

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	四核および五核ルテニウムクラスター反応場の構築と有機基質との反応
Title(English)	Design and construction of tetra- and pentaruthenium reaction field and reaction with organic substrates
著者(和文)	上原直樹
Author(English)	NAOKI UEHARA
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6415号, 授与年月日:2006年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鈴木寛治
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6415号, Conferred date:2006/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

G2005
U

平成十七年度 学位論文

四核および五核ルテニウムクラスター反応場の構築と
有機基質との反応

東京工業大学大学院 理工学研究科

応用化学専攻 鈴木寛治研究室

03D08039 上原 直樹

**Design and construction of tetra- and pentaruthenium
reaction field and reaction with organic substrates.**

Naoki Uehara

目次

第1章 序論	1
第1節 金属クラスター	3
第2節 多核金属クラスターの合成および反応	5
第3節 多核錯体反応場	10
第4節 本研究の目的	14
第2章 四核・五核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成および性質	17
第1節 緒言	19
第2節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の合成	23
第3節 単核ルテニウムアリル錯体の合成	36
第4節 単核ルテニウム tmeda 錯体の合成	38
第5節 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の合成	41
第6節 モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体	47
第7節 四核ルテニウムテトラヒドリド錯体の合成	53
第8節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と酸素との反応	64
第9節 四核・五核ルテニウムポリヒドリド錯体の電子状態の評価	66
第10節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の還元反応	79
第3章 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアルキンとの反応	83
第1節 緒言	85
第2節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアセチレンとの反応	88
第3節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアセチレンとの加熱反応	102
第4節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と1-ペンチンとの反応	105
第5節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と内部アルキンとの反応	113
第6節 バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体	125
第7節 アルキンの炭素-炭素三重結合の切断	141
第4章 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とオレフィンおよびジエンとの反応	157
第1節 緒言	159
第2節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と鎖状オレフィンとの反応	164
第3節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアクリロニトリルとの反応	189
第4節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と環状不飽和炭化水素との反応	193
第5章 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とヒドロシランおよびホスフィンとの反応	211
第1節 緒言	213
第2節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とヒドロシランとの反応	220
第3節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とホスフィンとの反応	234
第6章 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体と有機基質との反応	241
第1節 緒言	243
第2節 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体と一酸化炭素およびイソシアニド	246

	との反応	
第3節	五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体とチオフェノールおよびホスフィンの反応	252
第7章	総括	255
	実験の部	267

略号

acac	acetylacetonato
Bu	butyl
Cp	cyclopentadienyl ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
Cp*	1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)
Cp**	1-ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$)
CV	cyclic voltammetry
Et	ethyl
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Me	methyl
MeCp	1-methylcyclopentadienyl ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$)
Me ₂ Cp	1,3-dimethylcyclopentadienyl ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$)
Ph	phenyl
Pr	propyl
^t Bu	tertiary butyl
tmeda	tetramethylethylenediamine
THF	tetrahydrofuran

第 1 章 序論

第1章 序論

第1節 金属クラスター

不均一系触媒は高温においても安定であり、生成物との分離が容易であるなどの多くの利点から工業的に広く使われている。不均一系触媒上では、反応分子は金属表面に対して化学吸着することにより活性化されることから、その構造や特性は表面に吸着した表面化学種の特性を調べることで評価がなされてきた。しかしながら、金属表面における単一分子レベルでの反応の詳細について情報を得ることは一般的に困難であることから、金属表面のモデルとして金属クラスターを用いた研究が展開されてきた。金属クラスターは、Cottonにより「金属原子間に実質的なそして直接的な結合があるような2つあるいはそれ以上の金属原子の一群 (“a compound containing a finite group of metal atoms which are held together entirely, mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between metal atoms.”)」と定義されており、¹ バルク金属と金属単核錯体の中間に位置付けられている (Figure 1-1)。

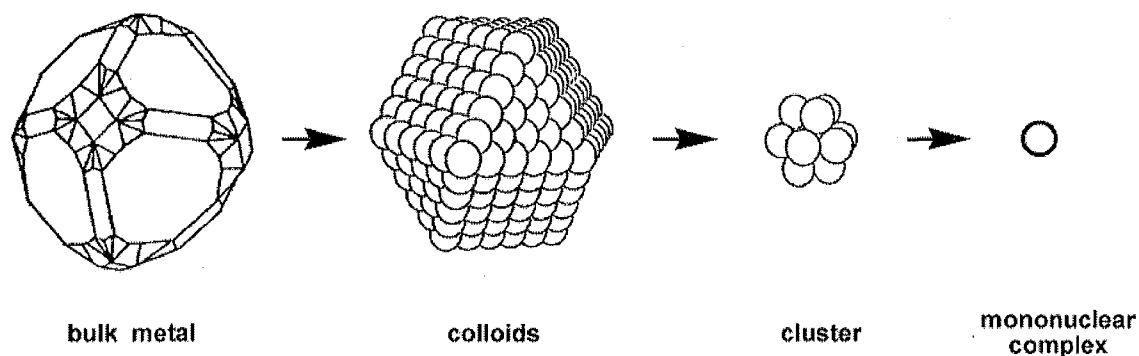


Figure 1-1 クラスターの位置付け

¹ Cotton, F. A. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 416. クラスターという言葉は一般的には「原子あるいは分子が二~数百個集まった集合体」(クラスターの化学, 梶本 興亜, 培風館, 東京, 1992.) とされているが, その定義は極めて曖昧である. Jortner はクラスターを, 化学結合の強さから2種に大別し, さらに結合の性質から6種類に分類した (Jortner, *J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 188.). まず“weak interaction” と “strong interaction” に分類し, 続いて “weak interaction” を van der Waals cluster, Molecular cluster, Hydrogen-bonded cluster に, “strong interaction” を Ionic cluster, Valence cluster, Metallic cluster に区別した. 有機金属錯体の場合は金属クラスターとして区別するのが適切であり, 以下クラスターとの表記は, 金属クラスターを示すものとする. 金属クラスターの定義も明確ではない. 例えば, 「金属間に結合を有する3個以上の金属集団で周囲を配位者に覆われた分子」(金属クラスターの化学, 大塚 斎之助, 山崎 博史, 学会出版センター, 東京, 1986.), ‘molecular complexes with metal-metal bonds that form triangular or larger closed structures’ (Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic chemistry 2nd Edition*; Oxford University Press: Oxford, 1994.) など諸説がある. ここでは最も適切と考えられる Cotton らの定義を採用した. ただ金属-金属結合の有無の判断は困難な場合も多く (理論分野には未だに重要な問題である), 必ずしも全てに当てはまるわけではないことに注意が必要である.

金属クラスターは、単結晶X線構造解析で固体状態の構造を詳細に検討することができ、またNMRを用いることによって溶液状態における挙動を追跡することが可能であるなど単一分子レベルでの分析が可能であり、ここで得られた知見を表面化学にフィードバックすることで、金属表面の特性が評価されてきた。例えば、四核ニッケルトリヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ni₄($\mu_3\text{-H}$)₃ のヒドリド配位子は、中性子線回折法によりその位置が定められ、Ni-H 距離が 0.169 nm であることが明らかにされた。² これに対し、LEED³ により明らかにされた H/Ni(111) ($\theta=0.5$) は、水素原子が3つのNi原子に三重架橋配位しており、そのNi-H 距離は 0.184 nm である (Figure 1-2)。⁴ 2つのケースはよく似ていることが明らかであり、クラスターが金属表面のモデルとなりうることを示している。

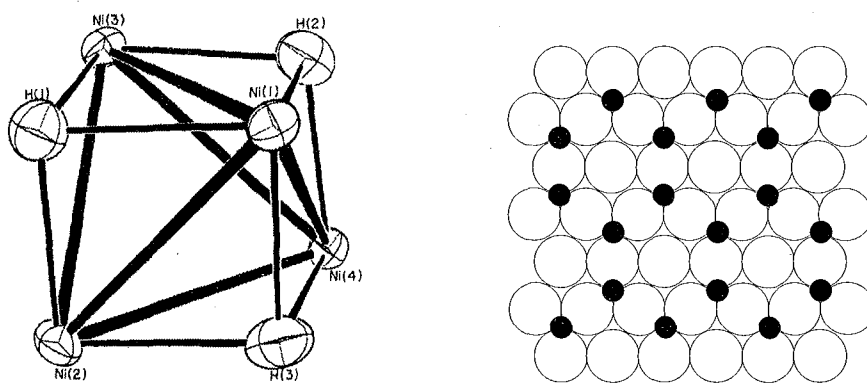


Figure 1 - 2 四核ニッケルトリヒドリド錯体の中性子線回折法による原子配置 (左図), H/Ni(111) ($\theta=0.5$) の LEED より求められた原子配置 (右図)

また、金属表面における炭化水素吸着種の原子間距離や IR スペクトルは、多くの場合対応する炭化水素配位子を持つ有機金属錯体に似ていることが知られている。例えば、Ni(100)および Cu(100)に末端吸着したカルボニル配位子の M-C 間距離は 0.175, 0.190 nm, IR スペクトルは 2070, 2100 cm^{-1} であり、⁵ Pd(100) ($\theta=0.5$) に架橋配位したカルボニル配位子の M-C 間距離は、0.193 nm、赤外スペクトルは 1900 cm^{-1} である。⁶ これは、対応するカルボニル配位子を有する有機金属錯体のスペクトル値とよく一致している。また、金属クラスターの反応においては反応中間体となる錯体を単離し、その構造を明らかにすることが可能である場合も多く、反応機構の解明に大き

² Joetzle, T. F.; Muller, J.; Tipton, D. L.; Hart, D. W.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5631.

³ low-energy electron diffraction (低速電子線回折)

⁴ Christman, K.; Behm, R. J.; Ertl, G.; Van Hove, M. A.; Weinberg, W. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4168.

⁵ (a) Andersson, S.; Pendry, J. B. *Surface Sci.* **1978**, *71*, 75. (b) Andersson, S.; Pendry, J. B. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 363. (c) Andersson, S. *Solid State Commun.* **1977**, *21*, 75. (d) Pritchard, J.; Catterick, T.; Gupta, R. K. *Surface Sci.* **1975**, *53*, 1. (e) Andersson, S. *Surface Sci.* **1979**, *89*, 477. (f) Sexton, B. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 451.

⁶ (a) Bradshaw, A. M.; Hoffman, F. M. *Surface Sci.* **1978**, *72*, 513. (b) Behm, R. J.; Christmann, K.; Ertl, G.; Van

く役立てられている。

金属表面とクラスター骨格との関係をFigure 1-3に示した。一般的に金属表面は、単原子の高さを持って金属原子が露出しているステップ、ステップの折れ曲がったキンクなどの不規則性が存在し、この配位不飽和な部位は特に反応性に富むものと考えられている。このような金属表面に対する基質の配位様式に関し知見を得るためには、Figure 1-3の下側に示したような様々な構造の金属クラスターの研究が必要である。

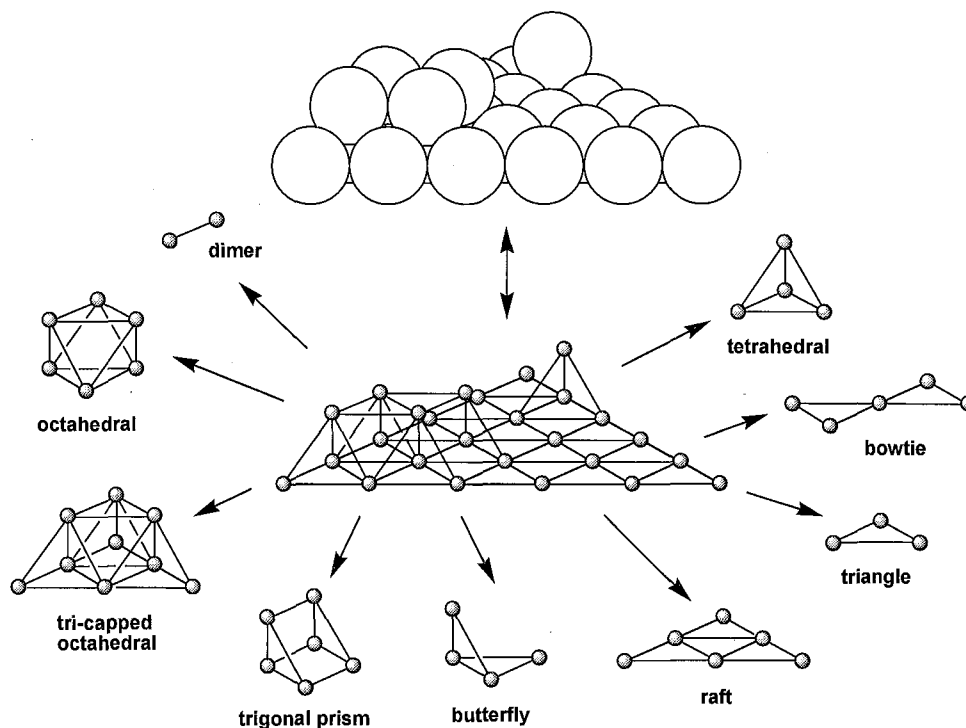


Figure 1-3 金属表面と金属クラスター骨格の相関⁷

第2節 多核金属クラスターの合成および反応

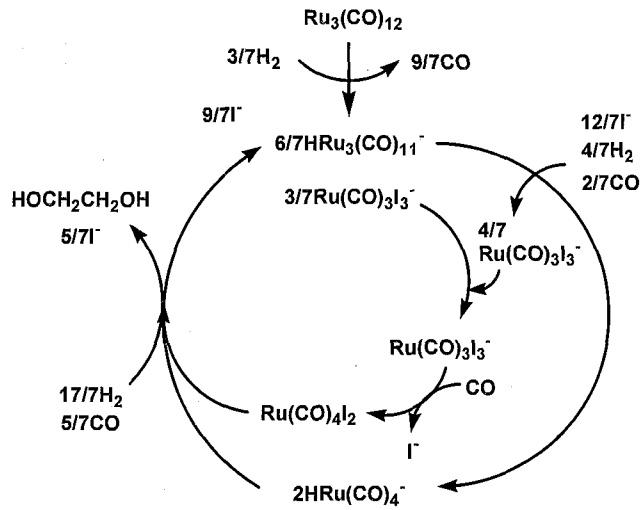
金属クラスターの研究の進展に伴い、金属クラスターが有機基質の活性化や、化学量論的および触媒的変換反応に対しても有用であることが分かってきた。⁸ これまでに金属クラスターとしてカルボニルクラスターが主に研究されてきた。

Hove, M. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2984.

⁷ Dyson, P. J.; McIndoe, J. S. *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*; Gordon and Breach Science Publishers: Netherlands, 2000.

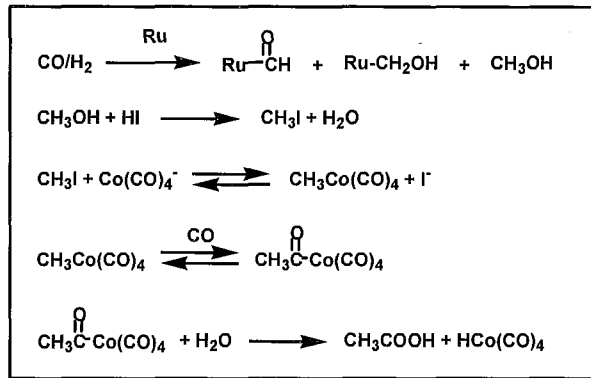
⁸ Adams, R. D.; Cotton, F. A. *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Wiley-VCH: New York, 1998.

しかし、カルボニル配位子はその脱離により配位不飽和座を空けるが、カルボニル配位子が様々な形式で架橋配位することが可能であることから、一旦生じた配位不飽和座が近傍のカルボニル配位子により塞がれ、反応活性の低下が起こる。また、カルボニル配位子が強い π -accepter性を持つことから、金属中心の電子密度が低下し、やはり反応活性が低下してしまうという問題がある。また、カルボニルクラスターの反応において反応活性種を発生させるためには加熱による金属-金属結合あるいは金属-カルボニル結合の開裂が必要となる場合がしばしばある。高温における金属-金属結合の開裂は、単核種を含む



Scheme 1 - 1 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を触媒としたエチレングリコールの合成

複数の金属種が発生する可能性があり、クラスター構造を保持して反応に関与しているかは常に議論がある。例えば、三核ルテニウムドデカルボニル錯体を用いた一酸化炭素からエチレングリコールを合成する反応では、活性種は系中で発生した単核錯体であることが確認されている (Scheme 1 - 1)。⁹ また、Knifton により、



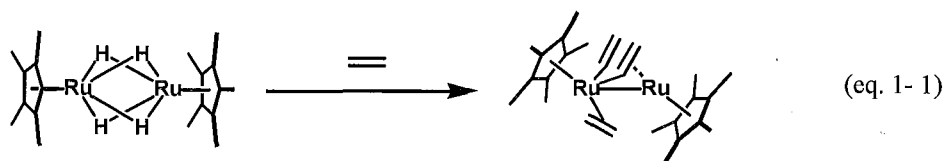
Scheme 1 - 2 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{CoI}_2$ を触媒に用いた酢酸合成

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{CoI}_2$ を触媒に用いた酢酸合成では、触媒サイクル内にはクラスターは全く含まれず、カルボニル錯体は単核活性種を発生させる前駆体としての役割を果たしているにすぎないという報告もされている (Scheme 1 - 2)。¹⁰ また、カルボニルクラスターを用いた有機基質の活性化においても、生成物が明らかにされる段階に留まることが多く、反応機構などは不明な点が数多く残されている。これらの問題点は、カルボニルクラスターでは不可避であり、1つの限界点を示すものである。

金属クラスターは、単核錯体にはない3つの特徴的な機能を有している。1つは、金属-金属結合を介して多くの電子が基質とクラスターの間を移動する多電子移動の機能であり、2つめは

⁹ Knifton, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3959. b) Dombek, B. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6508.

基質と複数の金属中心が相互作用できる多点配位の機能であり、3つめは分子内に豊富に有する電子を反応に利用できる電子溜としての機能である。この3つの機能を持つ金属クラスター上では、多金属中心が協奏的に基質に作用することにより、単核錯体上では見られない新規な反応が起きる可能性があり、この3つの機能をいかに発現させるかが金属クラスター研究の大きな主眼の1つである。この3つの機能を有効に発現させる金属クラスターの分子設計の条件として、次の3点を提示した。第1に金属結合あるいは架橋配位子を通して金属間で電子の授受があること、第2に金属中心上に配位不飽和座を形成することが可能であること、第3に反応の前後でクラスター骨格が分解しないことである。これらの条件を満たすクラスターとして、我々の研究グループは Cp*基を支持配位子とする二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_4$ の合成に成功した。¹¹ ヒドリド配位子は、カルボニル配位子と異なり金属中心の電子密度を下げるものがなく、クラスターは高い反応性を有する。またヒドリド配位子は容易に脱離することが可能であり、配位不飽和座を生成することが可能である。二核ルテニウムテトラヒドリド錯体は有機基質との反応も広く検討されており、これまで十分に検討されてこなかったクラスター上での酸化的付加反応や結合の切断を伴う有機基質の活性化を達成してきた。1例として、エチレンの活性化を示した (eq. 1-1)。¹² 二核ルテニウムテトラヒドリド錯体とエチレンの反応では、2つのルテニウムのうち一方が配位サイトとしてエチレンを取り込むと、金属-金属結合を介してエチレンの π 電子がもう一方のルテニウムに流れ込む。その結果、もう一方のルテニウムの酸化的付加能が向上しエチレンの C-H 結合が切断され、ジビニルエチレン錯体が生成する。



ほかに二核ポリヒドリド錯体としては、Theopold らによる二核コバルトトリヒドリド錯体、¹³ Girolami らによる二核オスミウムテトラヒドリド錯体¹⁴ などが知られている。最近では、Fryzuk らが、二核タンタルテトラヒドリド錯体の合成を報告し、この錯体は温和な条件下で窒素分子と

¹⁰ Knifton, J. F. *Chem. Eng. News* **1986**, 64 (May 5), 43.

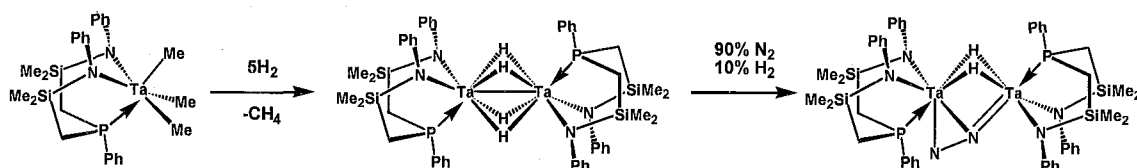
¹¹ (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, 7, 2243. (b) Suzuki, H.; Omori, Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, 7, 2579. (c) Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, 13, 1129.

¹² Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10779.

¹³ Kersten, J. L.; Reingold, A. L.; Theopold, K. H.; Casey, C. P.; Windenhoefer, R. A.; Hop, C. E. C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1341.

¹⁴ Gross, C. L.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10294.

反応し、窒素がタンタル間に架橋した錯体を生成することを見出した (Scheme 1-3)。¹⁵ さらに窒素上にはホウ素・ケイ素・アルミニウムなどを導入することも可能であり、特にホウ素・ケイ素の場合には窒素-窒素結合の切断が起きることも報告している。¹⁶



Scheme 1-3 二核タンタルテトラヒドリド錯体の合成と反応

核数の増加により多金属中心による協奏的な基質の活性化能が向上すると予想し、我々の研究グループはより高核のポリヒドリド錯体として三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_3\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ の合成を達成した。¹⁷ 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体は、核数が増加することで二核錯体では達成できなかった温和な条件における様々な結合様式の C-H, C-C, C=C 結合切断を達成してきた (Scheme 1-4)。¹⁸ これらの反応は3つの金属中心による協奏的な活性化により達成されたものである。三核ポリヒドリド錯体は我々の研究グループが合成した三核ルテニウムペンタヒドリド錯体の他には、Theopold らによる三核コバルトテトラヒドリド錯体、¹³ Süss-Fink らによるアレーン配位子を有する三核ルテニウムポリヒドリド錯体の報告がされているのみである。¹⁹ 三核コバルトテトラヒドリド錯体は常磁性ということから反応解

¹⁵ a) Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A.; Retting, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11024. b) Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A.; Patrick, B. O.; Albinati, A.; Mason, S. A.; Koetzle, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3960.

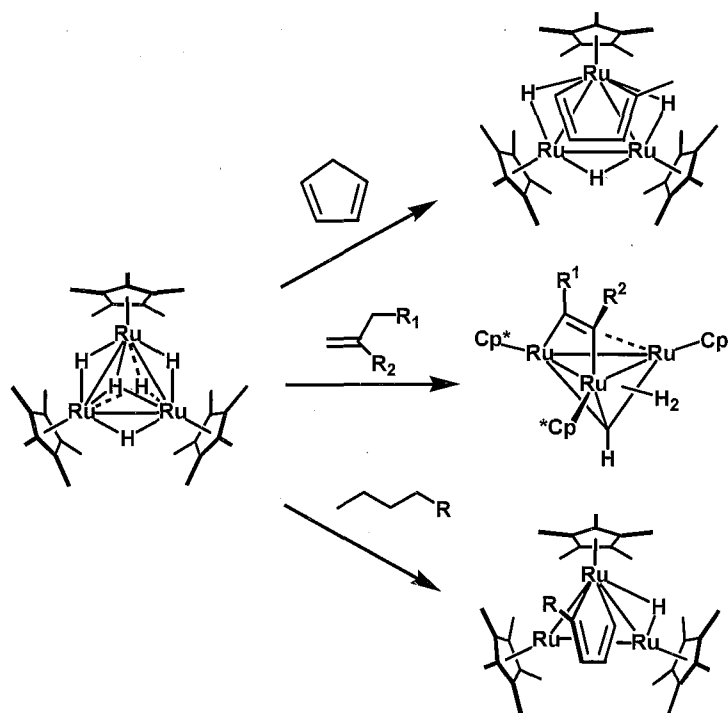
¹⁶ a) Fryzuk, M. D.; MacKay, B. A.; Johnson, S. A.; Patrick, B. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3709. b) Fryzuk, M. D.; MacKay, B. A.; Patrick, B. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3234. c) MacKay, B. A.; Johnson, S. A.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 315. d) Studt, F.; MacKay, B. A.; Johnson, S. A.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D.; Tüczek, F. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 604. e) MacKay, B. A.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. *Organometallics* **2005**, *24*, 3836.

¹⁷ Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67.

¹⁸ (a) Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779. (b) Suzuki, H.; Takemori, T.; Inagaki, A. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **1999**, *57*, 935. (c) Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 404.

¹⁹ a) Meister, G.; Rheinwald, G.; Stöckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3215. b) Faure, M.; Jahncke, M.; Neels, A.; Stöckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *Polyhedron* **1999**, *18*, 2679. c) Faure, M.; Vallina, A. T.; Stöckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 103. d) Laurency, G.; Vieille-Petit, L.; Therrien, B.; Süss-Fink, G.; Ward, T. R. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1073. e) Vieille-Petit, L.; Therrien, B.; Süss-Fink, G. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 394. f) Vieille-Petit, L.; Therrien, B.; Süss-Fink, G.; Ward, T. R. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 117. g) Vieille-Petit, L.; Therrien, B.; Süss-Fink, G. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3437. h) Vieille-Petit, L.; Therrien, B.; Süss-Fink, G. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3289. i) Vieille-Petit, L.; Therrien, B.; Süss-Fink, G. *J. Mol. Struct.* **2005**, *749*, 183. j) Hagan, C. M.; Vieille-Petit, L.; Laurency, G.; Süss-Fink, G.; Finke, R. G. *Organometallics* **2005**, *24*, 1819. k) Vieille-Petit, L.; Süss-Fink, G.; Therrien, B.; Ward, T. R.; Stöckli-Evans, H.; Labat, G.; Karmazin-Brelot, L.; Neels, A.; Bürgi, T.; Finke, R. G.; Hagan, C. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 6104.

析が困難であり、Casey らによってアセチレンとの反応が検討されるのみに留まっている。²⁰



Scheme 1 - 4 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体の反応性

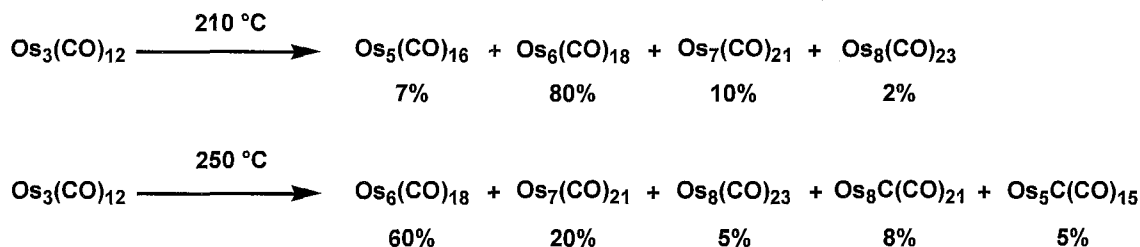
二核・三核ポリヒドリド錯体の反応研究から、複数の金属中心が1つの基質に協奏的に作用することで、温和な条件下で熱力学的に安定な化学結合を切断するという「多金属中心による協奏的な活性化」(multimetallc activation) がポリヒドリドクラスター上では達成できることが明らかにされた。

multimetallc activation の発現を考える際に、金属中心数、すなわち核数は大きな因子である。多核化により、クラスターの総電子数が増加することで、クラスター独自の電子溜としての役割をより強く発現することができ、例えば多段階の酸化還元反応などに応用が期待できる。また、multimetallc activation は金属-金属結合を介して反応活性点へ電子を供給することにより発現すると考えられるが、金属-金属結合が増加することで、豊富に有する電子をより円滑に移動・供給することが可能になる。また、金属-金属結合の増加は、金属中心を強固に結び付けることになり、クラスターの低核種への分解を防ぐ効果も期待できる。多点配位の観点から考えた場合、

²⁰ (a) Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Widenhofer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4607. (b) Casey, C. P.; Widenhofer, R. A.; Hallenbeck, S. L.; Hayashi, R. K.; Powell, D. R.; Smith, G. W. *Organometallics* **1994**, *13*, 1521. (c) Casey, C. P.; Widenhofer, R. A.; Hallenbeck, S. L. *Organometallics* **1993**, *12*, 3788.

多核化は活性中心、配位点の増加であり、複数の金属中心が配位できるなど、基質活性化の可能性を大きく広げるものである。また、多核化することで、錯体の金属-金属結合の開裂・再結合が容易に起きるならば、二核・三核錯体では不可能であった金属-金属結合の開裂による配位不飽和種の発生が可能である。これらの理由より、三核より核数の大きなクラスターの反応性の検討は重要な課題である。

多核金属クラスターを研究するにあたり、重要な課題は目的の多核金属クラスターの合成法を確立することである。これまでに報告されている多核金属クラスターの合成法は、主にカルボニルクラスターである。一般的には、比較的金属数の少ないカルボニル錯体から組み上げる方法が用いられるが、その場合系中で配位不飽和種を発生させなければならない。熱分解によりクラスターから一酸化炭素を放出して、配位不飽和種を作り出すことは多核カルボニルクラスターの一般的な合成法とされている。しかし、熱分解法は一般的に様々な核数の生成物の混合物が生成し、収率が低く、また、分離・同定が難しい欠点がある。例えば、Lewis らによる三核オスミウムドデカルボニル錯体を原料とした多核錯体合成では、五核錯体から八核錯体の混合物が得られるとともに、反応温度により生成物の分布が変化することが報告されている (Scheme 1 - 5)。²¹



Scheme 1 - 5 多核オスミウム錯体合成の合成法

これまでに合成された後周期遷移金属を中心金属として有する多核ポリヒドリド錯体の合成法としては、金属ハライド錯体とヒドリド試薬との反応を用いるのが一般的な手法となっている。原料の金属ハライド錯体やヒドリド試薬の選択により、多核ポリヒドリド錯体の合成が達成できるものと期待される。

第3節 多核錯体反応場

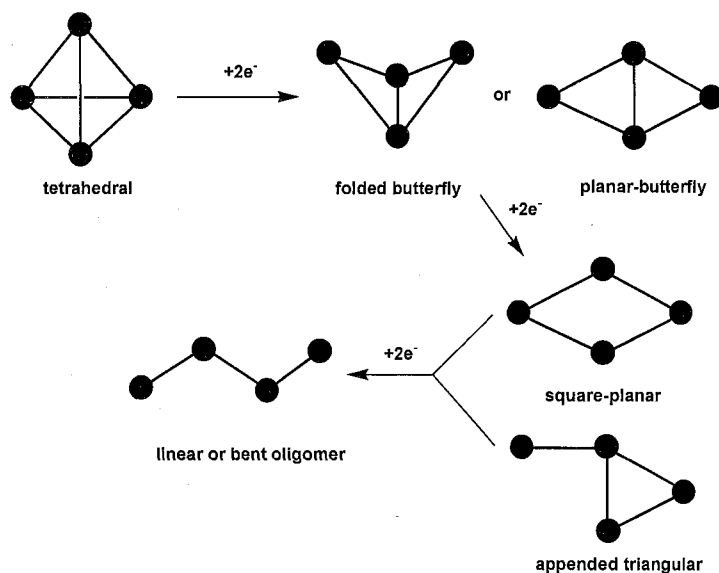
四核・五核錯体は、二核や三核錯体に比べて、多種多様な反応場を有するのが特徴である。反応場としては、単核の金属中心、二核の稜、三核の平面を有し、錯体骨格によってはさらに高核

²¹ Eady, C. R.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 2606.

の反応場を有する可能性がある。次に、四核および五核錯体の構造について述べ、多核錯体反応場の特徴について述べる。

四核錯体の構造

四核錯体骨格としては、tetrahedral, folded butterfly, planar-butterfly, square planar、特殊な例として appended triangular や linear (bent) oligomer などが知られている (Scheme 1 - 6)。²² Tetrahedral 構造の錯体は多くの合成例の報告があり、コバルト、ロジウム、イリジウムなどの四核カルボニル錯体がよく研究されている。Folded butterfly 構造の錯体は、アルキン配位子が架橋した骨格構造として一般的なものであり、



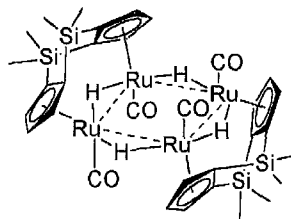
Scheme 1 - 6 四核錯体骨格

り、カルボニル錯体を中心に多くの構造が明らかにされてきている。しかしながら、planar-butterfly, square planar 構造を有する四核錯体の報告例は現在もなお極めて少ない。これまでに単結晶 X 線構造解析により構造が明らかにされた planar-butterfly, square planar 構造を有する四核錯体の例を示した (Table 1 - 1)。最近では、Angelici らが、シクロペンタジエニル基をケイ素のリンカーでつないだ配位子を用いて、平面型四核ルテニウム錯体の合成に成功している (Figure 1 - 4)。

²² *Metal clusters in catalysis (Studies in surface science and catalysis; vol. 29)*; Gates, B.C.; Gucci, L.; Knözinger, H., Ed.; Elsevier Science: New York, 1986.

Table 1 - 1 代表的な butterfly, square planer 構造の四核錯体

complexes	geometry	ref.
$\text{Re}_4(\text{CO})_{12}^{2-}$	planar-butterfly	23
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{EtC}_2\text{Et})$	square planar	24
$\text{Pt}_4(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8$	square planar	25
$\text{Ir}_4(\text{CO})_8[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me}_2)]_4$	square planar	26
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cu})_4$	square planar	27
$[\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4][(\text{AcOH})_2]$	square planar	28
$[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh})_2]$	square planar	29
$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)_2(\text{SiMe}_2)_2\}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_4\text{H}_4$	square planar	30

Figure 1 - 4 $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)_2(\text{SiMe}_2)_2\}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_4\text{H}_4$ の構造³⁰

しかし、これらの錯体は構造が明らかにされる段階に留まり、その生成過程に関してはほぼ不明である。また、多くの場合支持配位子で金属骨格が強固に結び付けられており、反応性に関してはほとんど明らかにされていない。このような butterfly や square planar 構造を有する有機金属錯体が得られれば、原理的には4つの金属中心が反応場に取り込まれた基質と相互作用することが可能である。従って、4つの金属中心による基質の活性化 tetrametallic activation によって、より効率的な基質の活性化が起こると予想され、四核錯体反応場に独自の反応が進行することが期待される。Butterfly や square planar 構造を有する有機金属錯体を直接合成する既存の方法は特異的な反応であり、ヒドリド錯体に適用することは困難である。従って、tetrahedral 型の四核錯体を前駆体として金属間結合を切断することにより、butterfly や square planar 構造の錯体を得る方法は有効な手段の1つであると考えられる。

Tetrahedral 型四核錯体の金属間結合を切断した例としては、Longoni らが四核鉄錯体 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ をプロトン化することで、Fe-Fe 結合の1つを切断し、folded butterfly 構造の錯体 $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}^-$ を得ている (eq. 1-2)。³¹ この錯体は、配位 CO の1つが酸素の非共有電子対で鉄に配位することで EAN 則を満たしている。ここで、4つの鉄原子と結合したカルボニル配位子の C-O 結合距離は、末端 CO に比べてかなり伸びている、すなわち活性化されていることが X 線

²³ Churchill, M. R.; Bau, R. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2606.

²⁴ Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *199*, 243.

²⁵ (a) Carrondo, M. A. A. F. de C. T.; Skapski, A. C. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 1857. b) Carrondo, M. A. A. F. de C. T.; Skapski, A. C. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 3576. c) Carrondo, M. A. A. F. de C. T.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 410.

²⁶ Hereldt, P. F.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 1940.

²⁷ Jarvis, J. A. J.; Kilbourn, B. T.; Pearce, R.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 475.

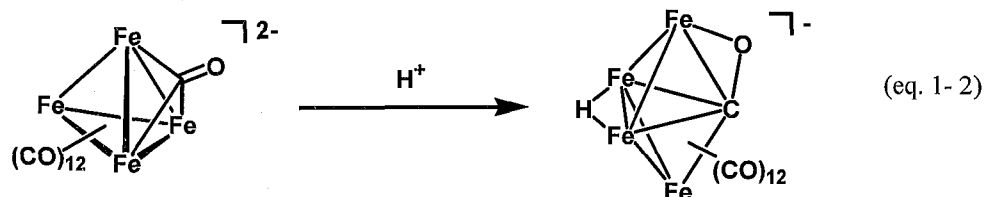
²⁸ Moiseev, V. W.; Stromonova, T. A.; Vargaftig, M. N.; Mazo, G. J.; Kuz'mina, L. G.; Struchkov, Y. T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 27.

²⁹ Field, J. S.; Haines, R. J.; Smit, D. N. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, C49.

³⁰ Klein, D. P.; Ovchinnikov, M. V.; Ellern, A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 3691.

³¹ Manassero, M.; Sansoni, M.; Longoni, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 919.

構造解析により明らかにされた。このようなカルボニル配位子は反応性に富み、様々な反応を起こすものと期待される。



五核錯体の構造

五核錯体骨格としては、trigonal bipyramidal, square pyramidal, edge-capped tetrahedron, atom-sharing triangle が知られている (Figure 1-5)。これまでに合成された代表的な五核錯体の報告例をTable 1-2に示す。

Table 1-2 代表的な五核錯体の報告例と構造

complexes	geometry	ref.
Os ₅ (CO) ₁₆	trigonal bipyramidal	32
[Ni ₅ (CO) ₁₂] ²⁻	trigonal bipyramidal	33
Os ₅ H ₂ (CO) ₁₆	edge-bridged tetrahedron	34
Fe ₅ C(CO) ₁₅	square pyramidal	35
[Fe ₄ (Pd)(CO) ₁₆] ²⁻	atom-sharing triangle	36

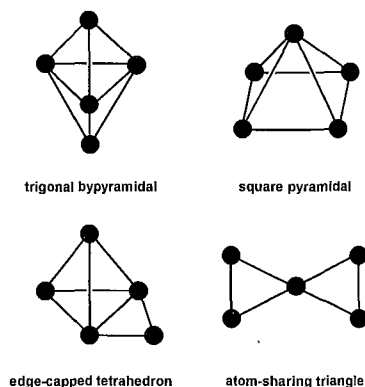


Figure 1-5 五核錯体の構造

五核錯体においては、square pyramidal 型の錯体は、4つの金属中心が平面を構成しており、この反応場は四核錯体の場合と同様に、tetrametallic activation が可能であると考えられる。また、square pyramidal 型錯体は trigonal bipyramidal 型錯体の金属-金属結合を1つ切断することにより生成できると予想される。

また、多核錯体の場合、金属間結合の切断を伴う可逆な動的過程を示す例も知られている。五

³² Reichert, B. E.; Sheldrick, G. M. *Acta. Cryst.* **1978**, B34, 1725.

³³ Longoni, G.; Chini, P.; Lower, L. D.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5034.

³⁴ Guy, J. J.; Sheldrick, G. M. *Acta. Cryst.* **1978**, B34, 1722.

³⁵ Braye, E. H.; Dahl, L. F.; Hübel, W.; Wampler, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4633.

³⁶ Longoni, G.; Manassero, M.; Sansoni, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3242.

核錯体では、ルテニウムとタングステンを含む五核錯体が trigonal bipyramidal と edge-capped tetrahedron の間で可逆な動的過程を示すことが知られており、³⁷ ルテニウムと白金を含む六核錯体でも類似の構造変換の動的過程を示す例が報告されている。³⁸ このように金属間結合切断や錯体骨格の動的過程によるクラスターの構造変換は、従来の金属クラスターでは加熱や光照射などにより配位子を脱離させ、配位不飽和座を発生させたのに対し、そのみで配位不飽和座を発生させたり、配位不飽和な錯体を生成できる点が利点である。金属クラスターの多電子移動、多点配位、電子溜の機能に構造変換を組み合わせることで、今までには達成し得なかった反応が起きる可能性がある。

第4節 本研究の目的

分子内に多金属中心を有する二核や三核ポリヒドリドクラスターは、複数の金属中心の協奏的な作用により、高い反応性を有するとともに、単核錯体では見られない新規な反応形式を示すことが明らかにされてきている。これは、多核金属錯体の多電子移動、多点配位、電子溜という独自の機能が発現した結果である。金属中心の数を増加させる、すなわち多核化することにより、これらの機能がより強く発現するとともに反応場の多様性の増加が期待できる。これにより、より多くの金属中心と電子が反応に関与することで、低核錯体では成し得ないような不活性な化学結合の切断が期待できる。

本研究では、ルテニウムを中心金属とする四核、五核クラスター反応場の構築を第一の目的とした。四核、五核ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成を行い、そのクラスター反応場の電子状態、立体環境を評価した。これらの結果は本論文の第2章に記した。次いで、合成したクラスター反応場を利用したアルキン、オレフィン、ヒドロシランなど様々な有機基質との反応の検討を第二の目的とし、多核錯体反応場における新規な反応形式を明らかにした。これらの結果は、本論文の第3, 4, 5, 6章に記した。

本論文は7章より構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、金属クラスターの特徴を述べ、クラスター研究の目的と意義を述べた。次にこれまでのクラスター合成ならびに研究について概括するとともに、金属中心を増加させる、すなわち多核化という本研究の目的と意義を述べた。

第2章では、これまで知られている多核ポリヒドリド錯体の合成法を概括し、Cp系配位子を有する四核、五核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成を検討した。さらに、その錯体の電子状態

³⁷ Su, C.-J.; Chi, Y.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1995**, *14*, 4286.

を、電気化学的手法を用いて評価した。

第 3 章では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアルキンとの反応を検討し、骨格変換を伴い、炭素-炭素結合を切断するなど、四核錯体独自の反応形式を明らかにした。

第 4 章では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とオレフィンおよびジエンとの反応について述べた。温和な条件下で、炭素-水素結合、炭素-炭素結合が切断され、四核クラスター上での新規な反応形式を明らかにした。

第 5 章では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とヒドロシランおよびホスフィンとの反応について述べた。ヒドロシランとの反応では、Si-H, Si-C 結合が、ホスフィンとの反応では錯体の構造変換とともに P-C 結合が切断される新規な反応形式を見出した。

第 6 章では、五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の反応性を検討した。一酸化炭素、イソシアニド、チオフェノール、ホスフィンとの反応では、錯体骨格が母錯体から変換し、四角錘型の錯体が得られた。

第 7 章では、本研究の成果を総括し、実験の部に実験の詳細を記した。

³⁸ Adams, R. D.; Captain, B.; Fu, W.; Pellicchina, P. J.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2094.

第2章

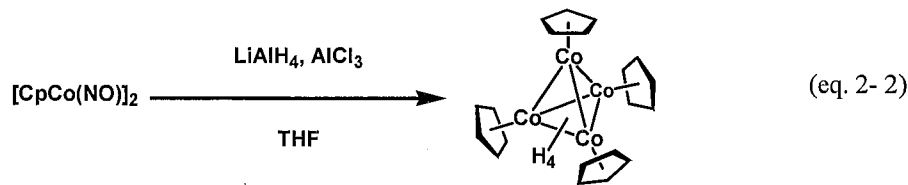
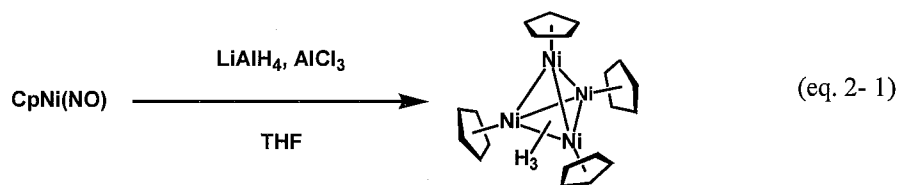
四核・五核ルテニウムポリヒドリド錯体の 合成および性質

第2章 四核・五核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成および性質^{1, 2, 3}

第1節 緒言

現在までに、カルボニル配位子やリン系配位子などを有する四核ポリヒドリド錯体は数多く合成がなされているが、Cp系配位子とヒドリド配位子のみから構成される四核ポリヒドリド錯体の合成例は未だ少なく、数例の報告に留まっている。また、Cp系配位子とヒドリド配位子のみから構成される五核錯体は、現在のところ知られていない。次にこれまでに合成された四核ポリヒドリド錯体の報告例をまとめた。

最初の合成は、シクロペンタジエニル基を有する四核ニッケルおよびコバルトポリヒドリド錯体の合成が、Lorenzらによりほぼ同時期に報告された(1973年)。(η⁵-C₅H₅)Ni(NO)をテトラヒドロフラン中で還元することにより、(η⁵-C₅H₅)₄Ni₄(μ₃-H)₃が⁴(eq. 2-1)、⁴[(η⁵-C₅H₅)Co(NO)]₂をLiAlH₄で還元することにより[(η⁵-C₅H₅)Co(μ₃-H)]₄が得られる(eq. 2-2)。⁵後に、Schneiderらにより、コバルト金属を置換シクロペンタジエン中に気化させる別途合成法が示された。⁶これらの錯体は、Bauらによる中性子線回折法により、ヒドリド配位子の位置まで正確に決定されている。⁷



¹ 本章は大木靖弘, 藤本順子, 西牟田直子との共同研究である。

² a) 大木 靖弘, 学位論文, 東京工業大学, 2002. b) Ohki, Y.; Uehara, N.; Suzuki, H. *Angew. Chem.* 2002, 114, 4259; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 4085. c) Ohki, Y.; Uehara, N.; Suzuki, H. *Organometallics* 2003, 22, 59.

³ a) 藤本 順子, 卒業論文, 東京工業大学, 2004. b) 西牟田 直子, 卒業論文, 東京工業大学, 2005.

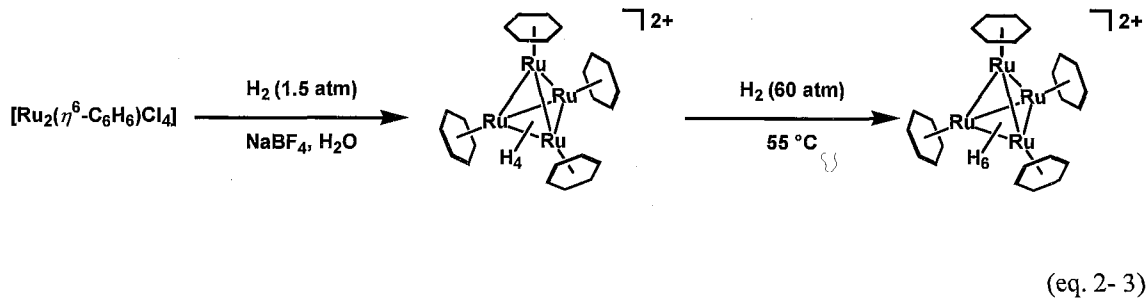
⁴ (a) Müller, J.; Dorner, H.; Huttner, G.; Lorenz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1973, 12, 1005. (b) Huttner, G.; Lorenz, H. *Chem. Ber.* 1974, 107, 996.

⁵ (a) Müller, J.; Dorner, H.; Huttner, G.; Lorenz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1973, 12, 843. (b) Huttner, G.; Lorenz, H. *Chem. Ber.* 1975, 108, 973.

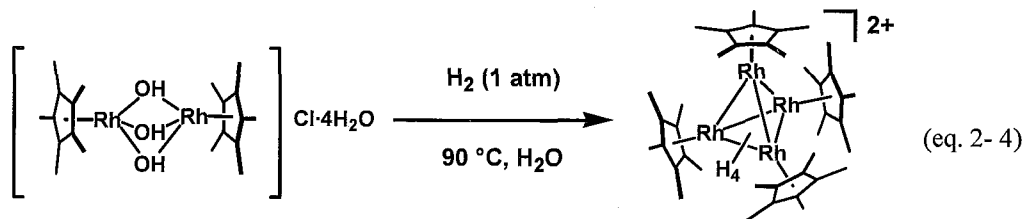
⁶ Schneider, J. J.; Specht, U.; Goddard, R.; Krüger, C. *Chem. Ber.* 1997, 130, 161.

⁷ (a) Bau, R.; Ho, N. M.; Schneider, J. J.; Mason, S. A.; McIntyre, G. J. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 555. (b) Koetzle, T. F.; Müller, J.; Tipton, D. L.; Hart, D. W.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 5631.

Süss-Fink らは、1993 年に単核ルテニウムアクア錯体 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ の水素化反応で $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$ が合成できると報告したが、そのあとヒドリド配位子の数が違うことが明らかになり、 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ であると訂正された。⁸ このヘキサヒドリド錯体は、ルテニウムアレーン錯体の二量体の水素化反応により合成される (eq. 2-3)。類似構造をもつ四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_4\text{H}_6]^{2+}$ の合成は Süss-Fink ら、Maitlis らの 2 グループにより報告されている。⁹



Maitlis らは、二核ロジウムトリ架橋ヒドロキソ錯体 $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{OH})_3]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と水素との反応より、ジカチオン性四核ロジウムテトラヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ の合成を報告した (eq. 2-4)。¹⁰



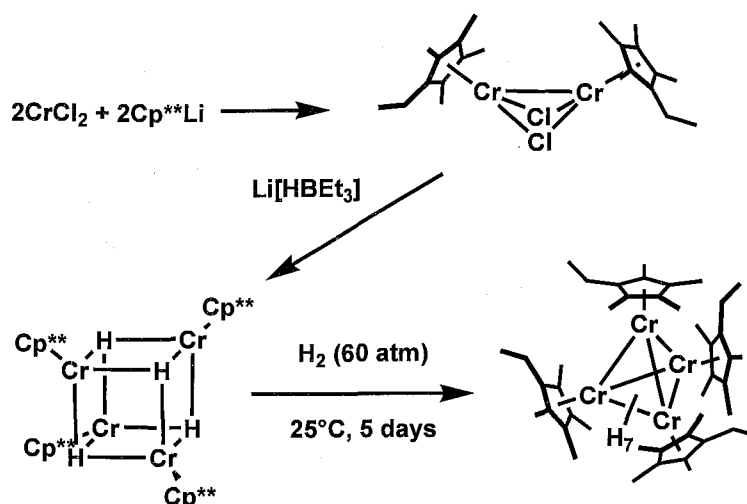
Theopold らは、二核クロムジクロロ錯体と $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$ の反応から、四核クロムテトラヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Cr}(\mu_3\text{-H})_4]$ を合成し、さらに水素 (60 atm) と反応させ、四核クロムヘプタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Cr}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-H})_2]$ を合成した (Scheme 2-1)。¹¹ これらの錯体はいずれも常磁性錯体であり、後者は中性子線回折法により、ヒドリド配位子の位置が決定されている。

⁸ (a) Bodensieck, U.; Meister, A.; Meister, G.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *Chimia* **1993**, *47*, 189. (b) Gautier, R.; Chérioux, F.; Süss-Fink, G.; Saillard, J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8278.

⁹ (a) Meister, G.; Rheinwald, G.; Stoeckli-Evans, H.; Süss-Fink, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3215. (b) Cabeza, J. A.; Nutton, A.; Mann, B. E.; Brevard, C.; Maitlis, P. M. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, L47.

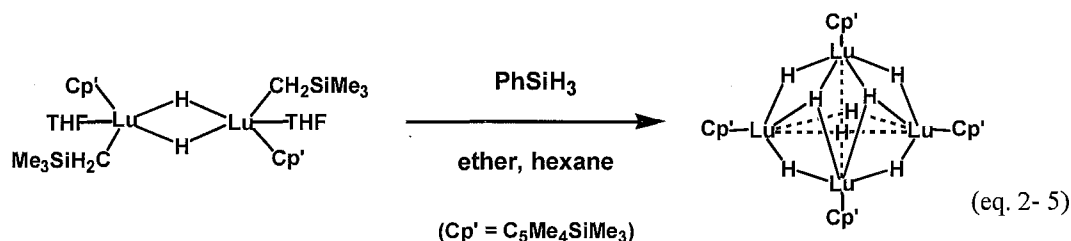
¹⁰ (a) Espinet, P.; Bailey, P. M.; Piraino, P.; Maitlis, P. M. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2706. (b) Ricci, J. S.; Koetzle, T. F.; Goodfellow, B. J.; Espinet, P.; Maitlis, P. M. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1828.

¹¹ (a) Heintz, R. A.; Ostrander, R. L.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11387. (b) Heintz, R. A.; Koetzle, T. F.; Ostrander, R. L.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H.; Wu, P. *Nature* **1995**, *378*, 359.



Scheme 2-1 Theopold らによる四核クロムポリヒドリド錯体の合成

最近、Hou, Okudaらにより、四核ランタノイド錯体の合成が報告された。¹² ルテチウムの場合、二核ルテチウムジアルキルジヒドリド錯体に対し、フェニルシランを反応させることで $[\text{Cp}'\text{LuH}_2]_4$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$) が得られ (eq. 2-5)、イットリウムの場合、単核ジアルキル錯体の水素化分解反応により、 $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Y}\}_4(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-H})_4(\text{THF})_2]$ が合成できる。この合成法では、支持配位子の C_5 環上にトリメチルシリル基が存在しないと、錯体を得ることはできない。この錯体は C-C, C-N, C-O 結合に対して独自の反応活性を有しており、有機基質の分子変換反応について期待がされている。しかし、金属-金属結合は存在しないとされているので、金属クラスターとしてよいのかどうかという点には疑問がある。

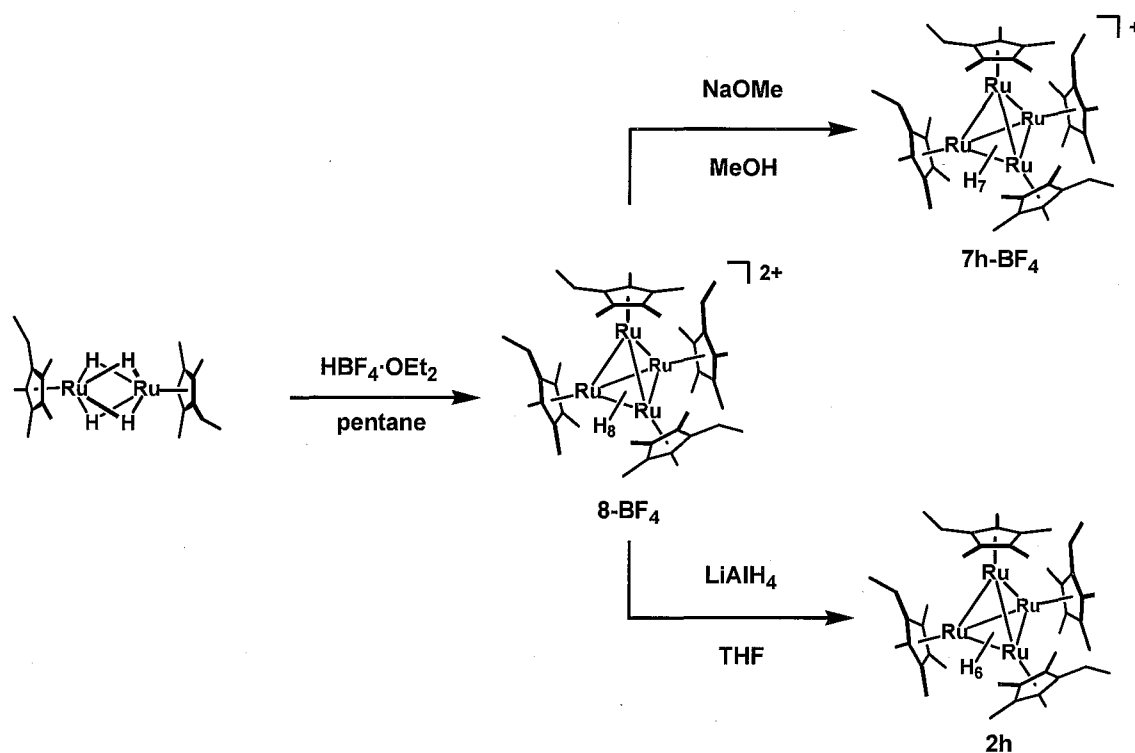


これまでの四核ポリヒドリド錯体の報告例では、錯体の合成ならびに構造決定に留まり、その反応性まで検討した例はほとんどなく、四核ポリヒドリド錯体がどのような反応性を有するかは

¹² (a) Tardif, O.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Organometallics* **2003**, *22*, 1171. (b) Cui, D.; Tardif, O.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1312. (c) Tardif, O.; Hashizume, D.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8080. (d) Luo, Y.; Bal-damus, J.; Tardif, O.; Hou, Z. *Organometallics* **2005**, *24*, 4362. (e) Hultsch, K. C.; Voth, P.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.

現在のところほとんど不明である。

伊藤は、Cp**基を支持配位子とする二核ルテニウムテトラヒドリド錯体に対し、非極性溶媒中でブレンステッド酸を反応させることで、ジカチオン性四核ルテニウムオクタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-H})_4][\text{BF}_4]_2$ (**8-BF₄**) の合成に成功した。このジカチオン性四核ルテニウムオクタヒドリド錯体 (**8-BF₄**) に適切な塩基を作用させることで、モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{BF}_4]$ (**7h-BF₄**)、中性四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (**2h**) を選択的に得ることができた。¹³ 一連の反応を Scheme 2-2 にまとめた。Cp*基を用いた場合も同様に対応する四核錯体の合成が可能であるが、その場合得られた錯体の有機溶媒に対する溶解性が非常に低いために、反応性の検討に際しては支持配位子を Cp**基に変更している。



Scheme 2-2 Cp**基を支持配位子とする四核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成

錯体**2h**の合成に続いて、その反応性が検討された。しかし反応が確認されたのは、酸素・アセチレン・一酸化炭素などの小分子に限られ、オレフィンなどの平面性を持った分子などとは反

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 1272. (f) Hou, Z. Bull. Chem. Soc. Jpn. **2003**, 76, 2253.

¹³ 伊藤 大, 修士論文, 東京工業大学, **1999**.

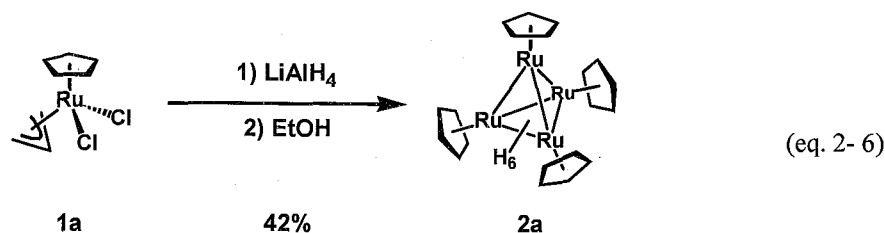
応しなかった。これは、支持配位子が嵩高く、反応活性点となる金属中心を覆ってしまうためである。

そこで、本研究では、適切なサイズの反応場を持つ四核・五核ルテニウムポリヒドリドクラスターを合成すること、ならびにクラスターコアの電子密度を制御することを目的として、支持配位子の修飾を検討した。中心金属はルテニウムを選択した。それは、Cp*基を支持配位子とする二核・三核ポリヒドリドクラスターならびにCp**基を支持配位子とする四核クラスターの研究から得られた反応や物性に関する情報が利用できること、また、ルテニウムは幅広い酸化数をとることが可能であり、混合原子価をとる多核錯体の合成に有利と考えたためである。また、支持配位子には、Cp*、Cp**基より嵩の小さなCp基を採用した。Cp基はCp*、Cp**基より電子供与性が低いため、基質の酸化的付加反応には不利だが、還元的脱離反応には有効に働くと考えられる。酸化的付加能の不足は、多金属中心の作用により補うことができる可能性もある。また、Cp基上の置換基を修飾すること、あるいはCp/Cp*基混合錯体を合成することができれば、クラスターコアの電子密度の制御が可能になると考えられる。支持配位子による多核錯体の電子密度制御は、反応性の制御にもつながるものと予想され、クラスター反応場の構築には重要な知見である。

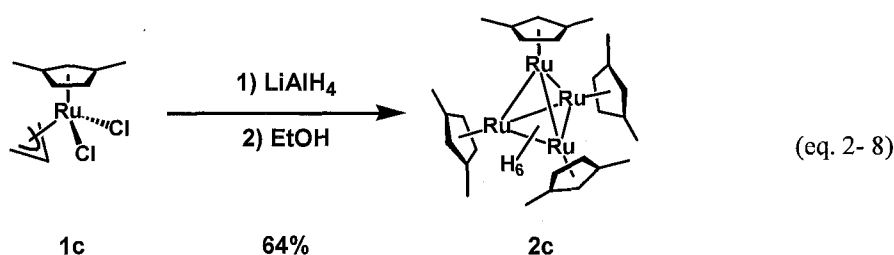
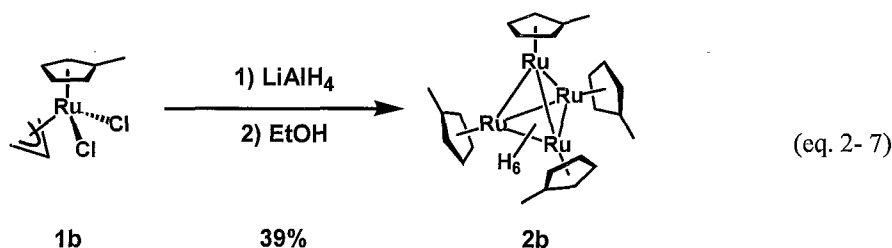
本章ではCp系配位子を支持配位子とする新規な四核・五核ルテニウムポリヒドリド錯体の系統的な合成法について述べた。四核錯体では、中性四核ルテニウムテトラヒドリド錯体、カチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の合成へ応用することも示した。また、一連の多核ポリヒドリドクラスターの電子状態をCVにより評価した。

第2節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の合成

単核ルテニウムアリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru($\eta^3\text{-allyl}$)Cl₂ (**1a**) をテトラヒドロフランに懸濁させ、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で過剰量の LiAlH₄ を加え、徐々に反応溶液の温度を室温まで上昇させたところ、気泡の生成を伴い反応は進行し、反応溶液は薄黄色の均一溶液へと変化した。この溶液をガラスフィルターでろ過することで余剰の LiAlH₄ を除き、溶液をふたたび $-78\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却して、エタノール/テトラヒドロフランの混合溶媒を滴下した。徐々に反応溶液の温度を室温まで上昇させたところ、気泡の生成を伴い反応は進行し、反応溶液は黒色の均一溶液へと変化した。減圧下で溶媒を留去した後、トルエンで抽出し、その溶液をセライトとアルミナを充填したガラスフィルターろ過管を通し、生成した塩を除去した。アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより (展開溶媒:トルエン)、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2a**) を収率 42% で得た (eq. 2-6)。



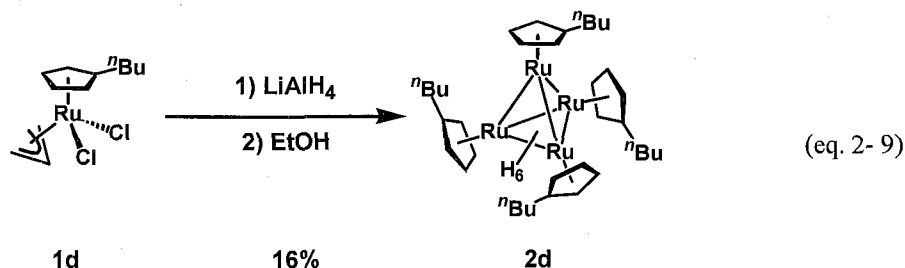
この合成法は、Cp 基上にメチル基を導入した場合においても、適用可能であった。すなわち、単核ルテニウムアリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$)Ru($\eta^3\text{-allyl}$)Cl₂ (**1b**), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$)Ru($\eta^3\text{-allyl}$)Cl₂ (**1c**) を出発原料とし、錯体 **2a** と同様な方法にしたがって、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2b**) (eq. 2-7), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2c**) をそれぞれ収率 39%, 64% で合成した (eq. 2-8)。単核ルテニウムアリル錯体は、文献記載の方法¹⁴ に従って合成したが、錯体 **1c** は熱反応では合成が困難であったので、光反応で合成した。



錯体 **2a** や **2b** は、芳香族系化合物やテトラヒドロフランなどにはよく溶解するが、炭化水素にはほとんど溶解しない。合成上の利便性ならびに炭化水素の反応において、溶解性は大きな要素の1つであると考えられる。そこで、Cp 基上にアルキル基を導入することで、錯体の溶解性を高めることを目的とし、^tBuCp 基を有する四核錯体の合成を検討した。

¹⁴ Nagashima, H.; Mukai, T.; Shiota, Y.; Yamaguchi, K.; Ara, K.; Fukahori, T.; Suzuki, H.; Akita, M.; Moro-oka, Y.; Itoh, K. *Organometallics* **1990**, *9*, 799.

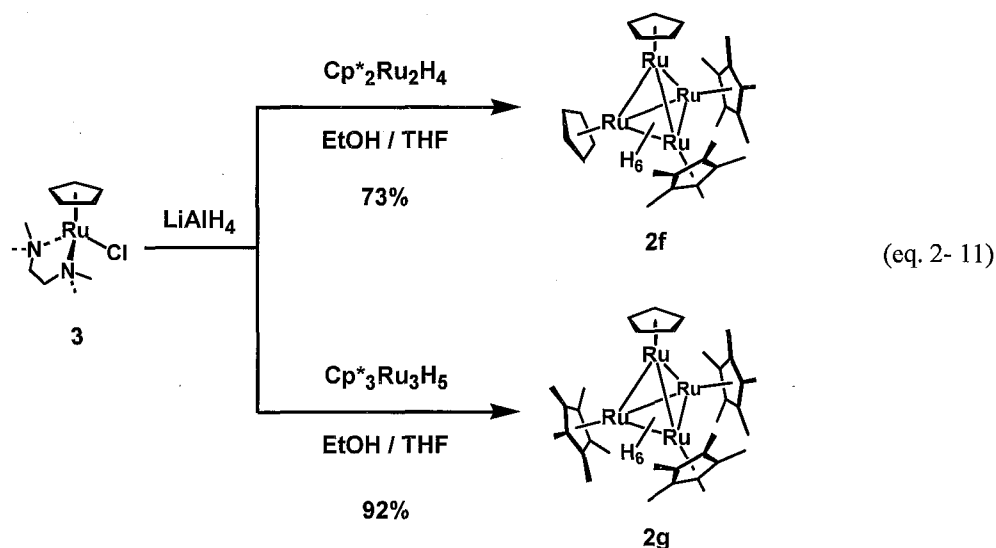
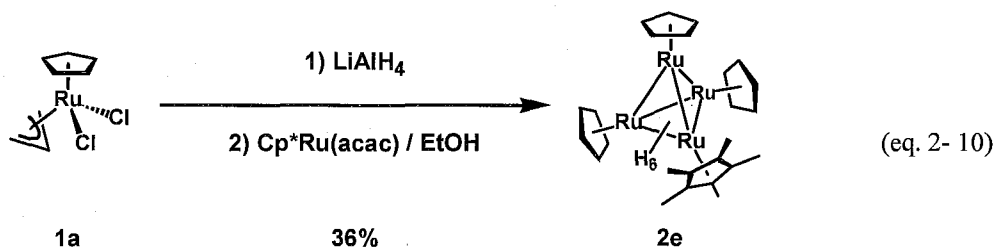
${}^n\text{BuCp}$ 基を有する前駆体の合成は、既知の手法に従った。¹⁵ 単核ルテニウムアリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4{}^n\text{Bu}$)Ru($\eta^3\text{-allyl}$)Cl₂ (**1d**) に対し、錯体 **2a** と同様な手法で、LiAlH₄ を反応させ、エタノールで処理、カラムクロマトグラフィーで分離することで、($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4{}^n\text{Bu}$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2d**) が収率 16% で得られた (eq. 2-9)。錯体 **2d** はヘキサンやペンタンなどの飽和炭化水素に対して易溶である。



Cp ヒドリドクラスターにおける構造や反応性、クラスターコアの電子密度の制御を目的とし、Cp/Cp* 基混合四核クラスターの合成も検討した。Cp* 基を有する単核ルテニウム錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru(acac)¹⁶、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂Ru₂($\mu\text{-H}$)₄、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₃Ru₃($\mu\text{-H}$)₃($\mu_3\text{-H}$)₂ のエタノール/テトラヒドロフランの混合溶液を -78°C に冷却し、錯体 **1a**、もしくは ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru(tmeda)Cl (**3**) の LiAlH₄ 付加体のテトラヒドロフラン溶液を滴下した。滴下終了後、反応溶液を徐々に室温まで上昇させると、気泡の発生を伴って反応は進行し、溶液の色はいずれも暗褐色に変化した。錯体 **2a** と同様に、塩を除去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで生成することで、分子内に Cp 基および Cp* 基を有する四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₃($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2e**) (eq. 2-10)、($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2f**) および ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₃Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2g**) を得た (eq. 2-11)。錯体 **2f**, **2g** を生成する反応は選択的であり、どちらの錯体も良好な収率で得られた。一方、錯体 **2e** の合成に関しては副生成物として錯体 **2f**, **2g**, **2h** が得られ選択性は十分ではなかった。

¹⁵ ${}^n\text{Bu}(\text{C}_5\text{H}_5)$ の合成は、Lappert らの ${}^t\text{Bu}(\text{C}_5\text{H}_5)$ の合成を参考にした (Lappert, M. F.; Pickett, C. J.; Riley, P. I.; Yarrow, P. I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 805.)。 ${}^n\text{Bu}(\text{C}_5\text{H}_5)$ は収率 45% で得られる。単核ルテニウムビストリフェニルホスフィン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4{}^n\text{Bu}$)Ru(PPh₃)₂Cl の合成は、Bruce らの合成を参考にした (Bruce, M. I.; Windsor, N. J. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1601.)。 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4{}^n\text{Bu}$)Ru(PPh₃)₂Cl は黄色固体として収率 75% で得られる。単核ルテニウムアリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4{}^n\text{Bu}$)Ru($\eta^3\text{-allyl}$)Cl₂ (**1d**) の合成は、Cp 錯体の合成法に従った。錯体 **1d** は橙色固体として、20% 程度の収率で得られる。詳細は実験項参照。

¹⁶ Köelle, U.; Kossakowski, J.; Rabbe, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 773.



四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の同定

一連の四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** は、¹H NMR, ¹³C NMR スペクトルに基づいて同定した。錯体 **2** の ¹H NMR, ¹³C NMR スペクトルデータを Table 2-1, Table 2-2 に示した。また、錯体 **2** の構造は共同研究者の大木の学位論文に記載してあるので、割愛した。^{2a} 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** の分子構造は、2つの短結合と4つの長結合から構成される、歪んだ四面体型構造をしている。

¹H NMR スペクトルで、ヒドリド配位子に基づくシグナルは δ -8 ~ -9 ppm 付近に 6H 分の積分強度を持つシグナルとして等価に観察される。ヒドリド配位子と Cp 基、Cp* 基の積分比より、6H であることを確認した。ヘキサヒドリド錯体 **2a** のヒドリド配位子間に結合性相互作用があるかどうかを確認するため、 T_1 測定を行った。 T_1 は -80 °C 付近で最小となり、 $T_1 = 319$ ms であった。この値から、錯体

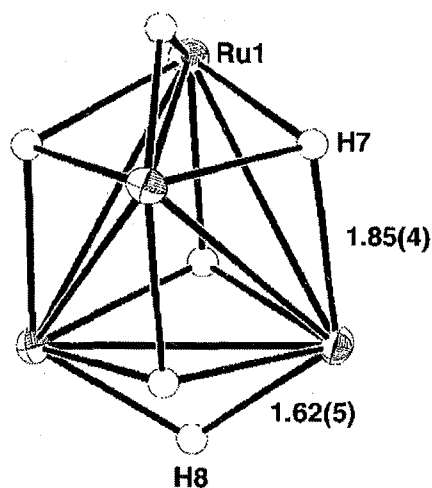


Figure 2-1 錯体 **2b** のヒドリド配位子の架橋様式

2a はヒドリド配位子間に結合性相互作用のない古典的ヒドリド錯体であると考えるのが妥当である。錯体 **2** に存在する 6 つのヒドリド配位子は、単結晶 X 線構造解析の結果、四面に 1 つずつ三重架橋配位し、残る 2 つがねじれの位置にある 2 辺に架橋配位していることが明らかとなった (Figure 2 - 1)。

Table 2 - 1 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の ^1H NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	RuH	Cp, Cp*, Cp**	sol., temp.	ref.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2a)	-8.59	4.45	benzene- d_6 , rt	this work
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2b)	-8.69	1.76, 4.41, 4.48	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2c)	-8.90	1.86, 4.28, 4.33	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^i\text{Bu})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2d)	-8.58	0.96, 1.38, 1.67, 2.16, 4.38, 4.55	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2e)	-8.75	1.73, 4.48	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2f)	-8.94	1.76, 4.51	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2g)	-9.84	1.84, 4.47	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$	-9.32	1.90	benzene- d_6 , rt	13
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2h)	-9.32	1.13, 1.85, 1.96, 2.49	benzene- d_6 , rt	

Table 2 - 2 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の ^{13}C NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	Cp, Cp*, Cp**	sol., temp.	ref.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2a)	69.9	benzene- d_6 , rt	this work
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2b)	15.8, 69.0, 71.4, 87.3	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2c)	16.2, 70.1, 72.5, 86.2	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^i\text{Bu})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2d)	14.3, 23.2, 29.9, 34.3, 68.9, 70.5, 93.0	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2e)	12.7, 69.6, 85.1	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2f)	12.7, 69.1, 84.9	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2g)	13.1, 67.9, 84.8	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$	-	-	13
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2h)	13.4, 15.5, 21.9, 82.8, 83.9, 89.3	benzene- d_6 , rt	

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** のヒドリド配位子は、2 種の架橋様式をとることから、本来非等価に観察されるはずであるが、速いサイト交換により、実際は 1 種類のシグナルとして等価に観察される。低温で測定した場合、ブロードニングしていくことが分かった。錯体 **2a**, **2b**, **2e**, **2f**, **2g**, **2h** の toluene- d_8 溶液を調製し、温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した (室温 \sim -80°C)。各錯体の各温度における化学シフト値、半値幅は Table 2 - 3 に示し、スペクトルは Figure 2 - 2, Figure 2 - 3, Figure 2 - 4 に示した。いずれの錯体も -80°C においても、シグナルの分裂は見られない。

Table 2-3 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** のヒドリド配位子の温度依存性

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2a)			$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2b)		
T (°C)	$\delta_{\text{Ru-H}}$ (ppm)	$w_{1/2}$ (Hz)	$\delta_{\text{Ru-H}}$ (ppm)	$w_{1/2}$ (Hz)	
20	-8.661	1.46	-8.763	1.74	
0	-8.598	2.21	-8.725	1.95	
-20	-8.537	1.82	-8.686	2.72	
-40	-8.478	4.12	-8.648	3.31	
-60	-8.426	4.90	-8.613	4.76	
-80	-8.373	11.0	-8.572	11.10	

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2e)			$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2f)		
T (°C)	$\delta_{\text{Ru-H}}$ (ppm)	$w_{1/2}$ (Hz)	$\delta_{\text{Ru-H}}$ (ppm)	$w_{1/2}$ (Hz)	
20	-8.825	2.03	-8.996	1.99	
0	-8.787	2.06	-8.964	2.29	
-20	-8.751	2.43	-8.933	2.70	
-40	-8.714	3.55	-8.898	4.39	
-60	-8.681	5.70	-8.862	10.15	
-80	-8.645	13.79	-8.816	37.28	

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2g)			$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2h)		
T (°C)	$\delta_{\text{Ru-H}}$ (ppm)	$w_{1/2}$ (Hz)	$\delta_{\text{Ru-H}}$ (ppm)	$w_{1/2}$ (Hz)	
20	-9.841	1.81	-9.351	1.81	
0	-9.766	1.85	-9.374	2.32	
-20	-9.674	1.95	-9.402	2.47	
-40	-9.565	2.28	-9.429	2.07	
-60	-9.453	2.49	-9.452	3.49	
-80	-9.337	3.06	-9.467	5.09	

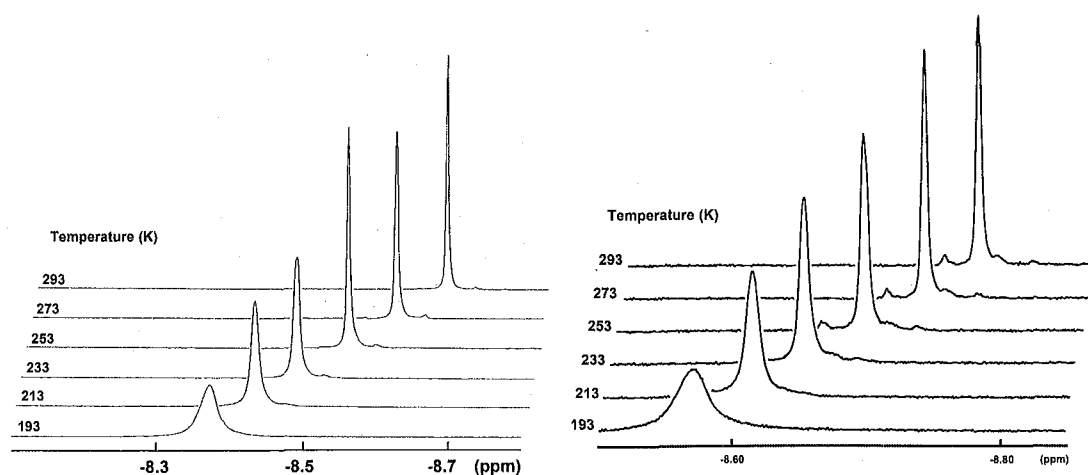


Figure 2-2 錯体 **2a**, **2b** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8 , 左: 錯体 **2a**, 右: 錯体 **2b**)

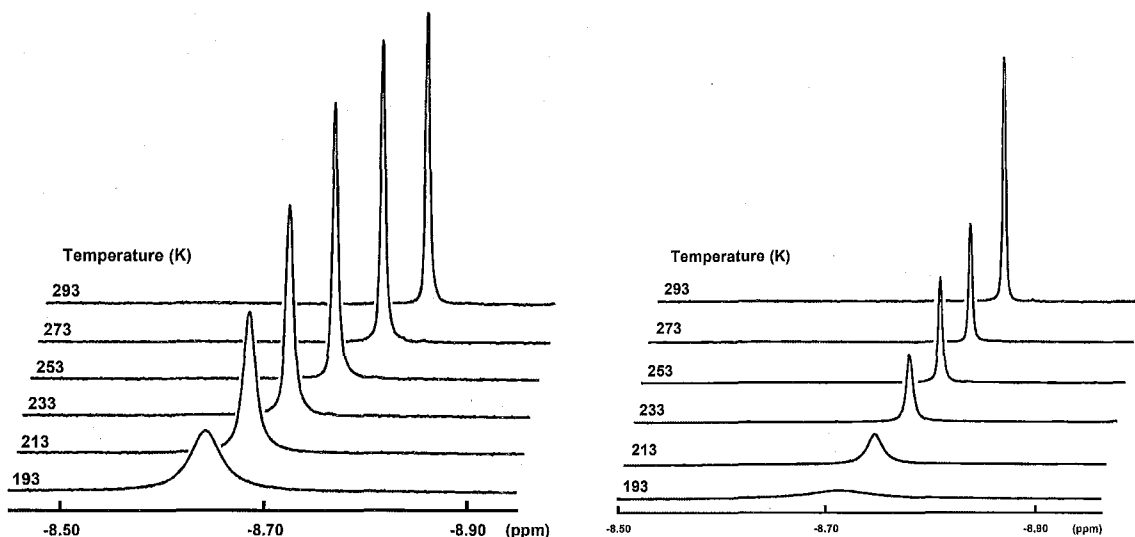


Figure 2-3 錯体 **2e**, **2f** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8 , 左: 錯体 **2e**, 右: 錯体 **2f**)

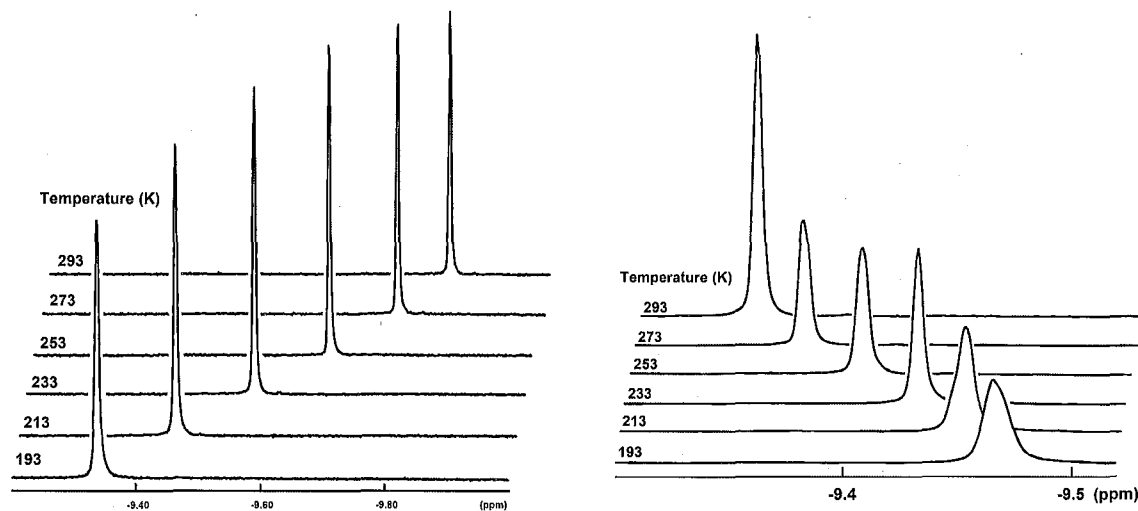


Figure 2-4 錯体 **2g**, **2h** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8 , 左: 錯体 **2g**, 右: 錯体 **2h**)

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a** のヒドリド配位子は比較的容易に H/D 交換反応を起こす。錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に内部標準としてシクロヘプタンを加え 80 °C で加熱すると、ヒドリド配位子と benzene- d_6 との間に H/D 交換反応が観察された (eq. 2-12)。その経時変化を Figure 2-5 に示した。 ^1H NMR により反応を追跡していくと徐々に錯体 **2a** が減少し、同位体 **2a-d_n**¹⁷ の増加が観察された。しかしながら、その H/D 交換速度は遅く 144 時間加熱したあとでも、重水

¹⁷ **2a-d_n**: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_{6-n}\text{D}_n$

素化率は 13%であった。また、内部標準との比較から、錯体は 5%分解したことが明らかになった。続いて、温度を 100 °C に上げ、さらに反応を追跡した。100 °C に温度を上げることで、H/D 交換はさらに進行したが **2a-d₅** は観察されなかった。105 時間加熱することで、重水素化率は 35%となり、錯体は 30% 分解した。重水素化された同位体のヒドリドシグナルは **2a-d₁**, **2a-d₂**, **2a-d₃**, **2a-d₄** の順でそれぞれ δ -8.69, -8.80, -8.91, -9.02 に観察された。

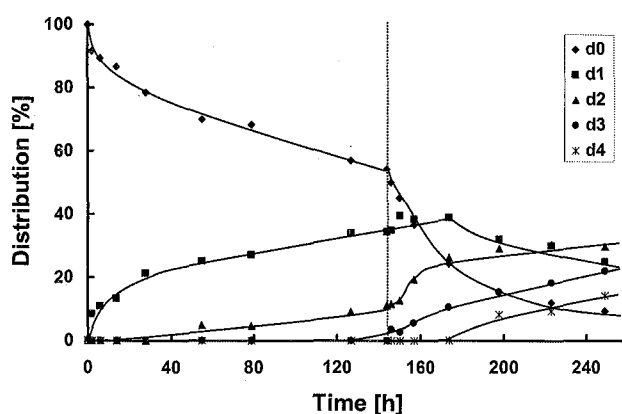
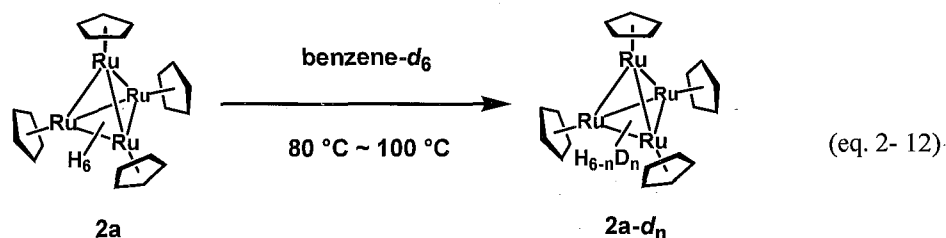
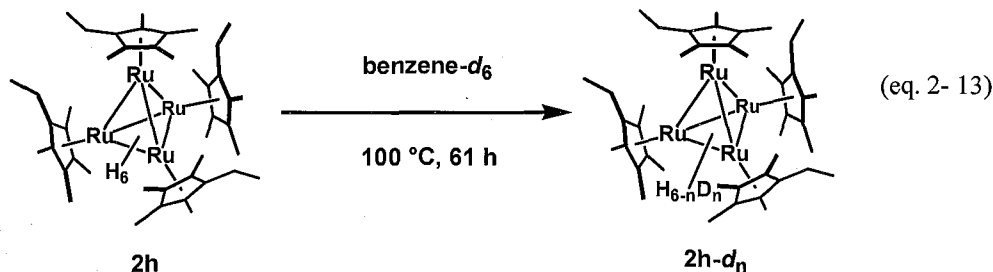


Figure 2-5 錯体 **2a** と benzene-*d*₆ との H/D 交換反応



伊藤は四核錯体 (η^5 -C₅Me₄Et)₄Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₄ (**2h**) を benzene-*d*₆ 中で加熱し、57%の重水素化率で、ヒドリド配位子が H/D 交換反応を起こすことを明らかにしている (eq. 2-13)。¹³ しかし、この場合も完全な重水素化錯体は得られず、同位体の混合物として得られた。



錯体 **2a** と錯体 **2h** では benzene-*d*₆ との H/D 交換反応は **2h** の方が反応場のサイズが狭いにもかかわらず速やかに進行するが、これは **2h** の方が電子供与性の高い Cp**基を支持配位子としているために、クラスターコアの電子密度が高く、C-D 結合切断がより容易に進行するためであると考えられる。

錯体 **2a** は重水素化メタノール (CD₃OD) との間でも H/D 交換反応が進行する (eq. 2-14)。反応は、benzene-*d*₆ の場合と同様に検討した。なお、錯体 **2a** とメタノールは 80 °C で 26 時間加熱したのちに、錯体 **2a** を回収したことから、錯体 **2a** と CD₃OD の間では H/D 交換反応以外の反応は起こらないことを確認した。反応温度を 60 °C で行くと、H/D 交換反応の進行が確認された。しかし、48 時間以降は反応は進行せず、200 時間程度まで加熱を続けていくと、錯体自体が分解していった。

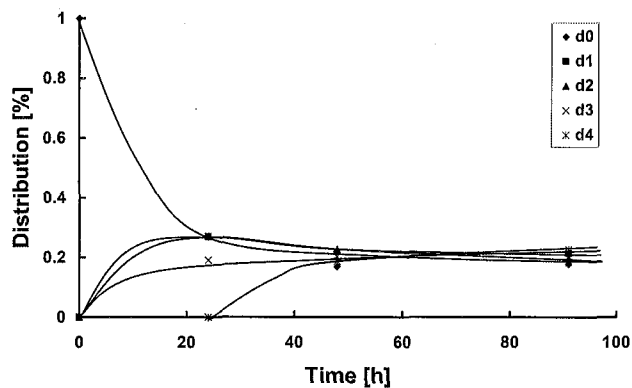
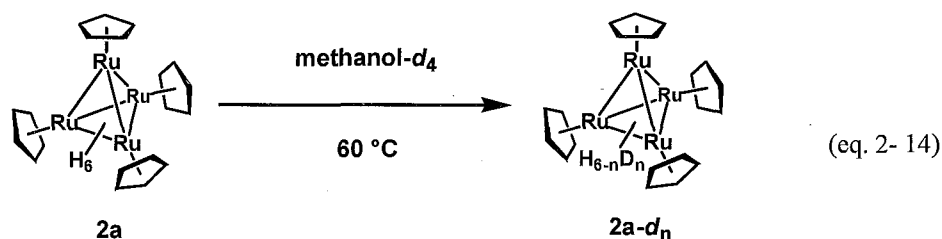
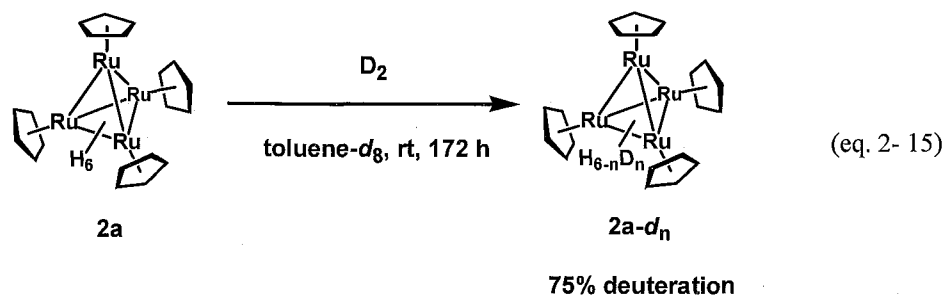


Figure 2-6 錯体 **2a** と CD₃OD の H/D 交換反応

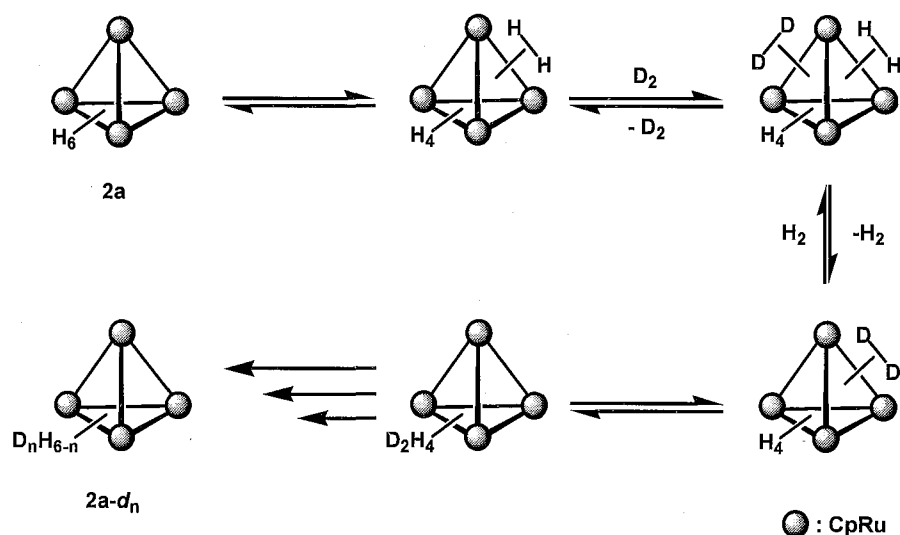


錯体 **2a** のヒドリド配位子は重水素とも H/D 交換を起こす。錯体 **2a** の toluene-*d*₈ 溶液を重水素雰囲気下におき、室温で反応させた。内部標準にはシクロヘプタンを用いた。なお、錯体 **2a** と水素とは 80 °C で加熱した場合でも、水素とヒドリド配位子の交換反応以外の反応が起きないことを別途確認した。172 時間後に ¹H NMR スペクトルを測定すると、錯体 **2a** は完全に消費され、H/D 交換反応が進行したことが明らかとなった。同位体は、**2a-d**₂ から **2a-d**₅ まで観察され、生成比は **2a-d**₂:**2a-d**₃:**2a-d**₄:**2a-d**₅:**2a-d**₆ = 2.27:12.2:31.9:42.6:11.0 (mol%) であり、重水素化率は 75%であった (eq. 2-15)。



重水素化率は、反応温度を 80 °C に上げたり、系内を一度凍結脱気したのちに重水素を再導入

し加熱を続けた場合でも変化せず、これ以後錯体は徐々に分解していく様子が観察された。重水素化率が頭打ちになる理由は、現在のところ明らかではない。ヒドリド配位子の交換反応が起こる際には、ヒドリド配位子間に結合性相互作用が生じ、 η^2 配位した分子水素錯体が生成することにより、金属中心上に配位不飽和座が生成する。そこに重水素が η^2 配位して、水素と交換することにより重水素化が進行すると考えられる (Scheme 2-3)。

Scheme 2-3 錯体 **2a** と D_2 との H/D 交換反応機構

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2h** の分子構造

伊藤により報告された Cp^{**} 基を支持配位子とする四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2h** は、X線構造解析が行われたが、良好な回折データが得られず、ヒドリド配位子の架橋様式は不明であった。¹³ そこで、錯体 **2h** を再解析した。

ペンタン溶液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することにより析出した黒色柱状結晶を用いて、単結晶 X線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **2h** の分子構造および空間充填図を Figure 2-7 に、結晶学的データおよび測定条件を Table 2-4 に、主な結合長、結合角を Table 2-5 に示した。

Table 2 - 4 錯体 **2h** の結晶学的データおよび測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	C ₄₄ H ₇₄ Ru ₄	Diffractometer	R-Axis RAPID
formula weight	1007.31	θ range/deg	3.03–27.48
<i>T</i> /K	153(2)	limiting indices	0 ≤ <i>h</i> ≤ 19 0 ≤ <i>k</i> ≤ 43 0 ≤ <i>l</i> ≤ 21
crystal system	Orthorhombic	2 θ _{max} /deg	55
space group	<i>Pbca</i> (No. 61)	reflections collected	73580
<i>a</i> /Å	15.3659(6)	reflections unique (<i>R</i> _{int})	10605 (0.0336)
<i>b</i> /Å	33.1229(10)	absorption correction	Empirical
<i>c</i> /Å	16.7225(7)	max and min transmissn	1.0000, 0.7742
α /deg			
β /deg			
γ /deg			
<i>V</i> /Å ³	8511.1(6)	[Refinement]	
<i>Z</i>	8	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>))	0.0355, 0.0842
<i>D</i> _{calcd} /g cm ⁻³	1.572	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0428, 0.0879
<i>F</i> (000)	4112	Data/restrains/parameters	9702/0/478
μ (Mo K α)/mm ⁻¹	1.420	GOF on <i>F</i> ²	1.056
crystal size/mm	0.350 × 0.300 × 0.250	$\Delta\rho$ /e Å ⁻³	1.557, -1.685
crystal form, color	block, black		

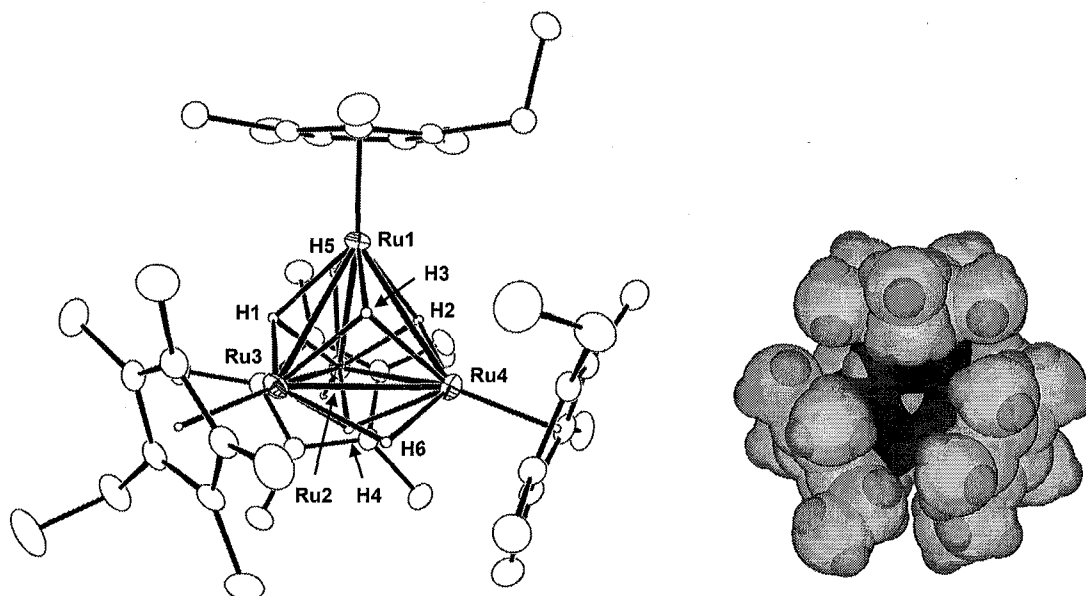


Figure 2 - 7 錯体 **2h** の分子構造 (左図) と空間充填図 (右図)

Table 2 - 5 錯体 **2h** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.8185(4)	Ru(1)-Ru(3)	2.9480(4)	Ru(1)-Ru(4)	2.9519(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.9430(4)	Ru(2)-Ru(4)	2.9497(4)	Ru(3)-Ru(4)	2.8225(4)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.504(9)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	61.510(9)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	57.168(9)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	61.489(9)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	57.056(9)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	61.349(9)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.328(9)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	61.434(9)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	61.501(9)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	61.263(9)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	57.162(9)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	57.237(9)

錯体 **2h** は、錯体 **2a** と同様、歪んだ四面体型構造である。Ru-Ru 間距離には偏りが観察され、2つの短結合と4つの長結合から四面体が構成される。最も短いのは、Ru1-Ru2 間で 2.8185(4) Å であり、次に Ru3-Ru4 間が 2.8225(4) Å である。長結合は、2.9430(4)~2.9519(4) Å の範囲内であった。6つのヒドリド配位子は、位置を精密化することができ、2つが Ru1-Ru2 と Ru3-Ru4 間にそれぞれ架橋、残りの4つは各面に三重架橋配位していることを明らかにした。このヒドリド配位子の架橋様式も、錯体 **2a** と同様である。van der Waals 半径を考慮した空間充填図より、錯体 **2h** の三核平面を反応場と見なしたときの、反応場のサイズを見積もった。三角形の辺の長さは、2.8 Å, 4.8 Å, 4.8 Å であった。

Table 2 - 6に、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** の Ru-Ru 間距離と van der Waals 半径を考慮した空間充填図より、三核平面を反応場と見なしたときに見積もった反応場のサイズを示した。反応場の種類が複数存在する場合は、最大のサイズを示した。

Ru-Ru 間距離は、おおむね $2b < 2c < 2a < 2f < 2g < 2h$ の順に長くなる。錯体 **2a**, **2f**, **2g**, **2h** の結果から、錯体に嵩高い Cp*基を導入するに従い、Ru-Ru 間距離が伸張していることが明らかである。すなわち、Cp 基に比べて Cp*基は嵩高いため、クラスター内に導入するに従い、お互いの立体反発を解消するために、Ru-Ru 間距離が伸張していると考えられる。C₅ 環上にメチル基を導入した錯体 **2b**, **2c** の方が錯体 **2a** より結合長が短い理由は今のところ明らかではない。

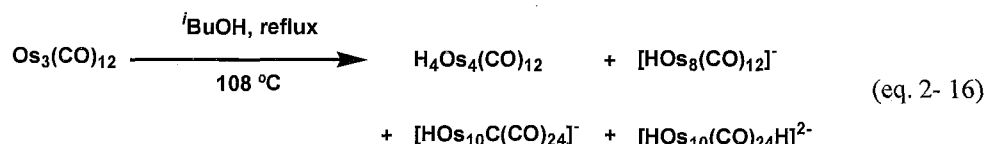
反応場のサイズは、錯体 **2a**, **2c**, **2g** がおおむね同等の大きさで、**2f**, **2h** の順で小さくなる。しかし、固体状態の反応場の大きさが実際の反応場の大きさを現しているわけではない。錯体 **2a** は、Cp 基間同士の立体反発は小さく、Cp 基は比較的自由に傾きを変えることが可能であるため、実際の反応場には取まらない大きな基質とも反応し得ると予想される。これに対して、錯体 **2f** の反応性は錯体 **2a** に比べかなり低くなり、錯体 **2g** はさらに低くなる (第3章参照)。これは、Cp*基が嵩高いため、支持配位子間の立体反発が大きくなり、支持配位子を傾けることができないためである。実際、錯体 **2h** は大きく反応場が狭められており、その反応性も低いことが明らかにされている。¹³

Table 2-6 錯体 2 の Ru-Ru 間距離と反応場のサイズ

complexes	Ru-Ru 間距離 (Å)		反応場のサイズ (Å)
	short bonds	long bonds	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2a)	2.683(2) 2.6897(4)	2.8952(4) ~ 2.938(1)	$4.2 \times 5.6 \times 5.6$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2b)	2.6778(5)	2.9188(4)	¹⁸
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2c)	2.6774(3) 2.6824(4)	2.9188(4) ~ 2.9463(3)	$4.7 \times 5.5 \times 5.7$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2f)	2.6927(15) 2.7003(8)	2.9242(14) ~ 2.9449(12)	$4.1 \times 4.8 \times 5.5$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2g)	2.7019(7) ~ 2.7317(7)	2.8847(8) ~ 2.9682(7)	$4.2 \times 5.5 \times 5.5$
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2h)	2.8185(4) 2.8225(4)	2.9430(4) ~ 2.9519(4)	$2.8 \times 4.8 \times 4.8$

四核錯体の熱安定性

金属クラスターと有機基質との反応性を検討する際には、加熱条件下で錯体骨格が単核種などのより核数の小さな活性種に分解する、あるいはより多核の錯体へ変化する可能性について調べることが必要である。例えば、三核オスmiumカルボニルクラスターでは、加熱により錯体が分解し、より高次の多核錯体を生成することが Lewis らにより報告されている (eq. 2-16)。¹⁹



また、多核ヒドリド錯体では、たとえばハロゲンを三重架橋配位子として有する三核ルテニウムハロゲン錯体は配位飽和な 48 電子錯体であるが、金属-ハロゲン結合が弱く、溶液状態で単核・二核・三核・四核錯体に不均化していくことが川島により報告されている。²⁰ ルテニウムとロジウムからなる二核トリヒドリド錯体は加熱により二量化し、四核ヘキサヒドリド錯体を生成することが杉村により見出されている。²¹ また、モリブデンとイリジウムから構成される二核ヘキサヒドリド錯体の場合も、同様に四核ヘキサヒドリド錯体を生成することが、伊藤・市川により報告されている。²²

¹⁸ 錯体 **2b** は正方晶系に属し、空間群が $I4$ (No. 79) であり、分子構造の 1/4 しか見えないため、反応場のサイズの議論から外した。

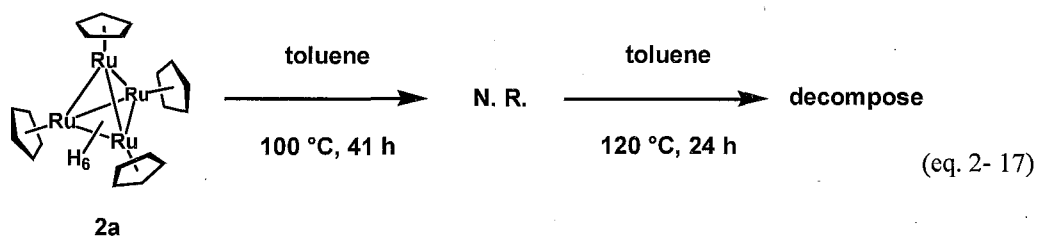
¹⁹ (a) Braga, D.; Henrick, K.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; McPartlin, M.; Nelson, W. J. H.; Vargas, M. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 419. (b) Braga, D.; Lewis, J.; Johnson, B. F. G.; McPartlin, M.; Nelson, W. J. H.; Vargas, M. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 241.

