

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	二核ルテニウム錯体による有機ケイ素化合物の活性化
Title(English)	
著者(和文)	高尾俊郎
Author(English)	TOSHIRO TAKAO
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第2917号, 授与年月日:1995年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第2917号, Conferred date:1995/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成六年度 博士論文

二核ルテニウム錯体による有機ケイ素化合物の活性化

東京工業大学
化学工学専攻
92D08090

理工学研究科
鈴木（寛）研究室
高尾 俊郎

An Activation of Organosilicon Compounds with Dinuclear Ruthenium Complex

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan*

Toshiro Takao

．．．目次．．．

第1章 序論

1-1 節	含ケイ素錯体	3
1-2 節	2核錯体上での基質の活性化 --- <i>Bimetallic Activation</i> の発現 ---	7
1-3 節	2核ルテニウムテトラヒドリド錯体の反応性	10
1-4 節	本研究の目的	13

第2章 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体とジヒドロシラン類の反応

2-1 節	緒言	17
2-2 節	ビス- μ -シリル錯体の合成と同定	24
2-3 節	ビス- μ -シリル錯体の構造解析	29
2-4 節	ビス- μ -シリル錯体の動的挙動について	37
2-5 節	ビス- μ -シリル錯体の生成機構	39
2-6 節	ビス- μ -シリル錯体の反応性	
	(1) ビス- μ -シリル錯体の熱分解反応 --- η^2 -Si-H 結合の酸化的付加 ---	43
	(2) ビス- μ -シリル錯体とプロトン酸との反応 --- カチオン性ビス- μ -シリル錯体の合成と性質 ---	45
	(3) ビス- μ -シリル錯体とハロゲン化物との反応	51
	(4) H/D 交換反応	52

第3章 μ -シラン錯体の合成とその性質および反応性

3-1 節	緒言	57
3-2 節	μ -シラン錯体の合成	58
3-3 節	μ -シラン錯体と一酸化炭素との反応	62
3-4 節	μ -シラン錯体とシラン類との反応	66
	(1) フェニルシランとの反応	67
	(2) ジエチルシランとの反応	71
3-5 節	μ -シラン錯体とアセチレンとの反応	75
	(1) μ -シリル; μ -ビニル錯体の合成	78
	(2) μ -シリレン; μ -エチリダイン錯体の合成 --- 錯体 12 の熱分解反応 ---	74
	(3) μ - η^3 : η^3 -ビスアリル錯体の合成	79
3-6 節	H/D 交換反応	81
3-7 節	カチオン性ビス- μ -シリル錯体からの μ -シラン錯体の合成	82

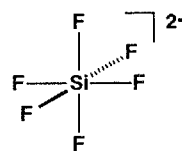
第4章	2核ルテニウムテトラヒドリド錯体とモノヒドロシラン類の反応	
4-1節	緒言	87
4-2節	Si-C(Ph) 結合の酸化的付加	94
4-3節	ビニルシラン類の反応	97
4-4節	Si-C(alkyl) 結合の酸化的付加	99
4-5節	ビス- μ -シリレン錯体 3b , 3e の構造解析	101
第5章	μ -シリレン錯体の合成およびその性質	
5-1節	緒言	109
5-2節	μ -シリレン錯体の合成	115
5-3節	μ -シリレン錯体の性質	118
5-4節	水素との反応	122
5-5節	トリメチルホスフィンとビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体との反応 --- 架橋ケイ素配位子の回転 ---	123
5-6節	一酸化炭素との反応 (1) ジカルボニル; ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-SiR}_2)]_2$ (17) の合成 (2) μ -カルボニル; μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiR}_2)(\mu\text{-CO})$ (18) の合成 (3) カルボニル; μ -シリレン錯体の構造	130 133 135
5-7節	ヨウ化メタンによる Ru-Si 結合の開裂	139
第6章	ビス- μ -シリレン錯体と不飽和炭化水素との反応	
6-1節	緒言	143
6-2節	2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2\text{CH=CHSiPh}_2)$ (21a) の合成およびその構造	147
6-3節	その他のジシラルテナシクロペンテン錯体; ジシラルテナシクロペンテン錯体 21 の性質	153
6-4節	μ -ビニルシリル; μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)\{\mu\text{-SiPh}_2\text{-(CH=CH}_2)\}(\mu\text{-H})(\text{H})$ (22a) の合成	157
6-5節	ビス- μ -シリレン錯体とエチレンとの反応	161
6-6節	ビニリデン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})]_2(\text{PMe}_3)(=\text{C=CH}_2)$ (23) の合成	162
第7章	総括	165
第8章	実験	173

1 章 序論

第1章 序論

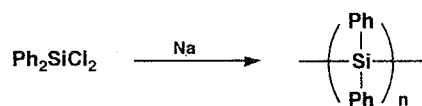
1節 含ケイ素有機金属錯体

ケイ素は周期表で炭素の下に位置しており、炭素と類似した性質を有すると予想されるが、実際にケイ素は炭素と同様に sp^3 混成軌道により四面体型の結合を形成する。しかし、ケイ素は最外殻電子配置が $3s^2 3p^2 3d^0$ であり空の d 軌道を持つため、炭素と異なり五配位、六配位といった結合様式を取ることも可能となる。ヘキサフルオロケイ素アニオン SiF_6^{2-} の構造は正八面体型であることがX線構造解析により明らかにされたが、これはケイ素が $3sp^3 d^2$ 混成軌道を形成していることを示している¹。この空の d 軌道の存在により、ケイ素化合物は炭素系化合物とは全く異なる反応性や光・電子物性を示すことが考えられ、炭素系材料では実現困難な機能の発現が期待される。そういった視点から、最近では種々の電気的特性を持ったポリシランが注目を浴びている。



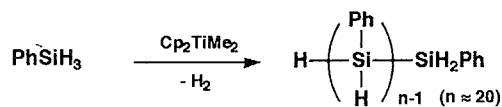
ケイ素アニオン (silicate) の例

主鎖がケイ素によって構成されるポリシランの物性は Si 鎖に沿って非局在化した σ 電子によって特徴付けられ、ポリアセチレン等の π 電子系炭素高分子と同様に導電性を示すことが知られている。また、光照射による Si-Si 結合のラジカル的な切断を利用したフォトレジストへの応用や、非線形光学材料、セラミック前駆体あるいはケイ素繊維として様々な機能性材料への用途が期待されている²。



(eq. 1-1)

最初のポリシランであるジフェニルポリシラン $[-SiPh_2-]_n$ は 1924年に Kipping らによりジクロロジフェニルシラン Ph_2SiCl_2 の金属ナトリウムを縮合剤として用いた Wurtz 型反応によって合成された (eq. 1-1)³。今日まで用いられてきた一般的なポリシランの合成方法も Kipping の方法に準ずるものである。しかし、この反応は不均一系で行われるために反応の制御が難しく、通常ポリシランの収率は低く、また分子量分布も広い。ポリシラン合成に関

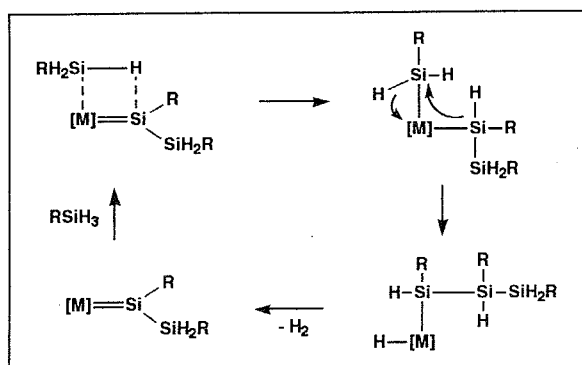


(eq. 1-2)

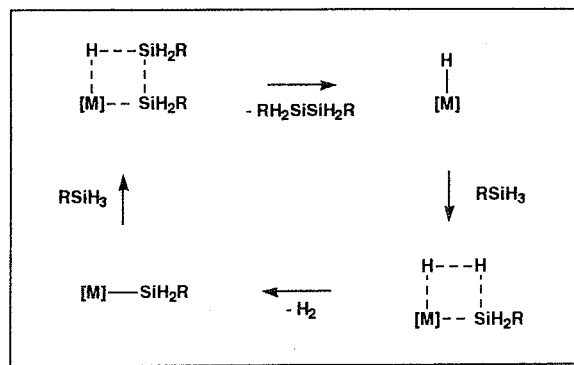
(1) Keteelar, J. A. A. *Kristallogr.* **1935**, 92, 155.

(2) 石川満夫, 高分子素材 One Point - 29 新しい有機ケイ素ポリマー, 高分子学会編集; 共立出版, 1991.

(3) Kipping, S. F. J. *Chem. Soc.* **1924**, 125, 2291.



Scheme 1-1 シリレン中間体を経由するシランの脱水素重合



Scheme 1-2 σ -bond metathesis 機構によるシランのカップリング

してこれまでも幾つかの改良法が提唱されてきたが⁴、高分子量のポリシランの触媒的な合成法の早急な開発が学術的・工業的にも望まれている。

最初の遷移金属触媒による直鎖ポリシランの触媒的合成は 1986年に Harrod らによって行われた (eq. 1-2)⁵。彼らはチタノセン、ジルコノセン錯体 Cp_2MR_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Cp}; \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) を触媒として用いることにより約 20 量体のポリシランを合成した。当初、この脱水素重合はシリレン中間体 $\text{LnM}=\text{SiRH}$ を経由して進行するものと考えられていたが (Scheme 1-1)^{5c}、その後の Tilley らによる様々な動力学的・速度論的な研究によって、その重合機構は「 σ -bond metathesis」による逐次反応であることが明らかにされた (Scheme 1-2)⁶。Tilley らはジルコノセン触媒 $\text{CpCp}'\text{Zr}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Me}$ (Cp' ; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) によるフェニルシラン PhSiH_3 の脱水素重合により約 44 量体 ($\text{Mn} = 5300$) の直鎖状のポリシラン $[-\text{SiPhH}-]_n$ を合成した。この σ -bond metathesis 機構は多くの d 電子を有する後周期遷移金属錯体の反応については一般的な反応ではないが、求電子的な前周期遷移金属錯体、特にランタノイド、アクチノイド系列の有機金属錯体に特徴的な反応である⁷。

Scheme 1-1 に示したシリレン中間体は金属とケイ素間に二重結合を有するものであり、様々な反応で重要な活性中間体と考えられている。後周期遷移金属錯体触媒 $[\text{MCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$) とジシラン $\text{RMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$ の

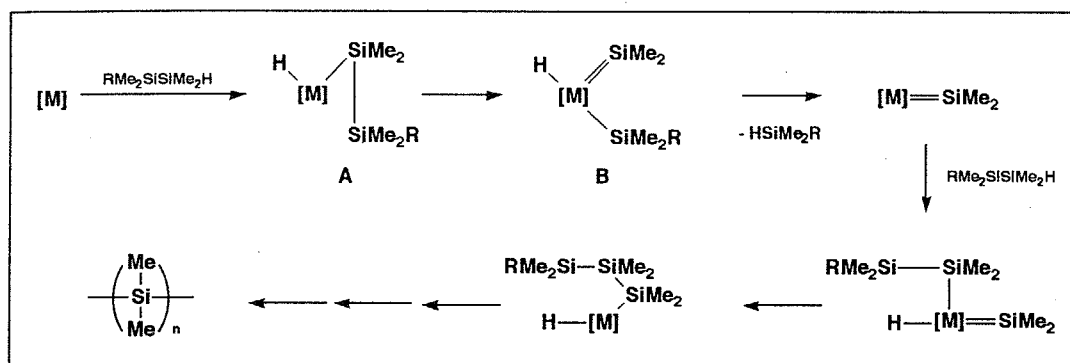
(4) (a) Miller, R. D.; Rabolt, J. F.; Sooriyakumaran, R.; Fleming, W.; Fickes, G. H.; Farmer, B. L.; Kuzmany, H. *ACS Symposium Series*, 360 *Inorganic and Organometallic Polymers*, Chapter 4, 1988. (b) Gauthier, S.; Worsfold, D. J.; *Macromolecules* 1989, 22, 2213.

(5) (a) Aitken, C.; Harrod, J. F. *J. Organomet. Chem.* 1985, 279, C11. (b) Aitken, C. T.; Harrod, J. F.; Samuel, E. J. *Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4059. (c) Aitken, C.; Harrod, J. F.; Gill, U. S. *Can. J. Chem.* 1987, 65, 1804. (d) Aitken, C.; Barry, J.; Gauvin, J. F.; Harrod, J. F.; Malek, A.; Rousseau, D. *Organometallics* 1989, 8, 1732. (e) Harrod, J. F.; Ziegler, T.; Tschinke, V. *Organometallics* 1990, 9, 897.

(6) (a) Tilley, T. D. *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 22. (b) Woo, H.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5698. (c) Woo, H.; Walzer, J. F.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7047. (d) Woo, H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3757. (e) Forsyth, C. M.; Nolan, S. P.; Marks, T. J. *Organometallics* 1987, 6, 1595. (f) Corey, J. Y.; Zhu, X.-H.; Bedard, T. C.; Lange, L. D. *Organometallics* 1991, 10, 924.

(7) see, for example; (a) Weston, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6491. (b) Fendrick, C. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2214.

反応では不均化反応によってケイ素-ケイ素結合が形成されると考えられている (Scheme 1-3)⁸。Kumada らは Scheme 1-3 に示した反応でシランオリゴマー $[-\text{SiMe}_2-]_n$ ($n = 1 \sim 6$) を合成した。シリレン中間体 **B** はジシランの Si-H 結合が酸化的付加することによって生じたジシラン中間体 **A** から、 β -ケイ素が [1,2]-シフトすることによって生成すると考えられている。また、置換アセチレンを用いた捕捉実験により系中でシリレン種が生成していることが確認された^{8b}。シリレン錯体と類似の化合物は他の 14 族元素 (C, Ge, Sn, Pb) についてはそれぞれカルベン錯体⁹、ゲルミレン錯体¹⁰、スタニレン錯体¹⁰、プルムビレン錯体¹⁰として安定に単離されている。しかし、シリレン錯体は、錯体自体の不安定さのために単離が困難であり、直接その構造が示されることはなかった¹¹。



Scheme 1-3 不均化によるケイ素-ケイ素結合の生成機構

1980 年代の後半になって、Zybill,¹² Tilley,¹³ Ogino¹⁴ らによって塩基で安定化された形で初めてシリレン錯体 (Donor-Stabilized Silylene) が合成・単離され、その存在が明らかにされた。さらに、最近では塩基で安定化されていないタイプのシリレン錯体 (Base-Free Silylene) も合成されるようになった¹⁵。シリレン以外の活性中間体も遷移金属を用いることによって安定に単離されている。これまでにケイ素-炭素、ケイ素-ケイ素、ケイ素-

(8) (a) Yamamoto, K.; Okinoshima, H.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, C7. (b) Okinoshima, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9263.

(9) see, for example; Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1.

(10) Petz, W. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019.

(11) (a) Schmid, G.; Welz, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 785. (b) Sakurai, H.; Kamiyama, Y.; Nakadaira, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 674.

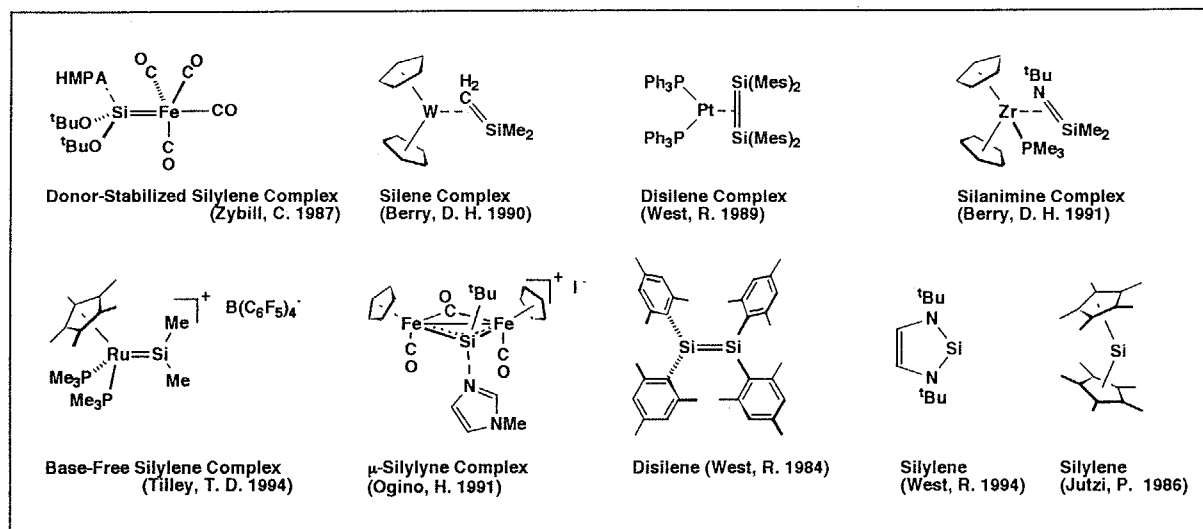
(12) (a) Zybill, C.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 669. (b) Zybill, C.; Wilkinson, D. L.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 583. (c) Zybill, C.; Müller, G. *Organometallics* **1988**, *7*, 1368. (d) Zybill, C.; Wilkinson, D. L.; Leis, C.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 203. (e) Leis, C.; Zybill, C.; Lachmann, J.; Müller, G. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1163. (f) Leis, C.; Wilkinson, D. L.; Handwerker, H.; Zybill, C.; Müller, G. *Organometallics* **1992**, *11*, 514. (g) Probst, R.; Leis, C.; Gamper, S.; Herdtweck, E.; Zybill, C.; Auner, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1132. (h) Handwerker, H.; Leis, C.; Gamper, S.; Zybill, C. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *200*, 763. (i) Handwerker, H.; Leis, C.; Probst, R.; Bissinger, P.; Grohmann, A.; Kiprof, P.; herdtweck, E.; Blümel, J.; Auner, N.; Zybill, C. *Organometallics* **1993**, *12*, 2162.

(13) (a) Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872. (b) Straus, D. A.; Zhang, C.; Quimbata, G. E.; Grubbs, S. D.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673. (c) Straus, D. A.; Grubbs, S. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7801. (d) Zhang, C.; Grubbs, S. D.; Tilley, T. D. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1173.

(14) (a) Ueno, K.; Tobita, H.; Shimoi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4092. (b) Tobita, H.; Ueno, K.; Shimoi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3415. (c) Takeuchi, T.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 835. (d) Koe, J. R.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 2479. (e) Ueno, K.; Tobita, H.; Ogino, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 93. (f) Tobita, H.; Wada, H.; Ueno, K.; Ogino, H. *Organometallics* **1994**, *13*, 2545. Donor-stabilized μ -silylene; (f) Kawano, Y.; Tobita, H.; Ogino, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 843.

(15) (a) Grubbs, S. D.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 358. (b) Grubbs, S. D.; Tilley, T. D.; Arnold, F. P.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7884. (c) Grubbs, S. K.; Tilley, T. D.; Arnold, F. P.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5495. (d) Grubbs, S. K.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6951.

窒素間に不飽和結合を有する化合物がそれぞれシレン錯体¹⁶、ジシレン錯体¹⁷、シラニミン錯体¹⁸として合成・単離され、その構造が明らかにされた。また、最近では特殊な置換基を用いてはいるが2価のケイ素も安定に単離されており¹⁹、ケイ素の化学の多彩さが改めて認識され始めている。



不飽和なケイ素配位子を有する錯体の例

炭素は単結合、二重結合、三重結合といった多様な結合様式を取ることが可能であり、また有機金属錯体としてもカルベン錯体、カルバイン錯体、 π -錯体などといった多種の構造が知られている。ケイ素に関しては、ケイ素-ケイ素間の三重結合の存在こそ知られていないが、ジシレン $R_2Si=SiR_2$ は安定に単離されており²⁰、また上に示した様に種々の形で遷移金属と結合を持つことが明らかにされている。また、ケイ素-ケイ素結合が主鎖となりポリマーを形成し得るという点で炭素と類似しており、無限の拡がりを持つ炭素の化学-有機化学-と同等の展開がケイ素に対しても期待される。

また、近年では有機ケイ素化合物を用いた炭素-炭素結合生成反応も開発されているが(eq. 1-3)²¹、そういった有機合成法の開発に伴い、より簡便に、かつ高選択的に有機ケイ素化合物を与える手法の開発も望まれている。反応機構を理解する上で、また新規な触媒反応の開発に際して遷移金属上の配位子の挙動および反応性に関する基

(16) (a) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7558. (b) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4079. (c) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1201. (d) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5527. (e) Koloski, T. S.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6405. (f) Djurovich, P. I.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 2551.

(17) Dinuclear Complexes; (a) Hencken, G.; Weiss, E. *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1747. (b) Zarate, E. A.; Tessier-Youngs, C. A.; Youngs, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4068. (c) Anderson, A. B.; Shiller, P.; Zarate, E. A.; Tessier-Youngs, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **1989**, *8*, 2320. (d) Horng, K. M.; Wang, S. L.; Liu, C. S. *Organometallics* **1991**, *10*, 631. Mononuclear Complexes; (e) Pham, E. K.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7667. (f) Pham, E. K.; West, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 1517. (g) Berry, D. H.; Chey, J. H.; Zipin, H. S.; Carroll, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 452. (h) Berry, D. H.; Chey, J.; Zipin, H. S.; Carroll, P. J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1189. (i) Hong, P.; Damrauer, N. H.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 3698.

(18) (a) Procopio, L. J.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1870. (b) Procopio, L. J.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 3088.

(19) (a) Jutzi, P.; Kanne, D.; Krüger, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164. (b) Jutzi, P. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629. (c) Denk, M.; Lennon, R.; Hayashi, R.; West, R.; Belyakov, A. V.; Verne, H. P.; Haaland, A.; Wagner, M.; Metzler, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691. (d) Denk, M.; Hayashi, R. K.; West, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 33.

(20) see, for example Fink, M. J.; Michalczyk, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *Organometallics* **1984**, *3*, 793.

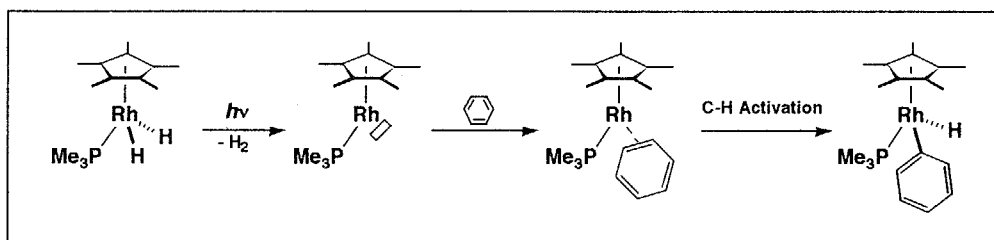
(21) see, for example; 細見彰, 櫻井英樹, 有化誌, **1985**, *43*, 406.

基礎的な知見を得ることは重要なことであり、また意義深いことと思われる。しかし、これまでの含ケイ素錯体の化学は無機化学の視点に立脚したものが多く、その反応性、特に金属上のケイ素配位子の挙動および反応性に関しての系統立った研究は非常に少ない。様々な構造を有するケイ素錯体が合成されるようになった現在、ケイ素配位子の基礎的な性質を理解することは、ケイ素の新たな性質を解明するための重要な手段であると思われる。



2節 2核錯体上での基質の活性化 --- Bimetallic Activation の発現 ---

遷移金属錯体を用いて基質を活性化するためには金属上に配位不飽和座を設けることが必要である。それと同時に、基質を金属中心の近傍に引き寄せることが重要となる。Jones らは配位不飽和な活性種 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)]$ を用いてベンゼンの C-H 結合を切断することに成功しているが、その酸化的付加はベンゼンが C=C 結合によって金属中心に η^2 -配位した π -中間体を經由して進行することが明らかにされた (Scheme 1-4)²²。ベンゼンの C-H 結合は、その結合解離エネルギーだけを比較した場合、アルカンの C-H 結合よりも切断されにくいと予想される。しかし、実際はベンゼンの C-H 結合はアルカンの C-H 結合よりも圧倒的に切断され易く、またその報告例も多い。配位力の弱いアルカンの C-H 結合はベンゼンの場合のような中間体を形成しにくい。これに対し、ベンゼンの C-H 結合の切断は π -中間体での分子内反応と考えることができ、このエントロピー的な効果によって容易に C-H 結合が切断されたものと考えられる。すなわち C=C 二重結合の pre-coordination によって C-H 結合が活性化されたものと見なすことができる。リン原子の配位によって金属近傍に取り込まれたトリフェニルホスフィン配位子のフェニル基の C-H 結合も容易に切断されることが知られているが（オルトメタル化）、これも同様なエントロピー的な効果によるものと考えられる。



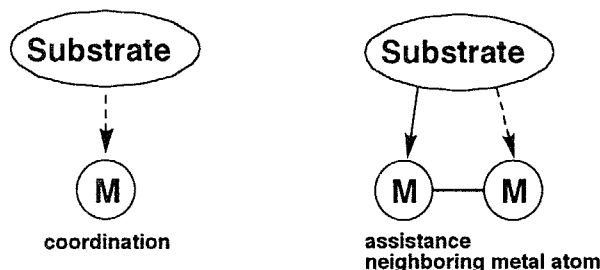
Scheme 1-4 ベンゼンの C-H 結合の酸化的付加

以上の例からも明らかなように、分子間では起こりにくい反応も基質を金属上に取り込むことにより分子内反応

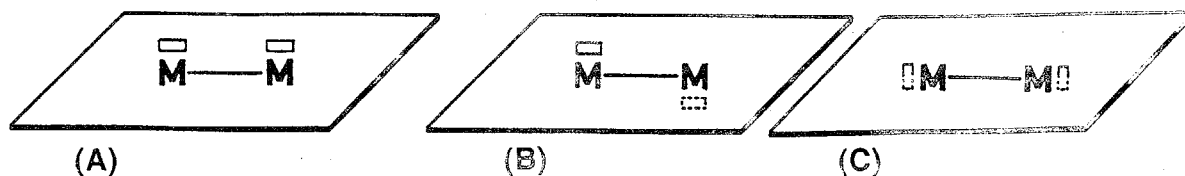
(22) (a) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4814. (b) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 620. (c) Jones, W. D.; Feher, F. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2376. (d) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650. (e) Jones, W. D.; Feher, F. J. *Organometallics* **1983**, *2*, 686. (f) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4240.

に置き換え、比較的容易に行なうことが可能となる。従って、基質を金属中心の近傍に取り込み、さらに金属上に新たに活性点を発生させることができれば不活性基質の活性化が実現できるものと思われる。

複核錯体では「基質が配位する金属中心 (coordination site)」と「基質の結合を切断する金属中心 (activation site)」の役割を異なる金属が果たすことが可能となる。従って、複核錯体上では基質を分子内に取り込むことによるエントロピー的効果を利用した反応を容易に行なうことができるものと考えられる。配位することによって活性化された基質に対し、隣接する金属中心がさらに関与することにより単核錯体とは異なる様式で基質の活性化が起こることが期待される。これが *Bimetallic Activation* であり、複核錯体の反応として最も特徴的な点であると考えられる。



複核錯体に特徴的な反応 (*Bimetallic Activation*) を行なうためには2つの活性点、すなわち coordination site と activation site が同時に基質と関与できることが重要である。そのためには隣接した金属上で、しかも2つの金属中心を含む面の同じ側に配位不飽和座を発生させることが必要となる (Scheme 1-5; A)。Scheme 1-5 に示した B あるいは C の様な配置では2つの配位不飽和座が基質と同時に関与することは不可能である。A の配置を達成するためには、まず反応場を2つの金属中心の間、あるいはその周辺に限定することが必要であり、さらに2つの金属上に同時に配位不飽和座を形成しなければならない。



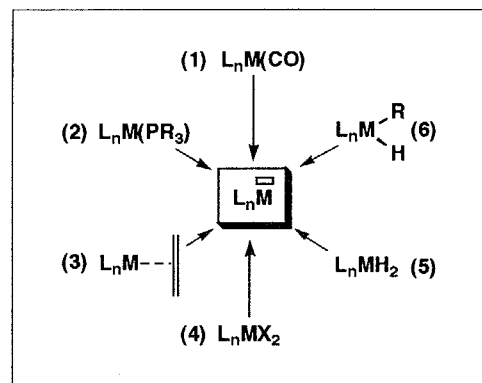
Scheme 1-5 隣接した2つの金属上の配位不飽和座の配置

配位不飽和種 LnM を発生させる方法として一般的に用いられるものには (1) カルボニル配位子の脱離 (2) ホスフィン配位子の脱離 (3) 配位オレフィンの脱離 (4) アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を用いた $M-X$ 結合の還元 (5) 2つのヒドリド配位子の水素分子としての脱離 (6) アルキル基とヒドリド配位子間のアルカンとしての脱離などが挙げられる (Scheme 1-6)。この中でホスフィン、オレフィンなどは単核錯体においては頻繁に用いられる配位子であるが、2核錯体上で2つの配位不飽和座を同時に発生させるには架橋配位子であることが望ましい。従って、このうち2つの配位不飽和座を同時に形成することが可能な方法としては (1), (4), (5), (6) に限定される。しかし、(6) に関しては2つの金属にまたがる還元的脱離も観測されているが、そのようなアルキル錯体は熱的に不安定であるため系中で発生させるしかなく、安定に合成・単離することが難しい。また、カルボニル配位子は、その π -酸性のために金属中心の電子密度を下げ、その反応性を低下させる。従って、*Bimetallic Activation* の目的である不活性基質の活性化とは適合しない。(4) の出発原料となるポリ- μ -ハロゲノ錯体も中心金属が高酸化状態と

なるため、酸化付加活性が低下し *Bimetallic Activation* を達成するための precursor としては不適當である。

これに対し、(5) のヒドリド錯体は比較的安定に単離することが可能であり、またヒドリド配位子は架橋位を占めることも知られている。さらに、配位不飽和座を形成する際に脱離する分子は水素であるということからも他の方法に比べて非常に有利であると考えられる。

ルテニウム(III)ジクロリド錯体 $[\text{Cp}'\text{RuCl}_2]_2$ と LiAlH_4 を反応させた後にアルコールで処理することによって、2つのルテニウムの間に4つの架橋水素を有する2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) が得られる (eq. 1-4)^{23,24,25}。その構造はX線回折法によって明らかにされており (Figure 1-1)、結晶状態での水素原子間の距離 (av. 1.46 Å) ならびに溶液中での NMR 緩和時間 (T_1) 測定などから、classical なヒドリド錯体であることが確認された。しかし、Morokuma らによる ab Initio MO 計算からはヒドリド配位子間に結合性の相互作用を持った状態も比較的安定であることが明らかにされ ($\Delta H = 3.2$ Kcal/mol)、その反応系中では十分に分子状水素錯体の寄与が考えられることがわかった²⁶。Omori らは錯体 **1** の4つのヒドリド配位子を重水素化した錯体 $\text{Cp}'\text{-Ru}(\mu\text{-D})_4\text{RuCp}'$ (**1-d₄**) と水素との反応から、室温で錯体 **1-d₄** 由来の重水素が全て水素に交換されることを報告している (eq. 1-5)。この H/D 交換反応は A の様な遷移状態を考えることにより説明でき、分子状水素中間体を経由して進行しているものと考えられる。



Scheme 1-6 配位不飽和種 L_nM の生成

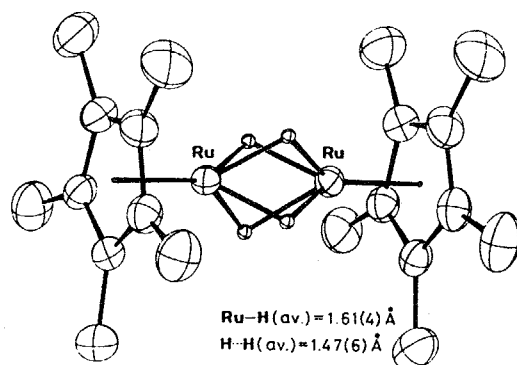
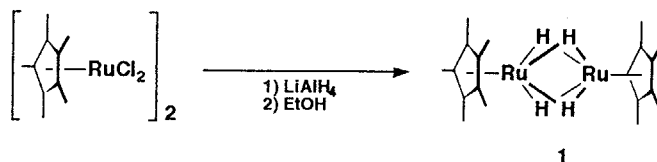


Figure 1-1 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) の分子構造



(eq. 1-4)

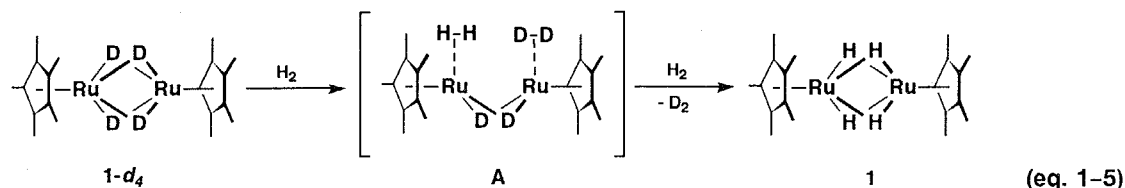
テトラヒドリド錯体の4つのヒドリド配位子のうち2つが水素として還元的に脱離する場合、それは cis 位で起こる。従って、配位不飽和座は必然的に配位面の同じ側に生じることとなる。また、1分子の水素が脱離した後も2

(23) (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, 7, 2243. (b) Suzuki, H.; Omori, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, 7, 2579. (c) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, 13, 1129.

(24) Omori, H. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, **1991**.

(25) Lee, D. H. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, **1988**.

(26) Koga, N.; Morokuma, K. *J. Mol. Struct.* **1993**, 300, 181.

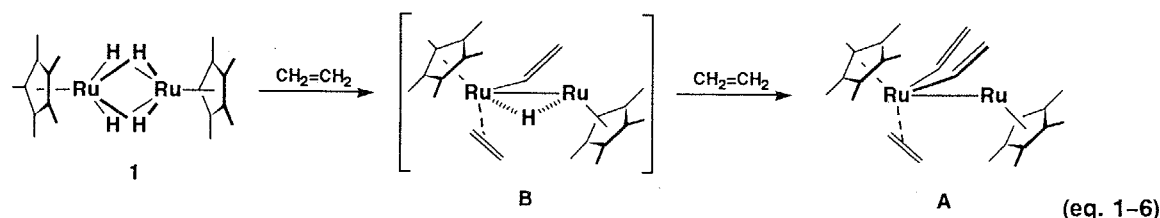


つの金属中心は2つの架橋ヒドリドによって結び付けられており、その遷移状態においても2核構造を保つものと考えられる。さらに2つの金属上の配位面は、それと直交する2つの嵩高い Cp' 基によって挟まれており、反応場が金属周辺に限定されることとなる。このように2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** は Scheme 1-5 の A に示した反応場を与える活性種の前駆体として用いることができ、従って基質の活性化に際して2つのルテニウム中心は協同的に作用することが期待される。

2つの金属の間に4つの架橋水素を持った2核のポリヒドリド錯体は $Cp'Ru(\mu-H)_4RuCp'$ (**1**) 以外に Chatt らによって合成され、Bau らによって構造が明らかにされた $Re_2(H)_4(\mu-H)_4(PEt_2Ph)_4$ が知られているが²⁷、この錯体は支持配位子としてホスフィン配位子を有しており、また4つの末端のヒドリドも持っているため、これを前駆体として用いた場合には反応場を A の型に特定できず、2核反応場での反応を検討する上で良好なモデル錯体となり得ない。

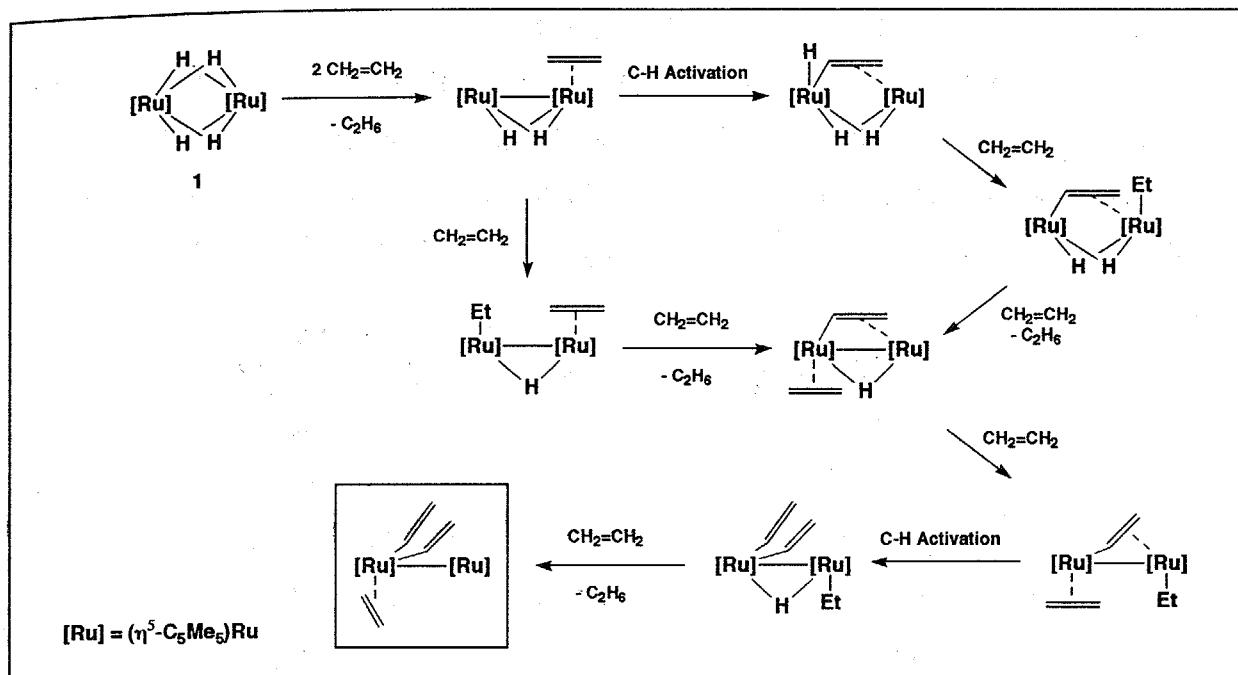
3節 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体の反応性

Omori らは2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** とオレフィン類との反応を詳細に検討し、実際に2つの金属中心が基質に対し協同的に作用することを明らかにした。錯体 **1** と 1 atm のエチレンの反応では2核のジビニル錯体 $[Cp'Ru(\mu-\sigma:\eta^2-CH=CH_2)]_2(CH_2=CH_2)$ (A) が得られる (eq. 1-6)。反応を詳細に検討することにより、エチレンの水素化によって錯体 **1** から2核の配位不飽和種が生成することが確認された。また、低温下での反応を NMR を用いて追跡することによりジビニル錯体はヒドリドモノビニル中間体 B を経由して得られることが明らかにされた (Scheme 1-7)。



この反応ではエチレンの $C(sp^2)-H$ 結合が切断されるが、これはエチレンが一方の金属に π -配位し、さらに他方の金属中心が配位したエチレンの $C-H$ 結合を活性化することによって達成されたものと考えられる。エチレンの $C-H$ 結合の結合エネルギーは 120 Kcal/mol であり、熱力学的には非常に強固な結合である。しかし、2核錯体のエ

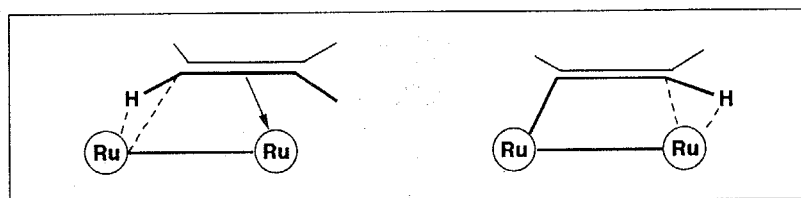
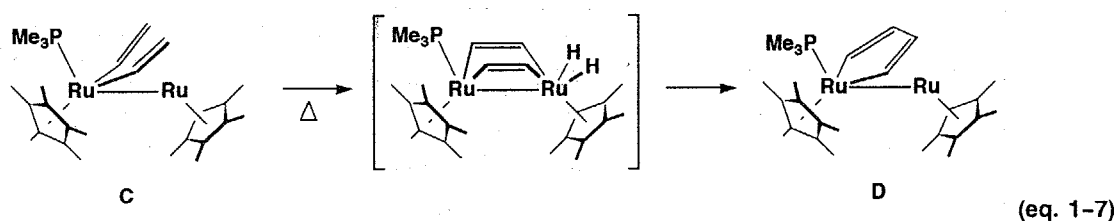
(27) (a) Bau, R.; Carrol, W. E.; Teller, R. G.; Koetzle, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 3872. (b)



Scheme 1-7 予想されるジビニル錯体 A の生成機構

ントロピー的な効果を用いることにより、非常に温和な反応条件下で容易に切断することが可能となる。

また、加熱によって架橋ビニル基の C-H 結合はさらに切断される。Omori らはジビニル錯体 A とトリメチルホスフィンとの反応により得られるトリメチルホスフィン配位子を持つジビニル錯体 C をトルエン中で加熱することにより、ルテナシクロペンタジエン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-CH=CH-CH=CH})(\text{PMe}_3)$ (D) が生成することを確認している (eq. 1-7)。錯体 D はビニル基の末端 C-H 結合の酸化的付加に続く還元的脱離によって得られたものと考えられており、ここでも基質に対する 2 つの金属中心の協同的な作用を観察することができる。

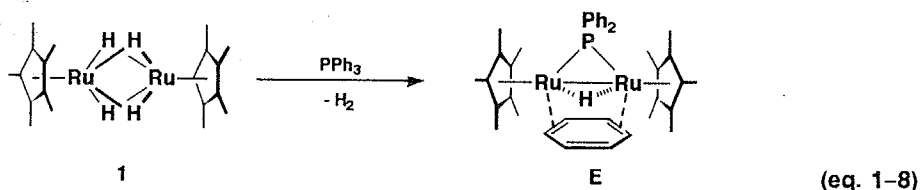


Scheme 1-8 2 核錯体上でのエチレンの活性化

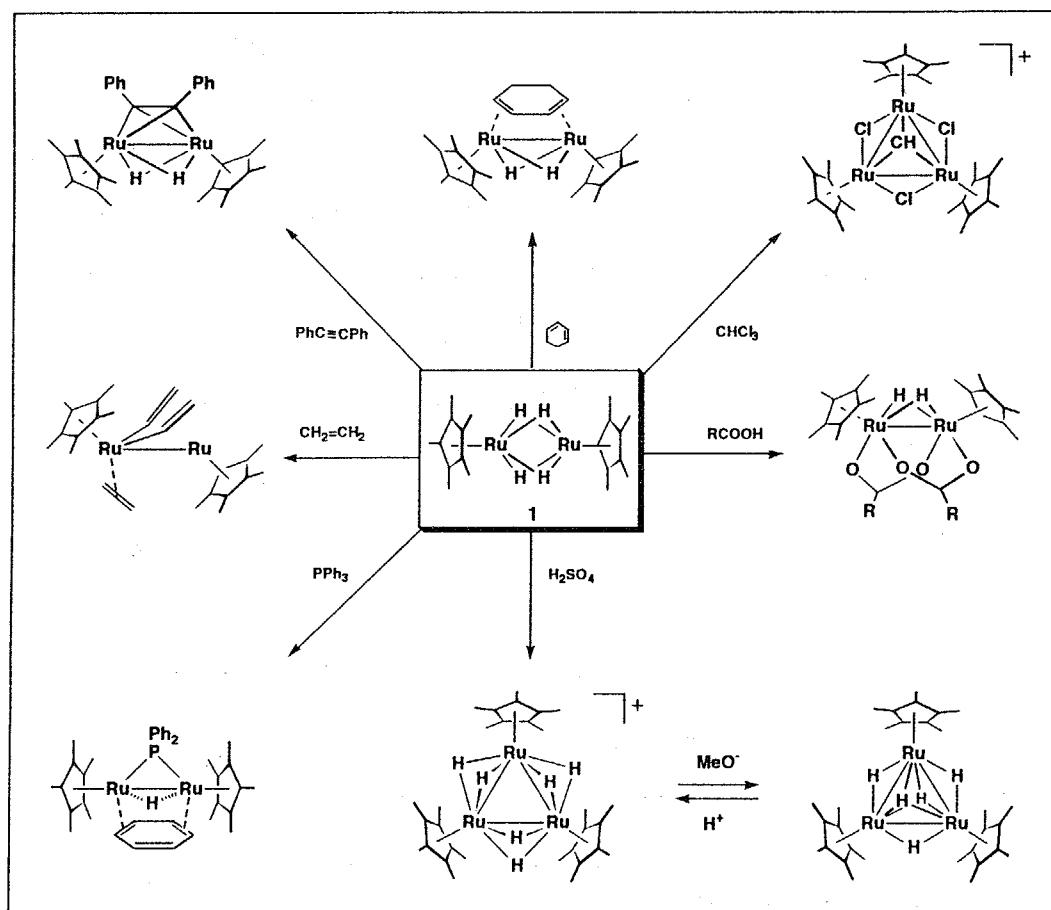
これまでに示してきた C-H 結合切断における 2 つのルテニウム中心の関与の様子を模式的に Scheme 1-8 に示した。錯体 A が生成する際には、配位したエチレンの C-H 結合を反対側のルテニウムが切断しており、錯体 D の場合は σ -結合したビニル基の C-H 結合が反対側の金属中心によって切断される。この様に、2 核錯体上の反応

は自由度が高く、多彩な様式で基質を活性化することが可能と考えられる。

錯体 **1** はリン-炭素結合を切断することも明らかにされている²⁸。錯体 **1** とトリフェニルホスフィンとの反応では P-C 結合が切断され、架橋ホスフィド錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)$ (**E**) が得られる (eq. 1-8)。この反応は、いったん配位した PPh_3 配位子の P-C 結合が反対側のルテニウムによって切断されたものと考えられており、単核錯体におけるトリフェニルホスフィン配位子のオルトメタル化反応とは対照的である。



この他にも、錯体 **1** は置換オレフィン²⁹、アセチレン類²⁴、ジエン類²⁴、環状ジエン類²⁴をはじめハロアルカン類³⁰、有機アルミニウム化合物²⁴などと反応し、単核錯体では見られない特異な生成物を与えることが明らかにされた。錯体 **1** の主な反応を Scheme 1-9 にまとめた。



Scheme 1-9 錯体 **1** の反応性

(28) Omori, H.; Suzuki, H.; Take, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1989**, 8, 2270.

(29) 福島政彦, 修士論文, 東京工業大学総合理工学研究科 (1991)

(30) 福山武, 修士論文, 東京工業大学総合理工学研究科, (1990)

4 節 本研究の目的

これまでの研究により 2 核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** の 2 つの金属中心は基質に対して協同的に作用を及ぼすことが明らかにされ、錯体 **1** は *Bimetallic Activation* を行なう際の前駆体となる錯体であることが確認された。ケイ素-水素結合は配位不飽和な金属中心に容易に酸化的付加することが知られており、2 核錯体上での基質の活性化を調べるのに適した基質と考えられる。また、遷移金属上でのケイ素配位子の挙動ならびに反応性を調べることは、ケイ素を用いた触媒反応、例えばヒドロシリル化反応、脱水素重合などの機構を解明する上で重要であり、また新規な触媒反応の開発を目指す上でも意義深いことである。以上の視点から 2 核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** と Si-H 結合を有する様々なシラン類 $R_{4-n}SiH_n$ との反応について本論文では以下の 3 点を目的として研究を進めた。

- (1) 配位不飽和な遷移金属中心とケイ素-水素、ケイ素-炭素結合の相互作用についての検討。また、複数の金属中心による協同効果の発現についての検討。
- (2) 遷移金属上でのケイ素配位子、特に 2 つの金属間に架橋したケイ素配位子についての挙動・反応性についての検討。
- (3) Si-H 結合の酸化的付加、特にその前段階と考えられる 2 電子 3 中心 M-H-Si 相互作用の性質についての検討。

本論文は 8 章より成っており、

第 1 章ではケイ素-遷移金属相互作用に関するこれまでの研究を概括し、次いで本研究の根幹を成す *Bimetallic Activation* について述べるとともに本研究の目的と意義について述べた。

第 2 章では錯体 **1** とジヒドロシラン類 R_2SiH_2 との反応について検討した。また、生成したビス- μ -シリル錯体の性質・構造および反応性についても併せて検討した。

第 3 章ではビス- μ -シリル錯体生成の中間体、すなわち *Bimetallic Activation* の初期生成物である μ -シラン錯体について、その性質と反応性について述べた。

第 4 章では錯体 **1** とモノヒドロシラン類 R_3SiH との反応について検討した。

第 5 章では 2 つの金属の間にケイ素が σ -結合によって架橋したビス- μ -シリレン錯体の合成、および架橋ケイ素配位子の性質について検討した。また、その反応性について述べた。

第 6 章ではヒドロシリル化反応の機構との関連から、2 つの架橋ケイ素配位子を有するビス- μ -シリレン錯体と不飽和炭化水素類との反応について検討した。また、得られた 2,5-ジシリルテナシクロペンテン錯体の構造および性質について併せて検討した。

第 7 章では研究の成果を総括し、第 8 章には実験の詳細を記した。

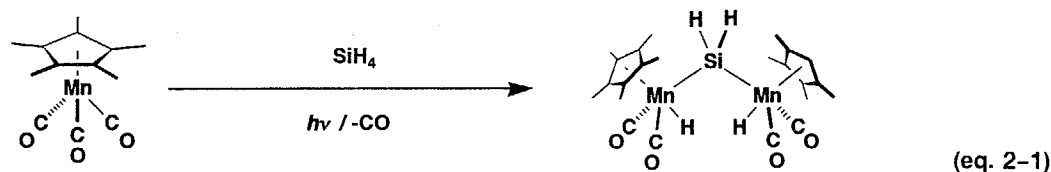
2章 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体とジヒドロシラン類の反応

第2章 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体とジヒドロシラン類の反応

1節 緒言

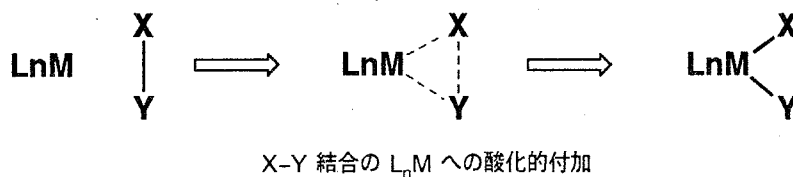
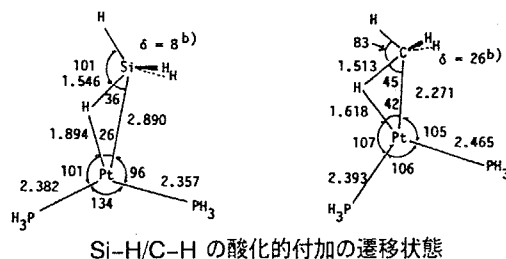
Si-H 結合は配位不飽和な金属中心に容易に酸化的に付加することが知られている。ヒドロシリル化反応¹あるいは後周期遷移金属を用いたシランの脱水素重合²といった触媒反応において Si-H 結合の酸化的付加は必須の段階であり、Si-H 結合の酸化的付加により得られるヒドリド-シリル錯体はこれらの反応の鍵中間体と考えられている。従って、その反応性に関する研究は触媒反応の機構を解明する上でも重要であると考えられる。前周期遷移金属を用いた系では Si-H 結合の付加を経ないカップリング反応、いわゆる σ -bond metathesis 機構が提唱されている³。一方、例は少ないものの Rh, Pt を用いたシランのカップリング反応も報告されている。これらの系では σ -bond metathesis よりむしろ「Si-H 結合の酸化的付加/Si-Si 結合の還元的脱離」あるいは「ケイ素上の置換基の再配列 (redistribution)」機構を考えた方が妥当であると思われる。

単核錯体と3級シラン R_3SiH との反応では Si-H 結合の酸化的付加により単核のヒドリド-シリル錯体が得られる。しかし、2級シラン R_2SiH_2 との反応では時として Si-H 結合の連続的な酸化的付加によって2つの金属間にケイ素が架橋した2核の μ -シリレン錯体得られる場合がある⁴。これはいったん生成した単核のシリル中間体の Si-H 結合が酸化的付加に対する活性を未だ有することを表している。Hermann らは $Cp^*Mn(CO)_3$ とシラン SiH_4 との反応により μ -シリレン錯体を合成した (eq. 2-1)^{4c}。架橋ケイ素上には Si-H 結合がまだ2つ残ったままであるが、3つ目の Si-H 結合が酸化的付加した μ_3 -SiH (μ_3 -シリリン) 錯体の生成は観測されていない。これまでのところ1級シラン類 $RSiH_3$ あるいはシラン SiH_4 を用いた系で3段階の Si-H 結合の酸化的付加による μ_3 -シリリン錯体の合成例は報告されていないが、これは立体的な理由によるものと考えられている。

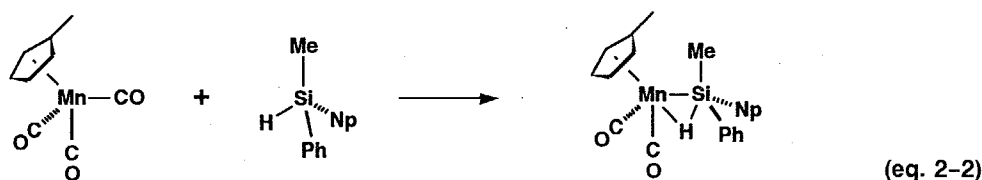


- (1) See, for example: (a) Ojima, I. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; Chapter 25, p. 1479. (b) Speir, J. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407.
- (2) (a) Ojima, I.; Inaba, S. I.; Kogure, T.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C7. (b) Brown-Wensley, K. A. *Organometallics* **1987**, *6*, 1590. (c) Boudjouk, P.; Rajkumar, A. B.; Parker, W. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 245.
- (3) (a) Tilley, T. D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22. (b) Woo, H.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5698. (c) Woo, H.; Walzer, J. F.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047. (d) Woo, H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757. (e) Forsyth, C. M.; Nolan, S. P.; Marks, T. J. *Organometallics* **1987**, *6*, 1595. (f) Corey, J. Y.; Zhu, X.-H.; Bedard, T. C.; Lange, L. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 924.
- (4) (a) Bennett, M. J.; Simpson, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7156. (b) Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 278. (c) Herrmann, W. A.; Voss, E.; Guggolz, E.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 47. (d) Aitken, C. T.; Harrod, J. F.; Samuel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059. (e) Tobita, H.; Kawano, Y.; Shimoi, M.; Ogino, H. *Chem. Lett.* **1987**, 2247. (f) Kawano, Y.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 499. (g) Auburn, M.; Ciriano, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Pugh, N. J.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 659.

Sakaki らは *ab Initio* MO 法を用いて $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]$ に対する Si-H 結合と C-H 結合の酸化的付加反応を比較している⁵。熱力学的にはより安定な Pt-Si 結合を生成する Si-H 結合の酸化的付加の方が起こりやすいと予測されるが、その遷移状態を比較すると Si-H の場合は原系と比較して 1.6 Kcal/mol ほど安定化されるのに対し、C-H 結合では 28.1 Kcal/mol ほど不安定化されている。また、酸化的付加過程における Si-H あるいは C-H 結合からの *d* 軌道への電子移動、ならびに占有 *d* 軌道から σ^* -軌道への電子分布を比較すると、両者の間には大きな差がある。C-H 結合の場合、Pt の *d* 軌道からの逆供与が大きく働いているが、Si-H では Pt-*d* 軌道の電子密度の低下は少なく、Pt-*d* 軌道からの逆供与よりはむしろ Si-H から Pt-*d* 軌道への電子の供与が支配的である。これは炭素とケイ素の電気陰性度の違い (C; 2.5, Si; 1.7) に由来しており、C-H 結合の酸化的付加が「 $\sigma(\text{CH}_3\text{-H})$ 軌道からの供与/Pt-*d* 軌道から $\sigma^*(\text{CH}_3\text{-H})$ 軌道への逆供与」といった典型的な酸化的付加の機構で進行するのに対し、Si-H の酸化的付加は「Si-H から Pt-Si/Pt-H への共有結合の再配列」と見なすこともできる。



マンガンのカルボニル錯体 $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ と光学活性なシラン (+)-R-NpPhMeSiH との反応では、Si-H 結合は Mn に対して *cis* 付加し、さらにケイ素上の立体化学は保持されることが知られている (eq. 2-2)^{37c}。この結果からも Si-H 結合の酸化的付加は金属中心、ケイ素、水素との間で 3 中心の相互作用を経て進行していることが理解できる。また、時として、ケイ素と水素の間で結合性の相互作用を保ったまま金属中心に配位した錯体が安定に合成・単離されることが知られている。遷移金属中心と Si-H 結合との間にいわゆる 2 電子 3 中心結合が形成されたものであるが、これは酸化的付加の遷移状態を凍結したもの (Frozen Intermediate) と見なすことができる。 $\eta^2\text{-Si-H}$



(5) Sakaki, S.; Ieki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373.

結合は分子状水素錯体 ($\eta^2\text{-H}_2$ complex)⁶ あるいは C-H 結合のアゴスティックな相互作用 ($\eta^2\text{-C-H}$ 結合)⁷ とも密接に関連しており、その性質や反応性について 1970 年代から盛んに研究されてきた。また、 $\eta^2\text{-H-H}$ 、 $\eta^2\text{-Si-H}$ 、および $\eta^2\text{-C-H}$ 結合間の類似点あるいは相違点を調べることは遷移金属中心への σ -結合の酸化的付加の機構を考える上で重要であり、有機金属化学の大きなテーマの1つであるアルカンの C-H 結合の活性化との関連からも意義深いものである。

M-X-Y 2電子3中心結合は軌道の相互作用を考えた場合、オレフィンが金属中心に π -配位した錯体と類似性を示す。オレフィンの配位に関する Dewar-Chatt-Duncanson モデルと 2電子3中心 M-X-Y 相互作用を比較したものが Figure 2-1 である。オレフィン錯体ではオレフィンの π 軌道から金属の空の d 軌道へ電子が供与され、また金属の占有 d 軌道からオレフィンの π^* 軌道へ電子の逆供与が起こる。その結果、オレフィンの C=C 二重結合は弱められ、結合距離も 10% 程伸びて C-C 単結合の距離に近づく。 $\eta^2\text{-X-Y}$ 錯体の場合も同様に $\sigma(\text{X-Y})$ 軌道と空の d 軌道との σ 型の相互作用と、金属中心の占有 d 軌道と $\sigma^*(\text{X-Y})$ 軌道との π 型の相互作用が考えられる。金属から $\sigma^*(\text{X-Y})$ 軌道への電子の逆供与により X-Y 結合は弱められ長くなる。そして、この逆供与が大きくなると最終的に X-Y 結合の切断が起こり X-Y 結合の酸化的付加生成物である LnM(X)Y が生成する。

Si-H 結合の η^2 -配位に関しては CpMn(CO)(L)HSiR_3 という組成を有する一連のマングาน錯体について詳細に検討されている⁸。1971 年に Graham らによって $\text{CpMn(CO)}_2\text{HSiR}_3$ ($\text{R} = \text{Ph, Cl}$; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) 型の錯体が CpMn(CO)_3 とヒドロシランの光反応により合成されると⁹、同様な手法を用いて様々な置換基を有する錯体が合成された。

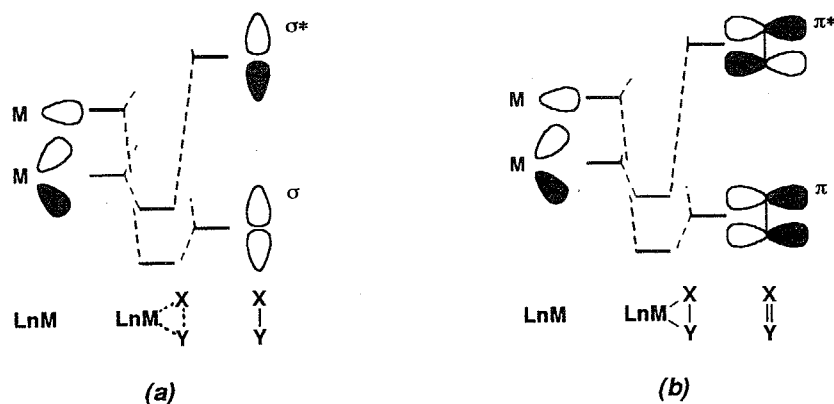


Figure 2-1 (a) $\eta^2\text{-X-Y}$ 錯体と (b) $\eta^2\text{-X=Y}$ 錯体の結合性相互作用の比較

(6) See, for example: (a) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451. (b) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Wroblewski, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1339. (c) Wasserman, H. J.; Kubas, G. J.; Ryan, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2294. (d) Kubas, G. J.; Unkefer, C. J.; Swanson, B. I.; Fukushima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7000. (e) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Unkefer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8113. (f) Kubas, G. J.; Burns, C. J.; Khalsa, G. R. K.; Sluys, L. S. V.; Kiss, G.; Hoff, C. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3390. (g) Crabtree, R. H.; Lavin, M.; Bonnevot, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4032. (h) Hamilton, D. G.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126. (i) Crabtree, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789. (j) Upmacis, R. K.; Gadd, G. E.; Poliakoff, M.; Simpson, M. B.; Turner, J. J.; Whyman, R.; Simpson, A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 27. (k) Kim, Y.; Deng, H.; Meek, D. W.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2798. (l) Morris, R. H.; Sawyer, J. F.; Shiralian, M.; Zubkowski, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5581. (m) Ricci, J. S.; Koetzle, T. F.; Bautista, M. T.; Hofstede, T. M.; Morris, R. H.; Sawyer, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8823.

(7) Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395 and references cited therein.

(8) Scubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151.

(9) Hart-Davis, A. J.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *94*, 4388.

そして、一連の系について分光学的なデータ、構造上のデータあるいは反応性などの比較がなされ、ケイ素上の置換基または金属中心上の配位子が生成した $M-Si$ あるいは η^2-Si-H 結合に与える影響などについて詳しく調べられた。それらの結果を Table 2-1, 2-2 に示した。Schubert らは $MeCpMn(CO)_2(\eta^2-HSiFPh_2)$ について中性子線結晶構造解析を行い、ケイ素とヒドリド配位子間の結合距離を求めている¹⁰。 $Mn-H$ の距離 (1.569(4) Å) は金属-ヒドリド間の距離としては通常の値であったが、 $Si-H$ 間の距離は 1.802(5) Å とケイ素と水素の共有結合半径の和 (1.48 Å)¹⁵ と比較して 20 % 程度伸びていることを明らかにした。また、この値はケイ素と水素の van der Waals 半径の和 (ca. 3.00 Å) に比べはるかに短く、ケイ素と水素の間には未だ結合性の相互作用が存在していることを示唆している。^{10,11,12,13,14}

2 電子 3 中心結合の存在を証明するには中性子線あるいは X 線構造解析により架橋水素を確認することが最も直接的な方法であるが、²⁹Si と ¹H の間のカップリング定数 J_{Si-H} も 2 電子 3 中心相互作用の存在を判断する基準となり得る。有機ケイ素化合物では J_{Si-H} の値は 200 Hz 前後であり、また Si, H 間に結合性の相互作用を持たない $H-M-Si$ 型のヒドリド-シリル錯体の場合では J_{Si-H} の値は 20 Hz 以下となる (Table 2-2, entry 10 ~ 13)¹⁶。これに対し、2 電子 3 中心相互作用を持つ $M-H-Si$ 型の錯体では J_{Si-H} は 20 ~ 140 Hz と先の 2 つの中間的な値をとることが報告されている (Table 2-2, entry 1 ~ 9)。

Lichtenberger らは $CpMn(CO)(L)HSiR_3$ 型の一連の錯体について光電子スペクトルを測定し、ケイ素上の置換基あるいは金属中心上の電子密度が 2 電子 3 中心結合の形成と密接に関連していることを明らかにした¹⁷。ケイ素上に電子求引性基が存在する場合 (eg. $CpMn(CO)_2HSiCl_3$)、ケイ素上の置換基のイオン化エネルギーは配位していない場合と比較すると不安定化され、逆に金属中心に基づくイオン化エネルギーはケイ素が配位することにより安定化されている。これは金属中心から配位子へ電子移動が起こっていること、すなわち $Si-H$ 結合が酸化的に付加し $Mn(IV)$ となったことを表している^{17a}。これに対し、 $MeCpMn(CO)_2(\eta^2-HSiPh_2H)$ の光電子スペクトルではフェニル基のイオン化エネルギーは配位していない Ph_2SiH_2 のものと比べてあまり変化しておらず、 $Si-H$ 結合は 2e⁻ ドナーとして $Mn(II)$ に配位していると考えられている^{17c}。

LnM, X, Y で構成される 2 電子 3 中心結合は下のような **A, B** の共鳴混成体として記述できる。ケイ素上に電子求引性基が存在する場合は酸化的付加が進行した **A** の寄与が大きくなり、逆に電子供与性の置換基を有するシランでは $Si-H$ 間の相互作用が維持された **B** の寄与が大きくなる。また、錯体中の CO 配位子のうち 1 つを PMe_3 に置換することにより $Si-H$ 間の相互作用が弱まることから、金属上の電子密度の増加によって金属の d 軌道から

- (15) (a) Baxter, S. G.; Mislow, K.; Blount, J. F. *Tetrahedron* **1980**, 36, 605. (b) Allemand, J.; Gerdil, R. *Cryst. Struct. Comm.* **1979**, 8, 927.
 (10) (a) Schubert, U.; Scholz, G.; Müller, J.; Ackermann, K.; Wörle, B.; Stansfield, R. F. D. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 303. (b) Schubert, U.; Ackermann, K.; Wörle, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7378.
 (11) Schubert, U.; Ackermann, K.; Kraft, G.; Wörle, B. *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1983**, 38, 1488.
 (12) Schubert, U.; Müller, J.; Alt, H. G. *Organometallics* **1987**, 6, 469.
 (13) Graham, W. A. G. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 81.
 (14) (a) Hoyano, J. K.; Elder, M.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4568. (b) Elder, M. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 762.
 (16) (a) Duckett, S. B.; Haddleton, D. M.; Jackson, S. A.; Perutz, R. N.; Poliakov, M.; Upmacis, R. K. *Organometallics* **1988**, 7, 1526. (b) Schubert, U.; Schenkel, A. *Chem. Ber.* **1988**, 121, 939.
 (17) (a) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3583. (b) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. *Organometallics* **1990**, 9, 1686. (c) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 975. (d) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2492.

Table 2-1 2 電子 3 中心結合を有する主なヒドリド-シリル錯体の M-H-Si 間の結合距離 (Å)

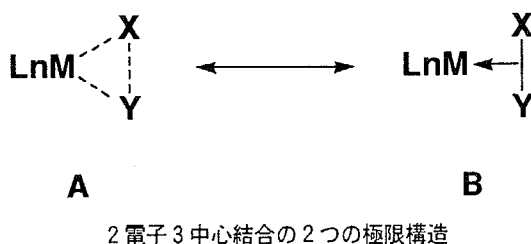
Entry	Compound	M-Si	M-H	Si-H	ref.
1	$[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhH})$	2.78(2)	1.59(3)	1.56(3)	4d
2	$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhH})]_2$	2.851(2)	1.76(3)	1.58(3)	4d
3	$\text{MeCpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiCl}_3)^a$	2.254(1)	1.47(3)	1.79(4)	11
4	$\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-HSiPh}_2\text{H})$	2.327(1)	1.49(4)	1.78(4)	10a
5	$\text{MeCpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPh}_2\text{F})^b$	2.352(4)	1.569(4)	1.802(5)	10
6	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPh}_2\text{H})^c$	2.395(1)	1.52(3)	1.77(3)	10a
7	$\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPh}_3)^d$	2.424(2)	1.55(4)	1.76(4)	13
8	$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)^e$	2.544(9)	-----	-----	14
9	$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPh}_2\text{H})$	2.456(1)	1.61(4)	1.61(4)	12
10	$\text{W}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)^e$	2.703(4)	-----	-----	4a
11	$[(\text{dippe})\text{Rh}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)^f$	2.487(2)	1.61(6)	1.66(6)	21
12	$[\text{Pt}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2)]_2^g$	2.420(2)	1.78	1.72	4f
13	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{N}^t\text{BuSiMe}_2\text{H})^e$	2.857(2)	-----	-----	29
14	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{N}^t\text{BuSiMe}_2\text{H})$	2.931(1)	-----	1.416(31)	29

^a MeCp; $\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4$, ^b Neutron diffraction studies, ^c Cp*; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, ^d Cp; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, ^e Hydride ligand was not located, ^f dippe; 1,2-bis(diisopropylphosphino)ethane, ^g Cy; *cyclo*- C_6H_{11} .

Table 2-2 2 電子 3 中心結合を有する主なヒドリド-シリル錯体の ^{29}Si NMR データ

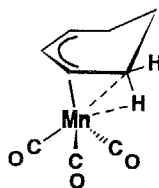
Entry	Compound	δ_{Si} (ppm)	$J_{\text{Si-H}}$ (Hz)	ref.
1	$[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})^a$	87.2	58	4d
2	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{F})(\text{N}^t\text{BuSiMe}_2\text{H})$	-42.0	135.4	29
3	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{N}^t\text{BuSiMe}_2\text{H})$	-73.4	113.2	29
4	$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPh}_2\text{H})$	21.2	70.8	12
5	$\text{MeCpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPhNpH})^{b,c}$	7.5	69	37b
6	$\text{MeCpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPh}_3)$	18.5	64.7	10a
7	$\text{MeCpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPh}_2\text{H})$	13.5	63.5	10a
8	$\text{MeCpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiCl}_3)$	54.9	54.8	11
9	$\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-HSiPh}_2\text{H})$	26.0	38	10a
9	$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiPh}_2\text{H})^d$	18.2	65.9	10a
10 ^e	$\text{MeCpMn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{H})(\text{SiCl}_3)$	59.5	20	10a
11 ^e	$\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H})(\text{SiEt}_3)^f$	41.6	12.0	16a
12 ^e	$\text{CpRh}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)_2^f$	40.1	6.8	16a
13 ^e	$\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}$	-77.6	3.5	16b

^a Cp; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, ^b MeCp; $\eta^5\text{-C}_5\text{MeH}_4$, ^c Np; $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$, ^d Cp*; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, ^e Hydrido-silyl complexes having no direct Si-H interactions, ^f Measured from satellites peaks of ^1H NMR spectrum.



$\sigma^*(\text{Si-H})$ への逆供与が増し、酸化的付加反応が促進されることについても報告されている^{17d}。

ケイ素上の置換基を電子求引性のものから供与性のものへと変えるとともに、金属中心上の電子密度を変化させることによって、A, B の寄与の割合が異なった様々な 2 電子 3 中心結合の状態が調べられたが、また Lichtenberger らはアゴスティックな C-H 結合を有する (cyclohexenyl)manganese tricarbonyl 錯体¹⁸についても光電子スペクトル測定を行っている¹⁹。その結果、 $\eta^2\text{-C-H}$ 結合の相互作用は主に $\sigma(\text{C-H})$ 軌道からの Mn-*d* 軌道への電子の供与であり $\sigma^*(\text{C-H})$ への逆供与の寄与は小さいと報告している。金属中心からの逆供与の寄与が大きな $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合と比較した場合、ケイ素は炭素に比べ酸化的付加のより進んだ段階を見るのに適しているといえる。



(cyclohexenyl)manganese tricarbonyl complex

このように Si-H 結合は遷移金属中心への酸化的付加反応を調べるのに適した基質であり、酸化的付加の機構を解明するのに非常に大きな役割を果たしている。上述のように単核錯体と 2 級シラン類との反応では連続的な Si-H 結合の付加により μ -シリレン錯体が得られることが報告されているが、2 核錯体の場合はどのような反応が起こるのであろうか。第 1 章で述べた様に 2 核錯体の反応としては 2 つの金属中心が解離することなく基質に協同的に作用するということが期待される。金属中心に配位しやすい性質を有するシラン類は、単核の場合もそうであった様に 2 核錯体との反応においても酸化的付加反応を調べる上で有効であり、2 核反応場における反応の様式 *Bimetallic Activation* を検討するのに適した基質であると思われる。

これまでに 2 核錯体と 2 級あるいは 1 級のシラン類との反応を検討した例は少ないが、2 核のロジウム^{20,21}、イリジウム錯体²²との反応では 2 つの金属中心に 2 つの Si-H 結合が連続的に酸化的付加することによりケイ素が 2 つの金属間に架橋した μ -シリレン錯体が得られている (eq. 2-3, 4)。特に、イリジウム 2 核錯体とジヒドロシランとの反応に関しては 2 電子 3 中心結合を形成した中間体 B が ¹H NMR で確認され、2 核錯体上で Si-H 結合の酸

(18) (a) Brookhart, M.; Lamanna, W.; Humphrey, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2117.

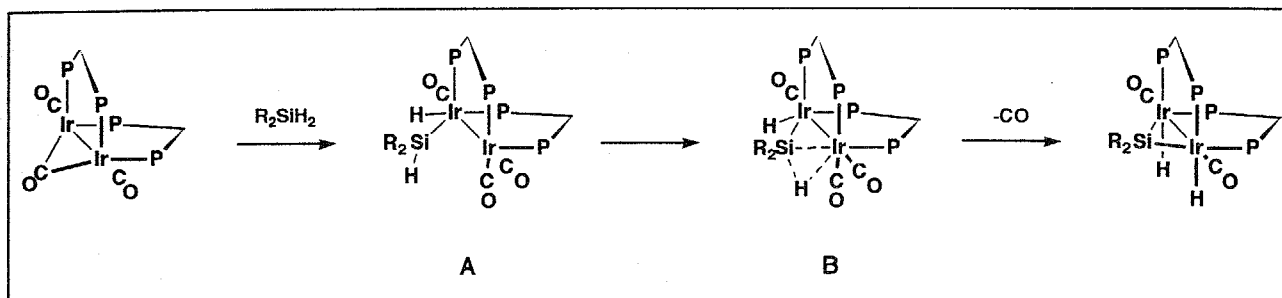
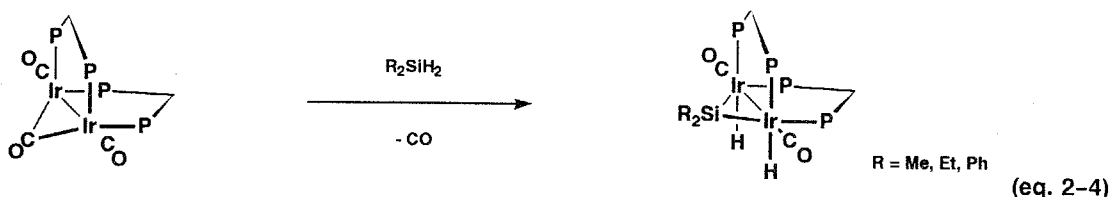
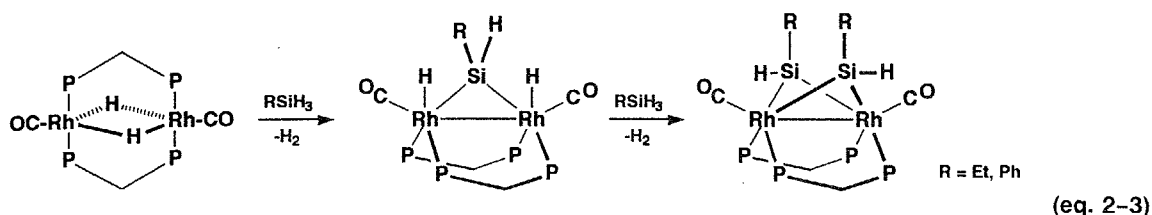
(19) Lichtenberger, D. L.; Kellogg, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2560.

(20) (a) Wang, W.-D.; Hommeltoft, S. I.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1988**, *7*, 2417. (b) Wang, W.-D.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1833. (c) Wang, W.-D.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1991**, *10*, 2222. (d) Wang, W.-D.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1992**, *11*, 908.

(21) Fryzuk, M. D.; Rosenberg, L.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2537.

(22) McDonald, R.; Cowie, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2468.

化的付加が段階的に進行することが確認された (Scheme 2-1)²²。中間体 **B** のヒドリドのシグナルと ³¹P-シグナルがともに非等価な2つのシグナルとして観察されることから、**B** は対称心を持たない μ -シリル構造を持つものと考えられている。また、比較的低磁場 (δ -3.84) に観察されるヒドリドシグナルは、もう一方のヒドリドに比べ ³¹Pとのスピン結合定数が小さいことから ($J_{P-H} = 6.8$ Hz)、これは2電子3中心結合したものと帰属されている。



Scheme 2-1 2核イリジウム錯体 $\text{Ir}_2(\text{dppm})_2(\text{CO})_3$ と2級シランの反応

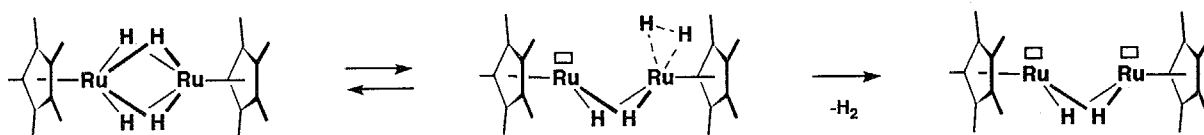
本論文で原料錯体として用いた2核のルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**; $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) はルテニウム間に4つのヒドリド配位子が架橋した構造を有している^{23,24,25}。この架橋水素は2つのルテニウムを結び付ける役割を果たしており、そのために反応の際に金属が解離することなく2核構造を保つことが可能となる。また、錯体 **1** から水素が還元的に脱離することによって2核の配位不飽和種が生成するものと考えられるが (Scheme 2-2)、この際、2つの金属中心のうち一方が配位サイトとして働き、他方が活性化サイトとして機能することが期待される。大森らは錯体 **1** とエチレンからジビニル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)_2$ が生成する反応を詳細に検討し、エチレンの $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ 結合の切断は $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の π -配位によって引き起こされていることを明らかにした (1章参照)^{23c,24}。

以上の知見に基づき、第2章では錯体 **1** と2級シラン類との反応を通して2つの金属中心による基質の協同的活

(23) (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, 7, 2243. (b) Suzuki, H.; Omori, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, 7, 2579. (c) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, 13, 1129.

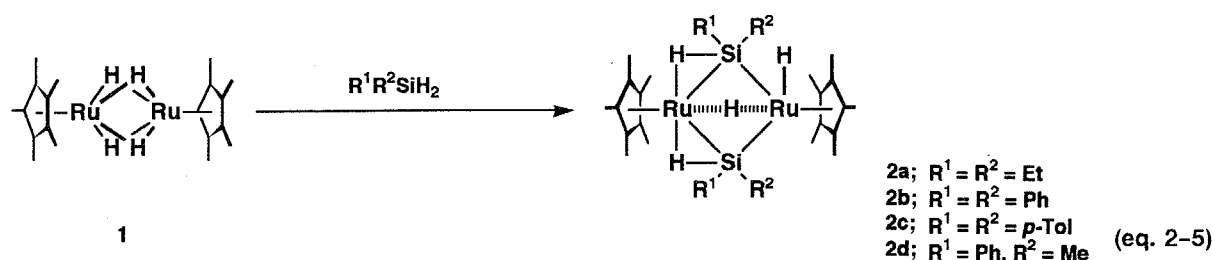
(24) Omori, H. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, **1991**.

(25) Lee, D. H. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, **1988**.

Scheme 2-2 2核の配位不飽和種 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{RuCp}']$ の生成

性化 (*Bi-metallic Activation*) について詳細に検討した。さらに得られたビス- μ -シリル錯体の性質および反応性を調べることで、アゴスティック相互作用を持つ Si-H 結合の反応性について検討した。

2節 ビス- μ -シリル錯体の合成と同定



-78°C に冷却した 2 核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) のトルエン溶液に 2.5 当量のジヒドロシラン $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiH}_2$ を加え、徐々に温度を室温まで上げ反応させた。室温近くなると水素が発生し、溶液も濃い赤色から薄いオレンジ色へと変化した。反応は 5 時間程で終了し、溶媒と未反応のシランを除くことにより単一生成物としてビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiR}^1\text{R}^2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2a**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$, **2b**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, **2c**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = p\text{-Tol}$, **2d**; $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me}$) を定量的に得た (eq. 2-5)²⁶。ビス- μ -シリル錯体 **2** の特徴としては、2 つのルテニウムの間に 2 つのケイ素が架橋し、さらに 2 つのヒドリド配位子とケイ素、ルテニウムの間で 2 電子 3 中心結合が形成されている点が挙げられる。また、錯体 **2** は 2 電子 3 中心結合を形成しているものを含め全部で 4 つのヒドリド配位子を有するが、残りのヒドリド配位子のうち 1 つは末端のヒドリドとして 2 電子 3 中心結合を形成しているルテニウムとは反対側のルテニウムに配位しており、残りは 2 つのルテニウム間に架橋している。 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, IR, FD-MS スペクトルおよび元素分析値に基づいて錯体 **2a-d** を同定し、また X 線構造解析によってビス- μ -シリル錯体の構造を確認した。

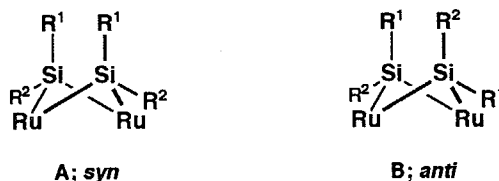
室温および -80°C で測定した ^1H NMR データを Table 2-3 に示した。室温で測定した錯体 **2a** の ^1H NMR スペクトルでは Cp' 基のシグナルが δ 1.92 に、エチル基が幅広な多重線として δ 1.3 ~ 0.9 に観測された。また、ヒドリドのシグナルは δ -13.90 に 4H 分の幅広なピークとして観測された。ヒドリド配位子のシグナルは室温では等価に観測されたが、測定温度を -80°C まで下げると強度比 1 : 2 : 1 の 3 本の鋭いピークに分離した。また、この時 Cp' 基のシグナルも 1 : 1 の 2 本のピークに分離した。Figure 2-2 には様々な温度で測定した錯体 **2a** の ^1H NMR スペクトルを示したが、 Cp' 基のシグナルは -53°C 付近で、ヒドリド配位子のシグナルは -35°C 付近で融合

(26) Suzuki, H.; Takao, T.; Tanaka, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 476.

(coalesce) しているのがわかる。この様に錯体 **2a** は動的な挙動を示しているが、 Cp' のシグナルの挙動から計算した融合温度 (-53°C) での活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ の値は約 10 Kcal/mol であった。他のビス- μ -シリル錯体も **2a** と同様に fluxional であることを温度可変 ^1H NMR 測定を用いて明らかにした。この動的過程については後ほど詳しく述べる。低温で測定した ^1H NMR スペクトルで 2 つの Cp' シグナルが非等価に観測されたことから、ビス- μ -シリル錯体は対称心を持たず、従って 2 つの金属中心まわりは非等価な環境となっていることが明らかとなった。

ケイ素上に異なる置換基を有する PhMeSiH_2 との反応では、ビス- μ -シリル錯体は 2 種類の立体異性体 (*syn/anti*) の混合物として得られた。次節で述べるように、2 つのルテニウムと 2 つの架橋ケイ素によって構成されるビス- μ -シリル錯体 **2**

の Ru_2Si_2 コアの部分は折れ曲がった四角形、いわゆるバタフライ型をしておりケイ素上の 2 種類の置換基は低温では非等価に観測される。従って、ケイ素上の置換基 R^1 と R^2 が異なる場合は下に示す様に 2 種類の立体異性体が生じる。ここで *syn* 体とは 2 つのケイ素上の置換基が分子内で同じ配向性を示すものであり、*anti* 体とは 2 つのケイ素上で異なる配向性を示すもの、つまり R^1 (または R^2) が一方では axial 位を他方では equatorial 位を占めているものとする。



錯体 **1** と PhMeSiH_2 との反応ではビス- μ -フェニルメチルシリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiPhMe})]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2d-syn/anti**) がほぼ 1 : 1 の立体異性体の混合物として得られた。ヘキサンに対する溶解性の差から **2d-syn** と **2d-anti** は分離することが可能であり、それぞれの構造を X 線回折法を用いて確認した (後述)。**2d-syn** ではフェニル基が分子内の axial 位を、メチル基が equatorial 位を占めていた。低温 (-80°C) で測定した ^1H NMR スペクトルではヒドリド配位子のシグナルが、それぞれの構造から予想されるように **2d-syn** では強度比 1 : 2 : 1 の 3 本のピークとして、**2d-anti** では等強度の 4 本のピークとして観察された。

また、 -80°C で測定した **2d-anti** の 2 種類のメチル基の化学シフト (δ 0.66, 0.32) と **2d-syn** の equatorial

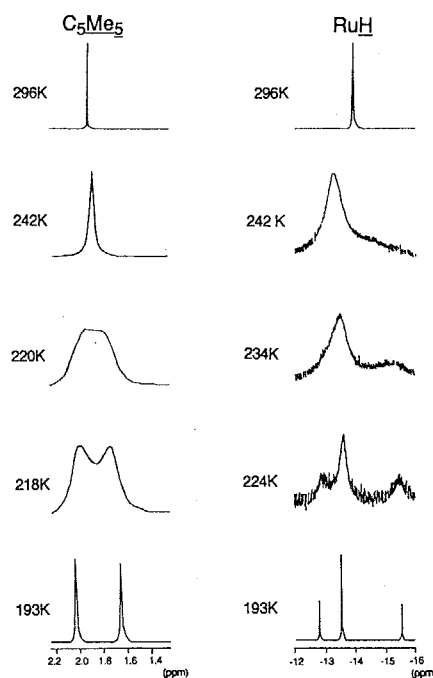


Figure 2-2 ビス- μ -シリル錯体 **2a** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (500 MHz / toluene- d_8)

Table 2-3 ビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiR}^1\text{R}^2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (2) の ^1H NMR データ (500 MHz)

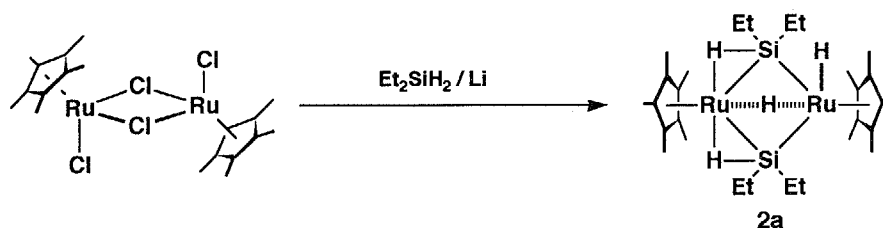
	R	^1H NMR (27 °C)	^1H NMR (-80 °C)	$\Delta G^\ddagger$ (Kcal/mol)
2a^a	R ¹ = Et R ² = Et	Cp' 1.92 (30H) RuH -13.90 (br, 4H) Et 1.3 ~ 0.9 (20H)	Cp' 2.03 (15H), 1.66 (15H) RuH -12.81 (1H), -13.54(2H) -15.54 (1H) Et 1.3 ~ 0.7 (10H)	1) ^c 10.3 2) ^d ----- ^e
2b^a	R ¹ = Ph R ² = Ph	Cp' 1.78 (30H) RuH -12.96 (br, 4H) Ph 7.5 ~ 6.9 (20H)	Cp' 1.94 (15H), 1.46 (15H) RuH -11.54 (1H), -12.75 (2H) -14.50 (1H) Ph 7.5 ~ 6.9	1) 10.2 2) ----- ^e
2c^a	R ¹ = <i>p</i> -Tol R ² = <i>p</i> -Tol	Cp' 1.85 (30H) RuH -12.89 (br, 4H) MePh 2.17 (br, 6H) MePh 6.7 ~ 7.5 (16H)	Cp' 2.03 (15H), 1.55 (15H) RuH -11.45 (1H), -12.74 (2H) -14.37 (1H) MePh 2.20 (3H), 2.11 (3H) MePh 6.8 ~ 7.7 (16H)	1) 9.9 2) 15.6
2d-syn^b	R ¹ = Ph R ² = Me	Cp' 2.04 (30H) (THF) RuH -13.29 (br, 4H) Me 0.66 (6H) Ph 6.9 ~ 7.3 (10H)	Cp' 2.00 (15H), 2.04 (15H) RuH -12.15 (1H), -12.89 (2H) -15.17 (1H) Me 0.66 (6H) Ph 7.0 ~ 7.3 (10H)	1) 11.4 2) **** ^f
2d-anti^b	R ¹ = Ph R ² = Me	Cp' 1.89 (30H) RuH -13.45 (br, 4H) Me 0.32 (br, 3H), 0.67 (br, 3H) Ph 7.1 ~ 7.7 (10H)	Cp' 1.84 (br, 15H), 1.93 (br, 15H) RuH -12.42 (1H), -13.07 (1H) -13.45 (1H), -14.98 (1H) Me 0.34 (3H), 0.66 (3H) Ph 7.1 ~ 7.7 (10H)	1) ----- ^e 2) 15.6

^a toluene-*d*₈, ^b THF-*d*₈, ^c 1); $\Delta G^\ddagger$ value for Hydride Migration Path, ^d 2); $\Delta G^\ddagger$ value for Inversion Path, ^e $\Delta G^\ddagger$ value could not be estimated, ^f Inversion was not be observed.

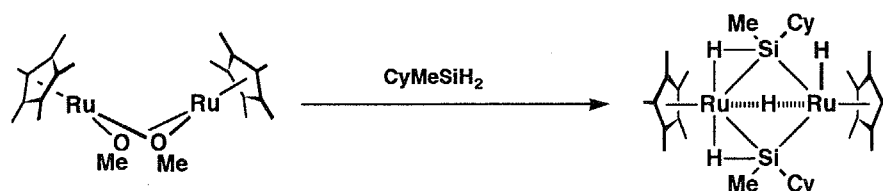
に位置するメチル基の化学シフト (δ 0.66) を比較し、**2d-anti** の δ 0.66 に現われたピークを equatorial 位のメチル基と帰属した。 ^1H NMR スペクトルにおいて架橋ケイ素上の axial 位と equatorial 位の置換基を比べた場合 equatorial 位の置換基のシグナルの方が低磁場に、axial 位の方が高磁場に観測されるが、これは Cp' 環の磁気遮蔽効果によるものと考えられる。X線構造解析の結果から明らかな様に、axial 位の置換基は Cp' 環の正面に位置するが、equatorial 位の置換基は Cp' 環の面からずれた場所に位置する (cf. Figure 2-9)。そのために axial 位の置換基は equatorial 位のものより Cp' 環の環電流の影響を強く受けることとなり、その結果、高磁場シフトを示したものと思われる。

ビス- μ -シリル錯体は $[\text{Cp}'\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})]_2$ とシランとをリチウム存在下で反応させても生成する (eq. 2-6)。また、Tilley らは $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ と CyMeSiH_2 (Cy = cyclohexyl) の反応から $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiCyMe})]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ が得られることを報告している (eq. 2-7)²⁷。この反応では異性体の存在に関しては報告されていないが、生成物は2つの嵩高いシクロヘキシル基が込み合っていない axial 位を占める syn 体であろうと思われる。

^{29}Si ($I = 1/2$) の天然存在比は 4.70 % であり、スピン結合を持つ核種の NMR シグナルには通常はサテライトピークが観察される。しかしながら、室温および -80 °C で測定した **2a~d** の ^1H NMR スペクトルにはヒドリド



(eq. 2-6)



(eq. 2-7)

配位子と架橋ケイ素配位子との間のスピン結合によるサテライトピークは観測されなかった。2 電子 3 中心相互作用を形成しているケイ素と水素の間には約 20 ~ 140 Hz のスピン結合が存在するのが普通であり、この場合、サテライトピークが観測されないのはケイ素と水素の間に相互作用が存在しないためではなく、ビス- μ -シリル錯体が fluxional であるためと思われる²⁸。錯体 **2a~d** の 2 電子 3 中心結合を NMR で直接確認することはできなかったが、X 線回折法ならびに赤外吸収スペクトルによってその存在を確認することができた。

X-Y σ -結合の遷移金属への配位は X-Y 間の結合次数の低下につながる。これらは赤外吸収スペクトルにおいて $\nu(\text{X-Y})$ の振動数の顕著な低下として観測することができる。分子状水素錯体 ($\eta^2\text{-H}_2$ complex) では配位していない水素の場合 4160 cm^{-1} 付近に観測される H-H の伸縮振動 (Raman spectroscopy) が 2900 ~ 2300 cm^{-1} へと低波数シフトし⁶、またアゴスティックな C-H 結合の伸縮振動も η^2 -配位することにより 3000 cm^{-1} 付近から 2700 ~ 2350 cm^{-1} へとシフトすることが報告されている⁷。これらと同様に Si-H 結合も η^2 -配位することにより伸縮振動が減少することが予想されるが、これまでに報告されている 3 中心相互作用を持つ錯体の多くが安定化配位子としてカルボニル基を有しており、そのカルボニルの強い伸縮振動に重なるため $\nu(\text{M-H-Si})$ は観測されておらず、赤外吸収に関する知見はほとんど得られていない。これまでに $\nu(\text{M-H-Si})$ を観測した例は以下に示す 2 例だけしかない。Stone らは 2 核のビス- μ -シリル錯体 $[\text{Pt}(\text{PR}'_3)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiR}_2)]_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$; $\text{PR}'_3 = \text{PCy}_3, \text{PPh}_3, \text{PMe}^t\text{Bu}_2, \text{P}^i\text{Pr}_2\text{Ph}$) について 1650 cm^{-1} 付近の幅広い吸収を観測している^{4f}。ヒドリドを重水素化することにより、この吸収が 1180 cm^{-1} へとシフトすることから 1650 cm^{-1} の吸収を $\nu(\text{Pt-H-Si})$ と帰属した。また、Berry らは $\eta^2\text{-Si-H}$ 相互作用を有するジルコニウム錯体について報告している²⁹。Cp₂Zr(X)(N^tBuSiMe₂H) ($\text{X} = \text{H}, \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) のアゴスティックな Si-H 結合の伸縮振動は 1912 ~ 1998 cm^{-1} に現われており、これは配位していない HN^tBuSiMe₂H の伸縮振動 ($\nu(\text{Si-H}) = 2107 \text{ cm}^{-1}$) に比べ 100 ~ 200 cm^{-1} ほど低波数シフトしている。

一般に末端ヒドリドの伸縮振動 $\nu(\text{Ru-H})$ に基づく吸収は 2100 cm^{-1} 付近に現われる。また、有機ケイ素化合物の Si-H 結合の伸縮振動は 2000 cm^{-1} 付近に比較的鋭く、しかも強い吸収として観測される。これに対し、 $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の伸縮振動は、 $\eta^2\text{-C-H}$ 結合の場合と同様に $\nu(\text{Si-H})$ よりも低波数側に幅広いピークとして現われることが予

(28) Luo, X.-L.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2527.(29) Procopio, L. J.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177.

