²⁷ Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87.

²⁸ Ohashi, M.; Matsubara, K.; Iizuka, T.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 937-940.

²⁹ (a) 岡村 玲, 学位論文, 東京工業大学 (2002), (b) 松原 公紀, 学位論文, 東京工業大学 (2002)

³⁰ Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108-1109.

³¹ Takao, T.; Suwa, H.; Okamura, R.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 1825-1831.

³² 諏訪 仁史, 修士論文, 東京工業大学 (2012)

³³ 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学 (2004)

³⁴ 田原 淳士, 学位論文, 東京工業大学 (2013)

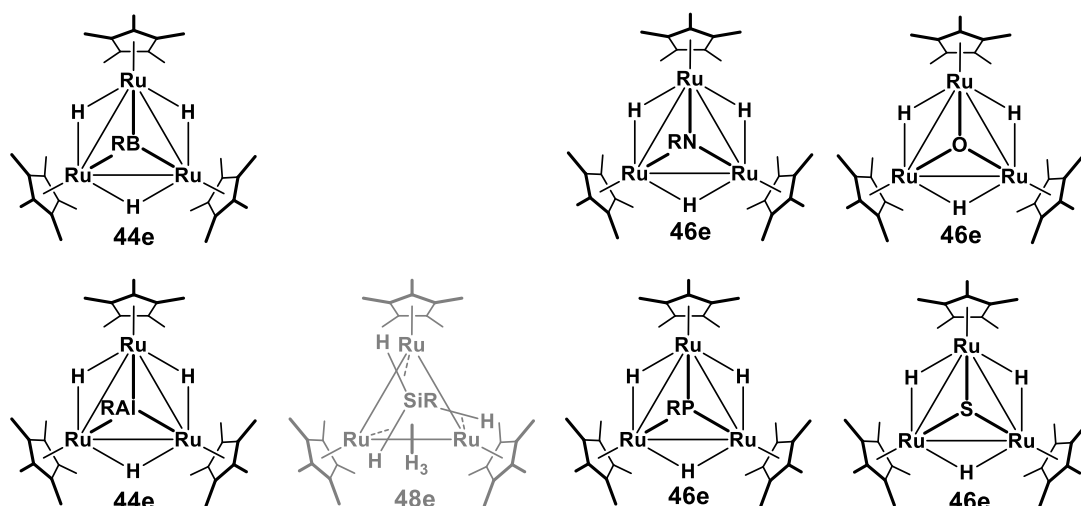
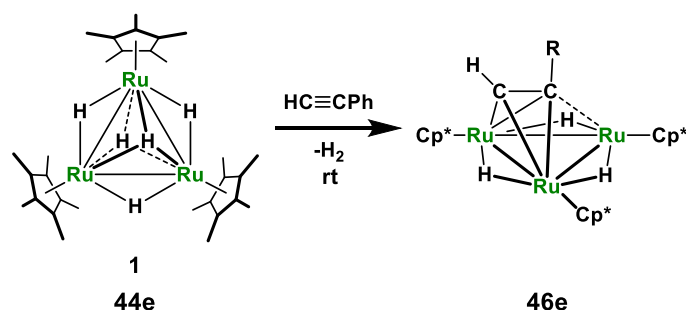
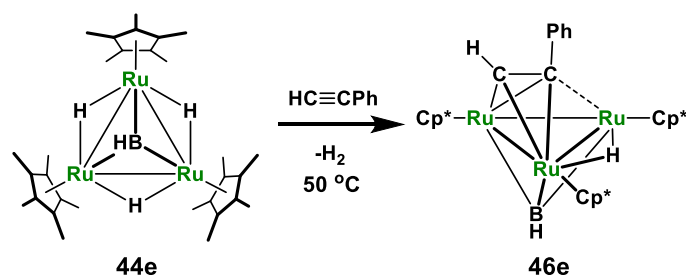


Figure 1-4-1. 三重架橋ヘテロ元素を有する三核ルテニウムクラスター

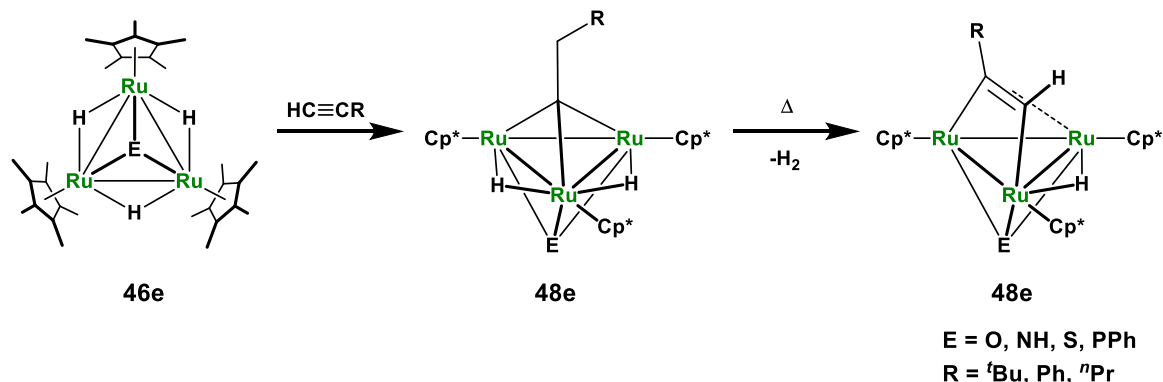
三重架橋ヘテロ元素を有する様々なルテニウムクラスターが合成されてきたが、その中でも第 13 族元素を有するクラスターは錯体 **1** と同じ 44 電子錯体である。三重架橋ポリレン錯体とフェニルアセチレンとの反応では錯体 **1** とフェニルアセチレンとの反応同様 (Scheme 1-4-1)、垂直配位型アルキン錯体を得られる (Scheme 1-4-2)。^{29a} 一方、46 電子錯体である三重架橋イミド、オキソ、ホスフィニデン、スルフィド錯体と末端アルキンとの反応では平行配位型アルキン錯体を得られる (Scheme 1-4-3)。原料とした錯体の価電子数の違いにより、構造の異なる化合物が得られている。



Scheme 1-4-1. 錯体 **1** とフェニルアセチレンとの反応



Scheme 1-4-2. 三重架橋ポリレン錯体とフェニルアセチレンとの反応



Scheme 1-4-3. 三重架橋ヘテロ元素を有する 46 電子錯体と末端アルキンとの反応

錯体 **1** の修飾という観点では、類似の反応経路をたどりつつ電子的、立体的な環境が制御された環境を構築できることが望ましい。修飾後も 44 電子錯体となる配位子を導入した場合、そのような要求を満たすことが期待される。

第 5 節 三核クラスターの上でのカルボニル配位子

金属上の電子密度を低下させる配位子として代表的なものにカルボニル配位子がある。カルボニル配位子は金属中心から π^* 軌道への逆供与により、低原子価の錯体を安定化することがよく知られている。

遷移金属クラスターではホモレプティックなカルボニルクラスターを原料として用いることが多いため、カルボニル配位子を有するクラスターが数多く報告されている。クラスター上のカルボニル配位子は末端、架橋、三重架橋、四重架橋、六重架橋など、多様な配位形式をとる。¹² 三核クラスター上でのカルボニル配位子の配位形式は主に末端、架橋、三重架橋の三種類であり、炭素だけで配位している場合ほどの配位形式でも 2 電子供与の配位子となる (Figure 1-5-1)。¹² 金属中心まわりの環境に応じて相互に配位形式を変化させることも可能であり、配位形式の柔軟性をもつことも知られている。

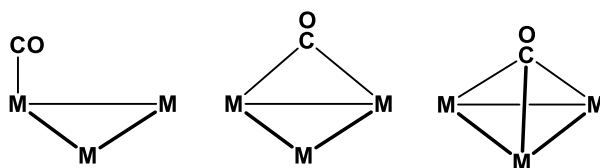


Figure 1-5-1. カルボニル配位子の末端配位、架橋配位、三重架橋配位

末端配位における軌道の相互作用を Figure 1-5-2 に示す。³⁵ 末端配位ではカルボニル配位子の炭素原子上の非共有電子対が金属原子の空の d 軌道に供与されることで形成される σ 供与結合の他に、金属原子の電子が充填された d 軌道からカルボニル配位子の π^* 軌道に逆供与されることで形成される π 逆供与結合が存在する。後者では C-O 結合の反結合性軌道の電子密度が高くなるため、C-O 結合の結合次数が低下する。

³⁵ Hartwig, J. F. *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, 2009, Univ Science Books

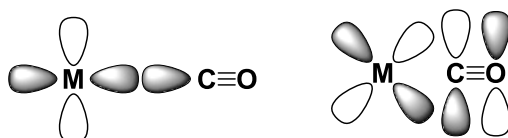


Figure 1-5-2. 末端配位における軌道の相互作用

架橋配位における軌道の相互作用を Figure 1-5-3 に示す。³⁵ カルボニル配位子の σ 対称性軌道は、エネルギーが近い金属フラグメントの π 対称性軌道と相互作用する。また、カルボニル配位子の π^* 軌道は金属フラグメントの π^* 軌道と相互作用する。

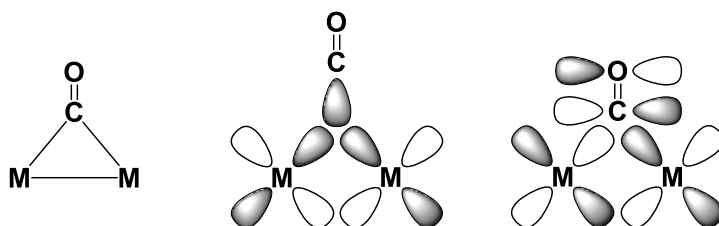


Figure 1-5-3. 架橋配位における軌道の相互作用

Green らは架橋配位子の供与電子数を計算する新たな方法を提案し、架橋カルボニル配位子についても言及している。³⁶ 金属原子からの逆供与の強さによって計算方法が異なり、逆供与が弱い場合は架橋している金属原子のそれぞれに 1 電子を供与し、逆供与が強い場合は両方の金属原子に 2 電子を供与する。この計算方法で金属-金属間の結合次数を予想することができるが、逆供与の強弱を考える過程で軌道のエネルギーを計算する必要がある。

Fenske らは二核パラジウムユニットと架橋カルボニル配位子との軌道相互作用について詳細に研究している。³⁷ Figure 1-5-4 に示すように、占有軌道同士の相互作用によって生じた反結合性軌道よりも、非占有軌道同士の相互作用によって生じた結合性軌道の方がエネルギー準位が低いため、非占有軌道同士の相互作用によって生じた結合性軌道に電子が充填される。後者の相互作用の結果、架橋カルボニル配位子の C-O 結合の結合次数は低下し、末端配位のカルボニル配位子の結合次数よりも小さくなる。同様の相互作用が二核パラジウム架橋カルボニル錯体でも観察されている。³⁸ ここで示した例では M-M 結合の結合次数は低下するが、他の配位子や金属原子の種類によって M-M 結合の結合次数に与える影響は変化する。

³⁶ Green, J. C.; Green, M. L. H.; Parkin, G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11481-11503.

³⁷ Kostic, N. M.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 666-671.

³⁸ Ayed, T.; Guihery, N.; Tangour, B.; Barthelat, J. C. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, 116, 497-504.

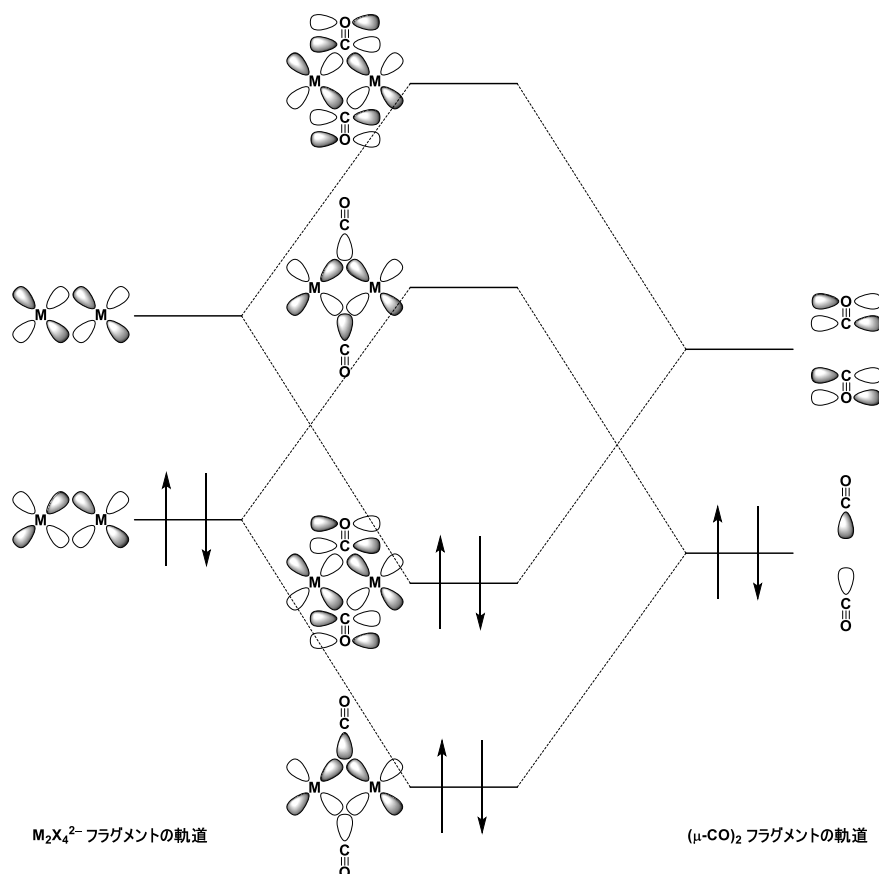


Figure 1-5-4. 架橋配位におけるエネルギー準位図

逆供与による結合次数の低下は IR スペクトルにおける C-O 伸縮振動由来のピークの低波数シフトや、単結晶 X 線構造解析における C-O 結合の伸長により確認することができる。IR スペクトルでは、カルボニル配位子の C-O 伸縮振動由来のピークは末端配位、架橋配位、三重架橋配位の順に低波数にシフトしていく (Table 1-5-1)。³⁹

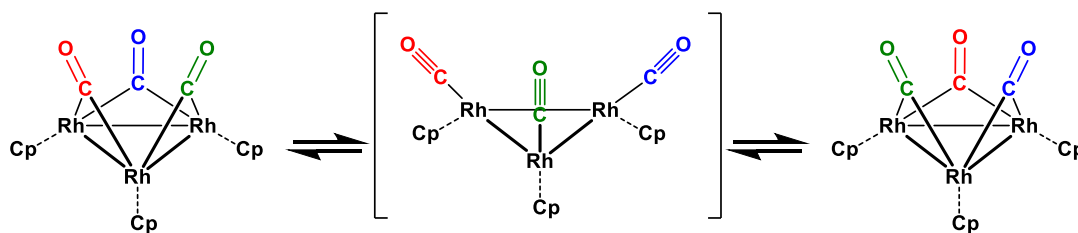
Table 1-5-1. IR スペクトルにおけるカルボニル配位子の伸縮振動

	CO	末端配位	架橋配位	三重架橋配位
$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$	2143	2150-1820	1850-1720	1730-1600

カルボニル配位子の配位形式の相互変換については、温度可変 NMR 測定等を用いて、詳細に検討されている。例えば、三核ロジウムトリカルボニル錯体のカルボニル配位子の動的挙動が Shapley らによって報告されている。⁴⁰ Scheme 1-5-1 は 3 個のカルボニル配位子が Rh 平面の同じ側に存在している場合の動的挙動を示している。架橋配位したカルボニル配位子が末端配位を経て移動する Modified Merry-Go-Round 機構により、それぞれのカルボニル配位子が 3 個の Rh と相互作用する。そのため、¹³C NMR スペクトルでカルボニル配位子のシグナルは *quartet* として観察される。

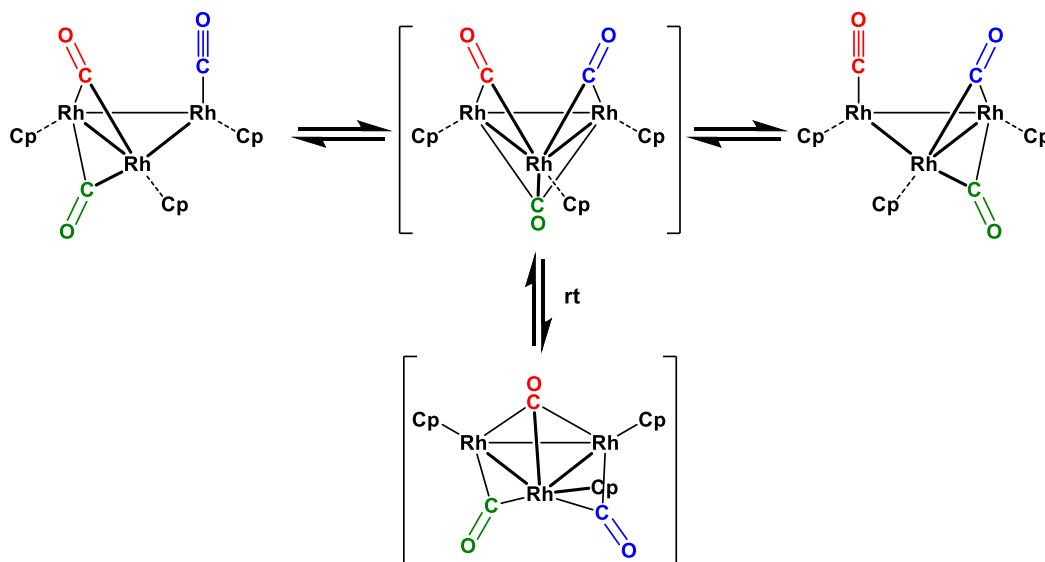
³⁹ Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2014, Wiley

⁴⁰ (a) Lawson, R. J.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 7433-7435. (b) Lawson, R. J.; Shapley, J. R. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 772-774.



Scheme 1-5-1. Modified Merry-Go-Round 機構

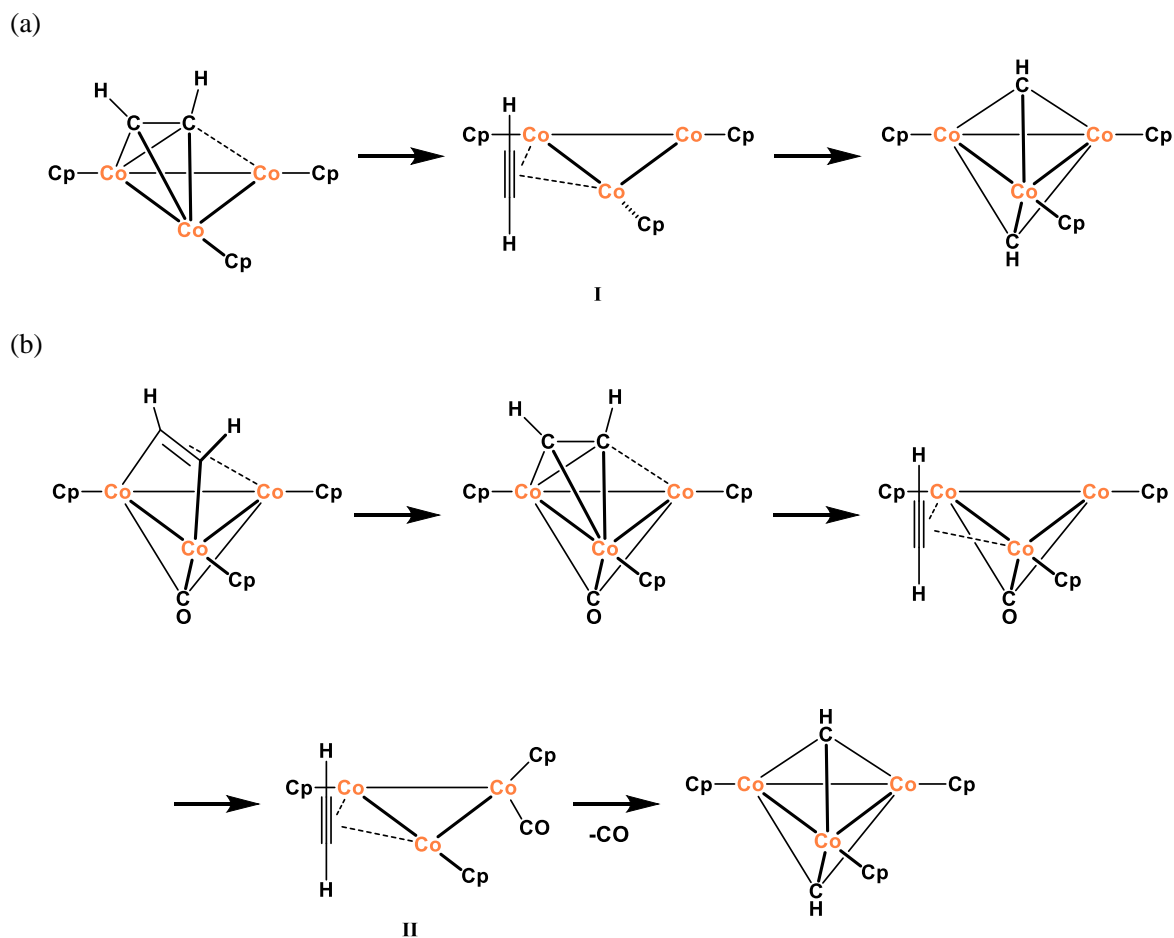
3 個のカルボニル配位子のうち 1 個が Rh 平面の反対側に存在する場合、2 種類の動的挙動が確認されている。Scheme 1-5-2 の左右に示した平衡は $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上で観察される動的挙動を示している。末端配位と架橋配位、架橋配位と三重架橋配位の変換が起きる Bridge Opening-Closing 機構により、それぞれのカルボニル配位子が 3 個の Rh と相互作用する。室温では Scheme 1-5-2 の上下に示したもう 1 つの動的挙動である、架橋配位したカルボニル配位子が Rh 平面の反対側へ移動する Bridge-Flipping motion も観察されている。



Scheme 1-5-2. Bridge Opening-Closing 機構 (左右) と Bridge-Flipping 機構 (上下)

反応中のカルボニル配位子の動的挙動により、反応の活性化エネルギーが低下する示す例も Shapley らによって報告されている。⁴¹ Cp を支持配位子とする 9 族金属三核クラスターによるアルキンの $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合切断反応のエネルギー計算を行った結果、カルボニル配位子の有無により大きな違いが生じた。Scheme 1-5-3 (a) のカルボニル配位子を持たない中間体 **I** は原料の垂直配位型アルキン錯体よりもエネルギーが約 340 kJ/mol 高くなる。一方、Scheme 1-5-3 (b) のカルボニル配位子を有する中間体 **II** のエネルギーは他の異性体と比べてそれほど高くはなく、反応全体の活性化障壁は Scheme 1-5-3 (a) よりも 200 kJ/mol 以上低下する。**I** と異なり、**II** ではカルボニル配位子がアルキンと相互作用していない金属原子に移動する結果、全ての金属が 18 電子則を満たすことで安定になると考えられる。

⁴¹ Clauss, A. D.; Shapley, J. R.; Wilker, C. N.; Hoffmann, R. *Organometallics* **1984**, *3*, 619-623.



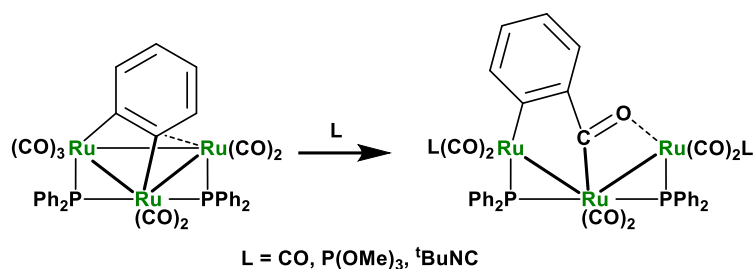
Scheme 1-5-3. 三核コバルトクラスターを用いた $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合切断反応 (a). カルボニル配位子を持たない場合 (b). カルボニル配位子を持つ場合

カルボニル配位子は柔軟性をもった *spectator* 配位子としてだけでなく、金属上で分子変換反応を起こす *actor* 配位子としても働く。挿入によるカルボニル化やカルベンの生成など、様々な反応を起こすことが知られている。³⁵

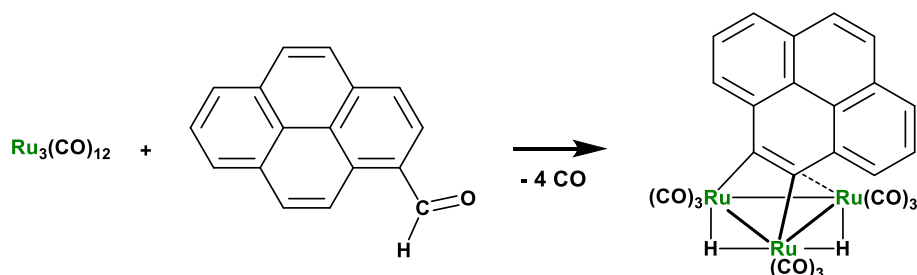
Knox らは架橋ホスフィド配位子を有するカルボニルクラスター上で、カルボニル配位子が三重架橋ベンザイン配位子の $\text{M}-\text{C}$ 結合に移動挿入し、 $\text{C}-\text{C}$ 結合が形成されると報告している (Scheme 1-5-4)。⁴² 一方、移動挿入の逆反応にあたる脱カルボニル反応が観察される例もある。三核ルテニウムドデカカルボニルクラスターは 1-ピレンカルボキシアルデヒドと反応し、三重架橋ピライン錯体を与えることが Gonzalez らによって報告されている (Scheme 1-5-5)。⁴³

⁴² Charmant, J. P. H.; Dickson, H. A. A.; Grist, N. J.; Knox, S. A. R.; Orpen, A. G.; Saynor, K.; Vinas, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 565, 141-151.

⁴³ Arce, A. J.; Canavera, F.; De Sanctis, Y.; Ascanio, J.; Machado, R.; Gonzalez, T. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1834-1839.



Scheme 1-5-4. カルボニルクラスター上での移動挿入反応



Scheme 1-5-5. カルボニルクラスター上での脱カルボニル反応

移動挿入反応と脱カルボニル反応のどちらが起きるかは、カルボニル配位子が一酸化炭素として脱離するか、脱離しない場合は熱力学的な安定性が重要になる。金属中心の電子密度が高い場合、M-CO 結合の生成が有利になるため、³⁵ 脱カルボニル反応が有利になる。

第 6 節 カルボニル配位子による三核ルテニウムポリヒドリドクラスターの修飾

錯体 **1** はヒドリド配位子を水素分子として脱離させながら、または不飽和化合物の水素化という形で利用しながら反応が進行する。このとき、ヒドリド配位子を 2 つずつ消費するため、ヒドリドクラスターとしての性質を保持するためには、少なくとも 2 つ以上のヒドリド配位子を有する必要がある。また、錯体 **1** と電子数が異なる場合、基質の配位形式が大きく異なり、反応経路が大きく変化すると予想される。そのため、錯体 **1** との反応性の比較という観点では、ヒドリド配位子を 2 つ以上持つが、金属まわりの価電子数の総和が 44 となる構造が望ましい。これらの条件に該当する遷移金属クラスター、三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})$ (**2**) が大橋によって最初に報告されている (Figure 1-6-1)。⁴⁴ 錯体 **1** と二酸化炭素は室温では反応しないが、錯体 **1** よりも求核性の高いアニオン性テトラヒドリドクラスターと二酸化炭素は室温で反応し、炭酸水素カリウムとともに錯体 **2** を与える (Scheme 1-6-1)。

⁴⁴ 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学 (2003)

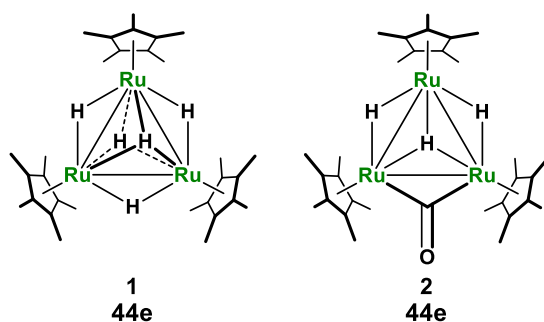
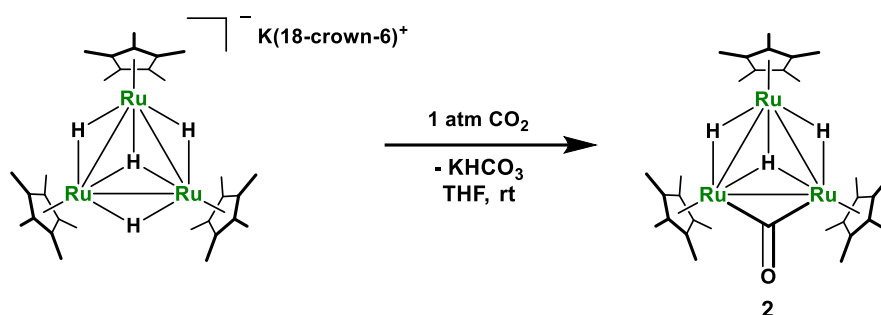


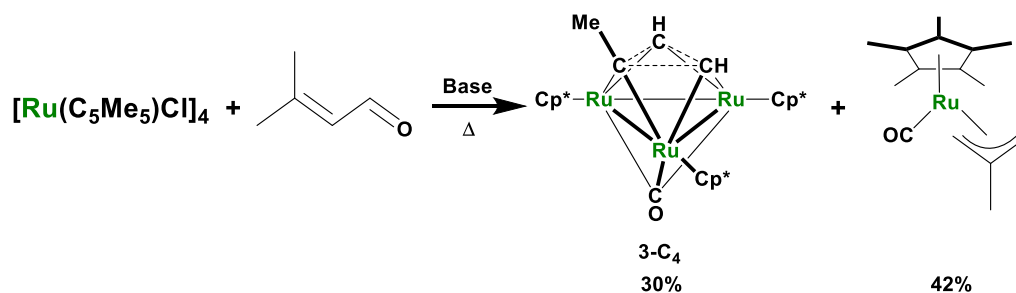
Figure 1-6-1. カルボニル配位子による修飾

Scheme 1-6-1. アニオン性テトラヒドライドクラスターと二酸化炭素との反応による錯体 **2** の合成

錯体 **2** のヒドリド配位子は錯体 **1** と同様に NMR タイムスケール内で素早くサイト交換をしており、高い反応性をもつことが期待される。しかし、金属上の電子密度は低下すると考えられ、反応性が変化することが想定される。錯体 **2** に関する詳細な研究はこれまでに行われていないが、カルボニル配位子を導入した影響を評価するためには、錯体 **2** の物性や反応性を調べる必要がある。

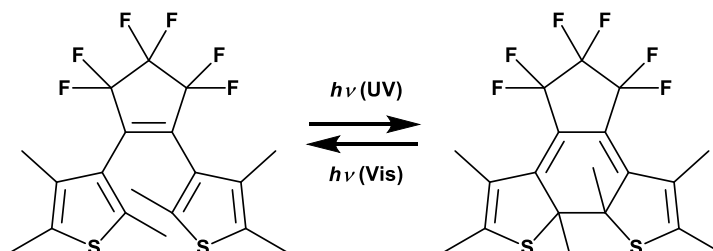
第 7 節 光照射による構造の変化

錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行う過程で、炭素三員環が面配位した中性錯体 (Cp^*Ru)₃(μ_3 -CO)(μ_3 - η^3 -C₃MeH₂) (**3-C₄**) が生成した。錯体 **3-C₄** は Ernst らによって報告されており (Scheme 1-7-1)、⁴⁵ 安定な化合物であると考えられていたが、可視光を照射することで速やかに反応することがわかった。錯体 **3-C₄** の LUMO 付近の軌道には炭素三員環の反結合性軌道の寄与があり、この光反応は三核錯体に面配位した炭素三員環が開環することで進行していると考えられる。



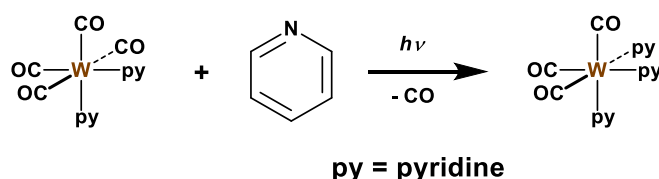
Scheme 1-7-1. Ernst らによる錯体 **3-C₄** の合成例

光照射による環の開閉を利用する例としては、ジアリールエテンが良く知られている (Scheme 1-7-2)。⁴⁶ この化合物は紫外光を照射することで閉環して色が無くなり、閉環して得られる化合物に可視光を照射することで開環して着色する。

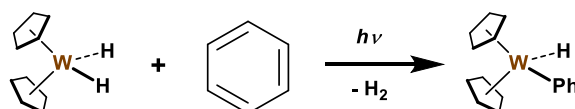


Scheme 1-7-2. 光照射で環が開閉するフォトクロミック分子の例

有機金属化合物で光反応は主に配位子の脱離の手段として用いられている。⁴⁷ 例えば、カルボニル配位子は光照射によって一酸化炭素として脱離し、金属中心に空配位座が生じる (Scheme 1-7-3)。⁴⁸ また、ヒドリド配位子も光照射により水素分子や水素ラジカルとして脱離し、同様に金属中心に空配位座が生じる (Scheme 1-7-4)。⁴⁹



Scheme 1-7-3. 光照射による一酸化炭素の脱離 (配位子置換反応)



Scheme 1-7-4. 光照射による水素分子の脱離 (続く酸化的付加)

配位子の脱離以外の例として、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は励起状態で酸化剤または還元剤として働くことが知られている (Scheme 1-7-5)。⁵⁰ また、励起状態のポルフィリン錯体は三重項酸素にエネルギーを与えて一重項酸素に変換できるため、医療分野への応用が行われている。⁵¹ このように有機金属化合物の光化学も幅広く調べられているが、光照射による多核錯体上の配位子の構造変化を利用した例は存在せず、実現できれば多核励起種といった新たなコンセプトを示すことができると考えられる。

⁴⁵ Trakampruk, W.; Arif, A. M.; Ernst, R. D. *Organometallics* **1994**, *13*, 2423-2429.

⁴⁶ Irie, M.; Uchida, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 985-996.

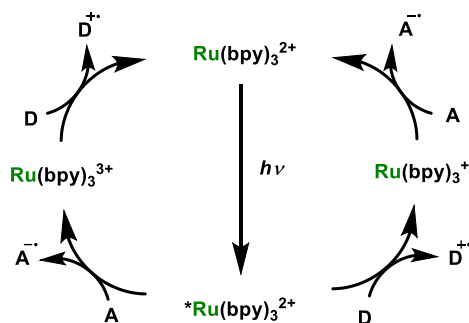
⁴⁷ D. R. Tyler, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, ed. by R. H. Crabtree, M. Mingos, Elsevier, Oxford, **2007**, Vol. 1, pp. 239.

⁴⁸ Wrighton, M. S.; Morse, D. L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 405-419.

⁴⁹ Berry, M.; Elmitt, K.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1950-1958.

⁵⁰ Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.

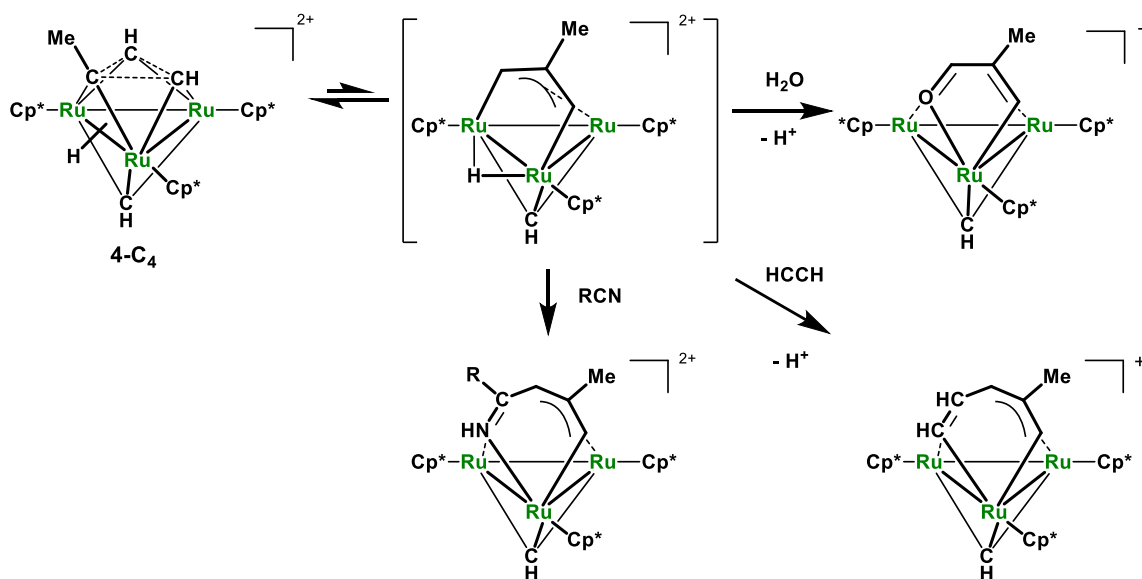
⁵¹ Lang, K.; Mosinger, J.; Wagnerová, D. M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 321-350.



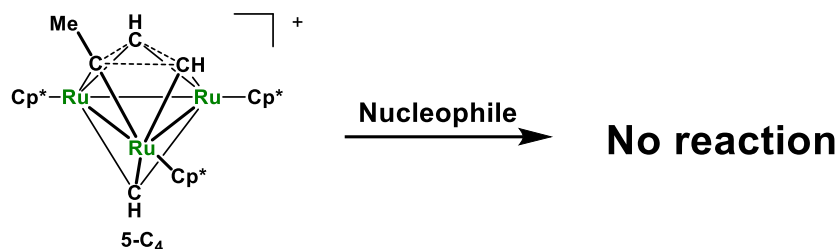
A = acceptor, D = donor

Scheme 1-7-5. Ru(bpy)₃²⁺ の光酸化還元反応

錯体 **3-C₄** は Ernst らによって報告されているが、⁴⁵ その反応性についてはこれまでに報告されていない。類似の構造を有するジカチオン性錯体 [(Cp**Ru*)₃(μ₃-η³-C₃MeH₂)(μ₃-CH)(μ-H)][PF₆]₂ (**4-C₄**) は高い反応性を示すことが明らかになっている (Scheme 1-7-6)。⁵² 錯体 **4-C₄** では面配位した炭素三員環が開裂し、中間体として生成するジルテナアリル錯体が活性種であると考えられている。一方で、錯体 **4-C₄** の脱プロトン化で生成するモノカチオン性錯体 [(Cp**Ru*)₃(μ₃-η³-C₃MeH₂)(μ₃-CH)][PF₆] (**5-C₄**) は、安定であり、反応性に乏しいことが確認されている (Scheme 1-7-7)。

Scheme 1-7-6. 錯体 **4-C₄** の反応性

⁵² (a) Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 1349-1360. (b) Moriya, M.; Takao, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 1650-1657. (c) Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 1044-1054.

Scheme 1-7-7. 錯体 **5-C₄** の反応性

そこで、光照射によって炭素三員環が開裂して生じる多核励起種を用いる小分子の活性化を検討することとした。構造の変化に起因する反応を観察できれば、三核錯体上に面配位した炭素三員環は新たな光応答性基だと示すことができる。

第 8 節 本研究の目的

本研究では、錯体 **1** のヒドリド配位子 2 つをカルボニル配位子で置換した錯体 **2** に注目した。錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行うことでカルボニル配位子が与えた影響を評価し、反応の制御に関する知見を得ることを目的とした。加えて、錯体 **3-C₄**, **5-C₄** への光照射を行い、三核錯体上に面配位した炭素三員環の開裂による新たな反応性を見出すことも目的とした。

第 1 章では、これまでに行われてきたカルボニルクラスターやポリヒドリドクラスターの研究について概観し、ポリヒドリドクラスターの特徴と課題について述べた。また、遷移金属クラスター上でのカルボニル配位子に注目し、錯体 **1** と錯体 **2** の類似点および期待される違いについてまとめた。加えて、有機金属化合物で利用されている光反応と、これまでに観察されている面配位した炭素三員環を有する三核錯体についても記述した。

第 2 章では、錯体 **2** の合成法の再検討を行い、スケールアップに適した合成法について考察した。カルボニル配位子を 1 つ有する配位不飽和な錯体 **2** の合成では、アルコールや一酸化炭素、二酸化炭素からカルボニル配位子を形成する方法が有効であることを示した。また、錯体 **2** の性質についても調べた。金属中心の電子密度の低下にともない酸化的付加が起きにくくなることを示した。

第 3 章では、錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行い、カルボニル配位子が与えた影響を評価した。カルボニル配位子を導入したことで、脱水素反応が抑制されることと、各種異性体の中でアルケニリデン錯体がエネルギー的に安定になることを明らかにした。また、金属中心の電子密度が低下したことにより、錯体上で面配位した炭素三員環が形成されることも示した。

第 4 章では、錯体 **3-C₄**, **5-C₄** の光反応を検討した。錯体 **3-C₄**, **5-C₄** では光照射によって炭素三員環が開裂し、2 種類の活性な中間体が形成されることが示唆された。錯体 **3-C₄** はベンゼンと、錯体 **5-C₄** はアンモニアと反応することを見出した。また、錯体上で面配位した炭素三員環が形成される条件に関する知見を得るため、錯体 **3-C₄** の別途合成法の開発も検討した。モノカチオン性錯体を用いることで、置換基を有する炭素三員環が錯体上で形成されやすくなることを示した。

第 5 章では、本研究の成果を総括し、実験の部に実験の詳細を示した。

第 2 章

三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の 合成および性質

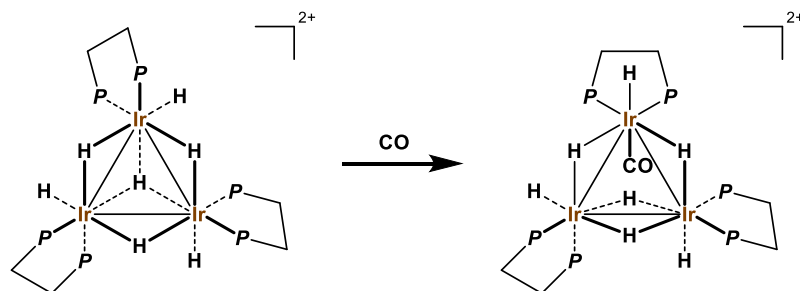
第 1 節 緒言

遷移金属クラスターの反応性の研究はカルボニルクラスターを中心に行われ、これまでに様々な炭化水素配位子を持つクラスターが合成されてきた。これらは複数のカルボニル配位子を持つものが多く、カルボニル配位子を 1 つしか持たない遷移金属クラスターの合成例は意外と少ない。

カルボニル配位子を導入する簡便な方法として、一酸化炭素を用いる方法がある。一酸化炭素は反応性が高く、棒状で金属中心に容易に近づくことができる。そのため、一酸化炭素を用いる方法で三核錯体上にカルボニル配位子が 1 つだけ導入される例も報告されているが、10 族金属の場合を除き配位飽和な 48 電子錯体となることが多い。¹ 例外として、ジホスフィン配位子を有する三核イリジウムポリヒドリドクラスター $[\text{Ir}_3(\text{dppp})_3(\text{H})_7](\text{BF}_4)_2$ と一酸化炭素との反応では、配位不飽和な 46 電子錯体 $[\text{Ir}_3(\text{dppp})_3(\text{H})_7(\text{CO})](\text{BF}_4)_2$ が得られることが Pignolet らによって報告されている (Scheme 2-1-1)。¹¹ 錯体上に複数存在するカルボニル配位子を脱離させ、カルボニル配位子を 1 つだけ有する錯体を合成する例も報告されている。² しかし、系中に一酸化炭素が残るため、一酸化炭素を用いる方法と同様、48 電子錯体となることが多い。

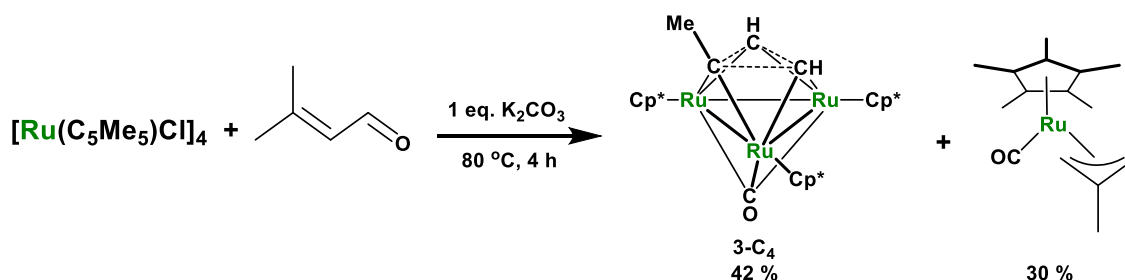
¹ (a) Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Lloyd, B. R.; Puddephatt, R. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1336-1337. (b) Lloyd, B. R.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *90*, L77-L78. (c) Ferguson, G.; Lloyd, B. R.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1986**, *5*, 344-348. (d) Ling, S. S. M.; Hadj-Bagheri, N.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 231-235. (e) Ferguson, G.; Jennings, M. C.; Mirza, H. A.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 1576-1579. (f) Puddephatt, R. J.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W. *Polyhedron* **1990**, *9*, 2767-2802. (g) Lloyd, B. R.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1993**, *12*, 1231-1237. (h) Hao, L.; Jobe, I. R.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 2781-2789. (i) Holah, D. G.; Hughes, A. N.; Krysa, E.; Spivak, G. J.; Havighurst, M. D.; Magnuson, V. R. *Polyhedron* **1997**, *16*, 2353-2359. (j) Salomon, C.; Fortin, D.; Darcel, C.; Jugé, S.; Harvey, P. D. *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 267-280. (k) Eaton, B.; O'Connor, J. M.; Vollhardt, K. P. C. *Organometallics* **1986**, *5*, 394-397. (l) Wang, H. H.; Casalnuovo, A. L.; Johnson, B. J.; Muetting, A. M.; Pignolet, L. H. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 325-331. (m) Bott, S. G.; Burrows, A. D.; Ezomo, O. J.; Hallam, M. F.; Jeffrey, J. G.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3335-3340. (n) Casey, C. P.; Widenhofer, R. A.; Hallenbeck, S. L.; Hayashi, R. K. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2639-2644. (o) Morgenstern, D. A.; Ferrence, G. M.; Washington, J.; Henderson, J. I.; Rosenhein, L.; Heise, J. D.; Fanwick, P. E.; Kubiak, C. P.; Kubiak, P. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2198-2207. (p) Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 1349-1360. (q) Nagaoka, M.; Shima, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2014**, *33*, 7232-7240.

² (a) Gardner, S. A.; Andrews, P. S.; Rausch, M. D. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2396-2402. (b) Dickson, R. S.; Mok, C.; Pain, G. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 385-402. (c) Dickson, R. S.; Evans, G. S.; Fallon, G. D.; Pain, G. N. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 109-124. (d) Dickson, R. S.; Nesbit, R. J.; Pateras, H.; Baimbridge, W.; Patrick, J. M.; White, A. H. *Organometallics* **1985**, *4*, 2128-2134. (e) Bedard, R. L.; Rae, A. D.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5924-5932. (f) Bixler, J. W.; Bond, A. M.; Dickson, R. S.; Fallon, G. D.; Nesbit, R. J.; Pateras, H. *Organometallics* **1987**, *6*, 2508-2517. (g) Wakatsuki, Y.; Okada, T.; Yamazaki, H.; Cheng, G. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 2958-2963. (h) Brunner, H.; Janietz, N.; Wachter, J.; Neumann, H.-P.; Nuber, B.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 203-214. (i) Ziebarth, M. S.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2411-2418. (j) Dickson, R. S.; Paravagna, O. M.; Pateras, H. *Organometallics* **1990**, *9*, 2780-2785. (k) Dickson, R. S.; Paravagna, O. M. *Organometallics* **1991**, *10*, 721-729. (l) Manojlovic-Muir, L.; Muri, K. W.; Mirza, H. A.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1992**, *11*, 3440-3444. (m) North, T. E.; Thoden, J. B.; Spencer, B.; Bjarnason, A.; Dahl, L. F. *Organometallics* **1992**, *11*, 4326-4337. (n) Eremenko, I. L.; Berke, H.; Kolobkov, B. I.; Novotortsev, V. M. *Organometallics* **1994**, *13*, 244-252. (o) De, R. L.; Maiti, K. *Indian J. Chem., Sect. A* **2001**, *40*, 1097-1100. (p) Nakagawa, T.; Seino, H.; Mizobe, Y. *Organometallics* **2010**, *29*, 2254-2259. (q) King, R. B. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2227-2230. (r) Uchtman, V. A.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3763-3769. (s) Green, M.; Howard, J. A. K.; Bray, A.; Johnson, O.; Stone, F. G. A. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **1984**, *40*, C295. (t) Briant, C. E.; Gilmour, D. I.; Mingos, D. M. P.; Wardle, R. W. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1693-1698. (u) Barnes, C. E.; Orvis, J. A.; Finnis, G. M. *Organometallics* **1990**, *9*, 1695-1697. (v) Manning, A. R.; Palmer, A. J.; McAdam, J.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Chem. Commun.* **1998**, 1577-1578. (w) Försterling, F. H.; Barnes, C. E. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 561-570. (x) Manning, A. R.; Palmer, A. J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *651*, 60-65. (y) Manning, A. R.; McAdam, C. J.; Palmer, A. J.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Dalton Trans.* **2003**, 4472-4481. (z) Kajitani, H.; Seino, H.; Mizobe, Y. *Organometallics* **2007**, *26*, 3499-3508.

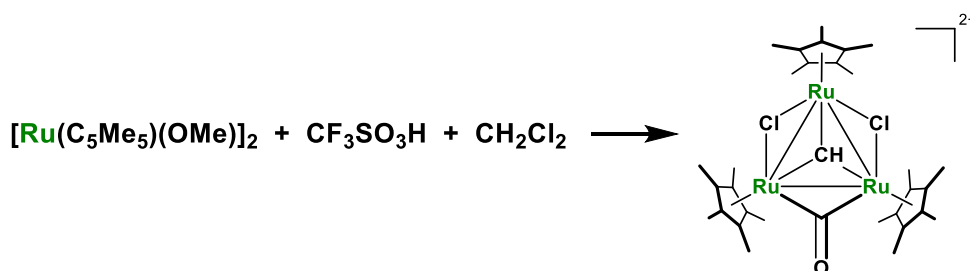


Scheme 2-1-1. 一酸化炭素雰囲気での 46 電子錯体の合成例

錯体上にカルボニル配位子を導入する他の方法として、有機化合物からカルボニル配位子を形成する方法がある。³ Ernst らはキュバン型のルテニウム錯体 $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ に 3-メチル-2-ブテナールと炭酸カリウムを加えて加熱すると、錯体 **3-C₄** が得られることを報告している (Scheme 2-1-2)。^{3b} Chaudret らは二核のメトキシ錯体とトリフルオロメタンスルホン酸との反応を塩化メチレン中で行うことで、クロロ配位子を有する三核ルテニウムクラスターが得られると報告している (Scheme 2-1-3)。^{3a} どちらの例も詳細な反応機構は明らかになっていないが、それぞれアルデヒド、原料由来のメトキシ基からカルボニル配位子を形成しており、一酸化炭素の反応よりも制御が容易だと予想される。



Scheme 2-1-2. アルデヒド由来のカルボニル配位子の形成



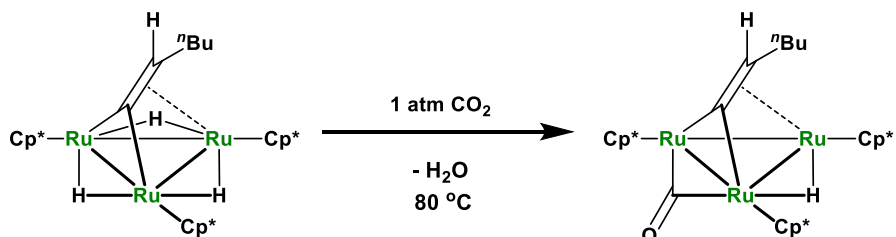
Scheme 2-1-3. メトキシ基由来のカルボニル配位子の形成

その他に、二酸化炭素からカルボニル配位子を形成する方法は二核錯体の合成例として報告されており、⁴ 所属研究室でも三核クラスターと二酸化炭素との反応からカルボニル錯体が合成さ

³ (a) Rondon, D.; He, X. D.; Chaudret, B. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, C18-C21. (b) Trakarnpruk, W.; Arif, A. M.; Ernst, R. D. *Organometallics* **1994**, 13, 2423-2429.

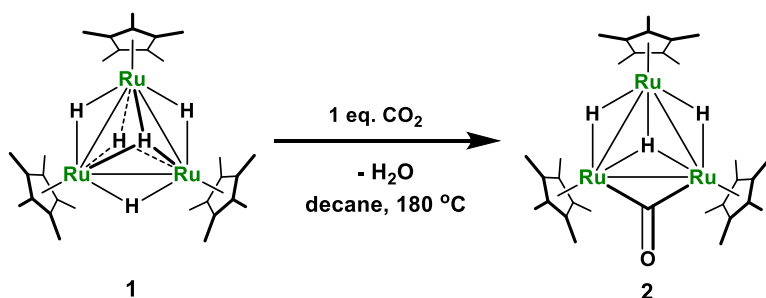
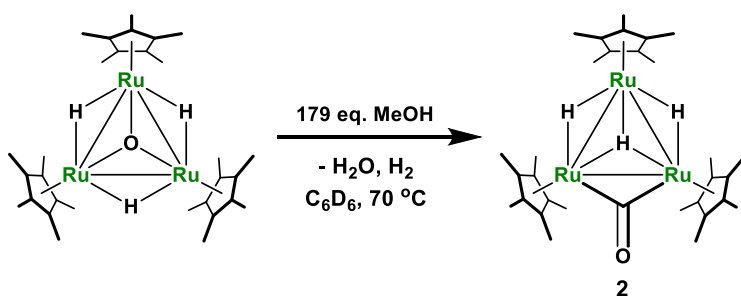
⁴ (a) Lu, C. C.; Saouma, C. T.; Day, M. W.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4-5. (b) Saouma, C. T.; Lu, C. C.; Day,

れている。所属研究室の天神林は三重架橋ヘキサニリデン錯体と二酸化炭素との反応で、三核骨格を維持したまま二酸化炭素からカルボニル配位子を形成できることを報告している (Scheme 2-1-4)。⁵ 本反応では、二酸化炭素の C=O 部位がカルボニル配位子となり、残りの酸素原子はヒドリドとともに水として脱離する。



Scheme 2-1-4. 二酸化炭素由来のカルボニル配位子の形成

カルボニル配位子を 1 つだけ有する錯体 **2** の合成法は、Scheme 1-6-1 に示したアニオン性テトラヒドリドクラスターと二酸化炭素との反応⁶ の他にもいくつか報告されている。中性の錯体 **1** と二酸化炭素は高温で反応し、水の脱離とともに錯体 **2** が生成する (Scheme 2-1-5)。⁵ 錯体 **1** はメタノールと反応しないが、錯体 **1** よりも求電子性が高い三重架橋オキソ錯体 {Cp*Ru(μ-H)}₃(μ₃-O) とメタノールとの反応では水の脱離とともに錯体 **2** が得られる (Scheme 2-1-6)。⁷ また、Scheme 2-1-4 で得られたヘキサニリデン錯体と水素との反応でも錯体 **2** が生成する (Scheme 2-1-7)。⁵

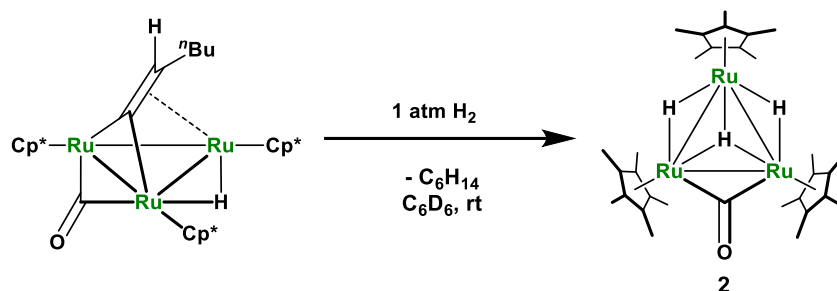
Scheme 2-1-5. 錯体 **1** と二酸化炭素との反応による錯体 **2** の合成Scheme 2-1-6. 三重架橋オキソ錯体とメタノールとの反応による錯体 **2** の合成

M. W.; Peters, J. C. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4042-4051. (c) Tsui, E. Y.; Agapie, T. *Polyhedron* **2014**, *84*, 103-110. (d) Shimogawa, R.; Takao, T.; Konishi, G.; Suzuki, H. *Organometallics* **2014**, *33*, 5066-5069. (e) Krogman, J. P.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Organometallics* **2015**, *34*, 3159-3166.

⁵ 天神林 隆一, 学位論文, 東京工業大学 (2007)

⁶ 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学 (2003)

⁷ 中島 裕美子, 学位論文, 東京工業大学 (2005)



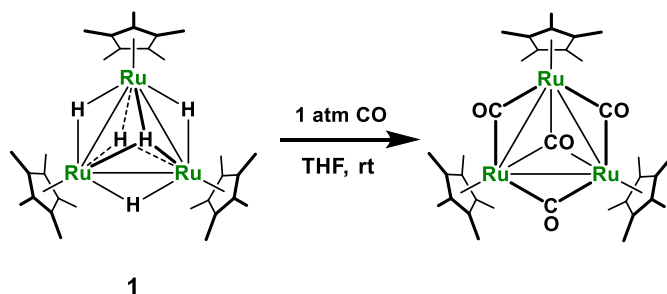
Scheme 2-1-7. 炭化水素配位子の脱離による錯体 **2** の生成

上述の内容をもとに、本章では錯体 **2** のスケールアップに適した合成法や、制御が容易な合成法について考察する。また、第 3 節では得られた錯体 **2** の性質について述べる。

第 2 節 三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の合成

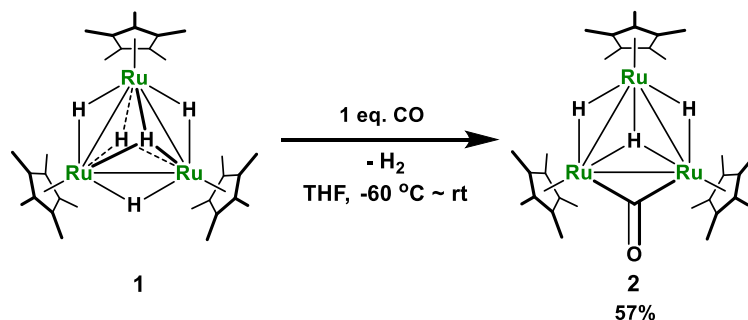
一酸化炭素を用いたカルボニル配位子の導入

錯体 **1** と 1 気圧の一酸化炭素は室温で速やかに反応し、常磁性のテトラカルボニル錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-CO})\}_3(\mu_3\text{-CO})$ が生成する (Scheme 2-2-1)。⁸ このカルボニル配位子は強固に金属上に固定されているため容易に脱離せず、配位不飽和種を形成しない。そのため、常磁性のテトラカルボニル錯体は酸素や水に対しても安定であり、反応性を示さない。



Scheme 2-2-1. 錯体 **1** と 1 気圧の一酸化炭素との反応

1 分子の一酸化炭素が反応した段階で反応を停止できれば、44 電子の錯体 **2** が得られると期待される。そこで、錯体 **1** に低温で 1 倍モルの一酸化炭素を導入して徐々に升温させながら反応を行うことで、錯体 **2** の合成を検討した (Eq. 2-2-1)。



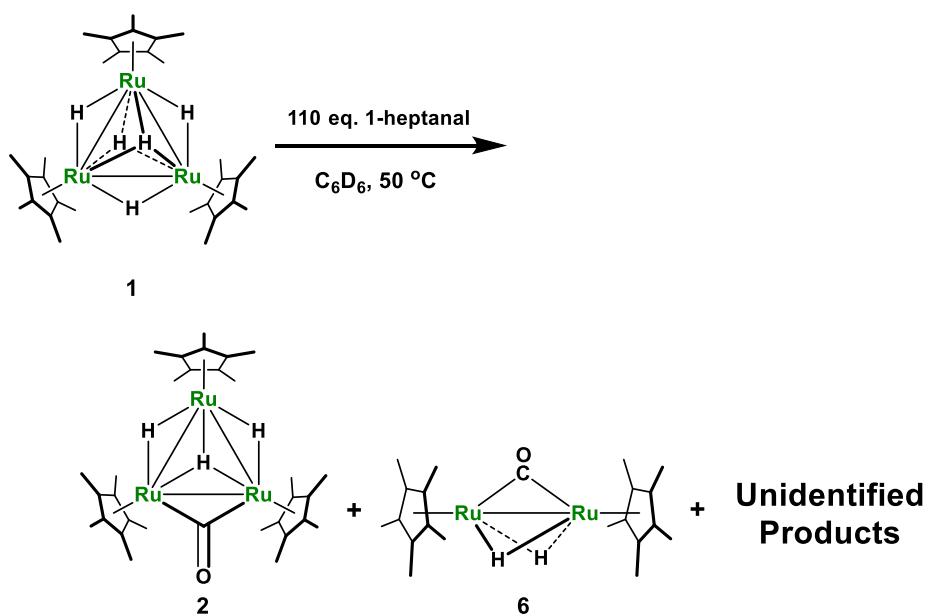
(Eq. 2-2-1)

得られた黒褐色の固体をカラムクロマトグラフィーで精製することで 57% の収率で錯体 **2**

を得ることができた。反応温度や導入する一酸化炭素の量をより精密に制御することで収率は向上すると考えられるが、詳細な反応条件の検討はできていない。

有機化合物からのカルボニル配位子の形成

次に、複数のカルボニル配位子の導入を避けるために、反応する分子数を制御することが容易なアルデヒドおよびメタノールを用いた錯体 **2** の合成を検討した。直鎖アルデヒドである 1-ヘプタナールと錯体 **1** との反応を検討した (Eq. 2-2-2)。反応の経時変化を Figure 2-2-1 に示した ($^1\text{H NMR}$ の Cp^* 領域を基準に計算)。錯体 **2** の生成を確認できたが、錯体 **2** も反応し、未同定の錯体及び二核のモノカルボニル錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_2(\mu\text{-CO})$ (**6**) が得られた。



(Eq. 2-2-2)

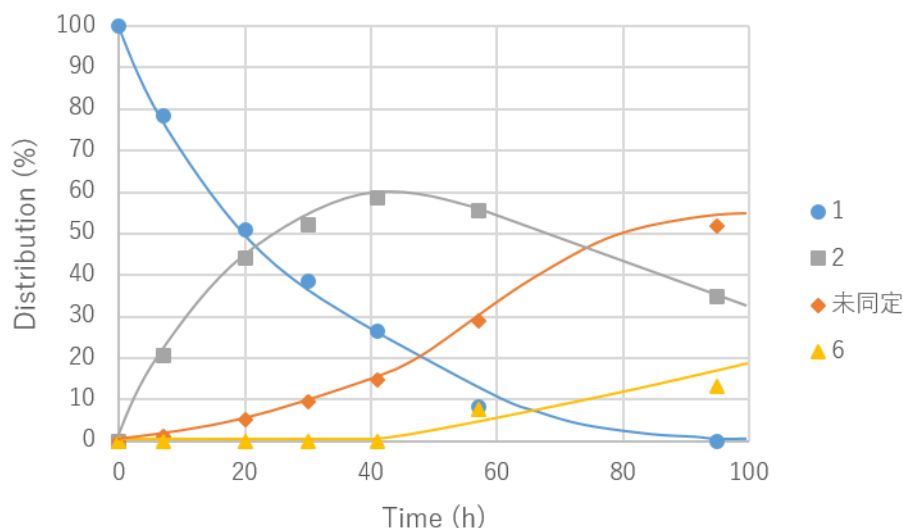


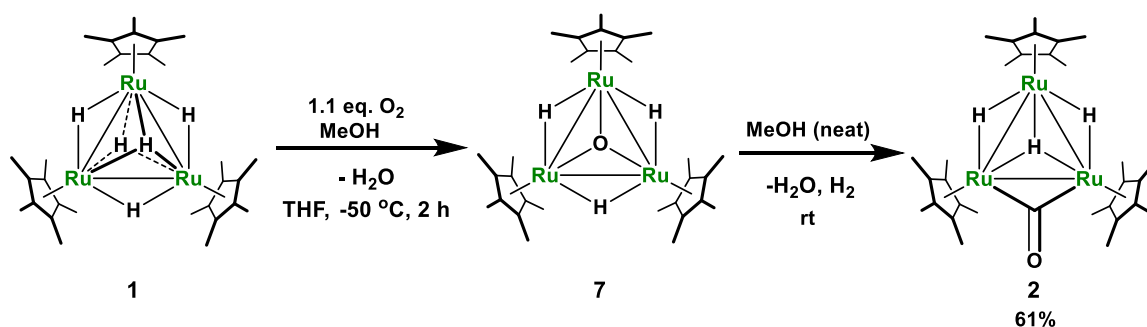
Figure 2-2-1. 錯体 **1** と 1-ヘプタナールとの反応の経時変化 (50 °C, C_6D_6)

錯体 **1** と 1-ヘプタナールが反応する 50 °C では錯体 **2** も 1-ヘプタナールと反応するため、

錯体 **2** を高収率で得ることは困難である。分岐アルデヒドであるイソバレルアルデヒドを用いた反応も行ったが、同様に錯体 **2** とイソバレルアルデヒドとの反応が進行するため、アルデヒドを用いて錯体 **2** を高収率で得ることは難しい。

アルデヒドとの反応で選択的に錯体 **2** を得ることはできなかったが、容易に脱カルボニル化が起きることが確認できた。この結果は Cp* を支持配位子とする三核ルテニウムクラスターではカルボニル配位子の移動挿入反応は進行せず、カルボニル基を有する基質からの脱カルボニル反応が進行することを示している。金属中心の電子密度がカルボニルクラスターよりも高く、カルボニル配位子との結合が安定化されていることが原因だと考えられる。

メタノールを用いた反応で錯体 **2** が得られることが中島により報告されている。⁷ 錯体 **1** はメタノールと反応しないが、三重架橋オキソ錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-O})$ (**7**) のオキソ配位子のプロトン化と続く脱水反応を利用することでメタノールとの反応から錯体 **2** が得られる。しかし、錯体 **7** は錯体 **1** と酸素との反応によって合成されるが、錯体 **1** と酸素との反応を制御することは難しく、2 分子目の酸素との反応も容易に進行するため、常にビスオキソ錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-H})$ の副生をとまなう。⁸ また、空気に対する不安定性から錯体 **7** をクロマトグラフィーを用いて分離・精製することも難しい。一方、錯体 **2** はクロマトグラフィーを用いてビスオキソ錯体と容易に分離することが可能である。そこで、錯体 **1** と約 1 倍モルの酸素との反応から錯体 **7** とビスオキソ錯体の約 8:2 の混合物を合成し、それらを分離することなくメタノールとの反応を行った (Eq. 2-2-3)。



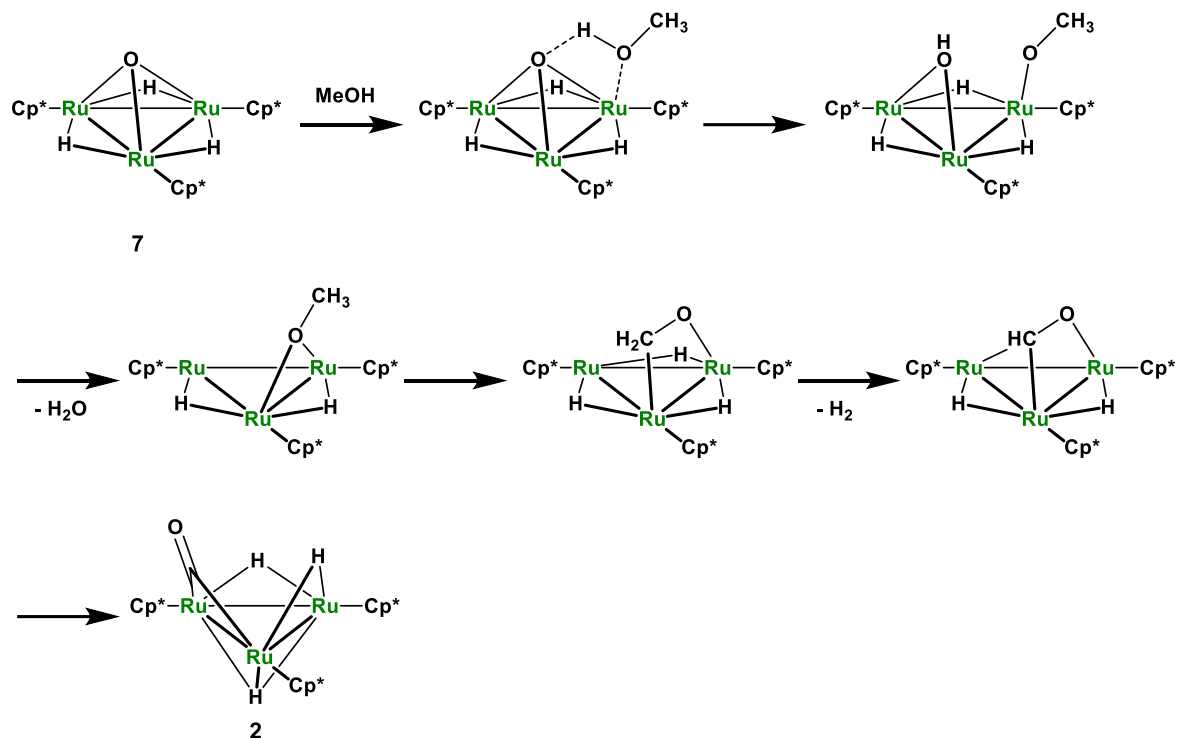
(Eq. 2-2-3)

錯体 **7** は室温で速やかにメタノールと反応し、錯体 **2** を与えた。得られた黒褐色の固体をラムクロマトグラフィーで精製することで 61 % の収率で錯体 **2** を得ることができた。反応のスケールアップも容易であり、1 回の実験で 1.3 g の錯体 **2** を純度良く得ることに成功した。

錯体 **7** とエタノールや 2-プロパノールとの反応でも錯体 **2** が生成することを確認している。どのアルコールを用いた場合も中間体は観察できていないが、Thewalt らによって報告されている二核ルテニウム錯体の例を参考にし、⁹ Scheme 2-2-2 に示す反応機構を推定している。

⁸ Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87.