²⁰ 川島 敬史, 卒業論文, 東京工業大学, **2002**.

²¹ 杉村 ゆみ, 修士論文, 東京工業大学, **2001**.

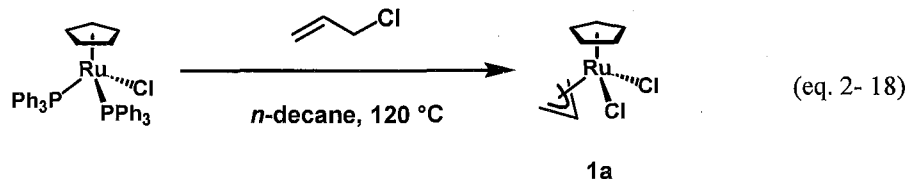
²² a) 伊藤 淳一, 学位論文, 東京工業大学, **2003**. b) 市川 利明, 修士論文, 東京工業大学, **2005**.

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体は、四面体型の構造をなしており、加熱反応において、その構造を保っているか否かは、クラスターの反応を行う上で重要な情報である。benzene- d_6 とのH/D交換反応で、錯体 **2a** は 100 °C で徐々に分解していくことを既に明らかにした。そこで錯体 **2a** の熱安定性を調べるため、トルエン中で加熱実験を検討した (eq. 2-17)。錯体 **2a** のトルエン溶液を 100 °C で 41 時間加熱したのち、減圧下で溶媒を留去し ^1H NMR スペクトルを測定したところ、錯体 **2a** のシグナルに変化は見られなかった。続いて、120 °C で 24 時間加熱し同様に ^1H NMR スペクトルを測定したところ、錯体 **2a** のシグナルは全く観察されず、分解したことが明らかになった。分解生成物が現在のところ何であるかは明らかではない。これより、錯体 **2a** は 100°C では徐々に分解し、120 °C 以上では急速に分解することが明らかになった。この結果から、第3章以降の、錯体 **2a** の反応性を検討する際は、80 °C を加熱条件の目安とすることにした。



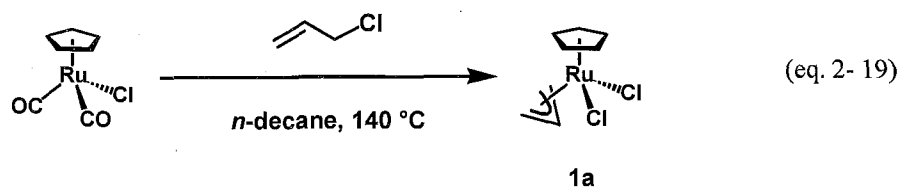
第3節 単核ルテニウムアリル錯体の合成

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a** を合成する上で、前駆体である単核アリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru($\eta^3\text{-allyl}$)Cl $_2$ (**1a**) の簡便な合成法の確立は重要である。錯体 **1a** の合成法は、Nagashimaらにより 2 種類の方法が報告されている。¹⁴ 第 1 の方法は、単核ルテニウムビストリフェニルホスフィン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru(PPh $_3$) $_2$ Cl の *n*-デカン溶液に対し、塩化アリルを加えて、120 °C で 2 時間加熱するものであり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離することで、錯体 **1a** が得られると述べている (eq. 2-18)。しかし、この合成法は再現性に乏しく、合成法としては不適である。1つの要因は、塩化アリルの沸点が低いため (45.0 °C)、還流中に系外に徐々に抜けていってしまうこと、第2にシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる単離が難しく、シリカゲルの種類によっては錯体が分解してしまう点があげられる。



第2の方法として、($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru(CO) $_2$ Cl の *n*-デカン溶液に塩化アリルを加えて、140 °C で加熱

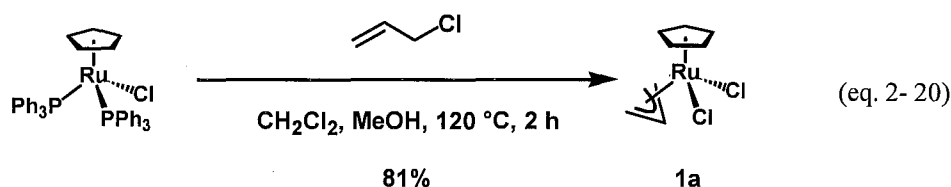
することで得られると述べている (eq. 2-19)。しかし、本方法も論文記載の方法に従ったが、錯体 **1a** は生成しなかった。



そこで、第 1 の方法に対してはオートクレーブ反応容器を用いた別途合成法を確立し、第 2 の方法に対しては、反応条件を検討した。

錯体**1a**の合成 (方法1)

単核ルテニウムビストリフェニルホスフィン錯体をガラス製耐圧容器に量り取り、ジクロロメタン、メタノール、塩化アリルを加えて、120 °Cで2時間反応させた。溶液は橙色の懸濁液から、10分程度で濃い赤色に変化した。反応終了後、冷却し析出した橙色結晶をろ過により母液と分離した。母液は減圧下で溶媒を濃縮することで、橙色の結晶が析出し、同様にろ過により分離した。得られた結晶を、エタノール、ヘキサン、ジエチルエーテルで洗浄することで、錯体**1a**を収率81%で得た。



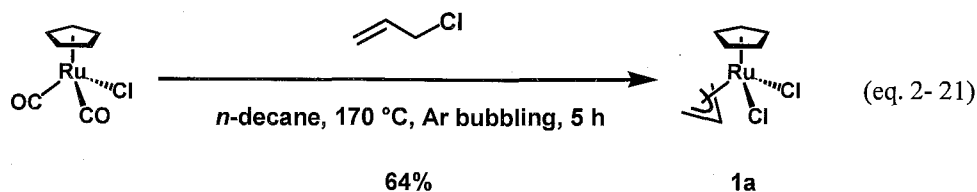
これより、高収率でかつ簡便に錯体**1a**を合成することが可能になった。²³

錯体**1a**の合成 (方法2)

単核ルテニウムカルボニル錯体に*n*-デカンを加え、120 °Cまで加熱し錯体を溶解させたところで、塩化アリルを加え、140 °Cで2.5時間還流したが錯体**1a**は生成しなかった。そこで、アルゴンをバブリングさせ、反応温度を170 °Cまで上げて、5時間還流させた。1時間後には錯体**1a**の生成が確認できた。その後、冷却してグラスフィルターでろ過、ジエチルエーテルで洗浄し、減圧

²³ 本合成法で注意しなければならない点は、2点ある。第1に、オートクレーブの金属部位の腐食である。反応を何回も繰り返すうちに、徐々に金属部が腐食し、特にニードルバルブの部位が最終的には壊れてしまう。必ず使用する前に、漏れがないかを気をつけることが重要である。第2に、反応中は系内が高圧になることである(約5気圧)。もし漏れがある場合、そこから溶液が噴出するので、注意が必要である。

下で溶媒を留去、乾燥させることで、錯体**1a**を収率64%で得た。



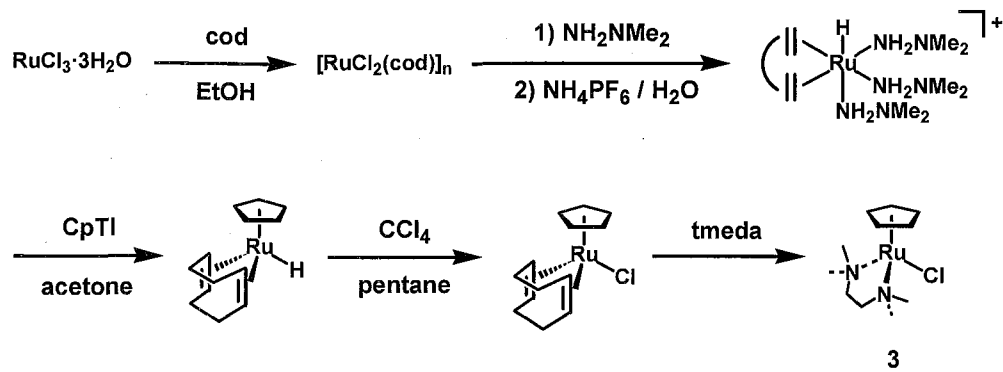
この反応では、アルゴンのバブリングをしない限り、錯体**1a**の生成は観察されなかった。本反応では、カルボニル配位子が一酸化炭素として脱離してルテニウム上に配位不飽和座が生じることで反応が進行すると思われるが、このカルボニル配位子の脱離反応は可逆的であり、脱離とともに付加反応も起こる。アルゴンを流すことで、一酸化炭素の排出を促すことができ、錯体**1a**の生成に至ったと推定できる。なお、塩化アリルは徐々に系外に排出されてしまうので、適宜補充することも重要である。

以上の結果より、錯体**1a**を2通りの方法で合成できることを示した。この2つの合成方法を比較した場合、単核ルテニウムビストリフェニルホスフィン錯体を用いる方法1のほうが、合成が短段階なので、容易であると考えられる (単核ルテニウムカルボニル錯体の合成は、三核ルテニウムドデカルボニル錯体を出発原料にして2段階で合成できる)。

第4節 単核ルテニウム tmeda 錯体の合成

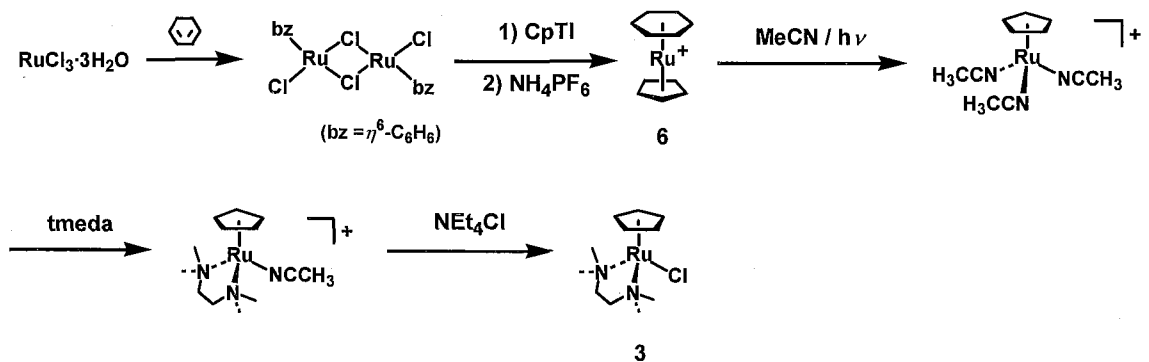
四核錯体の合成において、前駆体は単核ルテニウムアリル錯体**1a**と単核ルテニウムtmeda錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru(tmeda)Cl (**3**) の2種類である。また、次節で述べるように、五核錯体の前駆体もまた、錯体**3**である。これより、四核・五核錯体の研究を進める上で錯体**3**の簡便ならびに大量合成法の確立は必須である。これまでに報告されている方法では、2通りの合成経路が知られている。

1つは我々が報告したシクロオクタジエン錯体を経る方法で、この錯体は塩化ルテニウムから4段階を経て合成される (Scheme 2-4)。^{2a, 2b} しかし、この合成経路には問題点が3つある。第1にトリスジメチルヒドラジン錯体の収率が低い (50%)、第2にジメチルヒドラジンやタリウムシクロペンタジエニドといった毒性の高い試薬を使用せねばならない、第3に ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru(cod)H は光に対して不安定であり、取扱が困難である。これらの問題点の改良は困難であり、検討から除外した。



Scheme 2-4 シクロオクタジエン錯体を経た錯体3の合成

もう1つは、Caultonらが報告しているカチオン性アセトニトリル錯体を経る方法²⁴で、このカチオン性アセトニトリル錯体は塩化ルテニウムから4段階を経て合成される (Scheme 2-5)。この合成経路の問題点は、3つある。第1に多段階を経るために、各段階の収率は比較的良好なもの全体の収率の低下は避けられないこと、第2に η^5 -C₅H₅基、ならびに η^6 -C₆H₆基を有する本反応の鍵中間体であるカチオン性単核ルテニウムアレーン錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{[PF}_6\text{]}$ (6) の合成上の問題、第3にシクロヘキサジエンが高価であることである。錯体6の合成はStephensonらにより、1982年にタリウムシクロペンタジエニドを用いた合成法が報告された。²⁵ タリウムシクロペンタジエニドは粉体でかつ空气中で安定であることから取扱が容易であり、有機金属錯体にCp基を導入するのによく使われる試薬であるが、本反応では、反応の副生成物として毒性の高い塩化タリウムが生成するという大きな問題点がある。このような毒性の高い副生成物によって実験者は危険にさらされ、またその処理も困難であることから、可能な限りその生成は避けなければならないといえる。

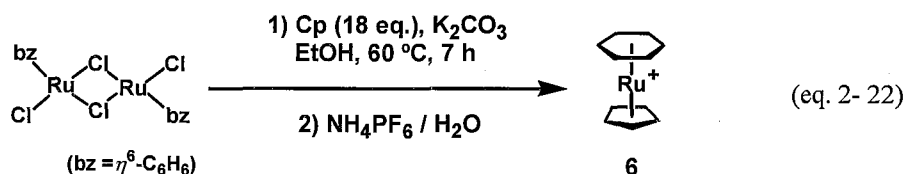


Scheme 2-5 カチオン性アセトニトリル錯体を経る錯体3の合成

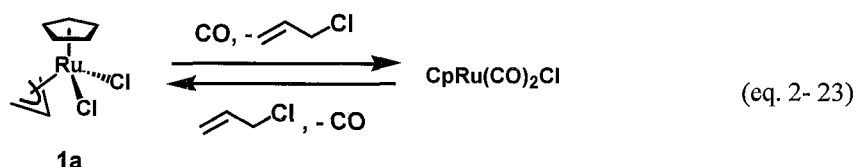
²⁴ Gemel, C.; Huffman, J. C.; Caulton, K. G.; Mauthner, K.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593-594, 342.

²⁵ Robertson, I. W.; Stephenson, T. A.; Tocher, D. A. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 171.

これを解決したタリウムシクロペンタジエニドを用いない別途合成法が2002年にTrostらにより報告された。²⁶ この合成法は、シクロペンタジエンと炭酸カリウムを用いて錯体6を合成し、その収率も74%と高い (eq. 2-22)。しかし、我々がTrostらの報告に従い、錯体6の合成を検討したところ、錯体6の収率は24%と低く、文献報告値で錯体6を合成することはできなかった。そのため、錯体3の別途合成法の開発が必要となった。

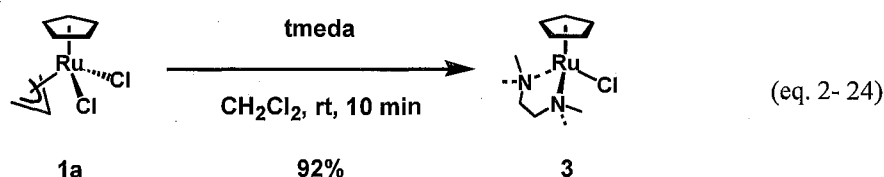


本節では、錯体3の合理的合成法の開発を目的とした。そこで、第3節で大量合成が可能になった錯体1aに注目した。錯体1aのアリル配位子は、塩化アリルとして脱離しやすく、例えば、(η^5 -C₅H₅)Ru(CO)₂Cl と錯体1aは、一酸化炭素と塩化アリルの付加・脱離反応が双方向的に起き、相互変換が可能であることが報告されている (eq. 2-23)。¹⁴ そこで、錯体1aに対して、二座配位子であるtmedaを反応させることで、塩化アリルとして η^3 -アリル配位子が脱離すると予想した。



単核ルテニウムtmeda錯体の合成

錯体1aをジクロロメタンに懸濁させ、3倍モル量のtmedaを加えると、溶液は橙色の懸濁液から均一な赤色溶液へと即座に変化した。溶媒を留去して得られた黄色固体からテトラヒドロフランを用いて抽出し、錯体3を橙色固体として収率92%で得た (eq. 2-24)。反応は、錯体1aに対し、tmedaを等モル量加えた時点で進行が確認できた。



²⁶ Trost, B. A.; Older, C. M. *Organometallics* 2002, 21, 2544.

錯体**3**の生成は既報の ^1H NMRスペクトルと比較することで確認した。錯体**3**は空気に対して非常に不安定で、空気に触れると即座に溶液は緑色に変化する。従って、錯体**3**のサンプル調製はグローブボックス内で行った。

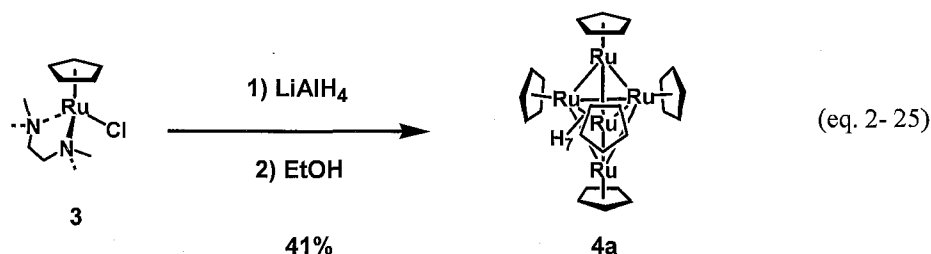
錯体**1a**は塩化ルテニウムから2段階の反応で合成することができる。錯体**2**の合成法との合成法を組み合わせることで、錯体**3**の新規な合成法を開発することができた。本合成法により、従来法より短段階かつ高収率で錯体**3**を得ることが可能になった。

第5節 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の合成

第2節では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の系統的な合成法を示し、第3節、第4節ではその前駆体の単核アリル錯体および単核ルテニウム tmeda 錯体の合成について示した。本節では、これらに引き続いて、五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の合成について述べる。

五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の合成

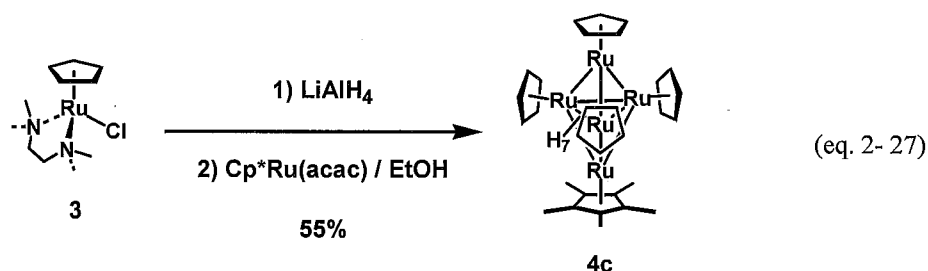
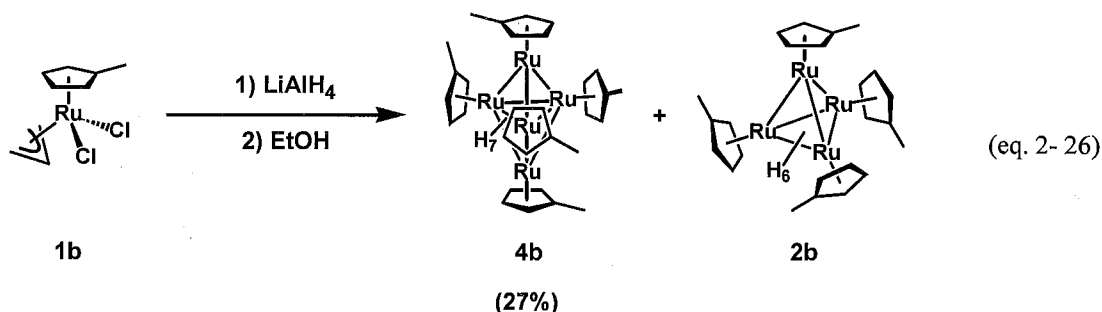
単核ルテニウム tmeda 錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru(tmeda)Cl (**3**) のテトラヒドロフラン溶液に対し、 -78°C で過剰量の LiAlH_4 を加えて、徐々に室温まで上昇させたところ、気泡の生成を伴って反応は進行し、溶液の色は薄い黄色に変化した。この反応溶液をろ過することで、余剰の LiAlH_4 を除き、溶液を再び -78°C に冷却して、エタノール/テトラヒドロフランの混合溶媒を滴下した。溶液の温度を室温まで上昇させると、溶液は黒色に変化した。減圧下で溶媒を留去した後、トルエンで抽出し、その溶液をセライトとアルミナを充填したグラスフィルターろ過管を通し、生成した塩を除去した。アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・生成し (展開溶媒: トルエン)、三方両錐 (tbp²⁷) 構造の五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅H₇ (**4a**) を収率41%で得た (eq. 2-25)。



クラスター上の Cp 系配位子の修飾も検討した。MeCp 基を有する単核ルテニウムアリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$)Ru($\eta^3\text{-allyl}$)Cl₂ (**1b**) を前駆体とした場合、四核錯体と同時に MeCp 基を支持配位子と

²⁷ trigonal bipyramidal

する五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$)₅Ru₅H₇ (**4b**) が収率 28% で得られた (eq. 2-26)。また、錯体 **3** の LiAlH₄ 付加体に対し、Cp*Ru(acac) 存在下でエタノールと反応させると、Cp 基と Cp* 基を同一分子内に有する Cp/Cp* 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru₅H₇ (**4c**) が収率 55% で得られた (eq. 2-27)。



五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の同定

一連の五核錯体 **4** は ¹H NMR, ¹³C NMR スペクトルおよびマスマスペクトルに基づいて同定した。錯体 **4a**, **4b**, **4c** のスペクトルデータを Table 2-7, Table 2-8 に示した。錯体 **4** の X 線構造解析は共同研究者の大木の学位論文に記載してあるので、割愛した。^{2a} いずれの錯体も *tbp* 構造であることを明らかにした。

錯体 **4a** の ¹H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが δ -13.62 に 7H 分の積分強度を持つシグナルとして等価に観察された。正確な積分比の算出のために、-60 °C において緩和時間 d_1 を 3, 10, 30, 60 s と変化させて、Cp 基とヒドリド配位子の積分比を算出した。その結果、ヒドリド配位子/Cp 基の積分比は、21.9/78.1 (3 s), 21.3/78.7 (10 s), 21.6/78.4 (30 s), 21.6/78.4 (60 s) であり、これより 7H であると決定した。-60 °C で測定した ¹H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルは、 δ 4.40, 4.95 にそれぞれ 15H, 10H 分ずつの積分強度を持つシグナルとして観察され、これより *tbp* 構造の五核錯体であることが明らかである。錯体 **4b**, **4c** のシグナルも、錯体 **4a** によく似ている。

Table 2 - 7 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **4** の ^1H NMR スペクトルデータ (δ/ppm)

complexes	RuH	Cp, Cp*	sol., temp.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4a)	-13.62	4.40, 4.95	toluene- d_8 , -60 °C
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4b)	-13.66	1.85, 4.49, 4.80	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4c)	-13.83	1.96, 4.52	tetrahydrofuran- d_8 , rt

Table 2 - 8 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **4** の ^{13}C NMR スペクトルデータ (δ/ppm)

complexes	Cp, Cp*	sol., temp.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4a)	71.8, 72.0	toluene- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4b)	15.9, 70.7, 73.2, 88.7	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4c)	13.6, 71.5, 89.0	tetrahydrofuran- d_8 , rt

錯体 **4** のヒドリド配位子は、本来等価に観察されないが、速い配位サイト交換のために、室温では1種類のシグナルとして観察される。温度可変 ^1H NMR スペクトル測定により、ヒドリド配位子の温度依存性を観察した。Table 2 - 9に各温度における化学シフト値と半値幅を、Figure 2 - 8にスペクトルを示した。

Table 2 - 9 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **4** のヒドリド配位子の温度依存性

T (°C)	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4a)		$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4c)	
	$\delta_{\text{Ru-H}}$ (ppm)	$w_{1/2}$ (Hz)	$\delta_{\text{Ru-H}}$ (ppm)	$w_{1/2}$ (Hz)
20	-13.82	1.58	-14.02	4.67
0	-13.83	2.09	-14.03	13.46
-20	-13.84	3.12	-14.06	46.57
-40	-13.84	3.66	-13.83/-14.14	20.54/34.34
-60	-13.85	4.56	-14.12	65.84
-80	-13.87	18.80		

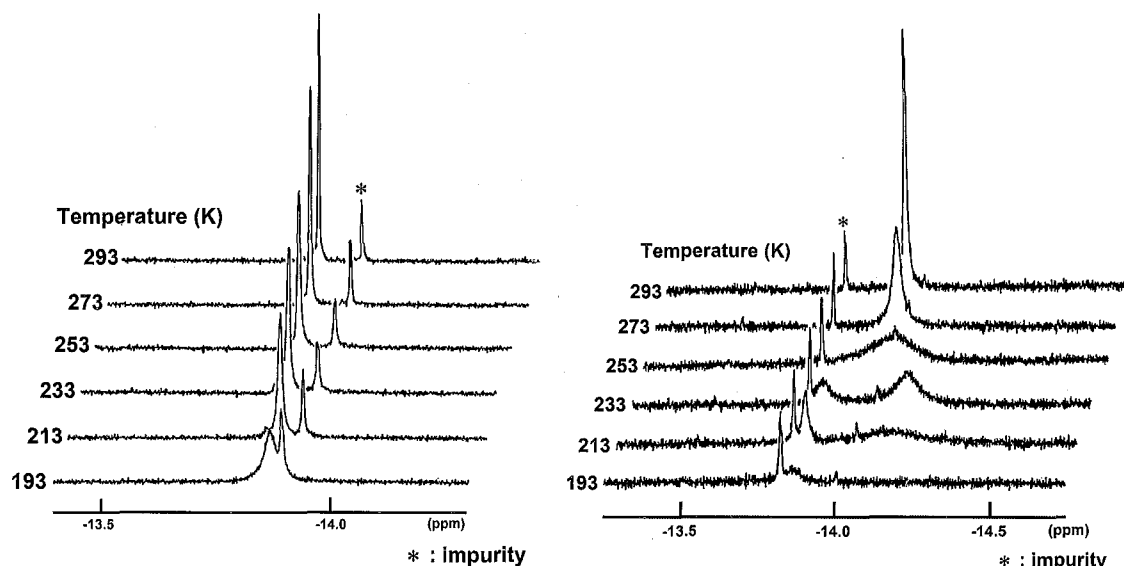


Figure 2 - 8 錯体 **4a**, **4c** の温度可変 ^1H NMR スペクトル
(400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , 左 : 錯体 **4a**, 右 : 錯体 **4c**)

錯体 **4a** は $-80\text{ }^\circ\text{C}$ においても分裂しないのに対し、錯体 **4c** は $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で分裂し、その後降温に伴い幅広化していく様子が観察された。ヒドリド配位子の架橋様式は、現在のところ明らかではない。

五核錯体の動的過程

錯体 **4a** の toluene- d_8 溶液を用いて、 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ で ^1H NMR スペクトルを測定すると、Cp 基に基づくシグナルは積分強度比 3:2 の 2 種類のシグナルとして、 δ 4.40, 4.95 に観察された。昇温に伴い、これらのシグナルは融合し、 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 種類のシグナルとして δ 4.57 に観察された。この結果は、tbp 構造を有する五核錯体の axial 位と equatorial 位が交換する動的過程があることを示している。この動的過程に関する知見を得るため、 ^1H NMR スペクトルをシミュレーションした。²⁸ 各温度における交換速度 k をカーブフィッティングにより求め Eyring の式に代入、最小二乗近似を行い、活性化パラメーターを $\Delta S^\ddagger = -2.7 \pm 0.4\text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $\Delta H^\ddagger = 11.6 \pm 0.1\text{ kcal/mol}$ と算出した。錯体 **4a** の温度可変 ^1H NMR スペクトルならびにシミュレーションの結果を Figure 2 - 9 に示した。活性化エントロピーの値から、動的過程は分子内で進行し、単核種へのクラスターの解離を経るものではないことを示している。

この動的過程は金属間結合の切断を必要とし、2 つの過程が考えられる。1 つは単核五配位錯

²⁸ g NMR version 4.1 by Cherwell Scientific Publishing Limited

体に見られる "Berry Pseudorotation" に類似した反応機構 (path a) であり、Orpen らによって、 Au_2Ru_3 錯体はこの機構に従った動的過程を有することが明らかにされている。²⁹ もう 1 つは、ルテニウム間結合の切断により生成した単核部位が移動した後に、ルテニウム間結合を再生する機構である (path b)。このような動的過程は、ルテニウムとタングステンを含むクラスターの 1 例のみが知られている。³⁰ path b では金属中心上に空配位座が生成するが、path a では空配位座が生成することなく骨格が変換する。いずれの動的過程の場合もシミュレーションを行ったところ、実測のスペクトルと一致した。しかし、系内に PMePh_2 を存在させた場合も、動的過程に変化は見られなかった。もし、path b に従って動的過程が起こるならば、添加したホスフィンにより影響を受けるものと考えられる。

従って、動的過程は path b ではなく、path a に従っているものと結論付けた。錯体 **4c** も動的過程を有するが、過程が複雑でスペクトルのシミュレーションができなかった。

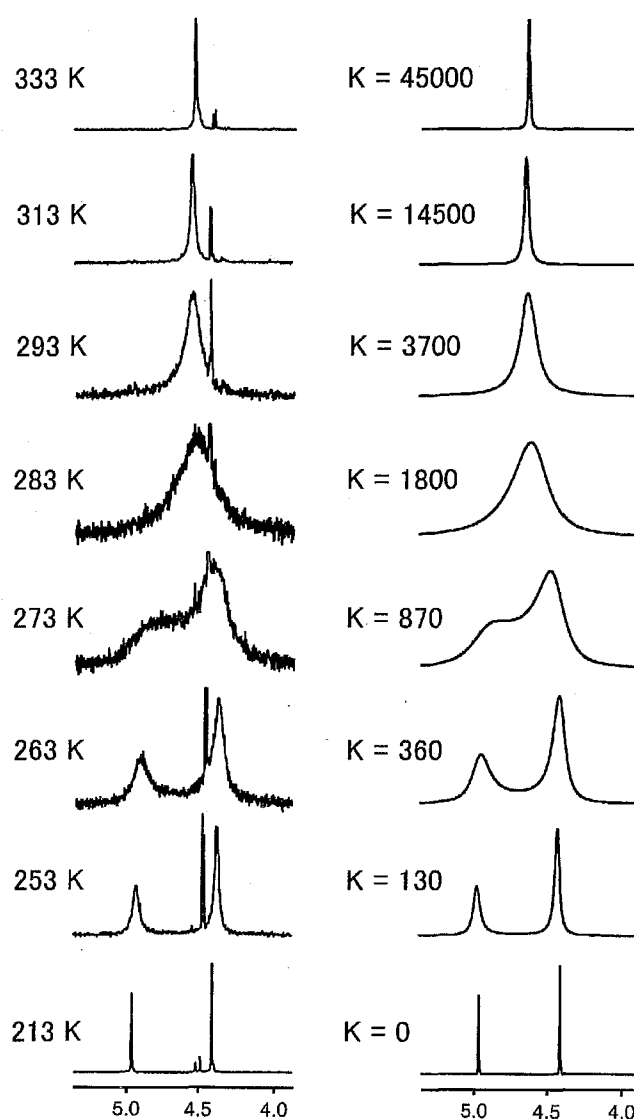
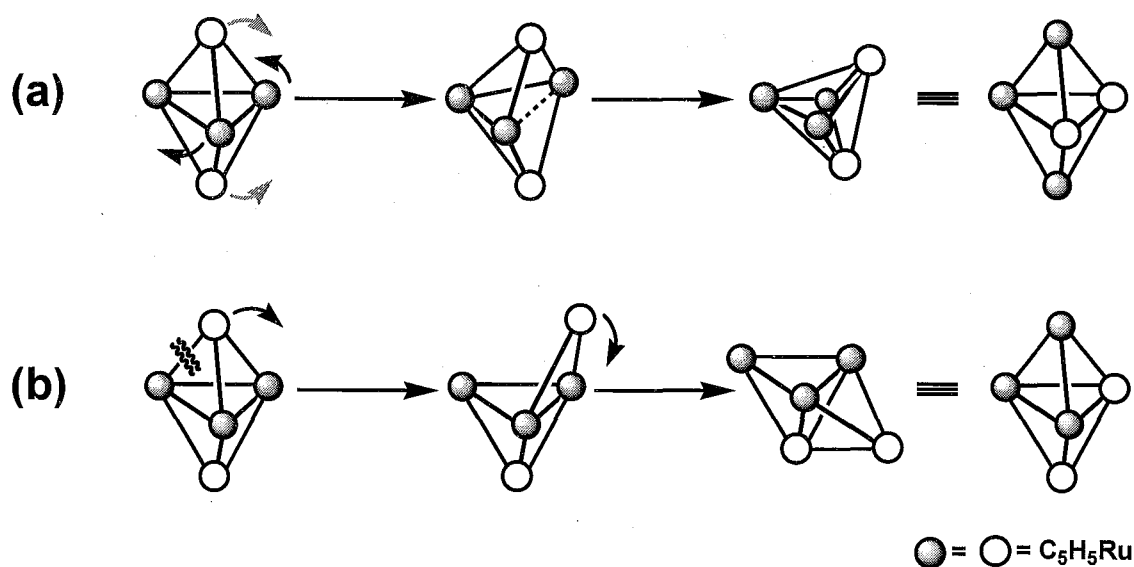


Figure 2-9 錯体 **4a** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (左図) とシミュレーション (右図)

²⁹ Orpen, A. G.; Salter, I. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 111.

³⁰ Su, C.-J.; Chi, Y.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1995**, *14*, 4286.



Scheme 2-6 錯体 **4a** の推定される動的過程

(a) "Berry Pseudorotation"に類似した過程 (b) 金属間結合の切断を伴う過程

五核錯体の熱安定性

四核錯体 **2a** の場合と同様に、五核錯体 **4a** の熱安定性について調べた。錯体 **4a** のトルエン溶液を $150\text{ }^\circ\text{C}$ で 72 時間加熱した後、減圧下で溶媒を留去し、 ^1H NMR スペクトルにより、錯体 **4a** のシグナルを観察した。未知化合物のシグナルもわずかに観察されることから、錯体の分解反応も進行しているが、この程度の条件下ならば、錯体 **4a** は安定に存在することが分かった。

本節までのまとめ

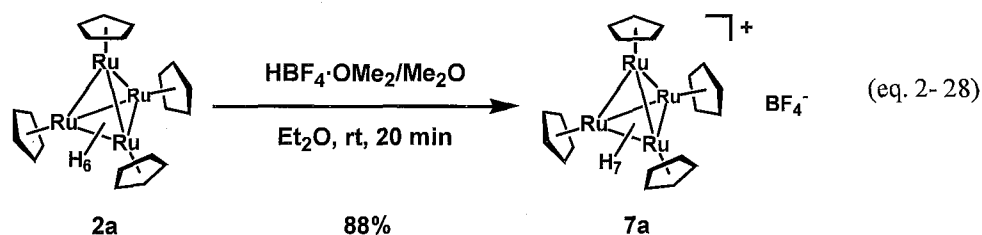
本節まで Cp 系配位子を有する新規な四核、五核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成を検討した。そして、ルテニウム単核ハライド錯体とヒドリド試薬との反応により、新規な四核、五核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成に成功した。また、支持配位子の修飾、ならびに分子内に Cp 基、Cp* 基を有するクラスターの生成も可能であることを示した。次節からは、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** に注目し、錯体 **2** の反応について述べる。

第6節 モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体

第5節までに中性四核・五核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成を示した。中性錯体をカチオン化することにより、クラスター反応場の反応場の電子的制御とともに電子状態の評価が期待できる。本節では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体**2**のプロトン化を検討した。

錯体**2a**のプロトン化 ～モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体**7a**の生成～

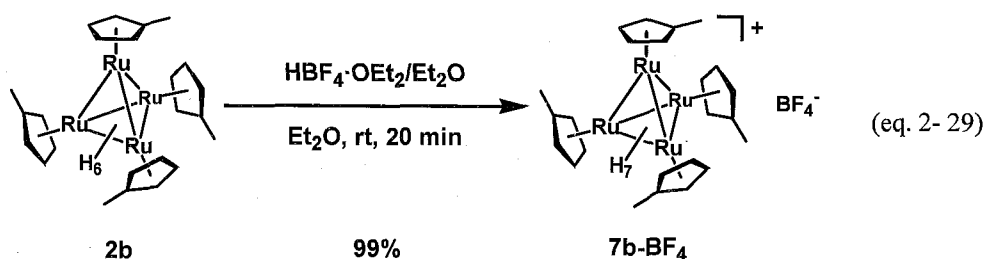
錯体**2a**をジエチルエーテルに懸濁させ、激しく攪拌しながら等モル量の $\text{HBF}_4 \cdot \text{OME}_2/\text{Me}_2\text{O}$ を加えた。反応は瞬時に進行し、溶液が透明になり、茶色の沈殿が生成した。上澄み液を除去した後、ジエチルエーテルで洗浄し、減圧下で乾燥させることで、モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (**7a**) を単離収率 88% で得た (eq. 2-28)。



酸の使用量を2倍モル量、10倍モル量に増やして反応を行った場合でも、得られる錯体は**7a**のみであった。錯体**7a**はメタノールやアセトン、ジクロロメタンにたいしてもあまり溶解せず、トルエンやペンタンおよびエーテルなどには全く溶解しない。錯体**7a**は熱的にはあまり安定ではなく、80℃ではゆっくりではあるが分解していく。X線構造解析に適した単結晶の作成、およびアニオン交換 (NaBPh_4) も検討したが、錯体自体の溶解性が著しく悪いために成功していない。錯体**7a**の溶解性の低さという難点を克服するために、MeCp基を有する錯体**2b**、ならびにCp/Cp*混合錯体である錯体**2e**, **2f**のプロトン化を検討した。

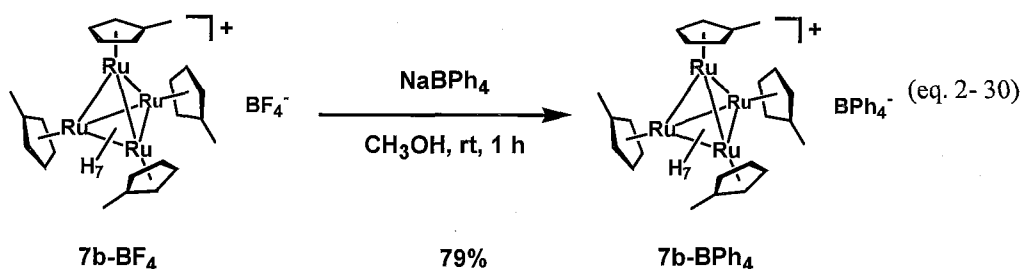
錯体**2b**のプロトン化 ～モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体**7b**の生成～

錯体**2b**をジエチルエーテルに懸濁させ、等モル量の $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2/\text{Et}_2\text{O}$ を加えた。溶液の色は瞬時に透明に変化し同時に黒色沈殿が生成した。20分間攪拌した後に、上澄みを除去し、ジエチルエーテルで洗浄し、減圧下で乾燥させることで、モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (**7b-BF₄**) を黒色固体として収率 99% で得た (eq. 2-29)。



錯体 **7b-BF₄** は錯体 **7a** に比べて有機溶媒に対する溶解性が大きく向上し、アセトン、メタノール、ジクロロメタンによく溶解する。錯体 **7b-BF₄** は室温下で数日間、溶液状態で放置しても分解は観察されなかった。酸を2倍モル量使用した場合も、生成物は錯体 **7b-BF₄** のみであった。続いて、錯体 **7b-BF₄** の価数を確認するために、アニオン交換反応を行った。

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (**7b-BF₄**) のメタノール溶液に対し、 NaBPh_4 を4倍モル量、室温下で加えた。直ちに黒色沈殿が生成し、溶液の色は淡い茶色 (ほぼ透明) に変化するのが観察された。室温で1時間攪拌した後、パスツールピペットで上澄みを除去し、メタノールで洗浄した。減圧下で乾燥させることで、モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{-Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (**7b-BPh₄**) を黒色固体として収率79%で得た (eq. 2-30)。

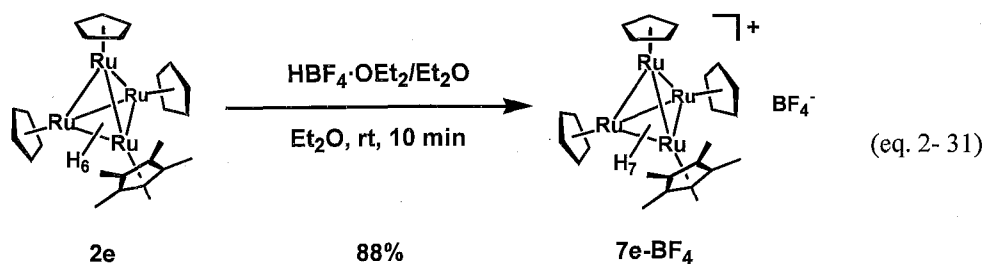


錯体 **7b-BPh₄** の ¹H NMR スペクトルのカチオン部とアニオン部の積分強度比を比較することにより、錯体が+1価であることを確認した。

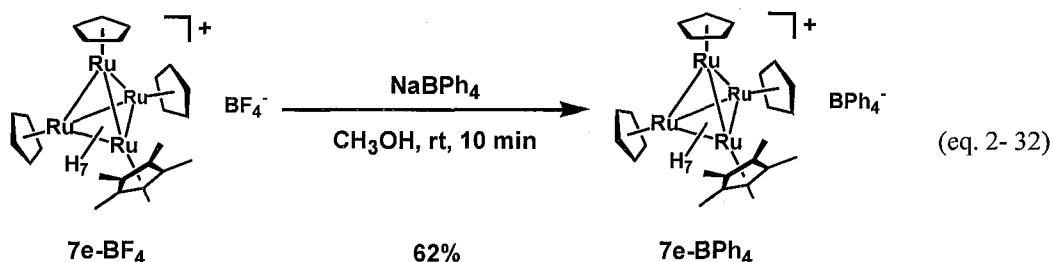
錯体 **2e**, **2f** のプロトン化

～モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **7e**, **7f** の生成～

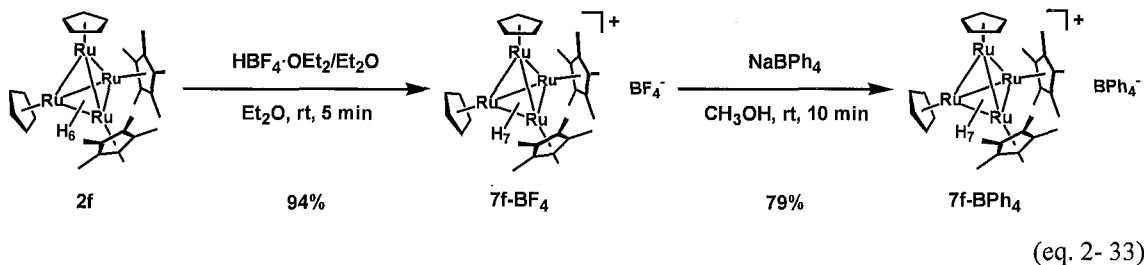
錯体 **2e** のジエチルエーテル溶液に対し、等モル量の $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2/\text{Et}_2\text{O}$ を加えた。室温で10分攪拌したのち、上澄みを除去し、ジエチルエーテルで洗浄した。減圧下で溶媒を留去することで、 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (**7e-BF₄**) を黒色固体として収率88%で得た (eq. 2-31)。



錯体 **7b-BPh₄** の合成法と同様の方法で、錯体 **7e-BF₄** もアニオン交換を行い、 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (**7e-BPh₄**) を黒色固体として収率 62% で得た。



Cp*基を2つ有する錯体 **7f** の場合も、錯体 **7e** と同様な手法でプロトン化が可能であり、モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (**7f-BF₄**) を得た (94%)。またアニオン交換により、 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (**7f-BPh₄**) の合成も可能であった (eq. 2-33)。



モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **7** の同定

一連のモノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **7** は、¹H NMR, ¹³C NMR スペクトルにより同定した。錯体 **7** のスペクトルデータを Table 2-10, Table 2-11 に示した。錯体 **7** の ¹H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子は δ -11 ~ -12 付近に 7H 分の積分強度を持つ 1 種類のシグナルとして等価に観察される。この錯体では、7つのヒドリド配位子は等価な環境にはならないことから、錯体 **2** と同様にヒドリド配位子の間で速やかなサイト交換が起こっていることが

分かる。低温において、ヒドリド配位子のサイト交換速度が遅い場合、ヒドリド配位子のシグナルが分裂し、その位置に関する情報が得られる。しかし、錯体 **7b-BF₄** の acetone-*d*₆ 溶液を用いて ¹H NMR スペクトルを -80 °C で測定した場合でも、スペクトルに変化は観察されなかった。ヒドリド配位子の化学シフト値は、中性四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の場合と同様に、C₅環上にメチル基が導入されるに従い、高磁場側へシフトしていく様子が観察された。これは、支持配位子の電子供与能が向上するために、クラスターコアの電子密度が上昇していることを示している。

Table 2 - 10 モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **7** の ¹H NMR スペクトルデータ (δ/ppm)

complexes	RuH	Cp, Cp*	sol., temp.	ref.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7a)	-11.19	5.29	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	this work
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7b-BF₄)	-11.16	1.85, 5.03, 5.38	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (7b-BPh₄)	-11.29	1.76, 4.84, 5.16	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7c-BF₄)	-11.22	1.73, 5.22	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (7c-BPh₄)	-11.23	1.72, 5.19	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7f-BF₄)	-11.54	1.79, 5.10	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (7f-BPh₄)	-11.54	1.78, 5.08	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{BF}_4]$	-12.16	1.83	methanol- <i>d</i> ₄ , rt	13
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{BPh}_4]$	-12.14	1.86	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{PF}_6]$	-12.14	1.87	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{BF}_4]$ (7h-BF₄)	-12.21	1.08, 1.81, 1.82, 2.22	methanol- <i>d</i> ₄ , rt	

Table 2 - 11 モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **7** の ¹³C NMR スペクトルデータ (δ/ppm)

complexes	Cp, Cp*	sol., temp.	ref.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7a)	79.0	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	this work
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7b-BF₄)	15.1, 76.9, 80.3, 98.6	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (7b-BPh₄)	15.1, 77.0, 80.2, 98.6	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7c-BF₄)	11.9, 77.6, 97.9	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (7c-BPh₄)	11.8, 77.5, 97.8	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7f-BF₄)	12.2, 75.9, 96.7	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BPh}_4]$ (7f-BPh₄)	12.2, 75.8, 96.6	acetone- <i>d</i> ₆ , rt	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{BF}_4]$	12.9, 93.6	methanol- <i>d</i> ₄ , rt	13
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{BF}_4]$ (7h-BF₄)	12.7, 12.8, 14.8, 21.9, 92.9, 94.2, 98.8	methanol- <i>d</i> ₄ , rt	

錯体 **7** のヒドリド配位子の性質を調べるため、錯体 **7b-BF₄** の T_1 を測定した。室温では、1.60 s であったが、-80 °C では、53 ms であった。古典的ヒドリド錯体の T_1 は数百ミリ秒、分子水素錯体の場合、数十ミリ秒を示すことが知られている。³¹ これより、錯体 **7b-BF₄** のヒドリド配位

³¹ Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.

子は分子水素性の寄与を有していると考えられる。

分子水素錯体は単核錯体では Kubas らの報告した $W(CO)_3(P^tPr)_2(H_2)^{32}$ をはじめとして、多くの例が知られている。多核ポリヒドリド錯体で、ヒドリド配位子間に分子水素性相互作用のあることを示した例は、Süss-Fink らの報告した $[(\eta^6-C_6H_6)_4Ru_4H_6]^{2+}$ のみである。⁸ 彼らは $-120^\circ C$ における 1H NMR スペクトルならびに T_1 測定で、3 種類のヒドリド配位子のうち、最も高磁場側のシグナルが、34 ms という分子水素性相互作用に特徴的な値を示すことを見出した。これは、X 線構造解析によるヒドリド配位子の位置とその距離、ならびに DFT 計算により支持されている。

モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **7b-BPh₄** の分子構造

錯体 **7b-BPh₄** について、単結晶 X 線構造解析を行った。分子構造の精密化までには至らず、分子配列を確認するに留まった。³³ 単位格子内に観察された独立 2 分子のうちの片方と、対アニオンの分子構造を Figure 2 - 10 に示した。

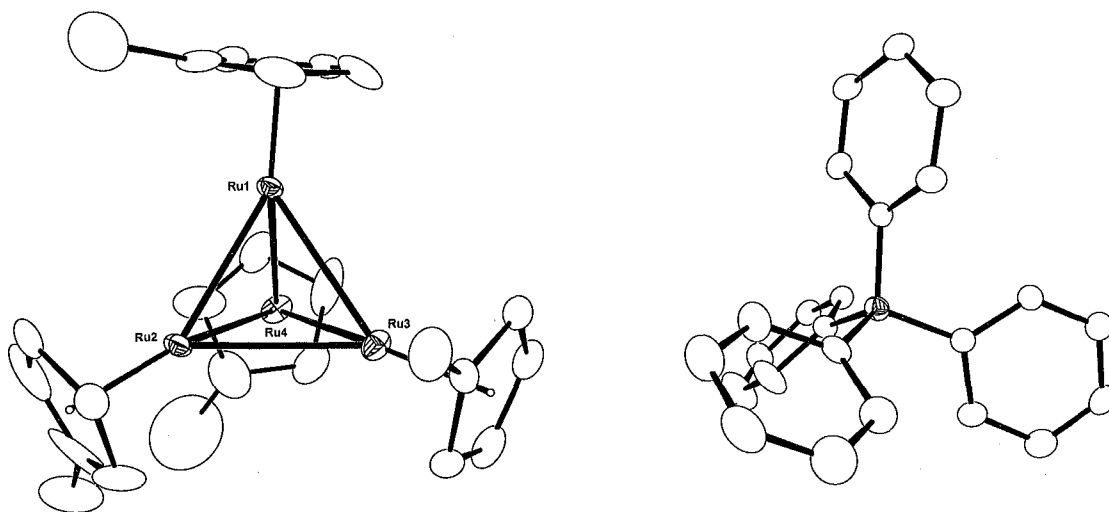


Figure 2 - 10 錯体 **2b-BPh₄** の分子構造 (左 : 錯体, 右 : 対アニオン)

本解析より、錯体 **7b-BPh₄** が四核構造をなしていることを確認した。Ru-Ru 間距離は、Ru1-Ru2 間が 2.72 Å, Ru1-Ru3 間が 2.83 Å, Ru1-Ru4 間が 2.86 Å, Ru2-Ru3 間が 2.83 Å, Ru2-Ru4 間が 2.84 Å,

³² Kubas, G. J.; Ryan, R. R.; Swanson, B. I.; Vergamini, P. J.; Wasserman, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451.

³³ Monoclinic, $P2_1/n$ (No. 14), $Z = 8$, $V = 8228.50$, $R_1 = 0.0908$.

Ru3-Ru4 間が 2.76 Å であり、結合の長短は伊藤により構造が明らかにされているモノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_3\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{PF}_6]$ (**7h-PF₆**) に似ている。Figure 2 - 11に錯体 **7h-PF₆** の分子構造と、Ru₄ コアとヒドリド配位子の配置図を示し、Table 2 - 12 には錯体 **7h-PF₆** の主な結合長を示した。錯体 **7h-PF₆** のヒドリド配位子は全て架橋配位していることが明らかにされている。¹³

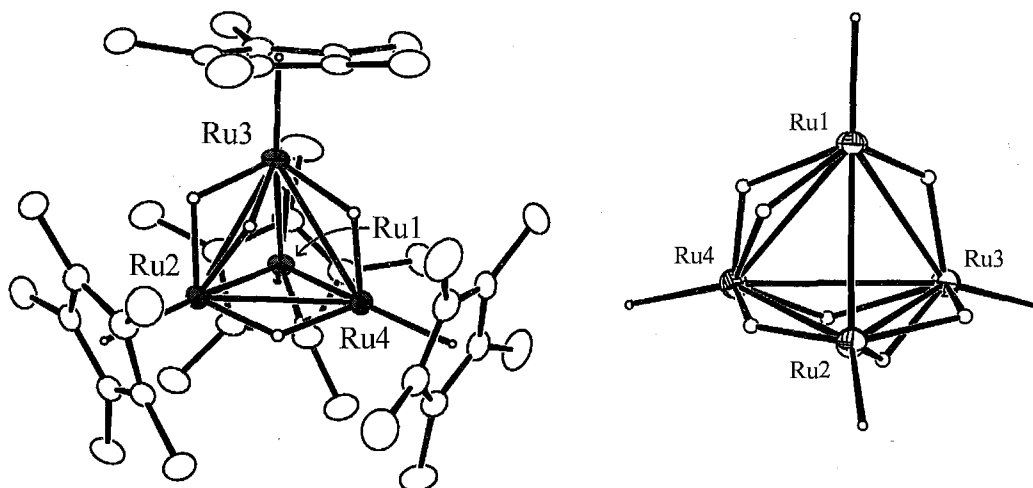


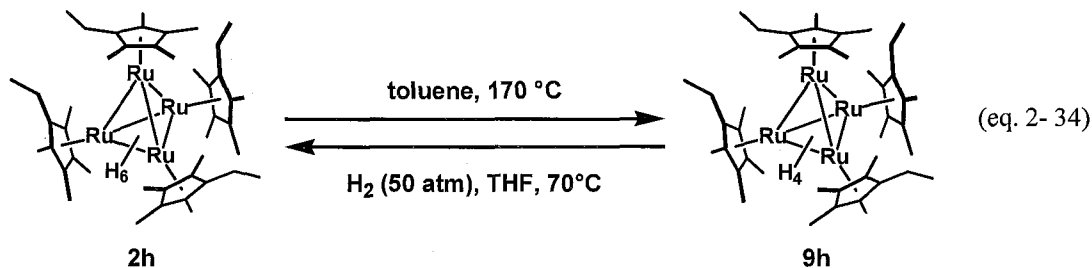
Figure 2 - 11 モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_3\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{BPh}_4]$ (**7h-PF₆**) の分子構造 (左図) とヒドリド配位子の架橋様式 (右図)

Table 2 - 12 錯体 **7h-PF₆** の主な結合長

Bond Lengths (Å)					
Ru1-Ru2	2.9750(5)	Ru1-Ru3	2.8047(7)	Ru1-Ru4	2.8581(5)
Ru2-Ru3	2.8613(5)	Ru2-Ru4	2.7986(5)	Ru3-Ru4	2.9928(6)

第7節 四核ルテニウムテトラヒドリド錯体の合成

Cp**基を支持配位子とする四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) $_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (**2h**) は 58 電子錯体で配位不飽和な錯体であるが、加熱することにより、水素分子を脱離し、56 電子錯体の四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) $_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4$ (**9h**) が生成する。錯体 **9h** はテトラヒドロフラン溶液中、水素 (50 atm) と反応させることで、もとの錯体 **2h** を定量的に生成する (eq. 2-34)。

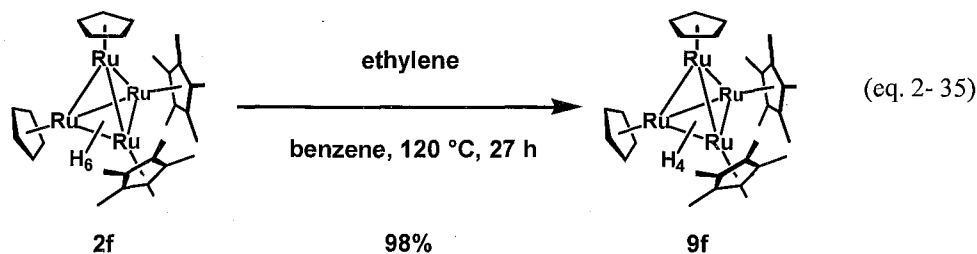


同型の構造をした錯体 **2f**, **2g** がオレフィンを脱水素剤として用いることで、同様の四核ルテニウムテトラヒドリド錯体を生成することを見出した。

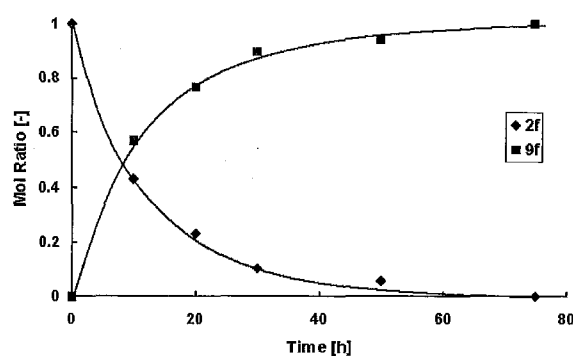
四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の脱水素化反応

～四核ルテニウムテトラヒドリド錯体の生成～

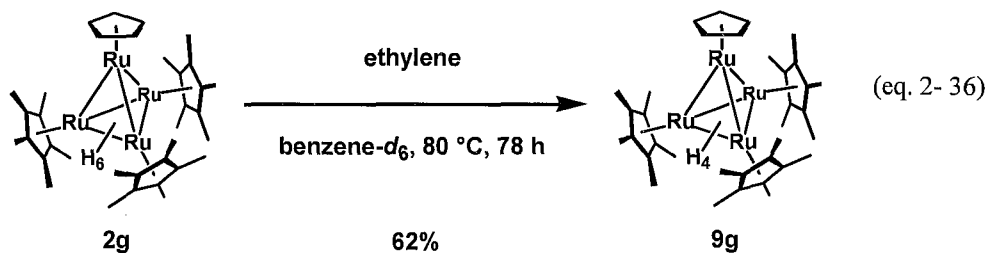
錯体 **2f** のベンゼン溶液を凍結脱気後、エチレン (1 atm) を導入した。120 °C で 27 時間加熱したのち、減圧下で溶媒を留去し、 ^1H NMR スペクトルから反応の進行を確認した。アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製し (展開溶媒: ペンタン/トルエン = 1:1)、四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4$ (**9f**) を緑色固体として収率 98% で得た (eq. 2-35)。錯体 **9f** はペンタン、トルエン、テトラヒドロフランなどによく溶解する。



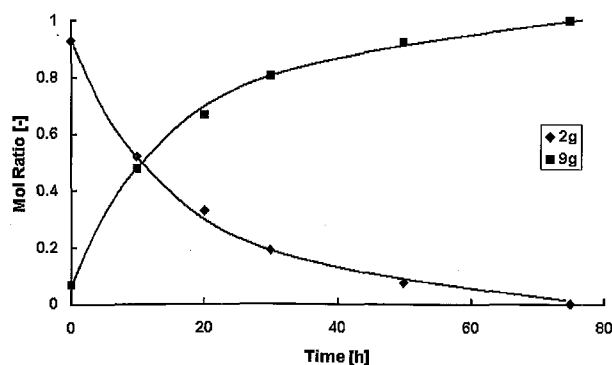
本反応を $^1\text{H NMR}$ で追跡し、 $\delta 0.80$ にエタンの生成を確認した。錯体 **2f** の転化率は 100% であり、反応系中には副生成物は全く観察されない。反応の経時変化を Figure 2 - 12 に示した。また、錯体 **2f** のみを加熱すると、錯体自体が分解してしまうことから、本反応には脱水素剤としてオレフィンが必要である。オレフィンとしては、プロピレンや 3,3-ジメチル-1-ブテンなどを用いても反応は進行する。3,3-ジメチル-1-ブテンの場合、ベンゼン溶液中、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ で 88 時間加熱し、精製したが収率は 65% に留まった。

Figure 2 - 12 錯体 **2f** の脱水素化反応

同様な反応が錯体 **2g** の場合も進行した。錯体 **2g** の benzene- d_6 溶液を凍結脱気後、エチレン (1 atm) を導入した。 $80\text{ }^\circ\text{C}$ で 78 時間加熱したのち、減圧下で溶媒を留去し、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルから反応の進行を確認した。アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製し (展開溶媒: ペンタン)、錯体 **9g** を緑色固体として収率 62% で得た。反応の経時変化を追跡したところ、反応系中では錯体 **2g** と **9g** 以外に生成物は観察されなかった (Figure 2 - 13)。錯体 **9g** は錯体 **9f** 同様、ペンタン、トルエン、テトラヒドロフランなどによく溶解する。



錯体 **2a** および錯体 **2e** の脱水素化も検討したが、これらの錯体は単独で加熱した場合は徐々に分解し、テトラヒドリド錯体を生成することはなかった。また、エチレンを脱水素化剤として用いた場合は、エチレンの C-H 結合が切断されてしまい、四核三重架橋エチリジン錯体が生成した。嵩高い 3,3-ジメチル-1-ブテンとの反応においても、錯体 **2a** の場合は、ベンゼン溶液中、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ で 93 時間加熱し

Figure 2 - 13 錯体 **2g** の脱水素化反応

たところ、四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu_3\text{-H}$)₄ (**9a**) と考えられる錯体の生成 (¹H NMR スペクトルにおいてシクロペンタジエニル基に基づくシグナルは δ 4.26 と考えている) が観察されたが、転化率が低く (45%)、さらにアルミナカラムクロマトグラフィーでの分離ができず、単離に至っていない。錯体 **2e** の場合は、複数の生成物を与え、現在のところ何が生成しているのか明らかでない。しかし、四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₃($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru₄($\mu_3\text{-H}$)₄ (**9e**) の単結晶が錯体 **2e** の結晶化の際偶然得られた (構造に関しては後述する) ことから、四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **9a**, **9e** は存在するものと考えている。これらの錯体の合成にはさらに反応条件の検討が必要である。

四核ルテニウムテトラヒドリド錯体の同定

四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **9f**, **9g** は ¹H NMR, ¹³C NMR スペクトルおよび CSI-Mass スペクトルにより同定した。錯体 **9f**, **9g** の ¹H NMR, ¹³C NMR スペクトルデータを Table 2 - 13, Table 2 - 14 に示した。

¹H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子は錯体 **9f** の場合、積分強度比 2:2 の 2 種類のシグナルとして、錯体 **9g** は 3:1 の 2 種類のシグナルとして観察された。錯体 **9g** のヒドリド配位子の化学シフト値は温度依存性があることが、tetrahydrofuran-*d*₈ 溶液を用いて測定した温度可変 ¹H NMR スペクトル測定から明らかになった。すなわち、60 °C では 1H 分のシグナルは 3H 分のシグナルに比べて高磁場側に観察されたが、降温にともない低磁場側にシフトし、-20 °C で重なり、-80 °C では 60 °C の場合と逆に観察された。Cp 基、Cp*基に基づくシグナルはいずれの錯体でもそれぞれ 1 種類のシグナルとして、計 2 種類観察された。

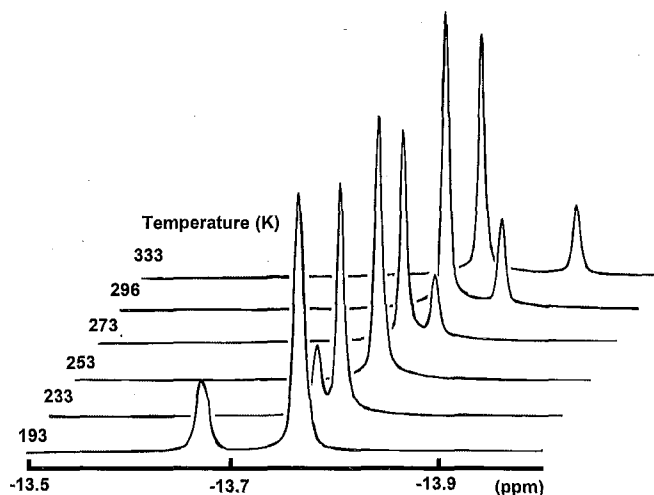


Figure 2 - 14 錯体 **9g** の温度可変 ¹H NMR スペクトル
(400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈)

Table 2 - 13 四核ルテニウムテトラヒドリド錯体の ¹H NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	RuH	Cp*, Cp**	sol., temp.	ref.
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ₂ Ru ₄ ($\mu_3\text{-H}$) ₄ (9f)	-13.88, -12.67	1.50, 4.16	THF- <i>d</i> ₈ , -80 °C	this work
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ₃ Ru ₄ ($\mu_3\text{-H}$) ₄ (9g)	-13.77, -13.67	1.58, 4.16	THF- <i>d</i> ₈ , -80 °C	
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) ₄ Ru ₄ ($\mu_3\text{-H}$) ₄ (9h)	-14.97	1.09, 1.69, 1.71, 2.35	benzene- <i>d</i> ₆ , rt	13

Table 2 - 14 四核ルテニウムテトラヒドリド錯体の ^{13}C NMR スペクトルデータ (δ/ppm)

complexes	Cp^* , Cp^{**}	sol., temp.	ref.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4$ (9f)	12.7, 62.3, 76.7	THF- d_8 , rt	this work
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4$ (9g)	13.3, 61.6, 76.8	THF- d_8 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4$ (9h)	13.7, 13.8, 14.4, 22.1, 74.5, 75.7, 80.8	benzene- d_6 , rt	13

錯体 **9f**, **9g** のヒドリド配位子の性質を明らかにするため、 T_1 を測定した。ヒドリド配位子の T_1 は -80°C で最小値となり、錯体 **9f** は 0.57, 0.67 s、錯体 **9g** は 0.70, 0.59 s であった。 -80°C における T_1 を Table 2 - 15 にまとめた。これは、古典的ヒドリド錯体の値に含まれることから、錯体 **9f**, **9g** はヒドリド配位子間に相互作用のない古典的ヒドリド錯体である。

Table 2 - 15 錯体 **9f**, **9g** の T_1 (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , -80°C)

complex	chemical shift (δ/ppm)	T_1 (sec)	complex	chemical shift (δ/ppm)	T_1 (sec)
9f	-13.88	0.57	9g	-13.88	0.57
	-12.67	0.67		-12.67	0.67
	1.50	0.83		1.50	0.83
	4.16	2.23		4.16	2.23

四核ルテニウムテトラヒドリド錯体の分子構造

四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4$ (**9e**) ならびに $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)-(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4$ (**9g**) の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。また、伊藤により既に報告されている Cp^{**} 基を支持配位子とする四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_3\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4$ (**9h**) は、回折データの質が悪く、分子構造の解析は不十分なものであった ($R_1 = 0.0783$, $wR_2 = 0.2632$)。 ¹³ そこで、錯体 **9h** の単結晶 X 線構造解析を再度行った。錯体 **9e**, **9g**, **9h** の結晶学的データ、測定条件を Table 2 - 16 に示した。

錯体 **9e**, **9g** の場合はトルエン溶液を、錯体 **9h** の場合はペンタン溶液を -30°C で静置することにより析出した黒色角柱状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **9g** のヒドリド配位子の位置は決定できなかった。

第2章 四核・五核ポリヒドリド錯体の合成および性質

Table 2 - 16 錯体 9e, 9g, 9h の結晶学的データおよび測定条件

	9e	9g	9h
[Crystal Data]			
empirical formula	C ₂₅ H ₃₄ Ru ₄	C ₃₅ H ₅₄ Ru ₄	C ₄₄ H ₇₂ Ru ₄
formula weight	738.80	879.06	1005.30
<i>T</i> /K	153(2)	123(2)	153(2)
crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)	<i>Pbca</i> (No. 61)	<i>Pnma</i> (No. 62)
<i>a</i> /Å	15.104(4)	17.508(3)	15.228(2)
<i>b</i> /Å	9.352(2)	18.083(2)	17.066(4)
<i>c</i> /Å	17.189(4)	21.788(3)	16.035(3)
α /deg			
β /deg	89.810(11)		
γ /deg			
<i>V</i> /Å ³	2428.2(10)	6898.2(17)	4167.4(13)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>D</i> _{calcd} /g cm ⁻³	2.021	1.693	1.602
<i>F</i> (000)	1440	3520	2048
μ (Mo K α)/mm ⁻¹	2.449	1.739	1.450
crystal size/mm	0.160 × 0.150 × 0.140	0.300 × 0.260 × 0.150	0.200 × 0.200 × 0.150
crystal form, color	block, black	block, black	block, black
[Intensity Measurements]			
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
θ range/deg	3.22–29.99	3.15–29.99	3.02–27.48
limiting indices	0 ≤ <i>h</i> ≤ 21 –10 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	0 ≤ <i>h</i> ≤ 24 0 ≤ <i>k</i> ≤ 25 0 ≤ <i>l</i> ≤ 30	0 ≤ <i>h</i> ≤ 19 0 ≤ <i>k</i> ≤ 22 0 ≤ <i>l</i> ≤ 20
2 θ _{max} /deg	60	60	55
reflections collected	23991	81460	43415
reflections unique (<i>R</i> _{int})	7454 (0.0219)	10906 (0.0262)	5296 (0.0188)
absorption correction	Empirical	Empirical	Empirical
max and min transmissn	1.0000, 0.4282	1.0000, 0.7237	1.0000, 0.9005
[Refinement]			
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>))	0.0233, 0.0477	0.0256, 0.0606	0.0149, 0.0373
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0293, 0.0497	0.0284, 0.0619	0.0164, 0.0378
Data/restraints/parameters	7035/66/314	10003/0/418	4925/0/251
GOF on <i>F</i> ²	1.045	1.198	1.063
$\Delta\rho$ /e Å ⁻³	1.003, –0.781	2.371, –0.883	0.349, –0.415

1) 錯体 **9e** の構造

錯体 **9e** の分子構造をFigure 2 - 15に、主な結合長、結合角をTable 2 - 17に示した。

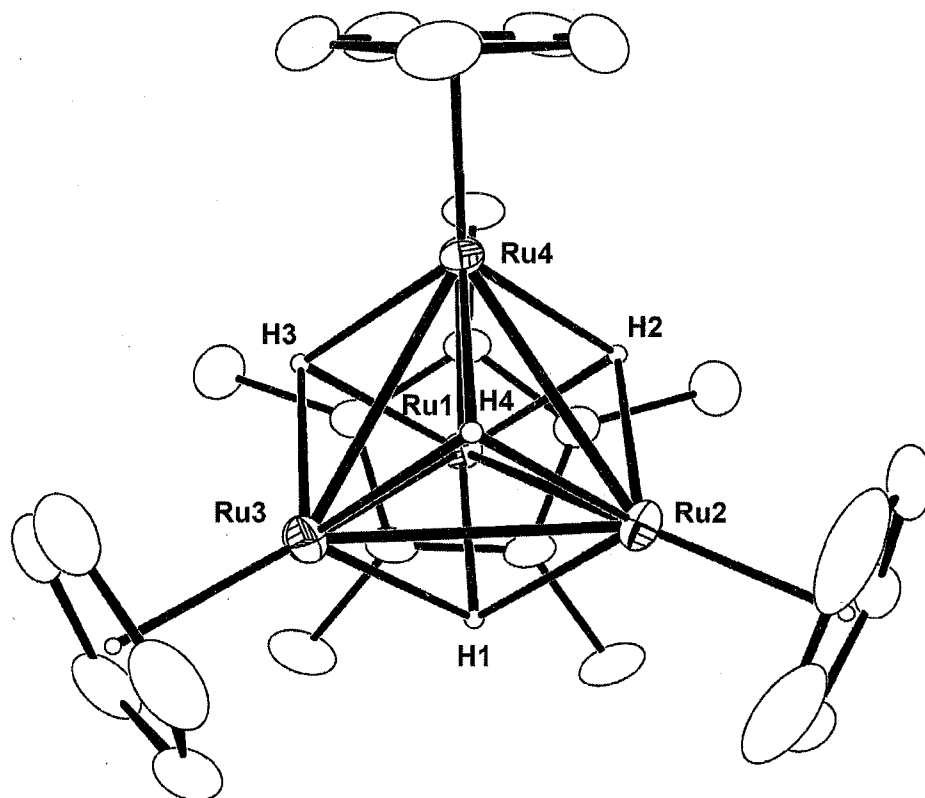


Figure 2 - 15 錯体 **9e** の分子構造

Table 2 - 17 錯体 **9e** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.7674(6)	Ru(1)-Ru(3)	2.7523(5)	Ru(1)-Ru(4)	2.7492(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.7363(6)	Ru(2)-Ru(4)	2.7389(6)	Ru(3)-Ru(4)	2.7524(8)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.008(8)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	59.903(8)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.555(14)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	59.925(12)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	60.561(13)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	60.035(10)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.437(15)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	59.535(16)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	59.868(15)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	59.774(12)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	60.039(17)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	60.357(17)

2) 錯体 **9g** の分子構造

錯体 **9g** の分子構造をFigure 2 - 16に、主な結合長、結合角をTable 2 - 18に示した。

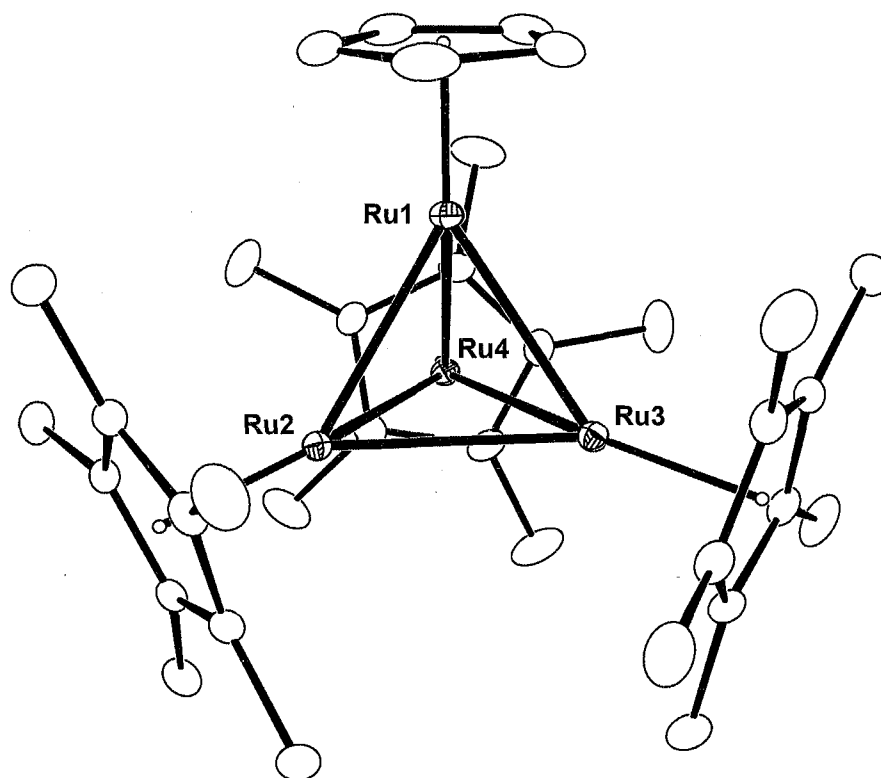


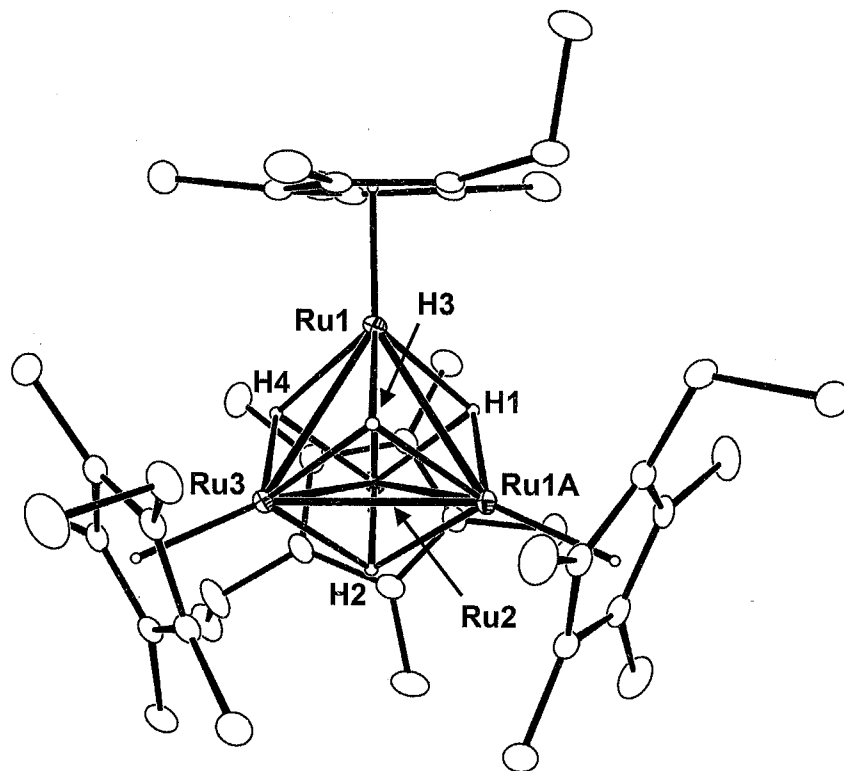
Figure 2 - 16 錯体 **9g** の分子構造

Table 2 - 18 錯体 **9g** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.7496(4)	Ru(1)-Ru(3)	2.7391(4)	Ru(1)-Ru(4)	2.7302(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7527(5)	Ru(2)-Ru(4)	2.7542(3)	Ru(3)-Ru(4)	2.7683(3)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.710(8)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	59.479(8)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.088(7)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	59.434(9)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	60.177(9)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	59.751(9)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.202(12)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	60.344(6)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	59.848(7)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	59.796(11)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	60.815(6)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	60.356(7)

3) 錯体 **9h** の分子構造

錯体 **9h** の分子構造をFigure 2 - 17に、主な結合長、結合角をFigure 2 - 28に示した。

Figure 2 - 17 錯体 **9h** の分子構造Table 2 - 19 錯体 **9h** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(1A)	2.7883(6)	Ru(1)-Ru(2)	2.7883(3)	Ru(1)-Ru(3)	2.7923(3)
Ru(2)-Ru(3)	2.7924(5)				
Bond Angles (°)					
Ru(1A)-Ru(1)-Ru(2)	60.000(6)	Ru(1A)-Ru(1)-Ru(3)	60.048(6)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(1A)	59.999(13)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.046(5)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(1A)	59.904(13)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.903(8)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.050(11)				

いずれの錯体も四核コアの Ru-Ru 間距離はほぼ等しく、正四面体型をなしている。ルテニウム間距離の平均値は、**9e** = **9g** (2.749 Å) < **9h** (2.790 Å) であった。これは、錯体 **2h** の場合と同様に、支持配位子の立体的な嵩高さが大きくなるにつれて、結合長が伸張していることから、支持配位子間の立体反発が結合長の伸張に寄与していると考えられる。4つのヒドリド配位子は、錯体 **9e**, **9h** の解析においてその位置を精密化することができ、各面に三重架橋配位していることが明らかになった。Figure 2 - 15, Figure 2 - 17から分かるように、ヒドリド配位子とルテニウム原子

から構成される骨格は立方体に近い形をなしている。錯体 **9g**, **9h** は対応する中性ヘキサヒドリド錯体 **2g**, **2h** と平均のルテニウム間距離を比較すると、より短くなっている。中性ヘキサヒドリド錯体 **2** は 58 電子錯体であるのに対し、中性テトラヒドリド錯体 **9** は 56 電子錯体であり、配位不飽和性は増加している。錯体の総電子数が減少するに従い、金属-金属結合の結合次数は増加し、結合距離はより短くなるものと考えられる。

四核ルテニウムテトラヒドリド錯体は正四面体型をなすことから、その各面は三核錯体反応場として機能する可能性がある。そこで、錯体の各面を反応場と見なした際の反応場のサイズを見積もった。van der Waals 半径を考慮した空間充填図を Figure 2 - 18, Figure 2 - 19 および Figure 2 - 20 に示した。錯体 **9e** の場合、 Cp_3 に囲まれた面と Cp^*Cp_2 に囲まれた面の 2 種類があるが、 Cp_3 に囲まれた面の方が広い。三角形の辺の長さは前者が 5.2 Å, 5.6 Å, 5.6 Å であり、後者は 4.8 Å, 5.2 Å, 5.2 Å であった。錯体 **9g** の場合、 Cp^*_3 に囲まれた面と Cp^*_2Cp に囲まれた面の 2 種類があるが、 Cp^*_3 に囲まれた面の方が広い。三角形の辺の長さは前者が 4.0 Å, 4.9 Å, 4.9 Å であり、後者は 2.8 Å, 4.6 Å, 4.6 Å であった。立体的に小さな Cp 基を含む三核平面の方が反応場のサイズが小さいのは、残りの 3 つの Cp^* 基が立体的に嵩高く、反発を避けるために Cp 基側に倒れこみ、結果として、 Cp^*_3 に囲まれた面が最も広いサイズになったものと考えられる。中性ヘキサヒドリド錯体 **2g** の三核反応場は 4.2 Å, 5.5 Å, 5.5 Å であることから、テトラヒドリド錯体のほうが反応場のサイズは小さい。錯体 **9h** の場合、 Cp^*_3 に囲まれた面が反応場であり、その三角形の辺の長さは、3.5 Å, 4.4 Å, 4.4 Å であった。ヘキサヒドリド錯体の反応場のサイズ (2.8 Å, 4.8 Å, 4.8 Å) と比較すると、テトラヒドリド錯体のほうが反応場のサイズは小さいことが分かる。これは平均 Ru-Ru 間距離の傾向と一致している。また、3 種のテトラヒドリド錯体の反応場のサイズを比較すると、**9e** > **9g** > **9h** の順に反応場のサイズは小さくなることが分かった。

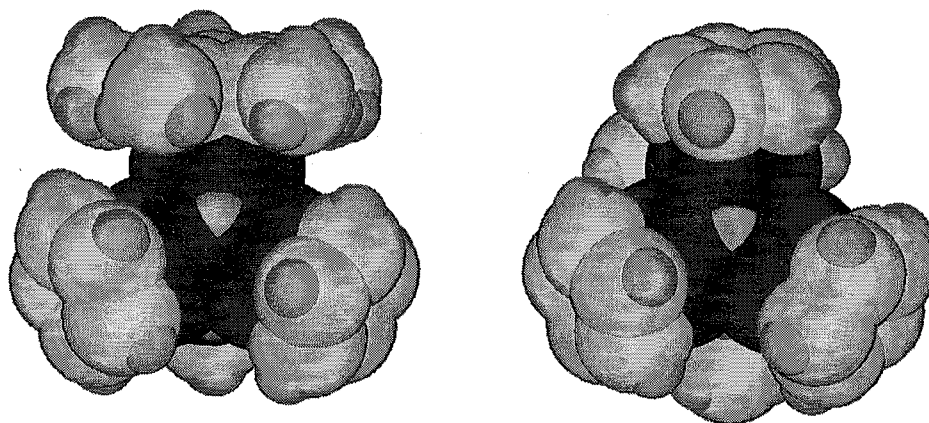


Figure 2 - 18 錯体 9e の空間充填図 (左 : Cp* Cp₂ 面、右 : Cp₃ 面)

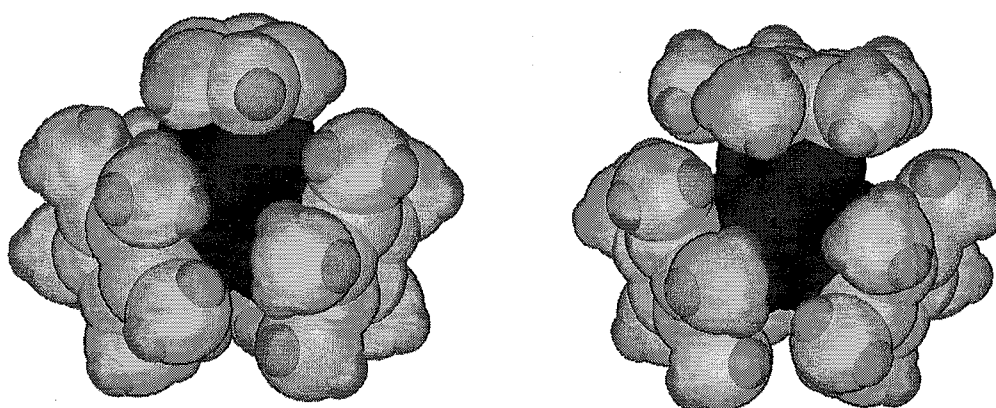


Figure 2 - 19 錯体 9g の空間充填図 (左 : Cp* Cp₂ 面、右 : Cp₃ 面)

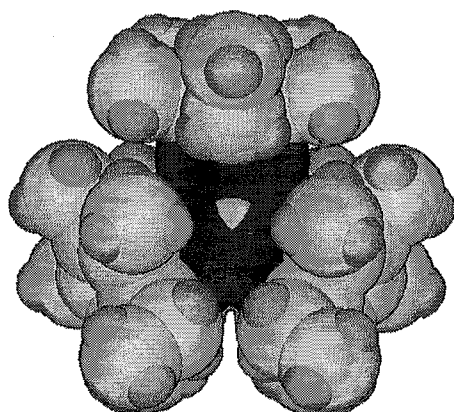


Figure 2 - 20 錯体 9h の空間充填図

四核ルテニウムテトラヒドリド錯体と水素の反応 ～ヘキサヒドリド錯体の再生～

錯体 **9f**, **9g** と水素との反応を検討し、ヘキサヒドリド錯体 **2f**, **2g** を再生することを明らかにした。錯体 **9f** の benzene- d_6 溶液に、1 気圧の水素を導入すると、錯体 **9f** の減少とともに徐々に錯体 **2f** が生成し、10 時間後には転化率 95%で錯体 **2f** に転化した (eq. 2-37)。錯体 **9g** の場合、同様な条件では、錯体 **9f** に比べて緩やかに反応は進行し、168 時間後に 75%の転化率で錯体 **2g** が生成した (eq. 2-38)。本反応の経時変化をFigure 2-21に示した。錯体 **9h** の反応と比較すると、錯体 **9f**, **9g** は温和な条件下で水素と反応していることが明らかである。

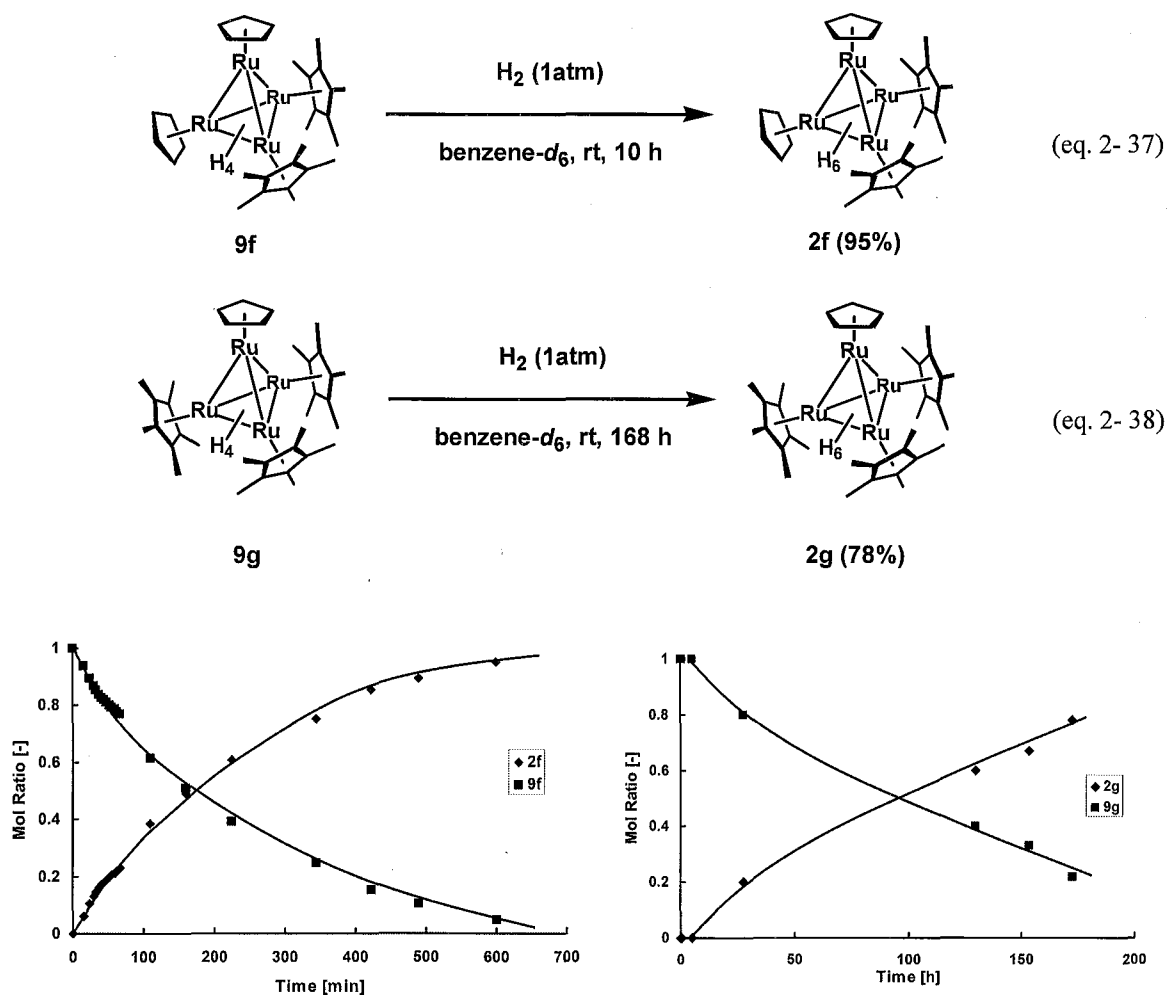
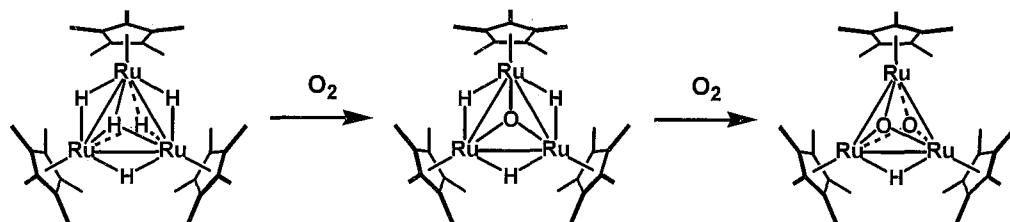


Figure 2-21 錯体 **9f**, **9g** と水素の反応 (左 : **9f**, 右 : **9g**)

第8節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と酸素との反応

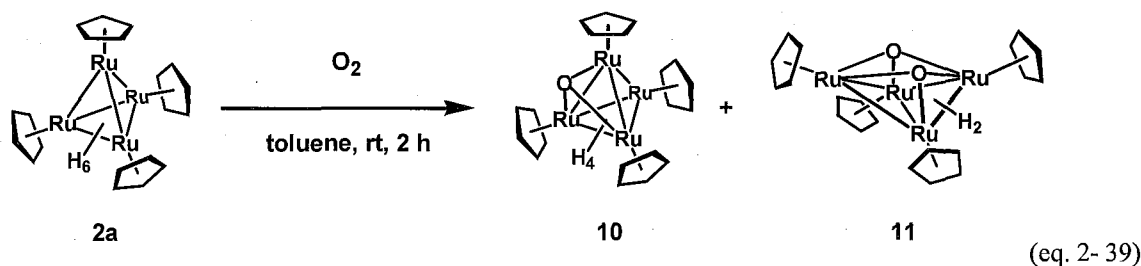
多核ルテニウムポリヒドリド錯体は一般的に酸素と容易に反応することが知られている。例えば、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と酸素との反応では、段階的に1原子の酸素がクラスター内に取り込まれ、モノ三重架橋オキソ錯体、ビス三重架橋オキソ錯体が生成する (Scheme 2-7)。

34



Scheme 2-7 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と酸素の反応

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a** は、溶液状態では空気中の酸素に対して鋭敏で、四核ルテニウム三重架橋モノオキソ錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})$ (**10**)、バタフライ型四核ルテニウムビス三重架橋オキソ錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4\text{H}_2(\mu_3\text{-O})_2$ (**11**) が生成する (eq. 2-39)。² しかし、収率や生成比など、詳細に関しては不明な点が多い。本節では、錯体 **10** ならびに **11** の合成について検討した。

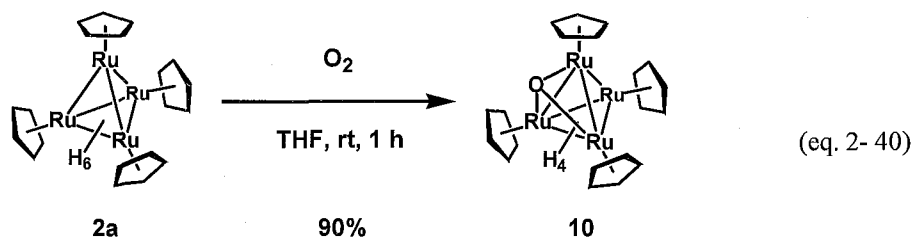


四核ルテニウム三重架橋モノオキソ錯体、バタフライ型四核ルテニウムビス三重架橋オキソ錯体の合成

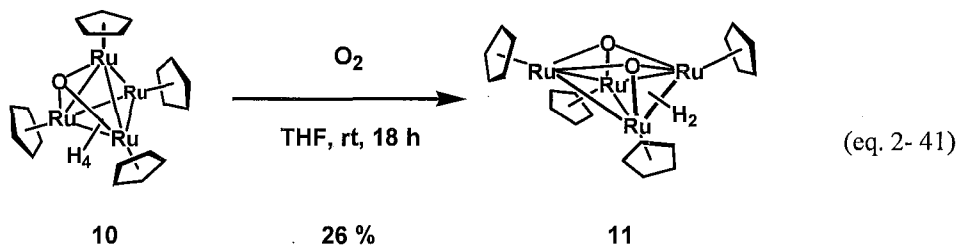
錯体 **2a** をシュレンク反応管に量り取り、内部を真空にした後に、空気を導入した。テトラヒドロフランを溶媒として、室温で1時間反応させた。溶液の色は、黒紫色から黒色に変化した。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製することで、黒色固体として

³⁴ 松原 公紀, 修士論文, 東京工業大学, 1995.