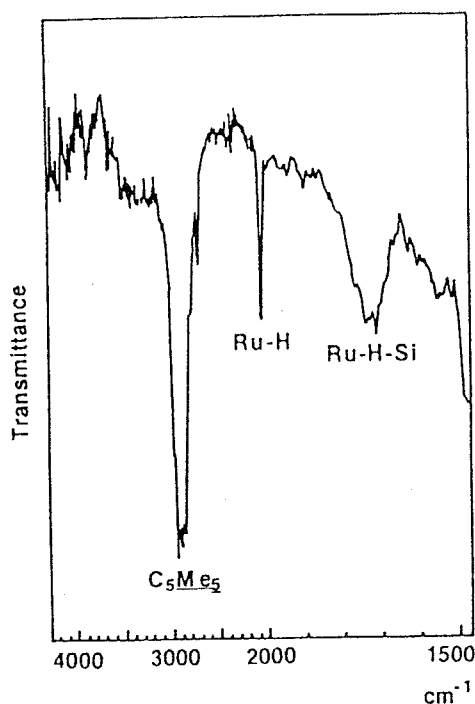


Figure 2-3 錯体 2a の IR スペクトル (KBr / cm⁻¹)

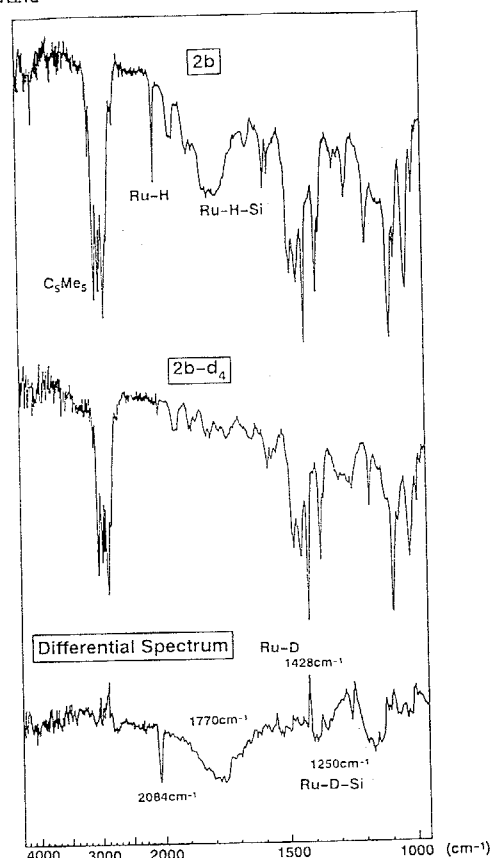
Figure 2-4 錯体 2b および 2b-d₄ の IR スペクトル
とそれらの差スペクトル (KBr / cm⁻¹)

Table 2-4 ビス-μ-シリル錯体 [Cp'Ru(μ-η²-HSiR₂)]₂(μ-H)(H) (2) の主な IR データ (cm⁻¹)

Compound	$\nu(\text{Ru-H-Si})$	$\nu(\text{Ru-H})$	others
[Cp'Ru(μ-η²-HSiEt₂)]₂(μ-H)(H) (2a)	1720	2066	
[Cp'Ru(μ-η²-HSiPh₂)]₂(μ-H)(H) (2b)	1770	2084	
[Cp'Ru{μ-η²-HSi(p-Tol)₂}]₂(μ-H)(H) (2c)	1760	2092	
<i>syn</i> -[Cp'Ru(μ-η²-HSiPhMe)]₂(μ-H)(H) (2d- <i>syn</i>)	1748	2064	
<i>anti</i> -[Cp'Ru(μ-η²-HSiPhMe)]₂(μ-H)(H) (2d- <i>anti</i>)	1739	2094	
[Cp'Ru]₂(μ-η²-HSiEt₂)(μ-η²-HSiPh₂)(μ-H)(H) (2e)	1746	2061	
[Cp'Ru]₂(μ-η²-HSiᵗBu₂)(μ-η²-HSiEtH)(μ-H)(H) (2f)	1835 1659	2062	$\nu(\text{Si-H}) = 2022$
[Cp'Ru]₂(μ-η²-HSiᵗBu₂)(μ-η²-HSiPhH)(μ-H)(H) (2g)	1813 1613	2054	$\nu(\text{Si-H}) = 2036$

想される。Figure 2-3 に錯体 2a の IR スペクトルを、また Figure 2-4 には錯体 2b と 2b のヒドリドを全て重水素化した錯体 2b-d₄ の IR スペクトル、およびそれらの差スペクトルを示した。錯体 2a の IR スペクトルには末端ヒドリドの伸縮振動による鋭い吸収が 2066 cm⁻¹ に観測された。また、1720 cm⁻¹ には幅広い吸収として 2 電子 3 中心結合の伸縮振動が観測された。錯体 2b の IR スペクトルにおいても 2084 cm⁻¹ に $\nu(\text{Ru-H})$ が、1770 cm⁻¹ に $\nu(\text{Ru-H-Si})$ が観測された。これらのシグナルは重水素化した錯体 2b-d₄ の IR 測定で観測された同位体シフトに基づいて帰属した。錯体 2b-d₄ の IR スペクトルではこれら 2 つのピークは消失し (Figure 2-4 (b))、新たに $\nu(\text{Ru-D})$ 、 $\nu(\text{Ru-D-Si})$ に基づく吸収がそれぞれ 1428, 1250 cm⁻¹ に出現した。Table 2-4 には本研究を通じて合

Table 2-5 架橋ケイ素上に Si-H 結合を有する主な μ -シリレン錯体の $\nu(\text{Si-H})$ (cm^{-1})

Compound	$\nu(\text{Si-H})$	ref.	Compound	$\nu(\text{Si-H})$	ref.
$[\text{CpFe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-Si}^t\text{BuH})^a$	2074	4e	$[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{H})]_2(\mu\text{-SiH}_2)^c$	2040	4c
$[\text{CpFe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-SiH}(\text{CMe}_2)_2\text{H}\}$	2074	4e	<i>trans</i> - $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-Si}(p\text{-Tol})\text{H}\}$	2040	4f
$\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SiPhH})_2(\text{dppm})_2^b$	2063	20a	$\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{H})_2(\mu\text{-SiPhH})(\text{dppm})_2$	2031	20a
$\text{Ir}_2(\text{CO})_2(\text{H})_2(\mu\text{-SiPhH})(\text{dppm})_2$	2061	22	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-SiMeH})$	2025	31
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2(\mu\text{-SiH}_2)$	2060	29	$[\text{CpFe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SiMeH})$	2015	31
$\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SiEtH})_2(\text{dppm})_2$	2054	20a	$\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SiPhH})(\mu\text{-CO})(\text{dppm})_2$	2012	20a
<i>cis</i> - $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-Si}(p\text{-Tol})\text{H}\}$	2052	4f	$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]_2(\mu\text{-SiPhH})(\mu\text{-SiPhCl})$	1980	30
$\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{H})_2(\mu\text{-SiEtH})(\text{dppm})_2$	2050	20a	$[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]_2(\mu\text{-SiPhH})_2$	1955	30
$[\text{Re}(\text{CO})_5]_2(\mu\text{-SiH}_2)$	2044	29			

^a Cp; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, ^b dppm; bis(diphenylphosphino)methane, ^c Cp'; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$

成した様々なビス- μ -シリル錯体 **2a-d**, 錯体 **2e** (後述), **2f** および **2g** (3章参照) の IR 吸収データを示した。いずれの場合も $\nu(\text{Ru-H})$ と $\nu(\text{Ru-H-Si})$ をはっきりと確認することができ、ビス- μ -シリル錯体 **2** の $\nu(\text{Ru-H-Si})$ は有機ケイ素化合物の $\nu(\text{Si-H})$ に比べて大きく低波数側に現われることが明らかになった。これは Si-H 結合が η^2 -配位することによってケイ素-水素間の相互作用が弱まったことを端的に表している。

混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2g**; 3章参照) の場合には、架橋ケイ素上の Si-H 結合の伸縮振動を観察できた。架橋シリル基上の $\nu(\text{Si-H})$ は $\nu(\text{Ru-H})$ に比べるとやや低波数側 (2036 cm^{-1}) に強い吸収として現われる。Table 2-5 にはこれまでに報告されている架橋ケイ素上に Si-H 結合を有する錯体の $\nu(\text{Si-H})$ の値を示したが、いずれも $2974 \sim 1955\text{ cm}^{-1}$ に観測されておりビス- μ -シリル錯体の $\nu(\text{M-H-Si})$ とははっきりと区別できることがわかる。^{30,31,32}

その他の分光学データ (^{13}C NMR, FD-MS) および元素分析データも錯体 **2** の構造を支持している (実験項参照)。また、全てのビス- μ -シリル錯体に共通して室温で測定した ^{13}C NMR スペクトルには Cp' 基のメチル炭素と環炭素のシグナルはそれぞれ 1 本しか観測されなかった。これは動的過程により NMR のタイムスケール内で 2 つの Cp' 基は等価に観察された結果と考えられる。

次節では X 線回折法による錯体 **2a**, **2b**, **2d-syn**, **2d-anti** の構造解析について詳しく述べる。

3 節 ビス- μ -シリル錯体の構造解析

ビス- μ -シリル錯体 **2a**, **2b**, **2d-syn**, **2d-anti** についての X 線結晶構造解析の測定条件および結晶学的データを Table 2-6 にまとめた。それぞれ測定は 23°C で行い、測定したデータのうち 3σ 以上の強度を持つ独立反射を用

(30) (a) Aylett, B. J.; Colquhoun, H. M. J. *Chem. Research (S)* **1977**, 148. (b) Aylett, B. J.; Colquhoun, H. M. J. *Chem. Research (M)* **1977**, 1673.

(31) Zarate, E. A.; Tessier-Youngs, C. A.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4968.

(32) Malish, W.; Ries, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 120.

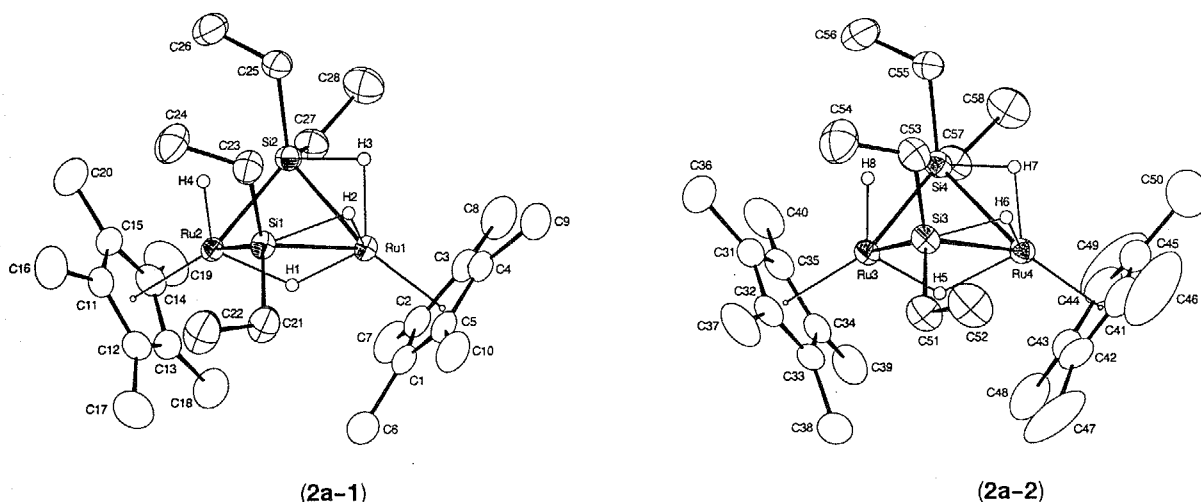
Table 2-6 錯体 2a, 2b, 2d-syn, 2d-anti の結晶学的データと測定条件

	2a	2b	2d-syn	2d-anti
(a) Crystal Parameters				
formula	C ₂₈ H ₅₄ Ru ₂ Si ₂	C ₄₄ H ₅₄ Ru ₂ Si ₂	C ₃₄ H ₅₀ Ru ₂ Si ₂	C ₃₄ H ₅₀ Ru ₂ Si ₂
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2 ₁ / <i>C</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , Å	10.533(5)	19.190(2)	17.170(5)	17.538(3)
<i>b</i> , Å	36.137(5)	11.682(2)	22.787(4)	21.212(3)
<i>c</i> , Å	16.534(5)	19.601(2)	19.050(7)	8.888(3)
α , deg				
β , deg	92.11(3)	110.541(7)	114.96(2)	
γ , deg				
<i>V</i> , Å ³	6289(5)	4115(1)	6757(4)	3306(1)
<i>Z</i>	8	4	8	4
<i>D</i> _{calcd} , g/cm ³	1.362	1.359	1.410	1.4404
temp, °C	23	23	23	23
μ , cm ⁻¹ (Mo- <i>K</i> α)	10.3	8.04	9.67	9.88
(b) Data Collection				
diffractometer	Rigaku AFC-5R	Rigaku AFC-5R	Rigaku AFC-5R	Rigaku AFC-5R
radiation	Mo- <i>K</i> α (λ = 0.71069 Å)	Mo- <i>K</i> α (λ = 0.71069 Å)	Mo- <i>K</i> α (λ = 0.71069 Å)	Mo- <i>K</i> α (λ = 0.71069 Å)
monochromator	graphite	graphite	graphite	graphite
scan type	ω / 2θ	ω / 2θ	ω / 2θ	ω / 2θ
2θ _{max}	50.0°	44.9°	50.0°	50.0°
scan speed, deg/min	16.0	8.0	16.0	16.0
refins collected	11930	2929	12812	3323
independent data	11284	2929	12234	3323
independent data obsd	8842	2895	6970	2984
(c) Refinement				
<i>R</i>	0.0287	0.032	0.053	0.0336
<i>R</i> _w	0.026	0.041	0.040	0.0481
variables	609	228	685	343

いて解析した。直接法で2つのルテニウム原子の位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。錯体 2a, 2b についてはルテニウムに配位した4つの水素原子の位置をフーリエ合成の段階で決定することができた。水素以外の全ての原子は非等方的に展開し、ルテニウムに配位したヒドリドに関しては等方的に展開した。以下、各々の錯体の構造について述べる。

[Cp'¹Ru(μ - η^2 -HSiEt₂)₂(μ -H)(H) (2a) の構造。 ビス- μ -ジエチルシリル錯体 2a のX線構造解析にはジエチルエーテル中より晶出させたオレンジ色のプリズム晶を用いた。錯体 2a の単位格子内には2種類の独立な分子が4つずつ含まれていた。それぞれの構造を Figure 2-5 に示す。また、Table 2-7 には原子間距離と結合角のうち重要なものをまとめた。

2a-1 と 2a-2 はエチル基の向きと Cp' 環の向き (2a-1; gauche, 2a-2; eclipse) が異なる以外はほぼ同じ構造をしており、結合距離および結合角に関しては同程度の値を示した。2つのルテニウムと2つのケイ素原子で構成される錯体の中心部に注目してみると錯体 2a はバタフライ型の構造をしていることがわかる。錯体中には3種類の計4つのヒドリド配位子が存在しており、4つのうち2つはルテニウム-ケイ素間に架橋して2電子3中心結合を形

Figure 2-5 ビス- μ -ジエチルシリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (2a) の分子構造Table 2-7 ビス- μ -ジエチルシリル錯体 2a の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

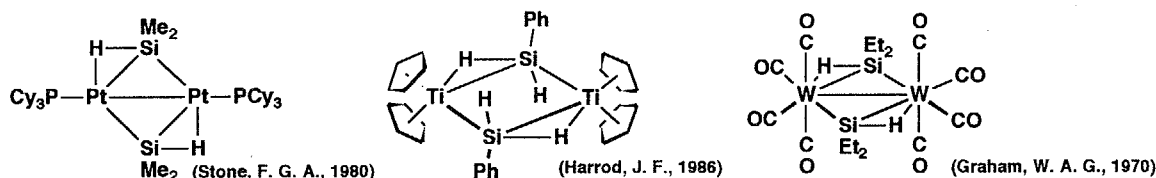
(a) Bond Lengths (Å)					
Ru1 - Ru2	2.971(1)			Ru3 - Ru4	2.9849(8)
Ru1 - Si1	2.544(2)	Ru2 - Si1	2.338(1)	Ru3 - Si3	2.329(1)
Ru1 - Si2	2.551(2)	Ru2 - Si2	2.335(1)	Ru3 - Si4	2.325(1)
Ru1 - H1	1.71(5)	Ru2 - H1	1.69(5)	Ru3 - H5	1.63(6)
Ru1 - H2	1.63(4)	Ru2 - H4	1.45(4)	Ru3 - H8	1.47(5)
Ru1 - H3	1.72(4)				
Si1 - H2	1.75(4)	Si2 - H3	1.68(4)	Si3 - H6	1.65(4)
Si1 - C21	1.898(5)	Si2 - C25	1.899(5)	Si3 - C51	1.894(5)
Si1 - C23	1.899(4)	Si2 - C27	1.897(5)	Si3 - C53	1.899(5)
Ru1 - C1	2.216(4)	Ru2 - C11	2.190(4)	Ru3 - C31	2.220(4)
Ru1 - C2	2.218(4)	Ru2 - C12	2.281(4)	Ru3 - C32	2.250(4)
Ru1 - C3	2.220(4)	Ru2 - C13	2.323(4)	Ru3 - C33	2.258(4)
Ru1 - C4	2.188(4)	Ru2 - C14	2.287(4)	Ru3 - C34	2.271(4)
Ru1 - C5	2.216(4)	Ru2 - C15	2.194(4)	Ru3 - C35	2.261(4)
				Ru4 - Si3	2.560(2)
				Ru4 - Si4	2.569(2)
				Ru4 - H5	1.86(6)
				Ru4 - H6	1.57(4)
				Ru4 - H7	1.65(4)
				Si4 - H7	1.62(4)
				Si4 - C55	1.907(5)
				Si4 - C57	1.890(5)
				Ru4 - C41	2.175(4)
				Ru4 - C42	2.203(4)
				Ru4 - C43	2.231(4)
				Ru4 - C44	2.214(5)
				Ru4 - C45	2.161(5)

(b) Bond Angles (Deg)			
Si1 - Ru1 - Si2	80.09(5)	Si3 - Ru3 - Si4	89.41(4)
Si1 - Ru2 - Si2	89.09(4)	Si3 - Ru4 - Si4	79.34(5)
Ru1 - Si1 - Ru2	74.84(4)	Ru3 - Si3 - Ru4	75.10(4)
C21 - Si1 - C23	103.1(2)	C51 - Si3 - C53	103.5(2)
Ru2 - Si2 - Ru2	74.76(4)	Ru3 - Si4 - Ru4	74.98(4)
C25 - Si2 - C27	103.0(2)	C55 - Si4 - C57	103.6(2)

成している。また1つはルテニウム間に架橋し、残りは2電子3中心結合を形成していないルテニウム (Ru2, Ru3) に末端のヒドリドとして配位している。この3種類のヒドリドの存在は低温で測定した ^1H NMR スペクトルに現われた強度比 1 : 2 : 1 の3本のヒドリドのシグナルと一致する (Figure 2-2)。

ここで興味深いのは2つのルテニウムのうち片方 (Ru1, Ru4) だけがケイ素、水素との間で2電子3中心結合を形成している点である。2分子のケイ素が金属間で2電子3中心 M-H-Si 結合を形成しているビス- μ -シリル錯体について、その構造が明らかにされた例はこれまでも報告されているが、そのいずれもが対称心を持った形である。

ビス- μ -シリル錯体 **2** の様に対称心を持たず Ru-Ru 上に鏡面を持つ構造は初めての例である。



構造が明らかにされたビス- μ -シリル錯体の例

2a-1 のルテニウム間距離は 2.971(1) Å であり、**2a-2** では 2.9849(8) Å であった。これらはいずれも報告されている Ru-Ru 単結合の距離の範囲内である³³。錯体 **2** が反磁性であることからルテニウム間に単結合が必要となり、また Ru-Ru 単結合を考えることにより各々のルテニウムは配位飽和となる。

これまでに報告されている Ru-Si 単結合の距離は 2.288(11) ~ 2.507(8) Å であり³⁴、錯体 **2a** の Ru-Si σ -結合はこの範囲内に収まっている (av. 2.33 Å)。遷移金属とケイ素の間の結合距離はケイ素上の空の d 軌道と遷移金属の占有 d 軌道との相互作用 (d_{π} - d_{π} Interaction) のために、共有結合半径の和から予想される単結合距離よりも短くなることが報告されている³⁵。また、ケイ素上の置換基の $\sigma^*(\text{Si-R})$ 軌道と金属の d 軌道と相互作用も考えられるため置換基の種類によっても M-Si 結合の距離は大きく影響を受けることが予想される³⁶。そのため報告されている M-Si 結合の距離には 0.2 Å 以上のばらつきが生じており、単純に M-Si 間の距離だけではケイ素の配位様式を決定することは難しい。しかし、**2a** の 2 電子 3 中心結合の Ru-Si 結合距離は 2.56 Å (av.) であり、これまでに報告されている Ru-Si 単結合のどの値よりも長い。また、同じ分子内の Ru-Si σ -結合と比べると 0.2 Å 程度長くなっており、この距離の差はケイ素のルテニウムに対する弱い配位 (η^2 -Si-H 配位) を表しているものと考えられる。

錯体 **2a** の η^2 -Si-H 結合の距離は 1.62(4) ~ 1.75(4) Å であり、ケイ素と水素の共有結合半径の和 (1.48 Å)¹⁵ に比べ 10 ~ 20 % 程伸びていることがわかった。一般に重原子に近接した水素の位置を正確に決定するには中性子線解析を低温で行う必要があり X 線構造解析は最適な方法とは言えない。しかし、ケイ素と水素の間の相互作用の存在は IR スペクトルによって確認することができ (前述)、この X 線構造解析の結果から 2 電子 3 中心結合の Si-H

(33) (a) Churchill, M. R.; Hollander, F. J.; Hutchinson, J. R. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2655. (b) Nucciarone, D.; Taylor, N. J.; Craty, A. J.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T.; Sappa, E. *Organometallics* **1988**, *7*, 118. (c) Parkins, A. W.; Fischer, E. O.; Huttner, G.; Regler, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 633. (d) Bruce, M. I.; Cairns, M. A.; Cox, A.; Green, M.; Smith, M.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 735. (e) Howard, J.; Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1477. (f) Howard, J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3648.

(34) (a) Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872. (b) Straus, D. A.; Zhang, C.; Quimbata, G. E.; Grumbine, S. D.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673. (c) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1201. (d) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5527. (e) Crozat, M. M.; Watkins, S. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2512. (f) Einstein, F. W. B.; Jones, T. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 987. (g) Klein, H.-P.; Thewalt, U.; Herrmann, G.; Süss-Fink, G.; Moinet, C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 225. (h) Brookes, A.; Howard, J.; Knox, S. A. R.; Riera, V.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 727. (i) Edwards, J. D.; Goddard, R.; Knox, S. A. R.; McKinney, R. J.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 828. (j) Howard, J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 59. (l) Harris, P. J.; Howard, J. A. K.; Knox, S. A. R.; McKinney, R. J.; Phillips, R. P.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 403. (k) Djurovich, P. I.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 2551.

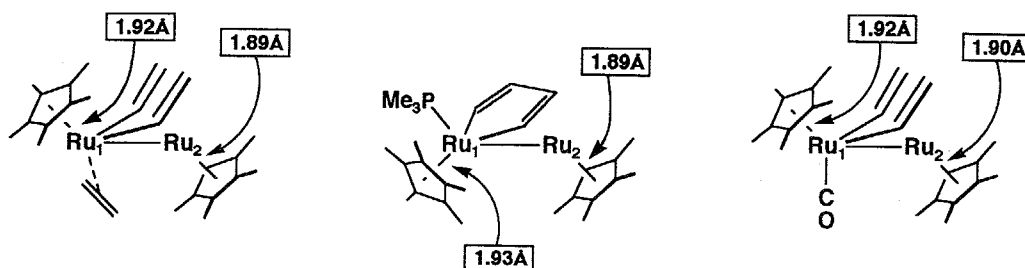
(35) (a) Berry, A. D.; Corey, E. R.; Hagen, A. P.; MacDiarmid, A. G.; Saalfeld, F. E.; Wayland, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1940. (b) Tilley, T. D. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; Chapter 24, p. 1415.

(36) Colvin, E. In *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth: London, 1981.

間の距離を参考程度には示すことができたと思われる。

また、各々のルテニウム原子と Cp' 基の環炭素との平均距離を比べてみると、2電子3中心結合を形成しているルテニウム (Ru1, Ru4) と Cp' 環炭素との距離は 1.85 Å (av.) であるのに対し、その反対側のルテニウム (Ru2, Ru3) では 1.91 Å (av.) とその距離に比較的大きな差があることがわかる。これはルテニウム上の形式的酸化数の違いに因るものと考えられる。形式的にはケイ素は片方のルテニウムには I 価のアニオンとして、反対側には中性の 2e ドナーとして配位しているものと見なせる。従って、各々のルテニウムの形式的酸化数には II 価の差が生じ d 電子の数に違いが現われる。その結果 Cp' 基への逆供与の大きさに差が生まれ、多くの d 電子を持つ金属中心はより強い逆供与により Cp' 基と強く結合するものと思われる。つまり、低酸化状態に置かれた2電子3中心結合を形成しているルテニウムと Cp' 基との間にはより大きな結合性の相互作用が生じていると考えられる。

また、逆に複核錯体中では金属-金属結合あるいは架橋配位子を通じて電子のやり取りがあり、2つの金属中心の電荷の偏りが補正されているのではないかとと思われる。非対称な構造をした2核錯体の構造を以下に示すが、いずれの場合も形式的に低酸化状態に置かれた金属中心の方が Cp' 基の環炭素との距離が短いことがわかる。



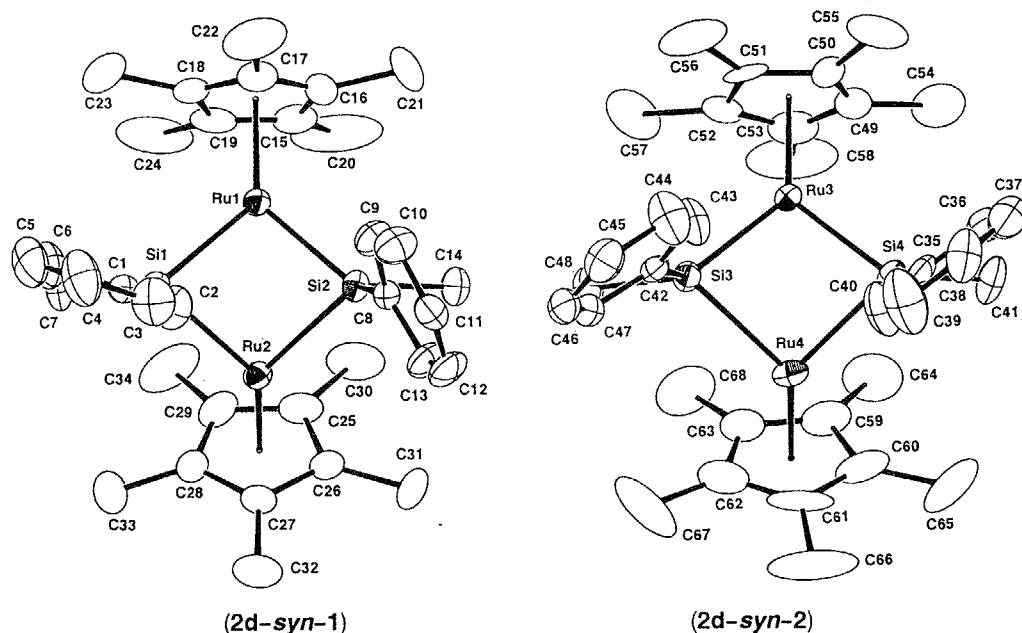
2つの金属中心の形式的酸化数が異なる2核錯体の構造と Cp' 環炭素と金属中心との距離

syn-[Cp' Ru(μ - η^2 -HSiPhMe)]₂(μ -H)(H) (2d-syn) の分子構造。 syn-ビス- μ -フェニルメチルシリル錯体 2d-syn のX線結晶構造解析にはペンタン中より晶出させたオレンジ色のプリズム晶を用いた。錯体 2d-syn の単位格子中には2種類の独立な分子が4つずつ含まれていた。それぞれの構造を Figure 2-6 に、Table 2-8 には原子間距離と結合角のうち重要なものをまとめた。

2d-syn-1 と 2d-syn-2 はフェニル基の向きと Cp' 間の向き (2d-syn-1; gauche, 2d-syn-2; eclipse) が異なる以外はほぼ同じ構造を持ち、結合距離および結合角に関しては同程度の値を示した。

架橋ケイ素上のフェニル基は2つとも axial 位を占め、syn 体であることがわかる。2d-syn には2つのフェニル基が axial 位を占めるものと、equatorial 位をしめるものの2種類の立体異性体が存在するはずであるが、本研究で得られたものは axial 体のみであった。これは axial 位を占めた2つのフェニル基どうしの立体反発より、equatorial 位を占めたフェニル基と Cp' 基との間の立体反発が大きいためと考えられる。すなわち、ケイ素上に大きさの異なる2種類の置換基が存在する場合はより嵩高いもの (2d-syn ではフェニル基) が axial 位を占めることになる。

錯体 2d-syn のヒドリド配位子の位置を決定することはできなかった。しかし、ルテニウム-ケイ素間の距離を比較することにより錯体 2a と同様に Ru-Ru 軸を含む面に関して対称な構造を持つことが明らかになった。2電子

Figure 2-6 *syn*-ビス-μ-フェニルメチルシリル錯体 $\text{syn-}[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhMe})_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (2d-*syn*) の分子構造Table 2-8 *syn*-ビス-μ-フェニルメチルシリル錯体 2d-*syn* の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)					
Ru1 - Ru2	2.975(1)	Ru3 - Ru4	2.959(1)		
Ru1 - Si1	2.325(3)	Ru3 - Si3	2.316(3)	Ru4 - Si3	2.558(3)
Ru1 - Si2	2.318(2)	Ru3 - Si4	2.330(3)	Ru4 - Si4	2.514(3)
Si1 - C1	1.87(1)	Si3 - C42	1.90(1)	Si4 - C35	1.89(1)
Si1 - C7	1.90(1)	Si3 - C48	1.88(1)	Si4 - C41	1.90(1)
Ru1 - C15	2.23(1)	Ru3 - C49	2.24(1)	Ru4 - C59	2.23(1)
Ru1 - C16	2.25(1)	Ru3 - C50	2.19(1)	Ru4 - C60	2.22(1)
Ru1 - C17	2.19(1)	Ru3 - C51	2.186(9)	Ru4 - C61	2.16(1)
Ru1 - C18	2.23(1)	Ru3 - C52	2.24(1)	Ru4 - C62	2.22(1)
Ru1 - C19	2.23(1)	Ru3 - C53	2.26(1)	Ru4 - C63	2.21(1)
Ru2 - Si1	2.533(3)				
Ru2 - Si2	2.530(3)				
Si2 - C8	1.89(1)				
Si2 - C14	1.89(5)				
Ru2 - C25	2.21(1)				
Ru2 - C26	2.22(1)				
Ru2 - C27	2.175(9)				
Ru2 - C28	2.23(1)				
Ru2 - C29	2.23(1)				

(b) Bond Angles (Deg)			
Si1 - Ru1 - Si2	93.7(1)	Si3 - Ru3 - Si4	94.4(1)
Si1 - Ru2 - Si2	83.99(1)	Si3 - Ru4 - Si4	84.50(9)
Ru1 - Si1 - C7	75.41(9)	Ru3 - Si3 - C48	74.56(9)
C1 - Si1 - C7	104.1(5)	C42 - Si3 - C48	102.3(5)
Ru2 - Si2 - C8	75.56(9)	Ru3 - Si4 - C41	75.19(9)
C8 - Si2 - C14	100.2(5)	C35 - Si4 - C41	102.7(5)

3 中心結合は Ru2, Ru4 と架橋ケイ素の間に形成され、2 電子 3 中心相互作用を持つ Ru-Si 結合距離は 2.53 Å (*av.*) であった。これは Ru-Si σ-結合の距離 (*av.* 2.32 Å) に比べ 0.2 Å 程度長くなっている。

ルテニウム間の距離は 2.967(1) Å (*av.*) であり、これは Ru-Ru 単結合の距離に相当する。また、Cp' 環炭素とルテニウム間の距離を 2 つのルテニウム中心について比較したが、2a の場合とは異なり両者の間にはあまり差が見られなかった ([Ru2, Ru4] 2.21 Å, [Ru1, Ru3] 2.22 Å)。しかし、2 電子 3 中心結合を形成しているルテニウムの方が僅かではあるが Cp' 環炭素との距離が短くなっている。

anti-[Cp' Ru(μ - η^2 -HSiPhMe)]₂(μ -H)(H) (2d-anti) の分子構造。 anti-ビス- μ -フェニルメチルシリル錯体 **2d-anti** の X 線結晶構造解析にはトルエン/ペンタン混合溶液中より晶出させたオレンジ色のプリズム晶を用いた。Figure 2-7 には錯体 **2d-anti** の分子構造を示した。また、Table 2-9 には **2d-anti** の主な原子間距離と結合角を示した。

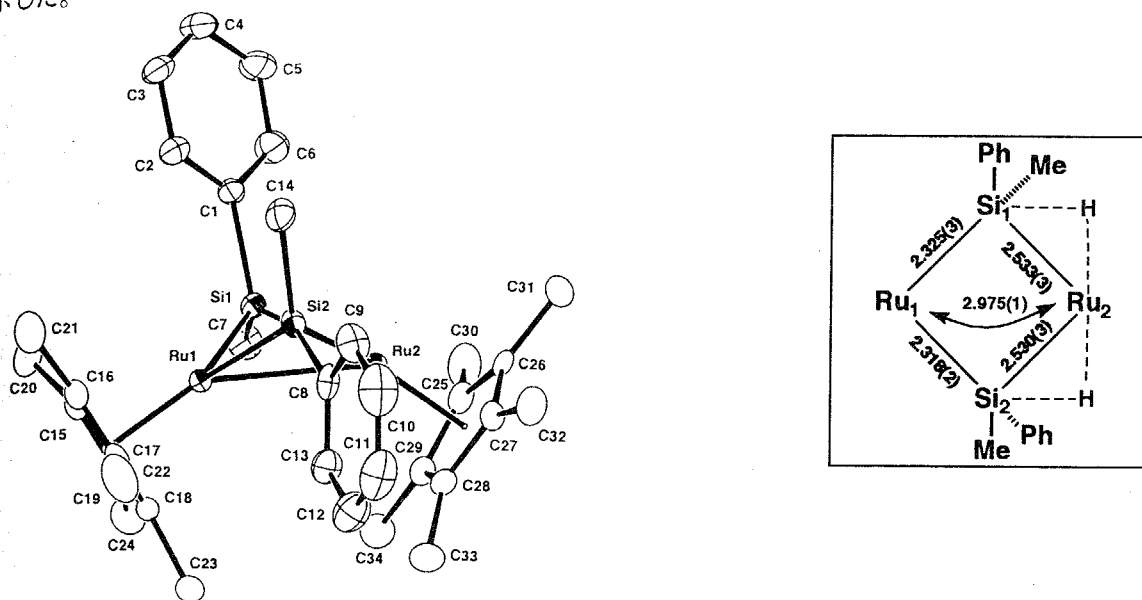


Figure 2-7 anti-ビス- μ -フェニルメチルシリル錯体 anti-[Cp' Ru(μ - η^2 -HSiPhMe)]₂(μ -H)(H) (**2d-anti**) の分子構造

Table 2-9 錯体 **2d-anti** の主な分子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)				(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	2.9753(9)	Ru1 - C15	2.215(8)	Si1 - Ru1 - Si2	91.16(8)
Ru1 - Si1	2.313(2)	Ru1 - C16	2.201(8)	Si1 - Ru2 - Si2	80.91(8)
Ru1 - Si2	2.334(2)	Ru1 - C17	2.299(8)	Ru1 - Si1 - Ru2	75.51(6)
Ru2 - Si1	2.538(2)	Ru1 - C18	2.288(7)	C1 - Si1 - C7	100.4(4)
Ru2 - Si2	2.578(2)	Ru2 - C25	2.212(7)	Ru1 - Si2 - Ru2	74.38(6)
Si1 - C1	1.928(8)	Ru2 - C26	2.185(8)	C8 - Si2 - C14	104.7(4)
Si1 - C7	1.877(9)	Ru2 - C27	2.227(9)		
Si2 - C8	1.907(8)	Ru2 - C28	2.261(9)		
Si2 - C14	1.895(9)	Ru2 - C29	2.233(8)		

架橋ケイ素 Si1, Si2 上の置換基の向きに注目すると、Si1 ではフェニル基が axial 位を占め、Si2 ではメチル基が axial 位を占めており、**2d-anti** では架橋ケイ素の配向性が異なることがわかる。

錯体 **2d-anti** の 4 つのヒドリド配位子の位置を決定することはできなかったが、Ru-Si 原子間距離を比較することにより 2 電子 3 中心結合は Ru2 とケイ素の間に形成されていることが明らかになった。Ru2-Si1, Ru2-Si2 の距離はそれぞれ 2.538(2), 2.578(2) Å であり、Ru1-Si1, Ru1-Si2 σ -結合の距離は 2.313(2), 2.334(2) Å であった。錯体 **2a**, **2d-syn** と同様に 2 電子 3 中心相互作用を持つ Ru-Si 結合の方が 0.2 Å 程度長い。また、フェニル基を equatorial 位に持つ Si2 の方が僅かではあるが Si1 に比べルテニウムから離れているのは Cp' 基と equatorial 位の

フェニル基との立体反発によるものと考えられる。

ルテニウム間の距離は 2.9753(9) Å であり、Ru-Ru 単結合の距離に相当する。また、ルテニウムと Cp' 環炭素との距離を比較すると、2 電子 3 中心結合を形成しているルテニウムの方がその距離が短い (Ru1-Cp; *av.* 2.25 Å, Ru2-Cp; *av.* 2.22 Å)。この傾向はこれまでに合成した他のシリル錯体にも見られる。

[Cp' Ru(μ - η^2 -HSiPh₂)₂(μ -H)(H) (2b) の分子構造。 ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 **2b** の X 線構造解析にはペンタン溶液中より晶出させたオレンジ色のプリズム晶を用いた。Figure 2-8 に示した様に錯体 **2b** の 2 つのルテニウム上には水素原子のものと思われる細長い電子密度分布が観測された。また、この他にもルテニウム間にヒドリド配位子が存在することが確認された。赤外吸収スペクトルおよび低温での ¹H NMR スペクトルの類似性から **2b** は **2a** と同様の構造を持つものと考えられるため、4 つのヒドリドの位置を **2a** のヒドリドの配置と同様であるとして精密化した。Figure 2-9 に錯体 **2b** の構造を、Table 2-10 には **2b** の主な原子間距離と結合角を示す。

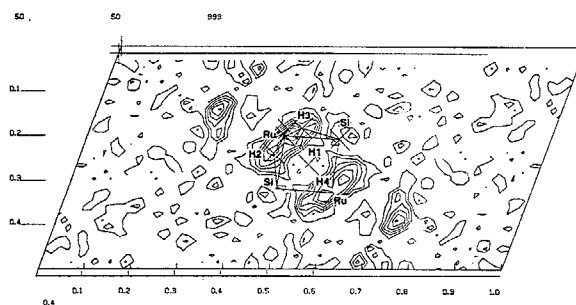


Figure 2-8 錯体 **2b** のルテニウム回りの電子密度分布

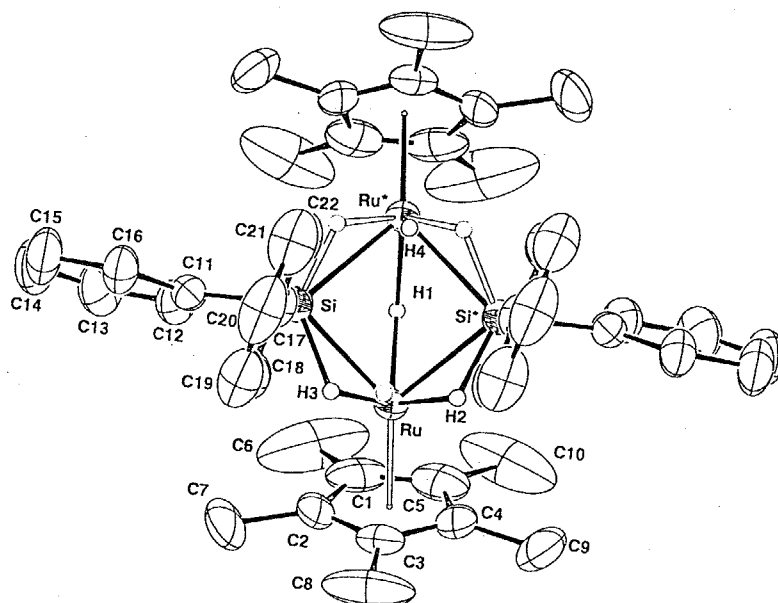


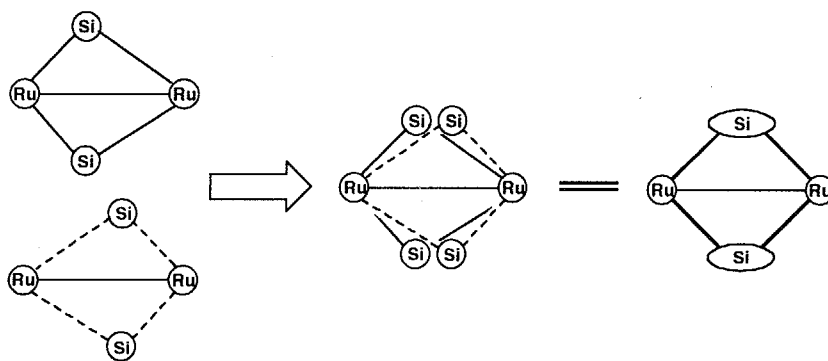
Figure 2-9 ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 [Cp' Ru(μ - η^2 -HSiPh₂)₂(μ -H)(H) (**2b**) の分子構造

Table 2-10 錯体 **2b** の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)				(b) Bond Angles (Deg)	
Ru - Ru'	3.0019(6)			Si - Ru - Si'	83.69(3)
Ru - Si	2.4402(9)	Ru - Si'	2.4247(9)	Ru - Si - Ru'	76.20(3)
Ru - H1	1.79(2)	Ru - H2	1.83(7)	C11 - Si - C17	104.4(1)
Ru - H3	1.73(7)	Ru' - H4	1.53(8)		
Si - H3	1.56(7)	Si' - H2	1.52(7)		
Si - C11	1.896(3)	Si - C17	1.906(3)		

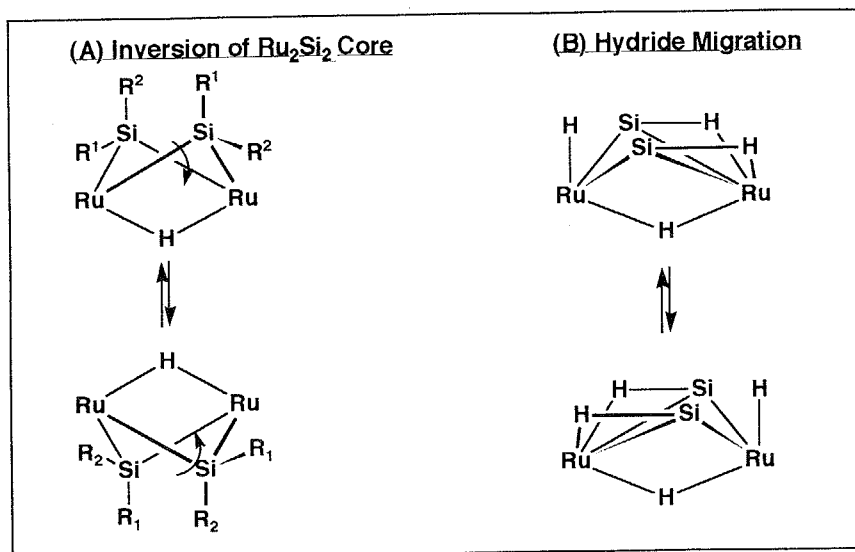
他のビス- μ -シリル錯体と同様に錯体 **2b** も3種類の4つのヒドリド配位子を有しており、錯体の中心部はバタフライ型の構造をしている。しかし、Ru-Si 間の結合距離に注目すると **2a**, **2d-syn/anti** の様に2電子3中心結合と σ -結合との間には差がなく、両者のほぼ中間値にあたる 2.4247(9), 2.4402(9) Å であることが明らかとなった。また、ルテニウム間の距離は 3.0019(6) Å とビス- μ -シリル錯体の中では最も大きな値であった。スペクトルデータから **2b** がビス- μ -シリル型の構造をしていることは明らかであるが、嵩高いフェニル基が4つ架橋ケイ素上に存在するために Cp' 基とフェニル基の間の立体反発により Ru-Ru 結合が伸び、そのためケイ素が2つのルテニウムのほぼ中間に位置したものと考えられる。

Figure 2-9 の点線で描かれたヒドリドは不規則構造 (disorder) によるものとも考えられるが、不規則構造が存在すると考えるにはケイ素の温度因子が小さく、ルテニウムと同程度である。不規則構造が存在する場合には下に示すように、ケイ素の温度因子は大きくなることが予想される。また、錯体 **2b** の反射強度の測定は室温で行ったがヒドリドが固体状態でも分子中を移動している可能性も否定できない。この点を明らかにするには低温下で構造解析する必要がある。



第4節 ビス- μ -シリル錯体の動的挙動について

Figure 2-2 に示したようにビス- μ -シリル錯体は fluxional であり、その NMR スペクトルは温度に大きく依存する。様々な温度で ^1H NMR 測定を行うことにより錯体 **2** の動的挙動が2つの独立した過程によって成り立っていることを明らかにした。1つは錯体の「折れ曲がった」 Ru_2Si_2 コア部分の反転 (A: Inversion) であり、もう1つはヒドリドの分子内移動 (B: Hydride Migration) である (Scheme 2-3)。

Scheme 2-3 ビス- μ -シリル錯体の動的挙動

Ru_2Si_2 コアの反転を観察する際、ケイ素上の置換基がフェニル基あるいはエチル基であるとスペクトルが複雑になるため適当ではない。そこで *p*-トリル基をケイ素上に有するビス- μ -ジ-*p*-トリルシリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}(p\text{-Tol})\}]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2c**) のメチル基の挙動に注目した (Figure 2-10)。 -90°C では **2c** のトリル基のメチル基は δ 2.20 と 2.11 に強度比 1 : 1 の 2 本のシグナルとして観察された。測定温度を上げるに従ってピークは幅広になり、 32°C で 1 本のピークに融合した。低温では axial 位と equatorial 位のトリル基は非等価に観測されるが、室温ではそれら 2 種類の交換が速やかに起こるために等価に観測される。この挙動は折れ曲がったコアが反転するという機構によって説明でき、融合温度付近での Inversion path の活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ の値は約 16 Kcal/mol であった。

一方、錯体 **2c** の Cp' 基は -90°C では δ 2.03 と 1.55 の 2 本のシグナルとして観測される。これら 2 本のシグナルは -55°C で融合し、その活性化エネルギーの値は約 10 Kcal/mol であった。また、室温では等価な 1 本のピークとして観測された錯体 **2c** のヒドリド配位子のシグナルも **2a** と同様に -90°C では 1 : 2 : 1 の 3 本のピークに分離した。Scheme 2-3 の **B** に示したように室温ではヒドリドが速やかに分子内を動き回るために、 Cp' 基のシグナルが等価に観測されたと考えられる。

錯体 **2c** の温度可変 ^1H NMR 測定により Inversion path (A) の活性化エネルギーと Hydride Migration path (B) のエネルギーには約 6 Kcal/mol の差があることが明らかになった。この結果はビス- μ -シリル錯体の動的挙動には 2 つの独立したプロセスが存在することを示している。

ビス- μ -フェニルメチルシリル錯体 (**2d-syn/anti**) の温度可変 ^1H NMR 測定からも **2d-anti** のメチル基の挙動からコアの反転が起こることが明らかとなった。しかし、**2d-syn** のメチル基のシグナルは温度を変えてもその化学シフトに大きな変化はなかった。 45°C では **2d-syn** のメチル基は δ 0.665 に、 -80°C では δ 0.661 に観測された。2 節で述べた様にビス- μ -シリル錯体のケイ素上の 2 種類の置換基のうち axial 位のものが NMR スペクトルでは高磁場に観察される。従って、コアの反転が起これば **2d-syn** のメチル基のシグナルは高磁場にシフトするはずである。しかし、**2d-syn** のメチル基の化学シフトは測定温度にあまり影響を受けておらず、このことから測定温度の範

図では **2d-syn** ではコアの反転が起こっていないと考えられる。架橋ケイ素上の2つの置換基のサイズが大きく異なっている場合、*anti* 体では反転する前と後で両者に差はないが、*syn* 体では熱力学的な安定性に差が生じる。そのため反転が起こらなかったものと考えられる。

Hydride Migration プロセスがコアの反転とは独立に起こることは Ru_2Si_2 コアの反転を示さなかった **2d-syn** の Cp' 基およびヒドリドのシグナルが温度依存性を示したことからも確認できる。錯体 **2d-syn** の Cp' 基のシグナル

は -80°C では他のビス- μ -シリル錯体と同様に 1 : 1 の2本のピークに分離し、その挙動から求めた Hydride Migration プロセスの活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ は約 11 Kcal/mol であった。Table 2-3 (p. 26) にはビス- μ -シリル錯体の動的挙動の活性化エネルギーを示した。

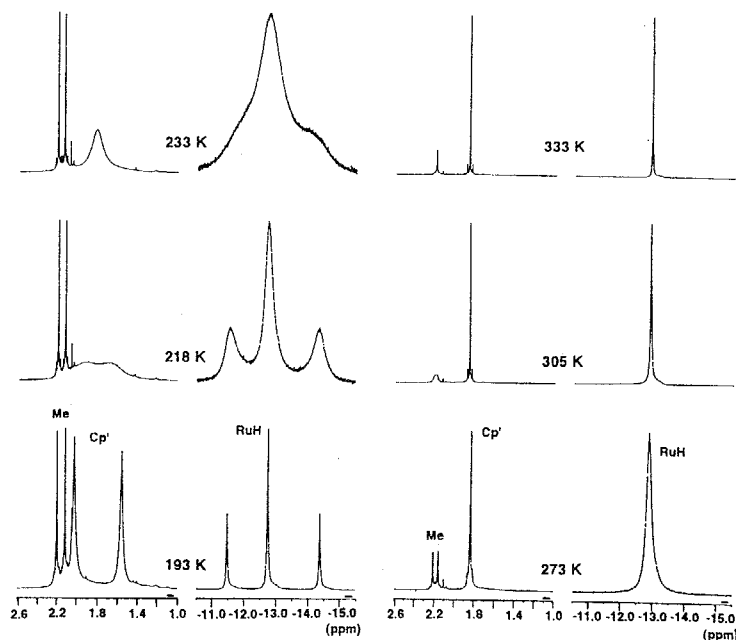


Figure 2-10 錯体 **2c** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (toluene- d_8 / 500 MHz)

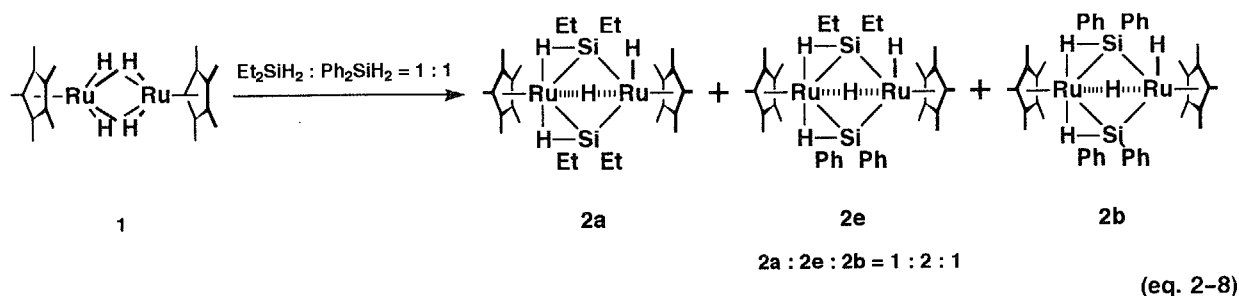
5節 ビス- μ -シリル錯体の生成機構

ビス- μ -シリル錯体の生成機構を明らかにするためにテトラヒドリド錯体 **1** と Ph_2SiH_2 を低温で反応させ、 ^1H NMR を用いて追跡した。1節で述べた様に Cowie らは2核のイリジウム錯体とシランの反応を ^1H NMR で追跡し、 μ -シリル中間体 $[\text{Ir}_2(\text{H})(\text{CO})_2(\mu-\eta^2-\text{HSiPh}_2)(\text{dppm})_2]$ (dppm ; bis(diphenylphosphino)methane) を経由して μ -シリレン錯体 $[\text{Ir}_2(\text{H})(\text{CO})_2(\mu-\text{SiPh}_2)(\text{dppm})_2]$ が生成することを明らかにした (Scheme 2-1)²²。

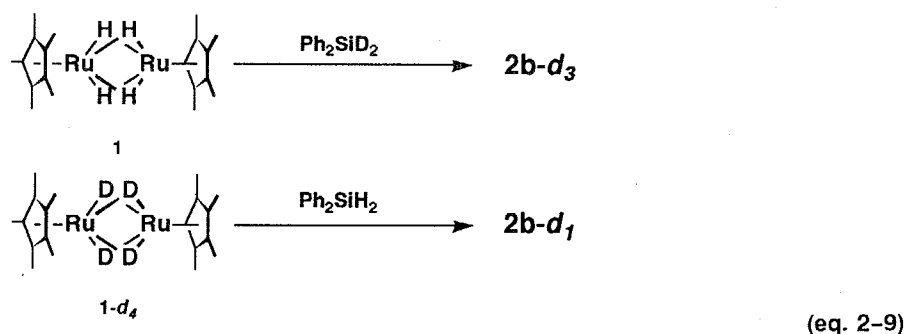
錯体 **1** と Ph_2SiH_2 の反応は -30°C 以下では全く進行しなかった。反応温度を -20°C に上げたところ徐々に反応が始まり、錯体 **2b** の Cp' 基に基づく幅広なシグナルが δ 1.76 に、副成した水素のシグナルが δ 4.51 に現われた。反応の間に観測されたピークは **1**, **2b** および水素に由来するものだけであり、中間体を観測することはできなかった。この結果は錯体 **1** と1分子目のシランの反応に比べ、いったん生成した中間体と2分子目のシランの反応が非常に速かに進行することを示唆している。

Eisenberg らは2核のロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{H})_2(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$ と2種類のシランの混合物の反応からシラン類の反応性が以下の順序になると報告している^{20d} ; $\text{PhSiH}_3 > (n\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{SiH}_3 > \text{PhMeSiH}_2 > \text{Ph}_2\text{SiH}_2 > \text{Et}_2\text{SiH}_2$ 。しかし、錯体 **1** と Et_2SiH_2 / Ph_2SiH_2 の 1 : 1 の混合物との反応では、錯体 **2a**, **2b** と混合架橋型の ビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiEt}_2)(\mu-\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2e**) が確率にしたがった割合 (**2a** : **2b** : **2e** = 1 : 1 : 2) で得られた

(eq. 2-8)。この結果はケイ素上の置換基が錯体 **1** との反応に及ぼす電子的および立体的な影響が小さなものであることを示しており、また錯体 **1** のシランに対する反応性が高いことを表している。錯体 **2e** はカラムクロマトグラフィー（アルミナ、展開液 ヘキサン/トルエン）で単離することができ（単離収率 36 %）、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR スペクトルによって同定した。また、ジエチルエーテル中より晶出させた単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行い、その構造を確認した。

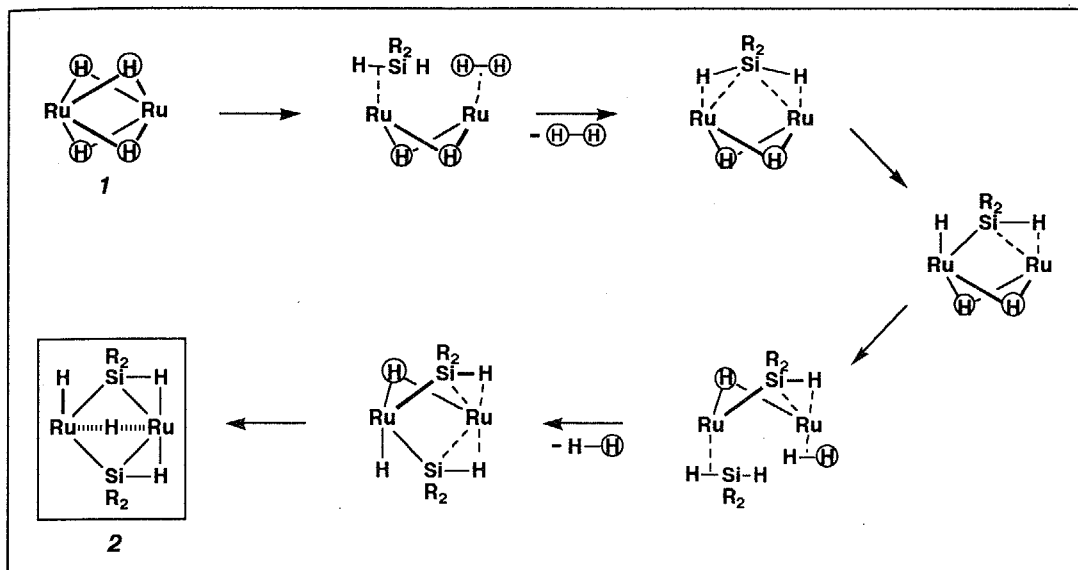


ビス- μ -シリル錯体の 4 つのヒドリドの由来を明らかにするために錯体 **1** と 2 級シランのそれぞれの重水素化物を用いた標識実験を行なった。錯体 **1** と Ph_2SiD_2 の反応では **2b** の 4 つのヒドリドのうち 3 つが重水素化された **2b-d₃** が得られた。また、逆に **1-d₄** と Ph_2SiH_2 との反応では重水素を 1 つしか持たない錯体 **2b-d₁** が生成した (eq. 2-9)。このことからビス- μ -シリル錯体の 4 つのヒドリドのうち 3 つはシラン由来であり 1 つは錯体 **1** に由来していることが明らかになった。また、 -80°C で測定した錯体 **2b-d₃** の ^1H NMR スペクトルのヒドリドの領域には 1 : 2 : 1 で強度比 3 本のシグナルが観測された。 ^2H NMR スペクトルにおいても同様に 3 本のシグナルが観測された。



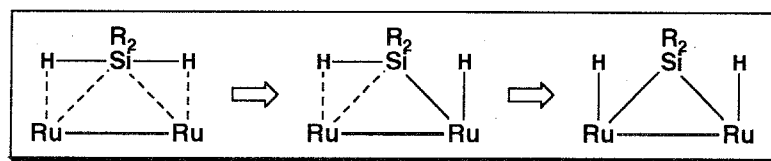
以上の結果から 2 核のルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** と 2 級シラン類の反応を Scheme 2-4 の様に考えた。まず、錯体 **1** と 1 分子目のシランが反応し、水素が還元的に脱離することによりモノ- μ -シラン錯体 **A** が生成する。**A** の 2 つの 2 電子 3 中心結合のうち 1 つが酸化的に付加することにより錯体 **B** が生じる。**B** に 2 分子目のシランが配位し、さらに錯体由来のヒドリドとシラン由来のヒドリドが水素として還元的に脱離することによりビス- μ -シリル錯体 **2** が生成する。ここでモノ- μ -シラン錯体 **A** についてはケイ素上に嵩高い置換基を有するシラン ($t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$) を用いることにより単離することができ、その反応性を検討することにより **2** は中間体 **A** を経て生成することを明らかにすることができた (3 章参照)。

Scheme 2-4 はテトラヒドリド錯体 **1** の 2 つのルテニウム中心の協同作用による 2 つの Si-H 結合の段階的な活性化によって μ -シラン錯体から μ -シリル錯体が生成する様子を示している。ここでは多数の金属中心が同時に関与する基質の活性化様式を *Multimetallc Activation* といい、そのうち特に 2 つの金属中心の協同効果による活性化を



Scheme 2-4 テトラヒドリド錯体 1 と 2 級シラン類の反応機構

Bimetallic Activation と呼ぶこととする。ビス- μ -シリル錯体 2 の η^2 -Si-H 結合はさらに酸化的に付加することによりビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiR}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (3) を与える (後述)。この一連の反応を模式的に表したのが下の図であるが、*Bimetallic Activation* によって基質が段階的に反応していく様子がわかる。



Bimetallic Activation of secondary silanes

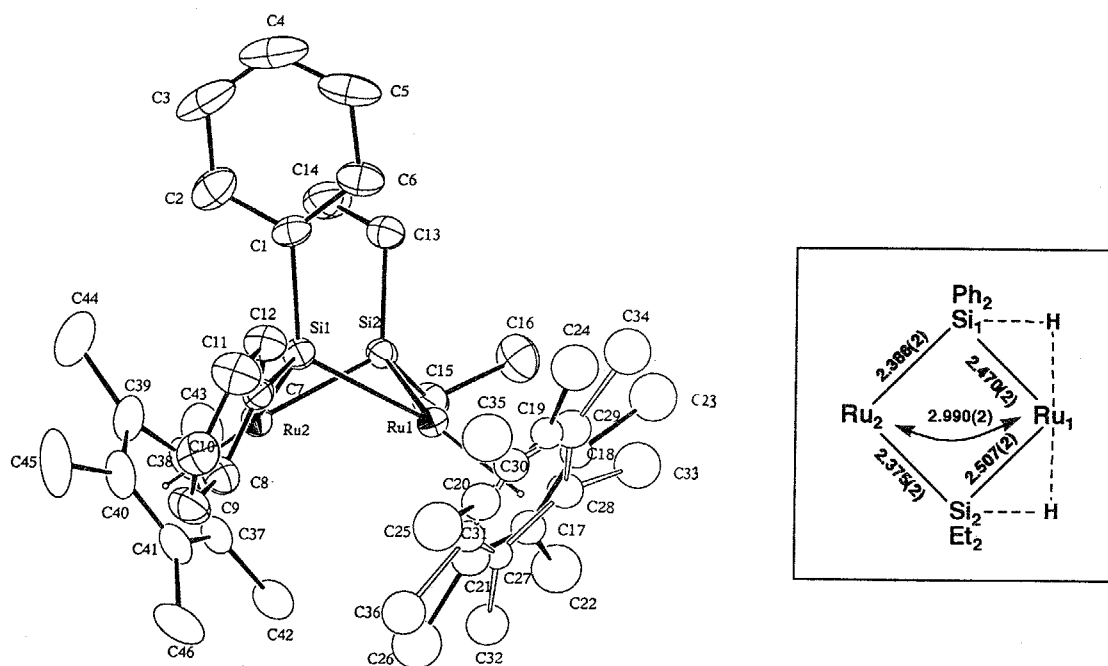
$[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (2e) の構造。 ジエチルエーテルより晶出させたオレンジ色のプリズム晶を用いて混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 2e の X 線構造解析を行った。測定条件および結晶学的データを Table 2-11 にまとめた。錯体 2e の 4 つのヒドリド配位子の位置を決定することはできなかった。また、Ru1 に結合した Cp' 基に関して不規則構造 (disorder) が存在していた (50 : 50)。Figure 2-11 に 2e の構造を、Table 2-12 には主な原子間距離と結合角を示す。

錯体 2e も他のビス- μ -シリル錯体と同様にバタフライ型の Ru_2Si_2 コアを持つ。Ru1-Si1, Ru1-Si2 間の距離はそれぞれ 2.470(2), 2.507(2) Å であり、Ru-Si σ -結合の距離 (Ru2-Si1; 2.386(2), Ru2-Si2; 2.375(2)) よりも長い。従って、これまでのビス- μ -シリル錯体と同様に 2e においても 2 電子 3 中心結合は片方のルテニウム (Ru1) とケイ素の間にのみ存在する。ルテニウム間の距離は 2.990 (2) Å であり単結合の距離に相当する。

ここで注目すべき点は Ru-Si 結合の距離の差である。エチル基を有する架橋ケイ素 Si2 の σ -Ru-Si とアゴス

Table 2-11 錯体 **2e** の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	C ₃₆ H ₅₄ Ru ₂ Si ₂	diffractometer	Rigaku AFC-5R
crystal system	monoclinic	radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.71069$ Å)
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	monochromator	graphite
<i>a</i> , Å	21.429(10)	scan type	ω
<i>b</i> , Å	16.056(7)	$2\theta_{\max}$	50.0°
<i>c</i> , Å	12.720(6)	scan speed, deg/min	16.0
α , deg		refins collected	6785
β , deg	124.41(2)	independent data	6601
γ , deg		independent data obsd	4808
<i>V</i> , Å ³	3610(2)	(c) Refinement	
<i>Z</i>	4	<i>R</i>	0.047
<i>D</i> _{calcd} , g/cm ³	1.370	<i>R</i> _w	0.048
temp, °C	23	variables	351
μ , cm ⁻¹ (Mo-K α)	9.07		

Figure 2-11 混合架橋型ビス- μ -シリル錯体 [Cp'Ru]₂(μ - η^2 -HSiEt₂)(μ - η^2 -HSiPh₂)(μ -H)(H) (**2e**) の分子構造

ティック相互作用を持つ Ru-Si 結合の距離の差 $\Delta(\text{Ru-Si})$ は 0.132 Å であるのに対し、フェニル基側 (Si1) では $\Delta(\text{Ru-Si})$ は 0.084 Å と小さくなっている。ケイ素上に電子求引性基が存在する場合、2 電子 3 中心相互作用は摂動を受け、Si-H 間の結合性が低下するとともに Ru-H, Ru-Si 間の相互作用が強まり M-Si 結合が短くなる傾向にあることが Schubert, Lichtenberger らによって明らかにされている。しかし、この場合はフェニル基が付いている方が 2 電子 3 中心結合の Ru-Si 間距離が短くなっており、電子的な効果と相反する。従って、錯体 **2e** の Ru-Si σ -結合のうちフェニル基を有するケイ素の方が長くなっているのはおそらく立体的な影響によるものと考えられる。すなわち Cp' 基とケイ素上の 2 つのフェニル基との立体反発によって Si1 が 2 つのルテニウムから離れた結果、2 電子 3 中心結合と σ -結合の結合長の差が小さくなったものと考えられる。この傾向は前述のビス- μ -ジフェニルシリル錯体 **2b** の時に最も顕著になり、 $\Delta(\text{Ru-Si})$ は 0 となる (Figure 2-9)。

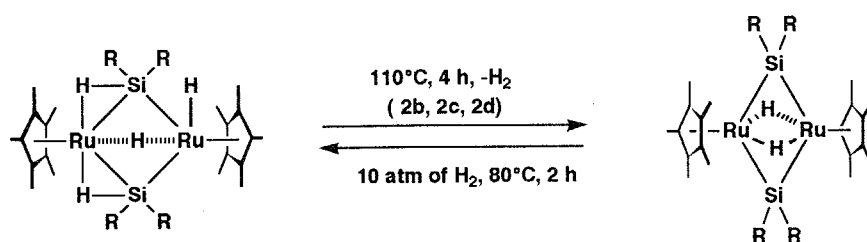
Table 2-12 錯体 2e の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)						(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	2.990(2)	Ru1 - C17	2.24(1)	Ru2 - C37	2.262(7)	Si1 - Ru1 - Si2	80.88(7)
Ru1 - Si1	2.470(2)	Ru1 - C18	2.19(1)	Ru2 - C38	2.238(7)	Si1 - Ru2 - Si2	85.38(7)
Ru1 - Si2	2.507(2)	Ru1 - C19	2.19(1)	Ru2 - C39	2.201(8)	Ru1 - Si1 - Ru2	75.99(6)
Ru2 - Si1	2.386(2)	Ru1 - C20	2.26(2)	Ru2 - C40	2.268(8)	C1 - Si1 - C7	101.1(3)
Ru2 - Si2	2.375(2)	Ru1 - C21	2.26(2)	Ru2 - C41	2.277(8)	Ru1 - Si2 - Ru2	75.51(7)
Si1 - C1	1.909(7)	Ru1 - C27	2.28(2)			C13 - Si2 - C15	103.8(3)
Si1 - C7	1.900(7)	Ru1 - C28	2.29(2)				
Si2 - C13	1.895(7)	Ru1 - C29	2.19(2)				
Si2 - C15	1.897(7)	Ru1 - C30	2.21(2)				
		Ru1 - C31	2.27(2)				

6節 ビス-μ-シリル錯体の反応性

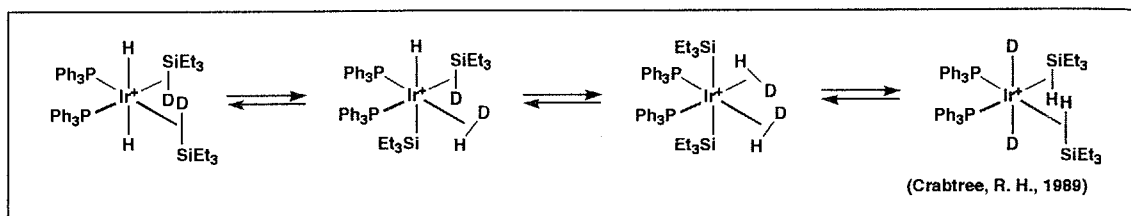
(1) ビス-μ-シリル錯体の熱分解反応 -- η^2 -Si-H 結合の酸化的付加 --

ビス-μ-ジフェニルシリル錯体 **2b** のトルエン溶液を還流条件下で加熱したところ、4 時間程で溶液の色が橙から濃い赤へと変化した。溶媒を留去することにより赤色固体としてビス-μ-ジフェニルシリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})_2]$ (**3b**) を定量的に得た (eq. 2-10)。この反応では **2b** の η^2 -Si-H 結合が酸化的に付加した後、水素分子が還元的に脱離することによって **3b** が生成したと考えられる。また、 η^2 -Si-H 結合の酸化的付加反応は可逆的であり、ビス-μ-シリレン錯体 **3b** と水素との反応により、出発物質であるビス-μ-シリル錯体 **2b** が定量的に得られる (5 章参照)。同様に **2c**, **2d** の熱分解反応においても相当するビス-μ-シリレン錯体 **3c**, **3d** が得られた。また、 η^2 -Si-H 結合の酸化的付加は紫外光を照射することによっても起こる。ビス-μ-シリレン錯体 **3** の構造・性質ならびに反応性に関しては第 5 章, 6 章で述べることにし、ここでは η^2 -Si-H 結合の性質に注目して以下の議論を進める。



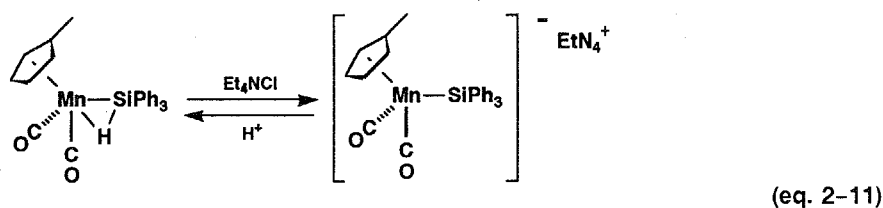
(eq. 2-10)

1 節で述べた様に 2 電子 3 中心結合は酸化的付加の遷移状態を凍結したものを見なすことができる。M-H と Si-H 間の分子内でのヒドリドの交換反応 (Scheme 2-5) といった幾つかの系では η^2 -Si-H 結合の「開裂/再生」を含む機構が提唱されているものの、これまでに実際に単離した錯体について η^2 -Si-H 結合の酸化的付加を観察した例は

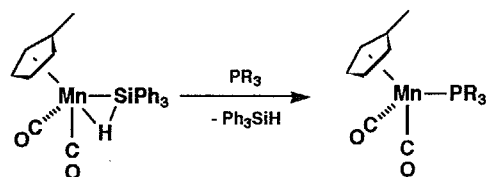
Scheme 2-5 η^2 -Si-H 結合の「開裂/再生」を含んだ動的挙動

報告されておらず、ビス- μ -シリル錯体 **2** の熱分解反応が初めての例と思われる²⁶。

2 電子 3 中心相互作用を有する M-H-Si 結合において、Si-H 結合の電子密度は金属中心との σ -型の相互作用によって低下していると考えられる。そのためにケイ素および水素の求電子性・酸性度は増大しており、塩基との反応ではヒドリド配位子がプロトンとして引き抜かれることが予想される。Corriu らは 2 電子 3 中心結合を有するマンガン錯体と NR_3 , NaH 等の反応によって η^2 -Si-H 結合を形成しているヒドリドをプロトンとして引き抜きアニオン性の錯体を合成した (eq. 2-11)³⁷。また、 PPh_3 の様な 2e ドナー配位子によって η^2 -配位したシランが置換されるといった反応も併せて報告している (eq. 2-12)。しかし、本研究で合成したビス- μ -シリル錯体の η^2 -Si-H 結合はルテニウム中心に酸化的付加したものの LiAlH_4 , NaH などの塩基とは反応しなかった。この結果は、ルテニウムからの逆供与が大きいために Si-H の求電子性が低下していることを示唆していると思われる。ビス- μ -シリル錯体 **2** と一連のマンガン錯体 $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{L})(\eta^2\text{-HSiR}_3)$ とを比較した場合、マンガン錯体の方は Si-H の 2e ドナーとしての寄与が大きく、また錯体 **2** の方は逆供与が支配的な 2 電子 3 中心結合と見なすことができる。



(eq. 2-11)



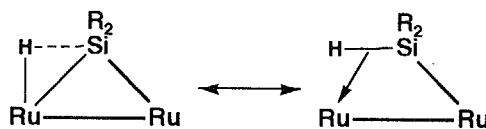
(eq. 2-12)

錯体 **2b**, **2c**, **2d** の熱分解反応ではビス- μ -シリレン錯体が得られたが、 Et_2SiH_2 と錯体 **1** の反応で得られたビス- μ -ジエチルシリル錯体 **2a** は熱的に安定であり、加熱あるいは紫外光を照射することによってもそのスペクトルには変化が見られず、相当するシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiEt}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (**3a**) の生成は認められなかった。

錯体 **2** の置換基が熱分解反応に与える定性的な影響を調べてみたところ、ビス- μ -シリレン錯体 **3** の生成速度は **2b**, **2c** > **2d** >> (**2a**) の順であり、ケイ素上のアルキル基が増えるに従って反応性が低下する傾向にあることがわ

(37) (a) Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Vioux, A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 695. (b) Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Marzin, C.; Vioux, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368. (c) Carré, F.; Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Vioux, A. *Organometallics* **1984**, *3*, 1272.

かった。逆に、シリレン錯体と水素との反応におけるビス- μ -シリル錯体の生成しやすさは $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh-Me})(\mu\text{-Me}_2)$ (**3e**; 4章参照) > **3d-syn/anti** > **3b**, **3c** とケイ素上のアルキル基の数が増えるに従って増大する。ケイ素上の置換基の種類による $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の酸化的付加反応性の差はヒドリド-シリル錯体と $\eta^2\text{-Si-H}$ σ -錯体の間の共鳴を考えた場合、ケイ素上の電子求引性基の存在によってヒドリド-シリル型の寄与が増え、逆に電子供与性の置換基によって $2e$ ドナー型の寄与が増大するものと考えることができる。これは Lightenberger らによる光電子スペクトル測定の結果、つまりケイ素上の電子求引性基が Si-H 結合の酸化的付加を促進するという知見と一致している。



^{29}Si NMR を用いることによりケイ素の電子状態を定性的に評価することは可能と考えられるが、 ^{29}Si の化学シフトは構造・ケイ素上の置換基などによって大きく影響されるため、 ^1H , ^{13}C NMR の様に化学シフトのみでその結合様式あるいは構造を予測するのは難しい³⁸。しかしながら、構造が同じあるいは置換基が同じ場合にはその化学シフトの差は大きな意味を持つものと予想される。ビス- μ -シリル錯体の架橋ケイ素のシグナルはそれぞれ δ 111.7 (**2a**), 101.9 (**2d-syn**), 95.1 (**2b**), 94.5 (**2c**) に観測された。ケイ素上の置換基がアルキル基からアリール基へと推移することによりケイ素のシグナルは高磁場へとシフトしている。電子求引性基の存在によって金属中心からケイ素への電子の逆供与が強まり、その結果ケイ素はルテニウムによる磁氣的遮蔽を強く受け高磁場シフトを示したものと考えられる。錯体 **2a**, **2d**, **2b**, **2c** の反応性とそれぞれの ^{29}Si NMR の化学シフトを併せて考えてみると、金属中心からの逆供与の強弱が $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の酸化的付加反応性を支配していると考えられる。

(2) ビス- μ -シリル錯体とプロトン酸との反応 -- カチオン性ビス- μ -シリル錯体の合成と性質 --

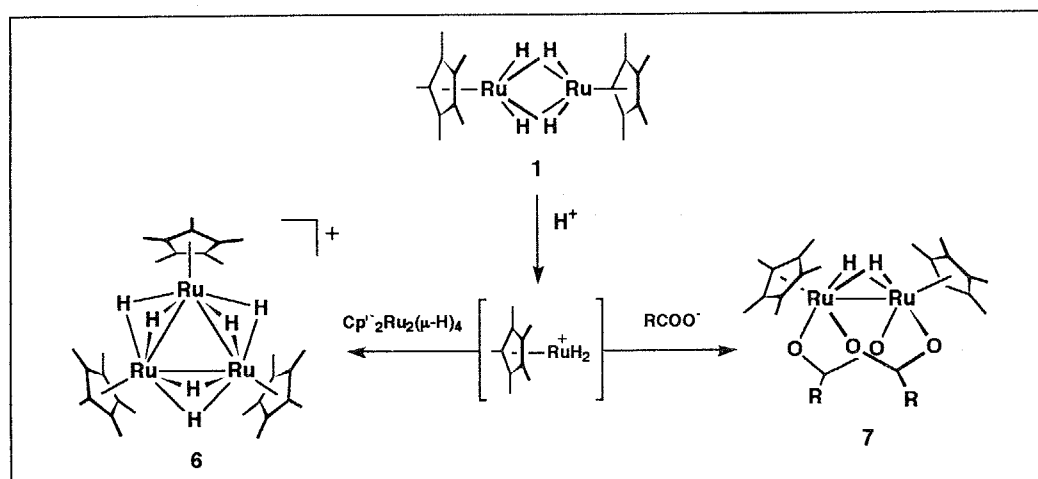
ジエチルエーテル中、ビス- μ -ジエチルシリル錯体 **2a** と1当量の鉱酸類 (HOSO_3R ; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{CF}_3$) との反応では3核のカチオン性ヘキサヒドリド錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2]_3^+$ (**6**) が得られた (eq. 2-13)。また、カルボン酸類 (RCOOH ; $\text{R} = \text{CF}_3, \text{Ph}$) との反応では2核の中性ジカルボキシレート錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-OC(R)O}\}]_2$ (**7**) が得られた (eq. 2-14)。この時、脱離したケイ素はシロキサンオリゴマー $[\text{SiEt}_2\text{O}]_n$ ($n = 3, 4$) として回収された。錯体 **6**, **7** は2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** とプロトン酸類との反応における生成物と同一であり、**1** と酸の反応ではアニオンの求核性が生成物を左右することが既に明らかにされている (Scheme 2-6)³⁹。すなわち、求核性の

(38) Williams, E. A. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; Chapter 8, p. 511.

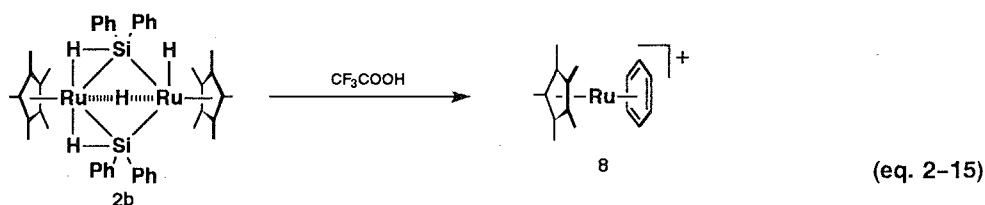
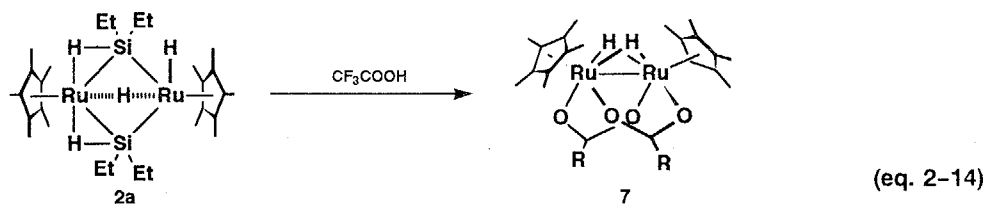
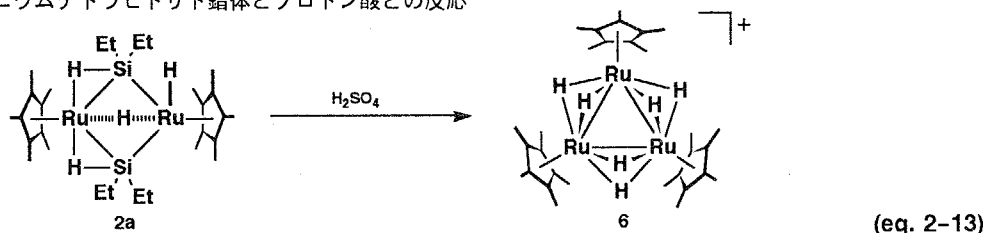
(39) (a) Kakigano, T. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, 1991. (b) 五十嵐実, 修士論文, 東京工業大学総合理工学研究科, (1991).

強いカルボキシレートアニオンが中間生成物であるカチオン性の配位不飽和種 $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]^+$ に配位することにより錯体 7 が生成し、また求核性の小さなアニオンの場合は $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]^+$ が錯体 1 と反応することにより 6 を与えたと考えられる。

ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 2b の場合は $\text{Si}-\text{C}(\text{Ph})$ 結合が切断されベンゼンが生成した後に、それを配位子とするカチオン性のアレーン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ (8) が得られた (eq. 2-15)。これまでにカチオン性アレーン錯体は錯体 7 とベンゼンとの反応で合成されており、単核の配位不飽和種 $[\text{Cp}^*\text{RuH}_2]^+$ と配位能の高い 6e ドナーであるアレーン種との反応により生成したものと考えられる。

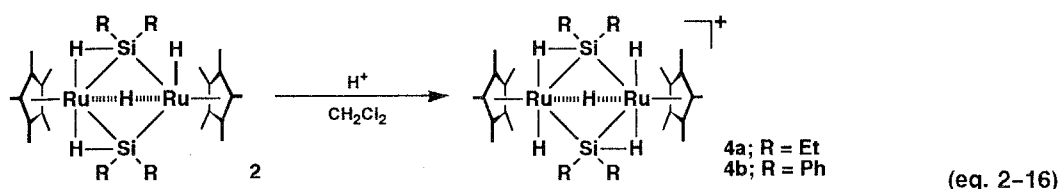


Scheme 2-6 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体とプロトン酸との反応



本実験でシロキサンオリゴマーが生成したことは比較的強い $\text{Ru}-\text{Si}$ 結合の開裂が起こったことを示しており注目に値する。ケイ素の遊離の機構を解明する上でも中間体を単離することは重要と考えられる。そこで反応条件を検討した結果、反応溶媒に塩化メチレンを用いることにより錯体 6, 7, 8 生成の中間体を単離することに成功した。 -78°C に冷却したビス- μ -シリル錯体 2 の塩化メチレン溶液に 1.1 当量のトリフルオロメタンスルホン酸 TfOH を加え、徐々に室温まで上げて反応させることによりカチオン性のビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu-\eta^2-\text{HSiR}_2)(\text{H})](\mu-\text{H})^+$

(4a; R = Et, 4b; R = Ph) を単一生成物として得た (eq. 2-16)。錯体 4 はアルゴン雰囲気下、塩化メチレン中では安定であるがジエチルエーテル, THF, ベンゼン 等を加えることにより瞬時に分解し、錯体 6 あるいは 8 となる。この結果は錯体 4 が 6, 7, 8 の中間体であることを支持している。



カチオン性ビス- μ -シリル錯体 4 は5つのヒドリド配位子を有するが、そのうち2つはルテニウム、ケイ素間に架橋して2電子3中心結合を形成している。また、他の2つは末端のヒドリドとして配位しており、残りはルテニウム間に架橋している。中性のビス- μ -シリル錯体 2 は非等価な金属中心を有する対称心を持たない錯体であったが、錯体 4 のカチオン部は Ru-Ru 結合の中心に対称心を有する C_2 構造 (結晶学的な C_2 対称を意味してはいない) であることをX線構造解析, ^1H NMR 測定により明らかにした (後述)。

トリフレート (TfO^-) を対アニオンとする錯体 4-OTf は空気および水に対し非常に不安定であったが、対アニオンを BPh_4^- に変えることにより錯体 4 を安定化することができた。各種スペクトル測定は 4-BPh₄ を用いて行った。室温で測定した錯体 4a-BPh₄ の ^1H NMR スペクトルには Cp* 基のシグナルが δ 1.98 (30H) に、エチル基のシグナルが δ 0.96 (12H), 0.73 (8H) に、ヒドリドのシグナルが δ -13.51 (5H) に観測された。また、ヒドリドのシグナルの両脇には ^{29}Si とのカップリングによるサテライトピーク ($J_{\text{Si-H}} = 18 \text{ Hz}$) が観測された。

4a-BPh₄ のヒドリドのシグナルは室温では鋭い1本のピークとして観測されたが、測定温度を -100 °C まで下げたところ強度比 1 : 4 の幅広の2本のピークに分離した (Figure 2-12)。また、この時 Cp* 基のシグナルは1本のままであった。X線構造解析の結果からは強度比 1 : 2 : 2 で3種類のヒドリドシグナルが観察されるものと予想されるが、強度比 1 : 4 の2本のピークしか観測されなかったのは分子内でのヒドリドの交換速度が NMR のタイムスケールに比べて速いためと考えられる。

錯体 4a が fluxional であることは上に示した温度可変 ^1H NMR 測定で明らかになったが、low-temperature limiting structure に基づくスペクトルを得ることができなかったため、その動的過程の活性化エネルギーを算出することはできなかった。また、室温で観測された $J_{\text{Si-H}}$ は 18 Hz

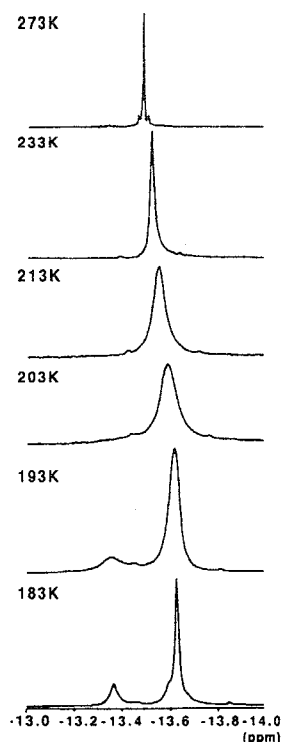


Figure 2-12 錯体 4a の温度可変 ^1H NMR スペクトル (500 MHz / CD_2Cl_2)

であったが、この値は3種類のヒドリドが交換しているためにそれぞれのカップリング定数の平均値が観測されたものと考えられる。これまでに報告されている $^2J_{\text{Si-H}}$ の値が 20 Hz 以下であることを考慮すると、錯体 **4a** の真の $J_{\text{Si-H}}$ は2電子3中心結合の範囲内 (20 ~ 140 Hz) になると予想される。

また、錯体 **4a** の IR スペクトル中には対アニオンである BPh_4^- の Ph 基の倍振動の吸収 (1700 ~ 2300 cm^{-1}) に隠れてしまうため、 $\nu(\text{Ru-H})$ および $\nu(\text{Ru-H-Si})$ に基づく吸収を観測することはできなかった。

架橋ケイ素上にフェニル基を有するカチオン性のビス- μ -ジフェニルシリル錯体 **4b** についてもテトラフェニルボレートに対アニオンとする **4b-BPh₄** を合成し、各種のスペクトルを測定した。その結果、**4a** と同様な構造であることがわかった (実験項参照)。

[Cp' Ru(μ - η^2 -HSiEt₂)(H)]₂(H)·BPh₄·(THF) (4a**) の分子構造。** THF 溶液中より晶出させた黄色のプリズム晶を用いてカチオン性ビス- μ -ジエチルシリル錯体 **4a** のX線構造解析を行った。測定条件および結晶学的データを Table 2-13 に示す。また、Figure 2-13 には単位格子中の分子の配置ならびにカチオン部の構造を示す。Table 2-14 には主な原子間距離と結合角をまとめた。Figure 2-13 に示した様に格子内には結晶化溶媒として1分子の THF が取り込まれていた。また、対アニオンとして1分子の BPh_4^- が存在しており、錯体 **4a** が I 価のカチオンであることを示している。

Table 2-13 錯体 **4a** の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	$\text{C}_{56}\text{H}_{83}\text{Ru}_2\text{Si}_2\text{BO}$	diffractometer	Rigaku AFC-5R
crystal system	triclinic	radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
space group	$P2_1/n$	monochromator	graphite
$a, \text{\AA}$	14.343(9)	scan type	
$b, \text{\AA}$	15.675(5)	$2\theta_{\text{max}}$	
$c, \text{\AA}$	12.838(2)	scan speed, deg/min	
α, deg	109.40(1)	refins collected	9955
β, deg	90.81(3)	independent data	9538
γ, deg	92.32(4)	independent data obsd	8293
$V, \text{\AA}^3$	2719(2)		
Z	2	(c) Refinement	
$D_{\text{calcd}}, \text{g/cm}^3$	1.272	R	0.029
temp, $^\circ\text{C}$	23	R_w	0.039
$\mu, \text{cm}^{-1} (\text{Mo-K}\alpha)$	6.22	variables	579

錯体 **4a** の Ru_2Si_2 コアは **2a** と同様にバタフライ型の構造を有している。また、**4a** は見かけ上 C_2 対称を持ち、Ru1-Si2, Ru2-Si1 間で2電子3中心結合が形成されている。ビス- μ -シリル錯体 **2a** では一方のルテニウム上で2電子3中心結合が形成されていたのと同対照的である。Ru-Si σ -結合の距離は 2.4348(9) (Ru1-Si1), 2.439(1) $\text{\AA}$ (Ru2-Si2) であり、これらの値は報告されている Ru-Si 単結合の距離の範囲内ではあるが、**2a** の Ru-Si σ -結合の距離 (av. 2.33 $\text{\AA}$) と比較すると約 0.1 $\text{\AA}$ 程伸びている。また、2電子3中心相互作用を持つ Ru-Si 間の距離はそれぞれ 2.497(1) (Ru1-Si2), 2.517(1) $\text{\AA}$ (Ru2-Si1) と、**2a** の値 (av. 2.56 $\text{\AA}$) と比べ短くなっている。

置換基の影響など二次的な要素もあるため結合距離と結合様式を直接相関させることはできないが、Scheme 2-7 に示した様に (A), (B1), (B2), (C) の4つの極限構造の共鳴を考えることにより **4a** の構造を説明することができる。

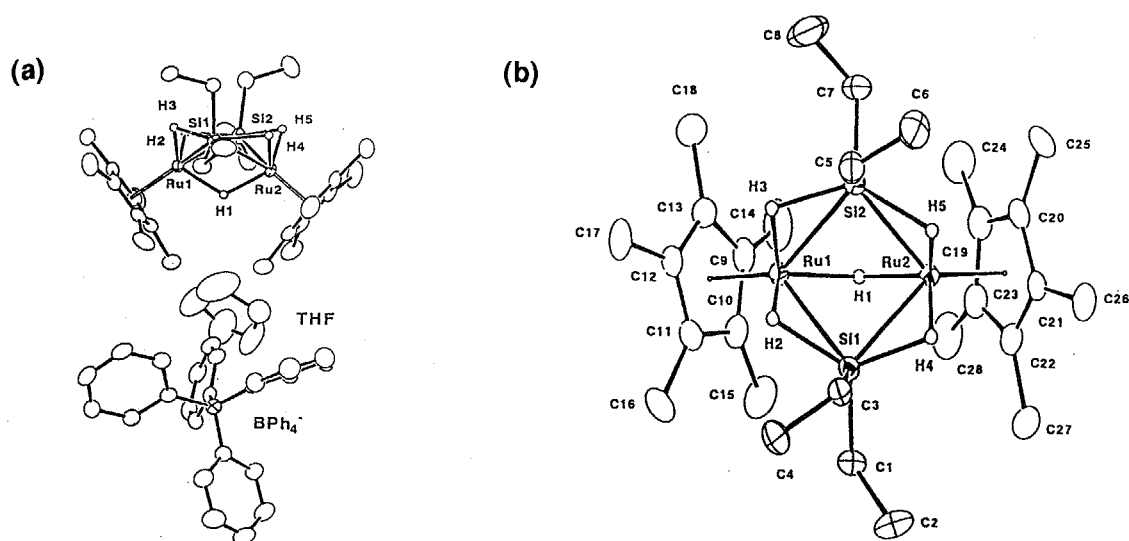
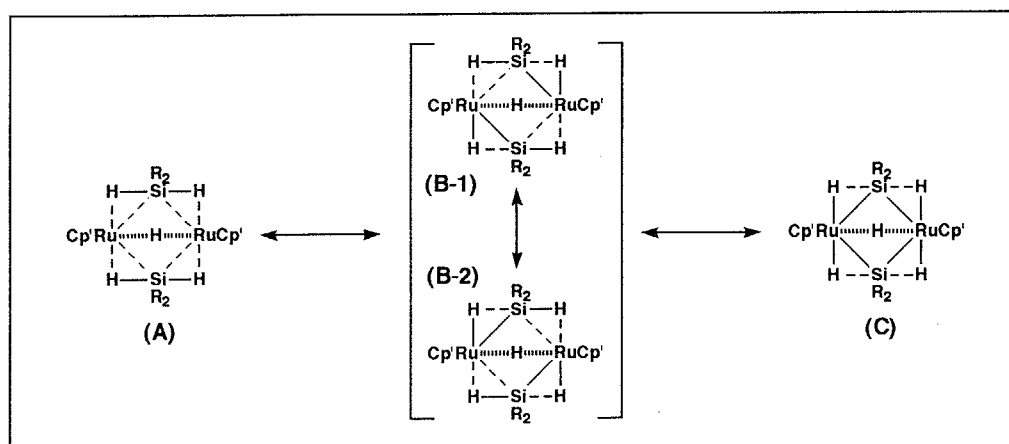


Figure 2-13 カチオン性ビス- μ -ジエチルシリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)(\text{H})]_2(\mu\text{-H})\cdot\text{BPh}_4\cdot\text{THF}$ (4a) の (a) 結晶中の分子配置 (b) カチオン部の分子構造

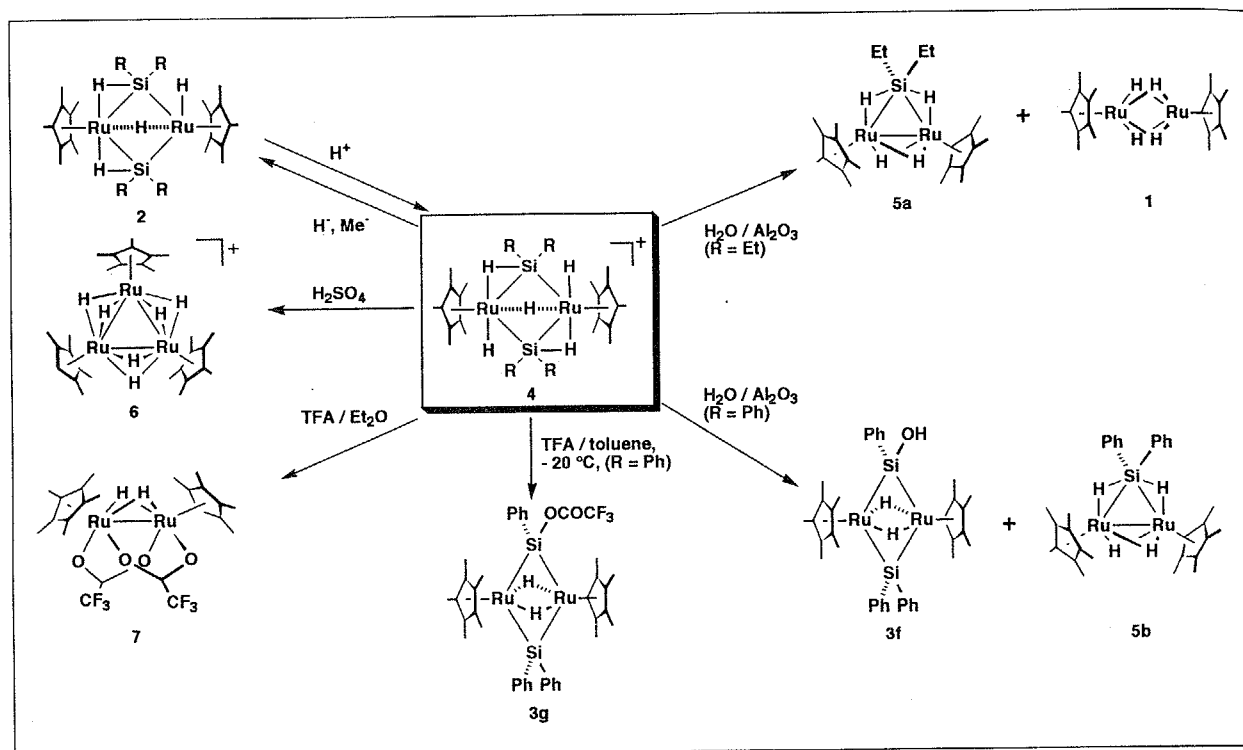
Table 2-14 カチオン性ビス- μ -ジエチルシリル錯体 4a の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)				(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	3.023(2)	Ru1 - C9	2.289(3)	Si1 - Ru1 - Si2	85.43(4)
Ru1 - Si1	2.4348(9)	Ru2 - Si1	2.517(1)	Si1 - Ru2 - Si2	84.88(4)
Ru1 - Si2	2.497(1)	Ru2 - Si2	2.439(1)	Ru1 - Si1 - Ru2	75.23(3)
Ru1 - H1	1.72(3)	Ru2 - H1	1.80(3)	C1 - Si1 - C3	106.4(2)
Ru1 - H2	1.59(4)	Ru2 - H4	1.63(3)	Ru1 - Si2 - Ru2	75.53(3)
Ru1 - H3	1.63(3)	Ru2 - H5	1.55(3)	C5 - Si2 - C7	105.6(1)
Si1 - H2	1.81(4)	Si2 - H3	1.77(3)		
Si1 - H4	1.73(3)	Si2 - H5	1.78(3)		
Si1 - C1	1.880(4)	Si2 - C5	1.887(3)		
Si1 - C3	1.888(4)	Si2 - C7	1.870(3)		
		Ru2 - C19	2.248(1)		
		Ru2 - C20	2.220(3)		
		Ru2 - C21	2.190(3)		
		Ru2 - C22	2.248(3)		
		Ru2 - C23	2.268(3)		



Scheme 2-7 錯体 4a の共鳴構造

(A) は2つのケイ素が $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiR}_2$ 配位をした μ -シリル型錯体であり、(B) は $\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiR}_2$ を有する μ -シリル型、(C) は μ -シリレン型である。ルテニウムの形式的酸化数を考慮すると、2a は [II 価 - IV 価] の混合原子価

Scheme 2-8 カチオン性ビス- μ -シリル錯体 4 の反応性

錯体と考えることができる。同様に (A) は [II 価 - II 価]、(C) は [VI 価 - VI 価] となり、また (B) も [IV 価 - IV 価] となる。錯体 4a は 2a を酸化することによって得られたということ、また VI 価のルテニウムが考えづらいという点を考慮すると Scheme 2-7 中では (B) の寄与が最も大きいと思われる。

錯体 4 はカチオン性錯体であるため、求核剤と容易に反応すると考えられる。カチオン性ビス- μ -シリル錯体 4 の反応性については吉田が詳細に検討している⁴⁰。その概要を Scheme 2-8 に示すが、対アニオンおよび求核剤によって異なる反応を示した。求核剤としてヒドリドまたは Me^- を用いた場合、相当する中性のビス- μ -シリル錯体 2 が定量的に得られた。これらの反応では求核剤のルテニウム中心への攻撃に引き続いて水素あるいはメタンが脱離し、中性のビス- μ -シリル錯体 2 が得られたものと考えられる。

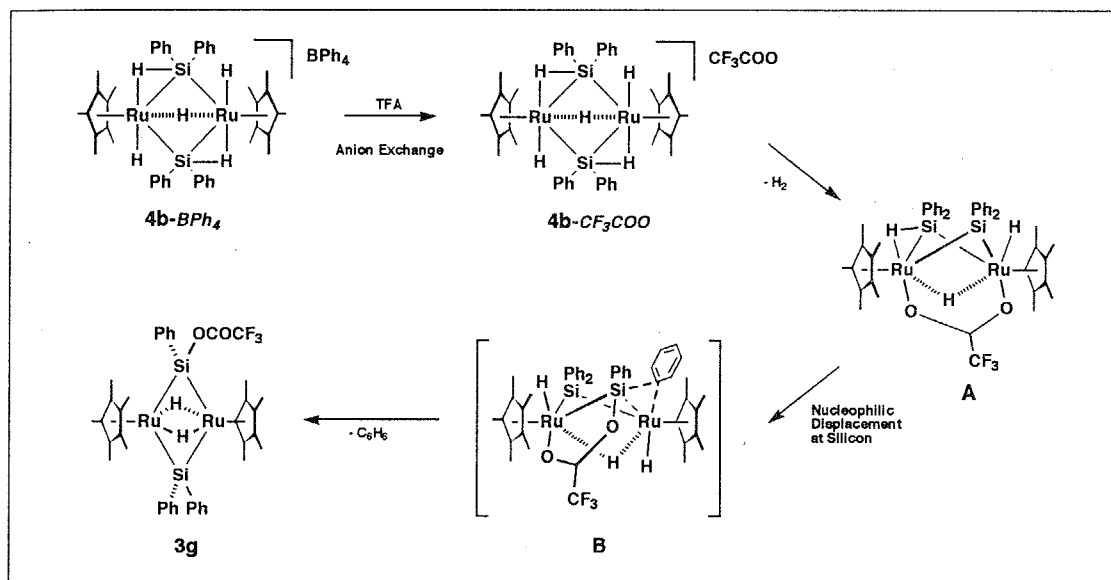
カチオン性ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 4b とアルミナ上の水との反応ではケイ素上の 4 つのフェニル基のうち 1 つがヒドロキシ基に置換された混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-SiPh(OH)})$ (3f) およびモノ- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)$ (5b) が得られた。水分子が架橋ケイ素を求核的に攻撃し、その結果フェニル基がベンゼンとして脱離することによって錯体 3f が生成したものと考えられる。一方、5b は Si-Ph 結合ではなく Si-Ru 結合が切断され $\text{Ph}_2\text{HSi(OH)}$ が脱離することによって生成したものと考えられる (3 章参照)。

カチオン性ビス- μ -ジエチルシリル錯体 4a のエーテル溶液を同様の条件でアルミナカラムに通すと、モノ- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiEt}_2)$ (5a) とともに架橋ケイ素が 2 つとも脱離したテトラヒドリド錯体 1 が得られた。この反応ではケイ素上のエチル基はヒドロキシ基に置換されず、ビス- μ -シリレン錯体の生成は観測さ

(40) Yoshida, S.; Takao, T.; Suzuki, H. unpublished results.