⁹ Kang, B. S.; Koelle, U.; Thewalt, U. *Organometallics* **1991**, *10*, 2569-2573.

Scheme 2-2-2. 錯体 **7** とメタノールとの反応機構

二酸化炭素からのカルボニル配位子の形成

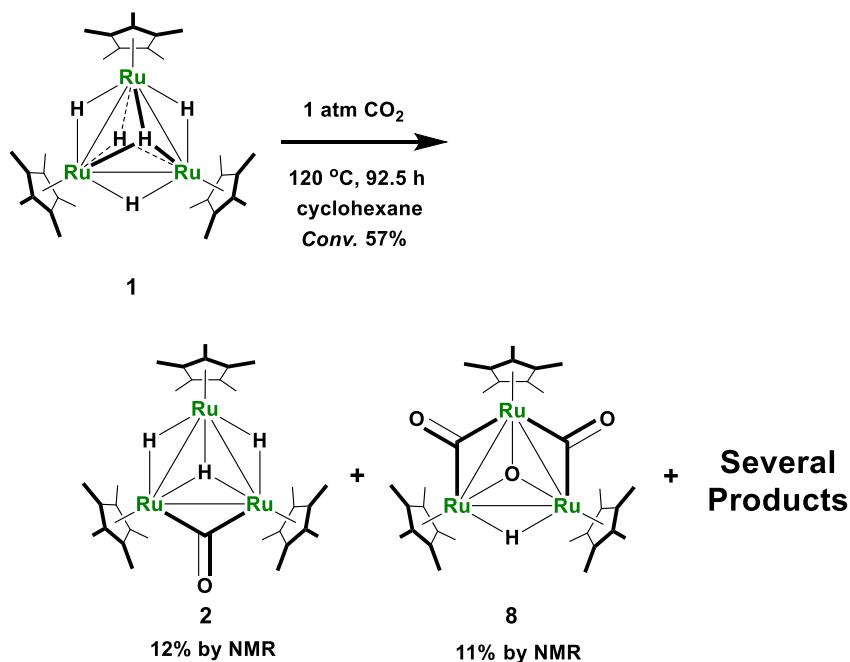
天神林により錯体 **1** と 1 倍モルの二酸化炭素を 180 °C で反応させることで錯体 **2** が得られると報告されている。⁵ 天神林は溶媒にデカンを用いていたが、錯体 **1** は 180 °C でデカンと反応し、*closo* 型ルテナシクロペンタジエンを与えることも知られている。¹⁰ 天神林の反応条件をもとに錯体 **1** と二酸化炭素との反応を試みたが、主にデカンとの反応が進行するために、効率的に錯体 **2** を得ることはできなかった。錯体 **1** はシクロオクタンやシクロペンタンとも反応することが稲垣により報告されているが、¹¹ 環歪の少ないシクロヘキサンとは 180 °C でも反応しないことが田原によって確認されている。¹² そこで溶媒としてシクロヘキサンを用いる反応を検討した。

シクロヘキサン中、1 気圧の二酸化炭素との反応を 120 °C で行った。92 時間後の錯体 **1** の転化率は 57% であり、12% の収率で錯体 **2** が生成していることを確認できた。しかし、同時に 2 分子の二酸化炭素が反応することで生じるジ- μ -カルボニル、 μ_3 -オキソ錯体 (Cp^*Ru)₃(μ -H)(μ -CO)₂(μ_3 -O) (**8**) も同程度の量 (11%) 生成しており、その他の未同定の化合物も大量に生成していた。

¹⁰ Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404-406.

¹¹ 高尾 昭子, 学位論文, 東京工業大学 (2000)

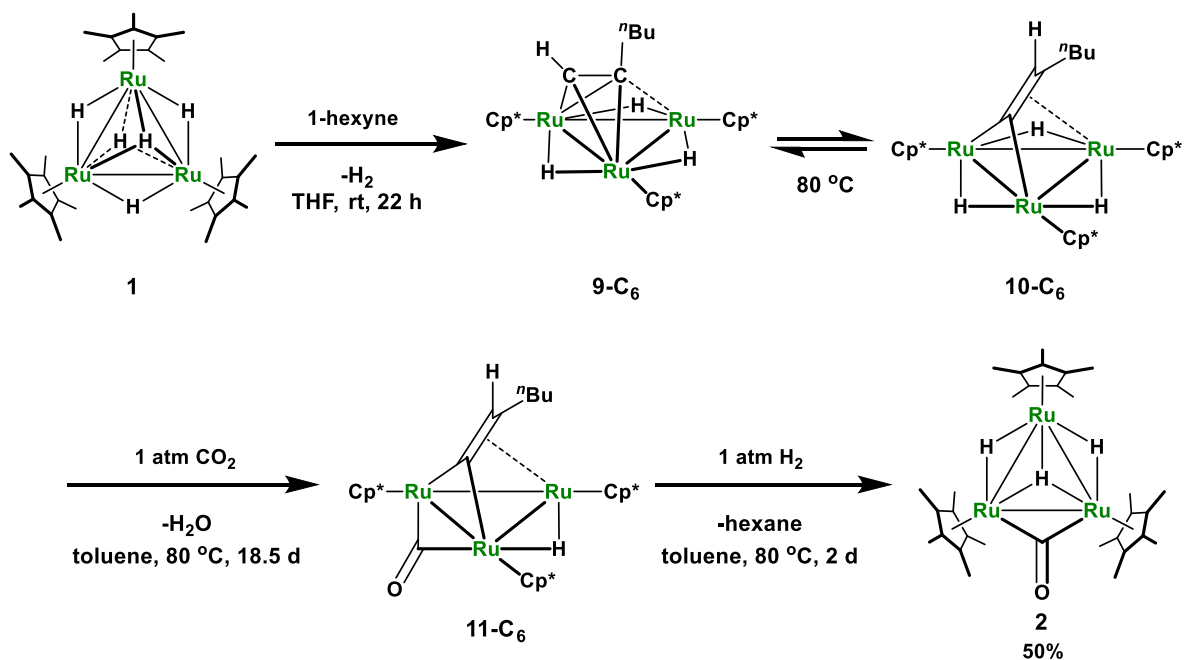
¹² 田原 淳士, 学位論文, 東京工業大学 (2013)



(Eq. 2-2-4)

デカンを用いたときと比べ溶媒との副反応は抑制できたものの、効率よく錯体 **2** を合成する手法の開発には至らなかった。加える二酸化炭素の量などを厳密に制限することで錯体 **8** の生成を抑えつつ転化率を向上させることは可能だと思われるが、本反応に関して更なる条件は検討しなかった。

天神林は垂直配位型ヘキシシ錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\text{L})\text{-}n\text{BuCCH}\}$ (**9-C₆**) と CO_2 との反応を $80\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、ヘキセニリデン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C=C}(n\text{Bu})\text{H}\}$ (**10-C₆**) との平衡混合物になった後に、水分子の脱離をともなってカルボニル配位子を 1 つ有するヘキセニリデン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C=C}(n\text{Bu})\text{H}\}(\mu\text{-H})$ (**11-C₆**) が生成することを報告している。⁵ また、錯体 **11-C₆** が室温で水素と反応し、錯体 **2** が生成することも報告している。これらの反応を用い、錯体 **1** と 1-ヘキシシとの反応の後に反応器に CO_2 を導入し、さらに水素を導入することで錯体 **2** のワンポット合成を試み、50% の収率で錯体 **2** を得た (Eq. 2-2-5)。



(Eq. 2-2-5)

中程度の収率で錯体 **2** が得られたが、合成に時間がかかるという点が問題であった。後述するようにアルケニリデン錯体 **11-C₆** は 100 °C 以上で加熱を行うと副反応が起きるため、反応温度を上げることができない。

以上の結果から、酸素とメタノールとの反応をワンポットで行う方法が今のところ最も効率的である。以降は本反応によって合成した錯体 **2** を用いることとした。

第 3 節 三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の性質

錯体 **2** の分子構造

錯体 **2** のヘキサン溶液を -30 °C で静置することで得られた黒色ブロック状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。¹³ 単位格子には二種類の独立分子が存在していた。錯体 **2** の molecule 1 の分子構造を Figure 2-3-1 に、molecule 2 の分子構造を Figure 2-3-2 に示し、主な結合長、結合角を Table 2-2-1 に示す。

¹³ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -130 °C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は *P2₁/c* (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。molecule 2 のカルボニル配位子と Cp* 基の 1 つにはディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率をそれぞれ 54:46, 55:45 とし、Cp* を剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

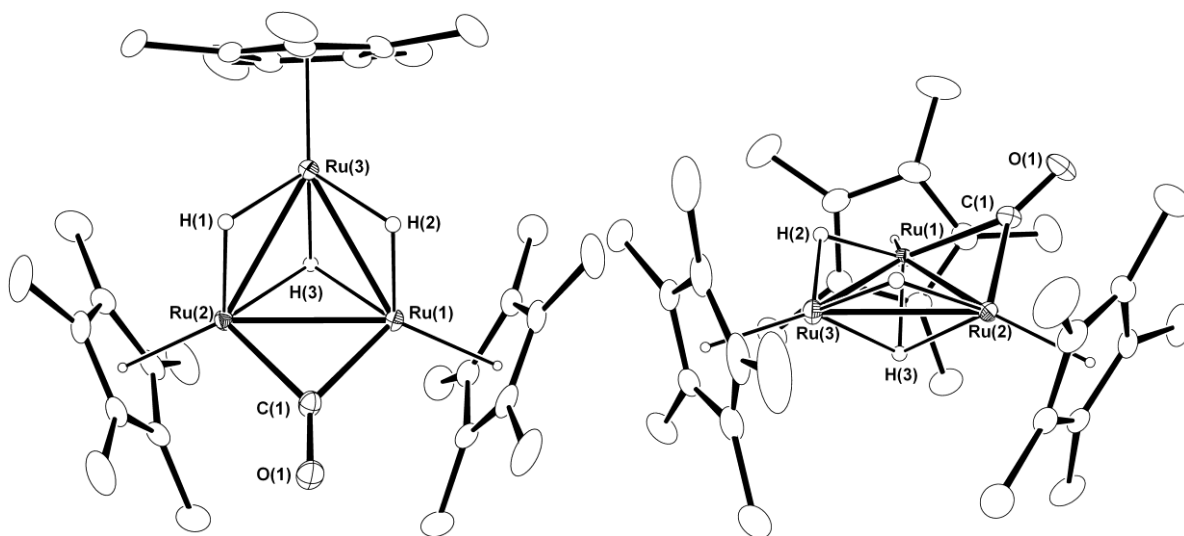


Figure 2-3-1. 錯体 2 の分子構造 (molecule 1, 30% probability)

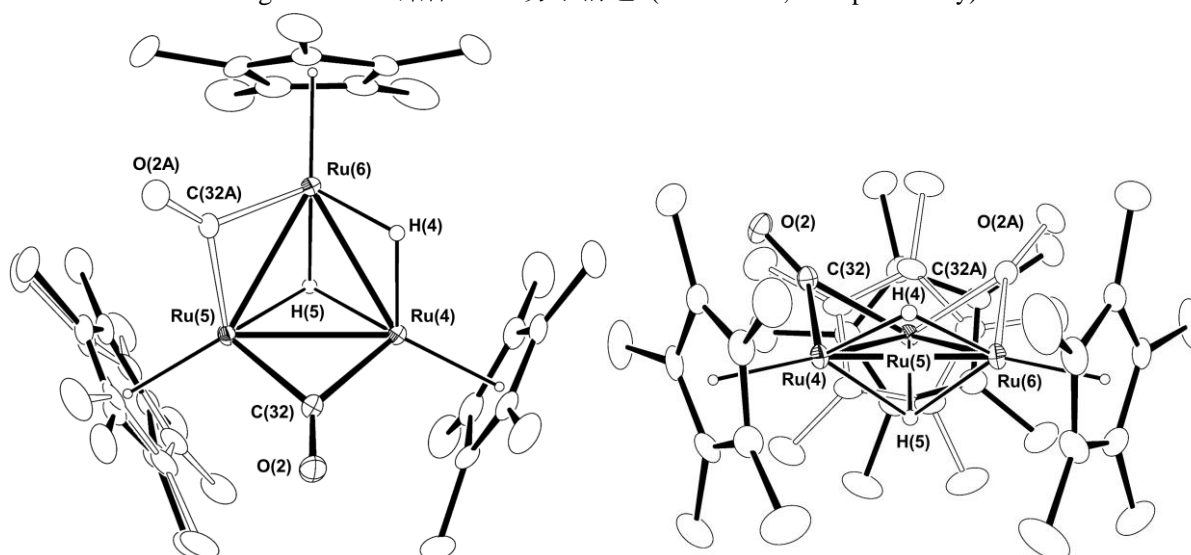


Figure 2-3-2. 錯体 2 の分子構造 (molecule 2, 30% probability)

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

Ru(1)-Ru(2)	2.6623(2)	Ru(2)-Ru(3)	2.6916(2)	Ru(3)-Ru(1)	2.6992(2)
Ru(1)-C(1)	1.998(2)	Ru(2)-C(1)	2.010(2)	C(1)-O(1)	1.186(3)
Ru(4)-Ru(5)	2.6792(2)	Ru(5)-Ru(6)	2.6800(2)	Ru(6)-Ru(4)	2.6961(2)
Ru(4)-C(32)	2.022(4)	Ru(5)-C(32)	1.977(4)	C(32)-O(2)	1.196(5)
Ru(5)-C(32A)	1.976(4)	Ru(6)-C(32A)	2.047(4)	C(32A)-O(2A)	1.206(5)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.549(6)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.188(6)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.263(6)
Ru(1)-C(1)-O(1)	138.42(17)	Ru(2)-C(1)-O(1)	138.19(17)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	83.26(8)
Ru(3)-M-C(1)*	142.73				
Ru(4)-Ru(5)-Ru(6)	60.41(1)	Ru(5)-Ru(6)-Ru(4)	59.780(6)	Ru(6)-Ru(4)-Ru(5)	59.812(6)
Ru(4)-C(32)-O(2)	138.3(3)	Ru(5)-C(32)-O(2)	137.5(3)	Ru(4)-C(32)-Ru(5)	84.13(14)
Ru(5)-C(32A)-O(2A)	137.3(3)	Ru(6)-C(32A)-O(2A)	139.0(4)	Ru(5)-C(32A)-Ru(6)	83.53(17)

* Mercury を使用して計算した。M は Ru(1) と Ru(2) の中点を表す。

molecule 2 にはディスオーダーが存在したため、molecule 1 の構造について議論する。三核ルテニウム骨格は 2.6623(2), 2.6916(2), 2.6992(2) Å の二等辺三角形を形成し、カルボニル配位子が架橋している Ru(1)-Ru(2) 結合が最も短かった。錯体 1 の Ru-Ru 結合は平均約 2.75 Å であり、⁸ カルボニル配位子が導入されたことで少し短くなっている。この Ru₃ 骨格の縮小の原因は π 酸性のカルボニル配位子を導入したことによる、Ru₃ 骨格の電子密度の低下だと考えられる。48 電子錯体 {Ru(PCy₃)(CO)₃}₃ (Cy = cyclohexyl) に比べ、44 電子錯体 {Ru(PCy₃)(CO)(μ-CO)₃(μ₃-H)₂ の Ru-Ru 結合が短くなる例が Süss-Fink らによって報告されており、¹⁴ この 44 電子錯体の Ru-Ru 間距離 (2.6702(6), 2.6931(7), 2.7180(7) Å) は錯体 2 とほぼ同じであった。

架橋カルボニル配位子と Ru₃ 面のなす角は 37° であった。ヒドリド配位子の 1 つはカルボニル配位子と反対の面に三重架橋しており、残りの 2 つはカルボニル配位子と同じ面の Ru(1)-Ru(3), Ru(2)-Ru(3) 間に架橋していた。架橋カルボニル配位子と架橋ヒドリド配位子の立体反発により、3 つの Cp* 基が Ru₃ 平面から三重架橋ヒドリド側に平均 11° 曲がっていた。錯体 2 は配位不飽和な錯体だが、カルボニル配位子の Ru-C, C-O 結合の距離は配位飽和な三核ルテニウム錯体の架橋カルボニル配位子とほとんど変わらなかった (Ru-C, 1.97–2.16 Å; C-O, 1.18–1.21 Å)。^{1p, 15}

錯体 2 の温度可変 ¹H NMR

単結晶 X 線構造解析により、錯体 2 は対称面を持つ錯体であることがわかったが、20 °C で測定した ¹H NMR スペクトルではヒドリドが δ-12.17 ppm にブロードな 1 本のピークとして、Cp* が δ1.87 ppm にシャープな 1 本のピークとして観察された。20 °C の ¹H NMR スペクトルはカルボニル配位子が三核平面上を移動し、時間平均で C₃ 対称性の構造となることを示唆している。-100 °C で測定した ¹H NMR スペクトルではヒドリドのシグナルは δ-9.30 ppm と δ-21.48 ppm に 2 : 1 の積分比の 2 本のシグナルに分裂した。また、Cp* のシグナルも δ1.86 ppm と δ1.85 ppm の 2 本のシグナルへと分離して観察された (Figure 2-3-3)。-100 °C での ¹H NMR スペクトルは単結晶 X 線構造解析の結果と同様、C₃ 対称性の構造であることを示している。

¹⁴ (a) Süss-Fink, G.; Godefroy, I.; Ferrand, V.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 515-516. (b) Süss-Fink, G.; Godefroy, I.; Ferrand, V.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Garland, M. T. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 285-297.

¹⁵ (a) Hashizume, K.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **1995**, 14, 5367-5376. (b) Tenjimbayashi, R.-i.; Murotani, E.; Takemori, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 442-454. (c) Yuvaraj, K.; Roy, D. K.; Geetharani, K.; Mondal, B.; Anju, V. P.; Shankhari, P.; Ramkumar, V.; Ghosh, S. *Organometallics* **2013**, 32, 2705-2712.

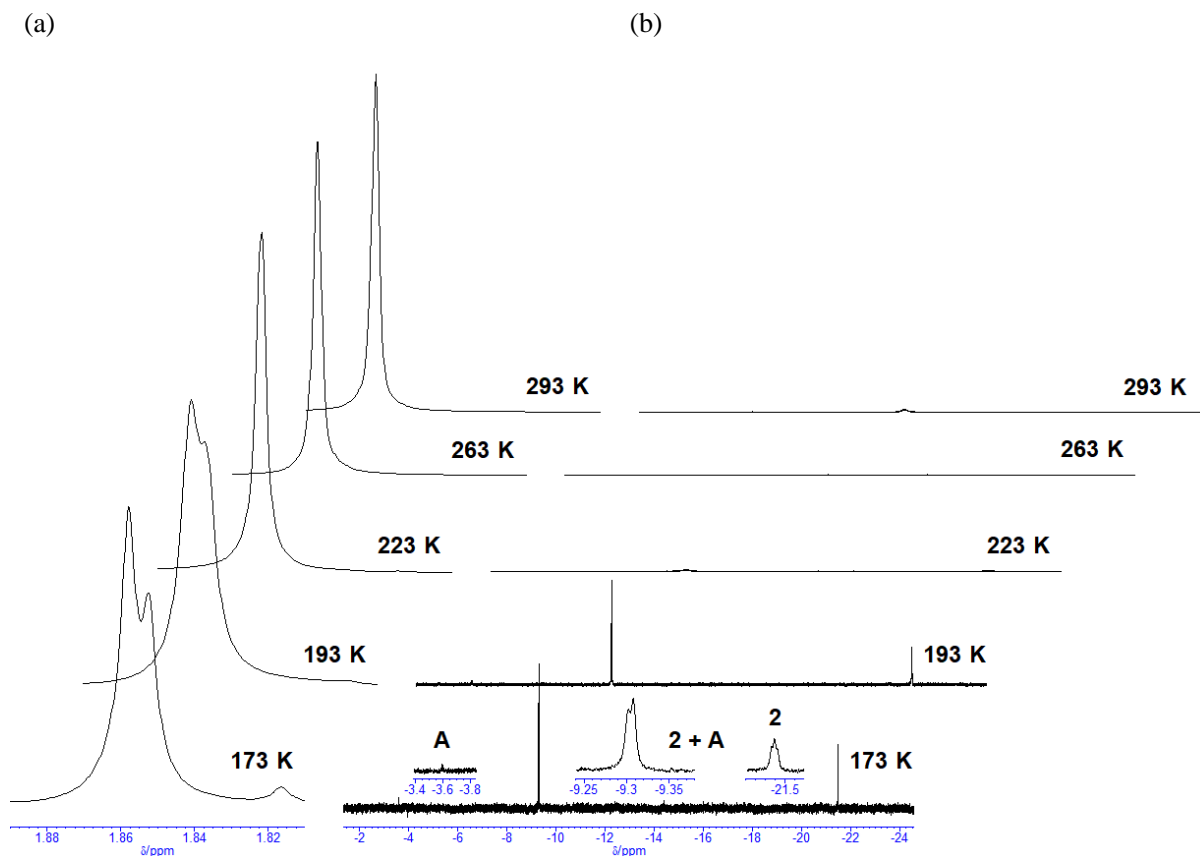
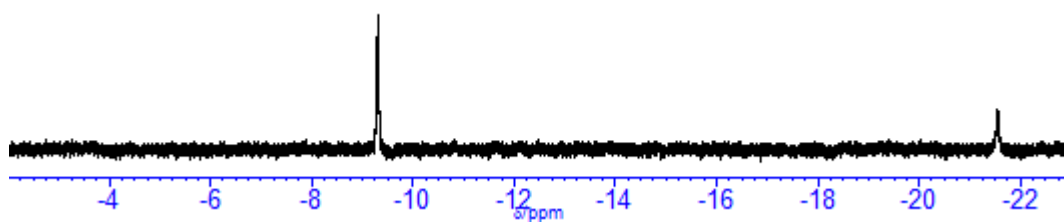


Figure 2-3-3. 錯体 **2** の温度可変 ^1H NMR (a) Cp* 領域 (b) ヒドリド 領域 (400 MHz, THF- d_8)

-70 °C 以下では室温では観察されない錯体 **A** 由来のヒドリドのピークが δ -3.59 ppm と δ -9.31 ppm に 1 : 2 の積分比で生じた。-100 °C での錯体 **2** と錯体 **A** の比は約 12 : 1 となった。照射実験の結果より、錯体 **A** は錯体 **2** と平衡の関係にあることを確認した (Figure 2-3-4)。

(a)



(b)

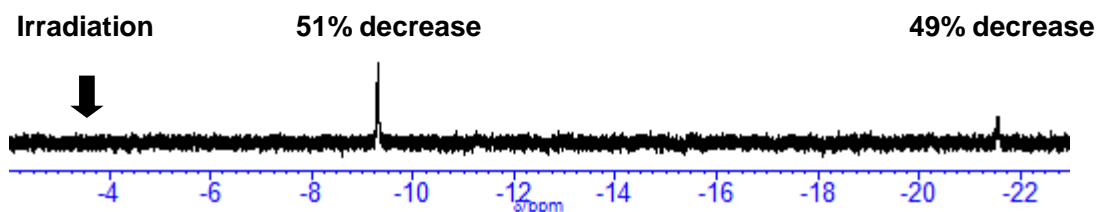


Figure 2-3-4. -70 °C での錯体 **2** の照射実験 (a) 照射なし (b) δ -3.59 に照射 (400 MHz, THF- d_8)

錯体 **A** のヒドリドのシグナルは 1:2 の積分比で観察されるため、 C_s 対称性の構造であると予想される。しかし、DFT 計算で錯体 **2** の異性体である C_s 対称性の構造は得られなかった。初期構造として C_s 対称性をもつ Figure 2-3-5 の **i**~**iv** について構造最適化を行ったが、**i, ii** は Scheme 2-3-2 の **B** へ収束し、**iii, iv** はカルボニル配位子の C-O 間距離が異常に短くなり収束しなかった。そのため、錯体 **A** は錯体 **2** に THF- d_8 が配位した構造であり、錯体 **2** と錯体 **A** との間に THF- d_8 の配位と脱離を介した平衡が存在すると考えられる。錯体 **1** の場合、 -120°C での ^1H NMR スペクトルでも溶媒の配位は観察されなかった。カルボニル配位子が導入されたことで金属中心の Lewis 酸性が向上し、溶媒の配位が観察されたと考えられる。

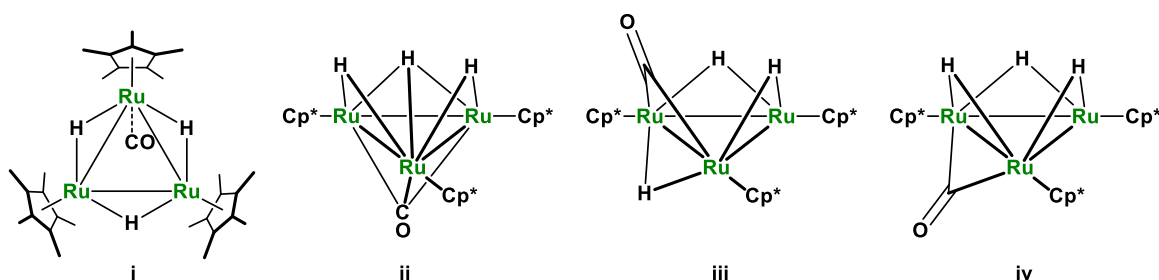
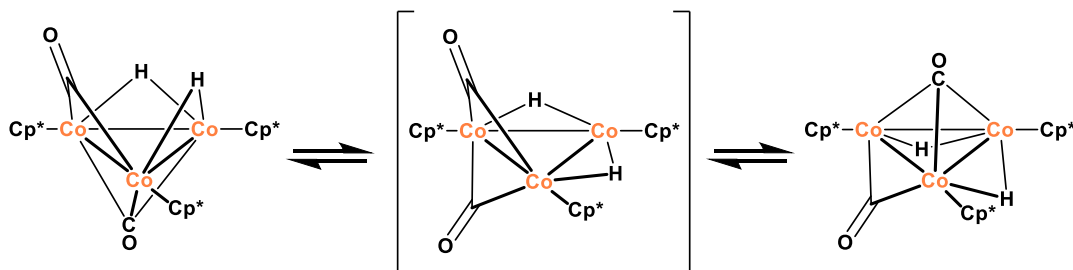
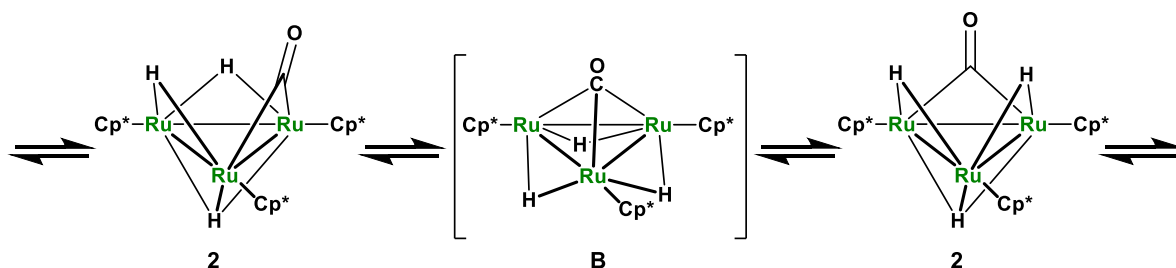


Figure 2-3-5. 錯体 **2** の C_s 対称性となる異性体の例 (計算の初期構造)

Casey らは Cp^* 基を支持配位子とする三核コバルトビスカルボニル錯体で架橋カルボニル配位子と三重架橋カルボニル配位子が NMR タイムスケールで交換することを報告している (Scheme 2-3-1)。¹⁶ 錯体 **2** の動的挙動も Scheme 2-3-2 に示すような三重架橋カルボニル配位子を持つ中間体を経由することで 3 つの Cp^* 基が等価になるものと想定される。



Scheme 2-3-1. 三核コバルトビスカルボニル錯体の動的挙動



Scheme 2-3-2. 錯体 **2** の動的挙動

¹⁶ Casey, C. P.; Widenhoefer, R. A.; Hallenbeck, S. L.; Hayashi, R. K.; Gavney, J. A. *Organometallics* **1994**, *13*, 4720-4731.

錯体 2 の構造最適化

カルボニル配位子の動的挙動は錯体 **B** を経由していると考えるのが合理的であるため、構造の最適化を試みた。その結果、最適化された構造として錯体 **2'** とカルボニル配位子の配位形式が変化した $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-CO})$ (**B**) が得られた。錯体 **2'**, **B** の分子構造を Figure 2-3-6, Figure 2-3-7 に、主な結合長、結合角を Table 2-3-2, Table 2-3-3 に示す。

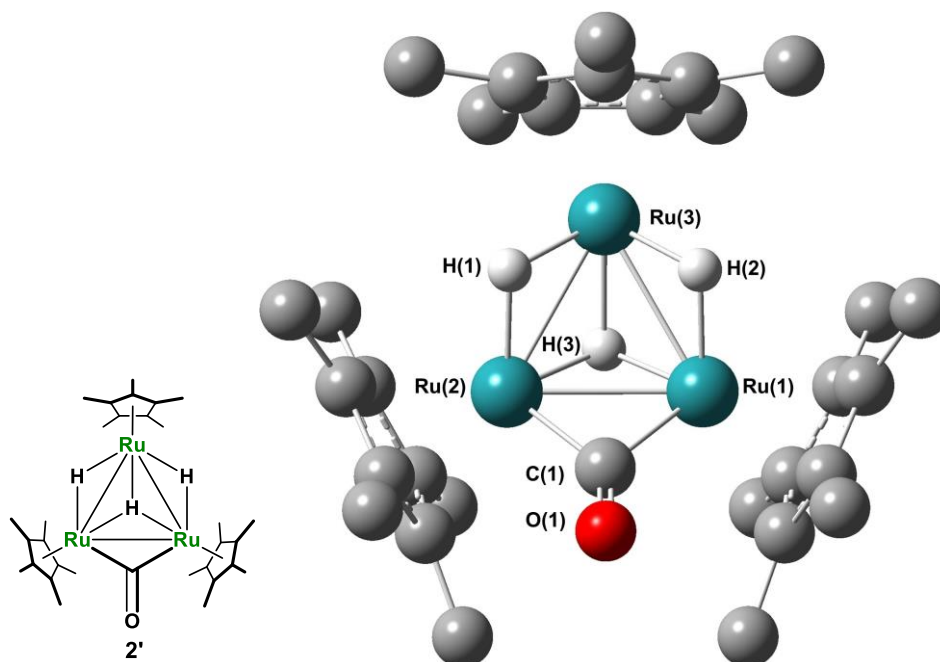


Figure 2-3-6. 錯体 **2** の最適化構造 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})$ (**2'**)
 ($\omega\text{B97XD/CO}$ ligand, hydride ligand: 6-311G(2d,p), other C, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

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

Ru(1)-Ru(2)	2.66019	Ru(2)-Ru(3)	2.71136	Ru(3)-Ru(1)	2.71292
Ru(1)-C(1)	2.00739	Ru(2)-C(1)	2.00587	C(1)-O(1)	1.17574
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.66096	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	58.73664	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.60240
Ru(1)-C(1)-O(1)	138.31624	Ru(2)-C(1)-O(1)	138.43430	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	83.03523
Ru(3)-M-C(1)*	141.78053				

* M は Ru(1) と Ru(2) の中点を表す。

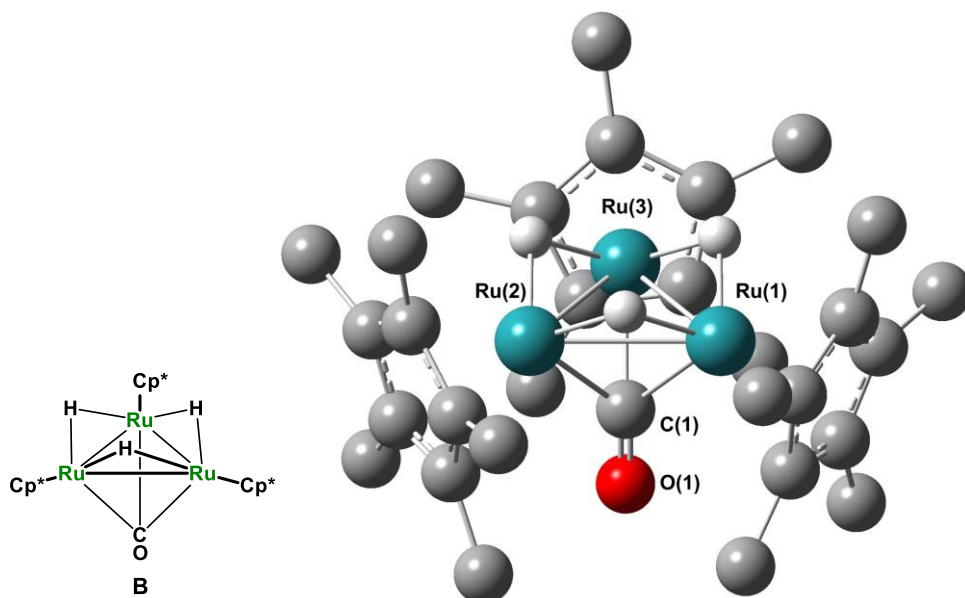


Figure 2-3-7. 最適化構造 $\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-CO)$ (**B**)

(ω B97XD/CO ligand, hydride ligand: 6-311G(2d,p), other C, H: 6-31G(d), Ru: SDD)

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

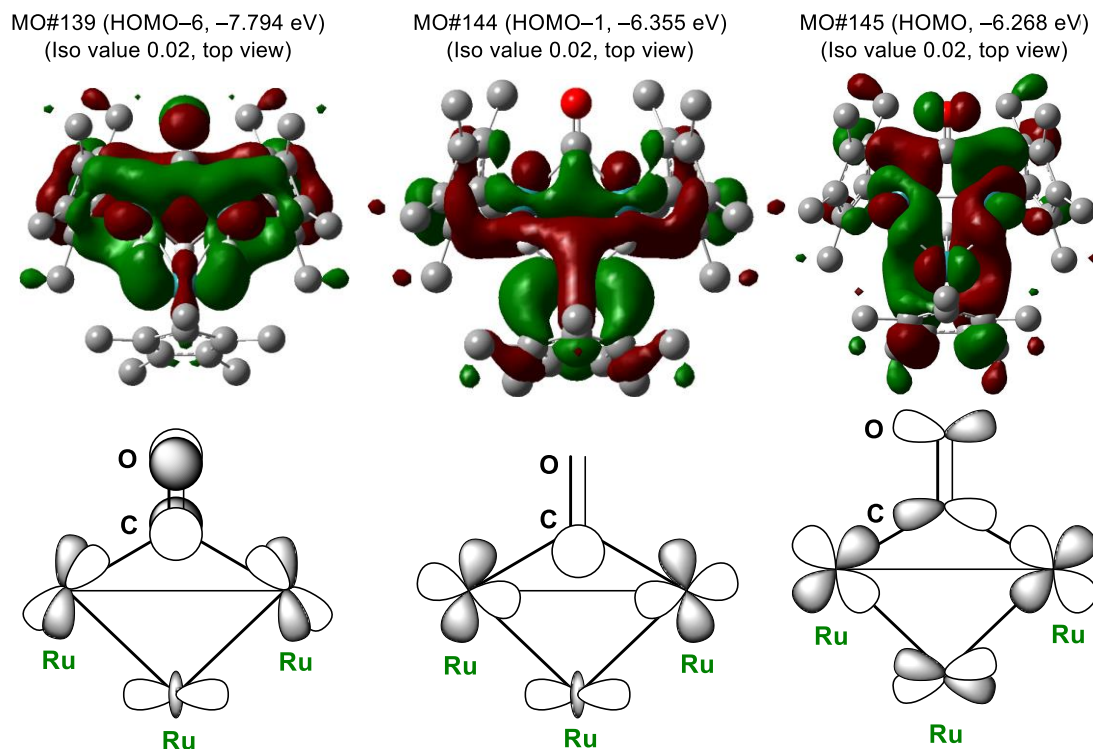
Ru(1)-Ru(2)	2.66870	Ru(2)-Ru(3)	2.67230	Ru(3)-Ru(1)	2.67100
Ru(1)-C(1)	2.12776	Ru(2)-C(1)	2.13575	Ru(3)-C(1)	2.14602
C(1)-O(1)	1.18256				
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.01222	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.92704	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.06074
Ru(1)-C(1)-O(1)	134.15474	Ru(2)-C(1)-O(1)	133.82504	Ru(3)-C(1)-O(1)	133.43269
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	77.50208	Ru(2)-C(1)-Ru(3)	77.23350	Ru(3)-C(1)-Ru(1)	77.35891
G-C(1)-O(1)*	179.33365				

* G は Ru(1), Ru(2), Ru(3) の重心を表す。

錯体 **2'** の構造は単結晶 X 線構造解析で得られた錯体 **2** の構造とほぼ一致した。結合長の誤差は 0.02 Å 以内であり、結合角の誤差は 1° 以内であった。カルボニル配位子が末端配位や半架橋した構造など、様々な初期構造を用いて計算を行ったが、どの構造も最終的に錯体 **2'**, **B** のどちらかに収束した。室温でのギブズ自由エネルギーを比較すると、錯体 **B** の方が約 1.2 kJ/mol だけ錯体 **2'** よりも安定という結果になった。この計算結果通りであれば、室温でも錯体 **B** の比が大きくなるはずであるが、実際には観測されなかった

錯体 **2'** の分子軌道

錯体 **2** の分子軌道に関する情報を得るため、錯体 **2'** の対称性を有効にして再び構造の最適化を行った。得られた錯体 **2'-symm** の構造は錯体 **2'** とほぼ同じであった。錯体 **2'-symm** の特徴的な分子軌道を Figure 2-3-8 に示した。

Figure 2-3-8. 錯体 **2'-symm** の特徴的な分子軌道

二核錯体の架橋カルボニル配位子で観察される軌道の相互作用と同様、MO#144 (HOMO-1) でカルボニル配位子の σ 供与、MO#145 (HOMO) で金属原子からカルボニル配位子の π^* 軌道への逆供与が観察された。MO#139 (HOMO-6) では、MO#145 (HOMO) のカルボニル配位子の π^* 軌道と直交した π^* 軌道への逆供与が観察された。MO#139 (HOMO-6) ではカルボニル配位子が架橋している 2 つの金属原子の間に結合性の相互作用があり、この軌道が占有軌道になると Ru-Ru 間の結合次数が増加することが示唆される。

錯体 **2** の CV 測定

錯体 **2** と錯体 **1** の金属中心の電子密度を比較するため、錯体 **2** のサイクリックボルタモグラムの測定した (Figure 2-3-9, Table 2-3-4)。金子により錯体 **1** の 0/+I 価の酸化還元波の半波電位は -731 mV であると報告されているのに対し、¹⁷ 錯体 **2** ではより高電位の -578 mV に観測された。これは、カルボニル配位子の導入により金属中心の電子密度が低下したことを示している。また、錯体 **1** の 0/-I の酸化還元波の半波電位は金子によって示された結果から、-3000 mV 程度であると考えられる。錯体 **2** ではより高電位の -2451 mV に観測された。これはカルボニル配位子により、アニオン性錯体が安定化されたことに起因すると考えられる。なお、(a) の * で示

¹⁷ 金子 岳史, 学位論文, 東京工業大学 (2016)

したピークは、1 電子酸化 (2nd) と 2 電子酸化 (3rd) の間である -0.41 V で折り返して掃引した (b) では観測されない。したがって、錯体 **2** が酸化されて分解した生成物によるものであると考えられる。

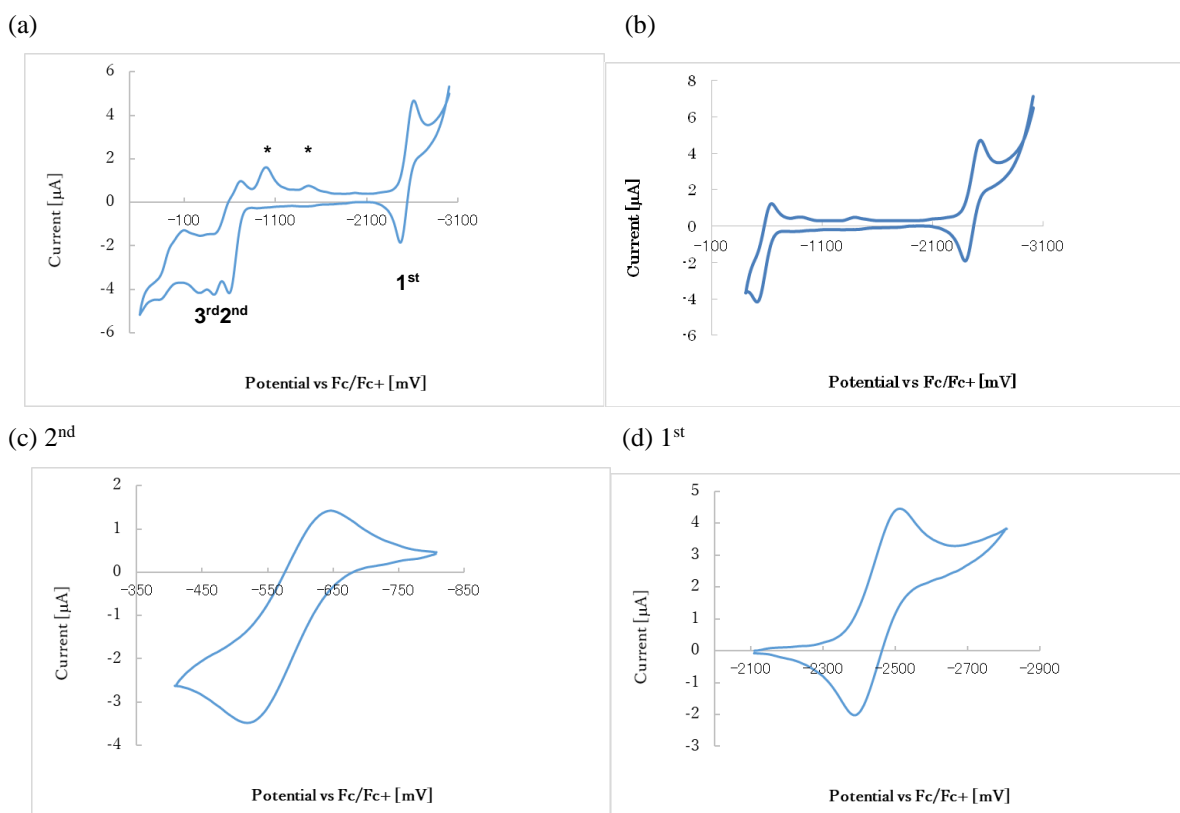


Figure 2-3-9. 錯体 **2** のサイクリックボルタモグラム (錯体 1.00 mM, 支持電解質 TBAPF₆ 0.1 M, 設定温度 25 °C, 作用極 Pt, 対極 Pt, 参照極 Ag/Ag⁺ (TBAPF₆/MeCN), 内部標準 フェロセン, 掃引速度 50 mVs⁻¹, 測定範囲 (a) $-3.01 - +0.39$ V, (b) $-3.01 - -0.41$ V, (c) $-0.81 - -0.41$ V, (d) $-2.81 - -2.11$ V)

Table 2-3-4. 錯体 **2** の酸化還元電位 [V vs. Fc/Fc⁺]

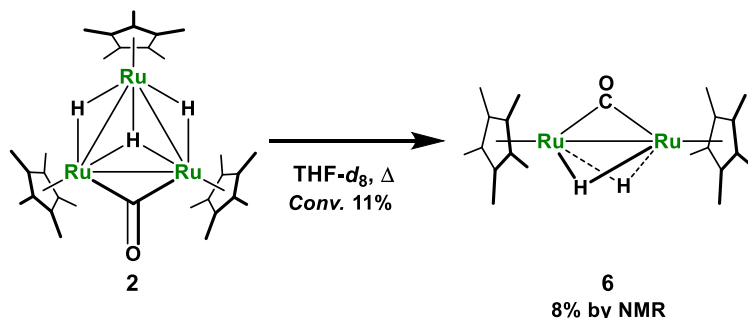
Solvent	Conc. [mM]	Rest. [mV]	Wave	Scan rate [mVs ⁻¹]	E _{pa} [mV]	E _{pc} [mV]	E _{1/2} [mV]	ΔE [mV]	i _{pc} / i _{pa}	Reversibility
THF	1.00	-1058	1 st	50	-2390	-2512	-2451	122	1.23	quasi-reversible
			(0/-I)							
			2 nd							
			(0/+I)							
			3 rd	50	-418					irreversible

錯体 **2** の熱的安定性

堀越によって錯体 **2** の熱的な安定性が報告されている。¹⁸ 錯体 **2** を重 THF 中、140 °C で加熱したところ、徐々に二核錯体 **6** に分解した (Scheme 2-3-3)。詳細な反応機構は不明だが、カルボニル配位子が導入されたことで、クラスター骨格の熱的な安定性が低下していることがわかる。カルボニル配位子に架橋された Ru-Ru 間距離が特に短くなり、他の Ru-Ru 結合が弱くなる

¹⁸ Takao, T.; Horikoshi, S.; Kawashima, T.; Asano, S.; Takahashi, Y.; Sawano, A.; Suzuki, H. *Organometallics* **2018**, *37*, 1598-1614.

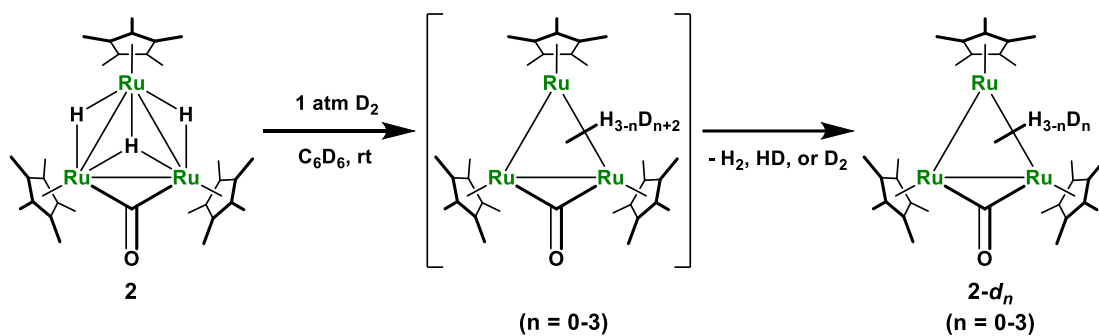
ことや、二核錯体 **6** が非常に安定であることが原因だと考えている。熱的な安定性が低下するため、アルカンのようにより高温の条件が必要な基質との反応には適していない。



Scheme 2-3-3. 錯体 **2** のクラスター骨格の分解

錯体 **2** と水素との反応

錯体 **2** のヒドリドの性質を調べるため、重水素との反応を検討した (Eq. 2-3-1)。ヒドリドはシグナルが重なるため、**2**, **2-d₁**, **2-d₂** の正確な比はわからないが、全体としては 3 時間後に 50%, 53 時間後に 81% のヒドリドが重水素と交換した (Figure 2-3-10)。水素化付加体の形成は観察されなかったが、HD の形成が明確に確認できた。



(Eq. 2-3-1)

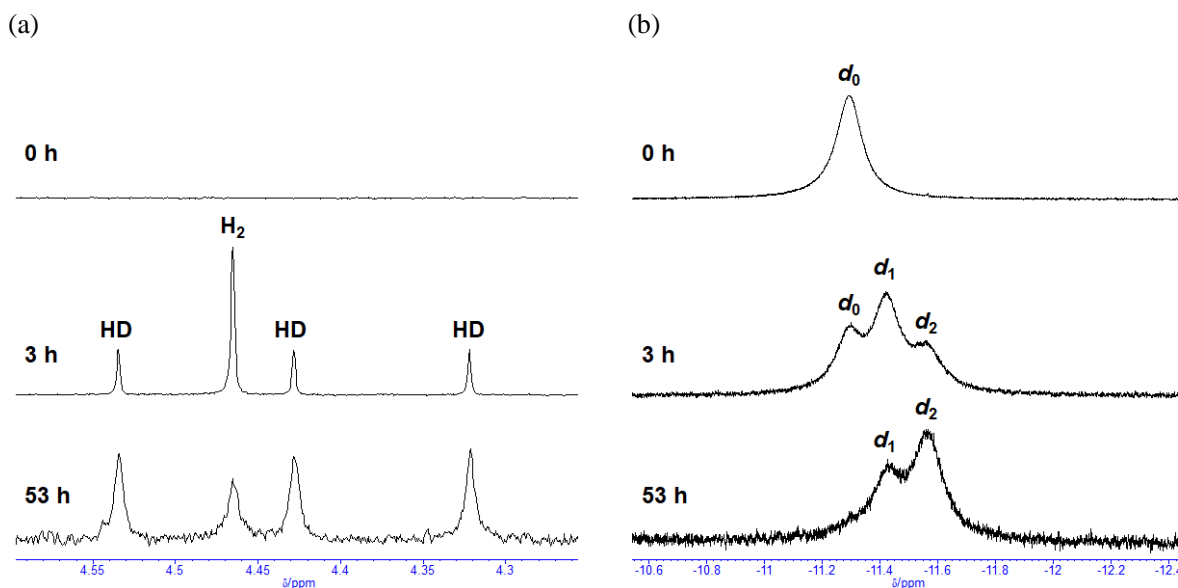
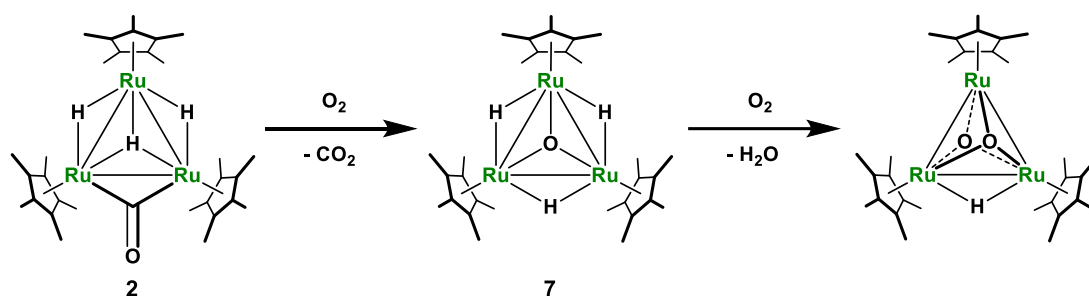


Figure 2-3-10. 錯体 **2** と D_2 との反応 (a). H_2 領域 (b). ヒドリド領域 (400 MHz, C_6D_6)

錯体 **1** と D_2 との反応では、3 時間でヒドリドが完全に重水素化される。⁸ カルボニル配位子が導入されて金属中心の電子密度が低下したことにより、重水素の酸化的付加が遅くなることがわかった。

錯体 **2** は 8 気圧の水素雰囲気下、60 °C で加熱してもカルボニル配位子の脱離が起きないことが確認されている。¹⁹ しかし、酸素との反応では二酸化炭素の生成をともないビスオキソ錯体が生成することが明らかとなった (Eq. 2-3-2)。



(Eq. 2-3-2)

本章では、錯体 **2** のスケールアップに適した合成法や、制御が容易な合成法について考察した。錯体 **2** はカルボニル配位子が導入されたことで錯体 **1** よりも金属中心の電子密度が低下し、それにともない酸化的付加が遅くなることが示された。これらの変化は錯体 **2** の反応性に影響を与えると考えられる。

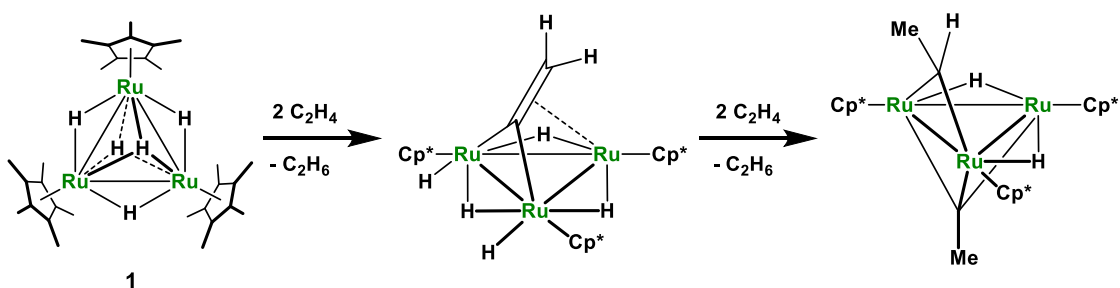
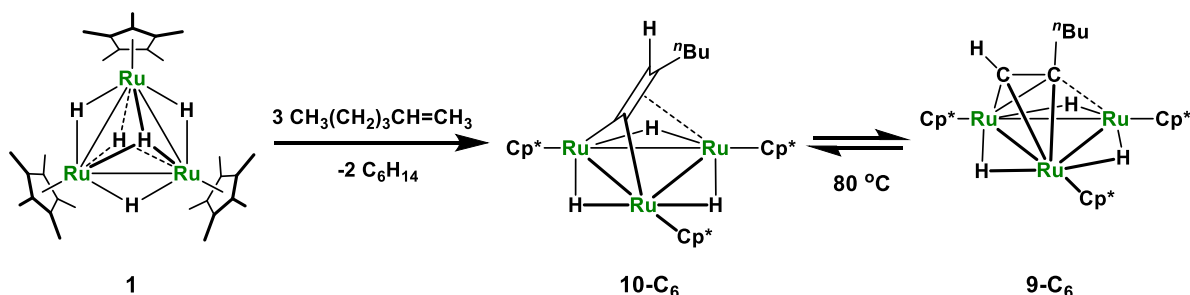
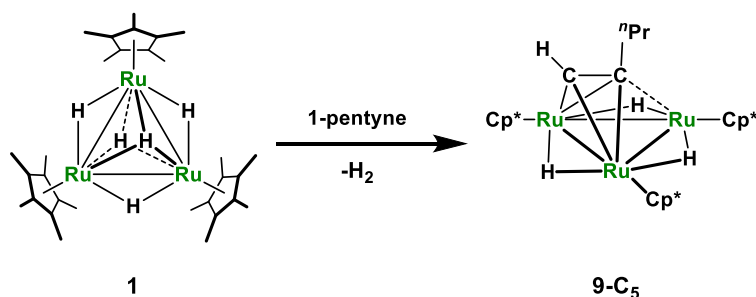
¹⁹ 鈴木 智美, 修士論文, 東京工業大学 (2005)

第 3 章

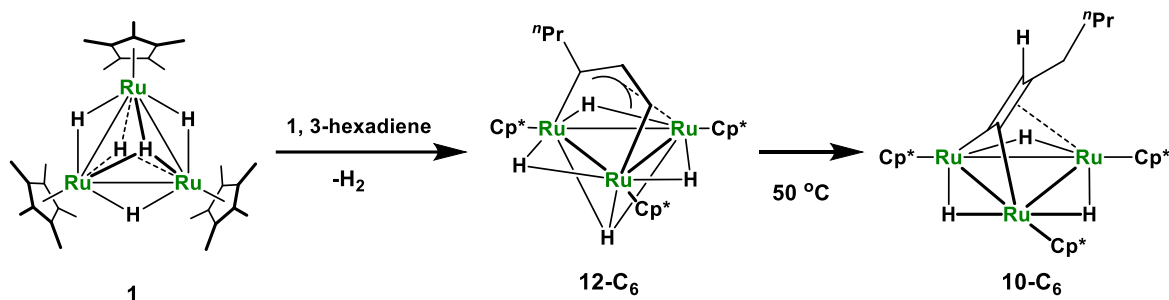
三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体と 不飽和炭化水素との反応

第 1 節 緒言

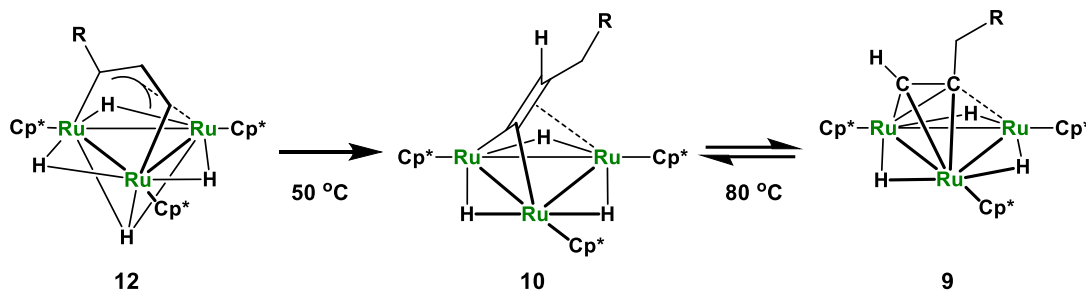
所属研究室ではこれまでに錯体 **1** とさまざまな不飽和炭化水素との反応を報告してきた。錯体 **1** とエチレンとの反応では錯体上に 2 分子のエチレンが導入され、架橋エチリデン-三重架橋エチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CHCH}_3)(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu\text{-H})_2$ が生成する (Scheme 3-1-1)。¹ エチレンのかわりに一置換アルケンである 1-ヘキセンを用いた場合、基質の取り込みが 1 分子に制限され、アルケニリデン錯体 **10** が得られる (Scheme 3-1-2)。¹ アルケニリデン錯体 **10** は 70 °C 以上で垂直配位型アルキン錯体 **9** との平衡混合物となり、80 °C では 1 : 1 の平衡混合物が得られる。垂直配位型アルキン錯体 **9** は錯体 **1** と 1-ペンチンとの反応で選択的に得ることができる (Scheme 3-1-3)。¹ 錯体 **1** と非環状ジエンである 1,3-ヘキサジエンとの反応ではジルテナリル錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^3:\eta^1\text{-CHCHCR})(\mu_3\text{-H})$ (**12**) が生成し、錯体 **12** は 50 °C 以上でアルケニリデン錯体 **10** に異性化する (Scheme 3-1-4)。¹ このように、錯体 **9**, **10**, **12** は平衡の関係にある (Scheme 3-1-5)。

Scheme 3-1-1. 錯体 **1** とエチレンとの反応Scheme 3-1-2. 錯体 **1** と 1-ヘキセンとの反応Scheme 3-1-3. 錯体 **1** と 1-ペンチンとの反応

¹ 竹森 利郁, 学位論文, 東京工業大学 (2001)

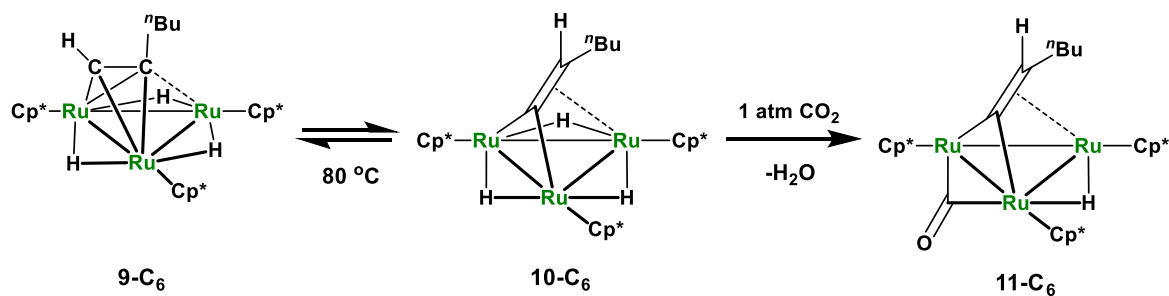


Scheme 3-1-4. 錯体 **1** と 1,3-ヘキサジエンとの反応



Scheme 3-1-5. 錯体 **12**, **10**, **9** 間の異性化

Scheme 3-1-5 に示した平衡混合物のうち、最も反応性の高い異性体は錯体 **10** であり、二酸化炭素との反応では錯体 **10** を経由して錯体 **11** が生成する (Scheme 3-1-6)。² 異性体間で反応性が大きく異なるため、三核ルテニウム反応場の立体的、電子的な環境の違いから、各異性体の安定性にどのような影響が表れるか調べることは重要である。本章では、錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行い、反応の過程で起きる脱水素への影響や、生成物の性質を示す。



Scheme 3-1-6. 錯体 **9**, **10** の平衡混合物と二酸化炭素との反応

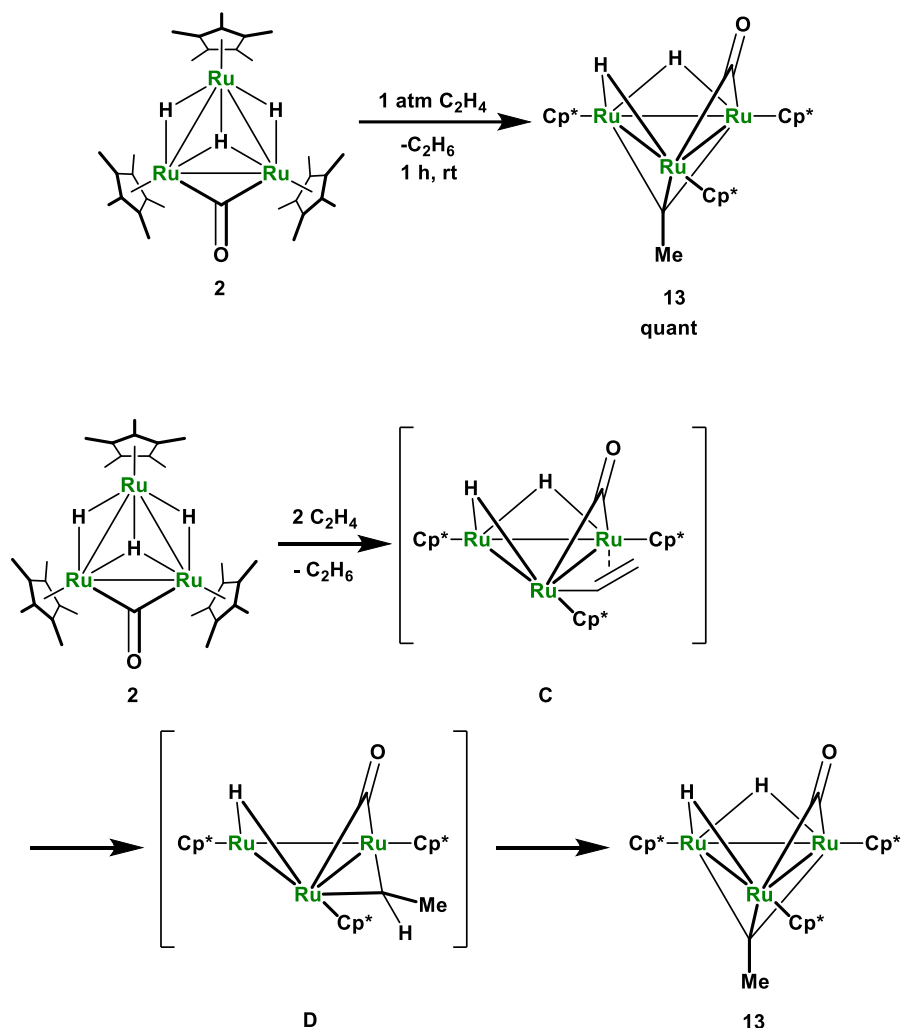
第 2 節 三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体とアルケンとの反応

(a) 三重架橋エチリジン錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ-CO)(μ₃-CCH₃)(μ-H)₂ (**13**) の合成

錯体 **2** とエチレンとの反応を室温で 1 時間行ったところ、三重架橋エチリジン錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ-CO)(μ₃-CCH₃)(μ-H)₂ (**13**) が得られた (Eq. 3-2-1)。¹H NMR スペクトルによりエタンの生成を確認した。エタンの生成は 1 分子のエチレンが水素化を受けて錯体 **2** から 2 つのヒドリド配位子を除いた後、2 分子目のエチレンが反応したことを示している。錯体 **13** の生成機構を Scheme 3-2-1 に示す。2 分子目のエチレンとの反応でビニル中間体 **C** が生成し、架橋ビニル

² 天神林 隆一, 学位論文, 東京工業大学 (2007)

配位子の Ru-H 結合への挿入によりエチリデン中間体 **D** が形成される。その後、エチリデン配位子の α C-H 結合切断が起き、錯体 **13** が生成する。なお、ビニル中間体 **C** とエチリデン中間体 **D** のカルボニル配位子の位置はわからないが、仮の位置を記している。

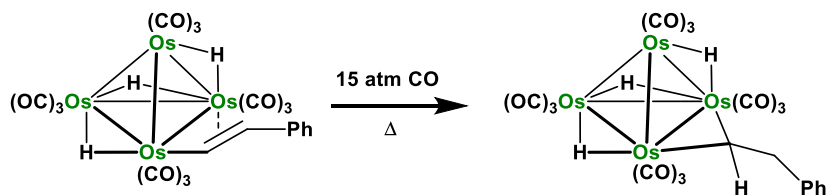


Scheme 3-2-1. 錯体 **13** の生成機構

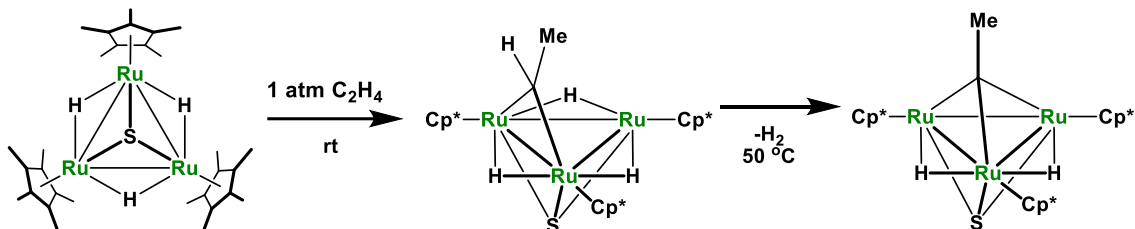
架橋アルケニル配位子の M-H 結合への挿入による架橋アルキリデン配位子の形成の報告例は限られているが、³ Lewis らは CO の導入により架橋アルケニル配位子が架橋アルキリデン配位子へ変換されることを示している (Scheme 3-2-2)。^{3a} また、所属研究室の竹森は錯体 **1** とアセチレンとの反応で得られるビスビニル錯体からエチリジン-エチン錯体が得られることを報告している。^{3c} 架橋エチリデン配位子が三重架橋エチリジン配位子に変換される過程は、岡村によって報告されている (Scheme 3-2-3)。⁴

³ (a) Johnson, B. F. G.; Kelland, J. W.; Lewis, J.; Mann, A. L.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 547-549. (b) Doherty, N. M.; Elschenbroich, C.; Kneuper, H.-J.; Knox, S. A. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 170-171. (c) Takao, T.; Takemori, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2002**, *21*, 5190-5203.