錯体 **10** を収率 90% で得た (eq. 2-40)。錯体 **10** はペンタンにはほとんど溶解しないが、トルエンには可溶であり、テトラヒドロフランには容易に溶解する。また、錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液に脱気した水を添加しても、錯体 **10** は生成しないことから、錯体 **10, 11** は空気中に含まれる水との反応の結果生成するものではないことが分かった。反応のマスバランスを考えると、本反応の系中では水が発生していると考えられるが確認できなかった。反応後の ^1H NMR スペクトルには、錯体 **11** の生成も観察され、錯体 **10** と **11** の比は 90:10 であった。



錯体 **11** は赤色固体であり、単離することもできる (実験項参照)。また、単離した錯体 **10** と酸素との反応を検討し、錯体 **11** が錯体 **10** を経て生成することを明らかにした。錯体 **10** のテトラヒドロフラン溶液を空気雰囲気下で 18 時間攪拌した後、 ^1H NMR スペクトルを測定したところ、錯体 **11** の生成を確認した。錯体 **10** から錯体 **11** への転化率は 26% であり、副生成物は観察されなかった。(eq. 2-41)。本反応においても、水が発生しているものと考えられる。



第9節 四核・五核ルテニウムポリヒドリド錯体の電子状態の評価

サイクリックボルタンメトリーでは、錯体や有機化合物の酸化還元電位、電気化学的な可逆性の有無について知ることができ、しばしば酸化還元反応の反応速度を調べたり、電極表面での吸着効果の研究に使われる。³⁵ また、酸化還元電位から、錯体の HOMO や LUMO に関する情報を得ることができる。³⁶

錯体の電子状態を変えることにより、反応性を制御することができる。錯体の電子状態の評価にはしばしば CV が用いられてきた。1970 年代半ばから、錯体の酸化還元電位と HOMO のエネルギー準位、あるいは Redox potential と配位子の置換効果についての研究が進められてきた。その中でも単核マンガンカルボニル錯体については系統的な研究が行われてきた。Treichel らはマンガンカルボニル錯体のカルボニル配位子をアセトニトリル配位子に段階的に置換したとき、1 つ置換するごとに酸化還元電位 ($E_{1/2}$) が 0.5 V 上昇することを見出し、³⁷ さらに Fenske らはこの変化が HOMO のエネルギー準位と直線的に関連付けられることを示した。³⁸ Pletcher, Pickett, Leigh らは $[M(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n]^{y+}$ で表される錯体の酸化電位 $E(\text{ox})$ は次式で表されることを明らかにした (eq. 2-42)。³⁹

$$E(\text{ox}) = A + n [dE^\circ / dn]_{\text{L}} + Cy \quad (\text{eq. 2-42})$$

($E(\text{ox})$: 酸化電位, dE° / dn : n 個の CO を置換したときの電位の変化, A, C : 定数)

また、Lever は 200 種類以上の単核錯体の CV を測定し、酸化還元電位 E は直線関係で表せることを明らかにした (eq. 2-43)。⁴⁰ これらの結果は、単核錯体においては特定のレドックスポテンシャルを持つ錯体をデザインできることを示している。

³⁵ (a) 藤嶋 昭, 立間 徹訳, 電気化学測定法の基礎; 丸善: 東京, 2003. (b) 泉 美治, 小川 雅, 加藤 俊二, 塩川 二郎, 芝 哲夫, 機器分析の手引き 第3集 第2版; 化学同人: 京都, 1996.

³⁶ (a) Lemoine, P. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 55. (b) Geiger, W. E.; Connelly, N. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 87. (c) Lemoine, P. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 169.

³⁷ (a) Treichel, P. M.; Durren, G. E.; Much, H. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 339. (b) Treichel, P. M.; Much, H. J.; Bursten, B. E. *Isr. J. Chem.* **1976**, *15*, 253.

³⁸ Sarapu, A.; Fenske, R. F. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 247.

³⁹ (a) Pickett, C. J.; Pletcher, D. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 327. (b) Chatt, J.; Kan, C. T.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J.; Stanley, D. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2032.

$$E = S_M[\sum E_L(L)] + I_M$$

(eq. 2-43)

(E : 酸化還元電位, S_M , I_M : 金属種, 酸化還元対, スピン状態, 立体化学に依存する定数,

$E_L(L)$: 配位子特有のパラメーター)

クラスターの構成要素である金属種や支持配位子を系統的に変化させ、金属錯体の電子状態を制御することにより、目的に合った性質を有する金属クラスター反応場の構築が可能になる。金属クラスターの金属種、支持配位子の影響を CV 測定により検討している報告もなされてきている。⁴¹ 最近 Humphrey らは、様々な Cp 系配位子を持つモリブデンとイリジウムからなる四核カルボニル錯体を合成し、そのレドックス挙動を CV 測定により明らかにした。⁴² その結果、① Cp 基上にアルキル基を導入する、② タングステンをもリブデンに変える、③ カルボニル配位子をホスフィン配位子に置換する、のいずれかを行うと酸化還元電位が低電位シフトすることを見出した。これより彼らはクラスターの構成要素 (金属の種類、配位子) を変化させることで、電気的な性質を制御できるであろうと述べている。これまでに合成した様々な Cp 系配位子を有する四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体、および五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の CV を測定することにより、金属クラスター反応場の電子状態の定量的な評価が可能になると考えられる。

また、CV 測定により錯体の酸化還元に伴う構造変換に関し検証することが可能である。単核錯体の酸化還元反応では配位立体化学が変化するとともに中心金属の酸化状態が 1 電子ずつ変化するので、多段階の酸化還元反応は困難である。これに対し、クラスター化合物では構成金属が増加するほど、金属あたりの酸化状態の変化は小さくなり、また、"electron reservoirs"と呼ばれるように、電子を豊富に有するために多段階の酸化還元反応が容易になる。クラスターでは、電子の出入りに伴い、金属-金属結合の伸縮、クラスター骨格変化が起き、場合によっては、金属-金属結合が切断され、クラスター骨格の異なる種類の多面体に変化するかクラスターの分解が起こることが知られている。⁴³ 例えば、Humphrey らは前述の論文でタングステンとイリジウムからなる四核カルボニル錯体 $\text{Cp}_2\text{W}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{10}$ の様々な価数の場合について DFT 計算を行っ

⁴⁰ Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271.

⁴¹ (a) Hernández-Molina, R.; Sokolov, M.; Clegg, W.; Esparza, P.; Mederos, A. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *52*. (b) Herbst, K.; Zanello, P.; Corsini, M.; D'Amelio, N.; Dahlenburg, L.; Brorson, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 974. (c) Ross, S.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Bothe, E.; Flörke, U.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 984. (d) Li, Z.; Du, S.; Wu, X. *Dalton Trans.* **2004**, 2438.

⁴² Lucas, N. T.; Blitz, J. P.; Petrie, S.; Stranger, R.; Humphrey, M. G.; Heath, G. A.; Otieno-Alego, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5139.

⁴³ (a) 岩本振武, 金丸文一, 富永健, 柳田博明編, 大学院無機化学, 講談社サイエンティフィック: 東京, 1992. (b) 珍しい原子価状態 - 異常原子価から超伝導まで 季刊化学総説 No. 3, 学会出版センター: 東京, 1988.

た。そして2電子還元反応の場合は、W-W結合が切断したバタフライ型錯体でエネルギー的に安定し、1電子酸化反応では四面体構造を保持することを明らかにした。この結果は類似構造の一連の錯体に関するCV測定において、還元側で不可逆な2電子還元過程が観察され、酸化側で可逆な1電子酸化過程が観察されたことと一致した。

本節では、四核ルテニウムポリヒドリド錯体および五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体のCVを測定し、多核化および配位子の電子的効果について考察した。

測定法

CVの測定は以下に示す手法で行った。作用電極は白金電極、支持電解質は0.1 M $[(^t\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$ 、参照電極には Ag/Ag^+ ($[(^t\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{CH}_3\text{CN}$) を用いた。測定に用いたテトラヒドロフランはベンゾフェノンケチルを用いて脱水・脱気を行い、支持電解質は結晶化により精製したものをを用いた。溶液の調製ならびに測定は全てグローブボックス内で行った。掃引速度は全て50 mV/sで行った。詳細は実験項に記載した。

1) 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体のCV測定

錯体 **2a**, **2b**, **2c**, **2e**, **2f**, **2g** および **2h** のCVを測定した。測定結果をTable 2-20にまとめ、錯体 **2a** および **2f** の全体掃引図をFigure 2-22に示した。

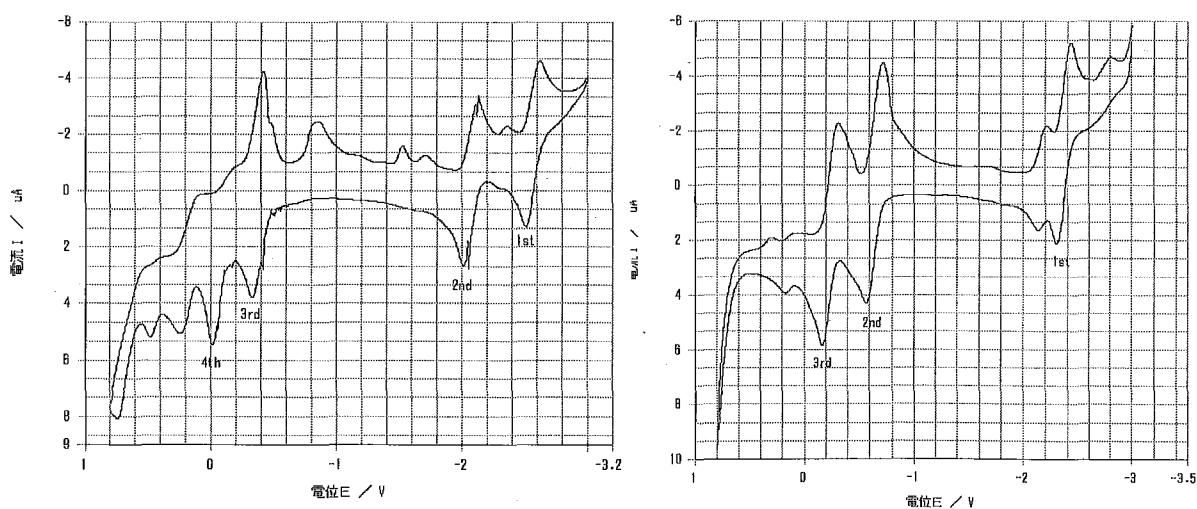


Figure 2-22 錯体 **2a**, **2f** のサイクリックボルタモグラム

(左：錯体 **2a**, 右：錯体 **2f**, 支持電解質 0.1 M $[(^t\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$)

Table 2 - 20 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 2 の CV 測定結果

complexes	resting potential [V]	wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_p [mV]	i_{pa}/i_{pc}	reversibility
2a	-0.84	1 st	-2518	-2637	-2577	119	1.60	irreversible
		2 nd	-2024	-2135	-2079	111	1.15	quasi-reversible
		3 rd	-329	-443	-386	114	0.90	quasi-reversible
		4 th	14					irreversible
2b	-0.82	1 st	-2647	-2778	-2712	131	0.98	irreversible
		2 nd	-2142	-2266	-2204	124	1.07	quasi-reversible
		3 rd	-444	-568	-506	124	0.87	quasi-reversible
		4 th	-50					irreversible
2c	-0.83	1 st	-2116	-2245	-2181	129	1.20	quasi-reversible
		2 nd	-338					irreversible
		3 rd	189					irreversible
2e	-0.83	1 st	-2699	-2800	-2750	101		irreversible
		2 nd	-2202	-2296	-2249	94	0.97	quasi-reversible
		3 rd	-444	-653	-548		0.83	quasi-reversible
		4 th	-128	-258	-193		1.01	irreversible
2f	-0.90	1 st	-2429	-2299	-2364	130	0.97	quasi-reversible
		2 nd	-569	-692	-631	123	0.81	quasi-reversible
		3 rd	-303	-174	-238	130	0.99	irreversible
2g	-0.98	1 st	-2287	-2426	-2356	139	1.16	quasi-reversible
		2 nd	-779	-903	-841	124	0.84	quasi-reversible
		3 rd	-243	-368	-305	125	1.04	irreversible
2h	-0.96	1 st	-2565	-2693	-2634	128	1.11	quasi-reversible
		2 nd	-824	-927	-875	103	0.91	quasi-reversible
		3 rd	-299	-397	-348	98	1.02	quasi-reversible

一連の四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体は、支持配位子である Cp 基に結合したメチル基の数で整理することができる。Cp 基に結合するメチル基の数が増加すれば、金属中心への電子供与が増大すると考えられる。これは、Cp 基上にメチル基が増加するに伴い、錯体 2 のヒドリド配位子の化学シフト値が高磁場側にシフトしていくことから予想されることである。錯体の金属コアの電子密度が上昇すれば、HOMO のエネルギーレベルは上昇し、半波電位 $E_{1/2}$ は低電位側にシフトすると考えられる。

Table 2 - 20より、C₅環上にメチル基が導入されるに伴い、 $E_{1/2}$ が低電位側にシフトしていくことが分かる。すなわち、適切に錯体の支持配位子を調整することにより、錯体の電子状態を制御することが可能である。また、錯体 2b と 2c の結果を見ると、錯体の電子状態は錯体全体の Cp 基に結合したメチル基の数に依存し、メチル基の置換位置には依存していないことが明らかである。つまり、MeCp 基のように 4 つの Cp 基に均等にメチル基を導入した場合でも、Cp*基を 1 つ、すなわち局所的にメチル基を導入した場合でも、電子状態はそのメチル基の数にのみ依存している。これは、四核錯体の有する 6 つの金属-金属結合を介して電子が移動することによって、各金属中心の電子状態が均一化していることを示しており、支持配位子によるクラスターの電子

状態の制御を行う際に重要な事実である。

また、酸化還元過程の電子移動量を確認するために、錯体 **2a** について回転ディスク電極 (RDE⁴⁴) を用いて、限界電流値を測定した。錯体 **2a** の濃度は、1.25 mM であり、 $AD^{2/3}\nu^{-1/6}$ はフェロセンの実測値を使用した。⁴⁵ Levich 式に従い、2 段目 (2nd)、3 段目 (3rd) の過程の電子移動量 n として、 $n_{2nd} = 0.21$, $n_{3rd} = 0.23$ を算出した。 n は自然数であること、 $AD^{2/3}\nu^{-1/6}$ はフェロセンの値であること、過去に RDE を用いて測定した三核ポリヒドリド錯体の結果でも同様な値が算出されていること⁴⁶ から判断すると、 n の値が過小評価される傾向にあることが分かった。ここで得られた n の値は、単核錯体における 1 電子移動過程に相当していると考えた。なお、RDE 測定では、低電位側に掃引した場合、3, 4 段目の波形は低電位側から高電位側へ掃引した波形と異なって観察された。

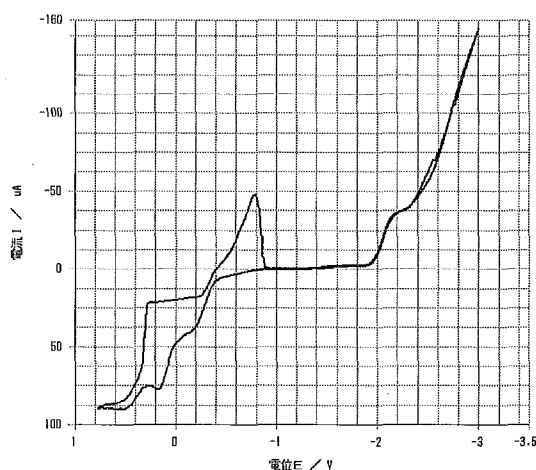


Figure 2 - 23 錯体 **2a** の限界電流値 (500 rps)

⁴⁴ rotating disk electrode (回転ディスク電極)

⁴⁵ 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学, 2003.

⁴⁶ a) 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学, 2004. b) 天神林 隆一, 修士論文, 東京工業大学, 2004.

2) 四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **9** の CV

錯体 **9f**, **9g** および **9h** の CV を測定した。測定結果を Table 2 - 21 にまとめ、錯体 **9f**, **9g** の全体掃引図を Figure 2 - 24 に示した。

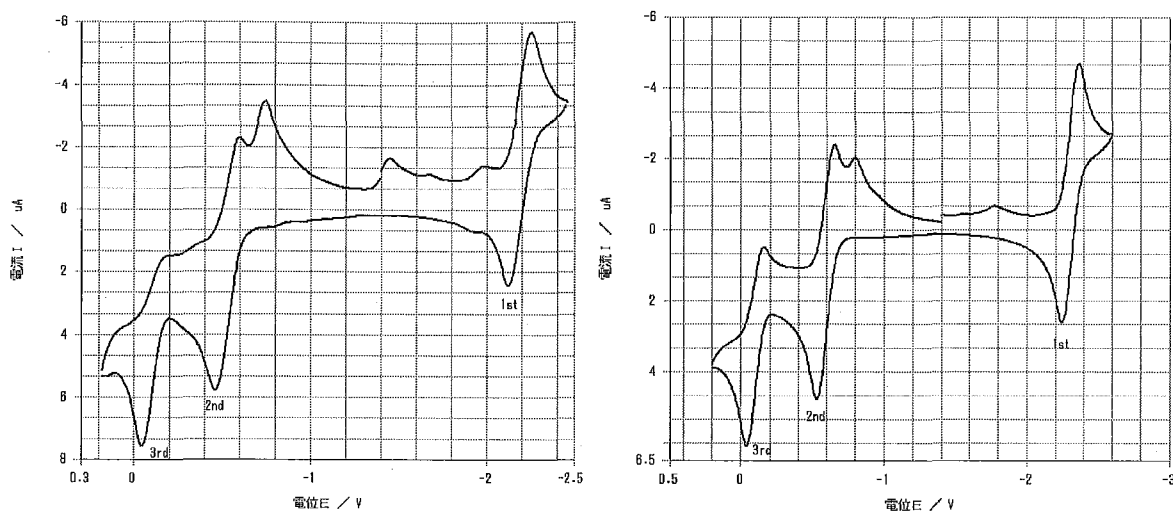


Figure 2 - 24 錯体 **9f**, **9g** のサイクリックボルタモグラム

(左 : 錯体 **9f**, 右 : 錯体 **9g**, 支持電解質 0.1 M [(ⁿBu)₄N][PF₆]/THF)

Table 2 - 21 四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **9** の CV 測定結果

complexes	resting potential [V]	wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_p [mV]	i_{pa}/i_{pc}	reversibility
9f	-0.90	1 st	-2123	-2254	-2188	131	0.94	quasi-reversible
		2 nd	-464	-6045	-534	141	0.86	quasi-reversible
		3 rd	-	-	-	-	-	irreversible
9g	-0.79	1 st	-2243	-2368	-2305	125	1.05	quasi-reversible
		2 nd	-535	-656	-596	122	0.91	quasi-reversible
		3 rd	-42	-158	-100	116	1.26	irreversible
9h	-0.79	1 st	-2362	-2476	-2429	114	0.91	quasi-reversible
		2 nd	-586	-696	-641	110	0.97	quasi-reversible
		3 rd	-56	-157	-106	101	0.96	quasi-reversible

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** と同様、Table 2 - 21 から分かるように、支持配位子の電子供与性が高まるに伴い、半波電位は低電位側にシフトしていく。また、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** と比較すると、テトラヒドリド錯体 **9** のほうがより高電位側に半波電位は観察されている。

3) モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 7 の CV

錯体 7b-BPh₄, 7e-BPh₄, 7f-BPh₄ および 7h-BF₄ の CV を測定した。測定結果を Table 2 - 22 にまとめ、錯体 7b-BPh₄ および 7f-BPh₄ の全体掃引図を Figure 2 - 25 に示した。

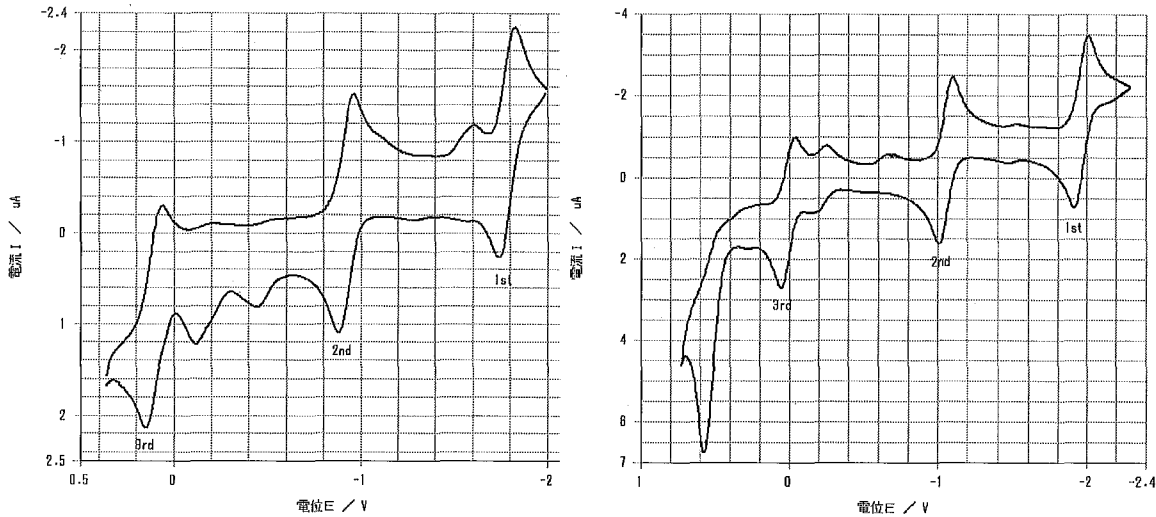


Figure 2 - 25 錯体 7b-BPh₄ および 7f-BPh₄ のサイクリックボルタモグラム

(左 : 錯体 7b-BPh₄, 右 : 錯体 7f-BPh₄, 支持電解質 0.1 M [(ⁿBu)₄N][PF₆]/THF)

Table 2 - 22 モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 7 の CV 測定結果

complexes	resting potential [V]	wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_p [mV]	i_{pa}/i_{pc}	reversibility
7b-BPh ₄	-0.61	1 st	-1735	-1826	-1780	91.0	1.00	quasi-reversible
		2 nd	-887.2	-966.3	-926.7	79.1	1.02	quasi-reversible
		3 rd	149.5	59.6	104.5	89.9	0.94	quasi-reversible
7e-BPh ₄	-0.72	1 st	-1922	-2006	-1964	84.0	1.05	quasi-reversible
		2 nd	-1017	-1097	-1057	80.0	0.89	quasi-reversible
		3 rd	45.3	-39.3	3.0	84.6	0.96	quasi-reversible
7f-BPh ₄	-0.70	1 st	-1913	-2010	-1961	97.0	0.99	quasi-reversible
		2 nd	-1012	-1107	-1059	95.0	0.96	quasi-reversible
		3 rd	58.1	-41.5	8.3	99.6	0.95	quasi-reversible
7h-BF ₄	-0.67	1 st	-2127	-2253	-2190	126	1.05	quasi-reversible
		2 nd	-1241	-1331	-1286	90	1.06	quasi-reversible
		3 rd	-96.3	-186	-141	90	1.37	quasi-reversible
		4 th	470	104	287	366	0.66	

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 2 と同様、Table 2 - 22 から分かるように、Cp 基上へのメチル基の導入に伴い、半波電位は低電位側にシフトした。また、モノカチオン性錯体 7 と中性ヘキサヒドリド錯体 2 を比較すると、錯体 7 の方が高電位側に観察された。これは、錯体のカチオ

ン化により錯体コアの電子密度が低下していることを明らかに示している。

また、錯体 **7f-BPh₄** について RDE を用い、限界電流値を測定した。錯体濃度は、0.91 mM であった。Levich 式に従い、各過程の電子移動量 n を算出した。3 段階の酸化還元過程は、それぞれ $n_{1st} = 0.21$, $n_{2nd} = 0.17$, $n_{3rd} = 0.19$ であり、錯体 **2a** の場合と同様に考察すると、各過程は 1 電子移動過程であると考えられる。

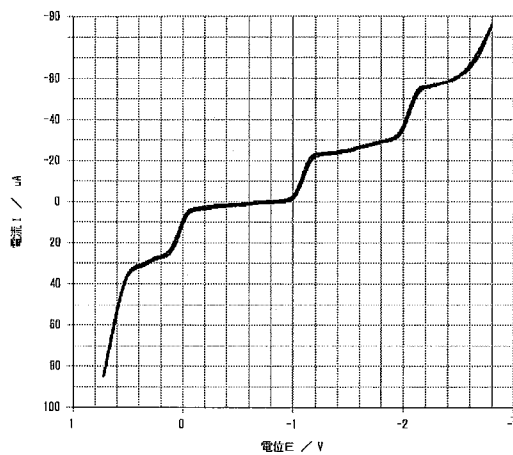


Figure 2 - 26 錯体 **7f-BPh₄** の限界電流値 (500 rps)

4) ジカチオン性四核ルテニウムオクタヒドリド錯体の CV

ジカチオン性四核ルテニウムオクタヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-H})_4][\text{BF}_4]_2$ (**8-BF₄**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-H})_4][\text{PF}_6]_2$ (**8-PF₆**) の CV を測定した。錯体 **8** は多数の酸化還元波が観察されたので、波形のみを示した (Figure 2 - 27)。この2種の錯体は常温で徐々に分解することが知られており、電位測定の際も構造を保てず分解してしまったものと考えられる。

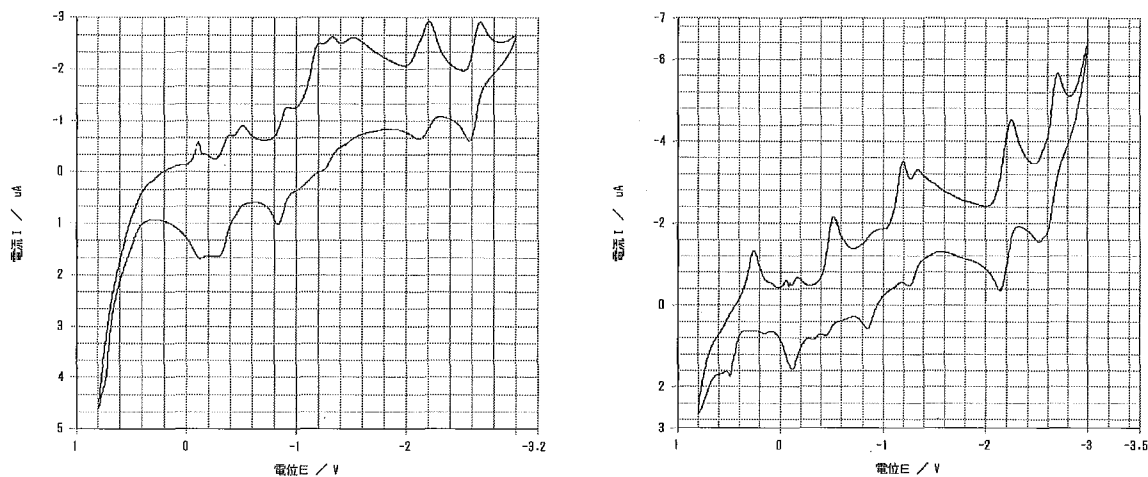


Figure 2 - 27 錯体 **8-BF₄** および **8-PF₆** のサイクリックボルタモグラム

(左 : 錯体 **8-BF₄**, 右 : 錯体 **8-PF₆**, 支持電解質 0.1 M $[(^t\text{Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ / THF)

5) 四核ルテニウムモノオキシ錯体 **10** の CV

錯体 **10** の CV を測定した。測定結果を Table 2 - 17 に示し、全体掃引図を Figure 2 - 28 に示した。

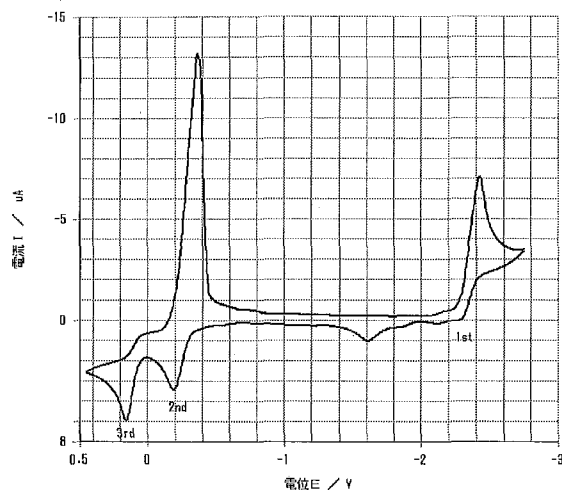


Figure 2 - 28 錯体 **10** のサイクリックボルタモグラム (支持電解質 0.1 M [(ⁿBu)₄N][PF₆]/THF)

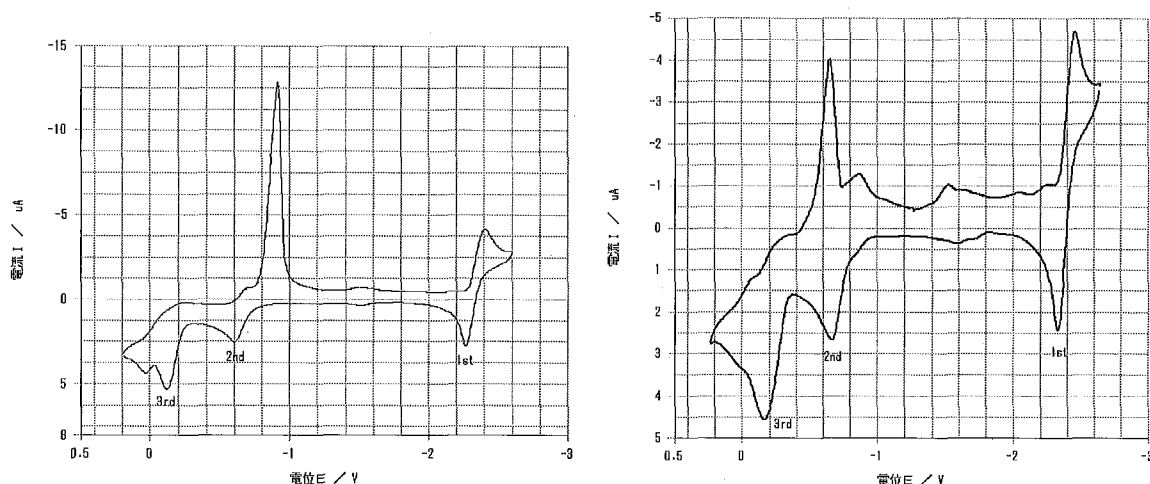
Table 2 - 12 四核ルテニウムモノオキシ錯体 **10** の CV 測定結果

complexes	resting potential [V]	wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_p [mV]	i_{pa}/i_{pc}	reversibility
10	-0.66	1 st	-	-2341	-	-	-	irreversible
		2 nd	-188	-297	-243	110	0.93	quasi-reversible
		3 rd	158.7	-	-	-	-	irreversible

テトラヒドロフランの電位窓内で三段階の酸化還元波が観察された。全体掃引で 2 段目に観察された大きな酸化還元波は、2 段目のみで折り返すと、通常観察されるような準可逆な波として観察された。

6) 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 4 の CV

錯体 **4a**, **4c** の CV を測定した。結果を Table 2 - 23 に示し、各錯体の全体掃引図を Figure 2 - 29 に示した。

Figure 2 - 29 錯体 **4a**, **4c** のサイクリックボルタモグラム

(左：錯体 **4a**、右：錯体 **4c** 支持電解質 0.1 M [(ⁿBu)₄N][PF₆] / THF)

Table 2 - 23 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の CV 測定結果

complexes	resting potential [V]	wave	E_{pa} [mV]	E_{pc} [mV]	$E_{1/2}$ [mV]	ΔE_p [mV]	i_{pa}/i_{pc}	reversibility
4a	-0.92	1 st	-2268	-2406	-2337	138	1.20	quasi-reversible
		2 nd	-610	-702	-656	92	0.98	quasi-reversible
		3 rd	-113					irreversible
4c	-0.72	1 st	-2325	-2448	-2386	123	0.96	quasi-reversible
		2 nd	-663	-765	-714	102	0.85	quasi-reversible
		3 rd	-142					irreversible

テトラヒドロフランの電位窓内で 3 段階の酸化還元波が観察された。電子供与性の高い Cp* 基を有する錯体 **4c** のほうが、より低電位側にシフトして観察された。錯体 **4a** では 2 段階のみで折り返して掃引すると、全体掃引で観察された大きな酸化還元波ではなく、通常観察されるような準可逆な波として観察された。作用電極を炭素に変えて測定しても、波形に変化は見られなかった。

多核ポリヒドリド錯体の CV の考察

核数の影響

金属クラスター中の中心金属数の増加に伴って、酸化還元電位がどのように変化するのは、金属付加則 (Metal-additivity) の検証という観点で興味もたれているが、モデル錯体があまり存在しないこともあり、ほとんど明らかにされていない。Calvo-Perez らは、二核、三核、四核コバルトカルボキシレート錯体の $-1/0$ 価の酸化還元電位は、核数の増加に伴い、高電位側にシフトすることを見出し、核数の増加により

HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップが減少することを SCF Fenske-Hall 法を用いた計算より明らかにしている。⁴⁷

Cp**基を支持配位子とする二核ルテニウムテトラヒドリド錯体、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2h** の1電子酸化還元電位を比較した。二核、三核錯体の CV は四核・五核錯体と同条件で測定した (なおテトラヒドロフランの掃引幅内では二核および三核錯体の還元波は観察されなかった)。また、Cp 基を支持配位子とする四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a**、五核ルテ

ニウムヘプタヒドリド錯体 **4a** の1電子酸化還元電位 ($+1/0$) を比較した。これらのデータを Table 2-24に示した。

錯体の多核化により相互作用する d 軌道の数が増加することで、HOMO のエネルギー順位が上昇し、LUMO のエネルギー順位が下降することが予測される (Figure 2-30)。実験結果では、錯体が多核化するに従い、1電子酸化還元電位 ($+1/0$) が大きく低電位シフトした。これは、酸化反応が進行しやすくなったこと、すなわち錯体の HOMO から電子を奪いやすくなったことを示している。これは、HOMO のエネルギーレベルが上昇していることを意味しており、Figure 2-30の予測を裏付ける結果である。また、二核・三核錯体では還元波が観察されていないのに対して、四核・五核錯体では、多段階の酸化還元過程が存在することも明らかにした。これから、中心金属の増加と金属-金属結合の増加により、多核化するほうが、多段階酸化還元反応には有利に働くことが分かる。

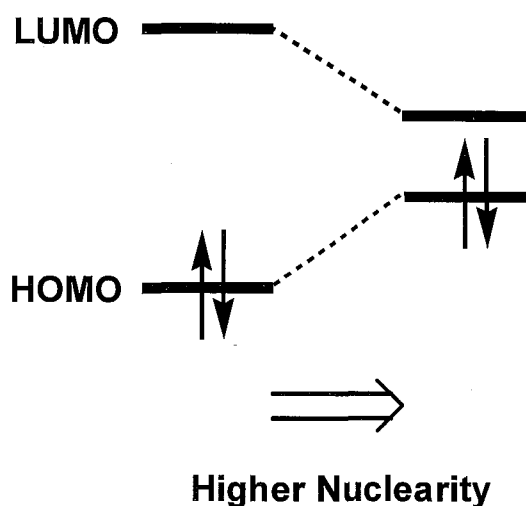


Figure 2-30 多核化に伴う HOMO, LUMO の変化

⁴⁷ Calvo-Pertz, V.; Vega C., A.; Cortes, P.; Spodine, E. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 333, 15.

Table 2 - 24 Cp**, Cp 系多核ポリヒドリド錯体の1電子酸化還元電位 (+1/0, vs Ag/Ag⁺)

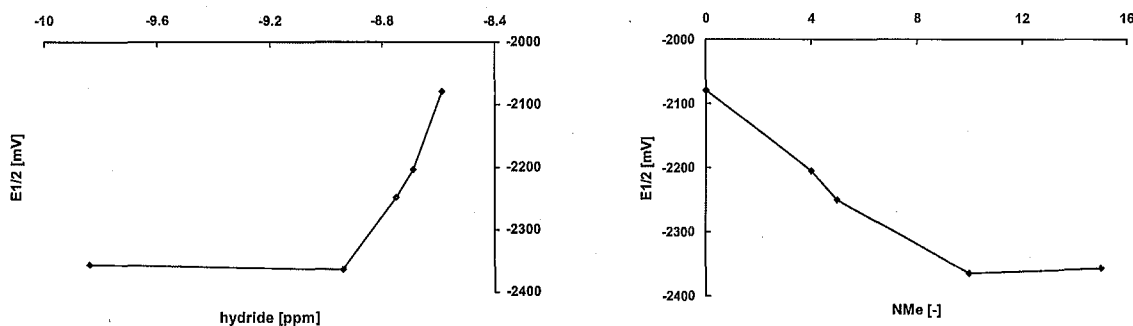
complexes	$E_{1/2}$ [mV]
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_4$	-75
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_3\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$	-524
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2h)	-875
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2a)	-386
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4a)	-656

支持配位子の影響

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体**2**のヒドリド配位子の化学シフト値と半波電位 $E_{1/2}$, C_5 環上のメチル基の数との間には相関が観察された。Table 2 - 25にそれらのデータを示し、Figure 2 - 31, Figure 2 - 32に相関図を示した。なお、錯体**2c**は波形が他の四核錯体と異なったため、グラフから外している。これから、支持配位子による錯体の電子制御が可能であることが明らかである。錯体**2f**, **2g**は、ともに**2a**, **2b**, **2e**で観察された最も低電位側の酸化還元波 (Table 2 - 25の1st) が観察されていない。 N_{Me} と $E_{1/2}$ (1st)との相関式は $E_{1/2}^{1\text{st}} = -34.357N_{\text{Me}} - 2576.6$ で表される。よって、**2f** ($N_{\text{Me}} = 10$), **2g** ($N_{\text{Me}} = 15$) の場合、それぞれ予想される $E_{1/2}^{1\text{st}}$ は -2920, -3092 [mV] であって、テトラヒドロフランの電位窓 (-3000 mV) を越すことになり、これが観察されない原因であると考えられる。

Table 2 - 25 錯体**2**の半波電位 ($E_{1/2}$), ヒドリド配位子の化学シフト値および C_5 環上のメチル基の数 (N_{Me})

complexes	¹ H NMR		$E_{1/2}$ [mV]			
	Ru-H (δ /ppm)	N_{Me}	1 st	2 nd	3 rd	4 th
2a	-8.59	0	-2577	-2079	-386	-
2b	-8.69	4	-2712	-2204	-506	-
2e	-8.75	5	-2750	-2249	-548	-193
2c	-8.90	8	-	-2181	-	-
2f	-8.94	10	-	-2364	-631	-238
2g	-9.84	15	-	-2356	-841	-305

Figure 2 - 31 2nd $E_{1/2}$ [mV] とヒドリド配位子の化学シフト値 (左図) およびメチル基の数 (右図) の相関

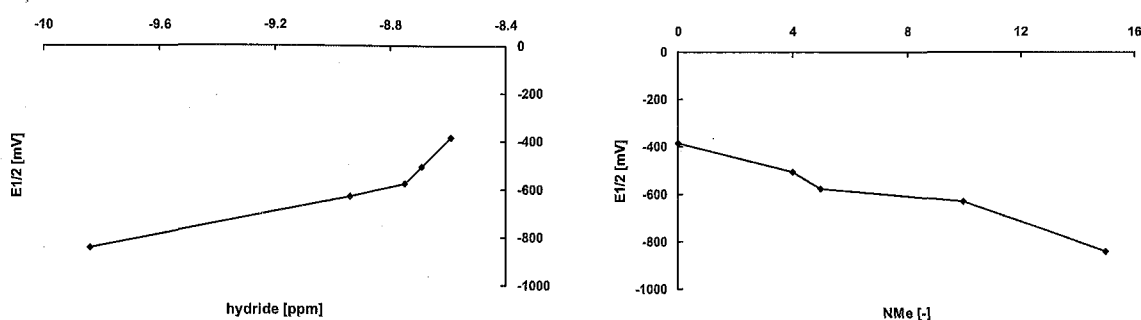


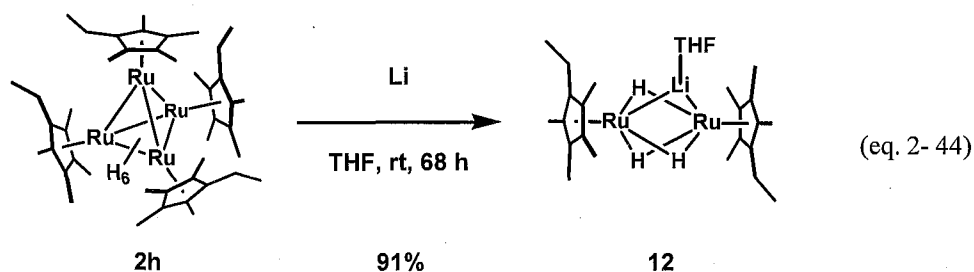
Figure 2-32 3^{rd} $E_{1/2}$ [mV] とヒドリド配位子の化学シフト値 (左図) およびメチル基の数 (右図) の相関

第10節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の還元反応

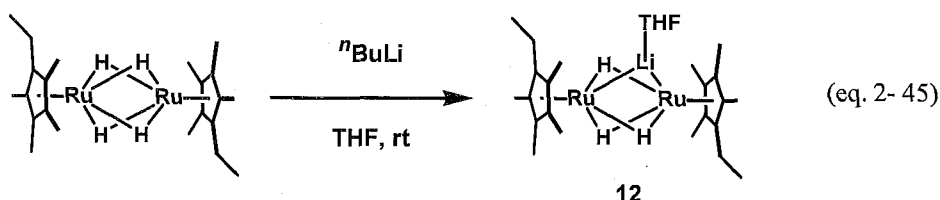
前節での CV の結果に基づき、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の還元反応を行い、還元体の捕捉を目指した。反応には、Cp**基を支持配位子として有する四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2h** を用いた。なお、アニオン性錯体が生成する場合、空気中の水分に対して鋭敏に反応することが予想されるので、還元反応の実験作業はすべてグローブボックス内で行った。

リチウムによる錯体 **2h** の還元反応 ～二核ルテニウムトリヒドリド錯体の生成～

錯体 **2h** のテトラヒドロフラン溶液に対して過剰量のリチウムを加えて室温で攪拌したところ、溶液の色が赤紫色から橙色に変化した。68 時間後に余剰のリチウムをろ過することで除去したのち、減圧下で溶媒を留去することにより、中性二核ルテニウムトリヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Li}(\text{THF}))(\mu\text{-H})_3$ (**12**)) を収率 91% で得た (eq. 2-44)。これより、リチウムによる還元では四核錯体が分解し、二核錯体が生成することを見出した。錯体 **12** は門田が二核ルテニウムテトラヒドリド錯体と $n\text{BuLi}$ との反応から合成を報告している (eq. 2-45)。⁴⁸

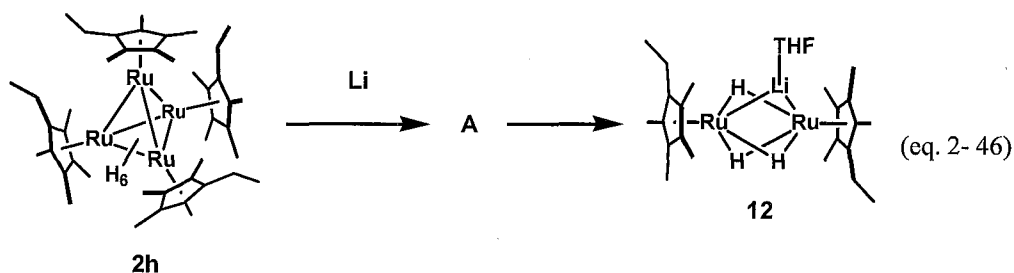


⁴⁸ 門田 奈歩子, 修士論文, 東京工業大学, 2005.



錯体 **12** は ^1H , ^{13}C NMR スペクトルにより同定した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが δ -16.76 に 3H 分の積分強度で観察され、 Cp^{**} 基に基づくシグナルは δ 0.92, 1.83, 2.23 に観察された。また、分子内には 1 分子のテトラヒドロフランが含まれており、リチウムに配位しているものと考えられる。 ^{13}C NMR スペクトルには、 δ 76.3, 76.7, 83.1 にシグナルが観察された。錯体 **12** は内圏型の中性錯体であり、トルエンやペンタンなどの非極性溶媒に可溶である。また錯体 **12** はメタノールによりプロトン化され、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体を生成する。

反応の経時変化を ^1H NMR により追跡すると、28 時間後に中間体 **A** と考えられる錯体の幅広なピークを δ -9.7 に確認するとともに錯体 **12** の生成を確認した。41 時間後には錯体 **2h** のシグナルは消失し、中間体 **A** と錯体 **12** のシグナルが観察された。116 時間後には全て錯体 **12** に転化し、また δ -14.7~-15.2 付近に幅広なシグナルが観察された (eq. 2-46)。

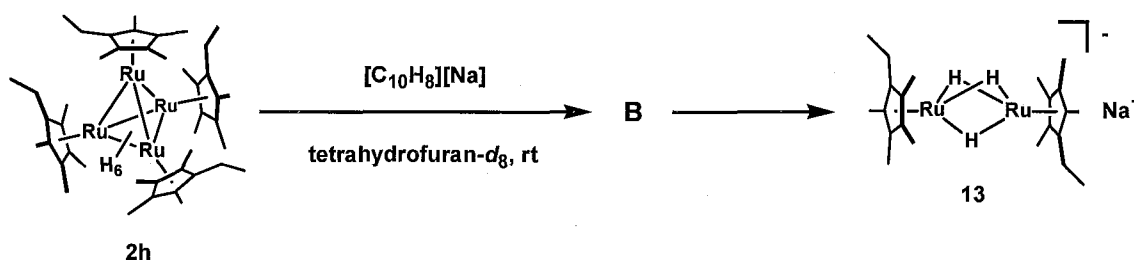


サンプルチューブ実験では中間体と考えられる錯体 **A** が検出されたが、シュレンク反応管でリチウムを用いた還元反応では錯体 **A** の生成は確認できなかった。それには 2 つの理由が考えられる。第 1 にリチウムの原子量が 6.941 と錯体の分子量に対して非常に小さいため、当量を量り取るのが困難であること、第 2 にサンプルチューブ実験の場合攪拌が不可能であるために、固液反応であるリチウムの還元反応が進行しにくく、実験によって反応時間が大きく異なってしまう点である。このため、本反応は再現性をとることが非常に難しい。そこで異なる還元剤の作用を試みた。

ナトリウムナフタレニドによる錯体 **2h** の還元反応

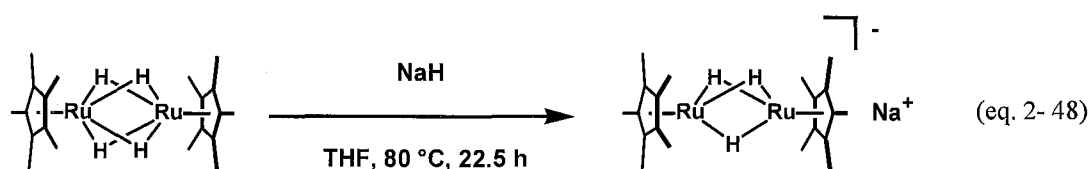
～アニオン性二核ルテニウムトリヒドリド錯体の生成～

錯体 **2h** の tetrahydrofuran- d_8 溶液を調製し、内部標準としてシクロヘプタンを加えた。2.5 倍モル量のナトリウムナフタレニドを加えて、反応の経時変化を追跡した。10 分後の ^1H NMR スペクトルには、錯体 **2h** のシグナルは消失し、 δ -20.5, 22.9 に中間体 **B** と考えられる幅広なピークが観察された。時間の経過に従い、アニオン性二核ルテニウムトリヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3][\text{Na}]$ (**13**) の生成が観察された (eq. 2-47)。



(eq. 2-47)

錯体 **13** は ^1H NMR スペクトルに基づき同定した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが δ -16.69 に 3H 分観察され、 Cp^* 基に基づくシグナルは δ 0.93, 1.88, 1.89, 2.27 に観察された。 Cp^* 基を支持配位子ならびに Na^+ を対カチオンとして有する二核アニオン性トリヒドリド錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3][\text{Na}]$ は、門田により二核ルテニウムテトラヒドリド錯体と NaH との反応から合成が報告されており、そのスペクトルデータはよく似ている (eq. 2-48)。⁴⁸



(eq. 2-48)

中間体 **B** と錯体 **13** の混合物の溶液に対して、メタノールを添加すると錯体 **2h** と二核ルテニウムテトラヒドリド錯体が生成した。また、錯体 **13** に対して、メタノールを反応させると、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体が生成した。⁴⁹ 従って、錯体 **B** にメタノールを反応させると、錯体 **2h** が生成していると考えられ、これより錯体 **B** は四核構造を保持していると予想される。

⁴⁹ 二核ルテニウムテトラヒドリド錯体以外に、 δ -16.81 にシグナルを有する錯体 **C**、 δ -7.52 にシグナルを有する錯体 **D** を観測した。生成比は二核ルテニウムテトラヒドリド錯体:錯体 **C**:錯体 **D** = 88:9:3 (ヒドリドシグナルの面積比) であった。

錯体 **B** の構造はまだ明らかでないが、反磁性錯体であり、現在のところジアニオン性四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と考えている。錯体 **B** のヒドリド数を6と仮定し、 δ -20.5, 22.9 のヒドリドシグナルの積分比の総和を錯体 **B** のヒドリド配位子の積分比として、この反応における錯体のモル分率変化をFigure 2-33に示した。これより、錯体 **2h** の還元反応は、反応初期において速やかに中間体である錯体 **B** を生成し、しかしその構造を保つことができずに、アニオン性二核錯体 **13** へと分解していくことが分かる。今後はこのアニオン錯体の単離、正確な同定ならびに構造決定が大きな課題である。

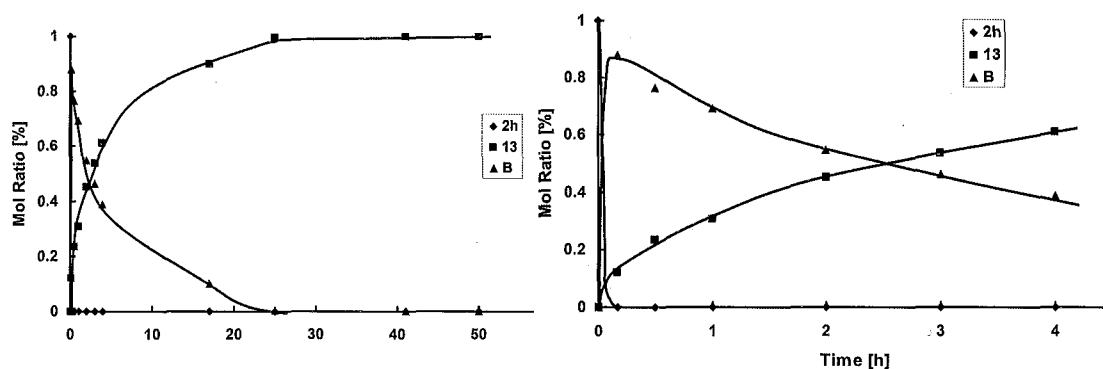


Figure 2-33 錯体 **2h** とナトリウムナフタレニドとの反応の経時変化 (左：全体図, 右：反応初期の拡大図)

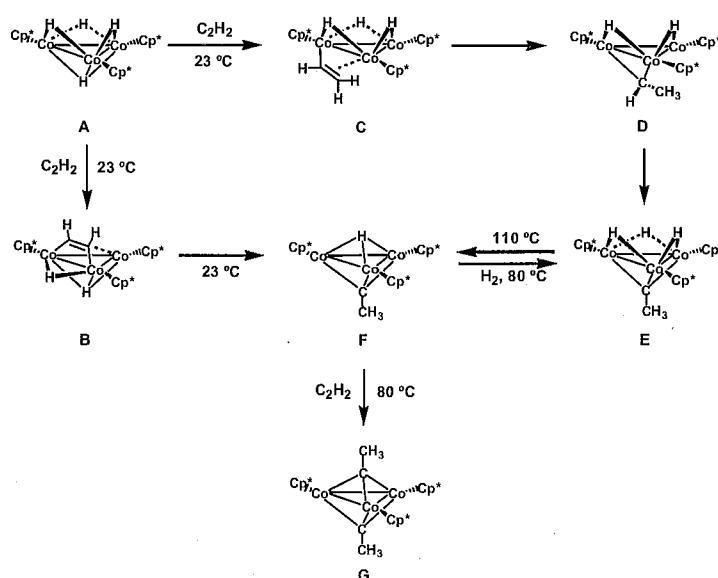
第3章

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と アルキンとの反応

第3章 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアルキンとの反応

第1節 緒言

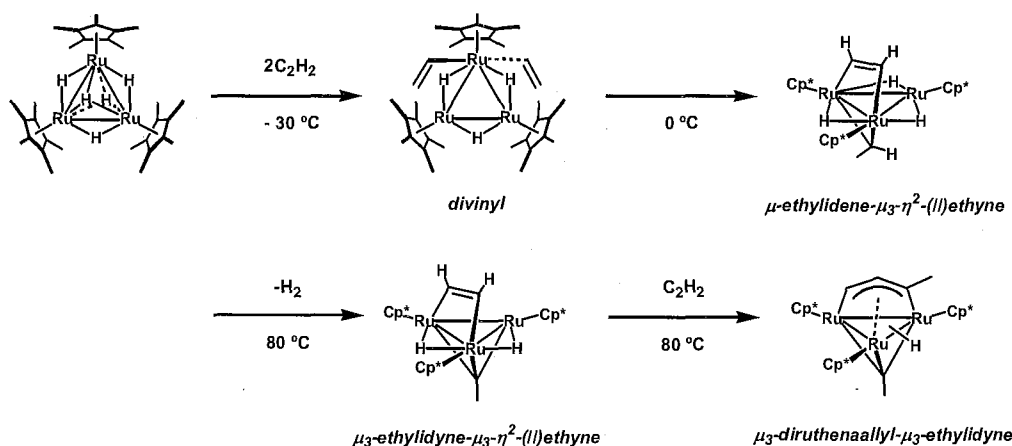
アルキンと金属クラスターとの反応は、小分子の金属表面への化学吸着、および炭素-炭素三重結合切断のモデルとして多くの研究がなされてきた。以下に三核ヒドリドクラスターとアルキンの反応の報告例を2例示した。Caseyらは、Cp*基を支持配位子とする三核コバルトテトラヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)}_3\text{Co}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})$ (A) とアセチレンとの反応からビス三重架橋エチリジン錯体 (G) が生成する反応機構を詳細に検討した (Scheme 3-1)。¹ その結果、ビス三重架橋エチリジン錯体 (G) の生成は、2通りの反応経路を経ることが明らかにされた。1つは、アセチレンの Co-H 結合への挿入と続く C-H 結合の切断により三重架橋平行配位型エチン錯体 (B) が生成したのち、三重架橋エチリジンモノヒドリド錯体 (F) が生成する機構である。もう1つの経路は、アセチレンが Co-H 結合に挿入することによって、ビニル錯体 (C) が生成し、さらにビニル基が Co-H 結合に挿入することによって架橋エチリデン錯体 (D) が生成したのち、エチリデン基が Co-H 結合に挿入することにより三重架橋エチリジントリヒドリド錯体 (E) を生成するというものである。錯体 E を加熱すると脱水素が起き、三重架橋エチリジンモノヒドリド錯体 (F) を生成する。三重架橋エチリジンモノヒドリド錯体 (F) は加熱条件下でもう1分子のアセチレンと反応し、ビス三重架橋エチリジン錯体 (G) を生成する。



Scheme 3-1 三核コバルトトリヒドリド錯体によるアセチレンの活性化

¹ (a) Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Widenhofer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4607. (b) Casey, C. P.; Widenhofer, R. A.; Hallenbeck, S. L.; Hayashi, R. K.; Powell, D. R.; Smith, G. W. *Organometallics* **1994**, *13*, 1521. (c) Casey, C. P.; Widenhofer, R. A.; Hallenbeck, S. L. *Organometallics* **1993**, *12*, 3788.

竹森は、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とアセチレンとの反応を検討し、アセチレンが逐次的に反応していくことを明らかにした (Scheme 3 - 2)。² 低温では2分子のアセチレンが Ru-H 結合に挿入し、ジビニル錯体が生成する。これを昇温すると挿入と C-H 結合の切断が起き、 μ -エチリデン- μ_3 -(//)エチン錯体が生成したのち、架橋エチリデン配位子の C-H 結合切断により、 μ_3 -エチリジン- μ_3 - η^2 -(//)エチン錯体が生成する。さらに1分子のアセチレンが反応することによって、 μ_3 -ジルテナアリル- μ_3 -エチリジン錯体が生成することを見出した。



Scheme 3 - 2 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とアセチレンの反応

このように、三核錯体上では複数の金属中心が協奏的にアセチレン分子を活性化し、また取り込まれたアセチレン分子はクラスター上で様々な配位形式の炭化水素配位子へと変換されていくことが分かる。これは、金属表面上における有機基質の活性化のモデルとして有用なものと考えられている。

金属表面でのモデルとしてアルキンの配位を考えると (Figure 3 - 1)、上記の三核錯体の反応はモデル **A** に相当する。4つの金属により活性化されたモデル **B** を検証するためには、四核錯体とアルキンとの反応を追及する必要がある。現在知られているアルキンが相互作用する最大核数は四核であり、多金属中心によるアルキンの協奏的な活性化の機構を考える上でも、四核錯体とアルキンとの反応の検討が重要である。

これまでに X 線構造解析によってその構造が明らかにされてきた四核アルキン錯体の代表的な配位様式を Figure 3 - 1 に示した。³ 最も一般的なものが **a** に示した butterfly 型である。a の金

² (a) 竹森 利郁, 学位論文, 東京工業大学, 2001. (b) Takao, T.; Takemori, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* 2002, 21, 5190.

³ Sappa, E.; Tiripicchio, A.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* 1983, 83, 203 and references therein.

属-金属結合が1つ切断されると、square planar 型の錯体 **b** が得られる。また、**c** は square planar 型であるが、アルキン炭素が4つの金属に対し結合している点が **b** とは異なる。このような butterfly 型や square planar 型錯体による骨格変換を伴った基質の活性化は、二核や三核錯体には見られない四核錯体独特の反応形式である。第1章で述べたように四核錯体の骨格変換反応においては tetrahedral 型の錯体を出発原料として、反応過程において金属-金属結合を切断することによって不飽和座を発生させるのが有効な手法であると考えられる。

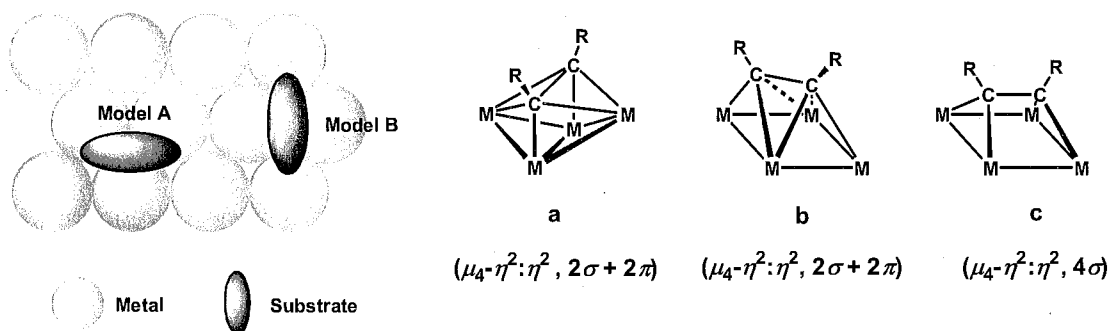
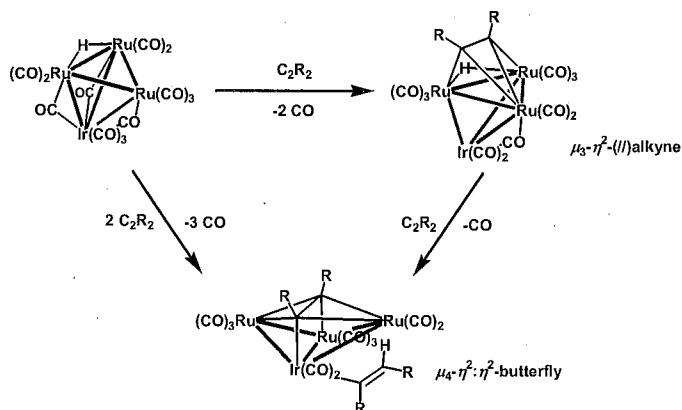


Figure 3-1 金属表面におけるアルキンの配位モデル (左), 四核錯体上のアルキンの配位様式 (右)

Süss-Fink らは、イリジウムとルテニウムからなる混合金属四核錯体 $\text{IrRu}_3(\text{CO})_{13}\text{H}$ と内部アルキンとの反応を検討している (Scheme 3-3)。⁴ 等モル量の内部アルキンとの反応には、 $\mu_3\text{-}\eta^2$ 平行配位したアルキン錯体得られ、さらに等モル量の内部アルキンと反応させると、金属-金属結合が切断され、 $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -配位したバタフライ型錯体得られる。



Scheme 3-3 混合金属四核錯体による内部アルキンの活性化

⁴ Ferrand, V.; Süss-Fink, G.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3825.

これからも分かるように、四核錯体は基質の活性化において、様々な基質の配位形式、骨格構造をとることが予想される。反応場としても2つの金属からなる稜、3つの金属からなる三核平面を持ち、さらに骨格変換により4つの金属からなる butterfly 型や square planar 型骨格を取ることも可能である。また複数の金属-金属結合により結び付けられた4つの金属中心は、多点配位を可能にするとともに、多電子移動を円滑に行うことができる。これら複数の要素を制御することが、四核錯体反応場の構築には不可欠であると考えられる。

また、これまで四核クラスターとアルキンとの反応は主にカルボニルクラスターを対象として展開されてきた。カルボニルクラスターは熱反応では一酸化炭素の脱離により、不均化反応が進行することが多く、最終的に得られた錯体がたとえ四核錯体であっても、クラスター骨格を保持したまま、クラスター上でアルキンを活性化しているというかどうかは明らかでないことが多い。錯体 **2a** は熱的には 100 °C 付近までは安定であり、クラスター骨格を保ったまま、アルキンの活性化が期待でき、これは金属表面上で段階的にアルキンが活性化されていくモデルになりうるものと予想される。

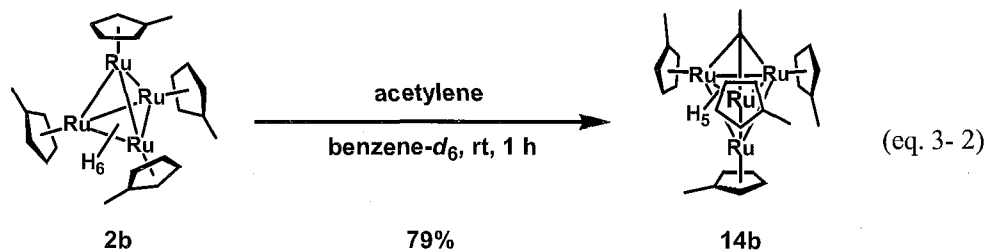
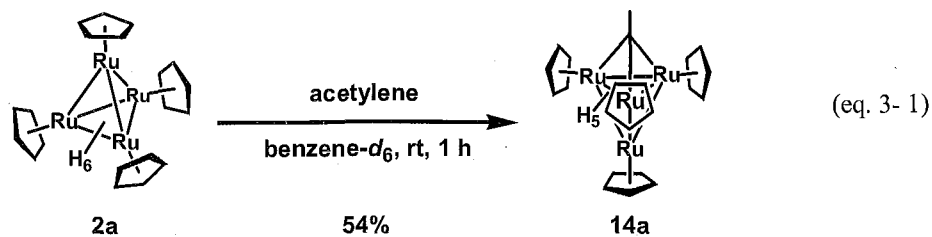
本章では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** とアルキンとの反応を検討した。アセチレンとの反応では、逐次的にアセチレンを取り込み、最終的にビス三重架橋エチリジン錯体が生成することを明らかにした。内部アルキンとの反応では、最終的にビス三重架橋アルキリジン錯体が生成し、その反応過程において、四核錯体骨格の変換および炭素-炭素三重結合の切断が起きていることを明らかにした。

第2節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアセチレンとの反応

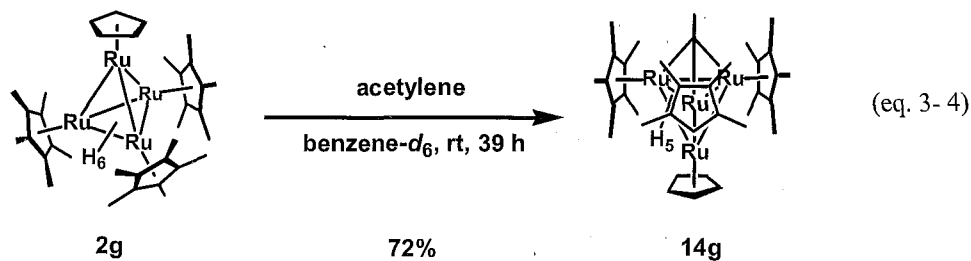
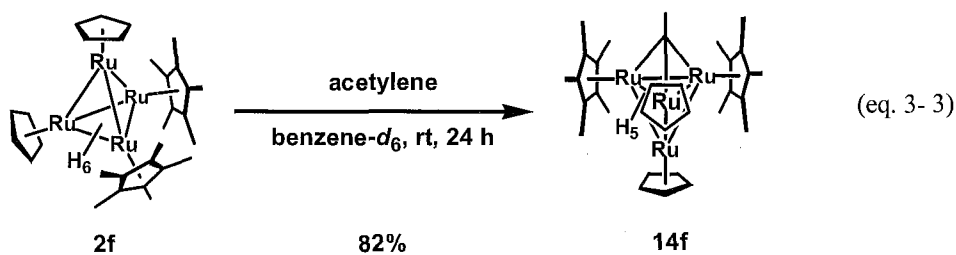
四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアセチレンの反応

～四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体の生成～

まず最も単純なアルキンであるアセチレンと錯体 **2a** との反応を検討した。錯体 **2a** の benzene-*d*₆ 溶液を凍結脱気したのちに、1気圧のアセチレンを導入し、室温で1時間反応させた。反応を ¹H NMR で追跡し、経過を観察するとともに反応の終了を確認した。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (**14a**) を収率 54% で得た (eq. 3-1)。Cp 環上にメチル基を1つ有する錯体 **2b** も、アセチレンと同様な条件下で反応し、四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (**14b**) を収率 79% で得た (eq. 3-2)。



Cp/Cp*混合錯体である錯体 **2f**, **2g** も、錯体 **2a**, **2b** より反応時間は長くなるが同様に反応し、四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂Ru₄($\mu\text{-H}$)₅($\mu_3\text{-CCH}_3$) (**14f**) (eq. 3-3), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₃Ru₄($\mu\text{-H}$)₅($\mu_3\text{-CCH}_3$) (**14g**) (eq. 3-4) をそれぞれ収率 82%, 72% で得た。反応を通して観察されたのは、原料錯体 **2** と生成物 **14** のみであり、中間体は観察されなかった。



四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 14 の同定

錯体 14 は ^1H , ^{13}C NMR スペクトル、元素分析に基づいて同定した。錯体 14a は錯体 2a とエチレンとの反応で生成することが既に報告されており、⁵ スペクトルデータをもとに同定した。Table 3 - 1, Table 3 - 2 に四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 14 の ^1H , ^{13}C NMR スペクトルデータを示した。いずれの錯体も三重架橋エチリジン炭素が δ_c 300~310 付近に観察され、メチル基は δ_H 45~55, δ_H 3.6~4.2 付近に、ヒドリド配位子は δ_H -15~-18 付近に観察された。

錯体 14a において、分子内にはエチリジン配位子と Cp 基の重心を貫く 3 回軸が存在するため、Cp 基は積分強度比 3:1 のシグナルとして、 δ 4.67, 4.94 に観察された。錯体 14b でも MeCp 基は積分強度比 3:1 の 2 組のシグナルとして観察された。

錯体 14f にアセチレン分子は、 Cp_2Cp^* と CpCp^*_2 の 2 つの三核平面から取り込まれる可能性があるが、 ^1H NMR スペクトルのデータより、 CpCp^*_2 面に取り込まれ反応したことが分かった。 ^1H NMR スペクトルにおいて、2 つの等価な Cp^* 基に基づくシグナルは、 δ 1.69 に 30H 分の積分強度を持つシグナルとして観察された。錯体 14g にはアセチレンは Cp^*_3 面から取り込まれ、 ^1H NMR スペクトルにおいて、 Cp^* 基、Cp 基に基づくシグナルは δ 1.80, 4.86 にそれぞれ 45H, 5H 分の積分強度を持つシグナルとして観察された。

Table 3 - 1 錯体 14 の ^1H NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	RuH	$\mu_3\text{-CCH}_3$	solvent, temperature	ref.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14a)	-15.61	3.77	benzene- d_6 , rt	this work
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14b)	-15.57	3.90	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14f)	-15.96	3.86	toluene- d_8 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14g)	-16.51	3.76	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14h)	-17.78	4.14	benzene- d_6 , rt	6

Table 3 - 2 錯体 14 の ^{13}C NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	$\mu_3\text{-CCH}_3$	$\mu_3\text{-CCH}_3$	solvent, temperature	ref.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14a)	53.7	308.1	benzene- d_6 , rt	this work
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14b)	53.3	306.5	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14f)	48.2	307.9	toluene- d_8 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14g)	46.5	311.2	benzene- d_6 , rt	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (14h)	50.3	312.6	benzene- d_6 , rt	6

これまでに報告された主な三重架橋エチリジン錯体の NMR スペクトルデータおよび X 線結晶構造解析による三重架橋エチリジン配位子の C-C 間距離を Table 3 - 3 に示した。金属や補助配位

⁵ 大木 靖弘, 学位論文, 東京工業大学, 2002.

⁶ 伊藤 大, 修士論文, 東京工業大学, 1999.

子により化学シフト値は異なるが、いずれも δ_c 220~430 の範囲に三重架橋エチリジン炭素が観察され、 δ_c 42~56 の範囲にメチル基が観察される。錯体 **14** の三重架橋エチリジン配位子のシグナルもこの範囲に含まれている。

Table 3 - 3 主な三重架橋エチリジン錯体 NMR スペクトルデータおよび三重架橋エチリジン配位子の C-C 間距離

complexes	¹ H NMR		¹³ C NMR		X-ray C-C (Å)	ref.
	μ_3 -CCH ₃	μ_3 -CCH ₃	μ_3 -CCH ₃	μ_3 -CCH ₃		
Trinuclear complexes						
(η^5 -C ₅ H ₄ Me) ₃ Mo ₃ (CO) ₆ (μ_3 -CCH ₃)	3.82		269.1	54.0	1.57(2)	7
	3.79			53.8		
Fe ₃ (CO) ₉ (μ_3 -H) ₃ (μ_3 -CCH ₃)	4.30			45.7	1.468(14)	8
(η^5 -C ₅ H ₅)Fe ₃ (CO) ₆ (μ -CO) ₂ (μ_3 -CCH ₃)			333	52		9
[Fe ₃ (CO) ₁₀ (μ_3 -CCH ₃)] [PPh ₄]	4.18		289	44.3		10
Ru ₃ (CO) ₉ (μ_3 -H) ₂ (μ_3 -CCH ₃)					1.511(20)	11
{(η^5 -C ₅ Me ₅)Ru} ₃ (μ -CO) ₃ (μ_3 -CCH ₃)	4.96		308.8	54.5		12
[(η^5 -C ₅ Me ₅)Ru ₃ (μ -CO) ₃ (μ_3 -CCH ₃)] [BF ₄]	4.37				1.49(2)	13
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₂ (μ_3 -S)(μ_3 -CCH ₃)	3.11		309.5	42.2	1.371(8)	14
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₂ (μ_3 -PPh)(μ_3 -CCH ₃)	3.14		296.6	43.5		
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₂ (μ_3 -ZnMe)(μ_3 -CCH ₃)	3.79		424.0	49.4		15
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₂ (μ_3 -ZnEt)(μ_3 -CCH ₃)	3.79		424.3	49.5		
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₂ (μ_3 -Li)(μ_3 -CCH ₃)	4.36		418.9	49.5		
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₃ (μ_3 - η^2 -HAlMe)(μ_3 -CCH ₃)	4.14		308.3	46.5		16
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₃ (μ_3 - η^2 -HAlEt)(μ_3 -CCH ₃)	4.15		307.8	46.6	1.507(8)	
Os ₃ (CO) ₁₀ (μ -H)(μ_3 -CCH ₃)	4.54		297.7			17
Os ₃ (CO) ₈ (μ -H) ₃ (μ_3 -CCH ₃)	4.43				1.48(3)	18
Co ₃ (CO) ₉ (μ_3 -CCH ₃)					1.53(3)	19
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Co ₃ (CO) ₃ (μ -CO)(μ_3 -CCH ₃)					1.55(3)	20
(η^5 -C ₅ H) ₃ Co ₃ (μ_3 -CCH ₃) ₂	4.83		407.4	50.86	1.518(7)	21

⁷ Akita, M.; Noda, K.; Takahashi, Y.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1995**, *14*, 5209.

⁸ (a) Wong, K. S.; Fehlner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 966. (b) Wong, K. S.; Haller, K. J.; Dutta, T. K.; Chipman, D. M.; Fehlner, T. P. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3197.

⁹ (a) Brun, P.; Dawkins, G. M.; Green, M.; Mills, R. M.; Salaun, J.-Y.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 966. (b) Brun, P.; Dawkins, G. M.; Green, M.; Mills, R. M.; Salaun, J.-Y.; Stone, F. G. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1357. この錯体の構造解析は他のグループも報告している。

Rybin, L. V.; Petrovskaya, E. A.; Struchkov, Y. T.; Batsanov, A. S.; Rybinskaya, M. I. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, 63.

¹⁰ Lourdichi, M.; Mathieu, R. *Organometallics* **1986**, *5*, 2067.

¹¹ Sheldrick, G. M.; Yesinowski, J. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 873.

¹² Forrow, N. J.; Knox, S. A. R.; Morris, M. J.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 234.

¹³ Connelly, N. G.; Forrow, N. J.; Knox, S. A. R.; Macpherson, K. A.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 16.

¹⁴ 松原 公紀, 学位論文, 東京工業大学, **2002**.

¹⁵ 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学, **2003**.

¹⁶ 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学, **2004**.

¹⁷ Went, M. J.; Sailor, M. J.; Bogdan, P. L.; Broch, C. P.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *107*, 6023.

¹⁸ Bauer, J. A. K.; Chung, J.-H.; Boyd, E. P.; Liu, J.; Strickland, D. S.; Kneuper, H.-J.; Shapley, J. R.; Shore, S. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1405.

¹⁹ Sutton, P. W.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 261.

²⁰ McCallum, R. S.; Penfold, B. R. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 1688.

²¹ (a) Wadepohl, H.; Pritzkow, H. *Polyhedron* **1989**, *8*, 1939. (b) Wadepohl, H.; Pritzkow, H. *J. Organomet. Chem.*

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Co}_3(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-CCH}_3)$	3.73		42.2	1.38(6)	22
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$				1.477(7)	23
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-CCH}_3)$				1.448(9)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Co}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCH}_3)$	5.12	316.1	45.7		24
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CCH}_3)$	3.39			1.494(8)	25
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CCH}_3)$				1.497(9)	26
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CoMoNi}(\text{CO})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$	3.70				27
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CCH}_3)$	4.69	341.2	55.3	1.507(3)	28
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{Mn}(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)$	4.26	344.4	52.9	1.508(4)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}_2\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CCH}_3)$	4.07	299.7	53.9	1.488(16)	29
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{Co}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CCH}_3)$				1.53(7)	30
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CCH}_3)$	3.02	378.6	48.1		31
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CCH}_3)$	3.73			1.498(7)	32
Tetranuclear complexes					
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-CCH}_3)][\text{N}(\text{PPh}_3)_2]$	4.18			1.58(1)	33
				1.54(2)	
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-CCH}_3)$	4.1			1.513(20)	34
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4\text{H}_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$	4.14	312.6	50.3	1.58(2)	6
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Co}_4(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-CCH}_3)$	4.96			1.61(5)	35
				1.56(5)	
				1.67(5)	
				1.64(10)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)$	3.50			1.50(2)	30
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}_3\text{W}(\text{CO})_9(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-CCH}_3)$	3.60	225.4	43.8	1.55(2)	36

錯体 14 の温度可変 ^1H NMR スペクトル

錯体 14 は分子内にヒドリド配位子を 5 つ有するが、室温における ^1H NMR スペクトルには 1 種類のシグナルとして等価に観察される。錯体 14 はその構造から、5 つの化学的環境の等価なヒドリド配位子をもちえないことから、ヒドリド配位子間の速いサイト交換が起きていることが明らかである。錯体 14b, 14f, 14g の温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した。

1993, 450, 9.

²² Casey, C. P.; Widenhofer, R. A.; Hallenbeck, S. L.; Hayashi, R. K. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2639.

²³ Casey, C. P.; Widenhofer, R. A.; Hallenbeck, S. L.; Hayashi, R. K.; Powell, D. R.; Smith, G. W. *Organometallics* **1994**, 13, 1521. この錯体の構造解析は他のグループも報告している. Pardy, R. B. A.; Smith, G. W.; Vickers, M. E. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, 341.

²⁴ Casey, C. P.; Hallenbeck, S. L.; Widenhofer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4607.

²⁵ Lehmkuhl, H.; Kruger, C.; Pasynkiewicz, S.; Poplawska, J. *Organometallics* **1988**, 7, 2038.

²⁶ Bailey, W. I., Jr.; Cotton, F. A.; Jamerson, J. D. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 317.

²⁷ (a) Beurich, H.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 98. (b) Beurich, H.; Blumhofer, R.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2409.

²⁸ Jacobsen, E. N.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2023.

²⁹ Jeffery, J. C.; Marsden, C.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1315.

³⁰ Blumhofer, R.; Fischer, K.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 194.

³¹ 杉村 ゆみ, 修士論文, 東京工業大学, **2001**.

³² Adams, H.; Guio, L. V. Y.; Morris, M. J.; Spey, S. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2907.

³³ Holt, E. M.; Whitmire, K. H.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5621.

³⁴ Bogdan, P. L.; Whitmire, K. H.; Kolis, J. W.; Shriver, D. F.; Holt, E. M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 169.

³⁵ Stella, S.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Guastini, C. *New. Chem.* **1988**, 12, 621.

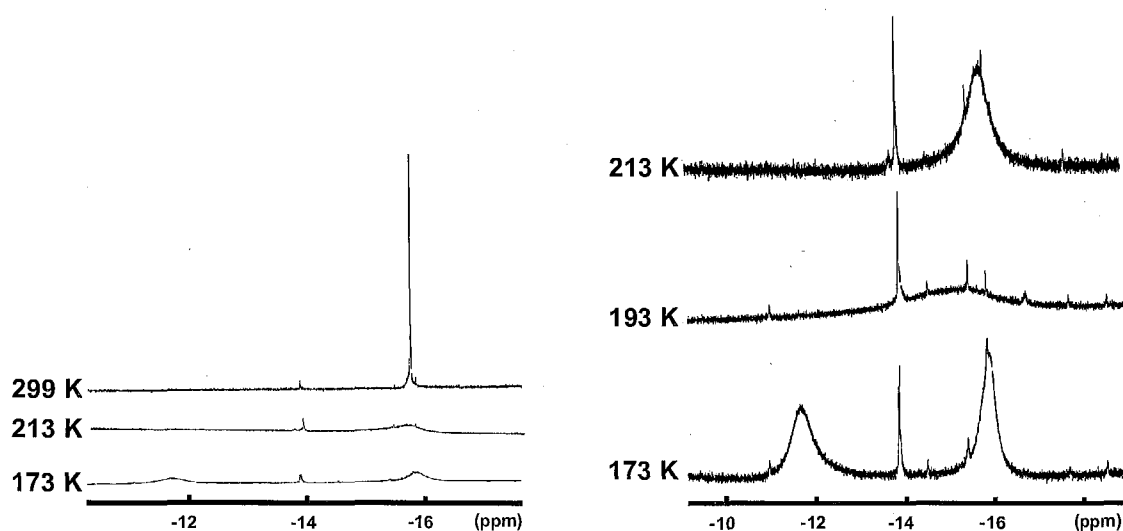
³⁶ Gong, J.-H.; Chen, C.-C.; Chi, Y.; Wang, S.-L.; Liao, F.-L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1829.