れなかった。ケイ素上の置換基がヒドロキシ基に置換されるためには、まず η^2 -Si-H 結合の切断と、それに続く水素の還元的脱離が必要である。ビス- μ -シリル錯体 **2** の熱分解反応の結果からケイ素上の置換基がアルキル基である **4a** の η^2 -Si-H 結合は、ケイ素上にフェニル基を有する **4b** に比べて開裂しにくいものと予想される。そのため、ケイ素上のエチル基はヒドロキシ基に置換されなかったものと考えられる。

カチオン性錯体のケイ素上での求核置換反応の機構については錯体 **4b** の対アニオンを CF_3COO^- に変えることによって確認した (Scheme 2-9)。0 °C 以下で錯体 **4b** のトルエン溶液に 1 当量の TFA を加えると中間体 $\text{Cp}'_2\text{Ru}_2(\text{SiPh}_2)_2(\text{H})_3(\text{CF}_3\text{COO})$ (**A**) が生ずる。次に、溶液の温度を室温まで上げることによりケイ素上の 1 つのフェニル基がベンゼンとして脱離し、代わりに OCOCF_3 基がケイ素に結合した 混合架橋型の ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)\{\mu\text{-SiPh}(\text{OCOCF}_3)\}$ (**3g**) が生成した。対アニオンを CF_3COO^- に交換することによって、求核性の強いカルボキシラートがルテニウムに配位し、さらにカチオン性錯体の η^2 -Si-H 結合の酸化的付加に続いて 2 つのヒドリドが水素として脱離し、中性の中間体 **A** を与えたものと考えられる。中間体 **A** においてカルボキシラートが架橋ケイ素を求核攻撃することによりフェニル基が脱離する。中間体 **A** は単離することが可能であり、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR スペクトルによってその構造を決定した⁴⁰。



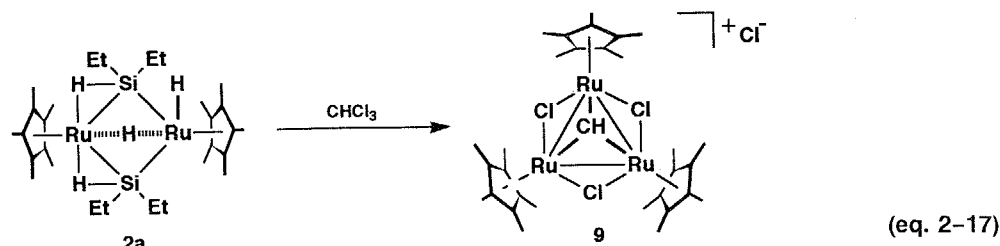
Scheme 2-9 カチオン性錯体のケイ素上での求核置換反応

Scheme 2-8 での OH^- との反応が Scheme 2-9 と全く同じ機構（アニオン交換—金属への配位—分子内求核置換反応）で進行する必然性は無いが、現在のところ架橋ケイ素上で OH とフェニル基の交換が $\text{S}_\text{N}2$ 機構で進行しているものと考えている。

μ -シラン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiR}_2)$ (**5**) については第 3 章でその構造・性質および反応性について詳しく述べる。

(3) ビス- μ -シリル錯体とハロゲン化物との反応

ビス- μ -ジエチルシリル錯体 **2a** と CHCl_3 との反応では 3 核のカチオン性 μ -メチリダイン錯体 $[\{\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\}_3-$

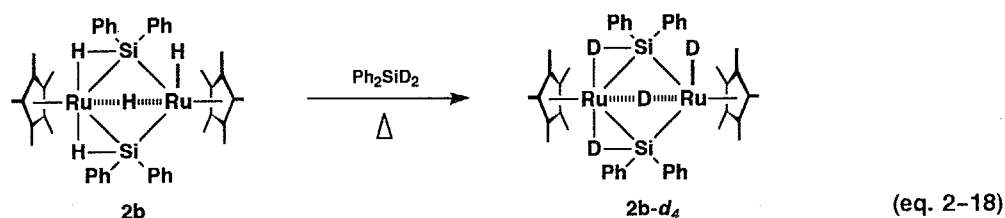


$(\mu_3\text{-CH})^+\text{Cl}^-$ (**9**) が得られた (eq. 2-17)。錯体 **9** は 2 核の中性ジ- μ -カルボキシレート錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\{\mu\text{-OC(R)O}\}_2]$ (**7**) と CHCl_3 との反応、あるいはテトラヒドリド錯体 **1** と CHCl_3 の反応で 3 核のカチオン性ヒドリド錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2]_3^+\text{Cl}^-$ (**6-Cl**) の形成を経て合成されている。また、ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 **2b** と CHCl_3 の反応ではカチオン性の η^6 -アレーン錯体 **8** が得られたが、ここでも Si-C(Ph) 結合が切断され、ベンゼンが生成したものと考えられる。

(4) H/D 交換反応

Fryzuk らは重水素雰囲気下で 2 核のロジウム錯体 $[\text{Rh}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ が過剰量の Ph_2SiH_2 を重水素化し、触媒的に Ph_2SiD_2 を与えることを明らかにしている²¹。本研究で得られたビス- μ -ジフェニルシリル錯体 **2b** は室温下で Ph_2SiD_2 と反応しないものの、加熱条件下では反応し Ru-H と Si-D の間で H/D 交換を起こすことが明らかになった。

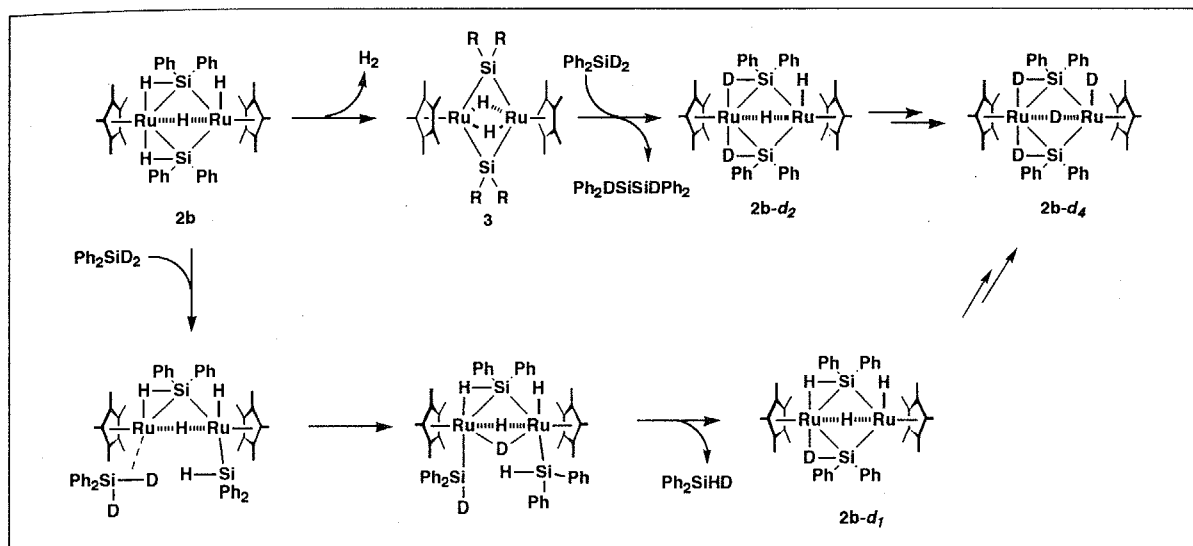
錯体 **2b** と過剰量の Ph_2SiD_2 (10 equiv) を封管した NMR チューブ内で 10 時間程度加熱したところ **2b** に基づくヒドリドのシグナルは消失し、代わりに Ph_2SiH_2 および Ph_2SiHD の Si-H のシグナルが δ 5.08 付近に観測された (eq. 2-18)。



Ph_2SiD_2 存在下では錯体 **2b** の溶液を加熱しても熱分解生成物であるビス- μ -シリレン錯体 **3b** は 4 % 程度しか生成しなかった。シランを加えず、**2b** の溶液のみを封管した NMR チューブ中で同様に加熱したところ **3b** は 40 % 程度生成していた。従って、 Ph_2SiH_2 が錯体 **3b** の生成を抑制しているか、あるいは **3b** を水素化していることが予想される。

これを確認するためビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 **3b** と 2 当量の Ph_2SiH_2 を封管した NMR チューブ中で加熱したところ (90 °C, 4 h)、錯体 **3b** が水素化され **2b** が生成することが明らかになった (conv. 50 %)。この反応では Ph_2SiH_2 が水素源となっていることは明白である。このことから 2 分子の Ph_2SiH_2 が酸化的に付加し、ジシラン $\text{Ph}_2\text{HSSiHPh}_2$ が還元的に脱離するという機構によって **3b** の水素化を説明することができる (Scheme 2-10)。

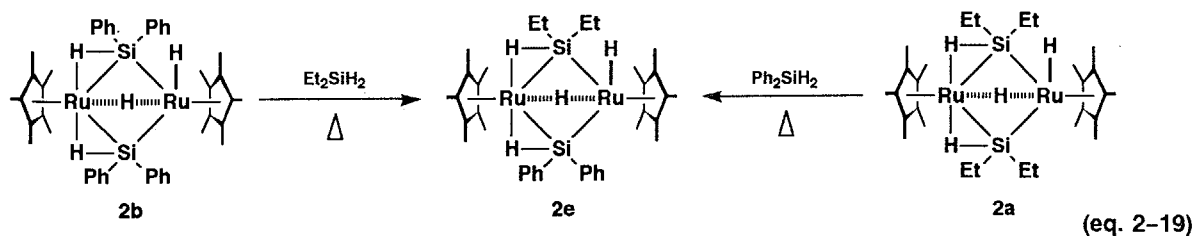
反応を ^1H NMR を用いて追跡したところ、ビス- μ -シリル錯体 **2b** の生成とともに δ 5.91 に 1,1,2,2-テトラフェニルジシランの Si-H シグナルが観測された。両者のモル比は **2b** / $\text{Ph}_2\text{HSiSiHPh}_2 = 1 : 0.25$ であった。もし、**3b** の水素化が Scheme 2-10 に示した機構で進行するとすれば、その比は 1 : 1 になるはずである。現段階では水素化は Scheme 2-10 に示した機構を含む、幾つかの経路で進行するものと考えている。また、ジシランが生成していることから、僅かではあるがシランの脱水素カップリングが起こっているものと考えられる。



Scheme 2-10 考えられる H/D 交換反応の反応機構

以上の結果から、eq. 2-18 に示した H/D 交換反応は Ph_2SiD_2 の Si-D 結合が **2b** の熱分解反応によって生じた **3b** に酸化的付加することによって進行しているものと考えられるが、この他の機構としてはシランの交換反応が考えられる。つまり、 $\mu\text{-SiPh}_2$ と $\text{Ph}_2\text{Si}^*\text{H}_2$ との反応により $\mu\text{-Si}^*\text{Ph}_2$ と Ph_2SiH_2 が生成するというものである。実際の反応ではヒドリドだけが交換しているのか、またはケイ素も同時に交換しているのかを判別することはできないが、ビス- μ -ジエチルシリル錯体 **2a** と過剰の Ph_2SiH_2 の反応およびビス- μ -ジフェニルシリル錯体 **2b** と Et_2SiH_2 との反応を検討し、架橋ケイ素の交換が起こるかどうかについて調べてみた。反応はいずれの場合も封管した NMR チューブ中、錯体に対し約 100 倍モルのシランを用いて行なった。

30 時間程 100°C で加熱したところ、いずれの場合も元のビス- μ -シリル錯体 **2a**, **2b** に由来するシグナルは 50 % 程度減少し、代わりに 混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 **2e** に基づくシグナルが観測された (eq. 2-19)。また、**2b** と Et_2SiH_2 との反応の際には Ph_2SiH_2 が生成していることが ^1H NMR 測定から明らかとなった。この結果は架橋ケイ素の交換が起こっていることを端的に示しているが、その転化率は H/D 交換反応と比べると著しく低い。従って、H/D 交換反応への「シリル交換機構」の寄与は非常に小さいものと思われる。

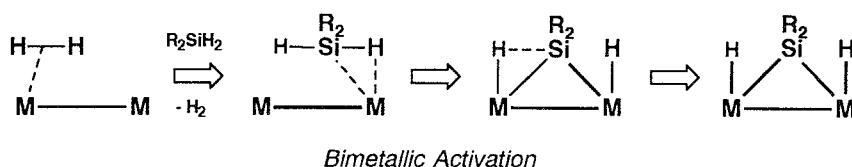


3章 μ -シラン錯体の合成とその性質および反応性

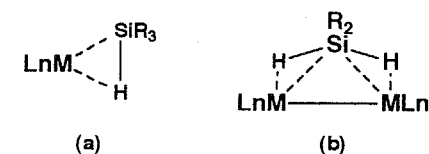
第3章 μ -シラン錯体の合成とその性質および反応性

1 節 緒言

2 章では 2 核のルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (1) と 2 分子の 2 級シラン類 R_2SiH_2 との反応によりビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiR}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (2) が生成し、さらに錯体 2 の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合が酸化的付加することによってビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiR}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (3) が得られることを述べてきた。これら一連の反応では 2 つの金属中心が協同的に 2 級シランの 2 つの Si-H 結合を活性化していること、すなわち *Bimetallic Activation* が起こったことを明らかにすることができた。しかし、反応の初期段階を解明することは、未だ、できておらず、1 分子目のシランがどのように錯体中に取り込まれるのか、さらにどのようにして μ -シリル錯体に変換されるなど興味深い問題が残されている。



2 章で述べたように E-H 結合 (E = H, C, Si) の酸化的付加は 3 中心相互作用を経て進行すると考えられている¹。E-H 結合の酸化的付加の最初の段階は $\sigma(\text{E-H})$ 結合の 2e ドナーとしての配位であり、その後に金属中心から電子の逆供与を受けることによって E-H 結合が切断される。単核錯体とシランとの反応では Si-H 結合が η^2 -配位した「シラン錯体」の形成を経て酸化的付加が進行することとなり、シラン錯体は酸化的付加の第一段階を示すものと見なすこともできる。

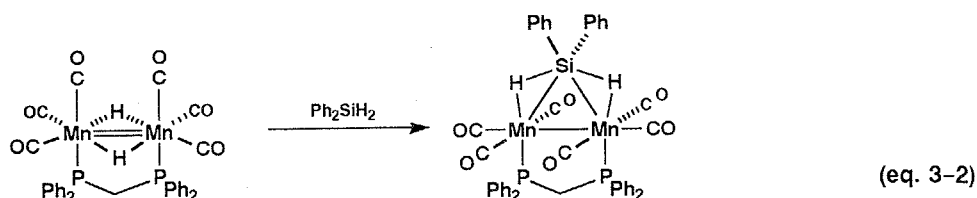
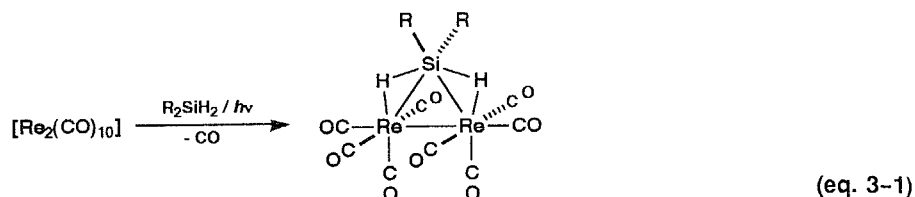


(a) 単核のシラン錯体 (b) 2 核の μ -シラン錯体

2 核錯体の場合も単核の「シラン錯体」に相当するような新規な配位様式を有する錯体を得られているが、その例は非常に少ない。基質の新しい配位様式について詳しく調べ、その反応性を明らかにすることは新しい型の基質の活性化過程を見だし、さらに触媒反応を開発する上でも重要であり意義深いことと思われる。そういった視点から見た場合、2 核あるいは 3 核錯体に関しては単核錯体ほど様々なタイプの基質の配位様式について研究されておらず、まだまだ未知な点が数多く残されていると思われる。Graham らはジヒドロシランとルテニウムカルボニル錯体

(1) Crabtree, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 789 and cited references therein.

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ の光反応によって μ -シラン錯体 $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{H}_2\text{SiR}_2)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) を合成した (eq. 3-1)^{2a}。また、同様な配位様式を有するマンガン錯体の合成も報告されているが (eq. 3-2)^{2b}、いずれの場合もその構造は X 線構造解析等によって確認されておらず、分光学的なデータから 2 電子 3 中心結合の存在が推測されているに過ぎない。

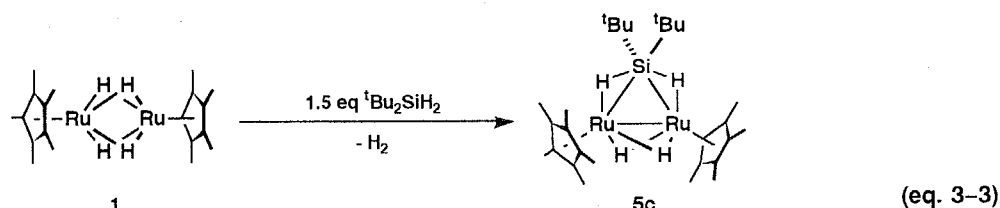


2 級シランとして嵩高い置換基を有するジ-*tert*-ブチルシラン ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ を基質として用いた場合にはシランの配位は 1 分子に抑制され、ビス- μ -シリル錯体生成の中間体である新規な配位形式を持ったモノ- μ -シラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu-\text{H})_2(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)]$ (**5c**) が得られることを見いだした。本章では 2 核錯体上での基質の活性化、いわゆる *Bimetallic Activation* についての知見を得ることを目的に μ -シラン錯体の反応性について検討した。

2 節 μ -シラン錯体の合成

テトラヒドリド錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu-\text{H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) と 1.5 当量のジ-*tert*-ブチルシラン ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ の反応は 4 時間ほどで終了し、ほぼ定量的にモノ- μ -シラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu-\text{H})_2(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)]$ (**5c**) の紫色微結晶が得られた (eq. 3-3)。 μ -シラン錯体 **5c** は空気・水に対して比較的安定であり、カラムクロマトグラフィーを用いて精製することができた (89 % yield)。 ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{29}\text{Si}$ NMR および IR スペクトルならびに元素分析値に基づいて錯体 **5c** を同定した。

室温で測定した錯体 **5c** の ${}^1\text{H}$ NMR スペクトルには Cp^* 基のシグナルが δ 1.89 に、 ${}^t\text{Bu}$ 基のシグナルが δ 1.11 に、ヒドリドのシグナルが幅広なピークとして δ -11.12 に観測された。Figure 3-1 に示した様に温度可変 ${}^1\text{H}$ NMR 測定を行うことにより錯体 **5c** の動的過程を観察することができた。錯体 **5c** の 4 つのヒドリドのシグナルは室温で



(2) (a) Hoyano, J. K.; Elder, M.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4568. (b) Carreño, R.; Ruiz, M. A.; Jeannin, Y.; Philoche-Levisalles, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 15.

は等価に観察されたが、これはヒドリドの交換が NMR のタイムスケールに比べて速いために2種類のピークが平均化された結果と考えられる。測定温度を下げていくに従ってピークは幅広になり、 -60°C でピークの高さは最小になった。 -120°C で測定したスペクトルではヒドリドのシグナルは二本の鋭いピークとして $\delta -6.15$ と -16.63 に観測された。

2つのヒドリドのピークのうち低磁場側 ($\delta -6.15$) に現われたピークにのみ ^{29}Si とのスピン結合によるサテライトピークが観察された (Figure 3-2; ^{29}Si abundance 4.70 %; $J_{\text{Si-H}} = 75 \text{ Hz}$)。2章で述べたように ^{29}Si と ^1H のカップリング定数は Si-H 間の距離と共に2電子3中心結合の存在を判断する基準として用いられている³。これまでに η^2 -配位した Si-H 結合の $J_{\text{Si-H}}$ として報告されている値は 20 ~ 140 Hz であり、この値は配位していないシランの $J_{\text{Si-H}}$ ($\sim 200 \text{ Hz}$) と、ケイ素-水素間に結合性の相互作用を持たないヒドリド-シリル錯体の $^2J_{\text{Si-H}}$ ($< 20 \text{ Hz}$) の間の値となっている。従って、 $\delta -6.15$ に観測された $J_{\text{Si-H}} = 75 \text{ Hz}$ のヒドリドのシグナルを2電子3中心 Ru-H-Si 結合を形成しているヒドリド H_a に、 $\delta -16.63$ に観測されたシグナルをルテニウム間に架橋しているヒドリド H_b に帰属した。錯体 **5c** のヒドリドシグナルの温度依存性は分子内の Ru-H-Si と Ru-H-Ru との間での素早い site-exchange によるものと考えられる。ヒドリドシグナルの温度変化から求めた融合温度付近での動的過程の活性化エネルギーの値は約 8.5 Kcal/mol であった。

錯体 **5c** の *tert*-ブチル基のプロトン ($\delta 1.11$) を照射しながら測定した ^{29}Si NMR スペクトルには **5c** の架橋ケイ素のシグナルが $\delta 75.5$ に 34.2 Hz のカップリング定数を有する五重線として観察された (Figure 3-3)。ここで観察されたカップリング定数は、 -120°C での ^1H NMR スペクトルで見られたサテライトピークのもの ($J_{\text{Si-H}} = 75 \text{ Hz}$) の約半分の値である。これは室温では2種類のヒドリドが素早く交換しているため、それぞれのヒドリドとのカップリング定数が平均化されて観察された結果と考えられる。

すでに2章で述べたように、ビス- μ -シリル錯体 **2** の η^2 -配位した Si-H 結合の伸縮振動は non-classical なヒ

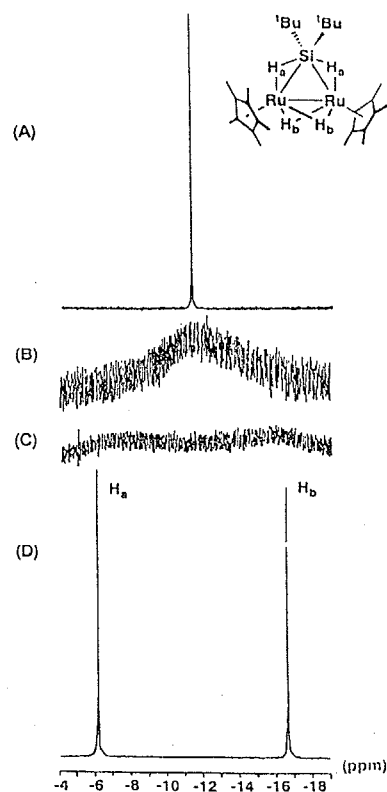


Figure 3-1 μ -シラン錯体 $[\text{CpRu}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si-Bu}_2)$ (**5c**) の温度可変 ^1H NMR スペクトルのヒドリド領域 (500 MHz, toluene- d_8 /THF- d_8); (A) 60°C (B) -50°C (C) -60°C (D) -120°C

(3) Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151 and cited references therein.

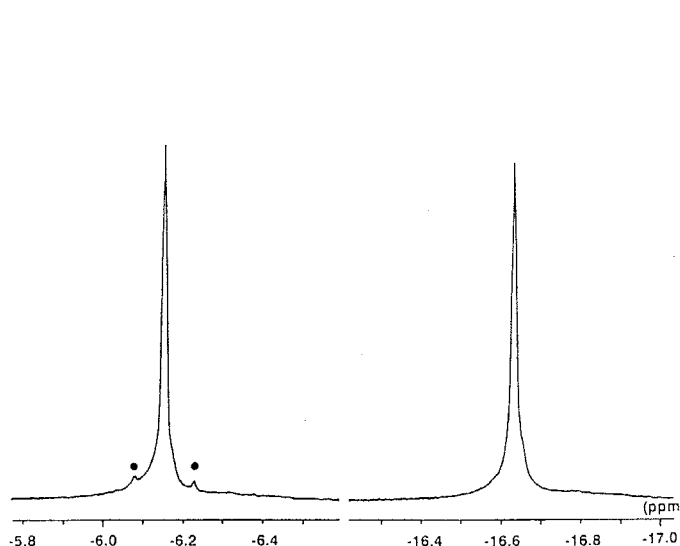


Figure 3-2 -120°C で測定した μ -シラン錯体 **5c** の ^1H NMR スペクトルのヒドリドのシグナルの拡大
 図 (●: ^{29}Si サテライトピーク)

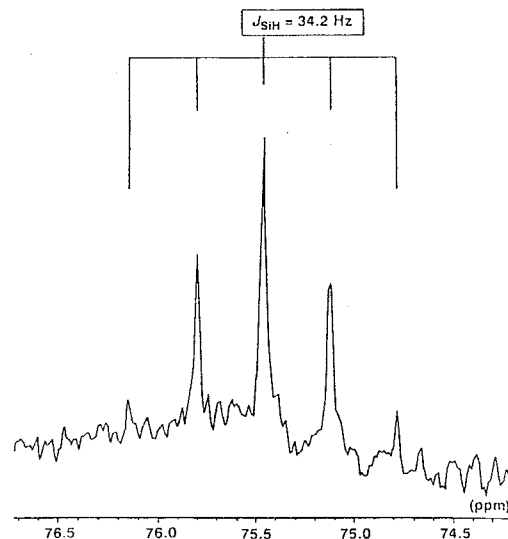


Figure 3-3 μ -シラン錯体 **5c** の ^{29}Si NMR スペクトル (toluene- d_8 , 99 MHz)

ドリド配位子 ($\eta^2\text{-H}_2$ ligand)⁴ やアゴスティックな C-H 結合⁵ の場合と同様に、配位していないものに比べて大きく低波数シフトする。錯体 **5c** の IR スペクトルにおいてもビス- μ -シリル錯体 **2** の場合と同様に 2 電子 3 中心結合に基づく幅広い吸収が 1790 cm^{-1} に観測された (Figure 3-4, A)。配位していない Si-H 結合の伸縮振動 $\nu(\text{Si-H})$ のエネルギー ($ca. 2100\text{ cm}^{-1}$) と比べて大きく低波数側へとシフトしているが、これはケイ素と水素間の結合性の相互作用が弱まっているためである。Figure 3-4 の B に示したヒドリドを全て重水素に置換した **5c-d₄** のスペクトルでは 1790 cm^{-1} の吸収は消失し、代わりに 1280 cm^{-1} に $\nu(\text{Ru-D-Si})$ に基づく吸収が新たに出現した。この幅広い吸収は末端配位したヒドリドの伸縮振動、ならびに配位していない Si-H 結合の伸縮振動によるものと完全に区別することができ、同位体シフトが観測されたことから 1790 cm^{-1} の幅広い吸収が 2 電子 3 中心 Ru-H-Si 結合に基づくものであると結論した。

Figure 3-4 の C にはスペクトル A と B の差スペクトルを示したが、 $\nu(\text{Ru-H-Si}) / \nu(\text{Ru-D-Si})$ の同位体シフトをはっきりと見ることができる。また、これ以外にも H-Si-H 間の変角振動に基づくと思われる吸収の同位体シフトも観測された。 $\delta(\text{H-Si-H})$ に帰属されるピークが比較的鋭く強い吸収として 1050 cm^{-1} に観測され、さらに錯体を重水素化することによりこの吸収は 760 cm^{-1} へとシフトした。これに対し、配位していない $^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ の H-

(4) See, for example: (a) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451. (b) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Wroblewski, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1339. (c) Wasserman, H. J.; Kubas, G. J.; Ryan, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2294. (d) Kubas, G. J.; Unkefer, C. J.; Swanson, B. I.; Fukushima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7000. (e) Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Unkefer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8113. (f) Kubas, G. J.; Burns, C. J.; Khalsa, G. R. K.; Sluys, L. S. V.; Kiss, G.; Hoff, C. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3390. (g) Crabtree, R. H.; Lavin, M.; Bonneviot, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4032. (h) Hamilton, D. G.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126. (i) Upmacis, R. K.; Gadd, G. E.; Poliakov, M.; Simpson, M. B.; Turner, J. J.; Whyman, R.; Simpson, A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 27. (j) Kim, Y.; Deng, H.; Meek, D. W.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2798. (k) Morris, R. H.; Sawyer, J. F.; Shiralian, M.; Zubkowski, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5581. (l) Bautista, M.; Earl, K. A.; Morris, R. H.; Sella, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3780. (m) Ricci, J. S.; Koetzle, T. F.; Bautista, M. T.; Hofstede, T. M.; Morris, R. H.; Sawyer, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8823. (n) Conroy-Lewis, F. M.; Simpson, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1675. (o) Hampton, C.; Cullen, W. R.; James, B. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6918. (p) Arliguie, T.; Chaudret, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 155. (q) Chinn, M. S.; Heinekey, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166. (r) Bianchini, C.; Mealli, C.; Peruzzini, M.; Zanobini, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5548.

(5) Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395 and references cited therein.

Si-Hの変角振動 $\delta(\text{H-Si-H})$ は錯体 **5c** のものに比べ $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ほど低波数側 ($928, 851 \text{ cm}^{-1}$)⁶ に観測される。配位することにより $\delta(\text{H-Si-H})$ は $\nu(\text{Si-H})$ とは逆に高波数シフトしているが、金属に配位することにより $\angle \text{H-Si-H}$ が固定化されたために変角振動のエネルギーが増大したためと考えられる。

1節でも述べたように、2級シランの $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -配位はこれまでに2例しか報告されていない。しかし、いずれの場合も分光学的なデータに基づいてその構造が提唱されているだけであり、X線構造解析により μ -シラン構造がはっきりと確認された例はない。錯体 **5c** についてもX線構造解析を行うには良好な単結晶が得られず、その構造を最終的に精密化することはできなかった。しかし、予備的な測定では錯体 **5c** 中の原子配列を決めることはでき、その結果、ジ-*tert*-ブチルシランが $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -配位していることが確認できた (Figure 3-5)⁷。予備的な測定ではあるが、錯体のコアの部分の結合距離ならびに結合角は tBu_2SiH_2 の $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -配位を支持するものである。

ルテニウムと架橋ケイ素との距離は $2.51(1) \text{ \AA}$ であり、これまでに報告されている Ru-Si 単結合の距離

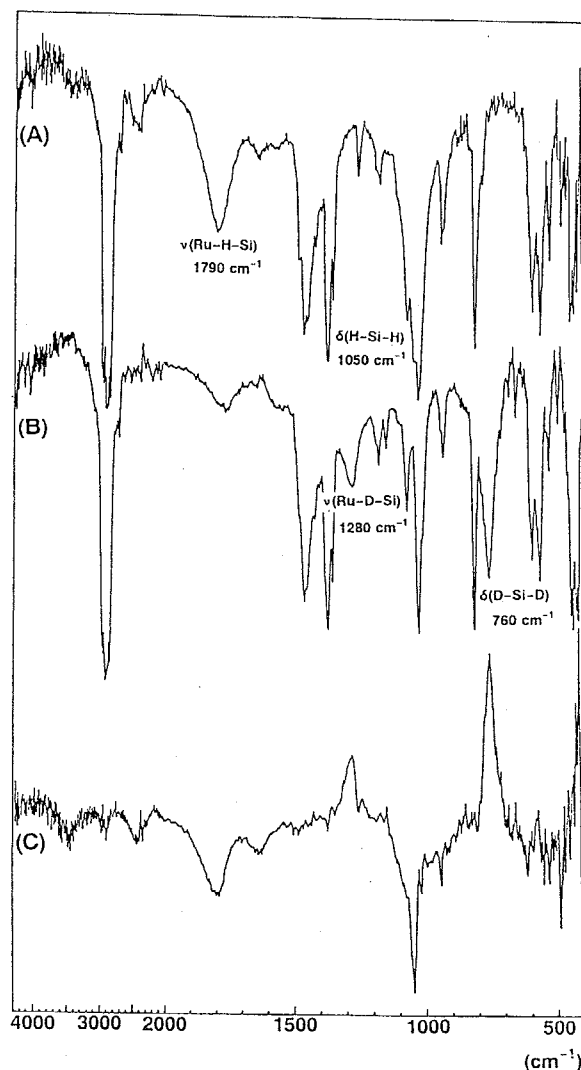


Figure 3-4 (A) μ -シラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (**5c**) の IR スペクトル (B) 錯体 **5c-d₄** の IR スペクトル (C) A / B の差スペクトル ($\text{KBr} / \text{cm}^{-1}$)

(6) IR spectra of tBu_2SiH_2 and tBu_2SiD_2 was measured. Stretching vibration of Si-H bonds was observed at 2116 cm^{-1} while that of Si-D bonds was observed at 1533 cm^{-1} . Absorptions assignable to $\delta(\text{H-Si}^t\text{Bu}_2\text{-H})$ appeared at 928 and 851 cm^{-1} , which showed red shift by deuteration toward at 677 and 569 cm^{-1} , respectively. Assignments of these absorption to deformation bands are followed by Kniseley, R. N.; Fassel, V. A.; Conrad, E. E. *Spectrochim. Acta.* **1959**, 651.

(7) The μ -silane complex **5c** was crystallized from pentane at -20°C in the orthorhombic system, space group Ama2 , with $a = 17.832(5) \text{ \AA}$, $b = 19.780(7) \text{ \AA}$, $c = 8.674(3) \text{ \AA}$, and $Z = 4$. Intensity data were collected at 23°C on a Rigaku AFC5R diffractometer with graphite-monochromated $\text{Mo-K}\alpha$ radiation $6.0^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$ range. The intensities of the collected data were somewhat weak, and the quality of the data was not sufficiently good because the crystal gradually decomposed during data collection. The structure was solved by Patterson Methods and refined by a full-matrix least-squares technique. The current R value is 0.067 for 2804 independent reflections with $F_o > 5\sigma(F_o)$. Preliminary results of X-ray diffraction studies of **5c** show existence of a single silicon bridge. Bond lengths and angles of the core of **5c** composed by two Ru atoms and Si atom are as follows: Ru-Si = $2.51(1) \text{ \AA}$, Ru-Ru = $2.755(5) \text{ \AA}$; Ru-Si-Ru = $66.6(4)^\circ$, Ru-Ru-Si = $56.7(2)^\circ$.

(2.288(11) ~ 2.507(8) Å)⁸ に比べてやや長くなっている。また、錯体 **5c** と PhSiH_3 との反応で得られたビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu-\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2g**) の Ru-Si^{*t*}Bu₂ の σ -結合距離 (2.375(1) Å; Table 3-4) と比較すると 0.14 Å 程長くなっていることがわかる。ルテニウム間の距離は 2.755(5) Å であり、ルテニウム-ルテニウム単結合と二重結合の中間程度の値である。また、この錯体に 18 電子則を適用すれば Ru=Ru 二重結合を考えることにより錯体 **5c** は配位飽和となる。

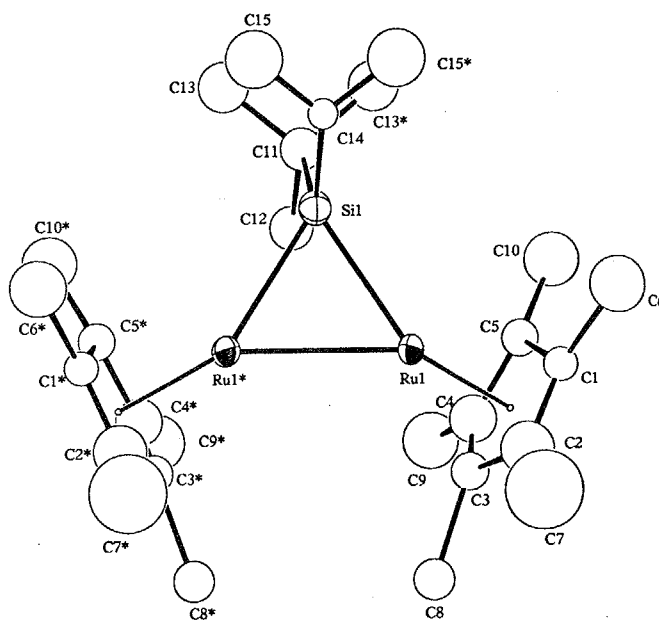


Figure 3-5 μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (**5c**) の分子構造 (preliminary result)

錯体 **5c** に関しては「 μ -シリル配位」の最終的な構造決定はできなかったが、 $[\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2]$ ユニットの精密な構造決定は **5c** と一酸化

炭素との反応によって得られた $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (**10**) について行うことができた(後述)。これは 2 核の μ -シリル錯体の構造を決定した最初の例である。

錯体 **5c** を単離することにより 2 核錯体上での 2 級シリル類の活性化の最初の段階を見ることに成功したが、次節以降では **5c** の反応性を検討することにより 2 核錯体中に取り込まれたシリルとルテニウムが σ -結合を形成していく過程、すなわち $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiR}_2$ 結合が酸化的に付加していく過程を調べた。

3 節 μ -シリル錯体と一酸化炭素との反応

μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (**5c**) と 1 atm の一酸化炭素を室温で 12 時間ほど反応させることにより μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (**10**; 43 % based on ^1H NMR) と μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\text{H})$ (**11**; 53 %) の混合物を得た (eq. 3-4)。この時、同時に 5 % 程度の $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-}$

(8) (a) Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872. (b) Straus, D. A.; Zhang, C.; Quimbata, G. E.; Grumbine, S. D.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673. (c) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1201. (d) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3918. (e) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5527. (f) Crozat, M. M.; Watkins, S. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2512. (g) Einstein, F. W. B.; Jones, T. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 987. (h) Klein, H.-P.; Thewalt, U.; Herrmann, G.; Süß-Fink, G.; Moinet, C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 225. (i) Brookes, A.; Howard, J.; Knox, S. A. R.; Riera, V.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 727. (j) Edwards, J. D.; Goddard, R.; Knox, S. A. R.; McKinney, R. J.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 828. (k) Howard, J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 59. (l) Harris, P. J.; Howard, J. A. K.; Knox, S. A. R.; McKinney, R. J.; Phillips, R. P.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 403. (m) Djurovich, P. I.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 2551.

$\text{CO})_2$ (19)⁹ が生成していることが ^1H NMR 測定から明らかになった。eq. 3-4 で得られた2種類の化合物、10と11は互変異性体であり、溶液中では両者の間には平衡が存在していることを ^1H NMR を用いて明らかにすることができた。

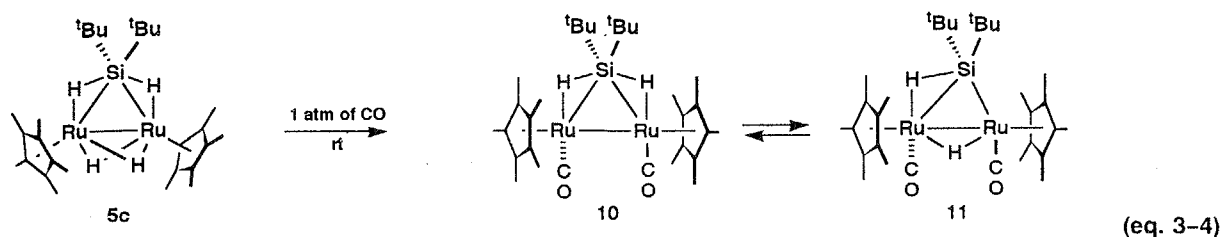


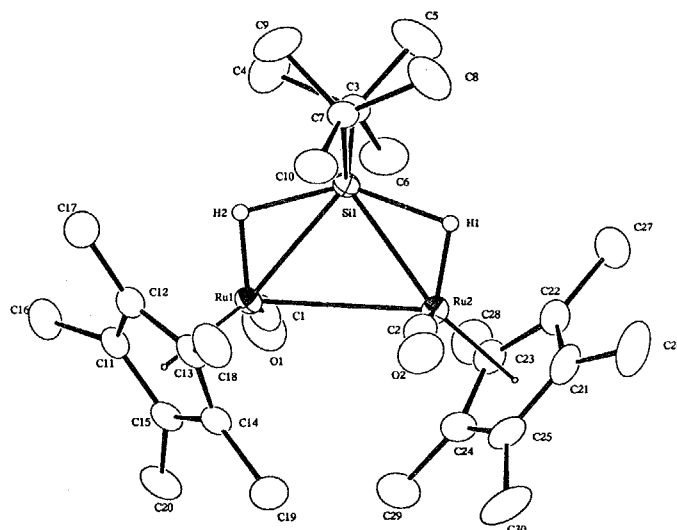
Table 3-1 錯体 10 の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Ru}_2\text{Si}_2$	diffractometer	Rigaku AFC-5R
crystal system	triclinic	radiation	Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
space group	$P\bar{1}$	monochromator	graphite
$a, \text{\AA}$	11.020(4)	scan type	$\omega/2\theta$
$b, \text{\AA}$	17.389(3)	$2\theta_{\text{max}}$	50.0°
$c, \text{\AA}$	8.774(2)	scan speed, deg/min	16.0
α, deg	93.23(2)	refins collected	5776
β, deg	112.70(2)	independent data	5465
γ, deg	87.47(3)	independent data obsd	4741
$V, \text{\AA}^3$	1548.1(8)		
Z	2	(c) Refinement	
$D_{\text{calcd}}, \text{g/cm}^3$	1.444	R	0.031
temp, $^\circ\text{C}$	23	R_w	0.033
$\mu, \text{cm}^{-1} (\text{Mo-}K\alpha)$	10.18	variables	324

2種類の異性体のうち μ -シラン錯体 10 についてはその単結晶を得ることができ、X線回折法によってその構造を確認することができた。測定条件及び結晶学的データを Table 3-1 にまとめた。測定は 23°C で行い、測定したデータのうち 3σ 以上の強度を持つ独立反射を用いて解析した。直接法で2つのルテニウム原子の位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。水素以外の全ての原子は非等方的に展開し、ルテニウムに配位したヒドリドに関しては等方的に展開した。錯体 10 の2つのヒドリド配位子の位置は差フーリエ図により決定することができた。錯体 10 の構造を Figure 3-6 に、Table 3-2 には主な原子間距離ならびに結合角を示した。

末端配位したカルボニル基は Ru-Ru 軸に対して互いに trans の配置を取っている。また、ヒドリド配位子 H1, H2 はそれぞれのルテニウムとケイ素の間に架橋して2電子3中心結合を形成している。架橋ケイ素と Ru1, Ru2 との距離はそれぞれ 2.447(1), 2.457(1) $\text{\AA}$ であった。この値は Ru-Si σ -結合の距離の範囲内 (2.288(11) ~ 2.507(8) $\text{\AA}$)⁸ に収まるものではあるが比較的長めである。錯体 10 は反磁性であり、ルテニウム間に単結合の存在が必要となるが、

(9) (a) Davison, A.; McCleverty, J. A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1133. (b) King, R. B.; Iqbal, M. Z.; King Jr. A, D. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 171, 53.

Figure 3-6 μ -シラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (10) の分子構造Table 3-2 μ -シラン錯体 10 の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)				(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	2.9637(8)			Ru2 - Ru1 - Si1	52.97(3)
Ru1 - Si1	2.447(1)	Ru2 - Si1	2.457(1)	Ru2 - Ru1 - C1	83.6(1)
Ru1 - H2	1.43(4)	Ru2 - H1	1.44(4)	Si1 - Ru1 - C1	92.1(1)
Ru1 - C1	1.816(4)	Ru2 - C2	1.829(4)	Si1 - Ru1 - H2	44(1)
Si1 - H2	1.75(4)	Si1 - H1	1.77(3)	Ru1 - Ru2 - Si1	52.66(3)
Si1 - C3	1.961(4)	Si1 - C7	1.957(4)	Ru1 - Ru2 - C2	84.8(1)
C1 - O1	1.162(5)	C2 - O2	1.153(5)	Si1 - Ru2 - C2	93.6(1)
Ru1 - C11	2.211(4)	Ru2 - C21	2.201(4)	Si1 - Ru2 - H1	45(1)
Ru1 - C12	2.274(4)	Ru2 - C22	2.276(4)	Ru1 - Si1 - Ru2	74.38(4)
Ru1 - C13	2.350(4)	Ru2 - C23	2.345(4)	C3 - Si1 - C7	107.1(2)
Ru1 - C14	2.308(4)	Ru2 - C24	2.309(4)	Ru1 - C1 - O1	170.7(4)
Ru1 - C15	2.257(4)	Ru2 - C25	2.254(4)	Ru2 - C2 - O2	168.5(4)

Ru1-Ru2 間距離 (2.9637(8) Å) はこれまでに報告されている Ru-Ru 単結合の距離¹⁰に相当しており、錯体が反磁性を示す事実を支持している。また、 sp^3 性の原子の結合角としては比較的小さな $\angle \text{Ru1-Si1-Ru2}$ の値 (74.38-4°) もルテニウム間の結合性相互作用の存在を示唆している¹¹。

X線構造解析は重原子に隣接した水素の位置を決定するには最適な方法であるとは言い難く、この結果だけからケイ素と水素の間に結合性の相互作用が存在すると結論することはできない。しかし、ケイ素と水素の距離 (Si1-

(10) (a) Churchill, M. R.; Hollander, F. J.; Hutchinson, J. R. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 2655. (b) Nucciarone, D.; Taylor, N. J.; Craty, A. J.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T.; Sappa, E. *Organometallics* 1988, 7, 118. (c) Parkins, A. W.; Fischer, E. O.; Huttner, G.; Regler, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1970, 9, 633. (d) Bruce, M. I.; Cairns, M. A.; Cox, A.; Green, M.; Smith, M.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1970, 735. (e) Howard, J.; Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1970, 1477. (f) Howard, J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 3648.

(11) (a) Coleman, J. M.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 542. (b) Stevenson, D. L.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 3721. (c) Dahl, L. F.; deGil, E. R.; Feltham, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 1653. (d) Connelly, N. G.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 7470. (e) Connelly, N. G.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 7472.

$H1 = 1.77(3) \text{ \AA}$, $Si1-H2 = 1.75(3) \text{ \AA}$) は有機ケイ素化合物の Si-H 間距離として報告されている値 ($1.48 \text{ \AA}$)¹² と比較するとかなり長く、これは η^2 -配位によって Si-H 間の相互作用が弱まったことを表していると考えられる。また、観察された Si-H 間距離の増大は ^{29}Si NMR スペクトルで見られたカップリング定数の減少と矛盾しておらず (後述)、錯体 **10** における 2 電子 3 中心結合ならびに $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -配位の存在を強く支持するものである。

錯体 **10** と **11** の混合物の ^1H NMR スペクトルでは、 μ -シラン錯体 **10** に由来する 3 本のピークがそれぞれ δ 1.89 (s, 30H, Cp'), 1.26 (s, 18H, ^tBu), -13.60 (s, 2H, RuH/Si) に観測された。ヒドリドのシグナルの両脇には ^{29}Si とのカップリングによるサテライトピークが見られた ($J_{\text{Si-H}} = 24 \text{ Hz}$)。 ^tBu 基のプロトンを照射しながら測定した ^{29}Si NMR スペクトルでは **10** のケイ素に基づくシグナルは δ 186.2 に 22.4 Hz のカップリング定数を持った三重線として観測された。観測された $J_{\text{Si-H}}$ (22.4 Hz) は錯体 **5c** のもの (75 Hz) と比べると小さな値ではあったが、これまでに報告されている 2 電子 3 中心 M-Si-H 相互作用のスピン結合定数の範囲内である。

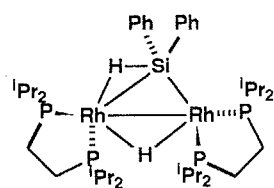
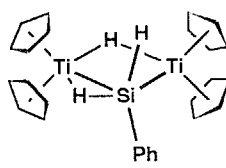
錯体 **10** はケイ素と Ru-Ru 結合の中点を通る軸を 2 回回転軸とする C_2 対称性を持つが、その互変異性体である **11** は対称性の低い構造を持つことが ^1H NMR 測定から明らかとなった。錯体 **11** に由来するプロトンのシグナルは以下に示すように全て非等価に観測された; Cp' (δ 1.98, 1.73), ^tBu (1.42, 1.41), RuH (δ -11.79 , -14.40)。さらに、 ^{29}Si とのスピン結合によるサテライトピークは低磁場側のヒドリドのシグナル (δ -11.79) にしか観測されず、また **11** の ^{29}Si のシグナルは δ 168.2 に doublet-of-doublets として観察された ($J_{\text{Si-H}} = 31.6, 7.9 \text{ Hz}$)。これは μ -シラン錯体 **10** の ^{29}Si のシグナルが三重線として現われたことと対照的である。 $J_{\text{Si-H}} = 31.6 \text{ Hz}$ という値は 2 電子 3 中心結合の M-H-Si 相互作用に典型的な値であるが、もう一方の $J_{\text{Si-H}} = 7.9 \text{ Hz}$ はかなり小さな値である。従って、錯体 **11** は 2 つの 2 電子 3 中心結合を有する「 μ -シラン型」ではなく、2 電子 3 中心結合を 1 つしか持たない「 μ -シリル型」錯体であると考えられる。

X線構造解析により構造がはっきりと確認されたモノ- μ -シリル錯体はこれまでに 2 例しかなく、いずれの場合も残りの水素は金属間に架橋していることが明らかにされている。Fryzuk らは 2 核のロジウム錯体 $[(\text{dippe})\text{Rh}(\mu\text{-H})]_2$ (dippe = 1,2-bis(diisopropylphosphino)ethane) と 1 当量の Ph_2SiH_2 との反応から μ -シリル錯体 $[(\text{dippe})\text{Rh}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu\text{-H})$ を合成しているが、X線構造解析によりこの錯体が μ -シリル配位子と架橋ヒドリドを有することを明らかにしている^{13a}。また、Harrod らも $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})$ が同様の構造を持つことを明らかにしている^{13b}。錯体 **11** については 2 電子 3 中心結合を形成している水素以外のヒドリドの位置を分光学的な手段では決定することはできなかったが、現在のところ Fryzyk, Harrod らの結果をもとに、残りの水素はルテニウム間に架橋しているものと推測している。

μ -シラン錯体 **10** と μ -シリル錯体 **11** との間には平衡が存在し、**10** / **11** の比率は温度によって変化することがわかった。Figure 3-7 に温度を変えて測定した混合物の ^1H NMR スペクトルを示す。**10** / **11** の比率は 30°C では 1.0 / 1.3 であるが $60, 110^\circ\text{C}$ ではそれぞれ 1.0 / 1.6, 1.0 / 2.0 となった。また、測定温度を 110°C から 30°C

(12) (a) Wells, A. F. In *Structural Inorganic Chemistry*; 3rd ed.; Oxford University Press: London, England, 1962, p 696. (b) Baxter, S. G.; Mislou, K.; Blount, J. F. *Tetrahedron* 1980, 36, 605. (c) Allemand, J.; Gerdil, R. *Cryst. Struct. Comm.* 1979, 8, 927.

(13) (a) Fryzuk, M. D.; Rosenberg, L.; Rettig, S. J. *Organometallics* 1991, 10, 2537. (b) Aitken, C. T.; Harrod, J. F.; Samuel, E. J. *Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4059.

Fryzuk, M. D. *et al.*^{13a}Harrod, J. F. *et al.*^{13b}構造が確認されたモノ- μ -シリル錯体

に下げるとその比率は再び 1.0 / 1.3 に戻る。室温以下では **10** / **11** の比率には全く変化はなかったが、これは 30 °C 以下では異性化の活性化エネルギー障壁を乗り越えられなかったためと考えられる。単結晶として単離した μ -シリル錯体 **10** をベンゼンに溶解した場合には、1 時間以内に **11** との平衡組成に達することも確認した。これまでに分子水素錯体とジヒドリド錯体の間の平衡 $(\eta^2\text{-H}_2)\text{M} \rightleftharpoons (\text{H})_2\text{M}$ を観測した例は報告されているが¹⁴, $\eta^2\text{-iPr-P-Pr}$ 、 $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合についてはこれが初めての例である。

4 節 μ -シリル錯体とシリル類との反応

2 章で述べたように、2 核のルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) と 2 級シリル類との反応ではビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiR}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2**) が得られた。 μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiR}_2)$ (**5**) はビス- μ -シリル錯体 **2** を生成する際の中間体と考えられ、 μ -ジ-*tert*-ブチルシリル錯体 **5c** とシリル類 $\text{R}_n\text{SiH}_{4-n}$ との反応では $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の酸化的付加によりビス- μ -シリル錯体が生成するものと期待される。

そこで単離した μ -シリル錯体 **5c** とヒドロシリル類との反応について検討した。立体的に嵩高くない PhSiH_3 や Et_2SiH_2 との反応では、いずれの場合も混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2g**), $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEtH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2f**) が得られることを見いだした。これに対し錯体 **5c** と過剰の $^i\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ との反応ではビス- μ -ジ-*tert*-ブチルシリル錯体の生成は全く認められなかった。以下、錯体 **5c** と PhSiH_3 , Et_2SiH_2 との反応について述べる。

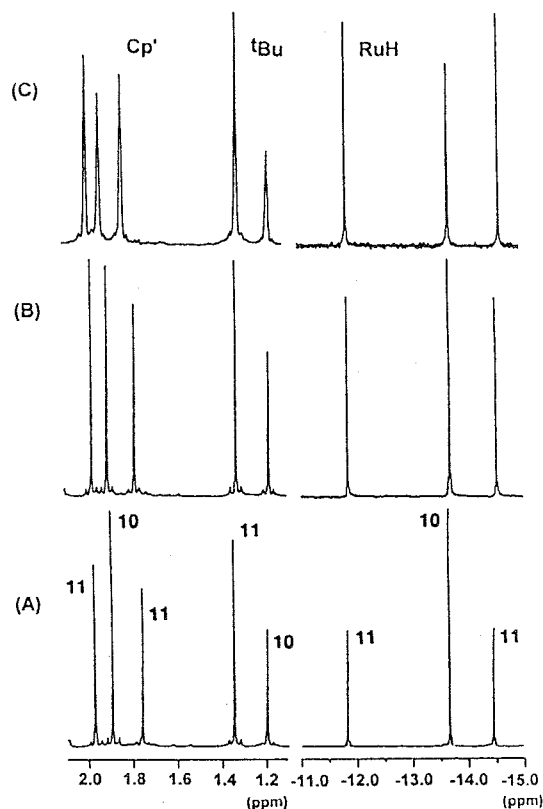
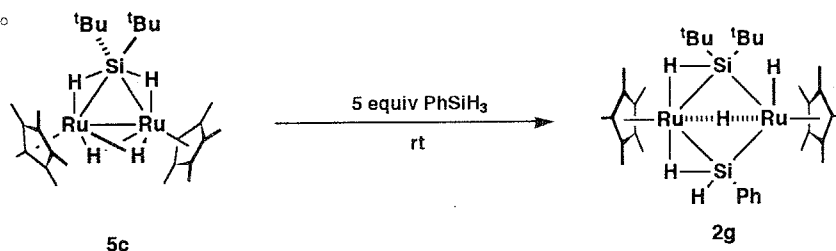


Figure 3-7 μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^i\text{Bu}_2)$ (**10**) と μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-H})$ (**11**) の混合物の温度可変 ^1H NMR スペクトル: (A) 30 °C (B) 60 °C (C) 110 °C

(14) (a) Koga, N.; Morokuma, K. The 36th Symposium on Organometallic Chemistry, Japan, Tokyo, 1989; Abstract, PA203. (b) Koga, N.; Morokuma, K. *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 181. (c) Crabtree, R. H.; Lavin, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1661.

(1) フェニルシランとの反応

μ -シラン錯体 **5c** のトルエン溶液に5当量のフェニルシラン PhSiH_3 を室温で加えたところ、気泡を発生させながら反応し、溶液の色は紫から黄色へと変化した。反応は2時間ほどで終了し、カラムクロマトグラフィー（アルミナ/ヘキサン）を用いて生成することにより、混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu-\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2g**) を黄色固体として単離した (eq. 3-5; 68 % Yield)。この結果はテトラヒドリド錯体 **1** と2級シラン類との反応においてビス- μ -シリル錯体 **2** が μ -シラン錯体 **5** を経由して生成するということを示唆している。すなわち、 μ -シラン錯体 **5** がビス- μ -シリル錯体を生成する際の間媒体であることを示している。単離した錯体 **2g** については ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR スペクトルならびに元素分析値に基づいて同定した。さらにペンタンより晶出させた単結晶を用いてX線構造解析を行い **2g** が他のビス- μ -シリル錯体と類似の構造を持つことを明らかにした（後述）。



(eq. 3-5)

-90°C で測定した混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 **2g** の ^1H NMR スペクトルには等強度の4本のヒドリドのシグナルが δ -11.64, -12.84, -14.00, -16.46 に観測された。そのうち δ -11.64 ($J_{\text{Si-H}} = 26\text{ Hz}$) と δ -14.00 ($J_{\text{Si-H}} = 49\text{ Hz}$) のシグナルの両脇には ^{29}Si とのスピン結合によるサテライトピークが観測された。カップリング定数の大きさからこれらを2電子3中心結合を形成しているヒドリド Ru-H-Si に帰属した。残りの2つのヒドリドはそれぞれ末端配位したヒドリド Ru-H およびルテニウム間に架橋したヒドリド Ru-H-Ru に帰属した。

Figure 3-8 には錯体 **2g** のヒドリド領域の温度可変 ^1H NMR スペクトルを示した。他のビス- μ -シリル錯体と同様に錯体 **2g** も fluxional である。 δ -11.64 と -12.84 に観測されたシグナルは -9°C で融合し、また残りの2つは 0°C で融合した。測定温度を 80°C にまで上げて新しく出現した2本のピーク (δ -12.30, -15.45) が融合することはなかったが、4つのヒドリドが分子内で交換していることはスピン飽和移動実験 (Spin Saturation Transfer Experiment) により確認することができた。室温で δ -15.45 に現れたシグナルを照射することにより δ -12.30 のシグナルの強度が約 50 % 程減少した。この結果は錯体 **2g** におけるヒドリドの site-exchange の速度が NMR のタイムスケールに比べて遅いことを表している。また、 δ -12.30 のシグナルを照射しても同様な結果が得られた。

錯体 **2g** の動的挙動はヒドリドだけでなく Cp^* 基のシグナルについても観測された。 -90°C では Cp^* 基のシグナルは δ 1.93 と δ 1.66 に2本の鋭いピークとして非等価に観測されたが、測定温度の上昇に伴い幅広になり、 -28°C で融合した。 Cp^* 基のシグナルの挙動から求めた活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ は約 11.5 Kcal/mol であり、これは2章の Table 2-3 に示した他のビス- μ -シリル錯体の Hydride Migration Path のものとほぼ一致する。しかし、現段階では Figure 3-8 に示したヒドリドシグナルの挙動を合理的に説明することはできない。

錯体 **2g** は4つのヒドリド配位子以外にも架橋ケイ素上に配位していない $\text{Si-H}(\text{terminal})$ を有する (δ 6.30, $J_{\text{Si-H}}$

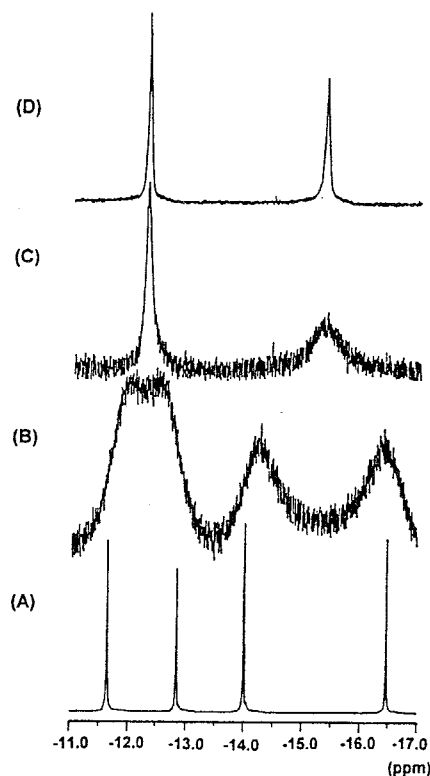


Figure 3-8 混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 **2g** の温度可変 ^1H NMR スペクトルのヒドリド領域: (A) $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (B) $-9\text{ }^\circ\text{C}$ (C) $20\text{ }^\circ\text{C}$ (D) $80\text{ }^\circ\text{C}$

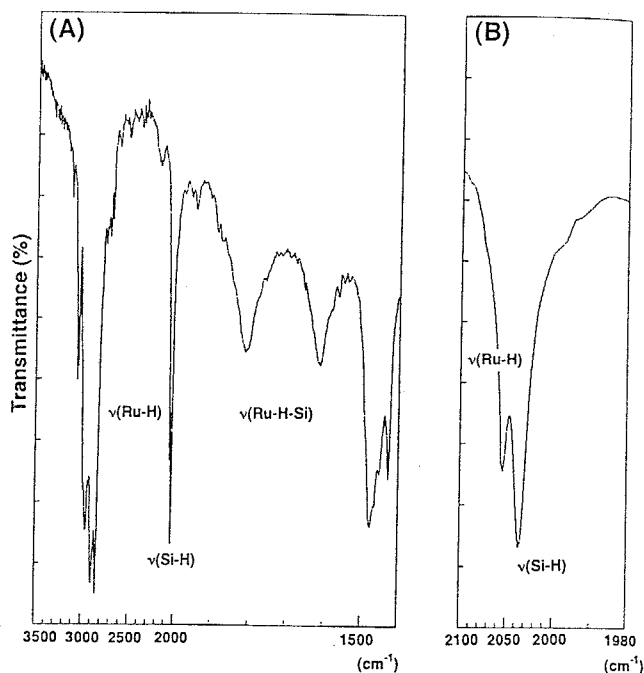


Figure 3-9 (A) 混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 **2g** の IR スペクトル (B) $\nu(\text{Ru-H})$ と $\nu(\text{Si-H})$ の領域の拡大図 (KBr, cm^{-1})

= 172 Hz)。ヒドリドのシグナルを照射しても Si-H シグナルの強度は変化せず、従ってヒドリドと Si-H (terminal) は交換していないものと考えられる。その結果、分子内の site-exchange には Si-H と Ru-H の間の交換は含まれていないことが明らかになった。

2つのルテニウムと2つのケイ素によって構成される錯体 **2g** の中心部分はバタフライ構造を持つため ^tBu 基のシグナルは非等価なピークとして観測された (δ 1.24, 1.05)。ビス- μ -シリル錯体では Cp^* 環の環電流の影響を受けるために架橋ケイ素上の axial 位の置換基の方が equatorial 位のものに比べ高磁場に観測されることを明らかにしたが (2章参照)、その結果に基づき δ 1.24 に観測されたものを axial 位の ^tBu 基と帰属した。

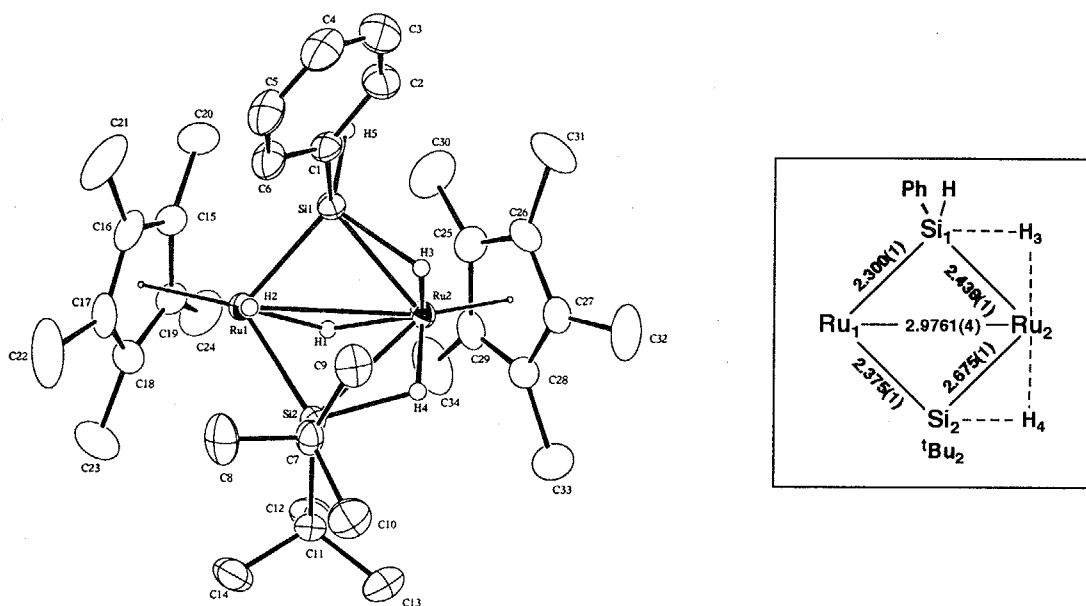
Figure 3-9 には錯体 **2g** の IR スペクトルを示した。2054 cm^{-1} と 2036 cm^{-1} に2つの鋭い吸収が観測された。このうち、2054 cm^{-1} のショルダーピークを $\nu(\text{Ru-H})$ に帰属した。ビス- μ -ジエチルシリル **2a**、ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 **2b** の末端配位したヒドリドの伸縮振動はそれぞれ 2066, 2084 cm^{-1} に観測されている (2章参照; Table 2-4)。2036 cm^{-1} に現われた比較的強い吸収は架橋ケイ素上の Si-H 結合の伸縮振動に帰属できる (cf. Table 2-5)。また、これら2つの吸収以外に、 $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の伸縮振動が幅広い吸収として 1813 cm^{-1} と 1613 cm^{-1} に観測された。

[Cp* Ru] $_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (2g**) の構造。** ペンタン溶液から晶出させた単結晶を用いて X線構造解析を行うことにより錯体 **2g** の構造を明らかにすることができた。測定条件ならびに結晶学的データを Table 3-3 にまとめた。23 $^\circ\text{C}$ で回折データを集め、測定したデータのうち 3σ 以上の強度を持つ独立反射を用い

て解析した。直接法で2つのルテニウム原子の位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。水素以外の全ての原子は非等方的に展開し、ルテニウムに配位したヒドリドに関しては等方的に展開した。錯体 **2g** のヒドリドの位置は差フーリエ図から求めた。Figure 3-10 には錯体 **2g** の分子構造を、Table 3-4 には主な原子間距離ならびに結合角を示した。

Table 3-3 錯体 **2g** の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	$C_{34}H_{58}Ru_2Si_2$	diffractometer	Rigaku AFC-5R
crystal system	monoclinic	radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
space group	$P2_1/c$	monochromator	graphite
$a, \text{ \AA}$	10.484(1)	scan type	$\omega/2\theta$
$b, \text{ \AA}$	18.147(3)	$2\theta_{\max}$	55.0°
$c, \text{ \AA}$	18.704(2)	scan speed, deg/min	16.0
$\alpha, \text{ deg}$		refins collected	8524
$\beta, \text{ deg}$	97.68(1)	independent data	8098
$\gamma, \text{ deg}$		independent data obsd	5649
$V, \text{ \AA}^3$	3526.6(8)		
Z	4	(c) Refinement	
$D_{\text{calc}}, \text{ g/cm}^3$	1.366	R	0.031
temp, $^\circ\text{C}$	23	R_w	0.026
$\mu, \text{ cm}^{-1} (\text{Mo-K}\alpha)$	9.26	variables	363

Figure 3-10 混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu-\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2g**) の分子構造

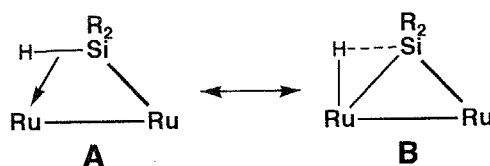
2章で示した他のビス- μ -シリル錯体と同様に錯体 **2g** の Ru_2Si_2 コアも折れ曲がった四角形、いわゆるバタフライ型をしていることがわかり、またルテニウム-ケイ素間距離が非等価であることから Ru_2 上で2電子3中心結合が形成されているものと結論した。アゴスティックな $\text{Ru}_2\text{-Si}_1$ 結合の距離 (2.438(1) $\text{\AA}$) は $\text{Ru}_1\text{-Si}_1$ σ -結合の距離 (2.300(3) $\text{\AA}$) よりも約 0.14 $\text{\AA}$ 程伸びており、また $\text{Ru}_2\text{-Si}_2$ 間の距離 (2.675(1) $\text{\AA}$) は $\text{Ru}_1\text{-Si}_2$ (2.375(1) $\text{\AA}$) に比

Table 3-4 混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 **2g** の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)^a

(a) Bond Lengths (Å)				(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 – Ru2	2.9761(4)	Ru2 – Si1	2.438(1)	CP1 – Ru1 – Ru2	146.9
Ru1 – Si1	2.300(1)	Ru2 – Si2	2.675(1)	CP2 – Ru2 – Ru1	134.3
Ru1 – Si2	2.375(1)	Ru2 – H1	1.76(3)	Si1 – Ru1 – Si2	94.80(4)
Ru1 – H1	1.73(3)	Ru2 – H3	1.64(3)	Si1 – Ru2 – Si2	84.50(3)
Ru1 – H2	1.43(3)	Ru2 – H4	1.64(3)	Ru1 – Si1 – Ru2	77.76(3)
Si1 – H3	1.89(3)	Si2 – H4	1.77(3)	Ru1 – Si1 – H5	106(1)
Si1 – H5	1.50(3)	Si2 – C7	1.951(4)	Ru1 – Si1 – C1	126.1(1)
Si1 – C1	1.902(4)	Si2 – C11	1.944(4)	C1 – Si1 – H5	95(1)
Ru1 – C15	2.254(4)	Ru2 – C25	2.216(4)	Ru1 – Si2 – Ru2	71.94(3)
Ru1 – C16	2.199(4)	Ru2 – C26	2.178(4)	Ru1 – Si2 – C7	120.0(1)
Ru1 – C17	2.216(4)	Ru2 – C27	2.182(4)	Ru1 – Si2 – C11	118.9(3)
Ru1 – C18	2.333(4)	Ru2 – C28	2.256(4)	C7 – Si2 – C11	109.7(2)
Ru1 – C19	2.320(4)	Ru2 – C29	2.280(4)		

^a CP1 and CP2 are the centroids of the C₅Me₅ ligands.

べ約 0.30 Å 程度長い。Ru–Si σ -結合 (Ru1–Si1, Ru1–Si2) の距離は両者ともこれまでに報告されている Ru–Si 単結合の距離の範囲内⁸におさまっていた。2 電子 3 中心結合の原子間距離に注目すると、^tBu 基を有するケイ素 Si2 と Ru2 の距離が 2.675(1) Å であるのに対し、Ru2–Si1 の距離は 2.438(1) Å と 2 電子 3 中心結合としてはかなり短いことがわかる。錯体 **2g** が大きく歪んだ構造を持っているのは -90 °C で測定した ¹H NMR スペクトルにおいて 2 種類の $J_{\text{Si-H}}$ (26, 49 Hz) が観察され、また IR スペクトルに 2 種類の $\nu(\text{Ru-H-Si})$ (1813, 1613 cm⁻¹) が見られる事実とよく一致している。また、ビス- μ -ジエチルシリル錯体 **2a** の η^2 -Si–H 結合の距離 (av. 2.56 Å) と比較してみると、**2a** と **2g** ではその様相が大きく異なっていることがわかる。2 電子 3 中心結合を 2 つの共鳴の混成と考えた場合、異常に長い Ru2–Si2 間距離は下に示した 2 つの構造のうち Si–H 結合が 2e ドナーとして働いている A の寄与が大きい結果と考えることができ、また短い Ru2–Si1 Ru–H–Si 結合はヒドリド–シリル型の B の寄与が大きい結果と考えられる。

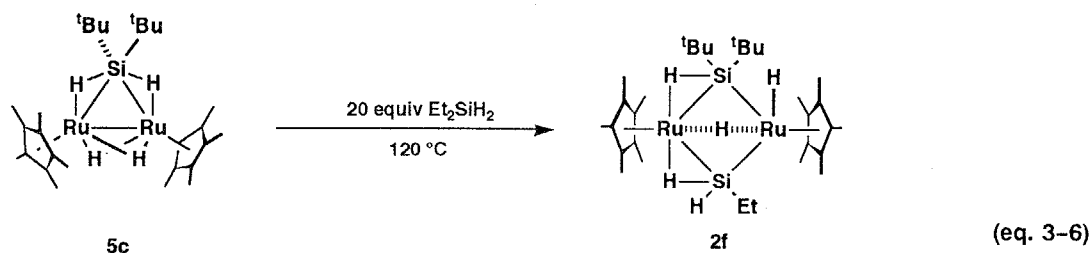


錯体 **2g** の Cp' 配位子は Ru1–Ru2 軸に関して Si2 から遠ざかる様に折れ曲がっていることがわかる (Figure 3-11a)。また、Figure 3-11b に示した様に Si1 上のフェニル基は equatorial 位ではなく分子内の axial 位を占めていることがわかる。これは cis 配位をした 2 つの嵩高い Cp' 基の存在により equatorial 位が axial 位よりも立体的に混みあっているためと思われる。

(2) ジエチルシランとの反応

μ -シラン錯体 **5c** と Et_2SiH_2 との反応では μ - $\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2$ と μ - $\eta^2\text{-HSiEt}_2$ 配位子を有する混合架橋型のビス- μ -シリル錯体が得られることが予想されたが、主生成物として得られたのは混合架橋型シリル錯体ではあったが Si-C(ethyl) 結合の切断の結果、生成したと考えられる $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu$ - $\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu$ - $\eta^2\text{-HSiEtH})(\mu$ -H)(H) (**2f**) であった (eq. 3-6)。錯体 **5c** と Et_2SiH_2 とは室温では反応せず、反応には加熱を要した。封管した NMR チューブ内で 20 当量の Et_2SiH_2 を加え 100°C に加熱したところ、2 時間程で反応は終了し溶液の色は紫から濃い赤色に変化した。反応終了後の溶液の ^1H NMR を測定したところ約 90 % の収率で錯体 **2f** が生成していることが明らかになった。微量ではあるが、副生成物としてビス- μ -ジエチルシリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu$ - $\eta^2\text{-HSiEt}_2)]_2(\mu$ -H)(H) (**2a**) の生成も確認された (< 5 %)。この

反応において最も特徴的なのは Si-C(alkyl) 結合の切断が起こったという点である。遷移金属錯体を用いた Si-H 結合の切断については数多く報告されているが、Si-C 結合の切断についての報告例は少ない。特に Si-C(alkyl) 結合の切断例は僅かである (4 章参照)。混合物の中から結晶化することにより錯体 **2f** を単離し、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR, FD-MASS スペクトル測定ならびに元素分析によって **2f** を同定した (実験項参照)。



$[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu$ - $\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu$ - $\eta^2\text{-HSiEtH})(\mu$ -H)(H) (2f**) の構造。** ペンタン溶液から晶出させた単結晶を用いて錯体 **2f** の X 線構造解析を行った。測定条件ならびに結晶学的データを Table 3-5 にまとめた。測定は 23°C で行い、測定したデータのうち 3σ 以上の強度を持つ独立反射を用いて解析した。直接法で 2 つのルテニウム原子の位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。水素以

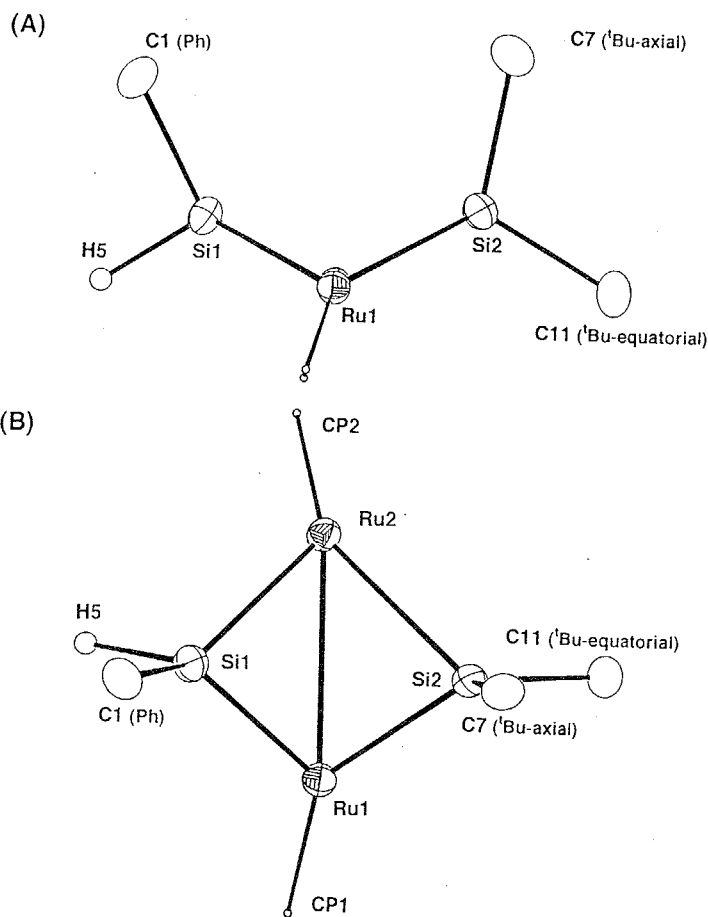


Figure 3-11 (A) Ru-Ru 軸方向から眺めた錯体 **2g** の Ru_2Si_2 コア部分 (B) 別方向からの眺めたコア部分

外の全ての原子は非等方的に展開し、ルテニウムおよびケイ素に結合した水素に関しては等方的に展開した。錯体 **2f** のヒドリドのうちルテニウム間に架橋したもの (H2) の位置はフーリエ合成の段階で決定することができたが、その他のヒドリドの位置を決定することはできなかった。Figure 3-12 には錯体 **2f** の分子構造を、Table 3-6 には主な原子間距離ならびに結合角を示した。

Table 3-5 錯体 **2f** の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	C ₃₀ H ₅₈ Ru ₂ Si ₂	diffractometer	Rigaku AFC-5R
crystal system	orthorhombic	radiation	Mo-K α (λ = 0.71069 Å)
space group	Pna2 ₁	monochromator	graphite
a, Å	17.064(4)	scan type	$\omega/2\theta$
b, Å	11.396(3)	2 $\theta_{\max}$	50.0°
c, Å	16.782(3)	scan speed, deg/min	16.0
α , deg		refins collected	3259
β , deg		independent data	3259
γ , deg		independent data obsd	2570
V, Å ³	3263(2)		
Z	4	(c) Refinement	
D _{calcd} , g/cm ³	1.378	R	0.045
temp, °C	23	R _w	0.045
μ , cm ⁻¹ (Mo-K α)	10.15	variables	306

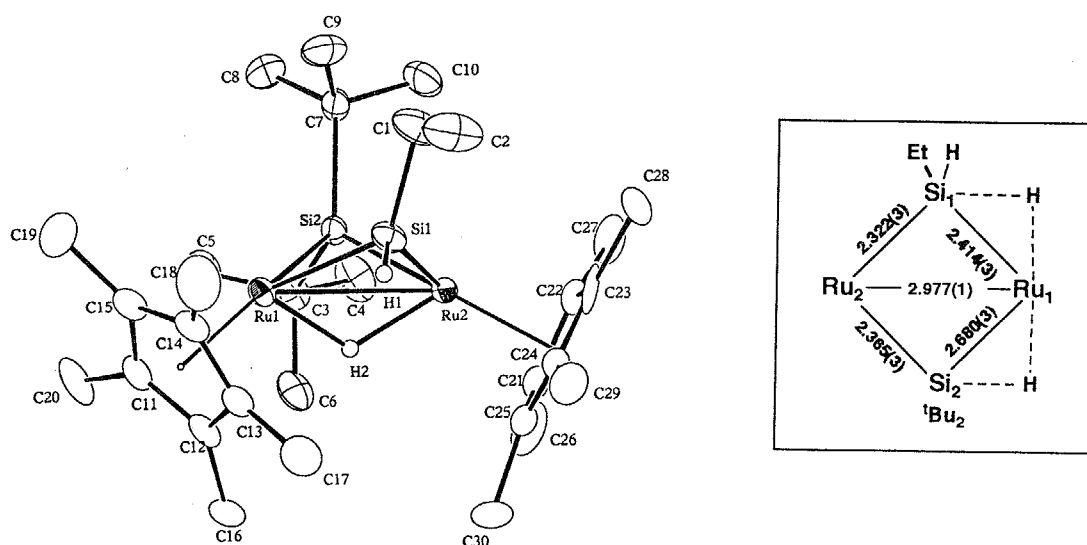
Figure 3-12 混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 [Cp*Ru]₂(μ - η^2 -HSi^tBu₂)(μ - η^2 -HSiEtH)(μ -H)(H) (**2f**) の分子構造

Figure 3-12 に示した錯体 **2f** の構造はスペクトルデータと一致しており、 μ -HSi^tBu₂ 基と μ -HSiEtH 基の2つの架橋シリル基を有する構造をしていることがわかる。錯体 **2g** のフェニル基と同様に μ -HSiEtH 基のエチル基は Cp* 基との立体的な反発により分子内の axial 位を占めている。

錯体 **2f** の全てのヒドリド配位子の位置をフーリエ合成の段階で決定することはできなかったが、Ru-Si 間距離から判断し Ru1 と架橋ケイ素との間で2電子3中心結合が形成されているものと考えた。Ru1-Si1, Ru1-Si2 の結合距離はそれぞれ 2.414(3), 2.680(3) Å であったが、これに対し Ru2-Si1, Ru2-Si2 の距離はそれぞれ 2.323(3),

Table 3-6 混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 **2f** の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)				(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	2.977(1)			CP1 - Ru1 - Ru2	140.5
Ru1 - Si1	2.414(4)	Ru2 - Si1	2.322(3)	CP2 - Ru2 - Ru1	149.8
Ru1 - Si2	2.680(3)	Ru2 - Si2	2.365(3)	Si1 - Ru1 - Si2	85.2(1)
Ru1 - H2	1.79	Ru2 - H2	1.72	Si1 - Ru2 - Si2	95.0(1)
Si1 - H1	1.47	Si2 - C3	1.94(1)	Ru1 - Si1 - Ru2	77.9(1)
Si1 - C1	1.88(1)	Si2 - C7	1.94(1)	Ru1 - Si1 - C1	124.5(5)
Ru1 - C11	2.28(1)	Ru2 - C21	2.30(1)	Ru1 - Si1 - H1	104.6
Ru1 - C12	2.28(1)	Ru2 - C22	2.23(1)	C1 - Si1 - H1	88.7
Ru1 - C13	2.22(1)	Ru2 - C23	2.23(1)	Ru1 - Si2 - Ru2	71.02(9)
Ru1 - C14	2.15(1)	Ru2 - C24	2.26(1)	Ru1 - Si2 - C3	109.6(6)
Ru1 - C15	2.18(1)	Ru2 - C25	2.31(1)	Ru1 - Si2 - C7	120.4(4)
				C3 - Si2 - C7	109.6(6)

^a CP1 and CP2 are the centroids of the C_5Me_5 ligands.

2.365(3) Å であった。これからもアゴスティック相互作用は Ru1-Si1, Ru1-Si2 上で形成されていることは明白であり、他のビス- μ -シリル錯体と同様に対称心を持たない構造であることがわかる。

Si-C 結合の切断。 予想される μ -シラン錯体 **5c** と Et_3SiH_2 の反応の機構を Scheme 3-1 に示した。Scheme 3-1 において、錯体 **2f** を生成する上で C-H 結合の切断と、それに続く β -ケイ素脱離反応が重要な段階であると考えられる。まずジエチルシランが配位し、水素が還元的に脱離することによって中間体 **A** が生成する。水素の脱離によって生じた配位不飽和座を埋めるために中間体 **A** の「シラン配位子」は Si-H 結合と C-H 結合を使ってルテニウム間に架橋し **B** を与える。次に、中間体 **B** からケイ素に対して β -位の C-H 結合が反対側のルテニウムに酸化的に付加することにより **C** が生成する。C-H 結合が酸化的に付加することによってルテニウムとケイ素が接近し、その結果、新たに結合性の相互作用が生じ β -ケイ素脱離 (脱エチレン) が起こり **2f** が生成するものと考えられる。

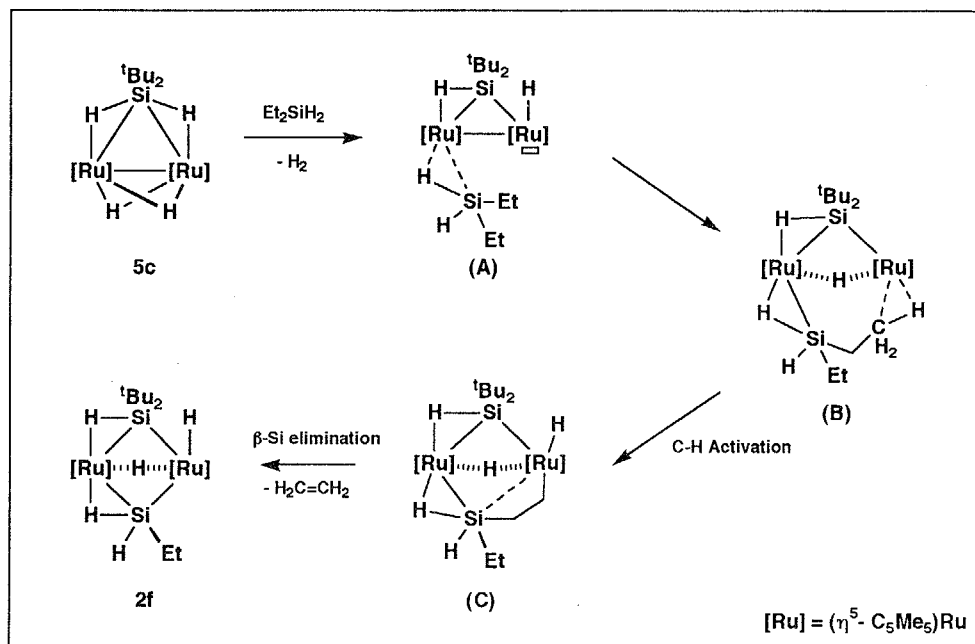
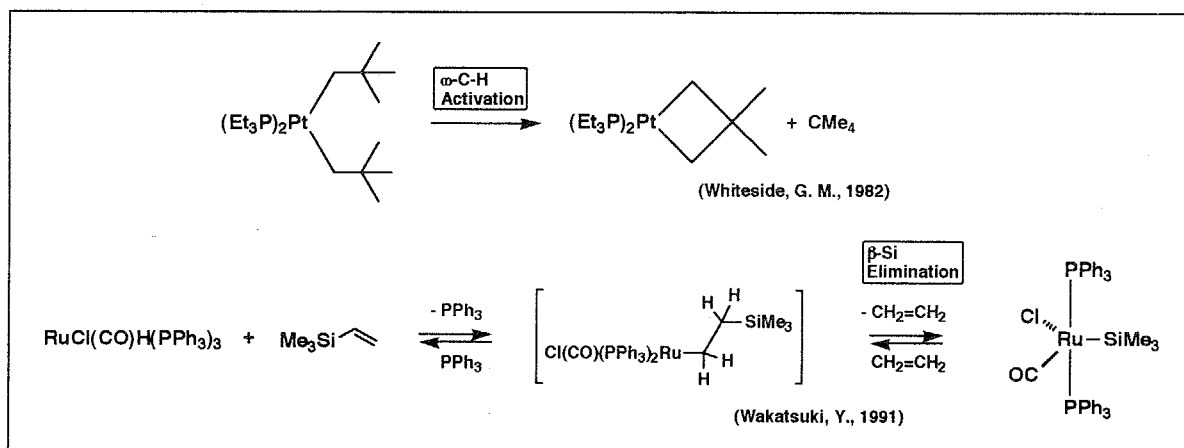
実験的にエチレンの生成を確認することはできなかったが、この機構において重要な段階である「末端の C-H 結合の切断 (ω -C-H Activation)」¹⁵と「 β -ケイ素脱離」¹⁶についてはすでに報告例があり、Scheme 3-1 の機構を支持している。

Scheme 3-1 に示した機構以外にも Si-Et 結合が酸化的に付加した後、 β -水素脱離反応が起こることによっても **2f** は得られるが、Si-Et 結合の酸化的付加は立体的にも熱力学的にも不利であり Si-H 結合の酸化的付加よりも優先するには無理があるように思われる。

この反応の特徴的な点は Si-H 結合よりも優先的に Si-C 結合が切断されている点である。単核錯体に関しては、Si-H 結合の切断に優先して Si-C 結合が開裂した例は現在のところ見当たらず、また Si-C 結合の切断の方が熱力

(15) See, for example, (a) Foley, P.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2732. (b) Ibers, J. A.; DiCosimo, R.; Whitesides, G. M. *Organometallics* **1982**, *1*, 13. (c) Kletzin, H.; Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 873. (d) Bennett, M. A.; Huang, T.-A.; Latten, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 189. (e) Bruno, J. W.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7357. (f) Tulip, T. H.; Thorn, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2448.

(16) Wakatsuki, T.; Yamazaki, H.; Nakano, M.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 703.

Scheme 3-1 μ -シラン錯体 **5c** とジエチルシランとの反応について予想される機構 ω -C-H 結合の切断と β -ケイ素脱離

学的にも速度論的にも不利であることは *ab Initio* MO 法を用いた計算によっても支持されている¹⁷。錯体 **2f** が生成する上で Si-C(ethyl) 結合が優先的に切断されたことは、2つのルテニウム中心が協同的に基質に作用した結果であることを示唆するものと考えられる。つまり eq. 3-6 の反応は2つの金属中心による有機基質の選択的な活性化、すなわち *Bimetallic Activation* の典型的な例であると言える。

以上、 μ -シラン錯体 **5c** とシラン類との反応について述べてきたが、嵩高い ^tBu₂SiH₂ は反応しないものの1級シランである PhSiH₃ との反応ではもう1分子のシランが架橋しビス- μ -シリル錯体が得られた。このことから μ -シラン錯体はビス- μ -シリル錯体を生成する上での中間体と考えることができる。やや嵩高い2級シランである Et₂SiH₂ を用いた場合は **5c** の ^tBu 基との立体的な反発のために Si-C(ethyl) 結合が切断されるなど、2核錯体上で

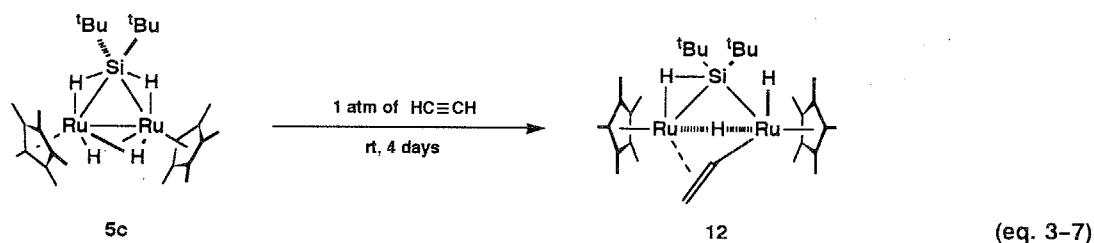
(17) Sakaki, S.; Ieki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373.