⁴ 松原 公紀, 学位論文, 東京工業大学 (2002)

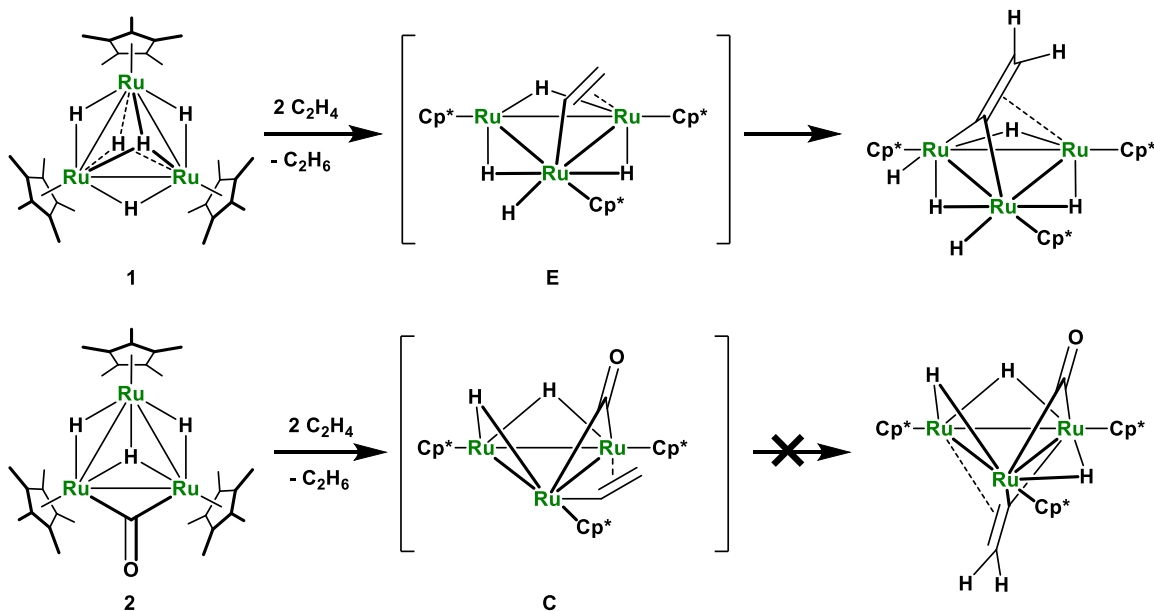


Scheme 3-2-2. 架橋アルケニル配位子の挿入による架橋アルキリデン配位子の形成



Scheme 3-2-3. 架橋エチリデン配位子の C-H 結合切断による三重架橋エチリジン配位子の形成

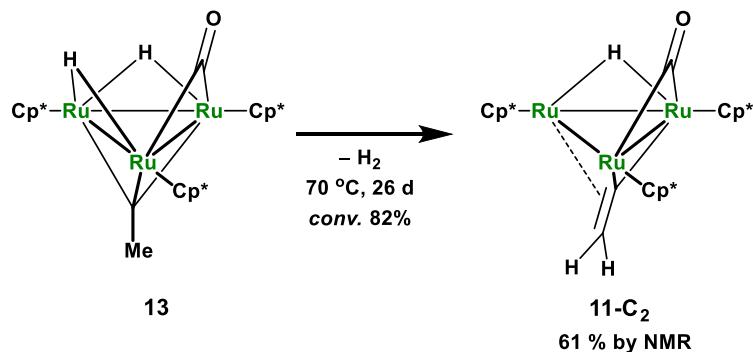
錯体 **2** とエチレンとの反応ではエチリジン錯体 **13** が得られたが、同じ 44 電子錯体である錯体 **1** とエチレンとの反応では、ビニリデン錯体¹ が得られる (Scheme 3-2-4)。この反応性の差異はビニル中間体の反応性の違いに起因するものと考えられる。すなわち、錯体 **1** とエチレンとの反応では、2 分子目のエチレンとの反応で生成するビニル中間体 **E** で α C-H 結合の開裂が起き、ビニリデン錯体が生成する。¹ 一方で、錯体 **2** との反応ではカルボニル配位子の存在によって α C-H 結合の切断が抑制され、挿入反応が進行したものと考えられる。



Scheme 3-2-4. ビニル中間体の反応性の違い

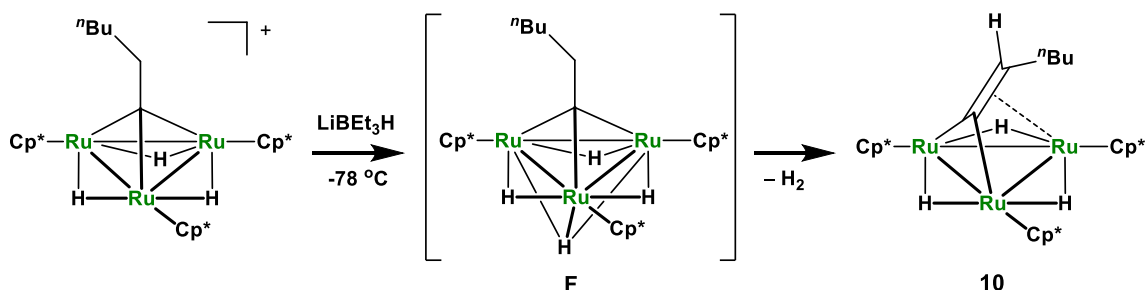
(b) 三重架橋ビニリデン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-C=CH}_2)(\mu\text{-H})$ (**11-C₂**) の合成

錯体 **13** の熱分解を行うことで、ビニリデン錯体 **11-C₂** が得られた。ビニリデン錯体 **11-C₂** は 70 °C 以上の加熱で形成されるが、反応は非常に遅く、26 日間加熱しても収率は 61% であった (Eq. 3-2-2)。



(Eq. 3-2-2)

錯体 **1** 由来の三重架橋アルキリジン錯体としては、モノカチオン性アルキリジン錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-CCH}_2^i\text{Bu})]$ の合成が報告されている。⁵ このモノカチオン性錯体とヒドリド試薬との反応では、中性のアルキリジン錯体 **F** の生成が期待されるが、アルキリジン錯体 **F** ではなくアルケニリデン錯体 **10** が得られている (Scheme 3-2-5)。この結果は、中性のアルキリジン錯体 **F** からの脱水素が非常に速く進行することを表しているが、錯体 **13** からの脱水素による錯体 **11-C₂** の生成は非常に遅い。この結果は、錯体 **13** ではカルボニル配位子が導入されたことにより、脱水素が抑制されたことを示すものと考えられる。

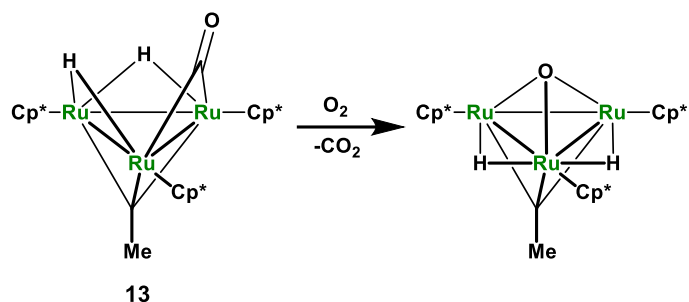
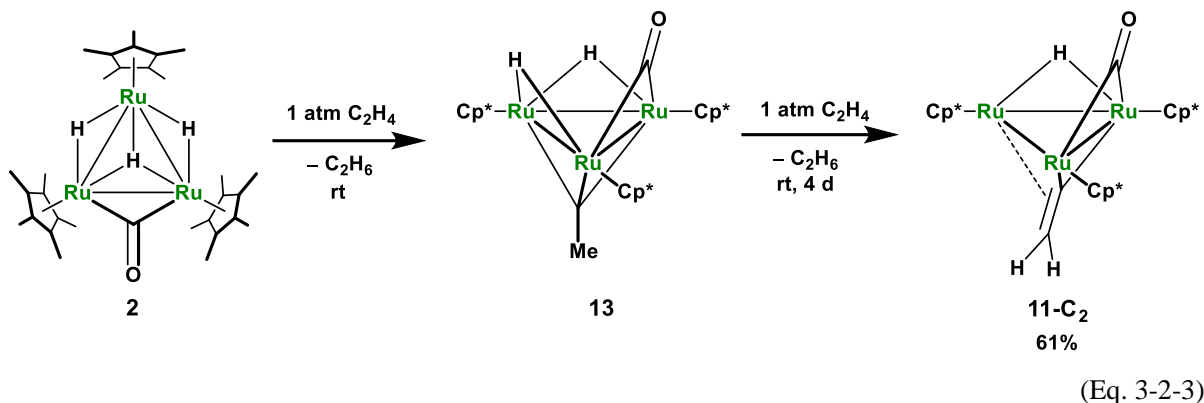


Scheme 3-2-5. モノカチオン性アルキリジン錯体とヒドリド試薬との反応

脱水素は非常に起きにくいものの、エチレンを用いることで錯体 **13** のヒドリド配位子を取り除き、錯体 **11-C₂** を合成することが可能であった。錯体 **13** は 25 °C でエタンの脱離とともに錯体 **11-C₂** に変換される (Eq. 3-2-3)。なお、錯体 **13** は酸素と反応し、岡村によって報告されているオキソ錯体を得られるため (Eq. 3-2-4)、⁶ 錯体 **2** を原料としたワンポット合成を行っている。

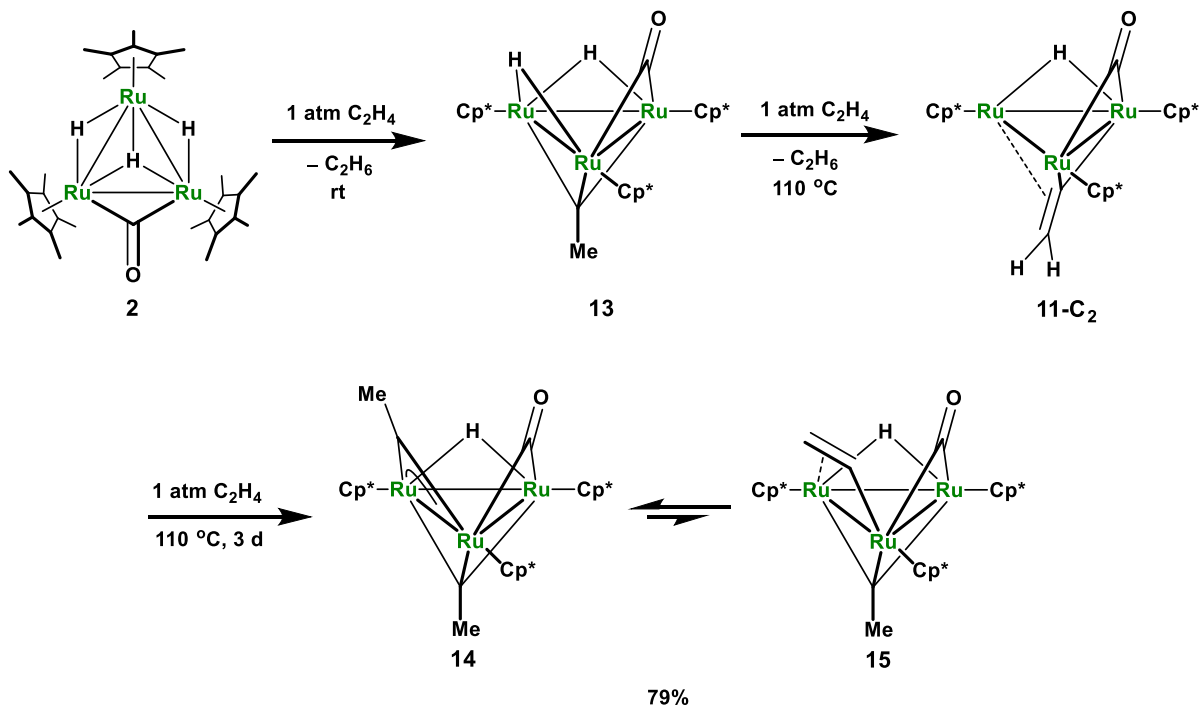
⁵ Takao, T.; Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 443-458.

⁶ 岡村 玲, 学位論文, 東京工業大学 (2002)



(c) 架橋エチリジン-三重架橋エチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu\text{-H})$ (14) の合成

錯体 11-C_2 は 46 電子錯体であり、もう 1 分子のエチレンと反応して架橋エチリジン-三重架橋エチリジン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu\text{-H})$ (14) と三重架橋エチリジン-架橋ビニル錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CMe})(\mu\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)(\mu\text{-H})$ (15) を 15 : 1 の比で与えた (Eq. 3-2-5)。



錯体 **14** と錯体 **15** の混合物の再結晶で得られた固体に重ベンゼンを加え、20 分後に測定した $^1\text{H NMR}$ スペクトルでは錯体 **14** と錯体 **15** の比は 5 : 1 であったが、30 時間後にはその比が 15 : 1 に変化し、一定になった (Figure 3-2-1)。そのため、SST は観察されなかったが、錯体 **14** と錯体 **15** は平衡の関係にあることがわかる。このような架橋アルキリジン配位子と架橋ビニル配位子間の異性化は Green らによって報告されている (Scheme 3-2-6)。⁷

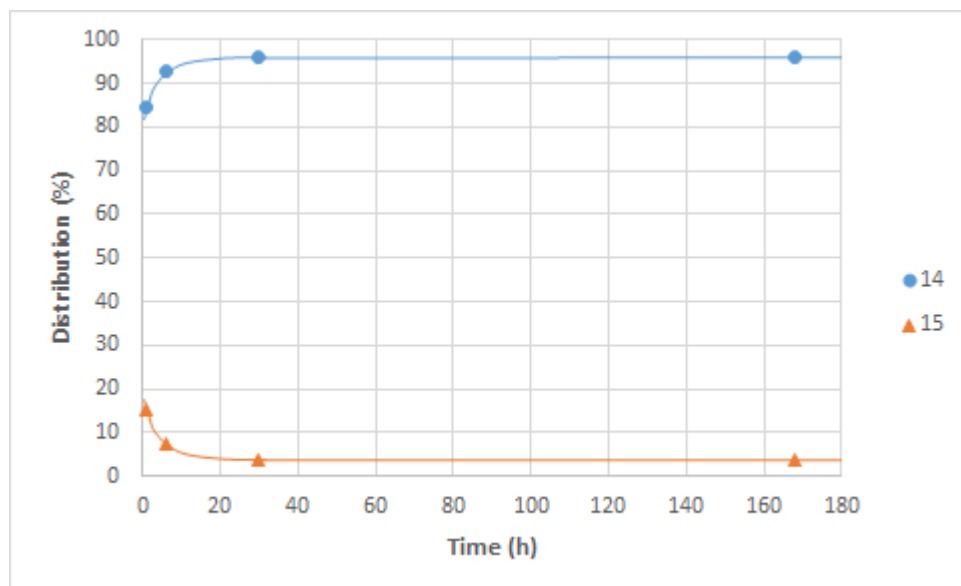
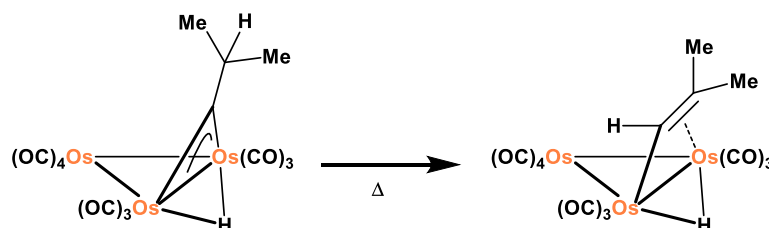


Figure 3-2-1. 溶液中での錯体 **14** と錯体 **15** の比 (23 °C, C_6D_6)

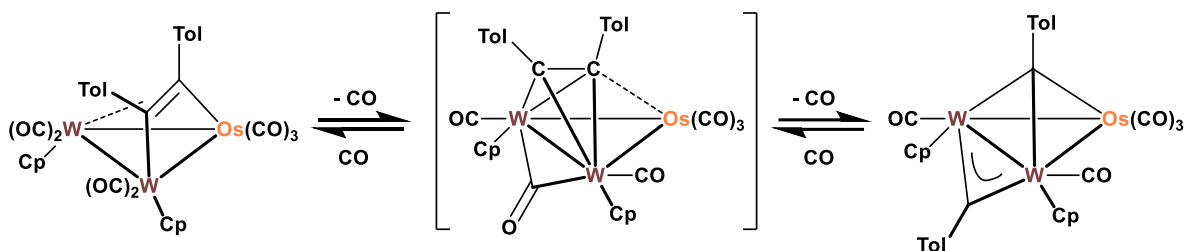


Scheme 3-2-6. 架橋アルキリジン配位子と架橋ビニル配位子間の異性化

特筆すべき点として、錯体 **14** は架橋エチリジン配位子と三重架橋エチリジン配位子といった、異なる配位形式のエチリジン配位子を有している点が挙げられる。これまでにいくつかのビス三重架橋アルキリジン錯体が知られているが、異なる配位形式となる例はほとんどない。⁸ Shapley らは脱カルボニル反応でアルキン配位子の C-C 結合を切断し、異なる配位形式の 2 つのアルキリジン配位子を有するビスアルキリジン錯体の合成を報告している (Scheme 3-2-7)。^{8b} この反応は可逆的に進行し、ビスアルキリジン錯体に CO を付加させることで 2 種類のアルキリジン配位子がカップリングしてアルキン配位子を形成する。錯体 **14** でも同様に配位子間のカップリングが進行することが期待される。錯体 **14** と錯体 **15** の平衡混合物の熱分解については本章の第 5 節に記述している。

⁷ Green, M.; Orpen, A. G.; Schaverien, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1333-1340.

⁸ (a) Carriedo, G. A.; Jeffery, J. C.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1597-1603. (b) Chi, Y.; Shapley, J. R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1900-1901. (c) Notaras, E. G. A.; Lucas, N. T.; Blitz, J. P.; Humphrey, M. G. *J. Organomet. Chem.*

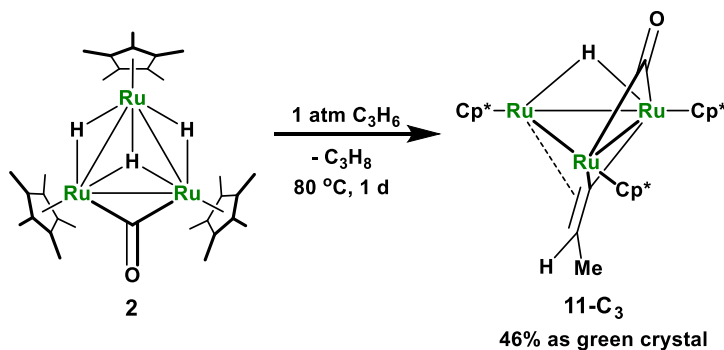


Scheme 3-2-7.2 種類のアリキリジン配位子のカップリング

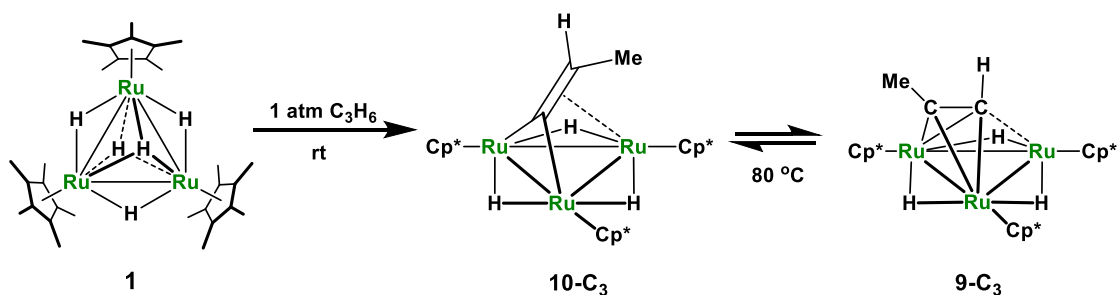
(d) プロペンとの反応

Scheme 3-1-2 に示したように、錯体 **1** と一置換アルケンとの反応では基質が 1 分子のみ錯体上に取り込まれ、アルケニリデン錯体 **10** と垂直配位型アルキン錯体 **9** の平衡混合物となる。¹ 同様の平衡が観察されることを期待し、錯体 **2** とプロペンとの反応を検討した。

錯体 **2** とプロペンとの反応は室温で進行しなかったが、80 °C で加熱することで三重架橋プロペニリデン錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ-CO)(μ₃-η²-C=CMeH)(μ-H) (**11-C₃**) が得られた (Eq. 3-2-6)。錯体 **1** とプロペンとの反応と同様 (Scheme 3-2-8)、¹ 置換基を 1 つ加えただけで反応様式が変化し、錯体上への基質の取り込みが 1 分子に制限されることが明らかになった。錯体 **2** の反応が錯体 **1** の反応と大きく異なる点は、垂直配位型アルキン錯体との平衡が観察されない点である。この違いの理由に関しては第 4 節に記述している。



(Eq. 3-2-6)

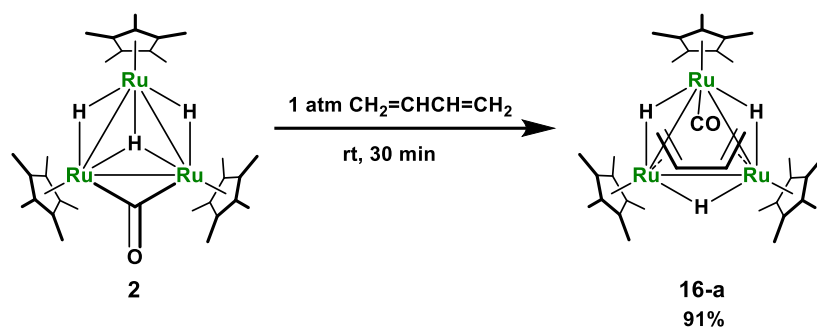


Scheme 3-2-8. 錯体 **1** とプロペンとの反応

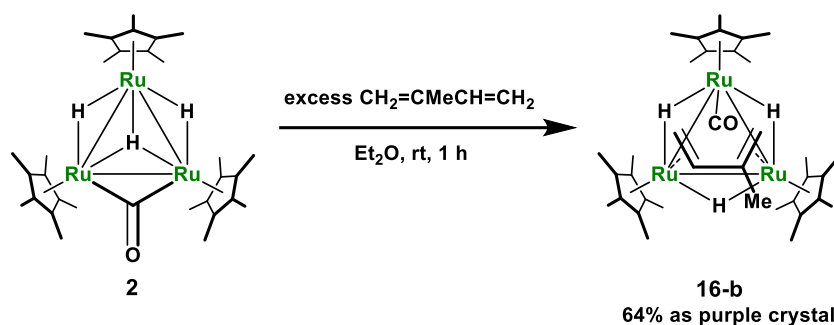
第 3 節 三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体と非環状ジエンとの反応

(a) ブタジエン及びイソプレンとの反応

錯体 **2** とブタジエンは 25 °C で速やかに反応し、配位飽和な $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}s\text{-cis}$ -ブタジエン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ (**16-a**) が得られた (Eq. 3-3-1)。錯体 **2** とイソプレンも 25 °C で速やかに反応し、 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}s\text{-cis}$ -イソプレン錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_2\text{=CMeCH=CH}_2)$ (**16-b**) を与えた。ジエンの配位により他の配位子の配位形式が変化しただけで、脱離成分は存在しない。

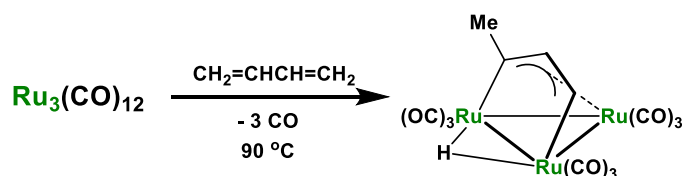


(Eq. 3-3-1)



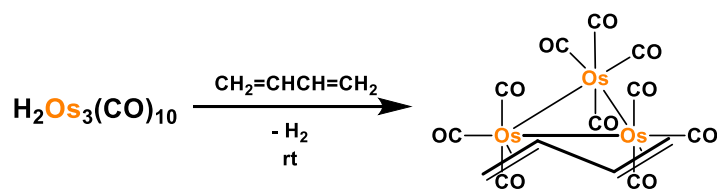
(Eq. 3-3-2)

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と非環状 1,3-ジエンとの反応は幅広く研究され、ジルテナアリル錯体が生成物として得られることが知られている。⁹ 反応は昇温条件 (約 90 °C) で行われることが多く、中間体のジエン付加体は観察されていない (Scheme 3-3-1)。Shapley らは $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ と 1,3-ブタジエンとの反応を室温で行い、ジエンが *s-trans* で配位した生成物を単離している (Scheme 3-3-2)。¹⁰ 錯体 **16** の場合、周囲の Cp^* 基との立体反発により、ジエンの *s-cis* 配位が有利になったものと考えられる。

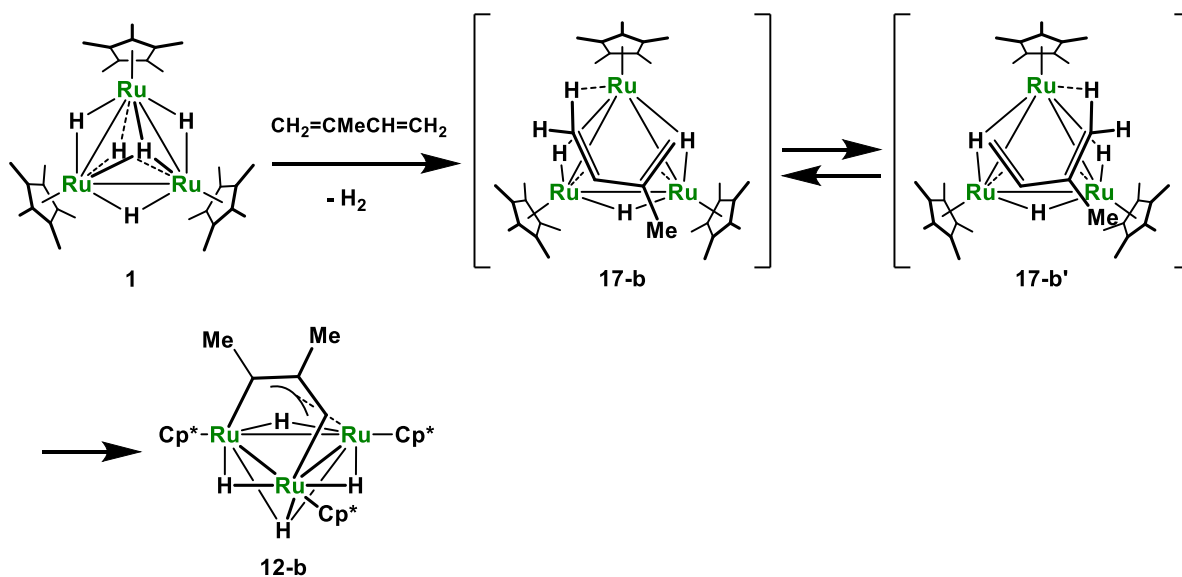
Scheme 3-3-1. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ と非環状 1,3-ジエンとの反応

⁹ (a) Evans, M.; Hursthouse, M.; Randall, E. W.; Rosenberg, E.; Milone, L.; Valle, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 545-546. (b) Valle, M.; Gambino, O.; Milone, L.; Vaglio, G. A.; Cetini, G. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, C46-C47. (c) Gambino, O.; Valle, M.; Aime, S.; Vaglio, G. A. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, 8, 71-75. (d) Rao, K. M.; Angelici, R. J.; Young, V. G. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198, 211-217.

¹⁰ Tachikawa, M.; Shapley, J. R.; Haltiwanger, R. C.; Pierpont, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4651-4652.


 Scheme 3-3-2. ジエンが *s-trans* 配位した三核錯体

錯体 **1** とイソプレンとの反応では、末端炭素の 1 つに Ru-H-C のアゴスティック相互作用が存在するイソプレン錯体 **17-b** が得られる。¹¹ 錯体 **17-b** はイソプレン配位子のメチル基に近いメチレンの C-H 結合の切断に続くオレフィン部位の Ru-H 結合への挿入により、徐々にジルテナアリル錯体 **12-b** に変換される (Scheme 3-3-3)。カルボニル配位子を有するジエン錯体 **16** は配位飽和な 48 電子錯体であり、C-H 結合の切断は起きない。錯体 **1** と非環状ジエンとの反応では 1 分子の水素の脱離が起き、46 電子錯体の錯体 **17** を生成するが、錯体 **2** と非環状ジエンとの反応では水素の脱離は起きず、ジエンアダクトとして錯体 **16** が生成する。この結果は、カルボニル配位子の導入によってクラスター上からの脱水素が抑制されたことを示すものである。


 Scheme 3-3-3. 錯体 **1** とイソプレンとの反応

ジエン錯体 **16** ではエチリジン錯体 **13** 同様、脱水素の抑制が確認された。この結果は、ヒドリドの位置関係や金属の形式酸化数に注目することで解釈することができる。

錯体 **1** は架橋したヒドリド配位子と三重架橋したヒドリド配位子が錯体上で相互作用していると考えられる (Figure 3-3-1)。¹² 一方、錯体 **2** ではヒドリド配位子の数および金属中心の配位数が減少していることに加え、架橋したヒドリド配位子が Ru の三核平面から外れ、カルボニル配位子と同じ向きに偏ってヒドリド間の距離が長くなる。その結果、錯体 **1** と比べてヒドリド

¹¹ Takemori, T.; Suzuki, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1996**, *15*, 4346-4348.

¹² Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.-i.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67-87.

配位子間の相互作用が弱くなっていると考えられる。他の基質や配位子が導入されたときも同様の影響が表れ、ヒドリド配位子間の相互作用が弱くなり、脱水素が抑制されたものと考えられる。

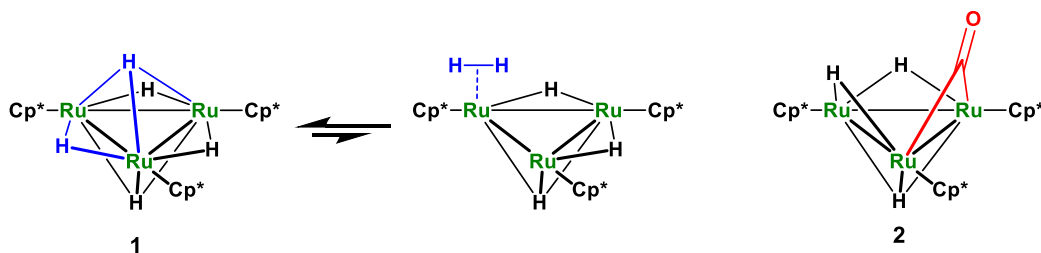
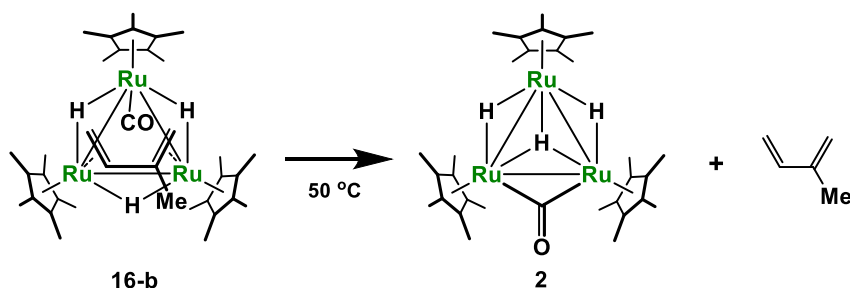


Figure 3-3-1. 錯体 **1** と錯体 **2** のヒドリド配位子の比較

錯体 **1** の金属中心の形式酸化数は Ru(III, III, II) である。一方、錯体 **2** の金属中心の形式酸化数は、2 つのヒドリド配位子が 1 つのカルボニル配位子で置換されることで減少し、Ru(II, II, II) となった。また、金属中心の配位数も減少している。脱水素が起きると形式酸化数および金属中心の配位数が減少するため、もともとの形式酸化数と金属中心の配位数が小さい錯体 **2** では、錯体 **1** と比較して脱水素が抑制されたと考えられる。

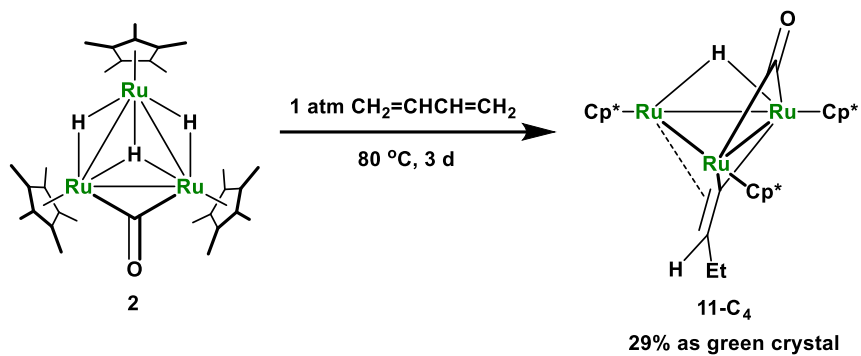
脱水素反応が進行することを期待し、錯体 **16** の加熱を検討した。ブタジエン錯体 **16-a** を 80 °C で加熱すると、錯体 **2** を含む未同定錯体の複雑な混合物となったが、イソプレン錯体 **16-b** を加熱した場合にはイソプレンが脱離し、選択的に **2** が再生した (Eq. 3-3-3)。イソプレンの脱離は室温でも徐々に進行する。イソプレン錯体 **16-b** では、イソプレンのメチル基と周囲の Cp* 基の立体反発により、イソプレン配位子が容易に解離している。



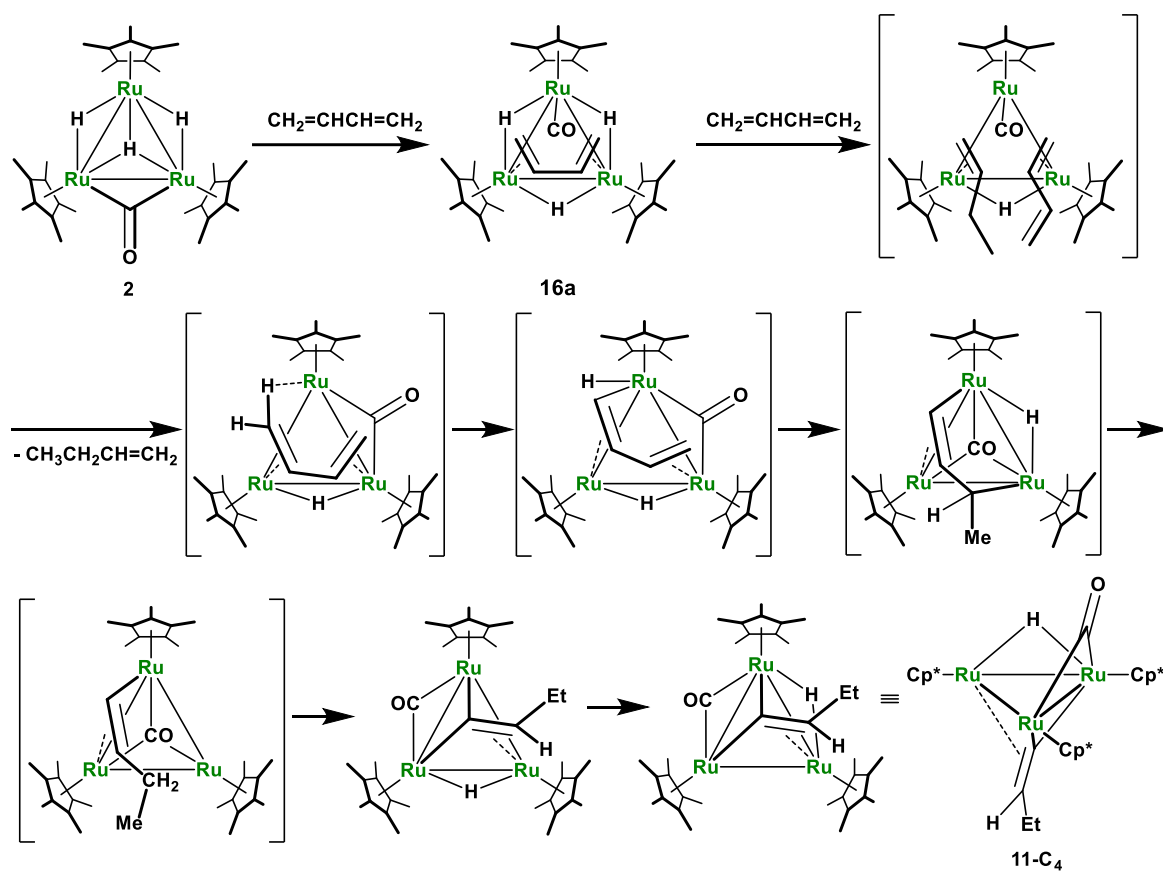
(Eq. 3-3-3)

(b) 三重架橋ブテニリデン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-C}=\text{C}(\text{Et})\text{H})(\mu\text{-H})$ (**11-C₄**) の生成

ブタジエン錯体 **16a** を加熱すると、脱離した一部のブタジエンが水素受容体として働き、複雑な混合物を与えたものと考えられる。過剰量のブタジエンが存在する条件下での生成物を確認するため、ブタジエン雰囲気での反応を追跡した。その結果、錯体 **1** の場合と異なりジルテナリル錯体は得られず、ブテニリデン錯体 **11-C₄** が得られた (Eq. 3-3-4)。ブタジエンが水素受容体として働いて錯体上から 2 つのヒドリド配位子が除去された後、ブタジエン (Scheme 3-3-4) または 1-ブテンとの反応で錯体 **11-C₄** が生成したものと考えられる。



(Eq. 3-3-4)

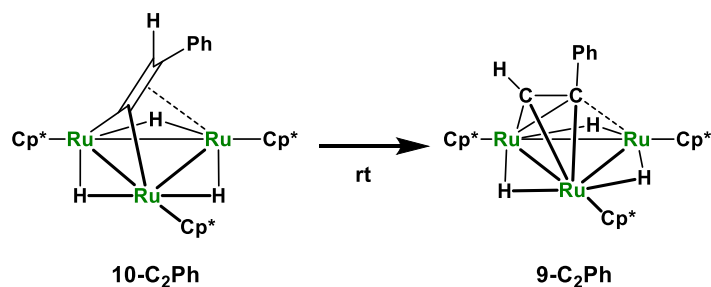


Scheme 3-3-4. 錯体 **11-C₄** の生成機構

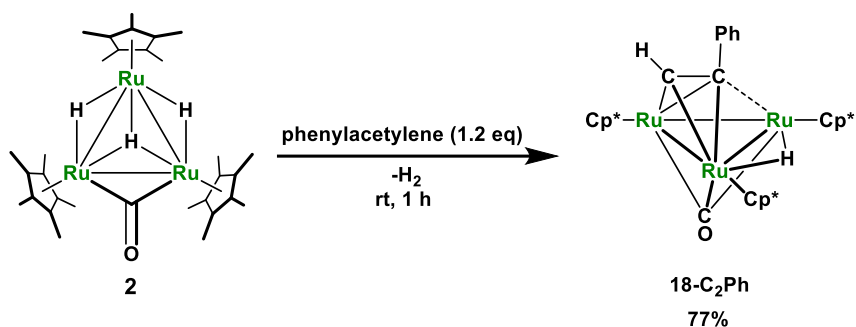
第 4 節 三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体とアルキンとの反応

(a) フェニルアセチレンとの反応

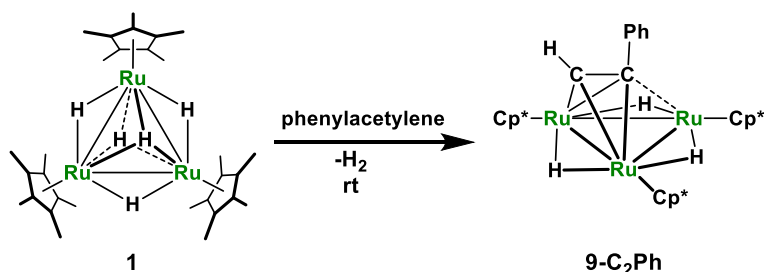
錯体 **1** とフェニルアセチレンとの反応で得られる垂直配位型アルキン錯体 **9-C₂Ph** とアルケニリデン錯体 **10-C₂Ph** の平衡は、垂直配位型アルキン錯体に大きく偏ることが竹森によって報告されている (Scheme 3-4-1)。¹ 垂直配位型アルキン錯体が選択的に得られることを期待し、錯体 **2** とフェニルアセチレンとの反応を検討した。

Scheme 3-4-1. 錯体 **10-C₂Ph** の異性化

錯体 **2** はフェニルアセチレンと速やかに反応し、垂直配位型アルキン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2(\perp)\text{-PhCCH})(\mu\text{-H})$ (**18-C₂Ph**) が生成した (Eq. 3-4-1)。M-M 結合の 1 本に対してアルキンが垂直になる配位形式は、46 電子の三核錯体の特徴である。¹³ ブタジエンとの反応とは異なり、錯体 **2** の 2 つのヒドリド配位子が H₂ として脱離し、錯体 **1** と同様の形式で反応が進行することが明らかになった (Scheme 3-4-2)。¹⁴ 錯体 **18-C₂Ph** と錯体 **9-C₂Ph** の性質の違いについては本章の第 7 節に記述する。



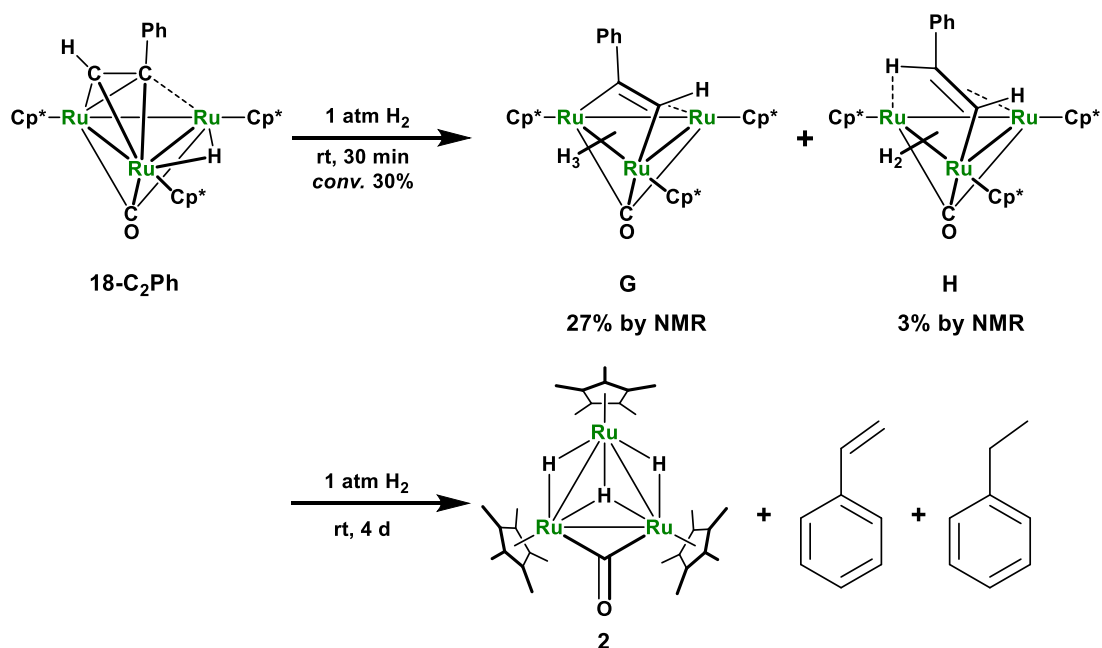
(Eq. 3-4-1)

Scheme 3-4-2. 錯体 **1** とフェニルアセチレンとの反応

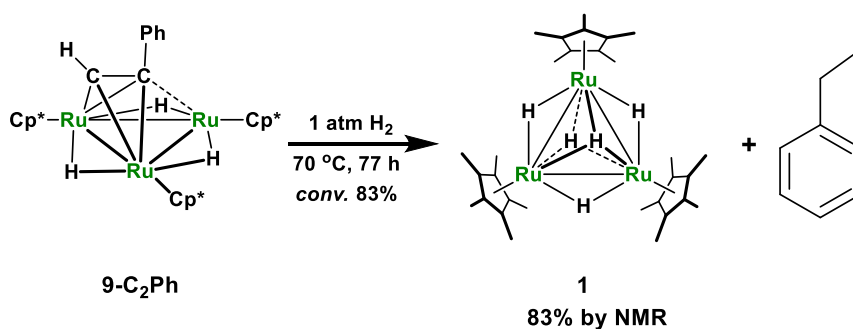
¹³ (a) Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **1983**, 83, 203-239. (b) Deabate, S.; Giordano, R.; Sappa, E. *J. Cluster Sci.* **1997**, 8, 407-459.

¹⁴ Takao, T.; Takaya, Y.; Murotani, E.; Tenjimbayashi, R.-i.; Suzuki, H. *Organometallics* **2004**, 23, 6094-6096.

錯体 **18-C₂Ph** と H₂ との反応を行った (Eq. 3-4-2)。反応開始 30 分後、三重架橋平行配位型フェニルアセチレン錯体 {Cp*₃Ru(μ-H)}₃(μ₃-CO)(μ₃-η²(||)-HC≡CPh) (**G**) と、錯体 **G** の異性体である三重架橋ビニル錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ₃-CO)(μ₃-η²-HC≡CHPh)(μ-H)₂ (**H**) と考えられるピークが確認された。反応の初期にはスチレンが脱離し、スチレンがエチルベンゼンに還元される。4 日後の時点ではスチレンとエチルベンゼンは約 3:2 の比で存在した。錯体 **9-C₂Ph** と水素との反応は 23 °C では進行しない。70 °C で加熱するとスチレン脱離及びスチレンの還元が進行するが、77 時間後も 13% の錯体 **9-C₂Ph** が存在した (Scheme 3-4-3)。¹⁴ この結果は、カルボニル配位子を導入したことでアルキン部位が脱離しやすくなったことを示している。



(Eq. 3-4-2)


 Scheme 3-4-3. 錯体 **9-C₂Ph** と水素との反応

錯体 **18-C₂Ph** と H₂ との反応の活性化パラメータを算出した。H₂ が錯体に対して過剰に存在する場合には、錯体の消費速度は錯体の濃度に対して一次であると仮定した。50 mL シュレンクに錯体 **18-C₂Ph** の重トルエン溶液 (0.5 mL, 約 0.02 M) を調整し、H₂ を 1 気圧導入して反応を行い、適度な時間ごとに反応を止めて錯体 **18-C₂Ph**, **G**, **H** を合わせた錯体の転化率 x を ¹H NMR スペクトルによって求めた。この転化率を用いて見かけの速度定数 k_{obs} を算出し (Eq.

3-4-3)、 k_{obs} をもとに Eyring プロットを行い反応の活性化パラメータを求めた (Figure 3-4-1)。錯体 **18-C₂Ph** の活性化パラメータと、天神林によって報告されている錯体 **9-C₂Ph** の活性化パラメータ¹⁵ を Table 3-4-1 に示す。

$$\ln(1-x) = -k_{\text{obs}}t$$

(Eq. 3-4-3)

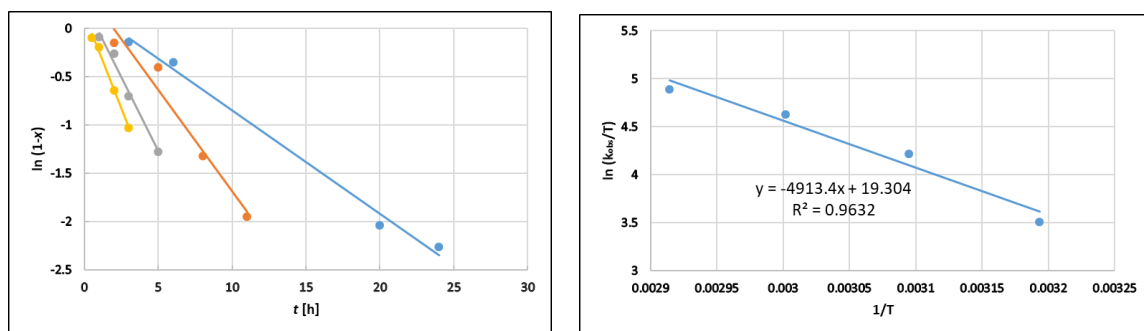


Figure 3-4-1. 錯体 **18-C₂Ph** と H₂ との反応における速度定数 k_{obs} の算出 (左) と Eyring プロット (右)

Table 3-4-1. 垂直配位型アルキン錯体 **18-C₂Ph**, **9-C₂Ph** と H₂ との反応の活性化パラメータ

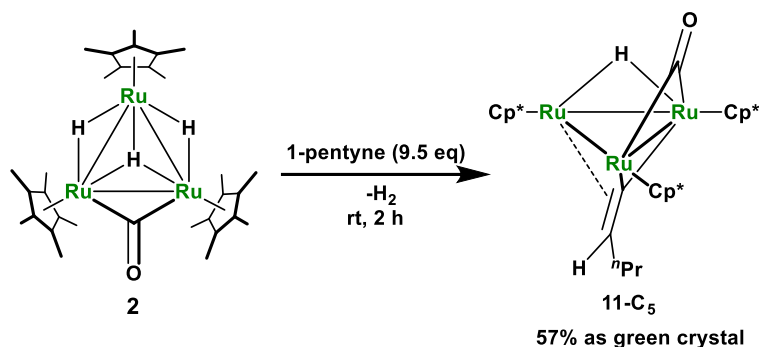
Complexes	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}}$ [kcal mol ⁻¹]
18-C₂Ph	9.8	-8.9	12.4
9-C₂Ph	23.8	-11.9	27.4

カルボニル配位子を導入したことで、錯体 **18-C₂Ph** のアルキン部位の脱離に対する活性化エネルギーが小さくなることが確認された。脱水素の抑制により水素が付加した錯体 **G**, **H** が形成されやすいことや、金属中心の電子密度の低下により金属-炭素結合が弱くなったことが影響しているものと思われる。

(b) 1-ペンチンとの反応

錯体 **2** とフェニルアセチレンとの反応とは異なり、錯体 **2** と 1-ペンチンとの反応ではペンタニリデン錯体 **11-C₅** が得られた (Eq. 3-4-4)。しかし、錯体 **11-C₅** は垂直配位型アルキン錯体 **18-C₅** を経由し、その異性化によって生じたものと考えられる。すなわち、垂直配位型アルキン錯体 **9** とアルケニリデン錯体 **10** で約 1:1 の平衡が (Scheme 3-1-5)、カルボニル配位子の存在によって大きくアルケニリデン錯体 **11** にシフトしたことを表している。

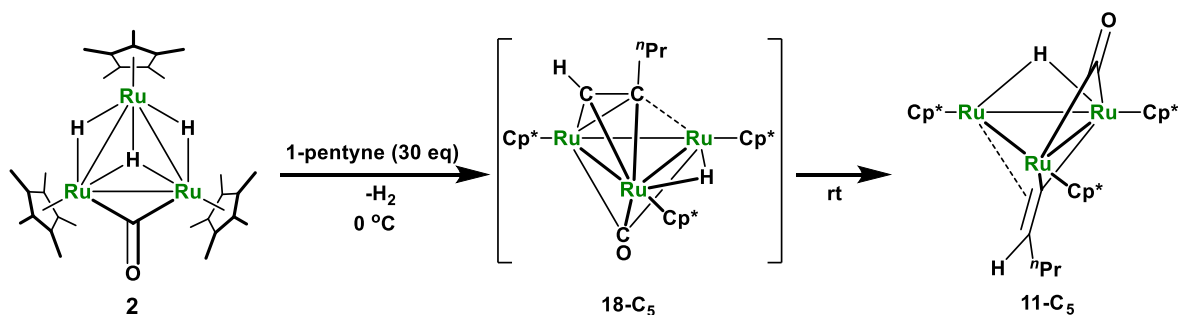
¹⁵ 天神林 隆一, 修士論文, 東京工業大学 (2004)



(Eq. 3-4-4)

錯体 **11-C₅** の生成機構に関する情報を得るため、錯体 **2** と 1-ペンチンとの反応を低温で行い、¹H NMR で追跡した。錯体 **2** の重 THF 溶液を -78 °C に冷却し、30 当量の 1-ペンチンを加えてから 0 °C まで徐々に昇温させたところ、垂直配位型ペンチン錯体 **18-C₅** を含む未同定錯体の複雑な混合物が得られた。錯体 **18-C₅** の生成は垂直配位型アルキン錯体の特徴的な δ-6.58 ppm のヒドリドと δ10.59 ppm の末端水素のシグナルから推定した。

また、δ 4.58 ppm のシグナルから H₂ の生成を確認している。25 °C まで昇温させると錯体 **18-C₅** 由来のシグナルは徐々に徐々に消失し、12 時間後には錯体 **11-C₅** が主生成物となった。この結果から、錯体 **11-C₅** が生成する際、錯体 **18-C₅** を中間生成物とする反応経路が存在することがわかった (Eq. 3-4-5)。未同定錯体の複雑な混合物が観察される理由は、H₂ の授受を含む平衡が錯体 **11-C₅**, **18-C₅** のそれぞれに存在するからであると考えている。

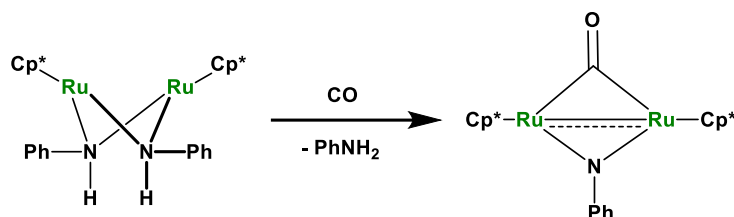


(Eq. 3-4-5)

カルボニル配位子を持たないヘキセニリデン錯体 **10-C₆** と垂直配位型ヘキシニ錯体 **9-C₆** は 80 °C で約 1 : 1 の平衡混合物となるのに対し、カルボニル配位子を有するペンテニリデン錯体 **11-C₅** と垂直配位型ペンチン錯体 **18-C₅** ではペンテニリデン錯体 **11-C₅** の方が安定な異性体であることがわかった。三重架橋アルケニリデン配位子の α 炭素と β 炭素、カルボニル配位子およびカルボニル配位子が架橋している 2 つの Ru 原子は同一平面上に存在し、配位子間に電子的な相互作用が存在することを示唆している。竹本らは、架橋カルボニル配位子と架橋イミド配位子を有する二核ルテニウム錯体の合成を報告している (Scheme 3-4-4)。¹⁶ この二核錯体では、Ru-Ru σ* 反結合性軌道からカルボニル配位子の π* 反結合性軌道への逆供与と、架橋イミド配位子と架橋カルボニル配位子から Ru-Ru π 結合性軌道への電子の供与により、Ru-Ru 間に多重

¹⁶ Takemoto, S.; Kobayashi, T.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10802-10803.