1) 錯体 14b の温度可変 ^1H NMR スペクトル

Tetrahydrofuran- d_8 溶液を用いた錯体 14b の温度可変 ^1H NMR 測定の結果を Table 3 - 4 と Figure 3 - 2 に示した。ヒドリド配位子は降温に伴い平坦化し、最終的に $-100\text{ }^\circ\text{C}$ において、積分強度比 2:3 の2種類のシグナルとして観察された。Tetrahydrofuran- d_8 の凝固点が約 $-109\text{ }^\circ\text{C}$ であることから、これ以上の降温はできなかった。このシグナルは、low temperature limit に達しておらず、ヒドリド配位子の架橋位置を決定することができなかった。

Table 3 - 4 Spectral Data of 14b
(ヒドリド配位子のみ)

^1H NMR (400 MHz, THF- d_8 , $-100\text{ }^\circ\text{C}$, δ/ppm)	
-15.87	(br s, $w_{1/2} = 142.7\text{ Hz}$, 3H, Ru-H)
-11.62	(br s, $w_{1/2} = 22.6\text{ Hz}$, 2H, Ru-H)

Figure 3 - 2 錯体 14b の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8)

(左：ヒドリド領域, 右：ヒドリド領域拡大図)

2) 錯体 14f の温度可変 ^1H NMR スペクトル

Toluene- d_8 溶液を用いた錯体 14f の温度可変 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルは室温において 5H 分の積分強度を持つ幅広なシグナルとして観察されたが、降温に伴い分裂し、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ で積分強度比 2:2:1 の3種のシグナルとして観察された (δ_{H} -11.83 , -15.56 , -24.47)。シグナルの変化の様子を Figure 3 - 3 に示した。これより、分子内に3種類の架橋様式で、5つのヒドリド配位子が存在することがわかった。ヒドリド配位子の位置については、錯体 14f の単結晶 X 線構造解析とともに議論する。

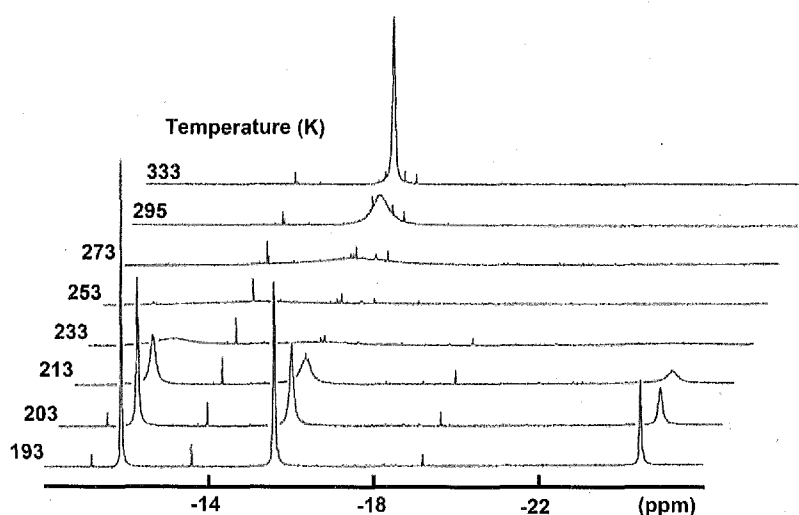


Figure 3 - 3 錯体 **14f** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8)

3) 錯体 **14g** の温度可変 ^1H NMR スペクトル

Tetrahydrofuran- d_8 溶液を用いた錯体 **14g** の温度可変 ^1H NMR 測定では、降温に伴い、シグナルが平坦化していく様子が観察されたが、シグナルの分裂までは至らなかった。シグナルの変化の様子をFigure 3 - 4に、半値幅の変化をTable 3 - 5に示した。錯体 **14b** と同様、このシグナルは、low temperature limit に達しておらず、ヒドリド配位子の架橋位置については明らかにすることはできなかった。

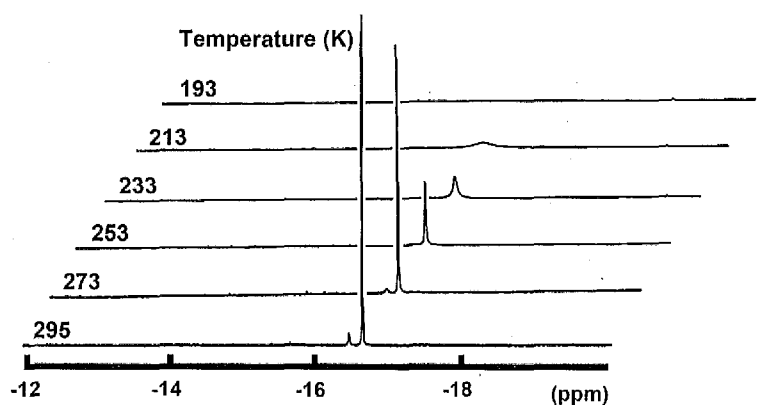


Table 3 - 5 錯体 **14g** のヒドリド配位子の半値幅の変化

温度 [°C]	$w_{1/2}$ [Hz]
22	3.17
0	3.80
-20	7.56
-40	24.6
-60	101.1
-80	580.6

Figure 3 - 4 錯体 **14g** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8)

四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 14 の分子構造

錯体 14a, 14f, 14g の分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。錯体 14a, 14g はトルエン溶液を、錯体 14f はペンタン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより析出した結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 14a のヒドリド配位子の位置は、分子内に 3 回軸が存在するため、決定できなかった。錯体 14g のヒドリド配位子の位置は、有意な電子密度ピークが見られなかったため、決定していない。測定条件と結晶学的データを Table 3 - 6 にまとめた。

Table 3 - 6 錯体 14a, 14f, 14g の結晶学的データと測定条件

	14a	14f	14g
[Crystal Data]			
empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Ru}_4$	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Ru}_4$	$\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{Ru}_4$
formula weight	696.72	836.98	907.11
T/K	173(2)	153(2)	113(2)
crystal system	Cubic	Orthorhombic	Monoclinic
space group	$Pa\bar{3}$ (No. 205)	$Pbca$ (No. 61)	$P2_1/c$ (No. 14)
$a/\text{\AA}$	15.9469(2)	17.428(3)	11.0535(15)
$b/\text{\AA}$		17.9847(19)	19.454(3)
$c/\text{\AA}$		19.532(2)	16.320(2)
α/deg			
β/deg			91.517(6)
γ/deg			
$V/\text{\AA}^3$	4055.35(9)	6122.0(13)	3508.2(9)
Z	8	8	4
$D_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	2.282	1.816	1.717
$F(000)$	2688	3328	1824
μ (Mo $K\alpha$)/ mm^{-1}	2.926	1.955	1.713
crystal size/mm	0.150 × 0.150 × 0.150	0.280 × 0.280 × 0.210	0.500 × 0.400 × 0.160
crystal form, color	prism, black	block, black	platelet, black
[Intensity Measurements]			
Diffractionmeter	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
θ range/deg	2.21–27.45	3.08–30.03	3.04–29.98
limiting indices	$1 \leq h \leq 20$ $0 \leq k \leq 14$ $0 \leq l \leq 14$	$0 \leq h \leq 24$ $0 \leq k \leq 25$ $0 \leq l \leq 27$	$0 \leq h \leq 15$ $0 \leq k \leq 27$ $-22 \leq l \leq 22$
$2\theta_{\text{max}}/\text{deg}$	55	60	60
reflections collected	1731	75139	42429
reflections unique (R_{int})	1731 (0.0381)	9749 (0.0182)	10447 (0.1426)
absorption correction	Numerical	Empirical	Empirical
max and min transmissn	0.7687, 0.6452	1.0000, 0.7702	1.0000, 0.1408
[Refinement]			
R_1, wR_2 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0378, 0.0813	0.0176, 0.0420	0.0717, 0.1821
R_1, wR_2 (all data)	0.0433, 0.0834	0.0194, 0.0426	0.0749, 0.1861
Data/restraints/parameters	1549/0/98	8925/0/357	10117/0/440
GOF on F^2	1.199	1.079	1.015
$\Delta\rho/e \text{\AA}^{-3}$	0.796, -1.064	1.219, -0.666	3.460, -2.809

1) 錯体 14a の分子構造

錯体 14a の分子構造をFigure 3 - 5に、主な結合長、結合角をTable 3 - 7に示した。

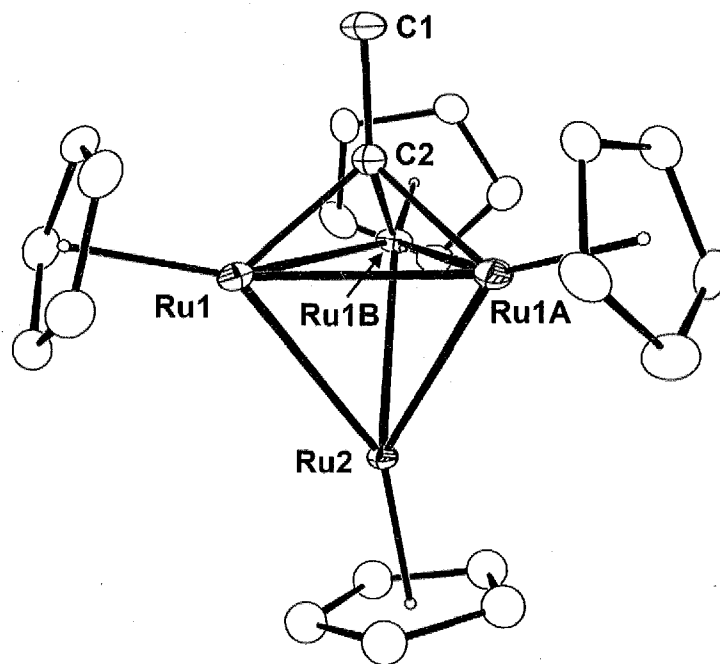


Figure 3 - 5 錯体 14a の分子構造

Table 3 - 7 錯体 14a の主な結合距離、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(1A)	2.7709(7)	Ru(1)-Ru(2)	2.8315(6)		
Ru(1)-C(1)	2.001(5)	C(1)-C(2)	1.507(11)		
Bond Angles (°)					
Ru(1A)-Ru(1)-Ru(1B)	60.0	Ru(1)-C(1)-Ru(1A)	87.7(3)	C(2)-C(1)-Ru(1)	126.90(18)

2) 錯体 14f の分子構造

錯体 14f の分子構造をFigure 3 - 6に、主な結合長、結合角をFigure 3 - 10に示した。

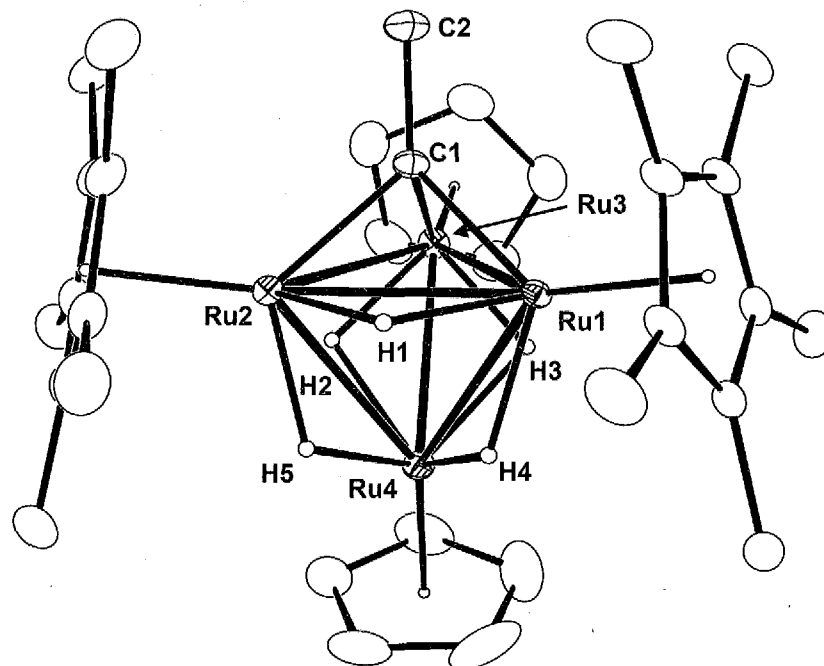


Figure 3 - 6 錯体 14f の分子構造

Table 3 - 8 錯体 14f の主な結合距離、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.7548(3)	Ru(1)-Ru(3)	2.7813(3)	Ru(1)-Ru(4)	2.8372(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7753(3)	Ru(2)-Ru(4)	2.8293(3)	Ru(3)-Ru(4)	2.7419(3)
Ru(1)-C(1)	2.0433(15)	Ru(2)-C(1)	2.0467(15)	Ru(3)-C(1)	1.9618(15)
C(1)-C(2)	1.502(2)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.387(7)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	61.056(9)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.441(6)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	61.816(8)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	58.175(5)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	59.774(4)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.171(6)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	60.769(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	61.701(7)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	59.730(4)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	58.409(9)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	58.569(7)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	84.68(5)	Ru(1)-C(1)-Ru(3)	87.94(6)	Ru(2)-C(1)-Ru(3)	87.61(6)

3) 錯体 14g の分子構造

錯体 14g の分子構造をFigure 3 - 7に、主な結合長、結合角をTable 3 - 9に示した。

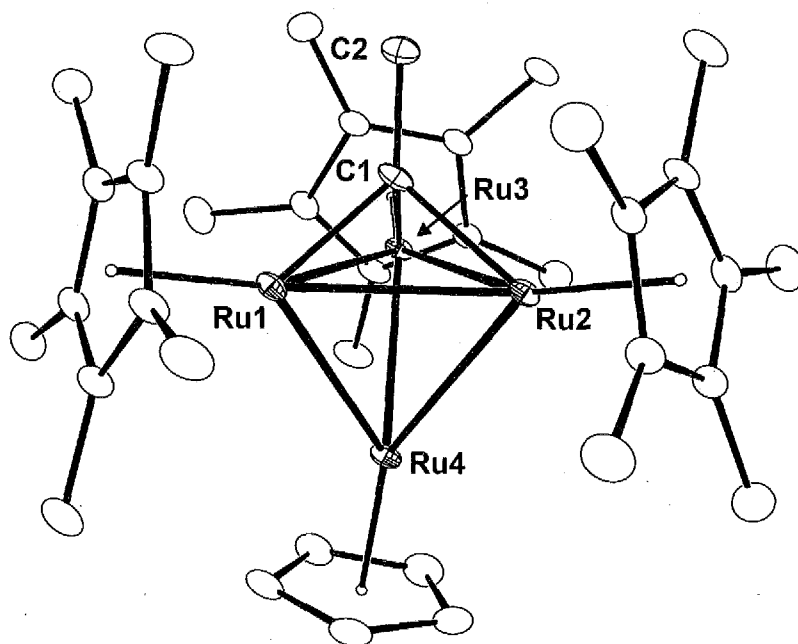


Figure 3 - 7 錯体 14g の分子構造

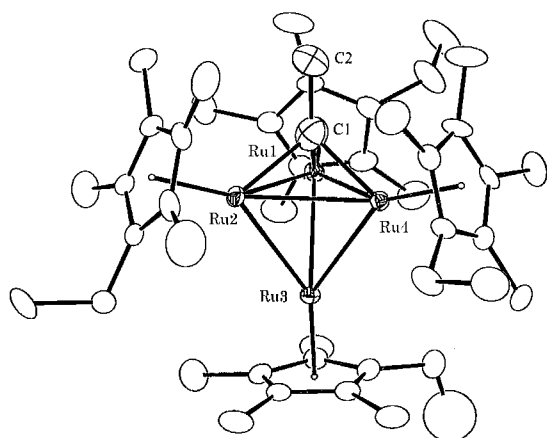
Table 3 - 9 錯体 14g の主な結合距離、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.8082(5)	Ru(1)-Ru(3)	2.8215(6)	Ru(1)-Ru(4)	2.7895(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.7761(5)	Ru(2)-Ru(4)	2.8606(5)	Ru(3)-Ru(4)	2.8293(6)
Ru(1)-C(1)	1.968(4)	Ru(2)-C(1)	2.036(5)	Ru(3)-C(1)	2.048(4)
C(1)-C(2)	1.498(6)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.694(14)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	58.945(14)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	60.217(12)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	59.159(15)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	59.591(13)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	60.281(12)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	59.089(13)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	61.464(13)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	61.363(12)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	58.401(13)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	60.560(13)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	60.236(14)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	89.06(17)	Ru(1)-C(1)-Ru(3)	89.25(16)	Ru(2)-C(1)-Ru(3)	85.64(17)

錯体 14 は三核平面上に対し、三重架橋エチリジン配位子を有する構造であることが分かった。錯体 14f は Cp*₂Cp 面に、錯体 14g は Cp*₃ 面に三重架橋エチリジン配位子が存在する。三重架橋エチリジン配位子が架橋した三核平面の金属間距離はいずれの錯体でもほぼ同じである。三核平面のルテニウムと残りのルテニウムの金属間距離は、1つがより短いことが分かった。ルテニウム-三重架橋炭素間距離は Ru-C σ結合に相当する距離であった。C1-C2 間距離は 1.507(11) Å (14a),

1.502(2) Å (**14f**), 1.498 (6) Å (**14g**) であり、通常の C-C 単結合によりやや短い距離であるが、Table 3 - 3よりこれまでに報告された三重架橋エチリジン錯体のエチリジン配位子における C-C 間距離は、1.37~1.64 Å の間とされていることから考えると、エチリジン配位子としては通常の距離であることが分かる。錯体 **14f** の分子内に 5 つ存在するヒドリド配位子は、その位置を精密化することができた。1 つが Ru1-Ru2 間、2 つが Ru3-Ru4 間、2 つは Ru1-Ru4 間、Ru2-Ru4 間に架橋配位していることが分かった。これは、温度可変 ^1H NMR スペクトルでヒドリド配位子が積分強度比 2:2:1 の 3 種のシグナルとして観察されたことと一致する。この結果より、四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体は、すべて錯体 **14f** と同様なヒドリド配位子の架橋様式をなしているものと考えている。

錯体 **2a** に類似の $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (**2h**) とアセチレンとの反応により、四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (**14h**) が合成され、X 線構造解析によりその分子構造が明らかにされている (Figure 3 - 8)。錯体 **14h** の主な結合距離を Table 3 - 10に示した。錯体 **14h** の金属間距離は、錯体 **14a**, **14f**, **14g** に比べて少し伸張して観察されている。

Table 3 - 10 錯体 **14h** の主な結合距離 (Å)

Ru ₃ 平面 Ru-Ru 間距離 (av.)	2.8542
Ru ₃ 平面 Ru-Ru3 間距離 (av.)	2.8802
Ru ₃ 平面 Ru-C1 間距離 (av.)	2.046
C1-C2 間距離	1.58(2)

Figure 3 - 8 錯体 **14h** の分子構造

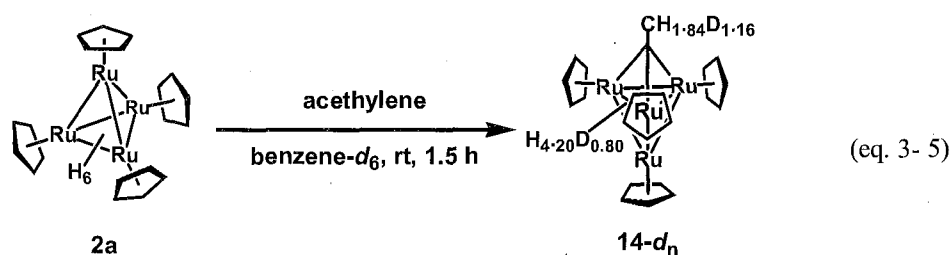
反応機構について

重水素標識実験は反応経路を明らかにする上で有用な手法である。ここでは、重水素化アセチレンを用いて反応を行い、生成物中の重水素分布を調べ、それに基づいて反応機構を推定した。

錯体 **2a** と重水素化アセチレンとの反応

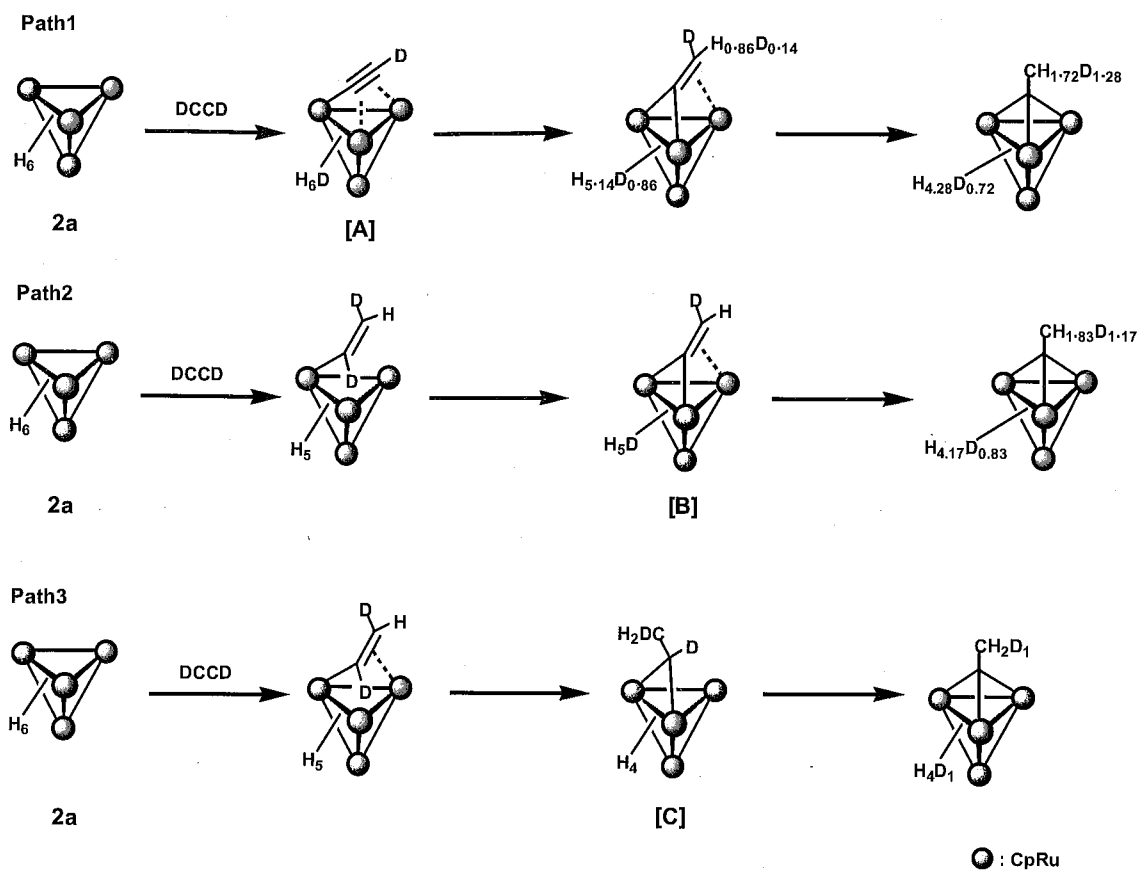
錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液を凍結脱気したあと、1 気圧の重水素化アセチレン (重水素化率 min. 99%) を導入した。室温で 1.5 時間放置したのちに ^1H NMR スペクトルを測定し、定量的に三重架橋エチリジン錯体 **14a-d_n** が生成していることを確認した。 ^1H NMR スペクトルの積分比より、エチリジン配位子の β 位の水素は 1.16H 分が重水素に置換されており、ヒドリド配位子のうち

0.80H分が重水素に置換されていた (eq. 3-5)。



標識実験の結果に基づいて反応機構を考えた (Scheme 3 - 4)。Path 1 はアセチレンが配位したのち、C-D 結合の切断によりアセチリド錯体 [A] が生成し、引き続き Ru-H 結合への挿入が起り、三重架橋エチリジン錯体が生成する。Path 2 は配位したアセチレンの Ru-H 結合への挿入に続き、C-D 結合切断により μ_3 -ピニリデン錯体 [B] が生成したのち、Ru-H 結合へのピニリデン配位子の挿入により三重架橋エチリジン錯体が生成する。Path 3 は Casey らが三核コバルトテトラヒドリド錯体とアセチレンとの反応で提案している μ -エチリデン錯体 [C] を経由する機構である。Path 1 を経てエチリジン錯体が生成する場合、重水素の分布は $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_{4.28}\text{D}_{0.72}$ ($\mu_3\text{-CCH}_{1.72}\text{D}_{1.28}$) となることが予想される。一方、Path 2 を経る場合には、その値は $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_{4.17}\text{D}_{0.83}$ ($\mu_3\text{-CCH}_{1.83}\text{D}_{1.17}$) であり、Path 3 では、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_4\text{D}_1$ ($\mu_3\text{-CCH}_2\text{D}_1$) となる。実験結果は、Path 2 で反応が進行したと仮定した場合のエチリジン配位子とヒドリド配位子における重水素分布と誤差範囲内で一致しており、従って本反応は Path 2 に示した μ_3 -ピニリデン錯体 [B] を経る経路を通り進行するものと考えられる。しかし、それぞれの Path における最終生成物の重水素分布の差は小さく、他の経路で進行する可能性を排除することはできない。

第3章 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアルキンとの反応



Scheme 3-4 錯体 2a と重水素化アセチレンとの反応における重水素分布

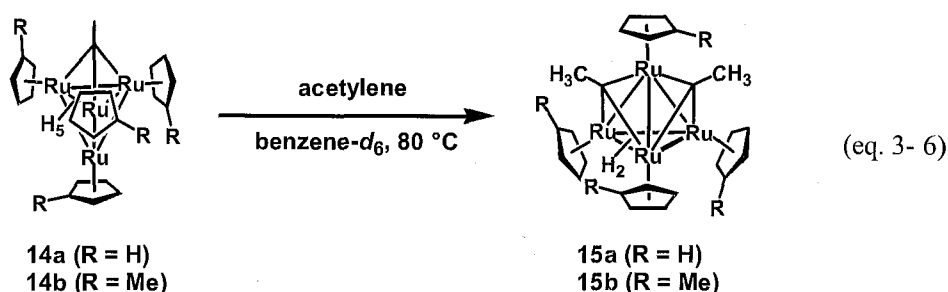
第3節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアセチレンとの加熱反応

第2節で錯体 **2a**, **2b**, **2f**, **2g** とアセチレンとの反応を検討した。その結果、1分子のアセチレンが反応場に取り込まれ、三重架橋エチリジン錯体 **14** が生成することを明らかにした。錯体 **2a**, **2b** は四面体型構造をなし三核平面を4つ有することから、複数のアセチレンを分子内に取り込むことが可能であると予想される。

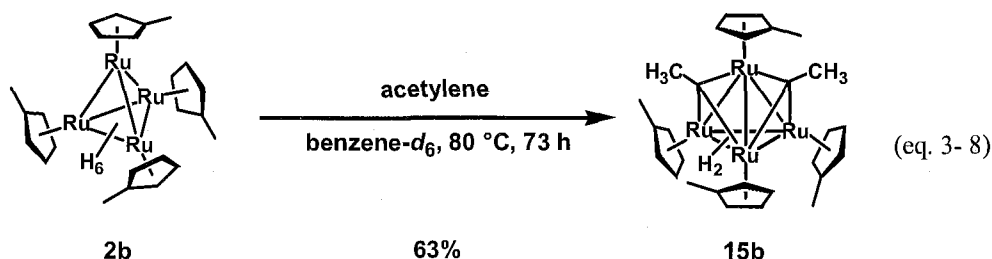
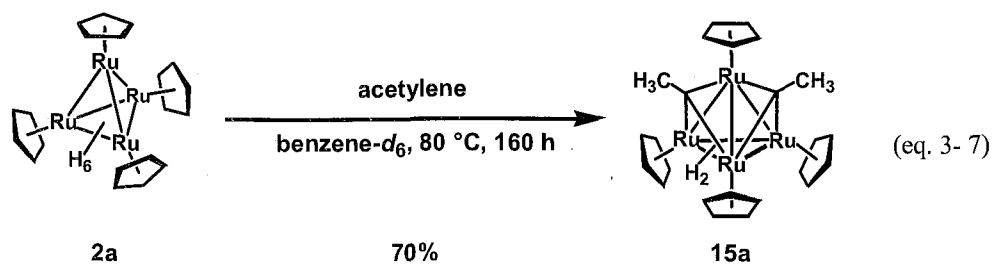
本節では、加熱条件下における三重架橋エチリジン錯体 **14a**, **14b** とアセチレンとの反応を検討した。その結果、錯体 **14a**, **14b** はさらにもう1分子のアセチレンを取り込むことが可能であり、四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体 **15a**, **15b** が生成することを明らかにした。

四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体の生成

錯体 **14a**, **14b** を1気圧のアセチレン雰囲気下、80 °Cで加熱すると、錯体 **14a**, **14b** がもう1分子のアセチレンを取り込み、四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (**15a** : R = H, **15b** : R = Me) が生成した (eq. 3-6)。



錯体 **15a**, **15b** は単離することが可能である。錯体 **2a**, **2b** の benzene- d_6 溶液を凍結脱気後、1気圧のアセチレンを導入、80 °Cで加熱したのち、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製した。錯体 **15a** は収率70%で (eq. 3-7)、錯体 **15b** は収率63%で合成することができた (eq. 3-8)。さらに錯体 **15a** をアセチレン雰囲気下、120 °Cで加熱したが錯体にアセチレンが取り込まれる様子は観察されず、時間経過に従い、錯体はゆっくりと分解していった。



四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体 15 の同定

錯体 **15a**, **15b** は、 ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトル、元素分析により同定した。Table 3 - 11, Table 3 - 12に四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体 **15a**, **15b** の ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトルデータを示した。本章第7節で錯体 **2a** とジフェニルアセチレンとの反応からビス三重架橋ベンジリジン錯体 (**21d**)、1-ペンチンとの反応からビス三重架橋ペンチリジン錯体 (**21f**) が生成することを述べる。 ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルの類似性から、錯体 **15a** は **21d**, **21f** と同じく四面体構造を有する四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体と結論した。なお、錯体 **21d**, **21f** の構造はX線構造解析により決定した。

錯体 **15a** は分子内に2つの鏡面を有しており、 ^1H NMR スペクトルには Cp 基が積分強度比 2:2 の2種類のシグナルとして δ 4.54, 4.94 に観察された。また、ヒドリド配位子に基づくシグナルが δ -14.42 に 2H 分の積分強度を持つシグナルとして観察され、エチリジン配位子に基づくシグナルが δ 3.56 に 6H 分の積分強度を持つシグナルとして観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには、三重架橋炭素に基づくシグナルが δ 309.8 に観察され、Cp 基に基づくシグナルは2種類のシグナルとして δ 78.2, 84.9 に、さらにメチル基に基づくシグナルは δ 52.5 に観察された。錯体 **15a** は 60 電子錯体であり、EAN 則に従えば、6つの Ru-Ru 結合が存在することになる。また、2つのヒドリド配位子は錯体 **21d**, **21f** の X 線構造解析の結果、アルキリジン配位子が配位していない残りの三核平面に、三重架橋配位していることを明らかにした。これより、錯体 **15a** も同様なヒドリド配位子の架橋様式をなしていると考えられる。

錯体 **15b** は ^1H NMR スペクトルにおいて、ヒドリド配位子に基づくシグナルは δ -14.62 に 2H 分の積分強度を持つシグナルとして観察され、エチリジン配位子に基づくシグナルは δ 3.70 に 6H

分の積分強度を持つシグナルとして観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには、 δ 308.9 に三重架橋炭素に基づくシグナルが観察され、メチル基に基づくシグナルは δ 52.0 に観察された。

Table 3 - 11 錯体 **15** の ^1H NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

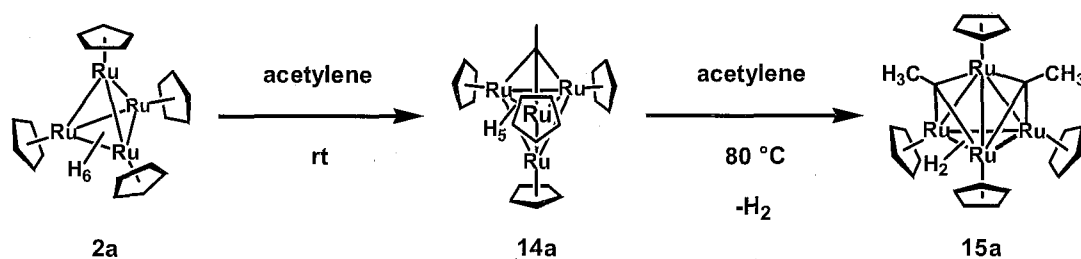
complexes	RuH	$\mu_3\text{-CCH}_3$	solvent, temperature
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (15a)	-14.42	3.56	benzene- <i>d</i> ₆ , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (15b)	-14.62	3.70	benzene- <i>d</i> ₆ , rt

Table 3 - 12 錯体 **15** の ^{13}C NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	$\mu_3\text{-CCH}_3$	$\mu_3\text{-CCH}_3$	solvent, temperature
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (15a)	52.5	309.8	benzene- <i>d</i> ₆ , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (15b)	52.0	308.9	benzene- <i>d</i> ₆ , rt

生成機構について

錯体 **2a** から錯体 **15a** の生成に際しては、水素が発生していることを ^1H NMR スペクトルで確認した。したがって、錯体 **15a** が生成する機構は、途中で脱水素反応を伴っていると考えられる (Scheme 3 - 5)。



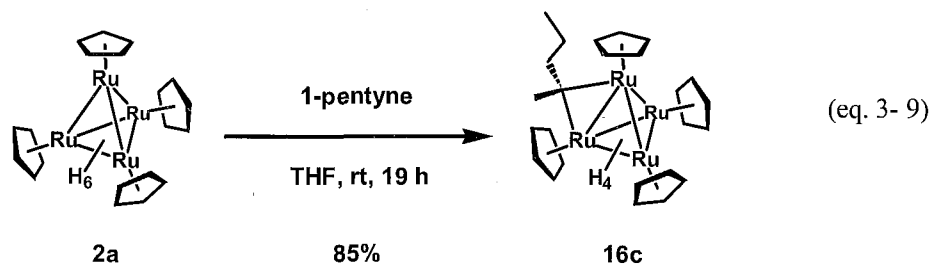
Scheme 3 - 5 錯体 **2a** から錯体 **15a** を与える反応経路

第4節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と1-ペンチンとの反応

第2, 3節では、錯体 **2a** とアセチレンとの反応を検討し、段階的にアセチレンがクラスター内に取り込まれていくことを明らかにした。本節では、末端アルキンとして、錯体 **2a** と1-ペンチンとの反応を検討した。その結果、炭素鎖の2位で稜に架橋した四核ルテニウム架橋 2-ペンチリデン錯体 **16c** が生成することを見出した。

錯体 **2a** と1-ペンチンの反応 ～四核ルテニウム架橋 2-ペンチリデン錯体 **16c** の生成～

錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液に1-ペンチンを加え、室温で19時間攪拌したところ、溶液の色は黒紫色から暗赤色に変化した。溶媒を減圧下で留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、四核ルテニウム架橋 2-ペンチリデン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$) (**16c**) を単離収率85%で得た (eq. 3-9)。

錯体 **16c** の同定

錯体 **16c** は ¹H NMR, ¹³C NMR スペクトル, 2次元相関 NMR スペクトル, 元素分析により同定した。¹H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが、積分強度比 2:1:1 の3種類のシグナルとして観察された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは室温においては2種類のブロードなシグナルとして4H分観察されたが、toluene-*d*₈を用いた温度可変 ¹H NMR スペクトル測定では、降温にともない分裂し、-40 °Cで積分強度比 2:1:1 の3種類のシグナルとして観察された。また昇温すると融合し、100 °Cで1種類のシグナルに融合する様子が観察された (Figure 3-9)。アルキル鎖に基づくシグナルは、 δ 1.21, 1.74, 2.97 に 3:2:2 の積分強度比で観察された。架橋炭素に隣接したメチル基は δ 3.08 に 3H分の積分強度を持つ一重線として観察された。

¹³C NMR スペクトルには、架橋炭素に基づくシグナルが δ 193.8 に観察された。アルキル鎖に基づくシグナルは、高磁場側から δ 15.8, 29.7, 55.0, 64.8 に観察された。アルキル鎖上のシグナルの帰属は、2次元相関 NMR スペクトルにより決定した (Figure 3-10)。COSY スペクトルには、 $\delta_{\text{H}} 1.21 - \delta_{\text{H}} 1.74$, $\delta_{\text{H}} 1.74 - \delta_{\text{H}} 2.97$ のシグナル間に相関が観察された。HMQC スペクトルには $\delta_{\text{C}} 15.8 - \delta_{\text{H}} 1.21$, $\delta_{\text{C}} 29.7 - \delta_{\text{H}} 1.74$, $\delta_{\text{C}} 55.0 - \delta_{\text{H}} 3.08$, $\delta_{\text{C}} 64.8 - \delta_{\text{H}} 2.97$ のシグナル間に相関が観察された。

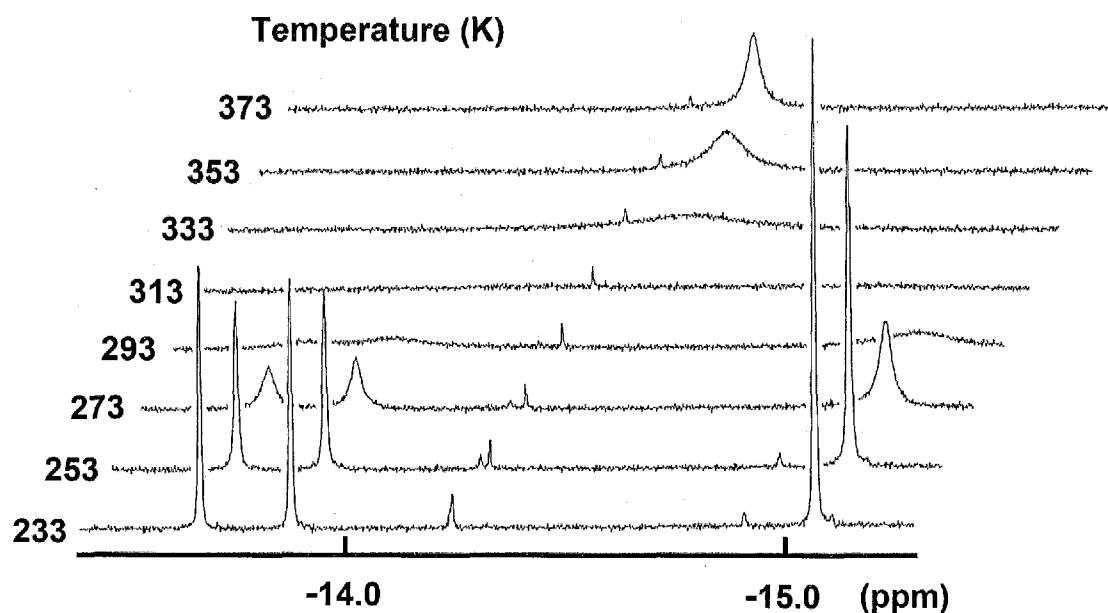


Figure 3-9 錯体 **16c** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8)

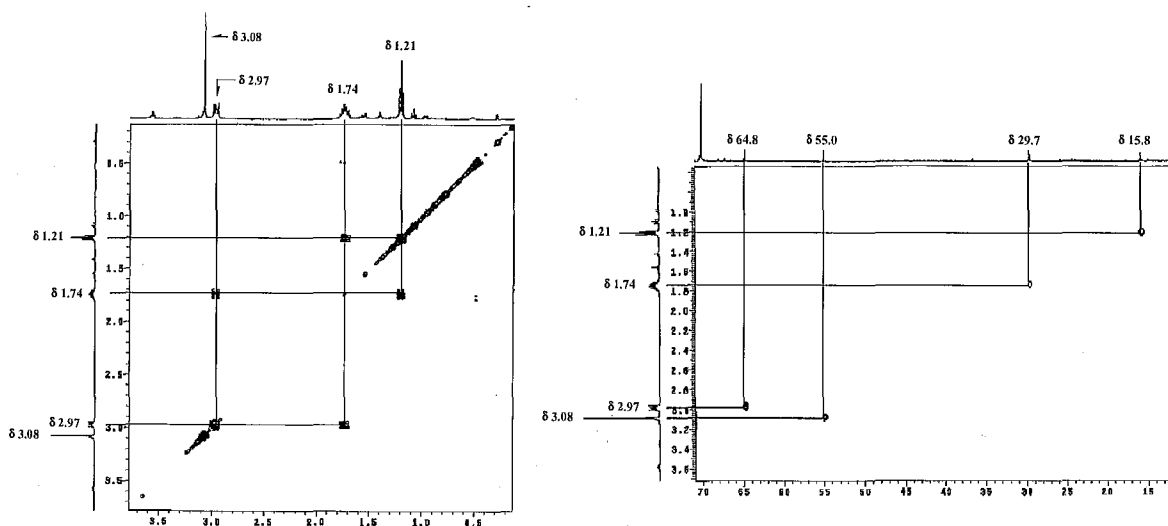


Figure 3-10 錯体 **16c** の2次元相関 NMR スペクトル (左: COSY、右: HMQC)

架橋アルキリデン錯体の NMR スペクトルデータは、二核錯体では多数報告例があり、三核錯体でも数例が知られている。Table 3-13にこれまで報告された主な多核架橋アルキリデン錯体の NMR スペクトルデータを示した。

Table 3 - 13 主な多核架橋アルキリデン錯体の NMR スペクトルデータ

complexes	¹ H NMR (δ /ppm)		¹³ C NMR (δ /ppm)		ref.
	μ -CMe	μ -CMe	μ -C	μ -C	
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Fe ₂ (CO) ₂ (μ -CO)(μ -CHMe) (<i>cis</i> isomer)	3.22	43.3	172.9		37
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CO)(μ -CHMe) (<i>cis</i> isomer)	3.04	43.2	142.9		
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CO)(μ -Me ₂) (<i>cis</i> isomer)	2.78, 3.16	54.3, 56.1	175.7		
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CO)(μ -MeEt) (<i>cis</i> isomer)	2.97	51.3	184.7		
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Fe ₂ (CO) ₂ (μ -CO)(μ -CHCH ₂ CO ₂ Et)			163.4		38
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Fe ₂ (CO) ₂ (μ -CO)(μ -CHCH(CH ₃)CO ₂ Et)			173.4		
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CMeH)(μ -CMe ₂)	2.72, 2.80	44.2, 55.4, 55.5	135.3, 166.8		39
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CO)(μ -CMe ₂)	2.72	44.6	175.8		40
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO)(PMe ₂ Ph)(μ -CO)(μ -CMe ₂)	3.02	55.9	167.5		
{(η^5 -C ₅ Me ₅) ₂ Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CO)(μ -CHMe)}	2.94		169.7		41
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO)(μ -CO){ μ -C(Me)CHCH ₂ }	2.68		171.9		
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CHMe)(μ -CMe ₂)	2.72, 2.80	44.2, 55.4, 55.5	166.8		42
(η^5 -C ₅ H ₅) ₂ Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CH ₂)(μ -CMeH)	2.76	41.8	105.5, 138.5		
Ru ₂ (CO) ₂ (μ -CHMe) ₂ (η^5 : η^5 -C ₅ H ₄ CH ₂ C ₅ H ₄)	2.65	40.9	133.4		43
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₂ Rh ₂ (μ -CHMe)(μ -CH ₂)Cl ₂	3.00	34.7	186.1, 207.3		44
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₂ Rh ₂ (μ -CHMe)(μ -CH ₂)Br ₂	2.96		182.4		45
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₂ (μ -CHCH ₃)(μ_3 - η^2 -HCCH)	2.94	41.4	128.2		2
(η^5 -C ₅ Me ₅) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₃ (μ -CHCHC ₃ H ₆)			179.5		46

これによると、¹H NMR スペクトルにおいて架橋炭素に隣接したメチル基に基づくシグナルはおおよそ δ 3 付近に観察され、また ¹³C NMR スペクトルには δ 40 ~ 55 に観察される。架橋炭素に基づくシグナルは、¹³C NMR スペクトルにおいて δ 160 ~ 180 に観察される。錯体 **16c** で観察された化学シフト値は、これらの値と良く一致しており、錯体 **16c** の構造を支持するものである。

錯体 **16c** の構造

トルエン溶液を-30 °C で静置することにより析出した黒色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を

³⁷ Dyke, A. F.; Knox, S. A. R.; Morris, M. J.; Naish, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1417.

³⁸ Casey, C. P.; Austin, E. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1987**, *6*, 2157.

³⁹ (a) Cooke, M.; Daivies, D. L.; Guerchais, J. E.; Konx, S. A. R.; Mead, K. A.; Roue, J.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 862. (b) Colborn, R. E.; Davies, D. L.; Dyke, A. F.; Knox, S. A. R.; Mead, K. A.; Orpen, A. G.; Guerchais, J. E.; Roue, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1799.

⁴⁰ Colborn, R. E.; Dyke, A. F.; Knox, S. A. R.; Mead, K. A.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2099.

⁴¹ Forrow, N. J.; Knox, S. A. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 679.

⁴² Colborn, R. E.; Davies, D. L.; Dyke, A. F.; Knox, S. A. R.; Mead, K. A.; Orpen, A. G.; Guerchais, J. E.; Roue, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1799.

⁴³ Knox, S. A. R.; Macpherson, K. A.; Orpen, A. G.; Rendle, M. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1807.

⁴⁴ Martinez, J.; Gill, J. B.; Adams, H.; Bajley, N. A.; Saez, I. M.; Maitlis, P. M. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1698.

⁴⁵ Martinez, J.; Gill, J. B.; Adams, H.; Bajley, N. A.; Saez, I. M.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 583.

⁴⁶ 高尾 昭子, 学位論文, 東京工業大学, **2000**.

決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **16c** の分子構造をFigure 3 - 11に、結晶学的データおよび測定条件をTable 3 - 14に、主な結合長、結合角をTable 3 - 15に示した。

Table 3 - 14 錯体 **16c** の結晶学的データと測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	C ₂₅ H ₃₄ Ru ₄	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	738.80	θ range/deg	1.38 – 29.99
<i>T</i> /K	173(2)	limiting indices	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22
crystal system	Monoclinic		-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> (No. 14)		-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
<i>a</i> /Å	16.20920(10)	2 θ _{max} /deg	60
<i>b</i> /Å	9.5461(3)	reflections collected	27280
<i>c</i> /Å	16.8329(3)	reflections unique (<i>R</i> _{int})	7246 (0.0350)
α /deg		absorption correction	Empirical
β /deg	114.8200(19)	max and min transmissn	1.1627 and 0.7927
γ /deg			
<i>V</i> /Å ³	2364.04(9)	[Refinement]	
<i>Z</i>	4	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>))	0.0607, 0.1546
<i>D</i> _{calcd} /g cm ⁻³	2.076	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0633, 0.1557
<i>F</i> (000)	1440	Data/restraints/parameters	6846/0/265
μ (Mo K α)/mm ⁻¹	2.516	GOF on <i>F</i> ²	1.372
crystal size/mm	0.250 × 0.200 × 0.020	$\Delta\rho$ /e Å ⁻³	1.510, -1.370
crystal form, color	platelet, black		

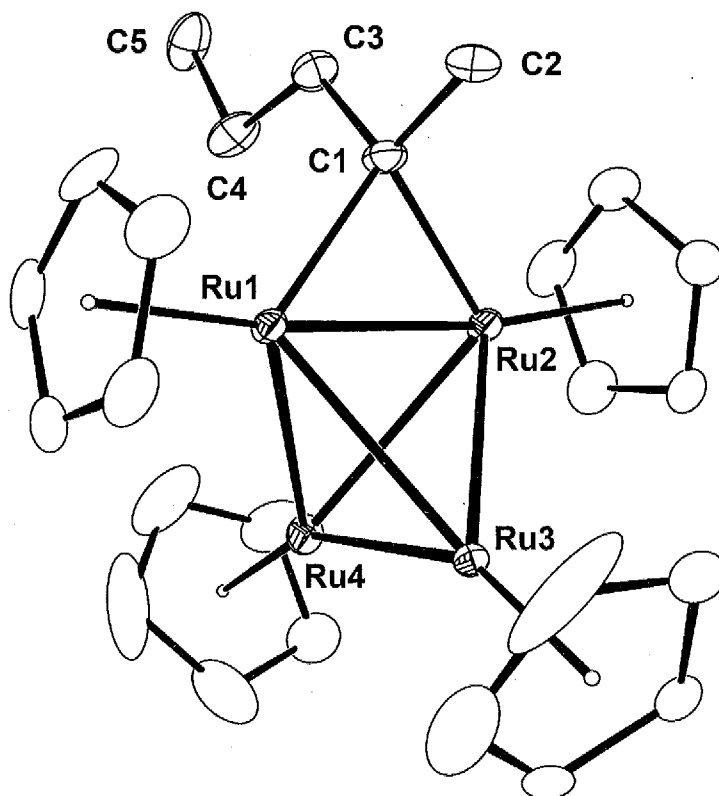
Figure 3 - 11 錯体 **16c** の分子構造

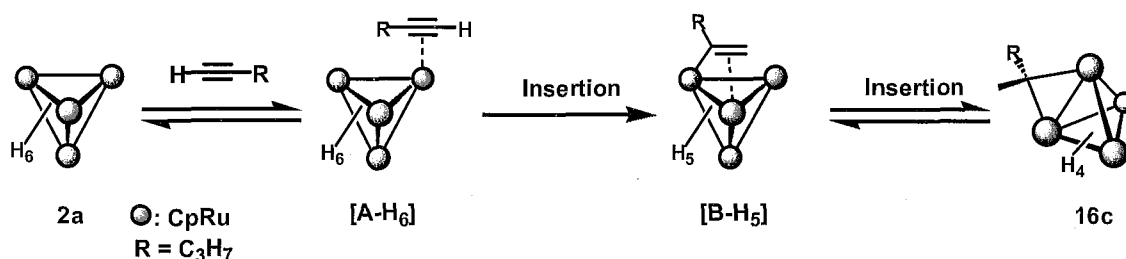
Table 3 - 15 錯体 **16c** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.4939(6)	Ru(1)-Ru(3)	2.8306(6)	Ru(1)-Ru(4)	2.8285(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.8245(6)	Ru(2)-Ru(4)	2.8296(6)	Ru(3)-Ru(4)	2.6231(6)
Ru(1)-C(1)	2.059(6)	Ru(2)-C(1)	2.066(5)	C(1)-C(2)	1.510(8)
C(1)-C(3)	1.525(9)	C(3)-C(4)	1.505(9)	C(4)-C(5)	1.521(10)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	63.958(18)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	63.824(16)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	52.335(15)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	62.344(14)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	52.306(14)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	62.428(17)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	63.707(18)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	63.870(16)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	62.457(15)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	62.262(16)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	55.228(15)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	55.281(16)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	74.41(16)				

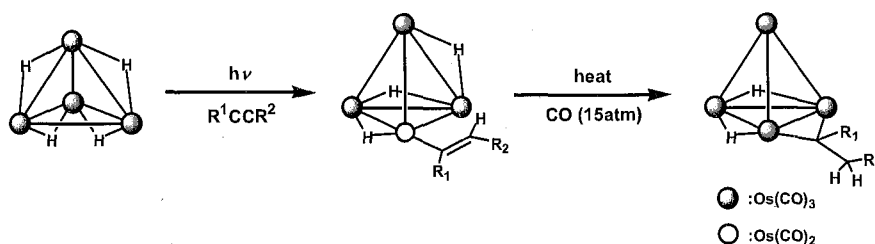
錯体 **16c** は、稜にペンチリデン配位子が架橋配位している構造であることを確認した。Ru-Ru 間距離には大きな差があり、最も短いのが、架橋ペンチリデン配位子が存在する Ru1-Ru2 間であり、2.4939(6) Å であった。中間の長さに相当するのが Ru1-Ru2 間に対してねじれの位置である Ru3-Ru4 間であり、2.6231(6) Å であった。これ以外の結合はほぼ同等の距離で、2.8245(6) Å ~ 2.8306(6) Å の間に観察された。ルテニウムと架橋炭素間距離は 2.059(6) Å ~ 2.066(5) Å であり、Ru-C σ 結合距離に相当している。ヒドリド配位子は 4 つ存在するが、2 つがペンチリデン配位子が架橋配位している Ru-Ru 結合とねじれの位置にある Ru-Ru 間に架橋配位しており、残りの 2 つが三核平面に三重架橋配位していることを明らかにした。これは、温度可変 ^1H NMR スペクトルの結果と一致している。

反応機構について

錯体 **2a** と 1-ペンチンとの推定反応機構を示した (Scheme 3 - 6)。錯体 **2a** に 1-ペンチンが配位したのち、Ru-H 結合に挿入することにより σ - π ビニル中間体 **[B-H₅]** が生成する。続いて、ビニル基が Ru-H 結合に挿入することにより架橋 2-ペンチリデン錯体 **16c** が生成するものと考えられる。


 Scheme 3 - 6 錯体 **2a** と 1-ペンチンとの推定反応機構

このような金属-ヒドリド結合の連続的な挿入による架橋アルキリデン錯体の生成については、Lewis からも報告している。すなわち四核オスミウム錯体と 1-プロピン、フェニルアセチレンとの光反応から、ビニル錯体が生成し、さらに高圧の一酸化炭素雰囲気中で加熱することにより、架橋アルキリデン錯体が生成することを報告している (Scheme 3-7)。⁴⁷ ヒドリド配位子がビニル基に付加することにより生じた配位不飽和座を塞ぐために、この反応を進行させるには一酸化炭素の存在が必要である。これまでに X 線構造解析により分子構造が確認されている四核架橋アルキリデン錯体は、10 例ほどが報告されているが、それらはカルボニル錯体の不均化反応、三重架橋アルキリジン配位子からの配位子変換、ジアゾメタンを用いた架橋メチリジン配位子の生成等を経るものである。⁴⁸



Scheme 3-7 四核オスミウム錯体とアルキンとの反応

錯体 **2a** と 1-ペンチンとの反応では選択的に Markovnikov 型付加が起こる。これは、次のように説明することができる。錯体 **2a** の反応場は、稜で考えるとアルキンの配位の配向に制限はなく選択性は発現しないことから、三核平面で考えるのが適切である。錯体 **2a** は 6 つのヒドリド配位子を持つために正四面体構造をとっていない (第 2 章第 2 節)。ねじれの位置にある 2 つの Ru-Ru 結合が短結合となっているため、反応場となる 4 つの三核平面における 3 辺の組み合わせは全て長-長-短となる。錯体 **2a** の構造を空間充填図で示すと (Figure 3-12)、短結合に対面するルテニウム上にある Cp 基は他の 2 つの Cp 基に比べて、三核反応場に倒れこんでいる。Scheme 3-8 では、Ru1 が Cp 基に覆われたルテニウムであるとし、残り 1 つのルテニウムは省略した。Cp 基の倒れ込みを考慮すると、配位サイトは Ru1, Ru2 の 2 種類となり、さらに Ru2 におけるアル

⁴⁷ Johnson, B. F. G.; Kelland, J. W.; Lewis, J.; Mann, A. L.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 547.

⁴⁸ a) Green, M.; Hankey, D. R.; Murray, M.; Orpen, A. G.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 689. b) Churchill, M. R.; Biondi, L. V.; Shapley, J. R.; McAteer, C. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, C63. c) Farrugia, L. J.; Green, M.; Hankey, D. R.; Murray, M.; Orpen, A. G.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 177. d) Noren, B.; Sundberg, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 3103. e) Ewing, P.; Farrugia, L. *J. Organometallics*, **1988**, 7, 871. f) Churchill, M. R.; Biondi, L. V. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 73. g) Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Chi, Y. *Polyhedron* **1990**, 9, 1491. h) Park, J. T.; Chung, M.-K.; Chun, K. M.; Yun, S. S.; Chung, S. K. *Organometallics* **1992**, 11, 3313. i) Jeong-Hee, S. H.; Park, J. T.; Lee, J.-H.; Suh, I.-H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 558, 71. j) Falvello,

キンの配向を考慮すれば、path A, path B, path C の3種の配位様式が可能である。しかし、path B, path C ではアルキンと Cp 基との立体反発が大きく不利であり、従って反応は path A を経由し進行するものと考えられる。

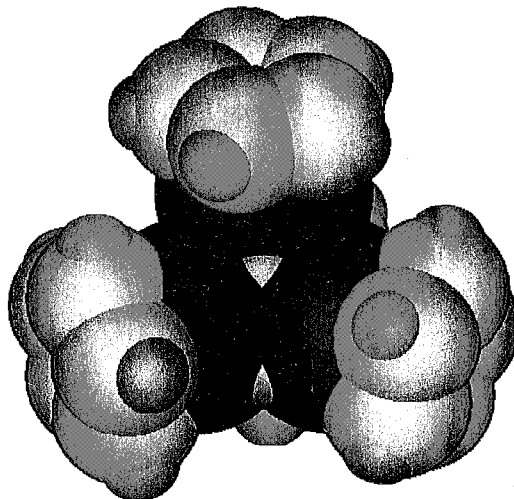
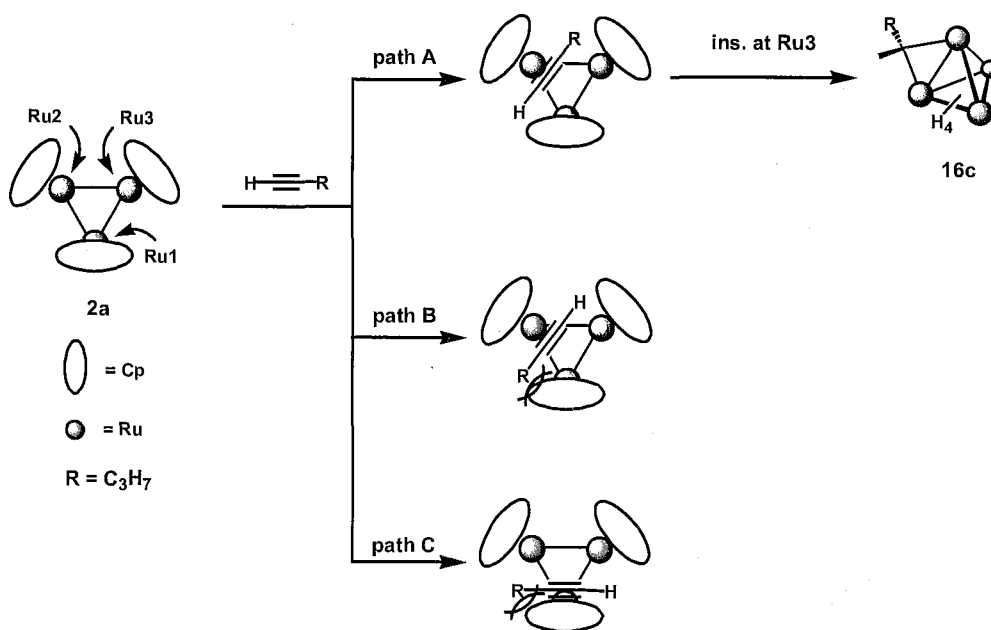
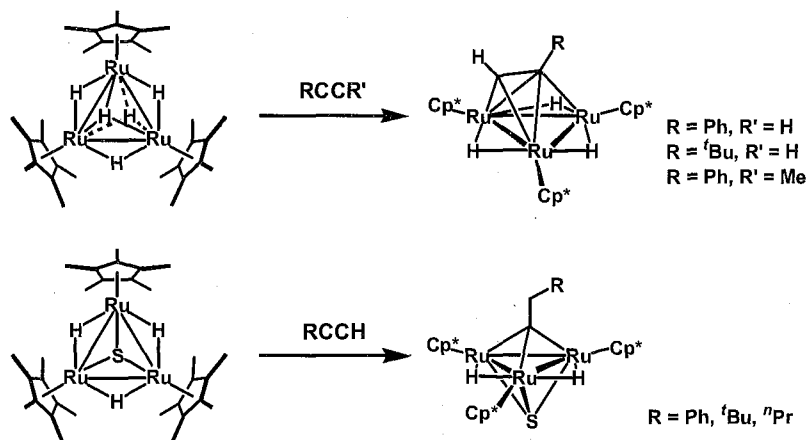


Figure 3 - 12 錯体 2a の空間充填図



Scheme 3 - 8 錯体 2a と 1-ペンチンの反応における選択性

三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と置換アルキンの反応では、 $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ 垂直配位型アルキン錯体が生成し、⁴⁹ また三重架橋スルフィド錯体と末端アルキンの反応では、末端の C-H 結合が切断されて三重架橋アルキリジン錯体が生成することが明らかにされている (Scheme 3-9)。⁵⁰



Scheme 3-9 三核ルテニウム錯体と置換アルキンの反応

これらの錯体では支持配位子との反発を避けるために、三核反応場の内側に基質が取り込まれていることがわかる。これに対し、稜上でアルキンを活性化する形式の反応は三核ルテニウムペンタヒドリド錯体の系では見つかっておらず、四核錯体 **2a** に独特な反応形式である。これは前述したように、Cp 基が立体的に小さく架橋配位子との間に大きな立体反発を生じないため、稜上に架橋配位子が安定に存在できるためである。

末端アルキンとして、他に錯体 **2a** とフェニルアセチレンや、*tert*-ブチルアセチレンとの反応を検討したが、複数の生成物が同時に生成し、分離することができなかつたため、生成物の同定には至らなかつた。

⁴⁹ 高谷 佳輝, 修士論文, 東京工業大学, 1994.

⁵⁰ 岡村 玲, 学位論文, 東京工業大学, 2002.

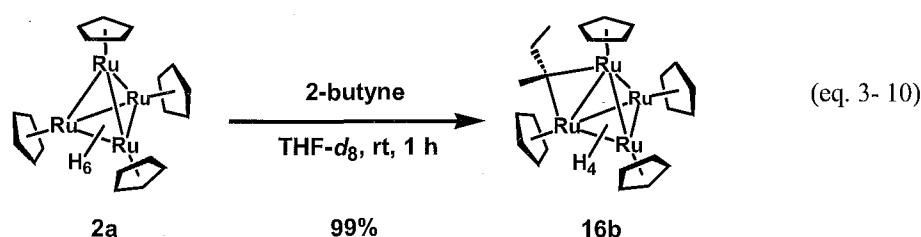
第5節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と内部アルキンとの反応

前節での末端アルキンとの反応に続いて、本節では錯体 **2a** と内部アルキンとの反応を検討した。その結果、末端アルキンと同様に反応は進行し、四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 **16** が生成することを明らかにした。

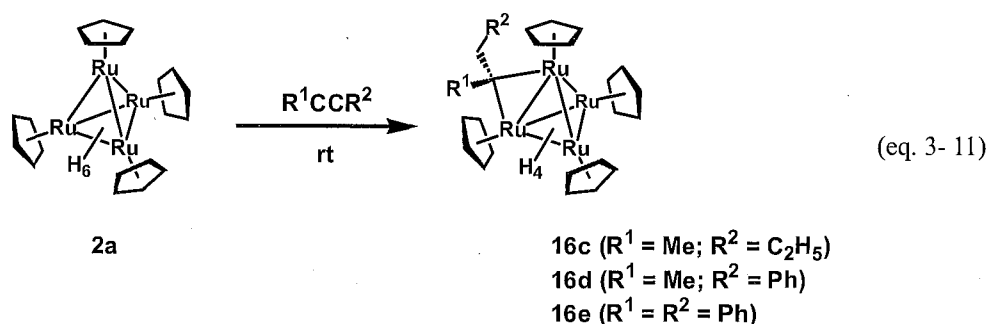
四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と内部アルキンとの反応

～四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体の生成～

錯体 **2a** の tetrahydrofuran- d_8 溶液に、過剰量の 2-ブチンを加え、室温で 1 時間反応させたところ、溶液の色は黒紫色から暗赤色に変化した。減圧下で溶媒を留去することで、四核ルテニウム架橋 2-ブチリデン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7)$ (**16b**) を単離収率 99% で得た (eq. 3-10)。



錯体 **2a** と内部アルキンとの反応は、置換基の種類に関係なく、同じ様式で進行する。すなわち、2-ペンチン、1-フェニル-1-プロピン、ジフェニルアセチレンとの反応においても、四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 **16c**, **16d**, **16e** が生成する (eq. 3-11)。いずれの錯体もアルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製が可能である。



四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 16 の同定

錯体 **16** は、 ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトル、2次元相関 NMR スペクトルおよび元素分析により同定した。錯体 **16** のスペクトルデータを Table 3 - 16, Table 3 - 17 に示した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルがブロードな 2 種類のシグナルとして観察された。架橋炭素に隣接したメチル基に基づくシグナルは、 δ 3 付近に観察された。いずれの錯体も分子内に対称面を 1 つ有しており、Cp 基に基づくシグナルは積分強度比 2:1:1 の 3 種類のシグナルとして観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには、架橋炭素に基づくシグナルが δ 190 付近に観察された。架橋炭素に隣接したメチル基に基づくシグナルは、 δ 55 付近に観察された。

Table 3 - 16 四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体の ^1H NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	RuH	$\mu\text{-CCH}_3$	Cp	sol., temp.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)$ (16b)	-15.04	3.08	4.13	benzene- d_6 , rt
	-13.88		4.43	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7)$ (16c)	-15.08	3.08	4.13	benzene- d_6 , rt
	-13.87		4.43	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (16d)	-14.74	3.25	4.10	benzene- d_6 , rt
	-13.38		4.41	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (16e)	-14.75	-	4.45	THF- d_8 , rt
	-12.82		3.98	
			4.52	
			4.61	

Table 3 - 17 四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体の ^{13}C NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	$\mu_3\text{-CCH}_3$	$\mu_3\text{-CCH}_3$	Cp	sol., temp.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)$ (16b)	55.0	195.6	70.2	benzene- d_6 , rt
			75.4	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7)$ (16c)	55.0	193.8	70.2	benzene- d_6 , rt
			75.0	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (16d)	53.5	189.8	70.2	toluene- d_8 , rt
			70.5	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (16e)	-	184.4	74.9	benzene- d_6 , rt
			70.7	
			71.4	
			76.2	

錯体 **16b**, **16d**, **16e** は錯体 **16c** と同様に、ヒドリド配位子が速い配位サイト交換を起こしている。Figure 3 - 13 に錯体 **16b**, Figure 3 - 14 に錯体 **16d**, **16e** の温度可変 ^1H NMR スペクトルを示した。いずれも、低温において積分強度比 2:1:1 の 3 種類のシグナルとして観察される。これは、錯体 **16c** と同様な結果である。

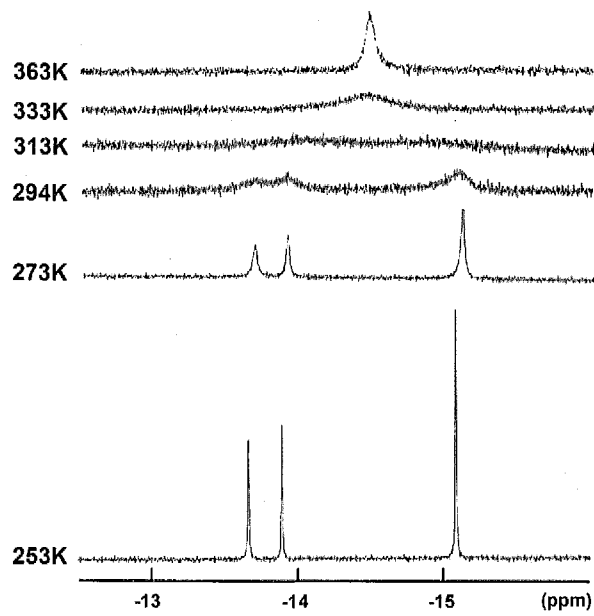


Figure 3 - 13 錯体 **16b** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8)

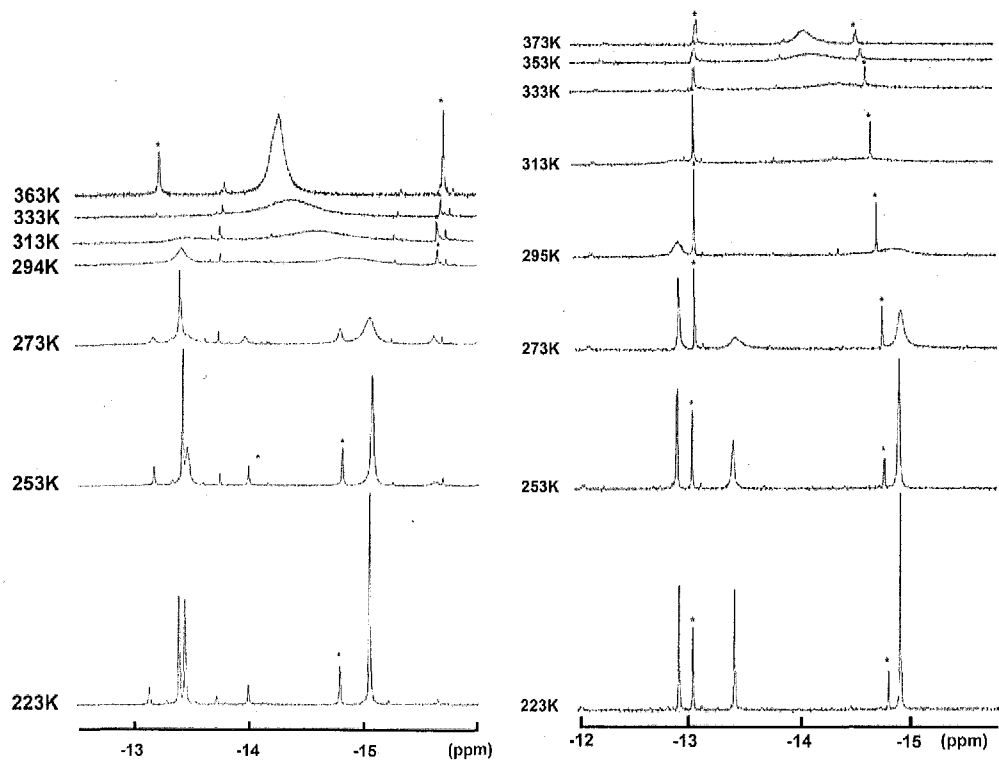


Figure 3 - 14 錯体 **16d**, **16e** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (左: 錯体 **16d**, 右: 錯体 **16e**)

錯体 16b の構造

トルエン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより析出した黒色角柱状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 16b は、分子内に結晶学的に 2 つの鏡面を有している。鏡面は架橋ブチリデン配位子の C1 上で直交している。Figure 3 - 15 の C2A の位置には本来 sp^3 炭素 (メチル基) が存在するが、C2 が鏡面对称により C2A として非常に近い位置に発生してしまうために、区別して精密化することはできない。よって、C2A を C1 に結合したメチル基と見なし、精密化した。C1, C2, C3 は非等方性に展開したが、C2, C3 上に水素原子は発生させていない。架橋ブチリデン配位子上の Occupancy は C1 が 0.25, C2 が 0.5, C3 が 0.25 とした。錯体 16b の分子構造を Figure 3 - 15, Figure 3 - 16 に、結晶学的データおよび測定条件を Table 3 - 18 に、主な結合長、結合角を Table 3 - 19 に示した。

Table 3 - 18 錯体 16b の結晶学的データ、測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Ru}_4$	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	724.78	θ range/deg	3.65–27.44
T/K	203(2)	limiting indices	$0 \leq h \leq 12$
crystal system	Orthorhombic		$0 \leq k \leq 18$
space group	$Cmcm$ (No. 63)		$0 \leq l \leq 19$
$a/\text{\AA}$	9.9965(2)	$2\theta_{\text{max}}/\text{deg}$	55
$b/\text{\AA}$	14.4945(4)	reflections collected	10509
$c/\text{\AA}$	15.1597(3)	reflections unique (R_{int})	1434 (0.0239)
α/deg		absorption correction	Empirical
β/deg		max and min transmissn	1.1546, 0.8982
γ/deg			
$V/\text{\AA}^3$	2196.55(9)	[Refinement]	
Z	4	R_1, wR_2 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0301, 0.0707
$D_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	2.192	R_1, wR_2 (all data)	0.0319, 0.0717
$F(000)$	1408	Data/restraints/parameters	1368/0/90
μ (Mo $K\alpha$)/ mm^{-1}	2.705	GOF on F^2	1.174
crystal size/mm	$0.100 \times 0.100 \times 0.100$	$\Delta\rho/e \text{\AA}^{-3}$	0.840, -0.708
crystal form, color	block, black		

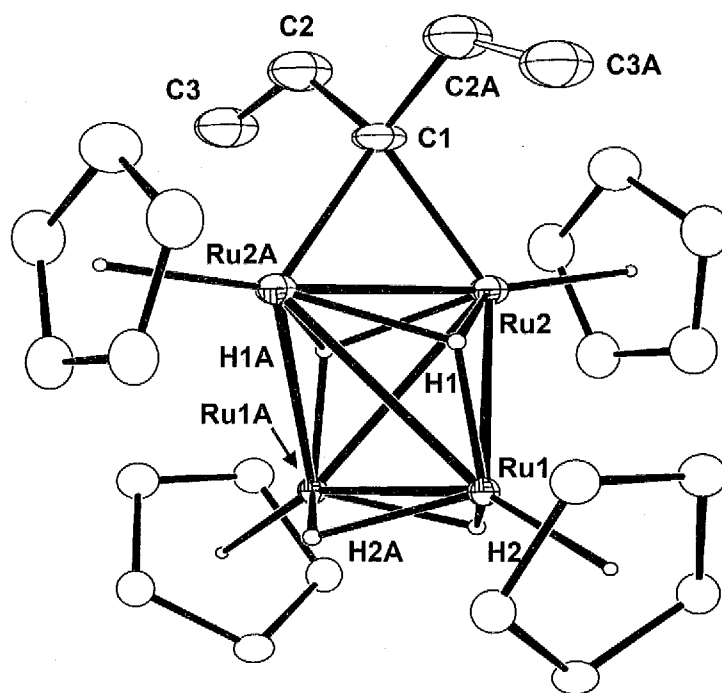


Figure 3 - 15 錯体 16b の分子構造 (front view)

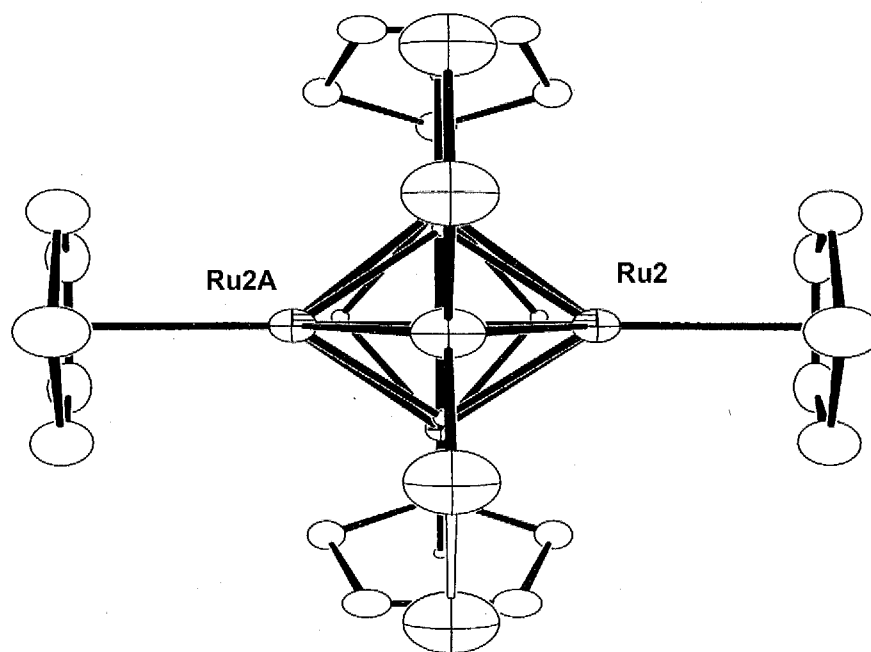


Figure 3 - 16 錯体 16b の分子構造 (top view)

Table 3 - 19 錯体 **16b** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(1A)	2.6482(5)	Ru(1)-Ru(2)	2.8511(3)	Ru(2)-Ru(2A)	2.5011(6)
Ru(2)-C(1)	2.079(4)	C(1)-C(2)	1.534(6)	C(2)-C(3)	1.416(14)
Bond Angles (°)					
Ru(1A)-Ru(1)-Ru(2)	62.327(5)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(1A)	55.346(10)	Ru(2A)-Ru(2)-Ru(1A)	63.984(6)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(2A)	52.032(12)	Ru(2A)-C(1)-Ru(2)	73.96(17)	C(2)-C(1)-C(2A)	107.7(6)
C(3)-C(2)-C(1)	124.3(6)				

構造解析の結果、錯体 **16b** は錯体 **16c** と同様に2つのルテニウムにブチリデン配位子が2位の炭素で架橋配位する構造であることを明らかにした。結合長においても錯体 **16c** と類似した傾向が観察される。架橋ブチリデン配位子が存在する Ru2-Ru2A とそれとねじれの位置にある Ru1-Ru1A がそれぞれ 2.5011(6) Å, 2.6482(5) Å と短く、これに比べ Ru1-Ru2 は 2.8511(3) Å とより長い。ルテニウムと架橋炭素間距離は 2.079(4) Å であり、Ru-C σ 結合距離に相当した。

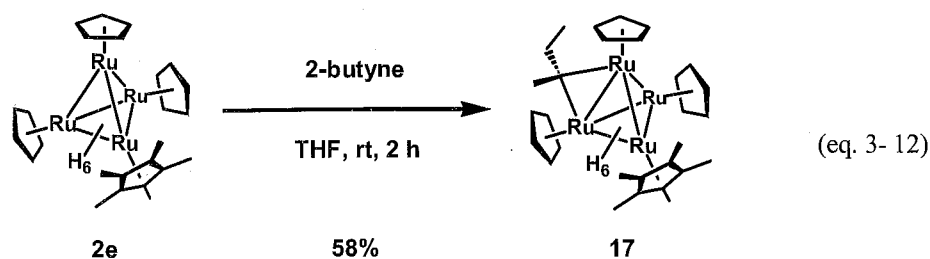
ヒドリド配位子は4つ存在するが、2つがブチリデン配位子の架橋配位している Ru-Ru 結合とねじれの位置にある Ru-Ru 間に架橋配位しており、残りの2つが三核平面に三重架橋配位していることを明らかにした。これより、錯体 **16b** の分子内には3種類の環境の異なるヒドリド配位子が存在することになるが、これは温度可変 ^1H NMR スペクトルの結果と一致するものである。

Cp/Cp*混合四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と内部アルキンとの反応

錯体 **2a** と内部アルキンの反応に続き、Cp/Cp*混合錯体と内部アルキンとの反応も検討した。分子内に Cp*基を有する四核錯体は、反応場の種類が複数存在する。Cp*基は立体的に嵩高いので、Cp*基との立体反発を避ける位置でアルキンが挿入することが予想される。ここでは、錯体 **2e**, **2f**, **2g** と内部アルキンとの反応を検討した。その結果、位置選択的にアルキンがクラスター内に取り込まれること、また分子内の Cp*基の数がクラスターの反応性に大きく影響することを明らかにした。

錯体 **2e** と 2-ブチンとの反応

錯体 **2e** のテトラドロフラン溶液に2-ブチンを加え、室温で攪拌すると、溶液の色は黒紫色から暗緋色に変化した。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製することにより、四核ルテニウム架橋 2-ブチリデン錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)$ (**17**) を単離収率 58% で得た (eq. 3-12)。



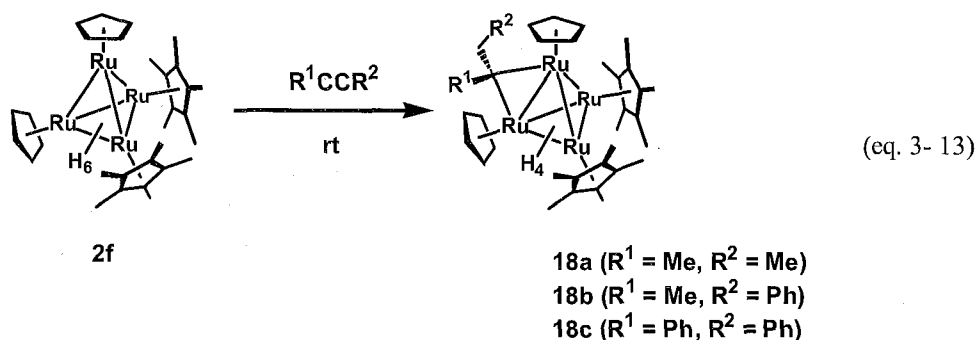
錯体 **17** は、 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルにより同定した。錯体 **17** は NMR スペクトルにおいて錯体 **16** と類似したスペクトルを示した。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルにはヒドリド配位子に基づくシグナルが、 $\delta -15.27$, -13.91 に 4H 分の積分強度を持つシグナルとして観察され、Cp 基に基づくシグナルは、 $\delta 4.20$, 4.36 に 10H, 5H 分、Cp*基に基づくシグナルは $\delta 1.83$ に 15H 分の積分強度を持つシグナルとして観察された。ブチリデン配位子の向きにより、2種類の異性体が考えられるが、これらの区別は NMR スペクトルからではつけることはできない。現在のところ、架橋配位子との立体反発のより小さいと考えられる異性体の構造と推定している。架橋炭素に隣接したメチル基は $\delta 3.05$ に、エチル基上のプロトンはそれぞれ $\delta 1.36$, 1.83 に観察された。

$^{13}\text{C NMR}$ スペクトルには、架橋炭素に基づくシグナルが $\delta 193.0$ に観察され、Cp 基に基づくシグナルは $\delta 70.3$, 74.7 に、Cp*基に基づくシグナルは $\delta 12.6$, 84.1 に観察され、架橋炭素に隣接したメチル基は $\delta 54.9$ に、エチル基上の炭素はそれぞれ $\delta 21.0$, 54.1 に観察された。

反応では **17** のみが単一生成物として得られ、Cp*基が結合したルテニウムに架橋アルキリデン配位子が配位することはなかった。これは Cp*基が嵩高いために、立体反発を避ける位置で挿入が起きたと考えられる。

錯体 **2f** と内部アルキンとの反応

錯体 **2f** と内部アルキンとの反応も検討した。錯体 **2f** は 2-ブチン、1-フェニル-1-プロピン、ジフェニルアセチレンと反応し、四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂-Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-C}(\text{R}^1)\text{CH}_2\text{R}^2$) (**18a**; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, **18b**; $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, **2c**; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) が生成した (eq. 3-13)。反応時間は基質のサイズに大きく依存し、2-ブチン、1-フェニル-1-プロピンは数日、ジフェニルアセチレンは 10 日間ほど原料の消費にかかった。反応を通して観察されたのは錯体 **2f** と **18** のみであり、中間体は観察されなかった。



錯体 **18** は ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトル、元素分析に基づいて同定した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルはいずれも室温において幅広なシグナルとして観察された。Cp 基、Cp*基に基づくシグナルは、それぞれ 10H, 15H, 15H 分の積分強度を持つシグナルとして観察された。Cp 基が 1 種類のシグナルとして観察されたことから、Cp 基は架橋アルキリデン配位子の配位した 2 つのルテニウムに結合していることが明らかであり、この配置は次に述べる X 線構造解析により確認した。 ^{13}C NMR スペクトルにおいて、架橋炭素は $\delta 180 \sim 190$ 付近に観察され、これは Table 3 - 13 に既に示したように架橋炭素に特徴的な値である。

錯体 **18c** の温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した。ヒドリド配位子に基づくシグナルは、 -80°C では積分強度比 2:1:1 の 3 種類のシグナルとして観察され、昇温に伴い融合し、 60°C では幅広なシグナルとして観察された (Figure 3 - 17)。またフェニル領域のシグナルにおいて、分子内に 2 つ存在するフェニル環のうち、架

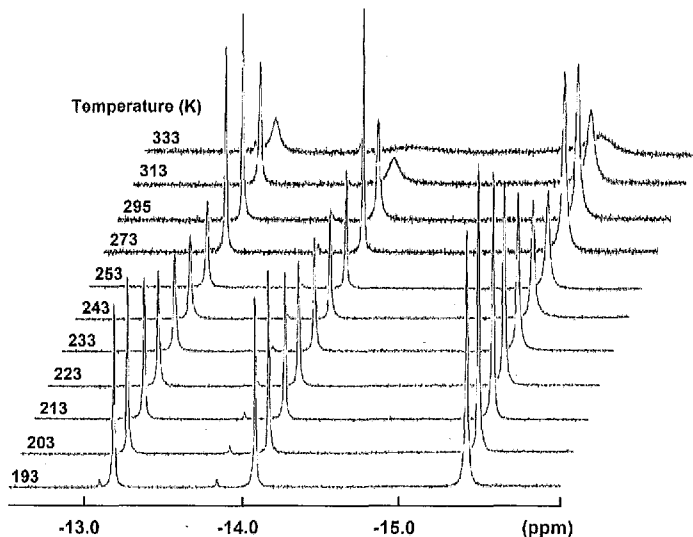


Figure 3 - 17 錯体 **18c** の温度可変 ^1H NMR スペクトル
(400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , ヒドリド領域)

橋炭素に隣接している方は、オルト位の水素が室温では 1 種類の三重線として観察されるのに対し、降温に従い幅広化

していき、 -80°C では、2 種類のシグナルに分裂した。また、同時にメタ位の水素も降温に従い幅広化していき、オルト位同様、 -80°C では、2 種類のシグナルに分裂した (Figure 3 - 18)。パラ位の水素のシグナルには変化はなかった。このフェニル領域におけるシグナル挙動の説明として、アルキリデン炭素とイプソ位炭素結合間の回転が考えられる。すなわち、高温ではアルキリデン炭素とイプソ位炭素結合間の回転により、オルト・メタ位の水素はそれぞれ等価に 2H 分ず

つ観察される。しかし、温度を下げることにより回転が抑制され、オルト・メタ位の水素はその三次元的な位置の違いから非等価に積分強度比 1:1 のシグナルとして等価に観察される。

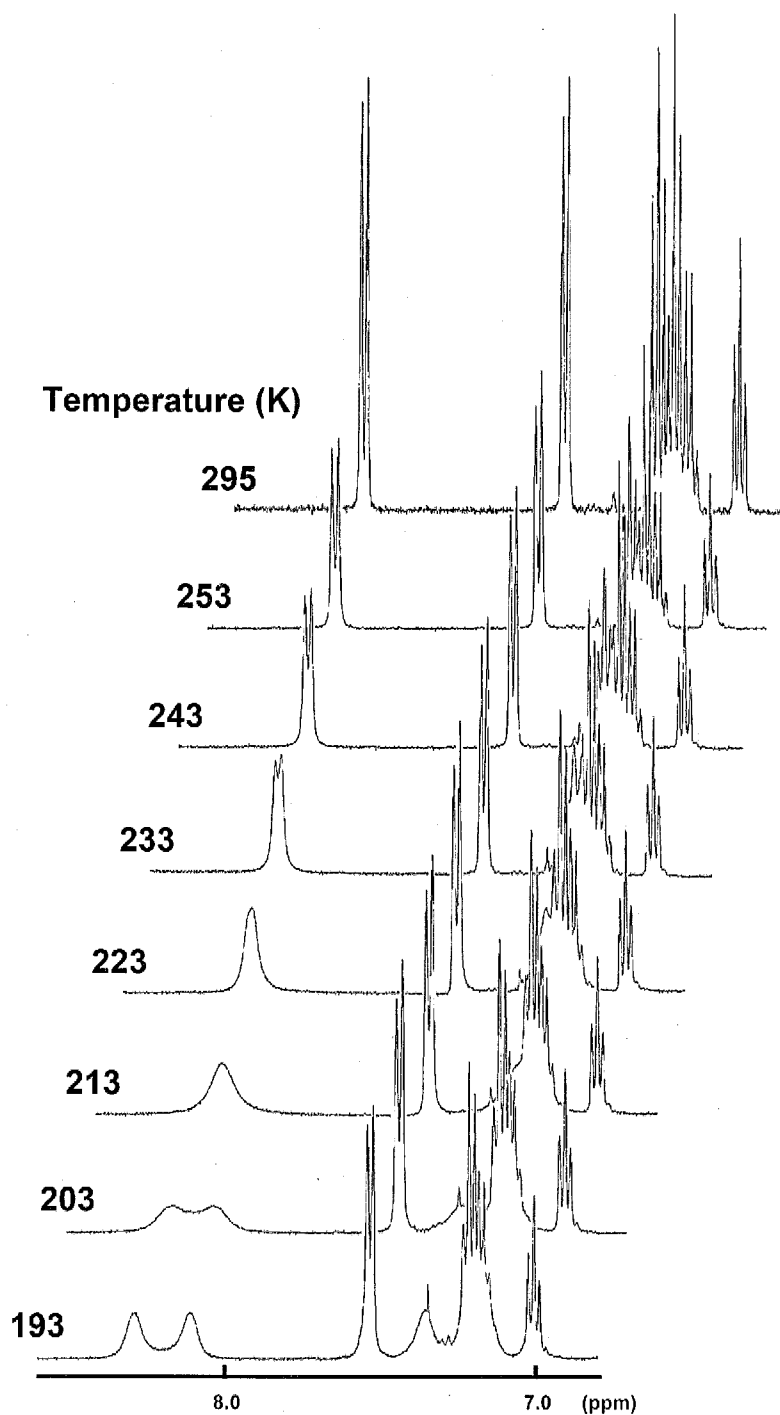


Figure 3 - 18 錯体 18c の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , フェニル領域)

四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体の分子構造

錯体 **18b** の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。ペンタン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより析出した黒色柱状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **18b** の結晶学的データと測定条件をFigure 3 - 19に、錯体 **18b** の分子構造をFigure 3 - 19に、主な結合長、結合角をTable 3 - 21に示した。

Table 3 - 20 錯体 **18b** の結晶学的データと測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	$\text{C}_{39}\text{H}_{54}\text{Ru}_4$	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	927.10	θ range/deg	3.03–27.48
T/K	153(2)	limiting indices	$0 \leq h \leq 21$
crystal system	Orthorhombic		$0 \leq k \leq 19$
space group	$Pca21$ (No. 29)		$0 \leq l \leq 18$
$a/\text{\AA}$	16.4497(5)	$2\theta_{\text{max}}/\text{deg}$	55
$b/\text{\AA}$	14.754(5)	reflections collected	33225
$c/\text{\AA}$	14.554(4)	reflections unique (R_{int})	4514 (0.0257)
$V/\text{\AA}^3$	3532.4(14)	absorption correction	Empirical
Z	4	max and min transmissn	1.0000, 0.7790
$D_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.743		
$F(000)$	1856	[Refinement]	
μ (Mo $K\alpha$)/ mm^{-1}	1.703	R_1, wR_2 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0159, 0.0375
crystal size/mm	$0.350 \times 0.250 \times 0.150$	R_1, wR_2 (all data)	0.0163, 0.0380
crystal form, color	block, black	Data/restraints/parameters	4205/1/416
		GOF on F^2	1.073
		$\Delta\rho/\text{e \AA}^{-3}$	0.391, -0.493

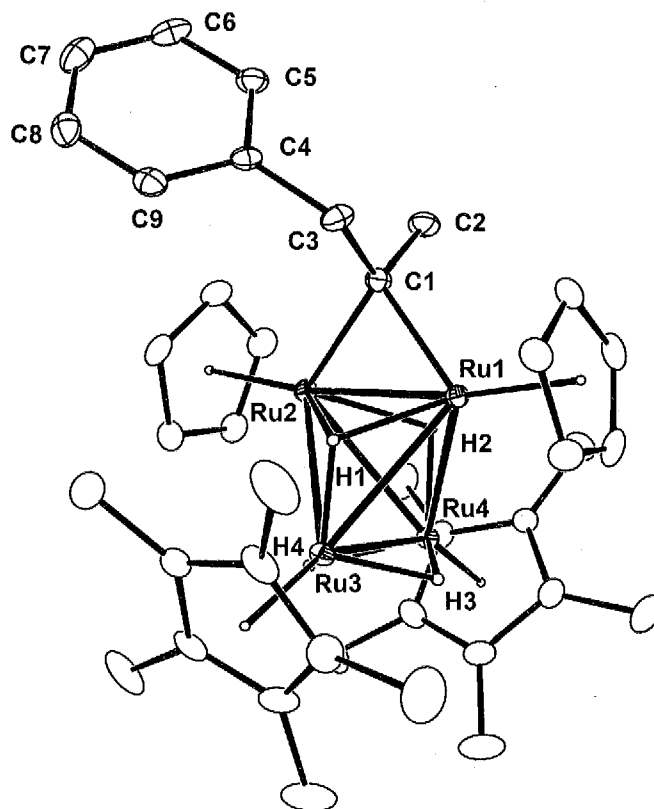


Figure 3 - 19 錯体 **18b** の分子構造

Table 3 - 21 錯体 **18b** の主な結合長および結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.5079(8)	Ru(1)-Ru(3)	2.8855(6)	Ru(1)-Ru(4)	2.8651(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.8818(6)	Ru(2)-Ru(4)	2.8970(7)	Ru(3)-Ru(4)	2.6581(4)
Ru(1)-C(1)	2.072(3)	Ru(2)-C(1)	2.063(3)		
C(1)-C(2)	1.520(5)	C(1)-C(3)	1.547(5)	C(3)-C(4)	1.510(5)
C(4)-C(9)	1.396(5)	C(4)-C(5)	1.397(5)	C(5)-C(6)	1.383(5)
C(6)-C(7)	1.393(6)	C(7)-C(8)	1.378(6)	C(8)-C(9)	1.377(6)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	64.301(10)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	63.544(10)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	51.550(15)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	62.079(10)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	51.597(17)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	62.861(11)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	64.149(18)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	64.859(17)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	62.907(12)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	62.325(10)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	55.060(13)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	54.769(14)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	74.69(12)	C(2)-C(1)-Ru(1)	116.1(2)	C(3)-C(1)-Ru(1)	112.5(2)
C(2)-C(1)-Ru(2)	115.1(2)	C(3)-C(1)-Ru(2)	121.3(2)	C(2)-C(1)-C(3)	112.3(3)

錯体 **18b** は、稜にアルキリデン配位子が2位で架橋配位した構造であることを明らかにした。CpRu-RuCp 間にアルキリデン配位子は架橋しているが、これは Cp*基との立体反発を避けるためであると考えられる。ルテニウム間距離はアルキリデン配位子が架橋した結合が最も短く、

2.5079(8) Åである。次にねじれの位置にある結合が短く、2.6581(4) Åである。ルテニウムと架橋炭素間距離は、Ru-C の結合距離に相当した。ヒドリド配位子の位置は錯体 **16b** と同一であることを確認した。

錯体 **2g** とアルキンとの反応

錯体 **2g** と2-ブチンとの反応を、benzene-*d*₆中、80 °Cで170時間行った。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離することで、新規生成物を得た。この錯体は、¹H NMR スペクトルから、現在のところ2-ブチンが $\mu_4-\eta^2:\eta^2$ 配位したバタフライ型の錯体であると推定している。⁵¹ 反応系中では、架橋アルキリデン錯体に由来するシグナルは観察されず、また170時間後においても、原料錯体 **2g** のシグナルも観察された。現在のところ、この反応についてこれ以上の議論は難しい。

⁵¹ ¹H NMR (benzene-*d*₆, rt); -17.19 (s, 4H, Ru-H), 1.71 (s, 15H, C₃Me₃), 1.72 (s, 30H, C₅Me₅), 2.68 (s, 3H, -CCH₃), 3.01 (s, 3H, -CCH₃), 4.35 (s, 5H, C₅H₅).

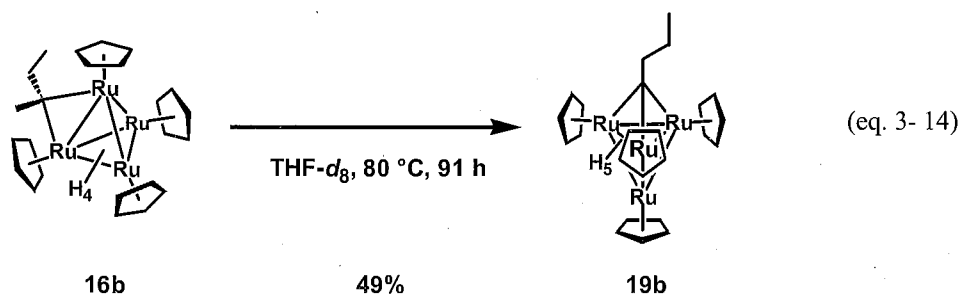
第6節 バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体

第5節では、錯体 **2** とアルキンとの反応を室温で行うと、稜上で反応が進行し、四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 **16**, **17**, **18** が生成することを明らかにした。四核錯体とアルキンとの反応では、緒言でも述べたように金属-金属結合の切断によりバタフライ型錯体が生成する可能性があるが、これまでに得られたバタフライ型錯体の多くは、単核錯体の集積化や多核錯体の不均化により得られたものであり、四核構造を保持したままバタフライ型錯体を合成した報告例は限られたものである。また、カルボニル配位子を有する四核錯体の反応では、バタフライ型錯体を合成する報告はあるが、反応系でクラスターが四核構造を保ったまま反応しているかは明らかではない。カルボニル配位子を持たないバタフライ型四核錯体は4例報告されているが、いずれの錯体も単核錯体もしくは三核錯体を原料としており、生成過程は明らかではない。^{52, 53, 54, 55} 第2章で得られた結果より、錯体 **2a** は 80 °C 程度ならば、加熱しても四核錯体骨格を保持していることが既に明らかになっており、アルキンが存在する条件下で加熱した際には、金属-金属結合の切断によるバタフライ型錯体の生成が期待される。

本節では、錯体 **2a** とアルキンとの加熱反応を検討した。その結果、金属-金属結合が切断され、バタフライ型アルキン錯体 **20** が生成した。

架橋 2-ブチリデン錯体 **16b** の加熱反応～異性化による三重架橋ブチリジン錯体 **19b** の生成～

まず、架橋 2-ブチリデン錯体 **16b** の加熱反応を検討した。錯体 **16b** を tetrahydrofuran-*d*₈ 中で加熱したところ、異性化が進行した。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製することで、四核ルテニウム三重架橋ブチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CC}_3\text{H}_7)$ (**19b**) を単離収率 49% で得た (eq. 3-14)。反応系中には、錯体 **2a** に基づくシグナルがわずかではあるが観察された。



⁵² Barnes, C. E.; King, W. D.; Orvis, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1855.

⁵³ Wadepohl, H.; Borchert, T.; Pritzkow, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1447.

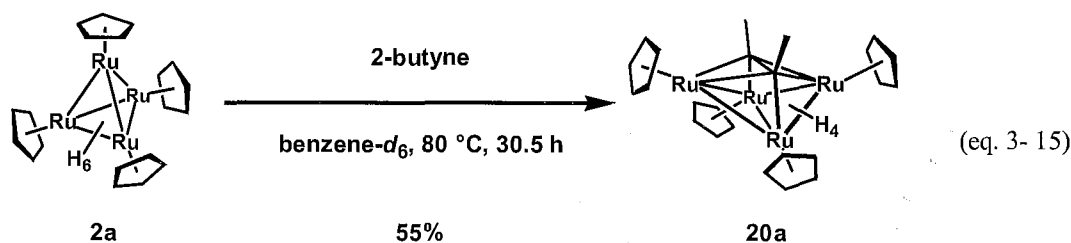
⁵⁴ Wadepohl, H.; Borchert, T.; Pritzkow, H. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 593.

錯体 **19b** は ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトルおよび2次元相関NMRスペクトルにより同定した。錯体 **19b** は擬三回軸を有しており、 ^1H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが積分強度比 3:1 の2種類のシグナルとして観察された。アルキル鎖に基づくシグナルは、 δ 1.15, 1.76, 4.07 に積分強度比 3:2:2 で観察され、COSY スペクトルにより、水素間の連結を確認した。 ^{13}C NMR スペクトルには 三重架橋炭素に基づくシグナルが δ 317.0 に観察された。この異性化反応の機構については第4章で詳しく述べる。

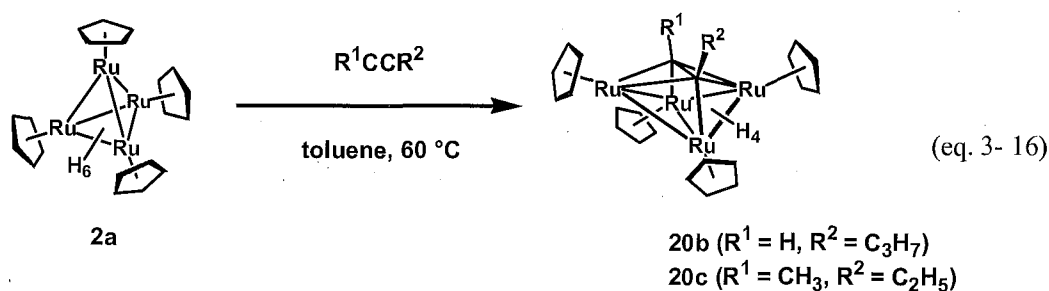
この反応では金属-金属結合の切断は起きず、炭化水素配位子の配位様式が変化したことが明らかになった。ついで、アルキン存在下での加熱反応を検討した。

錯体 **2a** とアルキンの反応 ～バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体の生成～

錯体 **2a** に過剰の2-ブチンを加えて、80 °C で30.5時間加熱した。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、バタフライ型四核ルテニウムブチン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_3\text{CCCH}_3$) (**20a**) を単離収率 55% で得た (eq. 3-15)。

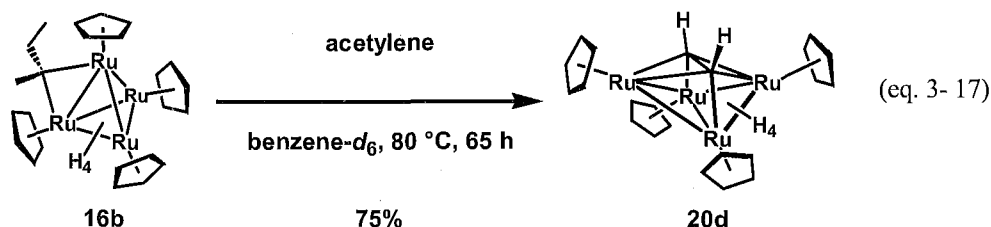


他のアルキンでも同様な形式で反応が進行した。1-ペンチン、2-ペンチンとの反応では、それぞれ対応するバタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCC}_3\text{H}_7$) (**20b**), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_3\text{CCC}_2\text{H}_5$) (**20c**) が生成した (eq. 3-16)。



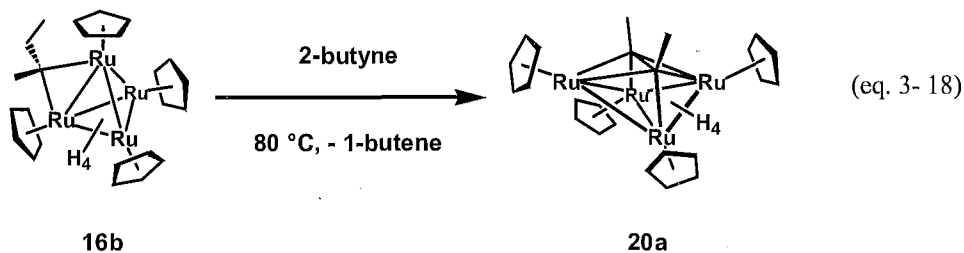
⁵⁵ Muller, J.; Menig, H.; Pickardt, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 401.

錯体 **20** に配位したアルキンは、架橋アルキリデン錯体 **16** 由来ではなく、系中に存在するアルキンと交換していることが分かった。すなわち、架橋 2-ブチリデン錯体 **16b** の benzene-*d*₆ 溶液に対し 1 気圧のアセチレンを作用させたところ、アルキンユニットの交換が起き、バタフライ型四核ルテニウムアセチレン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCH})$ (**20d**) が生成した (eq. 3-17)。錯体 **20d** は錯体 **2a** とアセチレンとの反応からでは合成することはできない。



中間体の検出

錯体 **2a** は室温で速やかにアルキンと反応すること、また錯体 **16b** とアセチレンとの反応から考えると、四核ルテニウム架橋アルキリデン錯体 **16** が錯体 **2a** からバタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体 **20** を生成する反応の中間体であると予想される。実際に錯体 **16b** を 2-ブチン存在下、80 °C で加熱すると錯体 **20a** が生成したことより、錯体 **16b** が反応中間体であることを明らかにした (eq. 3-18)。¹H NMR により反応を追跡すると、系中には 1-ブテンに基づくシグナル (δ 0.88 (t), 5.79 (m)) が観察された。



バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体の同定

錯体 **20** は、 ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトル、元素分析により同定した。錯体 **20** の ^1H , ^{13}C NMR スペクトルデータを Table 3 - 22, Table 3 - 23 に示した (参考に錯体 **2a** とシクロヘキサジエンとの反応から生成するバタフライ型四核ルテニウムシクロヘキシン錯体 (**20e**) のデータも示す。詳細に関しては後述する)。

^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが、およそ δ -16 付近に 4H 分の積分強度を持つ 1 種のシグナルとして等価に観察された。のちに述べる X 線構造解析の結果から分かるように、ヒドリド配位子は、非等価な環境にある。しかしながら、錯体 **20b** の tetrahydrofuran- d_8 溶液を用いた温度可変 ^1H NMR スペクトル測定では、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ においてもヒドリド配位子のシグナルはほとんど変化しなかった。Table 3 - 24 に錯体 **20b** の温度可変 ^1H NMR スペクトル測定における化学シフト値と半値幅を示した。これより、錯体 **20** のヒドリド配位子は溶液中で速いサイト交換を起こしていることが分かる。架橋炭素に隣接したメチル基はおよそ δ 3 に、水素は δ 11 に観察された。

^{13}C NMR スペクトルには、架橋炭素に基づくシグナルが 2 つのタイプとして観察された。架橋炭素にアルキル基が結合している場合、 δ 180 ~ 190 に観察されるのに対して、水素が結合している場合は、水素とのカップリングを伴って δ 160 に観察される (錯体 **20b**, **20d**) のが特徴的である。架橋炭素に隣接したメチル基は、 δ 46 付近に観察された。

Table 3 - 22 錯体 **20** の ^1H NMR スペクトルデータ

complexes	RuH	$\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CCH}_3$	$\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}$	sol., temp.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_3\text{CCCH}_3)$ (20a)	-16.86	3.21	-	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCC}_3\text{H}_7)$ (20b)	-16.89	-	11.11	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_3\text{CCC}_2\text{H}_5)$ (20c)	-16.30	3.19	-	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCH})$ (20d)	-17.51	-	10.75	THF- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)$ (20e)	-15.36	-	-	benzene- d_6 , rt

Table 3 - 23 錯体 **20** の ^{13}C NMR スペクトルデータ

complexes	$\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CCH}_3$	$\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CCH}_3$	sol., temp.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_3\text{CCCH}_3)$ (20a)	188.9	45.6	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCC}_3\text{H}_7)$ (20b)	158.3, 194.8	-	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_3\text{CCC}_2\text{H}_5)$ (20c)	185.0, 191.5	48.0	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCH})$ (20d)	159.7	-	THF- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)$ (20e)	181.4	-	benzene- d_6 , rt

Table 3 - 24 錯体 **20b** の VT- ^1H NMR スペクトルの結果 (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8)

T ($^\circ\text{C}$)	δ_{hydride}	$w_{1/2}$ (Hz)
50	-16.98	1.6
21	-17.09	2.7
-80	-17.36	4.0

四核有機金属錯体において、バタフライ型錯体はカルボニルクラスターを中心に数多く報告されている。The Cambridge Structural Database に構造が報告されている全ての四核バタフライ型錯体の NMR スペクトルデータおよび架橋炭素間距離を Table 3 - 25 にまとめた。¹³C NMR スペクトルにおいて、架橋したアルキン炭素に基づくシグナルは δ 140 ~ 220 付近に観察される傾向がある。炭素-炭素間距離は、最短で 1.34(1) Å、最長で 1.57(4) Å とかなり差が見られるが、平均的に見ても炭素-炭素二重結合よりは伸張り、単結合に近くなっているといえる。

バタフライ型の錯体では、金属間結合を 2 つ有する金属を "wingtip", 3 つ有する金属を "hinge" と呼ぶことが慣例となっている。"wingtip" は飛行機や鳥の翼端を、"hinge" は蝶番 (ちょうつがい) を意味する (Figure 3 - 20)。

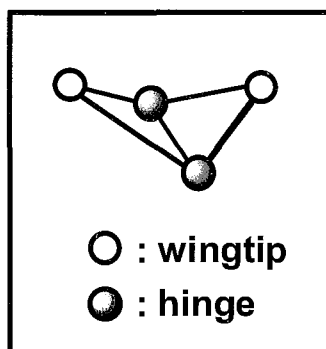


Figure 3 - 20 バタフライ型錯体の金属の名称

Table 3 - 25 四核バタフライ型錯体の NMR スペクトルデータおよび架橋炭素間距離

complexes	¹³ C NMR $\mu_4-\eta^2:\eta^2-C$ (δ /ppm)	X-ray C-C alkyne (Å)	ref.
Fe₄ Clusters			
Fe ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -MeCCMe)		1.44(1)	56
(η^5 -C ₅ H ₄ Me) ₄ Fe ₄ (μ_3 -CO) ₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -HCCH)	206.5	1.504(6)	57
[(η^5 -C ₅ H ₄ Me) ₄ Fe ₄ (μ_3 -CO)(μ_3 -CH)($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -HCCH)][PF ₆]	230.4	1.54(11)	58
Ru₄ Clusters			
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -PhCCPh)		1.46(2)	59
(η^6 -C ₆ H ₆)Ru ₄ (CO) ₉ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₆ H ₈)		1.400(17)	60
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -MeCCMe)		1.45	61
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₆ H ₆ O)		1.466(4)	62
[Ru ₄ (CO) ₉ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -PhCCPh)][NET] ₄		1.422(9)	63
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₆ H ₈)		1.455(7)	64
(η^6 -C ₆ H ₆)Ru ₄ (CO) ₉ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₆ H ₈) (C ₆ H ₆ ; hinge isomer)		1.43(1)	
(η^6 -C ₆ H ₆)Ru ₄ (CO) ₉ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₆ H ₈) (C ₆ H ₆ ; wingtip isomer)		1.45(3), 1.48(3)	
($\eta^2:\eta^2$ -C ₆ H ₈) ₂ Ru ₄ (CO) ₄ (μ -CO) ₄ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₆ H ₈)		1.392(5)	65
(η^6 -C ₁₆ H ₁₆)Ru ₄ (CO) ₉ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₆ H ₈)		1.44(2)	66
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₈ H ₁₀)		1.45(2)	67
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -PhCCC□CPh)		1.46(1)	68
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -C ₁₄ H ₈)		1.464(6)	69
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -HCCPh)		1.45(1)	70
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -HCCPh)		1.451(6)	71
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -HCCPh)		1.455(11)	72
Ru ₄ (CO) ₁₀ (μ -PPPh ₂ CH ₂ PPPh ₂)($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -PhCCC□CPh)		1.46(2)	73
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -Me ₃ SiC□CCCC□CSiMe ₃)	153.84	1.471(5)	74
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -Me ₃ SiC□CCCC□CSiMe ₃)		1.48(1)	75
Ru ₄ (CO) ₁₂ ($\mu_4-\eta^2:\eta^2$ -HCCH)		1.472(9)	76

- ⁵⁶ (a) Bantel, H.; Hansert, B.; Powell, A. K.; Tasi, M.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1059. (b) Bantel, H.; Powell, A. K.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1990**, 123, 677.
- ⁵⁷ Okazaki, M.; Ohtani, T.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4104.
- ⁵⁸ Okazaki, M.; Ohtani, T.; Takano, M.; Ogino, H. *Organometallics* **2004**, 23, 4055.
- ⁵⁹ Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Reichert, B. E.; Schorpp, K. T.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1417.
- ⁶⁰ Aime, S.; Milone, L.; Osella, D.; Vaglio, G. A.; Valle, M.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 34, 49.
- ⁶¹ Jackson, P. F.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Will, G. J.; McPartin, M.; Nelson, W. J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1190.
- ⁶² Basu, A.; Bhaduri, S.; Sharma, K.; Jones, P. G. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, C34.
- ⁶³ Wang, J.; Sabat, M.; Lyons, L. J.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 382.
- ⁶⁴ Braga, D.; Grepioni, F.; Byrne, J. J.; Martin, C. M.; Johnson, B. F. G.; Blake, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1555.
- ⁶⁵ Martin, C. M.; Blake, A. J.; Dyson, P. J.; Ingham, S. L.; Johnson, B. F. G.; Parsons, S. *Transition Met. Chem.* **1995**, 20, 565.
- ⁶⁶ Blake, A. J.; Dyson, P. J.; Ingham, S. L.; Johnson, B. F. G.; Martin, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1063.
- ⁶⁷ Braga, D.; Grepioni, F.; Brown, D. B.; Johnson, B. F. G.; Calhorda M.-J. *Organometallics* **1996**, 15, 5723.
- ⁶⁸ Bruce, M. I.; Zaitseva, N. N.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 250, 129.
- ⁶⁹ Deeming, A. J.; Speel, D. M. *Organometallics* **1997**, 16, 289.
- ⁷⁰ Shen, H.; Bott, S. G.; Richmond, M. G. *J. Chem. Cryst.* **1997**, 27, 25.
- ⁷¹ Johnson, B. F. G.; Matters, J. M.; Gaede, P. E.; Ingham, S. L.; Choi, N.; McPartin, M.; Pearsall, M.-A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3251.
- ⁷² Mathur, P.; Ghosh, S.; Hossain, M. M.; Satyanarayana, C. V. V.; Rheingold, A. L.; Yap, G. P. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 538, 57.
- ⁷³ Bruce, M. I.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Zaitseva, N. N. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 558, 197.
- ⁷⁴ Low, P. J.; Udachin, K. A.; Enright, G. D.; Carty, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 103.
- ⁷⁵ Adams, R. D.; Bunz, U. H. F.; Fu, W.; Roidl, G. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 55.
- ⁷⁶ Bruce, M. I.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Zaitseva, N. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1445.