の基質の活性化について新しい知見が得られた。反応機構については未だに不明な点は残されているものの Si-H 結合の酸化的付加に優先して Si-C 結合が切断されたことは単核錯体では起こり得ない現象であり 2 核錯体の特徴を活かした反応であると思われる。

5節 μ -シラン錯体とアセチレンとの反応

(1) μ -シリル ; μ -ビニル錯体の合成

μ -シラン錯体は 1 atm のアセチレン $\text{CH}\equiv\text{CH}$ と室温でゆっくり反応し、定量的に μ -シリル ; μ -ビニル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CH=CH}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**12**) を与える (eq. 3-7)。反応は 4 日で終了し、溶液の色は紫から橙色へと変化した。錯体 **12** は空気・水に対しても比較的安定であった。ペンタン、THF, Et_2O 等から再結晶を行うことにより **12** の結晶を得たが、X 線構造解析に適した単結晶は得られなかった。 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR スペクトルならびに元素分析に基づいて μ -ジ-*tert*-ブチルシリル ; μ - σ : π -ビニル錯体 **12** を同定した。



錯体 **12** の ^1H NMR スペクトルには Cp^* 基のピークが δ 1.98 と 1.60 に非等価に観測された。また、3つのヒドリド配位子のシグナルはそれぞれ δ -13.17 (br, RuHRu , 1H), -14.56 (br, RuH , 1H), -14.83 (s, RuHSi , 1H) に現われ、そのうち δ -14.83 に観測されたシグナルには ^{29}Si とのカップリングによるサテライトピークが観測された ($J_{\text{Si-H}} = 59$ Hz)。 ^{29}Si NMR スペクトルには δ 98.8 に架橋シリル基のシグナルがヒドリドとのカップリングを持った二重線として観察され ($J_{\text{Si-H}} = 57.2$ Hz)、そのカップリング定数の大きさから Ru-H-Si 間で 2 電子 3 中心結合が形成されていることが明らかとなった。2 電子 3 中心結合の存在は IR スペクトルからも確認することができた (Figure 3-13)。錯体 **12** の IR スペクトルでは 1581 cm^{-1} に幅広な吸収として $\nu(\text{Ru-H-Si})$ が観測された。また、末端配位したヒドリドの $\nu(\text{Ru-H})$ に基づく吸収も 2062 cm^{-1} に見られた。

錯体 **12** の ^1H NMR スペクトルで δ -13.17 と -14.56 に現われた 2 つのヒドリド (RuH , RuHRu) との間で遅い交換が存在することをスピン飽和移動実験 (Spin Saturation Transfer Experiment) で明らかにした (72 % decrease)。また、この時 δ -14.83 に現われた 2 電子 3 中心結合を形成しているヒドリドの強度は全く減少していないことから、ヒドリドの site-exchange は Ru-H と Ru-H-Ru の間でのみ起こっていることがわかった。

2 つの金属間に σ : π -結合で架橋したビニル基に特徴的なシグナルがそれぞれ δ 6.77 (dddd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $J_{\text{H-H}} = 11.2, 8.0, 1.5, 1.5$ Hz, 1H), 3.89 (dd, $-\text{CH}=\text{CHH}$, $J_{\text{H-H}} = 11.2, 2.1$ Hz, 1H), 3.03 (dd, $-\text{CH}=\text{CHH}$, $J_{\text{H-H}} = 8.0, 2.0$

Hz, 1H) に観測された。 ^{13}C NMR スペクトルでは架橋ビニル基に基づくシグナルは δ 153.8 (d, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $J_{\text{C-H}} = 142.3$ Hz), 58.4 (dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $J_{\text{C-H}} = 161.5, 145.5$ Hz) に観測された。これらの値はすでに報告されている架橋ビニル基の ^1H および ^{13}C NMR のケミカルシフトならびにカップリング定数などによく一致している (Table 3-7)。¹⁸⁻³¹

2D HH-COSY により錯体 **12** のヒドリドとビニル基の水素との間で相関を調べたが、ほとんど全てのプロトンの中でカップリングしていることがわかった (Figure 3-15)。架橋ビニル基の α -位の水素 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ と 2 電子 3 中心結合を形成している水素 Ru-H-Si との間、および末端のヒドリド Ru-H とビニル基の β -位の水素のうち α -H に cis のもの (cis-H) との間には相関は存在しなかった。また、cis-H と相関を持たないことから δ -14.56 のシグナルを末端のヒドリドと帰属し、ビニル基の全てのプロトンと相関を持っている δ -13.17 のシグナルをルテニウム間に架橋しているヒドリドのものと考えた。架橋シリル基の水素はビニル基の β -位の水素のうち α -H と trans のもの (trans-H) と強い相関を持っており、そのことから η^2 -Si-H 結合と η^2 - $\text{CH}=\text{CH}_2$ 結合は同じルテニウムに π -配位していると考えられる。Figure 3-14 には以上の二次元 NMR 測定の結果から得られた錯体 **12** の構造と各々のピークを Decouple することにより求めたカップリング定数を示した。

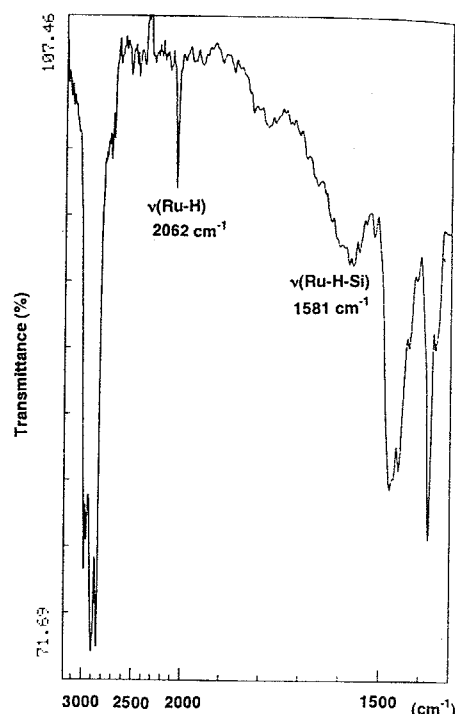


Figure 3-13 μ -シリル： μ - σ / π -ビニル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu-\sigma/\pi\text{-CH}=\text{CH}_2)(\mu\text{-H})\text{-H}$ (**12**) の IR スペクトル ($\text{KBr} / \text{cm}^{-1}$)

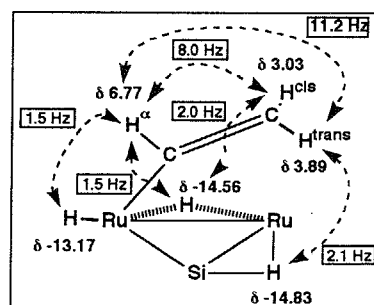


Figure 3-14 錯体 **12** の中心部の構造と各相関のカップリング定数

- (18) Ting, C.; Messerle, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6506.
- (19) Beck, J. A.; Knox, S. A. R.; Riding, G. H.; Taylor, G. E.; Winter, M. J. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, C49.
- (20) Chisholm, M. H.; Cook, C. M.; Huffman, J. C.; Streib, W. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 929.
- (21) Ahmed, K. J.; Chisholm, M. H.; Folting, K.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 989.
- (22) Iggo, J. A.; Mays, M. J.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 205.
- (23) Streil, P.; Beck, W.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 77.
- (24) (a) Nubel, P. O.; Brown, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 644. (b) Nubel, P. O.; Brown, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4955.
- (25) Tarazano, D. L.; Bodnar, T. W.; Cutler, A. R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 139.
- (26) Nesmeyanov, A. N.; Ribinskaya, M. I.; Rybin, L. V.; Kaganovich, V. S.; Petrovskil, P. V. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 257.
- (27) Gracey, B. P.; Knox, S. A. R.; Maxpherson, K. A.; Orpen, A. G.; Stobart, S. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1935.
- (28) (a) Omori, H. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, **1991**. (b) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanak, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129.
- (29) 多田賢一, 修士論文, 東京工業大学理工学研究科, (**1994**).
- (30) Gree, M.; Orpen A. G.; Schaverien, C. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 37.

Table 3-7 架橋ビニル基を有する主な錯体の NMR データ

Entry	Compound	$\delta_{\text{H}\alpha}$ (ppm)	$^3J_{\text{H}\alpha-\text{H}\beta}$ (Hz)	$\delta_{\text{C}\alpha}$ (ppm)	$^1J_{\text{C}\alpha-\text{H}\alpha}$ (Hz)	ref.
1	$\text{Cp}'_2\text{Ta}_2\text{Br}_4(\mu-\text{H})(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)^a$	9.31	8.7, 11.7	214.7	144	18
2	$[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)][\text{BF}_4]^b$	8.89	8, 12			19
3	$\text{W}_2(\text{OSi}^t\text{BuMe}_2)_7(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)$	10.99	6	189.2	156	20
4	$\text{W}_2\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\mu-\text{CH}_2\text{NMe})(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2) \cdot 1/2\text{C}_7\text{H}_8$	14.75	8.3	208.0	150	21
5	$\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu-\text{PPh}_2)(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)$	9.27	9.3, 14.6	178.3	160.2	22
6	$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)][\text{BF}_4]$	6.81	11.5, 18.8			23
7	$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu-\text{H})(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)$	7.18	10.9, 17.2			24
8	$[\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)][\text{BF}_4]$	7.72	8.1, 16.4	133.2	153.6	25
9	$\text{CpFe}_2(\text{CO})_4(\mu-\text{CO})(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)$	10.91	7.3, 11.8			26
10	<i>cis</i> - $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)][\text{BF}_4]$	11.2	7, 12	163.6		27
11	<i>trans</i> - $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu-\text{CO})(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)][\text{BF}_4]$	10.32	7, 11			27
12	$\text{Cp}'_2\text{Ru}_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	9.98	6.7, 9.2	188.5	156.9	28
13	$\text{Cp}'_2\text{Ru}_2(\mu-\text{H})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)$	7.36	8.4, 12.0	189.4		28
14	$\text{Cp}'_2\text{Ru}_2(\text{CO})(\mu-\text{H})(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)$	6.19	7.9, 12.0	176.3	137.7	29
15	$\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{H})(\mu-\text{CH}=\text{CHCMe}_3)$	7.25	14.0	112.5	153	30
16	$\text{Rh}_2(\text{dippe})_2(\mu-\text{H})(\mu-\text{CH}=\text{CH}_2)^c$	9.48	11.4, 18.6	195.6		31

^a Cp; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, ^b Cp'; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, ^c dippe, 1,2-bis(diisopropylphosphino)ethane

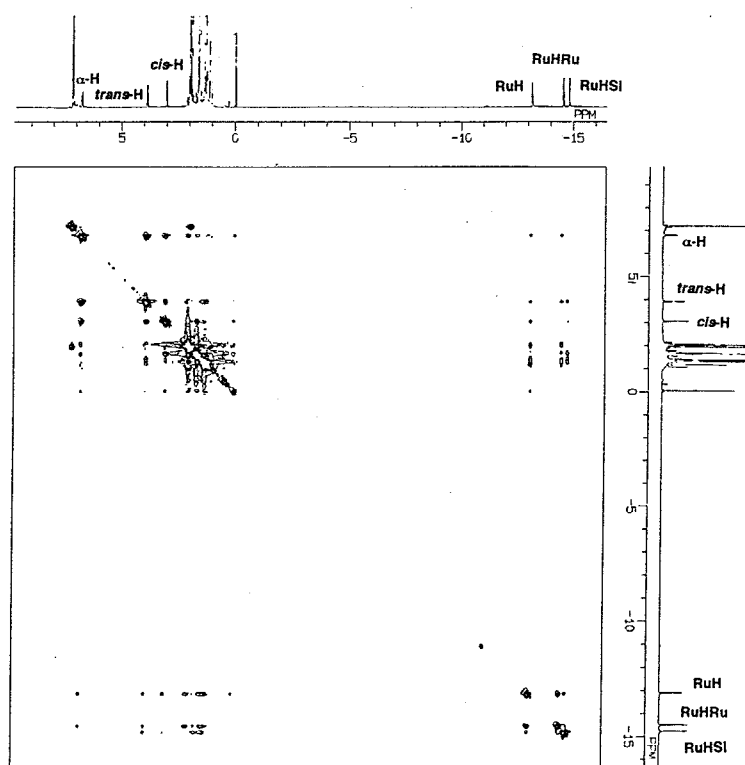
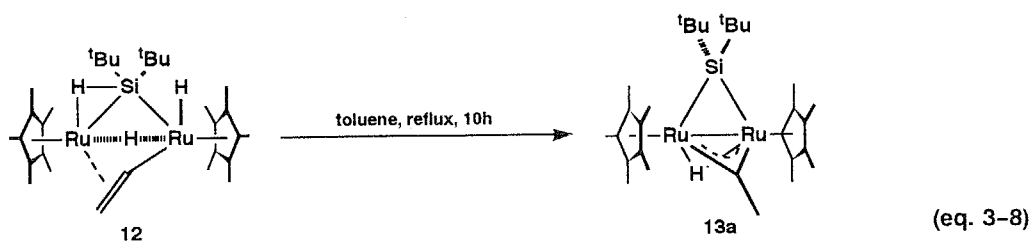


Figure 3-15 錯体 12 2D HH-COSY NMR スペクトル

(2) μ -シリレン ; μ -エチリダイン錯体の合成 --- 錯体 **12** の熱分解反応 ---

錯体 **12** のトルエン溶液を還流条件下で 10 時間ほど加熱することにより μ -シリレン ; μ -エチリダイン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-Si}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CMe})(\mu\text{-H})$ (**13b**) が生成する (eq. 3-8)。また、**13b** と同時に **5c** も生成していたが、これは脱アセチレンが起こったためと思われる。その他にも多数の同定不能な化合物が生成していたがカラムクロマトグラフィー (アルミナ/トルエン・ヘキサン) を用いて精製することにより **13b**, **5c** を単離することができた (**13b**; 15 %, **5c**; 11 % yield)。錯体 **12** の熱分解反応はトルエン溶液中では進行するものの、溶媒として THF 還流条件下 (8 時間) では全く反応は進行しなかった。 ^1H , ^{13}C NMR スペクトルに基づき錯体 **13b** を同定した。



μ -エチリダイン錯体 **13b** の ^1H NMR スペクトルでは δ 1.76 (s, 30H) に Cp' 基のシグナルが観察された。このことから錯体 **13b** が対称な構造を持つ 2 核錯体であることが示唆される。また、ヒドリドに基づくシグナルは δ -19.16 (s, 1H, $J_{\text{Si-H}} = 15$ Hz) に観測された。架橋ケイ素配位子に関する直接的な情報は得られていないが、ヒドリドを 1 つしか持たず、さらに Cp' 基が等価に観測されたという事実からケイ素は 2 つのルテニウムと σ -結合によって架橋した構造であることがわかる。また、ケイ素上の置換基がメチル基である類似の錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-CMe})(\mu\text{-H})$ (**13a**) については様々な分光学的データから μ -シリレン ; μ -エチリダイン構造が支持されており (4 章参照)、**13a** とスペクトルを比較することにより **13b** の構造を決定した。

架橋エチリダイン配位子に基づくシグナルは ^1H NMR スペクトルでは δ 3.96 (s, 3H) に、 ^{13}C NMR スペクトルでは δ 42.0 ($-\text{CCH}_3$), 384.4 ($-\text{CCH}_3$) に観測された。Table 3-8 にはすでに報告されている架橋アルキリダイン配位子の NMR データを示したが^{20,32-38}、錯体 **13b** の ^1H および ^{13}C NMR のデータは共に架橋アルキリダイン配位子に特徴的な値であり、錯体 **12** の架橋ビニル基が架橋エチリダイン配位子へと変換されたことを示している。

架橋アルキリダイン錯体の合成法としては架橋ビニリデン配位子を有する錯体とプロトン酸との反応が一般的であり、またこのようにして得られたアルキリダイン錯体は求核剤との反応することにより可逆的にビニリデン錯体を与えることが知られている^{32,33,34,35}。錯体 **12** の熱分解反応では架橋ビニル基の $\alpha\text{-C-H}$ 結合の酸化的付加が起こった後に、 Ru-H へのビニリデンが挿入することによってエチリダイン配位子が生成したと思われる。本反応は架橋アルキリダイン配位子を合成する方法としては新規なものであり、架橋ビニル基の反応としても珍しいものである。

(32) Lewis, L. M.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 403.

(33) Casey, C. P.; Marder, S. R.; Bruce, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7700.

(34) Kao, S. C.; Lu, P. P. Y.; Pettit, R. *Organometallics* **1982**, *1*, 911.

(35) Colborn, R. E.; Davies, D. L.; Dyke, A. F.; Endestelder, A.; Knox, S. A. R.; Orpen, A. G.; Plaas, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2661.

Table 3-8 架橋アルキリダイン配位子を有する主な錯体の NMR データ (ppm)

Entry	Compound	δ_{Ca}	$\delta_{H\beta}$	ref.
1	$W_2(OSi^tBuMe_2)_7(\mu-CMe)$	315.3	5.01	20
2	$W_2(OCH_2^tBu)_6(O^tBu)(\mu-CMe)$	297.3	4.47	36
3	$[Cp_2Mn_2(CO)_4(\mu-CMe)][CF_3COO]^a$		4.45	32
4	$[Cp^tRe_2(CO)_4(\mu-CCH=CMe_2)][BF_4]^b$	371.3	7.58	37
4	$[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-CMe)][PF_6]$	497.9	5.12	33
5	$[Cp_2Fe_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-CMe)][BF_4]$		5.06	34
6	$[Cp_2Ru_2(CO)_2(\mu-CO)(\mu-CMe)][BF_4]$	469.7	4.62	35
7	$Cp^tRu_2(\mu-SiMe_2)(\mu-H)(\mu-CMe)$	387.7	3.95	^d
8	$Cp^tRu_2(\mu-Si^tBu_2)(\mu-H)(\mu-CMe)$	384.4	3.96	^d
9	$[WPt\{HC(pz)_3\}_2(CO)_4(\mu-CMe)_2][BF_4]_2^c$	317.1	3.18	38
10	$[WPt\{HC(pz)_3\}(CO)_2(PMe_2Ph)(\mu-CMe)][BF_4]$	355.2	2.66	38

^a Cp; $\eta^5-C_5H_5$, ^b Cp^t; $\eta^5-C_5Me_5$, ^c HC(pz)₃; tris(pyrazol-1-yl)methane, ^d This Work.

また、架橋ビニル基のエチリダイン配位子への変換と共に、架橋シリル基も η^2-Si-H 結合が酸化的に付加することによって μ -シリレン配位子へと変換されている。錯体 **5c** $\rightarrow$ **12** $\rightarrow$ **13b** の一連の反応の中で「 μ -シラン $\rightarrow$ μ -シリル $\rightarrow$ μ -シリレン」という 2 核錯体上での 2 級シランの段階的な配位様式の観察することができた。

錯体 **13a** については 1H NMR においてケイ素上のメチル基のピークの動的挙動が観測されているが、**13b** についても diastereotopic な *tert*-ブチル基のシグナルが同様の挙動を示すことが期待される。 ^{13}C NMR スペクトルにおいて動的過程の存在を示唆すると思われる *tert*-ブチル基に基づくシグナルの broadening が観測された(δ 34.6 (br, CMe_3), δ 32.8 (br, CMe_3))。

(3) $\mu-\eta^3:\eta^3$ -ビスアリル錯体の合成

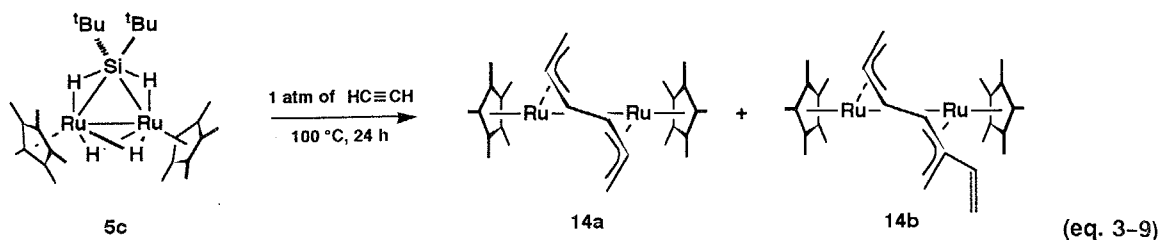
錯体 **5c** とアセチレンとの反応を室温で行った場合には架橋ビニル錯体 **12** が単一生成物として得られたが、加熱条件下 (100 °C, 24 h) では **12** は得らず、 $\mu-\eta^3:\eta^3$ -ビスアリル錯体 $[Cp^tRu]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-C_6H_5R)$ (**14a**; R = H, **14b**; R = CH=CH₂) を含む多数の化合物の生成が観測された (eq. 3-9)。しかしながら、反応を 1 時間で停止させ、生成物を解析したところ、錯体 **12** の生成も確認された。従って、いったん **12** が生成した後、さらにアセチレンと反応し **14a**, **14b** が生成したものと考えられる。カラムクロマトグラフィーを用いることにより錯体 **14a**, **14b** の混合物を多数の生成物から分離した (**14a**; 13 %, **14b**; 16 % yield by 1H NMR)。カラムクロマトグラフィーでは **14a** と **14b** とを分離することはできなかったが、混合物のペンタン溶液から再結晶を行うことにより $\mu-\eta^3:\eta^3$ -ビスアリル錯体

(36) (a) Chacon, S. T.; Chisholm, M. H.; Cook, C. M.; Hampden-Smith, M. J.; Streib, W. E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 462. (b) Chisholm, M. H.; Cook, C. M.; Huffman, J. C.; Streib, W. E. *Organometallics* **1993**, *12*, 2677.

(37) Casey, C. P.; Ha, Y. K.; Powell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3424.

(38) Byers, P. K.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3499.

$[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-\text{C}_6\text{H}_6)$ (**14a**) を単離することができ、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR, FD-MASS ならびに元素分析を用いることにより同定した。また、単離はできなかったが **14b** についても混合物の ^1H , ^{13}C NMR スペクトル および IR, FD-MASS によって同定することができた。



ビスアリル錯体 **14a** の ^1H NMR スペクトルでは2つの Cp^* 基は δ 1.703 (s, 30H) に等価に観測され、また架橋配位子のユニットに由来するピークはそれぞれ δ 3.18 (dd, $J_{\text{H-H}} = 2.3, 1.4$ Hz, 2H, H_c), 4.42 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4.2, 2.3$ Hz, 2H, H_b), 8.95 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4.2, 1.4$ Hz, 2H, H_a) に観測された。また、 ^{13}C NMR スペクトルでは架橋配位子上に基づくシグナルは δ 74.2 (d, $J_{\text{C-H}} = 155.0$ Hz, C_c), 95.5 (d, $J_{\text{C-H}} = 156.6$ Hz, C_b), 173.4 (dd, $J_{\text{C-H}} = 152.6, 14.9$ Hz, C_a) に観測された。以上の結果を Figure 3-16 にまとめた。

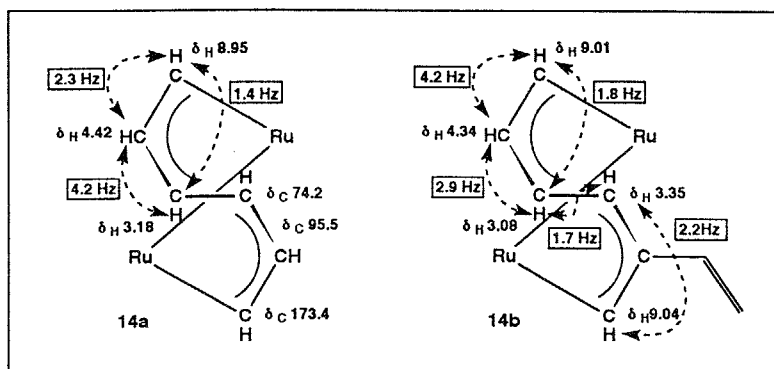


Figure 3-16 ビスアリル錯体 **14** の NMR データ

ビスアリル配位子の末端の炭素 C_a のシグナルが δ 173.4 に、また C_a 上の水素 H_a のシグナルが doublet-of-doublets として δ 8.95 に観測されたことから C_a は2つのルテニウムに架橋し、カルベン性を有していることがわかる。最終的な構造決定には至っていないが、X線構造解析の結果もこの構造を支持している。また、 C_b と C_c の帰属に関して最終的な結論は出していない。逆の場合もあり得る。

錯体 **14a** と同時に生成した $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2[\mu-\eta^3:\eta^3-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**14b**) については **14a** の架橋ビスアリル配位子の2-位の水素がビニル基に置換された構造であることが明らかになった。 ^1H , ^{13}C NMR スペクトルでは Cp^* 基を含む全てのシグナルが非等価に観測され、またビスアリルユニットの他にビニル基の存在も確認できた。また、IR スペクトルでは配位していないビニル基の $\nu(\text{C}=\text{C})$ に基づく吸収が 1736 cm^{-1} に観測された。FD-MASS スペクトルにおいても **14b** の組成 $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Ru}_2$ を中心とした多重線が $m/z = 578$ に観測され、また強度データのパターンは系産地とよく一致した。

ビスアリル錯体 **14** の生成機構に関しては現在のところ不明である。錯体 **14** はテトラヒドリド錯体 **1** とアセチレンとの反応でも僅かではあるが得られることがわかった。また、**12** と過剰量の一酸化炭素との反応 (1 atm, 100

$^{\circ}\text{C}$) では $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$ (19) が生成した。錯体 19 もテトラヒドリド錯体 1 と CO との反応で得られている。これら2つの結果から、錯体 12 の溶液を加熱した場合、まわりに基質が存在しない場合には $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合および C-H 結合が酸化的に付加し錯体 13 を与えるが、配位力の強い基質が存在する場合には架橋ケイ素と架橋ビニル基との間で還元的脱離が起こり、錯体 1 由来のものと同じ中間体を系中で形成した後、それぞれ 14, 19 となったと考えることもできる。

6節 H/D 交換反応

ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (2b) の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合は熱的に容易に酸化的付加を起こし、ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (3b) を与える。しかし、 μ -シリラン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (5c) の溶液を加熱しても 5c の Cp' 基のシグナルには全く変化が見られず、 $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の酸化的付加による μ -シリルあるいは μ -シリレン錯体は生成は認められなかった。

しかし、錯体 5c を重ベンゼン中、 80°C で加熱し続けたところ、非常にゆっくりではあるが重ベンゼンの C-D 結合と Ru-H との間で H/D 交換反応が進行することが明らかになった。錯体 5c のヒドリドが全て重水素化されるのには 2 週間を要したが、その間 5c- d_0 , 5c- d_1 , 5c- d_2 , 5c- d_3 に基づく 4 種類のヒドリドのシグナルがそれぞれ δ -11.12, -11.38, -11.64, -11.90 に観測された (Figure 3-17)。重水素が増えるに従いヒドリドのピークの化学シフトは 0.26 ppm ずつ高磁場へとシフトしていることがわかる。

また、テトラヒドリド錯体の 4 つのヒドリドを全て重水素化したもの $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-D})_4\text{RuCp}'$ (1- d_4) と $^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ との反応を行なったところ、反応の初期の段階では 5c- d_2 に由来すると考えられるヒドリドのシグナルが δ -11.64 に観測された。しかし、反応が終了した時には重ベンゼンとの H/D 交換の時と同様に 5c- d_0 ~ 5c- d_3 に基づく計 4 本のピークが観察された。これは生成した μ -シリラン錯体 5c- d_2 と $^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ との間で重水素の不均化が起こったためと考えられる。実際に 5c- d_4 と 10 倍モルの $^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ との間での H/D 交換反応は重ベンゼンの場合に比べて速やかに起こる (75 % conv. / 80°C / 24 h)。

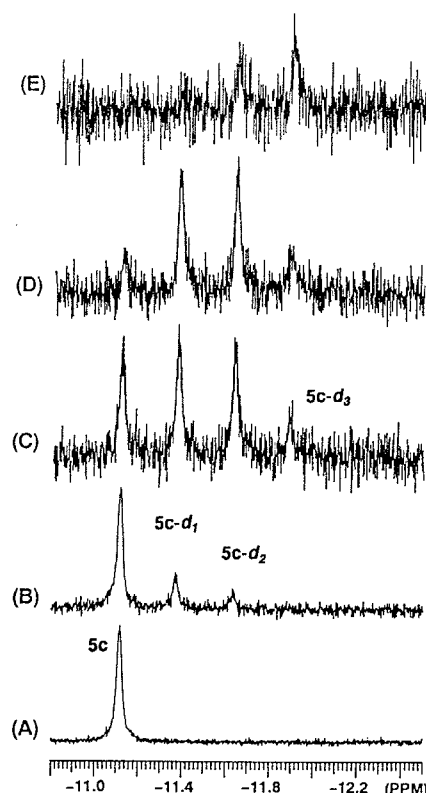
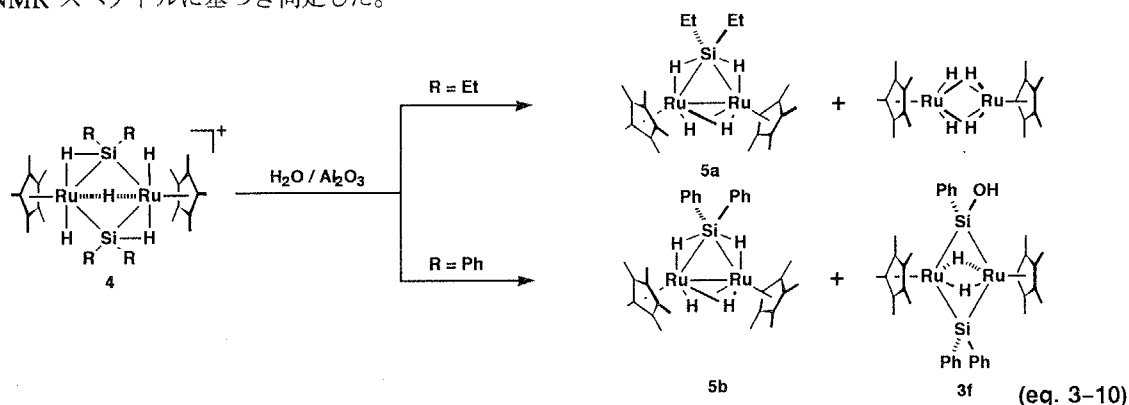


Figure 3-17 錯体 5c と C_6D_6 との H/D 交換反応の様子 (A) 0 h (B) 2 days (C) 4 days (D) 11 days (E) 13 days

7節 カチオン性ビス- μ -シリル錯体からの μ -シラン錯体の合成

カチオン性のビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})(\mu-\eta^2\text{-HSiR}_2)]_2(\mu\text{-H})^+$ (**4a**; R = Et, **4b**; R = Ph) とアルミナ上に吸着された水との反応でも μ -シラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu-\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiR}_2)$ (**5a**; R = Et, **5b**; R = Ph) が得られる (eq. 3-10)。とくに **4b** の場合には混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-SiPh}(\text{OH}))$ (**3f**) も同時に生成する。ここで得られた μ -シラン錯体 **5a**, **5b** は **5c** と比べて熱的に非常に不安定であり、室温では溶液中で瞬時に分解してしまう³⁹。錯体 **5a**, **5b** については単離することはできなかったが、crude の状態で測定した ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR スペクトルに基づき同定した。



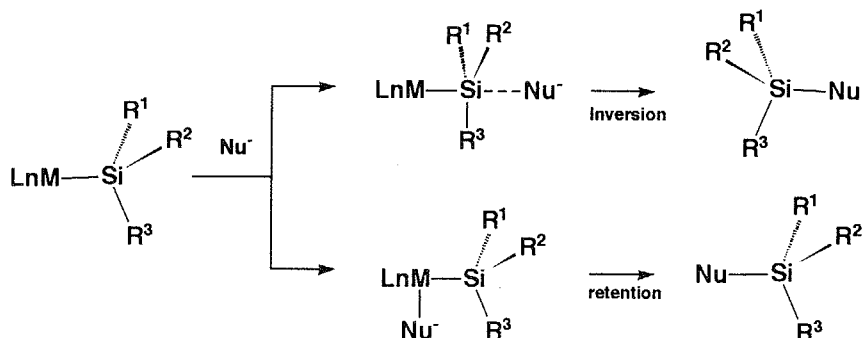
カチオン性錯体 **4** に求核剤として LiAlH_4 を反応させた場合には中性のビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiR}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2**) が定量的に得られた (2章参照)。この反応では H^- がルテニウムを攻撃した後に水素が脱離したと考えられ、TFA との反応の結果も併せて考慮すると求核剤の攻撃はまずルテニウム上で起こると結論することができる。ルテニウムに配位した Nu^- がケイ素を攻撃する際に、Si-Ph 結合ではなく Ru-Si が切断されて μ -シラン錯体を与えるものと考えられる。

遷移金属に結合したケイ素への求核攻撃による M-Si 結合の開裂はこれまでも幾つかの報告がある。シリル基は求核攻撃を受けることにより $\text{R}_3\text{Si}^+\text{-Nu}^-$ として脱離するが、この時ケイ素の立体化学に関しては inversion と retention の2種類が報告されている。遊離した遷移金属アニオン LnM^- が安定に存在するもの場合にはケイ素の立体化学は反転することが知られている⁴⁰。この結果は Nu^- の攻撃がケイ素配位子上で起こったことを示している。また、逆に $(R)(+)\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{SiNpPhMe}$ の加水分解ではケイ素の立体化学が保持される。これは OH^- の求核攻撃が金属中心上で起こった後に Fe-OH と Fe-Si の間で還元脱離 (分子内求核置換反応) することによって得られたものと考えられる。反応様式の差は $(\text{CO})_5\text{Mn}^-$ と $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$ の安定性の違いによって説明されている。

μ -シラン錯体の ^1H NMR スペクトルではヒドリドのシグナルが鋭いシングレットピークとして δ -11.05 (**5a**, -5 °C), -10.36 (**5b**, -20 °C) に観測された。これらのケミカルシフトは μ -ジ-tert-ブチルシラン錯体 **5c** のヒドリド

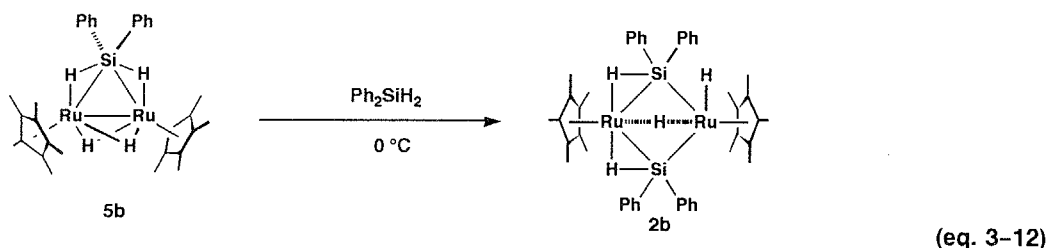
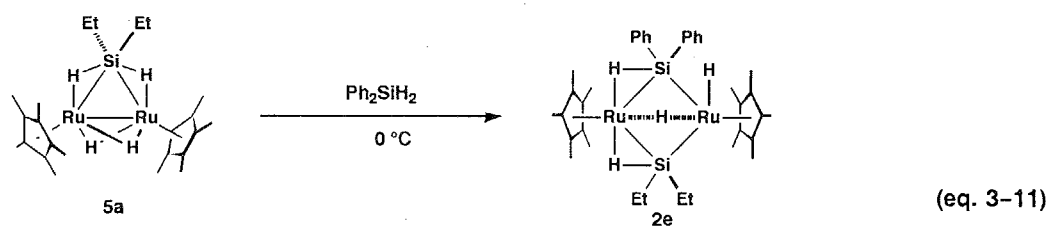
(39) Residual solid containing μ -silane complexes **5a** or **5b** could be dissolved in $\text{THF-}d_8$ without any decomposition at -78 °C. All of spectral data was obtained under 0 °C. Dissolution at room temperature, however, resulted in an immediate decomposition yielding unidentified compounds, which showed sharp singlet at δ 1.38 in C_6D_6 (300 MHz).

(40) (a) Gladysz, J. A.; Tam, W.; Williams, G. M.; Johnson, D. L.; Parker, D. W. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1163. (b) Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Vioux, A. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 695. (c) Corriu, R. J. P.; Guérin, C.; Moreau, J. J. E. *Top. Stereochem.* **1984**, *15*, 43. (d) Colomer, E.; Corriu, R. J. P. *Top. Curr. Chem.* **1981**, *96*, 79. (e) Colomer, E.; Corriu, R. J. P. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 159.



の室温付近での値 (δ -11.12) とほぼ同じである。錯体 **5c** のヒドリドのピークの形は測定温度によって大きく変化し、分子内でのヒドリドの site-exchange が起こっていることを示していたが、**5a**, **5b** のヒドリドのシグナルの形には -90°C でも大きな変化は見られなかった。しかし、以下に示した様に **5a**, **5b** が **5c** と同様に μ -シラン錯体であることは2級シランとの反応によって明らかにすることができており、スペクトルが温度依存性を示さなかったことはヒドリドの site-exchange が **5c** に比べて非常に速いためと結論することができる。

μ -シラン錯体 **5a**, **5b** の架橋ケイ素のシグナルはそれぞれ δ 52.7 (**5a**), 38.6 (**5b**) に観測された。これらは対応するビス- μ -シリル錯体のもの (**2a**; δ 111.7, **2b**; δ 95.1) と比べるとかなり高磁場に現われており、これまでに架橋ケイ素配位子のケミカルシフトとして報告されている範囲 (δ 87.2 ~ 245.1) と比較しても相当高いことがわかる。錯体 **5c**, **10** の場合のように **5a**, **5b** 中での μ - η^2 : η^2 - H_2SiR_2 構造を直接的に示すデータは得られていないが、この異常に高い架橋ケイ素のケミカルシフトが μ -シラン構造の存在を示唆している。



μ -シラン錯体 **5a**, **5b** は 0°C で1当量の Ph_2SiH_2 と瞬時に反応し、相当するビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2e**), $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2b**) を与えた (eq. 3-11,12)。錯体 **5a** の反応ではテトラヒドリド錯体 **1** の存在下であったにも関わらず **2b** は全く得られず混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 **2e** のみが生成した。この結果は μ -シラン錯体がビス- μ -シリル錯体生成の中間体であるということを端的に表しているだけでなく、 μ -シラン錯体はテトラヒドリド錯体よりも圧倒的に速く Ph_2SiH_2 と反応するというを示唆し

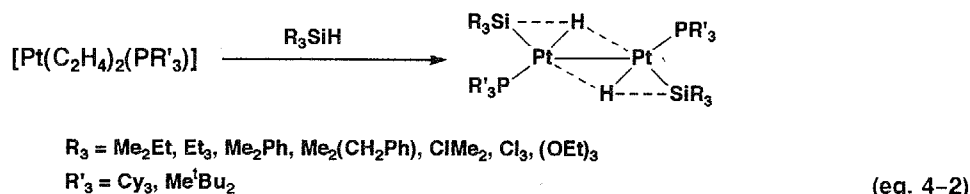
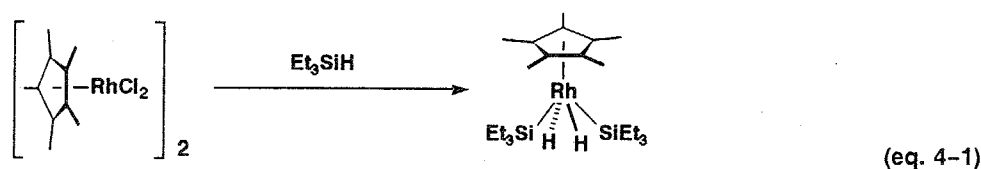
ている。ビス- μ -シリル錯体生成の反応を低温で追跡したときには中間体である μ -シラン錯体の生成は全く観測されなかったが、これは2段目の反応である **5** から **2** の生成が **1** から **5** の生成に比べて非常に速く、中間体の濃度が上がらず **5** の生成を検出できなかったためと考えられる（2章参照）。

4章 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体とモノヒドロシラン類の反応

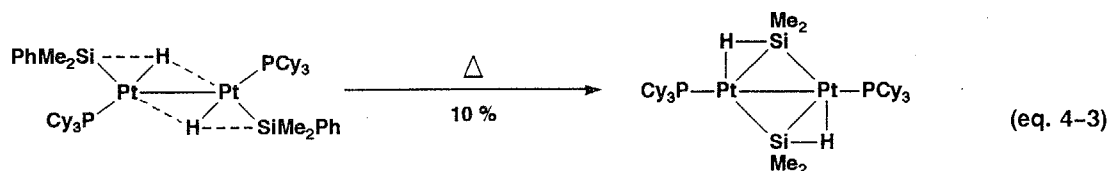
第4章 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体とモノヒドロシラン類の反応

1節 緒言

2章で述べたように、単核の遷移金属錯体と2級シラン R_2SiH_2 との反応では二度にわたる Si-H 結合の酸化的付加を経て架橋ケイ素配位子を有する複核錯体を得られるのに対し、Si-H 結合を1つしか持たない3級シラン R_3SiH との反応では、単核のヒドローシリル錯体 $LnM(H)SiR_3$ が得られるのみである (eq. 4-1)¹。単核錯体と3級シランとの反応による2量体錯体の生成は、現在までに $[Pt(C_2H_4)_2(PR'_3)]$ ($R'_3 = Cy_3, Me^tBu_2$) を用いた1例だけしか報告されていない (eq. 4-2)²。しかも、この反応の生成物の架橋配位子はケイ素ではなくシラン由来のヒドリドである。また、得られた2核の白金錯体中の架橋ヒドリドの位置はX線構造解析などによって決定されていないが、白金回りの原子配置および 1H NMR の化学シフトから末端配位のケイ素および Pt の両方と相互作用を持っているものと考えられている。



しかしながらケイ素上の置換基が $R = Me_2Ph$ の場合には、収率は 10 % と低いながらも加熱することにより μ -シリル配位子を有する2核錯体を得られる (eq. 4-3)³。脱離したフェニル基の行方など反応機構に関しては全く明らかにされていないが、2核錯体上で Si-C 結合が切断されていることに間違いなく、coordination site 上のシリル基の Si-C 結合が隣接する遷移金属中心 (activation site) によって切断されたものと考えられることができる。



(1) (a) Fernandez, M.-J.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 310. (b) Fernandez, M.-J.; Bailey, P. M.; Bentz, P. O.; Ricci, J. S.; Koetzle, T. F.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5458. (c) Ricci, J. S.; Koetzle, T. F.; Fernandez, M.-J.; Maitlis, P. M.; Green, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 383.

(2) Ciriano, M.; Green, M.; Howard, J. A. K.; Proud, J.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Tsipis, C. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 801.

(3) Auburn, M.; Ciriano, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Pugh, N. J.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 659.

これまでに遷移金属錯体による Si-C 結合の切断を観察した例は Si-H, Si-Si 結合の切断に比べると圧倒的に少ない。Sakaki らは *ab Initio* MO 法を用いて $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2]$ に対する Si-H / Si-Si / Si-C 結合の酸化的付加反応を比較している⁴。ケイ素は遷移金属と安定な結合を形成するために、いずれの場合も生成系は原系に対して熱力学的に安定となる (Table 4-1)⁵。特に Si-Si 結合の酸化的付加では Pt-Si 結合が2つ形成されるために、生成系の安定化の度合いは群を抜いている (Table 4-2)。これらの酸化的付加反応の遷移状態を比較した場合、その安定化の度合いは Si-H > Si-Si > Si-C 結合の順となる。この序列は速度論的な反応の起こりやすさを表しており、Si-C 結合は Si-H 結合と比べて熱力学的にも速度論的にも切断されにくいと結論される。

Si-H 結合が切断されやすいのは、その遷移状態において水素の「等方性の」1s 軌道が、ケイ素および金属中心の両者と同時に相互作用を持てるためと考えられている。これに対し、Si-Si, Si-C 結合の「非等方性の」 sp^3 軌道は新しく金属中心と結合を形成するにあたり、その向きを変える必要が生じる。そのために sp^3 軌道の切断には結合エネルギー以外にもローブの向きを変えるための「歪エネルギー」が必要となる。

以上の理論的な解析から Si-H, Si-Si および Si-C 結合の中で、Si-C 結合が熱力学的にも速度論的にも最も切れにくい結合であることが明らかとなったが、この結果は Si-C 結合の切断に関する報告例が少ないという実験的な事実とも一致する。しかし、僅かではあるが eq. 4-3 に示した以外にも遷移金属錯体上での Si-C 結合の切断については報告されている。以下にその例を示す。

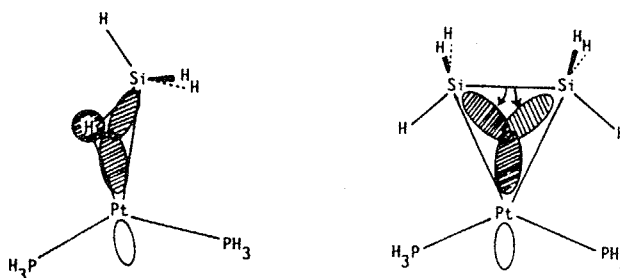
Table 4-1 結合エネルギー (MP4/SDQ; Kcal/mol)⁴

	Calcd. (exptl)		calcd.
$\text{E}(\text{H}_3\text{C}-\text{H})$	100.0 (104.8) ^{5a}	$\text{E}(\text{Pt}-\text{H})$	54.2
$\text{E}(\text{H}_3\text{Si}-\text{H})$	84.6 (90.3) ^{5b}	$\text{E}(\text{Pt}-\text{CH}_3)$	39.7
$\text{E}(\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_3)$	80.5 (88.2) ^{5c}	$\text{E}(\text{Pt}-\text{SiH}_3)$	61.5
$\text{E}(\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3)$	72.7 (74) ^{5c}		

Table 4-2 酸化付加反応過程におけるエネルギー変化 (Kcal/mol unit)^{a,4}

	Transition State	Product
Si-H (SiH_4)	-1.6	-25.6
Si-Si (Si_2H_6)	13.7	-46.4
Si-C (CH_3SiH_3)	24.9	-14.1

^a A negative value means stabilization in energy.

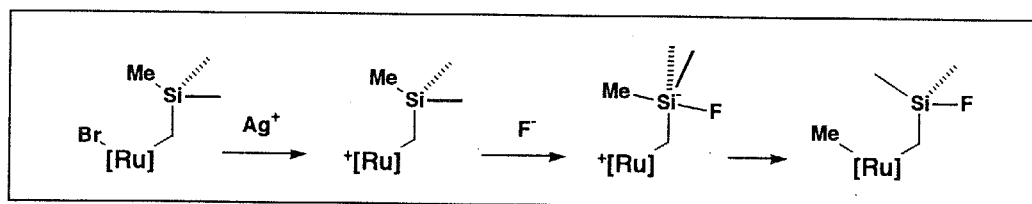
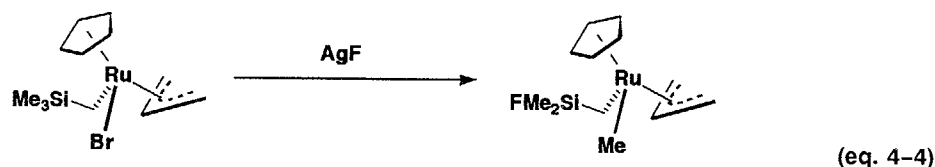


Si-H, Si-Si 結合のローブの方向性

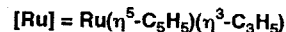
(4) Sakaki, S.; Ieki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373.

(5) (a) Golden, D. M.; Benson, S. W. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 125. (b) Doncaster, A. M.; Walsh, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1981**, *13*, 503. (c) Walsh, R. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246.

(1) ケイ素上での求核置換反応



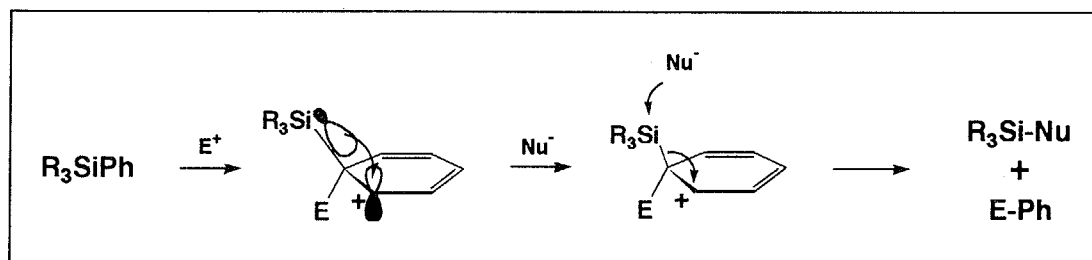
ケイ素上での求核置換反応



2章で述べたようにカチオン性のビス- μ -ジフェニルシリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)_2(\mu\text{-H})^+]$ (4b) の Si-Ph 結合は CF_3COO^- , OH^- の求核攻撃によって切断され、新たに Si-OCOCF₃ と Si-OH 結合を生じる⁶。また、Itoh らも $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{Br})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ と AgF との反応により Si-Me 結合が Si-F 結合に置換されることを見だしている (eq. 4-4)⁷。同様なケイ素配位子上での求核置換反応は Fink らによっても報告されている⁸。

いずれの反応においても Si-C 結合が Si-F, Si-O といった熱力学的に安定な結合へと変化しており、それが反応の Driving Force となっていると考えられる。これらの反応では5配位シリケートアニオン中間体を経て反応が進行するものと思われ、遷移金属による積極的な Si-C 結合の切断とは考えにくい。

また、条件さえ選べば遷移金属錯体が存在しない系でも Si-C 結合は容易に切断されることが知られている⁹。例えば、アリール基を有する有機ケイ素化合物において Si-Ar 結合は様々な求電子試薬によって容易に切断される。これは分極した $\text{Si}^+\text{-C}^-$ 結合の性質によるもので、その反応は芳香族求電子置換反応と同じ機構で進む。求電子剤 E^+ の攻撃は Si-C σ -結合の β -効果（超共役）による meta-位の炭素陽イオンの安定化の寄与のためにフェニル基の ipso-炭素上で起こると考えられている¹⁰。

求電子剤 E^+ による Si-Ar 結合の切断

(6) Yoshida, S.; Takao, T.; Suzuki, H. unpublished results.

(7) Itoh, K.; Fukahori, T. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 349, 227.

(8) Chang, L. S.; Johnson, M. P.; Fink, M. J. *J. Organometallics* **1991**, 10, 1219.

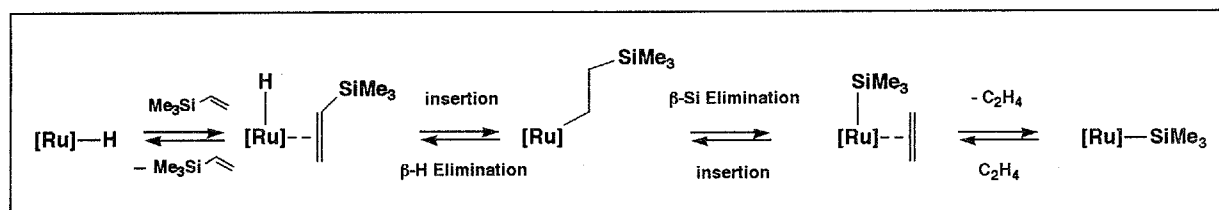
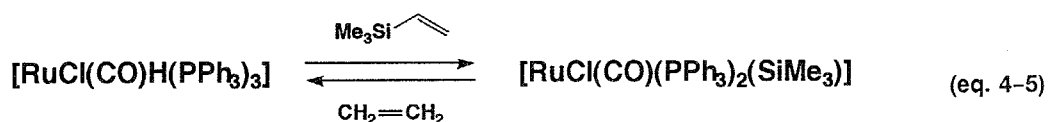
(9) Elschenbroich, C.; Saltzer, A. In *Organometallics A Concise Introduction*, 2nd Eds.; VCH: Weinheim, 1992; Chapter 8, p. 94.

(10) Colvin E. In *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth; London, 1981.

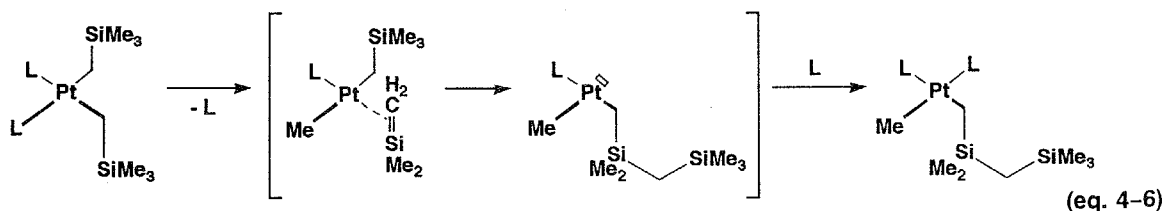
(2) β -ケイ素移動による Si-C 結合の切断

オレフィンの M-H 結合への挿入、またはその逆反応である β -水素脱離反応は様々な触媒サイクルの鍵反応となっており、多くの例が報告されている。シリル基を有するオレフィン（ビニルシラン）を基質として用いた場合には M-H 結合へのビニルシランの挿入反応だけでなく、引き続いて Si-C 結合の切断が起こることが報告されている。

Wakatsuki らはビニルシラン $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{OEt}$) とルテニウム-ヒドリド錯体 $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ との反応によりルテニウム-シリル錯体 $[\text{Ru}(\text{SiMe}_2\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ を合成した (eq. 4-5)¹¹。この反応では、いったん M-H 結合にビニルシランが挿入することによって生成したアルキル中間体のシリル基が遷移金属上に移動することによって Ru-Si 結合が生成したものと考えられている。また、生成物である $[\text{Ru}(\text{SiMe}_2\text{R})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ とエチレンの反応で、ヒドリド錯体 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ とビニルシラン $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2\text{R}$ が得られたことから、「M-Si 結合へのオレフィンの挿入/ β -ケイ素脱離」は可逆的な過程であることが明らかにされた。この反応はオレフィンのヒドロシリル化の際に副生するビニルシランの生成の機構を説明している。



β -ケイ素移動および M-Si 結合へのオレフィンの挿入

(3) β -位のケイ素上の Si-C 結合の切断

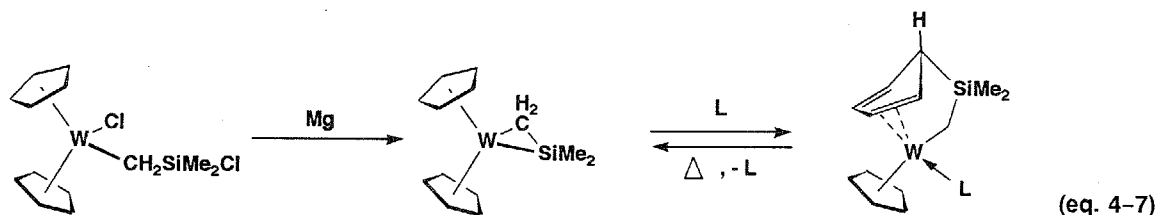
(eq. 4-6)

トリメチルシリルメチル基を有する白金錯体 $[\text{Pt}(\text{L})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{Me}$) の熱分解反

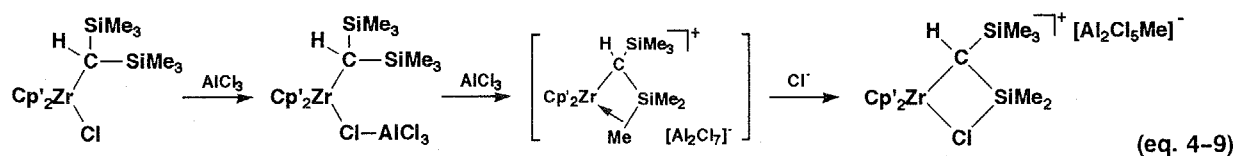
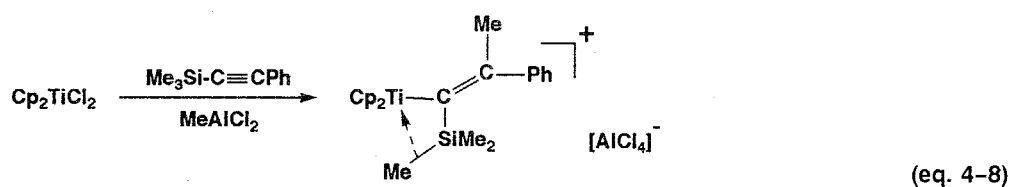
(11) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Nakano, M.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 703.

応ではケイ素上のメチル基が Pt 上に移動することにより $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{Me}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$ が生成する (eq. 4-6)¹²。この反応は Si-Me 結合の切断によってケイ素と炭素の間に二重結合を持ったシレン中間体 $[\text{Pt}(\text{L})\text{Me}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{SiMe}_2)]$ が生成し、それがもう一方の M-CH₂SiMe₃ 結合に挿入するという機構で説明されている。

シレン $[\text{R}_2\text{C}=\text{SiR}'_2]$ はシリレン $[:\text{SiR}_2]$ と同様に様々な反応の活性中間体と考えられているが¹³、遷移金属に配位させることにより安定な η^2 -シレン錯体として単離することができる。その例は多くはないが、いずれも β -位のケイ素上の置換基（ハロゲン¹⁴、水素¹⁵）を引き抜くことにより合成されている。Berry らは η^2 -シレン錯体 $\text{Cp}_2\text{W}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{SiMe}_2)$ と 2e ドナー L ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, PMe_3) との反応で、タングステンと Cp 環炭素との結合にシレンが挿入し、 $\text{CpW}(\eta^4\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{CH}_2)(\text{L})$ が生成することを報告している。また、この反応は可逆的であり、加熱することにより Si-C(Cp) 結合が切断されシレン錯体が再生することを併せて報告している (eq. 4-7)¹⁴。



β -位のケイ素上のメチル基が切断される前段階を示していると考えられる β -Si-C アゴスティック相互作用を持った錯体が Cp_2TiCl_2 とアルケニルシラン $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$ との反応で単離されている (eq. 4-8)^{16a}。ab Initio MO 法による計算では Si-C 結合の η^2 -配位により約 15 Kcal/mol の安定化が得られると報告されている^{16b}。また、 $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{Cl})\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$ と AlCl_3 の反応ではケイ素上のメチル基のうち1つが塩素に置換された錯体が得られるが、この反応も M-C-Si 相互作用を持つカチオン性中間体を経て進行するものと考えられている。すなわちアゴスティック相互作用したケイ素上で Cl^- による求核置換反応が起こったものと考えられている (eq. 4-9)¹⁷。



(12) Thomson, S. K.; Young, G. B. *Organometallics* **1989**, 8, 2068.

(13) For a review see: Raabe, G.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419.

(14) Koloski, T. S.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6405.

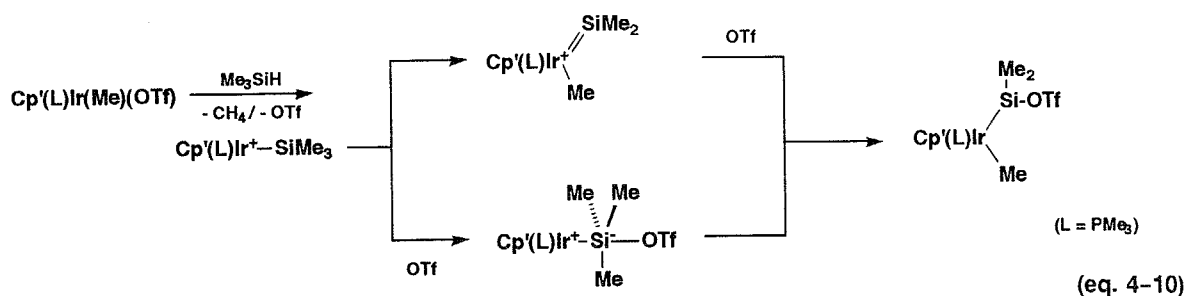
(15) (a) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7558. (b) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4079. (c) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1201. (d) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5527.

(16) (a) Eisch, J. J.; Piotrowski, A. M.; Brownstein, S. J.; Gabe, E. J.; Lee, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7219. (b) Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 108.

(17) Horton, A. D.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1992**, 11, 1193.

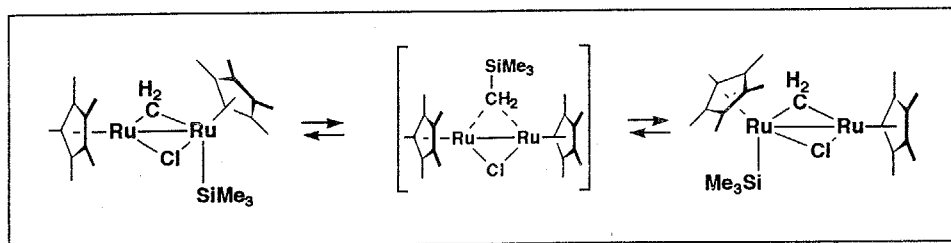
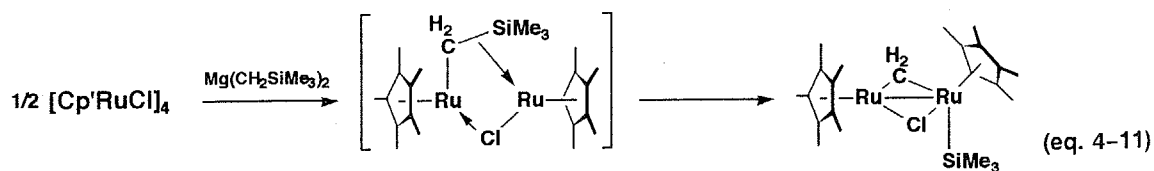
(4) α -ケイ素, α -メチル脱離反応による Si-C 結合の開裂

Bergman らは $\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{OTf})$ と Me_3SiH との反応で Si-Me 結合の切断を観察した (eq. 4-10)¹⁸。彼らは Me_3SiH の Si-H 結合が酸化的に付加することによって生じたトリメチルシリル基上の1つのメチル基が 1,2-シフトすることにより単核のシリレン錯体が形成される機構を提唱している。しかしながら、ケイ素への OTf^- の求核攻撃によって5配位中間体を形成した後にケイ素上で置換反応が起こるという機構を除外することはできず、メチル基の [1,2]-シフト機構については定かではない。



最近、Girolami らによって2核錯体上での α -ケイ素脱離による Si-C 結合の切断反応が報告された¹⁹。彼らは $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ ²⁰ と $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ との反応により、末端で配位したトリメチルシリル基を有する2核錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SiMe}_3)(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-Cl})\text{RuCp}^*]$ を得た (eq. 4-11)。生成機構についての記述はないが、いったん生成した $\text{Ru-CH}_2\text{SiMe}_3$ 結合中で Si-C 結合が切断されたものと考えられる。

また、彼らは可逆的な Si-C 結合の「開裂/再生」を含んだプロセスによってトリメチルシリル基が2核錯体上を移動することを NMR 測定により確認している。



2核錯体上のトリメチルシリル基の移動

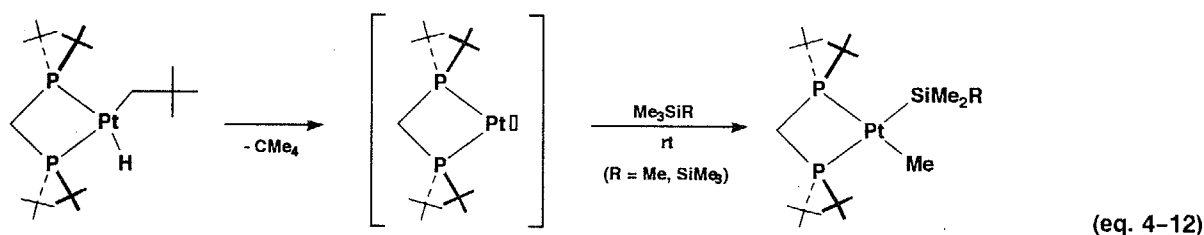
(18) Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462.

(19) (a) Lin, W.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3022. (b) Lin, W.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 2309.

(20) (a) Oshima, N.; Suzuki, H.; Moro-oka, Y. *Chem. Lett.* **1984**, 1161. (b) Tilley, T. D.; Grubbs, R. H.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1984**, *3*, 274. (c) Fagan, P. J.; Ward, M. D.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698. (d) Fagan, P. J.; Mahony, W. S.; Calabrese, J. C.; Williams, I. D. *Organometallics* **1990**, *9*, 1843.

(5) C-H 結合の配位に続くケイ素-炭素結合の切断

配位不飽和な遷移金属錯体を用いることによって C-H 結合を切断する試みは 1980 年代から盛んに研究されている。このような配位不飽和な中間体による Si-C 結合の切断についても幾つか報告されている。これらの反応では Si-C 結合の切断に先行して起こる C-H 結合の配位が重要な役割を果たすと考えられている²¹。



Hofmann らは嵩高いジホスフィン配位子を用いることにより系中で配位不飽和種 $[\text{Pt}(\text{dtbpm})]$ (dtbpm; bis(di-tert-butylphosphino)methane) を発生させることに成功している。この単核の配位不飽和種はテトラメチルシラン Me_4Si の Si-Me 結合を室温で切断し、 $[(\text{dtbpm})\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{SiMe}_3)]$ を定量的に与える (eq. 4-12)^{21a}。ヘキサメチルジシラン $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ との反応では Si-Si 結合ではなく、Si-Me 結合の方が選択的に切断されジシラニル錯体が得られる。これは用いたジホスフィン配位子が嵩高いため、Si-Si 結合ではなく立体的に混み合っていない C-H 結合が配位不飽和座と相互作用した結果と考えられている。

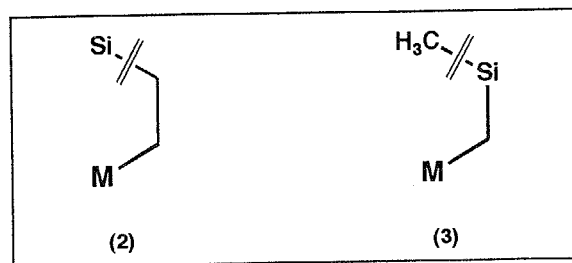
酸化的付加過程の前段階において C-H 結合が金属中心と σ -錯体を形成することは知られているが、eq. 4-12 に示した反応においても σ -錯体の形成を経て反応は進行したと思われる。しかし Pt-C / Pt-H 結合を生成するよりも Pt-Si / Pt-C 結合を生成した方が熱力学的に有利なために、 σ -錯体中で C-H 結合ではなく Si-C 結合の方が切断されたと考えられる。

3章で示した Et_2SiH_2 の Si-Et 結合の切断も立体的な要因によって Si-H 結合の酸化的付加が抑制され、代わりに末端の C-H 結合が配位することによって引き起こされたものと思われる。

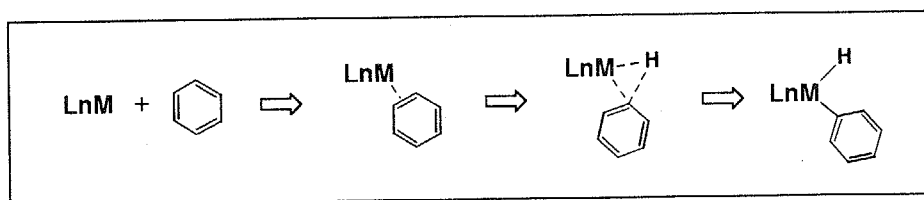
以上、これまでに報告されている Si-C 結合切断反応について概観してきた。(2), (3) で述べた $\text{C}(\beta)$ -Si(γ) あるいは Si(β)-C(γ) 結合の切断は下図に示すように切断される結合の位置に共通点がある。これらの中間体で Si-C σ -結合と M-C(α) 結合が *syn-coplanar* な位置関係を占める場合に金属の d 軌道から $\sigma^*(\text{Si-C})$ 結合に電子の逆供与が起こり Si-C 結合が切断されるものと考えられる。

(5) に示した反応では C-H 結合の pre-coordination が Si-C 結合の切断に関して重要な役割を果たしている。このようなエントロピー的な効果はベンゼンの C-H 結合の酸化的付加反応において詳細に検討されている。脂肪族炭化水素の C-H 結合よりもベンゼンの C-H 結合の結合エネルギーの方が大きく、熱力学的には強固な結合である ($E(\text{RCH}_2\text{-H}) = \text{ca. } 98 \text{ Kcal/mol}$, $E(\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}) = \text{ca. } 100 \text{ Kcal/mol}$)。しかし、実際はアルカンの C-H 結合の切断反応

(21) (a) Hofmann, P.; Heiss, H.; Neiteler, P.; Müller, G.; Lachmann, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 880. (b) Kakiuchi, F.; Furuta, K.; Murai, S. *Organometallics* **1993**, 12, 15.



よりもベンゼンの C-H 結合の酸化的付加の方が圧倒的に多く観察されている。C-H 結合の切断に先立ち、C=C 二重結合を通して π -錯体を形成した後に分子内でベンゼンの C-H 結合は切断されると考えられている（1章参照）²²。



ベンゼンの C-H 結合の酸化的付加反応

2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) は4つのヒドリド配位子のうち2つを水素として放出することにより、系中で2核の配位不飽和種を生成する。この時、配位不飽和座は2つの隣接した金属上に、しかも分子面の同じ側に生じる。これらの2つの配位不飽和座が協同的に基質に作用することにより、酸化的付加に対し不活性とされていた結合をも切断することが可能となる²³。

2章、3章では2級シランの2つの Si-H 結合が錯体 **1** に対しての段階的に酸化的付加することを明らかにしてきた。本章では錯体 **1** と3級シランとの反応における、2核錯体上での Si-C 結合の切断について検討した。3級シランとの反応では、まず Si-H 結合の酸化的付加が起こることが予想される。次いで生成したシリル基に及ぼす隣接金属中心の影響について興味を持たれる。基質として Ph_3SiH , Ph_2MeSiH , PhMe_2SiH , $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ を用いテトラヒドリド錯体 **1** との反応を検討した。その結果、いずれの場合も Si-C 結合が切断されることを見いだした。

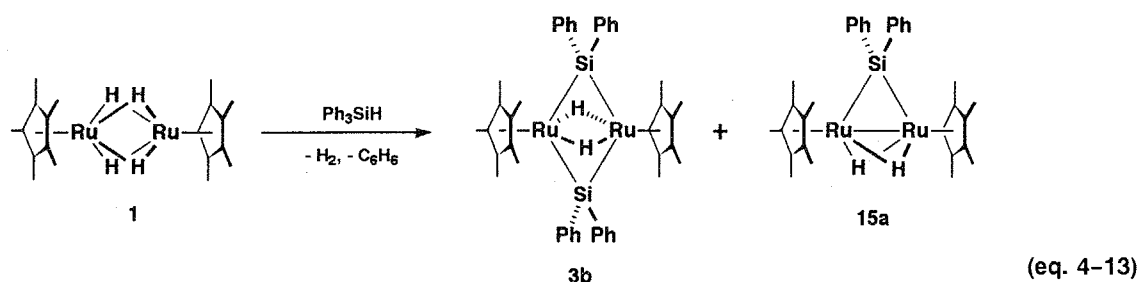
2節 Si-C(Ph) 結合の酸化的付加

2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) とトリフェニルシラン Ph_3SiH との反応ではビス- μ -

(22) (a) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4814. (b) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 620. (c) Jones, W. D.; Feher, F. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2376. (d) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650. (e) Jones, W. D.; Feher, F. J. *Organometallics* **1983**, *2*, 686. (f) Jones, W. D.; Feher, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4240.

(23) (a) Omori, H. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, **1991**. (b) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2243. (c) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129.

ジフェニルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})]$ (**3b**) とモノ- μ -ジフェニルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)$ (**15a**) が生成した (eq. 4-13)。錯体 **3b** と **15a** の生成比は反応条件によって大きく変化した。3.0 倍モルの Ph_3SiH との反応では **3b/15a** の比は 4/3 となり、等モルの Ph_3SiH をゆっくりと錯体 **1** の溶液に滴下した場合には **3b** と **15a** の生成比は、逆に 1/5 となった。錯体 **3b**, **15a** を単離し、各々 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR, FD-MS スペクトルならびに元素分析値に基づいて同定した。また、ビス- μ -シリレン錯体 **3b** については良好な単結晶を得ることができ、X線回折法によりその構造を確認した(後述)。



反応後の ^1H NMR スペクトルには生成した錯体に基づく Cp' 基のシグナルが δ 1.59 と δ 1.40 に観測された。別途合成した **3b** のスペクトルと比較することにより(2章, 5章参照)、 δ 1.40 に観測されたシグナルをビス- μ -シリレン錯体 **3b** のものと帰属した。錯体 **3b** のヒドリドのシグナルは δ -19.70 に Cp' 基に対し 1/15 の強度を持ったシングレットとして観測された。

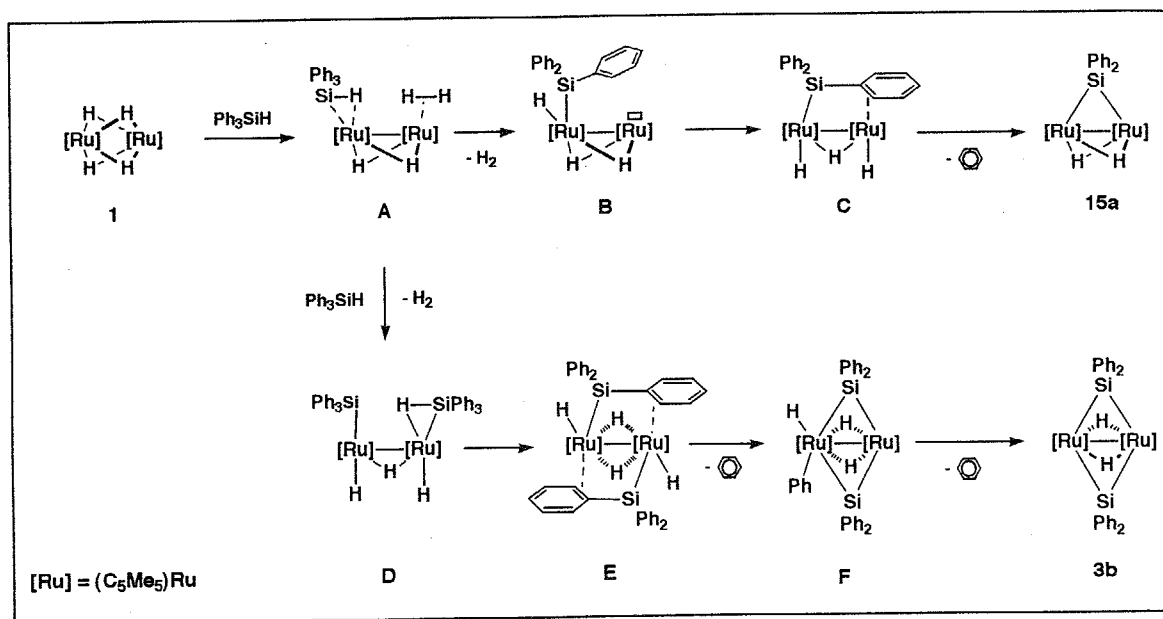
δ 1.59 に現われた Cp' 基のシグナルは μ -シリレン錯体 **15a** のものと帰属したが、2種類の μ -シリレン錯体 **3b** と **15a** は両方とも有機溶媒に難溶であるために、この状態では各々を分離することはできない。しかし、**3b** と **15a** のうち **3b** だけが室温で水素と反応し、ペンタンに可溶なビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)](\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2b**) を定量的に与えることが明らかになった。そこで、これを利用し **3b** と **15a** の混合物を **2b** と **15a** に変換し、ペンタンに対する溶解度の差を利用して **15a** を単離した (56 %)。

錯体 **15a** の ^1H NMR スペクトルには Cp' 基、ヒドリド配位子、フェニル基に由来するシグナルがそれぞれ δ 1.59 (30H), -13.10 (2H), 8.6 ~ 7.3 (10H) に観測された。2つの架橋ケイ素配位子を有する **3b** と比較すると **15a** のヒドリド配位子のシグナルは **3b** のものより低磁場に現われる。錯体 **15a** の IR スペクトルには $\nu(\text{Ru-H-Si})$ に基づく 1750 cm^{-1} 付近の幅広の吸収、ならびに $\nu(\text{Ru-H})$ に基づく 2100 cm^{-1} 付近の鋭い吸収は観測されなかった。この結果から錯体 **15a** は μ -シラン型 $\text{M-HSiR}_2\text{H-M}$ 、あるいは μ -シリル型 $\text{M-HSiR}_2\text{-M}$ のいずれでもでないことがわかり、ケイ素が2つのルテニウムと σ -結合で架橋した μ -シリレン型 $\text{M-SiR}_2\text{-M}$ であることが確認された。

μ -シリレン錯体, **3b**, **15a** は Ph_3SiH の Si-C 結合が切断された結果として生成したことは明白であるが、ケイ素上のフェニル基はベンゼンとして脱離していることが THF- d_8 中で反応を追跡することにより確認された。ジフェニル, ジフェニルシランの生成は確認されず、錯体 **3b**, **15a** の生成に伴ってベンゼンおよび水素の発生 (δ 4.51) が観測されただけであった。また、ベンゼンの生成は GC-MS スペクトルでも確認された ($m/z = 78$)。

モノ- μ -シリレン錯体 **15a** は室温では Ph_3SiH と反応しない。従って、**15a** はビス- μ -シリレン錯体 **3b** への中間体ではなく、錯体 **15a** と **3b** は別々の反応経路によって生成したものと考えられる。予想される反応機構を

Scheme 4-1 に示した。1 分子の Ph_3SiH が配位したシラン中間体 **A** で Si-C 結合の切断が起これば **15a** が生成する。一方、**A** にもう 1 分子の Ph_3SiH が配位すれば中間体 **D** を生じ、さらに Si-C 結合の切断を経て **3b** が生成する。**A** から **B**, **D** を与える反応は競争的であり、この段階で生成物が決定されるものと考えられる。この仮定はシランが過剰に存在する場合は 2 分子のシランが反応した **3b** が主生成物となり、逆に錯体に対してシランが不足している場合には 1 分子のシランとの反応によって得られる **15a** が主生成物となるという実験結果とよく一致している。

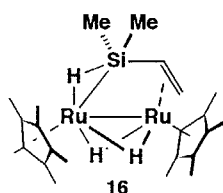


Scheme 4-1 2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** と Ph_3SiH の反応の予想される機構

この反応の最も特徴的な点は Si-H 結合の酸化的付加に続いて Si-C 結合が切断されている点である。酸化的付加に対して不活性な Si-C 結合が、隣接する金属中心によって活性化され、そして切断されたものと考えられ、*Bimetallic Activation* と呼ぶにふさわしい反応である。反応の初期段階での Si-H 結合の酸化的付加の重要性は錯体 **1** と Si-H 結合を持たない PhSiMe_3 とが全く反応しないという事実からも確認できる。また、Si-Ph 結合の切断はフェニル基が隣接した金属中心に η^2 -配位することによって引き起こされたと考えられる。Scheme 4-1 の中間体 **C** あるいは **E** の様に Si-C 結合の切断に先立つフェニル基の pre-coordination によってルテニウムとケイ素の間に相互作用が新たに生じ、その結果、Si-C 結合は切断されたものと思われる。

ジメチルビニルシラン $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ とテトラヒドリド錯体 **1** との反応では、Si-H 結合とケイ素上のビニル基が2つのルテニウムにそれぞれ η^2 -配位した μ -ビニルシラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\}]$ (**16**) が得られている²⁴。錯体 **16** の詳細は尼子によって検討されているが、各種スペクトルデータからその構造が確認された。錯体 **16** は Scheme 4-1 に示した中間体 **C**, **E** のモデル化合物と見なすことができ、 Ph_3SiH のフェニル基も **16** のビニル基と同様に隣接した金属中心との間に相互作用を持つものと考えられる。また、錯体 **16** の Si-

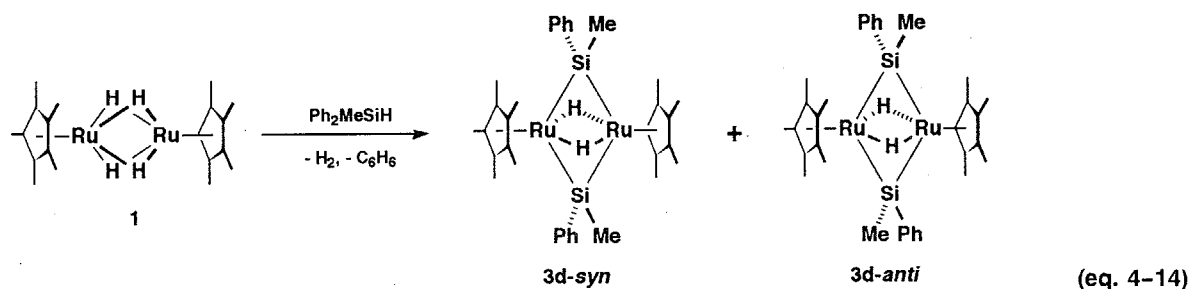
(24) Amako, M.; Takao, T.; Suzuki, H. unpublished results.

 μ -ビニルシラン錯体 16

Vinyl 結合は加熱することによって切断され、 μ -シリレン配位子を与える（後述）。

緒言でも述べたようにアリールシランの Si-C 結合は様々な求電子試薬によって容易に切断されることが知られている。本反応においてもケイ素の β -効果を考慮して、イオン性の中間体を経由する機構を考えることも可能であるが、ベンゼン中と THF 中での反応速度に殆ど差がなかったことから Si-C 結合の切断は Scheme 4-1 に示したような中性の中間体を経て進行するものと結論した。

2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** と 2.5 倍モルのジフェニルメチルシラン Ph_2MeSiH との反応ではビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (**3d-syn/anti**) の立体異性体の混合物が得られた (eq. 4-14)。錯体 **3d** の 2 種類の立体異性体、*syn* 体と *anti* 体をそれぞれ単離することはできなかったが、低温で ^1H NMR 測定を行なうことにより、それらのスペクトルを分離して観測することができた（5章参照）。 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR, FD-MASS スペクトルに基づいて錯体 **3d** を同定した。



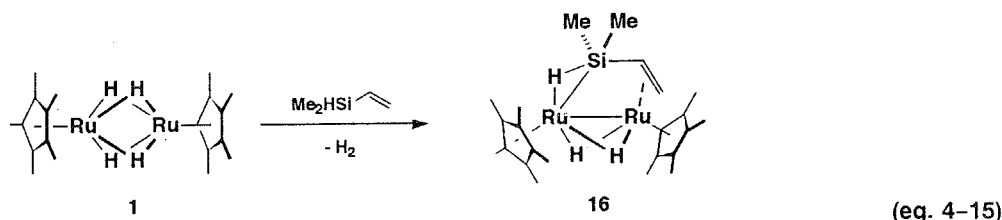
錯体 **1** と Ph_2MeSiH との反応ではモノ- μ -シリレン錯体 **15** の生成は全く観測されなかった。これは Ph_3SiH に比べて Ph_2MeSiH が小さい分子であるために、2 分子目のシランの配位が容易に起こった結果と考えられる。つまり、 Ph_3SiH の反応においては Scheme 4-1 に示した中間体 **A** が立体的に混み合っているために 2 分子目のシランの配位が抑制されモノ- μ -シリレン錯体 **15a** が生成するのに対し、 Ph_2MeSiH との反応では **A** に対してもう 1 分子のシランが配位し **D** を経てビス- μ -シリレン錯体が生成するものと考えられる。

シリル中間体 **D** あるいは **E** からビス- μ -シリレン錯体 **3d** が生成する段階で専ら Si-Ph 結合の切断が起こるのは、先に述べたようにフェニル基の η^2 -配位によって Si-C 結合の酸化的付加反応がアシストされているためと考えられる。

3節 ビニルシラン類の反応

2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** とビニルシラン類との反応は尼子によって詳細に検討されているが²⁴、ケ

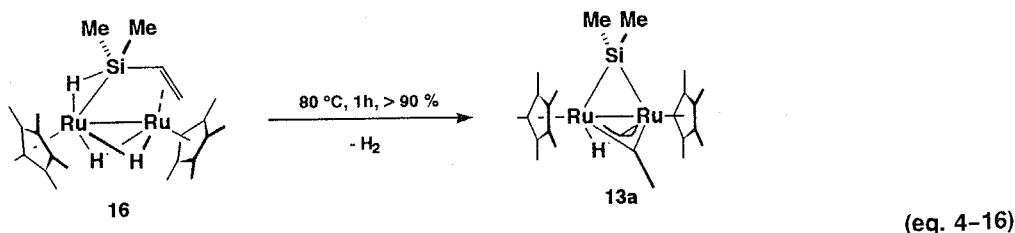
イ素上にビニル基を有する 3 級シラン $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ と錯体 **1** との反応では Si-H 結合とケイ素上のビニル基がそれぞれのルテニウムに配位した μ -ビニルシラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HSiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (**16**) が得られた (eq. 4-15)。ジメチルビニルシランは小さな分子であるにもかかわらず、錯体 **1** とは 1 分子しか反応しない。これは 2 核錯体上に生じた配位不飽和座をケイ素上のビニル基が埋めることによって 2 分子目のシランの配位を抑制したためと考えられる。



錯体 **16** は fluxional であり、3つのヒドリド配位子は分子内を移動している。40 °C で測定した ^1H NMR スペクトルには幅広な 1 本のピークとして現われたヒドリドのシグナルは、-70 °C では δ -19.93, -14.45, -8.76 の等強度の 3つの鋭いピークに分離した。また、-70 °C で測定した HH-COSY スペクトルには δ -14.45 のヒドリドとケイ素上のメチル基との間に相関があることがわかり、 δ -14.45 のヒドリドを 2 電子 3 中心結合を形成しているヒドリドと帰属した。錯体 **16** において形成されている 2 電子 3 中心 Ru-H-Si 相互作用は IR ($\nu(\text{Ru-H-Si}) = 1943 \text{ cm}^{-1}$) および ^{29}Si NMR スペクトル (m, δ -11.5, $J_{\text{Si-H}} = 51 \text{ Hz}$) により確認された。合計 6つのメチル水素と 3つのヒドリドとのスピン結合によって錯体 **16** の ^{29}Si シグナルは複雑な multiplet として観測されたが、メチル水素とのスピン結合定数 ($ca. 6 \text{ Hz}$) を差し引くことによりケイ素とヒドリドとのカップリング定数を求めた。3つのヒドリド配位子間の交換のために ^{29}Si シグナルは室温では四重線として観測される。また、見かけのカップリング定数 (17 Hz) は"真の" $J_{\text{Si-H}}$ の 1/3 の値と考えられ、そのスペクトルから錯体 **16** の $J_{\text{Si-H}}$ を求めた。

金属中心に η^2 -配位したケイ素上のビニル基のプロトンのシグナルは δ 3.83 (dd, $J_{\text{H-H}} = 14.5, 11.5 \text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.07 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.5 \text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}$), 4.61 (d, $J_{\text{H-H}} = 11.5 \text{ Hz}$, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}$) に観測された。また、 ^{13}C NMR スペクトルにはビニル基に由来する 2本のシグナルが δ 62.7 (t, $J_{\text{C-H}} = 154.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.0 (d, $J_{\text{C-H}} = 136.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$) にそれぞれ観測された。

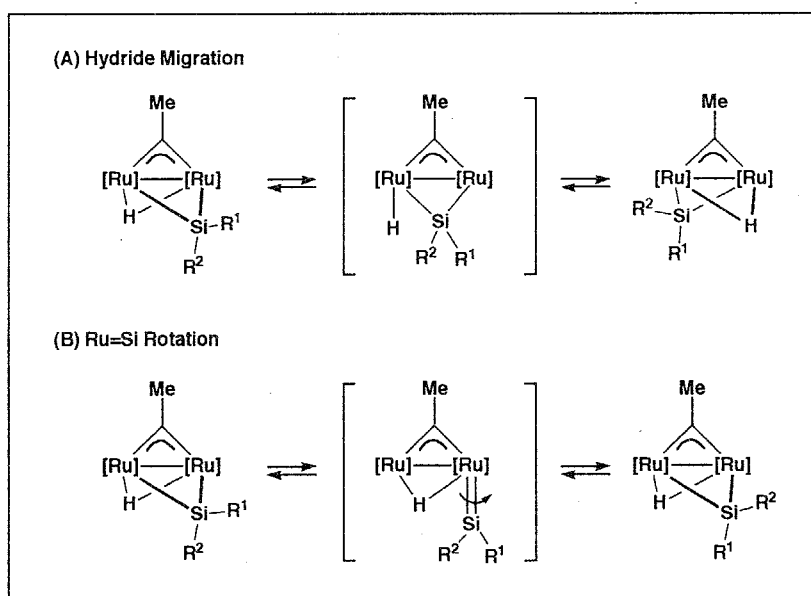
錯体 **16** は Si-Ph 結合切断の前段階であるフェニル基の η^2 -配位のモデルと見なすことができるが、加熱することにより **16** の Si-Vinyl 結合もフェニル基同様に酸化的に付加する。錯体 **16** のトルエン溶液を加熱することにより (80 °C / 1 h)、**16** の η^2 -Si-H 結合と Si-Vinyl 結合が切断され、 μ -シリレン ; μ -エチリダイン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-CMe})(\mu\text{-H})$ (**13a**) がほぼ定量的に得られた (eq. 4-16)。 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR, FD-MS スペクトルおよび元素分析値に基づき錯体 **13a** を同定した。



ケイ素上に置換基として *tert*-ブチル基を持つ架橋エチリダイン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-Si}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-CMe})(\mu\text{-H})$ (**13b**) は μ -ビニル；シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-}\sigma\text{-}\pi\text{-CH=CH}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**12**) の熱分解反応によって得られる (3章参照)。従って eq. 4-16 に示した反応も **16** の Si-Vinyl 結合の切断による架橋ビニル基を有する中間体の生成を経て進行し、次いでビニル基がエチリダインへ変換されたものと考えられる。

錯体 **13a** の ^{13}C NMR スペクトルには δ 387.7 (s, CMe), 40.0 (q, $J_{\text{C-H}} = 124.9$ Hz, CMe) に架橋エチリダインに特徴的なシグナルが観測された。また、 ^1H NMR スペクトルには架橋エチリダインに由来するシグナルは δ 3.95 に現われた。

また、錯体 **13a** はfluxional であり、ケイ素上のメチル基のシグナルから動的過程の存在を確認できた。 -90°C で測定した錯体 **13a** の ^1H NMR スペクトルには架橋ケイ素上のメチル基のシグナルは2本の等強度のピークとして観測されるが (δ 0.75, 1.75)、測定温度を上げることにより2つのピークは幅広になり、 60°C で融合 (coalesce) した。融合温度での動的過程の活性化エネルギーは約 14.9 Kcal/mol であった。この動的過程はヒドリドの分子内移動に因るものと考えているが、架橋シリレン配位子の回転による機構の可能性も除外できない (Scheme 4-2)。



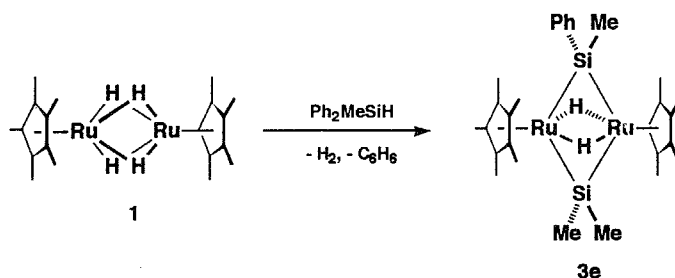
Scheme 4-2 μ -エチリダイン錯体 **16a** の動的過程

4節 Si-C(alkyl) 結合の酸化的付加

フェニル基を有する3級シランである Ph_3SiH , Ph_2MeSiH とテトラヒドリド錯体 **1** との反応では Si-Ph 結合の酸化的付加により μ -シリレン錯体とベンゼンが生成することが明らかになった。特に、 Ph_2MeSiH との反応においてはビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 **3d** 以外の生成物は全く得られず、Si-Me 結合は全く反応に関与していないことがわかった。しかし、フェニルジメチルシラン PhMe_2SiH を基質として用いた場合には選択的な Si-Me

結合の切断が観察された。

2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** のトルエン溶液に 2.5 倍モルの PhMe_2SiH を室温で加えたところ、溶液の色は濃い赤から赤紫へと変化した。反応は 1 時間で終了し、溶媒と余剰原料を留去することにより複数の生成物の混合物を得た。混合物のうち主な成分はこれらは混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2](\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-SiPhMe})$ (**3e**) と、**3e** が副生した水素と反応することにより生成したビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhMe})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2h**) であった。また、微量ではあるが Si-Ph 結合のみが切断された $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-H})_2]$ と $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ も存在することが混合物の FD-MS スペクトルより明らかになった（実験項参照）。また、 Ph_2MeSiH の反応と同様にモノ- μ -シリレン錯体は生成していないことがわかった。これは PhMe_2SiH が立体的に嵩の小さな分子であり、2核活性種に対して容易に 2 分子が接近・配位できるためと考えられる。



(eq. 4-17)

ビス- μ -シリル錯体 **2h** の生成系を抑制するためには反応系中で副生した水素を完全に除去する必要がある。そこでアルゴン気流下で反応を行ない、さらに定期的に反応管中を減圧脱気しながら 0°C で反応を行なった (eq. 4-17)。その結果、ビス- μ -シリル錯体の生成を完全に抑制することができ、90 % の収率で混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 **3e** を得た (by ^1H NMR)。錯体 **3e** は熱的に不安定であり、また水・空気に対しても不安定であるためカラムクロマトグラフィーによる精製はできなかった。しかし、ペンタン溶液中から結晶化させることにより **3e** を単離することができた。錯体 **3e** は ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR, FD-MASS スペクトルならびに元素分析値に基づいて同定した。また X 線回折法により錯体 **3e** の構造を明らかにした（後述）。

室温で測定した錯体 **3e** の ^1H NMR スペクトルにはケイ素上の 3 種類のメチル基のシグナルが δ 1.20, 1.02, 1.01 に観測された。また、ヒドリド配位子に基づくシグナルは幅広のピークとして δ -20.64 (2H) に、またケイ素上のフェニル基のシグナルは δ 7.6 ~ 7.1 (5H) に多重線として観測された。 ^{29}Si NMR スペクトルには 2 本のシグナルが δ 112.3 ($\mu\text{-SiMe}_2$, $W_{1/2} = 9.8$ Hz), 107.9 ($\mu\text{-SiPhMe}$, $W_{1/2} = 6.4$ Hz) に観測された。分解能および感度が低いためにピークの形を明らかにすることはできなかったが、2 本のピークの半値幅 $W_{1/2}$ を比較することにより、それぞれを帰属した。 $\mu\text{-SiMe}_2$ のケイ素の方が $\mu\text{-SiPhMe}$ に比べてより多くの水素とカップリングするためにピークの全体の幅は広くなるものと考えられ、従って δ 112.3 のシグナルを $\mu\text{-SiMe}_2$ に、 δ 107.9 を $\mu\text{-SiPhMe}$ と帰属した。

混合架橋型ビス- μ -シリレン錯体 **3e** は分子内に対称心を持たない構造であるため、2つの架橋ヒドリドは非等価に観測される。しかし、室温で測定した ^1H NMR スペクトルにはヒドリドに基づくシグナルは幅広な 1 本のピークとして観測された。温度可変 ^1H NMR 測定により錯体 **3e** のヒドリドは分子内を移動していることを明らかにした。

(5章参照)。

錯体 **3e** は混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体であり、その構造から錯体 **3e** の架橋ケイ素配位子が形成される際には、一方では PhMe_2SiH の Si-Ph 結合が、他方では Si-Me 結合が選択的に切断されたことは明らかである。しかし、現在のところ反応機構に関する知見は得られていない。

錯体 **3e** は他のビス- μ -シリレン錯体 **3b~d** と比べると熱的に不安定である。錯体 **3b~d** の溶液をトルエン還流条件下で長時間加熱してもビス- μ -シリレン錯体は全く分解しない。しかし、錯体 **3e** は加熱により即座に分解した。また、錯体 **3e** のトルエン溶液をアルゴン雰囲気下、 -20°C で保存しても徐々に分解が進み、4週間程度放置したところ、転化率 50 % 程度で **3e** が2核のテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) を含む未同定の化合物の混合物を与えた。

以上、 Ph_3SiH , Ph_2MeSiH , PhMe_2SiH , $\text{Me}_2\text{HSi}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ と2核ルテニウムテトラヒドリド錯体の反応において Si-C 結合が切断されることが明らかになった。これらの反応の最も重要な点は Si-C 結合の切断が Si-H 結合の酸化的付加によって引き起こされているという点である。錯体 **1** は Si-H 結合を持たないシラン PhSiMe_3 とは全く反応しなかったという事実からも Si-H 結合の「pre-coordination」は Si-C 結合の切断にとって必要であることがわかる。これらの反応では2つのルテニウム中心のうち一方が binding site として作用し、もう一方が Si-C 結合の切断に携わっており *Bimetallic Activation* の典型的な例となっている。

5節 ビス- μ -シリレン錯体 **3b**, **3e** の構造解析

ビス- μ -シリレン錯体 **3b**, **3e** のX線構造解析についてのX線構造解析の測定条件および結晶学的データを Table 4-3 にまとめた。いずれの場合も測定は 23°C で行ない、測定したデータのうち 3σ 以上の強度を持つ独立反射を用いて解析した。直接法で2つのルテニウム原子の位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。錯体 **3e** のヒドリドの位置は決定できなかったが、ビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 **3b** のルテニウムに配位した2つの水素原子の位置はフーリエ合成の段階で決定することができた。水素以外の全ての原子は非等方的に展開し、ルテニウムに配位したヒドリドに関しては等方的に展開した。以下、それぞれの錯体の構造について述べる。

[Cp'Ru(μ -SiPh $_2$)(μ -H)] $_2$ (3b**) の構造。** ペンタン中より晶出させた黒色のプリズム晶を用いてビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 **3b** のX線構造解析を行なった。その構造を Figure 4-1 に示した。また、原子間距離と結合角のうち重要なものを Table 4-4 にまとめた。

ルテニウム間の距離は $2.665(0)\text{ \AA}$ であり、ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 **2b** の $3.0019(6)\text{ \AA}$ と比較すると 10 % ほど短い。この距離はルテニウム間の二重結合の距離に相当し、また Ru=Si 結合を考えることにより錯体 **3b** は配位飽和となる。ケイ素-ルテニウム間の距離は $2.36\text{ \AA}$ (av.) であり、これは報告されている Ru-Si 単結合距離

Table 4-3 錯体 3b, 3e の結晶学的データと測定条件

	3b ^a	3e ^b
(a) Crystal Parameters		
formula	C ₄₄ H ₅₂ Ru ₂ Si ₂	C ₂₉ H ₄₆ Ru ₂ Si ₂
crystal system	triclinic	triclinic
space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	10.771(3)	14.602(3)
b, Å	11.286(4)	18.901(3)
c, Å	10.728(4)	11.238(4)
α , deg	120.48(3)	94.45(2)
β , deg	92.98(3)	90.57(2)
γ , deg	113.09(2)	99.32(2)
V, Å ³	980.5(7)	3050(1)
Z	1	4
D _{calcd} , g/cm ³	1.421	1.422
temp, °C	23	23
μ , cm ⁻¹ (Mo-K α)	8.44	10.84
(b) Data Collection		
diffractometer	Rigaku AFC-5	Rigaku AFC-5R
radiation	Mo-K α (λ = 0.71069 Å)	Mo-K α (λ = 0.71069 Å)
monochromator	graphite	graphite
scan type	ω / 2θ	ω / 2θ
$2\theta_{\max}$	50.0°	50.0°
scan speed, deg/min	6.0	16.0
refins collected	5181	11201
independent data		10740
independent data obsd	3193	6270
(c) Refinement		
R	0.0284	0.049
R _w	0.0330	0.039
variables	229	595

^a Data processing of 3b was performed on a FACOM A-70 computer by using the R-CRYSTAN data collection program system.^b Data processing of 3e was performed on a IRIS Indigigo computer by using the TEXAN crystal solution package.