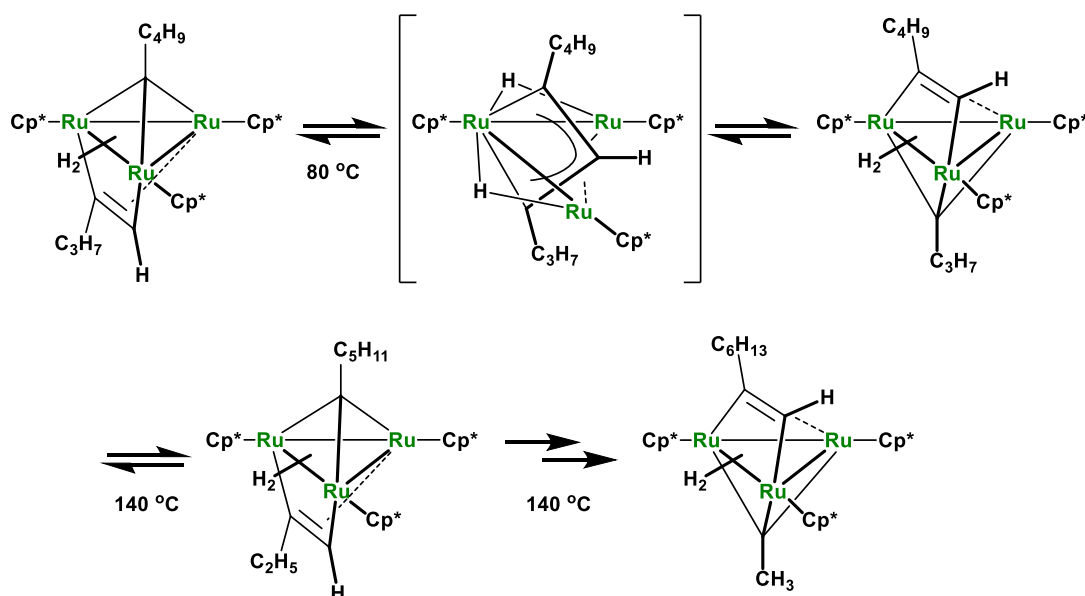
結合が形成されて原子間距離が短くなる (2.60 Å)。アルケニリデン錯体 **11** の部分構造は竹本らによって報告されている二核錯体と類似の構造であり、Ru-Ru 間距離も短い (約 2.60 Å) ことから同様の相互作用が存在し、他の異性体よりも安定化されたと考えられる。



Scheme 3-4-4. カルボニル配位子が架橋した Ru-Ru 間に二重結合が形成される二核錯体

第 5 節 炭化水素配位子間でのカップリング反応

所属研究室の田原は三重架橋アルキン-三重架橋アルキリジン錯体の Ru₃ 平面をまたいで炭素が連続的に移動し、2 つの炭化水素配位子間でメタセシスが起きることを明らかにした (Scheme 3-5-1)。¹⁷ このメタセシス反応は Ru₃ 骨格が部分的に開裂し、中間体としてメタラシクロブテニル中間体を経由して進行するものと考えられる。

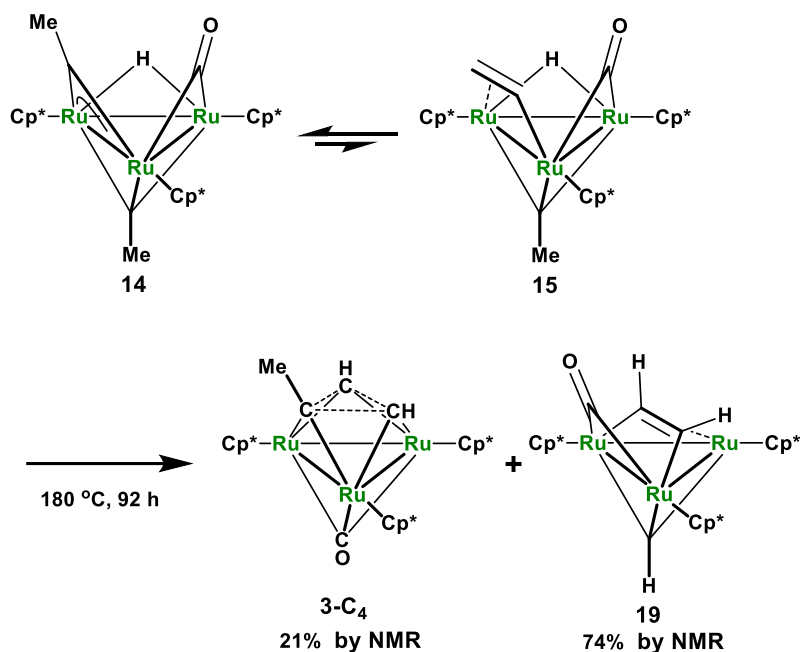


Scheme 3-5-1. 2 つの炭化水素配位子間でのメタセシス反応

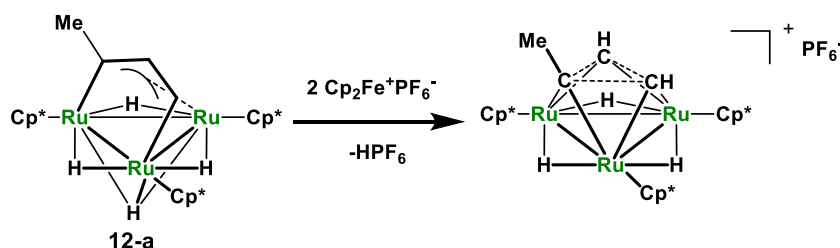
一方、錯体 **14** の Ru₃ 骨格は架橋カルボニル配位子により補強されている。そのため、錯体 **14** の反応性は三重架橋アルキン-三重架橋アルキリジン錯体とは異なることが期待される。そこで、錯体 **14** と錯体 **15** の平衡混合物の熱分解を検討した。錯体 **14** と錯体 **15** の平衡混合物を 180 °C で加熱することで、以前 Ernst らによって報告されている面配位した炭素三員環を有する錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ₃-CO)(μ₃-C₃MeH₂) (**3-C₄**) と、¹⁸ 三重架橋平行配位型エチン-三重架橋メチリジン錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ-CO)(μ₃-η²(||)-HC≡CH)(μ₃-CH) (**19**) が約 1 : 3 の比で、少量の未同定錯体とともに得られた (Eq. 3-5-1)。

¹⁷ Tahara, A.; Kajigaya, M.; Moriya, M.; Takao, T.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5898-5901.

¹⁸ Trakarnpruk, W.; Arif, A. M.; Ernst, R. D. *Organometallics* **1994**, *13*, 2423-2429.



錯体 **14** の加熱では以前のビスアルキリジン錯体でみられるように、^{8b, 19} 三核ルテニウム平面のそれぞれの面に存在した 2 つの C₂ 部位がカップリングしているが、生成物の構造はこれまでの例と大きく異なり、三核ルテニウム錯体上で炭素三員環が形成された。炭素三員環の形成については、所属研究室の室谷、守谷らがジルテナアリル錯体の 2 電子酸化により三核ルテニウム上で炭素三員環が形成されることを報告している (Scheme 3-5-2)。²⁰ 酸化反応のように、カルボニル配位子によって電子不足となった Ru₃ 骨格が炭素三員環の形成を促進することが示唆される。



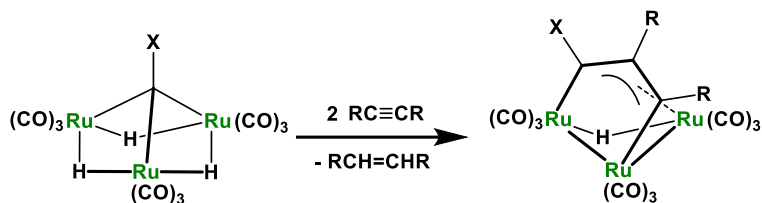
Scheme 3-5-2. ジルテナアリル錯体の 2 電子酸化による錯体上での炭素三員環の形成

Scheme 3-5-2 の反応と同様、錯体 **3-C₄** もジルテナアリル錯体から形成されると考えられる。2 つの C₂ 部位からジルテナアリル錯体が形成される例として、アルキリジン錯体と内部アルキンとの反応によるジルテナアリル錯体の形成が Keister らによって報告されている (Scheme 3-5-3)。²¹ 錯体 **3-C₄** は Scheme 3-5-4 に示す反応機構で生成すると考えている。

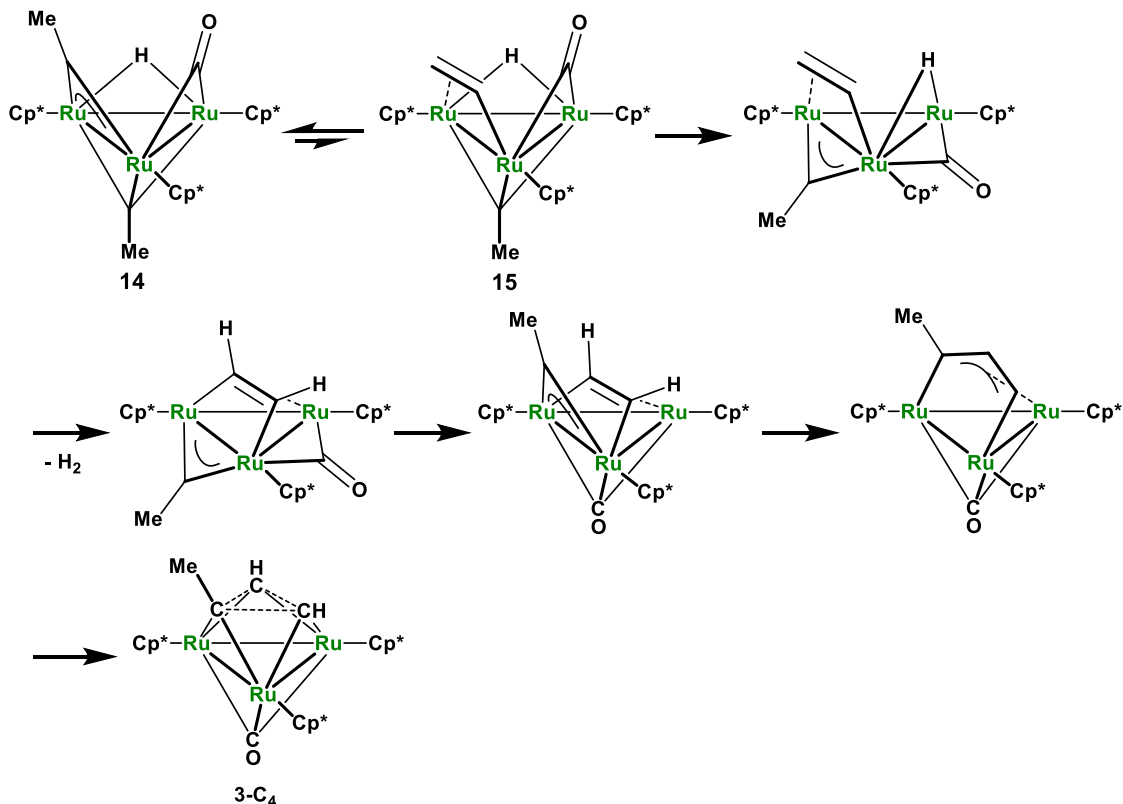
¹⁹ (a) Nuel, D.; Dahan, F.; Mathieu, R. *Organometallics* **1985**, *4*, 1436-1439. (b) Yeh, W.-Y.; Shapley, J. R. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C29-C31. (c) Bino, A.; Ardon, M.; Shirman, E. *Science* **2005**, *308*, 234-235.

²⁰ (a) Takao, T.; Inagaki, A.; Murotani, E.; Imamura, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1361-1363. (b) Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 1349-1360.

²¹ Beanan, L. R.; Rahman, Z. A.; Keister, J. B. *Organometallics* **1983**, *2*, 1062-1064.

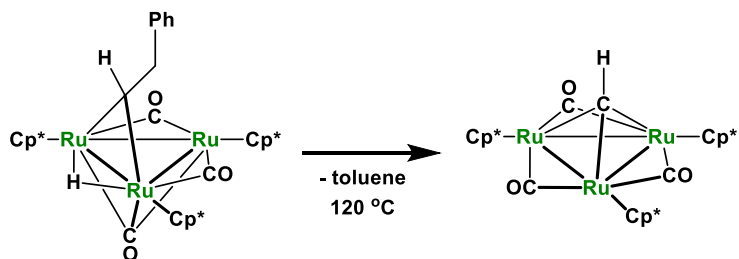


Scheme 3-5-3. アルキリジン錯体と内部アルキンとの反応によるジルテナリル錯体の形成



Scheme 3-5-4. 錯体 **3-C₄** の生成機構

水素が脱離して錯体 **3-C₄** が形成される一方で、錯体 **19** の形成にはメタンの脱離が必要になる。メタンが脱離する機構は今のところ明らかではないが、¹H NMR スペクトルの $\delta 0.20$ ppm のシグナルからメタンの生成が確認できる。同様の C-C 結合開裂が架橋アルキリデン配位子を含む三核ルテニウム錯体の熱分解でも観察され、C-C 結合開裂の結果として三重架橋メチリジン錯体が得られる (Scheme 3-5-5)。¹⁴ そのため、錯体 **19** が生成する初期過程ではヒドリド配位子が架橋エチリジン配位子に移動し、架橋エチリデン配位子が形成していると考えられる。



Scheme 3-5-5. C-C 結合開裂による三重架橋メチリジン配位子の形成

本章の第 2 節から第 5 節では錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行い、カルボニル配位子を導入したことで以下のような影響が表れることがわかった。

- (1) 錯体 **1** と比べて、クラスター上からの脱水素が抑制される。
- (2) カルボニル配位子を導入することで、垂直配位型アルキン錯体 **18** とアルケニリデン錯体 **11** の平衡がアルケニリデン錯体 **11** に偏る。
- (3) カルボニル配位子は柔軟に配位形式を変えることができる。

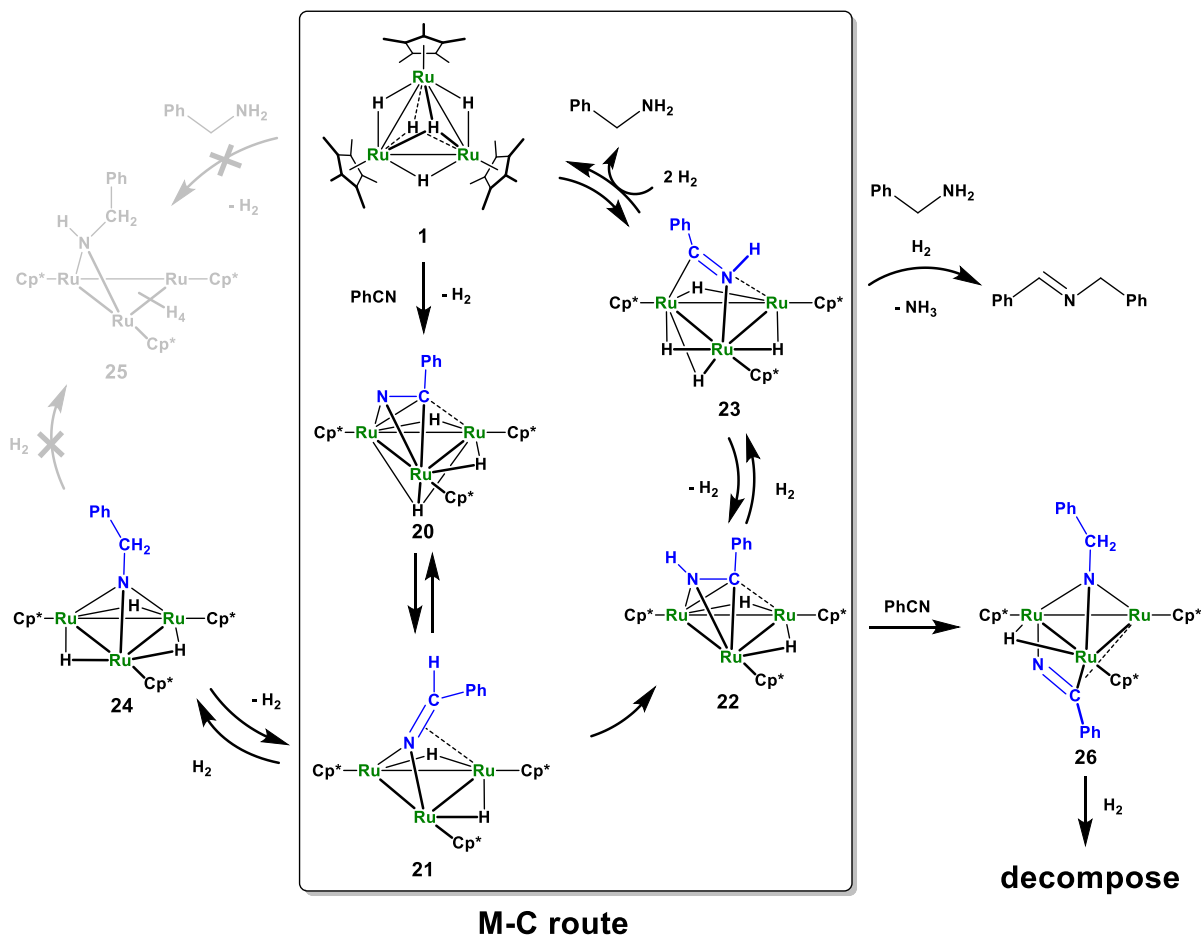
これらの特徴は新たなクラスター触媒を設計する上で重要な指針となることが期待される。

第 6 節 三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の触媒への応用

錯体 **1** を触媒としたベンズニトリルの水素化が川島によって報告されている (Scheme 3-6-1)。²² 多核反応場上で π 配位したニトリル (**20**) がアルキリデンアミド (**21**)、三重架橋イミド (**24**)、架橋アミド (**25**) と段階的に水素化を受けることで一級アミンを生成するものと考えられるが (M-N ルート)、錯体 **1** とベンズニトリルとの反応から得られるベンジリデンアミド錯体 **21** は垂直配位型イミドイル錯体 (**22**) へと容易に異性化する。錯体 **22** から形成される平行配位型イミドイル錯体 (**23**) は水素と反応することでアミノカルベン種を形成し、このアミノカルベン種が生成物であるアミンと反応することで二級イミンを形成し、ニトリルの水素化における一級アミンの選択性を低下させることとなる (M-C ルート)。したがって、錯体 **21** と錯体 **22** の間の平衡を制御することで、水素化の選択性を向上することが可能となる。

本章の第 2 節から第 5 節では、カルボニル配位子を導入することで、垂直配位型アルキン錯体 **18** とアルケニリデン錯体 **11** の平衡が大きくアルケニリデン錯体 **11** に偏ることを明らかにしてきた。錯体 **2** の性質は、ニトリルとの反応においても垂直配位型イミドイル錯体 **22** とアルキリデンアミド錯体 **21** との平衡を大きくアルキリデンアミド錯体 **21** へシフトさせることが期待され、選択的に M-N ルートによるニトリルの水素化を可能にするものと考えられる。

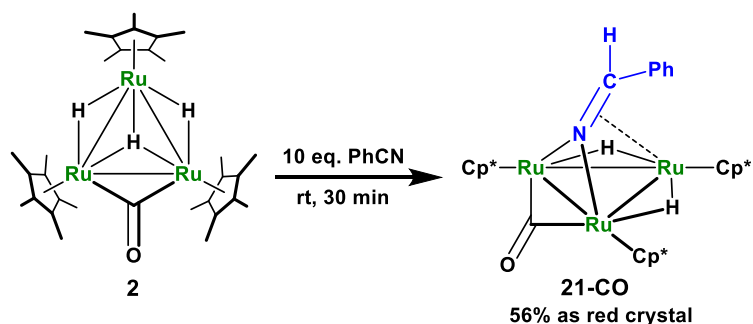
²² Takao, T.; Horikoshi, S.; Kawashima, T.; Asano, S.; Takahashi, Y.; Sawano, A.; Suzuki, H. *Organometallics* **2018**, *37*, 1598-1614.



Scheme 3-6-1. 錯体 **1** を触媒としたベンゾニトリルの水素化

(a) 錯体 **2** とベンゾニトリルとの反応

錯体 **2** は 25 °C でベンゾニトリルと速やかに反応し、ベンジリデンアミド錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N=CPhH})$ (**21-CO**) が選択的に得られた (Eq. 3-6-1)。錯体 **1** とベンゾニトリルとの反応とは対照的に、脱水素が起きることなく Ru-H 結合へベンゾニトリルが挿入することでベンジリデンアミド錯体 **21-CO** が形成された。



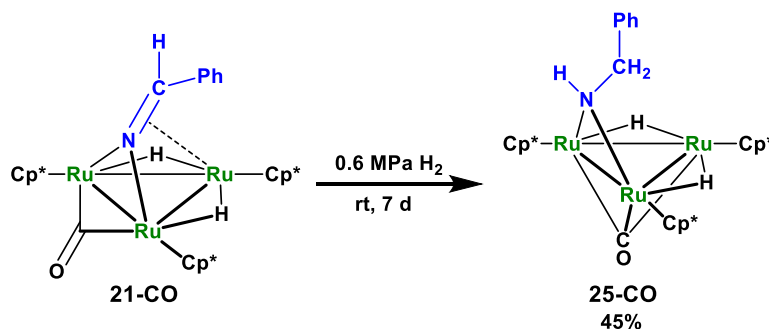
(Eq. 3-6-1)

錯体 **21-CO** の異性体としては、平行配位型イミドイル錯体 **23-CO** が考えられるが、錯体 **23-CO** の生成は観察されなかった。ベンジリデンアミド錯体 **21-CO** は 48 電子錯体であるため、アルケニリデン錯体 **11** で観察されたような Ru-Ru 間の多重結合による安定化は起きないもの

の、カルボニル配位子の導入により逆供与が弱くなったことで平行配位型イミドイル錯体 **23-CO** が不安定になったと考えている。

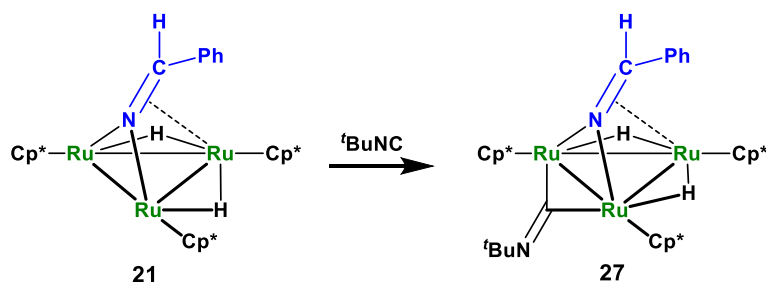
(b) ベンジリデンアミド錯体と水素との反応

ベンジリデンアミド錯体 **21-CO** は配位飽和な錯体であるが、0.6 MPa の水素と 25 °C でゆっくりと反応する。7 日間反応を行うことで架橋アミド錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{H}\}$ (**25-CO**) が 70% の収率で生成し、アルミナカラムクロマトグラフィーにより 45% の収率で単離された (Eq. 3-6-2)。



(Eq. 3-6-2)

ベンジリデンアミド錯体 **21-CO** が水素と反応する過程では、配位不飽和な化学種が生成する必要がある。詳細は後述するが、ベンジリデンアミド錯体 **21-CO** は室温で動的挙動を示し、¹H NMR スペクトルでは時間平均で *C_s* 対称の構造として観察される。この動的挙動の過程で水素と反応できる配位不飽和な化学種が生成し、反応が進行すると考えられる。一方、錯体 **21** とイソシアニドとの反応で得られるイソシアニド錯体 **27** は錯体 **21-CO** と等電子構造だが (Scheme 3-6-2)、ベンジリデンアミド配位子が動的挙動を示さず、水素との反応は進行しない。²² イソシアニド配位子はカルボニル配位子と比べて三重架橋配位しにくく、高い σ 供与性と弱い π 酸性性を有することが知られている。配位形式が変化しやすく、金属中心の電子密度を下げるカルボニル配位子が導入されることで、水素との反応に必要なベンジリデンアミド配位子の動的挙動が起きたのだと考えられる。

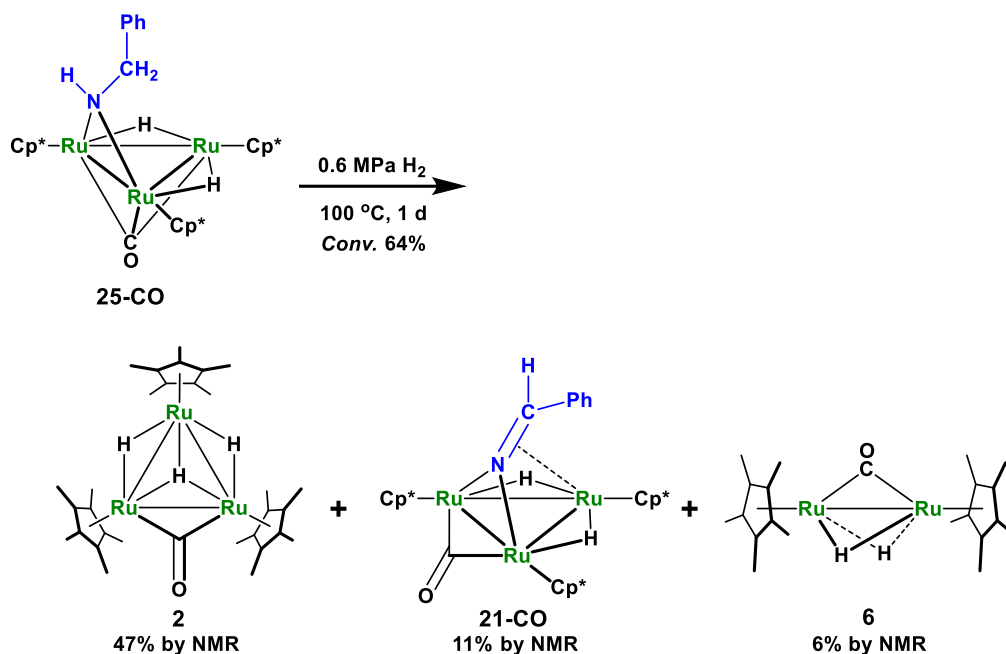


Scheme 3-6-2. 錯体 **21-CO** と等電子構造の錯体 **27** の合成

(c) 架橋アミド錯体の水素化

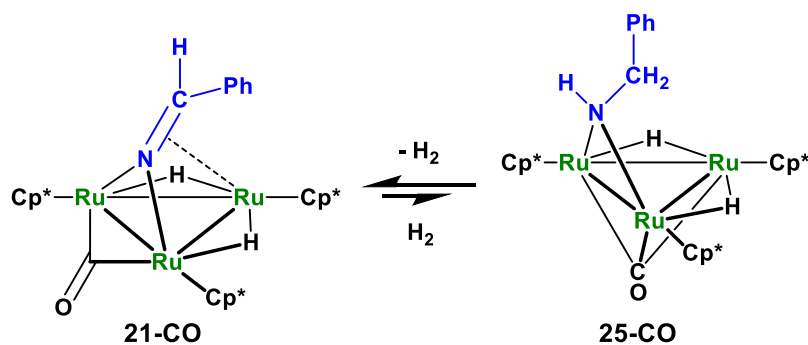
架橋アミド錯体 **25-CO** と 0.6 MPa の水素との反応を 100 °C で行うことで、錯体 **2** が得られた (Eq. 3-6-3)。架橋アミド錯体 **25-CO** は 24 時間で 64% が変換され、錯体 **2** は 47% 形成された。この反応では 0.6 MPa の水素を導入しているが、脱水素が進行して 11% のベンジリデ

ンアミド錯体 **21-CO** が形成された。



(Eq. 3-6-3)

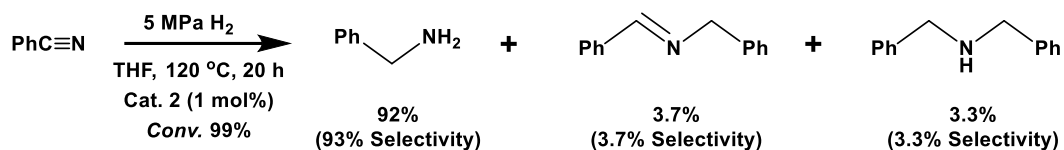
アルゴン雰囲気下、80 °C で架橋アミド錯体 **25-CO** の熱分解を行うと、ベンジリデンアミド錯体 **21-CO** が 97% の収率で生成した。これらの結果は、配位飽和なベンジリデンアミド錯体 **21-CO** が水素の授受を介して架橋アミド錯体 **25-CO** と平衡状態にあり、その平衡はベンジリデンアミド錯体 **21-CO** に大きく偏っていることを示している (Scheme 3-6-3)。この平衡により、錯体 **2** を用いたベンズニトリルの水素化には高压の水素が必要になると考えられる。



Scheme 3-6-3. 錯体 **21-CO** と錯体 **25-CO** の平衡

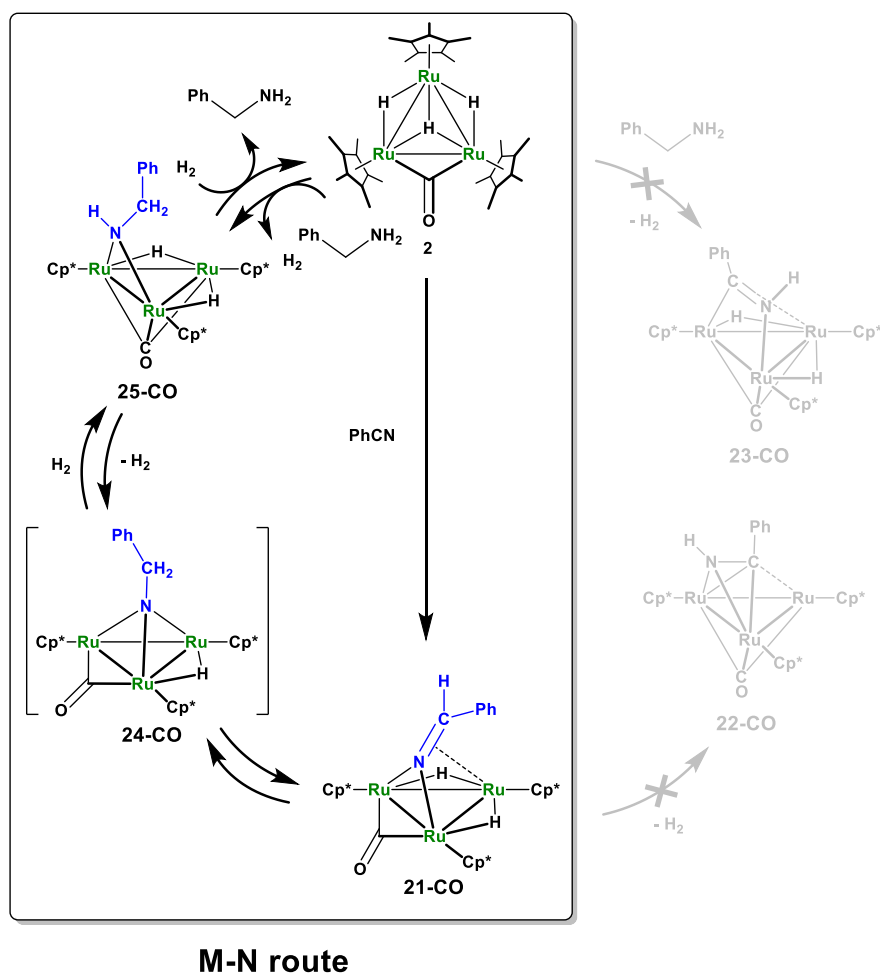
(d) 錯体 **2** を触媒としたベンズニトリルの水素化

錯体 **2** を触媒として (1 mol%)、5 MPa の水素雰囲気下、120 °C でベンズニトリルの水素化を行ったところ、ベンジルアミンが 93% の選択率 (TON = 92) で得られた (Eq. 3-6-4)。少量の *N*-ベンジリデンベンジルアミン (3.7%) とジベンジルアミン (3.3%) も生成したが、一級アミンの選択性は錯体 **1** を触媒に用いた時 (82%) と比べ、顕著に向上した。



(Eq. 3-6-4)

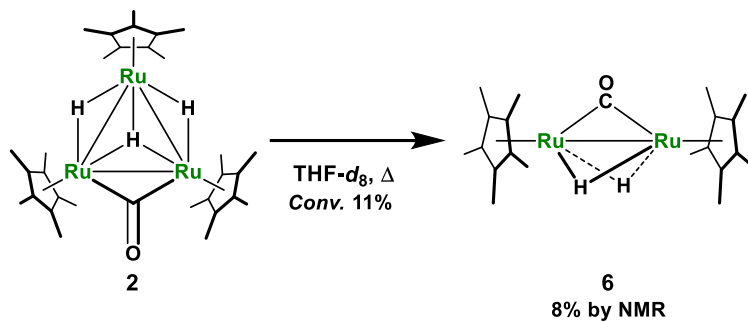
量論反応の結果から推定した推定機構を Scheme 3-6-4 に示す。錯体 **2** による水素化の触媒反応は M-N ルートで進行していると考えられる。ベンジリデンアミド錯体 **21-CO** は錯体 **2** とベンジルアミンとの反応でも形成され、架橋アミド錯体 **25-CO** を経由して反応が進行することを支持している。

Scheme 3-6-4. 錯体 **2** を触媒としたベンズニトリルの水素化

錯体 **1** と錯体 **2** で反応経路が大きく変わる原因は、イミドイル錯体 **22**, **23** の形成の有無である。金属中心の電子密度が高い錯体 **1** とベンズニトリルとの反応では、反応の過程でイミドイル錯体 **22**, **23** が形成されるが、金属中心の電子密度が低下した錯体 **2** ではイミドイル錯体 **22-CO**, **23-CO** が形成されず、M-C ルートで反応することはない。反応が M-N ルートで進行するようになったことで、反応の選択性は顕著に向上した。このように、カルボニル配位子の導入によって生じる異性体間の安定性の違いは、反応性に大きな影響を及ぼすことになる。

課題としては、クラスター骨格の熱的な安定性の低下が挙げられる (Scheme 3-6-5)。副生成物

が生成しない M-N ルートで進行する錯体 **2** を用いた触媒反応で少量の *N*-ベンジリデンベンジルアミンやジベンジルアミンが生成する理由は、カルボニル配位子を導入したことで三核骨格が分解しやすくなることである。三核骨格が分解して得られた二核錯体 **6** などが触媒となり、副生成物が得られることがわかっている。今後は熱的安定性の向上や、適切な反応条件の選択が課題となる。



Scheme 3-6-5. 錯体 **2** の三核骨格の分解

第 7 節 錯体の同定

アルケニリデン錯体 11 の同定

錯体 11 の分子構造

錯体 11-C₂, 11-C₄, 11-C₅ の単結晶 X 線構造解析を行った。分子構造と主な結合長・結合角を以下に示す。

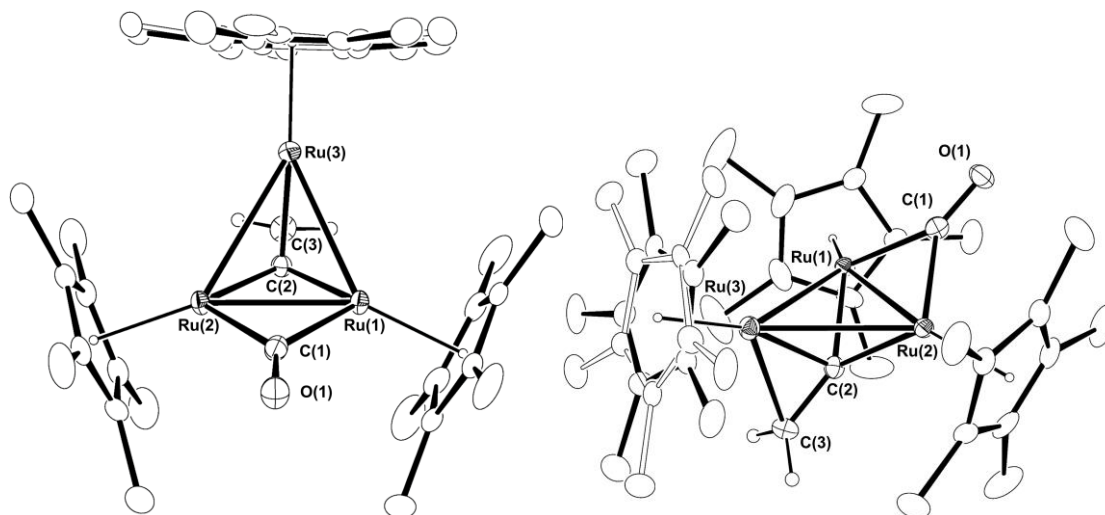
錯体 11-C₂ の分子構造²³Figure 3-7-1. 錯体 11-C₂ の分子構造 (30% probability)

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

Ru(1)-Ru(2)	2.5919(6)	Ru(2)-Ru(3)	2.9879(6)	Ru(3)-Ru(1)	2.8553(6)
Ru(1)-C(1)	2.022(5)	Ru(2)-C(1)	1.990(5)	Ru(1)-C(2)	2.006(5)
Ru(2)-C(2)	1.996(5)	Ru(3)-C(2)	2.005(5)	Ru(3)-C(3)	2.234(6)
C(1)-O(1)	1.199(6)	C(2)-C(3)	1.389(8)		
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.068(15)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	52.60(1)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	66.328(16)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	80.5(2)	Ru(1)-C(1)-O(1)	138.5(4)	Ru(2)-C(1)-O(1)	140.5(4)
Ru(1)-C(2)-Ru(2)	80.74(19)	Ru(2)-C(2)-Ru(3)	96.6(2)	Ru(3)-C(2)-Ru(1)	90.8(2)
Ru(1)-C(2)-C(3)	139.2(4)	Ru(2)-C(2)-C(3)	139.5(4)	Ru(3)-C(2)-C(3)	80.1(3)

²³ 錯体 11-C₂ のヘキサン溶液を -30 °C で静置することで得られた緑色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は C2/c (#15) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。Ru(3) と結合した Cp* 基にはディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率を 54 : 46 とし、Cp* を剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。Ru 原子付近の残存ピークに由来する Alert A が指摘されたが、級数打ち切りの誤差であると判断した。

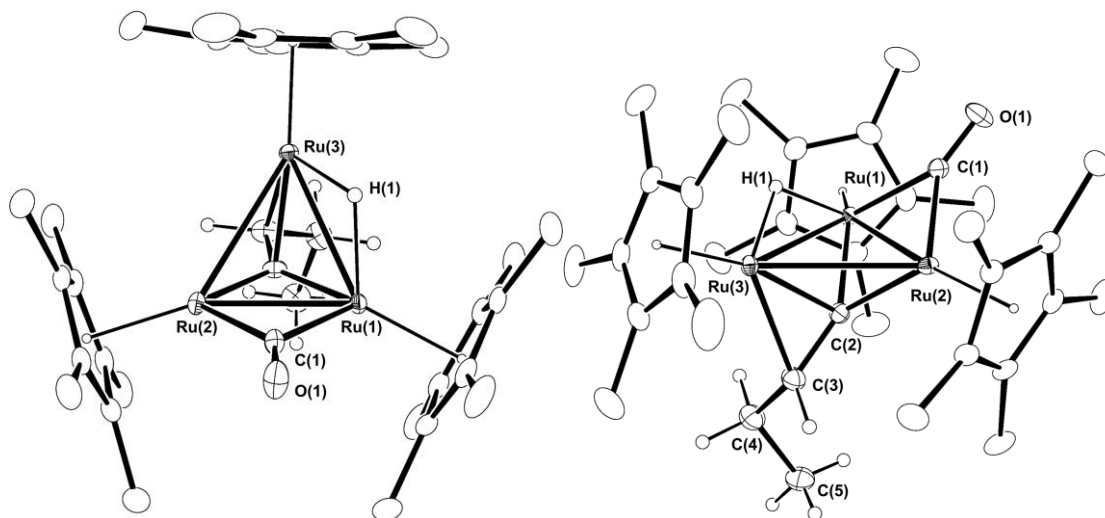
錯体 **11-C₄** の分子構造²⁴Figure 3-7-2. 錯体 **11-C₄** の 分子構造 (30% probability)

Table 3-7-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Ru(1)-Ru(2)	2.6048(2)	Ru(2)-Ru(3)	3.0143(3)	Ru(3)-Ru(1)	2.8439(3)
Ru(1)-C(1)	2.040(2)	Ru(2)-C(1)	1.973(2)	Ru(1)-C(2)	2.026(2)
Ru(2)-C(2)	1.976(2)	Ru(3)-C(2)	2.015(2)	Ru(3)-C(3)	2.232(3)
C(1)-O(1)	1.187(3)	C(2)-C(3)	1.402(3)	C(3)-C(4)	1.497(4)
C(4)-C(5)	1.528(4)				
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.287(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	52.703(6)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	67.010(7)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	80.92(9)	Ru(1)-C(1)-O(1)	137.28(18)	Ru(2)-C(1)-O(1)	141.39(19)
Ru(1)-C(2)-Ru(2)	81.21(9)	Ru(2)-C(2)-Ru(3)	98.08(10)	Ru(3)-C(2)-Ru(1)	89.45(9)
Ru(3)-C(2)-C(3)	79.36(15)	Ru(3)-C(3)-C(2)	62.53(13)	C(2)-Ru(3)-C(3)	38.11(9)

²⁴ 錯体 **11-C₄** のヘキサン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することで得られた緑色ブロック状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フリーエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

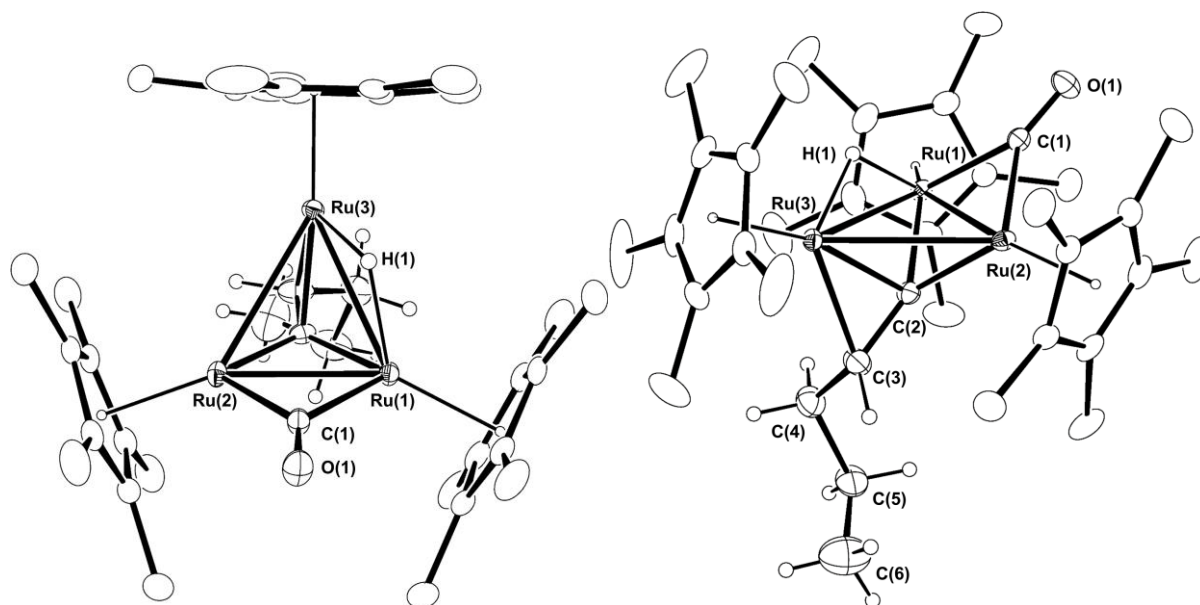
錯体 **11-C₅** の分子構造²⁵Figure 3-7-3. 錯体 **11-C₅** の分子構造 (30% probability)

Table 3-7-3. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Ru(1)-Ru(2)	2.6014(3)	Ru(2)-Ru(3)	2.9948(3)	Ru(3)-Ru(1)	2.8635(3)
Ru(1)-C(1)	2.035(2)	Ru(2)-C(1)	1.980(2)	Ru(1)-C(2)	2.025(3)
Ru(2)-C(2)	1.984(3)	Ru(3)-C(2)	2.014(2)	Ru(3)-C(3)	2.231(3)
C(1)-O(1)	1.187(3)	C(2)-C(3)	1.394(4)	C(3)-C(4)	1.477(4)
C(4)-C(5)	1.555(5)	C(5)-C(6)	1.471(6)		
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.073(8)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	52.667(7)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	66.260(8)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	80.76(9)	Ru(1)-C(1)-O(1)	138.1(2)	Ru(2)-C(1)-O(1)	140.6(2)
Ru(1)-C(2)-Ru(2)	80.89(9)	Ru(2)-C(2)-Ru(3)	96.99(11)	Ru(3)-C(2)-Ru(1)	90.27(10)
Ru(3)-C(2)-C(3)	79.49(17)	Ru(3)-C(3)-C(2)	62.60(15)	C(2)-Ru(3)-C(3)	37.91(10)

アルケニリデン配位子は Ru(1) と Ru(2) に σ 結合、Ru(3) に C(2)=C(3) 結合で π 配位している。C(2)=C(3) の結合距離 (1.39~1.40 Å) は三核ルテニウム上の三重架橋アルケニリデン配位子に典型的な値であった (Table 3-7-4)。カルボニル配位子が架橋した Ru-Ru 間距離 (2.59~2.61 Å) は他の Ru-Ru 間距離に比べてかなり短く、架橋カルボニル配位子を有する Ru=Ru 結合に対して報告されている値 (2.505~2.712 Å) に対応する。^{16, 26}

²⁵ 錯体 **11-C₅** のヘキサン溶液を -30 °C で静置することで得られた緑色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -110 °C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は C2/c (#15) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

²⁶ (a) Colborn, R. E.; Dyke, A. F.; Gracey, B. P.; Knox, S. A. R.; Macpherson, K. A.; Mead, K. A.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 761-771. (b) Scheer, M.; Krug, J.; Kramkowski, P.; Corrigan, J. F., Reaction of Phosphaalkynes with [Ru₄(CO)₁₃(μ -3-PPh)]: Synthesis of Unsymmetrically Capped Bisphosphinidene Complexes. *Organometallics* **1997**, *16*, 5917-5922.

Table 3-7-4. 三核ルテニウム三重架橋ビニリデン錯体の C=C 間結合距離 (Å)

Complex	C=C	Ref
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -C=CH ₂)(μ-H) (11-C₂)	1.392(5)	This Work
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -C=CH ₂ Et)(μ-H) (11-C₄)	1.403(3)	This Work
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -CCH ⁿ Pr)(μ-H) (11-C₅)	1.394(4)	This Work
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -CCH ⁿ Bu)(μ-H) (11-C₆)	1.395(4)	2
Ru ₃ (CO) ₉ {μ ₃ -CC(ⁱ Pr)(PPh ₂)}	1.408(7)	27
Ru ₃ (CO) ₁₀ {μ ₃ -CC(Me)(OMe)}	1.387(3)	28
Ru ₃ (CO) ₉ (μ-H) ₂ {μ ₃ -CC(Me)(Ph)}	1.379(8)	29
{Cp*Ru(μ-H)} ₃ {μ ₃ -CC-C(O)O(CH ₂) ₂ -}	1.35(3)	30
(Cp*Ru) ₃ (μ-H)(μ ₃ -CCH ⁿ Pr)(μ ₃ -O)	1.395(6)	1

架橋カルボニル配位子と三重架橋アルケニリデン配位子はほぼ同一平面上にある (Ru(1), Ru(2), C(1), C(2)) で構成された四角形の内角の和は 359.95°。Ru(1), Ru(2), C(1), O(1), C(2), C(3) の部分構造は、竹本らによって報告されている二核ルテニウム錯体 (Cp*Ru)₂(μ-NPh)(μ-CO) に近い。¹⁶ 竹本らは DFT 計算により、Ru-Ru σ* 軌道の電子がカルボニル配位子の π* 軌道に逆供与され、架橋イミド配位子と架橋カルボニル配位子が空の Ru-Ru π 結合性軌道に電子を供与することで Ru=Ru 多重結合が形成されることを示している。

錯体 **11-C₄**, **11-C₅** でヒドリド配位子はアルケニリデン配位子の置換基に近い Ru(1)-Ru(3) 結合間を架橋配位していた。ヒドリドが架橋配位した Ru(1)-Ru(3) 結合は Ru(2)-Ru(3) 結合よりも結合距離が短かった。この傾向は、これまでに報告されている {Os(CO)₃}₃{μ₃-η²-C=C(OEt)H}(μ-H)₂ や {Ru(CO)₃}₃{μ₃-η²-C=CPhH}(μ-H)₂ の例と逆である。³¹ 錯体 **11-C₂** のヒドリド配位子の位置を精密化することはできなかったが、その他の構造に関する特徴は錯体 **11-C₄**, **11-C₅** と一致していた。錯体 **11-C₂** の Ru(1)-Ru(3) 結合は Ru(2)-Ru(3) 結合よりも 0.13 Å 短く、そのような非等価性は、錯体 **11-C₄**, **11-C₅** と同様であった。そのため、錯体 **11-C₂** のヒドリド配位子も Ru(1)-Ru(3) 結合間を架橋していると考えることができる。

錯体 **11** の NMR スペクトル

¹H NMR スペクトルで錯体 **11-C₃**, **11-C₄**, **11-C₅** のアルケニリデン配位子の β 水素はそれぞれ、δ 6.56 (q, J_{H-H} = 5.9 Hz), 6.61 (dd, J_{H-H} = 9.3, 2.8 Hz), 6.71 ppm (dd, J_{H-H} = 9.9, 2.8 Hz) に観察された。錯体 **11-C₂** の 3 つの金属中心の環境は非等価だが、¹H NMR スペクトルで Cp* 基のシグナルは δ 1.70 ppm と δ 1.67 ppm に 2:1 の積分比で観測された。ビニリデン配位子のプロトンも δ 4.85 ppm に等価に観察され、-80 °C でも低温限界には達しなかった。これは時間平均では分子が C₃ 対称性を有することを示しており、架橋ヒドリド配位子が移動する動的挙動の存在が示唆される。

錯体 **11-C₃**, **11-C₄**, **11-C₅**, **11-C₆** はヒドリド配位子が移動することで異性体となるが、錯体

²⁷ Fogg, D. E.; Maclaughlin, S. A.; Kwek, K.; Cherkas, A. A.; Taylor, N. J.; Carty, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, C17-C21.

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

²⁹ Dodsworth, R.; Dutton, T.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1989**, 45, 707-710.

³⁰ 高尾 昭子, 学位論文, 東京工業大学 (2000)

³¹ (a) Boyar, E.; Deeming, A. J.; Felix, M. S. B.; Kabir, S. E.; Adatia, T.; Bhusate, R.; McPartlin, M.; Powell, H. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 5-12. (b) Rybinskaya, M. I.; Osintseva, S. V.; Rybin, L. V.; Dolgushin, F. M.; Yanovsky, A. I.; Petrovskii, P. V. *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 979-982.

11-C₅ の温度可変 ¹H NMR スペクトルでは異性体由来のシグナルは観察されなかった。この結果は錯体 **11-C₅** がヒドリドの位置が異なる異性体よりもはるかに安定であるか、ヒドリド配位子の動きが非常に速く、平均化されていることを示唆している。錯体 **11-C₃** の DFT 計算では、単結晶 X 線構造解析で得られる構造は、ヒドリドの位置が異なる異性体よりも約 5.7 kJ/mol だけ安定という結果になった。錯体 **11-C₃**, **11-C₄**, **11-C₅**, **11-C₆** で三重架橋ビニリデン配位子の動的挙動が観察されないことから、錯体 **11-C₂** の動的挙動は {Os(CO)₃}(μ₃-C=CH₂)(μ-H)₂ で報告されている、ヒドリド配位子だけが金属-金属結合間を移動する動的挙動だと考えている。³²

¹³C NMR スペクトルで確認されるアルケニリデン配位子の化学シフトはアルケニリデン配位子に典型的な値であった。^{3c, 33} 錯体 **11** とこれまでに所属研究室で報告されている三重架橋アルケニリデン配位子の主な ¹³C NMR スペクトルデータを Table 3-7-5 に示す。錯体 **11** の α 炭素は δ 297 ppm に β 炭素は δ 57~80 ppm に観測され、これまでに報告されている値と良い一致を示した。カルボニル配位子を導入したことで、α 炭素は高磁場側に大幅にシフトした。

Table 3-7-5. 三核ルテニウム三重架橋ビニリデン錯体の主な ¹³C NMR (δ/ppm)

Complex	¹³ C NMR		Ref
	μ ₃ -C=CHR	μ ₃ -C=CHR	
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -C=CH ₂)(μ-H) (11-C₂)	296.5	56.8 (155 Hz)	This Work
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -C=CHMe)(μ-H) (11-C₃)	297.1	70.3 (155 Hz)	This Work
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -C=CH ⁿ Et)(μ-H) (11-C₄)	297.2	79.5 (152 Hz)	This Work
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -C=CH ⁿ Pr)(μ-H) (11-C₅)	297.6	77.2 (152 Hz)	This Work
(Cp*Ru) ₃ (μ-CO)(μ ₃ -C=CH ⁿ Bu)(μ-H) (11-C₆)	297.3	77.3 (152 Hz)	2
{(Cp*Ru)(μ-H)} ₃ (μ ₃ -CCH ⁿ Bu)	324.9	79.7 (155 Hz)	33f
{(Cp*Ru)(μ-H)} ₃ (μ ₃ -CCHPh)	326.3	79.3 (155 Hz)	33f
(Cp*Ru) ₃ (μ-H) ₄ (μ ₃ -AlMe)(μ ₃ -CCH ₂)	279.3	67.6 (155 Hz)	34
(Cp*Ru) ₃ (H) ₄ (μ ₃ -ZnEt)(μ ₃ -CCHPh)	261.3	82.9 (154 Hz)	35
(Cp*Ru) ₃ (H) ₄ (μ ₃ -ZnEt)(μ ₃ -CCH ⁿ Bu)	261.2	82.0 (152 Hz)	35
(Cp*Ru) ₃ (H) ₄ (μ ₃ -ZnEt)(μ ₃ -CCH ₂)	267.4	63.9 (156 Hz)	35
(Cp*Ru) ₃ (μ-H) ₂ (μ-NH ₂)(μ ₃ -CCHPh)	290.9	82.5 (154 Hz)	6
(Cp*Ru) ₃ (μ-H) ₂ (μ-NH ₂)(μ ₃ -CCH ⁿ Bu)	292.4	92.7 (151 Hz)	6
(Cp*Ru) ₃ (μ-H) ₂ (μ-PMe ₂)(μ ₃ -CCH ₂)	284	61.3 (156 Hz)	4
(Cp*Ru) ₃ (μ-H) ₂ (μ-PMe ₂)(μ ₃ -CCHPh)	286.7	83.1 (154 Hz)	36
(Cp*Ru) ₃ (μ-H)(μ ₃ -O)(μ ₃ -CCH ⁿ Pr)	296.3	88.8 (153 Hz)	30
(Cp*Ru) ₃ (μ-H) ₂ (μ-I)(μ ₃ -CCHPh)	298.3	82.7 (153 Hz)	37
(Cp*Ru) ₃ (μ-H) ₂ (μ-I)(μ ₃ -CCH ⁿ Bu)	301.5	92.2 (151 Hz)	37

³² Deeming, A. J.; Underhill, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1415-1419.

³³ (a) Edidin, R. T.; Norton, J. R.; Mislow, K. *Organometallics* **1982**, *1*, 561-562. (b) Antonova, A. B.; Ioganson, A. A. *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 693-710. (c) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257. (d) Adams, C. J.; Bruce, M. I.; Schulz, M.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 285-294. (e) Takemori, T.; Inagaki, A.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1762-1763. (f) Moriya, M.; Tahara, A.; Takao, T.; Suzuki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3393-3397.

³⁴ 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学 (2004)

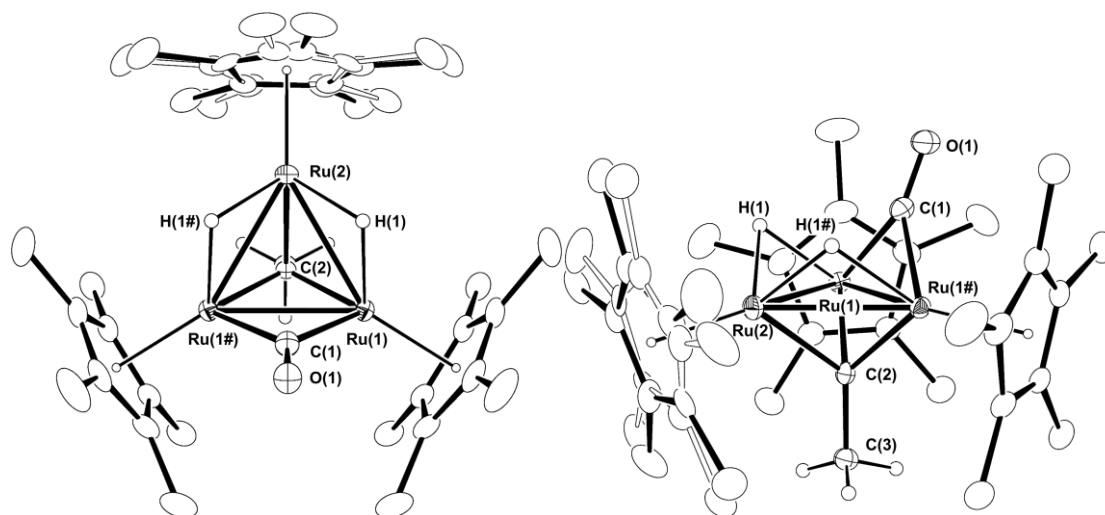
³⁵ 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学 (2003)

³⁶ 田原 淳士, 学位論文, 東京工業大学 (2013)

³⁷ 室谷 英介, 修士論文, 東京工業大学 (2000)

エチリジン錯体 **13** の同定錯体 **13** の分子構造

錯体 **13** の THF 溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することで得られた黒色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。³⁸ 錯体 **13** の分子構造を Figure 3-7-4 に、主な結合長・結合角を Table 3-7-6 に示した。

Figure 3-7-4. 錯体 **13** の分子構造 (30% probability)Table 3-7-6. Selected bond lengths (Å) and angles ($^{\circ}$)

Ru(1)-Ru(1#)	2.7002(5)	Ru(1)-Ru(2)	2.7189(4)	Ru(1)-C(1)	2.009(4)
Ru(1)-C(2)	1.972(3)	Ru(2)-C(2)	2.148(4)	C(1)-O(1)	1.187(6)
C(2)-C(3)	1.490(7)				
Ru(1#)-Ru(1)-Ru(2)	60.228(7)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(1#)	59.545(13)	Ru(1)-C(1)-Ru(1#)	84.45(19)
Ru(1)-C(1)-O(1)	137.53(11)	Ru(1)-C(2)-Ru(1#)	86.39(19)	Ru(1)-C(2)-Ru(2)	82.46(15)
Ru(1)-C(2)-C(3)	130.58(17)	Ru(2)-C(2)-C(3)	127.2(3)		

エチリジン配位子の三重架橋配位が明瞭に示されている。ヒドリド配位子は Ru(1)-Ru(2) と Ru(1#)-Ru(2) に架橋していることがわかった。架橋カルボニル配位子は Ru(1)-Ru(1#) を二分する結晶学的な鏡面上に存在する。

錯体 **13** の NMR スペクトル

錯体 **13** の ^1H NMR では、Cp* に由来するシグナルが δ 1.48, 1.92 に 1:2 の積分比で観察された。このことは錯体 **13** が分子内に対称面を持つ構造であることを表しており、Figure 3-7-4 で

³⁸ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は斜方晶系に属し空間群は $Pnma$ (#62) であり、結晶学的な鏡面を有する構造であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。Ru(2) と結合した Cp* 基にはディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率を 50:50 とし、Cp*Ru フラグメントを剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。

示した分子構造が溶液中でも保持されていることを示している。錯体 **2** では架橋カルボニル配位子が 3 つの Ru-Ru 結合上を移動することが明らかにされているが、少なくとも NMR タイムスケール内では錯体 **13** の架橋カルボニル配位子のサイト交換は進行しないことが明らかになった。三重架橋エチリジン配位子の四級炭素に由来するシグナルは $\delta 390.4$ ppm に観察された。これまでに所属研究室で報告されている三重架橋アルキリジン配位子の四級炭素の ^{13}C NMR スペクトルデータを Table 3-7-7 に示す。Li や Zn などの電気陽性な配位子を持つ錯体ではアルキリジン炭素のシグナルは約 400 ppm と大きく低磁場に現れているが、その他の三重架橋アルキリジン錯体ではアルキリジン炭素は概ね 300 ppm 程度に観察されている。錯体 **13** のエチリジン配位子の α 炭素のシグナルは $\delta 390.4$ ppm に観察されており、カルボニル配位子が導入されたことで大きく低磁場側にシフトすることがわかった。

Table 3-7-7. 三重架橋アルキリジン錯体の主な ^{13}C NMR データ (δ/ppm)

Complex	^{13}C NMR data for $\mu_3\text{-C}$	Ref
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu\text{-H})_2$ (13)	390.4	This Work
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu\text{-H})$ (14)	318.5	This Work
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu^3\text{-}\eta^2\text{-HCCH})(\mu_3\text{-CMe})$	310.3	3c
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})\{\mu^3\text{-}\eta^3\text{-CHCHC(Me)}\}(\mu_3\text{-CMe})$	332.0	3c
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-AlMe})(\mu_3\text{-CMe})$	308.3	34
$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-Li})(\mu_3\text{-CMe})$	418.9	35
$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-ZnEt})(\mu_3\text{-CMe})$	424.3	35
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})$	343.0	6
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-CMe})$	342.6	6
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})$	309.1	39
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2^t\text{Bu})$	315.6	40
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_{11})$	324.6	36
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CPh})$	297.0	36
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CMe})$	309.5	4
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-NH})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})$	316.6	6
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PPh})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{Ph})$	299.2	4
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-PMe})(\mu_3\text{-CCH}_2^t\text{Bu})$	348.3	4

三重架橋カルボニル配位子を有する異性体も存在しうるが、溶液中で異性体は確認されなかった。カルボニル配位子が架橋配位になる理由は現在のところ明らかではないが、三核反応場の環境の微妙な違いとアルキリジン炭素の置換基がカルボニル配位子の配位形式に影響を与えることが知られている。例えば、 $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-CR})(\mu\text{-CO})]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{OCH}_2\text{OMe}$) ではカルボニル配位子が架橋配位しているが、⁴¹ $[\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3(\mu_3\text{-CR})(\mu_3\text{-CO})]^-$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ではカルボニル配位子が三重架橋している。⁴² 三重架橋アルキリジン配位子の置換基の違いだけで、カルボニル配位子の配位形式が変化することがわかる。

³⁹ Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108-1109.

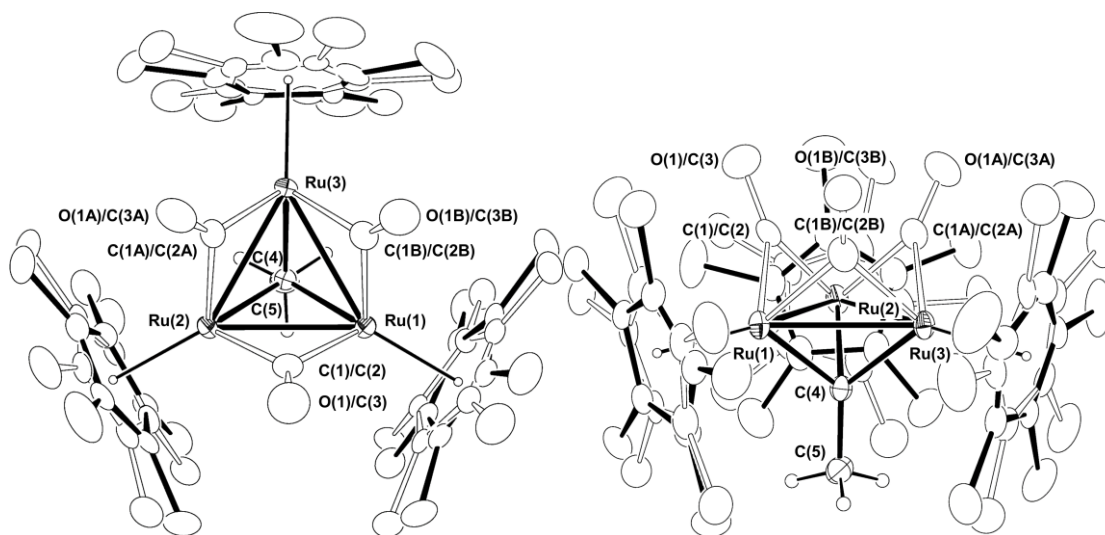
⁴⁰ Matsubara, K.; Inagaki, A.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7421-7422.

⁴¹ (a) Wong, W.-K.; Wilkinson, G.; Galas, A. M.; Hursthouse, M. B.; Thornton-Pett, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2496-2500. (b) Kolis, J. W.; Holt, E. M.; Drezdson, M.; Whitmire, K. H.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6134-6135.

⁴² Thöne, C.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 185-189.