第3章 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアルキンとの反応

Os₄ Clusters		
Os ₄ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² :η ² -HCCH)	1.55(4)	77
Os ₄ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² :η ² -EtCCH)	1.54(3)	
Os ₄ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² :η ² -C ₉ H ₆)	1.47(5)	78
(η ⁶ -C ₆ H ₆)Os ₄ (CO) ₉ (μ ₄ -η ² :η ² -MeCCMe)	1.50(2)	79
Os ₄ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² :η ² -C ₁₂ H ₈)	1.57(4)	80
Os ₄ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² :η ² -C ₁₂ H ₆)	1.501(9)	81
Co₄ Clusters		
Co ₄ (CO) ₆ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -EtCCEt)	1.44(2)	82
Co ₄ (CO) ₈ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -HCCH)	1.399(7)	83
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Co ₄ (CO) ₄ (μ-CO)(μ ₄ -η ² :η ² -CF ₃ CCCF ₃)	1.44(2)	84
Co ₄ (CO) ₆ (PPh ₃) ₂ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -HCCH)	1.394(11)	85
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₄ Co ₄ (μ ₄ -η ² :η ² -C ₆ H ₄ O)	187.18	52
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₄ Co ₄ (μ ₄ -η ² :η ² -C ₇ H ₁₄)	164.5	53
Co ₄ (CO) ₈ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -EtOCOCOCOOEt)	147.17	86
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₄ Co ₄ (μ ₄ -η ² :η ² -C ₈ H ₈)	not detected	54
Co ₄ (CO) ₈ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -HOOCCH)	1.42(2)	87
Co ₄ (CO) ₆ (μ-CO) ₂ (μ-Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂)(μ ₄ -η ² :η ² -PhCCH)	1.405(4)	88
Co ₄ (CO) ₆ (μ-CO) ₂ (μ-Ph ₂ PNHPPH ₂)(μ ₄ -η ² :η ² -PhCCH)	1.409(4)	
Co ₄ (CO) ₆ (μ-CO) ₂ (μ-Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂)(μ ₄ -η ² :η ² -Me ₃ SiC≡CCCH)	1.413(5)	
Ir₄ Cluster		
(η ⁴ -C ₈ H ₁₂)Ir ₄ (μ-H) ₄ (μ ₄ -η ² :η ² -MeCCCH)	1.56	55
Mixed-Metal Clusters		
FeRu ₃ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² :η ² -PhCCPh) (Fe; wingtip position)	1.460(3)	89
FeRu ₃ (CO) ₁₂ (μ ₄ -η ² :η ² -PhCCPh) (Fe; hinge position)	1.458(4)	
Co ₃ Ru(CO) ₇ (μ-CO) ₂ (μ-PPH ₂)(μ ₄ -η ² :η ² - ^t BuCCCH)	1.424(5)	90
[Co ₃ Ru(CO) ₆ (μ-CO) ₄ (μ ₄ -η ² :η ² -PhCCPh)][NEt ₄]	1.34(1)	91
Co ₂ Ru ₂ (CO) ₉ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -PhCCPh)	1.432(5)	92
Co ₂ Rh ₂ (CO) ₈ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -C ₆ F ₅ CCC ₆ F ₅)	1.369(23)	93
[CoRu ₃ (CO) ₉ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -PhCCPh)][N(PPh ₃) ₂]	157.6, 179.1	94
[(η ⁵ -C ₅ H ₅)Wru ₃ (CO) ₈ (μ-CO) ₂ (μ ₄ -η ² :η ² -MeCCMe)][PPH ₄]	1.434(7)	95
(η ⁵ -C ₅ Me ₅)CoFe ₃ (CO) ₉ (μ ₄ -η ² :η ² -FCCF)	1.45(2), 1.43(2)	96
(η ⁵ -C ₅ H ₅)Fe ₃ Ni(CO) ₇ (μ-PPH ₂)(μ ₄ -η ² :η ² - ^t PrCCH)	1.436(16)	97
(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Co ₂ Mo ₂ (CO) ₄ (μ-CO) ₄ (μ ₄ -η ² :η ² -MeCCMe)	1.47(1)	98

⁷⁷ Jackson, R.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Sankey, S. W. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, C1.

⁷⁸ Chen, H.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 373.

⁷⁹ Chen, H.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Li, C.-K.; Morewood, C. A.; Raithby, P. R.; Ramirez de Arellano, M. C.; Wong, W. T. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 177.

⁸⁰ Yeh, W.-Y.; Hsu, S. C. N.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* **1998**, *17*, 2477.

⁸¹ Adams, R. D.; Captain, B.; Smith, J. L., Jr. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 421.

⁸² Dahl, L. F.; Smith, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2450.

⁸³ Gervasio, G.; Rossetti, R.; Stranghellini, P. L. *Organometallics* **1985**, *4*, 1612.

⁸⁴ Rumin, R.; Courtot, P.; Guerschais, J. E.; Petillon, F. Y.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, C1.

⁸⁵ Osella, D.; Ravera, M.; Nervi, C.; Housecroft, C. E.; Raithby, P. R.; Zanello, P.; Laschi, F. *Organometallics* **1991**, *10*, 3253.

⁸⁶ Wu, H.-P.; Zhao, Z.-Y.; Liu, S.-M.; Ding, E.-R.; Yin, Y.-Q.; Huang, X.-Y.; Yu, K.-B. *Polyhedron* **1996**, *15*, 4117.

⁸⁷ Calvo-Perez, V.; Vega, A.; Cortes, P.; Spodine, E. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 15.

⁸⁸ Choualeb, A.; Braunstein, P.; Rose, J.; Bouaoud, S.-E.; Welter, R. *Organometallics* **2003**, *22*, 4405.

⁸⁹ Fox, J. R.; Gladfelter, W. L.; Geoffroy, G. L.; Tavanaiepour, I.; Abdel-Mequid, S.; Day, V. W. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3230.

⁹⁰ Jones, D. F.; Dixneuf, P. H.; Benoit, A.; Le Marouille, J.-Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1217.

⁹¹ Braunstein, P.; Rose, J.; Bars, O. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, C101.

⁹² Roland, E.; Vahrenkamp, H. *Organometallics* **1983**, *2*, 183.

⁹³ Horvath, T.; Zsolnai, L.; Huttner, G. *Organometallics* **1986**, *5*, 180.

⁹⁴ Benali-Baitich, O.; Daran, J.-C.; Jeannin, Y. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 393.

⁹⁵ Cazanoue, M.; Lugan, N.; Bonnet, J.-J.; Mathieu, R. *Organometallics* **1988**, *7*, 2480.

⁹⁶ Lentz, D.; Michael, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 845.

⁹⁷ Sappa, E.; Belletti, D.; Tiripicchio, A.; Camellini, M. T. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 419.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{FeRh}(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-MeCCH})$		1.404(10)	99
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Fe}_3\text{Rh}(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCMe})$		1.448(13)	100
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CoMoRhRu}(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCMe})$		1.414(9)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{CoMoRhRu}(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCMe})$		1.400(15)	
$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}_3\text{Ru}(\text{CO})_9(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCMe})$		1.48(3)	101
$\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})_2(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}^n\text{BuCCH})$	158.4, 196.5	1.43(1)	102
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_3(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCH})$		1.430(9)	103
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_2\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCH=CHCCPh})$		1.48(2)	104
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_3\text{-S})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCCF}_3)$	142.0	1.455(7)	105
$\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})_3(\text{NO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCH})$		1.397(9)	106
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})$	152.8	1.414(11)	107
$\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})$	175.8	1.42(1)	108
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCMe})$		1.425(8)	109
$\text{Os}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCH})$		1.492(11)	110
$\text{Os}_3\text{Ru}(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\square\text{CCCC}\square\text{CSiMe}_3)$		1.52(2)	111
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{COMe}))_2\text{Co}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCH})$		1.456(5)	112
$[\text{IrRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})][\text{N}(\text{PPh}_3)_2]$		1.443(6)	113
$[\text{IrRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCMe})][\text{N}(\text{PPh}_3)_2]$		1.429(4)	
$[\text{IrRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCMe})][\text{N}(\text{PPh}_3)_2]$		1.406(8)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Ir}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})$		1.487(6)	114
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-(MeOOC)CC(COOMe)})$		1.441(6)	115
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-(MeOOC)CCH})$		1.437(4)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_3\text{W}(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-(MeOOC)CCH})$		1.442(7)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ir}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_4(\text{CN}^t\text{Bu})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-PhCCPh})$		1.475(7)	116
$[\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-(EtO)}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOCOC}_2\text{H}_4\text{CCH})][\text{NEt}_4]$		1.378	117
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ir}_2\text{W}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeCCPh})$		1.49(1)	118
$[\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-MeC(=CH}_2\text{)CCH})][\text{NEt}_4]$		1.39(1), 1.45(1)	119
$[\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-HC}\square\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CCH})][\text{NEt}_4]$		1.404(3)	
$[\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\square\text{CCCSiMe}_3)][\text{NEt}_4]$		1.41(1)	
$[\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\square\text{CCCSiMe}_3)][\text{NEt}_4]$		1.421(5)	
$[\text{Co}_3\text{Ru}(\text{CO})_8(\mu\text{-CO})_2(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-HC}\square\text{CCCSiMe}_3)][\text{NEt}_4]$		1.43(1), 1.41(1)	

- ⁹⁸ Schacht, H.-T.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2239.
- ⁹⁹ Albiez, T.; Powell, A. K.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 667.
- ¹⁰⁰ Bantel, H.; Powell, A. K.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 677.
- ¹⁰¹ Brooker, A. T.; Jackson, P. A.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 707.
- ¹⁰² Ojima, I.; Clos, N.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. *Organometallics* **1991**, *10*, 3211.
- ¹⁰³ Chetcuti, M. J.; Fanwick, P. E.; Gordon, J. C. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4710.
- ¹⁰⁴ Shaposhnikova, A. D.; Kamalov, G. L.; Stadnichenko, R. A.; Pasynskii, A. A.; Eremenko, I. L.; Nefedov, S. E.; Struchkov, Y. T.; Yanovsky, A. I. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 111.
- ¹⁰⁵ Robin, F.; Rumin, R.; Petillon, F. Y.; Foley, K.; Muir, K. W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, C33.
- ¹⁰⁶ Braunstein, P.; Jiao, F. Y.; Rose, J.; Granger, P.; Balegroune, F.; Bars, O.; Grandjean, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2543.
- ¹⁰⁷ Adams, K. J.; Barker, J. J.; Charmant, J. P. H.; Ganter, C.; Klatt, G.; Knox, S. A. R.; Orpen, A. G.; Ruile, S. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 477.
- ¹⁰⁸ Tunik, S. P.; Krym, V. R.; Starova, G. L.; Nikol'skii, A. B.; Podkorytov, I. S.; Ooi, S.; Yamasaki, M.; Shiro, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 83.
- ¹⁰⁹ Adams, H.; Bailey, N. A.; Gill, L. J.; Morris, M. J.; Wildgoose, F. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1437.
- ¹¹⁰ Kordize, A. A.; Sheloumov, A. M.; Dolgushin, F. M.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; Petrovskii, P. V. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536*, 381.
- ¹¹¹ Low, P. J.; Udachin, K. A.; Enright, G. D.; Carty, A. J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 103.
- ¹¹² Zhang, J.; Chen, X.-N.; Yin, Y.-Q.; Huang, X.-Y. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 304.
- ¹¹³ Ferrand, V.; Suss-Fink, G.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 853.
- ¹¹⁴ Lucas, N. T.; Notaras, E. G. A.; Humphrey, M. G. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2001**, *57*, m143.
- ¹¹⁵ Adams, H.; Guio, L. V. Y.; Morris, M. J.; Wildgoose, F. A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 142.
- ¹¹⁶ Usher, A. J.; Humphrey, M. G.; Willis, A. C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 41.
- ¹¹⁷ Choualeb, A.; Rose, J.; Braunstein, P.; Welter, R. *Organometallics* **2003**, *22*, 2688.
- ¹¹⁸ Lucas, N. T.; Notaras, E. G. A.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G. *Organometallics* **2003**, *22*, 284.
- ¹¹⁹ Choualeb, A.; Braunstein, P.; Rose, J.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 57.

バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体の構造解析

錯体 **20a**, **20b**, **20d** の分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。トルエン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより析出した結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **20a** のヒドリド配位子の位置は決定していない。錯体 **20b**, **20d** の単位格子内には、2つの独立分子が観察された。結晶学的データと測定条件をTable 3 - 26にまとめた。

Table 3 - 26 錯体 **20a**, **20b**, **20d** の結晶学的データと測定条件

	20a	20b	20d
[Crystal Data]			
empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Ru}_4$	$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{Ru}_4$	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Ru}_4$
formula weight	722.76	736.79	694.71
<i>T</i> /K	153(2)	153(2)	123(2)
crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic
space group	<i>Pnma</i> (No. 62)	<i>P2₁/c</i> (No. 14)	<i>Pbca</i> (No. 61)
<i>a</i> /Å	13.0525(7)	10.6250(7)	10.1069(16)
<i>b</i> /Å	14.9075(12)	19.8069(12)	36.534(4)
<i>c</i> /Å	11.0342(17)	21.9707(15)	21.314(2)
α /deg			
β /deg		97.587(4)	
γ /deg			
<i>V</i> /Å ³	2147.0(4)	4583.2(5)	7870.0(17)
<i>Z</i>	4	8	16
<i>D</i> _{calcd} /g cm ⁻³	2.236	2.136	2.345
<i>F</i> (000)	1400	2864	5344
μ (Mo K α)/mm ⁻¹	2.767	2.595	3.015
crystal size/mm	0.600 × 0.300 × 0.150	0.200 × 0.160 × 0.070	0.300 × 0.220 × 0.070
crystal form, color	prism, black	platelet, black	platelet, black
[Intensity Measurements]			
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
θ range/deg	2.30–27.48	2.99–27.48	2.99–29.98
limiting indices	$0 \leq h \leq 16$ $0 \leq k \leq 19$ $0 \leq l \leq 14$	$0 \leq h \leq 13$ $0 \leq k \leq 25$ $-28 \leq l \leq 28$	$0 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 21$ $0 \leq l \leq 59$
$2\theta_{\text{max}}$ /deg	55	55	60
reflections collected	12025	43963	94531
reflections unique (<i>R</i> _{int})	2800 (0.0841)	10790 (0.0285)	12514 (0.0394)
absorption correction	Numerical	Empirical	Empirical
max and min transmissn	1.0000, 0.3870	1.0000, 0.5794	1.0000, 0.6264
[Refinement]			
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>))	0.0509, 0.1383	0.0232, 0.0497	0.0281, 0.0638
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0540, 0.1420	0.0284, 0.0509	0.0339, 0.0663
Data/restraints/parameters	2534/0/149	10406/0/620	11421/0/558
GOF on <i>F</i> ²	1.067	1.039	1.061
$\Delta\rho/e\text{ }^{\circ}\text{A}^{-3}$	1.716, -1.211	0.622, -0.763	4.494, -2.305

1) 錯体 20a の構造

錯体 20a の分子構造をFigure 3 - 21, Figure 3 - 22に、主な結合長、結合角をTable 3 - 27に示した。

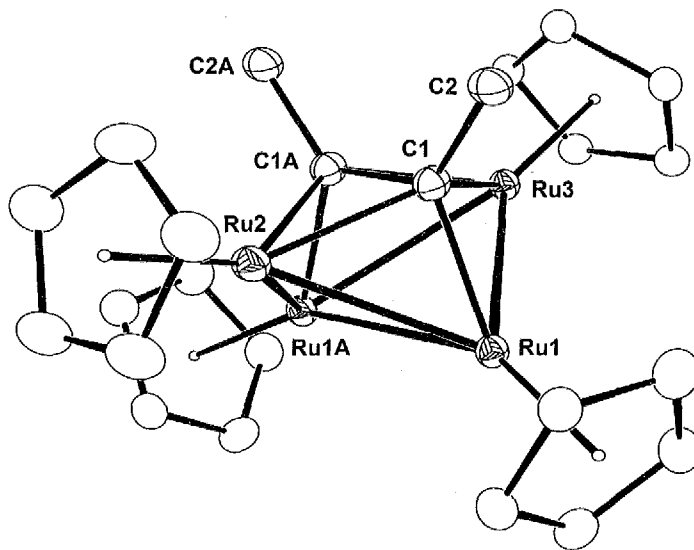


Figure 3 - 21 錯体 20a の分子構造

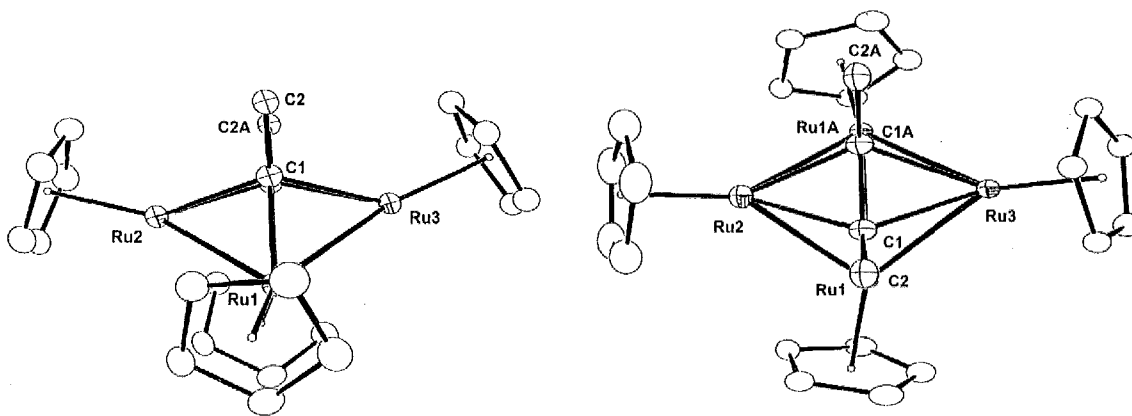


Figure 3 - 22 錯体 20a の分子構造 (左 : side view, 右 : top view)

Table 3 - 27 錯体 20a の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(1A)	2.8538(9)	Ru(1)-Ru(2)	2.7104(7)	Ru(1)-Ru(3)	2.7895(7)
Ru(1)-C(1)	2.088(5)	Ru(2)-C(1)	2.113(5)	Ru(3)-C(1)	2.141(5)
C(1)-C(1A)	1.527(11)	C(1)-C(2)	1.531(7)		
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(1A)	63.53(2)	Ru(1)-Ru(1A)-Ru(2)	58.233(11)	Ru(1)-Ru(1A)-Ru(3)	59.234(11)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(1A)	61.53(2)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	87.14(2)	C(1)-C(1A)-C(2)	125.8(3)

2) 錯体 20b の構造

錯体 20b の分子構造をFigure 3 - 23, Figure 3 - 24に、主な結合長、結合角をTable 3 - 28に示した。

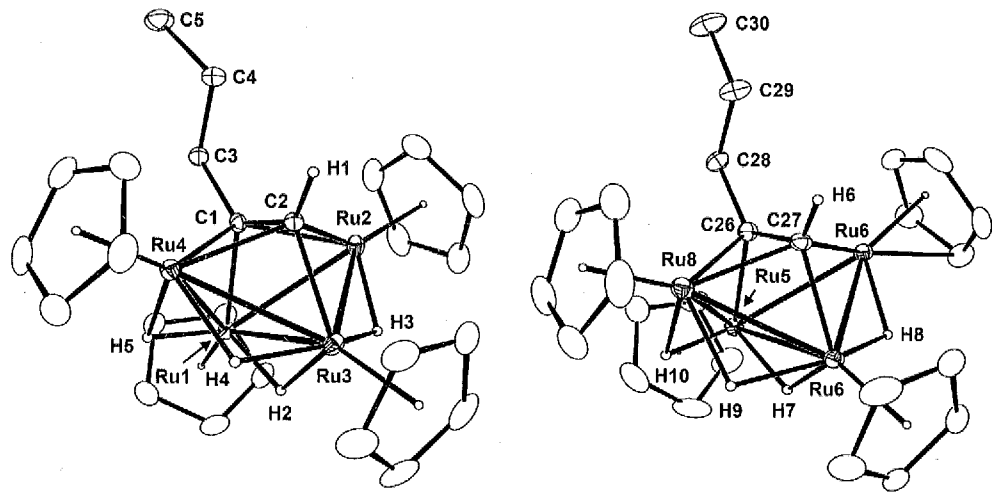


Figure 3 - 23 錯体 20b の分子構造 (独立 2 分子)

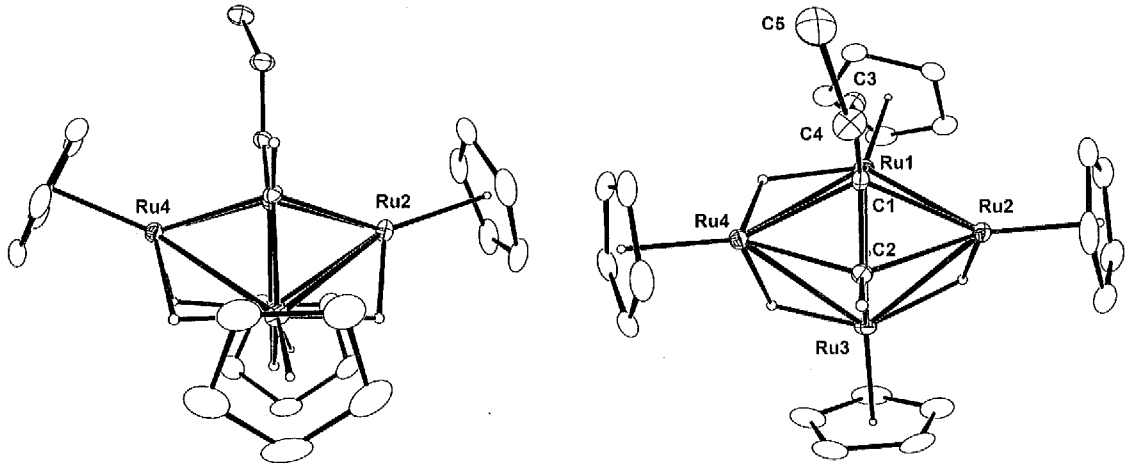


Figure 3 - 24 錯体 20b の分子構造 (左 : side view, 右 : top view)

Table 3 - 28 錯体 20b の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.7165(3)	Ru(1)-Ru(3)	2.8650(4)	Ru(1)-Ru(4)	2.8160(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7277(4)	Ru(3)-Ru(4)	2.7572(4)	Ru(1)-C(1)	2.065(3)
Ru(2)-C(1)	2.127(3)	Ru(2)-C(2)	2.102(3)	Ru(3)-C(2)	2.097(3)
Ru(4)-C(1)	2.185(3)	Ru(4)-C(2)	2.124(3)	C(1)-C(2)	1.513(4)
C(1)-C(3)	1.526(4)	C(3)-C(4)	1.520(4)	C(4)-C(5)	1.526(4)
Ru(5)-Ru(6)	2.7777(4)	Ru(5)-Ru(7)	2.8931(3)	Ru(5)-Ru(8)	2.7480(4)
Ru(6)-Ru(7)	2.7468(4)	Ru(7)-Ru(8)	2.7387(4)	Ru(5)-C(26)	2.064(3)
Ru(6)-C(26)	2.175(3)	Ru(6)-C(27)	2.113(3)	Ru(7)-C(27)	2.088(3)
Ru(8)-C(26)	2.136(3)	Ru(8)-C(27)	2.114(3)	C(26)-C(27)	1.500(4)
C(26)-C(28)	1.521(4)	C(28)-C(29)	1.526(5)	C(29)-C(30)	1.524(5)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	63.505(9)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	58.057(8)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	60.080(9)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	61.860(9)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	58.439(9)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	87.093(10)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	88.060(10)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	58.061(8)	C(2)-C(1)-Ru(1)	
C(2)-C(1)-C(3)	126.8(2)				
Ru(5)-Ru(6)-Ru(7)	63.158(10)	Ru(5)-Ru(7)-Ru(6)	58.942(9)	Ru(5)-Ru(7)-Ru(8)	58.334(8)
Ru(5)-Ru(8)-Ru(7)	63.646(9)	Ru(6)-Ru(5)-Ru(7)	57.900(8)	Ru(6)-Ru(5)-Ru(8)	87.291(10)
Ru(6)-Ru(7)-Ru(8)	88.097(11)	Ru(7)-Ru(5)-Ru(8)	58.020(9)	C(26)-C(27)-Ru(7)	
C(27)-C(26)-C(28)	125.8(3)				

3) 錯体 20d の構造

錯体 20d の分子構造を Figure 3 - 25, Figure 3 - 26 に、主な結合長、結合角を Table 3 - 29 に示した。

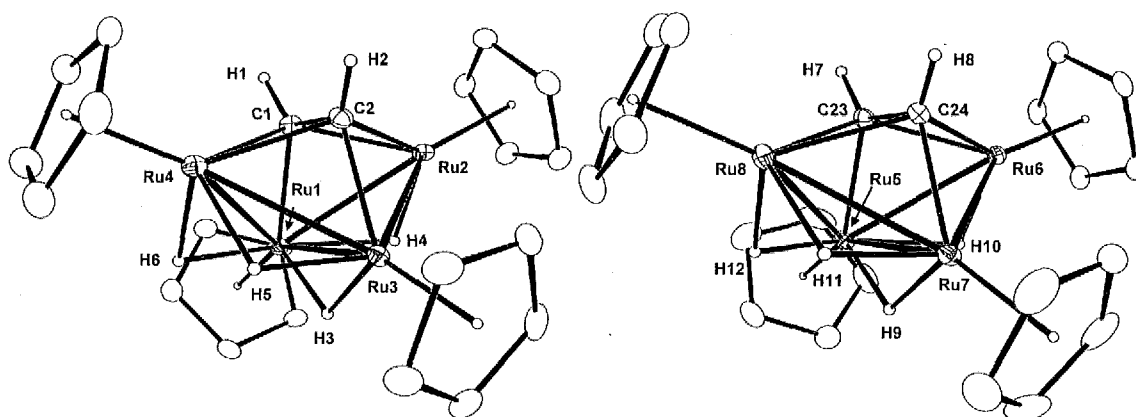
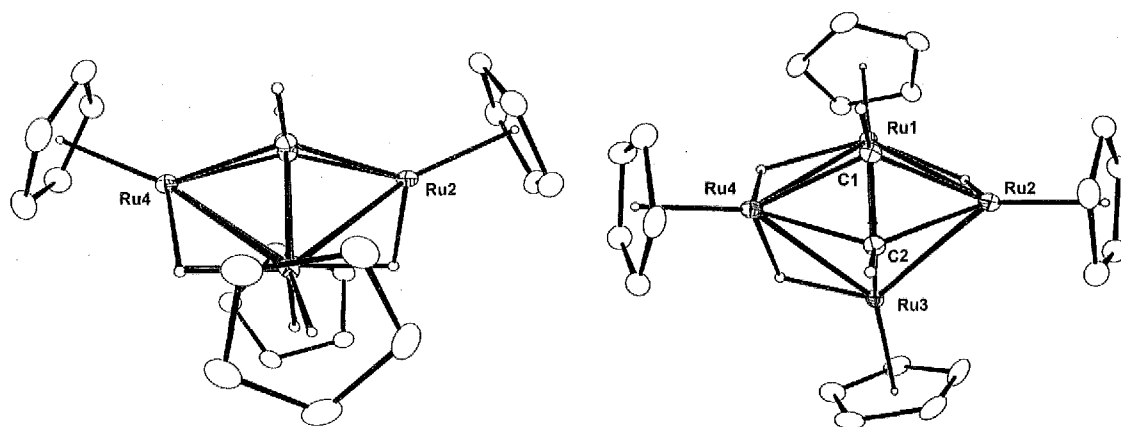


Figure 3 - 25 錯体 20d の分子構造 (独立 2 分子)

Figure 3-26 錯体 **20d** の分子構造 (左: side view, 右: top view)Table 3-29 錯体 **20d** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.7650(6)	Ru(1)-Ru(3)	2.9107(4)	Ru(1)-Ru(4)	2.7841(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7261(4)	Ru(3)-Ru(4)	2.7646(4)	Ru(1)-C(1)	2.086(3)
Ru(2)-C(1)	2.108(3)	Ru(2)-C(2)	2.086(3)	Ru(3)-C(2)	2.070(3)
Ru(4)-C(1)	2.124(3)	Ru(4)-C(2)	2.120(3)	C(1)-C(2)	1.504(4)

Ru(5)-Ru(6)	2.7375(4)	Ru(5)-Ru(7)	2.8929(5)	Ru(5)-Ru(8)	2.7837(4)
Ru(6)-Ru(7)	2.7183(4)	Ru(7)-Ru(8)	2.7905(5)	Ru(5)-C(23)	2.088(3)
Ru(6)-C(23)	2.119(3)	Ru(6)-C(24)	2.114(3)	Ru(7)-C(24)	2.065(3)
Ru(8)-C(23)	2.134(3)	Ru(8)-C(24)	2.166(3)	C(23)-C(24)	1.499(4)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	64.015(11)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	58.642(12)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	58.688(9)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	63.277(10)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	57.343(9)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	85.772(11)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	86.907(13)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	58.035(11)		

Ru(5)-Ru(6)-Ru(7)	64.043(12)	Ru(5)-Ru(7)-Ru(6)	58.301(9)	Ru(5)-Ru(7)-Ru(8)	58.621(13)
Ru(5)-Ru(8)-Ru(7)	62.527(11)	Ru(6)-Ru(5)-Ru(7)	57.656(10)	Ru(6)-Ru(5)-Ru(8)	87.469(12)
Ru(6)-Ru(7)-Ru(8)	87.710(13)	Ru(7)-Ru(5)-Ru(8)	58.851(10)		

Cp 基を支持配位子とする四核バタフライ型錯体の X 線構造解析はコバルト錯体、鉄錯体で数例が報告されているのみであり、ルテニウムの系では錯体 **20a**, **20b**, **20d** が最初の例である。wingtip 間距離は、約 3.8 Å であり、その間の金属-金属間に結合性相互作用は存在しない。Ru-Ru 間距離には偏りがあり、最も長い結合はいずれの錯体においても hinge 間であり、それぞれ 2.8538(9) Å (**20a**), 2.8650(4), 2.8931(3) Å (**20c**), 2.9107(4), 2.8929(5) Å (**20d**) であった。他の wingtip-hinge 間距離には、長短の大きな差は見られなかった。hinge-架橋アルキン炭素間距離は Ru-C の結合距離に、wingtip-架橋炭素間距離は Ru-C の結合距離に相当した。架橋アルキン炭素間距離は、1.527(11) Å (**20a**), 1.513(4), 1.500(4) Å (**20c**), 1.504(4), 1.499(4) Å (**20d**) であり、遊離のアセチレンの三重結合 (1.20 Å) に比べて大きく伸張しており、その長さは炭素-炭素単結合 (1.54 Å) に近いものとなっている。この配位形式のアセチレン配位子は 4 電子供与と考えられるので、

錯体 **20** は 60 電子錯体であり、EAN 則に従うと配位不飽和である。4 つのヒドリド配位子は、錯体 **20b**, **20d** においてその位置を決定することができた。1 つは hinge 間に架橋配位し、3 つは hinge-wingtip 間に架橋配位している。錯体 **20a** は結晶学的な対称面の存在により、位置は決定していない。

四核バタフライ型錯体の報告例を見ると、架橋アルキン炭素間の結合距離は平均的にはおおよそ 1.44 ~ 1.46 Å である。これと比較すると、錯体 **20** の架橋アルキン炭素間の結合距離はさらに 0.06 ~ 0.08 Å 程度長く観察されているのが特徴的である。この結合の伸張は次のように説明できる。

配位したアルキンと wingtip の金属との相互作用は、アルキンから金属への供与、同時に金属からアルキンへの逆供与である。金属が電子過剰、もしくはアルケン上の置換基が電子求引性である場合、逆供与が大きくなり、そのため C-C 結合長は C-C 単結合距離に近づき、アルケン上の置換基は金属から離れて曲がる。バタフライ型錯体はその構造上、配位アルキンが「2つ」の wingtip の金属から逆供与を受けることになるため、架橋アルキン炭素間の結合距離は大きく伸張するものと考えられる。その影響は配位アルキンの結合角にも強く現れていると考えられる。錯体 **20a**, **20c**, **20d** の C-C-R 角 (°) と架橋炭素間距離 (Å) を Table 3 - 30 に、C-C-R 角 (°) の定義を Figure 3 - 27 に示した。これから C-C-R 角を見ると大きく曲がっており、この事実はアルキン配位子が大きな逆供与を受けていることを支持するものである。

complex	C-C-R angle (°)	C-C distance (Å)
20a	125.8(3)	1.527(11)
20c	126.8(2), 125.20(2)	1.513(4)
	125.8(3), 123.55(2)	1.500(4)
20d	123.49(3), 122.19(3)	1.504(4)
	116.37(3), 125.75(2)	1.499(4)

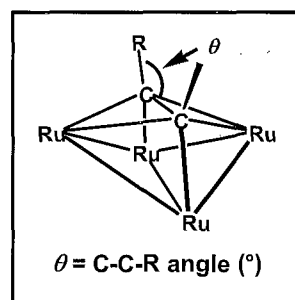


Figure 3 - 27 C-C-R 角 (°) の定義

Stanghellini らは $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ 形式で配位したアルキンユニットの、炭素-炭素間距離と C-C-R 角度をプロットし、また単核・二核・三核錯体の過去の報告例を同時にプロットし (Figure 3 - 28)、いくつかの傾向が見られるとしている。⁸³ それは、1) 炭素-炭素間距離と C-C-R 角度には相関があり、これらはアルキンの配位の度合いを測る指標となる 2) プロットはアルキンが配位する金属の数によりいくつかの領域に分けられる 3) 金属の種類や錯体形状による影響は少ない、の 3 種である。Figure 3 - 28 に対して、Table 3 - 30 をプロットすると、おおよそ同様の位置に固まって

観察される (灰色の円)。これより、錯体 **20** は一般的なバタフライ型四核錯体よりも、炭素-炭素間距離が長いことが分かる。これまでの報告例は、カルボニルクラスターが大半であることが Table 3 - 25から分かる。カルボニル配位子は電子求引性のため、金属中心の電子密度を低下させることから、配位アルキンに対する逆供与が Cp 基を支持配位子とする錯体 **20** に比べ低下し、錯体 **20** に比べより短めに C-C 間距離が観察されたものと考えられる。実際、Cp 基を支持配位子とするコバルト錯体の系では 1.5 Å 弱の長さが報告されている。

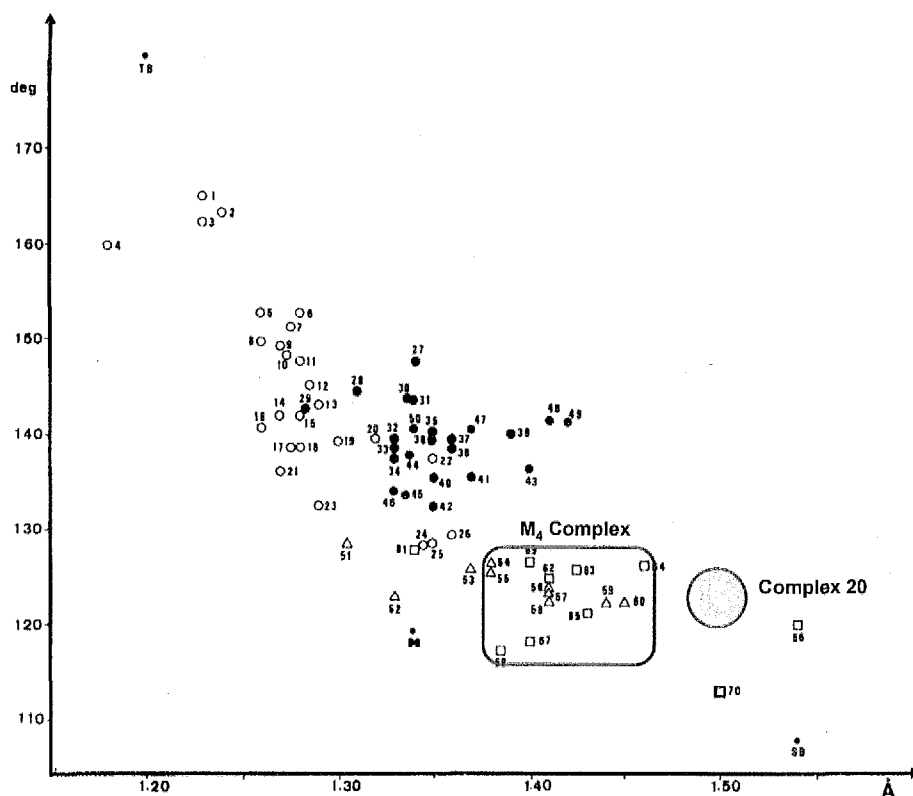


Figure 3 - 28 炭素-炭素間距離と C-C-R 角度の相関 (文献83から引用)¹²⁰

錯体 **20** は、2つの共鳴構造で記述することができる。すなわち、 π 錯体 (A) として、もしくは M-C 結合を持つジメタラシクロプロパン錯体 (B) として記述するかの2通りである (Figure 3 - 29)。この区別は架橋炭素-炭素間距離で判断するのが適切とされており、錯体 **20** ではほぼ単結合に近いことから、ジメタラシクロプロパン錯体 (B) として描くのが適切である。

¹²⁰ open circles, mononuclear complexes η^2 -type (1-26); closed circles, binuclear complexes μ - η^2 -type (27-50); triangles, trinuclear complexes μ_3 - η^2 -type (51-60); squares, tetranuclear complexes μ_4 - η^2 : η^2 -type (61-70).

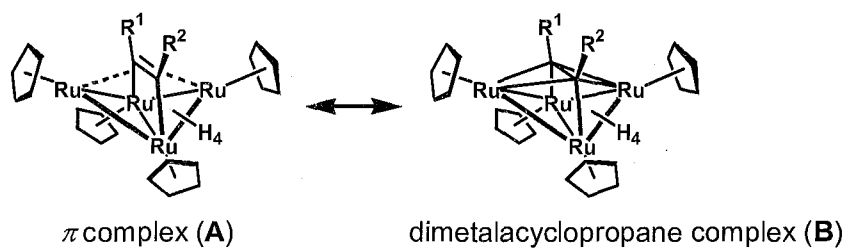
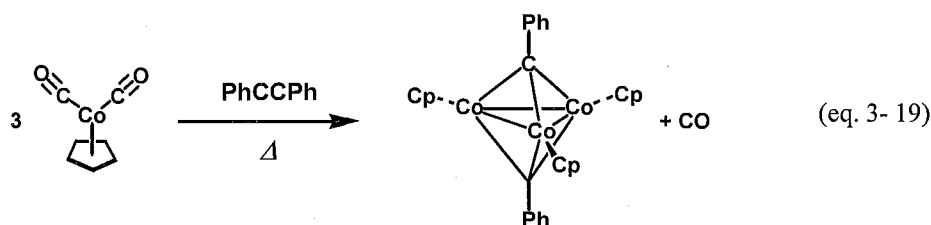


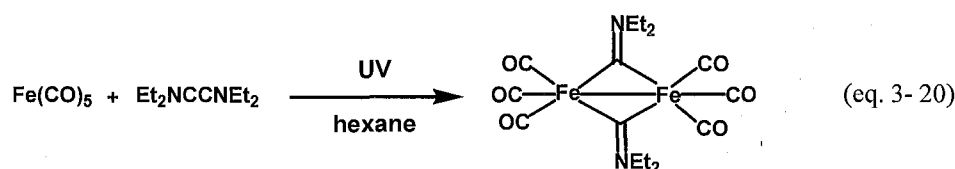
Figure 3 - 29 バタフライ型四核錯体の構造の記述

第7節 アルキンの三重結合の切断

遷移金属錯体を用いたアルキンの炭素-炭素三重結合の切断は、数例の報告がある。まず、単核錯体の報告例を2例示した。Fritchらは、単核コバルトカルボニル錯体とジフェニルアセチレンを反応させると、炭素-炭素三重結合が切断され、三核コバルトビス三重架橋ベンジリジン錯体が生成することを見出した (eq. 3-19)。¹²¹



Kingらは $\text{Et}_2\text{NCCNEt}_2$ と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ との反応から、新規なアルキン錯体が生成することを見出し、NMR スペクトルに基づいてその構造を推定した。¹²² そして Pettersen らが、その錯体の構造は $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-C}=\text{NEt}_2)_2$ であることを明らかにした。¹²³ 2つの架橋炭素間に結合性相互作用はなく (2.28 Å)、炭素-炭素三重結合は切断されている (eq. 3-20)。しかし、これらの反応では反応経路に関する知見は得られていない。



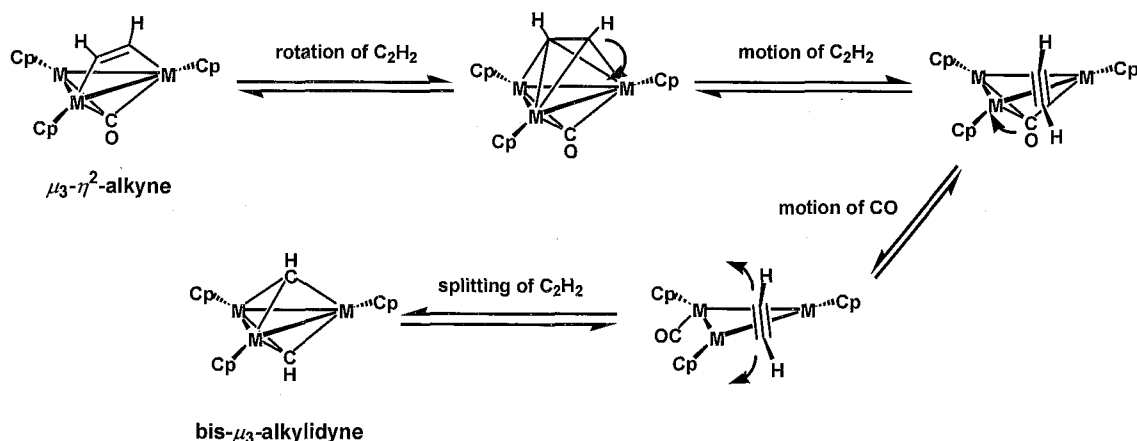
三核錯体では、Shapley, Hoffmann らが、 $\mu_3\text{-}\eta^2$ 平行配位したアルキン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₃M₃-(CO)($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{R}_2$) (M = Rh, Ir) を Flash vacuum pyrolysis により 500 ~ 560 °C で加熱すると、炭素-炭素三重結合の切断が起き、ビス三重架橋アルキリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₃M₃($\mu_3\text{-CR}$)₂ が生成することを見出した。¹²⁴ 彼らは、拡張 Hückel 計算に基づき、 $\mu_3\text{-}\eta^2$ 平行配位したアルキン配位子が回転して垂直配位型に変化し、稜上に移動したのち、カルボニル配位子が末端配位に変化し、炭素-炭素三重結合の切断とカルボニル配位子の脱離が起き、ビス三重架橋アルキリジン錯体が生成するという機構を提案した (Scheme 3-10)。

¹²¹ Fritch, J. R.; Vollhardt, K. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 559.

¹²² King, R. B.; Harmon, C. A. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 879.

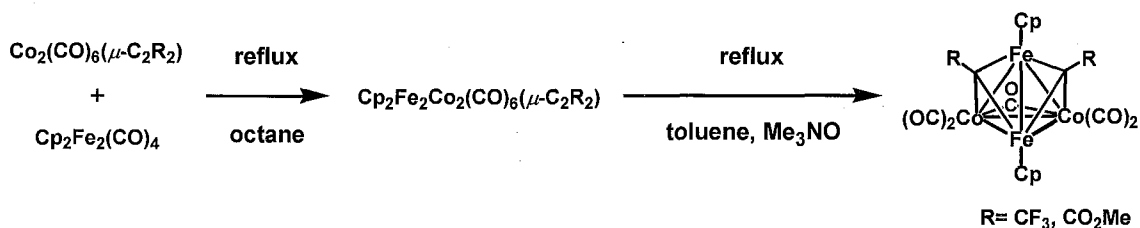
¹²³ a) Pettersen, R.; Cash, G. G. *Acta. Crystallogr., Sect. B* **1977**, *B33*, 2331. b) Cash, G. G.; Pettersen, R. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 30.

¹²⁴ Clauss, A. D.; Shapley, J. R.; Wilker, C. N.; Hoffmann, R. *Organometallics* **1984**, *3*, 619.



Scheme 3 - 10 三核錯体上でのアルキンの炭素-炭素三重結合切断

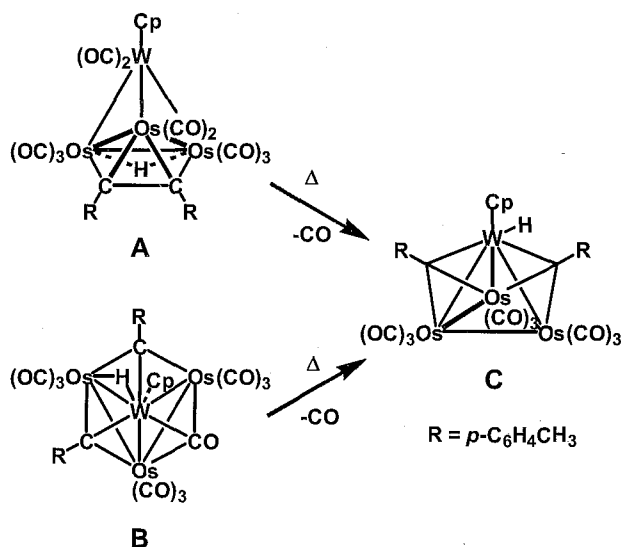
四核錯体においても、分子内で炭素-炭素三重結合を切断する反応が報告されているが、その数は限られている。以下に2つの例を示した。Petillion, Muirらは、二核コバルトアルキン錯体と鉄カルボニル錯体を反応させ、四核 Fe/Co 架橋アルキン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-C}_2\text{R}_2)$ を合成した。これを加熱すると、炭素-炭素三重結合が切断され、ビス三重架橋アルキリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_3\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CCF}_3)_2$ が生成することを見出し、その構造を X 線構造解析により明らかにした (Scheme 3 - 11)。しかしながら、炭素-炭素三重結合切断の前駆体である架橋アルキン錯体の構造は明らかにされていない。また、バタフライ型アルキン錯体を加熱しても、必ずしも炭素-炭素結合が切断されるわけではない。例えば ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-C}_2\text{R}_2)$ と同型の ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{Co}_4(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-CF}_3\text{CCCF}_3)$ を加熱しても、炭素-炭素三重結合の切断は起きず、分解してしまう。



Scheme 3 - 11 四核 Fe/Co 架橋アルキン錯体の合成と炭素-炭素三重結合切断

Shapley, Churchill らは、タングステンとオスミウムから構成される混合金属四核錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\text{WO}_3(\text{CO})_{12}$ とアルキンとの反応で、アルキンが $\mu_3\text{-}\eta^2$ 配位したアルキン錯体

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{WOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{RR}') \text{ (A)}$ を合成した。錯体 A を加熱すると、カルボニル配位子が一酸化炭素として 1 分子脱離すると同時に、アルキン配位子の炭素-炭素三重結合が切断され、ビス三重架橋アルキリジン錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{WOs}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}_2\text{H} \text{ (C)}$ が生成する。また、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2$ と $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}$ との反応から生成するバタフライ型ビス三重架橋アルキリジン錯体 $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{WOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2)\text{H}\} \text{ (B)}$ を加熱すると、錯体 A と同様、一酸化炭素が脱離すると同時に Os-Os 結合が生成し、錯体 C を与える。錯体 A から錯体 C へ至る反応経路について詳細は明らかでないが、彼らは錯体 20 と等構造のバタフライ型錯体を中間体として経て錯体 C を与えると推定している。しかし、錯体 A から錯体 C への直接的な経路も否定できないと述べている (Scheme 3 - 12)。¹²⁵ 以上のように、四核錯体においてもアルキンの炭素-炭素三重結合切断反応は起こるが、切断反応の経路は明らかではない。



Scheme 3 - 12 ビス三重架橋アルキリジン錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{WOs}_3(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\}_2\text{H} \text{ (C)}$ の合成

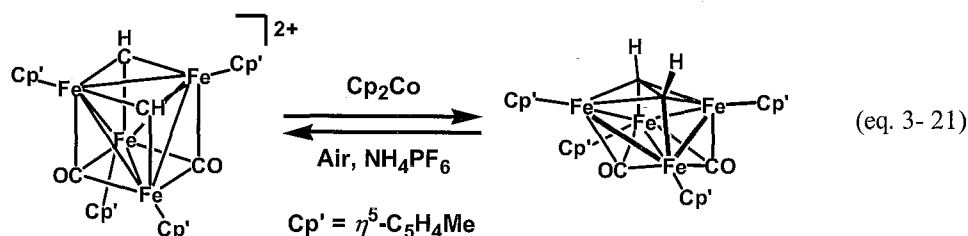
これに対し、Fehlner らは UV-PES¹²⁶ により多核コバルト錯体の IP (Ionization Potential) を測定し、カルボランや金属表面におけるアルキンの炭素-炭素結合切断は、比較的電気陽性なホウ素や金属原子からの電荷移動 ($\text{M}-\pi^*$) が駆動力となり進行し、最終的にアルキリジン配位子が生成することを示した。¹²⁷ この結果は Hoffmann らによる拡張 Hückel 計算により得られた結果と一

¹²⁵ (a) Park, J. T.; Shapley, J. R.; Churchill, M. R.; Bueno, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6182. (b) Park, J. T.; Shapley, J. R.; Churchill, M. R.; Bueno, C. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4476. (c) Park, J. T.; Shapley, J. R.; Bueno, C.; Ziller, J. W.; Churchill, M. R. *Organometallics* **1988**, *7*, 2307.

¹²⁶ Ultraviolet photoelectron spectroscopy

¹²⁷ (a) Deshmukh, P.; Dutta, T. K.; Hwang, J. L. S.; Housecroft, C. E.; Fehlner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*,

致した。¹²⁸ また彼らは、電荷移動 ($M-\pi^*$) の程度はアルキンが配位している金属原子の数が増えたと増加すること、および切断後に金属-アルキリジン炭素の相互作用がより多くできるサイトを持つことが配位アルキンの切断に最も大きな影響があることを IP 測定により示した。これらの結果よりバタフライ型の構造を持つ錯体が、四核錯体において炭素-炭素三重結合切断反応が起きる際の前駆体であると考えられ、実際 B_4H_{10} とアセチレンとの反応では、バタフライ型錯体からビス三重架橋アルキリジン錯体が生成することが明らかにされた。¹²⁹ また、最近 Ogino らは、四核鉄ビス三重架橋メチリジン錯体 $[(\eta^5-C_5H_4Me)_4Fe_4(\mu_3-CO)_2(\mu_3-CH)_2][PF_6]_2$ を 2 電子還元すると、C-C 結合が形成されて、バタフライ型四核鉄アセチレン錯体 $(\eta^5-C_5H_4Me)_4Fe_4(\mu_3-CO)_2(\mu_4-\eta^2:\eta^2-HCCH)_2$ が生成することを見出した (eq. 3-21)。^{57,58} また、このバタフライ型の錯体は空気酸化することで、炭素-炭素三重結合が切断されて、四核鉄ビス三重架橋メチリジン錯体が生成することも明らかにした。この反応では、2 電子還元により錯体は 62 電子錯体と過飽和 (supersaturation) となるため、6 電子供与の 2 つの三重架橋メチリジン配位子が、4 電子供与の $\mu_4-\eta^2:\eta^2$ アセチレン配位子へと変化することで、過飽和を解消しているものと考えられる。しかしこの反応においては炭素-炭素結合の切断には酸化剤が必要であり、金属表面におけるアルキン活性化のモデルとしては、一般的であるとは言い難い。



前節で、バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体 **20** は、アルキン配位子が 4 つの金属に配位することで、その炭素-炭素間距離が大きく伸張していることが X 線構造解析より明らかとなった。この長く伸張した炭素-炭素結合は、加熱により切断されることが期待される。本節では、バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体 **20** は加熱反応により炭素-炭素結合が切断すると同時に、金属-金属結合が再結合し、四面体型構造の四核ルテニウムビス三重架橋アルキリジン錯体 **21** が生成することを明らかにした。

1740. (b) Dekock, R. L.; Fehlner, T. P.; Housecroft, C. E.; Lubben, T. V.; Wade, K. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 25.

¹²⁸ (a) Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397. (b) Hoffmann, R.; Lipscomb, W. N. *Ibid.* **1962**, *36*, 3489.

¹²⁹ (a) Franz, D. A.; Grimes, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1438. (b) Franz, D. A.; Miller, V. R.; Grimes, R. N.

2-ブチンの炭素-炭素三重結合切断 ～四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体の生成～

錯体 **20a** を 120 °C で benzene-*d*₆ 中、¹H NMR で経時変化を追跡すると、錯体 **20a** の減少とともに錯体 **15a** の生成が確認され、15 時間後には全て錯体 **15a** へと変化した (eq. 3-22)。¹H NMR スペクトルの変化の様子を Figure 3-30 に示した。これより、バタフライ型アルキン錯体のアルキンユニットが脱離することなく、クラスター内で炭素-炭素結合が切断されていることが明らかとなった。

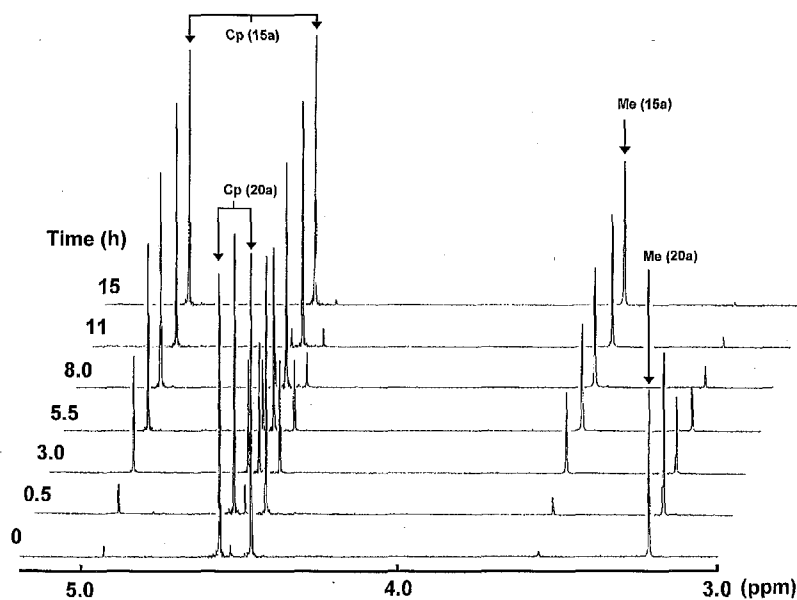
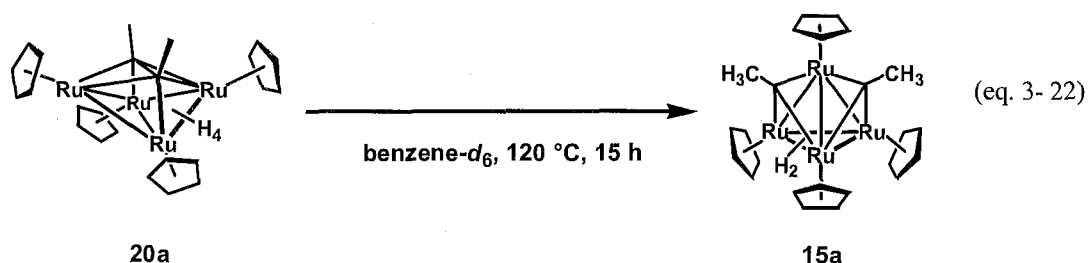
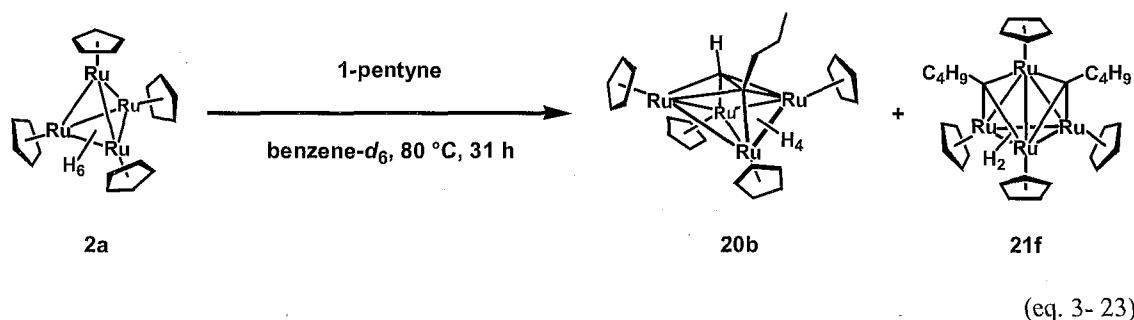


Figure 3-30 錯体 **20a** の加熱反応 (¹H NMR スペクトル, benzene-*d*₆)

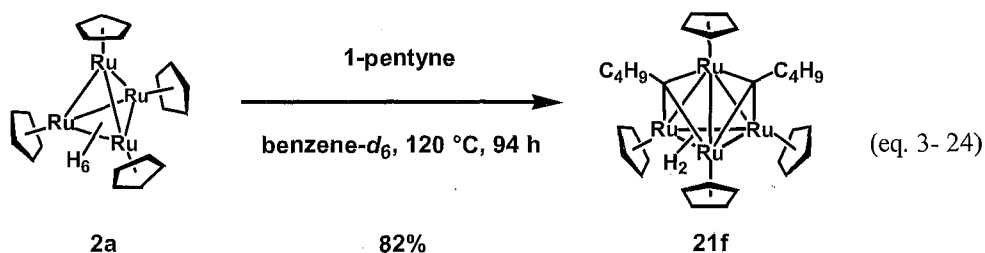
同様な反応を、他のアルキンでも検討した。

錯体 **2a** と 1-ペンチンの加熱反応 ～四核ルテニウムビス三重架橋ペンチリジン錯体の生成～

錯体 **2a** と 1-ペンチンを、室温で 1 時間放置することで原料錯体 **2a** の消費を確認したのち、温度を上げ 80 °C で加熱した。31 時間後に反応を終了させ、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・生成したところ、2 種の錯体を得た。1 つはバタフライ型四核ルテニウム 1-ペンチン錯体 **20b** で、もう 1 つは四核ルテニウムビス三重架橋ペンチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9$)₂ (**21f**) であった (eq. 3-23)。バタフライ型錯体の炭素-炭素結合が切断された四核ルテニウム三重架橋メチリジン-三重架橋ブチリジン錯体は全く生成しなかった。

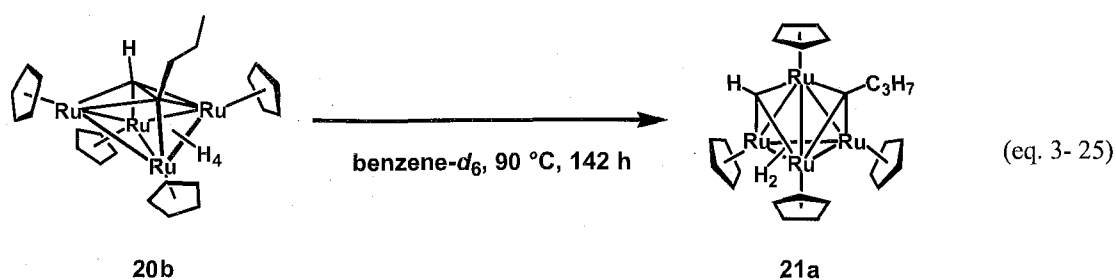


錯体 **21f** は、さらに高温 (120 °C) で反応させることで収率よく (82%) 合成することが可能である (eq. 3-24)。この反応は形式的に、錯体 **2a** とアセチレンの加熱反応と同じである。



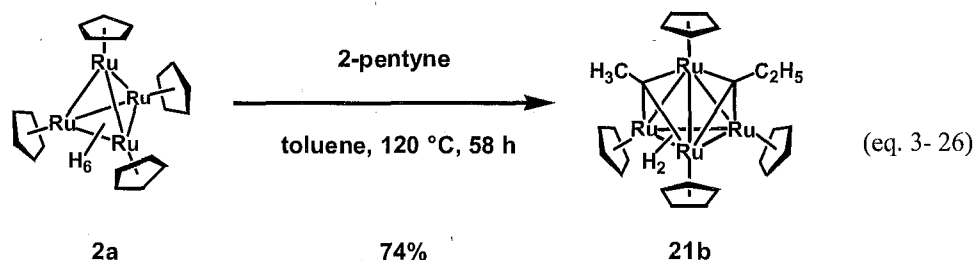
1-ペンチンの炭素-炭素三重結合切断

四核ルテニウム三重架橋メチリジン-三重架橋ブチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-CH}$)($\mu_3\text{-CC}_3\text{H}_7$) (**21a**) は、バタフライ型四核ルテニウム 1-ペンチン錯体 (**20b**) の加熱により得られる。錯体 **20b** を benzene-*d*₆ 中、90 °C に加熱することにより、142 時間後には原料は完全に消費され、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製することにより、錯体 **21a** を単一生成物として得た (eq. 3-25)。反応に使用した錯体 **20b** が極少量で、単離収率は算出できなかった。

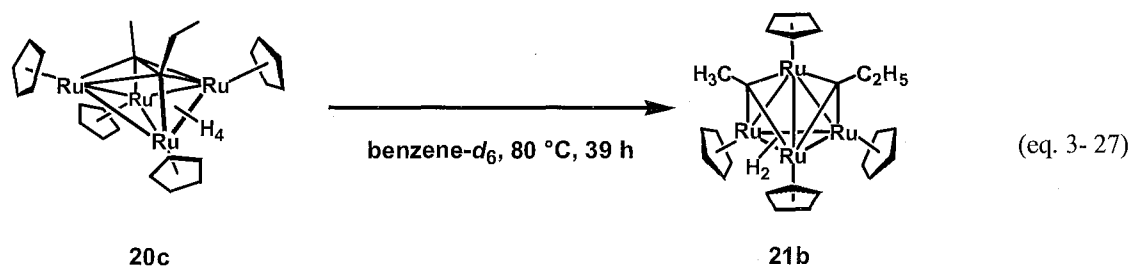


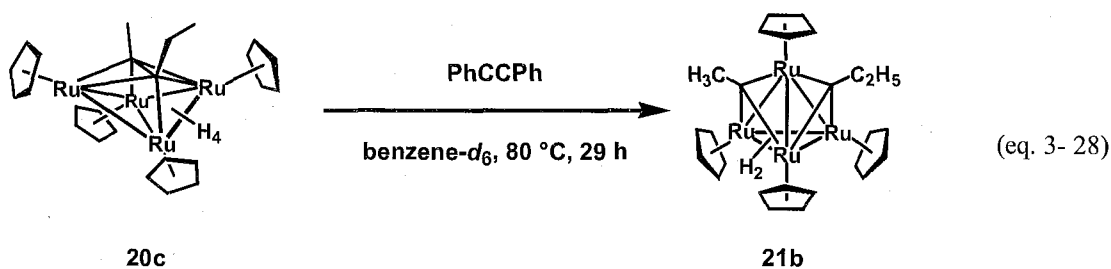
2-ペンチンの炭素-炭素三重結合切断

錯体 **2a** と 2-ペンチンを、トルエン溶媒中、120 °C で 58 時間加熱したところ、溶液の色は緋色に変化した。アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、四核ルテニウム三重架橋エチリジン-三重架橋プロピリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-CCH}_3$)($\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5$) (**21b**) を収率 74% で得た (eq. 3-26)。本反応は、80 °C でも進行するが、主生成物はバタフライ型四核錯体である。



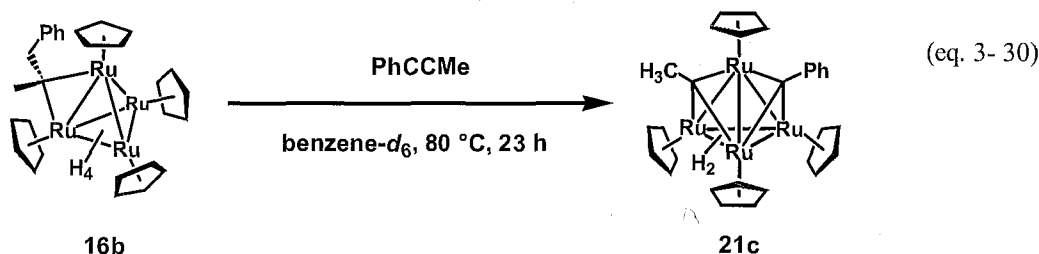
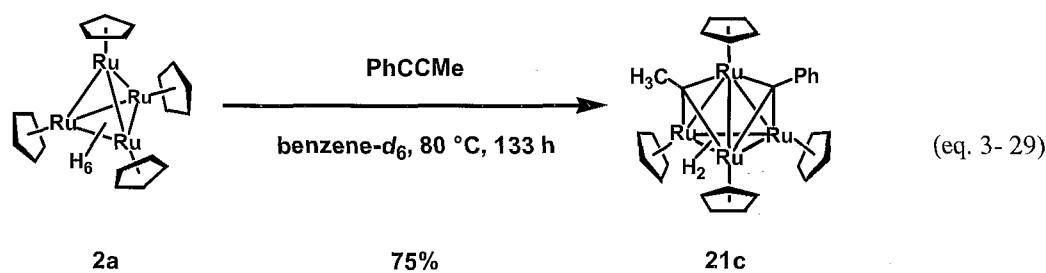
バタフライ型四核ルテニウム2-ペンチン錯体 **20c** の加熱反応を行ったところ (benzene- d_6 溶液、80 °C, 39 時間)、錯体 **21b** のみが得られた (eq. 3-27)。外部にアルキンが存在する場合、アルキン交換を経て反応が進行する可能性について検証するため、錯体 **20c** とジフェニルアセチレンとの反応を検討した。80 °C で 29 時間加熱したところ、錯体 **20c** は完全に消費されて、錯体 **21b** のみが生成していることを ¹H NMR スペクトルから確認した (eq. 3-28)。





1-フェニル-1-プロピンの炭素-炭素三重結合切断

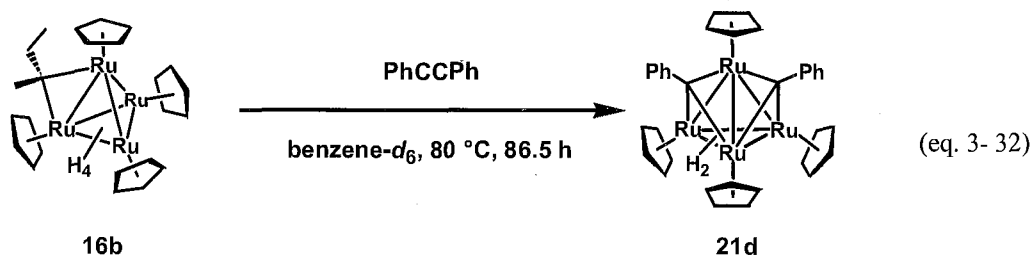
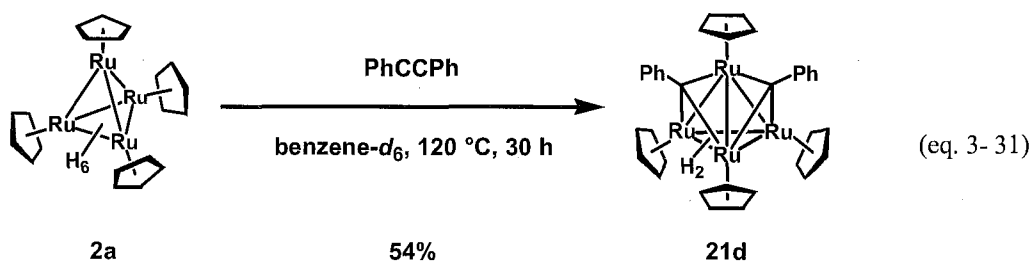
錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に対して、2 倍モル量の 1-フェニル-1-プロピンを加えた。80 °C で 133 時間反応させたのち、減圧下で溶媒を留去、アルミナカラムクロマトグラフィーで余剰の 1-フェニル-1-プロピンを除くと同時に錯体を精製し、四核ルテニウム三重架橋ベンジリジン-三重架橋エチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)$ (**21c**) を単離収率 75% で得た (eq. 3-29)。反応系中において、cis-PhCH=CHMe に基づくシグナル (δ 6.05, 6.57, $J=7.6$ Hz) が観察された。trans 体に関しては他のシグナルと重なるため、観察することはできなかった。錯体 **16d** の benzene- d_6 溶液に、過剰量の 1-フェニル 1-プロピンを加え、80 °C で 23 時間加熱したところ、錯体 **21c** が生成したことから、錯体 **16d** は錯体 **21c** を生成する反応の中間体であることが分かった (eq. 3-30)。



ジフェニルアセチレンの炭素-炭素三重結合切断

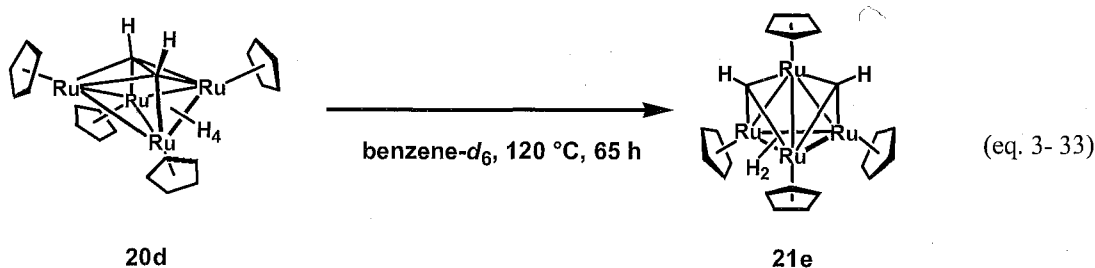
錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に対して、2 倍モル量のジフェニルアセチレンを加えた。120 °C で 30 時間反応させたあと、減圧下で溶媒を留去、アルミナカラムクロマトグラフィーで余剰のジ

フェニルアセチレンを除くとともに錯体を精製し、四核ルテニウムビス三重架橋ベンジリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5$)₂ (**21d**) を単離収率 54% で得た (eq. 3-31)。本反応は 80 °C でも進行し、錯体 **21d** を良好な収率で与える。反応を ¹H NMR を用いて追跡すると、cis-スチルベンに基づくシグナル (δ 6.47) が観察された。trans-スチルベンについては、他のシグナルと重なるため、確認することはできなかった。さらに、錯体 **16b** とジフェニルアセチレンとの交差実験を行った (eq. 3-32)。錯体 **16b** を benzene-*d*₆ 中、80 °C で 86.5 時間加熱すると、錯体 **21d** のみが得られた。



無置換アセチレンの炭素-炭素三重結合切断

バタフライ型四核ルテニウムアセチレン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCH}$) (**20d**) を加熱することで、C-C 結合が切断されて、四核ルテニウムビス三重架橋メチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-CH}$)₂ (**21e**) が生成することも見出した。錯体 **20d** の benzene-*d*₆ 溶液を 120 °C で 65 時間加熱すると、単一生成物として錯体 **21e** が生成した (eq. 3-33)。



四核ルテニウムビス三重架橋アルキリジン錯体 **21** の同定

一連のビス三重架橋アルキリジン錯体は、 ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトルおよび元素分析により同定した。Table 3 - 31, Table 3 - 32に ^1H および ^{13}C NMR スペクトルデータを示した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルがおよそ δ -14 付近に 2H 分の積分強度を持つ一重線として観察された。三重架橋ベンジリジン配位子を有する錯体 **21d** は δ -13.06 と δ 1 程度低磁場側に観察された。錯体 **21b**, **21c** において、三重架橋炭素に隣接したメチル基に基づくシグナルは、およそ δ 3.5 付近に観察され、また、錯体 **21a**, **21e** のメチリジン配位子の水素に基づくシグナルは、それぞれ δ 14.84, 10.75 に観察された。分子内に同じアルキリジン配位子を有する錯体 **21d**, **21e**, **21f** は、Cp 基に基づくシグナルが、2 種類のシグナルとして等価に観察され、非等価なアルキリジン配位子を有する錯体 **21a**, **21b**, **21c** では、積分強度比 2:1:1 の 3 種類のシグナルとして観察された。

^{13}C NMR スペクトルには、三重架橋炭素に隣接したメチル基に基づくシグナルが、およそ δ 53 に観察され、三重架橋炭素に基づくシグナルは、およそ δ 300 ~ 310 に観察された。Cp 基に基づくシグナルは、 ^1H NMR スペクトルと同様に、分子内に同じアルキリジン配位子を有する場合は、2 種類のシグナルとして、非等価な配位子を有する場合には、3 種類のシグナルとして観察された。これらのスペクトルデータは、四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 **14** (本章第2節)、四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体 **15** (本章第3節) の化学シフト値と比較しても、同様な位置に観察されており、錯体 **21** の構造を支持するものである。

Table 3 - 31 ビス三重架橋アルキリジン錯体の ^1H NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	RuH	$\mu_3\text{-CCH}_3$	$\mu_3\text{-CH}$	Cp	sol., temp.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (15a)	-14.42	3.56	-	4.54, 4.94	C_6D_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5)$ (21a)	-14.37	-	14.84	4.66, 4.97, 5.02	C_6D_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5)$ (21b)	-14.25	3.53	-	4.58, 4.91, 4.97	C_6D_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CH}_3)(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)$ (21c)	-13.82	3.66	-	4.43, 4.97, 5.03	THF- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)_2$ (21d)	-13.06	-	-	4.23, 5.18	THF- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CH})_2$ (21e)	-14.70	-	10.75	4.54, 4.69	THF- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_7)_2$ (21f)	-13.83	-	-	4.63, 4.94	C_6D_6 , rt

Table 3 - 32 ビス三重架橋アルキリジン錯体の ^{13}C NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	$\mu_3\text{-CCH}_3$	$\mu_3\text{-CH}$	Cp	sol., temp.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)_2$ (15a)	52.5	309.8	78.2, 84.9	C_6D_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5)$ (21b)	52.6	310.0	78.1, 78.4, 84.4	C_6D_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CH}_3)(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)$ (21c)	53.1	303.4, 312.5	78.1, 79.6, 86.4,	THF- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)_2$ (21d)	-	305.1	79.1, 87.4	THF- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_7)_2$ (21f)	-	318.9	78.7, 83.7	C_6D_6 , rt

四核ルテニウムビス三重架橋アルキリジン錯体の構造解析

錯体 **21d**, **21f** の分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。トルエン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより析出した黒色角柱状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **21d**, **21f** の結晶学的データと測定条件を Table 3 - 33 に示す。

Table 3 - 33 錯体 **21d**, **21f** の結晶学的データと測定条件

	21d	21f
[Crystal Data]		
empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Ru}_4$	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Ru}_4$
formula weight	844.88	804.90
T/K	183(2)	153(2)
crystal system	Orthorhombic	Tetragonal
space group	$Pna2_1$ (No. 33)	$I4/m$ (No. 87)
$a/\text{\AA}$	18.664(3)	19.031(6)
$b/\text{\AA}$	10.7143(19)	19.031(6)
$c/\text{\AA}$	13.783(3)	15.997(7)
α/deg		
β/deg		
γ/deg		
$V/\text{\AA}^3$	2756.3(9)	5794(4)
Z	4	8
$D_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	2.036	1.845
$F(000)$	1648	3168
μ (Mo $K\alpha$)/ mm^{-1}	2.173	2.061
crystal size/mm	$0.400 \times 0.200 \times 0.150$	$0.500 \times 0.140 \times 0.110$
crystal form, color	block, black	block, black
[Intensity Measurements]		
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
θ range/deg	2.64–29.98	3.33–27.26
limiting indices	$0 \leq h \leq 26$ $0 \leq k \leq 15$ $0 \leq l \leq 19$	$0 \leq h \leq 24$ $0 \leq k \leq 24$ $0 \leq l \leq 20$
$2\theta_{\text{max}}/\text{deg}$	60	60
reflections collected	33603	24602
reflections unique (R_{int})	4495 (0.0238)	3363 (0.0461)
absorption correction	Empirical	Empirical
max and min transmissn	1.0000, 0.8020	1.0000, 0.6964
[Refinement]		
R_1, wR_2 ($1 > 2.0\sigma(I)$)	0.0159, 0.0372	0.0440, 0.1108
R_1, wR_2 (all data)	0.0161, 0.0374	0.0561, 0.1171
Data/restraints/parameters	4165/1/382	3348/0/168
GOF on F^2	1.185	1.073
$\Delta\rho/\text{e \AA}^{-3}$	0.665, -0.829	1.338, -0.982

1) 錯体 21d の分子構造

錯体 21d の分子構造をFigure 3 - 31, Figure 3 - 32に、主な結合長、結合角をTable 3 - 34に示した。

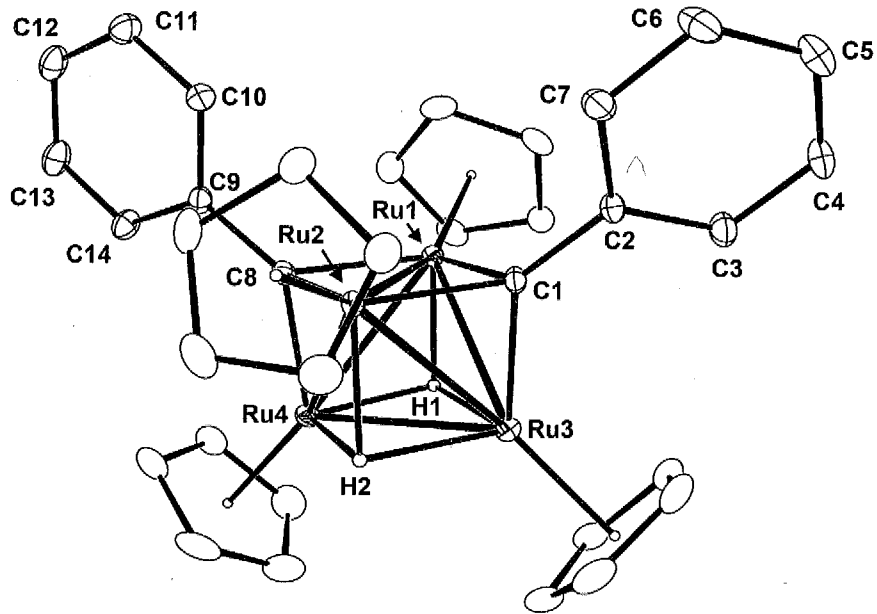


Figure 3 - 31 錯体 21d の分子構造

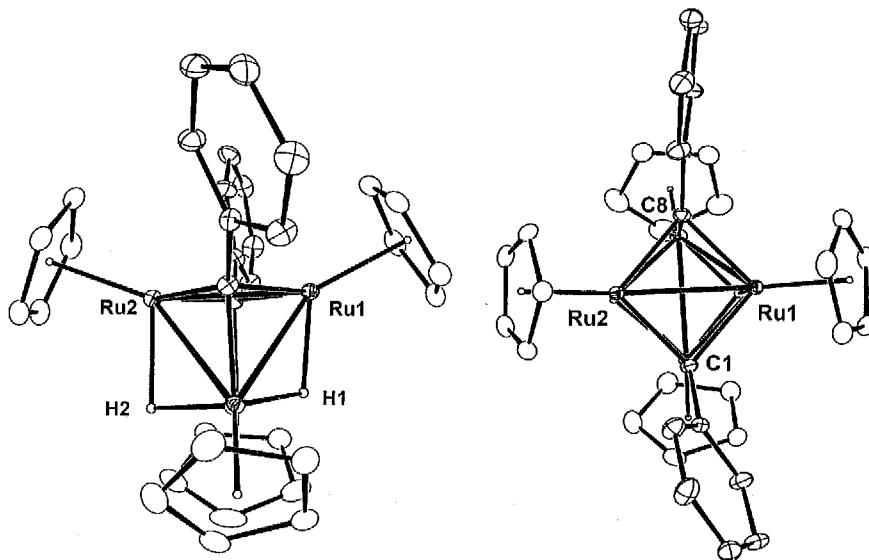


Figure 3 - 32 錯体 21d の分子構造 (左 : side view, 右 : top view)

Table 3 - 34 錯体 21d の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.6614(5)	Ru(1)-Ru(3)	2.7345(4)	Ru(1)-Ru(4)	2.7381(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7386(4)	Ru(2)-Ru(4)	2.7135(4)	Ru(3)-Ru(4)	2.7138(5)
Ru(1)-C(1)	2.040(3)	Ru(1)-C(8)	2.032(2)	Ru(2)-C(1)	2.034(2)
Ru(2)-C(8)	2.037(2)	Ru(3)-C(1)	2.001(2)	Ru(4)-C(8)	1.991(2)
C(1)-C(2)	1.485(3)	C(2)-C(3)	1.402(3)	C(3)-C(4)	1.393(4)
C(4)-C(5)	1.378(5)	C(5)-C(6)	1.386(4)	C(6)-C(7)	1.391(4)
C(2)-C(7)	1.395(3)	C(8)-C(9)	1.485(3)	C(9)-C(10)	1.406(4)
C(10)-C(11)	1.387(3)	C(11)-C(12)	1.391(4)	C(12)-C(13)	1.372(5)
C(13)-C(14)	1.400(4)	C(9)-C(14)	1.396(3)		
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.829(9)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	61.242(12)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	58.191(12)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	60.337(8)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	58.441(11)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	60.206(10)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.980(9)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	60.318(8)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	59.691(11)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	60.608(7)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	59.457(12)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	59.702(11)

2) 錯体 21f の分子構造

錯体 21f の分子構造をFigure 3 - 33に示した。また、錯体 21f の side view, top view をFigure 3 - 34に、主な結合長、結合角をTable 3 - 35に示した。

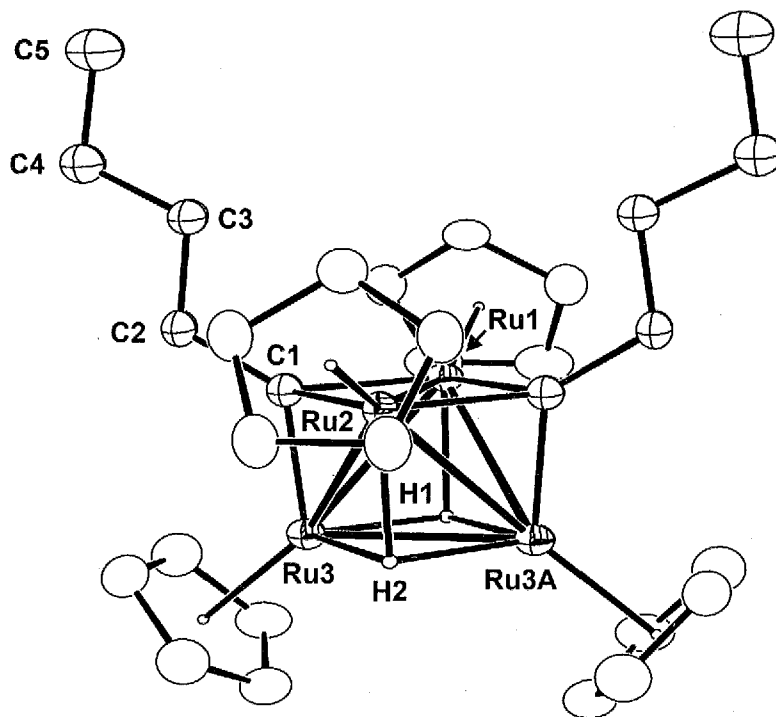
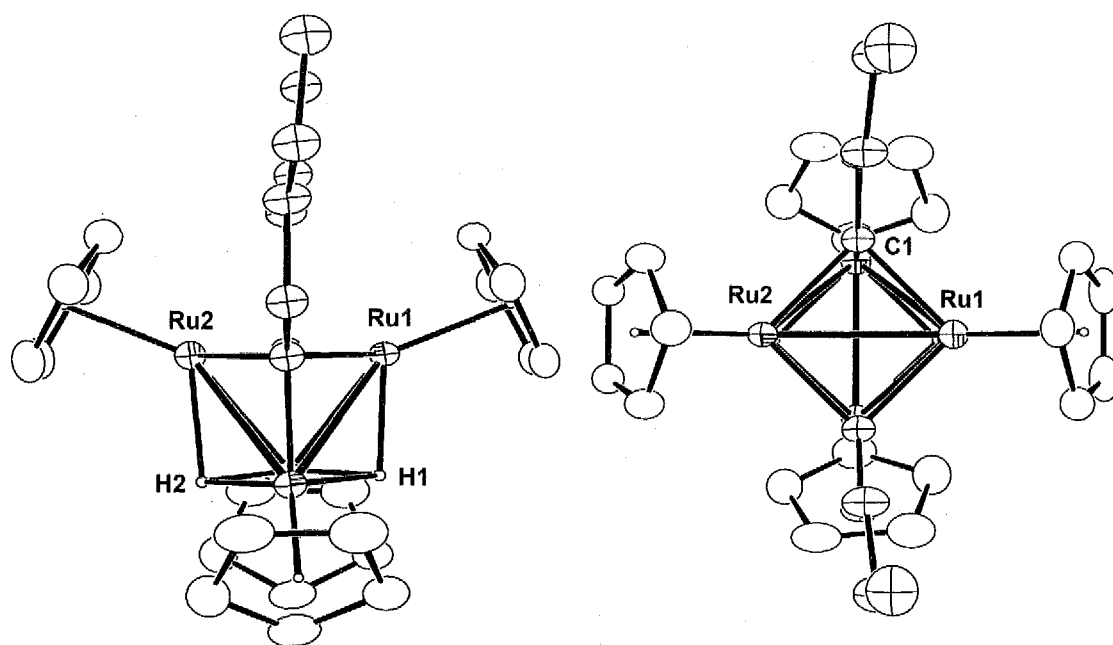


Figure 3 - 33 錯体 20f の分子構造

Figure 3 - 34 錯体 **21f** の分子構造 (左 : side view, 右 : top view)Table 3 - 35 錯体 **21f** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.6374(11)	Ru(1)-Ru(3)	2.6921(9)	Ru(2)-Ru(3)	2.7103(9)
Ru(3)-Ru(3A)	2.6831(14)	Ru(1)-C(1)	2.017(5)	Ru(2)-C(1)	2.009(5)
Ru(3)-C(1)	1.965(5)	C(1)-C(2)	1.492(7)	C(2)-C(3)	1.506(8)
C(3)-C(4)	1.488(8)	C(4)-C(5)	1.532(9)		
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.433(18)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	58.44(2)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(3A)	60.111(17)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.124(18)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(3A)	60.332(17)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(3A)	59.78(3)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(3A)	59.34(3)				

錯体 **21d**, **21f** は四面体型構造を保ち、2面にベンジリジン配位子、ペンチリジン配位子が三重架橋配位している構造であることを明らかにした。Ru-Ru間距離は、錯体 **21d** では、Ru1-Ru2間が最も短く、錯体 **21f** では Ru3-Ru3A間が最も短い。Ru-C間距離はおよそ2 Åであり、Ru-C σ 結合に相当する距離であった。金属間結合角はほぼ全て60°に近いことから、錯体コアは正四面体型をなしていることが分かる。三重架橋炭素間距離は、それぞれ3.08 Å (**21d**), 3.04 Å (**21f**)であり、結合性相互作用はないものと考えられる。これより、炭素-炭素三重結合がクラスター上で切断されたことが明らかである。分子内に2つ存在するヒドリド配位子は、精密化により位置を決定し、ルテニウム三原子からなる三核平面上に三重架橋配位していることを明らかにした。分子構造の side view から見ると、ルテニウムと三重架橋アルキリジン炭素から構成される Ru_2C_2 面と、ルテニウムとヒドリド配位子から構成される Ru_2H_2 面はほぼ平行であり、これよりルテニ

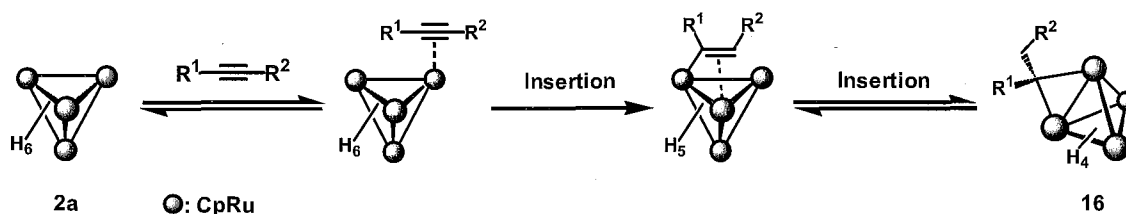
ウムとヒドリド配位子、アルキリジン炭素はほぼ立方体を構成していることが分かる。これは、四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **9** とよく類似した構造である。

推定反応機構

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a** と内部アルキンとの推定反応機構を示す。

1. 架橋アルキリデン錯体の生成 (Scheme 3 - 13)

錯体 **2a** にアルキンが配位し、 η^2 アルキン錯体が生成したあと、Ru-H 結合への挿入反応により σ - π ビニル錯体が生成する。続いてビニル基の Ru-H 結合への挿入反応により、四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 (**16**) が生成するものと考えられる。 σ - π ビニル錯体からの還元的脱離反応では、 η^2 アルキン錯体ではなく、 η^2 オレフィン錯体が生成するため、 η^2 アルキン錯体から σ - π ビニル錯体を与える反応は非可逆である。

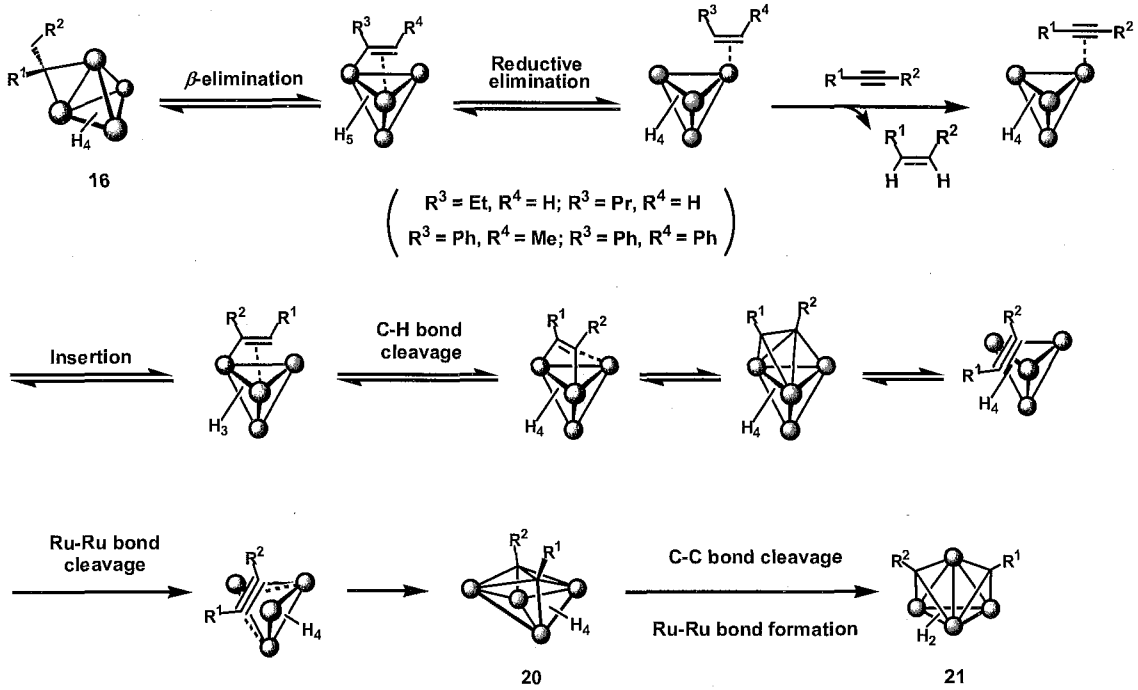


Scheme 3 - 13 錯体 **2a** と内部アルキンの推定反応機構

2. バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体の生成とビス三重架橋アルキリジン錯体の生成 (Scheme 3 - 14)

錯体 **16** から β 脱離反応により σ - π ビニル錯体が生成し、続いて還元的脱離により η^2 オレフィン錯体を生成する。この際、架橋 2-ブチリデン錯体 **16b**、架橋 2-ペンチリデン錯体 **16c** は、ビニル基の α 位にはアルキル基が、 β 位には水素が結合するのに対し、錯体 **16d**, **16e** は、 α 位にはフェニル基が結合する。系中に存在する過剰のアルキンと、配位したオレフィンが交換し、オレフィンは系外へ放出される。アルキンが配位した錯体は Ru-H 結合への挿入反応により、 σ - π ビニル中間体を生成し、続いて C-H 結合が切断され、 μ_3 - η^2 平行配位型アルキン錯体を生成する。配位したアルキンは μ_3 - η^2 平行配位から μ_3 - η^2 : η^2 垂直配位に変化したのちに、アルキンユニットが二核稜上に移動する。これは Scheme 3 - 10 で提案されている三核錯体の反応機構に従った。三核錯体では炭素-炭素三重結合が切断されるが、四核錯体では 4 つの金属によりアルキンが安定化されるために、稜の金属-金属結合の開裂により、アルキンは μ_4 - η^2 : η^2 配位になり、バタフライ型四核

ルテニウムアルキン錯体 **20** を生成する。錯体 **20** は加熱により、金属-金属結合の再生と炭素-炭素結合の切断が起き、四核ルテニウムビス三重架橋アルキリジン錯体 **21** を生成すると推定される (Scheme 3 - 14)。



Scheme 3 - 14 錯体 **16** から錯体 **20**, **21** を生成する推定反応機構

第4章

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と

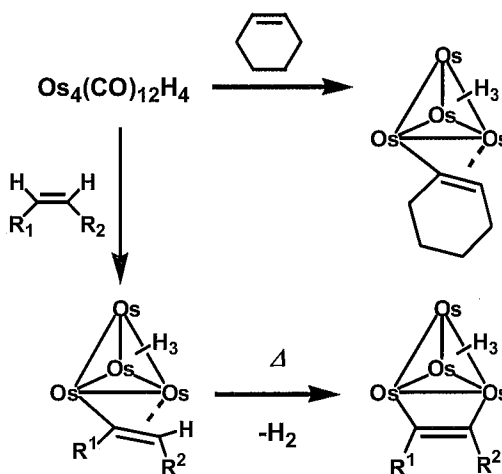
オレフィンおよびジエンとの反応

第4章 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とオレフィンおよびジエンとの反応

第1節 緒言

エチレンやプロピレンをはじめとするオレフィン、様々な石油化学製品の基礎原料であり、全ての石油化学製品の約30%はエチレンを出発原料としている。その誘導体合成には現在多くの遷移金属錯体触媒が使用されている。メタロセン触媒によるポリオレフィンの製造、水素化、異性化、オリゴマー化、ヒドロシリル化、ヒドロホルミル化反応などはその代表的な例である。このような工業プロセスに用いられている遷移金属錯体は、主に単核錯体である。単核錯体では多くの反応がこれまでに素反応レベルで明らかにされてきており、その知見を元にして反応を設計することが可能な段階に至りつつある。¹しかし、多核遷移金属錯体では、複数の金属中心が反応に関与することが明らかな反応系は稀であり、反応を設計する段階には至っていない。その点から、多核遷移金属錯体とオレフィンとの反応を素反応レベルで明らかにしていくことが必要である。

四核錯体とオレフィンの反応を検討した報告例は現在までにほとんどない。四核オスミウムテトラヒドリド錯体 $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$ とオレフィンの反応はLewisらにより検討されている。²シクロヘキセンや、鎖状オレフィンとの反応ではビニル錯体が生成する。ビニル錯体は加熱により脱水素が進行し、平行配位型アルキン錯体が生成する (Scheme 4-1)。これより結合解離エネルギーの大きなオレフィンの C-H 結合の切断反応は、単核錯体とは異なり、隣接する複数の金属中心により速やかに複数箇所の C-H 結合が切断されることが明らかにされた。しかし、カルボニルクラスターは反応において単核種への分解が起こることがしばしば観察される。Lewisらは、四核ルテニウムジヒドリド錯体 $\text{Ru}_4\text{H}_2(\text{CO})_{12}$ とシクロオクテンの反応では、四核錯体だけではなく三核錯体が生成することを報告している。³非カルボニル四核クラスターとオレフィンとの反応例は報告がなく、四核錯体上でオレフィンがどのように活性化され

Scheme 4-1 $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$ とオレフィンの反応

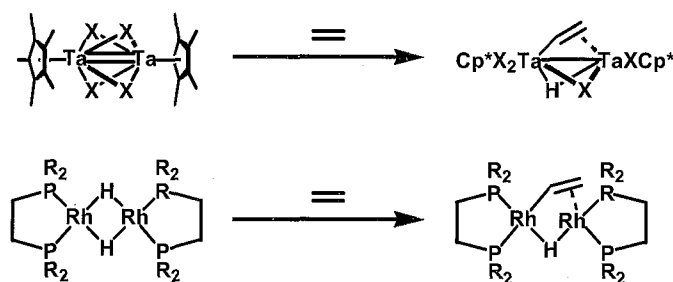
¹ Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals 3rd Edition*, John Wiley & Sons: New York, 2001.