(2.288(11) ~ 2.507(8) Å)²⁵ の範囲内であった。ケイ素と水素の間の距離は 2.29(3) Å であり、この間には結合性の相互作用は存在しない。また、trans に配位したケイ素は互いに 3.89 Å ほど離れており、ケイ素間にも結合はないと考えられる。

2つのルテニウム原子と2つのケイ素で構成される四角形の内角の和は 360° であり、4つの原子は完全に同一平面上に存在していることがわかる。また、Ru-Si-Ru の角度は 68.70(3)° と、sp³ 性の原子としてはかなり狭まって

(25) (a) Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872. (b) Straus, D. A.; Zhang, C.; Quimbata, G. E.; Grumbine, S. D.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673. (c) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1201. (d) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5527. (e) Crozat, M. M.; Watkins, S. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2512. (f) Einstein, F. W. B.; Jones, T. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 987. (g) Klein, H.-P.; Thewalt, U.; Herrmann, G.; Süß-Fink, G.; Moinet, C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 225. (h) Brookes, A.; Howard, J.; Knox, S. A. R.; Riera, V.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 727. (i) Edwards, J. D.; Goddard, R.; Knox, S. A. R.; McKinney, R. J.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 828. (j) Howard, J.; Woodward, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 59. (k) Harris, P. J.; Howard, J. A. K.; Knox, S. A. R.; McKinney, R. J.; Phillips, R. P.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 403. (l) Djurovich, P. I.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 2551.

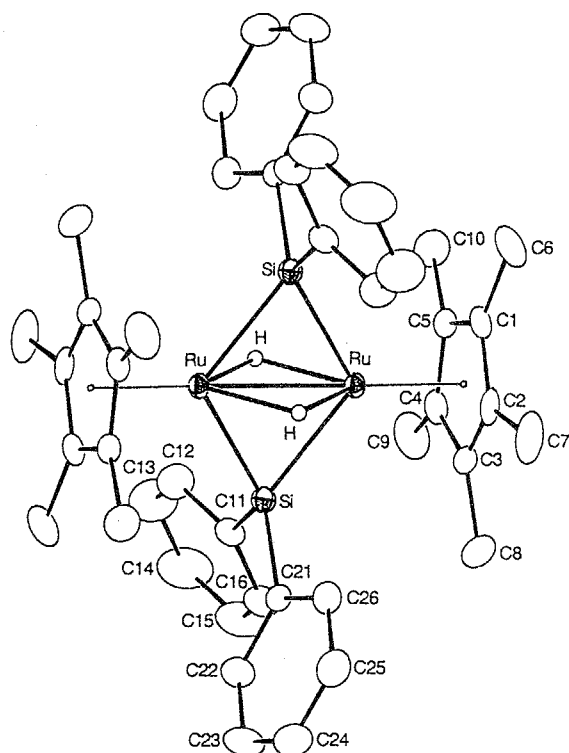


Table 4-4 ビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 **3b** の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)		(b) Bond Angles (Deg)	
Ru - Ru'	2.665(0)	Si - Ru - Si'	111.30(3)
Ru - Si	2.364(1)	H - Ru - H	79(1)
Ru - Si'	2.360(1)	Ru - Si - Ru'	68.80(3)
Ru - H	1.72(3)	C11 - Si - C21	107.2(1)
Ru - H'	1.73(3)		
Si - C11	1.891(3)		
Si - C21	1.885(2)		

Figure 4-1 ビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})_2]$ (**3b**) の分子構造

いる。ケイ素を挟んだフェニル基の角度 C11-Si-C21 は $107.2(1)^\circ$ と明らかに sp^3 性を示しており、二重結合性の相互作用によって2つのルテニウム中心が強く結び付けられ、その結果として Ru-Si-Ru が鋭角になったものと思われる。

構造が明らかにされた μ -シリレン錯体の例は多いが、いずれの場合も M-Si-M 間の角度が sp^3 性の原子としては小さい ($70 \sim 80^\circ$) のが特徴である (Table 4-5)²⁶⁻³²。金属-金属結合によって2つの金属が強く結び付いているために M-Si-M 間の角度が鋭角になったと考えられており³³、実際に金属間に結合性の相互作用が存在しない場合 (Table 4-5, entry 19)³⁴ はその角度は大きくなり sp^3 性の原子のそれに近づく。また、金属間に二重結合が存在する場合は2つの金属中心がより強く結び付けられた結果、 M-Si-M の角度は 70° 以下になる (Table 4-5,

(26) Simon, G. L.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 783.

(27) (a) Cowie, M.; Bennett, M. J. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2321. (b) Cowie, M.; Bennett, M. J. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2325.

(28) Crozat, M. M.; Watkins, S. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2512.

(29) McDonald, R.; Cowie, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2468.

(30) Ciriano, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Wade, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1749.

(31) Ueno, K.; Hamashima, N.; Ogino, H.; *Organometallics* **1992**, *11*, 1435.

(32) (a) Wang, W.-D.; Hommeltoft, S. I.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1988**, *7*, 2417. (b) Wang, W.-D.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1833.

(33) (a) Coleman, J. M.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 542. (b) Stevenson, D. L.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3721. (c) Dahl, L. F.; De Gil, E. R.; Feltham, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1653. (d) Connelly, N. G.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7470. (e) Connelly, N. G.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7472.

(34) Herrmann, W. A.; Voss, E.; Guggolz, E.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 47.

Table 4-5 主な μ -シリレン錯体の M-Si-M の大きさ (Deg) と金属間距離 (Å)

Entry	Compound	M-M (Å)	M-Si-M (Deg)	ref.
1	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SiPh}_2)$	2.871(2)	73.39(6)	26
2	$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SiPh}_2)_2$	3.001(1)	75.7(3)	27b
3	$\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)^a$	3.052(1)	73.6(1)	27
4	$\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{H})_4(\mu\text{-SiPh}_2)^a$	3.084(1)	74.95(7)	27b
5	$\text{cis-}[\text{CpFe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiMeSiMe}_3)(\mu\text{-CO})^b$	2.622(1)	69.59(3)	31
6	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-SiPh}_2)]_2^c$	3.113(2)	81.6(4) 81.5(4)	f
7	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-CO})$	2.846(2)	73.3(1)	f
8	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiEt}_2)(\mu\text{-CO})$	2.872(1)	73.94(9)	f
9	$[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\text{H})_2(\text{PMe}_3)(\mu\text{-SiMePh})^a$	3.015(2)	79.15(9) 78.90(9)	f
10	$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{SiMe}_3)_2(\mu\text{-SiMe}_2)_2$	2.958(3)	74.6(2)	28
11	$[\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-SiHPh})(\text{dppm})]_2^d$	2.813(1)	73.5(1)	32a
12	$[\text{Rh}(\text{CO})(\mu\text{-SiHEt})(\text{dppm})]_2$	2.814(1)	73.62(6)	32b
13	$[\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\mu\text{-SiHPh})(\text{dppm})]_2$	2.879(1)	75.7(2)	29
14	$[\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})(\mu\text{-SiPh}_2)(\text{dppm})]_2$	2.8361(9)	73.5(1)	29
15	$\text{Pt}_2(\text{PCy}_3)_2(\sigma\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-}\sigma\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-SiMe}_2)^e$	2.703(1)	70.1(1)	30
16	$[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-SiPhOMe})(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-H})^a$	2.569(5)	67.5(3)	35
17	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})]_2$	2.665(0)	68.70(3)	f
18	$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-SiPhMe})^a$	2.659(1)	SiPhMe; 69.20(9) SiMe ₂ ; 68.83(9)	f
19	$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{H})(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiH}_2)$	4.306	124.4(3)	34

^a Hydride Ligands were not located. ^b Cp; $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, ^c Cp'; $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, ^d dppm; 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, ^e Cy; cyclohexyl,

^f This Work.

entry 16 ~ 18)³⁵。

[Cp^{*}Ru(μ -H)]₂(μ -SiMe₂)(μ -SiPhMe) (3e) の構造。 Mixed-Bridged ビス- μ -シリレン錯体 **3e** の X 線構造解析にはペンタン中より晶出させた赤色の結晶を用いた。フーリエ合成においてルテニウム間に架橋した 2 つのヒドリドの位置を決定することはできなかったが、スペクトルデータからも **3b** と同様の構造であることが判明した。錯体 **3e** の単位格子中には 2 種類の独立な分子が 2 つずつ含まれていた。それらは本質的には同一の形をしており、結合距離および結合角に関しては同程度の値を示した。Figure 4-2 にはそれらのうち一方の分子構造を示した。また、原子間距離ならびに結合角のうち重要なものを Table 4-6 にまとめた。

Figure 4-2 から明らかなように、**3e** は **3b** とはケイ素上の置換基の種類が異なる以外は、ほぼ同じ構造である。**3e-1** では Si1 上に、**3e-2** では Si3 上にフェニル基が存在しているため、**3b** と比べると分子の対称性は低い。また、Si2 (Si4) は僅かではあるが Ru1, Ru2, Si1 (Ru3, Ru4, Si4) から構成される平面からずれたところにある。4 つの原子から構成される四角形の内角の和はそれぞれ 358.9° であった。

また、結合距離ならびに結合角度に関しては **3b** と同程度の値を示しており、その熱的な不安定性を裏付ける構造上の特徴は見られなかった。

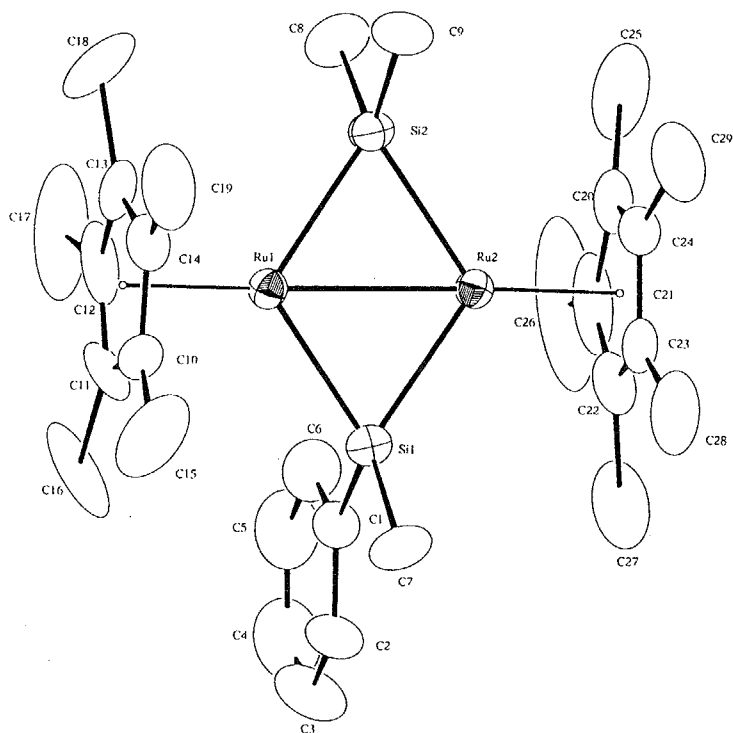
Figure 4-2 Mixed-Bridged ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-SiPhMe})$ (3e) の分子構造

Table 4-6 錯体 3e の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)							
Ru1 - Ru2	2.659(1)			Ru3 - Ru4	2.661(1)		
Ru1 - Si1	2.343(3)	Ru2 - Si1	2.340(3)	Ru3 - Si3	2.337(3)	Ru4 - Si3	2.351(3)
Ru1 - Si2	2.350(2)	Ru2 - Si2	2.355(3)	Ru3 - Si4	2.362(3)	Ru4 - Si4	2.344(3)
Si1 - C1	1.88(1)	Si2 - C8	1.90(1)	Si3 - C30	1.89(1)	Si4 - C37	1.90(1)
Si1 - C7	1.89(1)	Si2 - C9	1.90(1)	Si3 - C36	1.881(10)	Si4 - C38	1.87(1)
Ru1 - C10	2.21(1)	Ru2 - C20	2.22(1)	Ru3 - C39	2.18(1)	Ru4 - C49	2.20(1)
Ru1 - C11	2.22(1)	Ru2 - C21	2.18(1)	Ru3 - C40	2.17(1)	Ru4 - C50	2.18(1)
Ru1 - C12	2.18(1)	Ru2 - C22	2.19(1)	Ru3 - C41	2.22(9)	Ru4 - C51	2.16(1)
Ru1 - C13	2.23(1)	Ru2 - C23	2.19(1)	Ru3 - C42	2.17(1)	Ru4 - C52	2.25(1)
Ru1 - C14	2.17(1)	Ru2 - C24	2.19(1)	Ru3 - C43	2.22(1)	Ru4 - C53	2.19(1)
(b) Bond Angles (Deg)							
Si1 - Ru1 - Si2	111.0(1)			Si3 - Ru3 - Si4	110.8(1)		
Si1 - Ru2 - Si2	110.9(1)			Si3 - Ru4 - Si4	111.0(1)		
Ru1 - Si1 - Ru2	69.20(9)			Ru3 - Si3 - Ru4	69.17(8)		
C1 - Si1 - C7	106.8(6)			C30 - Si3 - C36	105.8(5)		
Ru2 - Si2 - Ru2	68.83(9)			Ru3 - Si4 - Ru4	68.87(8)		
C8 - Si2 - C9	104.3(6)			C37 - Si4 - C38	102.4(5)		

5章 μ -シリレン錯体の合成およびその性質

第5章 μ -シリレン錯体の合成およびその性質

1節 緒言

ケイ素を配位子として有する最初の遷移金属錯体は Wilkinson らによって 1956 年に合成された¹。それ以来、現在に至るまで非常に多くの含ケイ素錯体が合成されてきたが²、その反応性について関心が持たれる様になったのは触媒的なオレフィンのヒドロシリル化反応の発見以降のことであり、最初の含ケイ素錯体の合成から 10 年後のことであった³。その後、ヒドロシリル化反応の重要な段階である Si-H 結合の酸化的付加反応に関連する一連の基礎的な研究が Graham, Schubert, Corriu らによってなされ⁴、ヒドリド-シリル錯体の性質が次々と明らかにされた。さらに、1980 年代後半には Harrod⁵, Tilley⁶ らによって前周期遷移金属を用いた触媒的なシランの脱水素重合反応が開発され、M-Si 結合の反応性あるいは遷移金属上でのケイ素配位子の挙動に対してより一層の高い関心が寄せられるようになった。

2つの金属間にケイ素が σ -結合で架橋した μ -シリレン錯体は、多くの反応で中間体と考えられている活性種「シリレン」:SiR₂ を様々な有機ケイ素化合物から発生させ、それを遷移金属上に導入したものと考えられる。 μ -シリレン錯体の合成例は 1960 年代にまでさかのぼることができるが²、その合成法は用いるケイ素化合物の種類によって以下に示す A ~ D の 4 通りに分類できる。

- A. 2級または1級シラン類を用いた合成
- B. Si-H 結合を有するジシラン R₃Si-SiHR₂ を用いた合成
- C. ハロゲン化ケイ素 R₂SiX₂, R₂HSiX を用いた合成
- D. Si-C 結合の酸化的付加による合成

この他にも単核錯体の二量化を伴う反応、2核錯体を含む多核錯体との反応に分類することが可能であるが、その反応は基本的に同じ機構で進行すると考えられる。カルボニルクラスター錯体を用いた μ -シリレン錯体の合成例も報告されているが、必ずしも反応の際に金属-金属結合が保持されているわけではない。ジシラン Me₃SiSiMe₂H と3核のドデカカルボニル錯体 M₃(CO)₁₂ (M = Ru, Os) との反応では3核構造は保持されず、金属-金属結合の開

(1) Piper, T. S.; Lemal, D.; Wilkinson, G. *Naturwissenschaften* **1956**, *43*, 129.

(2) (a) Cundy, C. S.; Kingston, B. M.; Lappert, M. F. *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 253. (b) Aylett, B. J. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, *25*, 1. (c) Tilley, T. D. In *The Chemistry of Organosilicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; Chapter 24, p. 1415.

(3) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.

(4) Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151 and references cited therein.

(5) (a) Aitken, C.; Harrod, J. F.; Samuel, E. J. *Organomet. Chem.* **1985**, *279*, C11. (b) Aitken, C. T.; Harrod, J. F.; Samuel, E. J. *Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059. (c) Aitken, C.; Harrod, J. F.; Gill, U. S. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1804. (d) Aitken, C.; Barry, J.; Gauvin, F.; Harrod, J. F.; Malek, A.; Rousseau, D. *Organometallics* **1989**, *8*, 1732. (e) Harrod, J. F.; Ziegler, T.; Tschinke, V. *Organometallics* **1990**, *9*, 897.

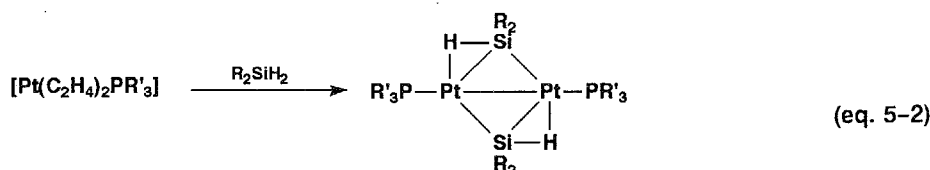
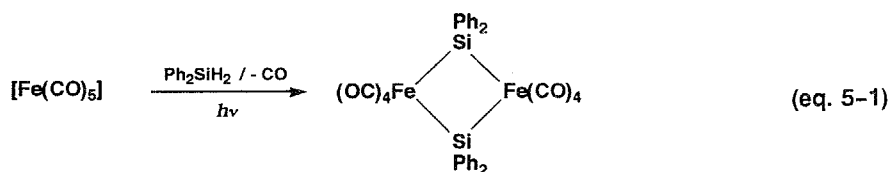
(6) (a) Tilley, T. D. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 22. (b) Woo, H.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5698. (c) Woo, H.; Walzer, J. F.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7047. (d) Woo, H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3757. (e) Woo, H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8043.

裂が起こった結果、2核の μ -シリレン錯体 $[\text{M}(\text{CO})_3(\mu\text{-SiMe}_2)]_2$ のみが得られる^{9a}。

より興味深い反応はジホスフィン配位子やヒドリドなどによって2つの金属が連結された錯体との反応である⁷。これらの錯体では、反応の際に2つの隣接した金属が解離することなく基質と協同的に作用することが期待される。Cowie,⁷ⁱ Eisenberg^{7a-d} らは2級あるいは1級シランと2核錯体との反応で2つの Si-H 結合の段階的な酸化的付加によって μ -シリレン錯体が生成することを明らかにした(2章参照)。しかし、2核あるいは多核反応場での基質の活性化に関する研究は少なく、このような2核錯体を用いた μ -シリレン錯体の合成についての報告も数例だけである。

A. 2級または1級シラン類を用いた合成 ---- 2段階の Si-H 結合の酸化的付加 ----

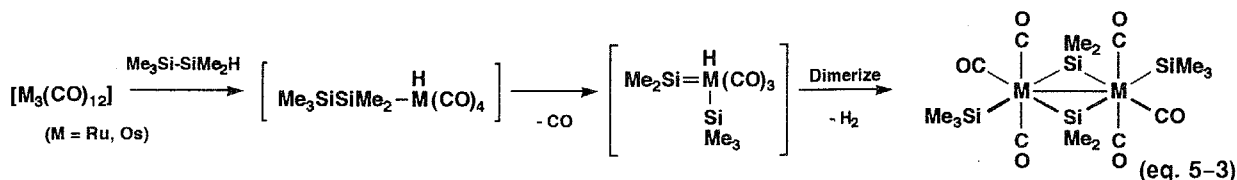
1級あるいは2級シランの2つの Si-H 結合が2つの金属中心に酸化的に付加することにより、2核錯体だけでなく単核錯体からも μ -シリレン錯体を得られる。Si-H 結合が酸化的に付加するためには金属中心上に配位不飽和座を設けることが必要であるが、eq. 5-1 に示した反応では紫外光の照射によってカルボニル配位子を脱離させ、系中に配位不飽和種を発生させている^{8a}。紫外光の照射はカルボニル配位子を有する錯体上に配位不飽和座を発生させる一般的な方法であり、同様な手法を用いて数々の μ -シリレン錯体が合成されている⁸。また、光を用いない熱的な二量化反応では2電子3中心 M-H-Si 結合を有する錯体を得られる (eq. 5-2)^{9a}。2核錯体との反応については2章の緒言で既に述べた通りである(2章参照)。



- (7) (a) Wang, W.-D.; Hommeltoft, S. I.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1988**, *7*, 2417. (b) Wang, W.-D.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1833. (c) Wang, W.-D.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1991**, *10*, 2222. (d) Wang, W.-D.; Eisenberg, R. *Organometallics* **1992**, *11*, 908. (e) Fryzuk, M. D.; Rosenberg, L.; Rettig, S. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2537. (f) McDonald, R.; Cowie, M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2468. (g) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3918.
- (8) (a) Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 278. (b) Bennett, M. J.; Simpson, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7156. (c) Herrmann, W. A.; Voss, E.; Guggolz, E.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 47. (d) Tobita, H.; Kawano, Y.; Shimoi, M.; Ogino, H. *Chem. Lett.* **1987**, 2247.
- (9) (a) Auburn, M.; Ciriano, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Pugh, N. J.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 659. (b) Aitken, C. T.; Harrod, J. F.; Samuel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059.

B. Si-H 結合を有するジシラン $R_3Si-SiHR_2$ を用いた合成

Si-Si 結合も Si-H 結合と同様に金属中心に容易に酸化的に付加することが知られている。ジシラン $R_3Si-SiHR_2$ を用いた場合、Si-H 結合の酸化的付加に続き Si-Si 結合の切断が起こる。その際に、ジシラニル基の β -ケイ素の [1,2]-シフトによってシリレン中間体が生成し、それが二量化することによって μ -シリレン錯体が得られると考えられている (eq. 5-3)¹⁰。



金属とケイ素間に二重結合性を有するシリレン錯体 $\text{LnM}=\text{SiR}_2$ はケイ素上の置換基の再分配反応¹¹、あるいはシリレン移動反応¹²など様々な反応の中間体と考えられており、また Rochow の直接法の中間体とも提唱されている¹³。その存在については古くから提唱されてきたが、シリレン錯体自体の不安定さのために単離は困難であり、直接その存在が示されることはなかった。しかし、Zybill¹⁴, Tilley,¹⁵ Ogino¹⁶ らによる精力的な研究の結果、シリレン錯体は安定に単離され、その存在が証明されると共にシリレン錯体の構造および性質が次々と明らかにされた。また、反応としてシリレン錯体の二量化による μ -シリレン錯体の生成についても報告されている^{17,14f}。

Ogino, Pannell らは μ -ジシラニル錯体 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2(\mu-\text{Si}_2\text{Me}_4)$ の光反応によって μ -シリレン錯体が得られることを明らかにしたが、この反応でも一方の金属上にシリレン配位子が形成された後に Fe-Fe 結合が生成したと考

(10) (a) Brookes, A.; Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3469. (b) Kerber, R. C.; Pakkanen, T. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 37, 61. (c) Kummer, D.; Furrer, J. Z. *Naturforsch., B.* **1971**, 26B, 162.

(11) (a) Curtis, M. D.; Epstein, P. S. *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 213. (b) Yamamoto, K.; Okinoshima, H.; Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, C31. (c) Ojima, I.; Inaba, S.; Kogure, T.; Nagai, Y. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, C7. (d) Kumada, M. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 127.

(12) (a) Okinoshima, H.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9263. (b) Sakurai, H.; Kamiyama, Y.; Nakadaira, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3879. (c) Seyferth, D.; Shannon, M. L.; Vick, S. C.; Lim, T. F. O. *Organometallics* **1985**, 4, 57.

(13) (a) Buechner, W. *J. Organomet. Chem. Lib.* **1980**, 9, 409. (b) Clarke, M. P.; Davidson, I. M. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 149.

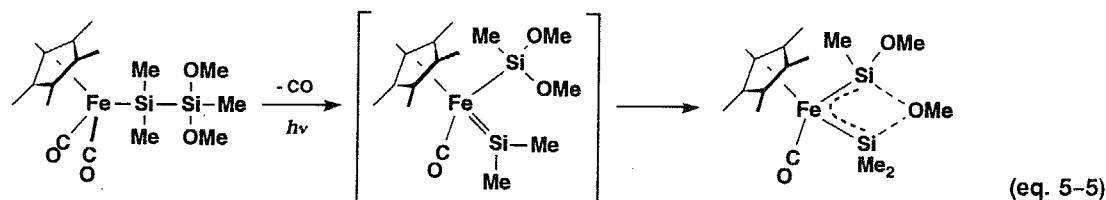
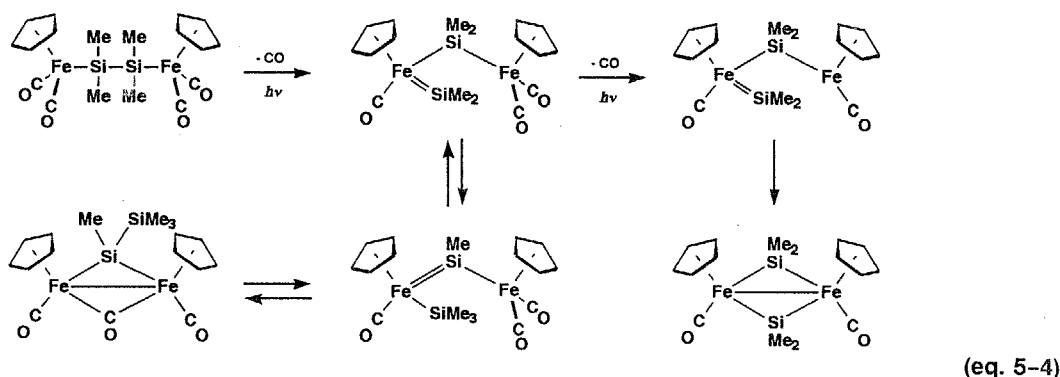
(14) (a) Zybill, C.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 669. (b) Zybill, C.; Wilkinson, D. L.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 583. (c) Zybill, C.; Müller, G. *Organometallics* **1988**, 7, 1368. (d) Zybill, C.; Wilkinson, D. L.; Leis, C.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 203. (e) Leis, C.; Zybill, C.; Lachmann, J.; Müller, G. *Polyhedron* **1991**, 10, 1163. (f) Leis, C.; Wilkinson, D. L.; Handwerker, H.; Zybill, C.; Müller, G. *Organometallics* **1992**, 11, 514. (g) Probst, R.; Leis, C.; Gamper, S.; Herdtweck, E.; Zybill, C.; Auner, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1132. (h) Handwerker, H.; Leis, C.; Gamper, S.; Zybill, C. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 200, 763. (i) Handwerker, H.; Leis, C.; Probst, R.; Bissinger, P.; Grohmann, A.; Kiprof, P.; Herdtweck, E.; Blümel, J.; Auner, N.; Zybill, C. *Organometallics* **1993**, 12, 2162.

(15) (a) Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5872. (b) Straus, A. D.; Zhang, C.; Quimbata, G. E.; Grumbine, S. D.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2673. (c) Straus, D. A.; Grumbine, S. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7801. (d) Zhang, C.; Grumbine, S. D.; Tilley, T. D. *Polyhedron* **1991**, 10, 1173. (e) Grumbine, S. D.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 358. (f) Grumbine, S. D.; Tilley, T. D.; Arnold, F. P.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7884. (g) Grumbine, S. D.; Tilley, T. D.; Arnold, F. P.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5495. (h) Grumbine, S. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6951.

(16) (a) Ueno, K.; Tobita, H.; Shimoi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4092. (b) Tobita, H.; Ueno, K.; Shimoi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3415. (c) Takeuchi, T.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1991**, 10, 835. (d) Koe, J. R.; Tobita, H.; Ogino, H. *Organometallics* **1992**, 11, 2479. (e) Ueno, K.; Tobita, H.; Ogino, H. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 93. (f) Tobita, H.; Wada, H.; Ueno, K.; Ogino, H. *Organometallics* **1994**, 13, 2545.

(17) Horng, K. M.; Wang, S. L.; Liu, C. S. *Organometallics* **1991**, 10, 631.

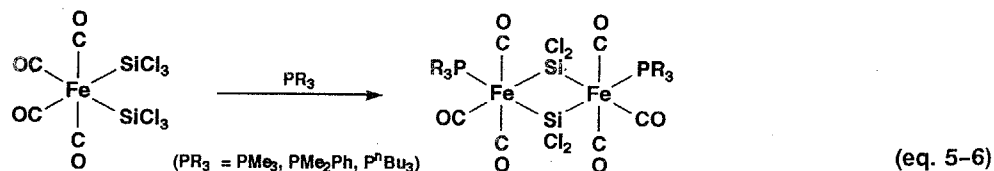
えられている (eq. 5-4)¹⁸。Ogino らはケイ素上にメトキシ基を有するジシラニル錯体 $\text{CpFe(CO)}_2\{\text{SiMe}_2\text{Si-Me(OMe)}_2\}$ の光反応によって塩基で安定化された型の (Donor-Stablized) ビスシリレン錯体 $\text{CpFe(CO)}\{\text{SiMe}_2\cdots\text{O-Me}\cdots\text{SiMe(OMe)}\}$ を合成し (eq. 5-5)¹⁶、上記の反応がシリレン中間体を経由して進行することを明らかにした。



C. ハロゲン化ケイ素 R_2SiX_2 , R_2HSiX を用いた合成

ケイ素上にハロゲンを有するシラン R_3SiX とアニオン性の遷移金属錯体 $\text{M}^{+}[\text{LnM}]^{-}$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{K}$) との縮合反応による M-Si 結合の生成反応は遷移金属-ケイ素結合を形成する簡便な方法の一つである。ここでケイ素上のハロゲンを2つにした場合、縮合反応はケイ素と2つの金属間で起こり、 μ -シリレン錯体を得ることができる¹⁹。 $\text{LnM-SiR}_2\text{X}$ とアニオン性錯体との間の縮合反応でも μ -シリレン錯体が得られる²⁰。

また、典型金属を用いた Wurtz 型の反応以外では、 Si-X 結合の酸化的付加によって M-Si 結合が生成する反応も報告されている (eq. 5-6)²¹。



(18) (a) Ueno, K.; Hamashima, N.; Shimoi, M.; Ogino, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 959. (b) Pannell, K. H.; Sharma, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 954.

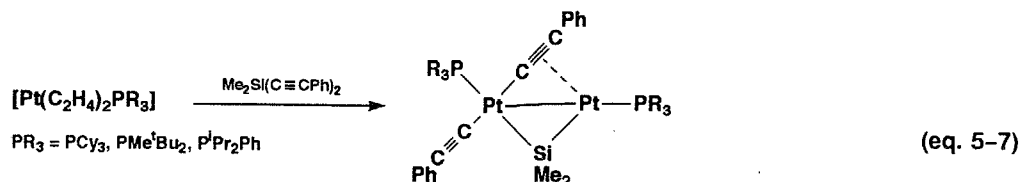
(19) Aylett, B. J.; Colquhoun, H. M. *J. Chem. Res. synop.* **1977**, 148.

(20) (a) Malisch, M.; Ries, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 120. (b) Schmid, G.; Welz, E. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org.* **1979**, *34B*, 929.

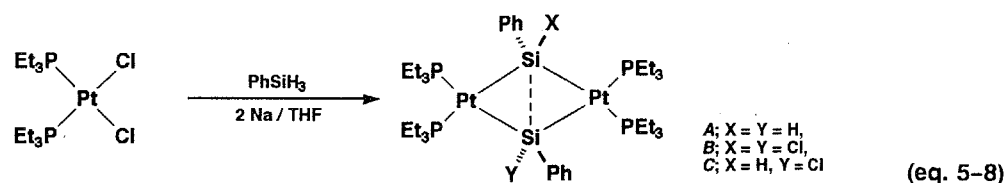
(21) (a) Bikovetz, A. L.; Kuzmin, O. V.; Vdovin, V. M.; Krapivin, A. M. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, C33. (b) Schubert, U.; Knorr, M.; Strasser, J. *Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 75. (c) Lappert, M. F.; Speier, G. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 329.

D. Si-C 結合の酸化的付加による合成

Si-C 結合の切断を伴う μ -シリレン錯体の合成については eq. 4-2, 3 に示したが (4章参照)、その他にもエチニルシラン $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ の Si-C 結合の酸化的付加による μ -シリレン錯体の合成が報告されている (eq. 5-7)²²。反応機構に関する記述はなく詳細は不明であるが、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三重結合が π -配位した後に2つのケイ素-エチニル結合が切断されたものと思われる。



以上の方法によってこれまでに多くの μ -シリレン錯体が合成されてきた。ケイ素の同族体である炭素の類似化合物、 μ -カルベン錯体については合成とともに、その反応性についても数多くの報告例がある²³。これに対し、 μ -シリレン錯体に関する報告のほとんどが合成とその構造についてであり、無機化学、錯体化学的な視点からの研究が主であった。そのため反応性についての研究は非常に少なく、特に金属間に架橋したケイ素配位子の挙動・性質に関する知見は全く得られていないと言っても過言ではない。



しかしながら、2つの架橋ケイ素配位子を有する錯体の中には非常に興味深い性質を有するものも存在する。一般に、ビス- μ -シリレン錯体の2つのケイ素間の距離は 3.6 Å 以上であり、ケイ素の間には結合性の相互作用は存在しない。しかし、極めて稀な例ではあるが、架橋ケイ素間の距離が非常に短い錯体が単離されている^{17,24,25}。eq. 5-8^{24a} に示した錯体の最大の特徴は「短いケイ素間距離 (2.575(15) ~ 2.602(4) Å)」であり、このケイ素間距離は報告されている Si-Si 単結合距離 (2.33 ~ 2.70)²⁶ に相当する。この他にも「長い金属間距離 (3.973(1) ~ 3.997(2) Å)」、「鋭角な Si-Pt-Si (65.9(3) ~ 66.5(1)°)」、「Pt-Si-Pt 間の角度の増大 (113.6(1) ~ 114.2(3)°)」といった特徴が挙げられ、いわゆるビス- μ -シリレン錯体とは対照的な様相を呈している。これらはビス- μ -シリレン錯体というよりはむしろ μ -ジシリレン錯体と言ったほうが適切であり、また分子軌道計算によってもケイ素間の結合性の相互作用の存在が支持されている^{24b}。

類似した構造を有する化合物に 1,3-シクロジシロキサン $[\text{R}_2\text{SiO}]_2$ があるが、この場合もケイ素間の距離は 2.31 Å

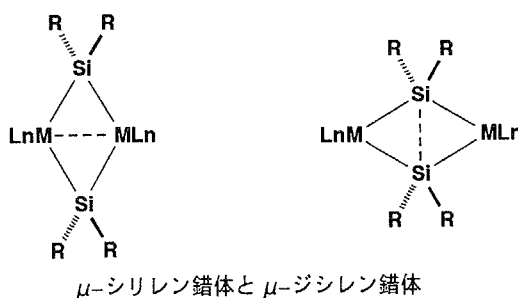
(22) Ciriano, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A.; Wade, P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1749.

(23) Herrmann, W. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 20, 159 and references cited therein.

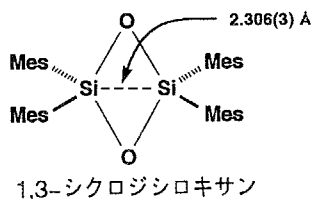
(24) (a) Zarate, E. A.; Tessier-Youngs, C. A.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4068. (b) Anderson, A. B.; Shiller, P.; Zarate, E. A.; Tessier-Youngs, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **1989**, 8, 2320.

(25) Hencken, G.; Weiss, E. *Chem. Ber.* **1973**, 106, 1747.

(26) (a) Wiberg, N.; Schuster, H.; Simon, A.; Peters, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 79. (b) Watanabe, H.; Kato, M.; Okawa, T.; Nagai, Y.; Goto, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 225. (c) Weidenbruch, M. *Comments Inorg. Chem.* **1986**, 5, 247.



と Si-Si 単結合の距離に相当している²⁷。非常に短い cross-ring のケイ素間距離についてケイ素と酸素の親和性、あるいは酸素上の非共有電子対の反発といった説明がされており²⁸、またケイ素間のカップリング定数が非常に小さいことからケイ素間に σ -結合は存在しないといわれている ($J_{\text{Si-Si}} = 3.8 \sim 4.0 \text{ Hz}$; cf. $^1J_{\text{Si-Si}}$ in Disilane = $80 \sim 90 \text{ Hz}$ ²⁹)。しかし、ab Initio MO 計算からは unsupported Si-Si π -結合の存在も示唆されており³⁰、ケイ素間に何らかの相互作用が存在する可能性は否定できない。



これまでも Berry³¹ あるいは West³² らによって単核のジシリレン錯体は合成されているが、その合成方法は (a) β -ケイ素上の置換基を引き抜く (eq. 5-9a) あるいは (b) 系中で発生したジシリレン種を遷移金属錯体を用いて捕捉する (eq. 5-9b) といった方法であり、Youngs らによって合成された μ -ジシリレン錯体がモノシラン (PhSiH_3) を原料にしていたのに比べると、その意味合いが大きく異なる。Youngs らによって合成された μ -ジシリレン錯体は遷移金属錯体上でのケイ素-ケイ素カップリング反応のモデル化合物として見なすことができ、触媒的なポリシラン合成を考える上で重要であり、また貴重な例と思われる。

eq. 5-8 に示した μ -ジシリレン錯体は単核の配位不飽和種 $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ と PhSiH_3 が反応し、それが二量化することによって得られたものと考えられる。すなわち、いったん生成したビス- μ -シリレン中間体の架橋ケイ素配位子間に結合が生じたものと考えられる。一方の金属上での μ -シリレン配位子の還元的脱離によってジシリレンが生成したものとも考えることもできるが、 μ -シリレン配位子間の還元的脱離はもとより、還元的脱離によるケイ素-ケイ素結合の形成はそれ程容易ではない。ビスシリル錯体からジシランが還元的に脱離する反応は熱力学的に非常に不利であ

(27) (a) West, R.; Fink, M. J.; Michl, J. *Science (Washington, D. C.)* **1981**, *214*, 1343. (b) Fink, M. J.; De Young, D. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1070. (c) Raabe, G.; Michl, J. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419. (d) Michalczyk, M. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 821. (e) Fink, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 822. (f) Michalczyk, M. J.; Fink, M. J.; Haller, K. J.; West, R.; Michl, J. *Organometallics* **1986**, *5*, 531. (g) Yokelson, H. B.; Millevolte, A. J.; Adams, B. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4116.

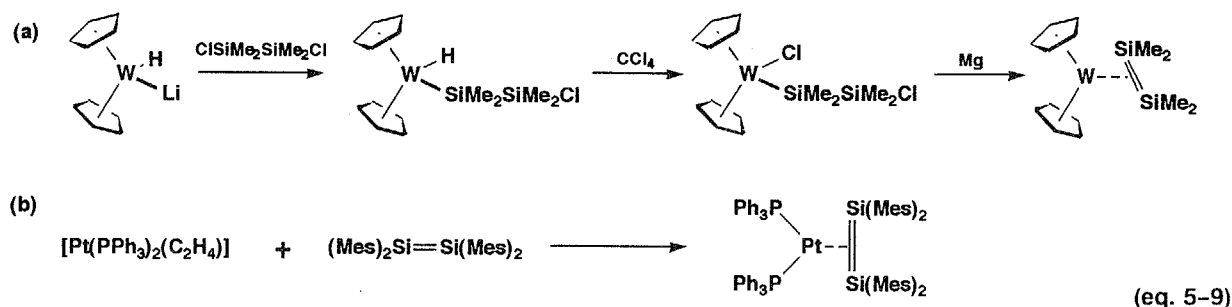
(28) Kudo, T.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2589.

(29) Williams, E. A. In *The Chemistry of Organosilicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; Chapter 8, p. 549 and references cited therein.

(30) Grev, R. S.; Schaefer III, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6577.

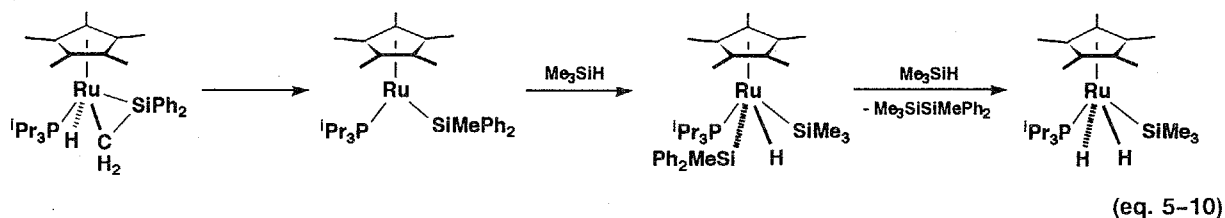
(31) (a) Berry, D. H.; Chey, J. H.; Zipin, H. S.; Carroll, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 452. (b) Berry, D. H.; Chey, J.; Zipin, H. S.; Carroll, P. J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1189. (c) Hong, P.; Damrauer, N. H.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 3698.

(32) (a) Pham, E. K.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7667. (b) Pham, E. K.; West, R. *Organometallics* **1990**, *9*, 1517.



ると考えられており³³、また実際にジシランの還元的脱離を観測した例は非常に少ない。

しかしながら、単独では不利なジシランの還元的脱離反応も、水素を系外へ放出するなどして、平衡をずらしながら行なうことは可能である。Tilley らは過剰に存在する Me_3SiH と η^2 -シリレン錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{H})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{Si-Ph}_2)$ との反応からモノシリル錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{H})_2(\text{SiMe}_3)$ を得ているが、この時ジシラン $\text{Me}_3\text{SiSiMePh}_2$ が還元的に脱離することを観察している (eq. 5-10)³⁴。Youngs らは触媒量の μ -ジシレン錯体 $[\text{Pt}_2(\text{PEt}_3)_4(\text{SiPhH})_2]$ と PhSiH_3 の反応からオリゴシランを合成している²⁴。また、Fryzuk らは2核のロジウム錯体 $[(\text{dippe})\text{Rh}(\mu\text{-H})_2]$ ($\text{dippe} = 1,2\text{-bis}(\text{diisopropylphosphino})\text{ethane}$) と Ph_2SiH_2 との反応から $\text{Ph}_2\text{HSiSiHPh}_2$ が触媒的に得られることを報告しているが、この時ビス- μ -シリレン錯体 $[(\text{dippe})\text{Rh}(\mu\text{-SiPh}_2)]_2$ が生成することを併せて報告している^{7c}。いずれの場合も Si-Si 結合の還元的脱離は過剰に存在する Si-H 結合の酸化的付加によって促進されているものと思われる。



錯体上でケイ素-ケイ素結合を生成する上で重要な役割を果たす μ -ジシレン錯体の前駆体として ビス- μ -シリレン錯体を考えた場合、架橋ケイ素配位子間のカップリング反応について興味を持たれる。しかしながら、前述のように μ -シリレン錯体の反応性および架橋ケイ素配位子の挙動についての研究は非常に少なく、遷移金属上の架橋ケイ素配位子の性質についての基礎的な知見を得ることは重要であり意義深いことと思われる。以上の知見に基づき、本章では μ -シリレン錯体の合成・性質ならびに反応性について検討した。

2節 μ -シリレン錯体の合成

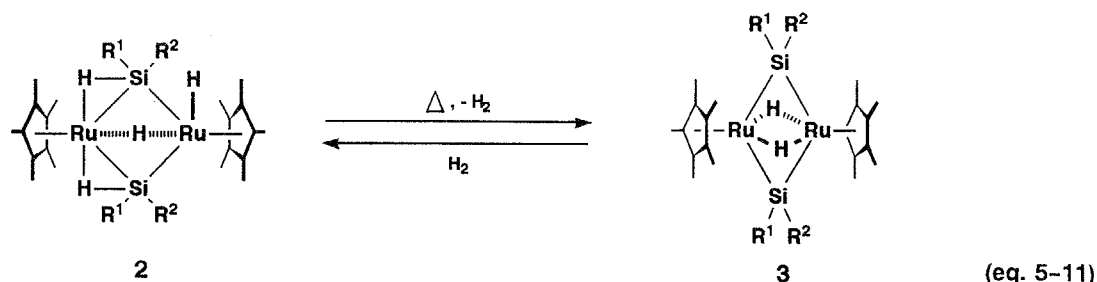
これまでに述べてきたように2核のルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (1) と2級および3級のシラン類との反応によって、2つのルテニウム間にケイ素が σ -結合で架橋したビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-$

(33) Sakaki, S.; Ieki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2373.

(34) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1201.

$\text{SiR}_2(\mu\text{-H})_2$ (**3**) およびモノ- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})](\mu\text{-SiR}_2)$ (**15**) が得られた。本節ではそれらの合成法についてもう 1 度まとめる。いずれの反応も 2 核錯体の特徴を活かした反応であり、2 つの金属中心による協同的な基質の活性化 (*Bimetallic Activation*) を観察することができる。

(1) $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の酸化的付加 --- Si-H/Si-H の *Bimetallic Activation* ---



2 核のルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) と 2 級シラン類との反応によって得られるビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiR}^1\text{R}^2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2**) の熱分解反応では、錯体 **2** の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の酸化的付加に続いて水素分子の脱離が起こり、その結果ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiR}^1\text{R}^2)(\mu\text{-H})]_2$ (**3**) が得られる (eq. 5-11)。この反応にはケイ素上に電子求引性置換基 (Ph , $p\text{-Tol}$) が存在することが必要であり、錯体 **2a** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$) の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の酸化的付加反応は進行しない。ケイ素上の置換基の種類によって酸化的付加に対する反応性は大いに異なるが、反応性の差はルテニウム中心からの電子の逆供与の大きさの違いに起因すると考えられる。ケイ素上の置換基がアルキル基の場合とアリール基の場合とで後者の方が金属中心からの電子の逆供与を受けやすいという定性的な結果が得られたが、これは Lightenberger らによって明らかにされた $2e\text{-}3c \text{ Mn-H-Si}$ 結合の性質と一致する (2 章参照)³⁵。

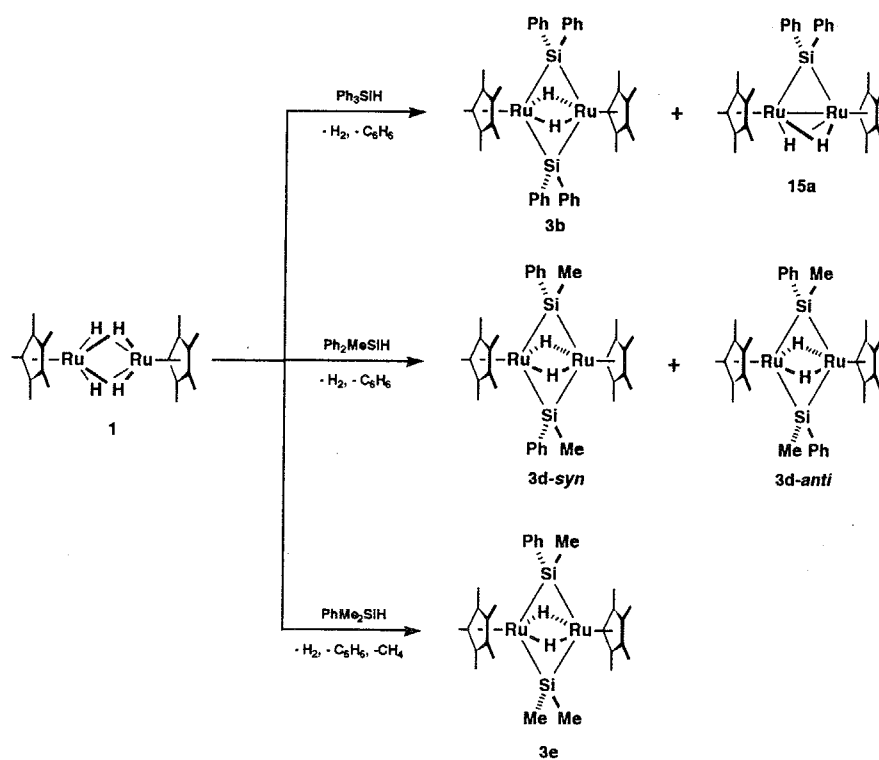
(2) 3 級シランとの反応 --- Si-H/Si-C の *Bimetallic Activation* ---

テトラヒドリド錯体 **1** と 3 級シラン類 (Ph_3SiH , Ph_2MeSiH , PhMe_2SiH) との反応では Si-H 結合の酸化的付加に続く Si-C 結合の切断によってビス- μ -シリレン錯体 **3** が得られる (eq. 5-12)。いずれの場合も Si-Ph 結合が切断されているが、 PhMe_2SiH との反応では Si-Ph 結合の切断に加え Si-Me 結合の切断も起こり、混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-SiPhMe})$ (**3e**) が得られる (4 章参照)。

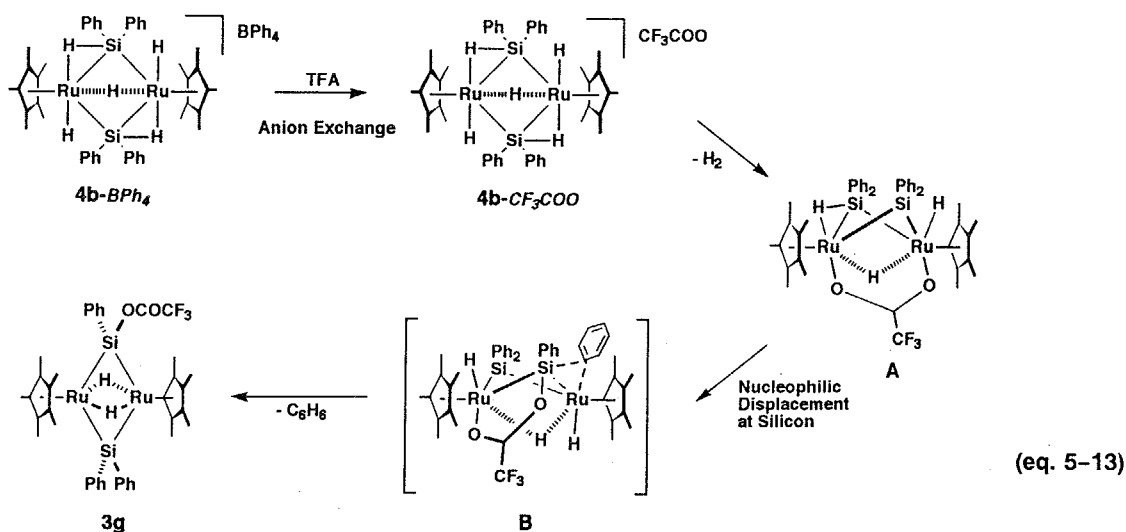
Ph_3SiH との反応では錯体 **3b** と同時にモノ- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)$ (**15a**) も生成するが、これは用いたシランが嵩高いために 2 分子目のシランの配位が抑制された結果と考えられる。

(3) カチオン性錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\text{H})\}(\mu\text{-H})]^+$ (**4b**) の架橋ケイ素上での求核置換反応

(35) (a) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3583. (b) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. *Organometallics* **1990**, *9*, 1686. (c) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 975. (d) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2492.

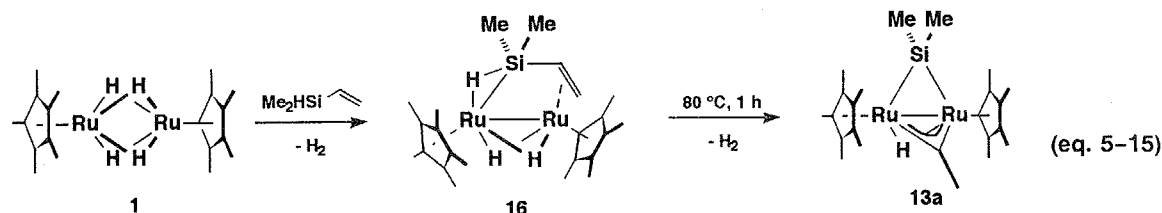
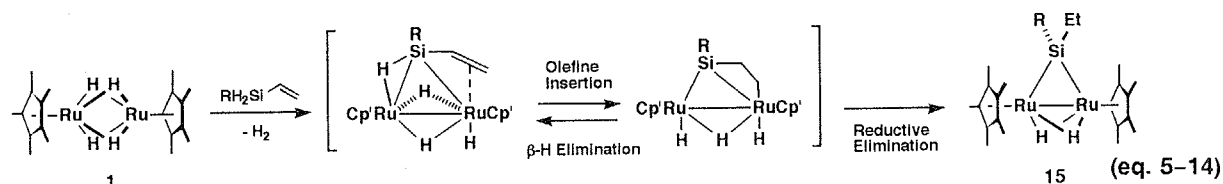


テトラフェニルボレート BPh_4^- を対アニオンとして有するカチオン性のビス- μ -シリル錯体 $[\{\text{Cp}'\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\text{H})\}(\mu\text{-H})]^+[\text{BPh}_4]^-$ (**4b-BPh₄**) と 1 当量のトリフルオロ酢酸 (TFA) とのトルエン中での反応では、混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-SiPh}(\text{OCOCF}_3))$ (**3g**) が得られる (eq. 5-13)³⁶。この反応は以下に示すような機構で進行することが吉田によって明らかにされた。アニオン交換反応によって生成する中間体 **4b-CF₃COO** のカルボキシラートアニオンが水素の脱離とともにルテニウムに配位し、 μ -カルボキシラート錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-OCOCF}_3)(\text{H})$ (**A**) を与える。さらに **A** において配位したカルボキシル基のケイ素への求核的な攻撃によってケイ素上のフェニル基がカルボキシル基に置換され、**3g** が生成する (2章参照)。



(36) Yoshida, S.; Takao, T.; Suzuki, H. unpublished results.

(4) 2級のビニルシランとの反応



テトラヒドリド錯体 **1** とジヒドロビニルシラン $\text{RSiH}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) との反応ではエチル基を有するモノ- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiEtR})$ (**15b**; $\text{R} = \text{Me}$, **15c**; $\text{R} = \text{Ph}$) が得られる (eq. 5-14)³⁷。錯体 **15b,c** の生成の際にはビニル基は水素化されエチル基となっている。Si-H 結合の酸化的付加に続いてケイ素上のビニル基が Ru-H 結合へ挿入し、さらにヒドリドとの間で還元的に脱離することによってビニル基の水素化が起こったと考えられる。また、中間体でビニル基の配位があるため2分子目のシランの配位が抑制され、比較的小さなシランとの反応であったにも関わらずモノ- μ -シリレン錯体が生成したものと思われる。

3級シランである $\text{Me}_2\text{SiH}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ との反応では Si-H 結合と Si-Vinyl 結合の2つの σ -結合が切断され μ -シリレン; μ -エチリダイン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-CMe})(\mu\text{-H})$ (**13a**) が得られる (eq. 5-15; 4章参照)。ビニルシランが Si-H 結合と C=C 結合の両方を用いてルテニウム間に架橋配位した μ -ビニルシラン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HSiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (**16**) を中間体として単離することにより、Si-C 結合切断の前段階を確認することができた。また、これは錯体 **15** 生成におけるビニル基の水素化、ならびに3級シランとの反応における Si-Ph 結合切断の前段階を示すものと考えられることができる。

以上に示した4通りの方法によってモノ- μ -シリレンおよびビス- μ -シリレン錯体が得られることを明らかにした。次節では得られた μ -シリレン錯体の分光学的データおよび性質について述べる。

3節 μ -シリレン錯体の性質

Table 5-1 には本研究で得られたビス- μ -シリレン錯体 **3** の 23 °C および -50 °C で測定した ^1H NMR データを示した。錯体 **3** のヒドリド配位子のシグナルはいずれの場合も -20 ppm 付近に観測された。4章ではビス- μ -

(37) Amako, M.; Takao, T.; Suzuki, H. unpublished results.

Table 5-1 ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiR}^1\text{R}^2)(\mu\text{-SiR}^3\text{R}^4)$ (**3**) の ^1H NMR データ

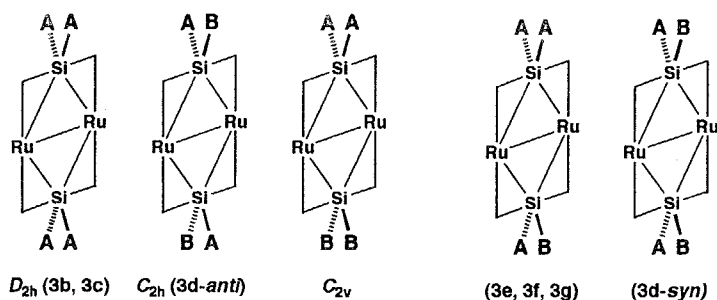
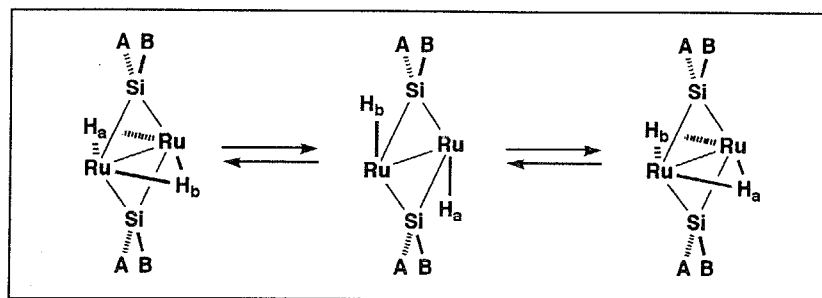
	R	^1H NMR (23 °C)	^1H NMR (-50 °C)	$\Delta G^\ddagger$ (Kcal/mol)
3b ^a	R ¹ = Ph R ² = Ph R ³ = Ph R ⁴ = Ph	Cp' 1.40 (s, 30H) RuH -19.69 (s, 2H) Ph 7.9~7.2 (m, 20H)		-----
3c ^a	R ¹ = <i>p</i> -Tol R ² = <i>p</i> -Tol R ³ = <i>p</i> -Tol R ⁴ = <i>p</i> -Tol	Cp' 1.46 (s, 30H) RuH -19.74 (s, 2H) PhMe 2.25 (s, 12H) PhMe 7.9~7.0 (m, 16H)		-----
3d-syn ^{b,c}	R ¹ = Ph R ² = Me R ³ = Ph R ⁴ = Me	Cp' 1.55 (s, 30H) RuH -20.2 (br, 2H) Me 1.315 (s, 6H) (Ph) ^e	Cp' 1.57 (s, 30H) RuH -19.50 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H) -20.73 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H) Me 1.39 (s, 6H) (Ph) ^e	^f
3d-anti ^{b,c}	R ¹ = Ph R ² = Me R ³ = Me R ⁴ = Ph	Cp' 1.54 (s, 30H) RuH -20.29 (s, 2H) Me 1.324 (s, 6H) (Ph) ^e	Cp' 1.55 (s, 30H) RuH -20.17 (s, 2H, $J_{\text{SiH}} = 19$ Hz) Me 1.39 (s, 6H) (Ph) ^e	-----
3e ^b	R ¹ = Me R ² = Me R ³ = Me R ⁴ = Ph	Cp' 1.64 (s, 30H) RuH -20.64 (s, 2H) Me 1.20 (s, 3H), 1.02 (s, 3H) 1.01 (s, 3H) Ph 7.6~7.1 (m, 5H)	Cp' 1.60 (s, 30H) RuH -20.13 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H) -20.81 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H) Me 1.27 (s, 3H), 1.10 (s, 6H) Ph 7.6~7.1 (m, 5H)	12.6 (-5 °C)
3f ^d	R ¹ = Ph R ² = Ph R ³ = Ph R ⁴ = OH	Cp' 1.43 (s, 30H) RuH -20.28 (s, 2H) Ph 7.7~6.7 (m, 15H)	Cp' 1.42 (s, 30H) RuH -20.04 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H) -20.50 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H) Ph 8.2~6.7 (m, 15H)	12.6 (0 °C)
3g ^d	R ¹ = Ph R ² = Ph R ³ = Ph R ⁴ = OCOCF ₃	Cp' 1.44 (s, 30H) RuH -19.65 (br, 2H) Ph 7.8~6.9 (m, 15H)	Cp' 1.43 (s, 30H) RuH -18.81 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H) -20.36 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H) Ph 8.2~6.9 (m, 15H)	12.3 (10 °C)

^a benzene-*d*₆, ^b toluene-*d*₈, ^c mixture of *syn* and *anti*, ^d THF-*d*₈, ^e Obscured by the resonances for solvent. ^f Could not be estimated due to the obstruction of the signals for *anti* isomer.

ジフェニルシリレン錯体 **3b** と混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 **3e** の構造を示したが、架橋ヒドリド配位子は2つのケイ素とルテニウムに囲まれた場所に位置することを明らかにした。IR スペクトルには末端に配位したヒドリドの伸縮振動 $\nu(\text{Ru-H})$ もアゴスティックな $\nu(\text{Ru-H-Si})$ に基づく幅広い吸収も観測されず、従ってヒドリド配位子はルテニウム間に架橋しているものと考えられる。

ケイ素上の置換基によって分子の対称性が変わるため、2つのヒドリド配位子の磁気的環境が等価な場合と非等価な場合が存在する。錯体 **3** の対称性が C_{2v} , C_{2h} あるいは D_{2h} の点群に含まれる場合は、分子が対称心を持つため2つのヒドリドの環境は等価となり、測定温度に関係なくヒドリドのシグナルは鋭い一本のピークとして観察される (ex. **3b**; D_{2h} , **3c**; D_{2h} , **3d-anti**; C_{2h})。しかし、それ以外の場合は2つのヒドリドの磁気的環境には差が生じるため、ヒドリドのシグナルは強度比 1 : 1 の二本のピークとして観察されるはずである。

-50 °C で測定した ^1H NMR スペクトルには **3d-syn**, **3e**, **3f** および **3g** のヒドリドのシグナルは2つの二重線として観測された ($J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz)。しかし、測定温度を上げるに従いピークは幅広になり、いずれの場合も 0 °C 付近で融合 (coalesce) した。さらに測定温度を上げると、幅広だったピークは鋭い一本のシグナルへと変化した。ま

ビス- μ -シリレン錯体 3 の対称性Scheme 5-1 ビス- μ -シリレン錯体 3 の動的挙動

た、この間、測定温度に関係なく Cp' 基のシグナルは常に鋭い一本のピークとして観察された。Figure 5-1 にビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 **3d-syn/anti** の混合物のヒドリド領域の 1H NMR スペクトルを示したが、*syn* 体のヒドリドのシグナルが二本から一本のピークへと変化していくのに対し、*anti* 体ではどの測定温度でも常に鋭い一本のピークのままであった。以上の結果からビス- μ -シリレン錯体 **3** での動的過程の存在が明らかとなったが、Scheme 5-1 に示した様に錯体のコアの部分でヒドリドが移動することによって site-exchange が起こるものと考えられる。分子内に対称心を持つビス- μ -シリレン錯体 **3b, 3c** および **3d-anti** ではスペクトルの温度依存性は観測されなかったが、ヒドリドの交換が起こっていないのではなく、交換したヒドリドが等価であるために NMR では動的過程が観察されなかったものと考えられる。

ビス- μ -シリレン錯体 $[Cp'Ru(\mu-SiR_2)(\mu-H)]_2$ (**3**) の架橋ケイ素間の距離は約 3.9 Å であり、ケイ素間に結合性の相互作用は存在しない。これは 2つの架橋ケイ素配位子が Ru-Ru 軸に関して互いに *trans* で配位しているためであり、ケイ素間に相互作用を持たせるためには *cis* 体であることが必要となる。しかし、ヒドリド配位子は自由に分子内を移動できるために、仮に *cis* 体を合成したとしても熱力学的に安定な形である *trans* 体へと容易に異性化することが予想される。従って、*cis* 配位のビス- μ -シリレン錯体を合成するためにはヒドリドではなく、ジ

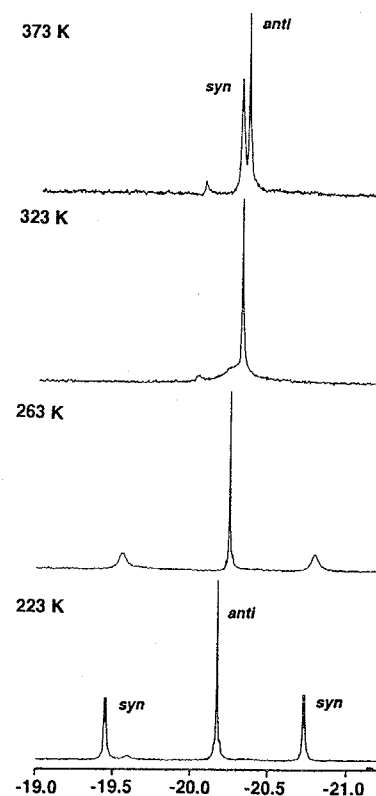


Figure 5-1 ビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 $[Cp'Ru(\mu-SiPhMe)(\mu-H)]_2$ (**3d-syn/anti**) の温度可変 1H NMR スペクトル (500 MHz / toluene- d_8)

ホスフィン配位子のような、より rigid な架橋配位子を用いることが必要と思われる。

架橋ケイ素配位子を1つしか持たないモノ- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiR}^1\text{R}^2)$ (**15a**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, **15b**; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$, **15c**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$) の IR スペクトルには $\nu(\text{Ru-H})$ および $\nu(\text{Ru-H-Si})$ に特徴的な吸収は観測されず、錯体 **15** においても **3** と同様に2つのヒドリド配位子がルテニウム間に架橋していることが示唆される。尼子は μ -メチルエチルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiMeEt})$ (**15b**) の構造がスペクトルから予想されたように1つの架橋シリレン配位子と2つの架橋ヒドリドを有する構造であることをX線回折法を用いて明らかにした³⁷。

μ -シリレン錯体 **15** の架橋ヒドリド配位子のシグナルはビス- μ -シリレン錯体 **3** のものに比べて低磁場 (δ -13.12 ~ -14.69) に観測された (Table 5-2)。錯体 **15** は架橋ケイ素配位子を1つしか持たないために架橋ヒドリドに対する磁気遮蔽効果が **3** の場合と比較すると弱いと考えられ、その影響によってピークが低磁場に観察されたものと思われる。

分子内に対称心を有する錯体 **15a** の2つのヒドリドは等価な一本のシグナルとして観測されたが、対称心を持たない **15b**, **15c** では強度比 1 : 1 の二本の二重線として非等価に観測された。錯体 **15c** の ^1H NMR スペクトルを 70 °C で測定したところ、ヒドリドのシグナルは鋭い二重線のままであり、モノ- μ -シリレン錯体 **15** のヒドリドは少なくとも NMR のタイムスケール内では分子内を移動しないことが明らかとなった。

ビス- μ -シリレン錯体とモノ- μ -シリレン錯体において、両方ともケイ素は金属中心に σ -結合で架橋した構造であることを分光学的に、またX線構造解析からも確認することができた。Ru-Si 結合の距離に関して両者に間に差はなく、錯体 **3b**, **3f** および **15b** においていずれも同等の値を示した (**3b**; 2.362 Å, **3e**; 2.345 Å, **15b**; 2.359 Å)。しかし、 ^{29}Si NMR スペクトル測定から、ビス- μ -シリレン錯体 **3** とモノ- μ -シリレン錯体 **15** とでは架橋ケイ素上の電子状態が大きく異なることが明らかとなった。ビス- μ -シリレン錯体の架橋ケイ素のシグナルは δ 137.5 ~ 97.1 の範囲に観察されるが、モノ- μ -シリレン錯体では δ 310.8 ~ 265.0 と非常に低磁場に観測された。

両者において金属-金属結合が存在しないとした仮定した場合、錯体 **3** のルテニウム中心は各々 16e となり錯体

Table 5-2 モノ- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiR}^1\text{R}^2)$ (**15**) の ^1H NMR データ

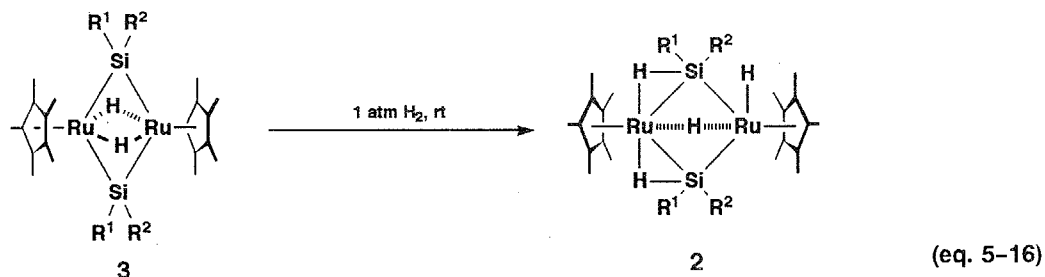
	R	^1H NMR (23 °C / C_6D_6)
15a	$\text{R}^1 = \text{Ph}$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$	Cp'
		RuH
		Ph
15b	$\text{R}^1 = \text{Et}$ $\text{R}^2 = \text{Me}$	Cp'
		RuH
		Et ($-\text{CH}_2-$)
		Et ($-\text{CH}_3$)
		Me
15c	$\text{R}^1 = \text{Et}$ $\text{R}^2 = \text{Ph}$	Cp'
		RuH
		Et ($-\text{CH}_2-$)
		Et ($-\text{CH}_3$)
		Ph

15 では 15e となる。従って、錯体 **15** の方が **3** に比べてより配位不飽和であるため逆供与の度合いが弱まり、ケイ素に対する磁気遮蔽効果が小さくなったと考えることができる。しかし、実際にこの差が何に起因するのかを明らかにするためには Ru-Ru 結合の存在の有無、あるいは Ru-*d* 軌道と Si-*d* 軌道の重なりなどを検討せねばならず、分子軌道計算等を行なうことが必要と考えられる。

錯体 **3** と **15** は一見おなじ架橋ケイ素配位子を有する錯体に思われるが、それらの性質は大きく異なることが VT-NMR ならびに ^{29}Si NMR 測定から明らかにすることができた。次節以降で詳しく述べるが、ビス- μ -シリレン錯体とモノ- μ -シリレン錯体との間には反応性に関しても大きな差があることが観察された。モノ- μ -シリレン錯体 **15** はビス- μ -シリレン錯体に比べ、より配位不飽和であるにもかかわらず反応性は乏しい。ビス- μ -シリレン錯体が反応性に富むのはヒドリドが分子内を移動しやすく、その結果として金属上に配位不飽和座が生じ、それが反応の第一段階となって基質との反応が進行するためと考えられる。

4節 水素との反応

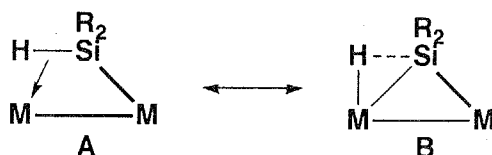
ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiR}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (**3**) は 1 atm の水素と室温で容易に反応し、相当するビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiR}_2)](\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2**) を与える (eq. 5-16)。この反応は錯体 **2** の熱分解反応による錯体 **3** 生成の逆反応であり、 $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の「酸化的付加」と「還元的脱離」の両者をともに観察することができた極めて稀な系である。



2章で述べた様に、錯体 **2** の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の酸化的付加反応の速度はケイ素上の置換基により大きく異なる。その逆過程である錯体 **3** と水素との反応もケイ素上の置換基の影響を受ける。混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-SiMe}_2)$ (**3e**) は容易に水素と反応し、対応するビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhMe})(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2h**) を与える (< 1 h; 1 atm H_2 ; rt)。錯体 **3e** 合成の際には副生した水素を系外へ除去する必要がある、アルゴン気流下で反応を行なわない場合にはビス- μ -シリル錯体 **2h** も同時に生成する (4章参照)。また、ビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (**3d-syn/anti**) も 1 atm の水素と比較的に容易に反応し、対応するシリル錯体 **2d-syn/anti** を与える。しかし、錯体 **3b** および **3c**, **3g** と 1 atm の水素との反応を完了させるには 24 時間以上必要である。

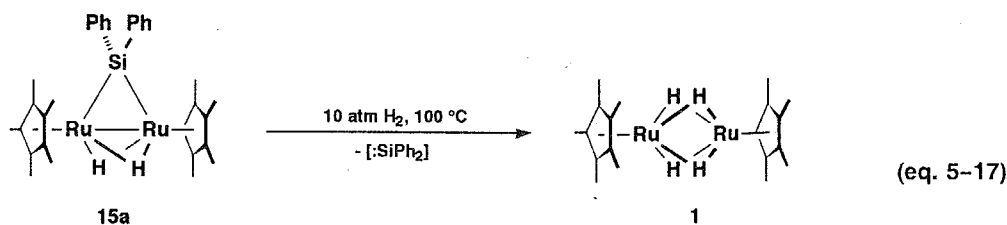
錯体 **2** の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合を 2 つの極限構造 **A**, **B** の共鳴混成体と考えた場合、それぞれの寄与の割合はケイ素上の置換基によって影響を受ける。ケイ素上に電子供与性の置換基が増えるに従い 2 電子 3 中心相互作用型 **A** の寄与

が増し、逆に電子求引性基が増えるに従いヒドリド-シリル型 **B** の寄与が大きくなる。Lightenberger らはマンガンのヒドリド-シリル錯体 $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{H})(\text{SiR}_3)$ の光電子スペクトルを測定することにより、電子求引性基の存在によって金属中心から $\sigma^*(\text{Si-H})$ 軌道への電子の逆供与が強まり、その結果ヒドリド-シリル型の寄与が大きくなることを明らかにしている³⁵。本節で得られた結果は彼らの実験結果と一致しており、Si-H 結合の酸化的付加ならびに2電子3中心 M-H-Si 相互作用の性質を理解する上で非常に重要な知見が得られたものと思われる。



混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 **3e** と水素との反応で得られたビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSiPhMe})-(\mu-\eta^2\text{-HSiMe}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2h**) は **3e** と同様に熱的に不安定であるために単離することはできなかったが、 ^1H および ^{29}Si NMR スペクトルに基づいてその構造を明らかにした（実験項参照）。混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 **3g** との反応で得られたビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu-\eta^2\text{-HSiPh}(\text{OCOCF}_3))(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2i**) については吉田がX線回折法を用いてその構造を明らかにし、**2i** のトリフルオロカルボキシル基が equatorial 位を占めることを明らかにした³⁶。

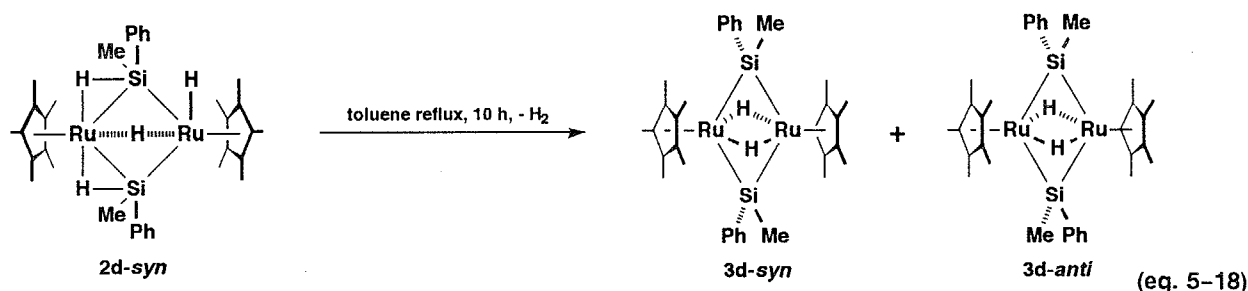
一方、モノ- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)$ (**15a**) は室温では水素と反応せず、加熱を必要とした。しかし、得られた化合物は対応する μ -シラン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu-\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}_2)$ (**5a**) ではなく、テトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) であった (eq. 5-17)。反応機構に関しては詳細に検討していないが、反応後の ^1H NMR スペクトルからは hydrogenolysis 生成物である Ph_2SiH_2 の生成は認められなかった。従って、架橋ケイ素はシリレン $[\text{:SiPh}_2]$ として系外に脱離し、オリゴマー化したものと思われる。



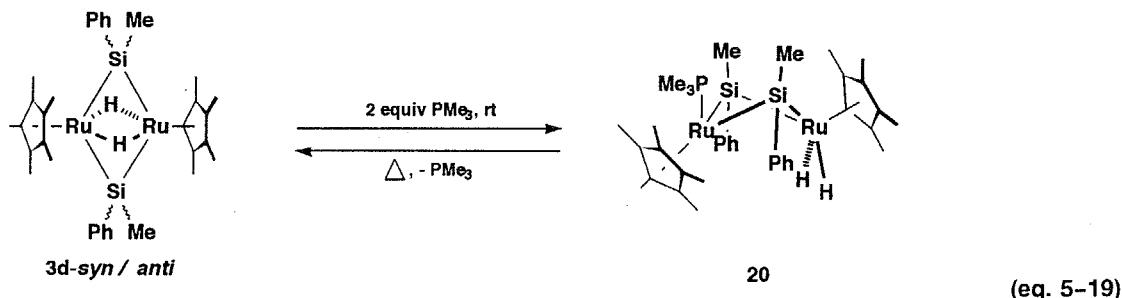
5節 トリメチルホスフィンとビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体との反応 --- 架橋ケイ素配位子の回転 ---

テトラヒドリド錯体 **1** と PhMeSiH_2 との反応で得られたビス- μ -フェニルメチルシリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiPhMe})]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2d-syn/anti**) の各々の立体異性体は、ペンタンに対する溶解度の差を利用して分離することができた（2章参照）。しかし、錯体 **2d** の熱分解反応で得られたビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (**3d-syn/anti**) の立体異性体は分離することはできず、また一方の立体異性体 **2d-syn** (or **2d-anti**) のみが含まれる溶液を加熱しても、得られたビス- μ -シリレン錯体は *syn/anti* 体の混合物であった (eq. 5-18)。この結果から錯体 **2d-syn** と **2d-anti** の間には平衡が存在することが予想される。 $-80 \sim 100^\circ\text{C}$ の測定温度範囲内

での NMR 測定からは両異性体間の存在比に明確な変化を観察することはできなかったが、錯体 **3d-syn/anti** の混合物と PMe_3 との反応において異性体間での平衡を確認することができた。



錯体 **2d** の *syn* 体と *anti* 体のほぼ 1 : 1 の混合物と PMe_3 との反応では、1 分子の PMe_3 が一方のルテニウムにのみ配位した非等価な金属中心を有するビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\text{PMe}_3)(\mu\text{-SiPhMe})_2(\text{H})_2$ (**20**) が得られた (eq. 5-19; 82 % yield)。錯体 **20** の ^1H NMR スペクトルには Cp^* 基のシグナルが δ 1.85 と 1.22 に非等価に観測され、またヒドリドのシグナルは δ -13.02 に観測された。ヒドリドのシグナルに ^{31}P とのスピン結合が観測されなかったことから、錯体 **20** のヒドリド配位子は PMe_3 が配位しているルテニウムとは反対側のルテニウムに配位していることが明らかになった。また、2つのヒドリドが等価に観測されたことから、錯体 **20** は Ru-Ru 軸を含む対称面を持ち、さらに2つのヒドリドはこの面を挟んだ形で *cis*-配位していると考えられる。ヒドリドのシグナルが比較的高磁場に観測され、しかも IR スペクトルで末端で配位した Ru-H の伸縮振動に基づく鋭い吸収が 2036 cm^{-1} に観測されたことから、**20** のヒドリド間には結合性の相互作用は存在しない、すなわち **20** は分子水素錯体ではなく典型的なジヒドリド錯体であると考えられる。

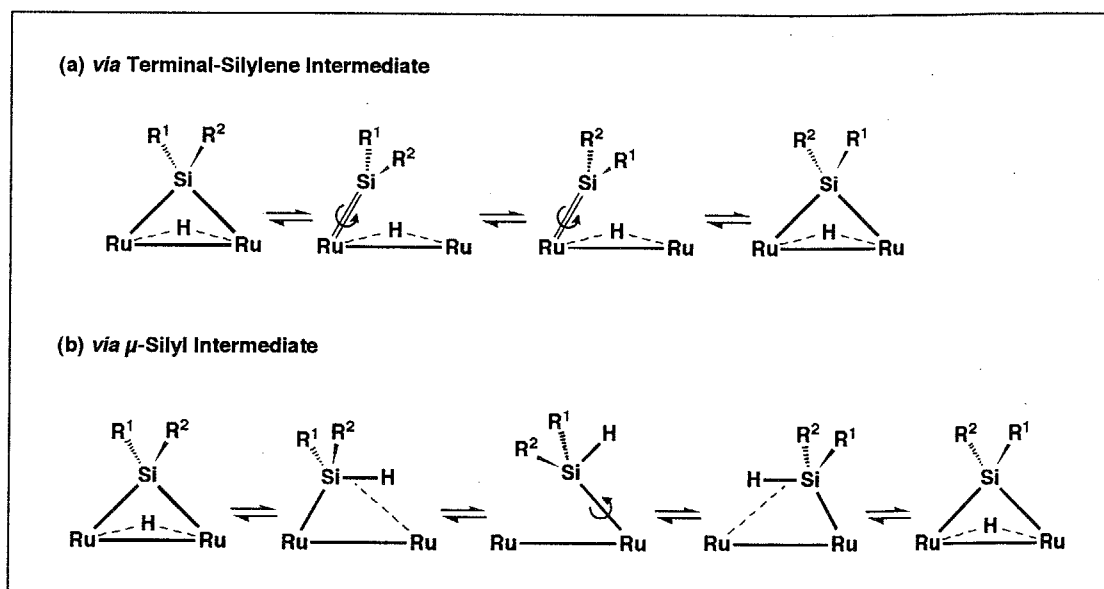


2つの架橋ヒドリドが末端配位子として片方の金属中心上に移動したことは、ビス- μ -シリレン錯体 **3** 内部でのヒドリド配位子の移動過程の存在を示唆するものである。ヒドリドが移動することによって生じた配位不飽和座に PMe_3 が配位し錯体 **20** が生成したものと考えられ、水素との反応でも、まず H-H 結合が PMe_3 と同様に $2e^-$ ドナーとして一方の金属中心に配位し、 σ -錯体を形成した後に酸化的付加が起こったと考えられる。CO (後述)、 $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (6章参照), R_2SiH_2 ³⁶ との反応も同様な中間体を經由して進行するものと考えられる。従って、錯体 **20** はビス- μ -シリレン錯体の反応の第一段階で生じる活性種を PMe_3 によって捕捉したものを見なすことができる。

PMe_3 との反応において用いたシリレン錯体の 50 % は *anti* 体であったにもかかわらず、得られた錯体 **20** は全て *syn* 体であったという点は興味深い。 ^1H , ^{13}C NMR スペクトルにはケイ素上の置換基に基づくシグナルは1種類しか観測されず、また ^{29}Si NMR スペクトルにも架橋ケイ素のシグナルは1種類しか観測されなかった (δ 205.2; d,

$J_{\text{Si-P}} = 20.5 \text{ Hz}$)。これらの分光学的データは錯体 **20** が Ru-Ru 軸を含む対称面を有する構造を持ち、従ってケイ素上の置換基は *syn* の配向性を有することを示唆するものである。後述するようにX線回折法によって錯体 **20** のケイ素上の置換基が *syn* の配向性を有することを確認した。

錯体 **20** に配位した PMe_3 は加熱することによって容易に解離し、もとのビス- μ -シリレン錯体 **3d-syn/anti** の混合物を定量的に与える。この結果は、逆に *syn* 体から *anti* 体が得られることを示しており、*syn* 体と *anti* 体との間で平衡が存在することを示唆するものである。架橋ケイ素配位子の回転の機構に関する速度論的な知見は現段階では得られていないが、これまでに報告されている結果から2通りの機構を考えることができる (Scheme 5-2)。



Scheme 5-2 ビス- μ -シリレン錯体 **3** の架橋ケイ素配位子の回転

Scheme 5-2 に示した A は μ -シリレンが架橋配位から末端配位へと移動した後に $\text{Ru}=\text{Si}$ 結合回りで回転することによって異性化するという機構である。鉄の2核のカルボニル錯体 $[\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$ については温度可変 ^{13}C NMR 測定等によってカルボニル配位子が Bridge-to-Terminal の移動を伴い異性化していることが Cotton らによって確認されているが³⁸、その機構を根拠として Tilley らは μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-SiPh-OMe})(\mu\text{-H})$ の異性化において μ -シリレン配位子が末端配位となった後に回転するという機構を提唱している (eq. 5-20)。また、 μ -カルベン錯体 $[\text{CpRu}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CMe}_2)(\mu\text{-CO})$ の *cis/trans* の異性化反応でも μ -カルベンの Bridge-to-Terminal の機構が提唱されている³⁹。この機構の重要な段階である金属中心との $\text{M}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{C}$,⁴⁰ Si ,⁴¹

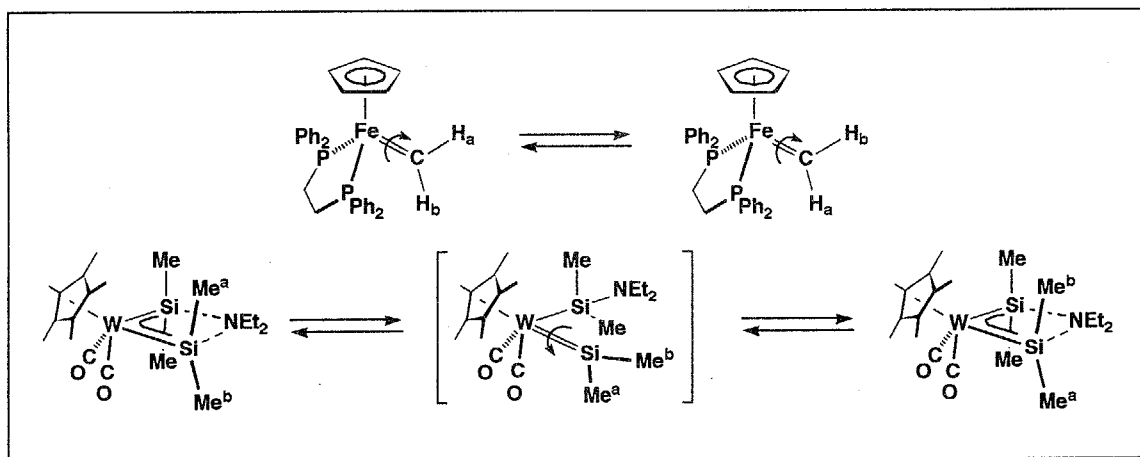
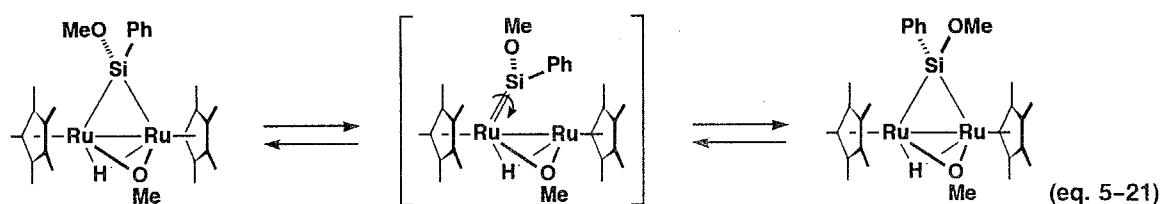
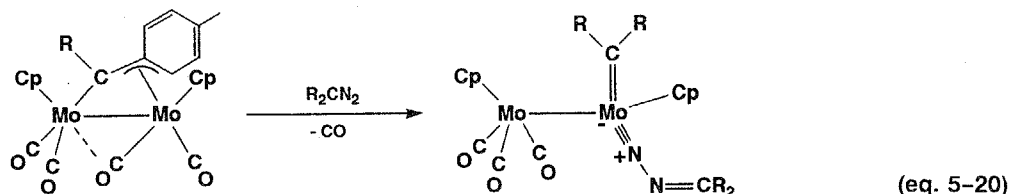
(38) (a) Adams, R. D.; Cotton, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6589. (b) Gansow, O. A.; Burke, A. R.; Vernon, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2550.

(39) Colborn, R. E.; Dyke, A. F.; Knox, S. A. R.; Mead, K. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2099.

(40) (a) Brookhart, M.; Tucker, J. R.; Flood, T. C.; Jensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1203. (b) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenberger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.

(41) (a) Ueno, K.; Masuko, A.; Ogino, H. *Abstracts of papers of The 30th International Conference on Coordination Chemistry*, **1994**, July, Kyoto, Japan. (b) Lee, K. E.; Arif, M.; Gladysz, J. A. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 309.

Ge⁴²) 二重結合回りでの回転については、それぞれ存在が確認されている (Scheme 5-3)。これらは M=E 結合が M⁺-E⁻ といった共鳴構造をとるために回転できるものと思われる。しかし、架橋原子の Bridge-to-Terminal の変換については μ -カルベン錯体については知られているものの (eq. 5-21)⁴³、 μ -シリレン配位子の末端配位シリレン配位子 Ln=SiR₂ への異性化は観測されていない。末端シリレン錯体が安定に存在することが難しいという事実を考慮した場合に μ -シリレン配位子の Bridge-to-Terminal の異性化の段階については疑問が残る。



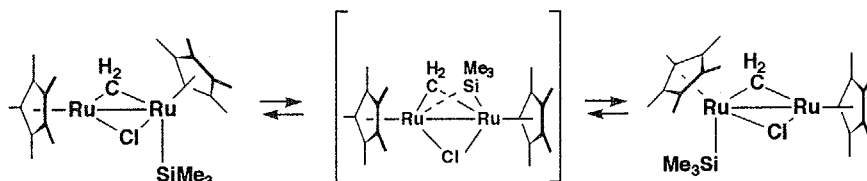
Scheme 5-3 M=E 結合の回転

機構 **B** では μ -シリレン配位子とヒドリド配位子との間で還元的脱離が起こり、さらに生成した μ -シリル配位子がルテニウム上を移動するという段階が必要となる。ビス- μ -シリレン錯体 **2** と水素との反応から架橋シリル配位子は得られており (前述)、また 2 核錯体上でのシリル基の移動についても Girolami らによってその存在が明らかにされている (eq. 5-22)⁴⁴。これらの反応は機構 **B** のそれぞれの段階に対応しており、「還元的脱離/金属上の移動」機構の存在を強く支持するものと思われる。

(42) (a) Koe, J. R.; Tobita, H.; Suzuki, T.; Ogino, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 150. (b) Lee, K. E.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 751.

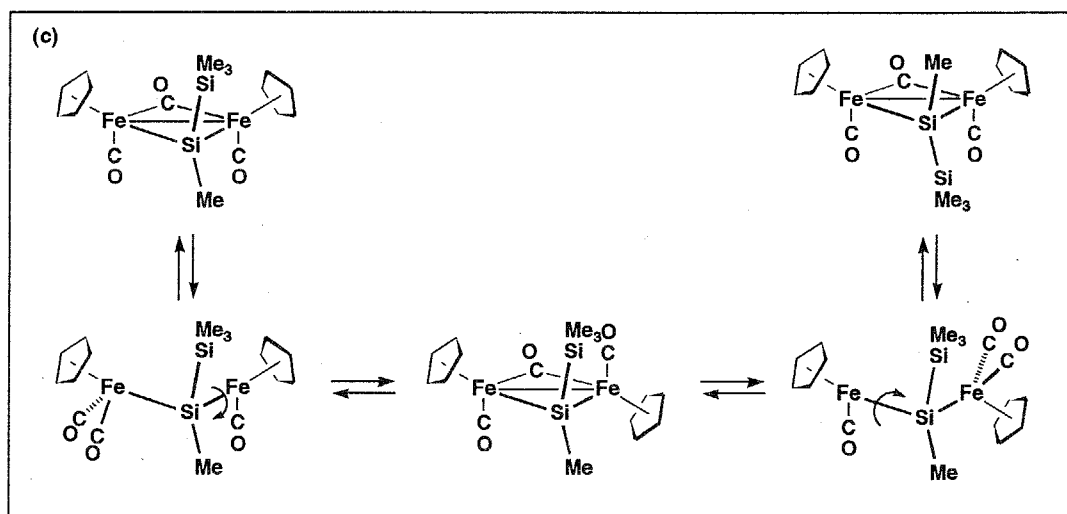
(43) (a) Messerle, L.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 889. (b) Herrmann, W. A.; Bauer, C. *Organometallics* **1982**, *1*, 1101.

(44) (a) Lin, W.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3022. (b) Lin, W.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 2309.



(eq. 5-22)

ここに示した2通り以外にも Ogino らによって提唱された M-M 結合の開裂を含む機構が考えられる。彼らは、 μ -シリレン錯体 $[\text{CpFe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiMeSiMe}_3)(\mu\text{-CO})$ について異性化反応の活性化エンタルピーを調べることで、反応の律速段階は Fe-Fe 結合の開裂であり、また異性化が機構 C に従って進行すると結論している⁴⁵。同様な機構は鉄の架橋アルキリデン錯体 $[\text{CpFe}(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})$ についても報告されている⁴⁶。しかし、ビス- μ -シリレン錯体 **3** の場合はヒドリドも含めて架橋配位子が4つも存在するため、残りの3つを末端配位にした後に Ru-Si 結合で回転するといった機構は合理的でないように思われる。



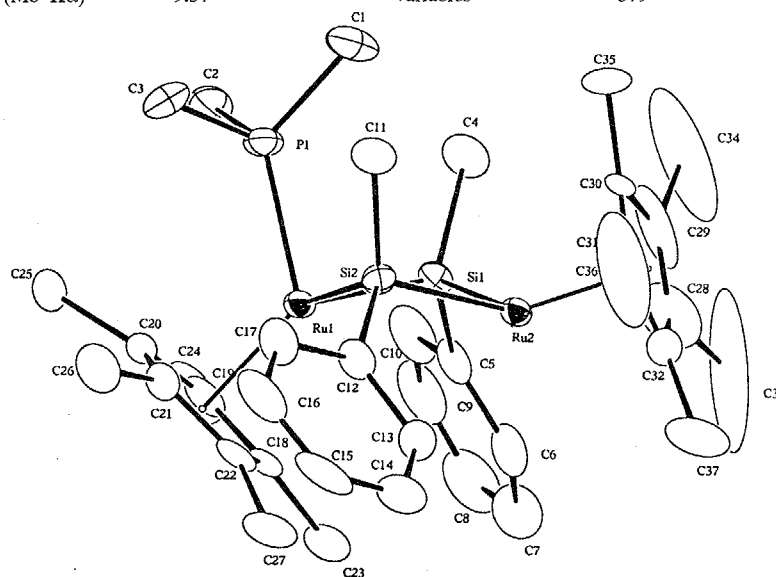
M-M 結合の開裂を伴う異性化

$[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\text{PMe}_3)(\mu\text{-SiPhMe})_2(\text{H})_2$ (20**) の構造。** ビス- μ -シリレン錯体 **20** の X 線構造解析にはペンタン中より晶出させた黄色のプリズム晶を用いた。結晶は単斜系に属し、空間群は $P2_1/n$ であった。測定条件および結晶学的データを Table 5-3 にまとめた。フーリエ合成の段階で錯体 **20** の2つのヒドリド配位子の位置を決定することはできなかったが、分光学的データならびにルテニウム回りの配位状況から2つのヒドリドは Ru2 に配位していると考えた。23 °C で測定したデータのうち 3σ 以上の強度を持つ 3949 の独立反射データを用いて解析した。直接法で2つのルテニウムの位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。Figure 5-2 には錯体 **20** の分子構造を示した。また、錯体 **20** の原子間距離ならびに結合角のうち重要なものを Table 5-4 にまとめた。

(45) Ueno, K.; Hamashima, N.; Ogino, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 1435.(46) Altbach, M. I.; Muedas, C. A.; Korswagen, R. P.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 375.