架橋エチリジン-三重架橋エチリジン錯体 **14** の同定錯体 **14** の分子構造

錯体 **14** の THF 溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することで得られた茶色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。⁴³ 錯体 **14** の分子構造を Figure 3-7-5 に、主な結合長・結合角を Table 3-7-8 に示した。

Figure 3-7-5. 錯体 **14** の分子構造 (30% probability)Table 3-7-8. Selected bond lengths (Å) and angles ($^{\circ}$)

Ru(1)-Ru(2)	2.7099(4)	Ru(2)-Ru(3)	2.7461(4)	Ru(3)-Ru(1)	2.7492(4)
Ru(1)-C(4)	2.026(3)	Ru(2)-C(4)	2.024(3)	Ru(3)-C(4)	2.013(3)
C(4)-C(5)	1.457(5)				
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.51(1)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.09(1)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.40(1)
Ru(1)-C(4)-Ru(2)	83.99(12)	Ru(2)-C(4)-Ru(3)	85.71(13)	Ru(3)-C(4)-Ru(1)	85.79(12)
Ru(1)-C(4)-C(5)	128.0(3)	Ru(2)-C(4)-C(5)	128.2(2)	Ru(3)-C(4)-C(5)	129.7(2)

架橋カルボニル配位子と架橋エチリジン配位子が 3 つの Ru-Ru 結合をランダムに架橋するディスオーダーが存在し、構造が平均化されているため結合長の詳細な議論はできないが、錯体 **14** は架橋カルボニル配位子、架橋エチリジン配位子および三重架橋エチリジン配位子を持つ構造であることを確認した。ヒドリドの位置は精密化できなかったが、架橋カルボニル配位子と架橋エチリジン配位子が存在しない Ru-Ru 間に存在すると考えられる。

⁴³ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は $P-1$ (#2) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。架橋カルボニル配位子と架橋エチリジン配位子が 3 ヶ所にランダムにディスオーダーしていたため、SUMP, EXYZ, EADP を併用してそれぞれの占有率を 31 : 41 : 28, 45 : 21 : 34 とすることで構造を最適化した。Ru(1), Ru(2), Ru(3) と結合した Cp* 基にもディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率をそれぞれ 65 : 35, 60 : 40, 63 : 37 とし、Cp*Ru フラグメントを剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。

錯体 **14** の NMR スペクトル

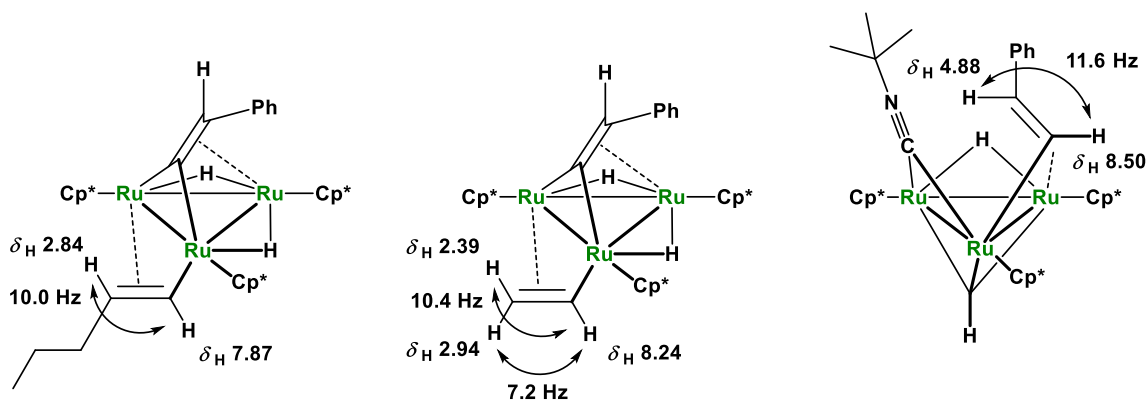
架橋アルキリジン配位子の四級炭素は三重架橋アルキリジン配位子の四級炭素よりも低磁場に観測されることが知られている。これまでに報告されている架橋アルキリジン配位子の四級炭素の ^{13}C NMR スペクトルデータを Table 3-7-9 に示した。架橋アルキリジン配位子の四級炭素は ^{13}C NMR スペクトルで $\delta 388.3$ ppm に観察され、Table 3-7-9 の化学シフトと良い一致を示した。また、三重架橋エチリジンの四級炭素に由来するシグナルは $\delta 318.5$ ppm に観察され、Table 3-7-7 に示した化学シフトとこちらも良い一致を示した。

Table 3-7-9. 架橋アルキリジン配位子を持つ複核錯体の四級炭素の主な ^{13}C NMR (δ /ppm)

Complex	^{13}C NMR data for $\mu\text{-CR}$	Ref
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu\text{-H})$ (14)	388.3	This Work
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CCH}=\text{CHOMe})(\mu\text{-S}^t\text{Bu})$	360.5	44
$(\text{CpW})_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{Me})$	360.7	45
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-CMe})(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-H})_2$	387.7	46
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CCH}_2^t\text{Bu})(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_2$	386.7	6
$(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}=\text{CH}^i\text{Pr})(\mu\text{-CCH}_2^t\text{Bu})(\mu\text{-H})_2$	394.9	36

三重架橋エチリジン-架橋ビニル錯体 **15** の同定

錯体 **15** のビニル基は ^1H NMR で $\delta 2.58$ (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz), 3,56 (d, $J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz), 7.80 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2, 10.4$ Hz) に観察され、所属研究室でこれまでに報告されている架橋ビニル錯体と良い一致を示した (Figure 3-7-6)。^{36, 37, 47} 錯体 **14** と平衡であることから、架橋ビニル配位子を持つ構造であると考えられる。

Figure 3-7-6. 架橋ビニル配位子の ^1H NMR スペクトルにおける結合定数ジエン錯体 **16** の同定錯体 **16-a** の分子構造

錯体 **16-a** のトルエン溶液を -30 °C で静置することで得られた紫色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。⁴⁸ 錯体 **16-a** の分子構造を Figure 3-7-7 に、主な結合長・結合角を

⁴⁴ Seyferth, D.; Ruschke, D. P.; Davis, W. M.; Cowie, M.; Hunter, A. D. *Organometallics* **1994**, *13*, 3834-3848.

⁴⁵ Hart, I. J.; Howard, J. A. K.; Lowry, R. M.; Spaniol, T. P.; Stone, F. G. A. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2035-2040.

⁴⁶ Takao, T.; Amako, M. A.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 3406-3422.

⁴⁷ Tahara, A.; Kajigaya, M.; Takao, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 260-271.

⁴⁸ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -130 °C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデ

Table 3-7-10 に示した。

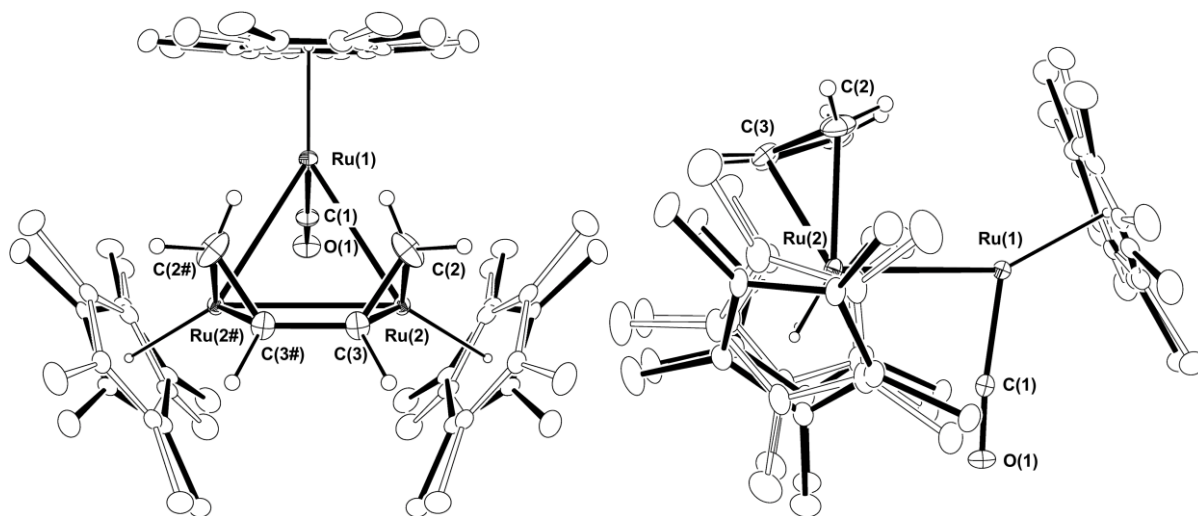


Figure 3-7-7. 錯体 **16-a** の分子構造 (30% probability)

Table 3-7-10. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Ru(1)-Ru(2)	3.0669(8)	Ru(2)-Ru(2#)	3.0635(10)	Ru(1)-C(1)	1.834(10)
Ru(2)-C(2)	2.161(8)	Ru(2)-C(3)	2.205(7)	C(1)-O(1)	1.160(12)
C(2)-C(3)	1.421(11)	C(3)-C(3#)	1.469(14)		
Ru(1)-Ru(2)-Ru(2#)	60.04(1)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(2#)	59.93(2)	Ru(2)-Ru(1)-C(1)	82.9(3)
C(2)-Ru(2)-C(3)	38.0(3)	Ru(1)-C(1)-O(1)	174.2(9)	C(2)-C(3)-C(3#)	123.2(5)

Ru-Ru 結合上に *s-cis*-ブタジエンが $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ 配位することがわかった。 π 結合の C(2)=C(3) 間距離 (1.420(11) Å) は C(3)-C(3#) 間距離 (1.469(14) Å) よりも短く、以前に報告されている $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -ジエン錯体同様、C(2)=C(3) に π 電子が局在化していることを示唆している。⁴⁹ ブタジエンの配位にともない、カルボニル配位子の配位様式は架橋配位からブタジエンが配位していない Ru(1) への末端配位に変化することもわかった。IR スペクトルでも $\nu(\text{CO})$ はブルーシフトし、末端配位であることを示す 1880 cm^{-1} に観測された。

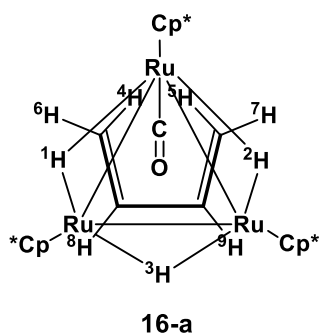
ータを処理した。結晶は斜方晶系に属し空間群は *Pbcm* (#57) であり、結晶学的な鏡面を持っていた。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。Ru(1), Ru(2) と結合した Cp* 基にはディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率をそれぞれ 50 : 50, 52 : 48 とし、Cp*Ru フラグメントを剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。Ru 原子付近の残存ピークに由来する Alert A が指摘されたが、級数打ち切りの誤差であると判断した。

⁴⁹ (a) Al-Obaidi, Y. N.; Green, M.; White, N. D.; Bassett, J.-M.; Welch, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 494-496. (b) Braga, D.; Grepioni, F.; Sabatino, P.; Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Bailey, P. J.; Raithby, P. R.; Stalke, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 985-992. (c) Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Martinelli, M.; Braga, D.; Grepioni, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9062-9068. (d) Braga, D.; Sabatino, P.; Dyson, P. J.; Blake, A. J.; Johnson, B. F. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 393-399. (e) Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Martin, C. M.; Blake, A. J.; Braga, D.; Grepioni, F.; Parisini, E. *Organometallics* **1994**, *13*, 2113-2117. (f) Pasykiewicz, S.; Buchowicz, W.; Popławska, J.; Pietrzykowski, A.; Zachara, J. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 189-195. (g) Akita, M.; Hua, R.; Nakanishi, S.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1997**, *16*, 5572-5584. (h) Ohki, Y.; Kojima, T.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 2654-2656. (i) Takao, T.; Obayashi, N.; Zhao, B.; Akiyoshi, K.; Omori, H.; Suzuki, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 5057-5067.

錯体 **16-a** の NMR スペクトル

ブタジエン錯体 **16-a** の ^1H NMR スペクトルでは、 Cp^* 基とヒドリドのシグナルはどちらも 2 : 1 の積分比で観測された。*s-cis*-ブタジエン由来のシグナルは磁気的な非等価性のため複雑なスピンスピン結合を示す。シミュレーションの結果を Table 3-7-11 と Figure 3-7-8 にまとめた。ヒドリド配位子 (^1H) は鏡面上のヒドリド配位子 (^3H) とだけでなく、ブタジエン配位子の *endo* 水素 (^4H) とも $J_{\text{H-H}} = 0.80$ Hz のスピンスピン結合を示した。*endo* 水素は他にも *exo* 水素 (^6H , $J_{\text{H-H}} = 1.10$ Hz) やメチン水素 (^8H , $J_{\text{H-H}} = 10.40$ Hz) ともスピンスピン結合を示す。*exo* 水素 (^7H) は隣接したメチン水素 (^8H , $J_{\text{H-H}} = 7.40$ Hz) とだけでなく、もう一方のメチン水素 (^9H , $J_{\text{H-H}} = 0.90$ Hz) ととも遠隔カップリングによるスピンスピン結合を示す。メチン水素間のスピンスピン結合 ($J_{\text{H-H}} = 6.60$ Hz) も存在する。

^{13}C NMR スペクトルで、錯体 **16-a** のブタジエン配位子はフリーの 1,3-ブタジエンよりもかなり高磁場側に観測され、カルボニル配位子を持たない錯体 **17-a** に近い値であった。イソプレン錯体 **16-b** のイソプレン由来のシグナルで観察されるスピン結合定数はブタジエン錯体 **16-a** と近い値であることから、イソプレンも *s-cis*-配位であることが確認された。

Table 3-7-11. 錯体 **16-a** の ^1H NMR スペクトルのシミュレーションパラメータ

		W (Hz)	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-22.606	1.80								
2	-22.606	1.80	0.00							
3	-13.661	1.80	2.55	2.55						
4	0.531	1.40	0.80	0.00	0.00					
5	0.531	1.40	0.00	0.80	0.00	0.00				
6	1.824	1.40	0.60	0.00	0.00	1.10	0.00			
7	1.824	1.40	0.00	0.60	0.00	0.00	1.10	0.00		
8	2.438	0.90	0.50	0.00	0.70	10.40	0.00	7.40	0.90	
9	2.438	0.90	0.00	0.50	0.70	0.00	10.40	0.90	7.40	6.60

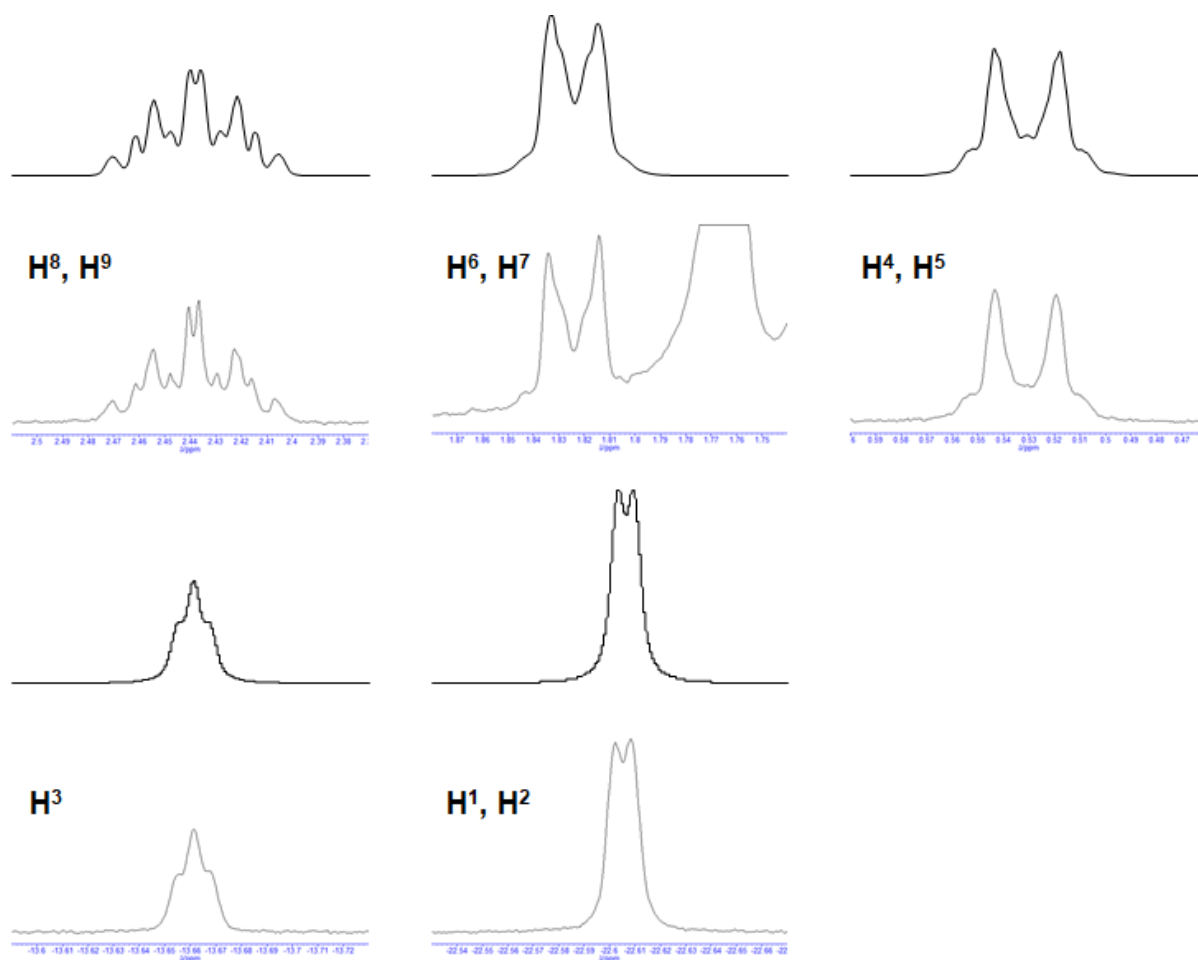


Figure 3-7-8. 錯体 **16-a** の ^1H NMR スペクトル
(上 : シミュレーション、下 : 測定データ、400 MHz, C_6D_6)

垂直配位型フェニルアセチレン錯体 **18-C₂Ph** の同定錯体 **18-C₂Ph** の分子構造

錯体 **18-C₂Ph** のヘキサン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することで得られた茶色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。⁵⁰ 錯体 **18-C₂Ph** の分子構造を Figure 3-7-9 に、主な結合長・結合角を Table 3-7-12 に示した。

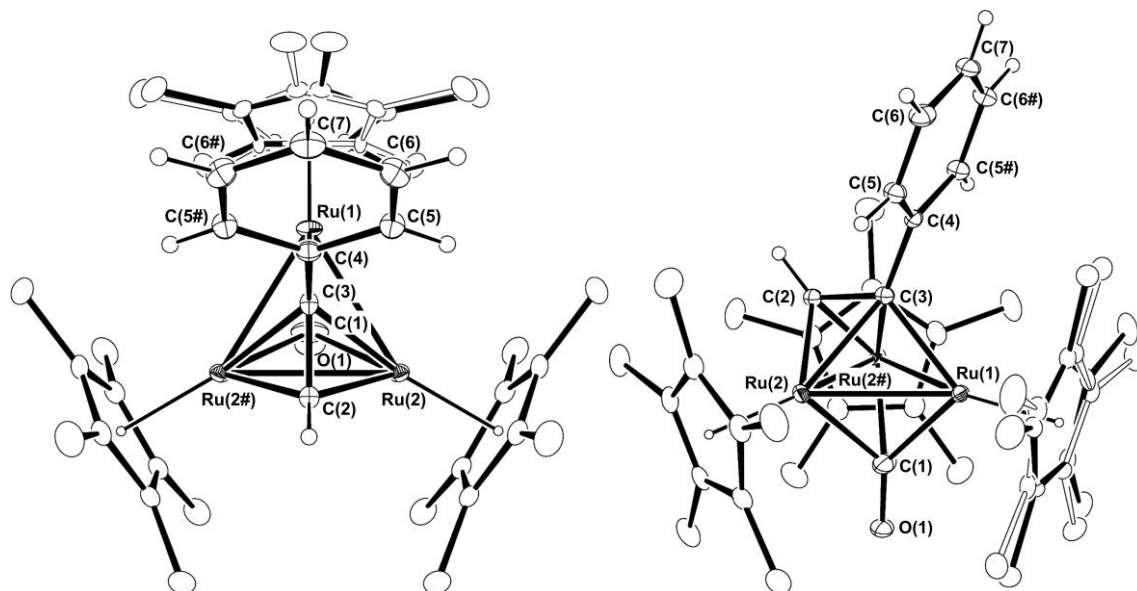
Figure 3-7-9. 錯体 **18-C₂Ph** の分子構造 (30% probability)

Table 3-7-12. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Ru(1)-Ru(2)	2.7074(3)	Ru(2)-Ru(2#)	2.8048(3)	Ru(1)-C(1)	2.046(3)
Ru(2)-C(1)	2.224(2)	Ru(2)-C(2)	1.9993(18)	Ru(1)-C(3)	2.130(2)
Ru(2)-C(3)	2.2372(19)	C(1)-O(1)	1.195(3)	C(2)-C(3)	1.415(4)
C(3)-C(4)	1.491(3)	C(4)-C(5)	1.396(2)	C(5)-C(6)	1.392(3)
C(6)-C(7)	1.383(2)				
<hr/>					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(2#)	58.801(4)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(2#)	62.395(8)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	78.59(9)
Ru(2)-C(1)-Ru(2#)	78.20(10)	Ru(2)-C(2)-Ru(2#)	89.08(10)	Ru(1)-C(3)-Ru(2)	76.58(7)
Ru(2)-C(3)-Ru(2#)	77.64(8)	Ru(1)-C(3)-C(2)	125.07(18)	Ru(2)-C(2)-C(3)	79.89(12)
Ru(2)-C(3)-C(2)	61.62(10)	C(2)-Ru(2)-C(3)	38.50(9)	C(2)-C(3)-C(4)	119.5(2)

アルキンが Ru(2)-Ru(2#) 結合に対して垂直に配位することと、カルボニル配位子が三重架橋配位することがわかった。後述するが、¹H NMR スペクトルで Cp* 基のシグナルは室温で 3 本観察されるため、ヒドリド配位子は Ru(1)-Ru(2) または Ru(1)-Ru(2#) 上になければならない。しかし、結晶学的な鏡面が存在するため、ヒドリド配位子の位置は決定できなかった。同様に、

⁵⁰ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し空間群は C2/m (#12) であり、結晶学的な鏡面を有する構造であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。Ru(1) と結合した Cp* 基にはディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率を 50 : 50 とし、Cp*Ru フラグメントを剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。

結晶学的な鏡面により C_s 対称性の構造となる例として、三重架橋ポリレン配位子を有する垂直配位型フェニルアセチレン錯体 $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-BH)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$ が報告されている。⁵¹

錯体 **18-C₂Ph** の金属中心の形式酸価数は、以前に報告した類似のフェニルアセチレン錯体の酸価数よりも小さい (Table 3-7-13)。そのため、錯体 **18-C₂Ph** ではアルキンへの逆供与が強くなり、C-C 結合は長くなるはずである。しかし、Table 3-7-13 に示すように、C-C 結合距離はあまり変わらなかった。これはおそらく、求電子性のカルボニル配位子と形式酸化数の減少の効果が相殺しているからだと考えられる。

Table 3-7-13. 垂直配位型フェニルアセチレン錯体のアルキン炭素間距離 (Å)

Complex	C-C	Ref
$(Cp^*Ru)_3(\mu_3-CO)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$ (18-C₂Ph)	1.415(4)	This Work
$\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)$ (9-C₂Ph)	1.392(7)	14
$(Cp^*Ru)_3(\mu_3-BH)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$	1.351(10)	51
$(Cp^*Ru)_3(\mu_3-BO)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$	1.391(9)	52

錯体 **18-C₂Ph** の NMR スペクトル

¹³C NMR スペクトルでは、フェニル基と結合したアルキン炭素は $\delta 94.9$ ppm (s) に、水素と結合したアルキン炭素は $\delta 204.2$ ppm (d, $J_{C-H} = 182$ Hz) に観察された。これまでに報告されている垂直配位型アルキン錯体の主な ¹³C NMR スペクトルデータを Table 3-7-14 に示した。三核コア内部のアルキン炭素は $\delta 56 \sim 84$ ppm に、外部のアルキン炭素は $\delta 161 \sim 208$ ppm に現れ、化学シフトの差が $100 \sim 120$ ppm 程度になることが特徴的である。錯体 **18-C₂Ph** では内部のアルキン炭素がこれまでに報告されている値よりも低磁場中出现するが、外部のアルキン炭素との化学シフトの差は 109.3 ppm となり、化学シフトの差に関する特徴は良い一致を示した。

Table 3-7-14. 垂直配位型アルキン錯体の主な ¹³C NMR (δ /ppm)

Complex	¹³ C NMR data for Alkyne ligand		Ref
	inner	outer	
$(Cp^*Ru)_3(\mu_3-CO)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$ (18-C₂Ph)	94.9	204.2 (182 Hz)	This Work
$(Cp^*Ru)_3(\mu_3-CO)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCH_2CCMe)(\mu-H)$ (34)	90.4	205.1	This Work
$\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)$ (9-C₂Ph)	66.3	178.5 (183 Hz)	14
$\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-tBuCCH)$	60.4	160.5 (182 Hz)	14
$\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCMe)$	73.7	181.0	14
$\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCPh)$	74.3	172.6	2
$\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-CuCl)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$	78.7	180.2 (187 Hz)	53
$\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-AgCl)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$	73.8	179.8 (200 Hz)	53
$(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_2(\mu_3-ZnEt)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$	81.3	203.5 (182 Hz)	35
$(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_2(\mu_3-Mg)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$	83.9	208.1 (182 Hz)	35
$\{Cp^*Ru(\mu-H)\}_3(\mu_3-BH)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$	83.9	199.3 (184 Hz)	6
$(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_2(\mu_3-BO)(\mu_3-\eta^2:\eta^2(\perp)-PhCCH)(\mu-H)$	55.9	174.9 (186 Hz)	52

⁵¹ Kaneko, T.; Suwa, H.; Takao, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2013**, *32*, 737-740.

⁵² Kaneko, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11884-11887.

⁵³ 川上 公德, 修士論文, 東京工業大学 (2001)

0 °C の ^1H NMR スペクトルで Cp^* 基は 3 つの非等価なシグナルとして観察されるが、2 つのシグナルは昇温するにつれてブロードニングする。50 °C 以上では、もう 1 つの Cp^* 基のシグナルもブロードニングし始めた。しかし、これらのシグナルは 70 °C でも融合しなかった。これらのスペクトルの変化は Ru(1)-Ru(2) と Ru(1)-Ru(2#) 間のヒドリド移動、および三核ルテニウム平面上でのアルキン配位子の動きを組み合わせることで説明できる。スペクトルの変化はシミュレーションすることができ (Figure 3-7-10)、それぞれの動きに対して活性化パラメータを計算した (Table 3-7-15, Figure 3-7-11)。

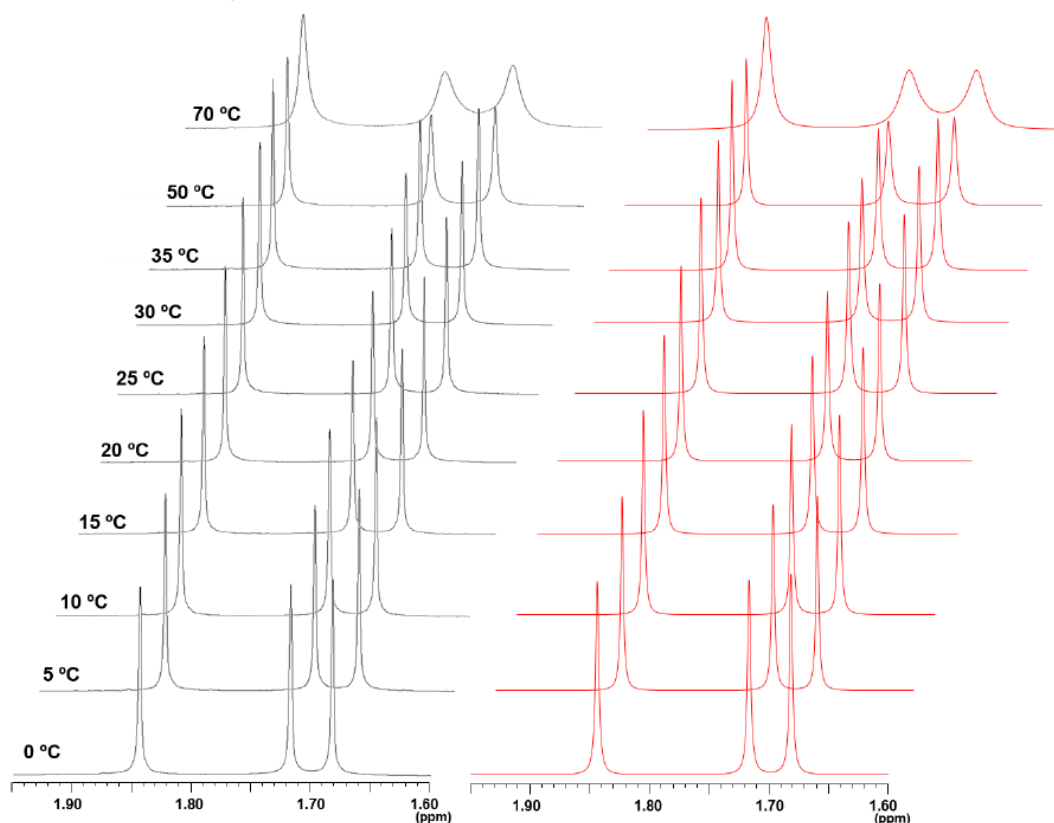


Figure 3-7-10. 錯体 $18\text{-C}_2\text{Ph}$ の温度可変 ^1H NMR
(左 : 測定データ (400 MHz, C_6D_6)、右 : シミュレーション、 Cp^* 領域)

Table 3-7-15. 錯体 $18\text{-C}_2\text{Ph}$ の ^1H NMR スペクトルのシミュレーションパラメータ
(k_1 : ヒドリドの Ru-Ru 間移動, k_2 : アルキン配位子の動的挙動)

Temp/°C	k_1/sec^{-1}	k_2/sec^{-1}	$\ln(k_1/T)$	$\ln(k_2/T)$
0	0.000	0		
5	0.150	0	-7.53	
10	0.245	0	-7.05	
15	0.380	0	-6.63	
20	0.500	0	-6.37	
25	0.640	0	-6.14	
30	0.910	0.003	-5.81	-11.42
35	1.20	0.010	-5.55	-10.22
50	2.80	0.300	-4.75	-6.82
70	12.0	8.00	-3.35	-3.57

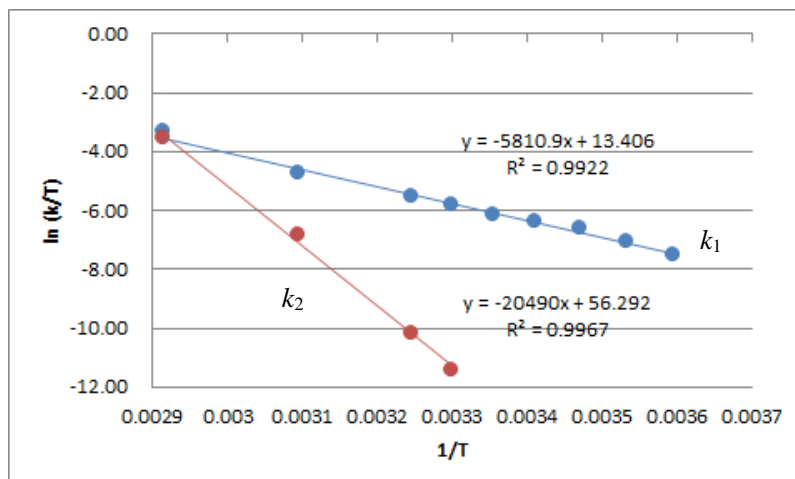
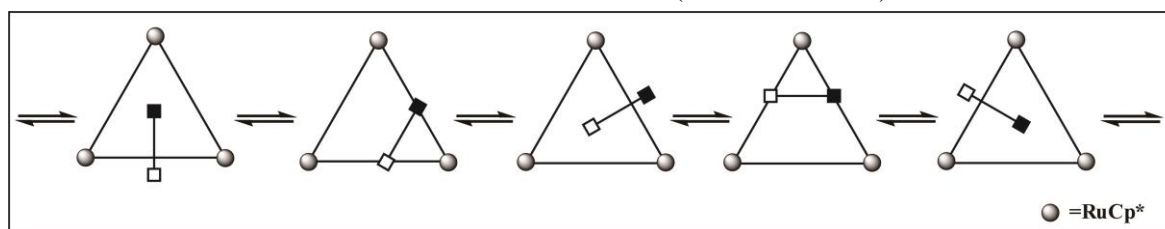


Figure 3-7-11. 錯体 **18-C₂Ph** の動的挙動に対する Eyring プロット (k_1 : ヒドリドの Ru-Ru 間移動, k_2 : アルキン配位子の動的挙動)

錯体 **18-C₂Ph** のヒドリドの Ru-Ru 間移動の活性化パラメータは $\Delta H^\ddagger = 11.5 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -20.6 \pm 0.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、アルキン配位子の移動の活性化パラメータは $\Delta H^\ddagger = 40.2 \pm 1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = +62.9 \pm 5.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。錯体 **9-C₂Ph** のアルキン配位子の移動の活性化パラメータは $\Delta H^\ddagger = 14.0 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = +0.2 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であるから、錯体 **18-C₂Ph** のアルキン配位子の動きは錯体 **9-C₂Ph** に比べて大きく抑制されている。

我々は以前に、アルキン配位子が三核反応場をアセチレン炭素の内側と外側を交換しつつ移動する動的挙動、*switch back motion* について報告している (Scheme 3-7-1)。錯体 **18-C₂Ph** の *switch back motion* の活性化パラメータは非常に大きく、錯体 **9-C₂Ph** と異なる形式で回転していることを示唆している。特に、大きな活性化エントロピーはアルキン配位子の *switch back motion* の際、三重架橋カルボニル配位子の配位様式が変化する必要があるためと考えられる。

Scheme 3-7-1. *switch back motion* (ヒドリドは省略)¹⁴



三重架橋平行配位型エチン-三重架橋メチリジン錯体 **19** の同定

錯体 **19** の分子構造

錯体 **19** のトルエン溶液を -30°C で静置することで得られた橙色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。⁵⁴ 錯体 **19** の分子構造を Figure 3-7-12 に、主な結合長・結合角を Table

⁵⁴ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150°C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は $P-1$ (#2) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非

3-7-16 に示した。

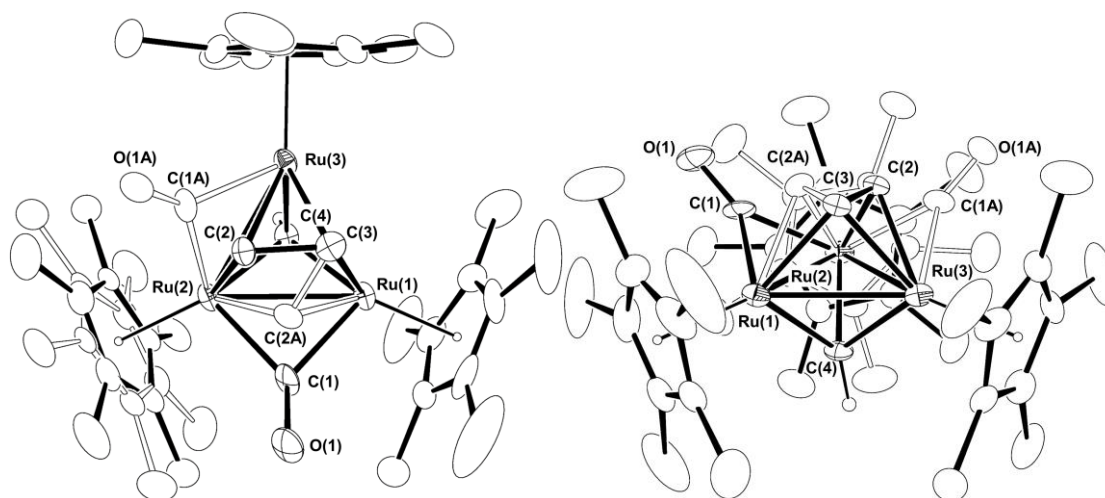


Figure 3-7-12. 錯体 **19** の分子構造 (30% probability)

Table 3-7-16. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Ru(1)-Ru(2)	2.6822(9)	Ru(2)-Ru(3)	2.6863(9)	Ru(3)-Ru(1)	2.6978(10)
Ru(1)-C(1)	2.044(13)	Ru(2)-C(1)	2.039(16)	Ru(2)-C(2)	2.000(14)
Ru(3)-C(2)	2.080(13)	Ru(1)-C(3)	2.072(8)	Ru(3)-C(3)	2.065(8)
Ru(1)-C(4)	1.998(8)	Ru(2)-C(4)	2.020(8)	Ru(3)-C(4)	2.002(8)
C(1)-O(1)	1.206(18)	C(2)-C(3)	1.422(16)		
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.33(2)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.76(2)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.91(2)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	82.1(5)	Ru(1)-C(1)-O(1)	138.9(13)	Ru(2)-C(1)-O(1)	138.7(12)
Ru(1)-C(4)-Ru(2)	83.8(3)	Ru(2)-C(4)-Ru(3)	83.8(3)	Ru(3)-C(4)-Ru(1)	84.8(3)

カルボニル配位子とエチン配位子がそれぞれ 2 ヶ所に現れるディスオーダーにより、構造が平均化されているため結合長の詳細な議論はできないが、錯体 **19** は架橋カルボニル配位子、三重架橋平行配位型エチン配位子、三重架橋メチリジン配位子を持つ錯体であることを確認した。

錯体 **19** の NMR スペクトル

^1H NMR スペクトルでは Cp^* 基のシグナルが $\delta 1.78$ ppm と $\delta 1.76$ ppm に 2 : 1 の積分比で観察される。エチン配位子のプロトンは $\delta 8.49$ ppm (d, $J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz) に、メチリジン配位子のプロトンは $\delta 14.97$ ppm (t, $J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz) に観測された。

ベンジリデンアミド錯体 **21-CO** の同定

錯体 **21-CO** の分子構造

錯体 **21-CO** の THF 溶液を -30 °C で静置することで得られた茶色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。⁵⁵ 単位格子内には、類似の構造パラメータを持つ 2 種類の独立分子

等方性に展開した。カルボニル配位子とエチン配位子にディスオーダーが存在するため、占有率を 54 : 46 とすることで構造を最適化した。Ru(2) と結合した Cp^* 基にもディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率を 53 : 47 とし、 Cp^* フラグメントを剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。

⁵⁵ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -110 °C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデ

が観察された。そのうち一方の分子構造を Figure 3-7-13 に、主な結合長・結合角を Table 3-7-17 に示した。

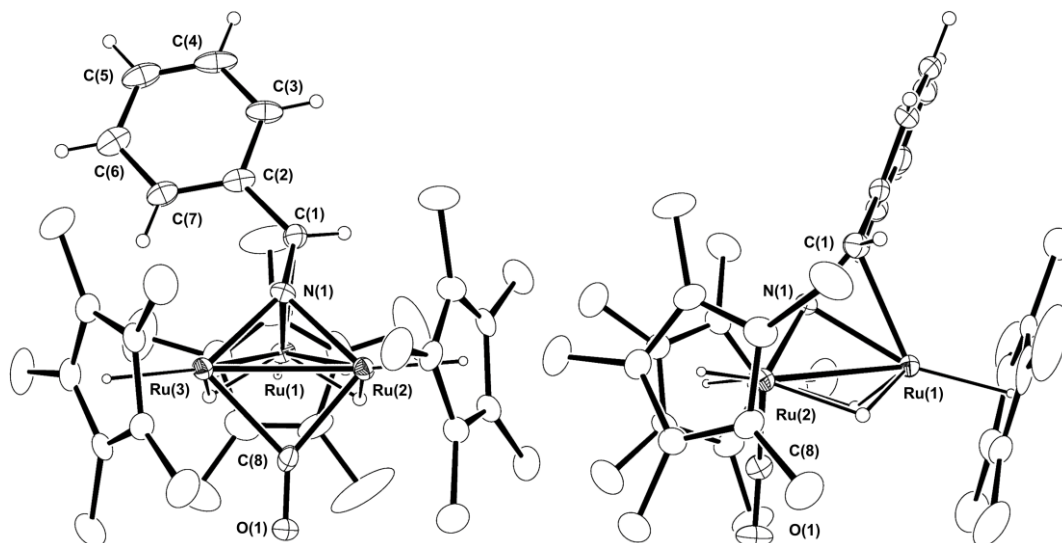


Figure 3-7-13. 錯体 **21-CO** の分子構造 (molecule 1, 30% probability)

Table 3-7-17. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Ru(1)-Ru(2)	2.8444(6)	Ru(2)-Ru(3)	2.7123(6)	Ru(3)-Ru(1)	2.8747(6)
Ru(1)-N(1)	2.062(4)	Ru(1)-C(1)	2.263(6)	Ru(2)-N(1)	2.003(4)
Ru(2)-C(8)	1.978(6)	Ru(3)-N(1)	2.011(4)	Ru(3)-C(8)	2.083(5)
N(1)-C(1)	1.329(7)	C(8)-O(1)	1.192(6)		
<hr/>					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	62.253(16)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	61.129(15)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	56.618(14)
N(1)-Ru(2)-C(8)	93.72(19)	N(1)-Ru(3)-C(8)	90.35(19)	Ru(1)-N(1)-Ru(2)	88.81(17)
Ru(1)-N(1)-Ru(3)	89.77(17)	Ru(1)-N(1)-C(1)	80.6(3)	Ru(2)-N(1)-Ru(3)	85.02(16)
Ru(2)-N(1)-C(1)	126.9(4)	Ru(3)-N(1)-C(1)	146.0(4)	N(1)-C(1)-C(2)	126.0(5)
Ru(2)-C(8)-Ru(3)	83.8(2)	Ru(2)-C(8)-O(1)	142.0(4)	Ru(3)-C(8)-O(1)	134.2(4)
Ru(2)-M-Ru(3)	152.25				

* Mercury を使用して計算した。M は Ru(2) と Ru(3) の中点を表す。

ベンジリデンアミド配位子は N(1)=C(1) が Ru(1) に π 結合し、N(1) が Ru(2) と Ru(3) に σ 結合した $\mu_3\text{-}\eta^2$ 形式で三核ルテニウム平面上に存在する。N(1)=C(1) 距離 (1.329(7) Å) は同様の構造の架橋イソシアニド錯体 **27** (1.351 (2) Å) と同等の値であった。²² Ru(2)-Ru(3) 距離 (2.7123(6) Å) はアルケニリデン錯体 **11** のカルボニル配位子で架橋された Ru-Ru 距離 (2.59~2.61 Å) よりも長く、N(1)-Ru(2)-Ru(3) 面と C(8)-Ru(2)-Ru(3) 面のなす角は 28° である。そのため、アルケニリデン錯体 **11** で観察された相互作用はなく、Ru-Ru 間の多重結合は形成されていないことが確認された。

カルボニル配位子は三重架橋ベンジリデンアミド配位子とは Ru₃ 面の反対側に存在し、Ru(2)-Ru(3) を架橋している。架橋カルボニル配位子は IR スペクトルでも確認され、1735 cm⁻¹

ータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は P-1 (#2) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、ディスオーダーが存在する Cp* の炭素原子を除く非水素原子を非等方性に展開した。Ru(4) と結合した Cp* 基にディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率を 67:33 とすることで構造を最適化した。

に吸収を示す。ヒドリドは Ru(1)-Ru(2) と Ru(1)-Ru(3) を架橋していた。

錯体 21-CO の NMR スペクトル

錯体 21-CO はベンジリデンアミド配位子の回転に由来する動的挙動を示す。25 °C での ^1H NMR スペクトルで 2 つの Cp* 基のシグナルは $\delta 1.57$ ppm (s) と $\delta 1.82$ ppm (br) に 1/2 の積分比で観察される。 $\delta 1.82$ ppm の幅広のシグナルは -30 °C では $\delta 1.79$ ppm と $\delta 1.83$ ppm のシャープなシグナルに分裂する。 -30 °C ではヒドリドがシャープなシグナルとして $\delta -21.22$ ppm と $\delta -19.47$ ppm 観測されるが、温度を上げるにつれて幅広になっていく。対照的に、ベンジリデンアミド配位子のプロトンのシグナル ($\delta 6.56$ ppm) は -30 °C から 50 °C までシャープなままである。スペクトルの変化はシミュレーションすることができ (Figure 3-7-14, Figure 3-7-15)、それぞれの動きに対して活性化パラメータを計算した (Table 3-7-18, Figure 3-7-16)。活性化パラメータは $\Delta H^\ddagger = 16.5 \pm 0.3$ kcal mol $^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 4.0 \pm 0.9$ cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$ であった。

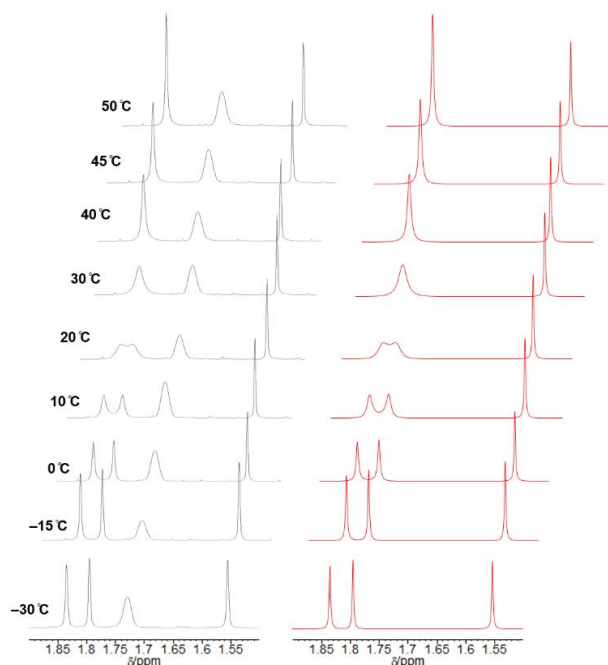


Figure 3-7-14. 錯体 21-CO の温度可変 ^1H NMR
(左 : 測定データ (400 MHz, THF- d_8), 右 : シミュレーション、Cp* 領域)

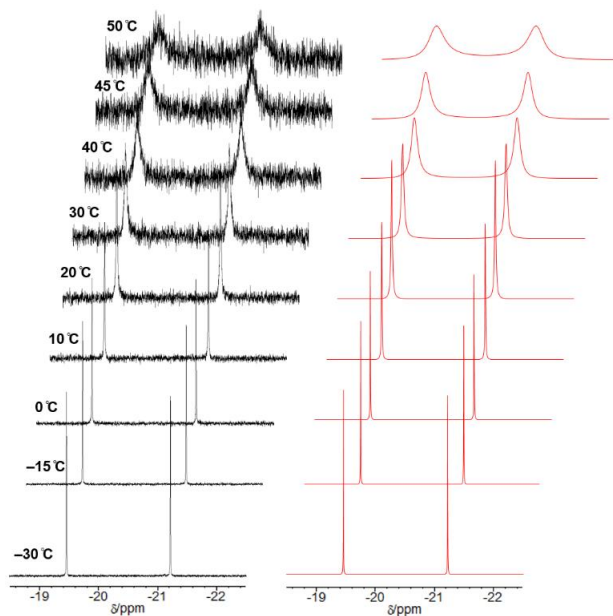
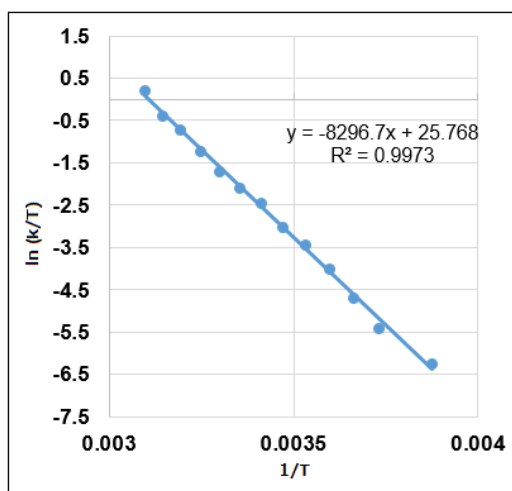


Figure 3-7-15. 錯体 **21-CO** の温度可変 ^1H NMR

(左 : 測定データ (400 MHz, $\text{THF-}d_8$)、右 : シミュレーション、ヒドリド領域)

Table 3-7-18. 錯体 **21-CO** の ^1H NMR スペクトルのシミュレーションパラメータ

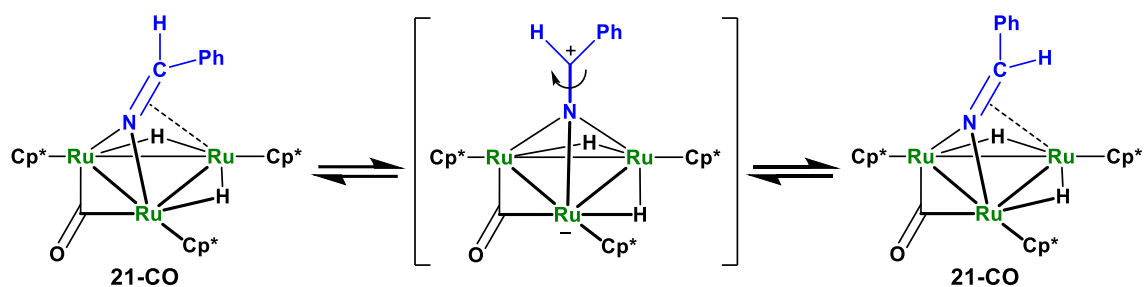
Temp / $^{\circ}\text{C}$	k / sec^{-1}	$\ln(k/T)$
-15	0.50	-6.25
-5	1.20	-5.41
0	2.50	-4.69
5	5.00	-4.02
10	9.00	-3.45
15	14.0	-3.02
20	25.0	-2.46
25	36.0	-2.11
30	55.0	-1.71
35	91.0	-1.22
40	150	-0.736
45	215	-0.391
50	400	0.214

Figure 3-7-16. 錯体 **21-CO** の動的挙動に対する Eyring プロット

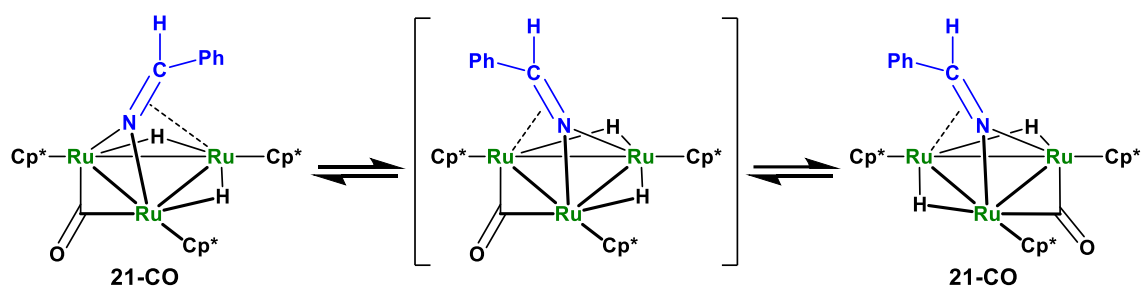
三重架橋アルキリデンアミド配位子の動的挙動はこれまでに報告されていないが、三重架橋アルケニリデン配位子の動的挙動は複数の三核錯体で議論されている。所属研究室では以前、三重架橋ビニリデン配位子が 2 つの Ru-Ru 間でピボットモーシオンする動的挙動を報告している。^{3c} 三重架橋ベンジリデンアミド配位子のピボットモーシオンは観測されたスペクトルの変化を説明できる (Scheme 3-7-2 (b))。しかし、三重架橋ベンジリデンアミド配位子と同時に、架橋カルボニル配位子と架橋ヒドリド配位子が移動する必要があるため、ピボットモーシオンが錯体 **21-CO** で起きている可能性は低い。

三核オスミウム錯体 $\{\text{Os}(\text{CO})_3\}_3\{\mu_3\text{-C}=\text{C}(\text{OEt})\text{H}\}(\mu\text{-H})_2$ の 2 つの異性体間の変換が起きる際、三重架橋アルケニリデン配位子が垂直なアルケニリデン中間体を経由して移動する動的挙動が Deeming らによって報告されている。^{31a} この動的挙動は架橋カルボニル配位子の移動が起きない場合でも、錯体 **21-CO** の 2 つの Cp* 基が等価になる。50 °C でもベンジリデンアミド配位子の β -水素とヒドリドの間の SST は観察されず、ヒドリドが β 炭素に移動して形成される三重架橋イミド中間体がこの動的挙動では関与していないことを示唆している。そのため、錯体 **21-CO** では垂直な三重架橋ベンジリデンアミド中間体を経由した動的挙動が起きている可能性が高いと考えられる。

(a) Rotation of the alkylideneamido



(b) Pivoting motion of the alkylideneamido



Scheme 3-7-2. 錯体 **21-CO** の動的挙動

架橋アミド錯体 **25-CO** の同定

錯体 **25-CO** の NMR スペクトル

錯体 **25-CO** の IR スペクトルでは $\nu(\text{NH})$ に帰属できる吸収は観測されなかったが、 ^1H NMR スペクトルでは δ 3.74 ppm にアミド配位子の窒素と結合したプロトンのブロードなシグナルが観測された。 ^{13}C NMR スペクトルで観測される δ 93.1 ppm (t, $J_{\text{C-H}} = 134$ Hz) のシグナルも三重架橋ベンジリデンアミド配位子の $\text{C}=\text{N}$ 結合が水素化されたことを示している。

錯体 **25-CO** の分子構造 (予備的)

予備的な結果ではあるが、単結晶 X 線構造解析を行った (Figure 3-7-17)。

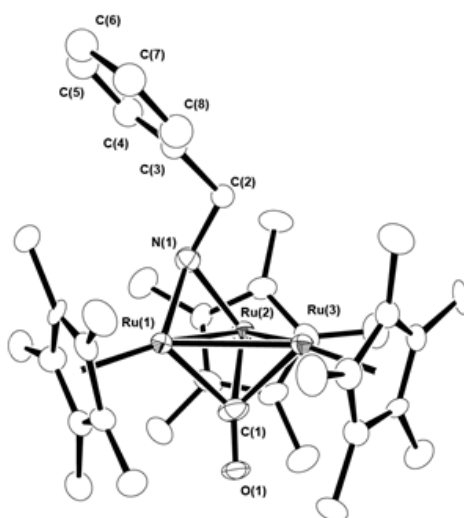


Figure 3-7-17. 錯体 **25-CO** の分子構造 (予備的)

架橋アミド配位子には Ru(1)-Ru(2), Ru(2)-Ru(3), Ru(3)-Ru(1) 間の 3 ヲ所に観測されるディスオーダーが存在するが、Figure 3-7-17 ではディスオーダーの部分は省略している。予備的な構造であるため詳細な議論はできないが、ベンジル基が三核ルテニウム平面の内側を向いていることが確認された。カルボニル配位子の三重架橋配位も観察され、IR スペクトルでは 1665 cm^{-1} に観測された。

第 4 章

炭素三員環を有する三核ルテニウムクラスターの 合成と光反応性

第 1 節 緒言

第 3 章 で面配位した炭素三員環を有する三核錯体 **3-C₄** の生成が確認された。面配位した炭素三員環を有する三核錯体は LUMO 付近に炭素三員環の C-C の反結合性の軌道が存在しており、この軌道に電子を注入することで、炭素三員環の開裂が起きると予想される。本節では、これまでに明らかにされている三核錯体に面配位した炭素三員環の特徴について記述する。

炭素三員環を有する有機分子として、シクロプロパンやシクロプロペニウムカチオンなどが知られている。三核錯体に面配位した炭素三員環はシクロプロペニウムカチオンと見なすことができるため、先にフリーのシクロプロペニウムカチオンの特徴について記述する。単結晶 X 線構造解析の結果から、フリーのシクロプロペニウムカチオンの炭素-炭素間結合距離は [C₃(NMe₂)₃][ClO₄] では 1.363 Å、¹ [C₃Ph₃][ClO₄] では 1.373 Å であり、² 置換基は炭素三員環と同一平面上に存在することが報告されている。¹³C NMR スペクトルで [C₃H₃][SbCl₆] の炭素原子には $J_{C-H} = 265$ Hz というスピン結合定数が観測される。³ このスピン結合定数から Groves らはシクロプロペニウムカチオンの炭素-水素結合を形成する軌道の s 性を 53% と見積もり、正電荷の影響を補正することで炭素三員環の炭素-水素結合が sp 混成軌道で形成されると報告している。炭素-炭素結合は s 性が約 25% の軌道 (sp³ 混成軌道) の重なりによるバナナボンドと p 軌道の重なりによる π 結合で形成される (Figure 4-1-1)。

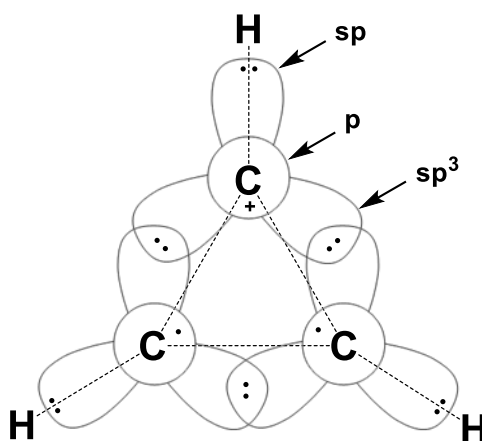


Figure 4-1-1. シクロプロペニウムカチオンの分子軌道

三核錯体に面配位した炭素三員環は、フリーのシクロプロペニウムカチオンとは構造が大きく異なる。金属中心からの逆供与により炭素-炭素間結合距離は約 1.6 Å まで伸長し、⁴ 置換基は炭素三員環が形成する平面から Ru 原子とは反対側に 45~55° 程度跳ね上がる。¹³C NMR スペクトルで炭素三員環の炭素には $J_{CH} = 170\sim 190$ Hz のスピン結合定数が観測され、sp 混成軌道よりも sp² 混成軌道に近いことがわかる。単核シクロプロペニル錯体でも同様に炭素-炭素結合の伸長 (1.40~1.45 Å)、⁵ 置換基の跳ね上がり (14~38°)、炭素-水素結合の s 性の低下が観察さ

¹ Ku, A. T.; Sundaralingam, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1688-1692.

² Sundaralingam, M.; Jensen, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 198-204.

³ Breslow, R.; Groves, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 984-987.

⁴ (a) Trakarnpruk, W.; Arif, A. M.; Ernst, R. D. *Organometallics* **1994**, *13*, 2423-2429. (b) Takao, T.; Inagaki, A.; Murotani, E.; Imamura, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1361-1363. (c) Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 1349-1360.

⁵ (a) Chiang, T.; Kerber, R. C.; Kimball, S. D.; Lauher, J. W. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1687-1691. (b) Mealli, C.; Midollini,

れるが ($J_{\text{CH}} = 232 \text{ Hz}$)、⁶ 三核錯体ほど大きな変化は見られず、炭素三員環は単核錯体に面配位するよりも三核錯体に面配位したほうが強い逆供与を受けることがわかる。

稲垣は $[\{\text{CpRu}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)]^+$ をモデル錯体に用いて、三核平面上に配位した炭素三員環の性質について考察している (Figure 4-1-2)。^{4b} 占有軌道の MO 83 では炭素三員環を構成する 3 つの炭素の上部に結合性の相互作用が確認される。この軌道の相互作用は三核平面に対し垂直な環炭素の p 軌道の重なりによるものであり、シクロプロペニル配位子としての性質があることを示唆する。一方、環炭素-ルテニウム間に結合性相互作用が観察され、これは炭素三員環の 3 つの炭素が架橋カルベンとしての性質も併せ持つことを示唆する。したがって、三核錯体に面配位した炭素三員環はシクロプロペニル配位子としての性質と、3 つのカルベン配位子としての性質の両者を併せ持つと考えられる。環炭素の炭素-水素結合のスピ結合定数 ($J_{\text{CH}} = 170 \sim 190 \text{ Hz}$) がカルベンとしての性質を示すことも考慮し、面配位した炭素三員環を有する三核錯体をトリスカルベン錯体と呼ぶ。

占有軌道の MO 86 には炭素三員環の反結合性相互作用が存在する。炭素三員環の炭素-炭素間距離が通常の $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ 結合距離よりも長くなる原因は、ここで示した炭素三員環の反結合性相互作用によるものと考えられる。

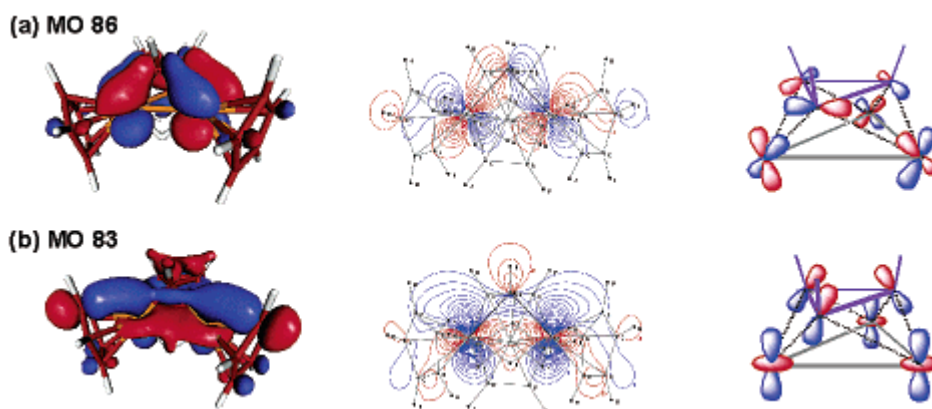


Figure 4-1-2. $[\{\text{CpRu}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)]^+$ の特徴的な分子軌道

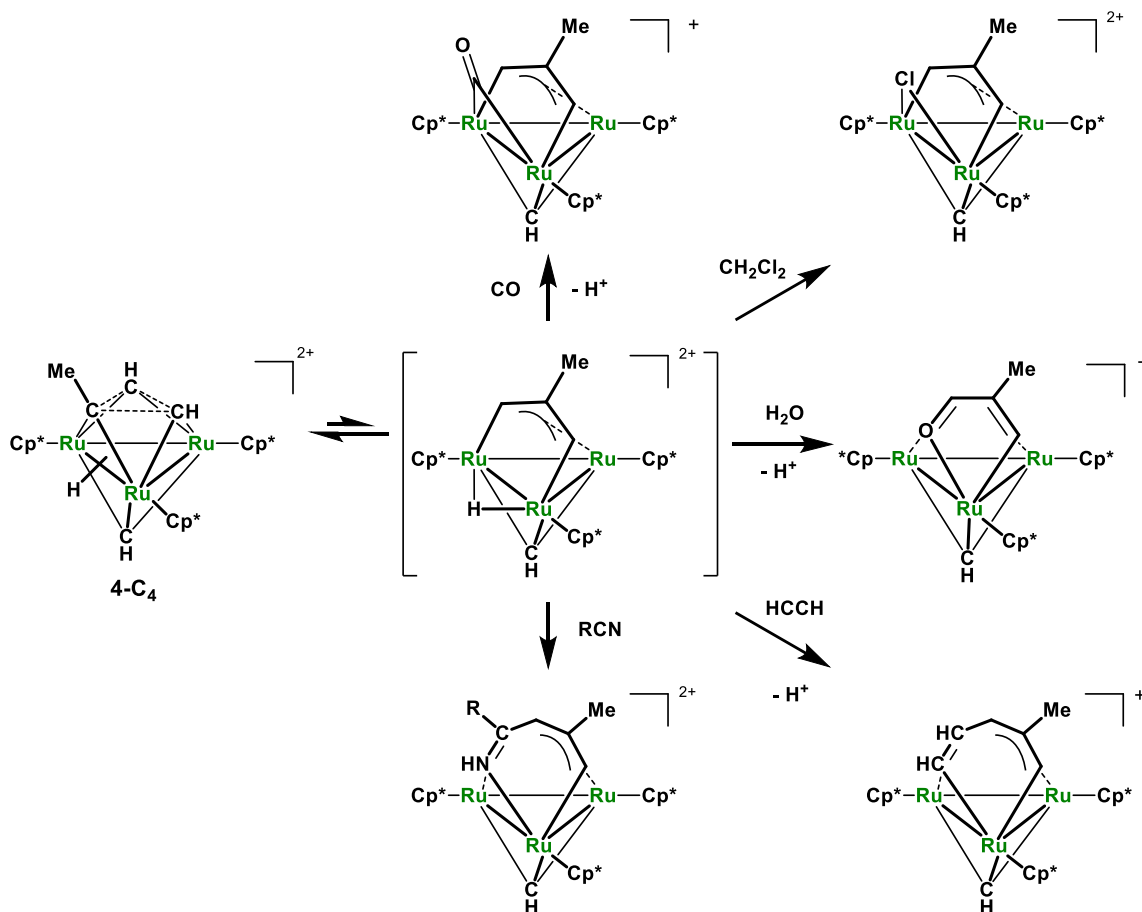
第 1 章でも記述したように、これまでに報告されているトリスカルベン錯体の中で、メチリジン配位子を有するジカチオン性トリスカルベン錯体 **4-C₄** のみ反応性が報告されている (Scheme 4-1-1)。^{4c, 7} 錯体 **4-C₄** では面配位した炭素三員環が開裂し、中間体として生成するジルテナアリル錯体が活性種であると考えられている。一方で、錯体 **4-C₄** の脱プロトン化で生成するモノカチオン性錯体 **5-C₄** は安定であり、反応性に乏しいことが確認されている。カルボニル配位子を有する中性トリスカルベン錯体 **3-C₄** の反応性はこれまでに報告されていない。その他に 3 つのヒドリド配位子を有するモノカチオン性トリスカルベン錯体

S.; Moneti, S.; Sacconi, L. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 273-279. (c) Drew, M. G. B.; Brisdon, B. J.; Day, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1310-1316. (d) Churchill, M. R.; Fetting, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3356-3357. (e) Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Freudenberger, J. H.; Churchill, M. R.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1986**, 5, 25-33. (f) Hughes, R. P.; Tucker, D. S.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1993**, 12, 3069-3074.

⁶ Hughes, R. P.; Lambert, J. M. J.; Whitman, D. W.; Hubbard, J. L.; Henry, W. P.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1986**, 5, 789-797.

⁷ (a) Moriya, M.; Takao, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, 26, 1650-1657. (b) Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, 27, 1044-1054.