² Bhaduri, S.; Johnson, B. F. G.; Kelland, J. W.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Rehani, S.; Sheldrick, G. M.; Wong, K.; McPartin, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 563.

³ Canty, A. J.; Domingos, A. J.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2056.

るかは、不明な部分が多く残されているのが現状である。より低核の錯体では、オレフィンとの反応が数例報告されている。二核・三核錯体上でのオレフィンの活性化について概括する。

二核錯体では、オレフィンが配位したのち、隣接する金属中心により C-H 結合が切断されることが報告されている。Ting⁴らは二核タンタル錯体とエチレンとの反応から、二核タンタルビニルヒドリド錯体が得られることを示した。⁴この反応では、クロスオーバー実験より二核錯体は単核種に解離していないことが確認されている。また、Fryzuk⁵らは、二核ロジウムジヒドリド錯体とエチレンの反応から、同様の構造を持つ二核ビニルヒドリド錯体を合成した。⁵二核ルテニウムテトラヒドリド錯体とエチレンとの反応からはジビニル-エチレン錯体が生成することは第1章第2節で既に示した。



Scheme 4-2 二核錯体上でのエチレンの C-H 結合切断反応

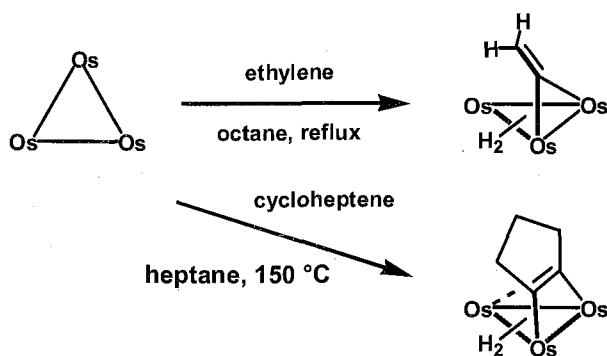
三核錯体では、オスミウム、ルテニウム、レニウム錯体について報告されている。三核オスミウムカルボニルクラスターとオレフィンとの反応は、Deeming⁶ら、Shapley⁷らにより詳細に検討された。Deeming⁶らは三核オスミウムドデカカルボニル錯体 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ とエチレンの反応から、三核オスミウムビニリデン錯体を、シクロペンテンとの反応では $\mu_3\text{-}\eta^2$ (//)-シクロペンチン錯体を合成した (Scheme 4-3)。⁶ Shapley⁷らは $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$ が $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ より温和な条件でオレフィンを活性化することができ、 $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$ とエチレンとの反応ではビニル錯体が生成し、さらに加熱することでビニリデン錯体が生成することを明らかにした (Scheme 4-4)。⁷ これより $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ の反応でもビニル錯体が中間体を經由して進行することが示唆された。

⁴ Ting, C.; Messerle, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6506.

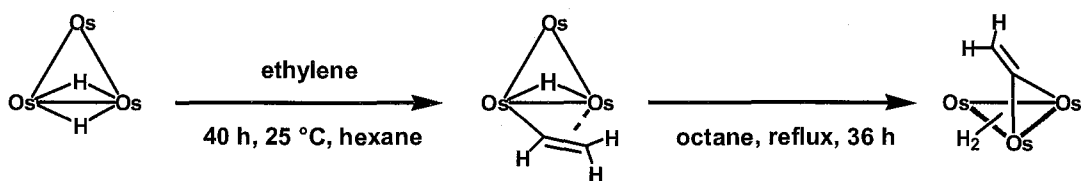
⁵ Fryzuk, M. D.; Jones, T.; Einstein, F. W. B. *Organometallics* **1984**, *3*, 185.

⁶ a) Deeming, A. J.; Undehill, M. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, C60. b) Deeming, A. J.; Undehill, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 277. c) Deeming, A. J.; Undehill, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1415. e) Deeming, A. J.; Hasso, S.; Underhill, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1614.

⁷ Keister, J. B.; Shapley, J. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, C29.



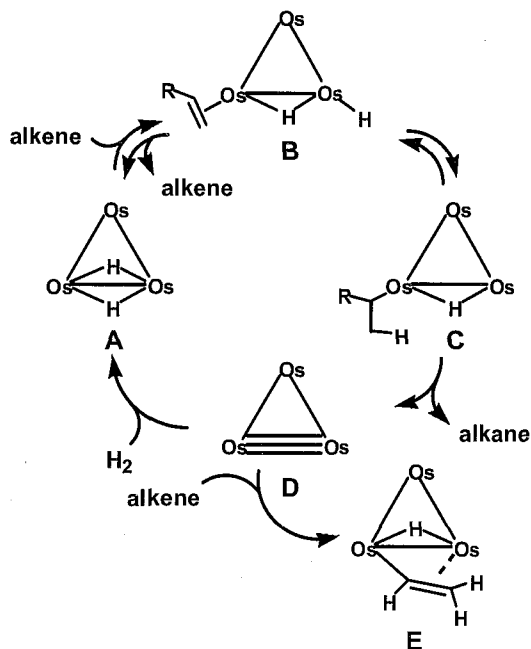
Scheme 4-3 三核オスミウムクラスターとオレフィンとの反応



Scheme 4-4 $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$ とエチレンとの反応

Shapleyらは $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$ (A) とマロン酸ジエチルとの反応で、ヒドリドアルキル錯体 (C) が生成し、このヒドリドアルキル錯体 (C) はオレフィンと反応させると、ビニル錯体 (E) を生成することを明らかにした。また、この錯体 A を触媒として 1-ペンテンの完全水素化、異性化が進行することから (水素圧: 50 psi)、一連の反応機構は Scheme 4-5 のように提案されている。⁸ 錯体 B, D は中間体として推定されている。

Hoffman らは、三核ルテニウム錯体 $\text{Re}_3(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_3(\text{O}^i\text{Pr})_6$ は β 水素脱離によりヒドリド錯体が生成し、この錯体とオレフィンとの反応では挿入反応が起こり、アルキル錯体が生成することを明らかにした (eq. 4-1)。⁹ この錯体はルテニウム同

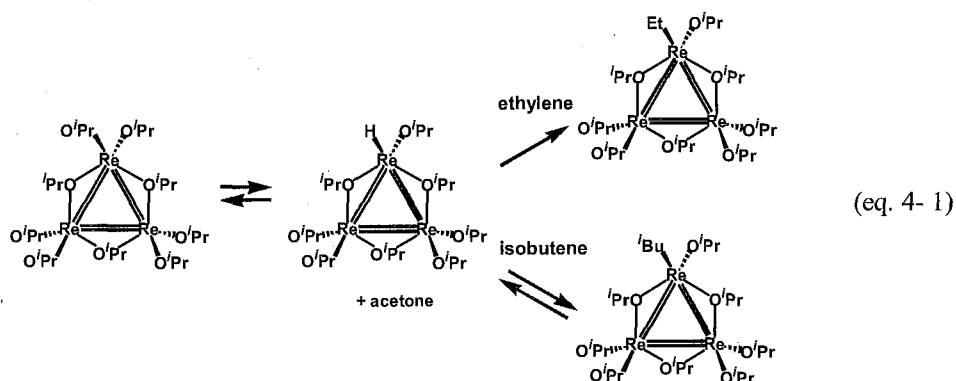


Scheme 4-5 $\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}$ とオレフィンの推定反応機構

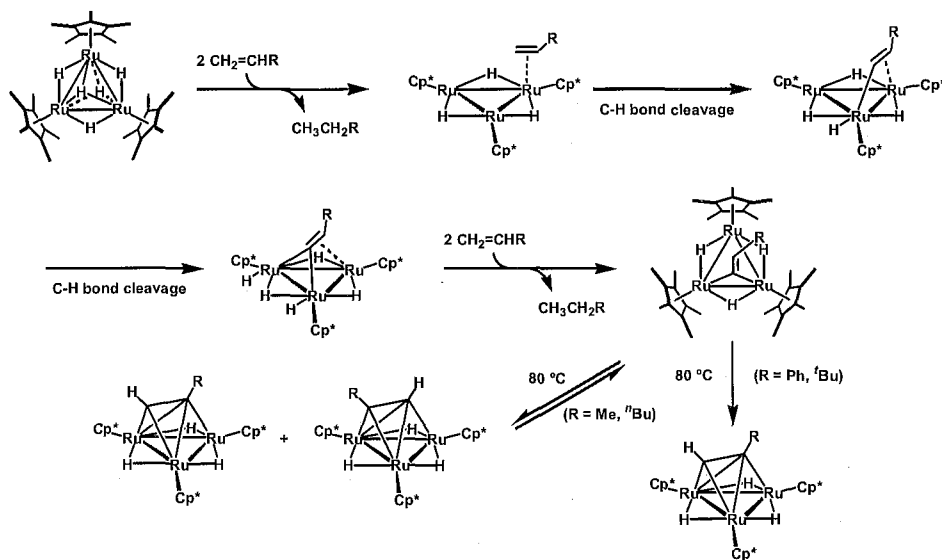
⁸ Keister, J. B.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1056.

⁹ Hoffman, D. M.; Lappas, D.; Wierda, D. A. *Organometallics* **1997**, *16*, 972.

士が強く結合しているため、錯体骨格を保っているが、反応に関与しているのは1つの金属中心のみである。



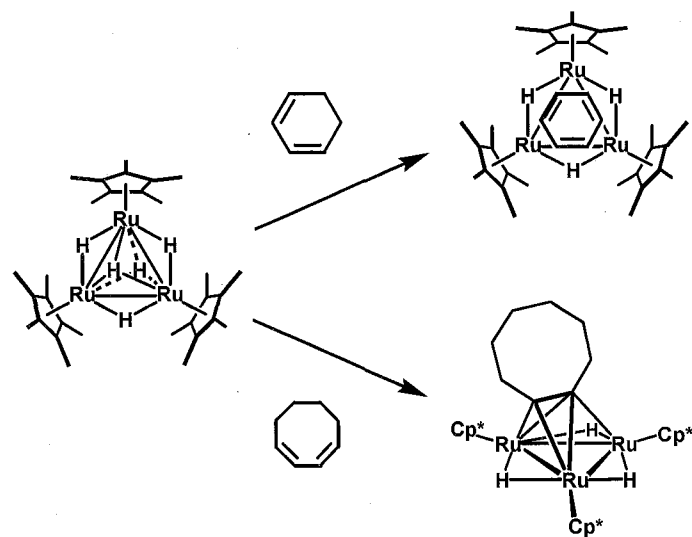
竹森は三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と1置換オレフィンとの反応を検討した (Scheme 4-6)。¹⁰ 1分子のオレフィンを水素化することで配位不飽和座が生成し、オレフィンのルテニウムへの配位、隣接するルテニウムによって C-H 結合切断が起こり、架橋ビニル中間体となり、さらに隣接する3つ目のルテニウムによって C-H 結合切断を受け、架橋ビニリデン中間体が生成する。架橋ビニリデン中間体はビニリデン配位子のβ炭素に結合する水素の1,2-移動により異性化し、 $\mu_3-\eta^2:\eta^2(\Delta)$ -アルキン錯体となる。置換基が高い場合は、コアの内側の炭素が置換した錯体を得られ、メチル基のときはコアの外側の炭素が置換した錯体を得られた。*n*-ブチル基の場合は2種類の混合物として得られてきた。



Scheme 4-6 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と1置換オレフィンとの反応

¹⁰ 竹森 利郁, 学位論文, 東京工業大学, 2001.

このように配位不飽和でかつ金属中心が強固に結び付けられた二核、三核錯体上でも、複数の金属中心による協奏的な作用によって、オレフィンの効率的な C-H 結合切断反応が進行することが明らかにされている。また高谷、高尾らは三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と環状不飽和炭化水素との反応を検討した (Scheme 4-7)。¹¹ その結果、支持配位子である Cp*基と基質間での立体反発により、基質の形状選択的な取り込みや反応性の違いが生じることが明らか



Scheme 4 - 7 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と環状不飽和炭化水素との反応

にされた。比較的環のサイズの小さなシクロヘキサジエンの場合、温和な条件下で2つのルテニウム原子に $\eta^2:\eta^2$ 配位することにより反応場に取り込まれ、C-H結合の切断により $\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2$ ベンゼン錯体が生成する。これに対して、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、インデンのように基質のサイズが大きな場合、Cp*基との立体反発によりジエンとして反応場には取り込まれず、オレフィンとして反応し、 $\mu_3-\eta^2:\eta^2(L)$ -アルキン錯体が生成した。このように、環状化合物との反応を検討することにより、錯体反応場のサイズについて情報を得ることができる。

第3章では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a** とアルキンの反応において、4つのルテニウム金属中心による協奏的な作用により、温和な条件下でアルキンの C-H, C-C 結合の切断が進行することを明らかにしてきた。アルキンは直線状分子であり、比較的狭い反応場に対しても取り込まれるが、オレフィンのように二重結合を有する平面状分子では、どのように四核錯体反応場に対して取り込まれ、結合の切断が起きるのかは、興味深い検討課題である。また、前章の検討から四核錯体の反応場は稜、三核平面、四核反応場と3種の反応場を有することを明らかにした。様々な大きさの基質との反応の検討により、どの反応場が反応に関与するのか、また反応場のサイズはどのくらいかという2点について情報を得ることができる。また、アルキンで得られた結果と合わせて考察することで、四核錯体反応場の特徴について理解を深められる。そこで、本章では錯体 **2a** とオレフィンおよびジエンとの反応を検討した。

錯体 **2a** と鎖状オレフィンとの反応では、四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体を経て、最

¹¹ a) 高谷 佳輝, 修士論文, 東京工業大学, 1994. b) 高尾 昭子, 学位論文, 東京工業大学, 2000.

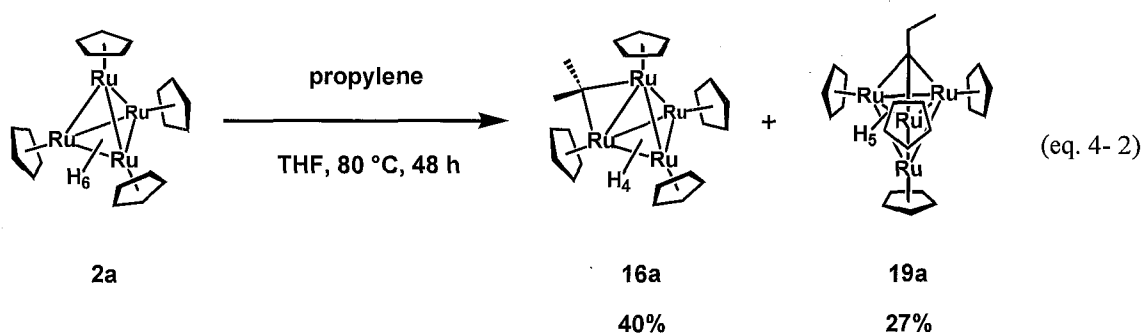
終的に四核ルテニウム三重架橋アルキリジン錯体が生成する。錯体 **2a** と環状不飽和炭化水素の反応では、基質によって C-H, C-C 結合の切断や、Ru-Ru 結合切断による骨格変換反応が進行する。

第2節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と鎖状オレフィンとの反応

錯体 **2a** と末端オレフィンとの反応として、プロピレン、1-ペンテン、スチレン、メチレンシクロブタンとの反応を検討した。その結果、架橋 2-アルキリデン錯体と三重架橋アルキリジン錯体が生成することを見出した。

1) 錯体 **2a** とプロピレンの反応

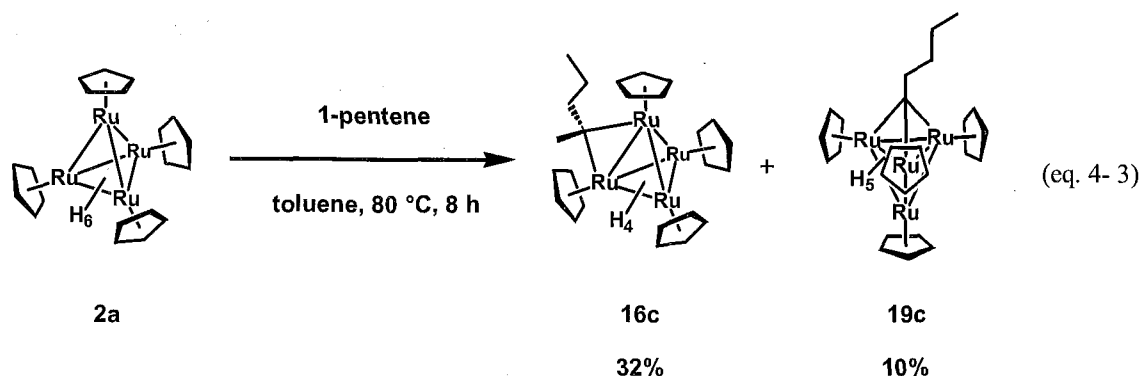
錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液を凍結脱気後、プロピレンを3気圧導入し、80 °Cで48時間加熱した。溶液の色は黒紫色から、暗緋色に変化した。減圧下で溶媒を留去して、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することで、四核ルテニウム架橋 2-プロピリデン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-C}(\text{CH}_3)_2$) (**16a**) と四核ルテニウム三重架橋プロピリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₅($\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5$) (**19a**) をそれぞれ単離収率 40%, 27%で得た (eq. 4-2)。カラムクロマトグラフィーでは、錯体 **16a**, **19a** の順で展開されてきた。錯体 **16a** および **19a** はペンタンにはあまり溶解せず、トルエンやテトラヒドロフランには易溶である。錯体 **16a** と **19a** では錯体 **19a** の方が有機溶媒に対する溶解性は低い。



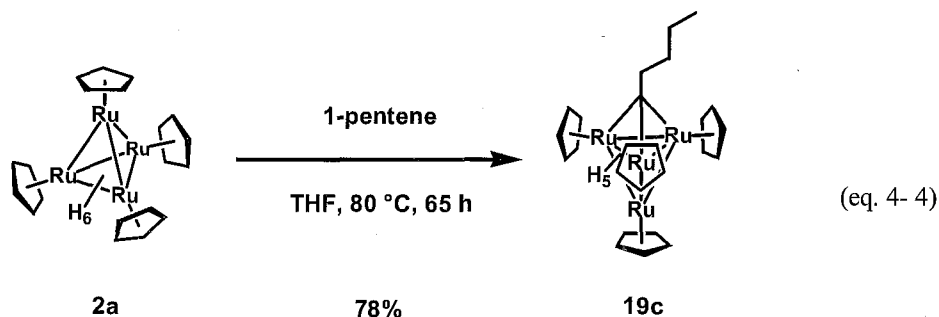
2) 錯体 **2a** と 1-ペンテンとの反応

錯体 **2a** と 1-ペンテンとの反応も検討した。錯体 **2a** のトルエン溶液に3倍モル量の 1-ペンテンを加え、80 °Cで8時間加熱した。溶液の色は黒紫色から暗紫色へと変化した。減圧下で溶媒を留去して、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、四核ルテニウム架橋 2-ペンチリデン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$) (**16c**) と四核ルテニウム三重架橋ペンチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₅($\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_7$) (**19c**) をそれぞれ単離収率 32%, 10%で得

た (eq. 4-3)。

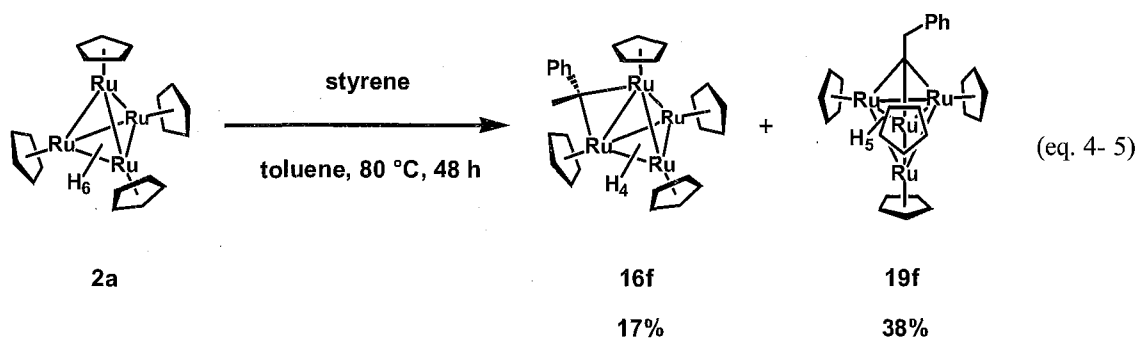


反応時間を長くすると、錯体 **19c** の収率は向上する。錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液に3倍モル量の1-ペンテンを加え、80 °Cで65時間加熱した。減圧下で溶媒を留去して、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、錯体 **19c** を単離収率78%で得た (eq. 4-4)。



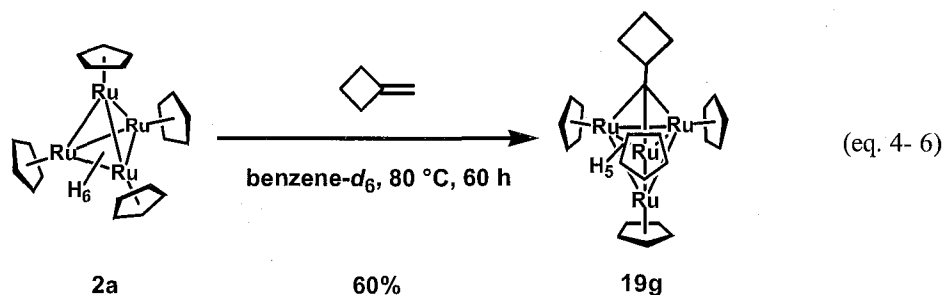
3) 錯体 **2a** とスチレンとの反応

錯体 **2a** とスチレンの反応を検討した。錯体 **2a** のトルエン溶液に対して、3倍モル量のスチレンを加え80 °Cで48時間加熱した。溶液の色は黒紫色から暗赤紫色に変化した。減圧下で溶媒を留去して、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、四核ルテニウム架橋2-フェネチリデン錯体 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)$) (**16f**) と四核ルテニウム三重架橋フェネチリジン錯体 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$) (**19f**) をそれぞれ単離収率17%および38%で得た (eq. 4-5)。錯体 **16f** および錯体 **19f** はペンタンには難溶であるが、トルエンやテトラヒドロフランには易溶である。アルミナカラムクロマトグラフィーでは錯体 **16f**, **19f** の順で展開されてきた。



4) 錯体 2a とメチレンシクロブタンの反応

β 位に水素を持たないオレフィンとして、メチレンシクロブタンとの反応を検討した。錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に対し、過剰量のメチレンシクロブタンを加え、80 °C で 60 時間加熱した。減圧下で溶媒を留去して、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製することにより、三重架橋アルキリジン錯体 (η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ -H)₅(μ_3 -CC₄H₇) (**19g**) を収率 60% で得た (eq. 4-6)。本反応を ¹H NMR を用い追跡したが、中間体は観察されなかった。



四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 16 の同定

四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体は、¹H NMR, ¹³C NMR スペクトルおよび元素分析により同定した。四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 **16** は錯体 **2a** とアルキンとの反応から生成することを既に示している。

1) 錯体 16a の同定

室温における ¹H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルは δ 4.16, 4.44 に積分強度比 1:1 の 2 種類のシグナルとして等価に観察された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは 4H 分の積分強度を持つ 2 種類のブロードなシグナルとして δ -14.94, -13.80 に観察され、メチル基に基づくシグナルは、6H 分の積分強度を持つ一重線として δ 3.05 に観察された。¹³C NMR スペクトルには、 δ 54.2 に 2 つのメチル基に基づくシグナルが観察され、 δ 186.6 に架橋炭素に基づくシグナル

が観察された。2次元相関 NMR スペクトルを測定すると、HMQC スペクトルにおいて δ_c 54.2 と δ_H 3.05 のシグナル間に相関があることが明らかとなった。

室温において錯体 **16a** のヒドリド配位子はブロードニングして観察される。ヒドリド配位子の正確な積分比を算出するとともに、架橋様式について考察することを目的として、温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した。溶媒には toluene- d_8 を用いた。ヒドリド配位子のシグナルは昇温に伴い融合し、90 °C で 1 種類のシグナルとして、また降温に伴い分裂し、-50 °C で low temperature limit に達し、等積分強度を持つ 2 種類のシグナルとして観察された。Cp 基のシグナルに特に変化は観察されなかった。メチル基のシグナルは降温に伴い、幅広化していく様子が観察された。このヒドリド領域のスペクトルのシミュレーションを行った。¹² 各温度における交換速度 k をカーブフィッティングにより求め Eyring の式に代入、最小二乗近似を行い、活性化パラメーターを $\Delta S^\ddagger = -6.7 \pm 0.4 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $\Delta H^\ddagger = 11.2 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ と算出した。錯体 **16a** の温度可変 ^1H NMR スペクトルならびにシミュレーションの結果を Figure 4-1 に示した。錯体 **16a** のヒドリド配位子は、後に述べる X 線構造解析の結果、2 つが三核平面に三重架橋配位し、残りの 2 つは架橋プロピリデン配位子の配位した稜とねじれの位置の稜に架橋配位していることが分かった。低温側では、この 2 種のヒドリド配位子が非等価に観察されるが、高温側ではヒドリド配位子間のサイト交換により、4 つのヒドリド配位子が等価に観察されたものと考えられる。

¹² g NMR version 4.1 by Cherwell Scientific Publishing Limited

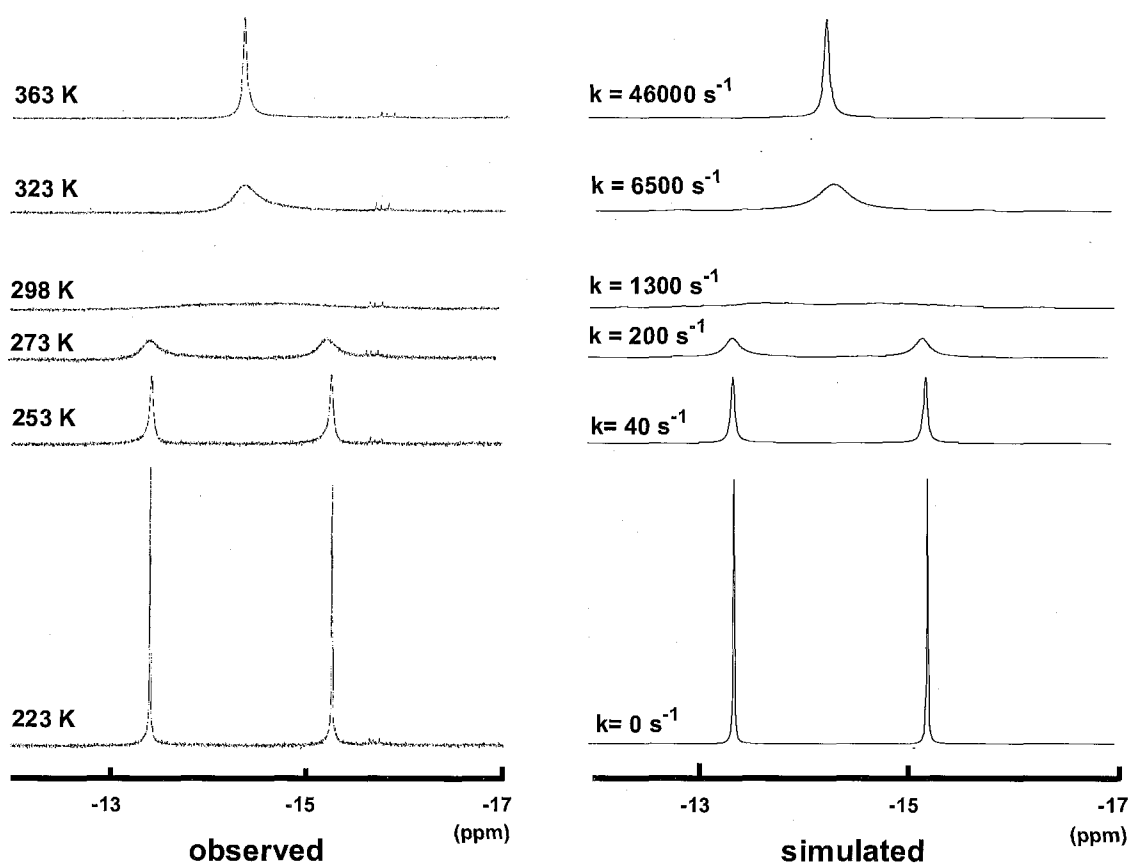


Figure 4-1 錯体 16a の温度可変 ^1H NMR スペクトル (ヒドリド領域, 左) およびシミュレーション (右)

2) 錯体 16f の同定

錯体 16f は分子内に鏡面を有しており、室温における ^1H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが積分強度比 2:1:1 の 3 種類のシグナルとして δ 4.01, 4.52, 4.62 に観察された。フェニル基の水素に基づくシグナルは、 δ 7.01 および δ 7.25 に 1:2 の積分強度比で観察された。オルト位のシグナルは幅広化して観察された。メチル基に基づくシグナルは、 δ 3.28 に 3H 分の積分強度を持つシグナルとして観察され、ヒドリド配位子に基づくシグナルは、 δ -14.78 および -12.77 に積分強度比 3:1 の 2 種類のシグナルとして観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには、Cp 基に基づくシグナルは 3 種類のシグナルとして δ 70.3, 70.8, 75.8 に観察され、架橋炭素は δ 179.5 に観察された。フェニル基に基づくシグナルは δ 124.5, 126.9, 128.9 および 165.9 に観察された。オルト位の炭素は、他のフェニル基のシグナルに比べその強度が小さく、結合定数 J_{CH} の値を算出することはできなかった。メチル基に基づくシグナルは δ 50.7 に観察された。

炭素と水素の相関は、2次元相関 NMR スペクトルを測定することで帰属した。HMQC スペクトルにおいてメチル基は δ_{C} 50.7 - δ_{H} 3.28 のシグナル間に相関が観察され、フェニル基は δ_{C} 124.5 -

δ_{H} 7.01, δ_{H} 126.9 - δ_{H} 7.25 のシグナル間に相関が観察された。

錯体 **16f** は室温において、ヒドリド配位子およびオルト位の水素に基づくシグナルが幅広に観察されたため、温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定し、動的挙動を観察した。ヒドリド配位子に基づくシグナルは $-80\text{ }^\circ\text{C}$ で積分強度比 1:1:2 の3種類のシグナルとして観察され、昇温に伴い融合し $90\text{ }^\circ\text{C}$ で1種類のシグナルとして観察された。これは錯体 **16a** と同様に、ヒドリド配位子間のサイト交換によるものである。また、フェニル領域のシグナルにおいてオルト位の水素が、 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ で2種類の二重線として観察され、昇温に伴い融合し、 $90\text{ }^\circ\text{C}$ で1種類の二重線として観察された。メタ位の水素は $90\text{ }^\circ\text{C}$ では、1種類の三重線として観察され、降温に伴いブロードニングした。 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ で2種類の三重線として等価に観察され、 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ではこの2種類の三重線がやや融合して観察された。パラ位の水素に関しては、温度変化に伴うシグナルの変化は観察されなかった。ヒドリド配位子の ^1H NMR スペクトルは、これまで示してきた架橋 2-アルキリデン錯体 **16** とよく似ている。この結果は錯体 **16f** のヒドリドの位置が同一であることを示している。

フェニル領域におけるシグナルの挙動は、架橋炭素-イプソ炭素結合間の回転を考慮することで説明できる (Figure 4 - 3)。すなわち、高温では架橋炭素-イプソ炭素結合間の回転により、オルトおよびメタ位の水素は等価に観察される。しかし、温度を下げることにより回転が抑制され、オルトおよびメタ位の水素はその3次元的な位置の違いから非等価に観察される。この挙動は、錯体 **18c** でも観察されている。

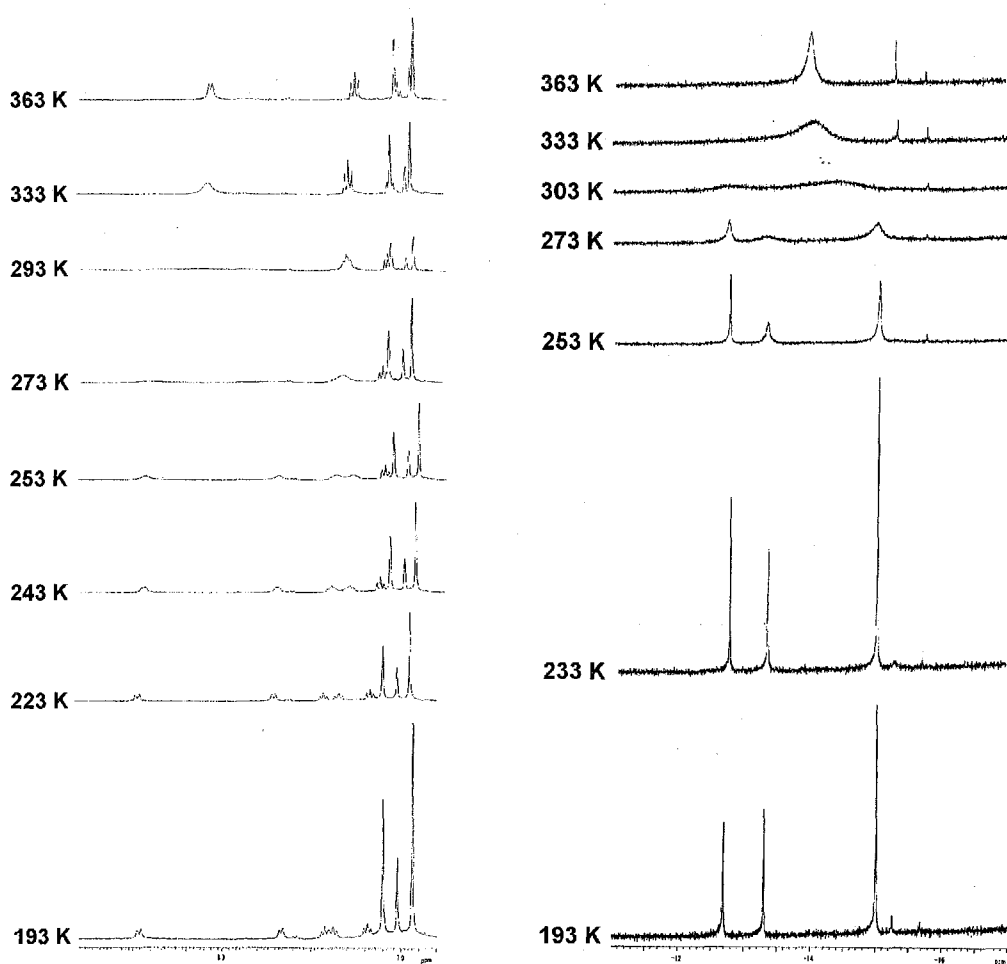


Figure 4-2 錯体 **16f** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (左図:フェニル領域, 右図:ヒドリドのシグナル)

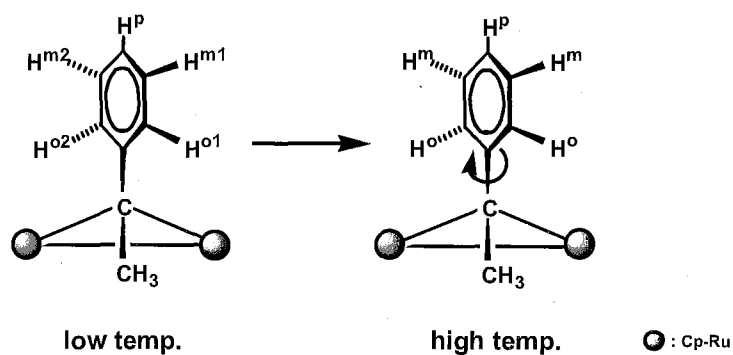


Figure 4-3 錯体 **16f** のフェニル基の温度変化による回転 (簡略化のため, 二核しか記していない)

四核ルテニウム架橋 2-プロピリデン錯体 16a の構造

錯体 16a の構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。トルエン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより析出した黒色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 16a の分子構造を Figure 4-4 に、結晶学的データと測定条件を Table 4-1 に、主な結合長、結合角を Table 4-2 に示した。

Table 4-1 錯体 16a の結晶学的データと測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Ru}_4$	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	710.75	θ range/deg	2.49–27.42
T/K	93(2)	limiting indices	$-11 \leq h \leq 11$
crystal system	Monoclinic		$-21 \leq k \leq 21$
space group	$P2_1/n$ (No. 14)		$-19 \leq l \leq 19$
$a/\text{\AA}$	8.9397(2)	$2\theta_{\text{max}}/\text{deg}$	55
$b/\text{\AA}$	16.6027(3)	reflections collected	20890
$c/\text{\AA}$	15.0634(4)	reflections unique (R_{int})	5202 (0.0281)
α/deg		absorption correction	Empirical
β/deg	98.8540(9)	max and min transmissn	1.0636, 0.9159
γ/deg			
$V/\text{\AA}^3$	2209.12(9)	[Refinement]	
Z	4	R_1, wR_2 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0259, 0.0589
$D_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	2.137	R_1, wR_2 (all data)	0.0283, 0.0598
$F(000)$	1376	Data/restraints/parameters	5009/0/289
μ (Mo K α)/ mm^{-1}	2.688	GOF on F^2	1.220
crystal size/mm	$0.100 \times 0.100 \times 0.100$	$\Delta\rho/e \text{\AA}^{-3}$	1.239, -1.066
crystal form, color	cube, black		

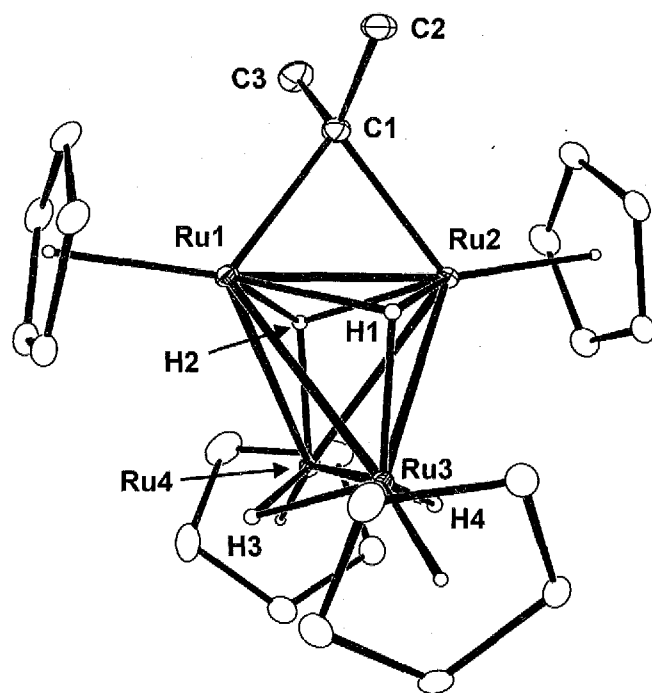


Figure 4 - 4 錯体 16a の分子構造

Table 4 - 2 錯体 16a の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.5052(2)	Ru(1)-Ru(3)	2.8231(2)	Ru(1)-Ru(4)	2.8841(3)
Ru(2)-Ru(3)	2.8665(2)	Ru(2)-Ru(4)	2.8235(3)	Ru(3)-Ru(4)	2.6358(2)
Ru(1)-C(1)	2.076(2)	Ru(2)-C(1)	2.072(2)	C(1)-C(2)	1.519(3)
C(1)-C(3)	1.517(3)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	62.989(7)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	65.216(7)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	52.242(6)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	63.676(6)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	52.059(6)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	61.325(6)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	64.769(7)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	62.725(7)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	61.578(6)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	63.235(6)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	55.000(6)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	55.187(6)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	74.32(8)				

錯体 16a は 2 つのルテニウムに対し、架橋プロピリデン配位子を有する構造であることを確認した。Ru-Ru 間距離には偏りが見られ、2 つの短結合と 4 つの長結合から四面体を構成している。短結合は、架橋配位子の存在する Ru1-Ru2 間とそれとねじれの位置にある Ru3-Ru4 間で、その距離はそれぞれ 2.5052(2) Å, 2.6358(2) Å であった。長結合は残りの Ru1-Ru3 (2.8231(2) Å), Ru1-Ru4 (2.8841(3) Å), Ru2-Ru3 (2.8665(2) Å), Ru2-Ru4 間 (2.8235(3) Å) であった。これは、原料錯体 2a において観察された傾向に一致する。Ru1 および Ru2 と架橋炭素との距離は 2.076(2) Å, 2.072(2) Å であり、Ru-C σ 結合に相当する距離であった。ヒドリド配位子の位置は、4 つ存在するヒドリド配位子のうち、2 つが三核平面に三重架橋配位し、残りの 2 つが架橋プロピリデン配

位子の配位した稜とねじれの位置の稜に架橋配位している。このヒドリド配位子の位置は、温度可変 ^1H NMR スペクトルの結果と矛盾しない。

三重架橋アルキリジン錯体の同定

1) 錯体 19a の同定

錯体 **19a** は擬三回軸を有しており、 ^1H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが積分強度比 3:1 の 2 種類のシグナルとして δ 4.72, 4.93 に観察された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは、 δ -15.63 に 5H 分の積分強度を持つ一重線として観察された。末端のメチル基に基づくシグナルは δ 1.31 に 3H 分の積分強度を持つ三重線として、メチレン水素に基づくシグナルは δ 4.03 に 2H 分の積分強度を持つ四重線として観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが 2 種類のシグナルとして δ 73.8, 79.5 に観察された。また、 δ 319.6 に三重架橋炭素に基づくシグナルが観察された。末端のメチル基に基づくシグナルは δ 18.8 に、メチレン炭素は δ 59.1 に観察された。

三重架橋プロピリジン配位子を有する錯体は Cambridge Structural Database では、7 例が報告されている。¹³ その中で NMR スペクトルデータが報告されている錯体、ならびに山本が合成した三核ルテニウム三重架橋スルフィド-三重架橋プロピリジン錯体¹⁴ の NMR スペクトルデータを Table 4 - 3 に示した。錯体 **19a** と比較すると三重架橋炭素は中心金属の種類により多少の差が観察されるが、アルキル鎖はほぼ同様な位置に観察されている。これは、錯体 **19a** の構造を支持するものである。

Table 4 - 3 三重架橋プロピリジン錯体の NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

complexes	^1H NMR			^{13}C NMR			ref.
	-CH ₂ -	-CH ₃	$\mu_3\text{-C}$	-CH ₂ -	-CH ₃		
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{Ru}(\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_5$	4.04, 3.49	0.86	363.5	58.4	18.8		15
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me}_2(\text{C}_2\text{H}_3))\text{Fe}_3(\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_8$	5.30	1.93	345.6	56.9	22.3		16
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5)$	3.21	1.31	318.3	48.3	18.1		14
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5)$ (19a)	4.03	1.31	319.6	59.1	18.8		this work

2) 錯体 19c の同定

錯体 **19** は擬三回軸を有しており、 ^1H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが積分強度

¹³ a) Ng, Y. S.; Penfold, B. R. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 1978. b) Bino, A.; Gibson, D. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L37. c) Buchholz, D.; Huttner, G.; Zsolnai, L. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 97. d) Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Robert, F.; Rosenberger, C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 151. e) Hong, F.-E.; Tsai, Y.-T.; Chang, Y.-C.; Ko, B.-T. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5487. f) Hong, F.-E.; Huang, Y.-L.; Chang, Y.-C.; Chu, K.-M.; Tsai, Y.-T. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 458. (e と f の文献は同じ錯体についての報告)

¹⁴ 山本 裕美子, 修士論文, 東京工業大学, **2003**.

¹⁵ Adams, H.; Bailey, N. A.; Gill, L. G.; Morris, M. J.; Sadler, N. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3041.

¹⁶ Aime, S.; Milone, L.; Sappa, E.; Tiripicchio, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 227.

比 3:1 の 2 種類のシグナルとして δ 4.74, 4.94 に観察された。錯体 **19c** はペンタヒドリド錯体であり、ヒドリド配位子に基づくシグナルは δ -15.62 に 5H 分の積分強度で観察された。ヒドリド配位子の架橋様式および動的過程を観察するため、低温で ^1H NMR スペクトルを測定した。測定溶媒には tetrahydrofuran- d_8 を使用し、 $-95\text{ }^\circ\text{C}$ で ^1H NMR スペクトルを測定した。Cp 基およびヒドリド配位子に基づくシグナルは幅広に観察されたが、分裂することはなかった。

C^2 上のプロトンは予想された三重線ではなく、AA'BB'パターンと考えられる多重線に観測された。これは C^2 - C^3 結合の自由回転が起きないために C^3 上の 2 つのプロトンが C^2 上のプロトンに対し非等価であることを示唆している。これは、アルキル鎖と Cp 基との立体反発によるものである (Figure 4 - 5)。

同様の例として、松原は三核ルテニウムポリヒドリド錯体とプロピオニトリルを反応させ、プロピルイミド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $_3\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-NC}_3\text{H}_7)$ を合成し、その ^1H NMR スペクトルにおいて、 α 位のメチレン水素に相当するシグナルが AA'BB'パターンとして観察されることを報告している。¹⁷ これより、松原は C_α - C_β 結合の自由回転が起らないこと、その原因は Cp*基との立体反発によるものであるとしている (Figure 4 - 5)。

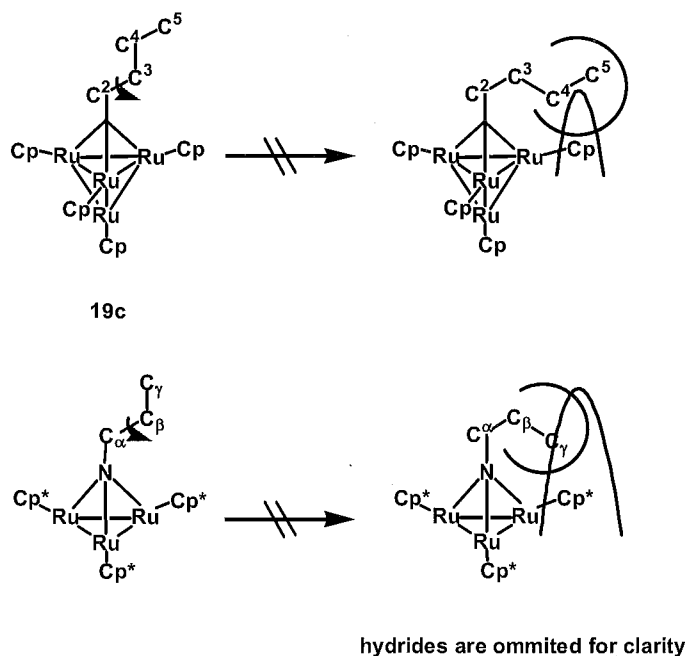


Figure 4 - 5 錯体 **19c**, 三核ルテニウムプロピルイミド錯体のアルキル基と Cp/Cp*基との立体反発

¹⁷ 松原 公紀, 修士論文, 東京工業大学, 1995.

^{13}C NMR スペクトルには、Cp 基に基づくシグナルが2種類のシグナルとして δ 73.8, 79.6に、三重架橋炭素に基づくシグナルが δ 317.1に観察された。アルキル鎖に基づくシグナルは、末端より δ 14.9, 24.3, 36.5, 67.3に観察され、水素との相関は2次元相関 NMRにより決定した (Figure 4-6)。COSY スペクトルにおいて、 δ_{H} 1.09 - δ_{H} 1.57, δ_{H} 1.57 - δ_{H} 1.09, 1.76, δ_{H} 1.76 - δ_{H} 1.53, 4.13, δ_{H} 4.13 - δ_{H} 1.76 のシグナル間に相関が観察された。HMQC スペクトルにおいて δ_{C} 14.9 - δ_{H} 1.09, δ_{C} 24.3 - δ_{H} 1.57, δ_{C} 36.5 - δ_{H} 1.76, δ_{C} 67.3 - δ_{H} 4.13 のシグナル間に相関が観察された。

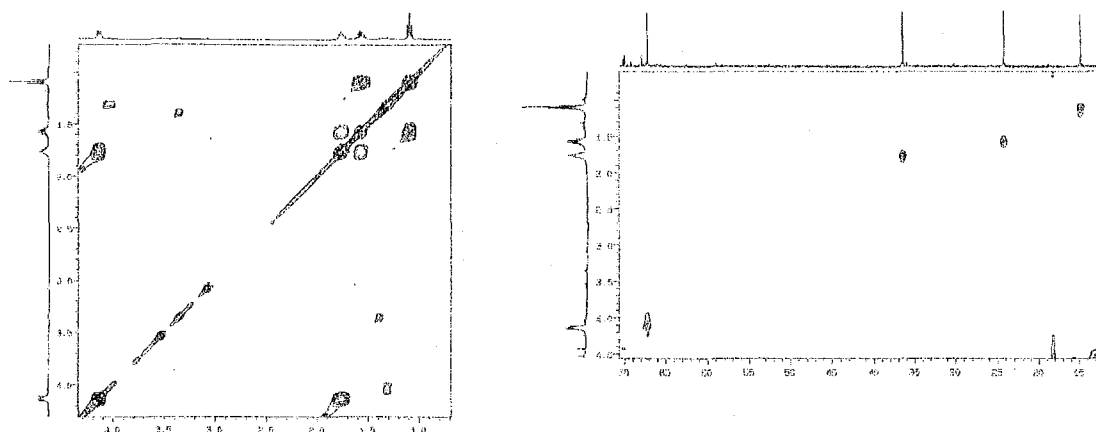


Figure 4-6 錯体 19c の2次元 NMR スペクトル (左 : COSY, 右 : HMQC)

三重架橋ペンチリジン錯体として、Pietrzykowski らにより $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9)$ が報告されている。¹⁸ 錯体 19c と $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9)$ の NMR スペクトルデータを比較すると、ほぼ同じ化学シフト値を示していることが分かる。

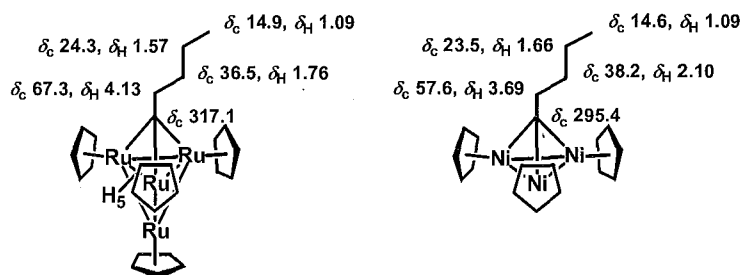


Figure 4-7 三重架橋ペンチリジン錯体の NMR スペクトルデータ (δ /ppm)

¹⁸ Pietrzykowski, A.; Buchalski, P.; Jerzykiewicz, L. B. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 133.

3) 錯体 19f の同定

錯体 19f は擬3回軸を有する。従って、 ^1H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが積分強度比 3:1 で δ 4.63, 4.92 に観察された。フェニル基の水素に基づくシグナルは、 δ 7.09, 7.20, 7.35 に観察され、その積分比から 1 分子のスチレンが錯体に取り込まれたことを確認した。メチレン水素に基づくシグナルは、 δ 5.82 に 2H 分の積分強度比を持つ一重線として観察された。

^{13}C NMR スペクトルには三重架橋炭素に基づくシグナルが、 δ 309.6 に観察された。フェニル基の炭素に基づくシグナルは、 δ 125.7, 127.7, 130.6, 145.0 に観察され、結合した水素との連結は、HMQC スペクトルにより決定した。また、Cp 基に基づくシグナルは δ 74.1, 80.6 に、メチレン炭素に基づくシグナルは δ 70.0 に観察され、HMQC スペクトルにより δ 5.82 のシグナルと相関があることを確認した。

炭化水素配位子として三重架橋フェネチリジン配位子のみをクラスター上に有する錯体はこれまでに 3 例が報告されている。それらの NMR スペクトルデータを Table 4 - 4 に示した。これより ^1H NMR スペクトルには、メチレン水素に基づくシグナルがおおよそ δ 4.2 ~ 5.0 付近に、 ^{13}C NMR スペクトルには三重架橋炭素に基づくシグナルがおおよそ δ 290 ~ 325 に、メチレン炭素に基づくシグナルがおおよそ δ 60 ~ 65 付近に観察されることが分かる。錯体 19f の NMR スペクトルで観察された化学シフト値はこれらとよく一致している。

Table 4 - 4 三重架橋フェネチリジン錯体の NMR スペクトルデータ (δ/ppm)

complexes	^1H NMR	^{13}C NMR		ref.
	-CH ₂ -	μ_3 -C	-CH ₂ -	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	4.58	309.0	59.6	19
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WRu}_5(\mu_4\text{-C})(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}$	4.10	338.3	63.4	20
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}_2\text{Mo}(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})_8$	5.01	288.0	63.2	21
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (19f)	5.81	309.6	70.0	this work

4) 錯体 19g の同定

錯体 19g は擬3回軸を有しており、 ^1H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが積分強度比 3:1 で δ 4.81, 4.92 に観察された。 C^4 に結合した水素は δ 2.00 に三重線として 2H 分、および C^2 に結合した水素は δ 4.57 に三重線として 1H 分の積分強度で観察された。 C^3 に結合した水素はエンドおよびエキソ位が非等価に δ 2.00, 2.48 に観察された。

^{13}C NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが 2 種類のシグナルとして δ 73.9, 78.9 に、三

¹⁹ (a) Matsubara, K.; Okamura, R.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108. (b) 岡村 玲, 学位論文, 東京工業大学, **2002**.

²⁰ Chao, W. J.; Chi, Y.; Way, C. J.; Mavunkal, I. J.; Wang, S. L.; Liao, F. L.; Farrugia, L. J. *F. J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 111.

²¹ Ingham, S. L.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Solan, G. A.; Sundavadra, B. V.; Conole, G.; Kessler, M. *J. Chem. Soc.*,

重架橋炭素に基づくシグナルが δ 322.4に観察された。シクロブタン環の炭素は、高磁場側から δ 16.1, 35.6, 68.2に観察され、環上の水素との相関は2次元相関NMRスペクトルにより決定した。

COSY スペクトルには、 $\delta_{\text{H}} 2.00 - \delta_{\text{H}} 2.37, 2.48, \delta_{\text{H}} 2.37 - \delta_{\text{H}} 2.00, 2.48, 4.57, \delta_{\text{H}} 2.48 - \delta_{\text{H}} 2.00, 2.37, 4.57$ および $\delta_{\text{H}} 4.57 - \delta_{\text{H}} 2.37, 2.48$ のシグナル間に相関が観察された。HMQC スペクトルにおいて $\delta_{\text{C}} 16.1 - \delta_{\text{H}} 2.00, \delta_{\text{C}} 35.6 - \delta_{\text{H}} 2.37, 2.48, \delta_{\text{C}} 68.2 - \delta_{\text{H}} 4.57$ のシグナル間に相関が観察された。

四核ルテニウム三重架橋アルキリジン錯体の構造

四核ルテニウム三重架橋ペンチリジン錯体 **19c** ならびに四核ルテニウム三重架橋フェネチリジン錯体 **19f** の構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。錯体 **19c** の結晶はシリコングリースに拡散した錯体 **19c** を室温で放置することにより得た。錯体 **19f** の結晶はトルエン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより析出した。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。錯体 **19c** は SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **19f** の単位格子内には2種類の独立分子が観察され、また Ru1 に結合する Cp 基にディスオーダーが存在し、一方の占有率を 55.7%、もう一方を 44.3% とすることで構造を精密化した。ディスオーダーしている炭素原子を除く全ての非水素原子を非等方性に展開した。いずれの錯体もヒドリド配位子の位置までは精密化できなかった。錯体 **19c, 19f** の結晶学的データと測定条件を Table 4 - 5 に示した。

Table 4 - 5 錯体 19c, 19f の結晶学的データと測定条件

	19c	19f
[Crystal Data]		
empirical formula	C ₂₅ H ₃₄ Ru ₄	C ₂₈ H ₃₂ Ru ₄
formula weight	738.80	772.82
<i>T</i> /K	173(2)	183(2)
crystal system	Monoclinic	Triclinic
space group	C2/c (No. 15)	<i>P</i> -1 (No. 2)
<i>a</i> /Å	22.8157(5)	12.6970(8)
<i>b</i> /Å	15.2898(4)	14.3444(8)
<i>c</i> /Å	18.1840(5)	14.4887(7)
α /deg		96.034(2)
β /deg	131.7050(12)	95.341(4)
γ /deg		94.1490(13)
<i>V</i> /Å ³	4735.9(2)	2603.8(3)
<i>Z</i>	8	4
<i>D</i> _{calcd} /g cm ⁻³	2.072	1.971
<i>F</i> (000)	2880	1504
μ (Mo K α)/mm ⁻¹	2.512	2.289
crystal size/mm	0.250 × 0.150 × 0.020	0.200 × 0.150 × 0.050
crystal form, color	platelet, black	platelet, black
[Intensity Measurements]		
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
θ range/deg	1.79–27.40	2.25–27.48
limiting indices	0 ≤ <i>h</i> ≤ 29 0 ≤ <i>k</i> ≤ 19 –23 ≤ <i>l</i> ≤ 17	0 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
2 θ _{max} /deg	55	55
reflections collected	23006	25187
reflections unique (<i>R</i> _{int})	5585 (0.0332)	11728 (0.0410)
absorption correction	Empirical	Empirical
max and min transmissn	1.1940, 0.8576	1.1921, 0.8693
[Refinement]		
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>))	0.0292, 0.0687	0.0658, 0.1689
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0353, 0.0707	0.0768, 0.1770
Data/restraints/parameters	5368/0/293	11677/0/589
GOF on <i>F</i> ²	1.081	1.119
$\Delta\rho$ /e Å ⁻³	2.688, –1.425	4.633, –1.459

1) 錯体 19c の構造

錯体 19c の分子構造をFigure 4 - 8に、主な結合長、結合角をTable 4 - 6に示した。

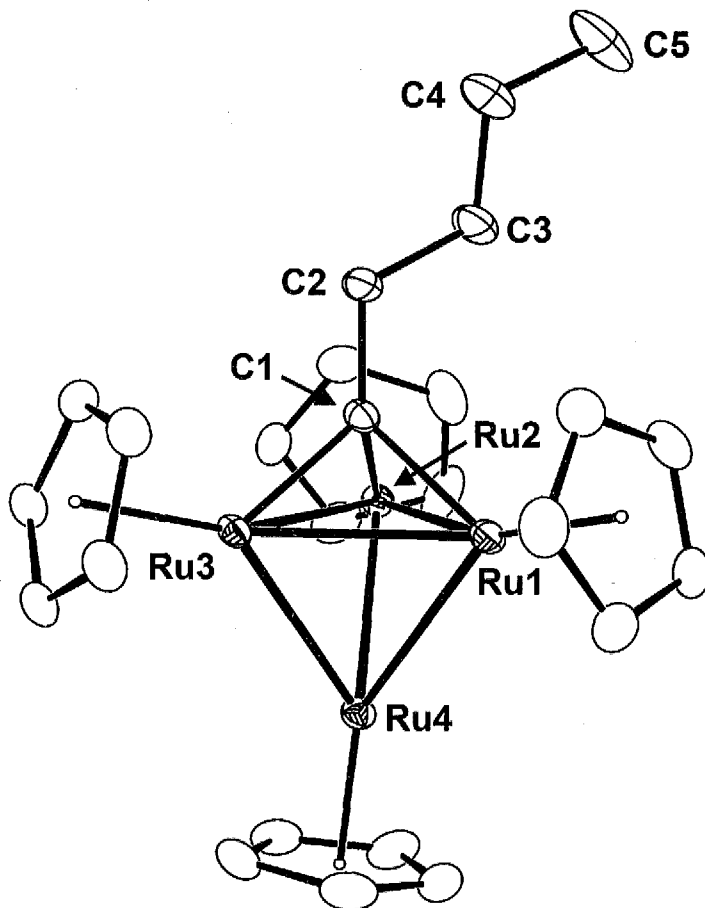


Figure 4 - 8 錯体 19c の分子構造

Table 4 - 6 錯体 19c の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.7434(4)	Ru(1)-Ru(3)	2.7378(4)	Ru(1)-Ru(4)	2.8125(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7683(4)	Ru(2)-Ru(4)	2.8195(4)	Ru(3)-Ru(4)	2.7537(4)
Ru(1)-C(1)	2.041(4)	Ru(2)-C(1)	2.049(3)	Ru(3)-C(1)	1.969(3)
C(1)-C(2)	1.507(5)	C(2)-C(3)	1.534(5)	C(3)-C(4)	1.477(7)
C(4)-C(5)	1.505(7)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.566(9)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	60.721(9)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.766(9)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	61.612(9)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	58.302(9)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	58.916(9)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.668(10)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	60.977(10)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	61.406(9)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	59.551(9)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	59.472(9)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	59.043(9)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	84.24(13)	Ru(1)-C(1)-Ru(3)	86.09(13)	Ru(2)-C(1)-Ru(3)	87.05(13)

2) 錯体 19f の分子構造

錯体 19f の分子構造をFigure 4 - 9に、主な結合長、結合角をTable 4 - 7に示した。

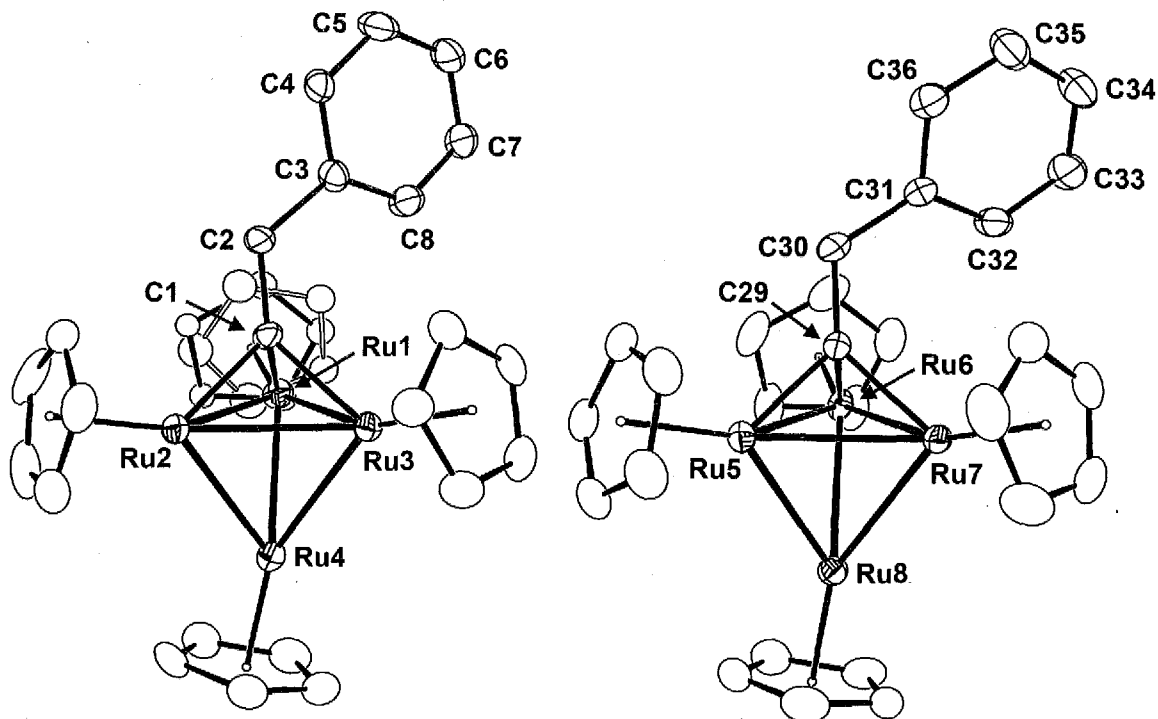


Figure 4 - 9 錯体 19f の分子構造

Table 4 - 7 錯体 19f の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.7162(11)	Ru(1)-Ru(3)	2.7267(11)	Ru(1)-Ru(4)	2.7936(11)
Ru(2)-Ru(3)	2.7716(10)	Ru(2)-Ru(4)	2.7977(11)	Ru(3)-Ru(4)	2.7074(11)
Ru(1)-C(1)	2.052(9)	Ru(2)-C(1)	2.058(9)	Ru(3)-C(1)	1.987(9)
C(1)-C(2)	1.498(12)				

Ru(5)-Ru(6)	2.7597(10)	Ru(5)-Ru(7)	2.7474(10)	Ru(5)-Ru(8)	2.7484(10)
Ru(6)-Ru(7)	2.7670(10)	Ru(6)-Ru(8)	2.8312(11)	Ru(7)-Ru(8)	2.8260(10)
Ru(5)-C(29)	1.977(8)	Ru(6)-C(29)	2.037(9)	Ru(7)-C(29)	2.052(8)
C(29)-C(30)	1.503(12)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.58(3)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	60.86(3)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.20(3)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	61.87(3)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	58.13(3)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	59.40(3)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	61.40(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	61.22(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	58.72(3)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	58.17(3)	Ru(3)-Ru(4)-Ru(2)	60.43(3)	Ru(4)-Ru(1)-Ru(2)	61.01(3)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	82.7(3)	Ru(1)-C(1)-Ru(3)	84.9(4)	Ru(2)-C(1)-Ru(3)	86.5(3)

Ru(5)-Ru(6)-Ru(7)	59.62(3)	Ru(5)-Ru(6)-Ru(8)	58.87(3)	Ru(5)-Ru(7)-Ru(6)	60.06(2)
Ru(5)-Ru(7)-Ru(8)	59.07(3)	Ru(5)-Ru(8)-Ru(6)	59.27(3)	Ru(5)-Ru(8)-Ru(7)	59.04(3)
Ru(6)-Ru(7)-Ru(8)	60.81(3)	Ru(7)-Ru(5)-Ru(6)	60.32(2)	Ru(7)-Ru(5)-Ru(8)	61.89(3)
Ru(7)-Ru(6)-Ru(8)	60.62(3)	Ru(7)-Ru(8)-Ru(6)	58.56(2)	Ru(8)-Ru(5)-Ru(6)	61.86(3)
Ru(5)-C(29)-Ru(6)	86.9(4)	Ru(5)-C(29)-Ru(7)	85.9(3)	Ru(6)-C(29)-Ru(7)	85.2(3)

錯体 **19c**, **19f** は3つのルテニウムに対して、ペンチリジン配位子、フェネチリジン配位子が三重架橋配位している。三核平面の Ru-Ru 間距離は錯体 **19c** では Ru1-Ru2 が 2.7434(4) Å, Ru1-Ru3 が 2.7378(4) Å, Ru2-Ru3 が 2.7683(4) Å であり、錯体 **19f** では Ru1-Ru2 が 2.7162(11) Å, Ru1-Ru3 が 2.7267(11) Å, Ru2-Ru3 が 2.7716(10) Å, Ru5-Ru6 が 2.7597(10) Å, Ru6-Ru7 が 2.7670(10) Å, Ru5-Ru7 が 2.7474(10) Å でありほぼ等しく、結合角もほぼ 60 °に等しいことから、三核平面は正三角形であることが分かった。三重架橋アルキリジン配位子が配位した三核平面のルテニウムと残りのもう1つのルテニウム間距離には差が観察された。錯体 **19c** では Ru1-Ru4 および Ru2-Ru4 が 2.8125(4) Å, 2.8195(4) Å であり、Ru3-Ru4 が 2.7683(4) Å と約 0.05 Å ほど他に比べ、短い。また錯体 **19f** では、Ru1-Ru4, Ru2-Ru4, Ru6-Ru8, Ru7-Ru8 が 2.7936(11) Å, 2.7977(11) Å, 2.8312(11) Å, 2.8260 Å であり、Ru3-Ru4, Ru5-Ru8 が 2.7074(11) Å, 2.7484(10) Å と約 0.08 Å ほど他に比べて短い。これは、他のアルキリジン錯体において観察された傾向と同じである。ルテニウム-三重架橋炭素間距離にも偏りが観察され、錯体 **19c** では Ru3-C1 が 1.969(3) Å, 錯体 **19f** では Ru3-C1, Ru5-C29 がそれぞれ 1.987(9) Å, 1.977(8) Å と他より短い。ヒドリド配位子の位置の精密化はできなかったが、三重架橋エチリジン錯体 **14** と同様に、架橋配位していると考えられる。三重架橋ペンチリジン配位子を有する錯体の X 線構造解析の報告例は、2例のみである。1つは、Goldhaber らにより報告された $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9)(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_7\text{C}=\text{NO})$ であり、²² もう1つは、Pietrzykowski らにより報告された $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9)(\mu_3\text{-H})$ である。¹⁸

反応の詳細

1) 経時変化

錯体 **2a** とオレフィンとの反応の詳細を明らかにするため、¹H NMR により反応を追跡した。まず錯体 **2a** とプロピレンとの反応の経時変化を調べた。錯体 **2a** の benzene-*d*₆ 溶液を凍結脱気後、過剰量のプロピレンを導入した。この溶液を 80 °C で加熱し、¹H NMR により反応を追跡した (Figure 4 - 10)。錯体 **2a** は速やかに反応し、反応開始から 8 時間後には全て消失した。錯体 **16a** は反応初期段階で高い割合で生成し、反応開始から 8 時間後には 83% を占めた。しかし、時間経過とともにその割合は緩やかに減少した。錯体 **19a** は反応初期ではその生成割合は低いものの、時間経過に従いその割合は増加していくのが観察された。水素化生成物であるプロパンは観察されなかった。

²² Goldhaber, A.; Vollhardt, K. P. C.; Walborsky, E. C.; Wolfgruber, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 516.

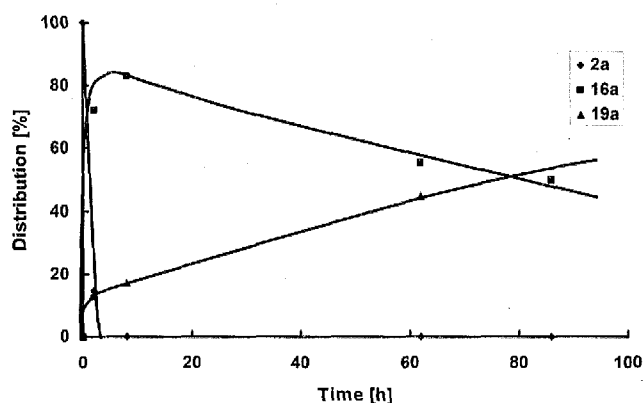


Figure 4-10 錯体 **2a** とプロピレンとの反応 (benzene- d_6 , 80 °C)

次に、錯体 **2a** と 1-ペンテンとの反応を調べた。錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に 1-ペンテンを 2 倍モル量加え、80 °C で加熱し $^1\text{H NMR}$ により反応を追跡した (Figure 4-11)。プロピレンの場合と比べると反応は緩やかに進行し、錯体 **2a** は 86 時間後に全て消失した。反応開始から 2 時間後に、架橋 2-ペンチリデン錯体 **16c** の生成を確認した。加熱を続けていくと、8 時間後に 37% まで達し、それからは緩やかに減少した。錯体 **16c** の減少に伴い、錯体 **19c** が徐々に増加し、86 時間後には全て錯体 **19c** へと変化した。系中では、水素化生成物であるペンタンのシグナルは観察されなかった。本反応では架橋 2-ペンチリデン錯体 **16c** の生成割合は最大で 37% とプロピレンの場合に比べ、著しく低い。これは、架橋炭素に結合したペンチル基が嵩高く、Cp 基との立体反発がより小さい三重架橋ペンチリジン錯体 **19c** への変換が促進されるためと考えられる。

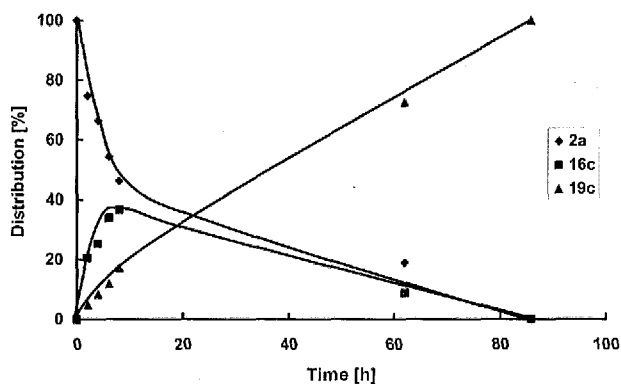


Figure 4-11 錯体 **2a** と 1-ペンテンの反応 (benzene- d_6 , 80 °C)

次に錯体 **2a** とスチレンとの反応を調べた。錯体 **2a** の tetrahydrofuran- d_8 溶液にスチレンを 3 倍モル量加えて 80 °C で加熱し、 $^1\text{H NMR}$ により反応を追跡した (Figure 4-12)。反応開始から 5

時間で、錯体 **2a** は全て消費されて、錯体 **16f** が 53%、錯体 **19f** が 47% 生成した。プロピレンの場合と同様に、時間の経過に従い錯体 **16f** は減少し、錯体 **19f** の割合が増加した。84 時間後には錯体 **16f** が 36%、錯体 **19f** が 64% となった。系中にはスチレンの水素化生成物であるエチルベンゼンは観察されなかった。プロピレンの反応と比較すると、架橋アルキリデン錯体の生成割合が反応初期においても 5 割程度と低く、三重架橋アルキリジン錯体の生成が速いことが分かる。これは、架橋炭素に結合した置換基の立体的な大きさの違いに基づくものであると考えられる。プロピレンの場合、置換基はメチル基であるのに対して、スチレンの場合はフェニル基であり、メチル基に比べ嵩高い。そのため、Cp 基との立体反発がより小さい三重架橋アルキリジン錯体へとより速く変化していくものと考えられる。

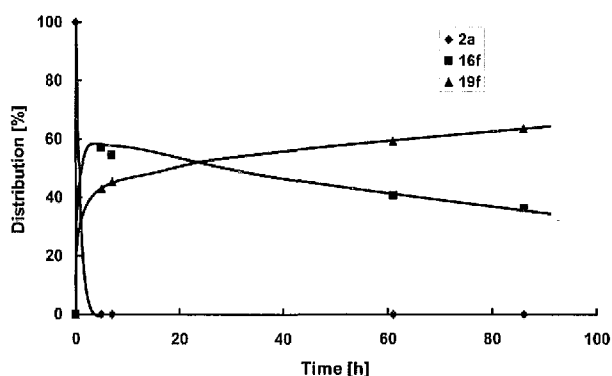
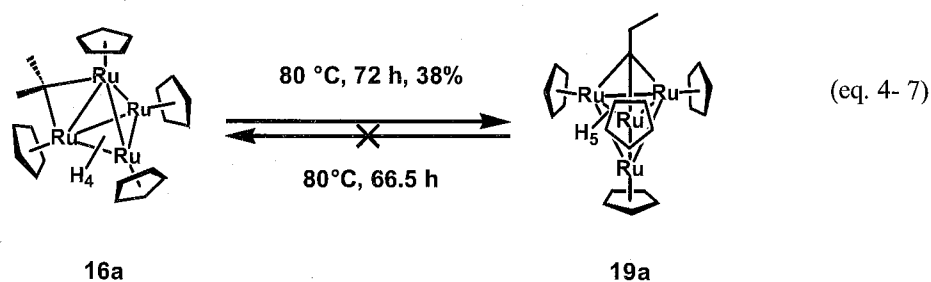


Figure 4 - 12 錯体 **2a** とスチレンとの反応 (tetrahydrofuran- d_8 , 80 °C)

以上の結果より、まず架橋アルキリデン錯体 **16** が速度論支配生成物として生成したのち、熱力学支配生成物である三重架橋アルキリジン錯体 **19** へと変換されることが明らかになった。

2) 架橋アルキリデン錯体の加熱反応

架橋アルキリデン錯体 **16** と三重架橋アルキリジン錯体 **19** の間での熱力学的な安定度の差を比較した。錯体 **16a** の benzene- d_6 溶液を 80 °C で 72 時間加熱したところ、錯体 **19a** が 38% 生成した。ごくわずかであるが、錯体 **2a** も観察された。逆に、錯体 **19a** の benzene- d_6 溶液を 80 °C で 66.5 時間加熱したところ、錯体 **19a** は全く変化しなかった (eq. 4- 7)。これより、架橋プロピリデン錯体 **16a** は加熱により三重架橋プロピリジン錯体 **19a** へと異性化し、逆反応はないことが明らかとなった。



錯体 **16c** の熱反応についても同様に、検討した。錯体 **16c** の benzene-*d*₆ 溶液を 80 °C で加熱し、経時変化を ¹H NMR により追跡した (Figure 4 - 13)。錯体 **16c** は時間経過とともに減少し、約 84 時間後にはすべて消失した。錯体 **16c** の減少に伴い、異性化した錯体である三重架橋ペンチリジン錯体 **19c** が生成し、最終的に転化率は 88% に達した。同時に、錯体 **2a** の生成 (転化率 12%) も観察された。錯体 **2a** が生成したが、脱離した炭化水素の同定には至っていない。

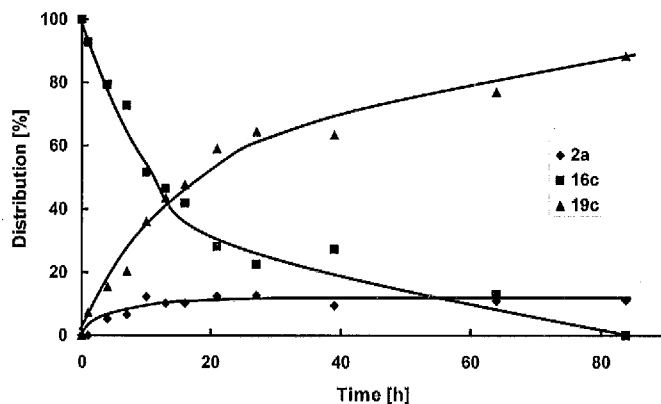
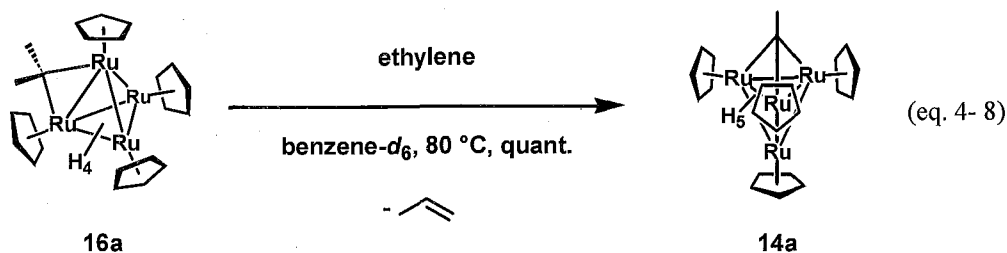


Figure 4 - 13 錯体 **16c** の加熱反応 (benzene-*d*₆, 80 °C)

3) オレフィン交換

四核ルテニウム架橋 2-ブチリデン錯体 **16b** はアセチレン雰囲気下で加熱すると、C4 ユニットが 1-ブテンとして脱離し、アセチレンがクラスターに取り込まれ、バタフライ型四核ルテニウムアセチレン錯体 **20d** が生成することを前述した。これより、架橋アルキリデン錯体のアルキリデンユニットは、外部から加えた炭化水素と交換可能であることが分かる。そこで、錯体 **16a** の架橋プロピリデン配位子を他の炭化水素配位子に交換することを目的として、錯体 **16a** をエチレン雰囲気下で加熱した。錯体 **16a** の benzene-*d*₆ 溶液を、エチレン雰囲気下において 80 °C で加熱することにより、定量的に三重架橋エチリジン錯体 **14a** が生成した (eq. 4- 8)。



^1H NMR で反応を追跡すると、系中にプロピレンが観察された。80 °C で 38 時間加熱した後の ^1H NMR スペクトルを Figure 4 - 14 に示した。上図が反応で観察されたシグナルで、下図がプロピレンの末端メチル基領域の ^1H NMR スペクトルである。プロピレンの末端メチル基は、doublet of triplet に観察されるのが特徴であるが、錯体 **16a** とエチレンの反応から生成した化合物のスペクトルとプロピレンのスペクトルは一致している。この結果は、錯体 **16a** がまず β 水素脱離によりビニル中間体を生成し、続いて還元的脱離反応によりプロピレンが η^2 配位した錯体を生成することを強く示唆するものである。この配位したプロピレンがエチレンと交換し、エチレンの C-H 結合切断と挿入反応により三重架橋エチリジン錯体 **14a** を生成するものと考えられる。反応機構の詳細については後述する。

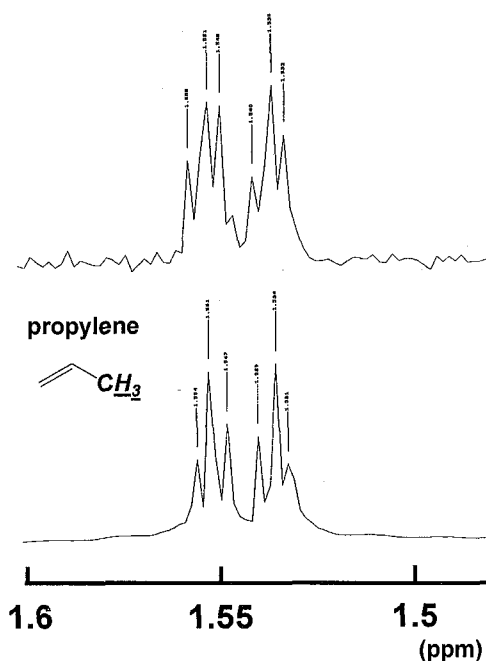
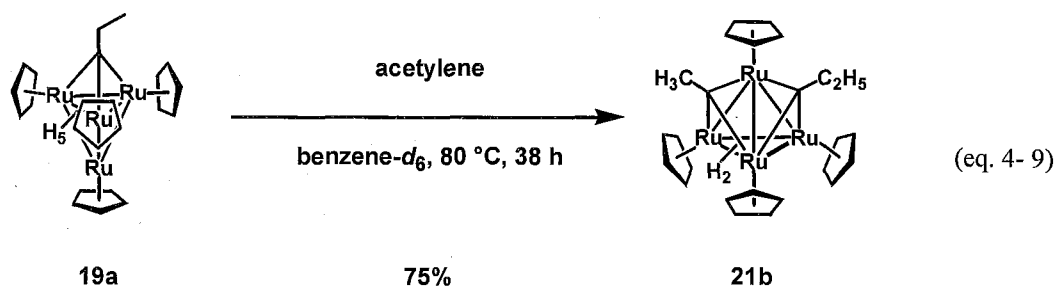


Figure 4 - 14 ^1H NMR スペクトル
(400 MHz, benzene- d_6 , rt)
(上：錯体 **16a** とエチレンとの反応,
下：プロピレンのメチル基)

また、四核ルテニウム三重架橋プロピリジン錯体 **19a** をアセチレン雰囲気下で加熱すると、クラスター内にアセチレンが取り込まれ、四核ルテニウム三重架橋エチリジン-三重架橋プロピリジン錯体 **21b** が生成する。本反応は、錯体 **2a** に対し、2 分子のアセチレンが取り込まれる反応と形式的には同等である。錯体 **19a** の benzene- d_6 溶液をアセチレン雰囲気下で 80 °C で 38 時間加熱したところ、溶液の色は暗紫色から緋色に変化した。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、四核ルテニウム三重架橋エチリジン-三重架橋プロピリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CC}_2\text{H}_5)$ (**21b**) を単離収率 75% で得た (eq. 4-9)。錯体 **21b** は、錯体 **2a** と 2-ペンチンとの加熱反応からも別途合成することが可能である。



錯体 **21b** のトルエン溶液から単結晶を得ることができ、X線単結晶構造解析を行った。結晶の質が良好ではなかったため、構造の精密化までは至らなかったが、錯体 **16** は三重架橋エチリジン配位子および三重架橋プロピリジン配位子を有する四面体型構造をなしていることを確認した。

推定反応機構

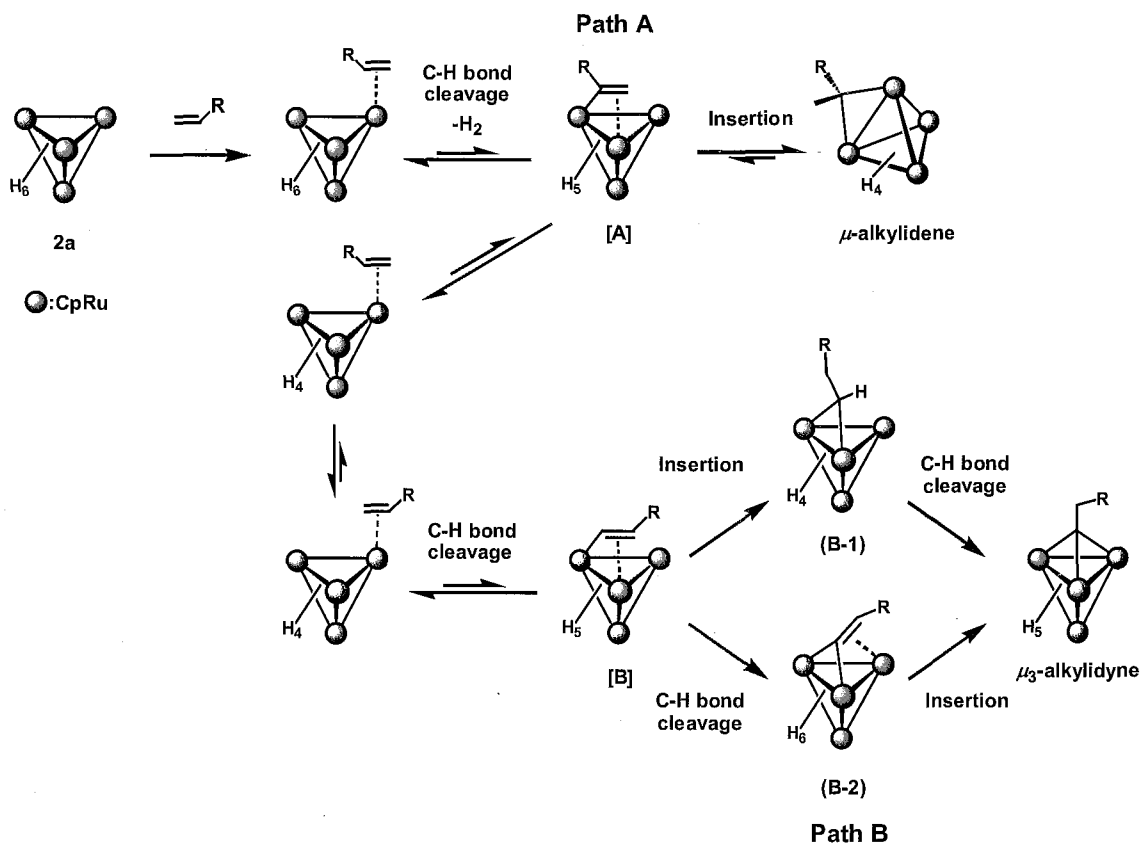
これまでの結果より、錯体 **2a** とオレフィンとの反応機構を推定した (Scheme 4 - 8)。錯体 **2a** は58電子錯体であり配位不飽和であることから、反応開始の段階で、錯体 **2a** は水素の増減なく、金属中心にオレフィンが配位することが可能である。まず、錯体 **2a** にオレフィンが配位し、ついでオレフィンの置換基側で脱水素を伴い C-H 結合が切断されると、 σ - π ビニル中間体 **[A]** が生成し、続いてビニル基の Ru-H 結合への挿入反応が起きることにより、架橋アルキリデン錯体 **16** が生成する (Path A)。架橋アルキリデン錯体 **16** の加熱により、三重架橋アルキリジン錯体 **19** が得られてきたことは、次のように考えられる。

架橋アルキリデン錯体 **16** を加熱すると、まず β 水素脱離により σ - π ビニル中間体 **[A]** を生成し、続いて還元的脱離反応によりオレフィンが η^2 配位した錯体を生成する。この配位したオレフィンの末端側で C-H 結合が切断されると、 σ - π ビニル中間体 **[B]** が生成する。次に反応の可能性として、1. σ - π ビニル中間体 **[B]** のビニル基が Ru-H 結合へ挿入し、架橋アルキリデン錯体が生成したのち、C-H 結合の切断反応により三重架橋アルキリジン錯体 **19** が生成する (Path B-1)。2. σ - π ビニル中間体 **[B]** の C-H 結合が切断され、架橋ビニリデン錯体が生成したのち、ビニリデン配位子が Ru-H 結合に挿入することにより三重架橋アルキリジン錯体 **19** が生成する (Path B-2) の2通りが考えられる。しかし系中では、中間体は観察することができず、反応経路がいずれかであるかは明らかではない。この η^2 オレフィン錯体の存在は、架橋プロピリデン錯体 **16a** とエチレンを反応させたときにプロピレンの脱離が観察されると同時に三重架橋エチリジン錯体 **14a** が生成してきたことから支持される。

別の反応機構として、配位したオレフィンがはじめに C-H 結合の切断ではなく、Ru-H 結合に

挿入する機構も考えられるが、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と1置換オレフィンとの反応では、中間体として三重架橋ビニリデン錯体が得られている¹⁰ことから、本反応においても挿入反応ではなく、C-H結合の切断が起きていると考えられる。

本反応では反応の前後で、錯体の水素原子数が2つ減少することから、反応過程において水素の脱離、もしくはオレフィンの水素化が起きていることが予想される。二核、三核ルテニウムポリヒドリド錯体と不飽和炭化水素類との反応では、水素脱離・基質の水素化のいずれも起きることが確認されている。錯体 **2a** とオレフィンの反応の追跡をした結果、オレフィンの水素化から生成するアルカンのシグナルは観察されなかった。また、水素のシグナルはCp基のシグナル領域と重なるため、発生の有無の確認は難しい。現在のところ、 η^2 オレフィン錯体から、錯体 **19** を与える過程内で、脱水素反応が進行していると考えている。



Scheme 4-8 錯体 **2a** とオレフィンとの推定反応機構

架橋アルキリデン錯体 **16** が速度論支配生成物として生成し、最終的には熱力学支配生成物である三重架橋アルキリジン錯体 **19** に収束する反応選択性の理由については、次のように考えら

れる。反応場の図として、錯体 **2a** と 1-ペンチンとの反応で用いた図を使って説明する (Figure 4-15)。この場合、Ru1 が Cp 基に覆われたルテニウム、Ru2 がオレフィンの配位するルテニウム、Ru3 が C-H 結合を切断するルテニウムとし、残り 1 つのルテニウムは省略した。この反応場が発現するためには、四核錯体 **2a** はヘキサヒドリド錯体である必要がある。ヘキサヒドリド錯体は、 D_{2d} 対称性を持つため、正四面体型から歪んだ構造をしているが、テトラヒドリド錯体は第2章第8節で示したように、 T_d 対称に近い構造をなす。ゆえに前述したように、反応の初期段階において脱水素化は起きていないと考えている。

配位する形式は3通りが考えられる。path B, C ではアルキル基と Cp 基とが空間的に近く、立体反発が大きいのにに対し、path A の場合はアルキル基が隣接する2つの Cp 基の間に位置するため、前者に比べ立体反発が相対的に小さくなる。これより、path A は速度論的支配になり、置換基側での C-H 結合の切断が起こり、架橋アルキリデン錯体 **16** が生成する。これに対し、path B, C の場合には末端側で C-H 結合の切断が起き、三重架橋アルキリジン錯体 **19** が生成する。

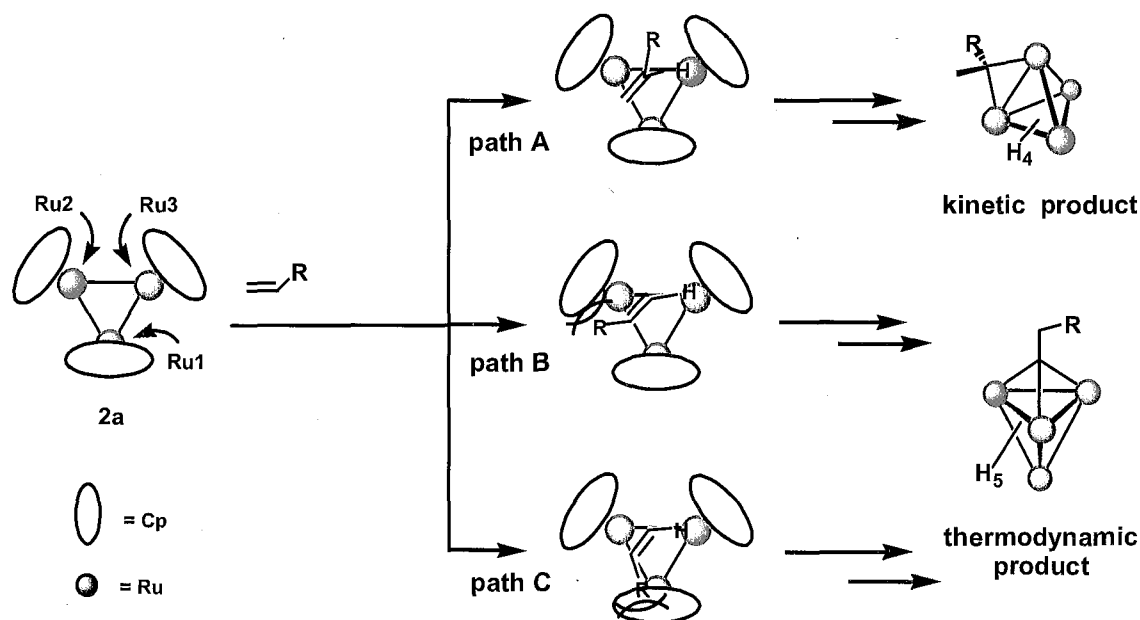


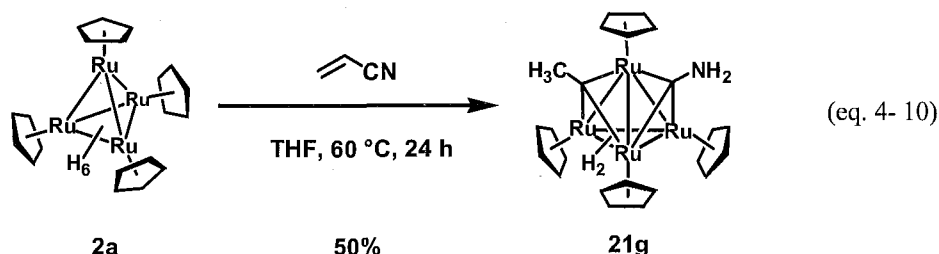
Figure 4-15 錯体 **2a** とオレフィンとの反応における選択性の推定機構

第3節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアクリロニトリルとの反応

第2節では、錯体 **2a** とオレフィンとの反応を検討し、C-H 結合によって四核ルテニウム架橋アルキリデン錯体 **16**、四核ルテニウム三重架橋アルキリジン錯体 **19** が生成することを明らかにした。本節では電子吸引性基を持つ置換オレフィンであるアクリロニトリルのどの結合が切断されるかに注目し、錯体 **2a** との反応を検討した。その結果、C-CN 結合が切断され、四核ルテニウムビス三重架橋アルキリジン錯体が生成することを明らかにした。

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアクリロニトリルとの反応

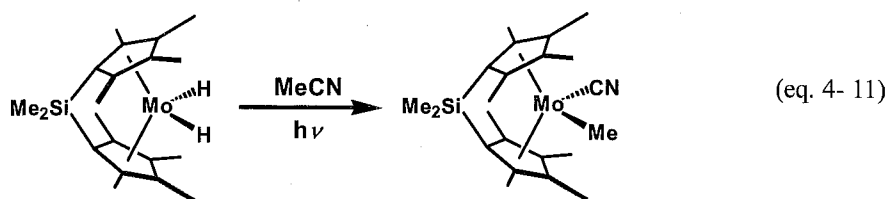
錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液に対し、アクリロニトリルを 1.3 倍モル量加えて、60 °C で 24 時間加熱した。アルミナカラムクロマトグラフィーで精製することにより、四核ルテニウムビス三重架橋アルキリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CNH}_2)$ (**21g**) を単離収率 50% で得た (eq. 4-10)。本反応は室温で 22 時間反応させた場合でも、同様に錯体 **21g** が生成した。錯体 **21g** は有機溶媒に対する溶解性が低く、ペンタンやトルエンにはほとんど溶解せず、テトラヒドロフランには溶解した。



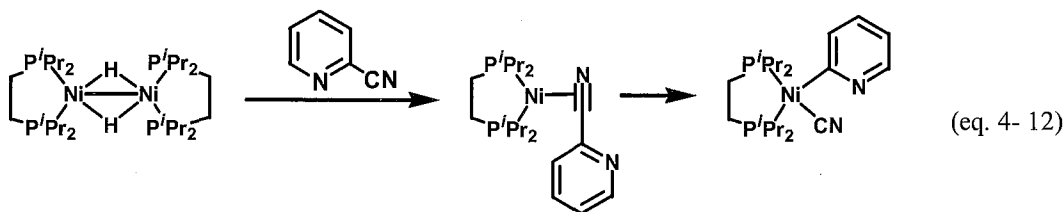
錯体 **21g** は、 ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトルおよび2次元相関 NMR スペクトルにより同定した。錯体 **21** は分子内に鏡面が存在し、Cp 基に基づくシグナルは、 ^1H NMR において積分強度比 2:1:1 の3種類のシグナルとして δ 4.57, 4.80, 4.90 に観察された。 ^{13}C NMR スペクトルにおいても3種類のシグナルとして、 δ 78.0, 78.7, 86.1 に観察された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは、 ^1H NMR において δ -14.52 に 2H 分の積分強度を持つ一重線として観察された。これは、他の四核ルテニウムビス三重架橋アルキリジン錯体で観察されたヒドリド配位子の化学シフト値によく似た位置に観察されている。メチル基に基づくシグナルが ^{13}C NMR スペクトルにおいて δ 52.3 に四重線 ($J_{\text{CH}} = 125.0$ Hz) として観察され、また ^1H NMR スペクトルにおいて δ 3.74 に 3H 分の積分強度を持つ一重線として観察された。HMQC スペクトルにおいて、この2つのシグナル間に相関があることを観察した。アミノ基の水素は ^1H NMR スペクトルにおいて δ 5.61 に 2H 分の積分強度を持つシグナルとして観察された。IR スペクトルにはアミノ基に基づく吸収は観察されなかった。 ^{13}C NMR スペクトルにおいて三重架橋炭素に基づくシグナルは δ 306.8 および 310.9

に観察された。HMBC スペクトルにおいて、 δ_c 310.9 と δ_H 3.74 のシグナル間に相関が観察されたことから、 δ_c 310.9 の炭素にメチル基が結合し、 δ_c 306.8 の炭素にアミノ基が結合していると考えるのが妥当である。¹H NMR により反応を追跡すると、中間体と考えられるシグナルが複数観察されたが、同定には至っていない。最終生成物は錯体 **21g** であった。

錯体 **21g** の生成機構についてはまだ不明であるが、C-CN 結合が切断されていることは明らかである。C-CN 結合の切断の報告は、1971 年に Burmeister らが初めて報告した。²³ 続いて Parkin らによる ansa-モリブドセン錯体を用いた光照射下でのアセトニトリルの C-CN 結合の切断 (eq. 4-11)。²⁴ などが報告されたが、2000 年以前にはわずかな例しか知られていなかった。²⁵



しかし、2000 年以降、数グループの集中的な研究により、単核錯体による報告が多くなされるようになってきた。^{26, 27, 28, 29, 30, 31, 32} Jones らは [(dippe)NiH₂]₂ (dippe = (Pr₂PCH₂)₂) を用いて 2-シアノピリジンとの反応で、 η^2 ニトリル錯体が生成したのち、加熱により C-CN 結合が切断されることを見出した (eq. 4-12)。この反応はシアノキノリンやアクリジン、ニトリルの C-CN 結合切断にも適用できることを明らかにしている。²⁷



²³ Burmeister, J. L.; Edwards, L. M. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1663.