Table 5-3 錯体 20 の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	$C_{37}H_{57}PRu_2Si_2$	diffractometer	Rigaku AFC-5R
crystal system	monoclinic	radiation	Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
space group	$P2_1/n$	monochromator	graphite
$a, \text{ \AA}$	11.242(10)	scan type	$\omega/2\theta$
$b, \text{ \AA}$	18.45(1)	$2\theta_{\max}$	50.0°
$c, \text{ \AA}$	18.065(7)	scan speed, deg/min	16.0
$\alpha, \text{ deg}$		refins collected	7189
$\beta, \text{ deg}$	92.09(5)	independent data	6825
$\gamma, \text{ deg}$		independent data obsd	3949
$V, \text{ \AA}^3$	3745(3)	(c) Refinement	
Z	4	R	0.060
$D_{\text{calcd}}, \text{ g/cm}^3$	1.403	R_w	0.057
temp, $^\circ\text{C}$	23	variables	379
$\mu, \text{ cm}^{-1} (\text{Mo-}K\alpha)$	9.37		

Figure 5-2 $[Cp^*Ru]_2(PMe_3)(\mu-SiPhMe)_2(H)_2$ (20) の分子構造Table 5-4 錯体 20 の主な原子間距離 ($\text{\AA}$) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths ($\text{\AA}$)						(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	3.015(2)					Si1 - Ru1 - Si2	98.25(9)
Ru1 - Si1	2.359(3)	Ru2 - Si1	2.373(3)	Ru1 - P1	2.262(3)	Si1 - Ru2 - Si2	97.06(10)
Ru1 - Si2	2.358(3)	Ru2 - Si2	2.387(3)	P1 - C1	1.83(1)	Ru1 - Si1 - Ru2	79.15(9)
Si1 - C4	1.93(1)	Si2 - C11	1.96(1)	P1 - C2	1.84(1)	C4 - Si1 - C5	96.5(5)
Si1 - C5	1.95(1)	Si2 - C12	1.901(10)	P1 - C3	1.80(1)	Ru1 - Si2 - Ru2	78.90(9)
Ru1 - C18	2.321(9)	Ru2 - C28	2.12(1)			C11 - Si2 - C12	94.0(4)
Ru1 - C19	2.330(10)	Ru2 - C29	2.29(1)			Ru1 - P1 - C1	124.1(4)
Ru1 - C20	2.271(9)	Ru2 - C30	2.29(1)			Ru1 - P1 - C2	114.0(4)
Ru1 - C21	2.269(9)	Ru2 - C31	2.25(1)			Ru1 - P1 - C3	114.7(4)
Ru1 - C22	2.313(8)	Ru2 - C32	2.20(1)				

ルテニウム間の結合距離は $3.015(2) \text{ \AA}$ であり、この値は報告されている Ru-Ru 単結合距離の範囲内である⁴⁷。錯体 **20** が反磁性であることからルテニウム間に単結合が必要となり、また Ru-Ru 単結合を考えることにより各々のルテニウムは配位飽和となる。

ルテニウムとケイ素との間の距離は $2.37 \text{ \AA}$ (av.) であり、これまでに報告された Ru-Si 単結合距離の範囲内であった。また、各々の金属中心の形式的酸化数は、Ru1 では III 価、Ru2 では V 価であり、錯体 **20** が異なる価数の金属中心を有する混合原子価錯体であることがわかる。2章で述べたようにルテニウム上の電子状態の違いは Cp' 環炭素との距離を比較することで確認できる。しかし、錯体 **20** では低酸化状態に置かれた Ru1 と Cp' 環炭素との間の距離は $2.30 \text{ \AA}$ (av.) であり、Ru2 と Cp' 環炭素との距離 (av. $2.23 \text{ \AA}$) よりも長い。これまでの例とは矛盾した結果が得られたが、これは嵩高い Cp' と PMe_3 との間の立体反発によるものと考えられる。

Cp' 基と PMe_3 との立体的な反発からも明らかなように錯体 **20** は非常に混み合った構造をしており、Ru-P 結合回りの自由回転も立体障害によって阻害されていることが ^1H NMR 測定から確認できた。通常、金属中心に配位した PMe_3 のメチルプロトンは M-P 結合の自由回転により等価に観測される。しかし、錯体 **20** のリン上のメチル基は室温では強度比 2:1 の幅広な 2本のピークとして観測された。 -40°C で測定した **20** の ^1H NMR スペクトルには δ 1.35 (d, $J_{\text{P-H}} = 7.9 \text{ Hz}$, 6H) と 1.11 (d, $J_{\text{P-H}} = 7.9 \text{ Hz}$, 3H) の 2本のシグナルが観測された。これらの2本のピークは測定温度を上げるに従い幅広になり、 60°C 付近で融合 (coalesce) した。

Figure 5-3 に錯体 **20** のコア部分を space filling モデルで示した。リン上の1つのメチル基 (C1) が2つのケイ素上のメチル基の間に挟まり、Ru-P 結合での自由回転が阻害されている様子がわかる。また、この立体反発はケイ素上の置換基の間の結合角にも影響を与えている。 μ -シリレン錯体のケイ素上の置換基の間の角度は通常の sp^3 性のものと大差ない値 ($102 \sim 109^\circ$) を示すが、錯体 **20** の Me-Si-Ph 間の角度は 95° (av.) と sp^3 性の原子としては

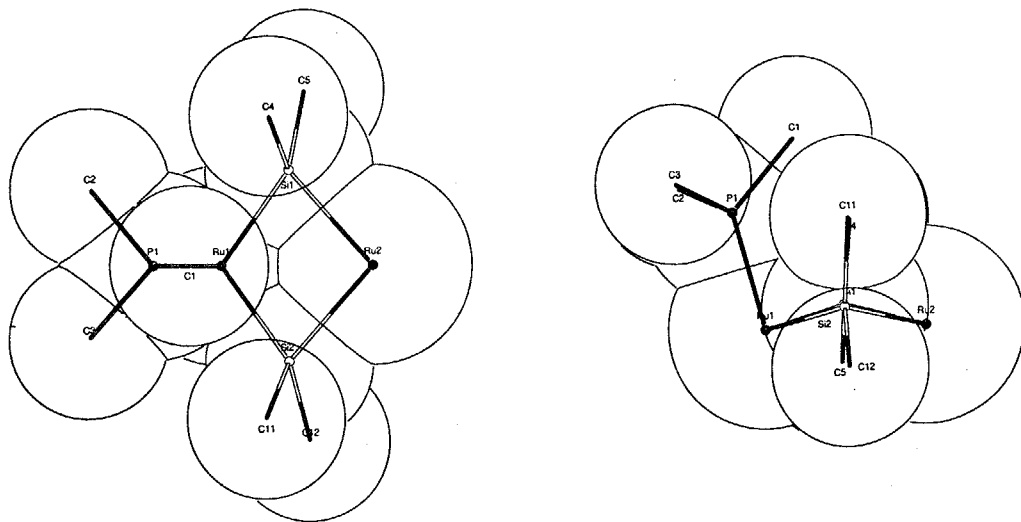


Figure 5-3 錯体 **20** のコア部分の space filling モデル

(47) (a) Churchill, M. R.; Hollander, F. J.; Hutchinson, J. R. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2655. (b) Nucciarone, D.; Taylor, N. J.; Craty, A. J.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T.; Sappa, E. *Organometallics* **1988**, *7*, 118. (c) Parkins, A. W.; Fischer, E. O.; Huttner, G.; Regler, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 633. (d) Bruce, M. I.; Cairns, M. A.; Cox, A.; Green, M.; Smith, M.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 735. (e) Howard, J.; Knox, S. A. R.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1477. (f) Howard, J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3648.

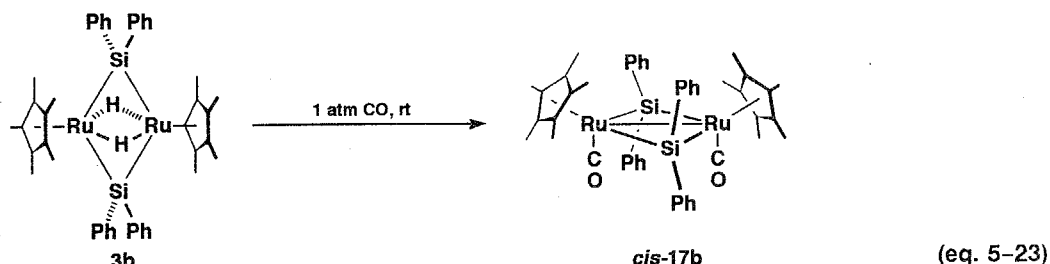
非常に狭まっている。

ケイ素上の置換基 4 つが全てフェニル基の **3b** と PMe_3 は反応せず、**20** と同様な錯体は得られなかった。これは **3b** では **3d** と比べて立体的な障害がより大きくなり、そのために PMe_3 の配位が起こらなかったためと考えられる。実際に、より小さい分子である一酸化炭素、水素などは容易に **3b** と反応する。

6 節 一酸化炭素との反応

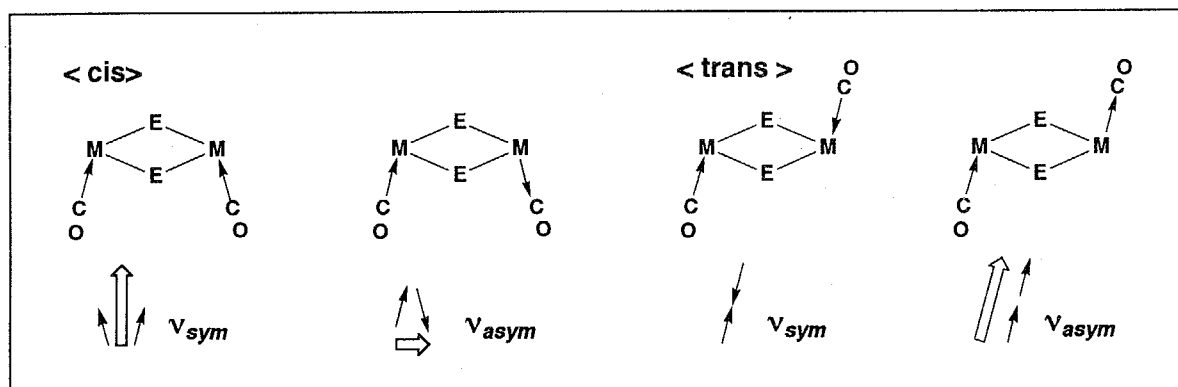
(1) ジカルボニル；ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-SiR}_2)]$ (**17**) の合成

ビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})_2]$ (**3b**) と一酸化炭素との反応では、2 分子の一酸化炭素が Ru_2Si_2 面に対し互いに cis-配位したビス- μ -シリレン錯体 cis- $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-SiPh}_2)]_2$ (**cis-17b**) が得られた (eq. 5-23)。錯体 **17b** はビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2b**) と一酸化炭素との反応でも得られるが、錯体 **3b** と CO の反応が室温で進行するのにに対し、**2b** が反応するためには加熱が必要であった (10 atm CO, 150 °C, 4 h)。この結果は錯体 **2b** の反応が **3b** を経由して進行することを示唆しているものと考えられる。

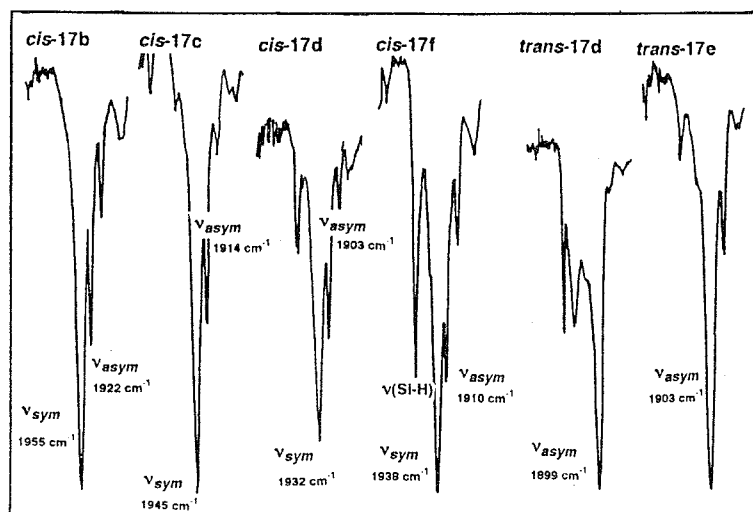


トルエン溶液中から晶出させた結晶を用いて **17b** の X 線構造解析を行なうことにより、**17b** の 2 つの Cp' 基は Ru-Ru 軸を含む平面の同じ側に位置している cis 型であることが確認できた (後述)。また、錯体 **17b** の ^{13}C NMR スペクトルにはフェニル基の ipso-炭素のシグナルが 2 種類観測されることから (δ 147.6, 152.2)、固体状態だけでなく溶液中でも cis 型が維持されていることが明らかとなった。

2 核のカルボニル錯体 $[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})(\mu\text{-E})_2]$ には 2 つの CO の M_2E_2 面への配位の仕方によって cis 体と trans



$[\text{Cp}'\text{M}(\text{CO})(\mu\text{-E})_2]$ の組成を有する 2 核錯体でのカルボニル配位子の対称振動 ν_{sym} と非対称振動 ν_{asym}

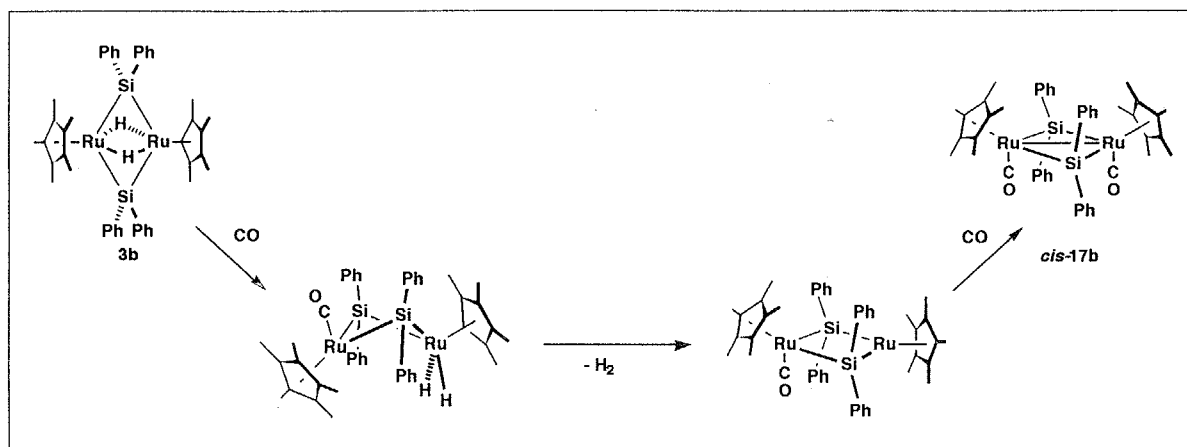
Figure 5-4 ジカルボニル ; ビス- μ -シリレン錯体 17 の IR スペクトル (KBr / cm^{-1})

の体の2種類の異性体が存在するが、IR スペクトルにおいてカルボニルの伸縮振動の対称振動 ν_{sym} と非対称振動 ν_{asym} の相対強度を調べることによってそのどちらかを知ることができる。一般に、 ν_{sym} の方が ν_{asym} に比べて高波数側に観測されることが知られているが⁴⁸、この時、それぞれの振動の強度 I の比率 $I(\text{sym}) / I(\text{asym})$ を比較すると、cis 体では $I(\text{sym}) / I(\text{asym})$ は1以上であり、trans 体ではその比率は1以下となる。錯体 17b のIR スペクトルには末端配位したカルボニル配位子の CO 伸縮振動による鋭い吸収が 1955 cm^{-1} に観測された。また、この吸収の右側に肩ピーク (1922 cm^{-1}) が観測された。これらの吸収はそれぞれ ν_{sym} , ν_{asym} に帰属でき、それらの強度比からも 17b が cis 体であることが確認できる (Figure 5-4)。単核のカルボニル錯体の場合と比べると $I(\text{sym})$ に対する $I(\text{asym})$ の強度は著しく低い、これは錯体 17b のカルボニル配位子が2つとも Ru_2Si_2 面にほぼ垂直に配位しているためと考えられる⁴⁸。対称振動ならびに非対称振動の強度は2つのカルボニル配位子の伸縮振動のベクトルの和の自乗に比例するため、両者の間の角度が小さい場合には $I(\text{asym})$ も減少することが知られている。実際に trans 体ではベクトルの和がゼロとなるために対称振動に基づく吸収は観測されない。

5節で示したビス- μ -シリレン錯体と PMe_3 との反応から判断すると、3b と CO の反応も1分子の CO が片方のルテニウムに配位した中間体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-SiPh}_2)(\text{H})_2\text{RuCp}'$ を経由して進行すると考えられる。この時、得られた 17b が cis 体であったことから、2分子目の CO の配位は Ru_2Si_2 面に関して1分子目の CO と同じ方向から起こったことは明らかである。錯体 20 では強い σ -ドナーである PMe_3 が金属中心の電子密度を高め、高原子価状態 [III 価 - V 価] を安定化していたが、 π -アクセプターとしての働きが強い CO が配位した場合には金属中心の電子密度が下がるために、2つのヒドリドが水素として還元的に脱離したと考えられる (Scheme 5-4)。また、CO 分子は PMe_3 と比べて小さいために2分子目の配位が可能となったとも考えられる。

同様な cis-ジカルボニル ; ビス- μ -シリレン錯体は他のビス- μ -シリレン錯体またはビス- μ -シリル錯体と一酸化炭素との反応からも得られた。混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-SiPh}(\text{OH}))]$ (3f) と CO の反応で得られた cis- $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-SiPh}(\text{OH}))$ (cis-17c) の ^1H NMR スペクトルには Cp' 基の

(48) See, for example: Cotton, F. A.; Wilkinson, G. In *Advanced Inorganic Chemistry*; 5th Eds.; Wiley: New York, 1988; Chapter 22, p. 1021.



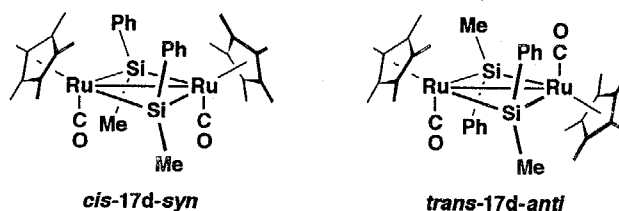
Scheme 5-4 予想される錯体 17b の生成機構

シグナルは 1 本しか観測されず、また IR スペクトルには ν_{sym} , ν_{asym} に帰属できる 2 本の吸収が観測された。

テトラヒドリド錯体 **1** と 1 級シランとの反応では $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiPhH})]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2j**) の組成を有する異性体の混合物が得られる。2 級シラン類との反応から類推すると **2j** は架橋ケイ素上に Si-H 結合を有するビス- μ -シリル錯体と考えられるが、各々の異性体が分離できず、またスペクトルも複雑であるために同定するには至っていない。しかし、一酸化炭素との反応により多数の生成物とともに *cis* 型のジカルボニル；ビス- μ -シリレン錯体 *cis*- $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-SiPhH})]_2$ (**cis-17f**) が得られた。単離収率は 35 % と低かったが、**cis-17f** が得られたことから **2j** がビス- μ -シリル錯体であることが示唆される。

ビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (**3d-syn/anti**) および混合架橋型の $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-SiPhMe})$ (**3e**) と一酸化炭素との反応では *trans*- $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$ (**19**) が生成した。錯体 **3d** ならびに **3e** と一酸化炭素との反応では μ -カルボニル配位子を有する錯体を含む多数の生成物が得られたが、カラムクロマトグラフィーによる精製、あるいは結晶化によりビス- μ -シリレン錯体 *cis*-**17d**, *trans*-**17d** および *trans*-**17e** を単離した。

錯体 **17d** についてはケイ素上の置換基の配向性によってもスペクトルが影響を受けるが、得られた 2 種類の化合物とも ^1H NMR スペクトルには Cp' 基に由来するピークは 1 本しか観測されなかった。従って、得られた化合物は *cis*-**17d-syn** ならびに *trans*-**17d-anti** のいずれかとなるが、NMR 測定からはどちらかを決定することはできなかった。しかし、IR スペクトル測定によってそれぞれを明確に区別することができた。Figure 5-4 に示した様に *cis* 体では 1932 cm^{-1} , 1903 cm^{-1} (sh) にそれぞれ ν_{sym} , ν_{asym} に基づく吸収が観測されたが、*trans* 体では 1899 cm^{-1} に ν_{asym} に基づく吸収が観測されただけであった。



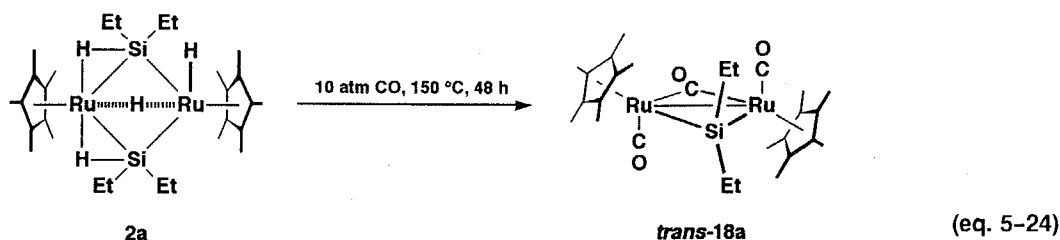
ビス- μ -シリレン錯体 **3e** と一酸化炭素との反応からは、*trans* のカルボニル錯体 *trans*- $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-SiMe}_2)$ (**trans-17e**) が得られた。錯体 **17e** の ^1H NMR スペクトルには Cp' 基のシグナルが非等価に観測され (δ

1.61, 1.74)、また IR スペクトルには ν_{asym} が 1903 cm^{-1} に観測された (Figure 5-4)。このことから **17e** は *trans* 体であることは明らかであるが、この *trans* 体の生成には加熱が必要であった。錯体 **3e** および **2h** の混合物と室温で一酸化炭素を反応させたところ、錯体 **3e** は消失したものの *trans*-**17e** の生成は認められなかった。

カルボニル配位子が *cis* 配位した錯体 *cis*-**17b**, *cis*-**17c** は加熱しても *trans* 体へ異性化せず、*trans* 体が生成したのはケイ素上にアルキル基を有するシリレン錯体についてのみであった。電子求引性基の存在によって金属中心とケイ素との $d_{\pi}-d_{\pi}$ 相互作用が強まることは知られているが、ここで観察された *cis* - *trans* の異性化についても金属-ケイ素結合の強さが影響を与えている可能性が高い。しかし、**3d**, **3e** の反応では未同定の副生成物も大量に得られており、得られた錯体 **17d**, **17e** の構造については確かではあるが、その反応機構について議論することは現段階では難しい。

(2) μ -カルボニル; μ -シリレン錯体の合成

ビス- μ -シリル錯体 **2b** と一酸化炭素との反応では、加熱することによって生成したビス- μ -シリレン錯体 **3b** が CO と反応したと考えられる。しかし、既に明らかにした様にケイ素上の置換基がアルキル基であった場合には、その電子的な効果のためにビス- μ -シリル錯体の η^2 -Si-H 結合は酸化的付加を示さない (2章参照)。実際に、ビス- μ -ジエチルシリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiEt}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2a**) と一酸化炭素との反応では **2b**, **2f** の様にジカルボニル; ビス- μ -シリレン錯体 **17** が高収率で得られることはなかった。しかし、長時間、一酸化炭素雰囲気下で加熱することにより μ -カルボニル; μ -ジエチルシリレン錯体 *trans*- $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiEt}_2)(\mu\text{-CO})$ (*trans*-**18a**) を得た (eq. 5-24; 10 atm CO, 150°C , 48 h)。



錯体 *trans*-**18a** の ^{13}C NMR スペクトルには架橋カルボニル、末端カルボニル配位子のシグナルが δ 263.1, 203.2 にそれぞれ観測された。また、ケイ素上のエチル基の ^{13}C シグナルは δ 9.9 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.2 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) に2本観測され、また IR スペクトルには 1910 cm^{-1} に ν_{asym} に帰属できる吸収のみが観測された (Figure 5-5)。この結果から錯体 **18a** は Ru_2Si 面上に対称面を有する構造、すなわち *trans* 体であることがわかる。また、X線回折法により錯体 **18a** が *trans* 体であることを確認した (後述)。

ジカルボニル; ビス- μ -シリレン錯体が3~6時間程度の反応時間で得られたのに対し、**18a** の生成には48時間以上必要であった。また、錯体 **2a** については相当するビス- μ -シリレン錯体を得られていないこと、**18a** では架橋ケイ素が1つ脱離していることなどを考慮すると、**2a** と CO の反応は **2b** と異なる反応機構で進行すると考えられる。

反応を重ベンゼン中に行ない、**2a** のケイ素がどのような形で脱離したかを調べたところ、反応後の溶液には微量

ではあったがジエチルシランの Si-H に由来するシグナルが δ 3.85 (quintet, $J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz) に観測された (ca. 3 % based on **2a**)。また、 δ 4.80 には 1,1,2,2-テトラエチルジシランに由来すると思われるシグナルも観測された (ca. 5 %)。ビス- μ -シリル錯体は C_6D_6 との間で H/D 交換反応を起こすことは既に報告した通りだが (2章参照)、その反応は極めて遅く、本実験の結果には影響を及ぼさないと考えられる。全体として **2a** の 4H 分のヒドリドは系中には 10 % 程度しか残っていない

ことから、**2a** の架橋ケイ素とヒドリドはジエチルシランとしてではなく、主に水素とシリレン [$:\text{SiEt}_2$] として脱離していることが予想される。しかし、ビス- μ -シリレン錯体 [$\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiEt}_2)(\mu\text{-H})_2$] (**3a**) は得られないことから、dissociative な **2b** の反応とは異なり、一酸化炭素の配位によって水素ならびにケイ素の脱離が引き起こされる associative な機構によって反応は進行するものと考えられる。

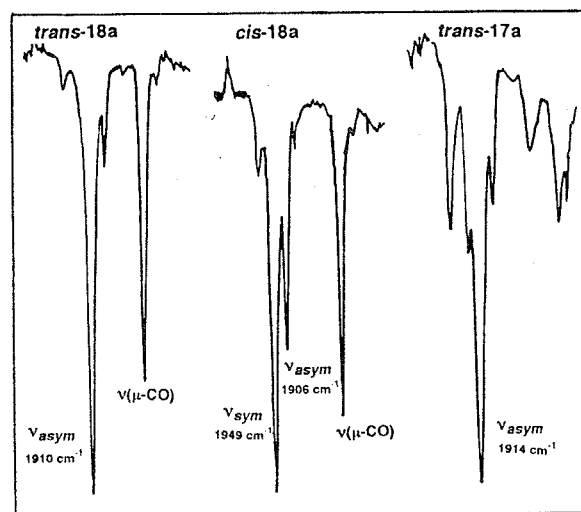
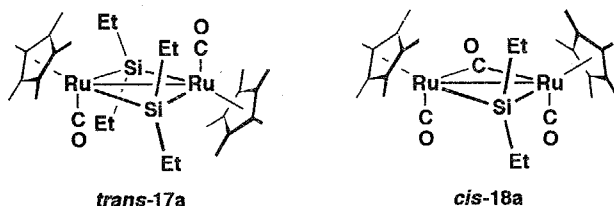


Figure 5-5 *trans*-**18a**, *cis*-**18a** および *trans*-**17a** の IR スペクトル (KBr, cm^{-1})



反応を 30 時間程度で終了させたところ、ジカルボニル；ビス- μ -ジエチルシリレン錯体 *trans*-[$\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-SiEt}_2)_2$] (*trans*-**17a**) を単離することができた。収量は微量であったが、 ^1H , ^{13}C NMR ならびに IR スペクトルに基づき *trans* 体と帰属した。 ^{13}C NMR スペクトルにはケイ素上のエチル基に由来するピークは 1 組しか観測されず、また IR スペクトルには 1906 cm^{-1} に ν_{asym} に基づく吸収は観測されたが (Figure 5-5)、架橋カルボニルの伸縮振動による吸収は観測されなかった。

THF 中で反応を行なうことにより *trans*-**18a** の異性体である *cis*-**18a** を得た。カラムクロマトグラフィーを用いて *trans*-**18a** と *cis*-**18a** を分離したが、その収率は低く ($< 1\%$)、全ての分光学的データを得ることはできなかった。しかし、IR スペクトルには *cis* 体に特徴的な 2 本の吸収が観測され (Figure 5-5: ν_{sym} ; 1949 cm^{-1} , ν_{asym} ; 1914 cm^{-1})、また架橋カルボニル配位子の $\nu(\mu\text{-CO})$ に基づく吸収が 1742 cm^{-1} に観測されたことから *cis* 体であると帰属した。また、*cis*-**18a** は加熱により異性化し、*trans* 体を与えた。

錯体 *trans*-**18a** と類似した構造を有する *trans*-[$\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-CO})$] (*trans*-**18b**) はモノ- μ -ジフェニルシリレン錯体 [$\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)$] (**15a**) と一酸化炭素との反応により得ることができ、X線回折法ならびに各種分光学的測定によりその構造を確認することができた。

以上、得られたカルボニル錯体の分光学的データを Table 5-5 にまとめた。次節では錯体 *cis*-17b, *trans*-18a および *trans*-18b の構造について述べる。

Table 5-5 カルボニル μ -シリレン錯体 17, 18 の分光学的データ

Compound	$\nu_{\text{sym}}(^1\text{CO})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{asym}}(^1\text{CO})$ (cm^{-1})	$\nu(^{13}\text{CO})$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{H}} \text{Cp'}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}} ^1\text{CO}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}} ^{13}\text{CO}$ (ppm)	$\delta ^{29}\text{Si}$ (ppm)
<i>cis</i> -[Cp'Ru(CO)(μ -SiPh ₂) ₂] (<i>cis</i> -17b)	1955	1922		1.46 ^a (1.52) ^b	204.6		211.4
<i>cis</i> -[Cp'Ru(CO)] ₂ (μ -SiPh ₂)(μ -SiPh(OH)) (<i>cis</i> -17c)	1945	1914		1.64 ^a	205.0		205.2 193.7
<i>cis</i> -[Cp'Ru(CO)(μ -SiPhMe)] ₂ (<i>cis</i> -17d)	1932	1903		1.36 ^a	205.6		----
<i>cis</i> -[Cp'Ru(CO)(μ -SiPhH)] ₂ (<i>cis</i> -17f)	1938	1910		1.88 ^b	204.7		----
<i>trans</i> -[Cp'Ru(CO)(μ -SiEt ₂) ₂] (<i>trans</i> -17a)		1906		1.81 ^a	204.9		----
<i>trans</i> -[Cp'Ru(CO)(μ -SiPhMe)] ₂ (<i>trans</i> -17d)		1899		1.58 ^a	205.5		----
<i>trans</i> -[Cp'Ru(CO)] ₂ (μ -SiPhMe)(μ -SiMe ₂) (<i>trans</i> -17e)		1903		1.61 ^a 1.74	-----		----
<i>cis</i> -[Cp'Ru(CO)] ₂ (μ -SiEt ₂)(μ -CO) (<i>cis</i> -18a)	1949	1914	1742	1.74 ^a	-----	-----	----
<i>trans</i> -[Cp'Ru(CO)] ₂ (μ -SiEt ₂)(μ -CO) (<i>trans</i> -18a)		1910	1753	1.78 ^a (1.86) ^b	203.2	263.1	221.2
<i>trans</i> -[Cp'Ru(CO)] ₂ (μ -SiPh ₂)(μ -CO) (<i>trans</i> -18b)		1916	1754	1.63 ^a	205.3	260.3	210.7
<i>trans</i> -[Cp'Ru(CO)(μ -CO)] ₂ (19)		1933	1746	1.71 ^a (1.84) ^b	-----	-----	----

^a measured by benzene-*d*₆, ^b measured by chloroform-*d*.

(3) カルボニル μ -シリレン錯体の構造

カルボニル配位子を有する μ -シリレン錯体 *cis*-17b, *trans*-18a および *trans*-18b についての X 線結晶構造解析の測定条件および結晶学的データを Table 5-6 にまとめた。それぞれ測定は 23 °C で行ない、測定したデータのうち 3 σ 以上の強度を持つ独立反射を用いて解析した。直接法で 2 つのルテニウム原子の位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。水素以外の全ての原子は非等方的に展開した。以下、各々の錯体の構造について述べる。

***cis*-[Cp'Ru(CO)(μ -SiPh₂)₂] (*cis*-17b) の構造。** ジカルボニル μ -ジフェニルシリレン錯体 *cis*-17b の X 線構造解析にはトルエン溶液中より晶出させた黄色のプリズム晶を用いた。Figure 5-6 に錯体 17b の分子構造を、Table 5-7 には原子間距離と結合角のうち重要なものをまとめた。

錯体 17b の 2 つのルテニウム原子と 2 つのケイ素によって構成される中心部 Ru₂Si₂ の内角の和は 360° であり、4 つの原子は同一平面上に存在する。2 つのカルボニル配位子は、この面に対し同じ側から配位しており、*cis* 型であることがわかる。また、錯体 17b は反磁性であり、そのことからルテニウム間に単結合の存在が示唆される。ルテニウム間の結合距離は 3.113(2) Å であり、本研究で得られた錯体の中では最も大きな値を示した。より大きな

Table 5-6 錯体 *cis*-17b, *trans*-18a, *trans*-18b の結晶学的データと測定条件

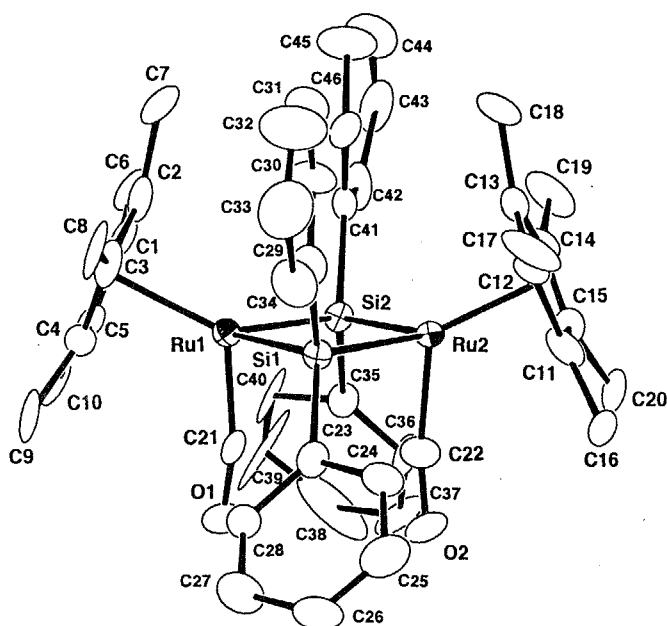
	<i>cis</i> -17b	<i>trans</i> -18a	<i>trans</i> -18b / 0.5 × 19
(a) Crystal Parameters			
formula	C ₄₆ H ₅₀ O ₂ Ru ₂ Si ₂	C ₂₇ H ₄₀ O ₃ Ru ₂ Si	C ₄₇ H ₅₅ O ₅ Ru ₃ Si
crystal system	orthorhombic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> na2 ₁	<i>C</i> 2 ₁ / <i>C</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	34.741(6)	34.182(8)	11.197(4)
<i>b</i> , Å	11.709(2)	9.840(4)	18.943(5)
<i>c</i> , Å	10.215(1)	18.584(4)	10.954(2)
α , deg			99.39(2)
β , deg		115.65(1)	90.02(2)
γ , deg			75.51(2)
<i>V</i> , Å ³	4155(2)	5635(5)	2217(1)
<i>Z</i>	4	8	2
<i>D</i> _{calcd} , g/cm ³	1.428	1.515	1.544
temp, °C	23	23	23
μ , cm ⁻¹ (Mo- <i>K</i> α)			10.80
(b) Data Collection			
diffractometer	Rigaku AFC-5R	Rigaku AFC-5R	Rigaku AFC-5R
radiation	Mo- <i>K</i> α (λ = 0.71069 Å)	Mo- <i>K</i> α (λ = 0.71069 Å)	Mo- <i>K</i> α (λ = 0.71069 Å)
monochromator	graphite	graphite	graphite
scan type	ω / 2 θ	ω / 2 θ	ω / 2 θ
2 θ _{max}	50.0°	45.0°	50.0°
scan speed, deg/min	16.0	16.0	16.0
refins collected	5385	5548	8243
independent data	5385	5548	7809
independent data obsd	3920	2849	3290
(c) Refinement			
<i>R</i>	0.0594	0.0541	0.056
<i>R</i> _w	0.0710	0.0594	0.046
variables	468	299	505

架橋原子を有する [Ru(CO)₃(SnMe₃)(μ -SnMe)]₂⁴⁹ ではルテニウム間の距離は 3.116(3) Å であり、17b においては *cis* 型をした 2 つの嵩高い Cp' 基と 4 つのフェニル基の立体反発のためにルテニウム間の距離が広がったものと考えられる。また、ルテニウム間に結合が存在しない場合にはルテニウム間の距離はさらに広がり、[Ru(CO)₃Br₂]₂ ではその距離は 3.75 Å にまで達することが報告されている⁵⁰。

Ru-Si 間の結合距離は 2.384 Å (*av.*) であり、これまでに報告されている Ru-Si σ -結合の距離の範囲内であった。また、Ru-Si-Ru 間の角度は Ru-Ru 結合の存在のために sp³ 性の原子としては小さな値を示した (*av.* 81.5°)。

trans-[Cp'Ru(CO)]₂(μ -SiR₂)(μ -CO) (*trans*-18a; R = Et, *trans*-18b; R = Ph) の構造。 μ -カルボニル； μ -シリレン錯体 *trans*-18a の X 線構造解析にはトルエン中より晶出させた黄色のプリズム晶を用いた。また、錯体 *trans*-18b の X 線構造解析にはペンタン中より晶出させたプリズム晶を用いたが、得られた結晶は 18b と 2 核の力

(49) Watkins, S. F. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1552.(50) Merlino, S.; Montagnoli, G. *Acta Cryst.* **1968**, 24B, 424.

Figure 5-6 ジカルボニル・ビス- μ -シリレン錯体 cis -[Cp*Ru(CO)(μ -SiPh₂)]₂ (**cis-17b**) の分子構造Table 5-7 錯体 **cis-17b** の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)						(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	3.113(2)					Si1 - Ru1 - Si2	98.6(2)
Ru1 - Si1	2.382(5)	Ru2 - Si1	2.383(5)	Ru1 - C21	1.81(2)	Si1 - Ru2 - Si2	98.4(2)
Ru1 - Si2	2.385(5)	Ru2 - Si2	2.388(5)	Ru2 - C22	1.83(2)	Ru1 - Si1 - Ru2	81.6(2)
Si1 - C23	1.90(2)	Si2 - C35	1.92(2)	C21 - O1	1.15(2)	C23 - Si1 - C29	102.9(8)
Si1 - C29	1.91(2)	Si2 - C41	1.91(2)	C22 - O2	1.15(2)	Ru1 - Si2 - Ru2	81.4(2)
Ru1 - C1	2.37(2)	Ru2 - C11	2.23(2)			C35 - Si2 - C41	105.3(8)
Ru1 - C2		Ru2 - C12	2.30(2)			Ru1 - C21 - O1	168(2)
Ru1 - C3	2.37(2)	Ru2 - C13	2.40(2)			Ru1 - C22 - O2	169(2)
Ru1 - C4	2.27(2)	Ru2 - C14	2.32(2)				
Ru1 - C5	2.26(2)	Ru2 - C15	2.20(2)				

ルボニル錯体 [Cp*Ru(CO)(μ -CO)]₂ (**19**) が 2 : 1 の割合で存在する混晶であった。錯体 **19** の構造については既に報告されており⁵¹、本節ではその構造については議論しないこととする。Figure 5-7 には錯体 **18a**, **18b** の構造を示した。また、Table 5-8 には主な原子間距離ならびに結合角を示した。

Figure 5-7 から明らかなように錯体 **18a**, **18b** はいずれも *trans* 体であり、2つのカルボニル配位子は Ru₂SiC の形成する平面の上下から配位している。ケイ素上の置換基が **18a** ではエチル基であり、**18b** ではフェニル基であるという違いがあるが、両者の結合距離ならびに結合角は同程度の値を示した。

ルテニウム間の距離は 2.872(1) Å (**18a**), 2.846(2) Å (**18b**) といずれも報告されている Ru-Ru 単結合距離の範囲内の値であった。また、Ru-Ru 単結合を考えることによってそれぞれのルテニウムは配位飽和となる。sp³ 性の原

(51) (a) Davison, A.; McCleverty, J. A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1133. (b) King, R. B.; Iqbal, M. Z.; King Jr., A. D. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 171, 53. (c) Steiner, A.; Gornitzka, H.; Stalke, D.; Edelmann, F. T. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, C21.

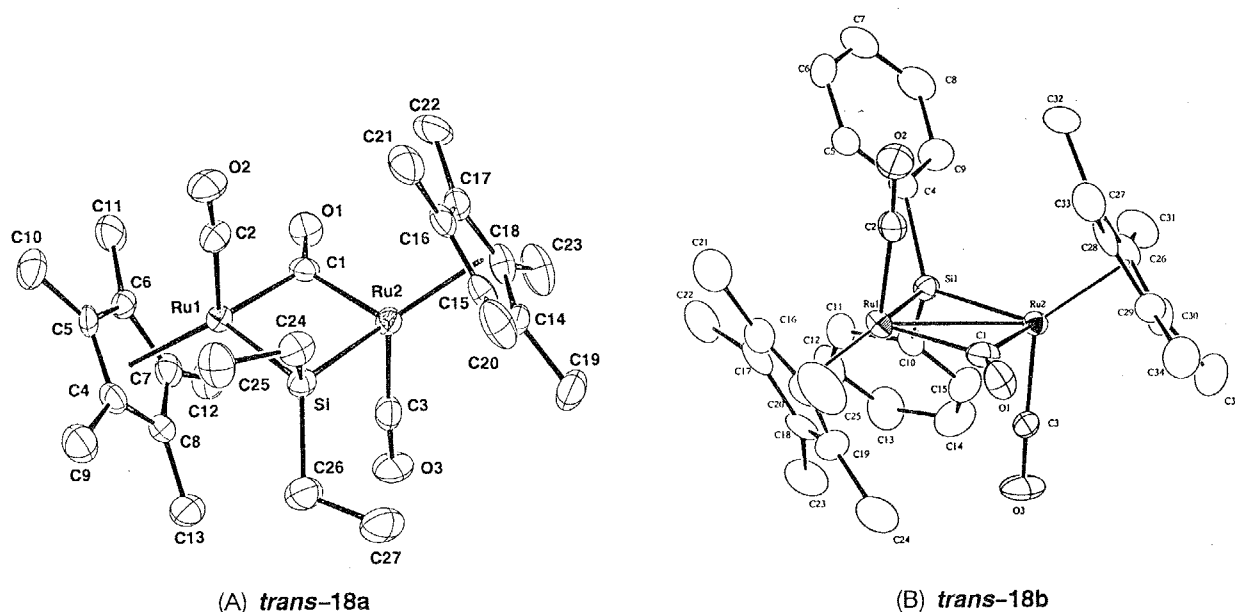


Figure 5-7 μ -カルボニル： μ -シリレン錯体 *trans*-[Cp*Ru(CO)](μ -SiR₂)(μ -CO) (18a; R = Et, 18b; R = Ph) の分子構造： (A) *trans*-18a, (B) *trans*-18b

Table 5-8 錯体 *trans*-18a, *trans*-18b の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

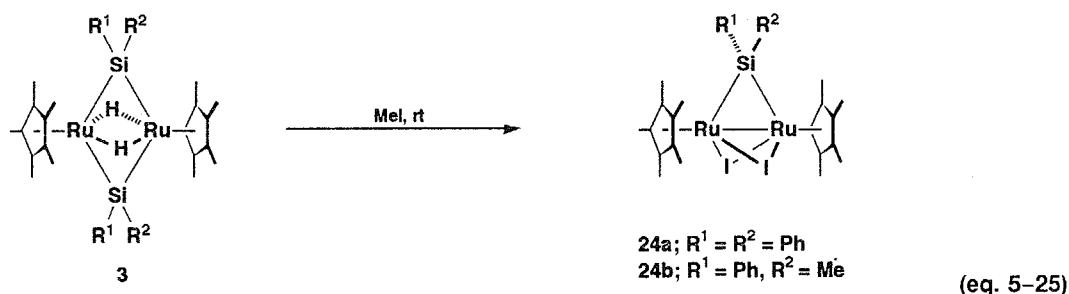
(a) Bond Lengths (Å)							
<i>trans</i> -18a				<i>trans</i> -18b			
Ru1 - Ru2	2.872(1)	Ru2 - Si1	2.389(3)	Ru1 - Ru2	2.846(2)	Ru2 - Si1	2.385(4)
Ru1 - Si1	2.386(3)	Ru2 - C1	2.06(1)	Ru1 - Si1	2.382(4)	Ru2 - C1	1.99(2)
Ru1 - C1	2.03(1)	Ru2 - C3	1.85(1)	Ru1 - C1	2.04(2)	Ru2 - C3	1.84(2)
Ru1 - C2	1.85(1)	C1 - O1	1.17(1)	Ru1 - C2	1.77(2)	C1 - O1	1.19(2)
C2 - O2	1.14(1)	C3 - O3	1.13(1)	C2 - O2	1.20(2)	C3 - O3	1.14(2)
Si1 - C24	1.90(1)	Si1 - C26	1.91(1)	Si1 - C4	1.92(1)	Si1 - C10	1.93(1)
Ru1 - C4	2.32(1)	Ru2 - C14	2.22(1)	Ru1 - C16	2.23(2)	Ru2 - C26	2.26(1)
Ru1 - C5	2.340(9)	Ru2 - C15	2.30(1)	Ru1 - C17	2.23(2)	Ru2 - C27	2.31(2)
Ru1 - C6	2.27(1)	Ru2 - C16	2.32(1)	Ru1 - C18	2.29(1)	Ru2 - C28	2.27(1)
Ru1 - C7	2.252(8)	Ru2 - C17	2.32(1)	Ru1 - C19	2.30(2)	Ru2 - C29	2.27(1)
Ru1 - C8	2.278(9)	Ru2 - C18	2.27(1)	Ru1 - C20	2.23(2)	Ru2 - C30	2.21(1)

(b) Bond Angles (Deg)							
<i>trans</i> -18a				<i>trans</i> -18b			
Si1 - Ru1 - C1	99.0(3)	Si1 - Ru2 - C1	98.0(3)	Si1 - Ru1 - C1	97.6(5)	Si1 - Ru2 - C2	99.1(5)
Ru1 - Si1 - Ru2	73.94(9)	Ru1 - C1 - Ru2	89.1(4)	Ru1 - Si1 - Ru2	73.3(1)	Ru1 - C1 - Ru2	89.9(6)
Ru1 - C1 - O1	136.2(8)	Ru2 - C1 - O1	134.7(8)	Ru1 - C1 - O1	132(1)	Ru2 - C1 - O1	137(1)
Ru1 - C2 - O2	175(1)	Ru2 - C3 - O3	175(1)	Ru1 - C2 - O2	174(1)	Ru2 - C3 - O3	178(1)
C24 - Si1 - C26	102.7(5)			C4 - Si1 - C10	96.8(6)		

子としては鋭角な Ru-Si-Ru 間の角度 (18a; 73.94(9)°, 18b; 73.3(1)°) も Ru-Ru 結合の存在を示唆している。また、ケイ素-ルテニウム間の距離はこれまでに報告された Ru-Si σ -結合距離の範囲に収まっていた。

7節 ヨウ化メタンによる Ru-Si 結合の開裂

ビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SiR}_2)]_2$ (**3b**; $\text{R}_2 = \text{Ph}_2$, **3d**; $\text{R}_2 = \text{PhMe}$) とヨウ化メタン MeI との反応では2つの架橋ケイ素配位子のうち1つが脱離し、代わりに2つのヨウ素がルテニウム間に架橋したジヨード- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-SiR}_2)]$ (**24a**; $\text{R}_2 = \text{Ph}_2$, **24b**; $\text{R}_2 = \text{PhMe}$) が得られた (eq. 5-25)。副生成物としてはカチオン性のアレーン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ (**8**) の生成が観測された。この結果は **3** と MeI の反応では Ru-Si 結合以外にも Si-Ph 結合の切断も同時に起こっていることを示している。錯体 **24** は青色の固体であり、空気中でも比較的安定であった。各種スペクトルデータに基づき錯体 **24a**, **24b** を同定した(実験項参照)。



錯体 **3b** と **3d** の反応では同様な生成物が得られるものの、その反応速度には大きな差が見られた。ビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 **3b** の反応は非常に遅く、溶媒として MeI を用いた場合でも反応終了までに3日を要した (64 % yield)。しかし、同様の条件であったにも関わらずビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 **3d** の反応は、僅か3時間で終了した (59 % yield)。

ビス- μ -シリレン錯体とヨウ化メタンとの反応は溶媒によっても大きく影響を受ける。3.5 倍モルの MeI と錯体 **3b** の反応を塩化メチレンを溶媒として行なったところ、反応は3日で終了し、46 % の収率で錯体 **24a** が得られた。しかし、トルエンを溶媒として用いた場合には反応はほとんど進行しなかった。顕著な溶媒効果が観察されたが、この結果は反応がイオン性の中間体を通して進行することを示唆するものと思われる。

Ru-Si 結合が切断されていることから、反応はヨウ素イオンのケイ素への求核攻撃によって進行すると考えられる。現在のところ、脱離したケイ素を捕捉していないが R_2SiH_2 として遊離したものと考えられる。また、ビス- μ -ジフェニルシリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2b**) とヨウ化メタンとの反応では錯体 **24a** は得られず、クロロホルムの場合と同様にカチオン性の η^6 -アレーン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+\text{I}^-$ (**8**) が得られただけであった。

ジヨード- μ -シリレン錯体の反応。 錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-SiPh}_2)]$ (**24a**) と NaBH_4 との反応、あるいは **24a** を THF 中、リチウム存在下での水素との反応ではモノ- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)]$ (**15a**) の生成が観察された。しかし、同時にテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) など多数の化合物も生成しており、**15a** の収率は極めて低いものであった。リチウムを用いて錯体 **24** を還元する際に、2核の配位不飽和種 $[\text{Cp}'\text{Ru}](\mu\text{-SiPh}_2)$

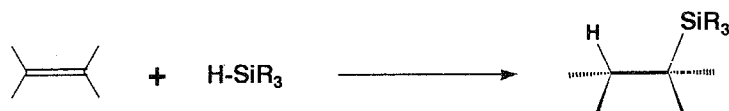
(A) が系中に発生すると考え、水素よりも配位能力の高い一酸化炭素によって効果的に中間体を捕捉しようと試みた
 が、 μ -カルボニル; μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-CO})$ (**18b**) は全く得られず、単核のヨード; μ -カルボニル錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{I})$ が得られたのみであった (18 % yield)。

6章 μ -シリレン錯体と不飽和炭化水素との反応

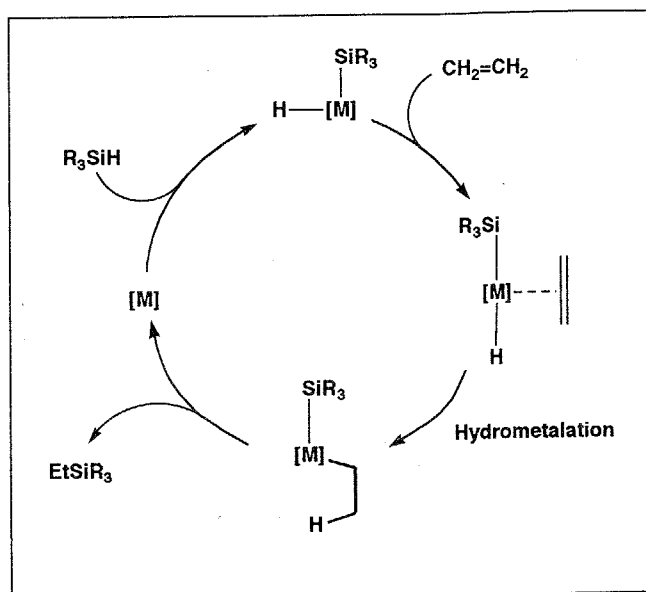
第6章 μ -シリレン錯体と不飽和炭化水素との反応

1節 緒言

オレフィンやアセチレン、ケトン等の多重結合へのヒドロシランの付加、いわゆるヒドロシリル化反応は有機ケイ素化合物の合成法としては一般的な手法であり、工業的にも、また実験室レベルでも広く用いられている方法のひとつである¹。近年では、このような有機ケイ素化合物を用いた高選択的な有機合成法も開発されており、位置および立体選択的なヒドロシリル化反応の開発は重要なテーマとなっている²。



オレフィンのヒドロシリル化反応の機構としては Chalk, Harrod らによって提唱された機構が一般的に受け入れられている (Scheme 6-1)³。Chalk-Harrod 機構 (ヒドロメタル化機構) が受け入れられた理由として、オレフィンの M-H 結合への挿入が非常によく知られた反応であったという点が挙げられる。これに対し、M-Si 結合への挿入反応はフルオロオレフィンやフルオロアルキンなどの一部の活性化された不飽和炭化水素類に限られており⁴、挿入反応に対し M-Si 結合は不活性であると考えられていた。また、アルキル基とヒドリド配位子との間での還元的脱離は極く一般的な反応であり、同様にアルキル基とシリル



Scheme 6-1 Chalk-Harrod 機構

基も容易にアルキルシランとして脱離すると思われていた。しかし、Chalk-Harrod 機構の重要な素反応であるにもかかわらず、アルキル基とシリル基の還元的脱離反応に関する報告は非常に少なく、現在までに2例ほどしか確認されていない (eq. 6-1)⁵。しかも、これらの反応は比較的遅く、アルカンの脱離に比べてアルキルシランの還元的脱離はかなり起こりにくいものと思われる。このことからわかるように、Chalk-Harrod 機構はヒドロシリル化反

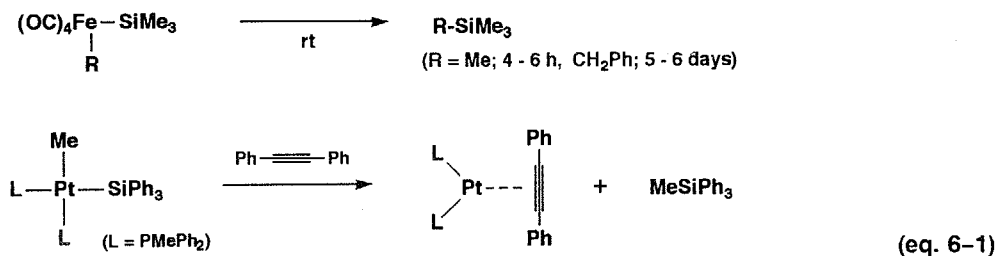
(1) See, for example: (a) Ojima, I. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; Chapter 25, p. 1479. (b) Speir, J. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407.

(2) Yamamoto, K. *触媒* **1992**, *34*, 166 and cited references therein.

(3) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.

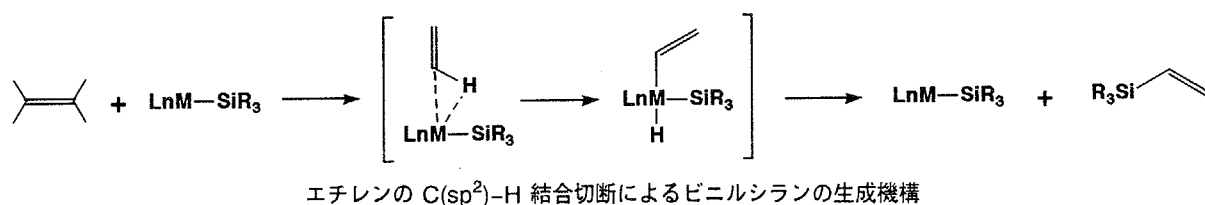
(4) (a) Clark, H. C.; Hauw, T. L. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 429. (b) Bichler, R. E.; Booth, M. R.; Clark, H. C. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 145. (c) Schrieke, R. R.; West, B. O. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 141.

(5) (a) Brinkman, K. C.; Blakeney, A. J.; Krone-Schmidt, W.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1984**, *3*, 1325. (b) Ozawa, F.; Hikida, T.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2844.



応の説明として広く知られているにもかかわらず、その機構に関する決定的な証拠は現在にいたるまで得られていない。

鉄⁶あるいはコバルト⁷、ロジウム触媒^{8a,9}などによる光照射条件下でのオレフィンのヒドロシリル化反応では、ヒドロシリル化生成物であるアルキルシラン以外にも副生成物としてビニルシラン $\text{CH}_2=\text{CHSiR}_3$ が得られることが報告されている。また、反応条件によってはビニルシランの生成が主となることも観察されている⁸。Chalk-Harrod 機構ではこのシリル化反応によるビニルシランの生成をうまく説明することができず、当初はエチレンの $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ 結合の酸化的付加によるビニル中間体の存在などが考えられていた¹⁰。



Wrighton らは鉄触媒 $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SiMe}_3$ を用いた光照射条件下でのヒドロシリル化反応に関して新たに Scheme 6-2 に示した機構を提唱した⁶。彼らは触媒サイクルのそれぞれの段階を詳細に検討することにより、 M-Si 結合へのオレフィンの挿入という新しい素反応の存在を明らかにした。この触媒サイクルの鍵中間体と考えられている $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{H}_2\text{SiMe}_3)]$ にヒドロシランが酸化的に付加し、ヒドリドと β -シリルアルキル基が還元的に脱離することによってアルキルシランが生成し、また活性種が再生する。この時、ビニルシランは中間体 $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_2\text{H}_2\text{SiMe}_3)]$ からの β -水素脱離反応によって生成すると考えられている。

Wrighton らの先駆的な研究以後、相次いで M-Si 結合へのオレフィン類の挿入反応が確認され、現在では Zr ,¹¹ Hf ,^{11a} Fe ,^{6,19} Ru ,¹² Co ,⁷ Pd ¹³ および Pt ¹⁴ などについて M-Si 結合への不飽和炭化水素類の挿入が知られている。

(6) (a) Schroeder, M. A.; Wrighton, M. S.; *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345. (b) Austin, R. G.; Paonessa, R. S.; Giordano, P. J.; Wrighton, M. S. *Adv. Chem. Ser.* **1978**, *168*, 189. (c) Randolph, C. L.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3366.

(7) (a) Reuchel, C. L.; Wrighton, M. S. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3858. (b) Seitz, F.; Wrighton, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 289.

(8) (a) Duckett, S. B.; Perutz, R. N. *Organometallics* **1992**, *11*, 90. (b) Duckett, S. B.; Perutz, R. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 28. (c) Belt, S. T.; Duckett, S. B.; Haddleton, D. M.; Perutz, R. N. *Organometallics* **1989**, *8*, 748. (d) Duckett, S. B.; Haddleton, D. M.; Jackson, S. A.; Perutz, R. N.; Poliakov, M.; Upmacis, R. K. *Organometallics* **1988**, *7*, 1526.

(9) Millian, A.; Fernandez, M. J.; Bentz, P.; Maitlis, P. M. *J. Mol. Catal.* **1984**, *26*, 89.

(10) Ruiz, J.; Bentz, P. O.; Mann, B. E.; Spencer, C. M.; Taylor, B. F.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2709.

(11) (a) Arnold, J.; Engeler, M. P.; Elsner, F. H.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1989**, *8*, 2284. (b) Procopio, L. J.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1870. (c) Procopio, L. J.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 3087.

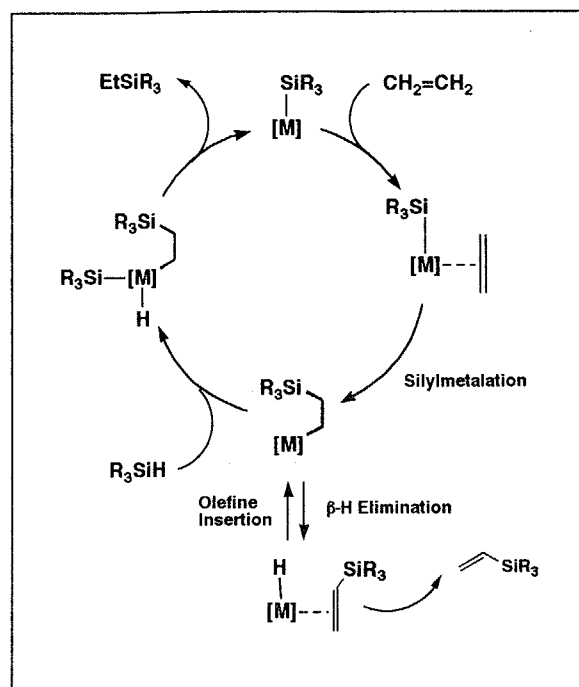
(12) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Nakano, M.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 703.

(13) Murakami, M.; Yoshida, T.; Ito, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 2900.

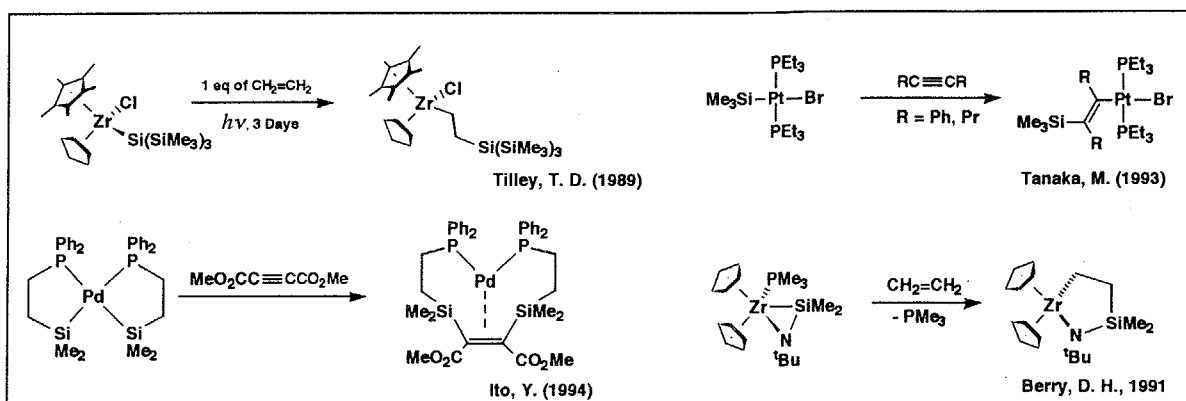
(Scheme 6-3)。これらの挿入反応の中で Wakatsuki らは Ru-Si 結合へのオレフィンの挿入と、その逆反応である β -シリルアルキル基からの [1,3]-ケイ素移動反応 (β -ケイ素脱離) が、「M-H 結合へのオレフィンの挿入/ β -水素脱離」の場合と同様に可逆的に進行することを明らかにした¹²。

Wrighton らはヒドロシリル化反応の活性種がヒドリドを持たない $[\text{LnM}-\text{SiR}_3]$ であると結論したが、ヒドリドとシリル基の両方を有する場合のオレフィン類の挿入の選択性については不明な点が残されている。M-Si 結合へのオレフィンの挿入反応例についてはこれまでに述べたが、M-H 結合への挿入はそれ以上に多くの例が知られている。最近、アセチレン類のヒドロシリル化反応において、反応の第一段階はヒドリド-シリル中間体の M-H 結合ではなく、M-Si 結合への配位アセチレンの挿入であるとする機構が Crabtree,¹⁵ Ojima¹⁶ らによって提唱された。

イリジウム触媒 $[\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{PO})_3\}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ によるフェニルアセチレン $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ のヒドロシリル化反応では選択的にヒドロシランの trans 付加体である (Z)- $\text{Ph}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{SiR}_3$ が得られる¹⁵。重水素を用いてアセチレンを標識することにより、その機構はアセチレンの C-H 結合の切断を経由しない反応であることが明らかにされた。この trans 付加体は Ir-Si 結合へアセチレンが挿入し、さらに生成したビニル中間体が異性化することによって生ずると考え



Scheme 6-2 Seitz-Wrighton 機構



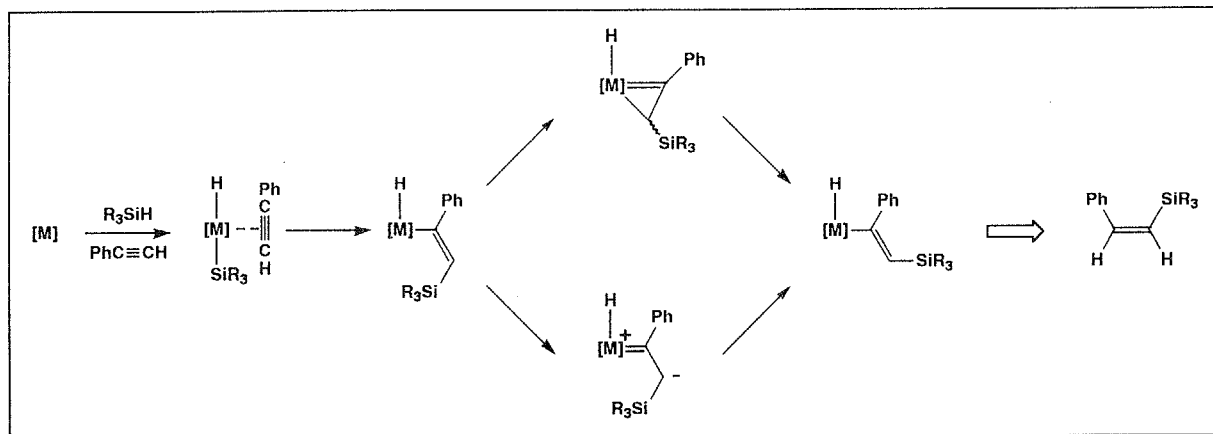
Scheme 6-3 M-Si 結合への不飽和炭化水素類の挿入

(14) (a) Yamashita, H.; Tanaka, M.; Goto, M. *Organometallics* **1993**, *12*, 988. (b) Chatt, J.; Eaborn, C.; Kapoor, P. N. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 109.

(15) (a) Tanke, R. S.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1056. (b) Tanke, R. S.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984.

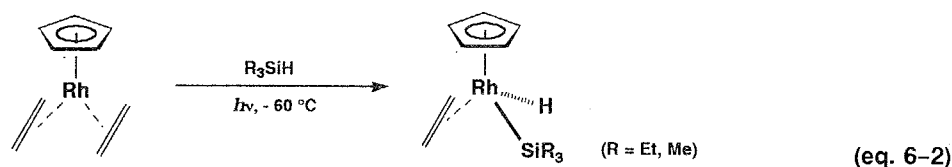
(16) Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 3127.

られている。ここでアセチレンが金属-ヒドリド結合へ挿入した場合には、この異性化が立体的に不利な方向へ進むとし、金属-ケイ素結合への挿入がフェニルアセチレンのヒドロシリル化の第一段階であると結論している (Scheme 6-4)。また、同様な機構はロジウム触媒を用いた系でも提唱されている¹⁶。



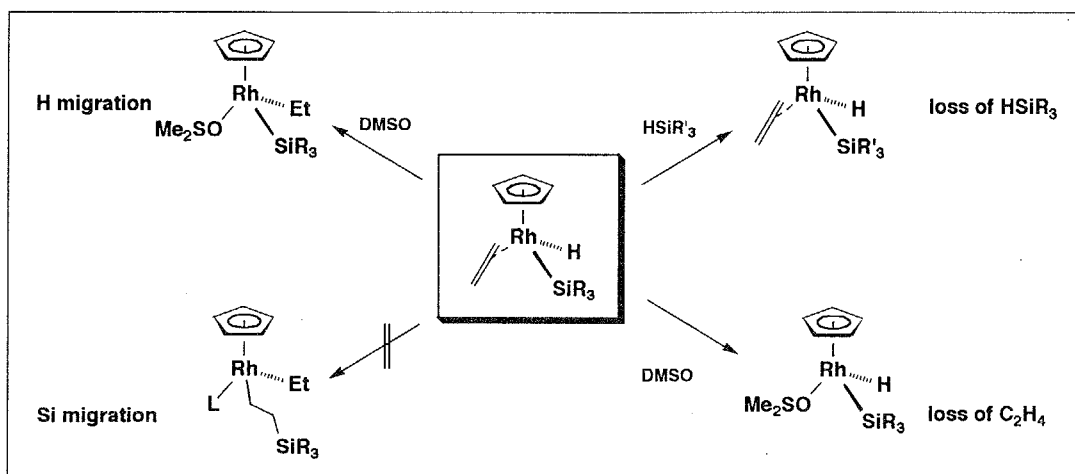
Scheme 6-4 アセチレンへのヒドロシランの trans 付加の予想される機構^{15,16}

Scheme 6-4 に示した反応では M-H 結合ではなく M-Si 結合への不飽和炭化水素の挿入が必要であり、かつ重要な段階となっている。Tanaka らは白金のシリル錯体 $trans-[Pt(PEt_3)_2(X)SiMe_3]$ ($X = Br, I$) の Pt-Si 結合へのジフェニルアセチレンの挿入を観察しているが、同じ反応条件では類似のヒドリド錯体 $trans-[HPt(PEt_3)_2Br]$ の Pt-H 結合にはアセチレンが挿入しないことも併せて報告している^{14a}。さらに Lichtenberger らは $CpFe(CO)_2SiMe_3$, $CpFe(CO)_2H$ および $CpFe(CO)_2CH_3$ の光電子スペクトル測定から、オレフィンが Fe-H 結合よりも Fe-SiMe₃ 結合へ挿入しやすいと予測している¹⁷。しかしながら、M-H 結合と M-Si 結合の両方を有する錯体の量論反応として M-Si 結合へのオレフィン類の選択的な挿入反応を実証できた例は皆無である。



Perutz らは金属中心上にヒドリドとシリル基およびエチレンを配位子として有する錯体 $CpRh(C_2H_4)(H)SiEt_3$ を合成・単離した (eq. 6-2)^{8a-c}。このヒドリドシリル錯体はヒドロシリル化反応の触媒として機能することが明らかにされ、彼らも Wrighton らと同様にヒドロシリル化は M-Si 結合へのオレフィンの挿入によって進むと結論した。一見、このヒドリドシリル錯体は Chalk-Harrod 機構におけるヒドロシリル化反応の中間体と考えられそうであるが、実際の反応では Rh-H 結合へ配位エチレンが挿入することによって生成したアルキルシリル錯体 $CpRh(Et)SiR_3$ が活性種として働くことが明らかにされた^{8a}。この時、エチル基は spectator 配位子として反応には全く関与しないとされている。また、Perutz らはヒドリド-シリル錯体 $CpRh(C_2H_4)(H)(SiR_3)$ と様々な基質との反応を調べているが^{8b}、観察された反応様式は (1) H-SiR₃ の還元的脱離 (2) C₂H₄ の脱離 (3) M-H 結合への配位エチレンの挿入の

(17) Lichtenberger, D. L.; Rai-Chaudhuri, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2923.

Scheme 6-5 $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H})(\text{SiR}_3)$ の反応性⁸

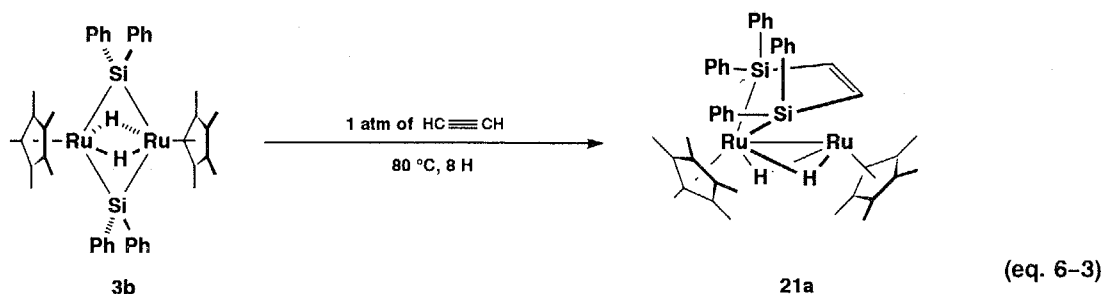
3種類であり (Scheme 6-5)、化学量論的な反応で M-Si 結合へのオレフィンの挿入を確認することはできなかった。ジルコニウムヒドリド-シリル錯体 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PMe}_3)(\text{H})\text{SiPh}_3$ とエチレンとの反応でもエチレンは Zr-H 結合に挿入し、Zr-Si 結合へは全く挿入しないことが確認されている¹⁸。

有機ケイ素化合物の合成ならびに有機合成の見地からもヒドロシリル化反応の機構を明らかにすることは重要であり、その第一段階である挿入の選択性について調べることは意義深いことと思われる。しかし、M-H 結合と M-Si 結合の両方を有するヒドリド-シリル錯体と不飽和炭化水素類との反応については、ここに示した以外に研究例はなく、不飽和炭化水素類の挿入の方向性に関する決定的な証拠は未だ得られていない。本研究で得られたビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiR}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (3) は Cp' 基以外には配位子としてケイ素と水素しか持っておらず、不飽和炭化水素類の挿入の方向性を調べるのに適した構造を有している。本章では以上のような知見をもとにビス- μ -シリレン錯体とアセチレンならびにエチレンとの反応について検討した。

2節 2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2\text{CH=CHSiPh}_2)$ (21a) の合成およびその構造

ビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (3b) と 1 atm のアセチレン $\text{HC}\equiv\text{CH}$ の反応により 2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2\text{CH=CHSiPh}_2)$ (21a) が単一生成物としてほぼ定量的に得られた (eq. 6-3)。80 °C に加熱した場合には反応は 6 時間ほどで終了したが、転化率は低いながらも錯体 3b は室温でもアセチレンと反応し 21a を与えた (4 days, rt, 30 % conv.)。 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR ならびに IR スペクトルおよび元素分析値に基づいて錯体 21a を同定した。また、X線回折法によりその構造を確認した。

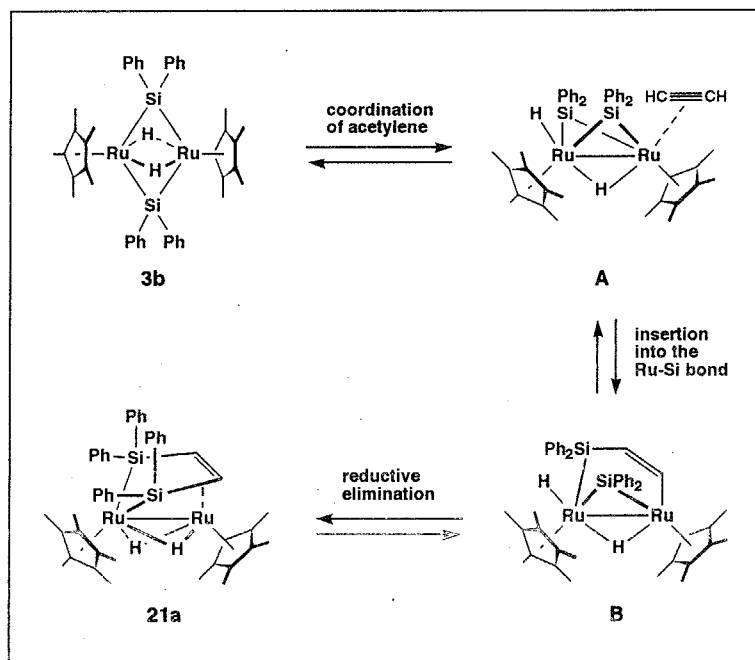
錯体 21a の ^1H および ^{13}C NMR スペクトルにはジシラメタラサイクルに特徴的な吸収が観察された。メタラサイクル中のメチン水素は δ 6.15 に ^{29}Si とのスピンの結合によるサテライトピークを伴って観測された ($^2J_{\text{Si-H}} = 13$ Hz)。また、 ^{13}C NMR スペクトルにはメチン炭素が δ 92.5 に観察された。この時、炭素と水素との間の結合定数は



145.9 Hz であり、 sp^2 性の炭素に特徴的な値を示した。メタラサイクル中のケイ素のシグナルは δ 4.6 に観察された。この値はビス- μ -シリレン錯体 **3b** の架橋ケイ素の化学シフトが δ 109.8 であったのと対照的であり、**21a** のケイ素は末端配位のケイ素であることを示すものと思われる。

予想される反応機構を Scheme 6-6 に示した。まず、ビス- μ -シリレン錯体中のヒドリドが分子内を移動することにより、*cis*-配位のビス- μ -シリレン中間体が形成され、そこにアセチレンが $2e$ ドナーとして π -配位することにより中間体 **A** が生成する。続いて、配位アセチレンが Ru-Si 結合に挿入することにより **B** が生じ、さらに、もう一方の架橋ケイ素配位子との間で還元的に脱離することによりジシラルテナサイクルが得られる。この際、ビス- μ -シリレン錯体 **3** のヒドリドの動的過程については既に明らかにした通りであり、ヒドリドが分子内を移動することにより *cis*-ビス- μ -シリレン中間体が生成したものと考えられる。また、トリメチルホスフィンとの反応により中間体 **A** のモデル化合物と考えられる $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})]_2(\text{PMe}_3)(\text{H})_2$ (**20**) が得られていることから（5章参照）、ビス- μ -シリレン錯体と $2e$ ドナーとの反応により、いったんは **A** が生成すると予想される。不飽和炭化水素類の M-Si 結合への挿入反応については緒言で述べたように幾つかの例が知られており、中間体 **B** の存在を支持するものである。

選択的な Ru-Si 結合へのアセチレンの挿入については、重水素で標識したアセチレンを用いることによって確認することができた。アセチレン- d_2 とビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 **3b** との反応では、メタラサイクル中の 3, 4 位が重水素化された 2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2-(\mu\text{-SiPh}_2\text{CD}=\text{CDSiPh}_2)$ (**21a-d}_2**) が定量的に得られた。錯体 **21a-d}_2** の ^1H NMR スペクトルにはメチン水素に基づくシグナルは全く観察されず、また 2H 分の積分強度を有するヒドリドシグナルが **21a** の場合と同様に δ -14.30 に観察された (Figure 6-1)。この結果

Scheme 6-6 錯体 **21a** の生成機構

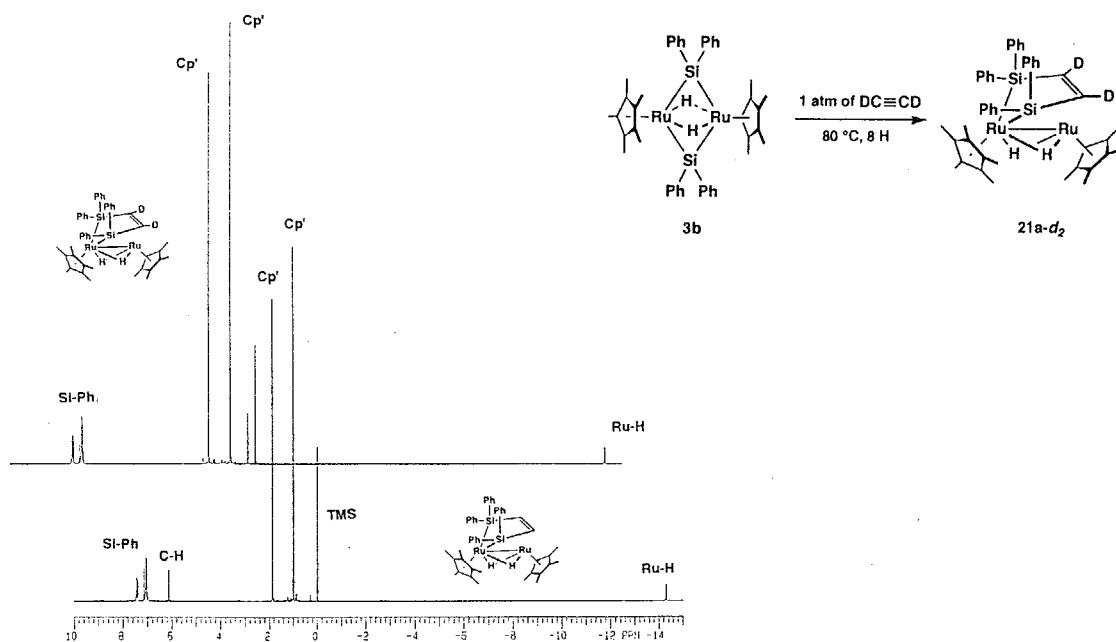
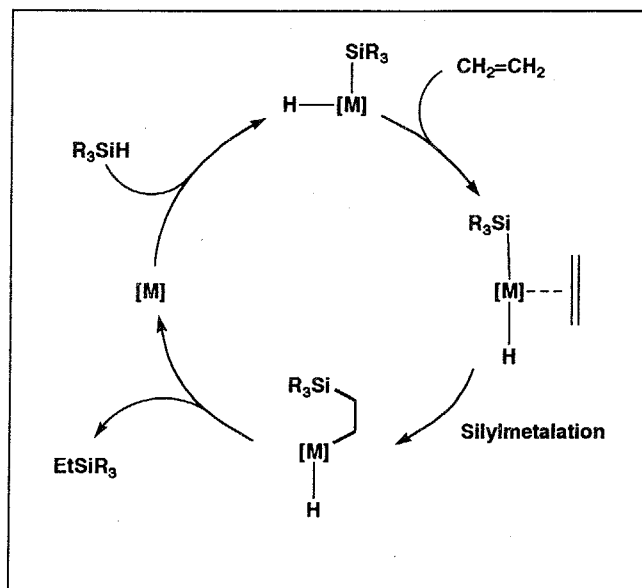


Figure 6-1 2,5-ジシリルテナシクロペンテン錯体 **21a** および **21a-d₂** の ^1H NMR スペクトル (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6)

は、反応はアセチリドの形成、あるいは Ru-H 結合へのアセチレンの挿入を経由しない機構で進むことを示しており、アセチレンが選択的に Ru-Si 結合へ挿入したことを支持するものである。

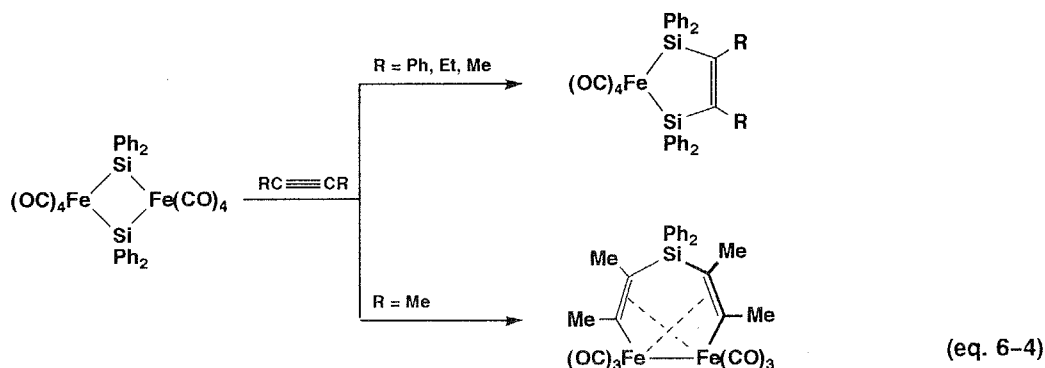
これまでに金属-ヒドリド結合への挿入に優先する金属-ケイ素結合への不飽和炭化水素類の挿入が観察された例はなく、ここで得られた結果はヒドリド-シリル錯体の反応としては最初の例と思われる。また、Scheme 6-6 に示した機構はヒドロシリル化反応を考えた場合、ヒドリド-シリル中間体の M-Si 結合に選択的にオレフィンが挿入する機構（シリルメタル化機構）の存在を強く支持するものである (Scheme 6-7)。

ビス- μ -シリレン錯体とアルキン類の反応についてはこれまでも 1 例だけ報告されている。Corriu らはビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\mu\text{-SiPh}_2)]$ とアセチレン類との反応から単核の 2,5-ジシリシクロペンテン錯体 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiPh}_2\text{-CR=CRSiPh}_2)$ (R = Ph, Et, Me) を合成した (eq. 5-4)¹⁹。また、2-ブチンを用いた場合には 2 分子のアセチレンが Fe-Si 結合に挿入した錯体も同時に得られている。

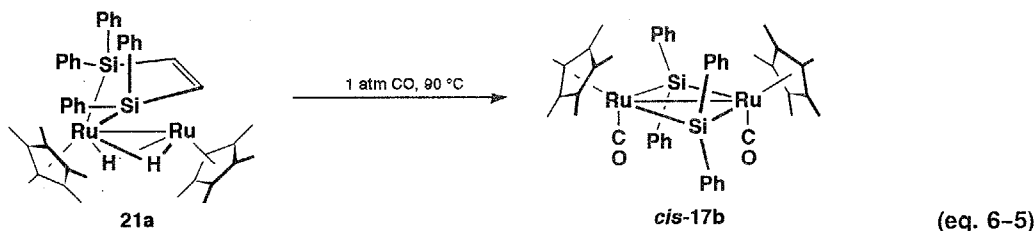


Scheme 6-7 シリルメタル化機構

(19) (a) Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 278. (b) Carré, F. H.; Moreau, J. J. E. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3099.



2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体 **21a** は比較的、空気・水に対して安定であった。また、**21a** のベンゼン溶液を封管した NMR チューブを 70 °C に加熱しても、そのスペクトルには全く変化は観察されなかった (3 days)。しかし、トルエン溶液中、還流条件下では 10 時間以内に全ての錯体 **21a** は分解し、錯体 **3b** を含む多数の未同定の化合物を与えた。9 倍モルの PMe₃ を系に添加することにより分解反応の速度は低下し (50 % conv. 10 h)、また **3b** 以外の化合物の生成も抑制された。1 atm の一酸化炭素と錯体 **21a** は室温では反応しなかったが、90 °C では速やかに反応し、ジカルボニル；ビス- μ -シリレン錯体 [Cp'Ru(CO)(μ -SiPh₂)]₂ (*cis*-**17b**) を定量的に与えた (eq. 6-5)。これらの結果は、加熱によって錯体 **21** のメタラサイクル中の Si-C 結合が切断されたことを示すものであり、Scheme 6-6 に示した機構においてビス- μ -シリレン錯体 **3b** を可逆的に与える経路の存在を示唆するものと考えられる。

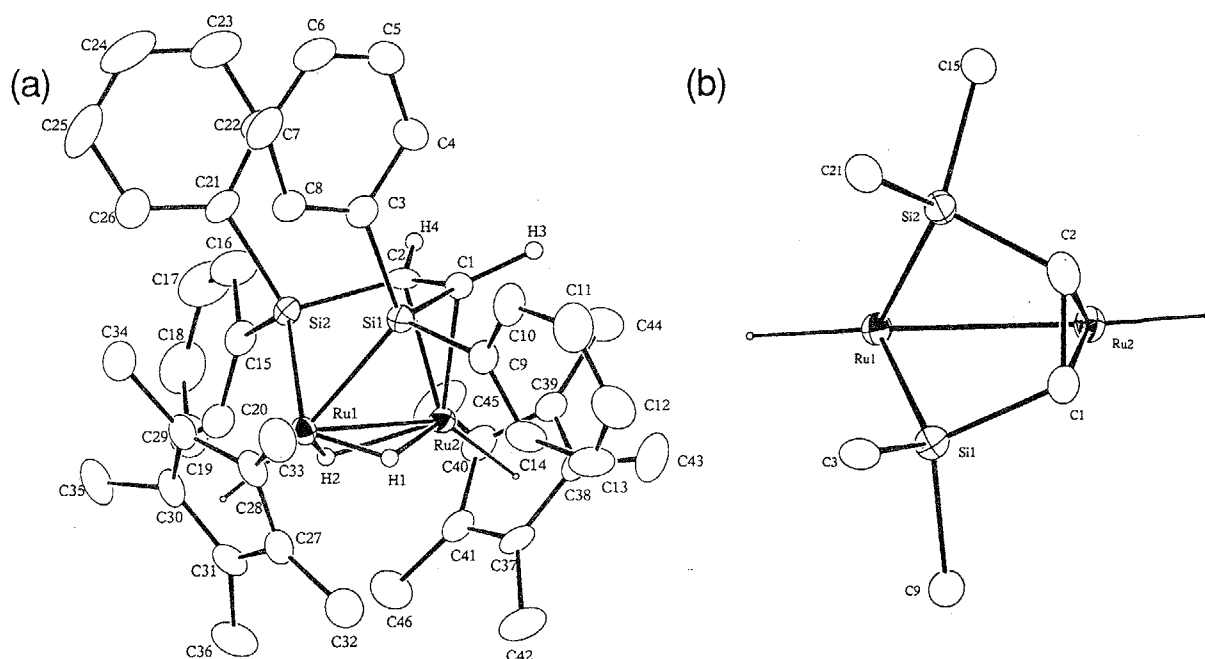


[Cp'Ru(μ -H)]₂(μ -SiPh₂CH=CHSiPh₂) (21a**) の構造。** 錯体 **21a** の X 線構造解析にはペンタン溶液中より晶出させた紫色のプリズム晶を用いた。結晶は単斜系に属し、空間群は *P*2₁/*c* であった。測定条件および結晶学的データを Table 6-1 にまとめた。23 °C で測定したデータのうち 3 σ 以上の強度を持つ 4246 の独立反射データを用いて解析した。直接法で 2 つのルテニウムの位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。水素以外の全ての原子は非等方的に展開し、ルテニウムに配位したヒドリドに関しては等方的に展開した。差フーリエ図により錯体 **21a** の 2 つのヒドリド配位子の位置を決定することができた。Figure 6-2 には錯体 **21a** の分子構造を示した。また、錯体 **21a** の原子間距離ならびに結合角のうち重要なものを Table 6-2 にまとめた。

錯体 **21a** のルテニウム間の距離は 2.759(1) Å であり、2 つのルテニウムは μ - η^2 : η^2 -[SiPh₂CH]₂ フラグメントによって結び付けられている。メタラサイクルを形成している 4 つの原子 (Si1, Si2, C1, C2) はほぼ同一平面上に位置しており、(Ru1, Si1, Si2) によって構成される面とは Si1-Si2 を軸として交差している。また、その二面角の

Table 6-1 錯体 21a の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	$C_{46}H_{54}Ru_2Si_2$	diffractometer	Rigaku AFC-SR
crystal system	monoclinic	radiation	Mo-K α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)
space group	$P2_1/c$	monochromator	graphite
$a, \text{ \AA}$	18.625(5)	scan type	$\omega/2\theta$
$b, \text{ \AA}$	12.290(2)	$2\theta_{\max}$	50.0°
$c, \text{ \AA}$	19.657(4)	scan speed, deg/min	16.0
$\alpha, \text{ deg}$		refins collected	7841
$\beta, \text{ deg}$	114.50(2)	independent data	7596
$\gamma, \text{ deg}$		independent data obsd	4246
$V, \text{ \AA}^3$	4094(1)	(c) Refinement	
Z	4	R	0.041
$D_{\text{calcd}}, \text{ g/cm}^3$	1.403	R_w	0.033
temp, $^\circ\text{C}$	23	variables	451
$\mu, \text{ cm}^{-1} (\text{Mo-K}\alpha)$	8.10		

Figure 6-2 2,5-ジシリルテナシクロペンテン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2\text{CH=CHSiPh}_2)$ (21a) の (a) 分子構造と (b) そのメタラサイクル部分の拡大図

大きさは約 51° であった。これまでもジシラメタラペンテン骨格を有する単核の錯体は合成されており²⁰、X線回折法によりその構造が明らかにされた例も報告されている^{19b,20a}。いずれの場合もメタラサイクル骨格は平面を成しており、折れ曲がった構造は2核錯体に特徴的なものと思われる。つまり、メタラサイクル中の $\text{C}=\text{C}$ 二重結合のもう一方の金属中心との相互作用によってシクロペンテンは折れ曲がったものと考えられる。

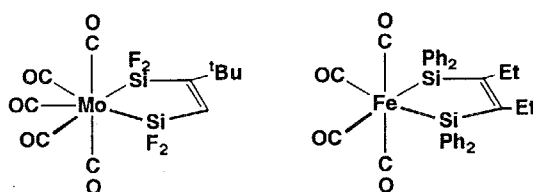
Ru2-C1 , Ru2-C2 の間の距離はそれぞれ $2.270(7)$, $2.243(7) \text{ \AA}$ であり、 Ru-C π -結合の距離に相当している。 C1-C2 間の結合距離は $1.406(9) \text{ \AA}$ であり、これも配位したオレフィンの $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の距離の範囲内であった。ま

(20) (a) Hseu, T. H.; Chi, Y.; Liu, C.-S. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 199. (b) Cheng, C.-W.; Liu, C.-H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 1013. (c) Liu, C.-S.; Cheng, C.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6746. (d) Fink, W. *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 606. (e) Sakurai, H.; Kobayashi, T.; Nakadaira, Y. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, C43. (f) Sakurai, H.; Kamiyama, Y.; Mikoda, A.; Kobayashi, T.; Sasaki, K.; Nakadaira, Y. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, C14.

Table 6-2 2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体 21a の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)						(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	2.759(2)	Ru2 - C1	2.270(7)	Ru1 - C27	2.291(7)	Si1 - Ru1 - Si2	75.83(7)
Ru1 - Si1	2.410(2)	Ru2 - C2	2.243(7)	Ru1 - C28	2.241(7)	C1 - Ru2 - C2	36.3(2)
Ru1 - Si2	2.421(2)	C1 - C2	1.406(9)	Ru1 - C29	2.245(7)	Ru1 - Si1 - C1	102.0(2)
Si1 - C1	1.891(7)	Si2 - C2	1.895(7)	Ru1 - C30	2.221(7)	C3 - Si1 - C9	100.7(3)
Si1 - C3	1.912(8)	Si2 - C15	1.916(7)	Ru1 - C31	2.283(7)	Ru1 - Si2 - C2	101.1(2)
Si1 - C9	1.916(8)	Si2 - C21	1.929(7)	Ru2 - C37	2.200(7)	C15 - Si2 - C21	99.4(3)
Ru1 - H1	1.78	Ru2 - H1	1.85	Ru2 - C38	2.175(8)	Ru2 - C1 - C2	70.8(4)
Ru1 - H2	1.51	Ru2 - H2	1.83	Ru2 - C39	2.164(8)	Si1 - C1 - C2	111.9(5)
C1 - H3	1.27	C2 - H4	1.12	Ru2 - C40	2.152(7)	Ru2 - C2 - C1	72.9(4)
Ru2 ... Si1	3.036(2)	Ru2 ... Si2	2.932(2)	Ru2 - C41	2.198(7)	Si2 - C2 - C1	116.8(5)

た、炭素回りの角度は C1, C2 の sp^2 性を表すものであった (Si1-C1-C2; 111.9(5)°, Si1-C1-H3; 130.6°, C2-C1-H3; 115.2, Si2-C2-C1; 116.8(5)°, Si2-C2-H4; 113.8°, C1-C2-H4; 127.8°)。



X線回折法により構造が明らかにされたジシラメタラシクロペンテン錯体

ケイ素と Ru1 との間の距離はそれぞれ 2.410(2) (Ru1-Si1), 2.421(2) Å (Ru1-Si2) であり、これまでに報告されている Ru-Si 単結合距離の範囲内であった²¹。これに対し、Ru2-Si1, Ru2-Si2 間の距離はそれぞれ 3.036(2), 2.932(2) Å であり、Ru2 とケイ素との間には σ -結合が存在しないことが明らかとなり、²⁹Si NMR で高磁場 (δ 4.6) にケイ素のシグナルが観測された事実を支持している。また、ケイ素間の距離 (Si1...Si2; 2.969(3) Å) は van der Waals 半径の和 (3.94 Å) と比較するとかなり短くなっている。Liu らも同じくジシラメタラシクロペンテン錯体 $\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{SiF}_2\text{C}(\text{tBu})=\text{CHSiF}_2\}$ のケイ素間距離が短いことを報告している (Si-Si; 2.861(3) Å)^{20a}。また、彼らはケイ素上の ¹⁹F のシグナルが約 2 Hz の結合定数を持った三重線として観察されることを報告している。その結合定数が $^5J_{\text{F-F}}$ としては大きな値であることから、ケイ素間に結合性の相互作用があると考えており、Si...Si 間距離が

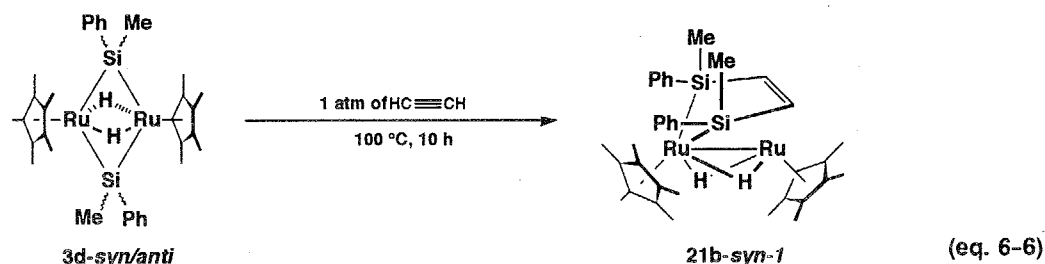
(21) (a) Straus, D. A.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872. (b) Straus, D. A.; Zhang, C.; Quimbita, G. E.; Grumbine, S. D.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L.; Geib, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673. (c) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1201. (d) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3918. (e) Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5527. (f) Crozat, M. M.; Watkins, S. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2512. (g) Einstein, F. W. B.; Jones, T. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 987. (h) Klein, H.-P.; Thewalt, U.; Herrmann, G.; Süss-Fink, G.; Moinet, C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 225. (i) Brookes, A.; Howard, J.; Knox, S. A. R.; Riera, V.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 727. (j) Edwards, J. D.; Goddard, R.; Knox, S. A. R.; McKinney, R. J.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 828. (k) Howard, J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 59. (l) Harris, P. J.; Howard, J. A. K.; Knox, S. A. R.; McKinney, R. J.; Phillips, R. P.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 403. (m) Djurovich, P. I.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 2551.