$\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-CHCRCR}')$ が報告されているが、こちらも反応性に乏しいことが確認されている。



Scheme 4-1-1. 錯体 **4-C₄** の反応

これまでに炭素三員環にアルキル基が 1 つだけ導入された錯体 **3-C₄**, **5-C₄** および $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3^i\text{BuH}_2)]\text{[PF}_6\text{]}\}$ の構造が報告されている (Figure 4-1-3)。^{4a, c, 8} 炭素三員環の他に三重架橋配位子を持つトリスカルベン錯体では 3 つのルテニウム原子が強固に結び付けられ、Ru-Ru 間距離は短くなる。一方、Ru-Ru 結合が短くなるほど炭素三員環の C-C 間距離は長くなるため、三重架橋配位子により 3 つのルテニウム原子が強固に結び付けられることで、炭素三員環への逆供与が強くなると考えられる。炭素三員環への逆供与が強くなるほど、炭素三員環の開裂が起きやすくなると考え、本章では炭素三員環の他に三重架橋配位子を持つトリスカルベン錯体、特に錯体 **3-C₄**, **5-C₄** の反応性に注目することとした。

⁸ 室谷 英介, 修士論文, 東京工業大学 (2000)

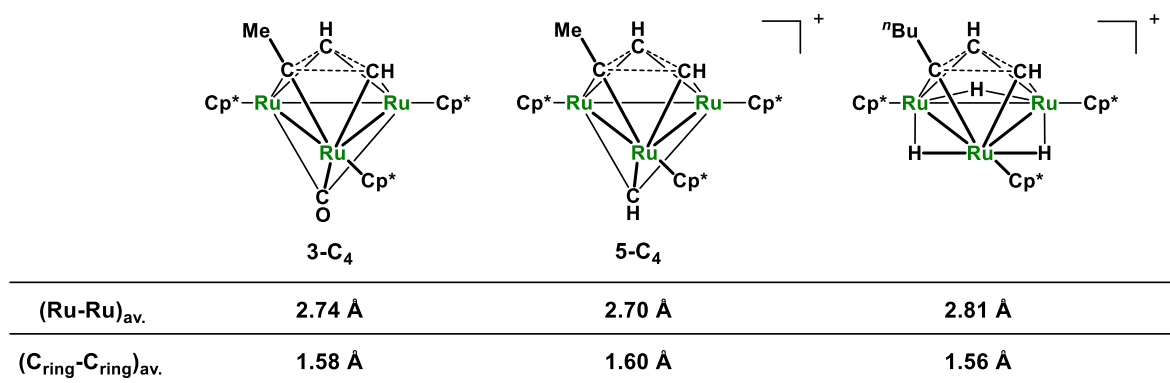


Figure 4-1-3. トリスカルベン錯体の結合長の比較

錯体 **3-C₄**, **5-C₄** の反応性はこれまでに報告されていないが、DFT 計算により LUMO 付近に炭素三員環の反結合性の軌道が存在することがわかる (Figure 4-1-4)。そこで、Figure 4-1-4 に示した軌道に電子を注入する手段として、LUMO 付近への電子の遷移が起きる光照射を行うこととした。本章では、光照射によって炭素三員環が開裂して生じる多核励起種を用いた小分子の活性化を検討する。構造の変化に起因する反応を観察し、三核錯体上に面配位した炭素三員環が新たな光応答性基となることを示す。

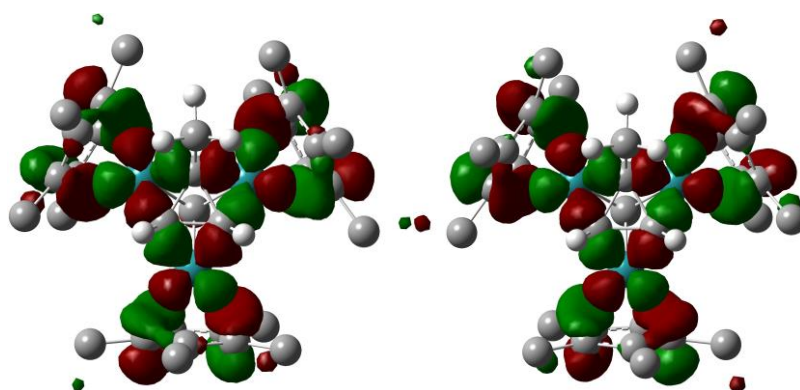
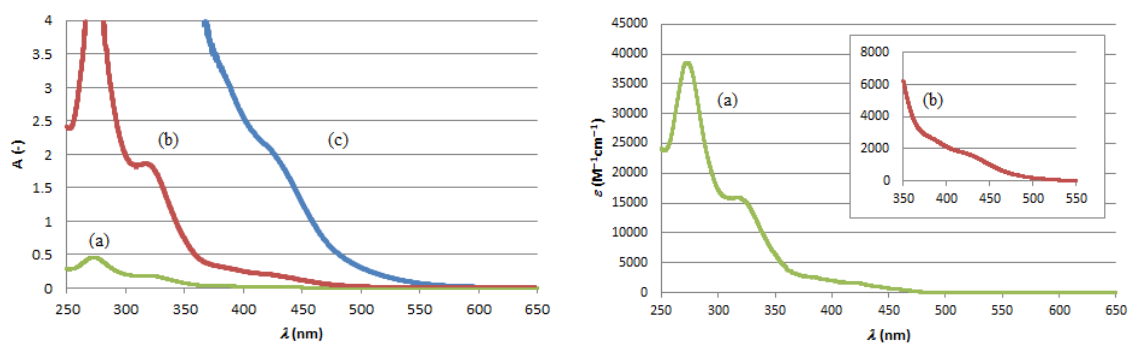


Figure 4-1-4. 炭素三員環の反結合性の軌道
(左：錯体 **3-C₄** の LUMO+5；右：錯体 **5-C₄** の LUMO+2)

第 2 節 モノカチオン性トリスカルベン錯体の光反応

モノカチオン性錯体 **5-C₄** の紫外可視吸収スペクトル

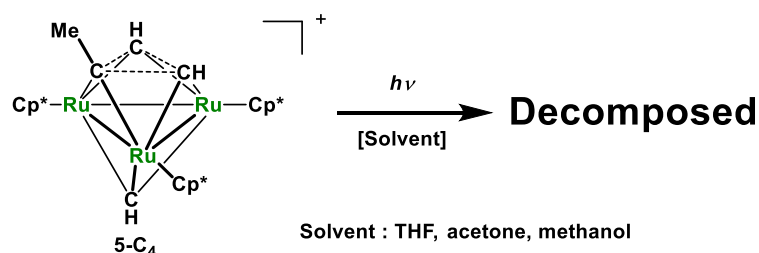
モノカチオン性錯体 **5-C₄** の THF 中での紫外可視吸収スペクトルを Figure 4-2-1 に示す。錯体 **5-C₄** は紫外領域から可視光領域 (~550 nm) まで、幅広い吸収を持つことがわかった。

Figure 4-2-1. 錯体 **5-C₄** の紫外可視吸収スペクトル (THF, rt)(a) 1.18×10^{-5} M, (b) 1.18×10^{-4} M, (c) 1.18×10^{-3} M

測定範囲内では $\lambda = 272.5$ nm, 317.2 nm に吸収極大が観察され、Lambert-Beer の法則により、モル吸光係数はそれぞれ $\epsilon_{\max} = 3.85 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $1.57 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と算出された。モル吸光係数が $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上の吸収があることから、可視光領域も許容な遷移であることがわかった。なお、光反応に用いる 436 nm のモル吸光係数は $\epsilon = 1.47 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。

モノカチオン性錯体 **5-C₄** への光照射

可視光領域の光を吸収し、新たな骨格変換反応が起こることを期待し、436 nm の波長の光を照射した。溶媒として THF、アセトン、メタノールを用いたが、どの溶媒を用いた場合も複数の未同定錯体を含む混合物が得られた (Eq. 4-2-1)。

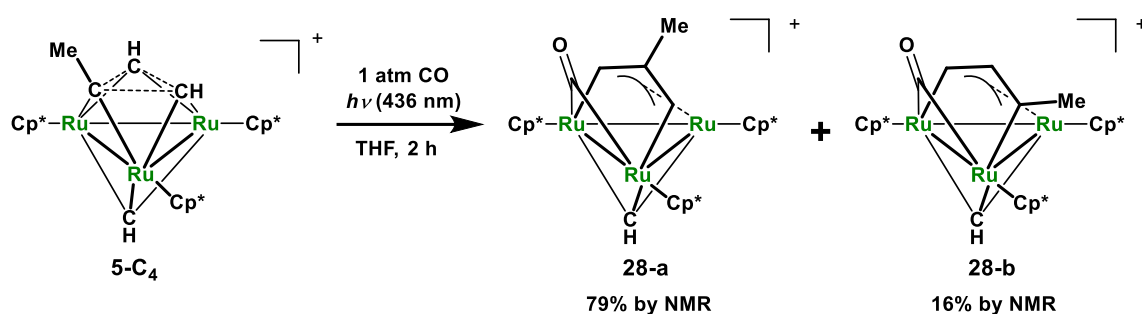


(Eq. 4-2-1)

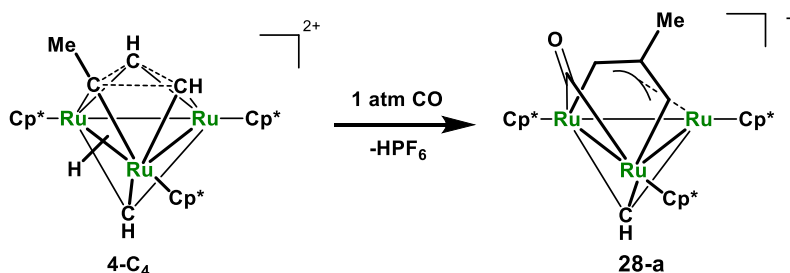
¹H NMR スペクトルでメチリジン配位子の特徴的なシグナルから生成物の数を予想することができる。THF を用いた場合は 6 種類、アセトンでは 7 種類以上、メタノールでは 8 種類以上の生成物が得られた。溶媒により得られる生成物が異なるため、溶媒との反応が起きていると考えられる。基底状態では反応性を示さない錯体 **5-C₄** が、励起状態では反応性を示すことがわかった。以降の錯体 **5-C₄** の光反応では、生成物の種類を少なくするため、THF を溶媒として用いた。

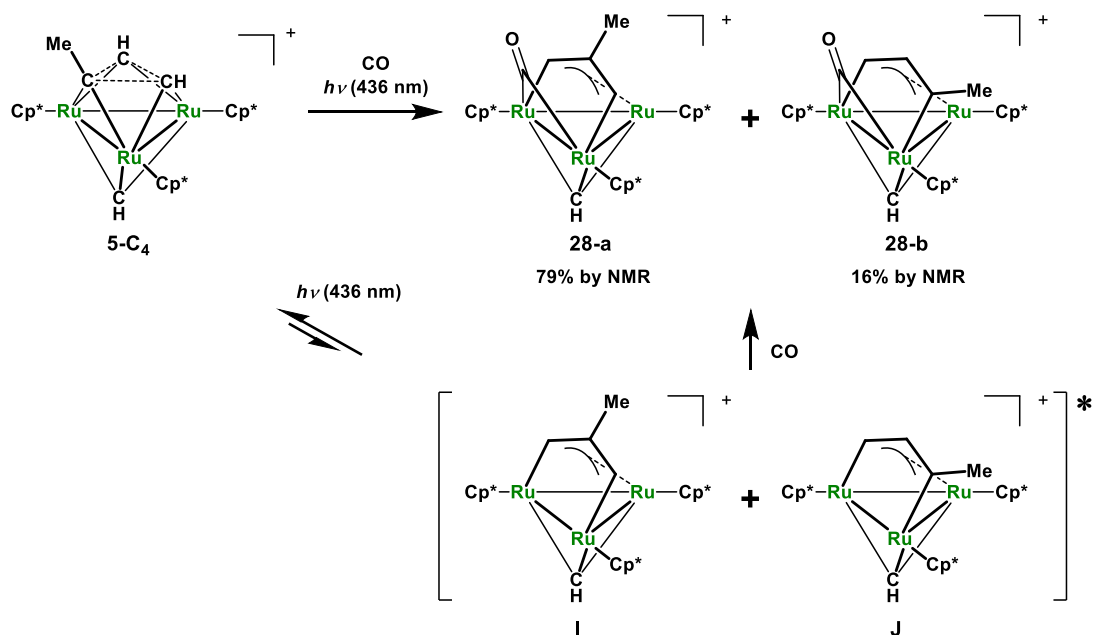
CO との反応

溶媒との複雑な反応が進行するため、反応性の高い CO 雰囲気中で照射 (436 nm) を行い、励起によって生じた多核種の捕捉を試みた。生成物の ^1H NMR スペクトルを測定したところ、ジルテナアリル錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^3:\eta^1\text{-CHCMeCH})(\mu_3\text{-CH})][\text{PF}_6]$ (**28-a**) と異性体の $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^3:\eta^1\text{-CMeCHCH})(\mu_3\text{-CH})][\text{PF}_6]$ (**28-b**) の約 5 : 1 の混合物が生成していた (Eq. 4-2-2)。照射によって生じた多核励起種では三員環が開裂し、CO と反応することで 2 種類のカルボニル錯体が生じたものと考えられる。CO との反応が十分に速いと仮定すれば、錯体 **28-a, b** の比が約 5 : 1 となることは炭素三員環の C-C 結合のうち、メチル基が隣接していない C-C 結合が開裂しやすいことを意味している。



錯体 **28-a** はジカチオン性トリスカルベン錯体 **4-C4** と CO との反応で得られる生成物である (Scheme 4-2-1)。^{4c} 錯体 **28-b** は ^1H NMR から構造を推定した。錯体 **28-a** に 436 nm の照射を行っても、錯体 **28-b** が生成しないことを別途確認している。ジカチオン性トリスカルベン錯体 **4-C4** と CO との反応では錯体 **28-a** が単一の生成物として得られるのに対し、モノカチオン性トリスカルベン錯体 **5-C4** と CO との反応ではメチル基の位置が異なる異性体 **28-b** が生成した。この結果は、錯体 **5-C4** への照射で炭素三員環の C-C 結合が開裂する際、メチル基に隣接した C-C 結合と、メチル基に隣接していない C-C 結合の両方が開裂し、2 種類の活性な中間体 **I, J** が生成していることを示唆している (Scheme 4-2-2)。

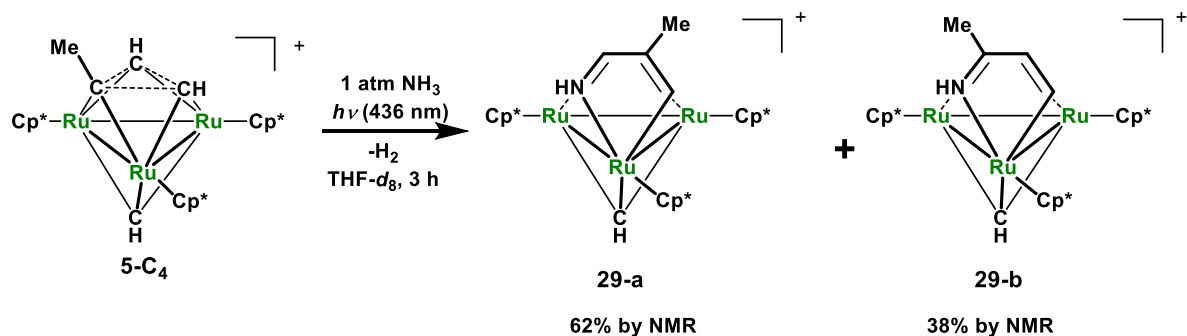
Scheme 4-2-1. 錯体 **4-C4** と CO との反応


 Scheme 4-2-2. 錯体 **28-a**, **28-b** の生成機構

アンモニアとの反応

ジカチオン性トリスカルベン錯体 **4-C₄** は塩基と共存させると脱プロトン化が進行し、モノカチオン性トリスカルベン錯体 **5-C₄** が得られる。^{4c} そのため、錯体 **4-C₄** と塩基性部位を持つ分子との反応は高収率では進行しないと想定される。これに対し、ヒドリド配位子を持たない錯体 **5-C₄** を用いた場合には脱プロトン化は起きず、塩基性の高い基質に対しても求核剤としての反応性を示すものと期待される。

アンモニア雰囲気中錯体 **5-C₄** に 436 nm の可視光を照射したところ、アザルテナシクロペンタジエン錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-CH})\{\mu_3\text{-N(H)C(H)C(Me)CH-}\}][\text{PF}_6]$ (**29-a**) と異性体の $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-CH})\{\mu_3\text{-N(H)C(Me)C(H)CH-}\}][\text{PF}_6]$ (**29-b**) が得られた。炭素三員環が開裂し、アンモニアの N-H 結合切断、N-C 結合形成が観察された。錯体上でアンモニアの強固な N-H 結合の切断によるアミド配位子の形成は起きにくく、⁹ アンモニア由来の窒素の N-C 結合形成は困難であると知られているが、¹⁰ 本反応では光照射により N-H 結合の切断と N-C 結合形成が速やかに進行した。

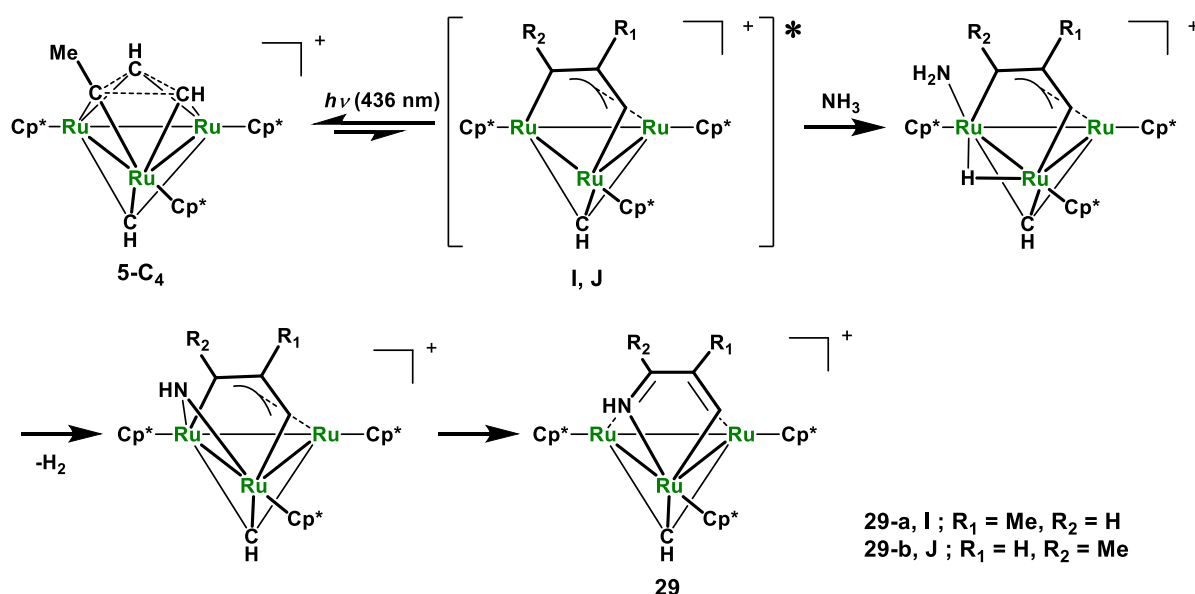


⁹ Kanzelberger, M.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S.; Zhao, J.; Incarvito, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13644-13645.

¹⁰ Klinkenberg, J. L.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 86-95.

(Eq. 4-2-3)

一酸化炭素との反応と同様、炭素三員環が開裂して形成される活性な中間体 **I**, **J** とアンモニアが反応すると考えられる (Scheme 4-2-3)。N-H 結合の切断に続く脱水素の後、還元的カップリングが起きることによって錯体 **29** が得られる。



Scheme 4-2-3. 錯体 **29** の生成機構

錯体 **5-C₄** と CO との反応では活性な中間体 **I**, **J** が約 5 : 1 の比で形成されることが示唆されたが、錯体 **5-C₄** とアンモニアとの反応では中間体 **I** から形成される錯体 **29-a** と、中間体 **J** から形成される錯体 **29-b** の比が約 3 : 2 となり、CO との反応よりも中間体 **J** 由来の生成物の比が大きくなった。中間体 **I**, **J** 間で N-H 結合切断の起きやすさが大きく異なるとは考え難く、メチル基の立体反発でこの違いを説明することも難しいため、生成した錯体 **29-a, b** の比を説明することはできていない。なお、Figure 4-2-2 に示す錯体 **29-a, b** の異性体 **29-c** はメチル基と Cp* との立体反発が他の異性体よりも大きい。この立体反発により錯体 **29-c** が生成する過程の活性化障壁も大きくなり、錯体 **29-c** は生成しないと考えている。

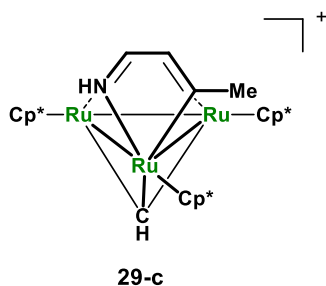
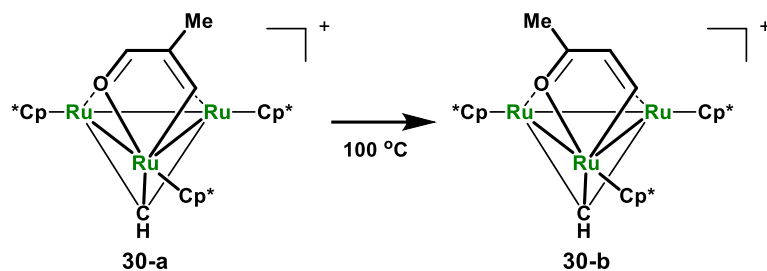


Figure 4-2-2. 想定される錯体 **29-a, b** の異性体 **29-c**

錯体 **29-a** と類似の構造を有するオキサリテナシクロペンタジエン錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-CH})\{\mu_3\text{-OC(H)C(Me)CH-}\}][\text{PF}_6]$ (**30-a**) は 100 °C で加熱することでメチル基の位置が異なる異性体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-CH})\{\mu_3\text{-OC(H)C(Me)CH-}\}][\text{PF}_6]$ (**30-b**) へと異性化すると報告され

ている (Scheme 4-2-4)。^{7a} 錯体 **29-a** でも同様の異性化が起きることを期待し、100 °C での加熱を行ったが、異性化は確認できなかった。



Scheme 4-2-4. 錯体 **30-a** の異性化

アザルテナシクロペンタジエン錯体 **29** の同定

錯体 **29-a** の分子構造

錯体 **29-a-BPh₄** のアセトン溶液にジエチルエーテルを拡散させることで得られた茶色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。¹¹ 錯体 **29-a** の分子構造を Figure 4-2-3 に、主な結合長・結合角を Table 4-2-1 に示した。

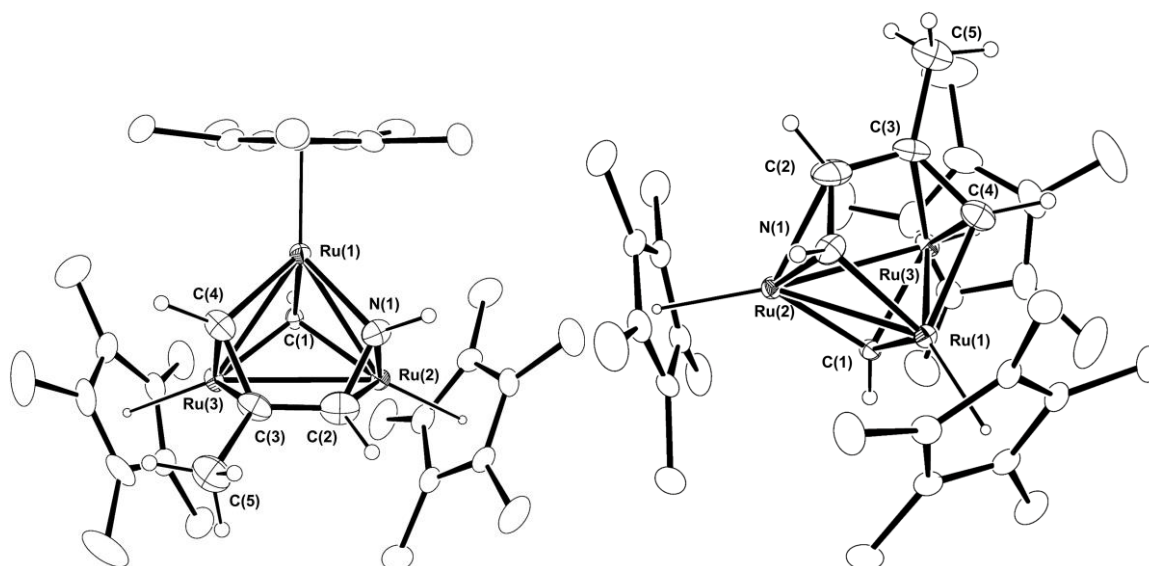


Figure 4-2-3. 錯体 **29-a** の分子構造 (30% probability)

¹¹ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -130 °C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。単位格子に 1 分子の BPh₄ アニオンが含まれていた。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。

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

Ru(1)-Ru(2)	2.6920(5)	Ru(2)-Ru(3)	2.8435(5)	Ru(3)-Ru(1)	2.7153(5)
Ru(1)-C(1)	2.053(4)	Ru(2)-C(1)	1.995(4)	Ru(3)-C(1)	1.968(4)
Ru(1)-N(1)	2.042(4)	Ru(1)-C(4)	2.053(5)	Ru(2)-N(1)	2.018(4)
Ru(2)-C(2)	2.208(5)	Ru(3)-C(3)	2.254(5)	Ru(3)-C(4)	2.069(5)
N(1)-C(2)	1.368(7)	C(2)-C(3)	1.377(8)	C(3)-C(4)	1.441(7)
C(3)-C(5)	1.521(7)				
<hr/>					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	58.673(12)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	57.875(12)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	63.452(12)
Ru(1)-N(1)-Ru(2)	83.05(14)	Ru(1)-C(4)-Ru(3)	82.39(18)	N(1)-Ru(1)-C(4)	76.68(19)
N(1)-Ru(2)-C(2)	37.44(18)	Ru(1)-N(1)-C(2)	112.1(3)	N(1)-C(2)-C(3)	115.6(5)
C(2)-C(3)-C(4)	113.1(4)	C(4)-C(3)-C(5)	122.7(5)	C(3)-C(4)-Ru(1)	111.8(4)

アンモニアは 2 回の N-H 結合の切断を経て C₄ 部位と結合し、Ru₃ 面上でアザルテナシクロペンタジエン骨格を形成している。C-N 間の結合長は 1.368(7) Å であり、単結合 (1.40 Å) と比べて短くなっており、二重結合性をもつことが明らかとなった。C(2)-C(3), C(3)-C(4) もそれぞれ 1.377(8), 1.441(7) Å であり、N(1), C(2), C(3), C(4) の間での π 電子の非局在化が示唆される。

アザルテナサイクルを有する三核オスミウム錯体が Chen らによって報告されている (Figure 4-2-4)。¹² この三核オスミウム錯体の Os(2)-C(2), Os(3)-C(2) はそれぞれ 2.512, 2.326 Å であり、C(2)-C(3)-C(4) はアリルとして Os(3) に η³-配位している。錯体 29-a の Ru(2)-N(1), Ru(2)-C(2) は 2.018(4), 2.208(5) Å、Ru(3)-C(3), Ru(3)-C(4) は 2.254(5), 2.069(5) Å であり、N(1)-C(2) と C(3)-C(4) は η²-配位であった。

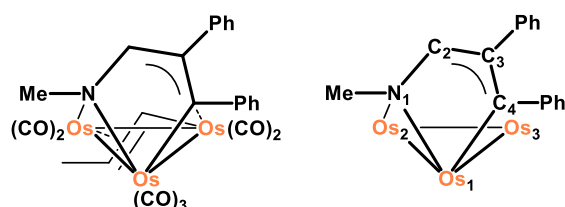


Figure 4-2-4. アザルテナサイクルを有する三核オスミウム錯体の構造

錯体 29-a の NMR スペクトル

¹H NMR スペクトルでアザルテナサイクル部位のメチン水素は δ 8.22 ppm (d, J_{H-H} = 2.0 Hz) と δ 4.94 ppm (dd, J_{H-H} = 2.0, 4.4 Hz) に観察され、メチン水素間に J_{H-H} = 2.0 Hz の遠隔カップリングが存在する。窒素上の水素は δ 8.23 ppm に幅広なシグナルとして観察され、メチン水素のシグナルとの重なりにより、半値幅を求めることはできなかった。

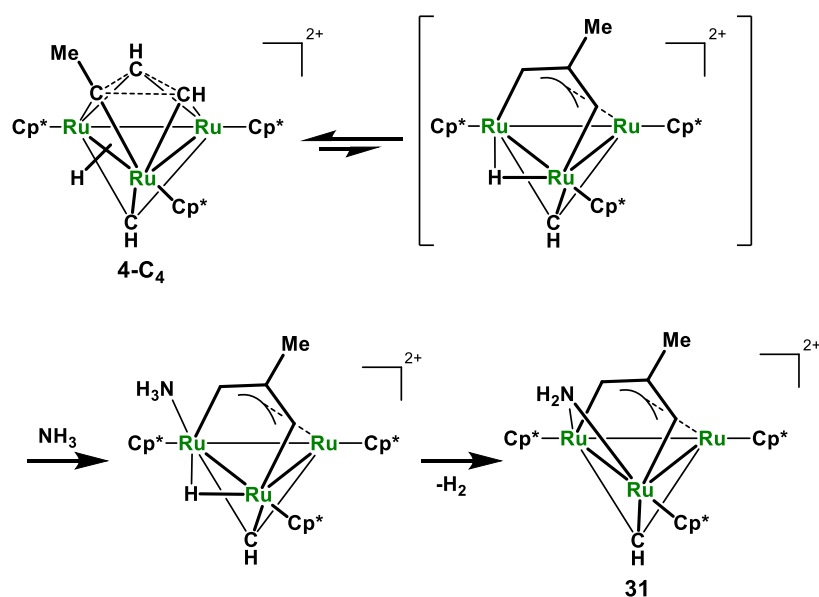
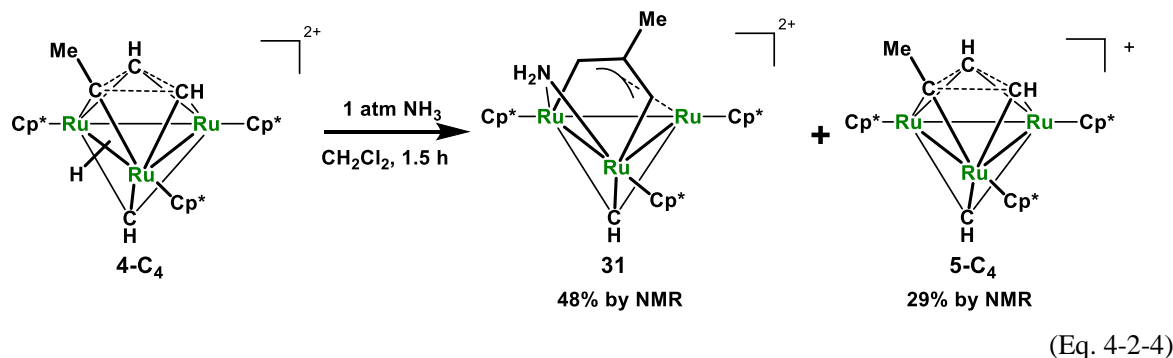
錯体 29-b の NMR スペクトル

メチン水素が δ 8.05 ppm (d, J_{H-H} = 4.2 Hz) と δ 3.65 ppm (dd, J_{H-H} = 1.4, 4.2 Hz) に観察された。J_{H-H} = 4.2 Hz のスピン結合定数は、ルテナサイクル上のビシナルカップリングとして妥当な値である。⁷ 窒素上の水素に由来するシグナルは観察できていない。

¹² Adams, R. D.; Chen, G. *Organometallics* **1992**, *11*, 837-845.

別途合成法の検討

錯体 **5-C₄** とアンモニアとの反応で得られる生成物を分離することは困難であったため、別途合成を検討した。ジカチオン性トリスカルベン錯体 **4-C₄** とアンモニアとの反応を行い、架橋アミド錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-NH}_2)(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^3:\eta^1\text{-CHCMeCH})(\mu_3\text{-CH})][\text{PF}_6]_2$ (**31**) と錯体 **5-C₄** が得られた (Eq. 4-2-4)。アンモニアが錯体上に固定されたが、脱プロトン化も進行していた。他の副生成物も錯体 **4-C₄** の脱プロトン化で得られる化合物と同じであった。錯体 **31** の推定反応機構を Scheme 4-2-5 に示す。

Scheme 4-2-5. 錯体 **31** の生成機構錯体 **31** の分子構造

錯体 **31-BPh₄** のアセトン溶液にジエチルエーテルを拡散させることで得られた緑色ブロック状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。¹³ 錯体 **31** の分子構造を Figure 4-2-5 に、主

¹³ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-130\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2014/7 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。単位格子に 2 分子の BPh_4 アニオンと溶媒のジエチルエーテル 1 分子が含まれていた。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。Ru(1), Ru2 に結合した Cp^* 基にはディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率それぞれを 75 : 25,

な結合長・結合角を Table 4-2-2 に示した。

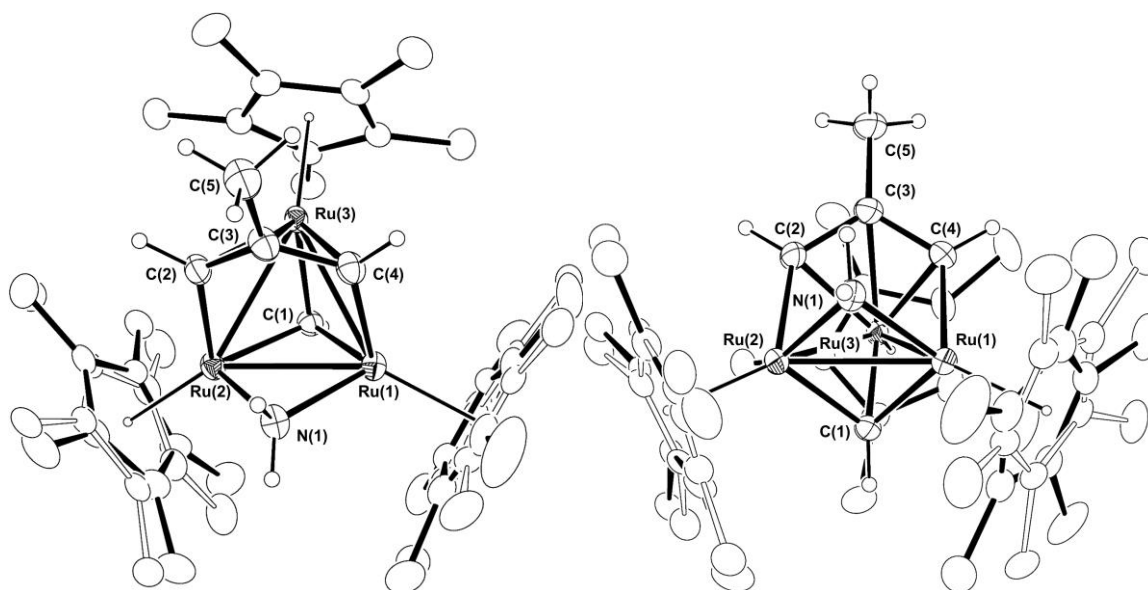


Figure 4-2-5. 錯体 **31** の分子構造 (30% probability)

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

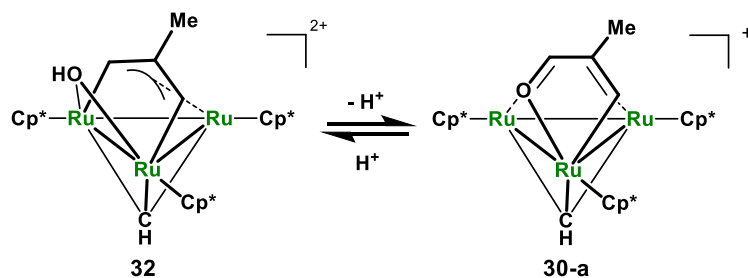
Ru(1)-Ru(2)	2.6423(4)	Ru(2)-Ru(3)	2.7289(3)	Ru(3)-Ru(1)	2.7103(4)
Ru(1)-N(1)	2.032(3)	Ru(2)-N(1)	2.038(3)	Ru(1)-C(4)	2.023(3)
Ru(2)-C(2)	2.022(3)	Ru(3)-C(2)	2.149(3)	Ru(3)-C(3)	2.249(3)
Ru(3)-C(4)	2.125(3)	C(2)-C(3)	1.425(4)	C(3)-C(4)	1.428(5)
C(3)-C(5)	1.516(5)				
<hr/>					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.58(1)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	58.13(1)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	61.29(1)
Ru(1)-N(1)-Ru(2)	80.96(12)	Ru(2)-C(2)-C(3)	122.44(25)	Ru(1)-C(4)-C(3)	122.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	116.8(3)	C(2)-C(3)-C(5)	120.1(3)	C(4)-C(3)-C(5)	122.5(3)

単位格子中に 2 分子の BPh_4^- アニオンが含まれており、ジカチオン性錯体であることが確認された。Ru(1)-N(1), Ru(2)-N(1) はそれぞれ 2.032(3), 2.038(3) Å であり、架橋アミド配位子は Ru_3 平面から 51.53° 跳ね上がっていた。

錯体 **31** と類似の構造を有する架橋ヒドロキソ錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-OH})(\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-CHCMeCH})(\mu_3\text{-CH})][\text{PF}_6]_2$ (**32**) が守谷らによって報告されている。^{7a} Ru-O 間距離は平均約 2.04 Å であり、架橋ヒドロキソ配位子は Ru_3 平面から 49.38° 跳ね上がっていた。三核ルテニウム骨格もジルテナアリアル部位も結合長が似ており、架橋アミド錯体 **31** と架橋ヒドロキソ錯体 **32** は構造がよく似ていた。

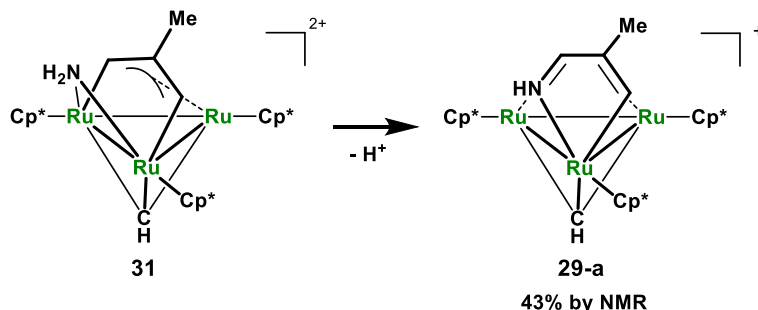
錯体 **4-C4** は水と反応し、錯体 **31-a** と類似の構造を有する架橋ヒドロキソ錯体 **32-a** が得られる。^{7a} また、この反応で得られる架橋ヒドロキソ錯体はジエチルアミンによって脱プロトン化され、錯体 **29-a** と類似の構造を有する錯体 **30-a** が得られる (Scheme 4-2-6)。錯体 **30-a** をプロトン化することで錯体 **32** が再生することも確認されている。

58:42 とし、 Cp^*Ru フラグメントを剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。



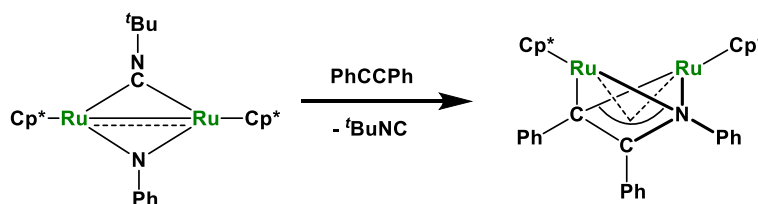
Scheme 4-2-6. 脱プロトン化によるオキサリテナシクロペンタジエン錯体の形成

錯体 **31** はアンモニアやジエチルアミンで脱プロトン化することはできなかったが、より強い塩基であるナトリウムメトキシドによって脱プロトン化することができ、錯体 **29-a** が得られた (Eq. 4-2-5)。

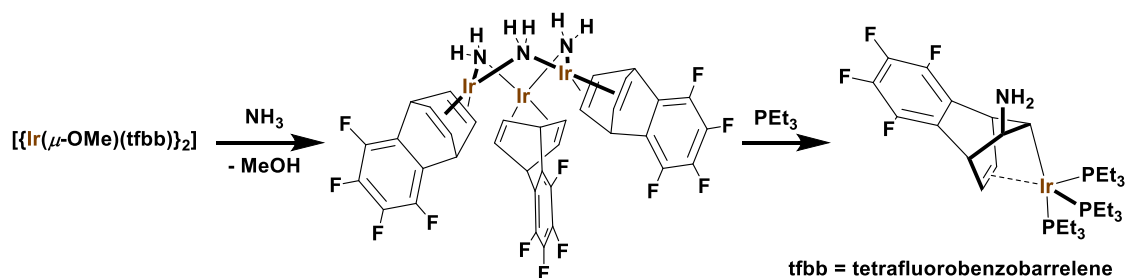


(Eq. 4-2-5)

二核錯体上での架橋イミド配位子とアルキンとのカップリング反応が松坂らによって報告されている (Scheme 4-2-7)。¹⁴ 核の数を変えながらアンモニアの固定と N-C 結合が起きる例も Oro らによって報告されているが (Scheme 4-2-8)、¹⁵ 錯体上でのアンモニア由来の窒素原子の N-C 結合形成に関する情報は少ない。



Scheme 4-2-7. 架橋イミド配位子とアルキンとのカップリング反応



¹⁴ Takemoto, S.; Kobayashi, T.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10802-10803.

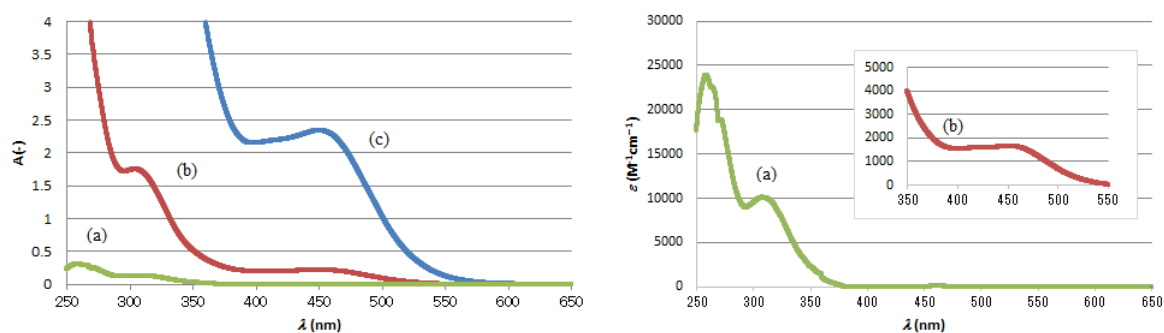
¹⁵ (a) Mena, I.; Casado Miguel, A.; García-Orduña, P.; Polo, V.; Lahoz Fernando, J.; Fazal, A.; Oro Luis, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11735-11738. (b) Mena, I.; Casado Miguel, A.; Polo, V.; García-Orduña, P.; Lahoz Fernando, J.; Oro Luis,

Scheme 4-2-8. アンモニアの固定と N-C 結合形成の例

所属研究室の中島は三重架橋オキソ錯体 **7** とアンモニアとの反応により三重架橋イミド錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-NH})$ が生成し、錯体上にアンモニアを固定することに成功している。¹⁶ しかし、三重架橋イミド錯体と不飽和炭化水素との反応ではイミド配位子と反対側に炭化水素配位子が形成され、N-C 結合形成は観察されていない。¹⁷ 一方、モノカチオン性トリスカルベン錯体 **5-C₄** とアンモニアとの反応および架橋ヒドロキソ錯体 **32** と塩基との反応では容易に N-C 結合形成が起きることから、Ru₃ 平面の同じ側に炭化水素配位子とアンモニア由来の配位子を共存させることが重要であると考えられる。

第 3 節 中性トリスカルベン錯体の光反応

中性錯体 **3-C₄** の THF 中での紫外可視吸収スペクトルを Figure 4-3-1 に示す。紫外領域から可視光領域 (~580 nm) まで幅広い吸収を持ち、錯体 **5-C₄** よりも約 30 nm 長い波長の光を吸収することが分かった。

Figure 4-3-1. 錯体 **3-C₄** の紫外可視吸収スペクトル (THF, rt)(a) 1.30×10^{-5} M, (b) 1.30×10^{-4} M, (c) 1.30×10^{-3} M

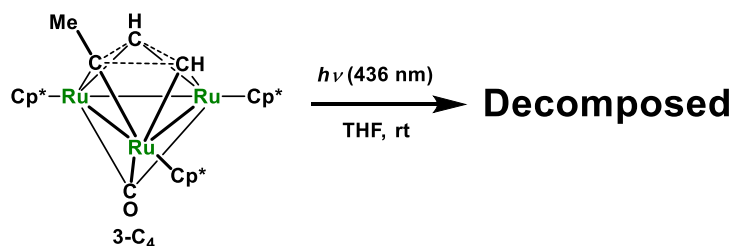
測定範囲内では $\lambda = 258.1, 271.5, 304.3, 451.3$ nm に吸収極大が観察され、Lambert-Beer の法則により、それらのモル吸光係数はそれぞれ $\epsilon_{\text{max}} = 2.39 \times 10^4, 1.89 \times 10^4, 1.34 \times 10^4, 1.79 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と算出された。可視光領域である 451.3 nm にも吸収極大が存在した。モル吸光係数が $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以上の吸収があることから、可視光領域も許容な遷移であることがわかった。なお、光反応に用いる 436 nm のモル吸光係数は $\epsilon = 1.60 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。

中性錯体 **3-C₄** への光照射

可視光領域の光を吸収することが確認されたため、436 nm の光照射を行った。THF 中で光照射を行った場合、モノカチオン性トリスカルベン錯体 **5-C₄** のときと同様、未同定錯体の混合物が得られた (Eq. 4-3-1)。¹H NMR スペクトルにおける Cp* 領域のシグナルから、4 種類以上の錯体が生成していると考えられる。ベンゼン中での光照射については後述する。錯体 **3-C₄** の溶

A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9627-9631.¹⁶ Nakajima, Y.; Kameo, H.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 950-952.¹⁷ 岡村 玲, 学位論文, 東京工業大学 (2002)

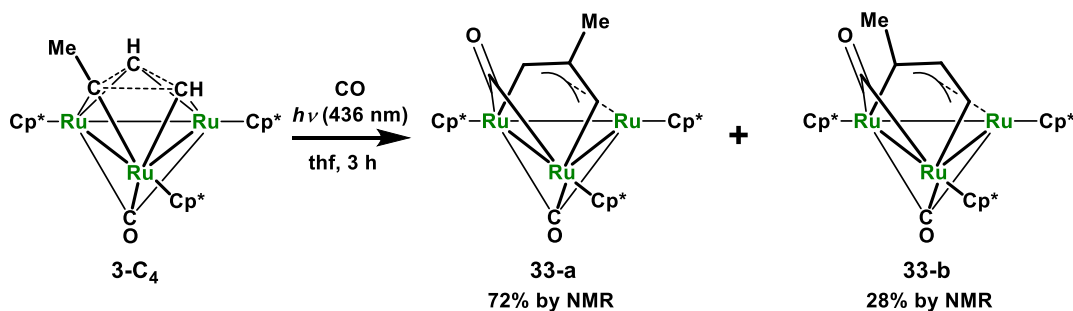
解性が低いため、他の溶媒については検討していないものの、中性錯体 **3-C₄** も励起状態では反応性を示すことが分かった。



(Eq. 4-3-1)

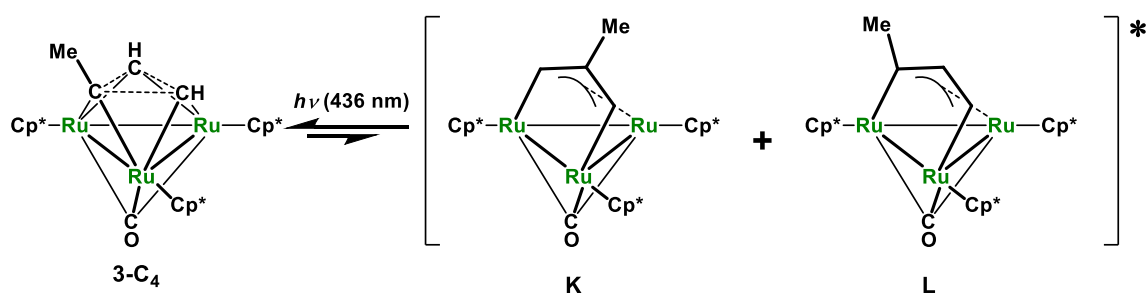
CO との反応

錯体 **5-C₄** のときと同様、THF 中 CO 雰囲気中で錯体 **3-C₄** の光照射を行い、カルボニル配位子を 2 つ有するジルテナアリル錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^3:\eta^1\text{-CHCMeCH})$ (**33-a**) と異性体の $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^3:\eta^1\text{-CMeCHCH})$ (**33-b**) が得られた (Eq. 4-3-2)。錯体 **5-C₄** と CO との反応と比べ、炭素鎖が分岐した異性体 **33-b** の比が大きくなった。



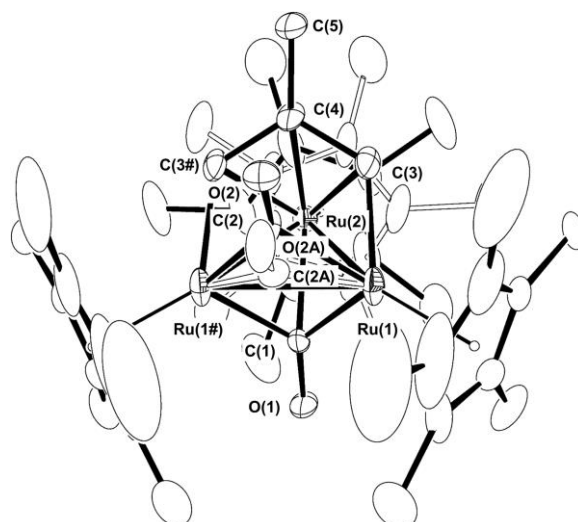
(Eq. 4-3-2)

錯体 **5-C₄** のときと同様、メチル基の位置が異なる 2 種類の錯体を得られた。アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて分離を行うことで、純度が 98% の錯体 **33-a** が得られた。純度が 98% の錯体 **33-a** に 436 nm の光照射を行ったが、錯体 **33-b** は生成しなかった。この結果は錯体 **5-C₄** のときと同様、錯体 **3-C₄** の光照射により 2 種類の活性な中間体 **K, L** が生成することを示唆している (Scheme 4-3-1)。

Scheme 4-3-1. 錯体 **3-C₄** の光照射による励起種の生成

錯体 **33-a** の分子構造 (予備的)

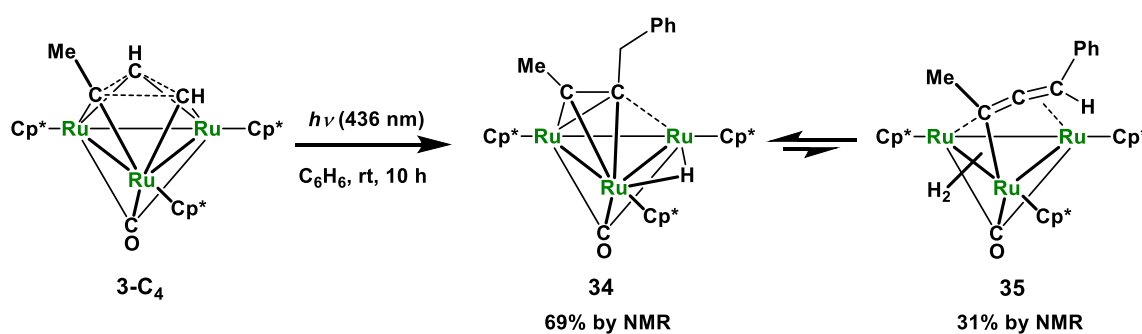
予備的な結果ではあるが、単結晶 X 線構造解析を行った (Figure 4-3-2)。

Figure 4-3-2. 錯体 **33-a** の分子構造 (予備的)

予備的な構造であるため詳細な議論はできないが、炭素三員環の開裂によるジルテナアリル骨格の形成と架橋カルボニル配位子の存在を確認することができた。

ベンゼンとの反応

ベンゼン中の錯体 **3-C₄** に光照射を行うと、錯体上にベンゼンが導入された垂直配位型 1-フェニル-2-ブチン錯体 (Cp*₃Ru)(μ₃-CO)(μ₃-η²:η²(⊥)-PhCH₂CCMe)(μ-H) (**34**) とアレニル錯体 (Cp*₃Ru)(μ₃-CO)(μ₃-η²:η²-PhCHCCMe)(μ-H)₂ (**35**) の平衡混合物が選択的に得られた (Eq. 4-3-3)。炭素三員環が開裂し、芳香環が末端位に導入されている。単核錯体を触媒として用いたベンゼンによる直鎖アルケンのヒドロアリアル化では、分岐生成物の副生を防ぐことは困難であることが知られている。¹⁸ 一方、錯体 **3-C₄** とベンゼンとの反応では、形成される炭化水素配位子が直鎖状の生成物だけが得られた。

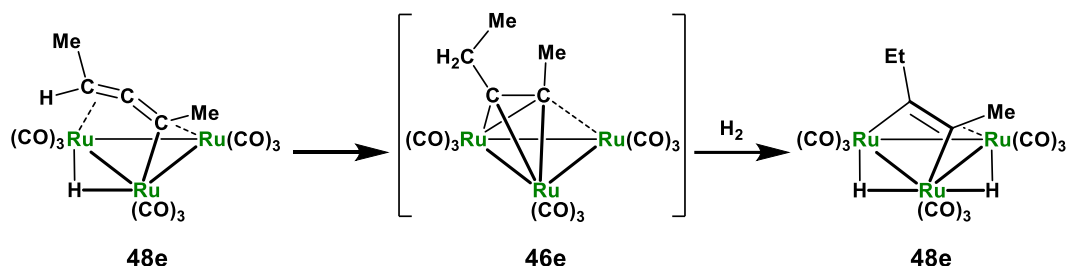


(Eq. 4-3-3)

反応終了直後の錯体 **34** と錯体 **35** の比は 69 : 31 であったが、溶液状態では 2 日後に 85 : 15 となった。Valle らが報告しているアレニル錯体の水素化による平行配位型アルキン錯体の生成では、反応途中に 46 電子錯体である垂直配位型アルキン錯体が生成していると考えられる

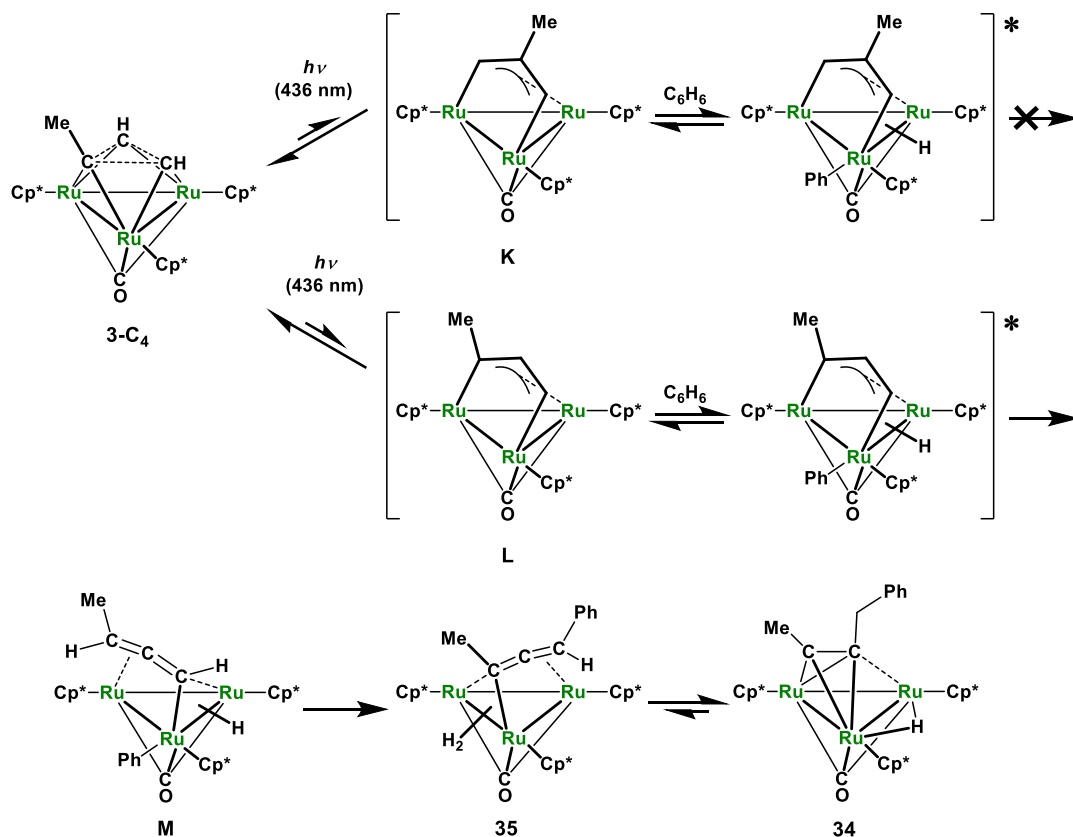
¹⁸ (a) Bair, J. S.; Schramm, Y.; Sergeev, A. G.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13098-13101. (b) Webster-Gardiner, M. S.; Chen, J.; Vaughan, B. A.; McKeown, B. A.; Schinski, W.; Gunnoe, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5474-5480.

(Scheme 4-3-2).¹⁹ また、所属研究室の小島は環状垂直配位型アルキン錯体が環状アレニル錯体に変換されることを報告している。²⁰ そのため、錯体 **34** と錯体 **35** の間の SST は観測されなかったが、これらの化学種は溶液中では平衡状態にあると考えられる。



Scheme 4-3-2. アレニル錯体の水素化による平行配位型アルキン錯体の形成

錯体 **3-C₄** と CO との反応では、炭素鎖が分岐する中間体 **K** と、直鎖になる中間体 **L** が生成していると示唆される。錯体 **3-C₄** とベンゼンとの反応では、生成物の炭素鎖が直鎖となっているため、中間体 **L** から反応が進行していると考えられる (Scheme 4-3-3)。生成物として炭素鎖が分岐する構造が得られなかった理由は、中間体 **K** にはジルテナアリル部位の 2 位にメチル基が存在し、Scheme 4-3-3 に示したアレニル中間体 **M** に相当する中間体を形成することができないからだと考えられる。その結果、ベンゼンの酸化的付加が起きても安定な構造を形成できず、逆反応により錯体 **3-C₄** が再生する。



Scheme 4-3-3. 錯体 **34**, **35** の生成機構

¹⁹ Castiglioni, M.; Milone, L.; Osella, D.; Vaglio, G. A.; Valle, M. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 394-396.