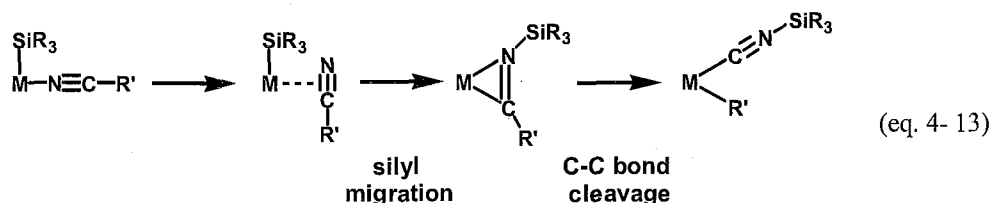
²⁴ Churchill, D.; Shin, J. H.; Hascall, T.; Hahn, J. M.; Bridgewater, B. M.; Parkin, G. *Organometallics* **1999**, *18*, 2403.

²⁵ a) Gerlach, D. H.; Kane, A. R.; Parshall, G. W.; Jesson, J. P.; Muetterties, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3543. b) Parshall, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2360. c) Morvillo, A.; Turco, A. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 103. d) Favero, G.; Movillo, A.; Turco, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 251. e) Murahashi, S.; Naota, T.; Nakajima, N. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 898. f) Adam, R.; Villiers, C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J. J. *Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 99. g) Abla, M. Yamamoto, T. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 267.

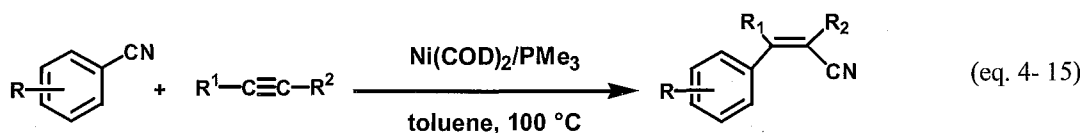
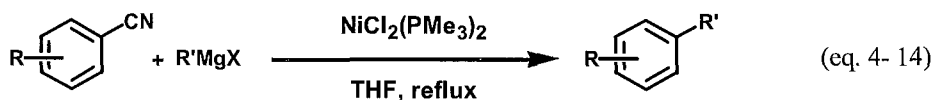
²⁶ For the cleavage of C-CN bonds, see: a) Marlin, D. S.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *42*, 4752. b) Liu, Q.-X.; Xu, F.-B.; Li, Q.-S.; Song, H.-B.; Zhang, Z.-Z. *Organometallics* **2004**, *23*, 610.

²⁷ a) García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 5544. b) García, J. J.; Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9547. c) Brunkan, N. M.; Brestensky, D. M.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3627. d) García, J. J.; Arévalo, A. Brunkan, N. M.; Jones, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3997.

Bergman, Brookhart ら、²⁸ Nakazawa ら²⁹ はそれぞれシリル基を有するロジウム、鉄錯体を用いたニトリルの C-CN 結合の切断を報告した。本反応では、シリル基が重要な役割を果たしている。 η^1 形式で配位したニトリルは η^2 配位に変化したのち、シリル基がニトリルの窒素上に移動し、 η^2 イミノアシル錯体になり、C-C 結合が切断され、最終的にアルキル(アリアル)-シリルイソシアニド錯体が生成する (eq. 4-13)。本反応はのちに Nakazawa らにより、トリエチルシランを用いた触媒反応に応用された。³⁰



触媒反応としては他にも Miller らによる Ni 触媒を用いたアリアルニトリルと Grignard 試薬とのクロスカップリング反応 (eq. 4-14)、³¹ Hiyama らによるアルキンのアリアルシアノ化反応³²などが報告されている (eq. 4-15)。これらの報告例は全て単核錯体を用いたものであり、多核錯体による C-CN 結合の切断としては、本反応が初めての例である。



錯体 **2a** とアセトニトリルとの反応も検討した。アセトニトリルとの反応は 60 °C で進行し、110 時間加熱すると、溶液は黒紫色から褐色へと変化した。¹H NMR スペクトルで反応が完全に進行したことを確認したあと、トルエンを加えると小豆色の沈殿が観察された。よく攪拌したあ

²⁸ a) Taw, F. L.; White, P. S.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4192. b) Taw, F. L.; Mueller, A. H.; Bergman, R. G.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9808.

²⁹ Nakazawa, H.; Kawasaki, T.; Miyoshi, K.; Suresh, C. H.; Koga, N. *Organometallics* **2004**, *23*, 117.

³⁰ Nakazawa, H.; Kamata, K.; Itazaki, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4004.

³¹ a) Miller, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6991. b) Miller, J. A.; Dankwardt, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1907. c) Miller, J. A.; Dankwardt, J. W.; Penney, J. M. *Synthesis* **2003**, 1643. d) Penney, J. M.; Miller, J. A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4989.

と濃赤色の上澄みを除去し、減圧下で溶媒を留去することで茶色の錯体 **A** を得た。この錯体 **A** は極めて溶解性が悪く、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランなどにはほとんど溶解せず、メタノールやジクロロメタンにわずかに溶けるのみであった。³³ 現在のところ、錯体 **A** の構造は明らかではない。¹H NMR スペクトルには、Cp 基が積分強度比 2:2:1 の 3 種類のシグナルとして観察されていることから分子内に鏡面を有することや、 δ 3.59 のシグナルから分子内にメチル基を有していることが分かる。³⁴ しかし、2 つ存在する炭素のうち、1 つが観察されないことや、 δ 3.59 のシグナルが 6H 分の積分強度で観察されるなど、説明ができない部分が残されている。おそらく、三重架橋、もしくは架橋炭素を有するのであろうが、溶解度が低いために ¹³C NMR スペクトルには観察されなかったと考えられる。

³² Nakao, Y.; Oda, S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13904.

³³ 錯体 **2a** に窒素原子が取り込まれると、溶解度が極めて悪くなる傾向が見られる。

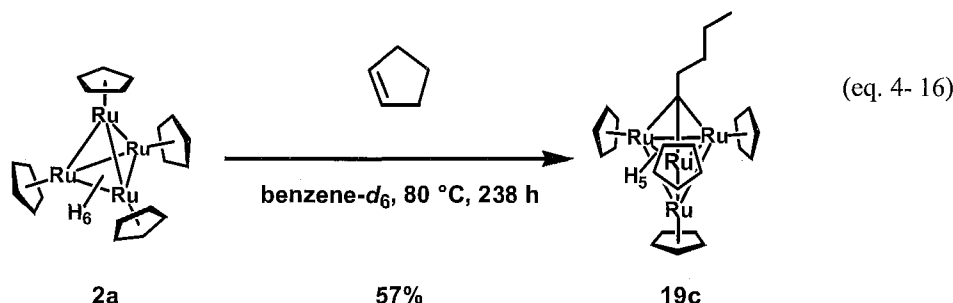
³⁴ Spectral data of complex derived from the reaction of **2a** with acetonitrile. ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, rt, δ /ppm): -14.25 (s, 3H ?, Ru-H), 3.59 (s, 6H, -CH₃), 5.02 (s, 10H, C₅H₅), 5.16 (s, 5H, C₅H₅), 5.42 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD, rt, δ /ppm): 55.6 (q, $J_{\text{CH}} = 127.1$ Hz, -CH₃), 80.8 (d, $J_{\text{CH}} = 177.5$ Hz, C₅H₅), 84.0 (d, $J_{\text{CH}} = 177.5$ Hz, C₅H₅), 87.6 (d, $J_{\text{CH}} = 178.2$ Hz, C₅H₅).

第4節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と環状不飽和炭化水素との反応

これまで錯体 **2a** と鎖状オレフィンとの反応を検討してきた。反応の対象を環状化合物に拡大することで、錯体 **2a** の反応場のサイズを見積もることが可能である。また、複数の金属中心の協奏的な相互作用により、これまででない形式での有機基質の活性化も期待できる。本節では、錯体 **2a** とシクロペンテン、インデン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエンとの反応を検討した

1) 錯体 **2a** とシクロペンテンとの反応

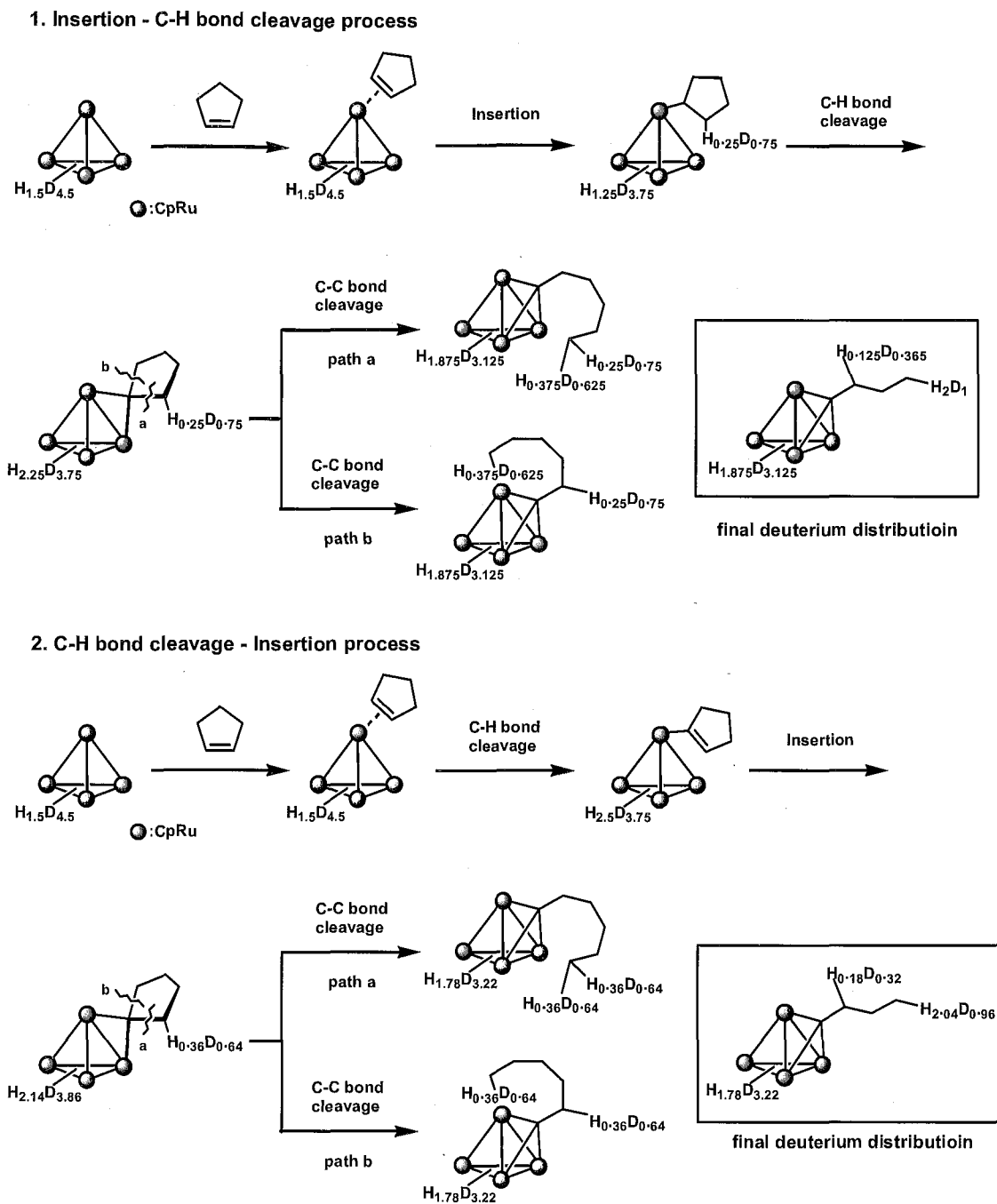
錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に対し、シクロペンテンを加えて、80 °C で 238 時間加熱した。原料錯体 **2a** がわずかに残存していたが、 δ -15.62 に生成物由来のシグナルが観察された。アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製し、四核ルテニウム三重架橋ペンチリジン錯体 **19c** を収率 57% で得た (eq. 4-16)。錯体 **19c** は錯体 **2a** と 1-ペンテンとの反応から既に合成し、同定している。反応で観察されるのは錯体 **2a** と錯体 **19c** のみであり、中間体は一切観察されない。



本反応では、シクロペンテンの C-C 結合が切断されている。反応機構に関し、知見を得るために、重水素化した錯体 **2a-d_n** (重水素化率 75%) とシクロペンテンとの反応を検討した。錯体 **2a-d_n** を toluene- d_8 溶液中、80 °C で 272 時間シクロペンテンと反応させると、ペンチリジン配位子の末端のメチル基、4 位の炭素上のメチレン水素に重水素が取り込まれたことを ^1H NMR スペクトルにより確認した。4 位のメチレン水素は、カップリングが複雑であり (錯体 **19c** の同定を参照)、積分比を算出できなかった。末端のメチル基は、およそ 0.86H 分が重水素に置換されていることが分かった。ヒドリド配位子はおよそ 2H 分が重水素に置換されていることも分かった。得られた重水素化分布から反応機構を推定した (Scheme 4-9)。

本反応では、中間体として錯体 **2a** とオレフィンとの反応から得られた架橋シクロペンチリデン錯体を経て進行するものと考えた。次節で示す錯体 **2a** とインデンとの反応からは、インデンがオレフィンと同様の反応形式で反応し、架橋インダニリデン錯体 **16g** が生成することからも、

類似の環状不飽和炭化水素であるシクロペンテンから架橋シクロペンチリデン錯体が生成することは妥当な推定である。反応形式としては、2通りが考えられる。1つは、配位したシクロペンテンの2重結合がルテニウム-ヒドリド間に挿入し、アルキル錯体が生成した後に、C-H結合が切断されて、架橋シクロペンチリデン錯体が生成する過程である。もう1つは、配位したシクロペンテンのC-H結合が切断され、ビニル錯体が生成した後に、挿入反応が起こり、架橋シクロペンチリデン錯体が生成する過程である。架橋シクロペンチリデン錯体は、第3のルテニウム中心によりC-C結合が切断されて、三重架橋ペンチリジン錯体 **19c** を与えるが、その切断部位は2通り考えられる。すなわち、重水素が取り込まれている炭素と架橋炭素間での切断 (**a**) と、反対側の炭素-架橋炭素間での切断 (**b**) である。この **a, b** の切断は等しい可能性で起こると考えられる。2通りの反応経路による最終的な重水素の分布をScheme 4-9に示したが、いずれの経路でもほとんど差は見られず、末端のメチル基ではおよそ1H分の水素が重水素に置換されていることが分かる。ラベル実験の結果では、約0.86H分が重水素に置換されており、これは誤差範囲内でこの反応機構を支持していると考えられる。2つの反応経路のいずれで進行しているかを区別することは、重水素分布の差がほとんどないことから難しい。



Scheme 4-9 錯体 2a とシクロペンテンの推定反応機構 (重水素分布)

このようなひずみの小さな環状化合物の C-C 結合切断反応に関する報告はほとんどない。過去の報告は、1) シクロプロパンやシクロブタンなどのひずみ化合物の反応、2) 分子内での C-C 結合切断などによるものである。ひずみの小さな環状化合物の C-C 結合切断反応としては、我々

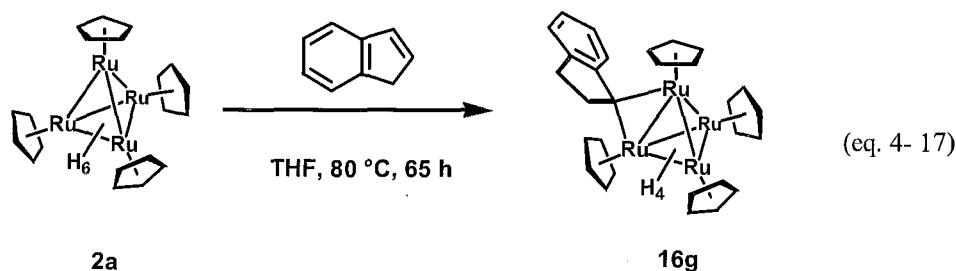
のグループによるシクロペンタジエンの C-C 結合切断反応、³⁵ Whitesides らによるシクロヘキサジエンの C-C 結合切断反応³⁶ が報告されている。Whitesides らによる報告は、三核ルテニウムドデカカルボニル錯体とシクロヘキサジエンとの反応から、三核アリル錯体が得られるとしているが、反応の詳細は明らかでない。

なお、錯体 **2a** と 1-メチル-1-シクロペンテンは、benzene-*d*₆ 中、80 °C で約 200 時間加熱したが未反応であった。二重結合に結合したメチル基が、オレフィンと金属中心との相互作用の際、立体的に配位を阻害するものと考えられる。また、環員数のより大きなシクロヘキセンと錯体 **2a** との反応では、tetrahydrofuran-*d*₈ 中、80 °C、74 時間という反応条件では、錯体 **2a** の転化率は 50% であり、新規生成物が確認されたが、同定には至っていない。

2) 錯体 **2a** とインデンとの反応

錯体 **2a** とシクロペンテンとの反応では、C-C 結合切断が起こることを明らかにした。次に錯体 **2a** とインデンとの反応を検討し、その結果インデンはオレフィンとして反応し、架橋アルキリデン錯体 **16g** が生成することを見出し、その構造を明らかにした。

錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液に対し、インデンを 5 倍モル量加え、80 °C で 65 時間加熱した。溶液の色は黒紫色から茶色に変化した。アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することで、四核ルテニウム架橋 1-インダニリデン錯体³⁷ ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}_9\text{H}_8)$) (**16g**) を主生成物として得た (eq. 4-17)。しかし、同時に副生した未同定の錯体を分離することができず、単離収率は算出することができなかった。



錯体 **16g** は ¹H NMR, ¹³C NMR スペクトルにより同定した。インダン環が架橋配位子として複数の金属中心と相互作用した例は、小嶋の報告した二核鉄架橋インダニリデン錯体

³⁵ Suzuki, H.; Takaya, Y.; Takemori, T.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779.

³⁶ Whitesides, T. H.; Budnik, R. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 87.

³⁷ 正確な名称は架橋 2,3-ジヒドロ-1*H*-インデン-1-イリデン ($\mu\text{-}2,3\text{-dihydro-1H-inden-1-ylidene}$) 錯体になるが、あまりに煩雑なので、架橋 1-インダニリデン ($\mu\text{-}1\text{-indanylidene}$) 錯体とした。

($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂Fe₂($\mu\text{-H}$)₂($\mu\text{-C}_9\text{H}_8$) のみである。³⁸ 錯体 **16g** はインダン環が鏡面上に存在する構造であり、¹H NMR スペクトルにおいて Cp 基に基づくシグナルは積分強度比 2:1:1 の3種類のシグナルとして、 δ 4.06, 4.51, 4.58 に観察された。架橋炭素に基づくシグナルは δ 187.6 に観察され、ヒドリド配位子に基づくシグナルは δ -14.22, -12.79 に計4H分の積分強度を持つシグナルとして観察された。これは、既に報告した四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 **16** の化学シフト値とよく似ており、その構造を支持するものである。メチレン水素に基づくシグナルは ¹H NMR スペクトルには三重線として δ 3.30, 3.46 に、¹³C NMR スペクトルには δ 37.5, 66.2 に観察され、9位の炭素は ¹³C NMR スペクトルで δ 168.6 に観察された。この化学シフト値は二核鉄架橋インダニリデン錯体の値に近く (Figure 4-16)、錯体 **16g** の構造を支持するものである。 δ c 62.3 のシグナルの結合定数 J_{CH} 値は読み取ることができなかった。

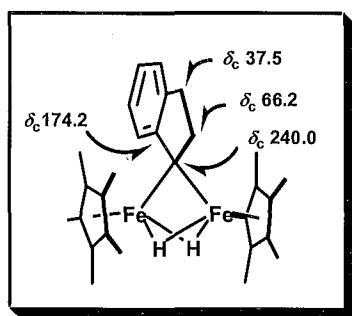


Figure 4-16 二核鉄インダニリデン錯体の主な化学シフト値

四核ルテニウム架橋 1-インダニリデン錯体 **16g** の分子構造

トルエン溶液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することにより析出した黒色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。Ru₄ に結合した Cp 環にはディスオーダーが観察され、一方の占有率を 43.0%、もう一方を 57.0% とすることで構造を精密化した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、ディスオーダーしている炭素原子を除く全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **16g** の分子構造を Figure 4-17 に、結晶学的データと測定条件を Table 4-8 に、主な結合長、結合角を Table 4-9 に示した。

³⁸ 小嶋 貴博, 学位論文, 東京工業大学, 2005.

Table 4-8 錯体 16g の結晶学的データと測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	C ₂₉ H ₃₂ Ru ₄	Diffractometer	R-Axis RAPID
formula weight	784.83	θ range/deg	2.47–27.24
<i>T</i> /K	183(2)	limiting indices	0 ≤ <i>h</i> ≤ 20
crystal system	Monoclinic		0 ≤ <i>k</i> ≤ 12
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i> (No. 14)		–22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
<i>a</i> /Å	16.2432(14)	2 θ _{max} /deg	55
<i>b</i> /Å	9.5318(7)	reflections collected	19054
<i>c</i> /Å	17.1595(13)	reflections unique (<i>R</i> _{int})	5929 (0.0453)
α /deg		absorption correction	Empirical
β /deg	107.774(3)	max and min transmissn	1.2597, 0.5931
γ /deg			
<i>V</i> /Å ³	2529.9(3)	[Refinement]	
<i>Z</i>	4	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>))	0.0734, 0.1660
<i>D</i> _{calcd} /g cm ^{–3}	2.060	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0777, 0.1675
<i>F</i> (000)	1528	Data/restraints/parameters	5584/0/317
μ (Mo K α)/mm ^{–1}	2.358	GOF on <i>F</i> ²	1.311
crystal size/mm	0.300 × 0.200 × 0.050	$\Delta\rho$ /e Å ^{–3}	1.416, –1.273
crystal form, color	platelet, black		

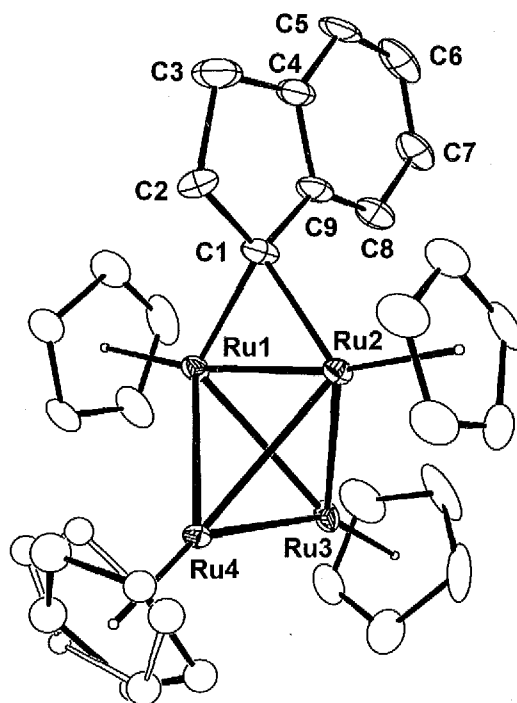


Figure 4-17 錯体 16g の分子構造

Table 4-9 錯体 16g の主な結合距離、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.5110(12)	Ru(1)-Ru(3)	2.8510(13)	Ru(1)-Ru(4)	2.8406(12)
Ru(2)-Ru(3)	2.8454(12)	Ru(2)-Ru(4)	2.8589(12)	Ru(3)-Ru(4)	2.6354(13)
Ru(1)-C(1)	2.064(11)	Ru(2)-C(1)	2.078(12)	C(1)-C(2)	1.513(18)
C(2)-C(3)	1.59(2)	C(3)-C(4)	1.51(2)	C(4)-C(5)	1.40(2)
C(4)-C(9)	1.408(17)	C(5)-C(6)	1.35(3)	C(6)-C(7)	1.40(2)
C(7)-C(8)	1.398(18)	C(8)-C(9)	1.36(2)	C(1)-C(9)	1.477(17)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	63.96(3)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	63.49(3)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	52.31(3)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	62.22(3)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	52.28(3)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	62.62(3)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	63.73(3)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	64.24(3)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	62.75(3)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	62.22(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	55.17(3)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	55.03(3)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	74.6(4)				

錯体 16g は2つのルテニウム間に架橋インダニリデン配位子を有する。Ru-Ru 間距離には、これまで構造を明らかにしてきた四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体と同様に、偏りが観察された。短結合は、架橋配位子が存在する Ru1-Ru2 間 (2.5110(12) Å) と、それとねじれの位置にある Ru3-Ru4 間 (2.6354(13) Å) である。また、長結合は Ru1-Ru3 (2.8510(13) Å), Ru1-Ru4 (2.8406(12) Å), Ru2-Ru3 (2.8454(12) Å), Ru2-Ru4 (2.8589(12) Å) であった。Ru-C1 間距離は、2.064(11) Å, 2.078(12) Å であり、Ru-C σ 結合に相当した。インダン環の炭素間距離を Figure 4-18 に示した。C6 リングの炭素間距離は 1.35(3) Å から 1.408(17) Å の間であり、芳香族性炭素間距離に相当し、また C5 リングの C1-C9, C1-C2, C2-C3, C3-C4 間距離は 1.447(17) Å から 1.59(2) Å の間であり、C-C 単結合距離に相当した。

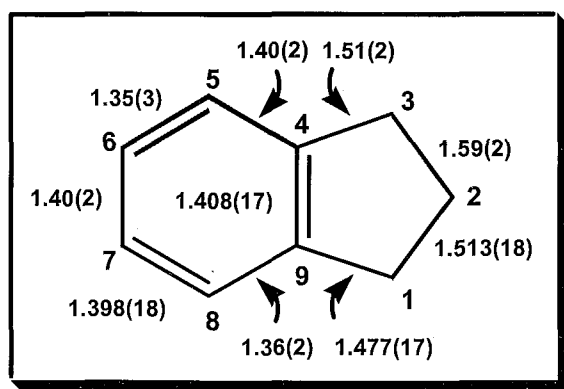
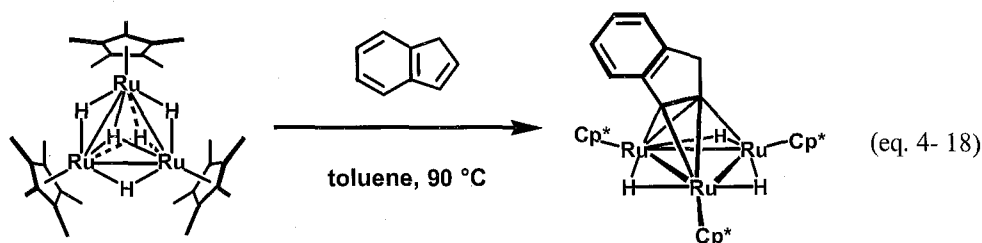


Figure 4-18 インダン環の炭素環距離

三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とインデンとの反応からは、垂直配位型アルキン錯体が生成する (eq. 4-12)。¹¹ 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体は Cp*基が三角柱状の反応場を保持しているため、インデンは稜上には安定に配位できず、立体反発を避けるように反応場の内側へ倒

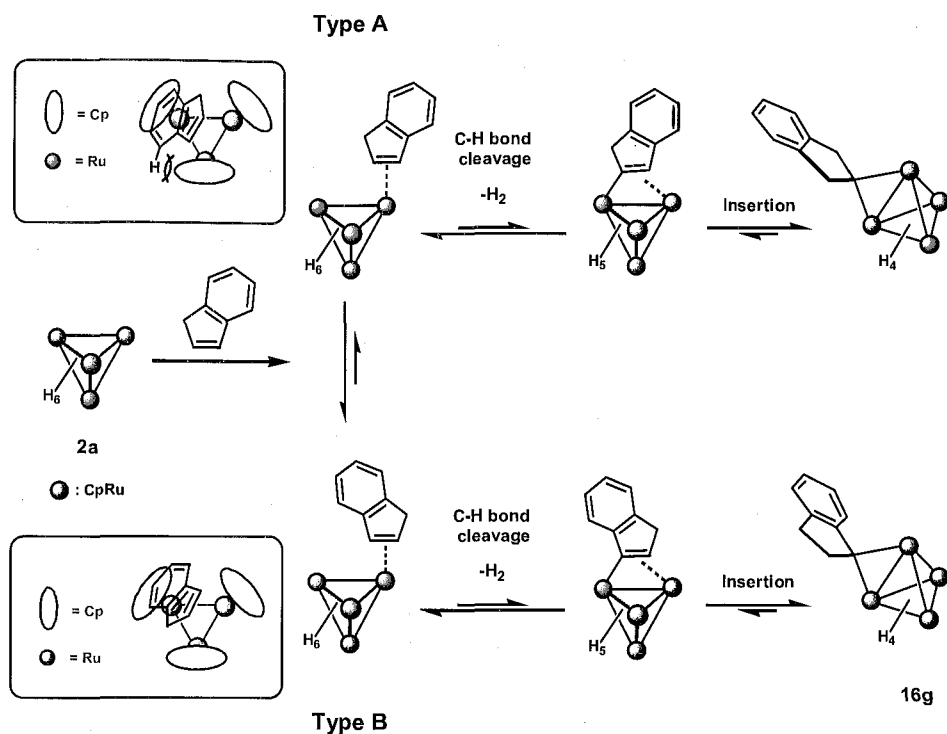
れ込む形式で取り込まれている。これに対し、錯体 **16g** ではインダン環は安定に稜上に存在している。これは Cp 基の立体反発が小さいためであり、これより錯体 **2a** はインデンのような比較的サイズの大きな基質に対しても、稜において十分な大きさの反応場を提供できることを示している。これは、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a** の反応場の決定的な違いであり、錯体 **2a** の反応場の大きな特徴である。



推定反応機構

本反応を ^1H NMR で追跡したところ、インデンの水素化生成物であるインダンに特徴的なスペクトルは観察されなかった。鎖状オレフィンとの反応で考察したように、配位不飽和な錯体 **2a** にインデンが配位して反応は開始すると考えられる。 ^1H NMR スペクトルには水素分子は $\delta 4.5$ 付近に観察されるが、Cp 基のシグナルと重なり、シグナルの帰属はできなかった。

オレフィンで考察した推定反応機構をふまえ、反応機構は Scheme 4 - 10 のように推定した。錯体 **2a** にまずインデンが配位する。配位には、C6 リングが外側に向く場合 (**A**) と内側に向く場合 (**B**) の 2 通りが考えられる。**A** の配位形式の場合、Cp 基との立体反発が大きく、**B** に比べ不利である。従って、反応は **B** の配位形式で優先的に進行するものと考えられる。生成物は芳香環の隣接位で架橋配位した錯体を得られてくるが、この選択性はこの配位の段階で発現する。配位したインデンは隣接したルテニウムにより C-H 結合が切断され、 $\sigma\pi$ -ビニル中間体が生成し、続いてビニル基が Ru-H 結合に挿入することにより、錯体 **16g** が生成する。

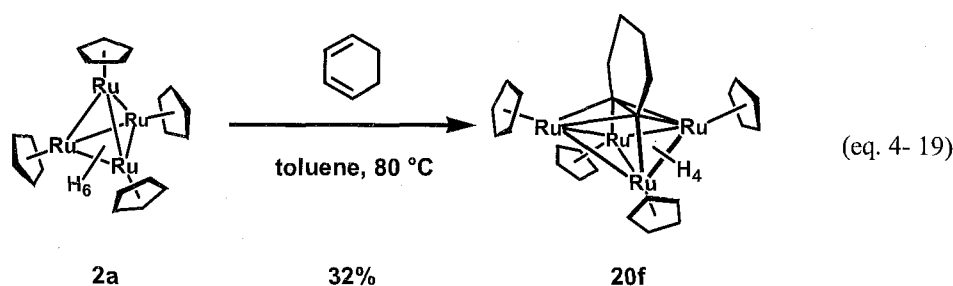


Scheme 4-10 錯体 **2a** とインデンとの推定反応機構

3) 錯体 **2a** とシクロヘキサジエンとの反応

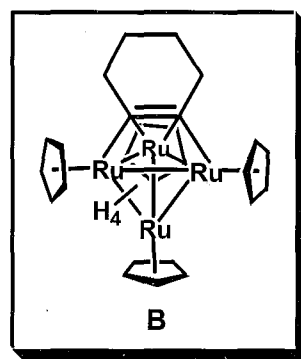
錯体 **2a** とインデンとの反応から、錯体 **2a** はインデンを取り込むのに十分な大きさの反応場を有することが分かった。引き続き反応場の大きさを評価するため、環状ジエンであるシクロヘキサジエンとの反応を行った。その結果、インデンの場合と異なり、金属間結合が切断されたバタフライ型四核ルテニウムシクロヘキシン錯体が生成することを明らかにした。

錯体 **2a** のトルエン溶液に対し、等モル量の 1,3-シクロヘキサジエンを加え、80 °C で加熱した。127 時間加熱したが錯体 **2a** が残存していたので、2 倍モル量の 1,3-シクロヘキサジエンを加え、80 °C で 23 時間加熱した。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、2 種類のバンドを回収した。赤紫色のバンドからバタフライ型シクロヘキシン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)$ (**20f**) を単離収率 32% で得た (eq. 4-19)。真紅色のバンドからは、錯体 **20f** および未知の錯体 **B** の混合物が得られてきた。アルミナカラムクロマトグラフィーでは、真紅・赤紫の順でバンドが展開されてきた。



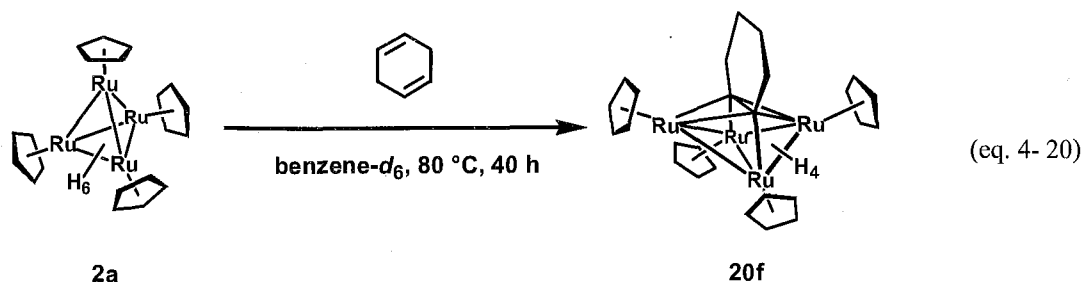
錯体 **20f** は ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトルおよび2次元相関 NMR スペクトルにより同定した。錯体 **20f** はシクロヘキシン配位子に対して平行および垂直方向に鏡面を有する構造であり、 ^1H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが積分強度比 1:1 の2種類のシグナルとして δ 4.53, 4.58 に、 ^{13}C NMR スペクトルにおいても2種類のシグナルとして δ 76.9, 77.3 に観察された。メチレン水素に基づくシグナルは δ 1.81, 3.41 に 4H 分ずつ観察され、COSY スペクトルによりこの2つのシグナルに相関があることを確認した。メチレン炭素に基づくシグナルは δ 25.8, 57.1 に観察され、炭素-水素間の連結は HMQC スペクトルにより確認した。架橋アルキン炭素に基づくシグナルは δ 181.4 に観察された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは δ -15.36 に 4H 分の強度を持つ一重線として観察された。ヒドリド配位子の架橋様式、および動的過程を観察することを目的とし、錯体 **20f** の温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した。測定溶媒に tetrahydrofuran- d_8 を用いて、 -100°C まで温度を下げたが、全てのシグナルに大きな変化は見られなかった。これより、4つのヒドリド配位子は -100°C においても速い配位サイト交換を起こしていると考えられる。

真紅色のバンドから得られた錯体 **B** の ^1H NMR スペクトルには、Cp 基に基づくシグナルが δ 4.46, 4.55, 4.82 に積分強度比 1:2:1 の3種類のシグナルとして観察され、メチレン水素は、 δ 1.8~3.2 に多重線として計 8H 分観察された。また、 ^{13}C NMR スペクトルには δ 160 にシグナルが観察された。このデータから、錯体 **B** は $\mu_3\text{-}\eta^2$ 平行配位型シクロヘキシン錯体と推定している。次にシクロオクタジエンとの反応から得られる類似構造の $\mu_3\text{-}\eta^2$ 平行配位型シクロオクチン錯体 **22** について述べるが、この錯体 **22** とスペクトルデータがよく似ていることも、この推定を裏付ける根拠である。錯体 **B** は溶液状態では不安定で、室温で数時間放置しておくと、錯体 **20f** に変化する。



1,3-シクロヘキサジエンの異性体である 1,4-シクロヘキサジエンとの反応についても検討した。錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に対し、3 倍モル量の 1,4-シクロヘキサジエンを加えて、 80°C で 40 時間反応させたところ、錯体 **20f** のみが生成していることを ^1H NMR スペクトルにより確認した (eq. 4-20)。これから、シクロヘキサジエン内の二重結合の位置が異なっても、生成物は同一で

あることがわかった。



バタフライ型四核ルテニウムシクロヘキシン錯体の分子構造

トルエン溶液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することにより析出した黒色柱状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **20f** の分子構造を Figure 4 - 19, Figure 4 - 20 に、結晶学的データと測定条件を Table 4 - 10 に、主な結合長、結合角を Table 4 - 11 に示した。

Table 4 - 10 錯体 **20f** の結晶学的データと測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Ru}_4$	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	748.80	θ range/deg	1.81–27.66
T/K	183(2)	limiting indices	$0 \leq h \leq 12$
crystal system	Monoclinic		$0 \leq k \leq 13$
space group	$P2_1/c$ (No. 14)		$-29 \leq l \leq 29$
$a/\text{\AA}$	9.97500(10)	$2\theta_{\text{max}}/\text{deg}$	55
$b/\text{\AA}$	10.00840(10)	reflections collected	20548
$c/\text{\AA}$	22.5345(4)	reflections unique (R_{int})	5442 (0.0248)
α/deg		absorption correction	Empirical
β/deg	94.9170(4)	max and min transmissn	1.0980, 0.8722
γ/deg			
$V/\text{\AA}^3$	2241.43(5)	[Refinement]	
Z	4	R_1, wR_2 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0391, 0.0989
$D_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	2.219	R_1, wR_2 (all data)	0.0408, 0.1002
$F(000)$	1456	Data/restraints/parameters	5138/0/294
μ (Mo $K\alpha$)/ mm^{-1}	2.655	GOF on F^2	1.137
crystal size/mm	$0.400 \times 0.300 \times 0.200$	$\Delta\rho/e \text{\AA}^{-3}$	2.459, -1.453
crystal form, color	block, black		

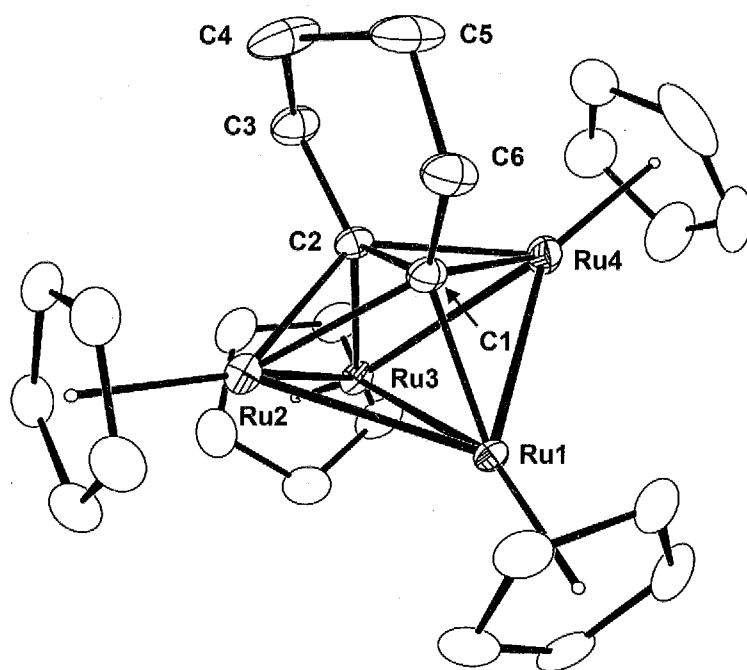


Figure 4 - 19 錯体 20f の分子構造

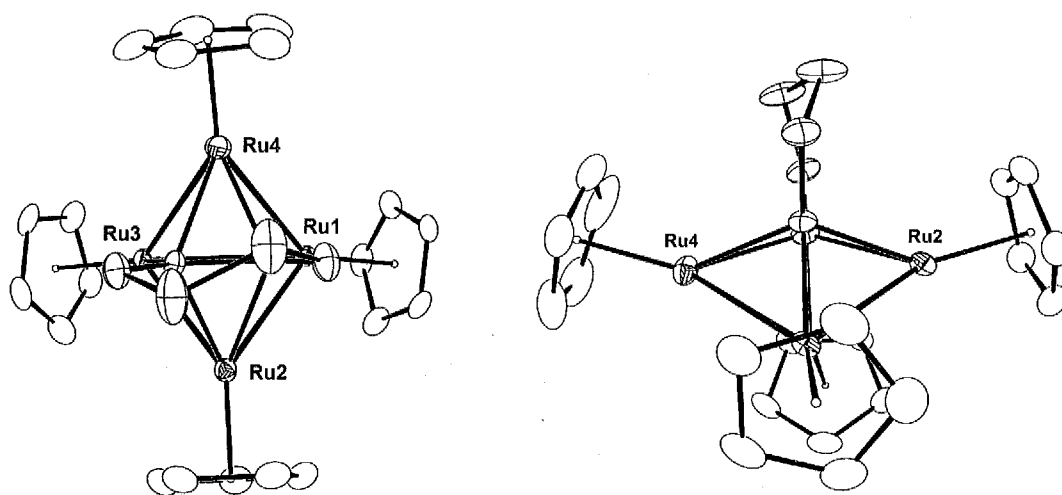


Figure 4 - 20 錯体 20f の分子構造 (左 : top view, 右 : side view)

Table 4-11 錯体 **20f** の主な結合長および結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.6984(4)	Ru(1)-Ru(3)	2.8806(4)	Ru(1)-Ru(4)	2.7536(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.7114(5)	Ru(3)-Ru(4)	2.7472(5)	Ru(1)-C(1)	2.063(4)
Ru(2)-C(1)	2.156(4)	Ru(2)-C(2)	2.139(4)	Ru(3)-C(2)	2.099(4)
Ru(4)-C(1)	2.185(5)	Ru(4)-C(2)	2.175(4)	C(1)-C(2)	1.503(6)
C(2)-C(3)	1.492(6)	C(3)-C(4)	1.525(7)	C(4)-C(5)	1.490(8)
C(5)-C(6)	1.511(7)	C(1)-C(6)	1.501(6)		
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	64.346(12)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	57.608(11)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	58.530(11)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	63.157(12)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	58.046(11)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	89.364(14)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	89.231(15)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	58.313(12)		

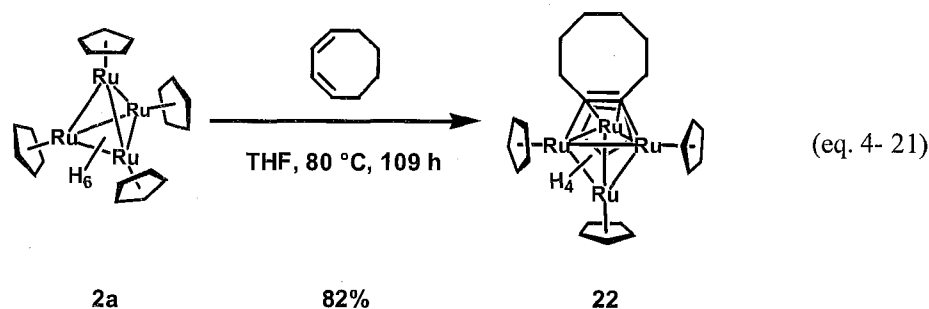
錯体 **20f** はバタフライ型構造をとり、シクロヘキシン配位子が $\mu_3-\eta^2:\eta^2$ 配位していることが分かった。Ru-Ru 間距離は、hinge 間である Ru1-Ru3 間が最も長く、2.8806(4) Å であった。hinge-wingtip 間距離は、2.6984(4)から 2.7536(5) Å の間で観察された。hinge-アルキン炭素間距離、すなわち Ru1-C1 および Ru3-C2 間距離は、それぞれ 2.063(4) Å, 2.099(4) Å であり、Ru-C σ 結合距離に相当した。これに対して、wingtip-アルキン炭素間距離、すなわち Ru2-C1, Ru2-C2 および Ru4-C1, Ru4-C2 間距離は、それぞれで 2.156(4) Å, 2.139(4) Å, 2.188(5) Å, 2.175(4) Å であり、Ru-C π 結合に相当する距離であった。C1-C2 間距離は 1.503(6) Å であり、炭素-炭素二重結合距離よりも大きく伸張し、単結合距離に近い。これは、他のバタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体とよく似た傾向である。

本章第1節で既に述べたように、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とシクロヘキサジエンとの反応では、 $\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2$ ベンゼン錯体が生成するが、錯体 **2a** はバタフライ型シクロヘキシン錯体を与えた。このような反応の差が生じるのは、錯体 **2a** は三核錯体に比べ三核反応場が狭いことから、三核平面に対してシクロヘキサジエンが平行に配位することができないためであると考えられる。

4) 錯体 **2a** とシクロオクタジエンとの反応

シクロヘキサジエンからさらに環員数を大きくした際に、反応がどのように変化するのは興味深い点である。続いて、錯体 **2a** とシクロオクタジエンとの反応を行い、シクロオクチン配位子が $\mu_3-\eta^2$ 平行配位型で四核錯体骨格に配位した錯体が生成することを明らかにした。

錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液に対し、3 倍モル量の 1,3-シクロオクタジエンを加え、80 °C で 109 時間加熱した。溶液の色は、黒紫色から暗赤色に変化した。アルミナカラムクロマトグラフィーで精製することで、四核ルテニウム $\mu_3-\eta^2$ -平行配位型シクロオクチン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄H₄($\mu_3-\eta^2$ (//)-C₈H₁₂) (**22**) を単離収率 82% で得た (eq. 4-21)。



錯体 **22** は ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトルおよび2次元相関 NMR スペクトルにより同定した。錯体 **22** は配位したシクロオクチン環の架橋炭素結合を垂直に2等分する鏡面を有しており、 ^1H NMR スペクトルにおいて Cp 基に基づくシグナルが $\delta 4.37, 4.67, 4.80$ に積分強度比 1:2:1 で観察された。錯体 **22** はテトラヒドリド錯体であり、ヒドリド配位子は $\delta -19.71$ に幅広な一重線として ($w_{1/2} = 324.0$ Hz) 1H 分、および $\delta -14.80$ に幅広な一重線として ($w_{1/2} = 135.7$ Hz) 3H 分の積分強度で観察された。ヒドリド配位子の動的挙動については後述する。シクロオクチン環の各炭素に結合したメチレン水素に基づくシグナルは、 $\delta 1.85 \sim 2.91$ に6種類のシグナルとして非等価に観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには、三重架橋平行配位型アルキン炭素が $\delta 168.7$ に観察された。Cp 基に基づくシグナルは3種類のシグナルとして $\delta 71.3, 78.6, 78.9$ に観察され、 ^1H NMR スペクトルの結果と一致した。シクロオクチン環の6つのメチレン炭素に基づくシグナルは、 ^1H NMR スペクトルの結果と異なり高磁場側から $\delta 28.0, 32.1, 49.0$ の3種類のシグナルとして観察された。各炭素-水素間の連結は、2次元相関 NMR スペクトルにより確認した (Figure 4 - 21)。HMQC スペクトルには3種類の各環炭素に対して、それぞれ2つずつのクロスピークが観察され、各炭素に結合した水素は非等価であることを確認した。

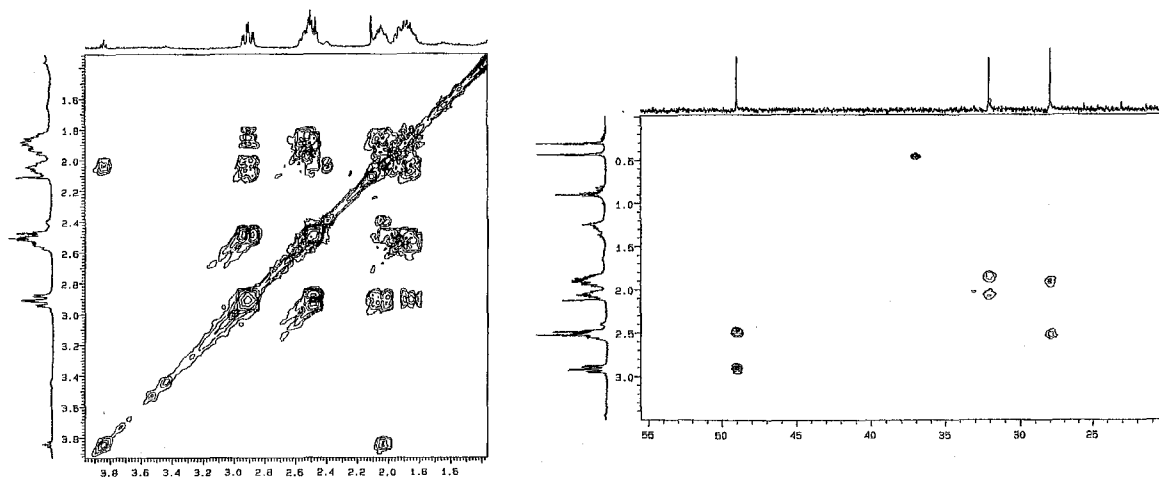


Figure 4 - 21 錯体 **22** の2次元相関 NMR (左: COSY, 右: HMQC)

錯体 **22** のヒドリド配位子は室温において幅広な2種類のシグナルとして観察されたため、温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した (Figure 4-22)。なお、図中の*は系中に含まれる不純物を示している。測定溶媒には toluene- d_8 を用いた。降温に従い、 δ -19.71 のシグナルは徐々に鋭くなっていき、また δ -14.80 のシグナルは -40°C で2種類のシグナルに分裂した。最終的に -70°C で low temperature limit に達し、 δ -19.39, -14.80 , -13.60 に積分強度比 1:1:2 の3種類のシグナルとして観察された。また、昇温すると δ -19.71, -14.80 のシグナルは次第に融合し、 100°C で1種類のシグナルとして観察された。Cp 基に基づくシグナルは $-70 \sim 100^\circ\text{C}$ の間で変化せず、メチレン水素に基づくシグナルは降温に従い、シグナルが幅広化していったが、大きな変化は観察されなかった。ヒドリド配位子の架橋様式、位置についてはまだ明らかではない。

次に 1,4-シクロオクタジエンとの反応を検討した。錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に対して、3倍モル量の 1,4-シクロオクタジエンを加えて、 80°C で 66 時間加熱した。 ^1H NMR スペクトル測定により、錯体 **22** のみが生成していることを確認した (eq. 4-22)。

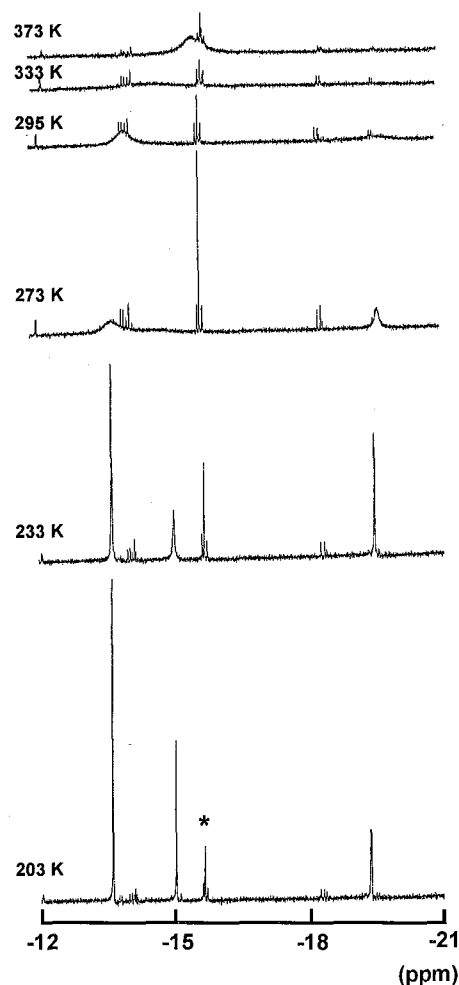
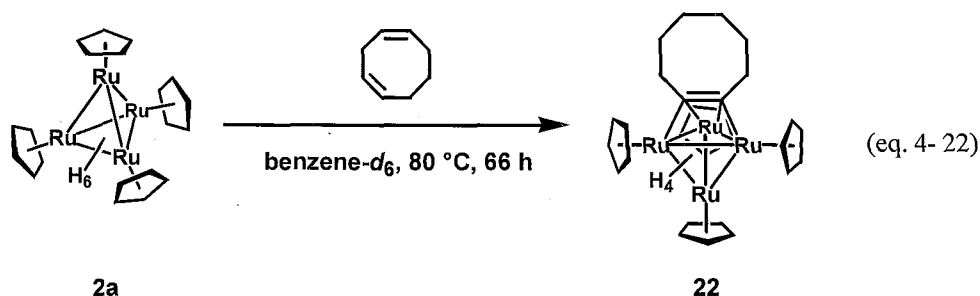


Figure 4-22 錯体 **22** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8)



μ_3 - η^2 -平行配位型シクロオクチン錯体の分子構造

トルエン溶液を -30°C で静置することにより析出した黒色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、

Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **22** の分子構造をFigure 4 - 23に、結晶学的データと測定条件をTable 4 - 12に、主な結合長、結合角をTable 4 - 13に示した。

Table 4 - 12 錯体 **22** の結晶学的データと測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	C ₂₈ H ₃₆ Ru ₄	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	776.85	θ range/deg	2.65–29.93
<i>T</i> /K	183(2)	limiting indices	0 ≤ <i>h</i> ≤ 13 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
crystal system	Monoclinic	2 θ_{max} /deg	60
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (No. 11)	reflections collected	14716
<i>a</i> /Å	9.4502(3)	reflections unique (<i>R</i> _{int})	3728 (0.0273)
<i>b</i> /Å	10.6731(5)	absorption correction	Empirical
<i>c</i> /Å	12.2624(4)	max and min transmissn	1.1963, 0.7492
α /deg		[Refinement]	
β /deg	93.3440(9)	<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>))	0.0360, 0.0907
γ /deg		<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0407, 0.0937
<i>V</i> /Å ³		Data/restraints/parameters	3686/0/189
<i>Z</i>	2	GOF on <i>F</i> ²	1.093
<i>D</i> _{calcd} /g cm ⁻³	2.090	$\Delta\rho$ /e Å ⁻³	0.802, –1.230
<i>F</i> (000)	760		
μ (Mo K α)/mm ⁻¹	2.414		
crystal size/mm	0.300 × 0.200 × 0.050		
crystal form, color	platelet, black		

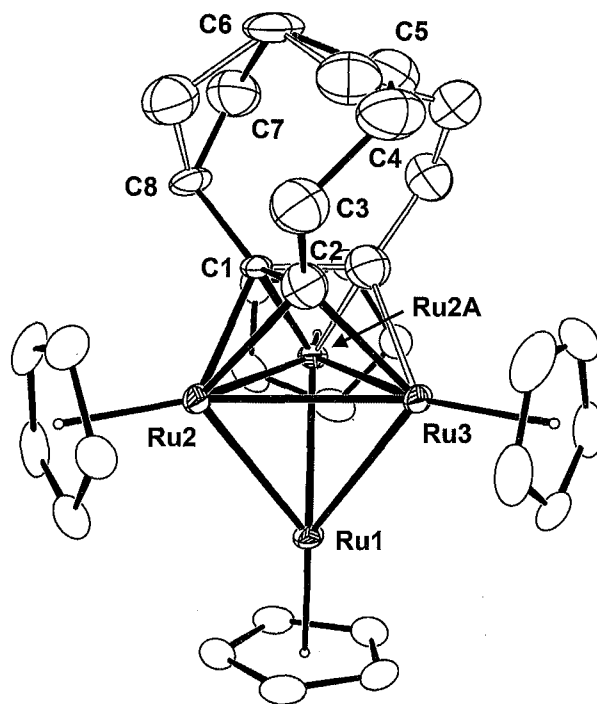


Figure 4 - 23 錯体 **22** の分子構造

Table 4 - 13 錯体 **22** の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.7618(4)	Ru(1)-Ru(3)	2.8000(5)	Ru(2)-Ru(2A)	2.7887(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.8078(4)	Ru(2)-C(1)	2.093(3)	Ru(2)-C(2)	2.076(6)
Ru(3)-C(2)	2.105(6)				
C(1)-C(2)	1.469(7)	C(2)-C(3)	1.515(9)	C(3)-C(4)	1.555(11)
C(4)-C(5)	1.584(10)	C(5)-C(6)	1.606(12)	C(6)-C(7)	1.633(10)
C(7)-C(8)	1.395(9)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.355(11)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(2A)	59.677(7)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	59.010(10)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(2A)	60.646(14)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.635(10)	Ru(2)-Ru(2A)-Ru(3)	60.224(7)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(2A)	59.552(14)				
C(1)-C(2)-Ru(2)	70.0(3)	C(2)-C(1)-Ru(2)	68.8(2)	C(2)-C(1)-Ru(2A)	110.6(3)
C(1)-C(2)-Ru(3)	106.5(3)				

錯体 **22** は、3つのルテニウムに対し、シクロオクチン配位子が $\mu_3-\eta^2$ -平行配位型で配位した構造であることを明らかにした。Table 4 - 14にこれまで報告された四核 $\mu_3-\eta^2$ -平行配位型アルキン錯体を示したが、これから分かるようにこの配位形式の四核錯体は報告例が少なく、錯体 **22** がおそらく9報目である。Ru-Ru 間距離には2.7618(4) Å (Ru1-Ru2), 2.8000(5) Å (Ru1-Ru3), 2.7887(6) Å (Ru2-Ru2A), 2.8078(4) Å (Ru2-Ru3) の4種類があるがそれらの間には大きな差異はなかった。C1-C2-Ru3-Ru2Aの二面角は、 -2.51° であり、C1-C2結合はRu3-Ru2Aに対して平行である。アルキン炭素間距離 (C1-C2) は1.469(7) Åであった。Table 4 - 14と比較するとやや長めであるが、これまで報告された範囲内であるといえる。

Table 4 - 14 四核 $\mu_3-\eta^2$ -平行配位型アルキン錯体のアルキン炭素間距離

complexes	C-C _{alkyne} (Å)	ref.
Os ₄ (CO) ₉ (C ₉ H ₇)($\mu_3-\eta^2$ -C ₉ H ₆)H	1.42(2)	39
(η^5 -C ₅ H ₅)WOS ₃ (CO) ₁₀ ($\mu_3-\eta^2$ -CCH ₃){ $\mu_3-\eta^2$ -CH ₃ CC(C ₆ H ₄ CH ₃)}	1.35(2)	40
(η^5 -C ₅ Me ₅)Mo ₂ Co ₂ (CO) ₂ S ₃ ($\mu_3-\eta^2$ -PhCCH)	1.356(17)	41
(η^5 -C ₅ H ₅)WOS ₃ (CO) ₁₀ { $\mu_3-\eta^2$ -C ₂ (C ₆ H ₄ CH ₃) ₂ }H	1.45(6), 1.38(6)	42
(η^5 -C ₅ H ₅)WOS ₃ (CO) ₁₀ { $\mu_3-\eta^2$ -C ₂ (CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ }H	1.399(18)	
IrRu ₃ (CO) ₁₁ ($\mu_3-\eta^2$ -PhCCPh)H	1.399(10)	43
IrRu ₃ (CO) ₁₁ ($\mu_3-\eta^2$ -MeCCMe)H	1.385(12)	
Os ₄ (CO) ₉ (η^7 -Ph ₂ C ₂)($\mu_3-\eta^2$ -PhCCPh)H ₂	1.44(1)	44

³⁹ Chen, H.; Fajardo, M. Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, C16.

⁴⁰ Kuo, M. T.; Hwang, D. K.; Liu, C. S.; Chi, Y.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Organometallics* **1994**, 13, 2142.

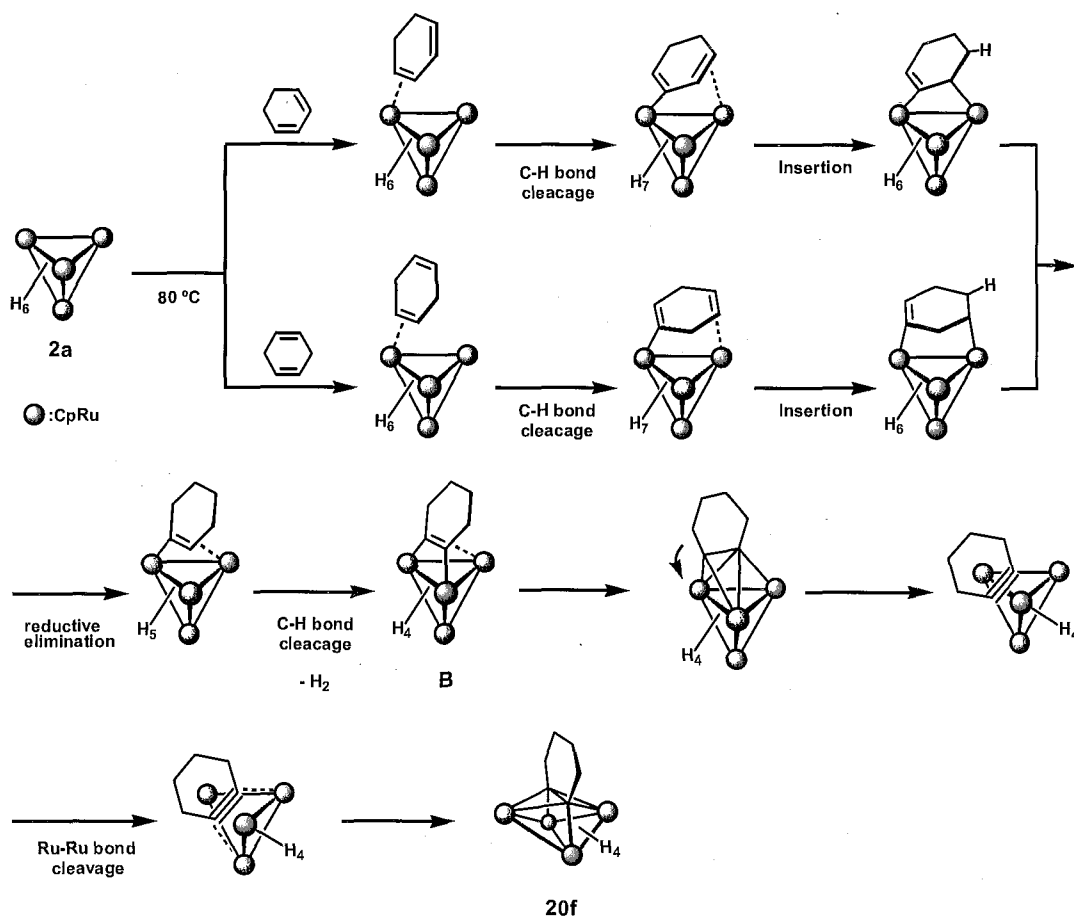
⁴¹ Riaz, U.; Curtis, M. D.; Rheingold, A.; Haggerty, B. *Organometallics* **1990**, 9, 2647.

⁴² (a) Park, J. T.; Shapley, J. R.; Bueno, C.; Ziller, J. W.; Churchill, M. R. *Organometallics* **1988**, 7, 2307. (b) Park, J. T.; Shapley, J. R.; Churchill, M. R.; Bueno, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6182.

⁴³ Ferrand, V.; Süss-Fink, G.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3825.

錯体 **2a** と環状ジエンの推定反応機構

錯体 **2a** とシクロヘキサジエン、シクロオクタジエンとの反応では、2ヶ所の $C(sp^2)$ -H 結合が切断され、二重結合の1つが水素化された。これらの結果に基づき、錯体 **2a** と環状ジエンの反応機構を推定した。錯体 **2a** とシクロヘキサジエンの推定反応機構をScheme 4-11に示した。錯体 **2a** に配位したシクロヘキサジエンは隣接するルテニウムによって、 $C(sp^2)$ -H 結合が切断され、さらにもう1つの二重結合が隣接する Ru-H 結合に挿入する。続いて還元的脱離反応、 $C(sp^2)$ -H 結合の切断、脱水素反応により $\mu_3-\eta^2(//)$ シクロヘキシン錯体 **B** が生成する。錯体 **B** から錯体 **20f** に至る機構は、第3章で述べたバタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体を生成する機構と同じであると考えられる。シクロオクタジエンの反応機構もScheme 4-11と同じであり、この場合最終的には $\mu_3-\eta^2(//)$ シクロオクチン錯体 **22** が生成する。シクロオクタジエンの場合、バタフライ型錯体が生成しない理由は明らかでない。


 Scheme 4-11 錯体 **2a** とシクロヘキサジエンの推定反応機構

⁴⁴ Chen, H.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Braga, D.; Grepioni, F.; Sabatino, P. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, C22.

第5章

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と ヒドロシランおよびホスフィンとの反応

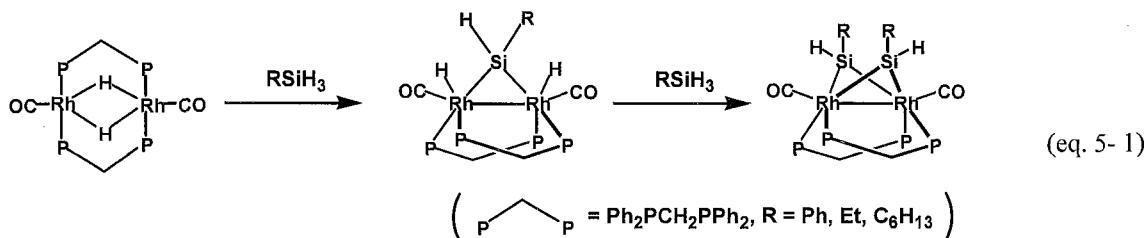
第5章 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とヒドロシランおよびホスフィンとの反応

第1節 緒言

多核錯体とヒドロシランとの反応

アルケン、アルキンなどの不飽和炭化水素への触媒的ヒドロシリル化反応は、様々な有機ケイ素化合物を合成するための有用な反応である。触媒としては、主に後周期遷移金属錯体が有効であり、触媒的不斉ヒドロシリル化反応を達成する触媒も知られている。¹ ヒドロシリル化反応は、Si-H結合の切断を素反応の1つとして含むことから、遷移金属錯体によるSi-H結合の切断反応は多くの研究がなされてきている。²

二核ならびに三核錯体を用いたヒドロシランの活性化は数多く報告されている。Eisenbergらは二核ロジウム錯体とヒドロシランとの反応で、架橋シリレン錯体が得られることを明らかにした (eq. 5-1)。³ ヒドロシランは2分子まで錯体に取り込まれる。



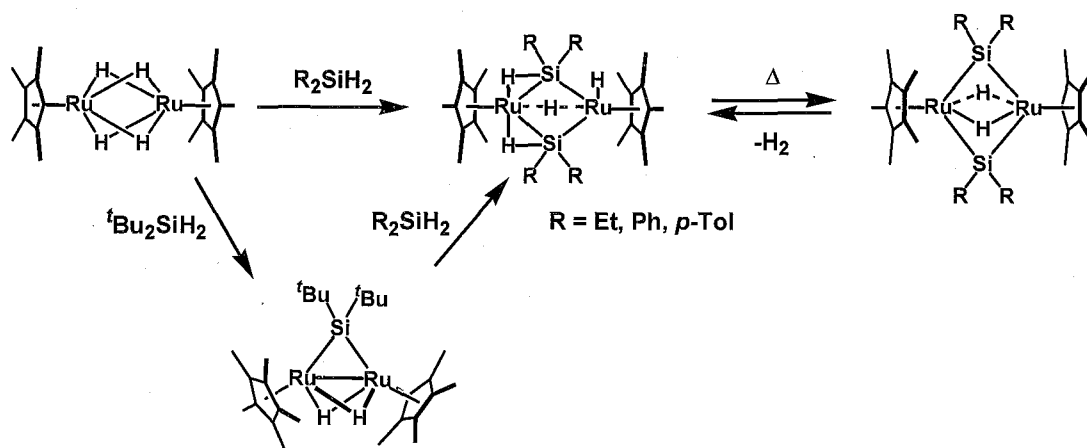
一方、高尾らは、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体とヒドロシランの反応を詳細に検討した。⁴ 例えば、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体とジヒドロシランとの反応では、2つの金属中心による協奏的な活性化によって、段階的なSi-H結合の切断を達成した (Scheme 5-1)。室温で反応を行うと、Si-H結合が切断され、ビス架橋シリル錯体が得られた。嵩高い置換基を持つ tBu_2SiH_2 を反応させた場合は、シランの取り込みは1分子で止まり架橋シラン錯体が得られた。ビス架橋シリル錯体は加熱することで、 η^2 -Si-H結合が切断されてビス架橋シリレン錯体が生成した。

¹ Pedersen, H. L.; Johannsen, M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7982 and references therein.

² Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175 and references therein.

³ 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* **1992**, *11*, 908.

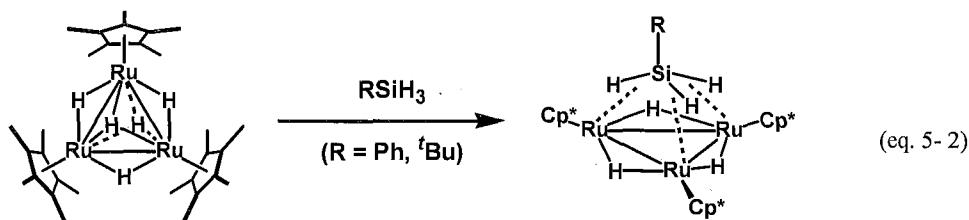
⁴ (a) Suzuki, H.; Takao, T.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 476. (b) Takao, T.; Suzuki, H.; Tanaka, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 2554. (c) 高尾 俊郎, 学位論文, 東京工業大学, **1995**. (d) 吉田 茂, 修士論文, 東京工業大学, **1995**.



Scheme 5-1 二核ルテニウムテトラヒドリド錯体とヒドロシランの反応

ルテニウムと同族の鉄を中心金属とする二核鉄テトラヒドリド錯体の場合、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体より反応場が狭くなるため、ヒドロシランが2分子取り込まれず、架橋シリレン錯体を与えることが大木、小嶋により明らかにされた。⁵

さらに多核の三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とヒドロシランとの反応では、三重架橋シリレン錯体が生成することが尼子により見出された。この錯体では三核平面に生成した配位不飽和座に対して、3つのSi-H結合が σ 配位していることが明らかにされた (eq. 5-2)。⁶ また大橋、飯塚は、三核ルテニウムポリヒドリド錯体上に電気陽性金属を架橋配位子として導入し、錯体反応場の電子的環境を制御し、ヒドロシランの活性化に関して系統的な研究を行っている (Scheme 5-2)。^{7, 8} これらの研究より、二核・三核錯体上では隣接する金属中心による協奏的な作用により、ヒドロシランのSi-H切断が起こり、クラスター上に取り込まれることが明らかになった。

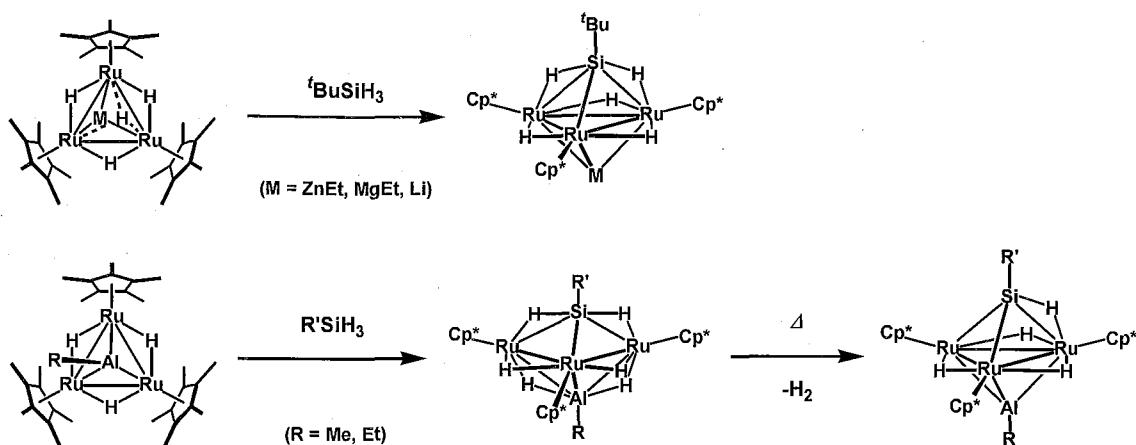


⁵ (a) Ohki, Y.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3120. (b) Ohki, Y.; Kojima, T.; Oshima, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, *20*, 2654. (c) 小嶋 貴博, 学位論文, 東京工業大学, **2005**.

⁶ 尼子 雅章, 修士論文, 東京工業大学, **1996**.

⁷ 大橋 理人, 学位論文, 東京工業大学, **2003**.

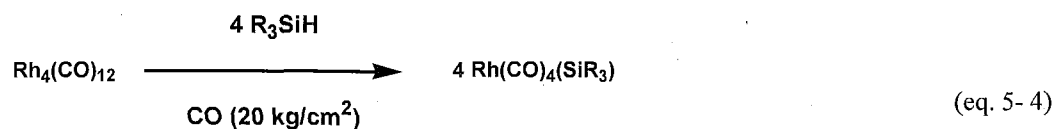
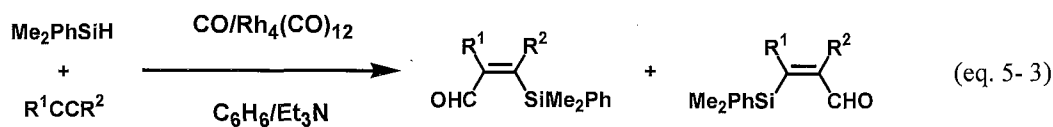
⁸ 飯塚 崇, 修士論文, 東京工業大学, **2004**.



Scheme 5-2 三重架橋金属配位子を有する三核ルテニウムポリヒドリド錯体とトリヒドロシランの反応

これに対し、四核錯体を用いたヒドロシランの活性化は、現在のところ報告例がほとんどない。四核クラスター上にヒドロシランが取り込まれた反応としては、Nicholson らによる $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ とフェニルシランとの反応による四重架橋シリル錯体 $\text{Co}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-SiPh})_2$ の合成が知られているのみである。⁹

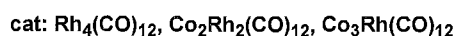
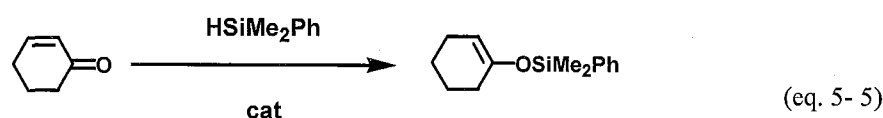
四核カルボニルクラスターとヒドロシランとの反応としては、Matsuda ら、Ojima らの2つのグループにより、四核ロジウム錯体、四核 Rh/Co 錯体を用いたヒドロシリル化反応が報告されている。Matsuda らは、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ を触媒としたアルキンのシリルホルミル化反応を検討し、良好な収率と選択性で生成物を与えることを見出した (eq. 5-3)。¹⁰ 反応活性種を明らかにするため、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ とヒドロシランとの反応を検討すると、単核ロジウムシリルカルボニル錯体が得られ、この単核錯体の触媒活性は四核錯体と変わらないことから、本反応においては単核ロジウム錯体が活性種であることが明らかにされた (eq. 5-4)。



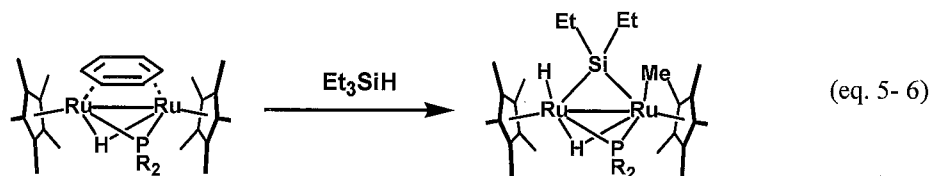
⁹ a) Anema, S. G.; Lee, S. K.; Mackay, K. M.; Nicholson, B. K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 211. b) Evans, C.; Harfoot, G.; McIndoe, J. S.; McAdam, C. J.; Mackay, K. M.; Nicholson, B. K.; Robinson, B. H.; Van Tiel, M. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4678.

¹⁰ a) Matsuda, I.; A. Ogiso, A.; S. Sato, S.; Y. Izumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2332. b) Matsuda, I.; Fukuta, Y.; Tsuchihashi, T.; Nagashima, H.; Itoh, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 4327.

一方、Ojima らは $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ を触媒としてイソプレン、シクロヘキサノン、シクロヘキセノン、1-ヘキシンのヒドロシリル化を検討し、単核錯体 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ や $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ に比べ、四核錯体の活性が高いことを示し、中でも $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ の活性が最も高いことを明らかにした (eq. 5-5)。化学量論反応の検討から、本反応の触媒活性種は Rh/Co 二核錯体であることが明らかにされた。¹¹ このようにクラスターが低核種に分解してしまう場合、クラスターは低核種発生の前駆体として働いており、四核錯体反応場としてヒドロシランの活性化に関与しているわけではない。以上のことから分かるように、四核錯体反応場におけるヒドロシランの活性化については、現在のところ明らかでない。



Si-H 結合の切断反応とともに Si-C 結合の切断反応も、シリル化反応における有用な素反応である。しかし、Si-C 結合切断反応の報告例は、大半が Si-Ph 結合の切断であり、Si-C (sp^3) 結合を切断した例はわずかである。¹² 例えば、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体とトリエチルシランとの反応では Si-C 結合の切断は全く観察されない。これに対し、大木は架橋ホスフィド配位子を有する二核錯体を用いて、トリエチルシランの Si-C (sp^3) 結合を切断し、二核ルテニウム架橋シリレン錯体を得た (eq. 5-6)。¹³



¹¹ a) Ojima, I.; Donovan, R. J.; Clos, N. *Organometallics* **1991**, *10*, 2606. b) Ojima, I.; Ingallina, P.; Donovan, R. J.; Clos, N. *Organometallics* **1991**, *10*, 38. d) Ojima, I.; Donovan, R. J.; Ingallina, P.; Clos, N.; Shay, W. R.; Eguchi, M.; Zeng, Q.; Korda, A. *J. Cluster Sci.* **1992**, *3*, 423. e) Ojima, I.; Li, Z.; Donovan, R. J.; Ingallina, P. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 279.

¹² a) Thomson, S. K.; Young, G. B. *Organometallics* **1989**, *8*, 2068. b) Hofmann, P.; Heiss, H.; Neiteler, P.; Müller, G.; Lachmann, J. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 880. c) Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462. d) Lin, W.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3022. e) Kakiuchi, F.; Furuta, K.; Murai, S. *Organometallics* **1993**, *12*, 15. f) Schubert, U. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 419. g) Lin, W.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. *Organometallics* **1994**, *13*, 2309. h) Hua, R.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Chem. Commun.* **1996**, 541. i) Akita, M.; Hua, R.; Nakanishi, S.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1997**, *16*, 5572. j) Shelby, Q. D.; Lin, W.; Girolami, G. S. *Organometallics* **1999**, *18*, 1904.

¹³ 大木 靖弘, 学位論文, 東京工業大学, **2001**.

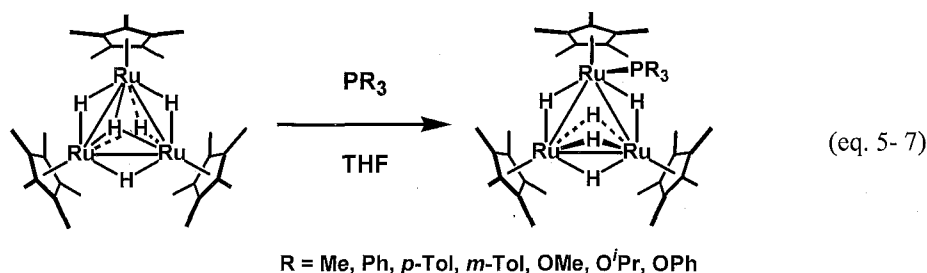
これは、架橋ホスフィド配位子によりルテニウム上の電子密度が上昇し、ルテニウムの酸化的付加能が向上しているためであると考えられている。これに対して、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とトリエチルシランは、反応しない。

これまで四核錯体 **2a** と不飽和炭化水素との反応により、4つの金属中心の協奏的な作用により、C-H/C-C結合を温和な条件で切断できることを示してきた。錯体 **2a** とヒドロシランとの反応を検討することにより、四核錯体反応場でどのようにヒドロシランが活性化されるか、知見を得ることができる。また同時に四核錯体は二核、三核錯体に比べて総電子数、金属間結合の増加により、より多くの電子を円滑に移動・供給できるものと考えられ、すなわち Si-H結合のみならず、従来困難であるとされてきた Si-C (sp^3) 結合切断も温和な条件下で達成できることが期待できる。

多核錯体とホスフィンとの反応

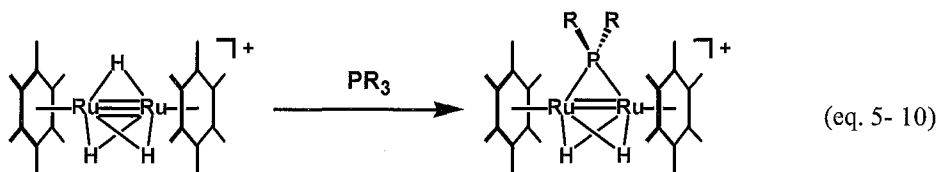
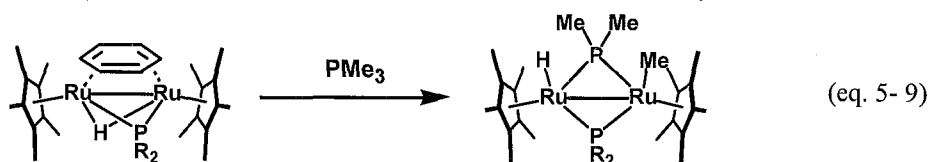
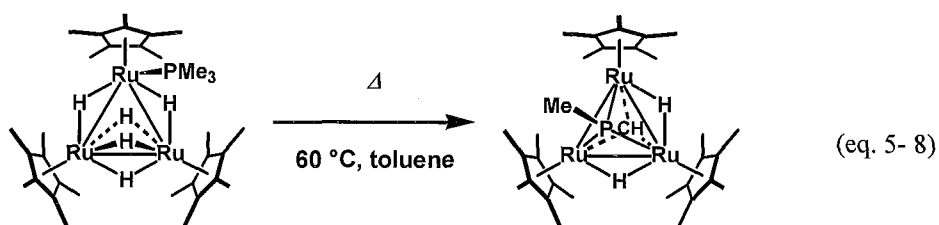
三級ホスフィン是有機金属化学において最も幅広く用いられている配位子の1つである。ホスフィン配位子は σ -供与性、 π -受容性を有するため、遷移金属と安定な結合を生成する。さらにリン原子上の置換基を変化させることにより、金属中心の電子密度を制御することが可能である。また、ホスフィンは、置換基の選択によりその嵩高さを幅広く変更できるために、クラスター反応場のサイズをその反応性から評価することもできる。

松原は、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と三級ホスフィンとの反応を検討し、1分子のホスフィンが末端配位した錯体が生成することを明らかにした (eq. 5-7)。¹⁴ この反応は、ホスフィンの立体的な嵩高さと電子供与性で整理すると、反応はホスフィンの電子的な性質よりむしろ立体的な嵩高さに支配されていることが明らかになった。ホスフィンの *cone angle*¹⁵ が大きくなると反応は進行しなくなり、その境界は 145° 付近であるとしている。すなわち、トリイソプロピルホスフィン (160°) や $P(o\text{-Tol})_3$ (194°) とは加熱条件下においても反応しない。



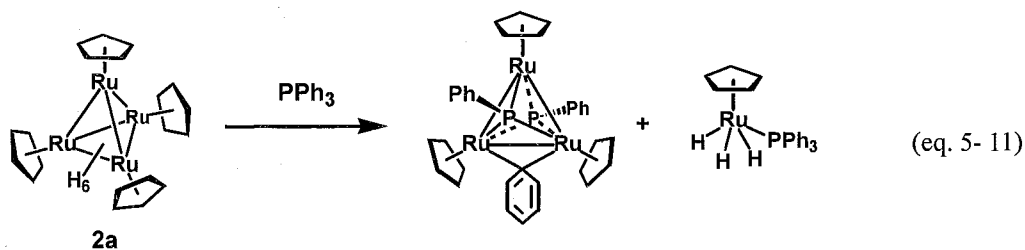
¹⁴ 松原 公紀, 修士論文, 東京工業大学, 1995.

また松原は、トリメチルホスフィンが末端配位した三核ルテニウムペンタヒドリド錯体を加熱することにより、P-C (sp³) 結合が切断されて、三重架橋ホスフィニデン-三重架橋メチリジン錯体が生成することを見出している (eq. 5-8)。遷移金属錯体による P-C (sp³) 結合の切断はほぼ皆無といって差し支えなく、松原の報告以外には、大木による二核ルテニウム架橋ホスフィド錯体を用いたトリメチルホスフィンの P-C (sp³) 結合切断の報告 (eq. 5-9)、¹³ Süß-Fink らによる η⁶-C₆Me₆ 配位子を有する二核ルテニウムトリヒドリド錯体が PR₃ (R = ⁿBu, ⁿOct) の P-C (sp³) 結合を切断し、架橋ホスフィド錯体を与える報告のみである (eq. 5-10)。¹⁶



これまでに四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a** とトリフェニルホスフィンとの反応が検討されている。¹⁵ 錯体 **2a** と過剰量のトリフェニルホスフィンとの反応では、三核ビスホスフィニデン架橋アルキリデン錯体 (η⁵-C₅H₅)₃Ru₃(μ₃-PPh)₂(μ-C₆H₅) と単核ルテニウムトリヒドリド錯体 (η⁵-C₅H₅)₃Ru(H)₃(PPh₃) が生成する (eq. 5-11)。

¹⁵ Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.



錯体 **2a** とホスフィンとの反応を検討することで、四核錯体反応場のサイズに関して評価することが可能である。また、四核錯体上の多金属中心の相互作用によって、困難であるとされる P-C (sp^3) 結合の切断も期待できる。

本章では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2a** とヒドロシランおよびホスフィンとの反応を検討した。ヒドロシランとの反応では、Si-H/Si-C 結合が切断され、ホスフィンとの反応ではクラスター骨格の変換ならびに P-C (sp^3) 結合の切断が起こることを明らかにした。

¹⁶ Tschan, M. J.-L.; Chérioux, F.; Karmazin-Brelot, L.; Süß-Fink, G. *Organometallics* **2005**, *24*, 1974.