短くなるのはそのためであると結論している。錯体 **21** は Ru-Ru 軸を含む対称面を分子内に持つため2つのケイ素は磁氣的に等価な環境となり NMR を用いてケイ素間の相互作用の存在を調べることはできなかった。

ルテニウム中心と Cp' 環炭素との間の距離は Ru1 側が *av.* 2.26 Å であり、形式的に低酸化状態にある Ru2 側の距離 (*av.* 2.18 Å) よりも長くなっている。2章で述べたように、これは金属中心から Cp' 環炭素への逆供与の強さの差によるものと考えられる。

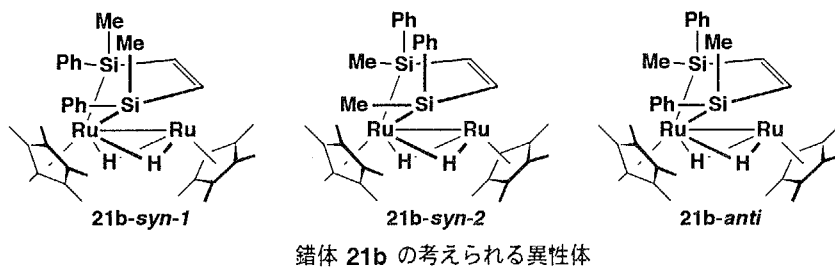
3節 その他のジシラルテナシクロペンテン錯体；ジシラルテナシクロペンテン錯体 **21** の性質

架橋フェニルメチルシリレン配位子を有するビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (**3d-syn/anti**) とアセチレンとの反応では **21a** と同様な構造を有する 2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体 $\text{syn-}[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPhMeCH=CHSiPhMe})$ (**21b-syn-1**) を含む数種類の化合物が得られた (eq. 6-6)。カラムクロマトグラフィーを用いることにより錯体 **21b-syn-1** を単離し、X線回折法を用いてその構造を確認した(後述)。錯体 **3d** とアセチレンとの反応では錯体以外にもアセチレンに由来すると思われる多量の有機物が副生した。また錯体 **21b** はアルミナ上で分解するために精製の段階で多くが失われ、正確な収率を求めることはできなかった。



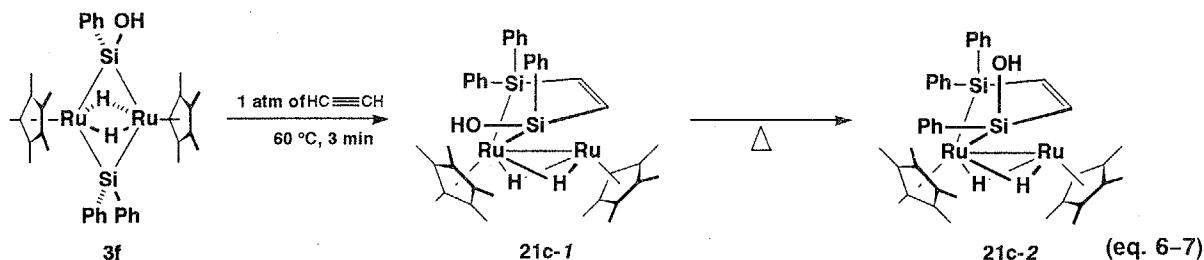
錯体 **3d-syn/anti** とアセチレンとの反応で得られるジシラルテナシクロペンテン錯体には以下に示すように3種類の異性体が考えられるが、100 °C で行なった反応では **21b-syn-1** のみが得られた。しかし、反応を室温で行なった場合には **21b-syn-1** 以外に、その異性体と考えられる2種類の錯体 **21b-syn-2**, **21b-anti** が生成した。反応後の ^1H NMR スペクトルにはメタラサイクル中のメチン水素に帰属される特徴的なシグナルが δ 5.96 (**21b-syn-1**), δ 6.14 (**21b-syn-2**), δ 6.04, 6.02 (**21b-anti**) に観測された。また、これらに対応して3種類のヒドリドのシグナルが観察された (**21b-syn-1**; δ -13.64, **21b-syn-2**; δ -14.99, **21b-anti**; δ -13.7 br, -14.7 br)。錯体 **21b-syn-2** と **21b-anti** を単離することはできなかったが、 ^1H NMR スペクトルで Cp' 基、ヒドリドおよびメチン水素の化学シフトが **21b-syn-1** のものと近い値となっていることから、これと類似の構造であると考えた(実験項参照)。また、メチン水素の積分強度から *syn-1*, *syn-2*, *anti* 体の生成比を求めたところ 5 : 3 : 4 であった。

反応に用いた錯体 **3d** の *syn* 体と *anti* 体の比がほぼ 1 : 1 であったにもかかわらず、生成物 **21b** の *syn* / *anti* の比が 2 : 1 となったことから、 PMe_3 の反応と同様に反応の進行に伴って架橋ケイ素配位子の回転が起こったことが示唆される。また、100 °C で反応を行なった際には **21b-syn-1** のみが得られたことから、**21b-syn-1**, **21b-syn-**

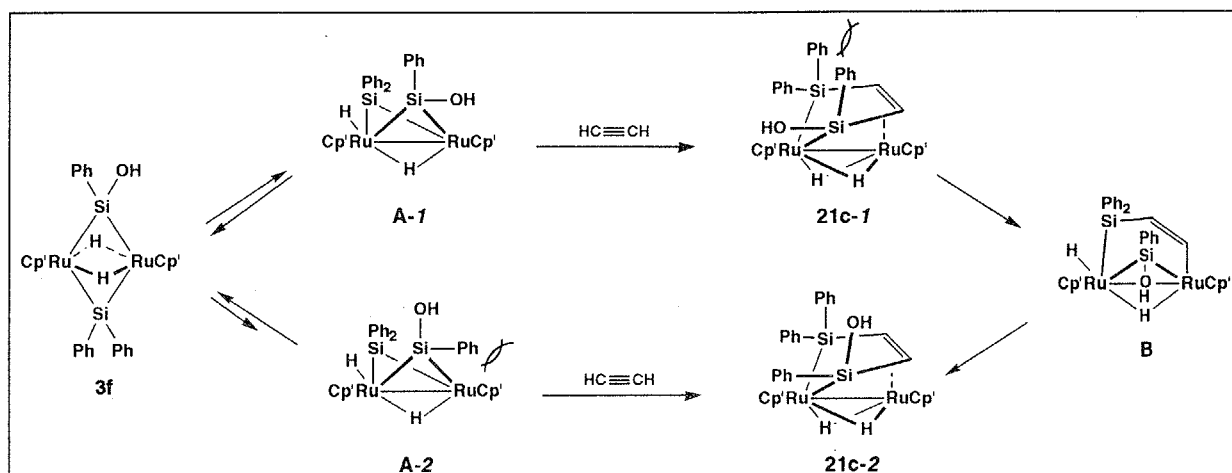


2 および **21b-anti** のうち熱力学的に最も安定な異性体は **21b-syn-1** であると考えられる。ビス- μ -フェニルメチルシリル錯体 **2d-syn** では嵩高いフェニル基は axial 位を占めているのに対し、**21b-syn-1** のフェニル基は equatorial 位を占めることが X 線構造解析により明らかになった。

吉田は混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-Si}(\text{OH})\text{Ph})]$ (**3f**) とアセチレンとの反応でジシラルテナシクロペンテン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\{\mu\text{-SiPh}_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{OH})\text{Ph}\}]$ (**21c-1/2**) を立体異性体の混合物として得、さらに 2 つの立体異性体の間で非可逆的な異性化反応が起こることを明らかにした²²。錯体 **3f** とアセチレンは速やかに反応し (60 °C, 3 min)、単一生成物として錯体 **21c-1** を与える。しかし、**21c-1** のトルエン溶液を 100 °C に加熱すると異性化が起こり、**21c-2** が生成する (eq. 6-7)。この結果は異性化がジシラルテナシクロペンテン錯体中で起こることを示しており、速度論的に得られた **21c-1** が熱力学的な生成物である **21c-2** を与えたものと考えることができる。X 線構造解析に適した単結晶を得ることができず、それらの構造を直接確認することはできなかったが、各種分光学的測定から両者が立体異性体であることを確認した (実験項参照)。

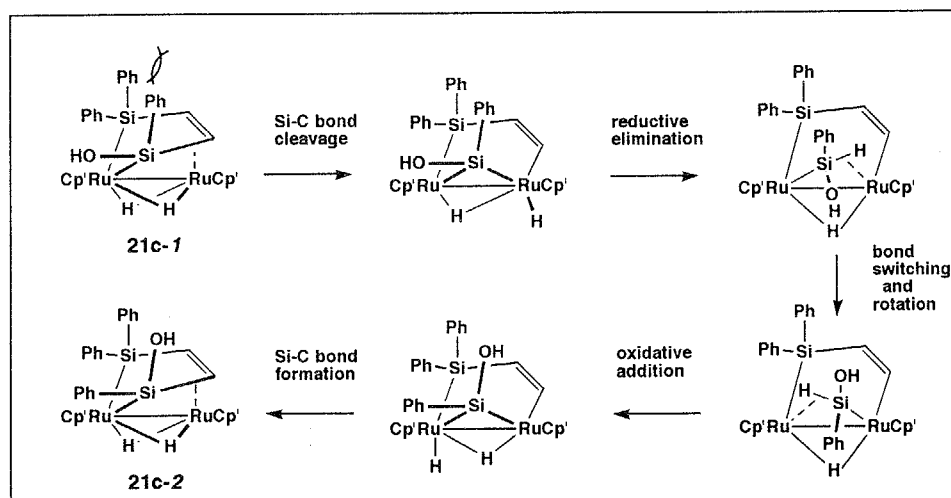


4 章で示した様に、ビス- μ -シリレン錯体の反応の第一段階ではヒドリドが分子内を移動することにより cis 配位のビス- μ -シリレン中間体が生成すると考えられる。この時、ビス- μ -シリル錯体の場合と同様に、cis 型のシリレン錯体では Cp' 基とケイ素上の置換基との間の立体的な反発のために嵩高い置換基 (**3f** ではフェニル基) は axial 位を占めるものと考えられる。従って、アセチレンとの反応の初期生成物は嵩高い置換基を axial 位に有するシクロペンテン錯体と予想される。しかしながら、シクロペンテン錯体におけるケイ素-ケイ素間距離が比較的短いために (cf. **2a**: Si...Si = 3.28 Å, **21a**: 2.969(3) Å)、ケイ素上の置換基どうしの立体的な反発も大きくなるものと考えられる。従って、ジシラルテナシクロペンテン錯体中においては equatorial 位に嵩高い置換基を有する異性体の方が axial 位に嵩高い置換基を持つものより熱力学的に安定と考えられる。これに基づき、混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 **3f** とアセチレンとの反応で得られた 2 種類の化合物の構造を上記のように考えた。また、Scheme 6-8 には **21c-1**

Scheme 6-8 ジシラルテナシクロペンテン錯体 **21c-1** および **21c-2** の予想される構造ならびに生成機構

および **21c-2** の生成機構を示した。

trans 型シリレン錯体 **3f** におけるヒドリド配位子の分子内移動 (site-exchange) により *cis* 型シリレン錯体 **A-1** と **A-2** が生成し、それぞれ Ru-Si 結合にアセチレンが挿入することによりジシラルテナシクロペンテン錯体 **21c-1** および **21c-2** が生成する。**21c-1** ではケイ素上の axial 配位子がともにフェニル基となり、それらの間の立体反発のため **21c-2** に比べ不安定となっている。さらに **21c-1** は加熱により中間体 **B** を経由して **21c-2** へと異性化する。**21c-1** → **B** → **21c-2** という異性化の詳細については Scheme 6-9 に示した。**21c-1** から **21c-2** への変換は Si-C 結合の開裂、2つのルテニウム中心とケイ素の間の結合の付け替え (bond switching)、新たに生成した Ru-Si 結合回りの回転などの素過程を含んでおり、bond switching と Ru-Si 結合回りの回転によりケイ素上の立体化学の反転が起こるものと考えられる。

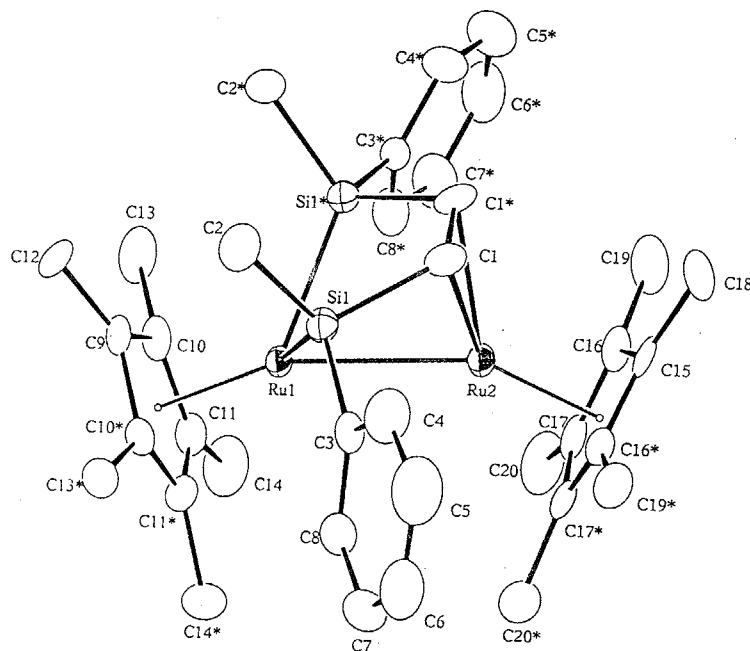


Scheme 6-9 2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体の異性化の予想される機構

syn-[Cp'Ru(μ -H)]₂(μ -SiPhMeCH=CHSiPhMe) (21b-syn-1) の構造。 錯体 **21b-syn-1** のX線構造解析にはペンタン溶液中より晶出させた紫色のプリズム晶を用いた。測定条件および結晶学的データを Table 6-3 にまとめた。差フーリエ図により錯体 **21b** の2つのヒドリド配位子の位置を決定することはできなかった。Figure 6-3 には錯体 **21b-syn-1** の分子構造を示した。また、原子間距離ならびに結合角のうち重要なものを Table 6-4 にまとめた。

Table 6-3 錯体 **21b-syn-1** の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	C ₃₆ H ₅₀ Ru ₂ Si ₂	diffractometer	Rigaku AFC-5R
crystal system	orthorhombic	radiation	Mo-K α (λ = 0.71069 Å)
space group	Pnma	monochromator	graphite
a, Å	22.706(6)	scan type	$\omega/2\theta$
b, Å	16.064(3)	2 $\theta_{\max}$	55.0°
c, Å	9.365(2)	scan speed, deg/min	8.0
α , deg		refins collected	4326
β , deg		independent data	4326
γ , deg		independent data obsd	2356
V, Å ³	3415(2)	(c) Refinement	
Z	4	R	0.063
D _{calcd} , g/cm ³	1.441	R _w	0.058
temp, °C	23	variables	190
μ , cm ⁻¹ (Mo-K α)	9.58		

Figure 6-3 ジシラルテナシクロペンテン錯体 **syn-[Cp'Ru(μ -H)]₂(μ -SiPhMeCH=CHSiPhMe) (21b-syn-1)** の分子構造

すでに述べたように Figure 6-3 に示した錯体 **21b** は3種類の異性体のうち、最も熱力学的に安定なものである。ケイ素上のフェニル基が2つとも equatorial 位を占めている点が特徴的である。ビス- μ -シリル錯体では Cp' 基との間の立体反発により、嵩高い置換基は axial 位を占めることとなるが、錯体 **21** ではケイ素間の距離が約 2.97 Å であり、ビス- μ -シリル錯体の場合 (Si...Si; 3.28 Å) よりも 0.3 Å 程度短くなっているため、Cp' 基との立体反発よりもケイ素上の置換基の間の立体反発が大きくなり、**21b** のフェニル基は equatorial 位を占めることになったもの

Table 6-4 錯体 **21b-syn-1** の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

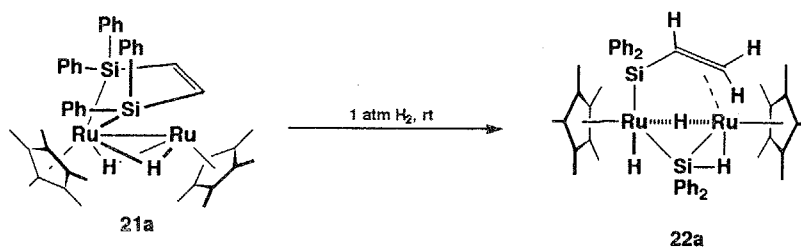
(a) Bond Lengths (Å)				(b) Bond Angles (Deg)	
Ru1 - Ru2	2.769(2)	Ru1 - C9	2.23(1)	Si1 - Ru1 - Si1 [*]	77.2(1)
Ru1 - Si1	2.382(3)	Ru1 - C10	2.210(9)	C1 - Ru2 - C1 [*]	36.1(4)
Ru2 - C1	2.278(8)	Ru1 - C11	2.293(9)	Ru1 - Si1 - C1	103.9(3)
Si1 - C1	1.88(1)	Ru2 - C15	2.20(1)	C2 - Si1 - C3	100.8(5)
Si1 - C2	1.90(1)	Ru2 - C16	2.11(1)	Ru2 - C1 - Si1	88.9(4)
Si1 - C3	1.90(1)	Ru2 - C17	2.199(9)	Ru2 - C1 - C1 [*]	71.9(2)
C1 - C1 [*]	1.41(2)			Si2 - C1 - C1 [*]	114.5(3)

と考えられる。

また、錯体 **21b-syn-1** の原子間距離ならびに結合角は **21a** のものと同程度の値であった。

4節 μ -ビニルシリル： μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSiPh}_2)\{\mu\text{-SiPh}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**22a**) の合成

ジシラルテナシクロペンテン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2\text{CH}=\text{CHSiPh}_2)$ (**21a**) の反応性についてはこれまでも述べてきた。すなわち **21a** を加熱した場合には Si-C 結合の切断を経てアセチレンの脱離が起こりビス- μ -シリレン錯体が生成した。また、 PMe_3 あるいは CO とのはんのうにおいても同様にアセチレンの脱離によってビス- μ -シリレン錯体が生成した。水素との反応では Scheme 6-6 に示した中間体 **B** の hydrogenolysis 生成物である μ -ビニルシリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSiPh}_2)\{\mu\text{-SiPh}(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**22a**) が得られた。錯体 **22a** は **21a** の一方の Si-C 結合のみが切断されたものであり、中間体 **B** の存在を支持するものである。



(eq. 6-8)

錯体 **21a** のトルエン溶液を室温で 5 atm の水素と接触させることにより定量的に μ -ビニルシリル錯体 **22a** を得た (eq. 6-8)。反応は 24 時間以内に終了し、溶液も紫色から橙へと変化した。錯体 **22a** は空気・水に対して安定であり、カラムクロマトグラフィーにより精製した。 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR スペクトルならびに元素分析値に基づいて **22a** を同定した。また、ペンタン/トルエン混合溶液中より晶出させた単結晶を用いて X 線構造解析を行ない、錯体 **22a** の構造を確認した。

錯体 **22a** は 3 種類のヒドリド配位子を有しており、1 つはケイ素、ルテニウムの間に架橋し、2 電子 3 中心結合を形成しており (H^a)、1 つはルテニウム間に架橋し (H^b)、残りの 1 つは末端のヒドリドとして 2 電子 3 中心相互作用

用を有するルテニウムとは反対のルテニウム上に配位している (H^c)。それらの存在は 1H NMR スペクトルならびに X 線構造解析によって確認することができた。また、3 種類のヒドリド配位子の間で NMR のタイムスケール内での速やかな交換はないことを、スピン飽和移動実験 (spin saturation transfer experiment) により確認した。

錯体 **22a** の 1H NMR スペクトルには等強度の 3 本のヒドリドのシグナルが δ -10.16, -14.59, -18.41 に観察された。このうち δ -10.16 のヒドリドシグナルの両脇には $J_{Si-H} = 48$ Hz のサテライトピークが観測され、この結果より δ -10.16 のシグナルを 2 電子 3 中心 Ru-H-Si 相互作用を形成するヒドリド H^a のものと帰属した。また、HH-COSY より δ -14.59 のシグナルと η^2 -ビニル基の α 炭素上の水素との間に弱い相関があることがわかり、それを基に δ -14.59 のシグナルを H^c のものと帰属した。

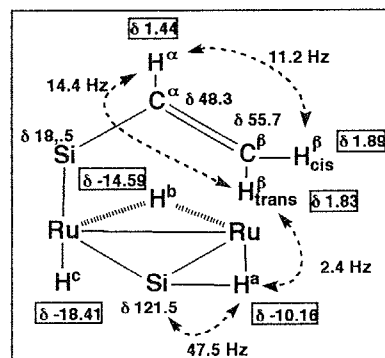


Figure 6-4 μ -ビニルシリル錯体 **22a** の NMR データ

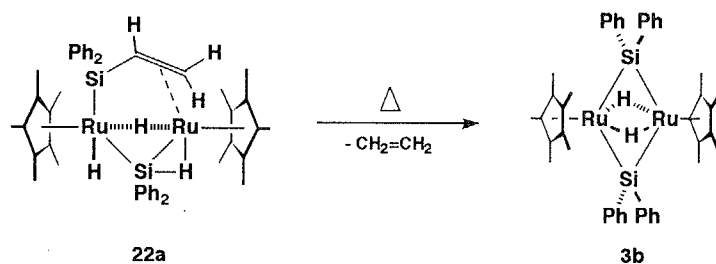
ケイ素上のビニル基のシグナルは ^{13}C NMR スペクトルには δ 48.3 (d, $J_{C-H} = 140.2$ Hz, C^α), δ 55.7 (dd, $J_{C-H} = 154.5, 158.3$ Hz, C^β) に観測された。また、 1H NMR スペクトルにはビニルプロトンのシグナルが δ 1.44 (dd, $J_{H-H} = 14.4, 11.2$ Hz, H^α), 1.83 (dd, $J_{H-H} = 14.4, 2.4$ Hz, H^β_{trans}), 1.89 (d, $J_{H-H} = 11.2$ Hz, H^β_{cis}) に観測された。この時、 H^β_{trans} に観測された 2.4 Hz のスピン結合は H^a との間の相互作用によるものであることを 2D HH-COSY スペクトルより確認した。これらのシグナルは sp^2 性の炭素、およびその炭素上の水素としては通常よりもかなり高磁場に観測されているが、これはビニル基が金属中心と相互作用を持つためと考えられる。金属に配位したオレフィンのシグナルの高磁場シフトに関しては、2核ルテニウムジビニル錯体 $[Cp^*Ru]_2(\eta^2-CH_2=CH_2)(\mu-\eta^2-CH=CH_2)$ について Omori らによっても報告されている²³。以上のスペクトルデータを Figure 6-4 にまとめた。

また、 ^{29}Si NMR スペクトルには 2 本のシグナルが δ 18.5 (s), 121.9 (d, $J_{Si-H} = 47.5$ Hz) に観測され、 1H との間のスピン結合定数から δ 121.9 のシグナルを 2 電子 3 中心 Ru-H-Si 相互作用のケイ素と帰属した。 μ -ビニルシリル基のケイ素のシグナルは μ -シリル基のものとは対照的に高磁場 (δ 18.5) に観測されたが、この結果から μ -ビニルシリル基中のケイ素は一方のルテニウムとの間にのみ結合性の相互作用を有する、つまり末端配位のケイ素であることが示唆される。

IR スペクトルからは末端配位のヒドリドの伸縮振動 $\nu(Ru-H)$ に帰属される鋭い吸収が 2082 cm^{-1} に観測された。また、 $\nu(Ru-H-Si)$ に特徴的な幅広の吸収も 1750 cm^{-1} に観測された。以上の分光学的データは全て **22a** の構造と矛盾しておらず、各種測定の結果からジシラルテナシクロペンテン骨格の Si-C 結合が切断された結果、**22a** は μ -ビニルシリル基と μ -シリル基の異なる架橋配位子を有する混合架橋型の錯体であることが明らかとなった。

錯体 **22a** の熱分解反応ではビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 $[Cp^*Ru(\mu-SiPh_2)(\mu-H)]_2$ (**3b**) とエチレンが生成す

(23) (a) Omori, H. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, 1991. (b) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanak, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* 1994, 13, 1129.



(eq. 6-9)

ることを確認した (eq. 6-9)。この結果はメタラサイクルの2つめの Si-C 結合の切断が起きていることを示している。

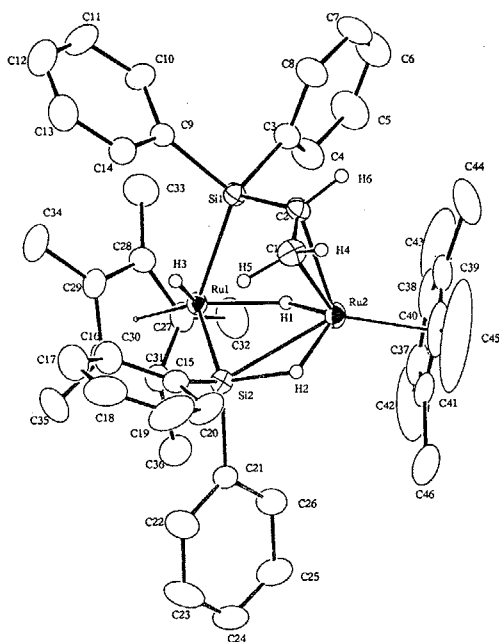
[Cp'⁺Ru]₂(μ - η^2 -HSiPh₂)(μ - η^2 -SiPh₂(CH=CH₂))(μ -H)(H) (22a) の構造。 μ -ビニルシリル; μ -シリル錯体 22a の X 線構造解析にはトルエン/ペンタン混合溶液中より晶出させたオレンジ色のプリズム晶を用いた。結晶は単斜系に属し、空間群は $P2_1/c$ であった。測定条件および結晶学的データを Table 6-5 にまとめた。23 °C で測定したデータのうち 3σ 以上の強度を持つ 5245 の独立反射データを用いて解析した。直接法で2つのルテニウムの位置を求め、フーリエ合成により水素以外の全原子の位置を決定し、Full-Matrix 最小自乗法により精密化した。水素以外の全ての原子は非等方的に展開し、ルテニウムに配位したヒドリドに関しては等方的に展開した。差フーリエ図により錯体 22a の3つのヒドリド配位子の位置を決定することができた。Figure 6-5 には錯体 22a の分子構造を示した。また、錯体 22a の原子間距離ならびに結合角のうち重要なものを Table 6-6 にまとめた。

Table 6-5 錯体 22a の結晶学的データと測定条件

(a) Crystal Parameters		(b) Data Collection	
formula	C ₄₆ H ₅₆ Ru ₂ Si ₂	diffractometer	Rigaku AFC-SR
crystal system	monoclinic	radiation	Mo-K α (λ = 0.71069 Å)
space group	$P2_1/c$	monochromator	graphite
<i>a</i> , Å	11.981(1)	scan type	$\omega/2\theta$
<i>b</i> , Å	20.134(2)	$2\theta_{\max}$	50.0°
<i>c</i> , Å	18.181(3)	scan speed, deg/min	16.0
α , deg		refins collected	7925
β , deg	108.603(10)	independent data	7546
γ , deg		independent data obsd	5245
<i>V</i> , Å ³	4156.7(9)		
<i>Z</i>	4	(c) Refinement	
<i>D</i> _{calcd} , g/cm ³	1.386	<i>R</i>	0.035
temp, °C	23	<i>R</i> _w	0.029
μ , cm ⁻¹ (Mo-K α)	7.98	variables	463

Figure 6-5 から明らかなように錯体 22a の2つのルテニウムは μ -ビニルシリル基と μ -シリル基という異なる2種類の配位子によって結び付けられている。ルテニウム間の結合距離は 3.0968(6) Å であり、これまでに報告された Ru-Ru 単結合距離の範囲内に収まっており、錯体 22a が反磁性を示す事実を支持している。

他のビス- μ -シリル錯体 2 と同様に架橋シリル配位子中の2つのルテニウム-ケイ素間の結合距離には差があっ

Figure 6-5 μ -ビニルシリル： μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)\{\mu\text{-}\eta^2\text{-SiPh}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\mu\text{-H})(\text{H})$ (22a) の分子構造Table 6-6 μ -ビニルシリル： μ -シリル錯体 22a の主な原子間距離 (Å) と結合角 (Deg)

(a) Bond Lengths (Å)							
Ru1 – Ru2	3.00968(6)	Ru2 – Si2	2.564(1)				
Ru1 – Si1	2.358(1)	Ru2 – C1	2.238(4)	C1 – H4	1.06	C1 – C2	1.383(6)
Ru1 – Si2	2.310(1)	Ru2 – C2	2.256(4)	C1 – H5	1.16	C2 – H6	1.06
Ru1 – H1	1.75(4)	Ru2 – H1	1.85(4)	Ru1 – C27	2.312(4)	Ru2 – C37	2.238(6)
Ru1 – H3	1.50(3)	Ru2 – H2	1.574(7)	Ru1 – C28	2.291(4)	Ru2 – C38	2.233(6)
Si1 – C2	1.866(4)	Si2 – C15	1.900(4)	Ru1 – C29	2.210(4)	Ru2 – C39	2.212(6)
Si1 – C3	1.903(5)	Si2 – C21	1.893(4)	Ru1 – C30	2.231(4)	Ru2 – C40	2.171(6)
Si1 – C9	1.904(4)	Si2 – H2	1.61(4)	Ru1 – C31	2.291(4)	Ru2 – C41	2.218(6)
(b) Bond Angles (Deg)							
Si1 – Ru1 – Si2	106.70(5)	Si2 – Ru2 – H2	36(1)	Ru1 – Si1 – C9	113.3(1)	Ru2 – Si2 – C21	115.8(2)
Si1 – Ru1 – H1	72(1)	C1 – Ru2 – C2	35.9(1)	C2 – Si1 – C3	99.5(2)	Ru2 – Si2 – H2	35(1)
Si1 – Ru1 – H3	62(1)	C1 – Ru2 – H1	111(1)	C2 – Si1 – C9	112.4(2)	C15 – Si2 – C21	101.3(2)
Si2 – Ru1 – H1	80(1)	C1 – Ru2 – H2	76(1)	C3 – Si1 – C9	103.6(2)	C15 – Si2 – H2	94(1)
Si2 – Ru1 – H3	64(1)	C2 – Ru2 – H1	86(1)	Ru1 – Si2 – Ru2	78.70(4)	C21 – Si2 – H2	99(1)
H1 – Ru1 – H3	108(1)	C2 – Ru2 – H2	108(1)	Ru1 – Si2 – C15	123.0(1)	Ru2 – C1 – C2	72.8(3)
Si2 – Ru2 – C1	82.7(1)	H1 – Ru2 – H2	107(1)	Ru1 – Si2 – C21	119.4(2)	Ru2 – C2 – Si1	99.6(2)
Si2 – Ru2 – C2	98.5(1)	Ru1 – Si1 – C2	106.9(1)	Ru1 – Si2 – H2	114(1)	Ru2 – C2 – C1	71.4(3)
Si2 – Ru2 – H1	71(1)	Ru1 – Si1 – C3	120.5(1)	Ru2 – Si2 – C15	119.0(1)	Si1 – C2 – C1	127.2(4)

た。2 電子 3 中心相互作用は Ru2 側で形成されており、Ru2–Si2 の間の距離は 2.564(1) Å と報告されている Ru–Si 単結合距離 (2.288(11) ~ 2.507(8) Å) よりも長い。これに対し、Ru1–Si2 間の結合距離 (2.310(1) Å) はその範囲内

であった。錯体 **22a** の η^2 -Si-H 結合の距離は 1.61(4) Å であり、ケイ素と水素の共有結合半径の和 (1.48 Å)²⁴ と比較すると 10 % 程度長いことがわかる。一般に、X線構造解析は重原子に隣接した水素の位置を正確に決定するのに適した方法ではないが、錯体 **22a** 中で 2 電子 3 中心 Ru-H-Si 相互作用が形成されていることは ^1H , ^{29}Si NMR および IR スペクトルによって確認されており、参考程度には η^2 -Si-H 結合距離を示すことができたと思われる。

μ -ビニルシリル配位子中の Ru1-Si1 の間の結合距離 (2.358(1) Å) も報告されている Ru-Si 単結合距離の範囲内であった。C1=C2 の間の距離は 1.383(6) Å であり、また Ru2-C1, Ru2-C2 の間の距離はそれぞれ 2.238(4), 2.256(4) Å であった。これらはいずれも配位オレフィンの結合距離として典型的なものである。Si1-C2 間の距離 (1.866(4) Å) もケイ素-炭素間の σ -結合の距離と変わるところはなかった。

2つのルテニウム中心と Cp' 環炭素との距離は形式的に低酸化状態に置かれた Ru2 の方が Ru1 側よりも短く、これまでと同様な結果が得られた (Ru1-Cp1; av. 2.27 Å, Ru2-Cp2; av. 2.21 Å)。

5 節 ビス- μ -シリレン錯体とエチレンとの反応

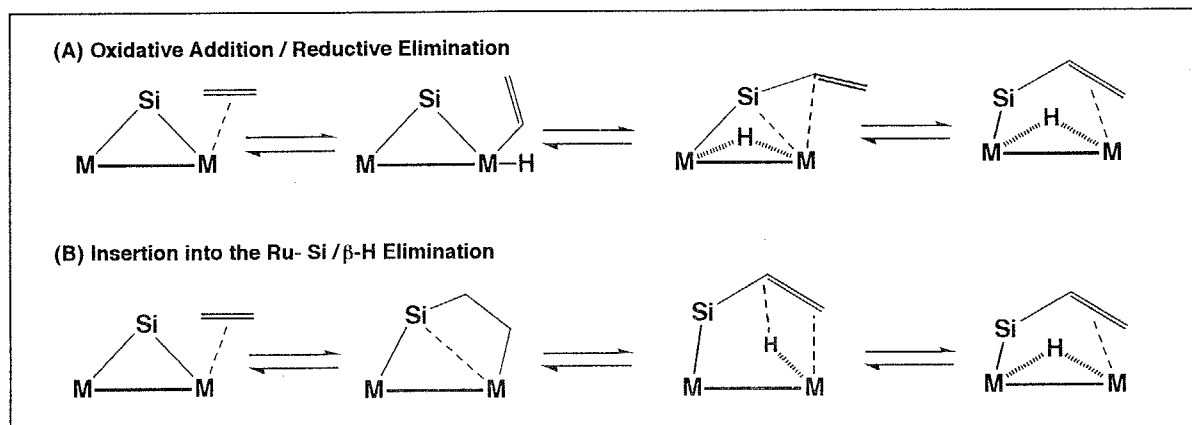
ビス- μ -ジフェニルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (**3b**) と 10 atm のエチレンとの反応は非常に遅く、その転化率はアセチレンとの反応に比べ著しく低い、150 °C で 72 時間反応させることにより μ -ビニルシリル錯体 **22a** が生成することを確認した (30 % yield by ^1H NMR)。長時間反応させると **22a** 以外にも 2 種類の未同定の化合物も生成するが、反応初期の段階 (< 72 h) では生成物は **22a** のみであった。前節で示した様に、錯体 **22a** の Si-C 結合は加熱によって容易に切断され、**3b** を与える。従って、錯体 **3b** とエチレンの反応は可逆的であると考えられる。

エチレンと **3b** の反応は非常に遅く、その平衡は大きく原系に偏っているために、中間体を観察することができなかったが、これまでに得られた知見をもとに 2通りの機構を考えた (Scheme 6-10)。

Scheme 6-10 に示した A はエチレンの C(sp²)-H 結合が酸化的に付加した後に、架橋ケイ素との間で還元的に脱離することによって μ -ビニルシリル基を与える機構である。また、B はエチレンが Ru-Si 結合に挿入した後に β -水素脱離が起こり μ -ビニルシリル基を与えるというものである。

エチレンの C-H 結合の切断については Omori らによって詳細に検討されている。2核ルテニウムテトラヒドリド錯体と 1 atm のエチレンとの反応ではエチレンの C-H 結合が室温で切断されることが明らかにされた。また、2核のジビニル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\sigma\text{-}\eta^2\text{-CH=CH}_2)_2](\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)$ 中では架橋ビニル基と配位エチレンとの間で交換が起こっていることもスピン飽和移動実験により確認されており、ビニル基とヒドリドの還元脱離も容易に起こることが明らかにされた。この例は機構 A の存在を支持するものであり、2つの金属中心の協同的な基質への作用

(24) (a) Wells, A. F. In *Structural Inorganic Chemistry*; 3rd ed.; Oxford University Press: London, England, 1962, p 696. (b) Baxter, S. G.; Mislou, K.; Blount, J. F. *Tetrahedron* **1980**, 36, 605. (c) Allemand, J.; Gerdil, R. *Cryst. Struct. Comm.* **1979**, 8, 927.

Scheme 6-10 ビス- μ -シリレン錯体とエチレンの反応の予想される機構

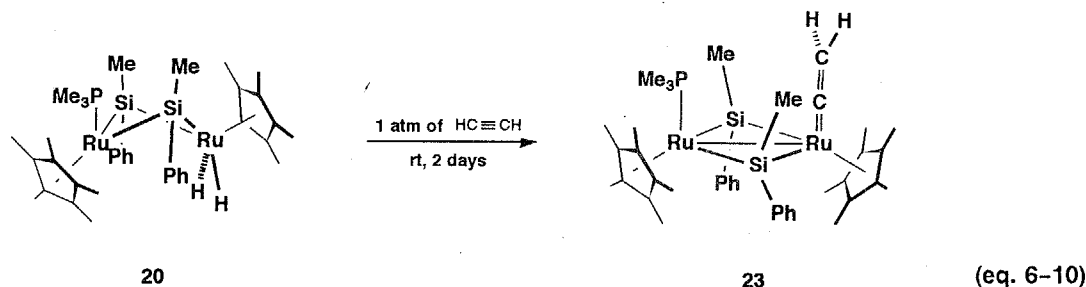
によってエチレンの C-H 結合が切断されたと考えることができる。

また、錯体 **3b** とアセチレンとの反応ではアセチレンの C-H 結合は切断されず、Ru-Si 結合への選択的なアセチレンの挿入が観察された（前述）。同様にエチレンも Ru-Si 結合に挿入したと考えることは可能であり、挿入に続く β -水素脱離によってビニル基が生成したものと考えられる。この逆反応はビニル基の Ru-H 結合への挿入であるが、ケイ素上のビニル基が Ru-H 結合へ挿入することは錯体 **1** と $\text{RH}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ の反応で明らかにした（4 章参照）。

6 節 ビニリデン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})_2(\text{PMe}_3)(=\text{C}=\text{CH}_2)]$ (**23**) の合成

ビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (**3d-syn/anti**) と PMe_3 の反応で得られた μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})]_2(\text{PMe}_3)(\text{H})_2$ (**20**) とアセチレンの反応ではメタラサイクル構造を持つ化合物は得られず、末端のビニリデン配位子を有する混合原子価錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})_2(\text{PMe}_3)(=\text{C}=\text{CH}_2)]$ (**23**) が得られた (eq. 6-10)。反応は室温で行ない、結晶化させることによって錯体 **23** を単離した。 ^1H NMR スペクトルから求めた錯体 **23** の収率は約 80 % であった。 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR および IR スペクトルならびに元素分析値に基づいて錯体 **23** を同定した。

錯体 **23** の ^1H NMR スペクトルには Cp' 基に由来するシグナルが δ 1.74 (s, 15H), 1.35 (d, $J_{\text{H-P}} = 1.3$ Hz, 15H) に観測された。一方の Cp' 基のシグナルだけに ^{31}P とのスピンの結合が観測されたことから、錯体 **23** も **20** と同様

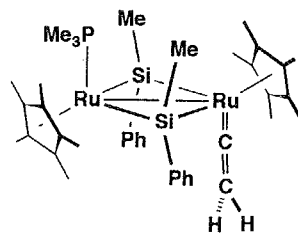


に一方のルテニウム上にのみ PMe_3 配位子を有する構造と考えられる。また、ケイ素上の置換基のシグナルは1種類しか観測されなかったことから、**20** と同様に *syn* 体であり、かつ Ru-Ru 軸を含む対称面を持つ構造である。 PMe_3 配位子のメチル基のシグナルは δ 1.37 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.0$ Hz, 9H) に観測された。錯体 **20** ではケイ素上のメチル基との立体反発により、Ru-P 軸に関する自由回転が阻害されていたが、**23** では3つのメチル基のシグナルが等価に観測されたことから、 PMe_3 配位子の回りの立体障害が緩和されたものと考えられる。また、ヒドリドに帰属できるシグナルは全く観測されず、元素分析値も上に示した組成を支持する結果であったことから、錯体 **20** から1分子の水素が脱離し、アセチレンが反応したのと考えられる。

^{13}C NMR スペクトルではビニリデン配位子に特徴的なシグナルが δ 327.5 (s, $=\text{C}=\text{CH}_2$), 91.4 (t, $J_{\text{C-H}} = 160.2$ Hz) に観測された。 ^1H NMR スペクトルではビニリデン水素に帰属されるシグナルは δ 3.25 に鋭いシングレットとして観測された。この結果は、ビニリデンが一方のルテニウムに末端で配位していることを示すものである。仮に、架橋ビニリデンであった場合には、金属中心の磁気的環境が非等価であるためにビニリデンのメチレン水素のシグナルも非等価に観測されるはずである。また、IR スペクトルには末端配位のビニリデンの $\nu(\text{C}=\text{C})$ に基づく鋭い吸収が 1593 cm^{-1} に観測された。

^{29}Si NMR スペクトルにはケイ素のシグナルは ^{31}P との 19.2 Hz のスピン結合を持った二重線として δ 213.1 に観測された。2つのケイ素のシグナルが等価に観測されたことから錯体 **23** は対称面を持つ構造であることが示唆される。また、 δ 213.1 という化学シフトからは **23** のケイ素が2つの金属中心の間に σ -結合で架橋した構造、つまり μ -シリレンとして配位していることが確認できる。

以上のスペクトルデータから、eq. 6-10 に示す様に、ビス- μ -シリレン錯体のそれぞれのルテニウム上に PMe_3 とビニリデン $=\text{C}=\text{CH}_2$ が配位した非等価な金属中心を有する錯体であることを明らかにした。 Cp' 基の配向性に関して錯体 **23** には2種類の構造が考えられる。1つは Cp' 基が Ru_2Si_2 面に関して *cis* の配向を持つものであり、もう一方は *trans* の配向性を有するものである。しかし、以上の分光学的データからは直接その2つを区別することはできない。



考えられる錯体 **23** の異性体

ビス- μ -シリレン錯体 **3** と一酸化炭素との反応では主として *cis* の配向性を持ったビス- μ -シリレン錯体 *cis*-**17** が得られている(4章参照)。一酸化炭素の反応も **20** と同様の構造を有する中間体を経由して進行すると考えられる。従って、一酸化炭素の反応の類推から錯体 **23** も *cis* 体であると考えた。

この反応の最も特徴的な点はアセチレンの C-H 結合が切断され、ビニリデン配位子が生成している点である。 PMe_3 配位子が存在しない場合にはメタラサイクルを形成するのに対し、錯体 **20** は立体的に混み合った構造であり、その立体反発のためにアセチレンは π -配位よりも、むしろ末端の C-H 結合を用いて反応したと考えられる。錯体

23 のビニリデン配位子はアセチリド中間体を経由して得られたものと考えられるが、アセチリドの形成を経たビニリデン配位子の生成についてはこれまでも多数の報告例があり、その機構についても確認されている²⁵。

(25) Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.

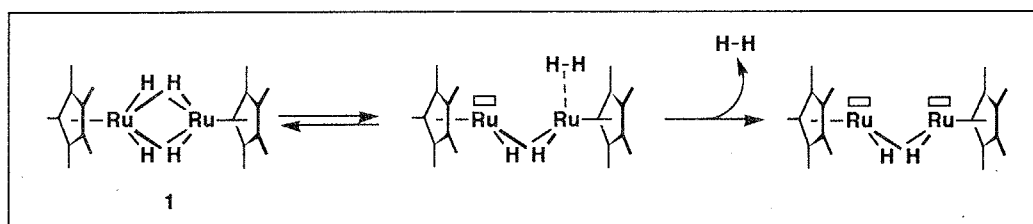
7 章 総括

第7章 総括

本研究では、複数の金属中心の協同的な作用によるケイ素-水素、ケイ素-炭素結合の活性化を目的として2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) とジヒドロシランおよびモノヒドロシラン類の反応を検討した。これらの反応では2つのルテニウム中心が協同的に作用した結果として段階的な Si-H, Si-C 結合の切断が起こり、 μ -シリルおよび μ -シリレン錯体が得られることが明らかとなった。また、得られた錯体の反応性についても検討し、分子内のヒドリドの移動、架橋ケイ素配位子の回転、Si-C 結合の形成といった様々な知見を得た。

1章では遷移金属による有機ケイ素類の活性化について概括するとともに、2つの金属中心が同時に関与する基質の活性化 (*Bimetallic Activation*) に関する基本的な考え方を述べた。同時に、本研究の目的と意義を記した。

2核反応場での基質の活性化 (*Bimetallic Activation*) は反応の際に2つの金属中心が解離することなく基質と作用することによって達成される。本研究で原料錯体として用いた2核ルテニウムテトラヒドリド錯体は熱的に容易に2核の配位不飽和種を与えるが、その特徴としては次の2点が挙げられる (Scheme 7-1)。



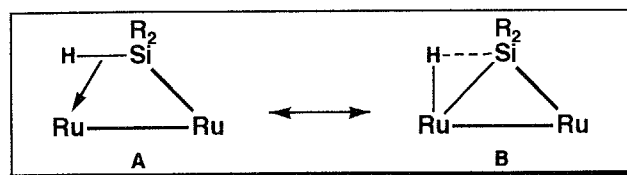
Scheme 7-1

- (1) 錯体 **1** から1分子の水素が脱離することにより2核の配位不飽和種 **A** が系中に発生するが、2つのヒドリド配位子はまだルテニウム間に残っており、2つの金属中心を結び付ける働きをする。そのために2核構造を保つことが可能となる。
- (2) 水素の脱離によって生じた配位不飽和座は、隣接した金属上に、しかも配位面の同じ側に位置する。そのために2つの金属中心による基質への協同的な関与が可能となる。

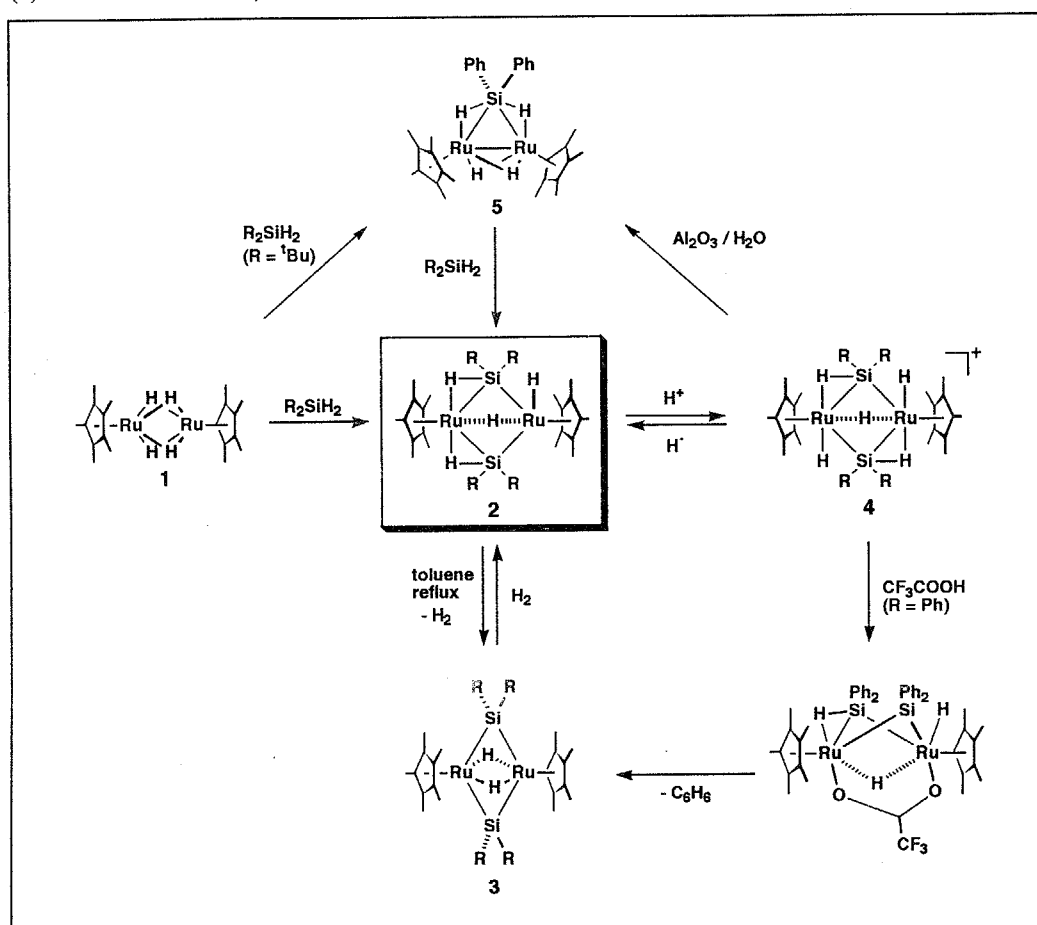
2章ではジヒドロシラン類 R_2SiH_2 と錯体 **1** との反応を検討した。その結果、2つのルテニウムの間に2分子のケイ素が架橋したビス- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiR}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2**) を得た。錯体 **2** のルテニウム、ケイ素、水素の間で2電子3中心相互作用が形成されていることをX線回折法、IR 測定などによって明らかにした。また、錯体 **2** は独立した2つの過程によって動的挙動を示す。そのうち1つは Ru_2Si_2 コアの反転によるものであり、もう1つは分子内のヒドリドの移動によるものであることが VT-NMR 測定により確認できた。

ケイ素上に電子求引性の置換基が存在する場合には金属中心からの電子の逆供与が促進され、その結果として錯体 **2** の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合は加熱によって切断される。これに対し、ケイ素上の置換基がアルキル基であった場合には酸化的付加反応は起こらなかった。2電子3中心結合の反応性はケイ素上の置換基によって大きく異なるが、錯体 **2** の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合を2つの極限構造 **A**, **B** の共鳴混成体として記述した場合、電子求引性基の存在によってヒドリドシリル型 **B** の寄与が増したと考えることができる。

また、プロトン酸との反応では Ru-Si 結合の切断が観察されたが、反応を塩化メチレン中で行なうことによりカ



チオン性ビス- μ -シリル錯体 $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiR}_2)(\text{H})\}(\mu\text{-H})]^+$ (4) を中間体として単離した。錯体 4b ($\text{R} = \text{Ph}$) とトリフルオロ酢酸との反応では Si-Ph 結合がカルボキシレートに置換されることを明らかにした。また、アルミナ上に吸着した水との反応では Ru-Si 結合が切断された結果としてモノ- μ -シラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiR}_2)$ (5) が得られた。ビス- μ -シリル錯体の反応を Scheme 7-2 にまとめた。

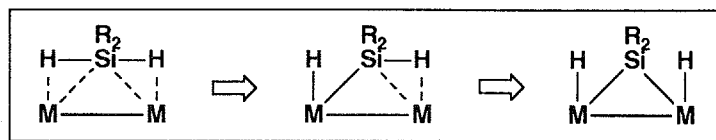


Scheme 7-2

第3章では μ -シラン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})](\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiR}_2)$ (5) の合成とその反応性について検討した。 μ -シラン錯体は2つの Si-H 結合がそれぞれのルテニウムと2電子3中心結合を形成した構造を有しており、2級シランの *Bimetallic Activation* の第一段階を示すものと考えられる。 ^{29}Si NMR, IR 測定によって、シランの $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -配位の存在を明らかにするとともに、錯体 5c ($\text{R} = \text{t-Bu}$) と一酸化炭素との反応により得られた $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})](\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (10) のX線構造解析によってその構造を明らかにした。

錯体 10 とその異性体であるモノ- μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})]_2(\text{H})(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)$ (11) との間には平衡が存在し、

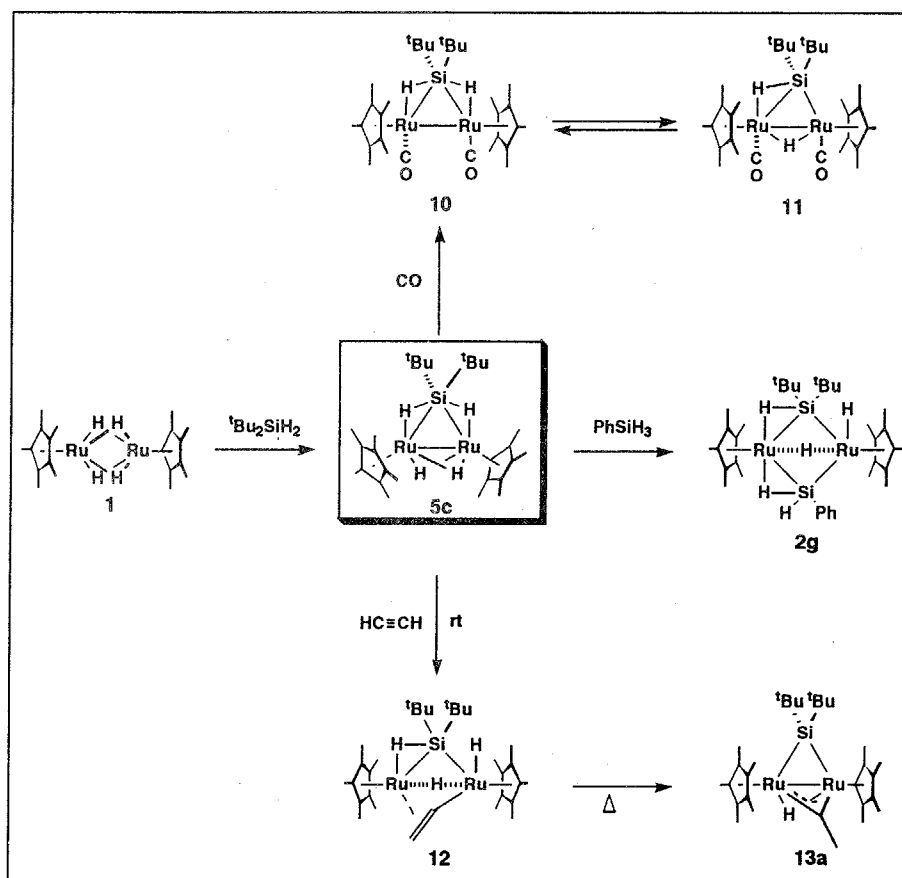
η^2 -Si-H 結合の「開裂／再生」を平衡反応として観察することができた。また、シラン類との反応では混合架橋型のビス- μ -シリル錯体 **2** が得られた。このことはビス- μ -シリル錯体が錯体 **5** を経由して生成することを示しており、2核錯体上での2級シランの段階的な活性化の過程について明らかにすることができた。



2核錯体上でのジヒドロシランの反応

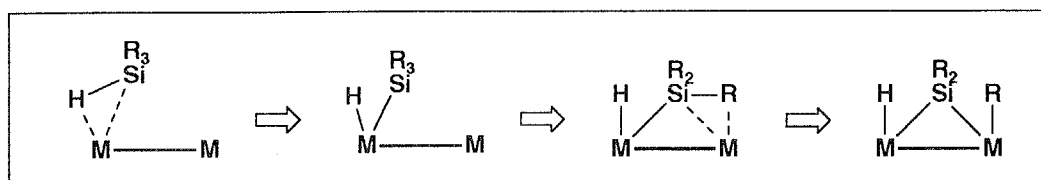
アセチレンとの反応では η^2 -Si-H 結合の開裂とともに Ru-H 結合へアセチレンが挿入し μ -ビニル； μ -シリル錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu-\sigma:\pi\text{-CH=CH}_2)$ (**12**) が得られ、さらに加熱することにより η^2 -Si-H 結合の酸化的付加とともに架橋エチリダイン配位子の生成も確認された。錯体 **5** の反応性を Scheme 7-3 にまとめた。

4章では2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** とモノヒドロシラン類の反応を検討し、2つの金属中心の協同的な関与による Si-C 結合の切断反応を観察した。フェニル基を有する3級シラン類との反応では Si-C(Ph) 結合が切断されビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiR}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (**3**) が得られた。Si-H 結合を持たないフェニルトリメチルシランは錯体 **1** と全く反応しないことから、Si-C 結合の切断に優先した Si-H 結合の酸化的付加の重要性が確認でき、Si-H 結合の酸化的付加に続いて Si-C 結合が切断されたことが明らかになった。ジメチルビニルシランを基



Scheme 7-3

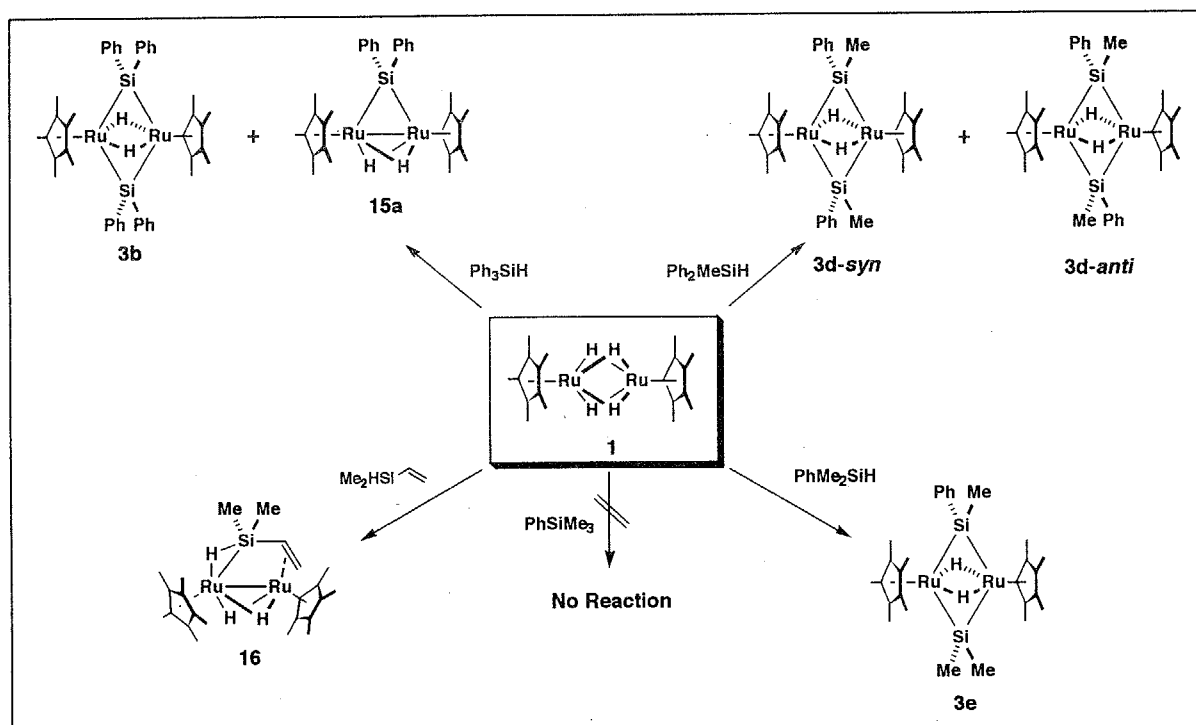
質として用いることにより μ -ビニルシラン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HSiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (**16**) を得たが、この錯体中でビニルシランは $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合と $\eta^2\text{-C}=\text{C}$ 結合によってそれぞれの金属中心に配位しており、Si-C 結合切断の前段階を示すものと考えられる。



2核錯体上での Si-H/Si-C 結合の活性化

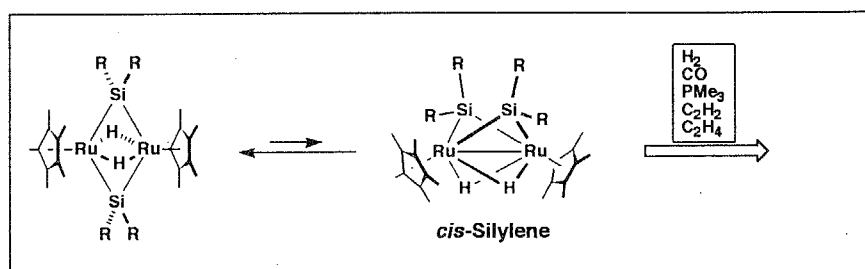
フェニルジメチルシランとの反応では Si-C(Ph) 結合の切断に加え、Si-C(Me) 結合も切断され、混合架橋型のビス- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-SiMe}_2)$ (**3e**) が得られた。また、トリフェニルシランとの反応では、立体的な要因によってシランの配位が1分子に抑制されたために架橋ケイ素を1つしか持たないモノ- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)$ (**15a**) も得られた。錯体 **1** とモノヒドロシラン類の反応を Scheme 7-4 にまとめた。

第5章ではビス- μ -シリレン錯体 **3** およびモノ- μ -シリレン錯体 **15** の性質について検討した。対称面を持たないビス- μ -シリレン錯体の VT-NMR 測定から、錯体 **3** のヒドリド配位子は分子内を移動することを明らかにした。これに対し、錯体 **15** にはそのような動的過程の存在は見られなかった。 ^{29}Si NMR 測定からは両者の架橋ケイ素の電子的な性質の違いを明らかにすることができた。また、水素との反応に関して両者には決定的な反応性の差が観察された。これはヒドリド配位子の移動性がシリレン錯体の反応性に影響を与えることを示すものと考えられる。



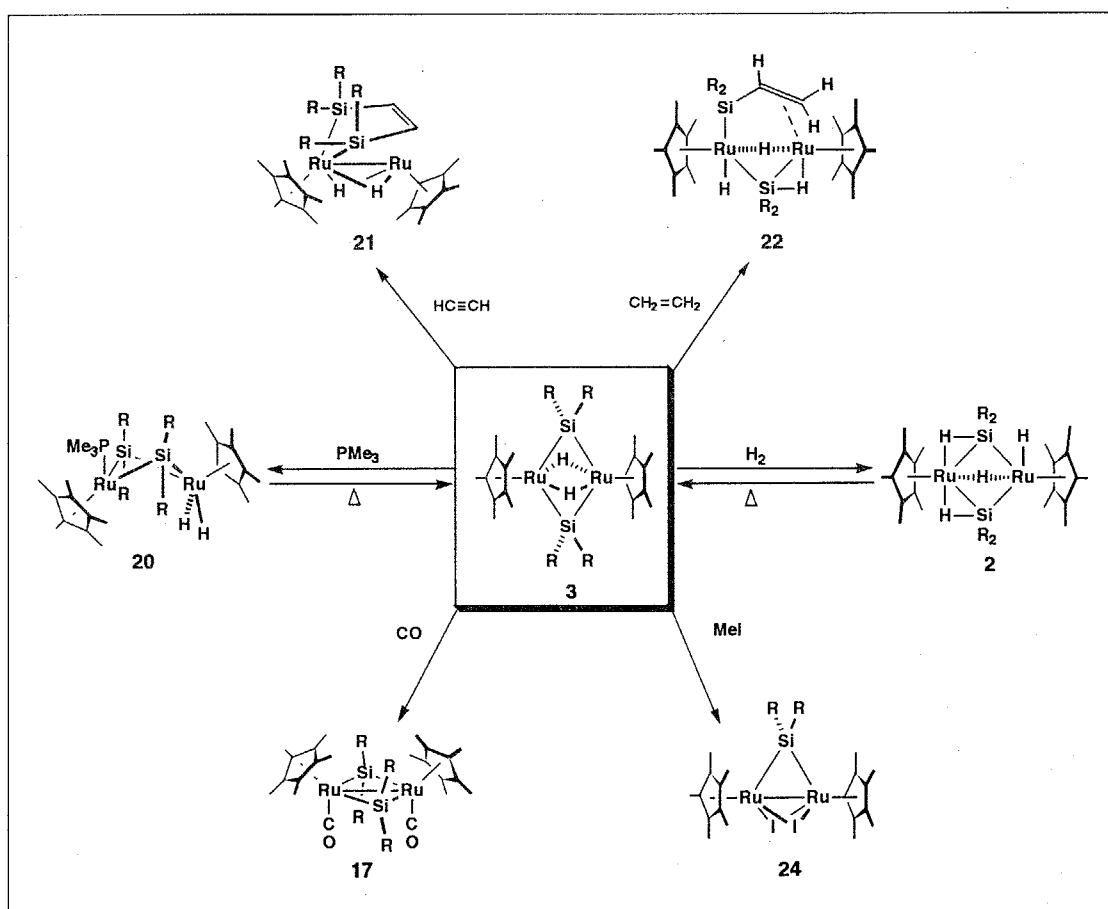
Scheme 7-4

ビス- μ -フェニルメチルシリレン錯体 **3d** とトリメチルホスフィンとの反応からは $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})]_2(\text{H})_2(\text{PMe}_3)$ (**20**) が得られた。錯体 **20** の構造を X 線回折法により確認するとともに、架橋ケイ素の立体化学的反転についてもその存在を明らかにした。また、錯体 **20** はビス- μ -シリレン錯体 **3** のヒドリドが移動することによって生じた *cis*-ビス- μ -シリレン中間体を PMe_3 によって捕捉したものを見なすことができる。



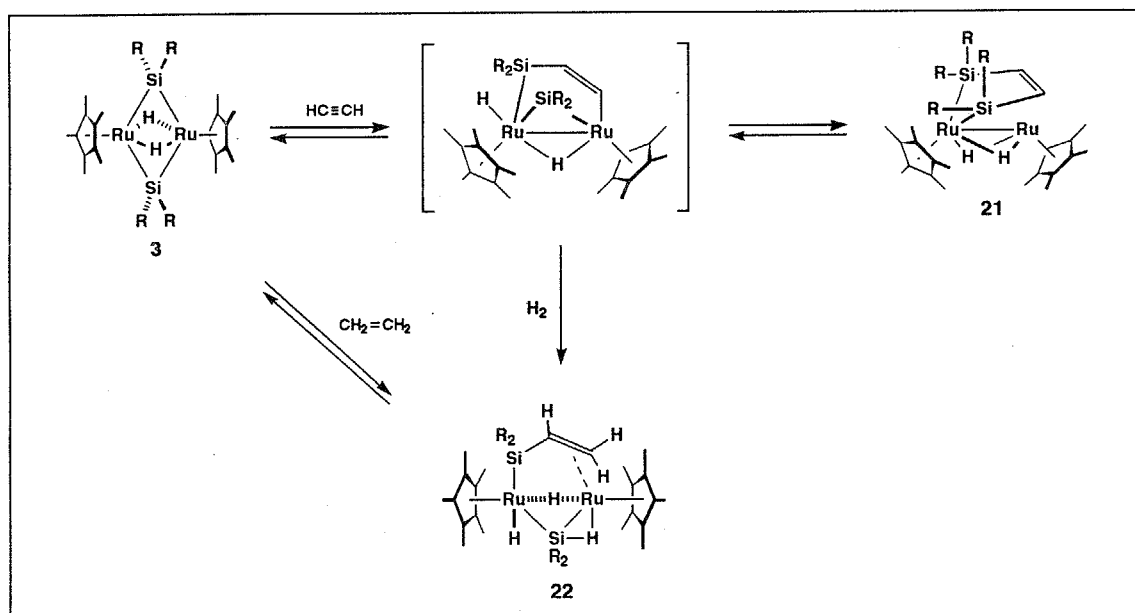
この *cis*-シリレン中間体は錯体 **3** の反応を考える上で重要であり、H₂, CO, HC≡CH, H₂C=CH₂ との反応も同様な中間体を経由して進行するものと考えられる。

また、ヨウ化メタンとの反応では I⁻ によって Ru-Si 結合が切断され、ジヨード- μ -シリレン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-I})]_2(\mu\text{-SiR}_2)$ (**24**) が生成することを明らかにした。ビス- μ -シリレン錯体 **3** の反応を Scheme 7-5 にまとめた。



Scheme 7-5

第6章ではビス- μ -シリレン錯体 **3** とアセチレン、エチレンとの反応を検討した。アセチレンとの反応では錯体 **3** の Ru-Si 結合にアセチレンが挿入し、2,5-ジシラルテナシクロペンテン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiR}_2\text{CH=CHSiR}_2)$ (**21**) が得られることを明らかにした。また、対称心を持たないビス- μ -シリレン錯体 **3d-syn/anti**, **3f** との反応からケイ素の立体化学が反転することを確認した。錯体 **21a** ($\text{R} = \text{Ph}$) の熱分解反応および一酸化炭素との反応からはメタラサイクル中の Si-C 結合の切断が確認できたが、室温で水素と反応させることにより一方の Si-C 結合のみが切断された中間体を捕捉することができた。錯体 **21a** と水素の室温での反応では μ -ビニルシリル; μ -シリル錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2\{\mu\text{-SiPh}_2(\text{CH=CH}_2)\}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**22a**) が得られた。錯体 **22a** を加熱することにより Si-C(vinyl) 結合は切断され、エチレンとして脱離することが確認できた。また、錯体 **22** は錯体 **3** とエチレンとの反応でも得られることを明らかにした (Scheme 7-6)。



Scheme 7-6

錯体 **3** の活性種と考えられる *cis*-ビス- μ -シリレン中間体を PMe_3 で捕捉したと見なすことができる錯体 **20** とアセチレンとの反応では **21** の様なメタラサイクルの生成は観察されず、ビニリデン錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}]_2(\text{PMe}_3)(=\text{C}=\text{CH}_2)$ (**23**) が得られた。

本研究を通して、2核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **1** とシラン類の反応では Si-H/Si-H および Si-H/Si-C 結合の段階的な酸化的付加が起こることを明らかにした。2つの金属中心が協同的に作用することにより様々な場面で Si-C 結合が切断されることを観察できたが、このような反応は単核錯体では見られない2核反応場に特徴的な反応と考えることができる。また、金属上でのケイ素の反応様式としては (1) Si-H 結合の酸化的付加/ヒドリド配位子との還元的脱離 (2) Si-C 結合の酸化的付加 (3) アニオンによる Ru-Si, Si-Ph 結合の切断 (4) 不飽和炭化水素の挿入/脱離を観察することができた。特に (4) はヒドロシリル化反応の機構を解明する上で重要な知見であり、その機構として提唱されていた *Silylmatalation* 機構の存在を強く支持するものである。

8 章 実験

Experimental Section.

General Procedures. All experiments were carried out under an argon atmosphere. All compounds were treated with Schlenk technique. Reagent-grade toluene, tetrahydrofuran and diethyl ether were dried over sodium-benzophenone ketyl and stored under argon atmosphere. Pentane and dichloromethane was dried over diphosphorous pentaoxide and stored under argon atmosphere. Methanol was dried over magnesium methoxide and stored under argon atmosphere. Benzene- d_6 , Tetrahydrofuran- d_8 , dichloromethane- d_2 , and toluene- d_8 were used as received. Chloroform- d was degassed under argon atmosphere before use. Phenylsilane, diethylsilane, diphenylsilane, triphenylsilane, diphenylmethylsilane, and phenyldimethylsilane were used as received. Di-*tert*-butylsilane, phenylmethylsilane, and dimethylvinylsilane were synthesized by the reduction of appropriate chlorosilanes by LiAlH_4 in diethyl ether or diglyme. Di-*p*-tolylsilane was synthesized by the reduction of dichloro(di-*p*-tolyl)silane which was prepared from *p*-bromotoluene and tetrachlorosilane in the usual way. Diphenylsilane- d_2 and di-*tert*-butylsilane- d_2 were synthesized by the reduction of dichlorophenylsilane and di-*tert*-butyldichlorosilane by LiAlD_4 in diethyl ether, respectively. Acetylene gas was dried over H_2SO_4 and NaOH column before use. Other reagents employed in this research were used as received. IR spectra were recorded on a Jasco FT/IR-5000 spectrophotometer. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on JEOL-GX-500, JEOL-GSX-500, JEOL-EX-270, and Varian GEMINI-3000 Fourier transform spectrometer with tetramethylsilane as a internal-standard. ^{29}Si NMR spectra were recorded on a JEOL-EX-270 and JEOL-GSX-500 with tetramethylsilane as an external-standard. ^{31}P NMR spectra were recorded on a JEOL-EX-270 with 85 % of H_3PO_4 as an external-standard. Variable temperature NMR studies were performed on JEOL-GX-500, JEOL GSX-500, and JEOL EX-270. Field-desorption mass spectra were recorded on Hitachi GC-MS M80 high resolution mass spectrometer. Elemental analyses were performed by Analytical Facility at the Research Laboratory of Resource Utilization, Tokyo Institute of Technology. Dinuclear ruthenium tetrahydride complex $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (**1**) and its isotopomer $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\mu\text{-D})_2\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (**1-d**) were prepared according to previously published method.¹

Chapter 2.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2a**). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.103 g, 0.216 mmol). The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath. After 2.5 equiv of diethylsilane (70 μL , 0.54 mmol) was added with vigorous stirring, the solution was slowly warmed up to room temperature. The color of solution was changed to pale orange from brownish red. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25°C . The solvent and excess silanes were then removed under reduced pressure. The orange residual solid was dissolved in 2 mL of toluene, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane/toluene. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.126 g of **2a** as orange solid (91 % yield). ^1H NMR (500 MHz, 23°C , toluene- d_8): δ -13.90 (br, 4H, RuH), 0.9 - 1.3 (m, 20H, Et), 1.92 (s, 30H, Cp'). (-80°C): δ -15.54 (s, 1H, RuHRu or RuH), -13.54 (s, 2H, RuHSi), -12.81 (s, 1H, RuHRu or RuH), 1.3 - 0.7 (m, 20H, Et), 1.66 (s, 15H, Cp'), 2.03 (s, 15H, Cp'). ^{13}C NMR (68 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 10.4 (q, $J_{\text{CH}} = 121.8$ Hz, CH_3), 11.5 (q, $J_{\text{CH}} = 125.6$ Hz, CH_3), 12.6 (q, $J_{\text{CH}} = 126.3$ Hz, C_5Me_5), 15.3 (t, $J_{\text{CH}} = 120.0$ Hz, CH_2), 16.4 (t, $J_{\text{CH}} = 126.3$ Hz, CH_2), 93.1 (s, C_5Me_5). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 111.7. IR (KBr, cm^{-1}): 2946, 2898, 2868, 2066 ν (Ru-H), 1720 br ν (Ru-H-Si), 1478, 1457, 1376, 1031, 1002, 962, 714, 609. FD-MASS $m/z = 650$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of obtained isotopic peak for $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Ru}_2\text{Si}_2$: C, 51.81; H, 8.39. Found: C, 51.18; H, 8.63.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2b**). A 100 mL Schlenk tube was charged with toluene (25 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.736 g, 1.54 mmol). After 2.5 equiv of diphenylsilane (730 μL , 3.85 mmol) was added at -78°C with vigorous stirring, the solution was slowly warmed up to room temperature. The color of solution was changed to pale orange from brownish red. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25°C . The solvent was then removed under reduced pressure, and the residue was washed two times with 5 mL of hexane to remove the excess silane. Orange solid of **2b** was collected on a glass frit by filtration. 0.978 g (76 % yield). ^1H NMR (500 MHz, 23°C , toluene- d_8): δ -12.96 (br, 4H, RuH), 1.78 (s, 30H, Cp'), 7.5 - 6.9 (br, 20H, Ph). (-80°C): δ -14.50 (s, 1H, RuHRu or RuH), -12.75 (s, 2H, RuHSi), -11.54 (s, 1H, RuHRu or RuH), 1.46 (s, 15H, Cp'), 1.94 (s, 15H, Cp'), 7.5 - 6.9 (m, 20H, Ph). ^{13}C NMR (126 MHz, 23°C , THF- d_8): δ 12.3 (q, $J_{\text{CH}} = 127.2$ Hz, C_5Me_5), 94.8 (s, C_5Me_5), 126.9 (d, $J_{\text{CH}} = 159.9$ Hz, Ph), 127.0 (d, $J_{\text{CH}} = 159.0$ Hz, Ph), 128.3 (d, $J_{\text{CH}} = 161.8$ Hz, Ph), 135.6 (d, $J_{\text{CH}} = 156.3$ Hz, Ph), 137.1 (d, $J_{\text{CH}} = 156.3$ Hz, Ph), 144.9 (s, Ph-*ipso*), 146.9 (s, Ph-*ipso*). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 95.1. IR (KBr, cm^{-1}): 3050, 2980, 2906,

2084 $\nu(\text{Ru-H})$, 1947, 1886, 1770 $\text{br } \nu(\text{Ru-H-Si})$, 1649, 1427, 1378, 1186, 1093, 1027, 738, 697, 510. FD-MASS $m/z = 842$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peak for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Si}_2\text{Ru}_2$: C, 62.82; H, 6.47. Found: C, 62.51; H, 6.47.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSi}(p\text{-Tol})_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2c**). A 100 mL Schlenk tube was charged with toluene (30 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.639 g, 1.34 mmol). After 2.4 equiv of di-*p*-tolylsilane (0.69 mL, 3.21 mmol) was added at -78°C with vigorous stirring, the solution was slowly warmed up to room temperature. The color of solution was changed to pale orange from brownish red. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25°C . The solvent was then removed under reduced pressure, and the residue was washed two times with 5 mL of methanol to remove the excess silane. The orange residual solid was dissolved in 2 mL of diethylether, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with toluene. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 1.151 g of **2c** as orange solid (95 % yield). ^1H NMR (500 MHz, 23°C , toluene- d_6): δ -12.89 (br, 4H, RuH), 1.85 (s, 30H, Cp^*), 2.17 (br, 6H, *MePh*), 7.5 - 6.7 (br, 16H, *MePh*). (-80°C): δ -14.37 (s, 1H, RuHRu or RuH), -12.74 (s, 2H, RuHSi), -11.45 (s, 1H, RuHRu or RuH), 1.55 (s, 15H, Cp^*), 2.03 (s, 15H, Cp^*), 2.11 (s, 3H, *MePh-axial*), 2.20 (s, 3H, *MePh-equatorial*), 7.7 - 6.8 (m, 16H, *MePh*). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 94.5. IR (KBr, cm^{-1}): 3066, 2978, 2906, 2092 $\nu(\text{Ru-H})$, 1760 $\text{br } \nu(\text{Ru-H-Si})$, 1597, 1493, 1456, 1263, 1187, 1089, 1027, 803, 615, 497.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiPhMe}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2d-syn**). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.175 g, 0.368 mmol). After 2.5 equiv of phenylmethylsilane (130 μL , 0.94 mmol) was added with vigorous stirring at -78°C , the solution was slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25°C . The color of solution was changed to pale orange from brownish red. The solvent and remaining silanes were then evaporated under reduced pressure, which afforded a 1 : 1 mixture of *syn/anti* isomers of **2d** quantitatively (100%). The product was extracted with seven portions of 5 mL of pentane and the combined extract was evaporated. The yellow residual solid was then dissolved in 5 mL of toluene and purified by the use of column chromatography on neutral silica gel (Merck Art. 7734) and alumina (Merck Art. 1097) with hexane. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.108 g of **2d-syn** as yellow solid (41% yield). ^1H NMR (500 MHz, 26°C , $\text{THF-}d_8$): δ -13.29 (br, 4H, RuH), 0.66 (s, 6H, *Me*), 2.04 (s, 30H, Cp^*), 7.3 - 6.9 (m, 10H, *Ph*). (-80°C): δ -15.17 (s, 1H, RuHRu or RuH), -12.89 (s, 2H, RuHSi), -12.15 (s, 1H, RuHRu or RuH), 0.66 (s, 6H, *Me*), 2.00 (s, 15H, Cp^*), 2.04 (s, 15H, Cp^*), 7.0 - 7.3 (m, 10H, *Ph*). ^{13}C NMR (126 MHz, 27°C , $\text{THF-}d_8$): δ 11.1 (q, $J_{\text{CH}} = 120.2$ Hz, CH_3), 13.7 (q, $J_{\text{CH}} = 126.3$ Hz,

C_5Me_5), 95.6 (s, C_5Me_5), 128.5 (d, $J_{\text{CH}} = 150.7$ Hz, *Ph*), 128.5 (d, $J_{\text{CH}} = 163.1$ Hz, *Ph*), 135.8 (d, $J_{\text{CH}} = 157.4$ Hz, *Ph*), 151.2 (s, *Ph-ipso*). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6 , INEPT): δ 101.9. IR (KBr, cm^{-1}): 3068, 2956, 2908, 2064 $\nu(\text{Ru-H})$, 1944, 1882, 1814, 1748 $\text{br } \nu(\text{Ru-H-Si})$, 1425, 1377, 1230, 1094, 1029, 787, 733, 698, 673. FD-MASS $m/z = 718$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peak for $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Ru}_2\text{Si}_2$: C, 56.95; H, 7.03. Found: C, 57.53; H, 6.91.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-HSiPhMe}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2d-anti**). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.175 g, 0.368 mmol). The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath. After 2.5 equiv of phenylmethylsilane (0.13 mL, 0.94 mmol) was added with vigorous stirring, the solution was slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25°C . The color of solution was changed to pale orange from brownish red. The solvent and remaining silanes were then evaporated under reduced pressure, which afforded a 1 : 1 mixture of *syn/anti* isomers of **2d** quantitatively (100%). The yellow residual solid was washed by 5 mL of pentane seven times. Decantation and removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.077 g of **2d-anti** as a yellow solid (29% yield). ^1H NMR (500 MHz, 23°C , $\text{THF-}d_8$): δ -13.45 (br, 4H, RuH), 0.32 (br, 3H, *Me-axial*), 0.67 (br, 3H, *Me-equatorial*), 1.89 (s, 30H, Cp^*), 7.1 - 7.7 (m, 10H, *Ph*). (-80°C): δ -14.98 (br, 1H, RuH), -13.45 (br, 1H, RuH), -13.07 (br, 1H, RuH), -12.42 (br, 1H, RuH), 0.34 (s, 3H, *Me*), 0.66 (s, 3H, *Me*), 1.84 (br, 15H, Cp^*), 1.93 (br, 15H, Cp^*), 7.1 - 7.7 (m, 10H, *Ph*). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, -50°C , $\text{THF-}d_8$): δ 8.3 (CH_3), 10.5 (CH_3), 12.4 (C_5Me_5), 94.2 (C_5Me_5), 127.2 (*Ph*), 127.7 (*Ph*), 134.8 (*Ph*), 136.2 (*Ph-ipso*). IR (KBr, cm^{-1}): 3062, 2978, 2910, 2094 $\nu(\text{Ru-H})$, 1965, 1837, 1823, 1739 $\text{br } \nu(\text{Ru-H-Si})$, 1427, 1379, 1228, 1091, 1029, 785, 735, 698, 673. FD-MASS $m/z = 718$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peak for $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Ru}_2\text{Si}_2$: C, 56.95; H, 7.03. Found: C, 57.53; H, 6.91.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_2(\mu-\eta^2\text{-HSiEt}_2)(\mu-\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2e**). A 100 mL Schlenk tube was charged with toluene (20 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.393 g, 0.82 mmol). After a 1 : 1 mixture of 1.25 equiv of diethylsilane (130 μL , 1.01 mmol) and diphenylsilane (0.19 mL, 1.02 mmol) was added with vigorous stirring at -78°C , the solution was slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at 25°C . The solvent and excess silanes were then removed under reduced pressure, and the orange residue was dissolved in 4 mL of toluene, which included small amount of diphenylsilane and three products **2a**, **2b**, and **2e** in the ratio of 1 : 1.3 : 2.5. Complex **2e** was isolated from the mixture by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane / toluene. Collection of the second band and removal of the

solvent under reduced pressure afforded 0.241 g of orange solid (39% yield). ^1H NMR (500 MHz, 23°C , $\text{THF}-d_8$): δ -13.62 (br, 4H, RuH), 0.3 – 1.0 (m, 10H, Et), 1.92 (s, 30H, Cp'), 7.0 – 7.5 (m, 10H, Ph). (-80°C): δ -15.13 (br, 1H, RuH), -14.06 (br, 1H, RuH), -12.96 (br, 1H, RuH), -12.48 (br, 1H, RuH) 0.5 – 1.0 (m, 10H, Et), 1.76 (br, 15H, Cp'), 2.04 (br, 15H, Cp'), 7.0 – 7.5 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, 23°C , $\text{THF}-d_8$): δ 10.3 (CH_3), 11.2 (CH_3), 12.5 (C_5Me_5), 14.9 (CH_2), 15.7 (CH_2), 94.4 (C_5Me_5), 126.9 (Ph), 127.4 (Ph), 128.1 (Ph), 135.9 (Ph), 137.5 (Ph), 144.8 (Ph-*ipso*), 149.3 (Ph-*ipso*). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 97.8 (SiPh_2), 111.7 (SiEt_2). IR (KBr, cm^{-1}): 3062, 2982, 2958, 2902, 2061 $\nu(\text{Ru}-\text{H})$, 1746 $\nu(\text{Ru}-\text{H}-\text{Si})$, 1427, 1379, 1094, 1029, 996, 737, 696. FD-MASS m/z = 746; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peak for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Ru}_2\text{Si}_2$: C, 58.03; H, 7.30. Found: C, 57.62; H, 7.11.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu-\eta^2\text{-DSiPh}_2)]_2(\mu\text{-D})(\text{D})$ (**2b-d₄**). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-D})_4\text{Cp}'$ (**1-d₄**) (0.109 mg, 0.23 mmol). After 2.5 equiv of diphenylsilane- d_2 (0.11 mL, 0.59 mmol) was added with vigorous stirring at -78°C , the solution was slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25°C . After the solvent was removed under reduced pressure, the residue was washed two times with 5 mL of 3 : 2 of hexane/methanol mix solvent to extract excess silane. Orange solid of **2b-d₄** was collected on a glass frit by filtration. 0.166 g (85% yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 1.78 (s, 30H, Cp'), 7.5 – 7.0 (br, 20H, Ph). IR (KBr, cm^{-1}): 3050, 2982, 2906, 1953, 1889, 1829, 1809, 1585, 1565, 1481, 1453, 1428, 1377, 1185, 1093, 1025, 503.

Reaction of $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (1**) and Ph_2SiD_2 .** Toluene (10 mL) and $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (**1**) (99.6 μg , 0.21 mmol) were charged in a reaction flask. The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath. After 3.0 equiv of D_2SiPh_2 (0.12 mL, 0.63 mmol) was added with vigorous stirring, the solution was slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25°C . After the solvent was removed under reduced pressure, the residue was dissolved in 7 mL of pentane. Crystallization from pentane at -20°C gave analytically pure complex as an orange crystal (70.3 mg, 40% yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ -12.94 (br, 3H, RuH), 1.79 (s, 30H, Cp'), 7.6 – 7.0 (br, 20H, Ph). (500 MHz, -80°C , toluene- d_8): δ -14.52 (s, 0.8H, RuH or RuHRu), -12.71 (s, 1.5H, RuHSi), -11.52 (s, 0.8H, RuH or RuHRu), 1.46 (s, 15H, Cp'), 1.94 (s, 15H, Cp'), 7.8 – 6.9 (br, 20H, Ph). ^2H NMR (76.7 MHz, 23°C , toluene- d_8 , $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ = δ 2.09): δ -12.87 (s, RuD).

Reaction of $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-D})_4\text{RuCp}'$ (1-d₄**) and Ph_2SiH_2 .** Toluene (5 mL) and $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-D})_4\text{RuCp}'$ (**1-d₄**) (50.8 μg ,

0.11 mmol) were charged in a reaction flask. The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath. After 4.8 equiv of diphenylsilane (0.10 mL, 0.54 mmol) was added with vigorous stirring, the solution was slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25°C . After the solvent was removed under reduced pressure, the residue was dissolved in 5 mL of pentane. Crystallization from pentane at -20°C gave analytically pure complex as an orange crystal (28.5 mg, 30% yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ -12.94 (br, 1H, RuH), 1.78 (s, 30H, Cp'), 7.6 – 7.0 (br, 20H, Ph).

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (**3b**). A 50 mL Schlenk tube equipped with a reflux condenser was charged with toluene (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2b**) (0.111 g, 0.13 mmol). This solution was heated under reflux for 4 h. The color of solution was turned to dark red from pale orange. Removal of the solvent under reduced pressure followed by the washing with 5 mL of hexane afforded 0.109 g of **3b** as red solid (100% yield). ^1H NMR (270 MHz, 23°C , toluene- d_8): δ -19.69 (s, 2H, RuH), 1.40 (s, 30H, Cp'), 7.9 – 7.2 (m, 20H, Ph). ^{13}C NMR (68 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 10.8 (q, $J_{\text{CH}} = 127.0$ Hz, C_5Me_5), 90.9 (s, C_5Me_5), 127.3 (d, $J_{\text{CH}} = 157.8$ Hz, Ph), 137.6 (d, $J_{\text{CH}} = 156.8$ Hz, Ph), 145.9 (s, Ph-*ipso*). ^{29}Si NMR (54 MHz, 60°C , benzene- d_6): δ 109.8. IR (KBr, cm^{-1}): 3060, 2984, 2910, 1580, 1480, 1429, 1379, 1091, 1031, 732, 699, 512. FD-MASS m/z = 840; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peaks for $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Ru}_2\text{Si}_2$: C, 62.98; H, 6.24. Found: C, 62.90; H, 6.25.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\{\mu\text{-Si}(p\text{-Tol})_2\}(\mu\text{-H})]_2$ (**3c**). A 100 mL Schlenk tube equipped with a reflux condenser was charged with toluene (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}\{\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}(p\text{-Tol})_2\}]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2c**) (0.130 g, 0.15 mmol). This solution was heated under reflux for 4 h. The color of solution was changed to dark red from pale orange. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.128 g of **3c** as red solid (100% yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ -19.74 (s, 2H, RuH), 1.46 (s, 30H, Cp'), 2.25 (s, 12H, MePh), 7.9 – 7.0 (m, 16H, MePh).

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (**3d-syn/anti**). A 100 mL Schlenk tube equipped with a reflux condenser was charged with toluene (30 mL) and a mixture of two stereo isomers of $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhMe})]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2d-syn/anti**) (1.330 g, 1.86 mmol). This solution was heated under reflux for 10 h. The color of solution was changed to dark red from pale orange. The solvent was then evaporated under reduced pressure. The residual brown solid was dissolved in 15 mL of toluene, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane/toluene. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 0.919 g of a mixture of two stereo isomers of **3d-syn/anti** (73% yield). The *syn* and *anti* ratio was estimated at *ca.* 6 : 7 by means of ^1H NMR (23°C).

Because **3d-syn** and **3d-anti** could not be separated from each other, all of spectral data was measured upon the mixture. ^1H NMR (500 MHz, 23°C , toluene- d_6): **3d-syn**; δ -20.20 (br, 2H, RuH), 1.315 (s, 6H, SiMe), 1.55 (s, 30H, Cp'). **3d-anti**; δ -20.29 (s, 2H, RuH), 1.324 (s, 6H, SiMe), 1.54 (s, 30H, Cp'), the resonances for phenyl groups of both isomers were obscured by the strong signals of $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$. (-50°C): **3d-syn**; δ -20.73 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H, RuH), -19.50 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H, RuH), 1.39 (s, 6H, SiMe), 1.57 (s, 30H). **3d-anti**; δ -20.17 (s, $J_{\text{SiH}} = 19$ Hz, 2H, RuH), 1.39 (s, 6H, SiMe). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 5.7 (SiMe), 5.8 (SiMe), 11.49 (C_5Me_5), 11.55 (C_5Me_5), 90.06 (C_5Me_5), 90.10 (C_5Me_5), 126.9 (Ph), 127.33 (Ph), 127.38 (Ph), 136.9 (Ph), 149.2 (Ph-*ipso*), 149.8 (Ph-*ipso*). Assignment of these ^{13}C resonances to *syn* or *anti* was omitted, and some of signals for phenyl carbon could not be observed. ^{29}Si NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 108.2, 107.7 (*syn* or *anti*). IR (KBr, cm^{-1}): 3062, 2962, 2896, 1481, 1427, 1263, 1121, 1091, 1070, 780, 748, 698, 465. FD-MASS $m/z = 716$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peaks for $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Si}_2\text{Ru}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error.

Reaction of $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (2a**) with trifluoromethanesulfonic acid.** A 50 mL Schlenk tube was charged with tetrahydrofuran (15 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2a**) (0.176 g, 0.27 mmol). The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath, and 3.7 equiv of CF_3COOH (62.9 μL , 0.82 mmol) was then added with vigorous stirring. The solution was then slowly warmed up to room temperature, and stirred for 15 h at 25°C . The color of solution was turned from orange to brownish red. After the solvent was removed under reduced pressure, bis(μ -carboxylate) complex $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OCOCF}_3)_2]$ (**7**) was obtained in 73 % yield (determined by ^1H NMR). Characterization was performed by comparing with authentic synthesized in alternate way.² ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ -4.47 (s, 2H, RuH), 1.53 (s, 30H, Cp').

Reaction of $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (2a**) with sulfuric acid.** A 50 mL Schlenk tube was charged with diethylether (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2a**) (0.100 g, 0.15 mmol). The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath, and 4.0 equiv of 0.2 M of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Et}_2\text{O}$ (3.02 mL, 0.62 mmol) was then added with vigorous stirring. The solution was then slowly warmed up to room temperature, and stirred for 1 h at 25°C . The color of solution was turned from orange to dark purple, and black solid precipitated in the reaction vessel. After the product was washed with 5 mL of diethylether five times, 0.083 g of $[\{\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\}_3]^+[1/2\text{SO}_4]^-$ (**6**) was obtained as black solid (100 % yield; 0.103 mmol). Characterization was performed by comparing with authentic synthesized in alternate way.³ ^1H NMR (300 MHz, 23°C , methanol- d_4): δ -11.12 (s, 6H, RuH), 2.03 (s, 45H, Cp').

Reaction of $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (2b**) with sulfuric acid.** A 50 mL Schlenk tube was charged with diethylether (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2b**) (0.115 g, 0.14 mmol). The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath, and 1.0 equiv of 0.2 M of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Et}_2\text{O}$ (0.70 mL, 0.14 mmol) was then added with vigorous stirring. The solution was then slowly warmed up to room temperature, and stirred for 1 h at 25°C . The color of solution was turned from orange to dark brown, and white solid precipitated in the reaction vessel. After the product was washed with 5 mL of diethylether five times, 0.029 g of $[\text{Cp}'\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+[1/2\text{SO}_4]^-$ (**8**) was obtained as white solid (59 % yield; 0.080 mmol). Characterization was performed by comparing with authentic synthesized in alternate way.² ^1H NMR (300 MHz, 23°C , methanol- d_3): δ 2.03 (s, 15H, Cp'), 5.85 (s, 6H, C_6H_6).