²⁰ 小島 秀平, 修士論文, 東京工業大学 (2014)

中性トリスカルベン錯体 **3-C₄** はモノカチオン性トリスカルベン錯体 **5-C₄** と同様、光照射によって炭素三員環が開裂して分子間反応が進行し、基質によっては炭素三員環由来のジルテナアリル部位と基質のカップリングが起きた。このことは、トリスカルベン錯体の光反応が小分子の活性化に対して有効であることを示している。

錯体の同定

錯体 **34** の NMR スペクトル

メチレンのジアステレオトピックな水素は ¹H NMR スペクトルで δ 2.83 ppm (d, $J_{\text{H-H}} = 14.4$ Hz) と δ 3.12 ppm (d, $J_{\text{H-H}} = 14.4$ Hz) に観察され、炭素は ¹³C NMR スペクトルで δ 36.8 ppm (dd, $J_{\text{C-H}} = 126$ Hz) に観察された。¹³C NMR スペクトルで、三核コア内部のアルキン炭素は δ 90.4(s) に、外部のアルキン炭素は δ 205.1(s) に観察され、Table 3-7-14 に示した外部のアルキン炭素と内部のアルキン炭素の化学シフトの差が 100 ~ 120 ppm になるという傾向と一致した。

錯体 **34** の分子構造 (予備的)

予備的な結果ではあるが、単結晶 X 線構造解析を行った (Figure 4-3-3)。

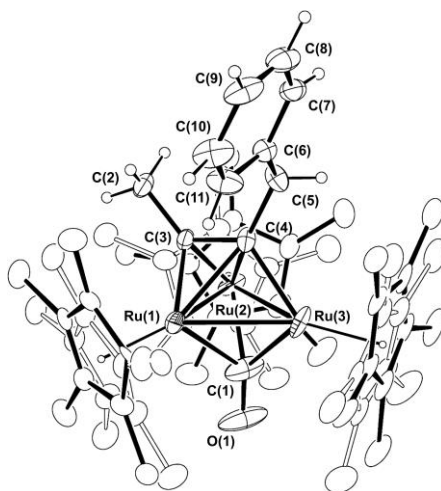


Figure 4-3-3. 錯体 **34** の分子構造 (予備的)

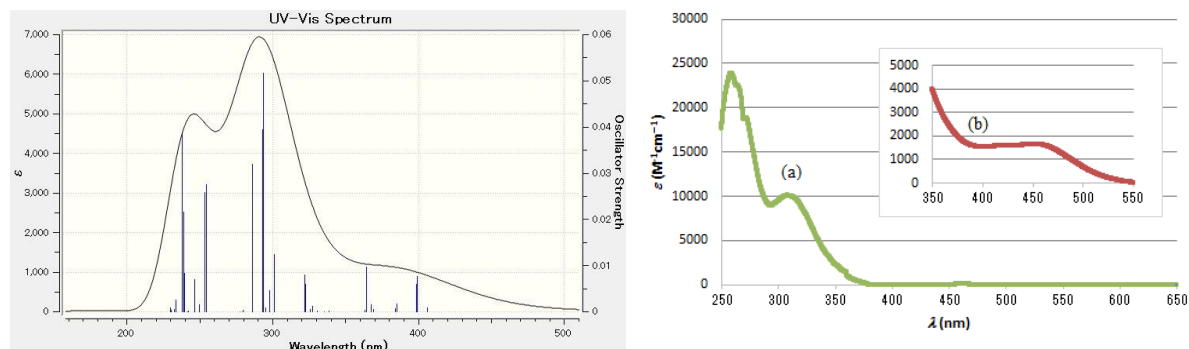
予備的な構造であるため詳細な議論はできないが、炭素三員環が開裂してベンゼンが錯体上に導入されていることを確認できる。カルボニル配位子の伸縮振動は IR スペクトルで 1665 cm^{-1} に観察されるため、三重架橋配位であることを確認している。

第 4 節 トリスカルベン錯体の炭素三員環の開裂に関する考察

中性トリスカルベン錯体 **3-C₄** とモノカチオン性トリスカルベン錯体 **5-C₄** はどちらも光照射により炭素三員環が開裂し、反応性を示すようになった。炭素三員環の開裂に関する知見を得るため、錯体 **3-C₄** と錯体 **5-C₄** の TD-DFT 計算による紫外可視吸収スペクトルの帰属を試みた。密度汎関数には ω B97XD を用い、基底関数には μ_3 -CO, μ_3 -CH, μ_3 - η^3 -C₃MeH₂: 6-311G(2d,p), other C, H: 6-31G(d), Ru: SDD を採用した。

錯体 **3-C₄** の紫外可視吸収スペクトル

TD-DFT 計算による紫外可視吸収スペクトルのシミュレーションには可視光領域にピークが存在し、測定結果を概ねよく再現していた (Figure 4-4-1)。シミュレーションで可視光領域に十分な強度で現れる 399.10 nm の吸収の情報を Table 4-4-1 に示す。

Figure 4-4-1. 錯体 **3-C₄** の紫外可視吸収スペクトル

(左 : シミュレーション ; 右 : THF 中での実測値, (a) 1.30×10^{-5} M, (b) 1.30×10^{-4} M, 室温、再掲)

Table 4-4-1. 錯体 **3-C₄** の 399.10 nm の吸収

Wave length (nm)	Oscillator strength (f)	Transitions	Weight
399.10	0.0076	HOMO-7 → LUMO+5	0.24
		HOMO-6 → LUMO+5	0.12
		HOMO → LUMO+4	0.18
		HOMO → LUMO+5	0.53

HOMO-7 (MO#151) ; HOMO-6 (MO#152) ; HOMO (MO#158)

LUMO+4 (MO#163); LUMO+5 (MO#164)

錯体 **3-C₄** の 399.10 nm の波長での励起では主に HOMO (MO#158) から LUMO+5 (MO#164) への遷移が支配的であることがわかった。これらの分子軌道を Figure 4-4-2 に示した。また、他の遷移に関しても LUMO+5 (MO#164) への遷移に帰属されるものが大部分であった。HOMO (MO#158) は炭素三員環を安定化する軌道であり、LUMO+5 (MO#164) は炭素三員環の反結合性の軌道である。そのため、LUMO+5 (MO#164) に電子が励起されることで、炭素三員環の C-C 間の結合次数は低下する。この計算結果は、錯体 **3-C₄** に対する 436 nm の波長の光照射により炭素三員環が開裂する反応結果を支持している。

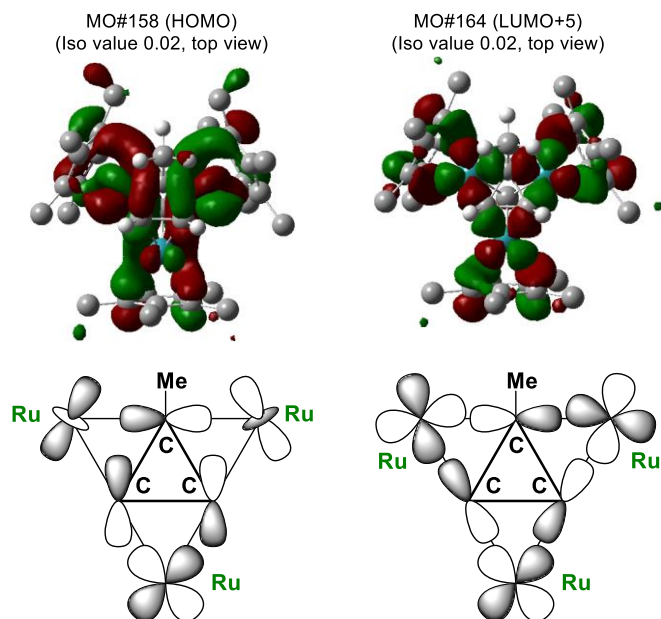


Figure 4-4-2. 錯体 **3-C₄** の HOMO および LUMO+5

錯体 **5-C₄** の紫外可視吸収スペクトル

TD-DFT 計算による紫外可視吸収スペクトルのシミュレーションは測定結果を概ねよく再現していた (Figure 4-4-3)。296.71 nm の強い吸収は、錯体 **3-C₄** で観察された炭素三員環の反結合性軌道と類似した分子軌道への遷移が支配的な吸収であることがわかった (Table 4-4-2)。

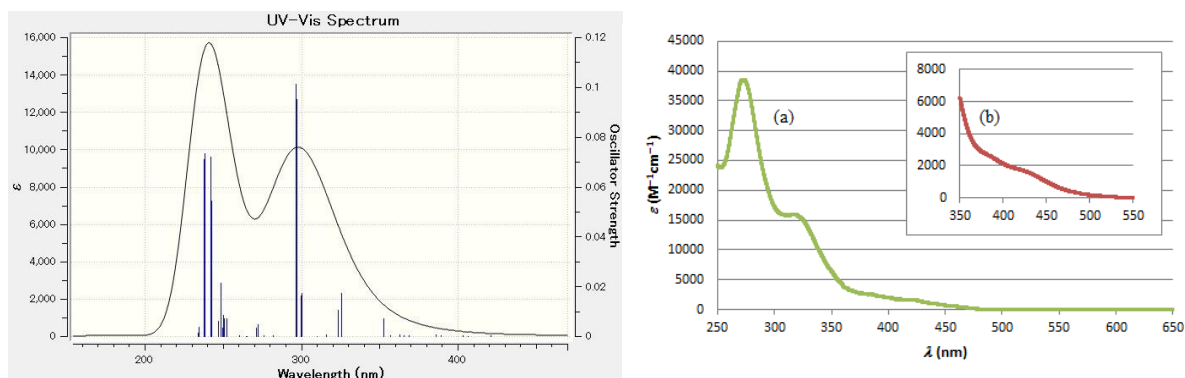


Figure 4-4-3. 錯体 **5-C₄** の紫外可視吸収スペクトル

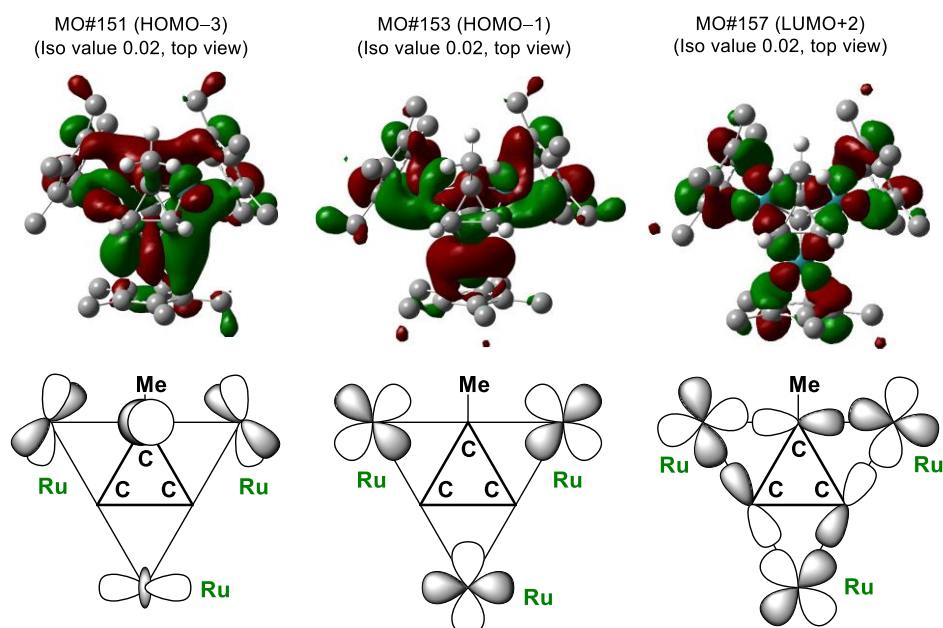
(左 : シミュレーション ; 右 : THF 中での実測値, (a) 1.18×10^{-5} M, (b) 1.18×10^{-4} M, 室温、再掲)

Table 4-4-2. 錯体 **5-C₄** の 296.71 nm の吸収

Wave length (nm)	Oscillator strength (f)	Transitions	Weight
296.71	0.1012	HOMO-9 → LUMO+2	0.11
		HOMO-6 → LUMO+2	0.15
		HOMO-5 → LUMO	0.16
		HOMO-5 → LUMO+5	0.10
		HOMO-5 → LUMO+6	0.13
		HOMO-4 → LUMO+1	0.15
		HOMO-3 → LUMO+1	0.16
		HOMO-3 → LUMO+2	0.25
		HOMO-2 → LUMO	0.16
		HOMO-1 → LUMO+1	0.20
		HOMO-1 → LUMO+2	0.25
		HOMO → LUMO	0.19

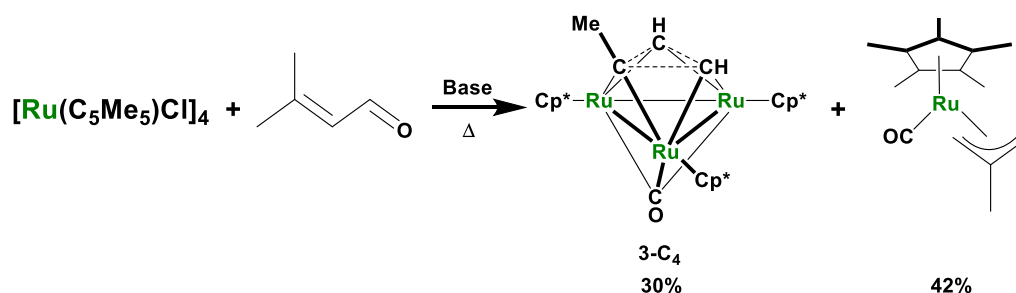
HOMO-9 (MO#145); HOMO-6 (MO#148); HOMO-5 (MO#149); HOMO-4 (MO#150); HOMO-3 (MO#151); HOMO-2 (MO#152); HOMO-1 (MO#153); HOMO (MO#154); LUMO (MO#155); LUMO+1 (MO#156); LUMO+2 (MO#157); LUMO+5 (MO#160); LUMO+6 (MO#161)

錯体 **5-C₄** の 296.71 nm の波長での励起では主に HOMO-3 (MO#151) から LUMO+2 (MO#157)、および HOMO-1 (MO#153) から LUMO+2 (MO#157) への遷移が支配的であることがわかった。これらの分子軌道を Figure 4-4-4 に示した。HOMO-3 (MO#151) と HOMO-1 (MO#153) は炭素三員環の分子軌道の寄与が小さく、ルテニウムの d 軌道の寄与が大きな分子軌道であった。LUMO+2 (MO#157) は錯体 **3-C₄** で観察された LUMO+5 の軌道とよく似た、炭素三員環の反結合性軌道であった。そのため、LUMO+2 (MO#157) への遷移は金属原子から炭素三員環への遷移と考えることができ、この遷移によって炭素三員環が開裂すると予想される。

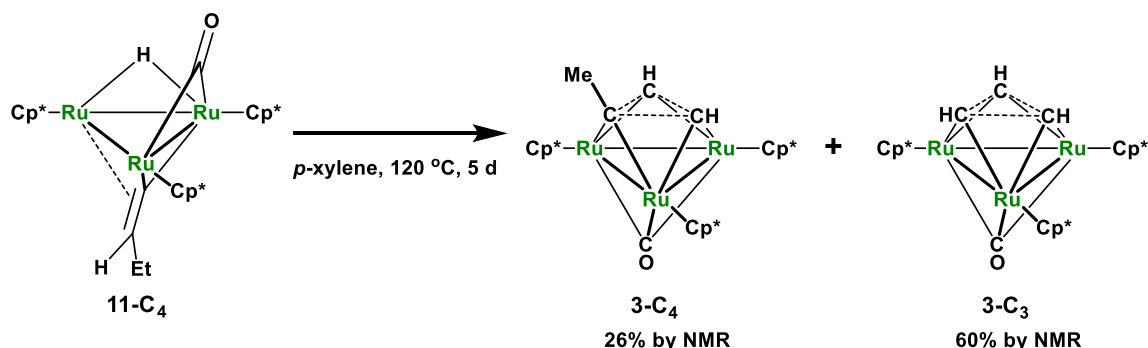
Figure 4-4-4. 錯体 **5-C₄** の HOMO-3, HOMO-1, LUMO+2

第 5 節 中性トリスカルベン錯体の別途合成法の開発

トリスカルベン錯体 **3-C₄**, **5-C₄** は光照射により高い反応性を示すことが明らかになったが、トリスカルベン錯体の合成例は非常に少なく、分子変換反応として利用するためにはトリスカルベン錯体の合成に関する知見が必要である。トリスカルベン錯体の中でも、中性トリスカルベン錯体 **3** に関する情報は特に少ない。錯体 **3-C₄** は $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ と 3-メチル-2-ブテナールとの反応で得られることが Ernst らによって報告されているが (Scheme 4-5-1)、^{4a} 3-メチル-2-ブテナール以外のアルデヒドを用いると三核錯体は得られないことも明らかになっている。第 3 章ではビスエチリジン錯体 **14** の加熱により中性トリスカルベン錯体 **3-C₄** が生成することを確認しているが (Eq. 3-5-1)、反応機構に関する情報は少ない。そこで、本節ではトリスカルベン錯体の合成に関する知見を得るため、錯体 **3-C₄** の別途合成法の開発を行った。

Scheme 4-5-1. Ernst らによる錯体 **3-C₄** の合成例 (再掲)中性プテニリデン錯体 **11-C₄** を用いた合成法の検討

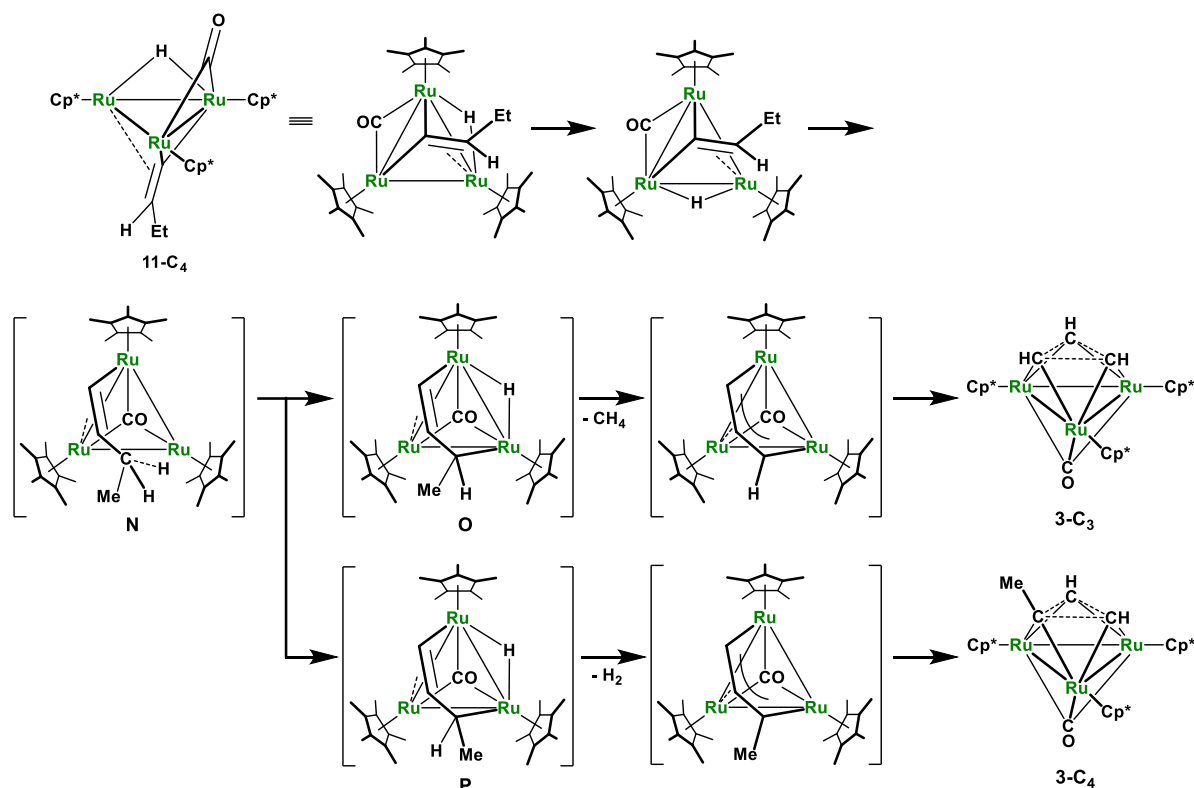
第 3 章ではビスエチリジン錯体 **14** の加熱で配位子間のカップリングが進行し、中性トリスカルベン錯体 **3-C₄** が生成することを報告した。錯体 **3-C₄** の合成という観点では、もともと **C₄** の炭化水素配位子から炭素三員環を形成する方が合理的である。そこで、中性プテニリデン錯体 **11-C₄** の加熱による錯体 **3-C₄** の合成を検討した。錯体 **11-C₄** を 120 °C で加熱することで目的の化合物 **3-C₄** と、炭素原子が 1 つ少なくなった中性トリスカルベン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)$ (**3-C₃**) が生成した。主生成物は炭素原子が 1 つ少なくなった錯体 **3-C₃** であったが、ビスエチリジン錯体 **14** を用いたときよりも錯体上での炭素三員環の形成が起きやすくなることがわかった。



(Eq. 4-5-1)

¹H NMR スペクトルで $\delta 0.20$ ppm に現れたシグナルから、メタンの生成を確認している。錯体 **3-C₄** は脱水素、錯体 **3-C₃** は脱メタンを経て生成する。錯体 **3-C₄**, **3-C₃** が生成する反応機構を推定した (Scheme 4-5-2)。反応はビニル中間体 **N** の生成を経て進行すると考えられるが、こ

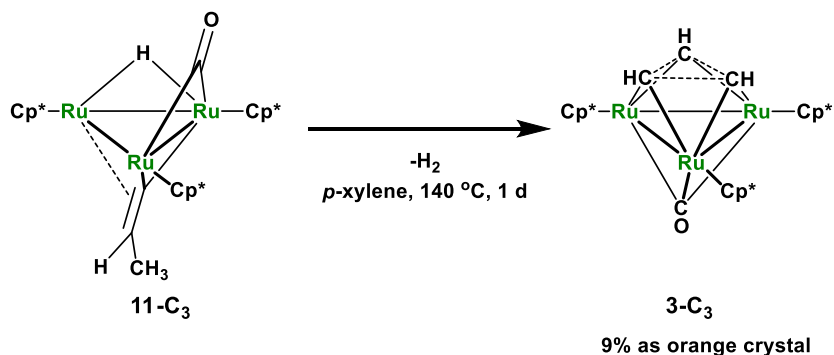
のビニル中間体 **N** で C-H 結合の切断が起きる位置により、2 種類の異性体 **O, P** が得られる。この 2 種類の異性体 **O, P** からそれぞれ脱メタン、脱水素が進行することで、錯体 **3-C₃**, **3-C₄** が得られると考えられる。



Scheme 4-5-2. 錯体 **3-C₄**, **3-C₃** の反応機構

錯体 **3-C₃** の別途合成

中性プテニリデン錯体 **11-C₄** の加熱で錯体 **3-C₃**, **3-C₄** が得られることから、中性プロペニリデン錯体 **11-C₃** の加熱により錯体 **3-C₃** を選択的に合成できると予想される。そこで、中性プロペニリデン錯体 **11-C₃** の加熱を検討した結果、錯体 **3-C₃** を選択的に合成することに成功した (Eq. 4-5-2)。



(Eq. 4-5-2)

トリスカルベン錯体 **3-C₃** の同定

錯体 **3-C₃** の分子構造

錯体 **3-C₃** のヘキサン溶液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することで得られた橙色板状結晶を用いて、単結晶

X 線構造解析を行った。²¹ 錯体 **3-C₃** の分子構造を Figure 4-5-1 に、主な結合長・結合角を Table 4-5-1 に示した。

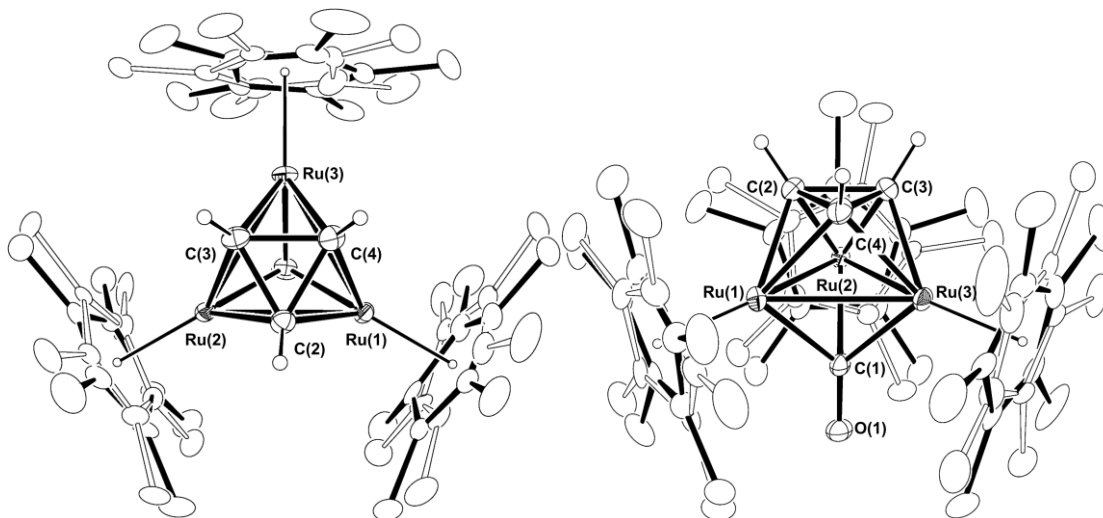


Figure 4-5-1. 錯体 **3-C₃** の分子構造 (30% probability)

Table 4-5-1. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Ru(1)-Ru(2)	2.7313(4)	Ru(2)-Ru(3)	2.7322(4)	Ru(3)-Ru(1)	2.7337(4)
Ru(1)-C(1)	2.124(4)	Ru(2)-C(1)	2.124(3)	Ru(3)-C(1)	2.123(3)
Ru(1)-C(2)	2.054(4)	Ru(1)-C(4)	2.062(4)	Ru(2)-C(2)	2.047(4)
Ru(2)-C(3)	2.056(4)	Ru(3)-C(3)	2.052(4)	Ru(3)-C(4)	2.049(4)
C(1)-O(1)	1.206(4)	C(2)-C(3)	1.584(5)	C(2)-C(4)	1.593(5)
C(3)-C(4)	1.579(5)				
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.05(1)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.96(1)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.99(1)
Ru(1)-C(2)-Ru(2)	83.51(14)	Ru(2)-C(3)-Ru(3)	83.37(14)	Ru(3)-C(4)-Ru(1)	83.36(15)
C(2)-Ru(1)-C(4)	45.55(14)	C(2)-Ru(2)-C(3)	45.42(14)	C(3)-Ru(3)-C(4)	45.28(15)
C(3)-C(2)-C(4)	59.6(2)	C(2)-C(3)-C(4)	60.5(2)	C(2)-C(4)-C(3)	59.9(2)

錯体 **3-C₃** の炭素三員環の C-C 間距離は平均 1.59 Å であり、錯体 **3-C₄** の炭素三員環の C-C 間距離 (平均 1.58 Å) とほとんど変わらなかった。炭素三員環の炭素とルテニウム間の距離は平均 2.05 Å であり、こちらも錯体 **3-C₄** の平均 2.06 Å とほとんど変わらなかった。

錯体 **3-C₃** の NMR スペクトル

¹H NMR スペクトルで炭素三員環のメチン水素のシグナルは δ 6.00 ppm に観察され、¹³C NMR スペクトルで炭素三員環の炭素のシグナルは δ 133.2 ppm (d, *J*_{C-H} = 176 Hz) に観察された。メチン水素の化学シフトは錯体 **3-C₄** のメチン水素の化学シフト (δ 5.95 ppm) とほとんど変わ

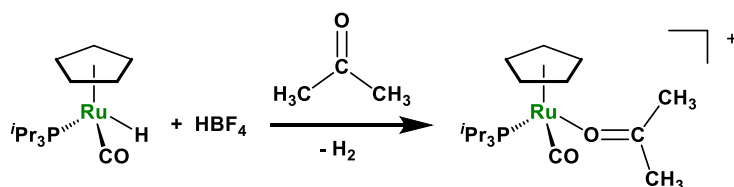
²¹ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。Ru(1), Ru(2), Ru(3) と結合した Cp* 基にディスオーダーが存在するため、ディスオーダーの占有率をそれぞれ 51 : 49, 60 : 40, 51 : 49 とし、Cp* フラグメントを剛体とみなして原子の熱振動だ円が合理的な向きになるよう restrain をかけることで構造を最適化した。

らなかった。炭素三員環の炭素の化学シフトは錯体 **3-C₄** の値 (δ 144.3 (s), 142.3 ppm d, $J_{C-H} = 177$ Hz) よりも高磁場側に観察されたが、スピン結合定数の値はほとんど変わらなかった。

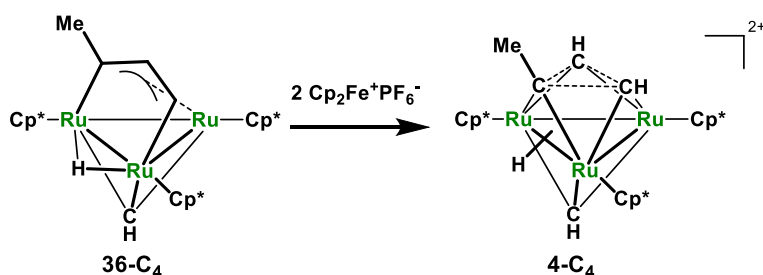
中性ブテニリデン錯体 **11-C₄** のプロトン化

錯体 **11-C₄** から錯体 **3-C₃** が生成する過程では C-C 結合を切断してメタンが脱離する (Scheme 4-5-2)。置換基を有する炭素三員環を形成するためには、C-C 結合切断およびメタンの脱離を抑制する必要がある。メタンが脱離するときは錯体上のヒドリド配位子を必要とするが、錯体 **11-C₄** はモノヒドリド錯体であるから、先にヒドリドがなくなっていれば、メタンとしての脱離は抑制できると考えられる。

ヒドリド錯体はプロトン化によって脱水素が促進されることがよく知られている。²² Oro らは、モノヒドリド錯体のプロトン化によって脱水素が進行する例を報告している (Scheme 4-5-3)。^{22g} 錯体 **11-C₄** でもプロトン化に続く脱水素が進行すればヒドリド配位子が存在しなくなるため、メタンの脱離は抑制できると考えられる。また、脱水素は錯体上から電子を 2 つ奪うため、2 電子酸化に対応する。ジカチオン性トリスカルベン錯体 **4-C₄** はメチリジン配位子を有するジルテナアリル錯体 **36-C₄** の 2 電子酸化によって合成されるため (Scheme 4-5-4)、^{4c} プロトン化に続く脱水素でも炭素三員環が形成されると期待される。そこで、ブテニリデン錯体 **11-C₄** のプロトン化を行った。



Scheme 4-5-3. プロトン化に続く脱水素の例

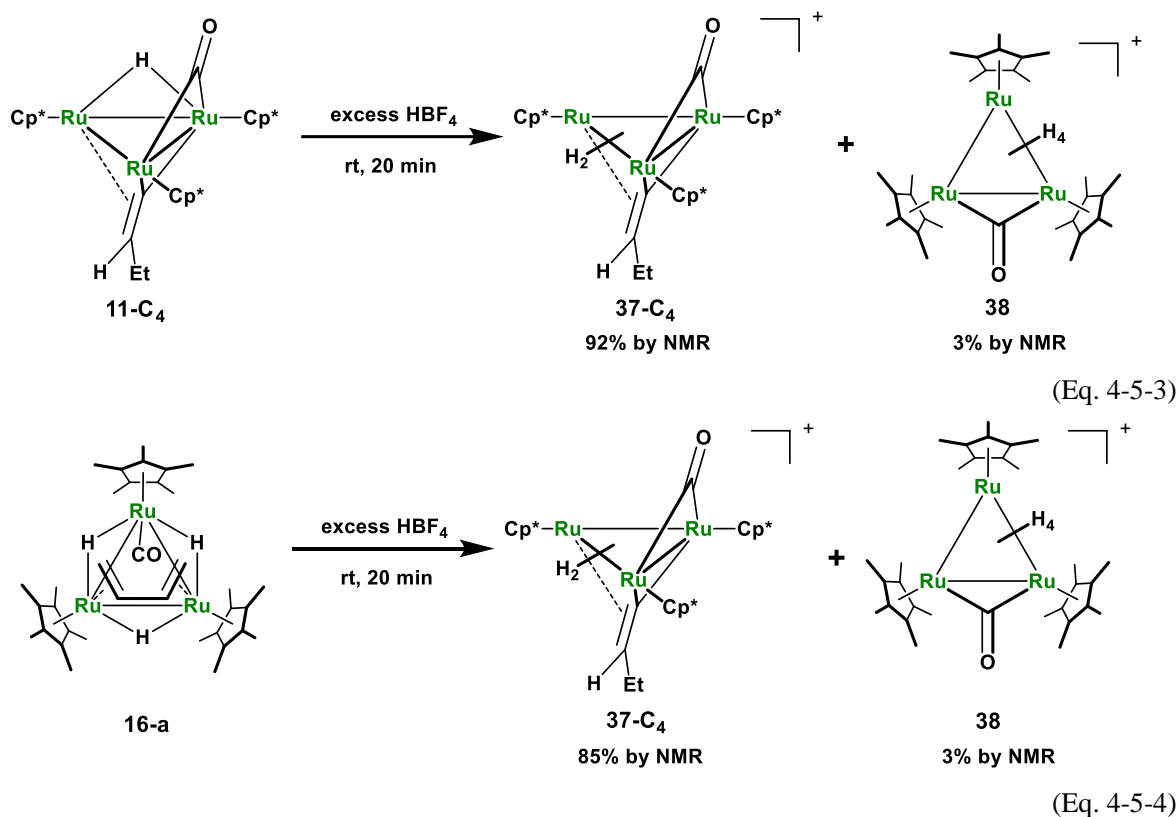


Scheme 4-5-4. 錯体 **4-C₄** の合成法

$\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ により中性ブテニリデン錯体 **11-C₄** はプロトン化され、モノカチオン性ブテニリデン錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}=\text{CEtH})(\mu\text{-H})_2][\text{BF}_4]$ (**37-C₄**) が得られた (Eq. 4-5-3)。門田によって報告されている、モノカチオン性モノカルボニル錯体 $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})_4][\text{BF}_4]$ (**38**) も少量

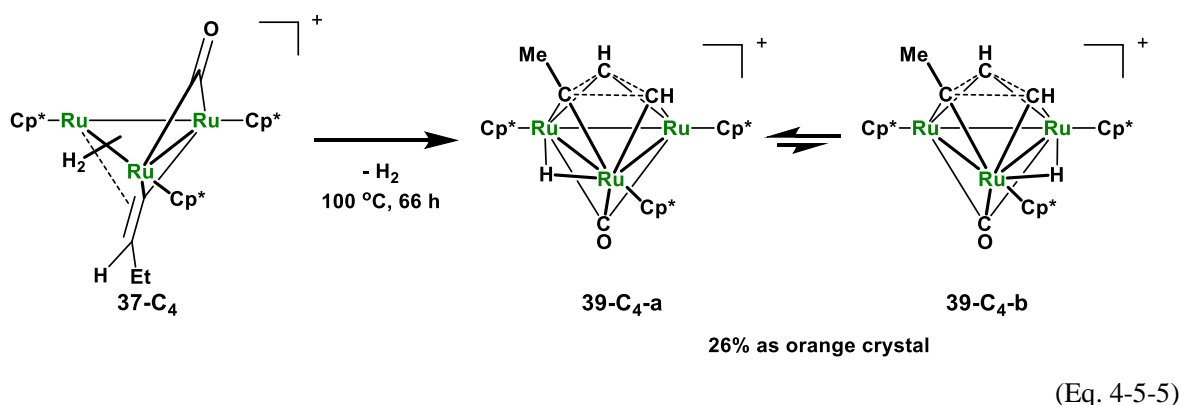
²² (a) Wailes, P. C.; Weigold, H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 413-417. (b) Carmona-Guzman, E.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1716-1721. (c) Bruno, J. W.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1663-1669. (d) Morris, R. H.; Sawyer, J. F.; Shiralian, M.; Zubkowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5581-5582. (e) Crabtree, R. H.; Lavin, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1661-1662. (f) Bianchini, C.; Mealli, C.; Peruzzini, M.; Zanobini, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5548-5549. (g) Esteruelas, M. A.; Gomez, A. V.; Lahoz, F. J.; Lopez, A. M.; Onate, E.; Oro, L. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 3423-3435.

得られた。²³ なお、ブタジエン錯体 **16a** をプロトン化した場合も同じ生成物が得られるが、純度は少し低くなる (Eq. 4-5-4)。



モノカチオン性プテニリデン錯体 **37-C₄** を用いた合成法の検討

脱水素が進行することを期待し、モノカチオン性プテニリデン錯体 **37-C₄** の加熱を行った。100 °C で加熱を行ったところ、カルボニル配位子を有するモノカチオン性トリスカルベン錯体 [(Cp*₃Ru)₃(μ₃-CO)(μ₃-η³-C₃MeH₂)(μ-H)][BF₄] (**39-C₄-a**, **39-C₄-b**) が得られた (Eq. 4-5-5)。Cp* 領域に小さなピークが乱立していたため正確な比を求めることはできないが、錯体 **39-C₄** が約 70% は生成していた。錯体 **39-C₄** が主生成物となり、脱メタンが抑制されたことがわかった。



モノカチオン性トリスカルベン錯体 **39-C₄** の同定

錯体 **39-C₄-a** の分子構造

錯体 **39-C₄** のアセトン溶液にジエチルエーテルを拡散させることで得られた橙色ブロック

²³ 門田 奈歩子, 修士論文, 東京工業大学 (2005)

状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。²⁴ 錯体 **39-C₄-a** の分子構造を Figure 4-5-2 に、主な結合長・結合角を Table 4-5-2 に示した。

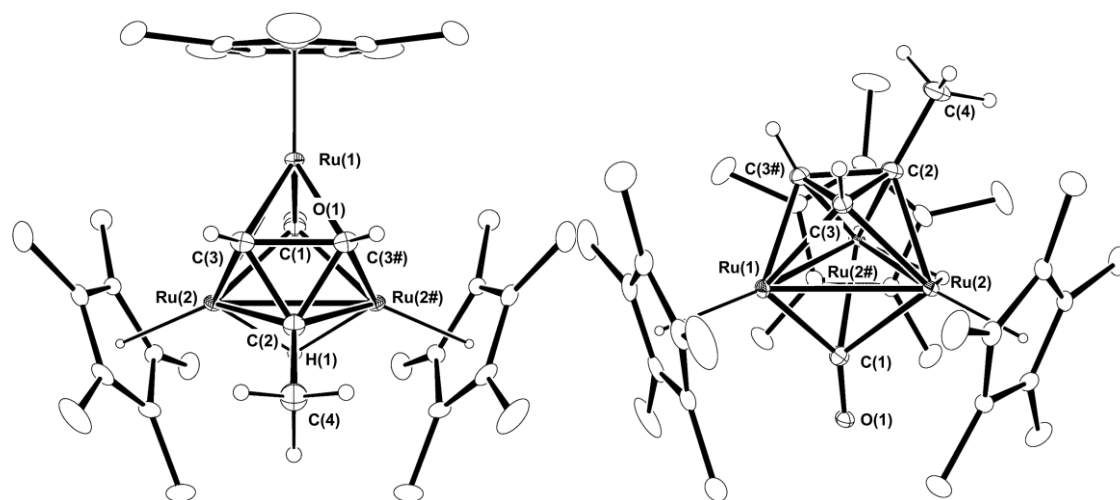


Figure 4-5-2. 錯体 **39-C₄-a** のカチオン部位の構造 (30 % probability)

Table 4-5-2. Selected bond lengths (Å) and angles (°)

Ru(1)-Ru(2)	2.7664(3)	Ru(2)-Ru(2#)	2.7207(4)	Ru(1)-C(1)	2.008(4)
Ru(1)-C(3)	2.055(3)	Ru(2)-C(1)	2.264(3)	Ru(2)-C(2)	2.126(3)
Ru(2)-C(3)	2.076(3)	C(1)-O(1)	1.193(5)	C(2)-C(3)	1.556(4)
C(2)-C(4)	1.504(5)	C(3)-C(3#)	1.632(6)		
Ru(1)-Ru(2)-Ru(2#)	60.547(5)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(2#)	58.909(10)	Ru(1)-C(1)-Ru(2)	80.48(12)
Ru(2)-C(1)-Ru(2#)	73.86(12)	Ru(2)-C(2)-Ru(2#)	79.54(13)	Ru(1)-C(3)-Ru(2)	84.08(10)
C(2)-C(3)-C(3#)	58.37(13)	C(3)-C(2)-C(3#)	63.3(3)		

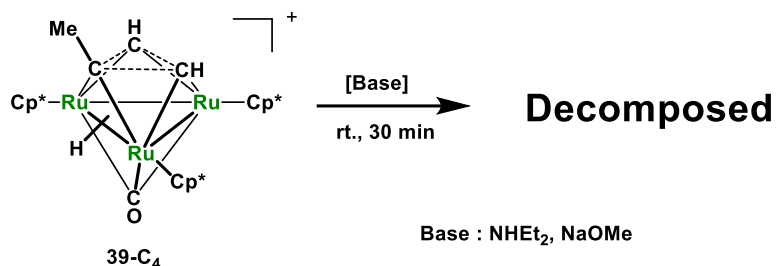
ルテニウムの三員環と炭素三員環が正三角形をなす錯体 **3-C₄**, **5-C₄** と異なり、ヒドリドが架橋配位したことで Ru(2)-Ru(2#) 間距離が Ru(1)-Ru(2) 間距離と比べて約 0.05 Å 短くなった。その影響で、炭素三員環の C(3)-C(3#) 間距離は C(2)-C(3) 間距離よりも約 0.08 Å 長くなったと考えられる。しかし、炭素三員環の C-C 間距離の平均 1.58 Å や (錯体 **3-C₄** : 1.58 Å, 錯体 **5-C₄** : 1.60 Å)、^{4a, c} 炭素三員環の炭素とルテニウム間の距離の平均 2.09 Å は (錯体 **3-C₄** : 2.06 Å, 錯体 **5-C₄** : 2.07 Å)、錯体 **3-C₄**, **5-C₄** と比べてあまり変わらなかった。

カルボニル配位子を有するモノカチオン性トリスカルベン錯体 **39-C₄** の脱プロトン化

中性トリスカルベン錯体 **3-C₄** が得られることを期待し、錯体 **39-C₄** の脱プロトン化を検討し

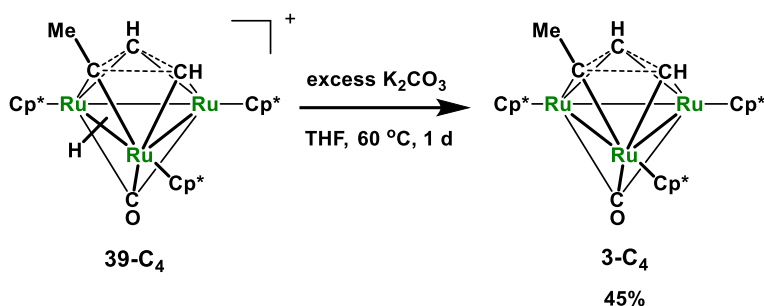
²⁴ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process -AUTO program によってデータを処理した。結晶は斜方晶系に属し空間群は *Cmca* (#64) であり、結晶学的な鏡面を持っていた。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子を決定した。単位格子には 1 分子の BF₄ アニオンが含まれていた。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、カチオン部位、アニオン部位の非水素原子をそれぞれ非等方性、等方性に展開した。鏡面に存在するメチル基 (C(8)) には AFIX を適用できなかったため、水素原子間の距離を restrain (DFIX) で制限した。鏡面付近に存在するアニオン部位にディスオーダーが存在したため、占有率を 27 : 27 : 23 : 23 とし、原子間の距離を restrain (DFIX) で、温度因子を constrain (EADP) で制限することで構造を最適化した。

た。ジエチルアミンやナトリウムメトキシドによる脱プロトン化を検討したが、未同定錯体の複雑な混合物が得られた (Eq. 4-5-6)。



(Eq. 4-5-6)

脱プロトン化だけが進行することを期待し、固体塩基を用いた脱プロトン化を検討した。炭酸カリウムを用いて脱プロトン化を行ったところ、目的の中性錯体 **3-C₄** が得られた (Eq. 4-5-7)。



(Eq. 4-5-7)

一連の反応から、モノカチオン性アルケニリデン錯体を用いることで、置換基を有する中性トリスカルベン錯体を得られることを明らかにした。本合成法を用いることで、様々な置換基を有する炭素三員環を錯体上で形成できると考えられる。炭素三員環に様々な置換基を有するトリスカルベン錯体を合成することで、トリスカルベン錯体の光反応に関するさらなる知見を得ることも可能になると期待される。

本章では、基底状態では反応性を示さないトリスカルベン錯体 **3-C₄**, **5-C₄** が、光照射によって反応性を示すことを見出した。光照射によって炭素三員環が開裂し、2 種類の活性化中間体が形成されることが示唆された。錯体 **3-C₄** はベンゼンと、錯体 **5-C₄** はアンモニアと反応し、トリスカルベン錯体の光反応が小分子の活性化に対して有効であることが示された。また、モノカチオン性錯体を用いることで、置換基を有する炭素三員環が錯体上で形成されやすくなることを見出した。炭素三員環に様々な置換基を有するトリスカルベン錯体を合成することで、トリスカルベン錯体の光反応に関するさらなる知見を得ることが可能になると期待される。

第 5 章

総括

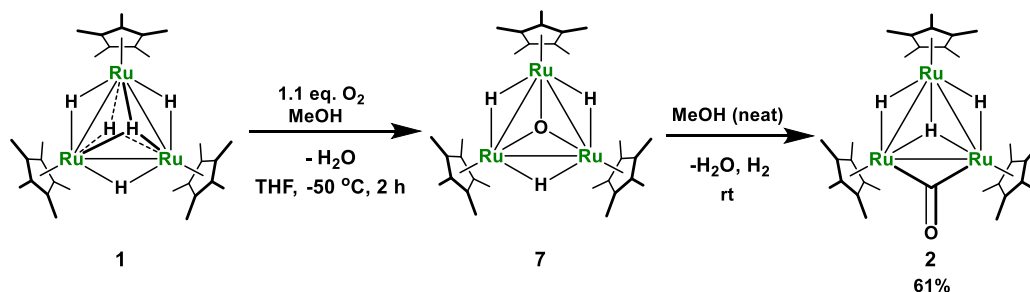
遷移金属クラスターは複数の金属中心が基質に対して共同的に作用することで、単核錯体とは異なる反応様式で基質の活性化を行うことができると考えられる。遷移金属クラスターの研究ではカルボニルクラスターが広く用いられているが、カルボニルクラスターはフラグメンテーションにより生じる単核種として反応することも多い。遷移金属クラスターの特徴である複数の金属中心による共同効果を最大限に発揮するためには、反応の際に多核骨格を維持し、単核錯体へのフラグメンテーションを防ぐ必要がある。

単核種へのフラグメンテーションが起きにくい遷移金属クラスターの例として、ポリヒドリドクラスターが報告されている。複数のヒドリド配位子が金属間を架橋するため単核種へのフラグメンテーションが起きにくく、基質に対して共同的に作用することができると報告されている。金属中心の電子密度が高く保たれることも確認されており、アルカンの C-H 結合の切断も達成されているが、基質との間に複数の強固な M-C 結合が形成されるため、基質の脱離の際には大きなエネルギーが必要であるという点が課題となっている。

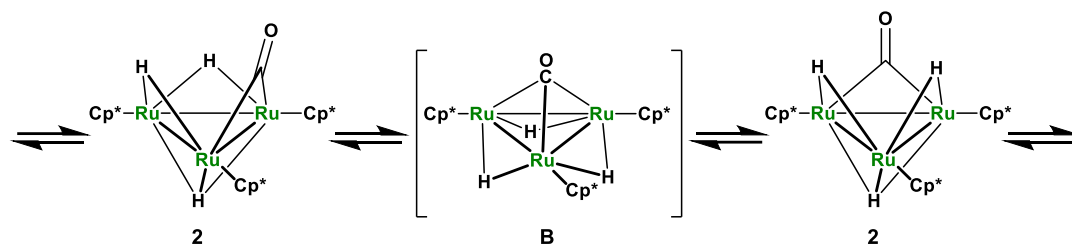
本研究では、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** の 2 つのヒドリド配位子が電子求引性のカルボニル配位子で置換された、三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体 **2** に注目した。錯体 **2** は錯体 **1** と同様 44 電子錯体であり、ヒドリド配位子のサイト交換が観察される点も共通しているが、金属中心の電子密度の低下により反応性が変化することを期待した。錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行い、カルボニル配位子が与える影響を評価することを目指した。

第 1 章「序論」では、これまでに行われてきたカルボニルクラスターやポリヒドリドクラスターの研究について概観し、ポリヒドリドクラスターの特徴と課題についてまとめた。また、遷移金属クラスター上でのカルボニル配位子に注目し、錯体 **1** と錯体 **2** の類似点および期待される違いについて述べた。加えて、有機金属化合物で利用されている光反応と、これまでに観察されている面配位した炭素三員環を有する三核錯体、トリスカルベン錯体についても記述した。

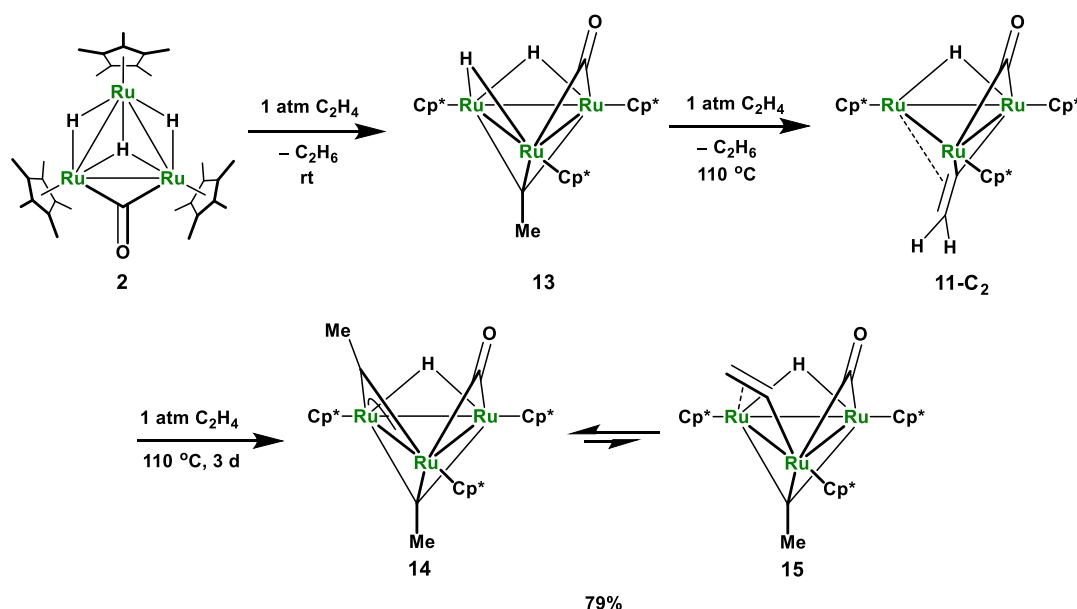
第 2 章「三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体の合成および性質」では、錯体 **2** の合成法の再検討を行い、スケールアップに適した合成法について考察した。一酸化炭素、アルデヒド、メタノール、二酸化炭素を用いた錯体 **2** の合成法を比較し、酸素とメタノールとの反応をワンポットで行う方法が効率的な合成法であることを示した。



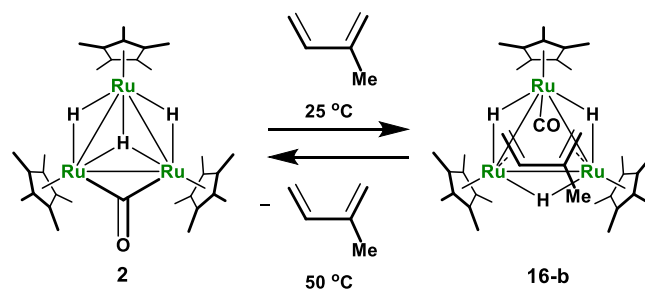
錯体 **2** の性質についても調べた。温度可変 NMR スペクトルおよび DFT 計算の結果から、錯体 **2** の動的挙動では中間体 **B** を経由することを示した。CV 測定を行い、錯体 **1** と比べて金属中心の電子密度が低下していることを確認した。金属中心の電子密度が低下したことで酸化的付加が遅くなり、重水素を用いた錯体 **2** の重水素化が遅くなることも示した。



第 3 章「三核ルテニウム架橋カルボニルトリヒドリド錯体と不飽和炭化水素との反応」では、錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応を行い、カルボニル配位子が与えた影響を評価した。錯体 **2** とエチレンとの反応では 2 分子のエチレンが錯体上に導入され、錯体 **14** と錯体 **15** の平衡混合物が得られた。この反応の過程で得られる錯体 **13** はエチレンが存在しない条件下だと脱水素は非常に遅かった。カルボニル配位子を持たないアルキリジン錯体は脱水素が非常に速く進行するため、カルボニル配位子が導入されたことにより、脱水素が抑制されることを明らかにした。

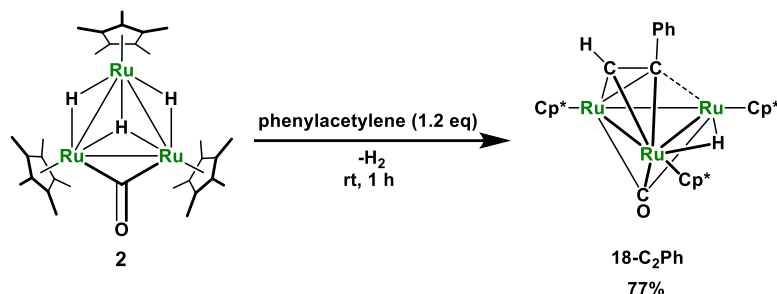


錯体 **2** と非環状ジエンとの反応では脱離成分は存在せず、配位飽和な $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}s\text{-cis}$ -ジエン錯体 **16** が得られた。 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}s\text{-cis}$ -イソプレン錯体 **16-b** ではイソプレンが容易に解離し、錯体 **2** が再生することも確認された。錯体 **1** と非環状ジエンとの反応では速やかに脱水素が進行するため、カルボニル配位子が導入されたことにより脱水素が抑制されることがわかった。脱水素が抑制される理由としては、ヒドリド配位子間の距離が長くなったことでヒドリド配位子間の相互作用が弱くなったこと、金属中心の形式酸化数および配位数が減少したことが考えられる。

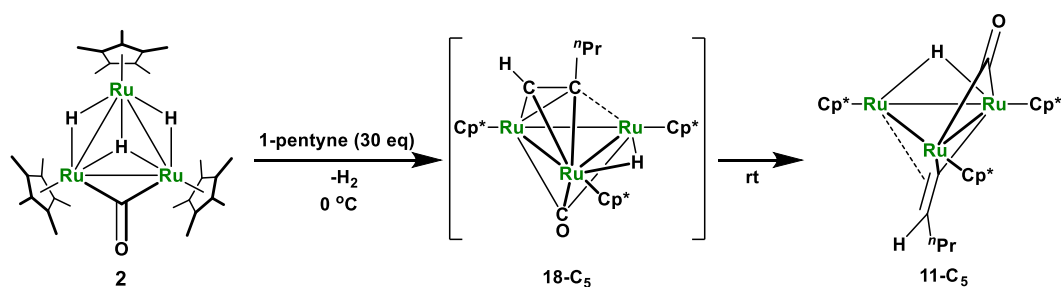


錯体 **2** とフェニルアセチレンとの反応では、垂直配位型アルキン錯体 **18-C₂Ph** が得られた。

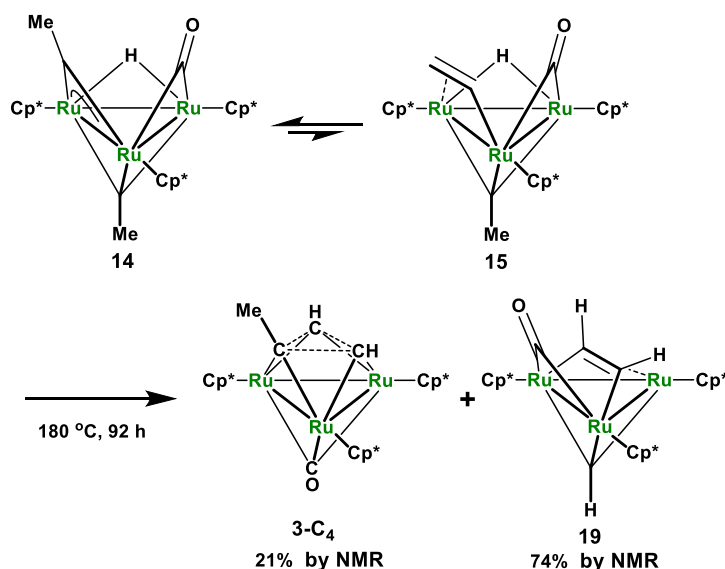
カルボニル配位子を持たない垂直配位型フェニルアセチレン錯体 **9-C₂Ph** と水素との反応でアルキン部位を脱離させるためには加熱する必要があるが、錯体 **18-C₂Ph** と水素との反応は室温で進行するため、カルボニル配位子が導入されたことでアルキン部位の脱離が容易になることが示された。



錯体 **2** と 1-ペンチンとの反応ではペンテニリデン錯体 **11-C₅** が得られた。低温での反応により垂直配位型ペンチン錯体 **18-C₅** の形成が観察され、錯体 **11-C₅** が錯体 **18-C₅** がよりも安定であることがわかった。ジルテナアリル錯体も観察されていないことから、カルボニル配位子が導入されたことで錯体 **11-C₅** が他の異性体よりも安定であることが明らかになった。



錯体 **14** の加熱により、トリスカルベン錯体 **3-C₄** と錯体 **19** が生成した。錯体 **3-C₄** では 2 つの C₂ 部位がカップリングし、錯体上で炭素三員環が形成されている。同様の炭素三員環の形成が酸化反応で観察されており、カルボニル配位子が導入されたことで電子不足となった Ru₃ 骨格が炭素三員環の形成を促進すると考えられる。



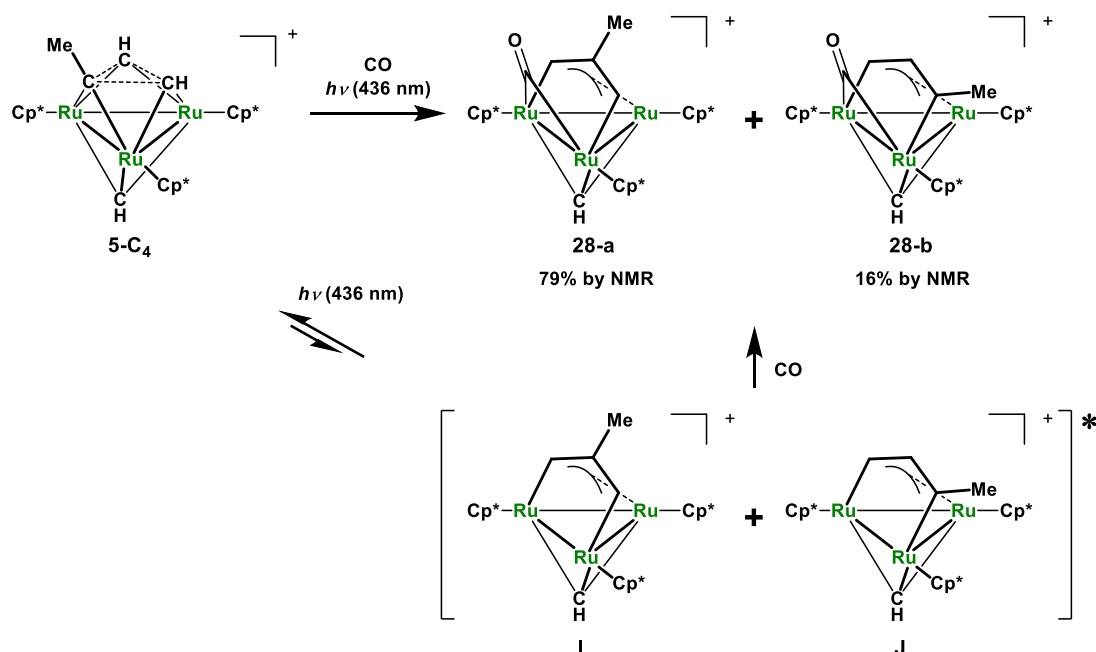
錯体 **2** と不飽和炭化水素との反応から、カルボニル配位子を導入したことで以下のような影

響が表れることがわかった。

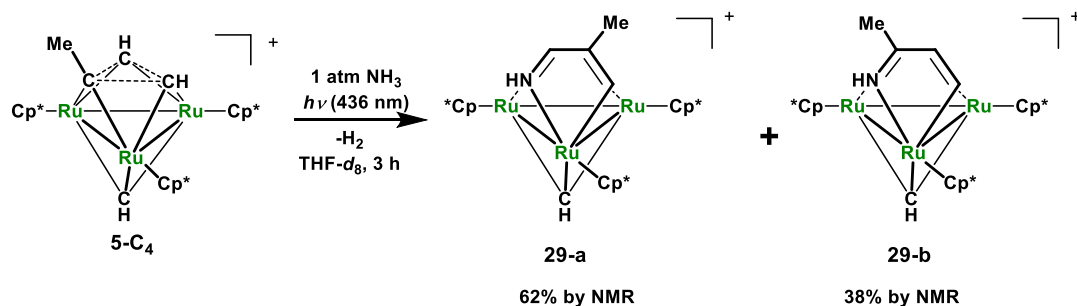
- (1) 錯体 **1** と比べて、クラスター上からの脱水素が抑制される。
- (2) カルボニル配位子を導入することで、垂直配位型アルキン錯体 **18** とアルケニリデン錯体 **11** の平衡がアルケニリデン錯体 **11** に偏る。
- (3) カルボニル配位子は柔軟に配位形式を変えることができる。

これらの特徴はポリヒドリドクラスターの反応性に大きな影響を与え、ベンズニトリルの水素化では反応経路が変化することもわかった。本論文で示したこれらの特徴は、新たなクラスター触媒を設計する上で重要な指針となることが期待される。

第 4 章「炭素三員環を有する三核ルテニウムクラスターの合成と光反応性」では、トリスカルベン錯体 **3-C₄**, **5-C₄** の光反応を検討した。モノカチオン性錯体 **5-C₄** と一酸化炭素との光反応では生成物 **28-a**, **28-b** の構造から、光照射によって炭素三員環が開裂し、活性な 2 種類の間体が生成していると考えられる。

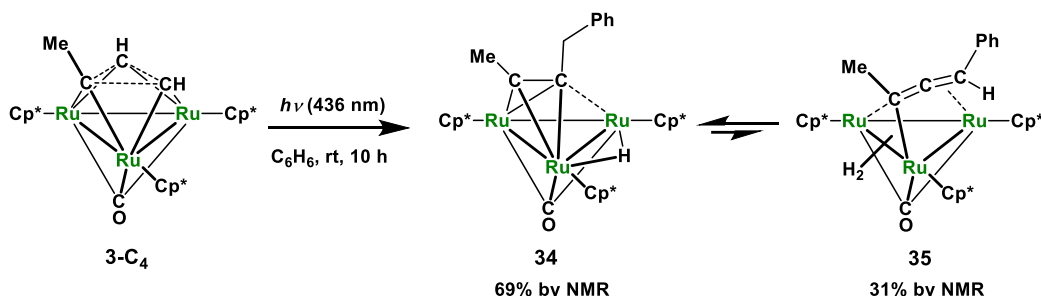


錯体 **5-C₄** とアンモニアとの光反応では、アンモニアの錯体上への固定および N-C 結合形成が達成された。炭素三員環の開裂により、炭化水素配位子と Ru₃ 平面の同じ側にアンモニアが導入されたことで、通常は困難とされているアンモニア由来の窒素の N-C 結合形成が達成されたものと考えられる。



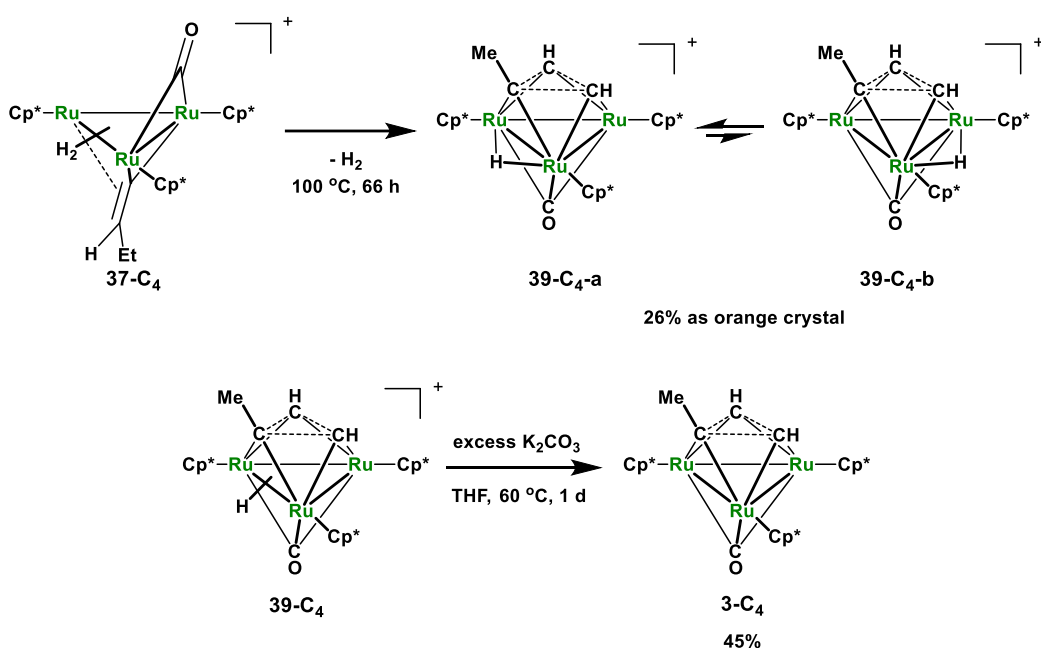
中性錯体 **3-C₄** と一酸化炭素との光反応では、錯体 **5-C₄** の光反応と同様、炭素三員環の開裂

により 2 種類の活性な中間体が生成していると考えられる。一方、錯体 **3-C₄** とベンゼンとの反応では、形成される炭化水素配位子が直鎖状の錯体 **34** と錯体 **35** が得られた。炭素鎖が分岐する中間体とベンゼンとの反応では安定な構造が得られず錯体 **3-C₄** が再生するため、炭素鎖が直鎖状の生成物だけが得られたと考えられる。



錯体 **3-C₄**, **5-C₄** はどちらも光照射によって炭素三員環が開裂して分子間反応が進行し、炭素三員環由来のジルテナアリル部位と基質のカップリングが達成された。これらの結果は、トリスカルベン錯体の光反応が小分子の活性化に対して有効であることを示している。

トリスカルベン錯体の合成に関する知見を得るため、錯体 **3-C₄** の別途合成法の開発を行った。中性のプテニリデン錯体 **11-C₄** を用いた場合、錯体 **3-C₄** は生成するもののメタンの脱離により錯体 **3-C₃** が主生成物として得られた。そこで、プロトン化によって脱水素を促進することでメタンの脱離を抑制したところ、メチル基を有する炭素三員環が形成された錯体 **39-C₄** が得られた。固体塩基を用いて **39-C₄** の脱プロトン化を行うことで、錯体 **3-C₄** の別途合成に成功した。



本合成法を用いることで、様々な置換基を有する炭素三員環を錯体上で形成できると考えられる。炭素三員環に様々な置換基を有するトリスカルベン錯体を合成することで、トリスカルベン錯体の光反応に関するさらなる知見を得ることも可能になると期待される。

実験の部

Experimental Section

General Procedures

All experiments were carried out under an argon atmosphere. All compounds were treated with Schlenk techniques. Dehydrated toluene, tetrahydrofuran (THF), diethyl ether, hexane, dichloromethane, acetonitrile, acetone, and methanol used in this study were purchased from Kanto Chemicals and stored under an argon atmosphere. *p*-xylene was dried over MS-3A and stored under an argon atmosphere. Benzene-*d*₆, THF-*d*₆, toluene-*d*₈, and *p*-xylene-*d*₁₀ were distilled sodium-benzophenone ketyl and stored under an argon atmosphere. Acetone-*d*₆ was dried over MS-3A and stored under an argon atmosphere. Benzonitrile was dried over P₂O₅ and stored under an argon atmosphere. Other materials used in this research were used as purchased. Complex **1**,¹ **4-C₄**,² **5-C₄** was prepared according to the previously published method. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on Varian INOVA 400 and Varian 400-MR Fourier transform spectrometers. ¹H NMR spectra were referenced to tetramethylsilane as an internal standard. ¹³C NMR spectra were referenced to solvent signals. IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-4200 spectrophotometer. UV-vis spectra were recorded on a SHIMADZU UV-2550 spectrophotometer. Elemental analysis was performed on a Perkin Elmer 2400II series CHN analyzer. GLC analyses were performed on a SHIMADZU GC-17A and GC-2010 using a capillary column (J&W DB-1; 30 m × 0.53 mm × 1.50 μm) with helium gas as a carrier. Photo-irradiation experiments were performed using Asahi Spectra REX-250 high power mercury light source attached with a band-pass filter. Cyclic voltammograms were performed using a BAS CV-50W voltammetric analyzer interfaced to a personal computer. The working electrode was platinum, and the counter electrode was a platinum wire. The reference electrode was a silver wire housed in a glass tube sealed with a porous Vycor tip and filled with a 0.1 M solution of AgNO₃ in acetonitrile. The data obtained relative to a reference electrode (Ag/Ag⁺) were converted to the potential relative to the redox potential of ferrocene, which was measured under the same conditions at the same time. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆; Wako) was recrystallized from THF, dried under vacuum, and stored under an argon atmosphere. A concentration of ~1 mM of complexes **2** in 0.1 M TBAPF₆ in THF was used.

Chapter 2

Reaction of **1** with CO.

Complex **1** (379.3 mg, 531.3 μmol) and THF (60 mL) were charged in a 100 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 equiv (12.84 mL, 22.2 °C, 529.8 μmol) of CO was introduced into the reaction flask by the use of a gas sphere (12.84 mL) at -78 °C. The solution was stirred for 30 min at -60 °C. The solution was then gradually warmed to ambient temperature. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane (ca. 40 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The first black band including **2** was collected. Dryness under reduced pressure gave **2** (226.0 mg, 305.4 μmol, 57% yield) as a black solid.

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

² Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 1349-1360.

Reaction of 1 with heptanal.