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)(\text{H})]_2(\mu\text{-H})^+[\text{BPh}_4]^-$ (4a-BPh₄**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with dichloromethane (5 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEt}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2a**) (37.0 mg, 0.057 mmol). The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath. After 1.1 equiv of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (4.1 μL , 0.063 mmol) was added with vigorous stirring, the color of solution was quickly turned from orange to bright yellow. The solution was then slowly warmed up to room temperature. After the reaction mixture was stirred for 5 min at 25°C , large excess amounts of NaBPh_4 was added. The suspension was stirred for 3 h at room temperature in order to anion exchange from CF_3SO_3^- to BPh_4^- . The product was extracted with three portions of 10 mL of dichloromethane and the combined extract was passed through Celite on glass filter. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was washed five times with 5 mL of pentane. Removal of pentane *in vacuo* afforded 0.046 g of **4a-BPh₄** as yellow solid (0.048 mmol, 83 % yield). ^1H NMR (500 MHz, 23°C , dichloromethane- d_2): δ -13.45 (s, 5H, $J_{\text{SiH}} = 18$ Hz, RuH), 0.79 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.99 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.05 (s, 30H, Cp'), 7.4 - 6.8 (m, 20H, BPh₄). (-100°C): δ -13.61 (br, 4H, RuH), -13.36 (br, 1H, RuHRu), 0.64 (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.97 (s, 30H, Cp'), 7.3 - 6.8 (m, 20H, BPh₄). ^{13}C NMR (125 MHz, 23°C , dichloromethane- d_2): δ 9.3 (q, $J_{\text{CH}} = 126.0$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 11.2 (q, $J_{\text{CH}} = 125.5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.5 (q, $J_{\text{CH}} = 127.7$ Hz, C_5Me_5), 15.3 (t, $J_{\text{CH}} = 118.5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.2 (t, $J_{\text{CH}} = 118.9$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 100.9 (s, C_5Me_5), 122.2 (d, $J_{\text{CH}} = 156.9$ Hz, Ph), 126.1 (d, $J_{\text{CH}} = 153.6$ Hz, Ph), 136.5 (d, $J_{\text{CH}} = 152.6$ Hz, Ph), 164.6 (q, $J_{\text{CB}} = 48.7$ Hz, Ph-*ipso*). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23°C , dichloromethane- d_2): δ 108.3 (hextet, $J_{\text{SiH}} = 14.9$ Hz) measured by irradiating at ethyl proton (δ 0.99). IR (KBr, cm^{-1}): 3050, 2992, 2960, 1817, 1580, 1480, 1460, 1429, 1381, 1307, 1268, 1184, 1149, 1068, 1028, 847, 706, 658, 611. FD-MASS $m/z = 651$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of obtained isotopic peak for $\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{Si}_2\text{Ru}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{BC}_{52}\text{H}_{75}\text{Si}_2\text{Ru}_2$: C, 64.42; H, 7.81. Found: C, 63.91; H, 7.80.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)(H)]_2(\mu-H)^+[BPh_4]^-$ (**4b-BPh₄**). A 50 mL Schlenk tube was charged with dichloromethane (6 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)]_2(\mu-H)(H)$ (**2b**) (55.0 mg, 0.066 mmol). The flask was cooled at $-78^\circ C$ with dryice/methanol bath. After 1.1 equiv of CF_3SO_3H (7.0 μL , 0.079 mmol) was added with vigorous stirring, the color of solution was quickly turned from orange to bright yellow. The solution was then slowly warmed up to room temperature. After the reaction mixture was stirred for 10 min at $25^\circ C$, large excess amounts of $NaBPh_4$ was added. The suspension was stirred for 3 h at room temperature in order to anion exchange from $CF_3SO_3^-$ to BPh_4^- . The product was extracted with three portions of 10 mL of dichloromethane and the combined extract was passed through Celite on glass filter. After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was washed five times with 5 mL of pentane. Removal of pentane *in vacuo* afforded 74.0 mg of **4b-BPh₄** as yellow solid (0.063 mmol, 96 % yield). 1H NMR (500 MHz, $23^\circ C$, dichloromethane- d_2): δ -12.93 (s, 5H, $J_{SiH} = 20$ Hz, RuH), 1.82 (s, 30H, Cp'), 7.5 - 6.7 (m, 40H, SiPh and BPh₄). ($-90^\circ C$): δ -13.07 (br, 5H, RuH), 1.76 (s, 30H, Cp'), 7.5 - 6.7 (m, 40H, SiPh and BPh₄). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, $23^\circ C$, chloroform- d): δ 11.9 (C_5Me_5), 101.5 (C_5Me_5), 121.3 (BPh), 125.2 (BPh), 127.3 (SiPh), 127.3 (SiPh), 127.7 (SiPh), 128.6 (SiPh), 130.8 (SiPh), 134.4 (SiPh), 135.0 (SiPh), 136.0 (BPh), 138.0 (SiPh-*ipso*), 138.3 (SiPh-*ipso*), 164.2 (BPh-*ipso*). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (54 MHz, $23^\circ C$, dichloromethane- d_2): δ 92.1. IR (KBr, cm^{-1}): 3058, 3002, 1945, 1881, 1825, 1580, 1481, 1456, 1429, 1381, 1305, 1267, 1187, 1100, 1075, 1031, 845, 735, 704, 611.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2)(\mu-SiPh(OH))$ (**3f**). A 50 mL Schlenk tube was charged with dichloromethane (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)]_2(\mu-H)(H)$ (**2b**) (0.105 g, 0.13 mmol). The flask was cooled at $-78^\circ C$ with dry-ice/methanol bath. After 1.1 equiv of CF_3SO_3H (13.0 μL , 0.14 mmol) was added with vigorous stirring, the color of solution was quickly turned from orange to bright yellow. The solution was then slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred for 10 min at $25^\circ C$. Alumina (Merck Art. 1097) was then added to the reaction solution, and the color of the solution was quickly turned to dark red from yellow. The product was extracted with three portions of 10 mL of dichloromethane and the combined extract was passed through alumina on glass filter (Merck Art. 1097). Removal of the solvent *in vacuo* afforded 43.7 mg of **3f** as brownish red solid (56 % yield). 1H NMR (500 MHz, $23^\circ C$, THF- d_8): δ -20.29 (br, 2H, RuH), 1.43 (s, 30H, Cp'), 8.2 - 6.7 (m, 15H, SiPh). ($-50^\circ C$): δ -20.50 (d, 1H, $J_{HH} = 5.8$ Hz, RuH), -20.04 (d, 1H, $J_{HH} = 5.8$ Hz, RuH), 1.42 (s, 30H, Cp'), 8.2 - 6.9 (m, 15H, SiPh). The resonance for OH was not observed when using THF- d_8 . (300 MHz, benzene- d_6 , $23^\circ C$): δ -20.03 (s, 2H, RuH), 1.30 (br, 1H, OH), 1.47 (s, 30H, Cp'), 7.9 - 7.1 (m, 15H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (126 MHz, $-50^\circ C$, THF- d_8): δ 11.2 (C_5Me_5), 90.8 (C_5Me_5), 127.3 (Ph), 127.5 (Ph), 127.6 (Ph), 127.8 (Ph), 128.5 (Ph), 129.2 (Ph), 136.9 (Ph), 137.1 (Ph), 137.7 (Ph), 137.9 (Ph), 146.6 (Ph-*ipso*), 147.2 (Ph-

ipso), 147.6 (Ph-*ipso*). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (54 MHz, $23^\circ C$, dichloromethane- d_2): δ 97.1 (SiPh₂), 128.0 (SiPhOH). IR (KBr, cm^{-1}): 3400 br $\nu(OH)$, 3048, 2988, 2906, 1479, 1429, 1378, 1121, 1094, 1029, 926, 908, 740, 702, 515. Anal. Calcd for $C_{38}H_{48}OSi_2Ru_2$: C, 58.57; H, 6.22. Found: C, 58.06; H, 6.22.

Reaction of $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiEt_2)]_2(\mu-H)(H)$ (2a**) with $CHCl_3$.** A 50 mL Schlenk tube was charged with chloroform (2 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiEt_2)]_2(\mu-H)(H)$ (**2a**) (0.137 g, 0.21 mmol). The reaction solution was stirred for 6 hours at $25^\circ C$. The solution color was turned from pale orange to dark green. Removal of the solvent afforded 0.153 of green residual oil. The products was washed two times with 10 mL of hexane, and then purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with THF/methanol after dissolved in 1 mL of dichloromethane. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 52.2 mg of $[(Cp^*RuCl)_3(\mu_3-CH)]^+Cl^-$ (**9**) (43% yield) as dark green solid. The assignment was performed by comparing its 1H NMR spectrum with authentic synthesized in alternate way.³ 1H NMR (300 MHz, $27^\circ C$, chloroform- d): δ 1.69 (s, 45H, Cp'), 19.99 (s, 1H, μ_3-CH).

H/D exchange reaction of $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)]_2(\mu-H)(H)$ (2b**) with D_2SiPh_2 .** A NMR tube was charged with 0.4 mL of benzene- d_6 and $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)]_2(\mu-H)(H)$ (**2b**) (10 mg, 12 μmol) and 10 equiv D_2SiPh_2 (22 μL , 0.12 mmol), and then sealed. After the tube was heated at $100^\circ C$ for 10 h, the resonances assignable to the hydride signal for **2b** was disappeared instead of the appearance of the Si-H signal for H_2SiPh_2 δ at 5.08. This H/D change reaction could not proceed at room temperature at least in 7 days.

Reaction of $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)]_2(\mu-H)(H)$ (2b**) with H_2SiEt_2 .** A NMR tube was charged with 0.4 mL of benzene- d_6 and $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)]_2(\mu-H)(H)$ (**2b**) (10 mg, 12 μmol) and 100 equiv H_2SiEt_2 (0.15 mL, 1.16 mmol), and then sealed. After the tube was heated at $100^\circ C$ for 30 h, the resonances assignable to the hydride signal for **2e** was appeared. The yield was estimated at 30 % (50 % conversion).

Reaction of $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiEt_2)]_2(\mu-H)(H)$ (2a**) with H_2SiPh_2 .** A NMR tube was charged with 0.4 mL of benzene- d_6 and $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiEt_2)]_2(\mu-H)(H)$ (**2a**) (5.0 mg, 7.7 μmol) and 100 equiv H_2SiPh_2 (0.14 mL, 0.75 mmol), and then sealed. After the tube was heated at $100^\circ C$ for 30 h, the resonances assignable to the hydride signal for **2e** was appeared. This reaction was proceeding more cleanly than the reaction of **2b** with Et_2SiH_2 . Only the produce of **2e** was observed during the reaction. The yield was estimated at 50 % (50 % conversion).

Chapter 3.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si^tBu_2)$ (**5c**). Toluene (20 mL) and $Cp^*Ru(\mu-H)_4RuCp^*$ (**1**) (0.470 g, 0.99 mmol) were charged in a reaction flask. After 1.5 equiv of di-*tert*-butylsilane (0.29 mL, 1.61 mmol) was added, the solution was stirred for 4 h at 25 °C with vigorous stirring. The color of solution was changed from red to deep purple with slow generation of hydrogen. The solvent and remaining silanes were then evaporated under reduced pressure. The deep purple residual solid was dissolved in 7 mL of toluene, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane / toluene. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 0.546 g of purple solid (89 % yield). 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 1.89 (s, 30H, Cp'), 1.11 (s, 18H, tBu), -11.12 (br, 4H, $RuHRu$ and $RuHSi$). (500 MHz, -120 °C, toluene- d_8 / THF- d_8 = 1 : 5): δ 1.90 (s, 30H, Cp'), 0.78 (s, 18H, tBu), -6.15 (s, 2H, $J_{SiH} = 75$ Hz, $RuHSi$), -16.63 (s, 2H, $RuHRu$). ^{13}C NMR (75 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 85.7 (s, C_5Me_5), 32.3 (q, $J_{CH} = 124.9$ Hz, CMe_3), 24.1 (s, CMe_3), 12.8 (q, $J_{CH} = 126.5$ Hz, C_5Me_5). ^{29}Si NMR (99 MHz, 23 °C, toluene- d_8): δ 75.5 (quintet, $J_{SiH} = 34.2$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 2974, 2952, 2884, 2854, 1787 $\nu(Ru-H-Si)$, 1468, 1377, 1050 $\delta(H-Si-H)$, 1029, 816, 600. Anal. Calcd for $C_{28}H_{52}Ru_2Si$: C, 54.36; H, 8.47. Found: C, 54.09; H, 8.57.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2SiEt_2)$ (**5a**). Cationic bis-(μ -diethylsilyl) complex $\{[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiEt_2)(H)]_2(\mu-H)[CF_3COO]\}$ (**4a-CF₃COO**) (0.113 mg, 0.14 mmol) was dissolved in 10 mL of a 2 : 3 of dichloromethane/diethyl-ether mixed-solvent. The solution was passed through the column on Celite and neutral alumina (Merck Art. 1097) with CH_2Cl_2/Et_2O . The color of the band quickly turned from yellow to purple in the column. The purple-colored fraction was collected. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 63.4 mg of deep purple residual solid including $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2SiEt_2)$ (**5a**) and $Cp^*Ru(\mu-H)_4RuCp^*$ (**1**). The yields estimated from the 1H NMR spectrum of the mixture was 32 % (**5a**) and 2 % (**1**), respectively. 1H NMR (500 MHz, -5 °C, toluene- d_8): δ -11.05 (s, 4H, $J_{SiH} = 26$ Hz, $RuHRu$ and $RuHSi$), 1.02 (br, 10H, Et), 1.87 (s, 30H, Cp'). ^{13}C NMR (125 MHz, -5 °C, toluene- d_8): δ 12.5 (q, $J_{CH} = 127.3$ Hz, $-CH_2CH_3$), 12.8 (q, $J_{CH} = 126.5$ Hz, C_5Me_5), 17.6 (t, $J_{CH} = 119.7$ Hz, $-CH_2-CH_3$), 86.4 (s, C_5Me_5). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (54 MHz, -10 °C, toluene- d_8): δ 52.7.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2SiPh_2)$ (**5b**). Cationic bis-(μ -diphenylsilyl) complex $\{[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)(H)]_2(\mu-H)[CF_3COO]\}$ (**4b-CF₃COO**) (0.190 mg, 0.19 mmol) was dissolved in 10 mL of a 1 : 1 of dichloromethane / diethyl-ether mixed-solvent. The solution was passed through the column on Celite and neutral alumina (Merck Art. 1097) with Et_2O . The color of the band quickly turned from yellow to purple in the column. The purple-colored fraction was collected. Removal of the solvent under

reduced pressure afforded 65.1 mg of deep purple residual solid including $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2SiPh_2)$ (**5b**) and $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2)\{\mu-SiPh(OH)\}$ (**3f**). The yields estimated from the 1H NMR spectrum of the mixture was 42 % (**5b**) and 16 % (**3f**), respectively. Pure **5b** could be obtained as a micro crystal from cold diethylether at -20 °C. 1H NMR (500 MHz, 0 °C, toluene- d_8): δ -10.09 (s, 4H, $RuHRu$ and $RuHSi$), 1.82 (s, 30H, Cp') 7.8 - 7.2 (m, 10H, Ph). (-80 °C): δ -10.06 (br, 4H, $RuHRu$ and $RuHSi$), 1.74 (s, 30H, Cp'), 7.9 - 7.2 (m, 10H, Ph). ^{13}C NMR (125 MHz, -20 °C, THF- d_8): δ 13.8 (q, $J_{CH} = 126.5$ Hz, C_5Me_5), 89.2 (s, C_5Me_5), 128.5 (d, $J_{CH} = 156.9$ Hz, Ph), 130.1 (d, $J_{CH} = 159.5$ Hz, Ph), 137.1 (d, $J_{CH} = 155.9$ Hz, Ph), 148.1 (s, Ph-*ipso*). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (54 MHz, -10 °C, THF- d_8): δ 38.6. Anal. Calcd for $C_{32}H_{44}Ru_2Si$: C, 58.33; H, 6.73. Found: C, 57.51; H, 6.49.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-D)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-D_2Si^tBu_2)$ (**5c-d₄**). Toluene (10 mL) and $Cp^*Ru(\mu-D)_4RuCp^*$ (**1-d₄**) (0.061 g, 0.13 mmol) were charged in a reaction flask. After 2.0 equiv of di-*tert*-butylsilane- d_2 (0.05 mL, 0.25 mmol) was added, the solution was stirred for 4 h at 25 °C with vigorous stirring. The solvent and remaining silanes were then evaporated under reduced pressure. The deep purple residual solid was dissolved in 7 mL of hexane, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane / toluene. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 82.7 μ g of purple solid (59% yield). 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 1.89 (s, 30H, Cp'), 1.11 (s, 18H, tBu). IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2920, 2854, 1468, 1375, 1276 $\nu(Ru-D-Si)$, 1029, 816, 762 $\delta(D-Si-D)$, 601.

Reaction of $Cp^*Ru(\mu-D)_4RuCp^*$ (1-d₄**) with Di-*tert*-butylsilane.** Benzene- d_6 (0.3 mL) and $Cp^*Ru(\mu-D)_4RuCp^*$ (**1-d₄**) (12.3 μ g, 0.026 mmol) were charged in a NMR tube. 4.0 equiv of di-*tert*-butylsilane (19.0 μ L, 0.11 mmol) was added, then the reaction was monitored by the use of 1H NMR at room temperature. While the reaction rate was extremely slow when compared to the reaction carried in a Schlenk tube with vigorous stirring, all of **1-d₄** was converted in 12 h. While only one small newly-appeared hydride resonance was observed at δ -11.64 in the 1H NMR measured after 15 min (*ca.* 10 % conversion), four hydride signals assignable to **5c**, **5c-d₁**, **5c-d₂**, and **5c-d₃** were observed after 12 h (100 % conversion). 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6) δ 1.89 (s, 30H, Cp'), 1.11 (s, 18H, tBu), -11.12 (br, **5c**), -11.38 (br, **5c-d₁**), -11.64 (br, **5c-d₂**), -11.90 (br, **5c-d₃**). Intensity ratio of the hydride region to the Cp' signal is *ca.* 2.0H, and the ratio among **5c**, **5c-d₁**, **5c-d₂**, **5c-d₃**, and **5c-d₄** was estimated at about 2 : 7 : 9 : 3 : 4. The reaction of **1** with tBu_2SiD_2 resulted in a similar results though the ratio was slightly changed.

$[(C_5Me_5)Ru(CO)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si^tBu_2)$ (**10**) and $[(C_5Me_5)Ru(CO)]_2(\mu-\eta^2-HSi^tBu_2)(H)$ (**11**). Toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si^tBu_2)$ (**5c**) (0.807 g, 0.13

mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of carbon monoxide atmosphere. After stirred for 12 h at 23 °C, the color of solution was changed from deep purple to light orange. Removal of the solvent under reduced pressure afforded yellow solid of a mixture of **10** and **11** including 4 % of $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$ (**19**) as a by-product. Complex **10** and **11** were extracted from the mixture by filtration with 5 mL of pentane three times. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 66.2 μg of yellow solid of the mixture of **10** and **11** in the ratio of 1 : 1.2 (76% yield). Only **10** can be isolated from cold pentane as a yellow single-crystal suitable for X-ray diffraction study, but it came to the equilibrium when dissolved in 1 h. ^1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): (**10**); δ 1.89 (s, 30H, Cp'), 1.26 (s, 18H, ^tBu), -13.60 (s, 2H, $J_{\text{SiH}} = 24$ Hz, RuH/Si). (**11**); δ 1.98 (s, 15H, Cp'), 1.73 (s, 15H, Cp'), 1.42 (s, 9H, ^tBu), 1.41 (s, 9H, ^tBu), -11.79 (s, 1H, $J_{\text{SiH}} = 36$ Hz, RuH/Si), -14.40 (s, 1H, RuH/Ru). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (69 MHz, 23 °C, benzene- d_6): (**10**); δ 211.1 (t-CO), 96.0 (C_5Me_5), 31.3 (CMe_3), 28.1 (CMe_3), 10.3 (C_5Me_5). (**11**); δ 210.4 (t-CO), 205.7 (t-CO), 95.63 (C_5Me_5), 95.55 (C_5Me_5), 32.0 (CMe_3), 31.7 (CMe_3), 27.0 (CMe_3), 26.8 (CMe_3), 10.6 (C_5Me_5), 9.8 (C_5Me_5). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23 °C, benzene- d_6): (**10**); δ 186.2 (t, $J_{\text{SiH}} = 22.4$ Hz). (**11**); δ 168.7 (dd, $J_{\text{SiH}} = 31.6, 7.9$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): (**10** and **11**); 2976, 2894, 2854, 1928, 1905, 1869, 1479, 1379, 1027, 818. Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Ru}_2\text{Si}$: C, 53.55; H, 7.49. Found: C, 52.69; H, 7.45 (**10** and **11**).

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEtH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2f**). Benzene- d_6 and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (**5c**) (30.5 μg , 0.049 mmol) were charged in a NMR tube. After 20 equiv of diethylsilane (0.13 mL, 1.01 mmol) was added, the NMR tube was then sealed. Heating in a oil-bath at 100 °C for 2 h, the color of solution was changed from deep purple to red. The solvent and remaining silanes were then evaporated under reduced pressure in a flask. The residual red oil was dissolved in 1 mL of pentane, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 29.5 μg of the orange solid including **2f** and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiEtH})]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2a**) in the ratio of 10 : 1 (81 % yield determined by ^1H NMR). Complex **2f** can be isolated from cold pentane as a orange single-crystal suitable for X-ray diffraction study. A minor product was identified as **2a** by comparing the ^1H NMR chemical shift with authentic alternatively synthesized. ^1H NMR (500 MHz, 60 °C, toluene- d_8): δ 5.66 (br, 1H, $J_{\text{SiH}} = 160$ Hz, SiH), 1.87 (s, 30H, Cp'), 1.50 (m, 5H, Et), 1.28 (s, 9H, ^tBu), 1.25 (s, 9H, ^tBu), -12.83 (br, 2H, RuH), -15.50 (br, 2H, RuH). (-90 °C): δ 5.64 (br, 1H, SiH), 1.94 (s, 15H, Cp'), 1.63 (s, 15H, Cp'), 1.6 - 1.0 (m, 5H, Et), 1.6 - 1.0 (m, 18H, ^tBu), -12.32 (s, 1H, RuH), -13.26 (s, 1H, RuH), -14.29 (s, 1H, RuH), -16.67 (s, 1H, RuH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (76 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 93.3 (C_5Me_5), 32.3 (CMe_3), 32.4 (CMe_3), 25.9 (CMe_3), 24.9 (CMe_3), 15.0 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.0 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.4 (C_5Me_5). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 116.2 (Si^tBu_2), 152.4 (SiEtH). IR (KBr, cm^{-1}): 2964, 2906, 2850,

2062 m v(Ru-H), 2022 s v(Si-H), 1835 br v(Ru-H-Si), 1659 br v(Ru-H-Si), 1475, 1379, 1071, 1027, 812, 571. Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{Ru}_2\text{Si}_2$: C, 53.22; H, 8.63. Found: C, 53.02; H, 8.22. FD-MASS $m/z = 678$. The field-desorption mass spectrum was measured, and the intensities of the obtained isotopic peaks for $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within experimental error.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhH})(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2g**). Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (**5c**) (74.3 μg , 0.12 mmol) were charged in a reaction flask. After 5 equiv of phenylsilane (75 μL , 0.61 mmol) was added, the reaction solution was stirred for 2 h at room temperature. The color of solution was changed from deep purple to bright orange. The solvent and remaining silanes were then evaporated under reduced pressure. The residual red oil was dissolved in 5 mL of pentane, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 58.7 μg of the orange solid of **2g** (68% yield). ^1H NMR (500 MHz, 20 °C, toluene- d_8): δ 8.2 - 7.1 (m, 5H, Ph), 6.29 (s, 1H, $J_{\text{SiH}} = 172$ Hz, SiH), 1.87 (s, 30H, Cp'), 1.24 (s, 9H, ^tBu), 1.04 (s, 9H, ^tBu), -12.31 (br, 2H, RuH), -15.35 (br, 2H, RuH). (-90 °C): δ 8.2 - 7.1 (m, 5H, Ph), 6.37 (br, 1H, SiH), 1.93 (s, 15H, Cp'), 1.66 (s, 15H, Cp'), 1.5 - 1.0 (m, 18H, ^tBu), -11.64 (s, 1H, $J_{\text{SiH}} = 26$ Hz, RuH/Si), -12.84 (s, 1H, RuH or RuH/Ru), -14.00 (s, 1H, $J_{\text{SiH}} = 49$ Hz, RuH/Si), -16.46 (s, 1H, RuH or RuH/Ru). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (76 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 144.6 (Ph-*ipso*), 136.8 (Ph), 127.7 (Ph), 93.5 (C_5Me_5), 32.6 (CMe_3), 32.1 (CMe_3), 26.0 (CMe_3), 25.0 (CMe_3), 12.4 (C_5Me_5). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 115.4 (Si^tBu_2), 139.8 (d, $J_{\text{Si-H}} = 163.6$ Hz, SiPhH). IR (KBr, cm^{-1}): 3062, 3048, 2958, 2900, 2850, 2054 m v(Ru-H), 2036 s v(Si-H), 1813 br v(Ru-H-Si), 1613 br v(Ru-H-Si), 1475, 1427, 1379, 1029, 880, 700. Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Ru}_2\text{Si}_2$: C, 56.32; H, 8.06. Found: C, 56.04; H, 8.19.

Reaction of $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (5c**) with Ph_2SiH_2 .** Excess amounts of Ph_2SiH_2 (10 equiv) and **5c** were dissolved in 0.3 mL of benzene- d_6 , and charged in a NMR tube. After the tube was sealed, then heated at 100 °C for 10 h. The color of solution turned from deep purple to red. The ^1H NMR spectrum of the mixture revealed that many complexes were produced as follows; bis(μ -diphenylsilyl) complex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2b**), bis(μ -diphenylsilylene) complex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (**3b**), mono(μ -diphenylsilylene) complex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)$ (**15a**), and di-*tert*-butylsilane. In addition to these, two broad signals assignable to Cp' signal were observed at δ 1.93 and 1.57, which implies the existence of mixed-bridged bis(μ -silyl) complex $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSi}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$. Four hydride signals assignable to this compounds were also observed at δ -11.83, -13.27, -15.44, and -16.91. But, isolation of this complex have not yet been done.

$[(C_5Me_5)Ru]_2(\mu-\eta^2-HSi^tBu_2)(\mu-\sigma:\eta^2-CH=CH_2)(\mu-H)(H)$ (**12**). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si^tBu_2)$ (**5c**) (0.154 g, 0.25 mmol). The solution was stirred under 1 atm of acetylene at 25 °C for 4 days. The color of solution was changed to red. The solvent was evaporated under reduced pressure. After the products were dissolved in 15 mL of pentane, a few black precipitate was removed by the filtration. Removal of the solvent afforded 0.141 g of **12** as orange solid (88 %). 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ -14.83 (s, 1H, $J_{SiH} = 59$ Hz, RuHSi), -14.56 (br, 1H, RuHRu), -13.17 (br, 1H, RuH), 1.27 (s, 9H, tBu), 1.34 (s, 9H, tBu), 1.60 (s, 15H, Cp'), 1.98 (s, 15H, Cp'), 3.03 (dd, 1H, $J_{HH} = 8.0, 2.0$ Hz, $-CH=CHH$), 3.89 (dd, 1H, $J_{HH} = 11.2, 2.1$ Hz, $-CH=CHH$), 6.77 (dddd, 1H, $J_{HH} = 11.2, 8.0, 1.5, 1.5$ Hz). ^{13}C NMR (76 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 11.2 (q, $J_{CH} = 126.9$ Hz, C_5Me_5), 12.1 (q, $J_{CH} = 126.4$ Hz, C_5Me_5), 26.8 (s, CMe_3), 27.5 (s, CMe_3), 32.79 (q, $J_{CH} = 124.9$ Hz, CMe_3), 32.83 (q, $J_{CH} = 124.9$ Hz, CMe_3), 58.4 (dd, $J_{CH} = 161.5, 145.5$ Hz, $-CH=CH_2$), 89.6 (s, C_5Me_5), 95.3 (s, C_5Me_5), 153.8 (d, $J_{CH} = 142.3$ Hz, $-CH=CH_2$). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23 °C, benzene- d_6 , INEPT): δ 98.8 (d, $J_{SiH} = 57.2$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 2980, 2902, 2852, 2062 ν (Ru-H), 1581 ν (Ru-H-Si), 1477, 1454, 1377, 1026, 813, 586, 565. Anal. Calcd for $C_{30}H_{54}Ru_2Si$: C, 55.87; H, 8.44. Found: C, 55.83; H, 8.38.

$[(C_5Me_5)Ru]_2(\mu-Si^tBu_2)(\mu-CMe)(\mu-H)$ (**13b**). A 50 mL Schlenk tube equipped with a reflux condenser was charged with toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru]_2(\mu-\eta^2-HSi^tBu_2)(\mu-CH=CH_2)(\mu-H)(H)$ (**12**) (98.4 mg, 0.15 mmol). The solution was heated under reflux for 10h. The color of solution was turned from orange to brownish red. The solvent was evaporated under reduced pressure, brown residual oil was obtained. The brown residue was dissolved in 2 mL of toluene, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane/toluene. The first purple-colored band included **5c** and **13b** was contained in the second brown-colored fraction. After the fractions were collected, then the solvent was removed under reduced pressure. While 10.2 mg of **5c** was recovered (11 %), μ -ethynyl complex **13b** was obtained as brown solid in 15 % yield (14.7 mg). 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ -19.14 (s, 1H, $J_{SiH} = 15.3$ Hz, RuH), 1.40 (s, 18H, tBu), 1.76 (s, 30H, Cp'), 3.96 (s, 3H, $\mu-CMe$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (68 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 12.2 (C_5Me_5), 32.8 (br, CMe_3), 34.6 (br, CMe_3), 42.0 ($\mu-CMe$), 94.1 (C_5Me_5), 384.4 ($\mu-CMe$).

Reaction of $[Cp^*Ru]_2(\mu-\eta^2-HSi^tBu_2)(\mu-CH=CH_2)(\mu-H)(H)$ (12**) with carbon monoxide.** A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru]_2(\mu-\eta^2-HSi^tBu_2)(\mu-CH=CH_2)(\mu-H)(H)$ (**12**) (20.8 mg, 32.2 μ mol). The solution was stirred under 1 atm of carbon monoxide at 100 °C for 10 h. The color of solution was changed to yellow. The solvent was evaporated under reduced pressure. The 1H NMR of the residual solid revealed that the products was $[Cp^*Ru(CO)(\mu-CO)]_2$ (**19**).

$[(C_5Me_5)Ru]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-C_6H_6)$ (**14a**). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si^tBu_2)$ (**5c**) (0.121 g, 0.20 mmol). The solution was stirred under 1 atm of acetylene at 100 °C for 24 h. The color of solution was changed to red. The solvent was evaporated under reduced pressure. After the residue was dissolved in 15 mL of pentane, and precipitate was removed by the filtration. Removal of the solvent afforded 0.122 g of oil including **14a** and **14b**. Then the products was dissolved in 3 mL of pentane again, and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane. Collection of the yellow band in the column, and removal of the solvent afforded 31.7 mg of yellow solid including **14a** and **14b** in the ratio of 5 : 6. The yield estimated from 1H NMR spectrum was 13 % (**14a**) and 16 % (**14b**). Pure **14a** was obtained from cold pentane solution by crystallization. 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 1.703 (s, 30H, Cp'), 3.18 (dd, $J_{HH} = 2.3, 1.4$ Hz, 2H, RuCHCHCH), 4.42 (dd, $J_{HH} = 4.2, 2.3$ Hz, 2H, RuCHCHCH), 8.95 (dd, $J_{HH} = 4.2, 1.4$ Hz, 2H, RuCHCHCH). ^{13}C NMR (76 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 11.0 (q, $J_{CH} = 126.6$ Hz, C_5Me_5), 74.2 (d, $J_{CH} = 155.0$ Hz, RuCHCHCH or RuCHCHCH), 91.8 (s, C_5Me_5), 95.5 (d, $J_{CH} = 156.6$ Hz, RuCHCHCH or RuCHCHCH), 173.4 (dd, $J_{CH} = 152.6, 14.9$ Hz, RuCHCHCH). IR (KBr, cm^{-1}): 2998, 2962, 2910, 1483, 1379, 1346, 1321, 1195, 1069, 1027, 853, 555. Anal. Calcd for $C_{26}H_{36}Ru_2$: C, 56.71; H, 6.59. Found: C, 56.95; H, 6.41. FD-MASS $m/z = 552$. The field-desorption mass spectrum was measured, and the intensities of the obtained isotopic peaks for $C_{26}H_{36}Ru_2$ agreed with the calculated values within experimental error.

$[(C_5Me_5)Ru]_2(\mu-\eta^3:\eta^3-C_6H_5(CH=CH_2))$ (**14b**). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si^tBu_2)$ (**5c**) (0.121 g, 0.20 mmol). The solution was stirred under 1 atm of acetylene at 100 °C for 24 h. The color of solution was changed to red. The solvent was evaporated under reduced pressure. After the residue was dissolved in 15 mL of pentane, and precipitate was removed by the filtration. Removal of the solvent afforded 0.122 g of oil including **14a** and **14b**. Then the products was dissolved in 3 mL of pentane again, and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane. Collection of the yellow band in the column, and removal of the solvent afforded 31.7 mg of yellow solid including **14a** and **14b** in the ratio of 5 : 6. The yield estimated from 1H NMR spectrum was 13 % (**14a**) and 16 % (**14b**). 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 1.67 (s, 15H, Cp'), 1.697 (s, 15H, Cp'), 3.08 (ddd, $J_{HH} = 2.9, 1.8, 1.7$ Hz, 1H, RuCHCHCH), 3.35 (dd, $J_{HH} = 2.2, 1.7$ Hz, 1H, RuCHCHCH), 4.34 (dd, $J_{HH} = 4.2, 2.9$ Hz, 1H, RuCHCHCH), 5.04 (dd, $J_{HH} = 10.5, 2.1$ Hz, 1H, $-CH=CH_2$), 5.32 (dd, $J_{HH} = 17.6, 2.1$ Hz, 1H, $-CH=CH_2$), 6.13 (dd, $J_{HH} = 17.6, 10.5$ Hz, 1H, $-CH=CH_2$), 9.01 (dd, $J_{HH} = 4.2, 1.8$ Hz, 1H, RuCHCHCH), 9.04 (dd, $J_{HH} = 10.5, 2.1$ Hz, 1H, RuCHCHCH). FD-MASS $m/z = 578$. The field-desorption mass spectrum was measured, and the intensities of the obtained

isotopic peaks for $C_{28}H_{38}Ru_2$ agreed with the calculated values within experimental error.

H/D exchange reaction of $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si-Bu_2)$ (4) with Benzene- d_6 . Benzene- d_6 (0.3 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-H_2Si^tBu_2)$ (5c) (15.0 μ g, 0.024 mmol) were charged in a NMR tube, then the tube was sealed. Heating in a oil-bath at 80 °C for days, new peaks of hydride signals assignable to those for 5c- d_1 , 5c- d_2 , and 5c- d_3 appeared with each 0.26 ppm of upfield shift from that of 5c. Deuterium abstraction gradually proceeded, and those peaks finally disappeared after two weeks while the signal for Cp* signals did not show any observable changes during the reaction.

H/D exchange reaction of 4- d_4 with Di-*tert*-butylsilane. Di-*tert*-butylsilane (38.0 μ L, 0.21 mmol) and $[Cp^*Ru(\mu-D)_2](\mu-\eta^2:\eta^2-D_2Si^tBu_2)$ (5c- d_4) (13.0 μ g, 0.021 mmol) were dissolved in Benzene- d_6 (0.3 mL). After charged in a NMR tube, the tube was sealed. Whereas H/D reaction did not proceed at room temperature, the signals for hydrides of 5c, 5c- d_1 , 5c- d_2 , and 5c- d_3 appeared upon heating in a oil-bath at 80 °C for 24 h. Total intensity of those signals was ca. 3H to 30H of the Cp* signal at that time (75 % conversion), and decrease of the intensity of the Si-H signal of tBu_2SiH_2 was also observed. Prolong heating resulted in a disappearance of both the Si-H signal for tBu_2SiH_2 and that for Ru-H. Deuterium distribution between C_6D_6 occurred simultaneously.

Chapter 4.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2)$ (15a). A 50 mL Schlenk tube equipped with a dropping funnel was charged with THF (10 mL) and $Cp^*Ru(\mu-H)_4RuCp^*$ (1) (0.105 g, 0.22 mmol). A funnel was charged with 2.3 equiv of triphenylsilane (0.133 g, 0.51 mmol) and THF (10 mL). The Ph_3SiH solution was then slowly added dropwise to the solution of 1 for 5 h. The reaction solution was stirred for 10 h at 25 °C. The color of solution was changed to dark red. The solvent was then removed under reduced pressure. Red residual oil including excess silane was obtained. From the 1H NMR of the mixture the ratio between $[Cp^*Ru(\mu-SiPh_2)(\mu-H)]_2$ (3b) and 15a was estimated at 1 : 2. After washing by the 5 mL of pentane to remove the remaining silane, 0.146 g of the mixture was obtained. The residual solid was then dissolved in toluene (15 mL). The solution was transferred to a glass autoclave pressurized with 7 atm of H_2 . After the reaction mixture was stirred for 24 h at 25 °C, the solvent was removed under reduced pressure. The residual solid was washed by seven times with 5 mL of hexane to remove $[Cp^*Ru(\mu-\eta^2-HSiPh_2)]_2(\mu-H)(H)$ (2b). 80.2 mg of complex 15a was obtained as dark red solid (56 %). 1H NMR (500 MHz, 23 °C, THF- d_8): δ -13.51 (s, 2H, RuH), 1.56 (s, 30H, Cp*), 8.3 -7.3 (m, 10H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (75 MHz, 23 °C, THF- d_8): δ 11.3 (C_5Me_5), 87.3 (C_5Me_5), 128.1 (Ph), 129.3 (Ph), 138.2 (Ph). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 265.0. IR (KBr, cm^{-1}): 3062, 2982, 2904, 1480, 1428, 1382, 1093, 1032, 738, 700, 526. Anal. Calcd for $C_{32}H_{42}Ru_2Si$: C, 58.51; H, 6.44. Found: C, 58.14; H, 6.33. FD-MASS m/z = 658; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peaks for $C_{32}H_{42}Ru_2Si$ agreed with the calculated values within the experimental error.

Reaction of $Cp^*Ru(\mu-H)_4RuCp^*$ (1) with triphenylsilane in a NMR tube. A NMR tube was charged with benzene- d_6 (0.3 mL) and $Cp^*Ru(\mu-H)_4RuCp^*$ (1) (4.9 mg, 0.015 mmol). After 1.5 equiv of triphenylsilane was added to the tube, the solution was permitted to stand for 3 days. The reaction was monitored by means of 1H NMR. During the reaction a signal assignable to liberated H_2 was observed at δ 4.46. And one Cp* signal for unidentified intermediate was observed at 1.81 as a sharp singlet in addition to broad resonance between δ -12.0 ~ -14.3. The intensity of these resonances decreased as the reaction was proceeding and these signals finally disappeared. The ratio between 3b and 15a reached at 4.3 : 1.0 after 3 days.

Reaction of $Cp^*Ru(\mu-H)_4RuCp^*$ (15a) with diphenylmethylsilane. A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (20 mL) and $Cp^*Ru(\mu-H)_4RuCp^*$ (1) (0.317 g, 0.67 mmol). After 2.5 equiv of Ph_2MeSiH (0.34 mL, 1.68 mmol) was added with vigorous stirring, the solution was allowed to react for 12 h at 25 °C. The solvent was then removed under reduced pressure, and the residue was washed two times with 5 mL of methanol to remove the

remaining silane. The dark red residual solid was dissolved in 2 mL of toluene, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane/toluene. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.397 g of $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})_2]$ (**3d-syn/anti**) as orange solid (84 % yield).

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})_2]\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HSiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (**16**). A 50 mL of Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.122 g, 0.26 mmol). The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath. After 2.2 equiv of dimethylvinylsilane (28 % THF-solution; 0.22 mL, 0.56 mmol) was added with vigorous stirring, the solution was slowly warmed up to 5°C . The reaction mixture was stirred for 7 h. Removal of the solvent and excess silane under reduced pressure afforded 0.152 g of dark red solid including **16** at 90 % (by ^1H NMR). ^1H NMR (500 MHz, 40°C , toluene- d_8): δ -14.50 (br, 3H, RuH), 0.28 (s, 3H, Me), 0.78 (s, 3H, Me), 1.43 (s, 15H, Cp'), 1.86 (s, 15H, Cp'), 3.72 (dd, $J_{\text{HH}} = 15.0, 11.0$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.87 (dd, $J_{\text{HH}} = 15.0, 2.0$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}$), 4.50 (dd, $J_{\text{HH}} = 11.0, 2.0$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}$). (-70°C): δ -19.93 (s, 1H, RuHRu), -14.45 (s, 1H, RuHSi), -8.76 (s, 1H, RuHRu), 0.43 (s, 3H, Me), 0.99 (s, 3H, Me), 1.32 (s, 15H, Cp'), 1.81 (s, 15H, Cp'), 3.83 (dd, $J_{\text{HH}} = 14.5, 11.5$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.07 (d, $J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\text{CHH}$), 4.61 (d, $J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 1H, $-\text{C}-\text{H}=\text{CHH}$). ^{13}C NMR (125 MHz, -70°C , toluene- d_8): δ 9.1 (q, $J_{\text{CH}} = 114.6$ Hz, SiMe), 10.5 (q, $J_{\text{CH}} = 118.9$ Hz, SiMe), 10.6 (q, $J_{\text{CH}} = 126.4$ Hz, C_5Me_5), 12.5 (q, $J_{\text{CH}} = 126.4$ Hz, C_5Me_5), 62.7 (t, $J_{\text{CH}} = 154.1$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 68.0 (d, $J_{\text{CH}} = 136.1$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 85.2 (s, C_5Me_5), 92.1 (s, C_5Me_5). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23°C , toluene- d_8): δ -11.5 (m, $J_{\text{SiH}} = 51$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 2962, 2902, 1943 s v(Ru-H-Si), 1541, 1526, 1477, 1452, 1377, 1313, 1222, 1116, 1025, 832, 748, 667. FD-MASS $m/z = 562$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of obtained isotopic peak for $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Ru}_2\text{Si}$ agreed with the calculated values within the experimental error:

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_2(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-CMe})(\mu\text{-H})$ (**13a**). A NMR tube was charged with benzene- d_6 (0.3 mL) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2]\{\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HSiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (**16**) (5 mg, 8.9 μmol). The tube was sealed and then heated at 80°C for 1 h. The resonances assignable to **16** disappeared and appearance of newly peaks derived from **13a** was observed. The yield of **13a** was estimated at 90 % by means of ^1H NMR spectrum. Characterization was performed by comparing spectral data with its authentic synthesized in alternate way.⁴ ^1H NMR (500 MHz, 10°C , toluene- d_8): δ -17.94 (s, 1H, RuH), 0.66 (br, 3H, SiMe), 1.70 (br, 3H, SiMe), 1.76 (s, 30H, Cp'), 3.95 (s, 3H, $\mu\text{-CMe}$). (-60°C): δ -17.78 (s, 1H, RuH), 0.75 (s, 3H, SiMe), 1.71 (s, 30H, Cp'), 1.75 (s, 3H, SiMe), 4.01 (s, 3H, $\mu\text{-CMe}$). ^{13}C NMR (125 MHz, -60°C , toluene- d_8): δ 11.1 (q, $J_{\text{CH}} = 126.6$ Hz, C_5Me_5), 13.1 (q, $J_{\text{CH}} = 119.1$ Hz, SiMe), 14.3 (q, $J_{\text{CH}} = 119.1$ Hz, SiMe), 40.0 (q, $J_{\text{CH}} = 124.9$ Hz, $\mu\text{-CMe}$), 91.8 (s, C_5Me_5), 387.7 (s, $\mu\text{-CMe}$). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 197.8. IR (KBr, cm^{-1}): 2908, 1930, 1736,

1667, 1551, 1450, 1379, 1261, 1027, 919. FD-MASS $m/z = 560$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of obtained isotopic peak for $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Ru}_2\text{Si}$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Ru}_2\text{Si}$: C, 51.59; H, 7.22. Found: C, 51.18; H, 7.21.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})_2](\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-SiMe}_2)$ (**3e**). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.149 g, 0.31 mmol). The flask was cooled at -78°C with dryice/methanol bath. After 2.5 equiv of phenyldimethylsilane (0.12 mL, 0.78 mmol) was added with vigorous stirring, the reaction mixture was stirred for 2 h at 0°C with argon bubbling. The color of solution was turned from brownish red to dark red. Removal of the solvent and excess silanes 0.212 g of brown solid including **3e** (> 95 %) and small amounts of bis(μ -dimethylsilylene) complex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-H})_2]$ (**3h**) and its hydrogenated bis(μ -silyl) complex **2j**. Pure **3e** could be obtained from cold pentane solution as dark red micro crystals. ^1H NMR (500 MHz, 23°C , toluene- d_8): δ -20.64 (br, 2H, RuH), 1.01 (s, 3H, Me), 1.02 (s, 3H, Me), 1.20 (s, 3H, Me), 1.64 (s, 30H, Cp'), 7.6 - 7.1 (m, 5H, Ph). (-80°C): δ -20.75 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H, RuH), -20.07 (d, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, 1H, RuH), 1.13 (s, 6H, Me), 1.29 (s, 3H, Me), 1.59 (s, 30H, Cp'), 7.6 - 7.1 (m, 5H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 5.5 (Me), 9.8 (Me), 10.0 (Me), 11.8 (C_5Me_5), 90.1 (C_5Me_5), 137.2 (br, Ph), 149.9 (Ph-*ipso*). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 112.3 (SiMe₂), 107.9 (SiPhMe). FD-MASS $m/z = 654$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of obtained isotopic peak for $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{Ru}_2\text{Si}_2$: C, 53.34; H, 7.10. Found: C, 51.45; H, 6.90.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-H})_2]$ (**3h**) and/or $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HSiMe}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2j**): byproducts of the reaction of $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ with PhMe_2SiH . A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (**1**) (0.139 g, 0.29 mmol). After 2.3 equiv of phenyldimethylsilane (0.10 mL, 0.65 mmol) was added at room temperature, the reaction solution was stirred for 5 h. Removal of the solvent *in vacuo* afforded a mixture of some complexes; $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2](\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-SiPhMe})$ (**3e**) and its hydrogenated product **2h** and may be attributed to $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiMe}_2)(\mu\text{-H})_2]$ (**3h**) and its hydrogenated product **2j**. Although the ^1H NMR spectra of the mixture was not separable except for a few resonances, FD-MASS spectra of the mixture revealed the existence of dinuclear complexes having $[\text{SiMe}_2]_2$ unit. FD-MASS $m/z = 594$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of obtained isotopic peak for $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error. The hydride and methyl signals for $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HSiMe}_2)]_2(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2j**) was clearly observed in the ^1H NMR spectrum. δ -13.66 (br, RuH), 0.57 (br, Me), 0.76 (br, Me).

Reaction of $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (1) with PhMe_2SiH in a closed system. A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}'$ (1) (0.117 g, 0.25 mmol). After 2.5 equiv of phenyldimethylsilane (0.10 mL, 0.65 mmol) was added at -78°C , the reaction solution was slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred for 10 h in the closed flask. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 0.167 g of residual oil including 3e, 2h, 2j, and unreacted silane. The ratio among 3e, 2h, and 2j was estimated at 1 : 2 : 1 (by ^1H NMR).

Chapter 5.

Reaction of $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})_2]$ (3b) with H_2 . Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})_2]$ (3b) (0.103 g, 0.12 mmol) were charged in a glass autoclave with 10 atm of hydrogen. The reaction solution was stirred for 1 h at 80°C . The solution color was changed to pale orange. Removal of the solvent afforded 0.103 g of complex 2b (100 % yield). When stirred with 10 atm of H_2 at 25°C , the reaction was finished in 20 h.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhMe})(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (2h). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-SiMe}_2)]$ (3e) (0.182 g, 0.28 mmol). The reaction solution was stirred under 1 atm of hydrogen at 23°C . The solution color was turned from red to yellow. Removal of the solvent afforded 0.180 g of complex 2h (100 % yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ -13.40 (br, 4H, RuH), 0.8 - 0.5 (br, 9H, SiMe), 1.90 (s, 30H, Cp'), 8.0 - 7.1 (br, 5H, Ph). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 100.6.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})_2(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ (20). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})_2]$ (3d-syn/anti) (0.222 g, 0.31 mmol). After 2.5 equiv of PMe_3 (1.58 M/toluene; 0.50 mL, 0.79 mmol) was added with vigorous stirring, the reaction mixture was stirred for 24 h at 25°C . The color of solution was turned from dark red to orange. After the solvent and excess PMe_3 were removed under reduced pressure, yellow residual solid was obtained. The yellow residual solid was dissolved in 5 mL of pentane, and the product was purified by the use of filtration on Celite. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.200 g of 20 as yellow solid (82 % yield). ^1H NMR (500 MHz, 23°C , toluene- d_8): δ -13.06 (s, 2H, RuH), 1.01 (d, 6H, $J_{\text{HP}} = 1.2$ Hz, SiMe), 1.20 (d, $J_{\text{HP}} = 0.7$ Hz, 15H, Cp'), 1.5 - 1.1 (br, 9H, PMe), 1.84 (s, 15H, Cp'), 8.3 - 7.3 (br, 10H, Ph). (-40°C): δ -12.99 (s, 2H, RuH), 1.02 (s, 6H, SiMe), 1.11 (d, 3H, $J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz, PMe), 1.18 (s, 15H, Cp'), 1.35 (d, 6H, $J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz, PMe), 1.80 (s, 15H, Cp'), 8.4 - 7.3 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 11.2 (C_5Me_5), 11.8 (C_5Me_5), 19.0 (d, $J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, SiMe), 25.7 (br, PMe), 26.8 (br, PMe), 94.7 (C_5Me_5), 94.8 (C_5Me_5), 127.1 (Ph), 127.4 (Ph), 136.5 (Ph), 155.2 (Ph-ipso). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 205.2 (d, $J_{\text{SiP}} = 20.5$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (109 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 16.6. IR (KBr, cm^{-1}): 3128, 3040, 3000, 2960, 2904, 2856, 2720, 2036 ν (Ru-H), 1957, 1889, 1827, 1580, 1562, 1425, 1377, 1276, 1261, 1083, 1025, 944, 779, 735. Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{PRu}_2\text{Si}_2$: C, 56.17; H, 7.26. Found: C, 56.16; H, 7.51.

Pyrolysis of $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh})_2(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ (20). $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh})_2(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ (20) (10 mg, 0.013 mmol) was dissolved in Benzene- d_6 (0.3 mL). After charged in a NMR tube, the tube was sealed. The NMR tube was then heated

at 100 °C for 10 h. The ^1H NMR spectrum revealed the complete disappearance of **20** and reproduce of **3d-syn/anti** and free PMe_3 (δ 0.83, $J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz).

cis-[(C₅Me₅)Ru(CO)(μ -SiPh₂)₂] (cis-17b). Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2b**) (0.221 g, 0.26 mmol) were charged in a glass autoclave with 10 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 150 °C with vigorous stirring for 4 h, and the solution color was changed to bright yellow from pale orange. After the solvent was evaporated under reduced pressure, the yellow residual solid was dissolved in 4 mL of diethylether, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with diethylether. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.233 g of **cis-17b** as yellow solid (100 % yield). ^1H NMR (270 MHz, 23 °C, dichloromethane-*d*₂): δ 1.52 (s, 30H, Cp'), 7.7 – 7.0 (m, 20H, Ph). ^{13}C NMR (68 MHz, 23 °C, dichloromethane-*d*₂): δ 10.7 (q, $J_{\text{CH}} = 127$ Hz, C₅Me₅), 99.0 (s, C₅Me₅), 126.7 (d, $J_{\text{CH}} = 156.7$ Hz, Ph), 127.3 (d, $J_{\text{CH}} = 154.7$ Hz, Ph), 127.7 (d, $J_{\text{CH}} = 158.9$ Hz, Ph), 128.3 (d, $J_{\text{CH}} = 158.8$ Hz, Ph), 135.2 (d, $J_{\text{CH}} = 158.8$ Hz, Ph), 147.6 (s, Ph-*ipso*), 152.2 (s, Ph-*ipso*), 205.2 (s, t-CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 211.4. IR (KBr, cm⁻¹): 3046, 2970, 2910, 1955 ν (t-CO), 1922 sh, 1480, 1425, 1380, 1263, 1078, 1019, 807, 701, 559. FD-MASS $m/z = 894$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peaks for C₄₆H₅₀O₂Ru₂Si₂ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for C₄₆H₅₀O₂Ru₂Si₂: C, 61.86; H, 5.64. Found: C, 61.63; H, 5.59.

Reaction of [Cp^{*}Ru(μ -SiPh₂)(μ -H)]₂ (3b**) with CO.** Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-H})]_2$ (**3b**) (32.0 mg, 38 μmol) were charged in a glass autoclave with 5 atm of carbon monoxide. The reaction solution was stirred for 20 h at 25 °C. The solution color was turned bright yellow from dark red. Removal of solvent afforded 34.0 mg of complex **cis-17b** (100% yield). When heated at 130 °C, the reaction was finished in 30 min.

cis-[(C₅Me₅)Ru(CO)]₂(μ -SiPh₂)(μ -SiPh(OH)) (cis-17c). Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-SiPh(OH)})$ (**3f**) (24.8 mg, 32 μmol) were charged in a glass autoclave with 10 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 150 °C with vigorous stirring for 3 h, and the solution color was changed to bright yellow from dark red. After the solvent was evaporated under reduced pressure, 19.7 mg of a yellow mixture including **cis-17c** (64 % yield by ^1H NMR) and $[\text{Cp}^*\text{Ru(CO)}_2]_2$ (**19**; 15 %) was then obtained. The product was dissolved in 4 mL of THF, and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with THF. **cis-17c** was separable from **19**. Because **cis-17c** partly decomposed in alumina column, removal of the solvent *in vacuo* afforded yellow solid including **cis-17c** in 81 %. Pure **cis-17b** was obtained by way of crystallization from pentane solution at

-20 °C. ^1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 1.64 (s, 30H, Cp'), 2.26 (s, 1H, OH), 8.2 – 7.1 (m, 15H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (68 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 11.0 (C₅Me₅), 98.2 (C₅Me₅), 126.6 (Ph), 127.5 (Ph), 129.1 (Ph), 133.6 (Ph), 135.5 (Ph), 138.1 (Ph), 148.4 (Ph-*ipso*), 149.3 (Ph-*ipso*), 150.3 (Ph-*ipso*), 205.0 (t-CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 205.2, 193.7 (SiPh₂ or SiPhOH). IR (KBr, cm⁻¹): 3634 ν (OH), 3064, 2964, 2904, 1945 ν (t-CO), 1914 sh, 1489, 1427, 1381, 1094, 1027, 801, 739, 700.

cis-[(C₅Me₅)Ru(CO)(μ -SiPhMe)]₂ (cis-17d). Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhMe})_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2d-syn/anti**) (0.101 g, 0.14 mmol) were charged in a glass autoclave with 7 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 150 °C with vigorous stirring for 5 h, and the solution color was changed to bright yellow from pale orange. After the solvent was evaporated under reduced pressure, yellow residual oil containing **cis-17d**, **trans-17d**, $[\text{Cp}^*\text{Ru(CO)}_2]_2$ (**19**), and other unidentified complexes was obtained. The mixture was extracted with five portions of 5 mL of pentane to eliminate $[\text{Cp}^*\text{Ru(CO)}_2]_2$ (**19**) and the combined extract was purified by the use of column chromatography on Silica gel (Merck Art. 7734) with hexane/toluene after condensation. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 0.075 g of **cis-17d** as yellow solid (70 % yield). ^1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 1.36 (s, 30H, Cp'), 1.55 (s, 6H, Me), 7.5 – 7.2 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (68 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 6.2 (SiMe), 9.0 (C₅Me₅), 96.7 (C₅Me₅), 135.7 (Ph), 152.0 (Ph-*ipso*), 205.6 (CO). IR (KBr, cm⁻¹): 3064, 2962, 2896, 1932 ν (t-CO), 1903 sh, 1431, 1379, 1265, 1094, 1021, 789. Anal. Calcd for C₃₆H₄₆O₂Ru₂Si₂: C, 56.22; H, 6.03. Found: C, 55.84; H, 6.22.

trans-[(C₅Me₅)Ru(CO)(μ -SiPhMe)]₂ (trans-17d). Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhMe})_2(\mu\text{-H})(\text{H})]$ (**2d-syn/anti**) (0.101 g, 0.14 mmol) were charged in a glass autoclave with 7 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 150 °C with vigorous stirring for 5 h, and the solution color was changed to bright yellow from pale orange. After the solvent was evaporated under reduced pressure, yellow residual oil containing **cis-17d**, **trans-17d**, $[\text{Cp}^*\text{Ru(CO)}_2]_2$ (**19**), and other unidentified complexes was obtained. Crystallization from cold pentane afforded 15 mg of the mixture containing **trans-17d** and $[\text{Cp}^*\text{Ru(CO)}_2]_2$ (**19**) in the ratio of 5 : 1. ^1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 1.41 (s, 6H, Me), 1.58 (s, 30H, Cp'), 8.0 – 7.2 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (68 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 10.6 (C₅Me₅), 11.9 (SiMe), 96.6 (C₅Me₅), 127.1 (Ph), 128.2 (Ph), 135.6 (Ph), 149.2 (Ph-*ipso*), 205.5 (CO). IR (KBr, cm⁻¹): 2898, 1899 ν (t-CO), 1477, 1427, 1379, 1261, 1236, 1087, 1029, 793.

trans-[(C₅Me₅)Ru(CO)]₂(μ -SiPhMe)(μ -SiMe₂) (trans-17e). Toluene (10 mL) and a 4 : 1 mixture of $[\text{Cp}^*\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPhMe})(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiMe}_2)(\mu\text{-H})(\text{H})$ (**2h**) and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-SiMe}_2)$ (**3e**) (0.145 g, 0.22 mmol) were

charged in a glass autoclave with 5 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 120 °C with vigorous stirring for 5 h, and the solution color was changed to bright yellow from pale orange. After the solvent was evaporated under reduced pressure, yellow residual oil containing *trans*-17e, [Cp'Ru(CO)₂]₂ (19), and other unidentified complexes was obtained. After the yellow residual oil was dissolved in 4 mL of pentane, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.046 g of *trans*-17e as yellow solid (37 % yield). From the ¹H NMR spectrum ¹H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 1.08 (s, 3H, Me), 1.14 (s, 3H, Me), 1.34 (s, 3H, Me), 1.61 (s, 15H, Cp'), 1.74 (s, 15H, Cp'), 8.0 – 7.2 (m, 5H, Ph). IR (KBr, cm⁻¹): 2978, 2908, 1903 ν(t-CO), 1479, 1427, 1379, 1263, 1236, 1089, 1071, 841, 793, 768, 663.

cis-[(C₅Me₅)Ru(CO)(μ-SiPhH)]₂ (*cis*-17f). A 50 mL Schlenk tube was charged with toluene (10 mL) and Cp'-Ru(μ-H)₄Ru(Cp') (1) (0.105 g, 0.22 mmol). The flask was cooled at -78 °C with dryice/methanol bath. After 3.0 equiv of phenylsilane (80 μL, 0.65 mmol) was added with vigorous stirring, the solution was slowly warmed up to room temperature. The reaction mixture was stirred for 5 h at 25 °C. After the solvent and excess silanes were then removed under reduced pressure, 0.148 g of a mixture of stereo isomers of bis(μ-silyl) complex [Cp'Ru(μ-η²-HSiPhH)]₂(μ-H)(H) (2j) was obtained. Because 2j could not be separated from each isomers, characterization of 2j did not be performed. The composition of 2j was confirmed by means of elemental analysis upon the mixture. The orange residual solid was dissolved in 10 mL of toluene, and charged in a glass autoclave with 7 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 140 °C with vigorous stirring for 3 h, and the solution color was changed to bright yellow from pale orange. After the solvent was evaporated under reduced pressure, the yellow residual solid was dissolved in 4 mL of diethylether, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with diethylether. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.057 g of *cis*-17f as yellow solid (35 % yield). ¹H NMR (300 MHz, 23 °C, chloroform-*d*): δ 1.89 (s, 30H, Cp'), 6.56 (s, 2H, J_{SiH} = 167 Hz, SiH), 7.9 – 7.3 (m, 10H, Ph). ¹³C{¹H} NMR (75 MHz, 23 °C, chloroform-*d*): δ 11.0 (C₅Me₅), 96.5 (C₅Me₅), 127.0 (Ph), 128.0 (Ph), 135.1 (Ph), 146.2 (Ph-*ipso*), 204.7 (s, t-CO). IR (KBr, cm⁻¹): 3044, 2986, 2914, 2020 ν(Si-H), 1939 ν(t-CO), 1910 sh, 1481, 1426, 1379, 1096, 1026, 869, 828, 728, 696, 669. Anal. Calcd for C₃₄H₄₂O₂Ru₂Si₂: C, 55.11; H, 5.71. Found: C, 55.00; H, 5.76.

trans-[(C₅Me₅)Ru(CO)]₂(μ-SiEt₂)(μ-CO) (*trans*-18a). Toluene (10 mL) and [Cp'Ru(μ-η²-HSiEt₂)]₂(μ-H)(H) (2a) (0.106 g, 0.16 mmol) were charged in a glass autoclave with 10 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 150 °C with vigorous stirring for 48 h, and the

solution color was changed to bright yellow from pale orange. The solvent was then evaporated under reduced pressure. The yellow residual solid was dissolved in 4 mL of pentane, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 94.4 mg of *trans*-18a as orange solid (83% yield). ¹H NMR (300 MHz, 23 °C, chloroform-*d*): δ 1.1 – 1.4 (m, 10H, Et), 1.86 (s, 30H, Cp'). ¹³C NMR (68 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 9.9 (q, J_{CH} = 125.6 Hz, CH₃), 10.5 (q, J_{CH} = 127.4 Hz, C₅Me₅), 16.2 (t, J_{CH} = 119.3 Hz, CH₂), 100.0 (s, C₅Me₅), 203.2 (s, t-CO), 263.1 (s, μ-CO). ²⁹Si{¹H} NMR (54 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 221.2. IR (KBr, cm⁻¹): 2960, 2908, 2864, 1909 ν(t-CO), 1752 ν(μ-CO), 1458, 1382, 1031, 991, 810, 735, 648, 597. FD-MASS m/z = 644; Field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peaks for C₂₇H₄₀O₃Ru₂Si agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for C₂₇H₄₀O₃Ru₂Si: C, 50.45; H, 6.27. Found: C, 50.38; H, 6.41.

trans-[(C₅Me₅)Ru(CO)]₂(μ-SiPh₂)(μ-CO) (*trans*-18b). Toluene (10 mL) and [Cp'Ru(μ-H)]₂(μ-SiPh₂) (15a) (74 mg, 0.11 mmol) were charged in a glass autoclave with 8 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 100 °C with vigorous stirring for 6 h, and the solution color was changed to bright yellow from dark red. The solvent was then evaporated under reduced pressure. The yellow residual solid which was containing *trans*-18b and [Cp'Ru(CO)₂]₂ (19) in the ratio of 10 : 3 was dissolved in 4 mL of toluene, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane/toluene. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 44 mg of *trans*-18b as yellow solid (54 % yield). Crystallization from the pentane solution of the crude mixture afforded a mixed-crystal of *trans*-18b and 19 in the ratio of 2 : 1. ¹H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 1.63 (s, 30H, Cp'), 8.0 – 7.2 (m, 10H, Ph). ¹³C{¹H} NMR (76 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 9.8 (C₅Me₅), 100.3 (C₅Me₅), 127.5 (Ph), 128.9 (Ph), 138.3 (Ph), 150.1 (Ph-*ipso*), 205.3 (t-CO), 260.3 (μ-CO). ²⁹Si{¹H} NMR (54 MHz, 23 °C, benzene-*d*₆): δ 210.7. IR (KBr, cm⁻¹): 3054, 2988, 2962, 2912, 1916 ν(t-CO), 1754 ν(μ-CO), 1481, 1427, 1381, 1085, 1031, 702, 642, 603, 516. FD-MASS m/z = 740; Field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peaks for C₃₅H₄₀O₃Ru₂Si agreed with the calculated values within the experimental error.

trans-[(C₅Me₅)Ru(CO)(μ-SiEt₂)]₂ (*trans*-17a). Toluene (10 mL) and [Cp'Ru(μ-η²-HSiEt₂)]₂(μ-H)(H) (2a) (0.221 g, 0.34 mmol) were charged in a glass autoclave with 2 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 150 °C with vigorous stirring for 20 h, and the solution color was changed to bright yellow from pale orange. After removal of the solvent under reduced pressure, the yellow residual solid including *trans*-18a and small amount of *trans*-17a was obtained. The residues were dissolved in 4

mL of toluene, and complex **trans-17a** was separated from **trans-18a** by the use of thin layer chromatography on neutral alumina (Merck Art. 5788) with hexane. After extracted with dichloromethane from the raked alumina on the first spot, the solvent was evaporated under reduced pressure, which afforded very small amount of yellow solid (can not measured). Spectroscopic data about isolated **trans-17a** was only obtained about ^1H NMR and IR spectra, ^{13}C NMR spectra were measured at crude state together with **trans-18a**. ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 0.8 – 1.6 (m, 20H, Et), 1.81 (s, 30H, Cp'). ^{13}C NMR (67.9 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 11.0 (q, $J_{\text{CH}} = 124.8$ Hz, CH_3), 11.7 (q, $J_{\text{CH}} = 127.4$ Hz, C_5Me_5), 18.5 (t, $J_{\text{CH}} = 119.3$ Hz, CH_2), 97.2 (s, C_5Me_5), 204.9 (s, t-CO). IR (KBr, cm^{-1}): 2962, 2928, 2864, 1906 ν (t-CO), 1458, 1378, 1262, 1029, 995, 806, 732, 696, 644.

cis-[(C₅Me₅)Ru(CO)]₂(μ -SiEt₂)(μ -CO) (cis-18a**). THF (14 mL) and [Cp'Ru(μ - η^2 -HSiEt₂)]₂(μ -H)(H) (**2a**) (0.190 g, 0.29 mmol) were charged in a glass autoclave with 7 atm of carbon monoxide. The reaction vessel was heated at 100°C with vigorous stirring for 48 h, and the solution color was changed to bright yellow from pale orange. After removal of the solvent under reduced pressure, the yellow residual solid including **trans-18a** and small amount of **cis-18a** (< 1 %) was obtained. The residues were dissolved in 4 mL of hexane, and complex **cis-18a** was separated from **trans-18a** by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with hexane/toluene. After the solvent was evaporated under reduced pressure, which afforded very small amount of yellow solid (can not measured). Spectroscopic data about isolated **cis-18a** was only obtained about ^1H NMR and IR spectra. ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 1.2 – 1.5 (m, 10H, Et), 1.74 (s, 30H, Cp'). IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2904, 1949 ν (t-CO), 1914 sh, 1742 ν (μ -CO), 1454, 1379, 1027, 1002, 687, 656, 603, 522.**

[(C₅Me₅)Ru(μ -I)]₂(μ -SiPh₂) (24a**). Iodomethane (8 mL) and [Cp'Ru(μ -SiPh₂)(μ -H)]₂ (**3b**) (0.118 g, 0.14 mmol) were charged in a reaction flask. After stirred for 3 days at 23°C , the color of solution was changed from dark red to blue. The solvent was then removed under reduced pressure. The blue residual solid was dissolved in 5 mL of toluene, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with toluene. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 0.0818 g of **24a** as blue solid (64 % yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , chloroform- d): δ 1.57 (s, 30H, Cp'), 7.3 – 8.4 (m, 10H, Ph). ^{13}C NMR (126 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 11.2 (q, $J_{\text{CH}} = 127.7$, C_5Me_5), 84.8 (s, C_5Me_5), 128.0 (d, $J_{\text{CH}} = 158.7$, Ph), 128.8 (d, $J_{\text{CH}} = 159.5$ Hz, Ph), 134.3 (d, $J_{\text{CH}} = 158.7$ Hz, Ph), 150.3 (s, Ph-*ipso*). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 282.7. IR (KBr, cm^{-1}): 3046, 2962, 2906, 1970, 1920, 1844, 1376, 1088, 1027, 741, 706, 515. FD-MASS $m/z = 910$; Field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of the obtained isotopic peaks for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{I}_2\text{Ru}_2\text{Si}$ agreed with the calculated values within the experimental error. Anal. Calcd for**

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{I}_2\text{Ru}_2\text{Si}$: C, 42.30; H, 4.90; I, 27.93. Found: C, 42.09; H, 4.44; I, 26.04.

[(C₅Me₅)Ru(μ -I)]₂(μ -SiPhMe) (24b**). Iodomethane (5 mL) and [Cp'Ru(μ -SiPhMe)(μ -H)]₂ (**3b**) (17.5 mg, 0.024 mmol) were charged in a reaction flask. After stirred for 3 h at 23°C , the color of solution was changed from dark red to blue. The solvent was then removed under reduced pressure. The blue residual solid was dissolved in 1 mL of toluene, and the product was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with toluene/hexane. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 0.0145 g of **24b** as blue solid (59 % yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , chloroform- d): δ 1.56 (s, 3H, Me), 1.65 (s, 30H, Cp'), 8.0 – 7.3 (m, 5H, Ph). ^{13}C NMR (126 MHz, 23°C , chloroform- d): δ 11.6 (q, $J_{\text{CH}} = 128.8$, C_5Me_5), 14.7 (q, $J_{\text{CH}} = 120.4$ Hz, Me), 84.2 (s, C_5Me_5), 127.6 (d, $J_{\text{CH}} = 162.7$, Ph), 129.02 (d, $J_{\text{CH}} = 157.6$ Hz, Ph), 129.04 (d, $J_{\text{CH}} = 157.6$ Hz, Ph), 132.3 (d, $J_{\text{CH}} = 155.1$ Hz, Ph), 141.7 (d, $J_{\text{CH}} = 160.8$ Hz, Ph), 152.4 (s, Ph-*ipso*). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 294.2.**

Reaction of [Cp'Ru(μ -I)]₂(μ -SiPh₂) (24a**) with lithium under 1 atm of hydrogen.** Tetrahydrofuran (10 mL), lithium (10.5 mg, 1.5 mmol), and [Cp'Ru(μ -I)]₂(μ -SiPh₂) (**24a**) (0.113 g, 0.12 mmol) were charged in a reaction flask. And the suspension was stirred under 1 atm of hydrogen at 23°C . After stirring for 10 h, the color of solution turned from dark blue to red. After lithium and salt were removed by filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure. The products were dissolved in 10 mL of toluene, and then washed with 20 mL of aqueous sodium thiosulfate (0.037 mol/L) three times. The products was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with toluene. Removal of the solvent afforded 12.5 mg of red residual solid including [Cp'Ru(μ -H)]₂(μ -SiPh₂) (**15a**; 20 % by ^1H NMR), Cp'Ru(μ -H)₄RuCp' (**1**; 54 %), and unidentified complexes. Complex **15a** was also obtained from the reaction of **24a** with NaBH₄, but the yield was small, too.

Reaction of [Cp'Ru(μ -I)](μ -SiPh₂) (24a**) with lithium under 1 atm of carbon monoxide.** Tetrahydrofuran (10 mL), lithium (38.0 mg, 5.5 mmol), and [Cp'Ru(μ -I)]₂(μ -SiPh₂) (**24a**) (0.192 g, 0.21 mmol) were charged in a reaction flask. And the suspension was stirred under 1 atm of carbon monoxide at 60°C . After stirring for 10 h, the color of solution was not changed. After lithium and salt were removed by filtration, the solvent was evaporated under reduced pressure. By the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. 1097) with toluene, 0.100 g of **24a** was recovered (52 %). And Cp'Ru(CO)₂(I) was collected from the second yellow band in the column. Removal of the solvent afforded 31.5 mg of Cp'Ru(CO)₂(I) as yellow solid (18 %). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 1.53 (s, 15H, Cp'). ^{13}C NMR (76 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 10.3 (C_5Me_5), 100.0 (C_5Me_5), 199.9 (t-CO). IR (KBr, cm^{-1}): 2970, 2916, 2022, 1961, 1937 sh, 1073,

1379, 1023, 553, 509. Anal. Calcd for $C_{12}H_{15}IRu$: C, 34.38; H, 3.61; I, 30.27. Found: C, 34.89; H, 3.65; I, 34.54.

Chapter 6.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2CH=CHSiPh_2)$ (**21a**). Toluene (25 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-SiPh_2)(\mu-H)]_2$ (**3b**) (0.440 g, 0.52 mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of acetylene. The reaction mixture was stirred for 6 h at 80 °C. The color of solution was changed to purple from brownish red. The solution was then condensed *in vacuo* and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. No. 1097) with hexane/toluene. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.387 g of purple solid (85 % yield). 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 7.48 – 7.38 (m, 8H, Ph), 7.12 – 7.00 (m, 12H, Ph), 6.15 (s, $^2J_{SiH} = 13$ Hz, 2H, CH), 1.89 (s, 15H, C_5Me_5), 1.01 (s, 15H, C_5Me_5), –14.30 (s, 2H, RuH). ^{13}C NMR (126 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 148.7 (s, Ph-*ipso*), 142.0 (s, Ph-*ipso*), 137.6 (d, $J_{CH} = 156.4$ Hz, Ph), 136.0 (d, $J_{CH} = 156.4$ Hz, Ph), 126.8 (d, $J_{CH} = 158.3$ Hz, Ph), 126.7 (d, $J_{CH} = 157.4$ Hz, Ph), 126.6 (d, $J_{CH} = 156.4$ Hz, Ph), 126.2 (d, $J_{CH} = 156.4$ Hz, Ph), 95.8 (s, C_5Me_5), 92.5 (d, $J_{CH} = 145.9$ Hz, CH), 85.1 (s, C_5Me_5), 12.2 (q, $J_{CH} = 126.8$ Hz, C_5Me_5), 9.6 (q, $J_{CH} = 127.2$ Hz, C_5Me_5). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 4.6 (br). IR (KBr, cm^{-1}): 3062, 3042, 2980, 2954 ν (=CH), 2938 ν (=CH), 2902, 1427, 1377, 1087, 1027, 739, 700, 681, 538, 495. Anal. Calcd for $C_{46}H_{54}Ru_2Si_2$: C, 63.86; H, 6.29. Found: C, 63.67; H, 6.16.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2CD=CDSiPh_2)$ (**21a-d**). Toluene (25 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-SiPh_2)(\mu-H)]_2$ (**3b**) (78.3 mg, 0.093 mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of acetylene- d_2 . The reaction mixture was stirred for 6 h at 80 °C. The solution was then condensed *in vacuo* and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. No. 1097) with hexane/toluene. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 64.7 mg of purple solid (80 % yield). 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 7.48 – 7.38 (m, 8H, Ph), 7.11 – 7.10 (m, 12H, Ph), 1.89 (s, 15H, C_5Me_5), 1.01 (s, 15H, C_5Me_5), –14.30 (s, 2H, RuH). IR (KBr, cm^{-1}): 3060, 3044, 2978, 2904, 2214 ν (=CD), 2178 ν (=CD), 1425, 1377, 1089, 1025, 739, 700, 681, 524.

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPhMeCH=CHSiPhMe)$ (**21b-syn-I**). Toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-SiPhMe)(\mu-H)]_2$ (**3d-syn/anti**) (56.4 mg, 0.079 mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of acetylene. The reaction mixture was stirred for 10 h at 100 °C. The color of solution was changed to brown from red. Removal of the solvent under reduced pressure afforded brown residual oil containing **21b-syn-I** and some unidentified complexes and hydrocarbons. **21-syn-I** was purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. No. 1097) with hexane/toluene. Although **21b-syn-I** was main component of the mixture (*ca.* 30 % based 1H NMR), **21b** was partly decomposed on alumina. So, we could not obtained sufficient amounts of **21b** for measuring ^{13}C and

^{29}Si NMR. Only spectroscopic data obtained up to date was ^1H NMR spectrum, but the structure was confirmed by means of X-ray single-crystal diffraction studies upon a purple prismatic crystal prepared by the crystallization in cold pentane. ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 7.7 – 7.1 (m, 10H, Ph), 5.96 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 14.0$ Hz, 2H, CH), 1.94 (s, 15H, C_5Me_5), 0.91 (s, 6H, Me), 0.88 (s, 15H, C_5Me_5), -13.64 (s, 2H, RuH).

Reaction of $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (3d-syn/anti) with acetylene at 20°C . Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPhMe})(\mu\text{-H})]_2$ (3d-syn/anti) (0.101 g, 0.14 mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of acetylene. The reaction mixture was stirred for 10 h at 20°C . The color of solution was changed to brown from red. Removal of the solvent under reduced pressure afforded brown residual oil containing **21b-syn-1**, **21b-syn-2**, **21b-anti**, and unreacted **3d** with some unidentified complexes and hydrocarbons. The ^1H NMR spectrum revealed the ratio among syn-1, syn-2, and anti was 5 : 3 : 4. Although an isolation of **21b-syn-2** and **21b-anti** was lacked, assignment of the ^1H signals for Cp', RuH, and CH could be done as follows; ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): (**21b-syn-2**); δ 6.14 (s, 2H, CH), 1.89 (s, 15H, C_5Me_5), 1.12 (s, 15H, C_5Me_5), -14.99 (s, 2H, RuH). (**21b-anti**); δ 6.04 (s, 1H, CH), 6.02 (s, 1H, CH), 1.97 (s, 15H, C_5Me_5), 1.32 (s, 6H, Me), -13.7 (br, 1H, RuH), -14.7 (br, 1H, RuH).

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2\{\mu\text{-SiPh}_2\text{CH=CHSiPh(OH)}\}$ (21c-1). Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)\{\mu\text{-SiPh(OH)}\}$ (**3f**) (0.133 g, 0.17 mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of acetylene. The reaction mixture was stirred for 3 min at 60°C . The color of solution was changed to dark green from brownish red. The solution was then condensed *in vacuo* and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. No. 1097) with THF. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.067 g of purple solid (49 % yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 7.7 – 7.0 (m, 15H, Ph), 6.34 (d, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, 1H, CH), 5.91 (d, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, 1H, CH), 1.92 (s, 15H, C_5Me_5), 1.11 (s, 15H, C_5Me_5), -12.50 (br, 2H, RuH), a signal for OH was not found in the spectrum. ^{13}C NMR (75 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 149.0 (s, Ph-*ipso*), 144.3 (s, Ph-*ipso*), 141.6 (s, Ph-*ipso*), 137.6 (d, $J_{\text{CH}} = 156.6$ Hz, Ph), 136.2 (d, $J_{\text{CH}} = 156.1$ Hz, Ph), 96.1 (s, C_5Me_5), 94.3 (d, $J_{\text{CH}} = 144.1$ Hz, CH), 93.7 (d, $J_{\text{CH}} = 141.7$ Hz, CH), 84.9 (s, C_5Me_5), 12.1 (q, $J_{\text{CH}} = 127.0$ Hz, C_5Me_5), 10.0 (q, $J_{\text{CH}} = 127.5$ Hz, C_5Me_5), because the signal for phenyl carbon was obscured by the strong solvent peaks, all of resonances could not be found. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 1.8 (SiPh₂), 22.4 (SiPhOH). IR (KBr, cm^{-1}): 3636 $\nu(\text{OH})$, 3408, 3044, 2904, 2042 $\nu(\text{Ru-H})$, 1582, 1454, 1426, 1377, 1323, 1259, 1093, 1027, 893, 800, 736, 701, 422. FD-MASS $m/z = 806$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of obtained isotopic peak for $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{ORu}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2\{\mu\text{-SiPh}_2\text{CH=CHSiPh(OH)}\}$ (21c-2). Toluene (10 mL) and $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)\{\mu\text{-SiPh(OH)}\}$ (**3f**) (0.134 g, 0.17 mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of acetylene. The reaction mixture was stirred for 36 h at 60°C . The color of solution was changed to dark purple from brownish red. The solution was then condensed *in vacuo* and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. No. 1097) with diethylether. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.107 g of purple solid (77 % yield). ^1H NMR (300 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 8.0 – 7.0 (m, 15H, Ph), 6.13 (d, $J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, 1H, CH), 5.62 (d, $J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, 1H, CH), 1.91 (br, 1H, OH), 1.79 (s, 15H, C_5Me_5), 1.03 (s, 15H, C_5Me_5), -12.88 (br, 1H, RuH), -15.34 (br, 1H, RuH). ^{13}C NMR (75 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 148.1 (s, Ph-*ipso*), 146.6 (s, Ph-*ipso*), 144.4 (s, Ph-*ipso*), 137.9 (d, $J_{\text{CH}} = 157.6$ Hz, Ph), 136.1 (d, $J_{\text{CH}} = 157.4$ Hz, Ph), 136.0 (d, $J_{\text{CH}} = 156.5$ Hz, Ph), 95.8 (s, C_5Me_5), 92.1 (d, $J_{\text{CH}} = 148.5$ Hz, CH), 91.9 (d, $J_{\text{CH}} = 144.7$ Hz, CH), 85.3 (s, C_5Me_5), 11.6 (q, $J_{\text{CH}} = 127.1$ Hz, C_5Me_5), 9.8 (q, $J_{\text{CH}} = 127.6$ Hz, C_5Me_5), because the signal for phenyl carbon was obscured by the strong solvent peaks, all of resonances could not be found. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 1.8 (SiPh₂), 25.4 (SiPhOH). IR (KBr, cm^{-1}): 3620 $\nu(\text{OH})$, 3044, 2960, 1611, 1580, 1450, 1427, 1377, 1319, 1098, 1027, 909, 808, 706, 532. FD-MASS $m/z = 806$; The field-desorption mass spectrum was recorded, and intensities of obtained isotopic peak for $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{ORu}_2\text{Si}_2$ agreed with the calculated values within the experimental error.

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2)\{\mu\text{-SiPh}_2(\text{CH=CH}_2)(\mu\text{-H})\text{-H}\}$ (22a). Toluene (10 mL) and $\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiPh}_2\text{CH=CH-SiPh}_2)(\mu\text{-H})_2\text{RuCp}'$ (**21a**) (76.0 mg, 0.088 mmol) were charged in a glass autoclave with 5 atm of hydrogen. The reaction vessel was stirred at 25°C for 24 h, and the color of solution was changed from purple to orange. After removal of the solvent *in vacuo*, the residue was dissolved in 3 mL of pentane and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. No. 1097) with hexane/toluene. Removal of solvent under reduced pressure afforded 65.8 mg of orange solid (86% yield). ^1H NMR (500 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 8.2 – 7.0 (m, 20H, Ph), 1.89 (d, $J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, 1H, -CH=CHH), 1.83 (dd, $J_{\text{HH}} = 14.4$, 2.4 Hz, 1H, -CH=CHH), 1.64 (s, 15H, C_5Me_5), 1.44 (dd, $J_{\text{HH}} = 14.4$, 11.2 Hz, 1H, -CH=CH₂), 1.36 (s, 15H, C_5Me_5), -10.16 (br, $J_{\text{SiH}} = 48$ Hz, 1H, RuHSi), -14.59 (s, 1H, RuHRu), -18.41 (s, 1H, RuH). ^{13}C NMR (126 MHz, 23°C , benzene- d_6): δ 147.6 (s, Ph-*ipso*), 146.9 (s, Ph-*ipso*), 146.7 (s, Ph-*ipso*), 146.2 (s, Ph-*ipso*), 138.02 (Ph), 138.00 (Ph), 137.4 (Ph), 135.9 (Ph), 128.3 (Ph), 128.1 (Ph), 127.7 (Ph), 127.6 (Ph), 127.1 (Ph), 126.9 (Ph), 126.8 (Ph), 126.4 (Ph), 94.5 (s, C_5Me_5), 92.7 (s, C_5Me_5), 55.7 (dd, $J_{\text{CH}} = 154.5$, 158.3 Hz, SiCH=CH₂), 48.3 (d, $J_{\text{CH}} = 140.2$ Hz, SiCH=CH₂), 11.8 (q, $J_{\text{CH}} = 126.5$ Hz, C_5Me_5), 10.9 (q, $J_{\text{CH}} = 127.5$ Hz, C_5Me_5). ^{29}Si NMR (54 MHz, 23°C , benzene- d_6 , INEPT): δ 121.9 (d, $J_{\text{SiH}} = 47.5$ Hz, $\mu\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}_2$), 18.5 (s, SiPh₂CH=CH₂). IR (KBr, cm^{-1}): 3064, 3048, 2992, 2960, 2902, 2028 $\nu(\text{Ru-H})$, 1750 $\nu(\text{Ru-H-Si})$,

1483, 1454, 1427, 1377, 1093, 1027, 753, 700, 501. Anal. Calcd for $C_{46}H_{56}Ru_2Si_2$: C, 63.71; H, 6.51. Found: C, 63.23; H, 6.18. A 2D-HH-COSY experiment shows a cross peak between the hydride signal at δ -10.16 and -14.59 and the signal for the vinyl group. Irradiation at δ -10.16 changes the shape of the signal at δ 1.81 from a doublet of doublets to a doublet. Irradiation at -14.59 changes the shape of the signal at 1.44 slightly. While it was proved that the β -proton coupled with the hydride, geminal coupling with the other β -proton could not be observed.

Reaction $[Cp^*Ru(\mu-SiPh_2)(\mu-H)]_2$ (3b) with ethylene. Toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-SiPh_2)(\mu-H)]_2$ (3b) (0.101 g, 0.12 mmol) were charged in a glass autoclave with 10 atm of ethylene. The reaction vessel was heated at 140 °C with vigorous stirring for 3 days, and the solution turned from dark red to brownish red. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 0.104 g of residual oil including **22a** (30 %), and two unidentified products, **A** and **B**. Unreacted **3b** was recovered from the solution by washing with pentane (39.8 mg; 40 %). The pentane solution was then condensed under reduced pressure, and purified by the use of column chromatography on neutral alumina (Merck Art. No. 1097) with hexane/toluene. **22a** and **A** whose Cp^* signal appeared at δ 1.43 was isolated, respectively. Although **B** whose Cp^* signal appeared at δ 2.04 and 0.83 could not be isolated.

$[(C_5Me_5)Ru]_2(\mu-\eta^2-HSiPhMe)\{\mu-SiPhMe(CH=CH_2)\}(\mu-H)(H)$ (22b). Toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-SiPhMe)(\mu-H)]_2$ (3d-*syn/anti*) (95.4 mg, 0.13 mmol) were charged in a glass autoclave with 6 atm of ethylene. The reaction vessel was heated at 120 °C with vigorous stirring for 24 h, and the solution turned from purple to red. Removal of the solvent *in vacuo* afforded 0.103 g of residual blue solid mainly including **22b**. Because **22b** decomposed on alumina, only a little amount of pure **22b** was obtained. It was, however, sufficient enough to measure the 1H NMR spectrum. Though only 1H NMR spectrum was measured for **22b**, the similarity of the signals suggested that **22b** was μ -vinylsilyl complex like **22a**. 1H NMR (300 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 8.4 - 7.2 (m, 10H, Ph), 1.87 (15H, s, C_5Me_5), 1.48 (15H, s, C_5Me_5), 1.12 (s, 3H, SiMe), 0.97 (d, 3H, SiMe(CH=CH $_2$)), -10.37 (s, RuHSi), -14.81 (s, 1H, RuH), -18.91 (s, 1H, RuHRu) vinylic protons were obscured by the signals for Cp^* ligand or impurity.

Reaction of $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2CH=CHSiPh_2)$ (21a) with carbon monoxide. Toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2CH=CHSiPh_2)$ (21a) (47.2 mg, 0.055 mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of carbon monoxide. The reaction mixture was stirred for 2 days at 90 °C. The color of solution was turned to yellow from purple. Removal of the solvent under reduced pressure afforded yellow solid of *cis*- $[Cp^*Ru(CO)(\mu-SiPh_2)]_2$ (*cis*-**17b**) (100 %).

Pyrolysis of $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2CH=CHSiPh_2)$ (21a) with or without PMe_3 . The solution of $[Cp^*Ru(\mu-H)]_2(\mu-SiPh_2CH=CHSiPh_2)$ (21a) was heated in a sealed NMR tube. Though there was no pronounced change in the spectrum below 70 °C, complex **21a** was completely decomposed when heated at 110 °C for 10 h. Among many unidentified products, reproduce of small amount of $[Cp^*Ru(\mu-SiPh_2)(\mu-H)]_2$ (**3b**) was recovered. When heated with 9 equiv of PMe_3 in toluene at 110 °C, the decomposition of **21a** was slightly suppressed. After 10 h conversion was 50 %, and selectivity for **3b** was 20 % after 10 h heating (by 1H NMR).

$[(C_5Me_5)Ru(\mu-SiPhMe)]_2(PMe_3)(=C=CH_2)$ (23). Toluene (10 mL) and $[Cp^*Ru(\mu-SiPhMe)]_2(PMe_3)(H)_2$ (**20**) (0.209 g, 0.26 mmol) were charged in a reaction flask under 1 atm of acetylene. The reaction mixture was stirred for 2 days at 25 °C. Removal of the solvent under reduced pressure afforded 0.193 g of the mixture including **23** (80 % yield determined by 1H NMR). Pure **20** was obtained by crystallization from cold pentane. 1H NMR (500 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 7.8 - 7.2 (m, 10H, Ph), 3.25 (s, 2H, $=C=CH_2$), 1.74 (s, 15H, C_5Me_5), 1.37 (d, 9H, $J_{HP} = 8.0$ Hz, PMe), 1.35 (d, 15H, $J_{HP} = 1.3$ Hz, C_5Me_5), 0.96 (s, 6H, SiMe). ^{13}C NMR (68 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 327.5 (s, $=C=CH_2$), 153.0 (s, Ph-*ipso*), 136.1 (d, $J_{CH} = 156.4$ Hz, Ph), 127.2 (Ph), 126.7 (Ph), 98.4 (s, C_5Me_5), 94.2 (s, C_5Me_5), 91.4 (t, $J_{CH} = 160.2$ Hz, $=C=CH_2$), 24.3 (dq, $J_{CH} = 128.8$ Hz, $J_{CP} = 27.7$ Hz, PMe), 18.0 (dq, $J_{CH} = 119.2$ Hz, $J_{PC} = 5.7$ Hz, SiMe), 11.09 (q, $J_{CH} = 126.8$ Hz, C_5Me_5), 11.07 (q, $J_{CH} = 126.8$ Hz, C_5Me_5). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (54 MHz, 23 °C, benzene- d_6): δ 213.1 (d, $J_{SiP} = 19.2$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 3048, 2960, 2898, 1593 $\nu(=C=C)$, 1474, 1425, 1376, 1300, 1279, 1260, 1227, 1083, 1026, 945, 782, 732, 710, 650. Anal. Calcd for $C_{39}H_{57}PRu_2Si_2$: C, 57.46; H, 7.05. Found: C, 57.67; H, 7.39.

Synthesis of acetylene- d_2 . A 500 mL flask equipped with a dropping funnel and a rubber balloon (3 L) was charged with calcium carbide (13.1 g, 0.20 mmol). The dropping funnel was charged with D_2O (10.0 mL, 0.5 mol), then D_2O was slowly added to the CaC_2 with vigorous stirring. Obtained acetylene- d_2 was dried over H_2SO_4 / NaOH before use.

References.

- (1) (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2243. (b) Suzuki, H.; Omori, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2579. (c) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129.
- (2) Suzuki, H.; Kakigano, T.; Igarashi, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 283.
- (3) Kakigano, T. Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, **1991**.
- (4) Amako, M.; Takao, T.; Suzuki, H. unpublished results.

学会発表

1. 1991.3. 日本化学会第61春季年会（横浜）
ケイ素架橋を持つ二核ルテニウム錯体の合成とその反応性 (3G348)
鈴木寛治, 諸岡良彦
2. 1991.10. 第38回有機金属化学討論会年会（京都）
ケイ素架橋を有する2核ルテニウム錯体の合成とその反応性 (A202)
鈴木寛治, 田中正子, 諸岡良彦
3. 1992.3. 日本化学会第63春季年会（大阪）
2核ルテニウムテトラヒドリド錯体とモノヒドロシラン類との反応 (2C237)
鈴木寛治, 諸岡良彦
4. 1992.10. 触媒討論会（新潟）
 μ -シリルおよび μ -シリレン配位子を有する2核ルテニウム錯体の合成と反応 (4F205)
鈴木寛治, 田中正子, 諸岡良彦
5. 1992.10. 第39回有機金属化学討論会年会（東京）
架橋ケイ素配位子を有する2核ルテニウム錯体のプロトン酸分解反応 (PA206)
鈴木寛治, 吉田茂, 田中正子
6. 1993.3. 日本化学会第65春季年会（東京）
プロトン酸分解によるカチオン性ビス- μ -シリレンルテニウム錯体の合成とその反応性 (2E218)
鈴木寛治, 吉田茂, 田中正子
7. 1993.9. The 7th IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 7)（京都）
The Reaction of Dinuclear Ruthenium Tetrahydride Complex $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ with Silanes; an Oxidative Addition of Silanes Yielding Dinuclear Complexes Having Bridging Silyl Ligands (98B)
Hiroharu SUZUKI, Masako TANAKA
8. 1993.11. 第4回有機ケイ素材料化学シンポジウム（仙台）
複核ルテニウム錯体によるシラン類の活性化（特1）
鈴木寛治
9. 1994.3. 日本化学会第67春季年会（東京）
ジ-*tert*-ブチルシランと2核ルテニウムヒドリド錯体との反応 (3H227)
鈴木寛治, 吉田茂, 田中正子
10. 1994.7. The 30th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC)（京都）
Synthesis and Reactivities of Diruthenium Complexes Having Bridging Silicon Ligands (PS2-21)
Hiroharu SUZUKI, Shigeru YOSHIDA, Masako TANAKA
11. 1994.10. 日本化学会第68秋季年会（名古屋）
Si-Ph 結合の開裂を伴う二核ルテニウムビス(μ -シリレン)錯体の合成とその反応性 (2B414)
鈴木寛治, 吉田茂, 田中正子
12. 1994.10. 第41回有機金属化学討論会（大阪）
架橋シリレン配位子を有する2核ルテニウム錯体の合成とその反応性；Ru-Si 結合への不飽和炭化水素の選択的な挿入 (A219)
鈴木寛治, 田中正子

13. 1994.11. The Sendai International Symposium on The Frontiers of Organosilicon Chemistry (仙台)
Insertion of Acetylene into the Ru-Si Bond of the Bis(μ -silylene) Complex $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-SiR}_2)(\mu\text{-H})]_2$. Synthesis and Structure of a 2,5-Disilaruthenacyclopentene Complexes (P41)
Hiroharu SUZUKI, Masako TANAKA
14. 1994.11. The Sendai International Symposium on The Frontiers of Organosilicon Chemistry (仙台)
Nucleophilic Displacement Reaction on Bridging Silicon Ligand to Yield $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_2(\mu\text{-SiPh}_2)\{\mu\text{-SiPh}(\text{OCOCF}_3)\}$ (P42)
Hiroharu SUZUKI, Shigeru YOSHIDA, Masako TANAKA
15. 1994.12. JSPS/NUS Joint Seminar on Inorganic and Organometallic Chemistry (東京)
Novel μ -Silyl and μ -Silylene Complexes of Ruthenium. The Si-H and Si-C Bond Activation in Cooperation with Two Metal Centers
Hiroharu SUZUKI

投稿論文

Synthesis and Reactivities of Dinuclear μ -Silyl Complexes of Ruthenium having Three-centre Two-electron Ru-H-Si Interactions. Hiroharu Suzuki, Toshiro Takao, Masako Tanaka, and Yoshihiko Moro-oka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 476.

Insertion of Acetylene into The Ru-Si Bond of a Bis(μ -Silylene) Complex. Synthesis and Structure of a 2,5-Disilaruthenacyclopentene Complex. Toshiro Takao, Hiroharu Suzuki, and Masako Tanaka, *Organometallics* **1994**, 13, 2554.

Synthesis, Characterization, and Reactivities of Diruthenium Complexes Containing μ -Silane Ligand, and Structural Studies of μ -Silane Complex $[\text{Cp}'\text{Ru}(\text{CO})]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2)$. Toshiro Takao, Shigeru Yoshida, Hiroharu Suzuki, and Masako Tanaka, *Organometallics* in press.

Reactions of Diruthenium Complex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ with Tertiary Silanes Containing Phenyl Groups; Produce of μ -Silylene Complexes via a Si-C Bond Cleavage of Ph_3SiH , Ph_2MeSiH , and PhMe_2SiH . Toshiro Takao, Hiroharu Suzuki, and Masako Tanaka, manuscript in preparation.

Synthesis, Structure, and Property of Dinuclear Ruthenium Complexes Having μ -Silyl and μ -Silylene Ligands; The Reaction of Dinuclear Ruthenium Tetrahydride Complex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ with Secondary Silanes R_2SiH_2 . Toshiro Takao, Hiroharu Suzuki, and Masako Tanaka, manuscript in preparation.

謝辞

本研究をおこなうにあたり、御指導と暖かい励ましの言葉を賜りました鈴木寛治教授に厚く御礼申し上げます。

大島正人先生には研究、学生生活の面で大変お世話になり、心から御礼申し上げます。また、X線構造解析を行なうにあたり資源化学研究所の田中正子先生には大変お世話になり感謝いたしております。化学工学科の中井研究室、三上研究室、山本研究室、高橋研究室の皆様には NMRなどを快く使わせていただき感謝しております。

修士以来の恩師であります化学環境工学専攻の諸岡良彦教授、故北島信正助教授、穂田宗隆先生、藤沢清史先生には大変お世話になりました。また、諸岡・北島研究室の皆様には元素分析の件でお世話になり感謝いたしております。

鈴木（寛）研究室の皆様には大変迷惑をかけたかと思いますが（とくに朝）、大目に見ていただいてとても感謝しております。同研究室の修士2年の吉田茂君、修士1年の尼子雅章君、4年生の大木靖弘君には共同研究者として、それぞれカチオン性錯体の反応、ビニルシラン類の反応、架橋ホスフィド配位子を有する2核錯体上での反応を担当していただきました。各人とも努力家でもあり、わたしの無茶な注文・突飛なアイディアに対しても文句も言わずに黙々と実験をこなしております。その中からも大変すばらしい結果が得られたのは本文で示した通りですが、自分にとっても大変刺激的であり、また感謝しております。

最後になりましたが、本研究は日本学術振興会の援助のもとに行なわれたものであり、同会に対しても厚く御礼申し上げます。

平成七年一月 鈴木（寛）研究室

高尾俊郎