Complex **1** (2.4 mg, 3.3 μmol), heptanal (50 μL , 0.36 mmol), and C_6D_6 (0.5 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. The solution was heated at 50 $^\circ\text{C}$, and the reaction was monitored periodically by means of ^1H NMR spectroscopy.

Synthesis of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_2$ (2**).**

Complex **1** (2.03 g, 2.84 mmol), THF (325 mL), and methanol (65 mL) were charged in a 500 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1.1 equiv (ca. 77 mL, 18.0 $^\circ\text{C}$, 3.2 mmol) of O_2 was introduced into the reaction flask by the use of a gas sphere (12.84 mL) six times at -78 $^\circ\text{C}$. The solution was stirred under reduced pressure for 2 h at -50 $^\circ\text{C}$ and 10 min at 0 $^\circ\text{C}$. The solution turned from brown to dark green. After the solvent was removed under reduced pressure, 300 mL of methanol was added under an argon atmosphere. The mixture was stirred until the dark green solid was dissolved. The solution was dark brown. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane (ca. 300 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The second black band including **2** was collected. Dryness under reduced pressure gave **2** (1.29 g, 1.74 mmol, 61% yield) as a black solid. A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from a hexane solution of **2** stored at -30 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , -100 $^\circ\text{C}$): δ 1.86 (s, 30H, C_5Me_5), 1.85 (s, 15H, C_5Me_5), -9.30 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, Ru-*H*), -21.48 ppm (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, Ru-*H*). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , 23 $^\circ\text{C}$): δ 262.9 (s, CO), 89.5 (s, C_5Me_5), 12.1 (q, $J_{\text{C-H}} = 127$ Hz, C_5Me_5). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1739. Anal. Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{ORu}_3$: C, 50.32; H, 6.54. Found: C, 49.94; H, 6.89. In the hydrido region of the ^1H NMR spectrum, signals derived from **A**, which was considered to be a THF adduct of **2**, were observed at δ -3.59 and -9.31 below -70 $^\circ\text{C}$, where the ratio between **2** and **A** was estimated to be 12/1.

Reaction of 1 with CO_2 .

Complex **1** (19.7 mg, 26.6 μmol) and cyclohexane (3 mL) were charged in a 20 mL Schlenk tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of CO_2 was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 92.5 h at 120 $^\circ\text{C}$ and the solvent was removed under reduced pressure. ^1H NMR showed that the conversion of **1** (57%) and the formation of **2** (12%) and **8** (11%).

Reaction of an Equilibrated Mixture of 9-C₆ and 10-C₆ with CO_2 Followed by Hydrogenation.

Complex **1** (238.3 mg, 0.3338 mmol), 1-hexyne (0.400 mL, 3.51 mmol), and THF (20 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. The solution was stirred for 2 h at 25 $^\circ\text{C}$. The solution turned from brown to green. After the solvent was removed under reduced pressure, 20 mL of toluene was added under an argon atmosphere. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of CO_2 was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 18.5 days at 80 $^\circ\text{C}$. The solution turned from brown to green. After the solution was cooled in a dry

ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of H₂ was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 2 days at 80 °C. The solution turned from green to dark brown. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane (ca. 50 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The second black band including **2** was collected. Dryness under reduced pressure gave **2** (124.1 mg, 167.7 μmol, 50% yield) as a black solid.

H/D Exchange Reaction of **2** with 1 atm of D₂.

Complex **2** (9.6 mg, 0.013 mmol) and C₆D₆ (0.5 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a dry ice/methanol bath, the NMR tube was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of D₂ was introduced into the tube. The tube was stored at 25 °C, and the reaction was monitored periodically by means of ¹H NMR spectroscopy. The signal intensity of hydrides of **2** decreased to 50% after 3 h, while it decreased to 19% after 53 h.

Chapter 3

Preparation of (Cp***Ru**)₃(μ-CO)(μ₃-CMe)(μ-H)₂ (**13**).

Complex **2** (2.3 mg, 3.1 μmol) and C₆D₆ (0.4 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a dry ice/methanol bath, the NMR tube was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of ethylene was introduced into the reaction flask and the NMR tube kept at 25 °C. Exclusive formation of **13** was confirmed by the ¹H NMR spectrum recorded 1 h later. A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from a THF solution of **13** stored at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 3.25 (s, 3H, μ₃-CMe), 1.92 (s, 30H, C₅Me₅), 1.48 (s, 15H, C₅Me₅), -9.74 ppm (s, 2H, Ru-H). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 390.4 (s, μ₃-CMe), 239.3 (s, CO), 96.9 (s, C₅Me₅), 85.1 (s, C₅Me₅), 46.7 (q, J_{C-H} = 126 Hz, μ₃-CMe) 11.9 (q, J_{C-H} = 127 Hz, C₅Me₅), 10.8 ppm (q, J_{C-H} = 127 Hz, C₅Me₅). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{CO} 1715. Because **13** was contaminated with a small amount of **11-C**₂ owing to the rapid reaction of **13** with ethylene, a sufficient amount of **13** for the carbon analysis (ca. 2 mg) was not obtained.

Preparation of (Cp***Ru**)₃(μ-CO)(μ₃-η²-C=CH₂)(μ-H) (**11-C**₂).

Complex **2** (124.1 mg, 0.168 mmol) and toluene (25 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of ethylene was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 4 days at 25 °C. The solution turned from dark brown to green. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane (ca. 10 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using a mixed solvent of THF and hexane (1/40 in volume ratio) as an eluent. The first green band including **11-C**₂ was collected. Drying under reduced pressure afforded **11-C**₂ (75.5 mg, 99.8 μmol, 59% yield) as a green solid. A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from a hexane solution of **11-C**₂ stored at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 4.85 (s, 2H, μ₃-C=CH₂), 1.70 (s, 30H, C₅Me₅), 1.67 (s, 15H, C₅Me₅), -10.90 ppm (s, 1H, Ru-H). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 296.6 (s, μ₃-C=CH₂), 265.8 (s, CO), 92.0 (s, C₅Me₅), 83.6 (s,

C_5Me_5), 56.9 (t, $J_{C-H} = 157$ Hz, $\mu_3-C=CH_2$), 12.3 (q, $J_{C-H} = 126$ Hz, C_5Me_5), 10.2 ppm (q, $J_{C-H} = 127$ Hz, C_5Me_5). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1733. Anal. Calcd for $C_{33}H_{48}ORu_3$: C, 51.88; H, 6.33. Found: C, 51.75; H, 6.05.

Preparation of an Equilibrated Mixture of $(Cp^*Ru)_3(\mu-CO)(\mu-CMe)(\mu_3-CMe)(\mu-H)$ (14**) and $(Cp^*Ru)_3(\mu-CO)(\mu_3-CMe)(\mu-\eta^2-CH=CH_2)(\mu-H)$ (**15**).**

Complex **2** (103.4 mg, 0.1397 mmol) and toluene (20 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of ethylene was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 3 days at 110 °C. The solution turned from dark brown to brown. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in toluene and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The second black band including **14** and **15** was collected. Drying under reduced pressure afforded a mixture of **14** and **15** (87.0 mg, 0.110 mmol, 79% yield) as a black solid. The ratio of **14** to **15** at 23 °C was estimated to be 95/5 on the basis of signal intensities of the 1H NMR spectrum of the mixture. A single crystal used for the diffraction study of **14** was obtained by recrystallization from a THF solution of the mixture stored at -30 °C. Data for **14** are as follows. 1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , 23 °C): δ 4.51 (s, 3H, μ_3-CMe), 2.30 (s, 3H, $\mu-CMe$), 1.86 (s, 15H, C_5Me_5), 1.74 (s, 15H, C_5Me_5), 1.65 (s, 15H, C_5Me_5), -20.84 ppm (s, 1H, Ru-H). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , 23 °C): δ 388.3 (s, $\mu-CMe$), 318.5 (s, μ_3-CMe), 244.3 (s, CO), 98.7 (s, C_5Me_5), 97.4 (s, C_5Me_5), 95.7 (s, C_5Me_5), 43.6 (q, $J_{C-H} = 125$ Hz, μ_3-CMe), 43.4 (q, $J_{C-H} = 127$ Hz, $\mu-CMe$), 11.01 (q, $J_{C-H} = 126$ Hz, C_5Me_5), 10.99 (q, $J_{C-H} = 126$ Hz, C_5Me_5), 9.5 ppm (q, $J_{C-H} = 127$ Hz, C_5Me_5). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1732. Data for **15** are as follows. 1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , 23 °C): δ 7.80 (dd, 1H, $J_{H-H} = 10.4, 7.2$ Hz, $\mu-CH=CHH'$), 4.09 (s, 3H, μ_3-CMe), 3.56 (d, 1H, $J_{H-H} = 10.4$ Hz, $\mu-CH=CHH'$), 2.58 (d, 1H, $J_{H-H} = 7.2$ Hz, $\mu-CH=CHH'$), 1.89 (s, 15H, C_5Me_5), 1.73 (s, 15H, C_5Me_5), 1.49 (s, 15H, C_5Me_5), -21.45 ppm (s, 1H, Ru-H). Due to the low population of **15**, ^{13}C NMR data for **15** was not obtained. Anal. Calcd for $C_{35}H_{52}ORu_3$: C, 53.08; H, 6.62. Found: C, 53.30; H, 6.69.

Preparation of $(Cp^*Ru)_3(\mu-CO)(\mu_3-\eta^2-C=CMeH)(\mu-H)$ (11-C₃**).**

Complex **2** (88.6 mg, 0.120 mmol) and toluene (20 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of propene was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 1 day at 80 °C. The solution turned from dark brown to green. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane and filtered through a Celite pad. After concentration, green precipitates were obtained from the solution stored at -30 °C. A 43.3 mg amount of **11-C₃** was obtained by decantation (55.7 μ mol, 46% yield). 1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , 23 °C): δ 6.56 (q, 1H, $J_{H-H} = 5.8$ Hz, $\mu_3-C=CMeH$), 2.05 (d, 3H, $J_{H-H} = 5.8$ Hz, Me), 1.82 (s, 15H, C_5Me_5), 1.68 (s, 15H, C_5Me_5), 1.64 (s, 15H, C_5Me_5), -10.33 ppm (s, 1H, Ru-H). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , 23 °C): δ 297.1 (s, $\mu_3-C=CMeH$), 264.7 (s, CO), 94.1 (s, C_5Me_5), 90.8 (s, C_5Me_5), 83.7 (s, C_5Me_5), 70.3 (dq, $J_{C-H} = 154, 6$ Hz, $\mu_3-C=CMeH$), 24.2 (dq, $J_{C-H} = 125, 5$ Hz, Me), 12.0 (q, $J_{C-H} = 126$ Hz, C_5Me_5), 11.5 (q, $J_{C-H} = 127$ Hz, C_5Me_5), 10.4 ppm (q, $J_{C-H} = 127$ Hz, C_5Me_5). Anal. Calcd for $C_{34}H_{50}ORu_3$: C, 52.49; H, 6.48. Found: C, 52.61; H, 6.30.

Preparation of $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ (16-a**).**

Complex **2** (102.4 mg, 0.138 mmol) and toluene (25 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of butadiene was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 30 min at 25 °C. The solution immediately turned from dark brown to purple. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in toluene (ca. 10 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The first purple band including **16-a** was collected. Drying under reduced pressure afforded **16-a** (100.3 mg, 0.126 mmol, 91% yield) as a purple solid. A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from a toluene solution of **16-a** stored at -30 °C. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , 23 °C): δ 2.44 (m, 2H, -CH=CHH'), 1.83 (m, 2H, -CH=CHH'; exo), 1.77 (s, 30H, C_5Me_5), 1.73 (s, 15H, C_5Me_5), 0.53 (m, 2H, -CH=CHH'; endo), -13.66 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz, Ru-H), -22.60 ppm (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz, Ru-H). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , 23 °C): δ 207.5 (s, CO), 92.9 (s, C_5Me_5), 90.0 (s, C_5Me_5), 41.2 (d, $J_{\text{C-H}} = 154$ Hz, -CH=CH $_2$), 26.8 (t, $J_{\text{C-H}} = 153$ Hz, -CH=CH $_2$), 11.5 (q, $J_{\text{C-H}} = 127$ Hz, C_5Me_5), 10.5 ppm (q, $J_{\text{C-H}} = 126$ Hz, C_5Me_5). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1880. Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{ORu}_3$: C, 52.94; H, 6.86. Found: C, 52.72; H, 6.70.

Preparation of $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_2\text{=CMeCH=CH}_2)$ (16-b**).**

Complex **2** (78.6 mg, 0.106 mmol), diethyl ether (40 mL), and isoprene (0.53 mL, 50 equiv) were charged in a 50 mL Schlenk tube. The solution turned from dark brown to purple. The solution was stirred for 1 h at 25 °C and passed through a glass frit. After concentration, purple precipitates were obtained from the solution stored at -30 °C. Analytically pure **16-b** was obtained by washing the precipitates three times with 2 mL of hexane (54.6 mg, 67.6 μmol , 64% yield) as a purple crystalline solid. ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , 0 °C): δ 2.25 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 10.2, 7.6$ Hz, CHH'=CMeCH=CHH'), 2.20 (s, 1H, CHH'=CMeCH=CHH'; exo), 1.80 (s, 15H, C_5Me_5), 1.75 (s, 15H, C_5Me_5), 1.70 (s, 15H, C_5Me_5), 1.56 (s, 3H, Me), 1.50 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, CHH'=CMeCH=CHH'; exo), 0.98 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz, CHH'=CMeCH=CHH'; endo), 0.23 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 10.2, 1.0$ Hz, CHH'=CMeCH=CHH'; endo), -14.31 (s, 1H, Ru-H), -21.37 (s, 1H, Ru-H), -24.57 ppm (s, 1H, Ru-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, toluene- d_8 , 0 °C): δ 208.0 (CO), 92.9 (C_5Me_5), 90.31 (C_5Me_5), 90.29 (C_5Me_5), 50.9 (C=CMeCH=C or C=CMeCH=C), 48.2 (C=CMeCH=C or C=CMeCH=C), 30.3 (=CH $_2$ or -CMe), 28.4 (=CH $_2$ or -CMe), 27.7 (=CH $_2$ or -CMe), 11.8 (C_5Me_5), 11.5 (C_5Me_5), 10.5 ppm (C_5Me_5). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1879. Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{ORu}_3$: C, 53.51; H, 6.99. Found: C, 53.52; H, 6.73.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C=CeH})(\mu\text{-H})$ (11-C4**).**

Complex **2** (84.1 mg, 0.114 mmol) and toluene (20 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of butadiene was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 3 days at 80 °C. The solution turned from dark brown to green. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane and filtered through a Celite pad. After concentration, green

precipitates were obtained from the solution stored at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. A 26.5 mg amount of **11-C₄** was obtained by decantation (33.5 μmol , 29% yield). A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from a hexane solution of **11-C₄** stored at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 $^{\circ}\text{C}$): δ 6.61 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 9.3, 2.8\text{ Hz}$, $\mu_3\text{-C}=\text{CEtH}$), 2.56 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.81 (s, 15H, C_5Me_5), 1.69 (s, 15H, C_5Me_5), 1.63 (s, 15H, C_5Me_5), 1.39 (t, 3H, $J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.34 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), -10.21 ppm (s, 1H, Ru-*H*). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, 23 $^{\circ}\text{C}$): δ 297.2 (s, $\mu_3\text{-C}=\text{CEtH}$), 264.6 (s, CO), 94.2 (s, C_5Me_5), 90.6 (s, C_5Me_5), 83.9 (s, C_5Me_5), 79.6 (dq, $J_{\text{C-H}} = 152, 6\text{ Hz}$, $\mu_3\text{-C}=\text{CEtH}$), 32.0 (t, $J_{\text{C-H}} = 127\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 20.0 (q, $J_{\text{C-H}} = 125\text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$), 12.0 (q, $J_{\text{C-H}} = 126\text{ Hz}$, C_5Me_5), 11.3 (q, $J_{\text{C-H}} = 127\text{ Hz}$, C_5Me_5), 10.4 ppm (q, $J_{\text{C-H}} = 126\text{ Hz}$, C_5Me_5). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1728. Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{ORu}_3$: C, 53.08; H, 6.62. Found: C, 53.25; H, 6.51.

Preparation of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2(\text{L})\text{-PhCCH})(\mu\text{-H})$ (**18-C₂Ph**).

Complex **2** (86.8 mg, 0.117 mmol), toluene (20 mL), and phenylacetylene (15.0 μL , 1.16 equiv) were charged in a 50 mL Schlenk tube. The solution was stirred for 1 h at 25 $^{\circ}\text{C}$. The solution turned from dark brown to reddish brown. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane (ca. 10 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using a mixed solvent of toluene and hexane (1/5 in a volume ratio) as an eluent. The first brown band including **18-C₂Ph** was collected. Drying under reduced pressure afforded **18-C₂Ph** (76.1 mg, 90.6 μmol , 77% yield) as a brown solid. A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from a toluene solution of **18-C₂Ph** stored at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 11.14 (s, 1H, PhCCH), 7.01 (dd, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.4, 7.4\text{ Hz}$, *m-Ph*), 6.76 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.4\text{ Hz}$, *p-Ph*), 5.91 (brd, 2H, *o-Ph*), 1.85 (s, 15H, C_5Me_5), 1.72 (s, 15H, C_5Me_5), 1.68 (s, 15H, C_5Me_5), -6.79 ppm (s, 1H, Ru-*H*). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, 23 $^{\circ}\text{C}$): δ 263.7 (s, CO), 204.2 (d, $J_{\text{C-H}} = 181\text{ Hz}$, *outer-PhCCH*), 147.4 (s, *ipso-Ph*), 126.8 (dd, $J_{\text{C-H}} = 155, 9\text{ Hz}$, *Ph*), 125.0 (dt, $J_{\text{C-H}} = 156, 7\text{ Hz}$, *Ph*), 121.9 (dt, $J_{\text{C-H}} = 157, 5\text{ Hz}$, *Ph*), 95.0 (s, *inner-PhCCH*), 93.42 (s, C_5Me_5), 93.37 (s, C_5Me_5), 88.6 (s, C_5Me_5), 11.32 (q, $J_{\text{C-H}} = 127\text{ Hz}$, C_5Me_5), 11.26 (q, $J_{\text{C-H}} = 127\text{ Hz}$, C_5Me_5), 10.6 ppm (q, $J_{\text{C-H}} = 127\text{ Hz}$, C_5Me_5). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1683. Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{ORu}_3$: C, 55.76; H, 6.24. Found: C, 55.87; H, 6.30.

Reaction of **18-C₂Ph** with 1 atm of H₂.

Complex **18-C₂Ph** (0.7 mg, 0.8 μmol) and C_6D_6 (0.5 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a dry ice/methanol bath, the NMR tube was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of H₂ was introduced into the tube. The tube was stored at 25 $^{\circ}\text{C}$, and the reaction was monitored periodically by means of ^1H NMR spectroscopy. 30 min later, ^1H NMR showed that the conversion of **18-C₂Ph** (30%) and the formation of **G** (27%) and **H** (3%). Data for **G** are as follows. ^1H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 $^{\circ}\text{C}$): δ 9.11 (m, 1H, CH), 1.85 (s, 30H, C_5Me_5), 1.83 (s, 15H, C_5Me_5), $-6.45\text{ (br s, 1H, Ru-H)}$, $-12.14\text{ ppm (br s, 2H, Ru-H)}$. Five phenyl proton signals were obscured by the other phenyl proton signals. Data for **H** are as follows. ^1H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 $^{\circ}\text{C}$): δ 1.93 (s, 30H, C_5Me_5), $-9.78\text{ (s, 1H, Ru-H)}$, $-20.90\text{ ppm (s, 1H, Ru-H)}$. Other signals were obscured by the signals derived from complex **18-C₂Ph** and complex **G**.

Calculation of activation parameters for hydrogenation of 18-C₂Ph.

Complex **18-C₂Ph** (25–30 mg) and toluene-*d*₈ (2.0 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. Then the solution was evenly divided into four 50 mL Schlenk tubes. After each of the solution was frozen in a liquid nitrogen bat, each of the reactors was degassed by a vacuum line. Then, H₂ (1 atm) was introduced, and each of the reactors was heated with vigorous stirring. After the appropriate reaction time, each of the solution was analyzed by ¹H NMR. The results of reactions are given in Table S-1.

Table S-1. Hydrogenation of **18-C₂Ph**.

18-C₂Ph [mg, μmol]	Temp. [°C]	Conv. [%] / Time [h]			
28.6, 34.0	40	13 / 3	29 / 6	87 / 20	90 / 24
26.8, 31.9	50	14 / 2	33 / 5	73 / 8	86 / 11
27.2, 32.3	60	9 / 1	23 / 2	51 / 3	72 / 5
25.8, 30.7	70	9 / 0.5	17 / 1	47 / 2	64 / 3

Preparation of (CpRu*)₃(μ-CO){μ₃-η²-C=C(*nPr*)H}(μ-H) (**11-C₅**).**

Complex **2** (80.3 mg, 0.109 mmol), toluene (20 mL), and 1-pentyne (0.100 mL, 9.47 equiv) were charged in a 50 mL Schlenk tube. The solution was stirred for 2 h at 25 °C. The solution turned from dark brown to green. After the solvent and remaining 1-pentyne were removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane and filtered through a Celite pad. After concentration, green precipitates were obtained from the solution stored at –30 °C. A 49.5 mg amount of **11-C₅** was obtained by decantation (61.4 μmol, 57% yield). A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from a hexane solution of **11-C₅** stored at –30 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 6.71 (dd, 1H, *J*_{H-H} = 10.0, 2.8 Hz, μ₃-C=C(*nPr*)H), 2.46 (m, 1H, –CH₂CH₂CH₃ or –CH₂CH₂CH₃), 1.83 (s, 15H, C₅Me₅), 1.70 (s, 15H, C₅Me₅), 1.64 (s, 15H, C₅Me₅), 1.34 (m, 1H, –CH₂CH₂CH₃ or –CH₂CH₂CH₃), 1.21 (t, 3H, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, –CH₂CH₂CH₃), –10.17 ppm (s, 1H, Ru-H). Two methylene proton signals derived from the μ₃-pentenylidene group were obscured by the Cp* signals. ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 297.6 (s, μ₃-C=C(*nPr*)H), 264.6 (s, CO), 94.3 (s, C₅Me₅), 90.6 (s, C₅Me₅), 83.8 (s, C₅Me₅), 77.2 (d, *J*_{C-H} = 152 Hz, μ₃-C=C(*nPr*)H), 41.3 (t, *J*_{C-H} = 127 Hz, –CH₂–), 29.0 (t, *J*_{C-H} = 125 Hz, –CH₂–), 14.6 (q, *J*_{C-H} = 124 Hz, –CH₃), 12.0 (q, *J*_{C-H} = 126 Hz, C₅Me₅), 11.3 (q, *J*_{C-H} = 127 Hz, C₅Me₅), 10.4 ppm (q, *J*_{C-H} = 127 Hz, C₅Me₅). IR (KBr, cm^{–1}): ν_{CO} 1719. Anal. Calcd for C₃₆H₅₄ORu₃: C, 53.64; H, 6.75. Found: C, 53.35; H, 6.94.

Thermolysis of an Equilibrated Mixture of 14 and 15.**Preparation of (Cp**Ru*)₃(μ-CO)(μ₃-η²(||)-HCCH)(μ₃-CH) (**19**).**

A mixture of **14** and **15** (36.7 mg, 0.0463 mmol) and *p*-xylene (10 mL) were charged in a 20 mL Schlenk tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of argon was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 3.5 days at 180 °C. The solution turned from brown to orange. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in toluene (ca. 4 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The first orange

band was collected. Drying under reduced pressure afforded a 32.9 mg amount of a mixture of **3-C₄** (21%), **19** (74%), and unidentified complexes (ca. 5%) as an orange solid. The formation of **3-C₄** was confirmed by the ¹H NMR spectrum displaying characteristic signals at δ 5.97 (s, 2H, $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{MeH}_2$), 2.15 (s, 3H, $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3\text{MeH}_2$), 1.76 (s, 15H, Cp*), and 1.75 ppm (s, 30H, Cp*). The mixture and toluene (10 mL) were charged in a 100 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of O₂ was introduced into the reaction flask to transform **3-C₄** into an insoluble material for the separation of **19**. The solution was stirred for 5 days at 80 °C. The solution turned from orange to greenish orange, and green precipitates were formed. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in hexane (ca. 30 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The first orange band including **19** was collected. Drying under reduced pressure afforded **19** (6.8 mg, 8.4 μ mol, 18% yield) as an orange solid. A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from a toluene solution of **19** stored at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 14.97 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz, $\mu_3\text{-CH}$), 8.49 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz, $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-HC}\equiv\text{CH}$), 1.81 (s, 15H, C₅Me₅), 1.78 ppm (s, 30H, C₅Me₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 318.8 (d, $J_{\text{C-H}} = 157$ Hz, $\mu_3\text{-CH}$), 235.7 (s, CO), 164.0 (d, $J_{\text{C-H}} = 158$ Hz, $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)\text{-HC}\equiv\text{CH}$), 97.5 (s, C₅Me₅), 92.8 (s, C₅Me₅), 11.8 (q, $J_{\text{C-H}} = 126$ Hz, C₅Me₅), 10.4 ppm (q, $J_{\text{C-H}} = 127$ Hz, C₅Me₅). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{CO} 1753. Anal. Calcd for C₃₄H₄₈ORu₃: C, 52.63; H, 6.24. Found: C, 52.60; H, 5.99.

Preparation of (Cp***Ru**)₃($\mu\text{-CO}$)($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N=CPhH}$) (**21-CO**).

Complex **2** (263.2 mg, 0.356 mmol), THF (20 mL), and benzonitrile (0.36 mL, 3.50 mmol) were charged in a 50 mL Schlenk tube. The solution was stirred for 0.5 h at 25 °C. The solution turned from dark brown to red. The solvent and remaining benzonitrile were removed under reduced pressure. Recrystallization from the hexane solution of the residual solid stored at -30 °C gave a 167 mg amount of analytically pure **21-CO** as a red single crystal (0.198 mmol, 56% yield). A single crystal used for the diffraction study was prepared from the THF solution of **21-CO** stored at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈, -40 °C): δ 7.34 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 2H, *o-Ph*), 7.18 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.6, 7.2$ Hz, 2H, *m-Ph*), 7.10 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1H, *p-Ph*), 6.56 (s, 1H, N=CPhH), 1.83 (s, 15H, C₅Me₅), 1.80 (s, 15H, C₅Me₅), 1.56 (s, 15H, C₅Me₅), -19.46 (s, 1H, Ru-H), -21.21 ppm (s, 1H, Ru-H). ¹³C NMR (100 MHz, THF-*d*₈, 25 °C): δ 234.3 (s, $\mu\text{-CO}$), 143.7 (s, *ipso-Ph*), 127.9 (d, $J_{\text{C-H}} = 160$ Hz, *Ph*), 127.6 (d, $J_{\text{C-H}} = 159$ Hz, *Ph*), 127.0 (d, $J_{\text{C-H}} = 160$ Hz, *Ph*), 109.9 (d, $J_{\text{C-H}} = 171$ Hz, N=CPhH), 94.0 (br s, C₅Me₅), 93.4 (br s, C₅Me₅), 88.1 (s, C₅Me₅), 11.8 (br q, $J_{\text{C-H}} = 127$ Hz, C₅Me₅), 11.1 ppm (q, $J_{\text{C-H}} = 127$ Hz, C₅Me₅). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{CO} 1735. Anal. Calcd for C₃₈H₅₃NORu₃: C, 54.14; H, 6.34; N, 1.66. Found: C, 54.11; H, 6.36; N, 1.83.

Preparation of (Cp***Ru**)₃($\mu\text{-CO}$)($\mu\text{-H}$)₂{ $\mu\text{-N(CH}_2\text{Ph)H}$ } (**25-CO**).

Complex **21-CO** (68.3 mg, 80.8 μ mol) and THF (10 mL) were charged in a 50-mL glass-autoclave. After the solution was frozen in a liquid nitrogen bat, the reactor was degassed by a vacuum line. Then, H₂ (0.6 MPa) was introduced at 25 °C, and the solution was stirred for 1 week. The solution turned from red to brownish-yellow. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using a mixed solvent of toluene and hexane

(2/3 in a volume ratio) as an eluent. The first green band including **25-CO** was collected. Drying under reduced pressure afforded **25-CO** (30.9 mg, 36.6 μmol , 45% yield) as a green solid. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 7.07–7.23 (m, 5H, *Ph*), 3.71 (br t, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 1H, *NH*), 2.67 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{H}$), 1.77 (s, 15H, C_5Me_5), 1.74 (s, 30H, C_5Me_5), –10.59 ppm (s, 2H, *Ru-H*). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$): 271.4 (s, $\mu\text{-CO}$), 145.6 (s, *ipso-Ph*), 129.3 (d, $J_{\text{C-H}} = 159$ Hz, *Ph*), 129.1 (d, $J_{\text{C-H}} = 156$ Hz, *Ph*), 127.5 (d, $J_{\text{C-H}} = 160$ Hz, *Ph*), 93.1 (t, $J_{\text{C-H}} = 134$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{H}$), 92.9 (s, C_5Me_5), 79.6 (s, C_5Me_5), 12.7 (q, $J_{\text{C-H}} = 126$ Hz, C_5Me_5), 10.5 ppm (q, $J_{\text{C-H}} = 126$ Hz, C_5Me_5). IR (KBr, cm^{-1}): ν_{CO} 1665. Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{NORu}_3$: C, 54.01; H, 6.56; N, 1.66. Found: C, 54.09; H, 6.76; N, 2.03.

Hydrogenation of **25-CO**.

Complex **25-CO** (15.2 mg, 18.0 μmol) and THF (2 mL) were charged in a glass-autoclave. After the solution was frozen in a liquid nitrogen bat, the reactor was degassed by a vacuum line. Then, H_2 (0.6 MPa) was introduced, and the reactor was heated at 100 $^\circ\text{C}$ for 24 h. The solution was then transferred to a 50-mL Schlenk tube, and the solution was removed under reduced pressure. Conversion of **25-CO** was estimated to be 64% on the basis of the ^1H NMR spectrum of the residual solid, and the spectrum also showed that complexes **2**, **21-CO**, and **6** were formed in 47, 11, and 6% yields, respectively.

Catalytic hydrogenation of benzonitrile.

Complex **2** (9.0 mg, 12 μmol), benzonitrile (124 μL , 1.22 mmol, 100 equiv), and THF including biphenyl (1 mL) were charged in a 100-mL stainless-steel autoclave equipped with a glass cup and magnetic stirrer-bar. After the reactor was filled with H_2 (5 MPa), the reactor was heated at 120 $^\circ\text{C}$ for 20 h. Then the solution was analyzed by GLC. GLC analysis showed that benzylamine, *N*-benzylidenebenzylamine, and dibenzylamine were formed in 92, 3.7, and 3.3% yields, respectively.

The reaction of **2** with benzylamine.

Complex **2** (5.7 mg, 7.7 μmol), $\text{THF-}d_8$ (0.4 mL), 2,2,4,4-tetramethylpentane (1 μL), and benzylamine (8.0 μL , 73 μmol) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. The solution was heated at 120 $^\circ\text{C}$ for 70 h. The ^1H NMR spectrum of the reaction solution showed that **21-CO** was formed in 24%. The formation of trace amount of **6** was also observed.

Chapter 4

Photo-reaction of **5-C₄** with CO.

Hexafluorophosphate salt of **5-C₄** (3.0 mg, 3.3 μmol) and THF (0.5 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a liquid nitrogen bat, the NMR tube was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of CO was introduced into the tube. The solution was irradiated with visible light (Rex-250, 436 nm) at ambient temperature. The solution turned from yellow to orange after 2 h. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in acetone- d_6 (0.5 mL). **5-C₄** was consumed completely and formation of **28-a** (79%), **28-b** (16%), and unidentified complexes (ca. 5%) were observed in the ^1H NMR spectrum. Data for **28-b** are as follows. ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 23 $^\circ\text{C}$): δ 15.82 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 0.6$ Hz, $\mu_3\text{-CH}$), 8.83 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 0.6$, 5.4

Hz, -CMeCHCH), 5.29 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 5.4$ Hz, -CMeCHCH), 2.57 (s, 3H, -CMeCHCH), 1.88 (s, 15H, C_5Me_5), 1.81 ppm (s, 15H, C_5Me_5). Other signals were obscured by the signals derived from complex **28-a**.

Photo-reaction of **5-C₄** with NH_3 .

Hexafluorophosphate salt of **5-C₄** (1.9 mg, 2.1 μmol) and THF- d_8 (0.4 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a liquid nitrogen bat, the NMR tube was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of NH_3 was introduced into the tube. The solution was irradiated with visible light (Rex-250, 436 nm) at ambient temperature. The solution turned from yellow to gray after 3 h. **5-C₄** was consumed completely and formation of **29-a** (62%) and **29-b** (38%) were observed in the ^1H NMR spectrum. Data for **29-a** are as follows. ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 23 °C): δ 16.29 (s, 1H, $\mu_3\text{-CH}$), 8.23 (br, 1H, NH), 8.22 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, CHCMeCHN), 4.94 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0, 4.4$ Hz, CHCMeCHN), 2.09 (s, 3H, CHCMeCH), 1.96 (s, 15H, C_5Me_5), 1.85 (s, 15H, C_5Me_5), 1.72 ppm (s, 15H, C_5Me_5). Data for **29-b** are as follows. ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 23 °C): δ 16.29 (s, 1H, $\mu_3\text{-CH}$), 8.05 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz, CHCHCMeN), 3.65 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 1.4, 4.2$ Hz, CHCHCMeN), 1.95 (s, 15H, Cp*), 1.84 (s, 15H, Cp*), 1.70 ppm (s, 15H, Cp*). NH signal was obscured by the signals derived from complex **29-a**.

Reaction of **4-C₄** with NH_3 .

Preparation of $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-NH}_2)(\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-CHCMeCH})(\mu_3\text{-CH})][\text{PF}_6]_2$ (**31**)

Hexafluorophosphate salt of **4-C₄** (30.6 mg, 28.7 μmol) and CH_2Cl_2 (5.0 mL) were charged in a 20 mL Schlenk tube with a J. Young valve. After the solution was frozen in a liquid nitrogen bat, the NMR tube was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of NH_3 was introduced into the tube and the NMR tube kept at 25 °C. The solution turned from brown to orange after 1.5 h. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in acetone- d_6 (0.4 mL). **4-C₄** was consumed completely and formation of **31** (48%), **5-C₄** (29%), and unidentified complexes (ca. 23%) were observed in the ^1H NMR spectrum. Analytically pure **31** was obtained by washing the precipitates three times with 5 mL of THF (12.7 mg, 11.7 μmol , 41% yield) as a green solid. Data for **31** are as follows. ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , 23 °C): δ 14.99 (s, 1H, $\mu_3\text{-CH}$), 9.80 (s, 2H, CHCMeCH), 2.42 (s, 3H, CHCMeCH), 1.96 ppm (s, 15H, C_5Me_5). Other signals were obscured by the residual proton signals of acetone- d_6 .

Deprotonation of **31**.

Hexafluorophosphate salt of **31** (10.0 mg, 9.25 μmol), sodium methoxide (11.1 mg, 0.205 mmol), and MeOH (7.0 mL) were charged in a 20 mL Schlenk tube with a J. Young valve. The solution turned from green to orange after 20 min. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in THF (ca. 2 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using a mixed solvent of MeOH and THF (1/5 in volume ratio) as an eluent. The second green band including **29-a** was collected. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual green solid was dissolved in acetone- d_6 (0.4 mL). **31** (87%) and unidentified complexes (ca. 13%) were observed in the ^1H NMR spectrum.

Photo-reaction of 3-C₄ with CO.

Complex **3-C₄** (0.3 mg, 0.4 μ mol) and THF (0.6 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a liquid nitrogen bath, the NMR tube was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of CO was introduced into the tube. The solution was irradiated with visible light (Rex-250, 436 nm) at ambient temperature. The solution turned from orange to reddish orange after 3 h. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in C₆D₆ (0.5 mL). **3-C₄** was consumed completely and formation of **33-a** (72%) and **33-b** (28%) were observed in the ¹H NMR spectrum. Data for **33-a** are as follows. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 7.48 (s, 2H, -CHCMeCH-), 2.00 (s, 3H, -CHCMeCH-), 1.77 (s, 30H, C₅Me₅), 1.50 ppm (s, 15H, C₅Me₅). Data for **33-b** are as follows. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 7.74 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, -CMeCHCH), 4.43 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, -CMeCHCH), 2.39 (s, 3H, -CMeCHCH), 1.76 (s, 15H, C₅Me₅), 1.74 (s, 15H, C₅Me₅), 1.45 ppm (s, 15H, C₅Me₅).

Photo-reaction of 3-C₄ with benzene.**Preparation of an Equilibrated Mixture of (Cp**Ru*)₃(μ ₃-CO)(μ ₃- η^2 : η^2 (\perp)-PhCH₂CCMe)(μ -H) (**34**) and (Cp**Ru*)₃(μ ₃-CO)(μ ₃- η^2 : η^2 -PhCHCCMe)(μ -H)₂ (**35**).**

Complex **3-C₄** (9.6 mg, 0.013 mmol) and C₆H₆ (0.5 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. The solution was irradiated with visible light (Rex-250, 436 nm) at ambient temperature. The solution turned from orange to brown after 10 h. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in C₆D₆ (0.5 mL). **3-C₄** was consumed completely and formation of **34** and **35** were observed in the ¹H NMR spectrum. The ratio of **34** to **35** at 23 °C was estimated to be 69/31 on the basis of signal intensities of the ¹H NMR spectrum of the mixture. A single crystal used for the diffraction study of **34** was obtained by recrystallization from a acetone solution of the mixture stored at -30 °C. Data for **34** are as follows. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 7.08 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, *m*-Ph), 7.02 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, *p*-Ph), 6.75 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, *o*-Ph), 3.12 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 14.4$ Hz, CHH'), 3.01 (s, 3H, Me), 2.83 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 14.4$ Hz, CHH'), 1.88 (s, 15H, Cp*), 1.77 (s, 15H, Cp*), 1.52 (s, 15H, Cp*), -6.59 (s, 1H, Ru-H). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 266.5 (s, CO), 205.1 (s, *outer*-C), 142.1 (t, $J_{\text{C-H}} = 6.9$ Hz, *ipso*-Ph), 130-123 (Ph), 93.5 (s, C₅Me₅), 93.4 (s, C₅Me₅), 90.4 (s, *inner*-C), 89.3 (s, C₅Me₅), 36.8 (t, $J_{\text{C-H}} = 126$ Hz, CH₂), 26.6 (q, $J_{\text{C-H}} = 125$ Hz, CCH₃), 11.0 (q, $J_{\text{C-H}} = 125$ Hz, C₅Me₅), 10.7 (q, $J_{\text{C-H}} = 125$ Hz, C₅Me₅), 10.3 ppm (q, $J_{\text{C-H}} = 126$ Hz, C₅Me₅). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{CO} 1665. Data for **35** are as follows. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, 23 °C): δ 2.71 (s, 1H, CH), 2.69 (s, 3H, CH₃), 1.88 (s, 15H, Cp*), 1.74 (s, 15H, Cp*), 1.62 (s, 15H, Cp*), -16.63 (s, 1H, Ru-H), -23.05 ppm (s, 1H, Ru-H). Five phenyl proton signals were obscured by the other phenyl proton signals.

Thermolysis of 11-C₄.

Complex **11-C₄** (2.7 mg, 3.4 μ mol) and *p*-xylene (0.4 mL) were charged in an NMR tube equipped with a J. Young valve. After the solution was frozen in a dry ice/methanol bath, the reaction tube was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of argon was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 5 days at 120 °C. The solution turned from green to orange. Drying under reduced pressure afforded a

mixture of **3-C₃** (60%) and **3-C₄** (26%), and unidentified complexes (ca. 14%) as an orange solid.

Thermolysis of **11-C₃**.

Preparation of **(Cp*Ru)₃(μ₃-CO)(μ₃-η³-C₃H₃) (3-C₃)**.

Complex **2** (106.1 mg, 0.143 mmol) and toluene (25 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of propene was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 1 day at 80 °C. The solution turned from dark brown to green. After the solvent was removed under reduced pressure, 25 mL of *p*-xylene was added under an argon atmosphere. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of argon was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 1 day at 140 °C. The solution turned from green to orange. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in *p*-xylene (ca. 7 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using *p*-xylene as an eluent. The first yellow band including **3-C₃** was collected. Dryness under reduced pressure gave **3-C₃** as a brown solid. Analytically pure **3-C₃** was obtained from a hexane solution of the brown solid stored at -30 °C (9.7 mg, 13 μmol, 9%). Anal. Calcd for C₃₄H₄₈ORu₃: C, 52.63; H, 6.24. Found: C, 52.26; H, 6.27.

Protonation of **11-C₄**.

Complex **11-C₄** (13.6 mg, 17.2 μmol) and Et₂O (5 mL), and excess HBF₄ (50-55 wt % in Et₂O) were charged in a 50 mL Schlenk tube. A greenish brown solid was immediately formed, and the precipitate was rinsed three times with 2 mL of Et₂O. The precipitate was then dried under reduced pressure, and 13.6 mg of tetrafluoroborate salts of **37-C₄** (92%) and **38** (3%), and unidentified complexes (ca. 5%) was obtained as a greenish brown solid. Data for **37-C₄** are as follows. ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C): δ 5.37 (dd, 1H, *J*_{H-H} = 10.2, 3.0 Hz, μ₃-C=CEtH), 2.44 (m, 1H, -CH₂CH₃), 1.91 (s, 15H, C₅Me₅), 1.83 (s, 15H, C₅Me₅), 1.75 (s, 15H, C₅Me₅), 1.48 (m, 1H, -CH₂CH₃), 1.24 (t, 3H, *J*_{H-H} = 7.6 Hz, -CH₂CH₃), -15.79 (s, 1H, Ru-H), -18.98 ppm (s, 1H, Ru-H). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C): δ 324.6 (s, μ₃-C=CEtH), 248.7 (s, CO), 101.1 (s, C₅Me₅), 101.0 (s, C₅Me₅), 98.9 (s, C₅Me₅), 87.1 (d, *J*_{C-H} = 156 Hz, μ₃-C=CEtH), 18.9 (q, *J*_{C-H} = 130 Hz, -CH₃), 11.6 (q, *J*_{C-H} = 128 Hz, C₅Me₅), 10.9 (q, *J*_{C-H} = 128 Hz, C₅Me₅), 9.8 ppm (q, *J*_{C-H} = 128 Hz, C₅Me₅). One methylene carbon signal derived from the μ₃-butenyliene group was obscured by the carbon signal of acetone-*d*₆. IR (KBr, cm⁻¹): ν_{CO} 1775.

Protonation of **16-a**.

Complex **16-a** (30.7 mg, 38.8 μmol) and Et₂O (10 mL), and excess HBF₄ (50-55 wt % in Et₂O) were charged in a 50 mL Schlenk tube. A greenish brown solid was immediately formed, and the precipitate was rinsed four times with 5 mL of Et₂O. The precipitate was then dried under reduced pressure, and 21.5 mg of tetrafluoroborate salts of **37-C₄** (85%) and **38** (3%), and unidentified complexes (ca. 12%) was obtained as a greenish brown solid.

Thermolysis of **37-C₄**. Preparation of **[(Cp*Ru)₃(μ₃-CO)(μ₃-η³-C₃MeH₂)(μ-H)][BF₄] (39)**

Complex **16-a** (99.2 mg, 124.9 μmol) and Et₂O (40 mL), and HBF₄ (50-55 wt % in Et₂O, 85 μL, 625

μmol) were charged in a 50 mL Schlenk tube. A greenish brown solid was immediately formed, and the precipitate was rinsed four times with 5 mL of Et₂O. The precipitate was then dried under reduced pressure, and 114.5 mg of tetrafluoroborate salts of **37-C₄** (85%) and **38** (3%), and unidentified complexes (ca. 12%) was obtained as a greenish brown solid. Then, the greenish brown solid and MeOH (10 mL) were charged in a 20 mL Schlenk tube with a J. Young valve. After the solution was cooled in a dry ice/methanol bath, the reaction flask was degassed by a vacuum line. Then, 1 atm of argone was introduced into the reaction flask. The solution was stirred for 66 h at 100 °C. The solution turned from greenish brown to brownish orange. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in THF (ca. 15 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using acetonitrile as an eluent. The first yellow band was collected. Drying under reduced pressure afforded a 44.7 mg amount of a mixture of tetrafluoroborate salt of **39-C₄** (83%) and unidentified complexes (ca. 17%) as an orange solid. Analytically pure **39-C₄** was obtained from an acetone/Et₂O solution of the mixture stored at ambient temperature (28.4 mg, 32.4 μmol , 26%). A single crystal used for the diffraction study was prepared from an acetone/ Et₂O solution of **39-C₄** stored at ambient temperature. Data for **39-C₄-a** are as follows. ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C): δ 7.55 (s, 2H, C₃MeH₂), 1.84 (s, 30H, Cp*), 1.84 (s, 3H, C₃MeH₂), -12.94 ppm (s, 1H, Ru-*H*). IR (KBr, cm⁻¹): ν_{CO} 1707. Data for **39-C₄-b** are as follows. ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, 23 °C): δ 7.65 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz, C₃MeHH'), 5.20 (dd, 1H, $J_{\text{H-H}} = 2.0, 3.6$ Hz, C₃MeHH'), 2.49 (s, 3H, C₃MeHH'), -12.94 ppm (brd, 1H, Ru-*H*). Anal. Calcd for C₃₅H₅₁OBF₄Ru₃: C, 47.89; H, 5.86. Found: C, 47.92; H, 5.69.

Deprotonation of **39-C₄**.

Tetrafluoroborate salt of **39-C₄** (9.7 mg, 0.011 mmol), potassium carbonate (15.8 mg, 0.114 mmol, 10.3 eq), and THF (5 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. The solution was stirred for 1 day at 60 °C. The solution turned from yellow to orange. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was dissolved in toluene (ca. 2 mL) and purified by column chromatography on alumina (Merck, Art. No. 1097) using toluene as an eluent. The first yellow band including **3-C₄** was collected. Dryness under reduced pressure afforded **3-C₄** (3.9 mg, 4.9 μmol , 45% yield) as an orange solid.

X-ray Diffraction Studies.

Single crystals used for the X-ray analyses were obtained from the preparations described above and mounted on nylon CryoloopsTM with Paratone-NTM (Hampton Research corp.). Diffraction experiments were performed on a Rigaku R-AXIS RAPID imaging plate diffractometer with graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71069$ Å). Cell refinement and data reduction were performed using the PROCESS-AUTO program.³ Intensity data were corrected for Lorentz-polarization effects and absorption. The structures were solved by the Direct method using SHELXT and further refined with SHELXL.⁴ All non-hydrogen atoms were found by the difference Fourier synthesis and were refined anisotropically. The refinements were carried out by least-squares methods based on F^2 with all measured reflections. Crystal

³ PROCESS-AUTO (1998). Automatic Data Acquisition and Processing Package for Imaging Plate Diffractometer. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan.

⁴ Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2008**, *64*, 112-122.

data and results of the analyses are listed in Table S-2.

Variable-Temperature NMR Spectra and NMR Simulations.

Variable-temperature NMR studies were performed in NMR tubes equipped with a J. Young valve using a Varian INOVA-400 Fourier transform spectrometer. The NMR simulation for the ^1H NMR spectrum of **16-a** recorded at 25 °C was performed using gNMR v5.0.6.0 (2006 Ivory Soft). Final simulated line shapes were obtained via an iterative parameter search on the coupling constants. The NMR simulations for the temperature-dependent Cp* signals of **18-C₂Ph** were also performed via an iterative parameter search on the exchange constants k_1 and k_2 , which were the rates for the site exchange of the hydride and the rotation of the phenylacetylene ligand, respectively. The NMR simulations for the temperature-dependent Cp* and methylene signals of **21-CO** were also performed via an iterative parameter search upon the exchange constants k , which was the rate for the rotation of the $\mu_3\text{-}\eta^2$ -benzylideneamido ligand. The activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger were determined from the plot of $\ln(k/T)$ versus $1/T$. Estimated standard deviations (σ) in the slope and y intercept of the Eyring plot determined the error in ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger , respectively. The standard deviation in ΔG^\ddagger was determined from the formula $\sigma(\Delta G^\ddagger)^2 = \sigma(\Delta H^\ddagger)^2 + [T\sigma(\Delta S^\ddagger)]^2 - 2T\sigma(\Delta H^\ddagger) \cdot \sigma(\Delta S^\ddagger)$.

Computational Details.

Density functional theory (DFT) calculations were carried out at $\omega\text{B97X-D}$ level in conjunction with the Stuttgart/Dresden ECP⁵ and associated with triple- ζ SDD basis sets for Ru. For C, H and O, 6-311G(2d,p) or 6-31(d) basis sets were employed. No simplified model compounds were used for the calculations. The molecular structures were drawn using the GaussView version 5.0 program.⁶ All calculations were performed using the Gaussian 09 software suite.⁷ Frequency calculations at the same level of theory as geometry optimizations were performed on the optimized structure to ensure that minima exhibit only positive frequency.

⁵ Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.

⁶ R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, 2009.

⁷ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Table S-2. Crystallographic Data. (1/5)

	2	3-C₃	11-C₂
(a) Crystal data			
Empirical formula	C ₃₁ H ₄₈ ORu ₃	C ₃₄ H ₄₈ ORu ₃	C ₃₃ H ₄₈ ORu ₃
Formula weight	739.90	775.93	763.92
Crystal description	Block	Platelet	Platelet
Crystal color	Black	Orange	Green
Crystal size (mm)	0.29 × 0.21 × 0.10	0.18 × 0.17 × 0.06	0.13 × 0.07 × 0.02
Crystalizing solution	Hexane (−30 °C)	Hexane (−30 °C)	Hexane (−30 °C)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> -1(#2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)
<i>a</i> (Å)	11.0481(3)	8.2312(5)	19.9767(10)
<i>b</i> (Å)	15.8251(4)	10.9852(6)	11.9683(5)
<i>c</i> (Å)	34.6098(9)	17.9327(11)	27.2163(12)
α (°)		89.861(6)	
β (°)	90.8470(10)	84.992(6)	103.979(7)
γ (°)		72.287(5)	
Volume (Å ³)	6050.4(3)	1538.23(16)	6314.4(5)
<i>Z</i> value	8	2	8
Dcalc (g/cm ³)	1.625	1.675	1.607
Measurement temp. (°C)	-130	-150	-150
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	1.499	1.479	1.440
(b) Intensity measurements			
Diffractionmeter	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)
Monochrometer	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ max (°)	55	55	55
Reflections collected	94681	15026	30114
Independent reflections	13865 (R _{int} = 0.0391)	6989 (R _{int} = 0.0364)	7189 (R _{int} = 0.0652)
Reflections observed (>2 σ)	13097	5511	5301
Abs. Correction type	Empirical	Numerical	Numerical
Abs. Transmission	0.6839 (min), 1.0000 (max)	0.8251 (min), 0.9123 (max)	0.8878 (min), 0.9682 (max)
(c) Refinement (Shelxl)			
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0241	0.0338	0.0467
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0561	0.0672	0.0940
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0257	0.0532	0.0753
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0568	0.0725	0.1036
Data / Restraints / Parameters	13865 / 150 / 796	6989 / 621 / 658	7189 / 150 / 453
GOF	1.081	1.015	1.027
Largest diff. Peak and hole	1.157 and −0.356 e.Å ⁻³	1.170 and −0.763 e.Å ⁻³	4.478 and −1.847 e.Å ⁻³

Table S-2. Crystallographic Data. (2/5)

	11-C₄	11-C₅	13
(a) Crystal data			
Empirical formula	C ₃₅ H ₅₂ ORu ₃	C ₃₆ H ₅₄ ORu ₃	C ₃₃ H ₅₀ ORu ₃
Formula weight	791.97	806.00	765.94
Crystal description	Block	Platelet	Platelet
Crystal color	Green	Green	Black
Crystal size (mm)	0.32 × 0.29 × 0.22	0.28 × 0.23 × 0.05	0.21 × 0.14 × 0.06
Crystalizing solution	Hexane (−30 °C)	Hexane (−30 °C)	THF (−30 °C)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)	<i>Pnma</i> (#62)
<i>a</i> (Å)	11.0462(4)	20.2988(7)	11.9558(3)
<i>b</i> (Å)	19.1105(8)	11.6205(3)	19.0833(5)
<i>c</i> (Å)	16.2092(7)	29.2649(7)	13.4363(4)
α (°)			
β (°)	105.264(7)	97.529(7)	
γ (°)			
Volume (Å ³)	3301.0(3)	6843.6(4)	3065.57(14)
Z value	4	8	4
Dcalc (g/cm ³)	1.594	1.565	1.66
Measurement temp. (°C)	-130	-110	-150
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	1.380	1.333	1.483
(b) Intensity measurements			
Diffractometer	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ max (°)	55	55	55
Reflections collected	32375	33351	46082
Independent reflections	7541 (R _{int} = 0.0364)	7827 (R _{int} = 0.0298)	3591 (R _{int} = 0.0494)
Reflections observed (>2 σ)	6731	6809	3227
Abs. Correction type	Numerical	Numerical	Empirical
Abs. Transmission	0.6997 (min), 0.8361 (max)	0.8039 (min), 0.8952 (max)	0.7085 (min), 1.0000 (max)
(c) Refinement (Shelxl)			
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0248	0.0259	0.0340
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0552	0.0593	0.0827
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0311	0.0337	0.0394
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0574	0.0628	0.0856
Data / Restraints / Parameters	7541 / 0 / 393	7827 / 0 / 388	3591 / 105 / 211
GOF	1.038	1.049	1.054
Largest diff. Peak and hole	1.215 and -0.855 e.Å ⁻³	1.591 and -0.798 e.Å ⁻³	1.080 and -0.953 e.Å ⁻³

Table S-2. Crystallographic Data. (3/5)

	14	16-a	18-C₂Ph
(a) Crystal data			
Empirical formula	C ₃₅ H ₅₂ ORu ₃	C ₃₅ H ₅₄ ORu ₃	C ₃₉ H ₅₂ ORu ₃
Formula weight	791.97	793.99	840.01
Crystal description	Platelet	Platelet	Platelet
Crystal color	Brown	Purple	Brown
Crystal size (mm)	0.15 × 0.10 × 0.07	0.25 × 0.24 × 0.03	0.15 × 0.15 × 0.03
Crystalizing solution	THF (−30 °C)	Toluene (−30 °C)	Hexane (−30 °C)
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> -1(#2)	<i>Pbcm</i> (#57)	<i>C2/m</i> (#12)
<i>a</i> (Å)	8.5339(4)	10.8524(2)	17.1450(8)
<i>b</i> (Å)	11.0477(5)	16.5784(3)	18.0527(7)
<i>c</i> (Å)	18.0862(9)	18.0031(3)	11.4019(5)
α (°)	89.3870(10)		
β (°)	85.913(2)		102.195(7)
γ (°)	73.041(2)		
Volume (Å ³)	1626.78(13)	3239.04(10)	3449.4(3)
<i>Z</i> value	2	4	4
Dcalc (g/cm ³)	1.617	1.628	1.618
Measurement temp. (°C)	-150	-130	-130
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	1.400	1.406	1.326
(b) Intensity measurements			
Diffractometer	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ max (°)	55	73	55
Reflections collected	16270	93876	17240
Independent reflections	7397 ($R_{\text{int}} = 0.0348$)	3829 ($R_{\text{int}} = 0.0315$)	4076 ($R_{\text{int}} = 0.0287$)
Reflections observed ($>2\sigma$)	5992	3679	3653
Abs. Correction type	Empirical	Numerical	Numerical
Abs. Transmission	0.6050 (min), 1.0000 (max)	0.7887 (min), 0.8973 (max)	0.8440 (min), 0.9472 (max)
(c) Refinement (Shelxl)			
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0330	0.0726	0.0208
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0778	0.1890	0.0457
R_1 (all data)	0.0451	0.0738	0.0264
wR_2 (all data)	0.0855	0.1898	0.0471
Data / Restraints / Parameters	7397 / 599 / 680	3829 / 315 / 344	4076 / 105 / 274
GOF	1.063	1.034	1.065
Largest diff. Peak and hole	1.701 and −0.970 e.Å ⁻³	11.840 and −1.498 e.Å ⁻³	0.496 and −0.364 e.Å ⁻³

Table S-2. Crystallographic Data. (4/5)

	19	21-CO	29-a
(a) Crystal data			
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₈ ORu ₃	C ₃₈ H ₅₃ NORu ₃	C ₃₅ H ₇₂ NBRu ₃
Formula weight	775.93	843.02	1109.19
Crystal description	Platelet	Platelet	Platelet
Crystal color	Orange	Brown	Brown
Crystal size (mm)	0.13 × 0.09 × 0.07	0.15 × 0.13 × 0.09	0.17 × 0.08 × 0.03
Crystalizing solution	Toluene (−30 °C)	THF (−30 °C)	Acetone/Et ₂ O (rt)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1(#2)	<i>P</i> -1(#2)	<i>P</i> -1(#2)
<i>a</i> (Å)	8.3176(6)	11.1921(5)	12.4455(5)
<i>b</i> (Å)	11.3133(10)	17.6387(9)	14.3432(5)
<i>c</i> (Å)	18.0864(15)	19.2657(8)	15.2154(7)
α (°)	86.035(3)	86.833(2)	101.073(7)
β (°)	84.297(3)	87.4520(10)	104.650(7)
γ (°)	65.900(2)	69.9030(10)	98.451(7)
Volume (Å ³)	1545.1(2)	3565.0(3)	2523.6(2)
<i>Z</i> value	2	4	2
Dcalc (g/cm ³)	1.668	1.66	1.460
Measurement temp. (°C)	-150	-110	-130
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	1.472	1.284	0.925
(b) Intensity measurements			
Diffractionmeter	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ max (°)	55	55	55
Reflections collected	15033	57240	24862
Independent reflections	6960 (R _{int} = 0.0499)	16303 (R _{int} = 0.0746)	11489 (R _{int} = 0.0452)
Reflections observed (>2 σ)	4943	12056	8423
Abs. Correction type	Empirical	Empirical	Numerical
Abs. Transmission	0.6330 (min), 1.0000 (max)	0.6262 (min), 1.0000 (max)	0.8977 (min), 0.9682 (max)
(c) Refinement (Shelxl)			
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0578	0.0509	0.0461
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1255	0.1080	0.0866
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0914	0.0769	0.0774
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1538	0.1202	0.0951
Data / Restraints / Parameters	6960 / 201 / 487	16303 / 0 / 762	11489 / 0 / 686
GOF	1.101	1.041	1.033
Largest diff. Peak and hole	1.548 and −1.941 e.Å ⁻³	1.218 and −1.214 e.Å ⁻³	1.137 and −0.740 e.Å ⁻³

Table S-2. Crystallographic Data. (5/5)

	31	39-C4-a
(a) Crystal data		
Empirical formula	C ₈₃ H ₉₃ NB ₂ Ru ₃ C ₄ H ₁₀ O	C ₃₅ H ₅₁ OBF ₄ Ru ₃
Formula weight	1503.53	877.77
Crystal description	Block	Block
Crystal color	Green	Orange
Crystal size (mm)	0.19 × 0.18 × 0.07	0.30 × 0.21 × 0.08
Crystallizing solution	Acetone/Et ₂ O (rt)	Acetone/Et ₂ O (rt)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P2₁/n</i> (#14)	<i>Cmca</i> (#64)
<i>a</i> (Å)	14.1669(4)	18.6669(3)
<i>b</i> (Å)	27.6809(6)	15.8059(3)
<i>c</i> (Å)	18.6840(5)	23.3917(5)
α (°)		
β (°)	94.278(7)	
γ (°)		
Volume (Å ³)	7306.6(3)	6901.7
Z value	4	8
Dcalc (g/cm ³)	1.367	1.690
Measurement temp. (°C)	-130	-150
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0.660	1.345
(b) Intensity measurements		
Diffractometer	Rigaku R-AXIS RAPID	Rigaku R-AXIS RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite
2 θ _{max} (°)	55	55
Reflections collected	114943	33492
Independent reflections	16752 (R _{int} = 0.0656)	4079 (R _{int} = 0.0297)
Reflections observed (>2 σ)	12554	3932
Abs. Correction type	Numerical	Numerical
Abs. Transmission	0.9062 (min), 0.9608 (max)	0.7716 (min), 0.9120 (max)
(c) Refinement (Shelxl)		
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0411	0.0275
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0887	0.0686
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0642	0.0283
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0977	0.069
Data / Restraints / Parameters	16752 / 414 / 1235	4079 / 22 / 270
GOF	1.009	1.113
Largest diff. Peak and hole	1.507 and -1.155 e.Å ⁻³	1.292 and -1.255 e.Å ⁻³

研究業績

国内学会・シンポジウム等における発表

- (1) ○高橋 勇太・高尾 俊郎・鈴木 寛治
「三核ルテニウム錯体上での二酸化炭素の分子変換反応の開発」(ポスター発表)
『日本化学会秋季事業 第3回 CSJ 化学フェスタ 2013』、P2-45、タワーホール船堀(東京)、
2013年10月
- (2) ○高橋 勇太・高尾 俊郎
「架橋カルボニル配位子を有する三核ルテニウムトリヒドリド錯体と不飽和炭化水素との反応」(口頭発表)
『日本化学会 第95春季年会』、3F3-09、日本大学(千葉)、2015年3月
- (3) ○高橋 勇太・高尾 俊郎
「炭素三員環を有する三核ルテニウム錯体の光反応性」(ポスター発表)
『第63回 有機金属化学討論会』、P3-72、早稲田大学(東京)、2016年9月
- (4) ○高橋 勇太・高尾 俊郎
「架橋カルボニル配位子を有する三核ルテニウムトリヒドリド錯体の性質」(口頭発表)
『日本化学会 第97春季年会』、1G2-39、慶應義塾大学(神奈川)、2017年3月
- (5) ○高橋 勇太・高尾 俊郎
「炭素三員環を有する三核ルテニウム錯体の合成と光反応性」(ポスター発表)
『第64回 有機金属化学討論会』、P3-32、東北大学(宮城)、2017年9月

学術雑誌

- (1) Takahashi, Y.; Nakajima, Y.; Suzuki, H.; Takao, T.
Synthesis of an Electron-Deficient Triruthenium Hydrido Complex Having a Bridging Carbonyl Ligand: Influence of a CO Ligand on the Properties and Reactivities of a Hydrido Cluster.
Organometallics **2017**, *36*, 3539-3552.
- (2) Takao, T.; Horikoshi, S.; Kawashima, T.; Asano, S.; Takahashi, Y.; Sawano, A.; Suzuki, H.
Catalytic Hydrogenation of Benzonitrile by Triruthenium Clusters: Consecutive Transformations of Benzonitrile on the Face of a Ru₃ Plane.
Organometallics **2018**, *37*, 1598-1614.

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導とご助言を賜りました高尾俊郎先生に厚く御礼申し上げます。研究に関わるだけでなく、長期インターンシップや在学期間の延長など、数多くのイレギュラーな手続きをする中で、大変お世話になりました。博士論文の作成時には私の不出来な文章を何度も添削していただきました。重ねて御礼申し上げます。

鈴木寛治先生からは化学とどう向き合うかといった、研究者としての心構えを学びました。また、研究を円滑に進めるためには化合物についてだけでなく、1つ1つの実験操作や実験装置に対する深い理解も重要であることを教わりました。おかげさまで扱いが難しい錯体のデータをとることができるようになりました。心より御礼申し上げます。

大石理貴先生には日ごろからこちらの想定していない観点からの助言を頂き、常に刺激を受けておりました。さまざまな観点から考えることの重要性を教えていただき、心より感謝しております。

研究室の諸先輩方にも大変お世話になりました。特に田原淳士先輩にはご自身の博士論文の執筆で忙しい中、研究のいろはを教えていただきました。卒業後も進路の相談に乗っていただくなど何かと気にかけていただき、誠に感謝しております。

同期の下川隆一君、河原知博君、チャンズイタック君、鳥羽田雄志君、中西勇介君、渡部航君とは重要な話から何気ない話まで、本当にいろいろなことを話しました。研究室に入る前は話したことがない人がほとんどだったため不安でしたが、半年もしないうちにとっても仲良くなることができ、研究室での生活がとても楽しいものとなりました。研究がうまくいかないときも同期の存在は非常に励みになり、モチベーションを維持することができました。本当にありがとうございます。

後輩のみなさんからはいつも新しい刺激を受け、とても感謝しております。毎年、非常に個性豊かなメンバーが集まり、新鮮な気持ちで研究することができました。博士課程に進学した近森寛樹君と鶴田浩之君は自分からどんどんいろんな仕事をしてくれて、本当に助かりました。ありがとうございます。2人ならばきっと素晴らしい博士論文を完成させることができると信じております。

最後になりましたが、私の研究生生活を精神的、経済的に支えてくださった両親に心より感謝申し上げます。

平成 30 年 8 月
高橋 勇太