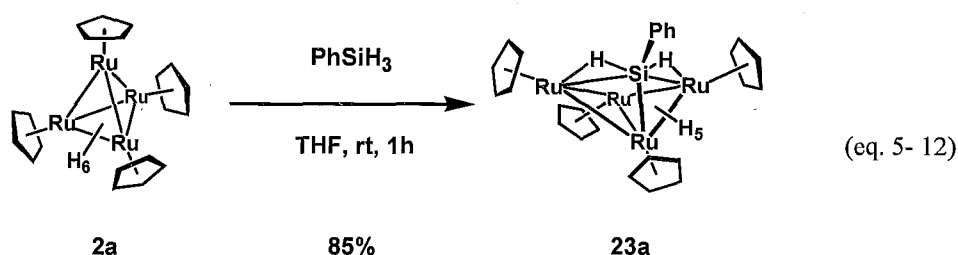
第2節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とヒドロシランとの反応

まず、錯体 **2a** とトリヒドロシランとしてフェニルシランとの反応を検討した。その結果、Si-H 結合と Ru-Ru 結合が切断され、バタフライ型四核ルテニウム三重架橋シリル錯体が生成することを明らかにした。

錯体 **2a** とフェニルシランとの反応

～Si-H 結合切断および骨格変換によるバタフライ型三重架橋シリル錯体の生成～

錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液に対して、フェニルシランを5倍モル量加え、室温で1時間反応させた。溶液の色は黒紫色から暗紫色へと変化した。減圧下で余剰のフェニルシランと溶媒を留去することで、バタフライ型四核ルテニウム三重架橋シリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄H₅($\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}$) (**23a**) を単離収率 85% で得た (eq. 5-12)。



錯体 **23a** は、¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルにより同定した。¹H NMR スペクトルには Cp 基に基づくシグナルが積分強度比 1:2:1 で δ 4.63, 4.67, 5.07 に観察され、¹³C NMR スペクトルにおいても同様に 3 種類のシグナルが δ 72.2, 75.1, 78.3 に観察された。フェニル基に基づくシグナルの積分比より、1 分子のフェニルシランが取り込まれたことを確認した。ヒドリド配位子に基づくシグナルは、 δ -13.10 に幅広なシグナルとして 7H 分の積分強度で観察された。このシグナルは -80°C において、 δ -16.68, -13.80 , -10.21 に積分強度比 2:2:3 の 3 種類のシグナルとして観察された。この中で、 δ -13.80 のシグナルにのみケイ素とのサテライトカップリングが観察され、結合定数の大きさは $J_{\text{Si-H}} = 28.0$ Hz であった。Cp 基に基づくシグナルには、低温下で測定した場合でも、全く変化は観察されなかった。

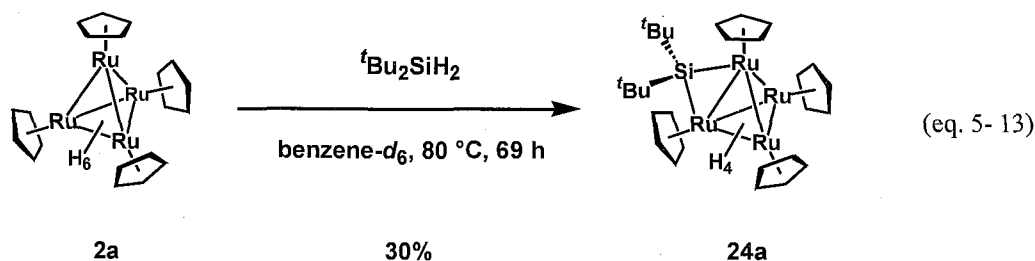
錯体 **2a** と ^tBuSiH₃ との反応は大木によって既に検討されており、バタフライ型四核ルテニウム三重架橋シリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄H₅($\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^t\text{Bu}$) (**23b**) が生成することが明らかにされている。¹³ 錯体 **23b** でも、低温においてヒドリド配位子は積分強度比 3:2:2 の 3 種類のシグナルとして観察される。その中で δ -13.99 (2H) のシグナルにのみケイ素とのサテライトカップリングが観察され、 $J_{\text{Si-H}} = 53.9$ Hz であった。

2電子3中心結合の存在の有無は、ケイ素 (^{29}Si) と水素 (^1H) との結合定数 $J_{\text{Si-H}}$ を判断基準とすることができる。有機ケイ素化合物では $J_{\text{Si-H}}$ は 200 Hz 前後であるが、Si-H 間に相互作用を持たないヒドリド-シリル錯体 (H-M-Si) の場合、 $J_{\text{Si-H}}$ は 20 Hz 以下に観察される。これに対し、2電子3中心結合を持つ錯体 (Si-H-M) 型の錯体では、 $J_{\text{Si-H}}$ は 20 ~ 140 Hz と中間的な値をとることが報告されている。¹⁷ 錯体 **23a** の $J_{\text{Si-H}}$ は 28.0 Hz であり、この値は Si-H-Ru 間に2電子3中心相互作用が存在することを示すものである。錯体 **23a** は 62 電子錯体であり、EAN 則に従えば、Ru-Ru 結合が1つ切断されたバタフライ型構造をしているものと考えられる。多核クラスターとトリヒドロシランとの反応で、金属間結合が切断される反応形式は稀なものであり、飯塚によるアルミニウムを有する三核ルテニウムトリヒドリド錯体とモノヒドロシランとの反応で、三重架橋シリル錯体が生成する報告が知られるのみである (Scheme 5-2)。⁸

本反応では、錯体 **2a** は容易に Si-H 結合を切断するとともにクラスターの骨格変換を起こし、バタフライ型三重架橋シリル錯体 **23a** を生成することを見出した。続いて、錯体 **2a** とジヒドロシラン、モノヒドロシランとの反応を検討した。

錯体 **2a** と ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ との反応 ~ ジ *tert*-ブチル架橋シリレン錯体の生成 ~

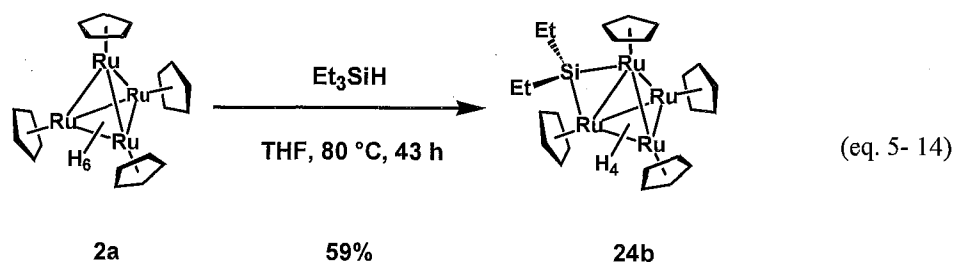
錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に対し、 ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ を3倍モル量加え、80 °C で69時間加熱した。減圧下で溶媒を留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離・精製することにより、四核ルテニウムジ *tert*-ブチル架橋シリレン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-Si}({}^t\text{Bu})_2)$ (**24a**) を単離収率30%で得た (eq. 5-13)。錯体 **24a** は比較的不活性化化合物であり、1気圧のアセチレンとは145 °C まで加熱したが未反応であり、 ${}^t\text{BuSiH}_3$ は120 °C まで加熱したが未反応であった。145 °C まで加熱した場合でも錯体 **24a** は分解せず、残存していることを ${}^1\text{H}$ NMR スペクトルにより確認した。



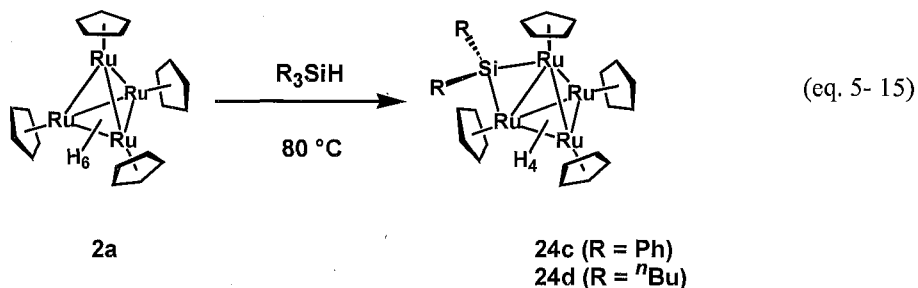
¹⁷ See for example : (a) Aitken, C. T.; Harrod, J. F.; Samuel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4059. (b) Procopio, L. J.; Carroll, P. J.; Berry, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177. (c) Schubert, U.; Müller, J.; Alt, H. G. *Organometallics* **1987**, *6*, 469. (d) Colomer, E.; Corriu, R. J. P.; Marzin, C.; Vioux, A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368. (e) Shubert, U.; Scholz, G.; Müller, J.; Ackermann, K.; Wörle, B.; Stansfield, R. F. D. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303. (f) Shubert, U.; Ackermann, K.; Kraft, G.; Wörle, B. *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1983**, *38*,

錯体 **2a** とモノヒドロシランとの反応 ～架橋シリレン錯体の生成～

錯体 **2a** のテトラヒドロフラン溶液に対して、トリエチルシランを3倍モル量加え、80 °Cで43時間加熱した。減圧下で溶媒を留去して、トルエン溶液から結晶化することによって、四核ルテニウムジエチル架橋シリレン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-SiEt}_2)$ (**24b**) を単離収率59%で得た。アルミナカラムにより錯体 **24b** の単離・精製を試みたが、錯体 **2a** および複数の未同定錯体へと分解し、単離することはできなかった。¹H NMR スペクトルによる反応を追跡すると、エタンに基づくシグナルが $\delta 0.80$ に観察された。



トリフェニルシラン、トリブチルシランとの反応もトリエチルシランの場合と同様の形式で反応は進行し、それぞれ四核ルテニウム架橋シリレン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-SiR}_2)$ (**24c**: R = Ph, **24d**: R = ⁿBu) を得た (eq. 5-15)。錯体 **24c** は結晶化により収率26%で単離することができたが、錯体 **24d** は結晶化に成功しておらず、収率は算出できなかった。内部標準を用いた NMR 実験では、錯体 **24d** が85%生成していることを確認した。錯体 **2a** は嵩高いトリスプロピルシラン、トリスブチルシランとは、加温条件下 (80 ~ 120 °C) でも反応せず、錯体 **2a** の分解が観察されたのみである。



架橋シリレン錯体 **24** の同定

錯体 **24a**, **24b** は、 ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトル、元素分析により、錯体 **24c**, **24d** は ^1H NMR スペクトルに基づいて同定した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルは、錯体 **24a** では δ -15.19, -13.66 に積分強度比 1:1 の2種類のシグナルとして観察されたのに対し、錯体 **24b**, **24c**, **24d** ではいずれも幅広な 4H 分のシグナルとして、 δ -14 付近に観察された。これらのシグナルのうち、錯体 **24b**, **24c** に関しては温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した。錯体 **24b** については後述する。錯体 **24c** のスペクトルは、降温するに従い分裂し、 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ で積分強度比 1:1 の2種類のスペクトルとして観察された。錯体 **24** は分子内に鏡面を有するため、Cp 基に基づくシグナルは、積分強度比 1:1 のシグナルとして観察された。錯体 **24a**, **24b** の ^{13}C NMR スペクトルには、Cp 基に基づくシグナルは、2種類のシグナルとして観察された。

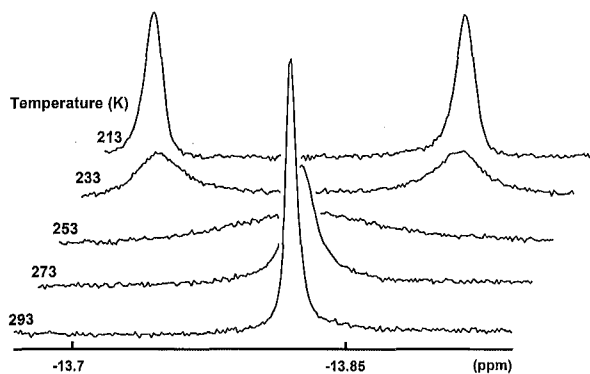


Figure 5-1 錯体 **24c** の温度可変 ^1H NMR スペクトル
(400 MHz, toluene- d_8)

Table 5-1 四核ルテニウム架橋シリレン錯体の ^1H NMR スペクトルデータ (δ/ppm)

complexes	Ru-H	Cp	solvent, temperature
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-Si}^i\text{Bu}_2)$ (24a)	-15.19, -13.66	4.30, 4.48	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-SiEt}_2)$ (24b)	-14.30	4.21, 4.35	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)$ (24c)	-13.81	4.16, 4.42	benzene- d_6 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-Si}^i\text{Bu}_2)$ (24d)	-14.29	4.24, 4.36	benzene- d_6 , rt

Table 5-2 四核ルテニウム架橋シリレン錯体の ^{13}C NMR スペクトルデータ (δ/ppm)

complexes	Cp	solvent, temperature
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-Si}^i\text{Bu}_2)$ (24a)	70.3, 70.8	toluene- d_8 , rt
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-SiEt}_2)$ (24b)	69.9, 71.0	benzene- d_6 , rt

錯体 **24b** の動的過程

錯体 **24b** のヒドリド配位子ならびにシリレン配位子は動的過程を有することが温度可変 ^1H NMR スペクトル測定より明らかになった。toluene- d_8 を溶媒として、温度可変 ^1H NMR スペクトルを測定した。ヒドリド配位子に基づくシグナルは、室温では幅広な 4H 分の積分強度を持つシグナルとして観察されるが、降温に伴い分裂し、 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ で等価な 2 種類のシグナルとして観察された。また、昇温によってシグナルは鋭いシグナルへと変化し、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ では半値幅は、3.2 Hz となった。これらの変化は錯体 **24c** と類似したものである。このヒドリド配位子のスペクトル変

化をシミュレーションした。各温度における交換速度 k をカーブフィッティングより求め、Eyring の式に代入して、最小二乗近似を行い、活性化パラメーターを $\Delta S^\ddagger = 4.0 \pm 1.5 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $\Delta H^\ddagger = 13.8 \pm 0.4 \text{ kcal/mol}$ と算出した。Figure 5 - 2に温度可変 ^1H NMR スペクトルとシミュレーションスペクトルを、Table 5 - 3にシミュレーション結果を、Figure 5 - 3に Eyring plot を示した。

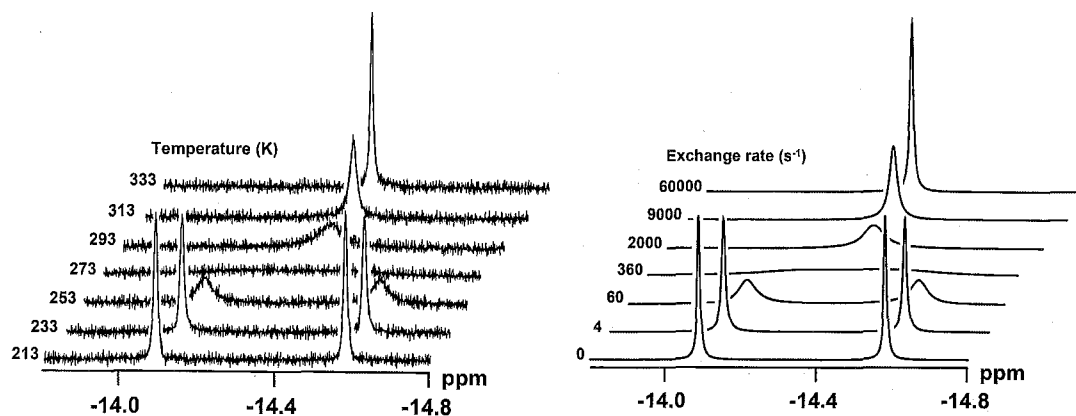


Figure 5 - 2 錯体 **24b** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (左図) およびシミュレーション (右図)

Table 5 - 3 錯体 **24b** のシミュレーション結果

T (°C)	T (K)	T^{-1} (K^{-1})	k (s^{-1})	$\ln(k/T)$
80	353.15	0.002832		
60	333.15	0.003002	60000	5.0112
40	313.15	0.003193	9000	3.3583
20	293.15	0.003411	2000	1.92022
0	273.15	0.003661	360	0.27608
-20	253.15	0.00395	60	-1.43964
-40	233.15	0.004289	4	-4.06539
-60	213.15	0.004692	0	

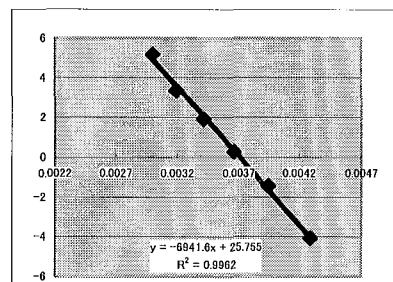


Figure 5 - 3 錯体 **24b** の Eyring plot

錯体 **24b** の活性化パラメーターの値は、四核ルテニウム架橋 2-プロピリデン錯体 **16a** とよく一致している (第4章参照)。この2つの錯体は、架橋配位子が炭素かケイ素であるかが異なるが、ヒドリド配位子の数、架橋様式は同一である。

Cp 基に基づくシグナルの温度可変 ^1H NMR スペクトルをFigure 5 - 4に示した。Cp 基に基づくシグナルは $-20\text{ }^\circ\text{C}$ で2種類のシグナルとして等価に観察された。昇温に伴い融合し、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ で、1種類のシグナルとして観察された。これは、低温では鏡面を2つ有する錯体 **24b** が、高温では T_d 対称性を有することを示しており、すなわち6つの Ru-Ru 結合上を架橋シリレン配位子が動き回っていることを意味している。

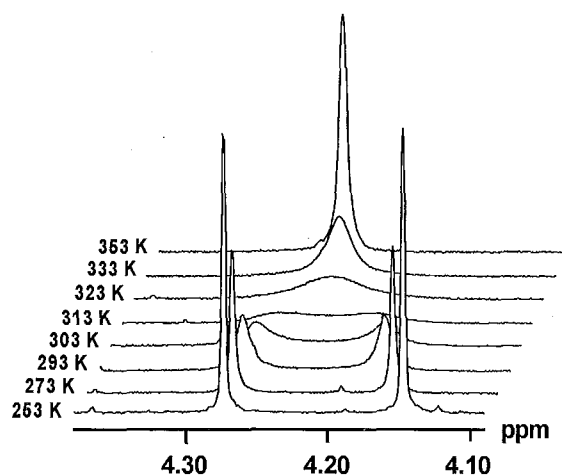


Figure 5 - 4 錯体 **24b** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (Cp 領域, 400 MHz, toluene- d_8)

Cp 基のシグナルは複雑な温度依存シフトがあるため、シミュレーションによる活性化パラメーターの算出はできなかった。シクロペンタジエニル基について、ヒドリド配位子と同交換速度 ($273\text{ K}, k = 360\text{ s}^{-1}$) でシミュレーションを行うと、この交換速度では実測値と異なり、融合することが分かった (Figure 5 - 5)。これより、ヒドリド配位子の交換速度に対して、シクロペンタジエニル配位子の交換速度は遅いことが分かった。その結果、ヒドリド配位子のサイト交換と四核骨格上のシリレン配位子の移動過程は、独立の機構で進行していると考えられる。

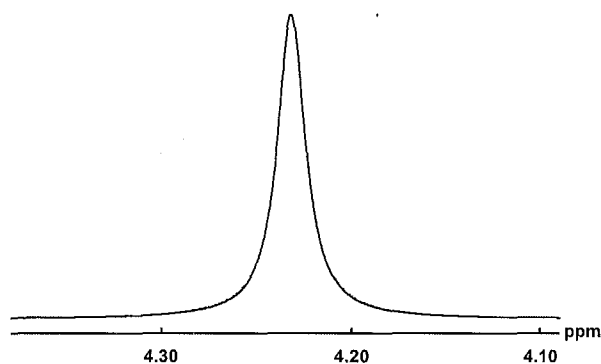
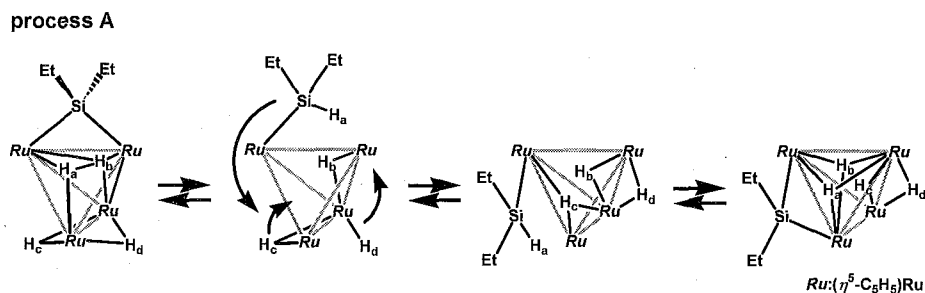
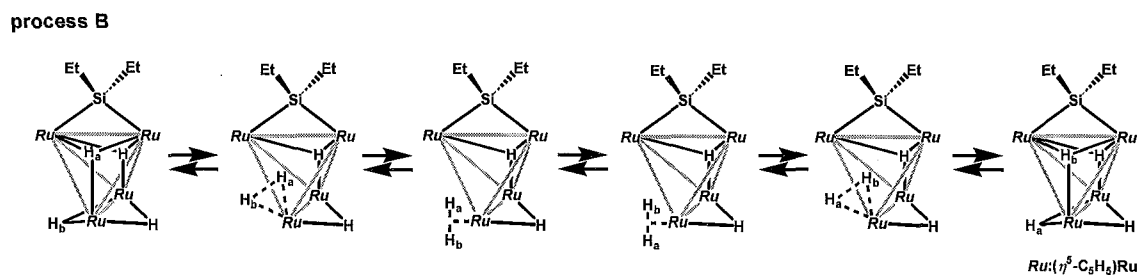


Figure 5 - 5 錯体 **24b** のシクロペンタジエニル基のシミュレーション結果 ($k = 360\text{ s}^{-1}$)

四核骨格上のシリレン配位子の移動は、ケイ素とヒドリドが還元的脱離により、シリル基を生成し、これが回転することで、シリレン配位子の移動が起きると考えられる (Scheme 5 - 3)。この移動に伴い、ヒドリド配位子も三重架橋・架橋の移動が同時に進行する。ヒドリド配位子は η^2 分子水素錯体を経て水素の交換が起きているものと考えられる (Scheme 5 - 4)。



Scheme 5-3 錯体 **24b** 上の架橋シリレン配位子の動的過程



Scheme 5-4 錯体 **24b** のヒドリド配位子の動的過程

Beringhelli, Sironi らはルテニウム二核ジヒドリド錯体 $Re_2H_2(CO)_9$ の2つのヒドリド配位子が分子水素中間体を経てそのサイト交換をする際の活性化エンタルピーを、 $\Delta H^\ddagger = ca. 10 \text{ kcal/mol}$ と算出しており、¹⁸ また大橋は、架橋亜鉛配位子を有する二核ルテニウムトリヒドリド錯体 $(\eta^5-C_5Me_5)_2Ru_2(\mu-H)_3(\mu-ZnR)$ ($R = Me, Et$) のヒドリド配位子のサイト交換の活性化エンタルピーを、 $R = Me$ の場合 $\Delta H^\ddagger = 11.0 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$, $R = Et$ の場合、 $9.6 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ と求めている。⁷ 錯体 **24b** の活性化エンタルピーの値はこれらの報告値とよく一致しており、これは錯体 **24b** のヒドリド配位子のサイト交換反応がScheme 5-4に示したような分子水素錯体を經由する機構であることを支持している。

架橋シリレン錯体の分子構造

錯体 **24b**, **24c**, **24d** の分子構造を、単結晶 X 線構造解析より明らかにした。トルエン溶液を $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ で静置することにより析出した結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原

¹⁸ Bergamo, M.; Beringhelli, T.; D'Alfonso, G.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5117.

子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHELXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。結晶学的データ、測定条件を Table 5-4 にまとめた。

Table 5-4 錯体 24b, 24c, 24d の結晶学的データおよび測定条件

	24b	24c	24d
[Crystal Data]			
empirical formula	C ₂₄ H ₃₄ Ru ₄ Si	C ₃₂ H ₃₄ Ru ₄ Si	C ₂₈ H ₄₂ Ru ₄ Si
formula weight	754.88	850.96	810.99
<i>T</i> /K	223(2)	123(2)	153(2)
crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic
space group	<i>Pna</i> 2 ₁ (No. 33)	<i>P</i> 2 ₁ (No. 4)	<i>P</i> -1 (No. 2)
<i>a</i> /Å	18.719(4)	9.756 (4)	9.040(4)
<i>b</i> /Å	14.653(3)	15.747(6)	9.811(4)
<i>c</i> /Å	8.8778(19)	10.113(4)	18.002(6)
α /deg			81.409(19)
β /deg		115.75 (4)	87.328(18)
γ /deg			62.248(14)
<i>V</i> /Å ³	2435.1(8)	1399.3 (10)	1396.8(9)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D</i> _{calcd} /g cm ⁻³	2.059	2.020	1.928
<i>F</i> (000)	1472	832	800
μ (Mo K α)/mm ⁻¹	2.491	2.181	2.179
crystal size/mm	0.300 × 0.250 × 0.250	0.140 × 0.080 × 0.040	0.100 × 0.080 × 0.060
crystal form, color	block, black	chip, black	platelet, black
[Intensity Measurements]			
Diffractometer	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID	R-AXIS RAPID
θ range/deg	2.89–29.99	3.42–27.48	3.05–27.47
limiting indices	0 ≤ <i>h</i> ≤ 26 0 ≤ <i>k</i> ≤ 20 0 ≤ <i>l</i> ≤ 12	0 ≤ <i>h</i> ≤ 12 0 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –13 ≤ <i>l</i> ≤ 11	0 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –10 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
2 θ _{max} /deg	60	55	55
reflections collected	29226	12126	13766
reflections unique (<i>R</i> _{int})	4006 (0.0267)	3307 (0.0607)	6359 (0.0341)
absorption correction	Empirical	Numerical	Empirical
max and min transmissn	1.0000, 0.8126	0.9186, 0.8345	1.0000, 0.7962
[Refinement]			
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>))	0.0202, 0.0472	0.0463, 0.1281	0.0267, 0.0655
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0204, 0.0473	0.0490, 0.1311	0.0329, 0.0684
Data/restraints/parameters	3747/1/313	3269/1/363	6329/0/317
GOF on <i>F</i> ²	1.265	1.059	1.062
$\Delta\rho$ /e Å ⁻³	1.209, –0.768	3.849, –1.161	0.790, –0.793

1) 錯体 24b の分子構造

錯体 24b の分子構造をFigure 5 - 6に、主な結合長、結合角をTable 5 - 5に示した。

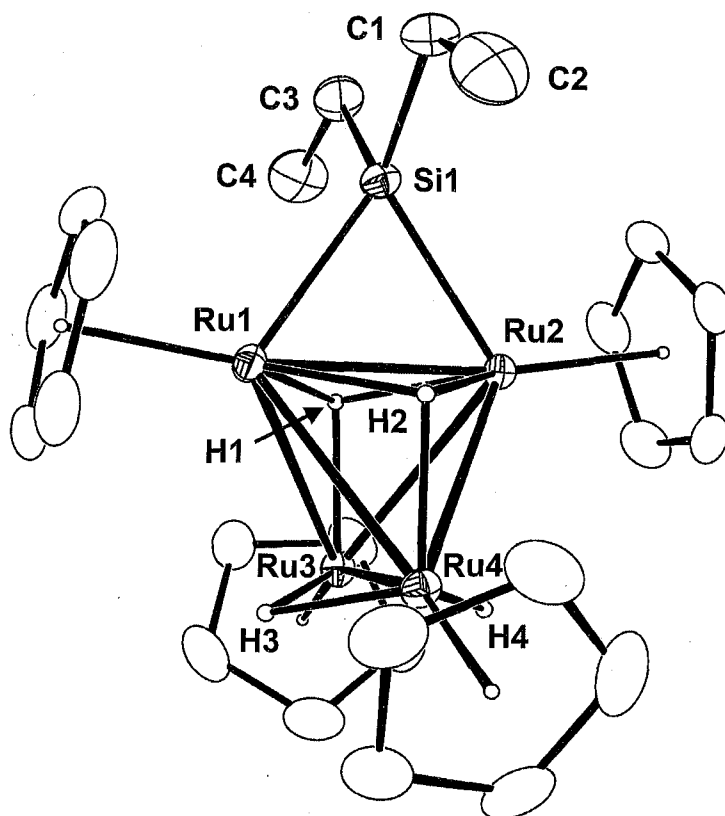


Figure 5 - 6 錯体 24b の分子構造

Table 5 - 5 錯体 24b の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.6045(4)	Ru(1)-Ru(3)	2.8625(5)	Ru(1)-Ru(4)	2.8592(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.8231(6)	Ru(2)-Ru(4)	2.8492(6)	Ru(3)-Ru(4)	2.6331(5)
Ru(1)-Si(1)	2.3368(12)	Ru(2)-Si(1)	2.3332(9)	Si(1)-C(1)	1.885(4)
Si(1)-C(3)	1.884(4)	C(1)-C(2)	1.532(7)	C(3)-C(4)	1.527(7)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	63.509(12)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	63.050(13)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	54.522(10)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	62.537(14)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	54.292(8)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	62.664(10)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	61.969(13)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	62.658(15)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	62.845(11)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	61.840(10)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	54.799(10)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	55.315(15)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	67.80(3)	C(3)-Si(1)-C(1)	103.2(2)		

2) 錯体 24c の分子構造

錯体 24c の分子構造をFigure 5 - 7に、主な結合長、結合角をTable 5 - 6に示した。

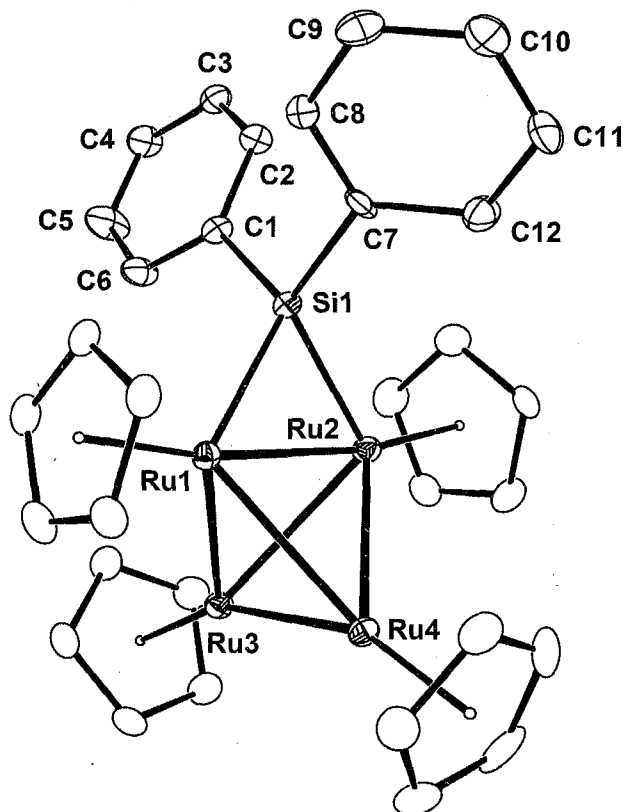


Figure 5 - 7 錯体 24c の分子構造

Table 5 - 6 錯体 24c の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.6084(14)	Ru(1)-Ru(3)	2.8497(16)	Ru(1)-Ru(4)	2.881(2)
Ru(2)-Ru(3)	2.8616(17)	Ru(2)-Ru(4)	2.8279(16)	Ru(3)-Ru(4)	2.6513(15)
Ru(1)-Si(1)	2.325(3)	Ru(2)-Si(1)	2.327(3)		
Si(1)-C(1)	1.899(11)	Si(1)-C(7)	1.887(12)		
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	62.59(4)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	63.86(5)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	54.35(3)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	63.05(5)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	54.36(4)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	61.84(4)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	63.06(4)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	61.78(4)	Ru(4)-Ru(3)-Ru(2)	61.58(4)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	62.87(5)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	55.11(4)	Ru(4)-Ru(2)-Ru(3)	55.55(3)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	68.20(9)	C(1)-Si(1)-C(7)	106.3(5)		

3) 錯体 24d の分子構造

錯体 24d の分子構造をFigure 5 - 8に、主な結合長、結合角をTable 5 - 7に示した。

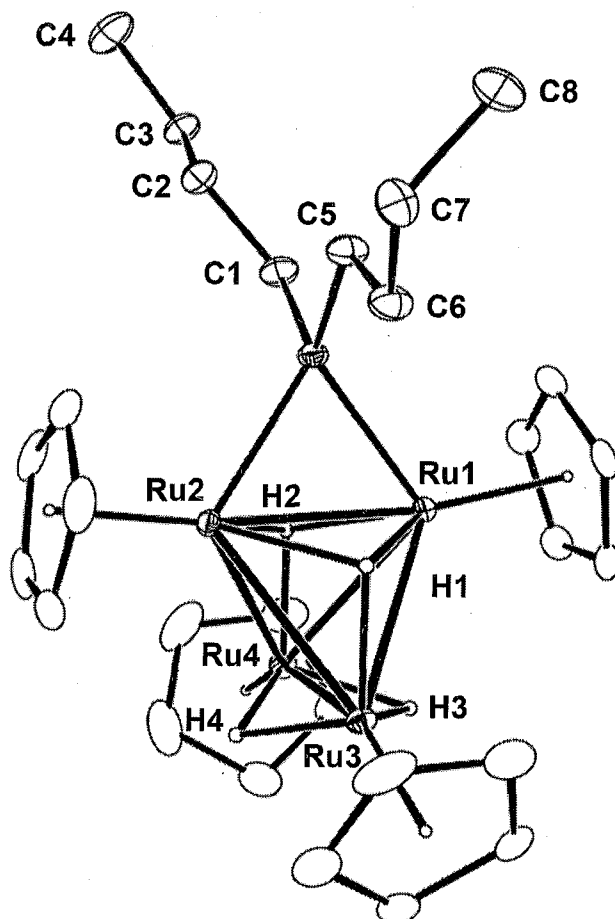


Figure 5 - 8 錯体 24d の分子構造

Table 5 - 7 錯体 24d の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.6060(9)	Ru(1)-Ru(3)	2.8207(9)	Ru(1)-Ru(4)	2.8629(12)
Ru(2)-Ru(3)	2.8682(10)	Ru(2)-Ru(4)	2.8570(10)	Ru(3)-Ru(4)	2.6306(12)
Ru(1)-Si(1)	2.3268(11)	Ru(2)-Si(1)	2.3369(12)	Si(1)-C(1)	1.883(4)
Si(1)-C(5)	1.886(3)	C(1)-C(2)	1.526(5)	C(2)-C(3)	1.533(5)
C(3)-C(4)	1.512(5)	C(5)-C(6)	1.516(5)	C(6)-C(7)	1.532(4)
C(7)-C(8)	1.520(5)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.81(2)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	63.01(3)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	54.520(19)
Ru(1)-Ru(3)-Ru(4)	63.25(3)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	54.21(2)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	61.617(16)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	63.67(2)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	62.78(3)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	62.43(3)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	62.86(2)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	55.14(3)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	54.71(2)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	67.94(3)	C(1)-Si(1)-C(5)	106.68(15)		

錯体 **24a** については予備的な結果であるが、原子配列を確認した (Figure 5 - 9)。¹⁹ 錯体 **24b**, **24c**, **24d** は稜に架橋シリレン配位子を有する構造である。架橋シリレン錯体は二核錯体では数多く報告されているが、三核以上の錯体で架橋シリレン錯体の構造が明らかにされた例は2例しか知られていない。1つは、Braddock-Wilking らによる白金三核錯体 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SiC}_{12}\text{H}_8)]_3$ で、²⁰ もう1つは Osakada らによる白金三核錯体 $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)(\mu\text{-SiPh})_2]_3$ である。²¹ 四核錯体ではこれらが最初の例となる。Ru-Ru 間距離には偏りが観察された。架橋シリレン配位子が存在する Ru1-Ru2 間が最も短く (錯体 **24b**; 2.6045(4) Å, 錯体 **24c**; 2.6084(14) Å, 錯体 **24d**; 2.6060(9) Å)、つぎにねじれの位置の Ru3-Ru4 間 (錯体 **24b**; 2.6331(5) Å, 錯体 **24c**; 2.6513(15) Å, 錯体 **24d**; 2.6306(12) Å) が短い。残りの Ru-Ru 間距離はおおよそ 2.85 Å であった。これらの Ru-Ru 間距離の偏りは、四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体の傾向とよく類似している。Ru-Si 間距離は、おおよそ 2.33 Å であり、Ru-Si の結合間距離に相当した。これまでに報告された二核ルテニウム架橋シリレン錯体の Ru-Si 結合長および Ru-Si-Ru の角度を示した (Table 5 - 8)。

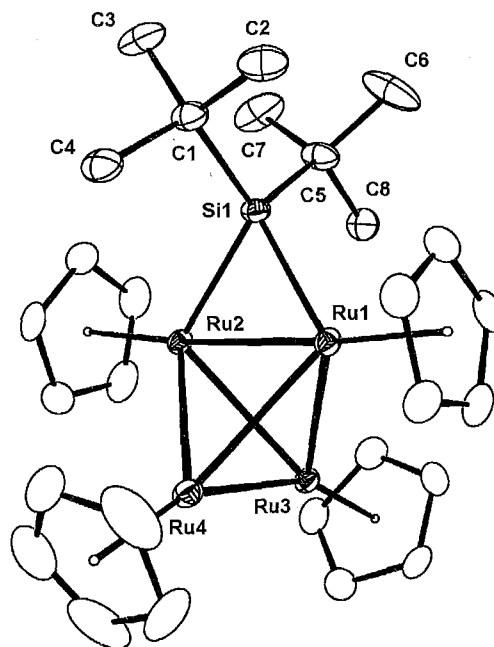

 Figure 5 - 9 錯体 **24a** の分子構造 (予備的)

Table 5 - 8 主な二核ルテニウム架橋シリレン錯体の Ru-Si 結合長、Ru-Si-Ru の角度

complexes	Ru-Si (Å)	Ru-Si-Ru (°)	ref.
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-SiMeEt})$	2.356(2), 2.361(2)	62.56(6)	4
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)$	2.346(1), 2.350(3)	63.42(4)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Si}^a\text{PhMe})(\mu\text{-Si}^b\text{Me}_2)$	a : 2.343(3), 2.340(3)	69.20(9)	
	b : 2.350(2), 2.355(3)	68.83(9)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)$	2.360(1), 2.364(1)	68.80(3)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SiEt}_2)(\mu\text{-CO})$	2.386(3), 2.389(3)	73.94(9)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SiPh}_2)(\mu\text{-CO})$	2.382(4), 2.385(4)	73.3(1)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-SiPh}_2)_2$	2.382(5), 2.385(5)	81.6(2)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PMe}_2)(\mu\text{-SiPh}_2)$	2.259(3), 2.348(3)	69.32(8)	13
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\{\mu\text{-Si}(\text{OMe})_2\}$	2.313(2), 2.329(3)	70.76(7)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2\{\mu\text{-SiPh}(\text{OMe})\}(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-H})$	2.2288(11), 2.309(10)	67.5(3)	22
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-SiEt}_2)$ (24b)	2.3368(12), 2.3332(9)	67.80(9)	this work
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-SiPh}_2)$ (24c)	2.325(3), 2.327(3)	68.20(9)	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-Si}^i\text{Bu}_2)$ (24d)	2.3268(11), 2.3369(12)	67.94(3)	

¹⁹ $R_1 = 0.0557$, $wR_2 = 0.1625$.

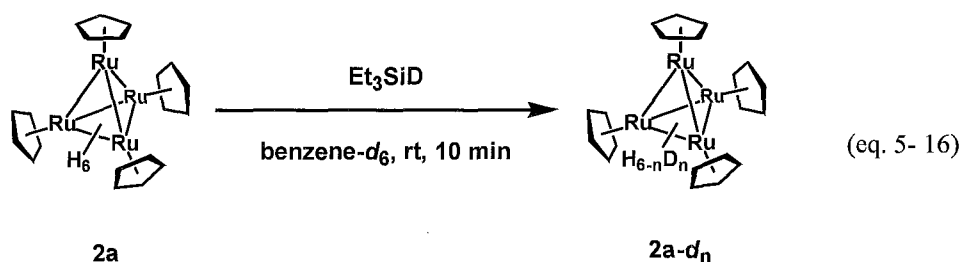
²⁰ Braddock-Wilking, J.; Corey, J. Y.; Rath, N. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5467.

²¹ Osakada, K.; Tanabe, M.; Tanase, T. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4053.

シリレン錯体の Ru-Si 間距離は通常 2.23 ~ 2.39 Å の範囲で観察されるが、錯体 **2a** もこの範囲内で観察された。Ru-Si-Ru のなす角度は約 68° と sp^3 性の原子としては大きく狭まっており、またケイ素を挟んだアルキル基 (フェニル基) のなす角度は、103 ~ 106° と明らかに sp^3 性を示している。これは、ルテニウム間が二重結合相当の相互作用で強く結び付けられた結果、Ru-Si-Ru 間の角度が小さくなったと考えられる。ヒドリド配位子は、三核平面に 2 つが架橋配位し、2 つが Ru3-Ru4 間に架橋配位している。この架橋様式も四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 **16** と同一である。

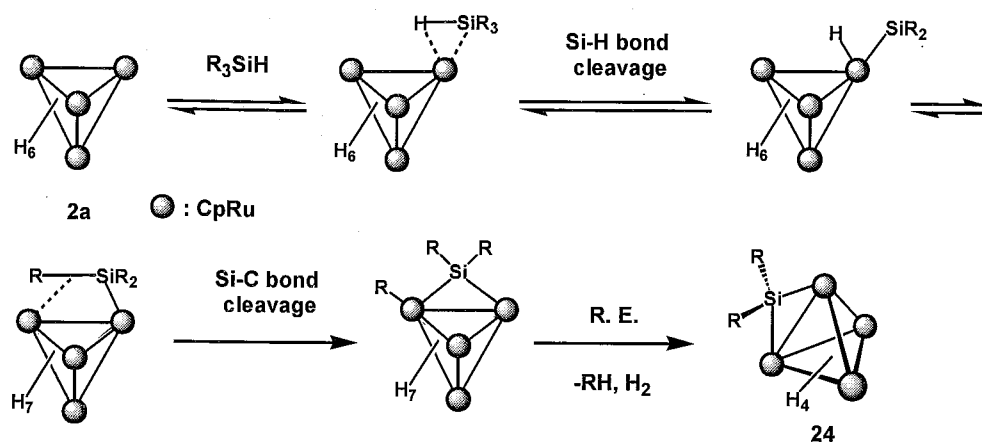
推定反応機構

錯体 **2a** と重水素化トリエチルシランとの反応を通して、反応機構について検討した。重水素化トリエチルシランは文献に従い、合成した。²³ 錯体 **2a** の benzene- d_6 溶液に対して、6.9 倍モル量の重水素化トリエチルシランを加えた。室温でヒドリド配位子と Si-D の交換が起き、10 分後には平衡に達した。10 分後の同位対比は、 $2a-d_0:2a-d_1:2a-d_2:2a-d_3:2a-d_4:2a-d_5 = 2.0:10.5:24.4:31.0:22.6:9.5$ であり、錯体 **2a** の重水素化率は 48% であった (eq. 5-16)。また、トリエチルシランの生成を確認し、Si-H に基づくシグナルの積分比から、40% の重水素がヒドリド配位子と交換したことを確認した。重水素に関して約 8% の誤差が観察されるが、何に起因しているかは明らかでない。これは、錯体 **2a** と Ru-SiEt₃ 種との間に平衡があることを表している。



錯体 **2a** とモノヒドロシランとの反応機構を推定した (Scheme 5-5)。錯体 **2a** は重水素化トリエチルシランの重水素と交換することより、モノヒドロシランの配位、Si-H 結合切断は可逆である。Si-H 結合切断に続いて Si-C 結合が切断された後、架橋シリレン-アルキル (フェニル) 錯体が生成し、還元的脱離によりアルカン (ベンゼン) が脱離することで、錯体 **2a** が生成する。

²² Campion, B. K.; Hyen, R. H.; Tilly, T. D. *Organometallics* **1992**, *11*, 3918.



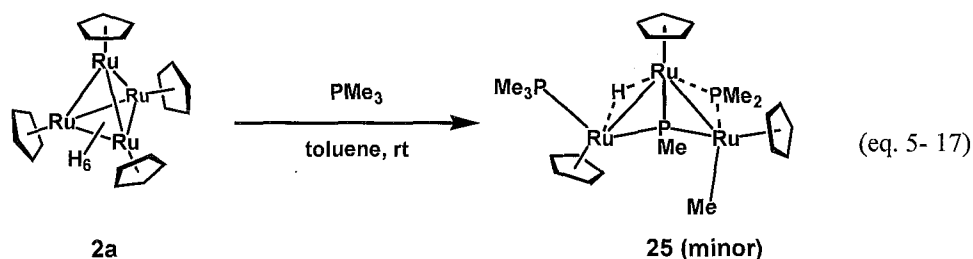
Scheme 5-5 錯体 2a とモノヒドロシランの推定反応機構

²³ Caseri, W.; Pregosin, P. S. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 259.

第4節 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とホスフィンとの反応

錯体 **2a** とトリメチルホスフィンとの反応

錯体 **2a** のトルエン溶液にトリメチルホスフィンを3倍モル量加えた。反応は瞬時に進行し、溶液の色は赤紫色に変化した。減圧下で溶媒を留去したのち、 ^1H NMR スペクトルを測定すると、複数の生成物が観察された。主生成物は δ -16.64, -10.54 にヒドリド配位子を有する錯体であり、 δ -10.54 のシグナルは単核ルテニウムトリヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{H})_3(\text{PMe}_3)$) に基づくものであった。この錯体は大本により合成されている。¹³ 得られた固体残渣の benzene- d_6 溶液から赤色の結晶が得られたため、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、三核ルテニウムホスフィンホスフィドホスフィニデンモノヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{PMe}_3)(\text{Me})(\mu\text{-PMe}_2)(\mu_3\text{-PMe})$) (**25**) であることが分かった (eq. 5-17)。この反応から得られる錯体の混合物はアルミナカラムクロマトグラフィーでは分離、精製ができず、他の生成物に関しては同定ができていない。また、錯体 **25** も得られた結晶がわずかであり、単離収率は算出できなかった。



錯体 **25** は ^1H NMR, ^{31}P NMR スペクトルにより同定した。 ^1H NMR スペクトルには、架橋ヒドリド配位子に基づくシグナルが多重線として δ -21.20 に 1H 分の積分強度で観察された。ルテニウムに結合したメチル基に基づくシグナルは δ 0.01 と通常のメチル基のシグナルより、高磁場側に観察された。リン上のメチル基に基づくシグナルは、 δ 1.13 (9H), 1.37 (3H), 1.61 (3H), 3.10 (3H) にリンとのカップリングをもって観察されたが、ホスフィニデン配位子上のメチル基とホスフィド配位子上のメチル基がいずれかであるかは帰属できなかった。Cp 基に基づくシグナルは、 δ 4.50, 4.66, 4.67 に3種類のシグナルとして等価に観察された。 ^{31}P NMR スペクトルには、3種類のシグナルが観察され、低磁場側から δ 3.7, 149.6, 459.9 であった。 ^{31}P NMR スペクトルには、末端ホスフィン配位子、架橋ホスフィド配位子、三重架橋ホスフィニデン配位子の順に低磁場側にシフトする傾向があるので、順に帰属した。

錯体 25 の分子構造

benzene-*d*₆ 溶液を室温で静置することにより析出した赤色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHLEXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 25 の分子構造を Figure 5 - 10 に、結晶学的データおよび測定条件を Table 5 - 9 に、主な結合長、結合角を Table 5 - 10 に示した。

Table 5 - 9 錯体 25 の結晶学的データ、測定条件			
[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	C ₂₂ H ₃₇ P ₃ Ru ₃	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	697.64	θ range/deg	3.02–27.48
T/K	193(2)	limiting indices	0 ≤ h ≤ 18 0 ≤ k ≤ 14 –21 ≤ l ≤ 19
crystal system	Monoclinic	2θ _{max} /deg	55
space group	P2 ₁ /c (No. 14)	reflections collected	24057
a/Å	14.547(5)	reflections unique (R _{int})	5877 (0.0236)
b/Å	11.080(3)	absorption correction	Empirical
c/Å	16.568(4)	max and min transmissn	1.0000, 0.7592
α/deg		[Refinement]	
β/deg	113.501(13)	R ₁ , wR ₂ (I > 2.0σ(I))	0.0206, 0.0489
γ/deg		R ₁ , wR ₂ (all data)	0.0229, 0.0496
V/Å ³	2448.9(12)	Data/restraints/parameters	5575/0/265
Z	4	GOF on F ²	1.122
D _{calcd} /g cm ⁻³	1.892	Δρ/e Å ⁻³	0.596, –0.800
F(000)	1384		
μ (Mo Kα)/mm ⁻¹	2.179		
crystal size/mm	0.300 × 0.250 × 0.130		
crystal form, color	platelet, red		

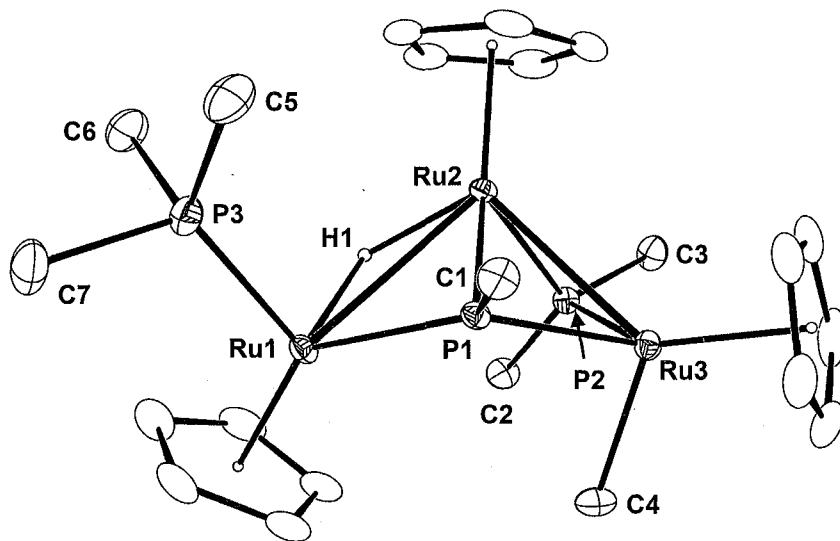


Figure 5 - 10 錯体 25 の分子構造

Table 5-10 錯体 **25** の主な結合距離、結合角

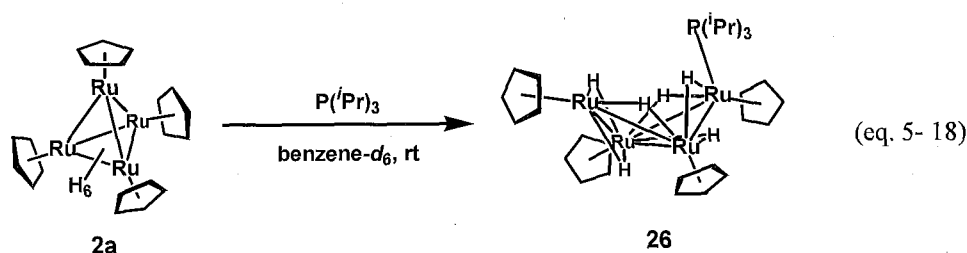
Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	3.0513(7)	Ru(2)-Ru(3)	2.8487(6)	Ru(1)-P(1)	2.2652(7)
Ru(1)-P(3)	2.2688(8)	Ru(2)-P(1)	2.3021(7)	Ru(2)-P(2)	2.2613(8)
Ru(3)-P(1)	2.2794(8)	Ru(3)-P(2)	2.2547(9)	Ru(3)-C(4)	2.149(2)
P(1)-C(1)	1.843(2)	P(2)-C(2)	1.829(2)	P(2)-C(3)	1.830(2)
P(3)-C(5)	1.845(3)	P(3)-C(6)	1.833(2)	P(3)-C(7)	1.841(2)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	87.188(15)	Ru(1)-P(1)-Ru(2)	83.83(3)	Ru(1)-P(1)-Ru(3)	127.22(2)
Ru(2)-P(1)-Ru(3)	76.892(17)	Ru(2)-P(2)-Ru(3)	78.219(17)		

錯体 **25** は鎖状三核ルテニウム骨格に対して、末端ホスフィン、末端メチル基、架橋ホスフィド配位子、三重架橋ホスフィニデン配位子、架橋ヒドリド配位子を有する構造であることが分かった。単一分子内に、3種類の異なるリン配位子を有する三核錯体の報告例はこれまでにない。ルテニウム間距離は、ホスフィド配位子が架橋している Ru2-Ru3 間のほうが、Ru1-Ru2 間より短い。また、Ru1-Ru3 間は 4.07 Å であり、結合性相互作用は存在しない。Ru-P, Ru-C 間距離は、通常の単結合に相当する距離である。ヒドリド配位子は、Ru1-Ru2 間に架橋配位していることが分かった。

これから、錯体 **2a** とトリメチルホスフィンとの反応では、単核種が解離するとともに、P-C (sp³) 結合の切断反応が室温という温和な条件下で進行し、単一分子内に、3種類の異なるリン配位子を有する珍しい三核錯体を生成することが分かった。同様の反応が他のホスフィンでも進行するかを検討した。トリエチルホスフィンとの反応では反応の進行は確認したが、生成物を同定することができなかった。次に cone angle の大きなホスフィンとしてトリイソプロピルホスフィンとの反応を検討した。

錯体 **2a** とトリイソプロピルホスフィンとの反応

錯体 **2a** のトルエン溶液に対して、3倍モル量のトリイソプロピルホスフィンを加えたところ、反応は瞬時に進行し、溶液の色は紫色に変化した。¹H NMR スペクトルから、錯体 **2a** は完全に消費され、バタフライ型四核ルテニウムトリイソプロピルホスフィン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₆(ⁱPr₃P) (**26**) が生成していることが分かった (eq. 5-18)。錯体 **26** はアルミナカラムクロマトグラフィーでは分解してしまうため、単離収率は現在のところ、算出できていない。



錯体 **26** は ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR スペクトルにより同定した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが、 δ -17.74, -16.93, -12.52, -1.25 に積分強度比 2:1:2:1 の4種類のシグナルとして観察され、 δ -17.74 のシグナルはリンとのカップリングを持ち、二重線として観察された。このカップリングを有するヒドリド配位子はホスフィンが配位したルテニウムと隣接した hinge のルテニウム間に架橋したヒドリド配位子と帰属した。イソプロピル基に基づくシグナルは δ 0.88, 0.98 に観察され、Cp 基に基づくシグナルは、 δ 4.29, 4.66, 4.81 に積分強度比 1:1:2 で観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには、イソプロピル基に基づくシグナルは δ 16.6, 20.8 に観察され、Cp 基に基づくシグナルは、 δ 69.9, 74.1, 77.6 に観察された。 ^{31}P NMR スペクトルには、 δ 60.7 にシグナルが観察されたが、これは末端配位のホスフィンに一般的な値である。最終的に錯体 **26** の分子構造は X 線構造解析により明らかにした。

錯体 **26** の分子構造

トルエン溶液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することにより析出した黒色柱状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHLEXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 **26** の分子構造を Figure 5 - 11, Figure 5 - 12 に、結晶学的データおよび測定条件を Table 5 - 11 に、主な結合長、結合角を Table 5 - 12 に示した。

Table 5 - 11 錯体 **26** の結晶学的データ、測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	$\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{PRu}_4$	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	830.92	θ range/deg	2.79–29.98
T/K	123(2)	limiting indices	$0 \leq h \leq 15$
crystal system	Orthorhombic		$0 \leq k \leq 21$
space group	$Pca2_1$ (No. 29)		$0 \leq l \leq 23$
$a/\text{\AA}$	11.3646(10)	$2\theta_{\text{max}}/\text{deg}$	60
$b/\text{\AA}$	15.4280(10)	reflections collected	31173
$c/\text{\AA}$	16.5861(17)	reflections unique (R_{int})	4699 (0.0424)
α/deg		absorption correction	Empirical
β/deg		max and min transmissn	1.1763, 0.6608
γ/deg			
$V/\text{\AA}^3$	2908.1(4)	[Refinement]	
Z	4	R_1, wR_2 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0280, 0.0633
$D_{\text{calcd}}/\text{g cm}^{-3}$	1.898	R_1, wR_2 (all data)	0.0301, 0.0641
$F(000)$	1648	Data/restraints/parameters	4340/1/338
μ (Mo $K\alpha$)/ mm^{-1}	2.109	GOF on F^2	1.044
crystal size/mm	$0.360 \times 0.150 \times 0.150$	$\Delta\rho/e \text{\AA}^{-3}$	2.899, -1.230
crystal form, color	block, black		

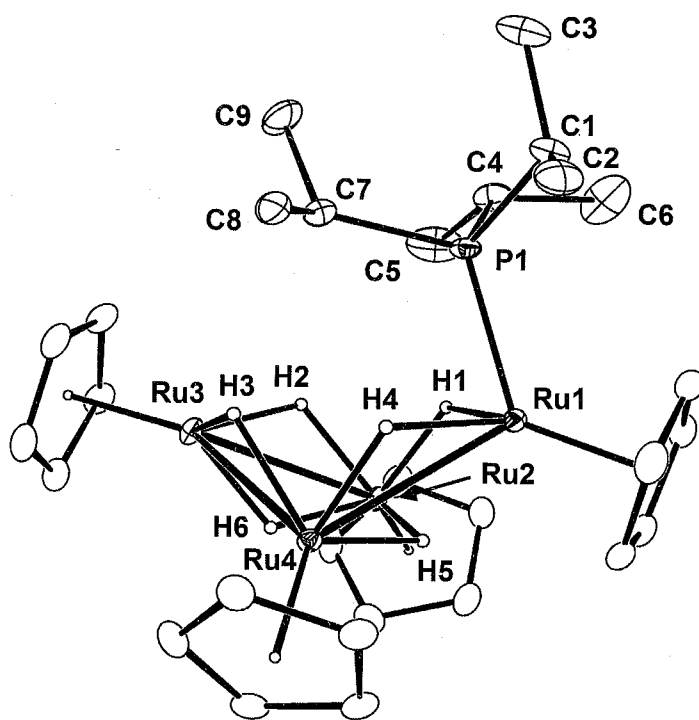


Figure 5 - 11 錯体 26 の分子構造

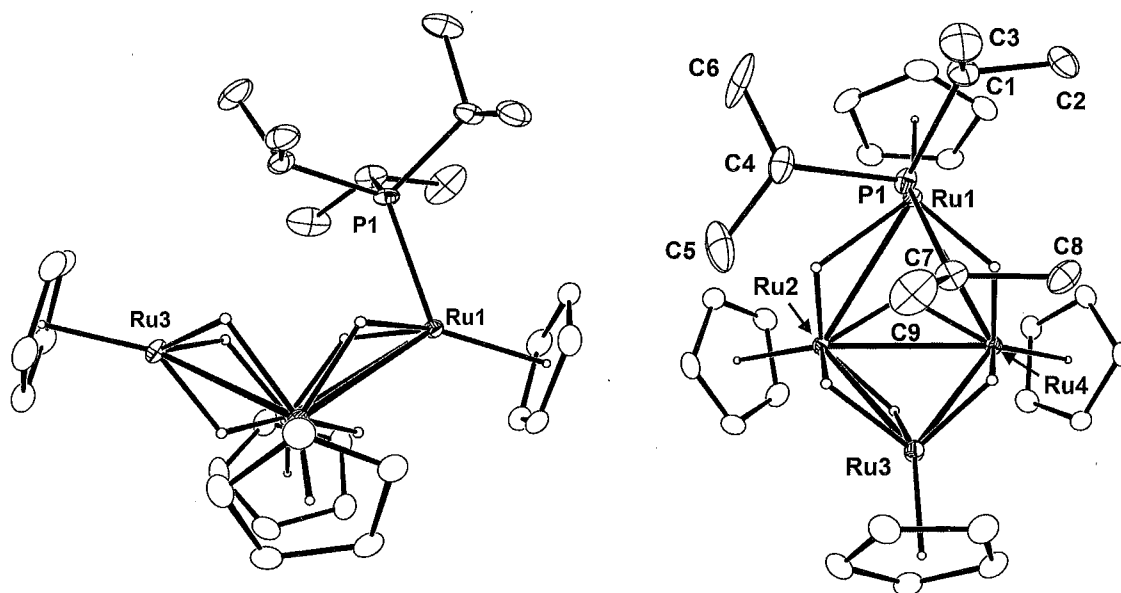


Figure 5 - 12 錯体 26 の分子構造 (左 : side view, 右 : top view)

Table 5 - 12 錯体 26 の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	3.0231(6)	Ru(1)-Ru(4)	2.9756(5)	Ru(2)-Ru(3)	2.7852(5)
Ru(2)-Ru(4)	2.8650(5)	Ru(3)-Ru(4)	2.7643(5)	Ru(1)-P(1)	2.3257(12)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	96.469(15)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	60.640(13)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)	62.309(12)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	98.031(16)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	57.051(12)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	62.162(13)
Ru(2)-Ru(4)-Ru(3)	59.277(13)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(4)	58.560(13)		
P(1)-Ru(1)-Ru(2)	100.91(4)	P(1)-Ru(1)-Ru(4)	106.34(3)		

錯体 26 は、バタフライ型四核骨格の hinge 位のルテニウムに対し、トリイソプロピルホスフィンが末端配位している構造である。リンが結合している Cp 基はリン配位子に押し出されて、四核骨格の下側に倒れこんでいることが分かる。ルテニウム間距離には差があり、三種類に大別することができる。最も長い結合はホスフィンが配位した wingtip のルテニウムと hinge 間で、3.0231(6), 2.9756(5) Å であった。hinge 間が中間の長さで、2.8650(5) Å であり、最も短いのが Ru2-Ru3, Ru3-Ru4 間で 2.7852(5), 2.7643(5) Å であった。2つの三核平面のなす2面角は 119.70° で、バタフライ型錯体に一般的な値であった。6つのヒドリド配位子の位置は精密化することができた。5つが hinge-wingtip 間の全てのルテニウム結合間に架橋しており、特に Ru2-Ru3 間には2つが架橋配位している。残りの1つ (H5) は wingtip 間に架橋配位している。H5-Ru1 間距離は 2.07 Å であり、これまで明らかにしてきた四核ルテニウムポリヒドリド錯体の解析では、相互作用が存在する範囲内である。Ru-P 間距離は、末端配位したホスフィンとルテニウム間の距離に一般的な長さである。空間充填図から反応場を観察すると四核面の上を覆うようにトリイソプロピルホスフィンが張り出していることが分かる。

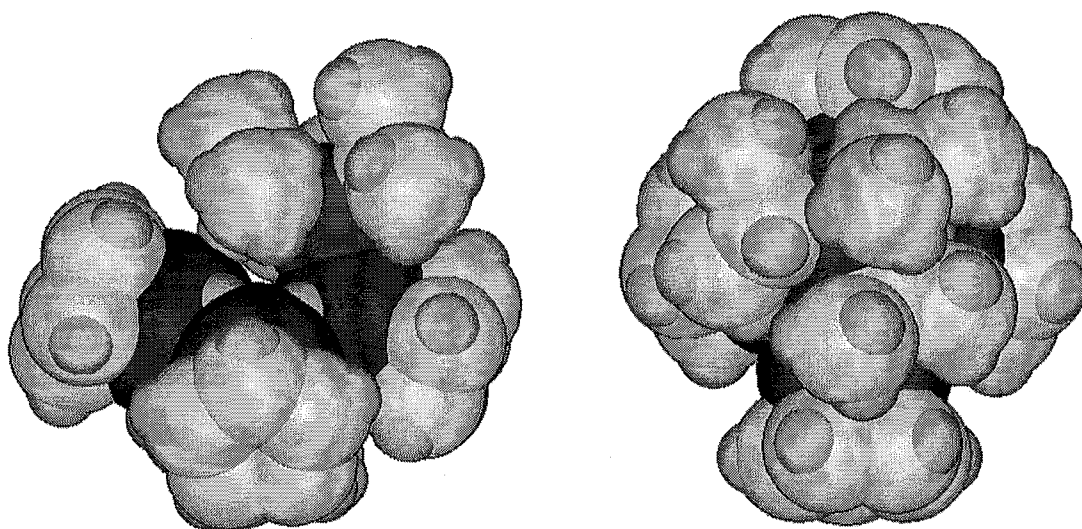


Figure 5 - 13 錯体 26 の空間充填図 (左 : side view, 右 : top view)

この反応から、錯体 **2a** は cone angle の大きなトリイソプロピルホスフィンとも室温で反応することを見出した。錯体 **2a** は三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と異なり、金属間結合の切断により、錯体骨格を変化させることが可能であり、これにより広い反応場を発現することが可能である。

8 族遷移金属から構成されるバタフライ型四核骨格に、ホスフィンが末端配位した錯体の報告は、3 例である。Einstein, Pomeroy らはバタフライ型四核オスミウム錯体について報告している。彼らは、 $\text{Os}_4(\text{CO})_{15}(\text{PMe}_3)$ に Me_3NO を反応させ、バタフライ型四核オスミウム錯体 $\text{Os}_4(\text{CO})_{14}(\text{PMe}_3)$ を合成した。²⁴ この錯体は2つの Os_3 面がなす2面角が 177.10° であり、planar butterfly 構造を有する特殊な錯体である。また、 $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}$ と $\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)$ の混合物と Me_3NO の反応から、バタフライ型四核オスミウム錯体 $\text{Os}_4(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{13}(\text{PMe}_3)$ を合成した。²⁵ この錯体は2つの Os_3 面がなす2面角が 112.7° であり、錯体 **26** によく類示した構造である。この2つの錯体はいずれも金属間距離に差が観察されたが、その理由については明らかにされていない。Raithby らは、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$ をカリウムベンゾフェノンケチルで還元し、 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{MeCN})_3][\text{PF}_6]$ とカップリングさせることで、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RuOs}_3(\text{H})(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)$ が生成することを見出している。²⁶

²⁴ Martin, L. R.; Einstein, F. W. B.; Pomeroy, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 338.

²⁵ Martin, L. R.; Einstein, F. W. B.; Pomeroy, R. K. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2986.

²⁶ Buntam, R.; Gallagher, J. F.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Rennie, M.-A.; Shields, G. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4297.

第6章

五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体と 有機基質との反応

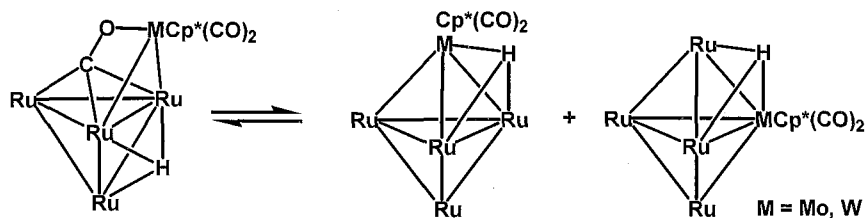
第6章 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体と有機基質との反応¹

第1節 緒言

序章で述べたように、4つの金属中心が1つの基質に対して同時に相互作用できる反応場の創出は一般的に難しいとされている。それは、平面的な四核錯体骨格が一般的に不安定な構造であり、単独では安定に存在しないためである。これまでに報告されている平面型四核錯体骨格は、架橋配位子や、嵩高い配位子により強固に補強もしくは保護されることにより、合成されている。しかしながら、このような平面型四核錯体反応場では、架橋配位子が反応場を塞ぐために、有機基質との反応を検討する場合、大きな障害である。平面四核錯体反応場において、安定かつ広い反応場サイズの確保というのは言わば矛盾する課題である。

しかし、多核錯体の特徴の1つである骨格変換に注目すると、もし錯体骨格の変換が比較的容易に達成できるならば、平面四核錯体反応場を系中で発生させることが可能性である。錯体骨格変換の手法としては、還元剤やドナー配位子の添加による金属間結合の切断が手法として知られているが、還元剤の場合はアニオン性錯体が生成するため取扱いが困難であり、またドナー配位子の添加の場合、配位飽和な錯体が得られることが多く、有機基質との反応に用いるのは不向きである。そこで、錯体の可逆的な骨格変換、すなわち動的過程に注目した。動的過程は添加剤を必要とせず、溶液中で異なる錯体骨格間で平衡状態を保っている。もしどちらかの錯体反応場が有機基質の活性化に機能するならば、反応の進行に伴い平衡がずれ、片方の錯体反応場で特異的に反応が進行する。分子内に動的過程を有する多核錯体の報告は現在までに数例が知られている。

Chi, Peng らはルテニウムとモリブデン、タングステンから構成される五核錯体が溶液中において、 μ_4 -CO配位子が架橋様式を変化させることで、edge-bridged tetrahedronとtrigonal bipyramidalの間に動的過程が存在することを明らかにしている (Scheme 6-1)。²

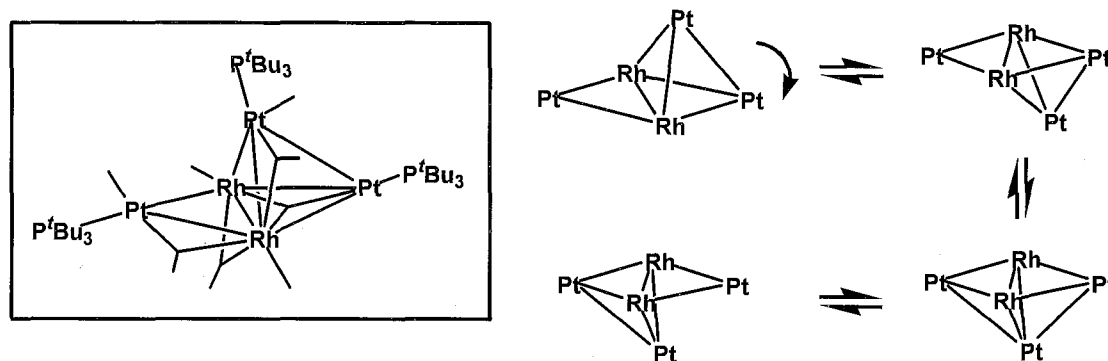


Scheme 6-1 五核 Ru/Mo, W 錯体の動的過程

¹ 本章は西牟田直子との共同研究である

² Su, C.-J.; Chi, Y.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H. *Organometallics* 1995, 14, 4286.

Adams らはロジウムと白金からなる五核錯体 $\text{Rh}_2(\text{CO})_8[\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_3$ を合成し、その動的過程を調べた。その結果、Rh-Rh 軸周りで Pt 二核部位が回転し、Pt-Pt 間に結合が生成することで三方両錐型構造中間体を経由し、再び Pt-Pt 結合が切断されることで Pt の交換が起こるとしている (Scheme 6 - 2)。³



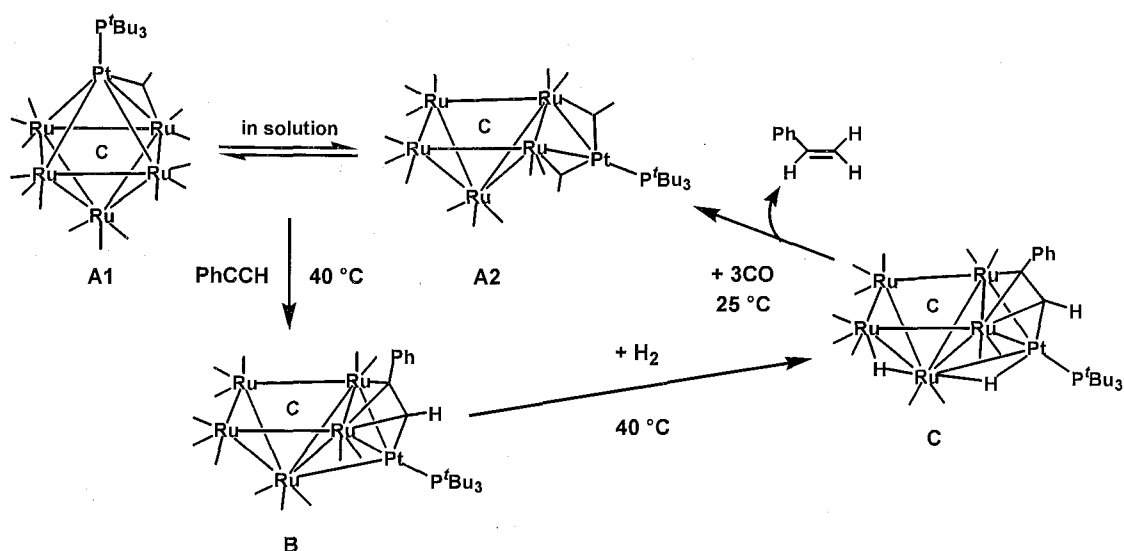
Scheme 6 - 2 五核 Rh/Pt 錯体の動的過程

骨格変換を伴う動的過程を反応に応用した例としては、Adams らの報告が知られている。Adams らは白金とルテニウムからなる六核錯体 $\text{PtRu}_5(\text{CO})_{15}(\text{Bu}_3\text{P})(\text{C})$ (**A**) が溶液中では、Pt-Ru 結合の切断と再生により、Pt 部位が Ru_4 面と Ru_2 稜をシフトする動的過程を示すことを明らかにした。⁴ closed form (**A1**) と open form (**A2**) の交換速度は 20 °C で 24000 s^{-1} である。この六核錯体はフェニルアセチレンとの反応により、open form の錯体骨格に対し Ru-Pt 間にフェニルアセチレンが $\mu_3\text{-}\eta^2(\parallel)$ 型で配位したアルキン錯体 **B** が得られた。この反応では、open form か closed form のどちらかから反応が進行しているかは現在のところ明らかではない。このアルキン錯体 **B** は水素と反応し、ジヒドリド錯体 **C** が生成し、さらに一酸化炭素と反応させることで、スチレンが生成するとともに錯体 **A** を再生した。これより、フェニルアセチレンの触媒的水素化が可能であることが示唆され、実際に Adams らは触媒反応を達成している (Scheme 6 - 3)。⁵

³ Adams, R. D.; Captain, B.; Pellechina, P. J.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2695.

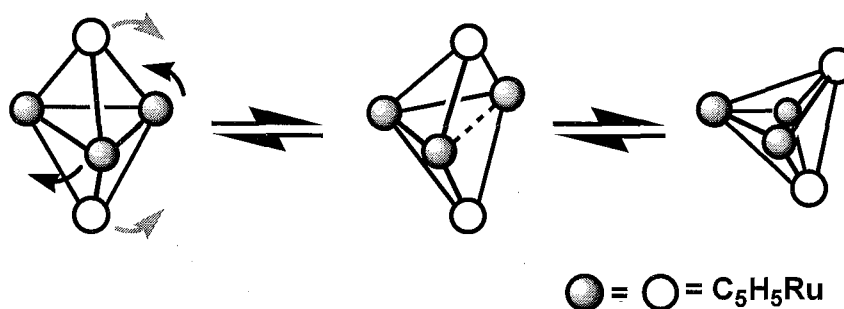
⁴ (a) Adams, R. D.; Captain, B.; Fu, W.; Pellechina, P. J.; Smith, M. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1951. (2) Adams, R. D.; Captain, B.; Fu, W.; Pellechina, P. J.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2094.

⁵ (a) Adams, R. D.; Captain, B.; Zhu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3042. (b) Adams, R. D.; Captain, B.; Zhu, L. *Organometallics* **2005**, *24*, 2419.



Scheme 6-3 六核 Ru/Pt 錯体によるフェニルアセチレンの触媒的水素化反応

第2章で五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **4a** は、溶液中で四角錐型中間体を経由した "Berry Pseudorotation" に類似した動的過程を有することを明らかにした (Scheme 6-4)。これから、五核錯体 **4a** の錯体反応場としては、二核稜、三核平面だけではなく、四角錐型中間体の4つの金属中心が四核錯体反応場として機能することが期待される。



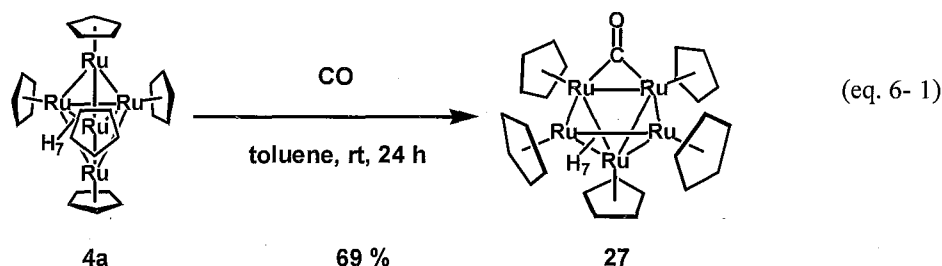
Scheme 6-4 錯体 **4a** の動的過程

本章では、五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体と有機基質との反応を通して、五核錯体 **4a** の多核錯体反応場がどのように働くかを明らかにすることを目的とした。その結果、錯体骨格が変化し、四角錐型錯体の四核錯体反応場上に有機基質が取り込まれることを明らかにした。

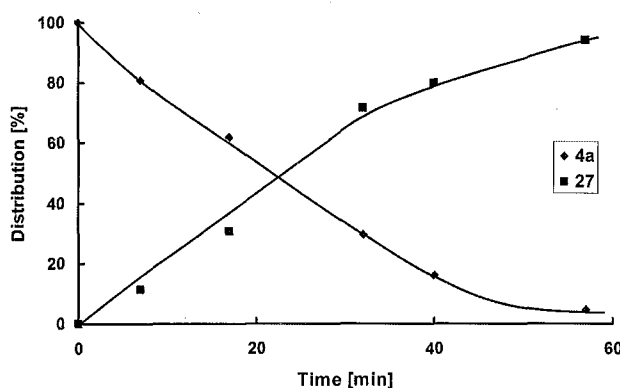
第2節 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体と一酸化炭素、イソシアニドとの反応

錯体 **4a** と一酸化炭素の反応

錯体 **4a** のトルエン溶液を凍結脱気した後に、室温で一酸化炭素を1気圧導入し24時間攪拌すると、溶液の色は黒緑色から赤黒く変化した。減圧下で溶媒を留去したのちに、アルミナカラムクロマトグラフィーで精製し、四角錐型五核ルテニウム架橋カルボニル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅($\mu\text{-H}$)₃($\mu_3\text{-H}$)₄($\mu\text{-CO}$) (**27**) を収率69%で得た (eq. 6-1)。¹H NMR で反応の経時変化を調べると、反応開始から60分後には錯体 **4** は完全に消費されて、錯体 **27** がほぼ定量的に生成していることを確認した (Figure 6-1)。



錯体 **27** は ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, 元素分析に基づいて同定した。¹H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが、積分強度比 2:1:1:2:1 の5種類のシグナルとして、7H 分それぞれ δ -16.62, -16.36, -12.10, -10.84, -7.60 に観察された。Cp 基に基づくシグナルは、 δ 4.48, 4.66, 4.69 に積分強度比 10:10:5 の3種類のシグナルとして観察された。これらのシグナルは、tetrahydrofuran-*d*₈ 溶液を

Figure 6-1 錯体 **4a** と一酸化炭素との反応

を用いて $-80\text{ }^\circ\text{C}$ で測定した場合でも変化しなかった。¹³C NMR スペクトルには、Cp 基に基づくシグナルが δ 71.8, 72.0, 79.7 に観察されたが、架橋カルボニル配位子に基づくシグナルは、観測できなかった。IR スペクトルには、架橋カルボニル配位子に基づく吸収が 1736 cm^{-1} に観測された。最終的に錯体 **27** の分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。

錯体 27 の分子構造

錯体 27 のトルエン溶液にペンタンを拡散させることで析出した黒色板状結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用い、Rigaku PROCESS-AUTO プログラムによりデータ処理した。解析については SHELX-97 プログラムパッケージを用い、Patterson 法によりルテニウム原子の座標を決定し、Fourier 合成により残る非水素原子の座標を決定した。SHLEXL-97 プログラムを用いて、最小二乗計算を行い精密化し、全ての非水素原子を非等方性に展開した。錯体 27 の分子構造を Figure 6 - 2, Figure 6 - 3 に、結晶学的データおよび測定条件を Table 6 - 1 に、主な結合長、結合角を Table 6 - 2 に示した。

Table 6 - 1 錯体 27 の結晶学的データおよび測定条件

[Crystal Data]		[Intensity Measurements]	
empirical formula	$C_{26}H_{32}ORu_5$	Diffractometer	R-AXIS RAPID
formula weight	865.87	θ range/deg	3.12–29.98
T/K	153(2)	limiting indices	$0 \leq h \leq 13$ $0 \leq k \leq 25$ $-20 \leq l \leq 19$
crystal system	Monoclinic	$2\theta_{max}/deg$	60
space group	$P2_1/c$ (No. 14)	reflections collected	30220
$a/\text{\AA}$	9.7415(17)	reflections unique (R_{int})	7387 (0.1378)
$b/\text{\AA}$	18.101(4)	absorption correction	Empirical
$c/\text{\AA}$	14.482(2)	max and min transmissn	1.0000, 0.6542
α/deg			
β/deg	105.280(6)	[Refinement]	
γ/deg		R_1, wR_2 ($I > 2.0\sigma(I)$)	0.0632, 0.1117
$V/\text{\AA}^3$	2463.4(8)	R_1, wR_2 (all data)	0.1319, 0.1344
Z	4	Data/restraints/parameters	7157/0/343
$D_{calcd}/g\text{ cm}^{-3}$	2.335	GOF on F^2	1.024
$F(000)$	1664	$\Delta\rho/e\text{\AA}^{-3}$	2.566, -1.613
μ (Mo $K\alpha$)/ mm^{-1}	3.012		
crystal size/mm	0.100 × 0.020 × 0.020		
crystal form, color	platelet, black		

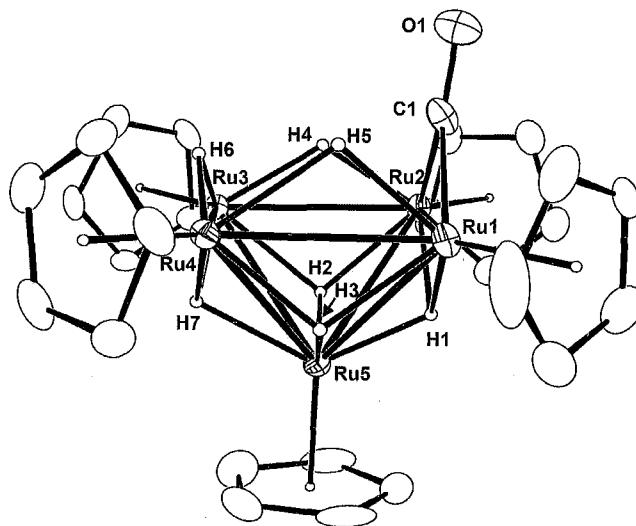


Figure 6 - 2 錯体 27 の分子構造

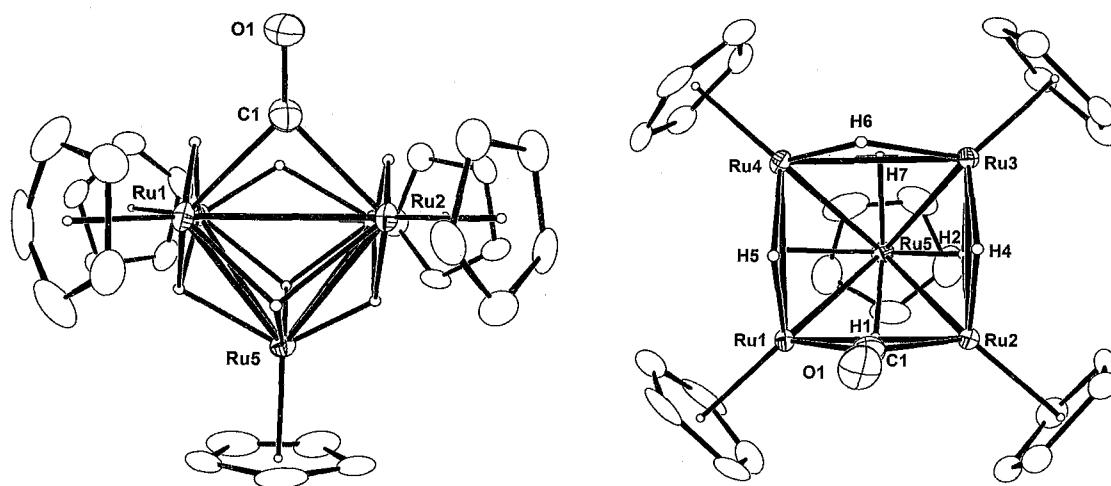


Figure 6-3 錯体 27 の分子構造 (左 : front view, 右 : top view)

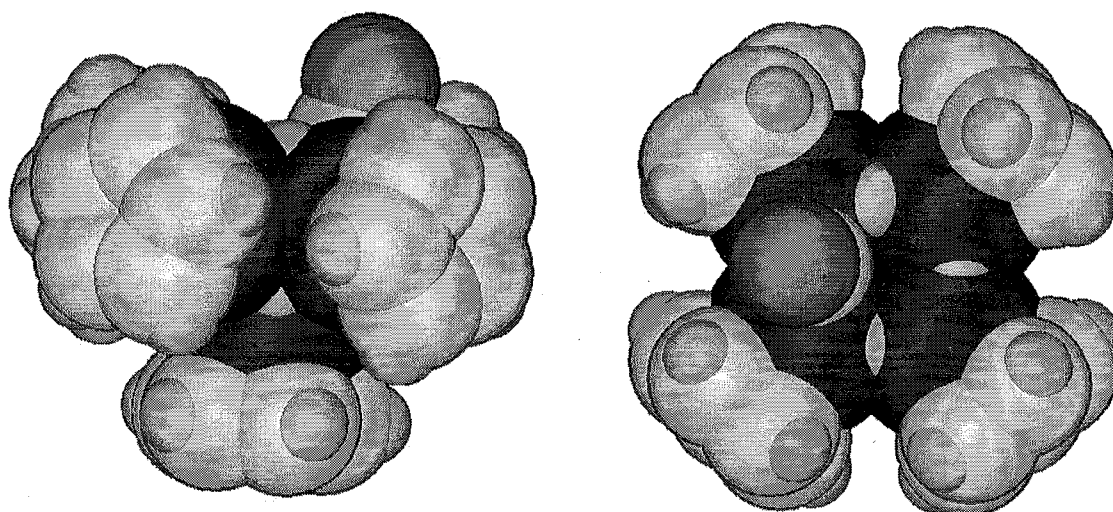


Figure 6-4 錯体 27 の空間充填図 (左 : side view, 右 : top view)

Table 6-2 錯体 27 の主な結合長、結合角

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.8073(11)	Ru(1)-Ru(4)	2.8984(11)	Ru(1)-Ru(5)	2.8765(11)
Ru(2)-Ru(3)	2.8996(10)	Ru(2)-Ru(5)	2.9051(11)	Ru(3)-Ru(5)	2.8691(10)
Ru(3)-Ru(4)	2.8700(11)	Ru(4)-Ru(5)	2.8818(12)	Ru(1)-C(1)	2.039(10)
Ru(2)-C(1)	2.029(12)	O(1)-C(1)	1.207(13)		
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	90.73(3)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(5)	60.44(3)	Ru(1)-Ru(4)-Ru(3)	89.52(3)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(5)	59.69(3)	Ru(1)-Ru(5)-Ru(2)	58.10(3)	Ru(1)-Ru(5)-Ru(3)	89.97(3)
Ru(1)-Ru(5)-Ru(4)	60.44(3)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	90.49(3)	Ru(2)-Ru(1)-Ru(5)	61.46(3)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	89.23(3)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(5)	60.47(2)	Ru(2)-Ru(5)-Ru(3)	60.28(3)
Ru(2)-Ru(5)-Ru(4)	88.89(3)	Ru(3)-Ru(2)-Ru(5)	59.24(3)	Ru(3)-Ru(4)-Ru(5)	59.84(3)
Ru(3)-Ru(5)-Ru(4)	59.87(2)	Ru(4)-Ru(3)-Ru(5)	60.28(3)	Ru(4)-Ru(1)-Ru(5)	59.87(3)
Ru(1)-C(1)-Ru(2)	87.3(4)	C(1)-Ru(1)-Ru(2)	46.2(3)	C(1)-Ru(2)-Ru(1)	46.5(3)
C(1)-Ru(1)-Ru(4)	92.5(3)	C(1)-Ru(2)-Ru(3)	93.6(3)	C(1)-Ru(1)-Ru(5)	101.9(3)
C(1)-Ru(2)-Ru(5)	101.2(3)	O(1)-C(1)-Ru(1)	135.3(9)	O(1)-C(1)-Ru(2)	137.1(9)
CEN(Ru ₄)-Ru(5)-CEN5	178.166				
Dihedral Angles (°)					
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)-C(1)	94.294	Ru(4)-Ru(1)-Ru(2)-C(1)	92.944		
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)	1.364	Ru(1)-Ru(4)-Ru(2)-Ru(3)	178.093		
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)-Ru(4)	178.089	Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	1.350		

錯体 27 は、5 つのルテニウムが四角錐骨格を形成し、その四角面に対しカルボニル配位子が架橋配位している。ルテニウム間距離には大きな差はない。四核面はほぼ各辺の長さは等しく、角度もほぼ 90°に近い、そして Ru1-Ru4-Ru2-Ru3, Ru2-Ru3-Ru1-Ru4 のなす 2 面角がそれぞれ 178.093, 178.089°とほぼ 180°に等しいことから、Ru1, Ru2, Ru3, Ru4 が構成する四核反応場は正方形である。四核反応場の重心と Ru5, Ru5 に結合した Cp 基のセントロイドがなす角度は 178.166°である。カルボニル配位子は四核面に対して垂直に配位している。7 つのヒドリド配位子はその位置を精密化することができた。3 つが四核面のカルボニル配位子が架橋していない稜に架橋配位しており、残りの 4 つは三核面に三重架橋配位している。分子内には、対称面が 1 つ存在していることも分子構造から分かり、これは NMR スペクトルの結果と一致している。

四角錐構造にカルボニル配位子が架橋した錯体の報告例は、全て四核面に架橋配位子を有している。それらは四重架橋スルフィド配位子、五重架橋ニトリド配位子、五重架橋カルビド配位子、四重架橋ホスフィド配位子、四重架橋オキソ配位子などであり、強固にクラスター骨格を補強している (Figure 6-5)。四核平面上に配位子を有さない錯体 27 は例外的といって差し支えない。四角錐型錯体の報告としては、Cotton らによる五核ジルコニウム錯体 $Zr_5Cl_{12}(PMe_3)_5(\mu-H)_2(\mu_3-H)_2$ が報告されている (Figure 6-5)。⁶

⁶ (a) Cotton, F. A.; Lu, J.; Shang, M.; Wojtczak, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4364. (b) Chen, L.; Cotton, F. A. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 105.

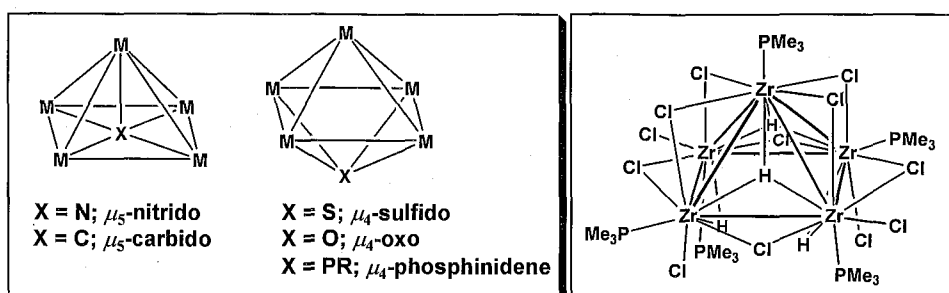
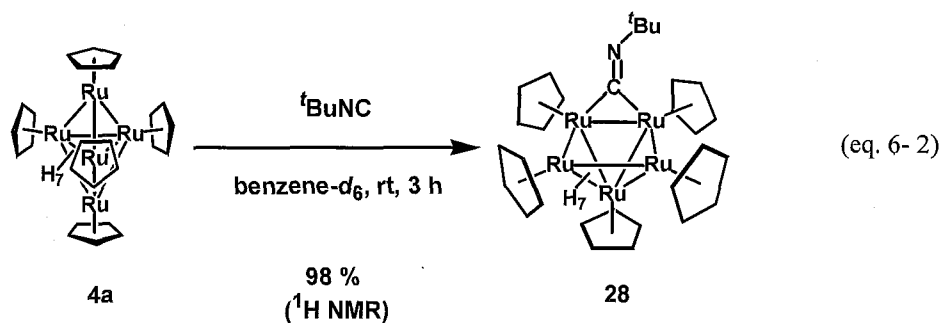


Figure 6 - 5 四角錐構造にカルボニル配位子が架橋した錯体の報告例 (左) と五核ジルコニウム錯体 $Zr_5Cl_{12}(PMe_3)_5(\mu-H)_2(\mu_3-H)_2$ (右)

錯体 4a と *tert*-ブチルイソシアニドとの反応

一酸化炭素と等電子構造である *tert*-ブチルイソシアニドとの反応を検討した。錯体 4a のトルエン溶液に対し、過剰量の *tert*-ブチルイソシアニドを加えて室温下で 30 分間攪拌した。溶液の色は直ちに黒緑色から赤黒く変化した。減圧下で溶媒を留去し、四角錐型五核ルテニウム架橋 *tert*-ブチルイソシアニド錯体 ($\eta^5-C_5H_5$)₅Ru₅($\mu-H$)₃(μ_3-H)₄($\mu-C=N^tBu$) (28) を得た (eq. 6-2)。しかし、錯体 28 のほかに微量の副生成物も観察されたので、アルミナカラムクロマトグラフィーによる錯体 28 の精製を試みたが、錯体がアルミナ上で分解してしまい、単離ができなかった。内部標準を用いた ¹H NMR の経時変化では、反応開始から 3 時間後で錯体 28 が 98% 生成したことを確認した。



錯体 28 は ¹H NMR, ¹³C NMR スペクトル, IR スペクトル, ESI-Mass スペクトルにより同定した。¹H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルは積分強度比 1:2:1:2:1 の 5 種類のシグナルとして δ -17.10, -16.34, -12.13, -11.29, -7.36 に観察された。錯体 28 のヒドリド配位子のシグナルは、錯体 27 と類似している。^tBu 基に基づくシグナルが δ 1.28 に 9H 分観察された。錯体 28 は分子内に対称面があり、Cp 基に基づくシグナルは δ 4.49, 4.66, 4.68 に積分強度比 10:10:5 で 3 種類のシグナルとして観察された。¹³C NMR スペクトルには、^tBu 基に基づくシグナルは δ

31.0, 56.2 に観察され、Cp 基に基づくシグナルは δ 71.1, 72.0, 78.8 に3種類のシグナルとして観察された。架橋炭素に基づくシグナルは錯体 **27** と同様に観察されなかった。

IR スペクトルには、 1747 cm^{-1} に吸収が観察され、これは架橋イソシアニド配位子に基づくものと帰属した。Yamamoto によると架橋イソシアニド配位子に基づく IR スペクトル吸収は、 $1580 \sim 1880\text{ cm}^{-1}$ の範囲で観察されると報告

されている。⁹ 錯体 **27** はこの範囲内で観察された。Figure 6-6 に架橋配位と末端配位のイソシアニド配位子に基づく IR スペクトルの報告例を示した。また、Yamamoto らは、架橋イソシアニド配位子を有する多核パラジウム錯体 $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_2(\text{py})_2$, $\text{Pd}_4(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-}^t\text{BuNC})_4$ を合成し、その架橋イソシアニド配位子の $\mu\text{-C=N-C}$ 間の角度がほぼ 180° であることを単結晶 X 線構造解析より示した。これらの IR スペクトルには、架橋イソシアニド配位子に基づく吸収は $1976, 2075\text{ cm}^{-1}$ と通常の値より低エネルギー側にシフトして観察された。錯体 **28** はこのようなシフトは見られないことから、イソシアニド上の ^tBu 基は折れ曲がっていることが明らかである。

錯体 **4a** と一酸化炭素、*tert*-ブチルイソシアニドとの反応機構は、錯体 **4a** が 72 電子錯体で配位飽和であることから associative な機構は考えにくく、また、反応の前後で水素原子の数に変化はないことから、ヒドリド配位子が水素として脱離して配位不飽和座を生成することもない。錯体骨格の動的変換により生成する四角錐型錯体に対して基質が配位する反応機構で、反応は進行すると考えられる。

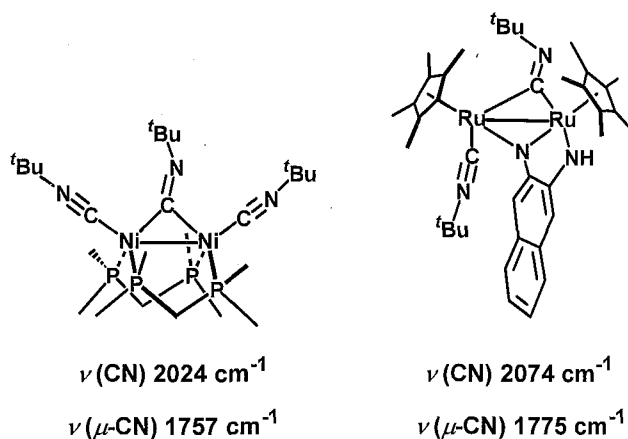


Figure 6-6 二核イソシアニド錯体の IR スペクトル

(左: Kubiak ら,⁷ 右: 松坂ら⁸)

⁷ Ferrence, G. M.; Simón-Manso, E.; Breedlove, B. K.; Meeuwenberg, L.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1071.

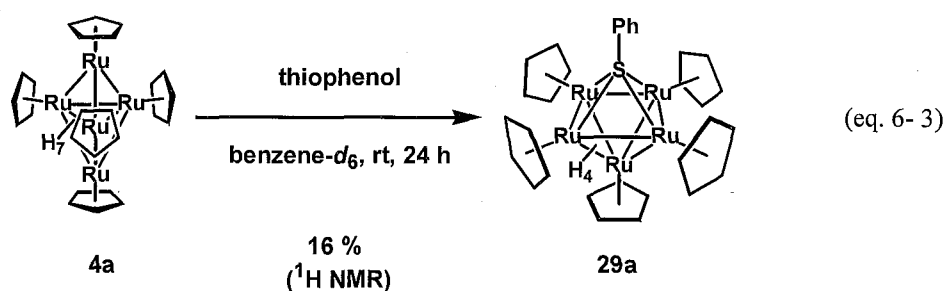
⁸ Takemoto, S.; Oshio, S.; Kobayashi, T.; Matsuzaka, H.; Hoshi, M.; Okimura, H.; Yamashita, M.; Miyasaka, H.; Ishii, T.; Yamashita, M. *Organometallics* **2004**, *23*, 3587.

⁹ Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3327.

第3節 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体とチオフェノールおよびホスフィンとの反応

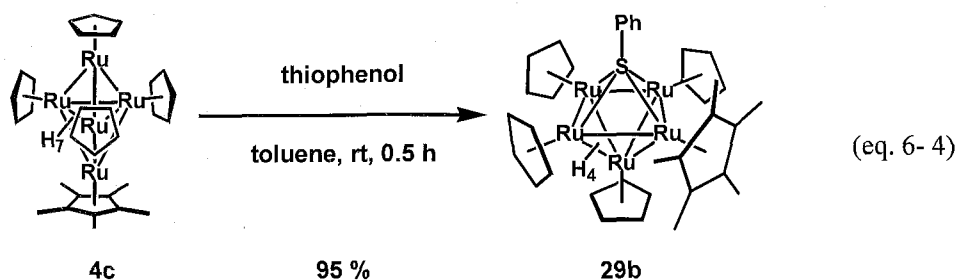
五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体とチオフェノールとの反応

錯体 **4a** のトルエン溶液に対して、4 倍モル量のチオフェノールを加え、室温で 24 時間反応させた。¹H NMR スペクトルより、錯体 **4a** は全て消費されて、内部標準のシクロヘプタンに対する積分比から四角錐型五核ルテニウム四重架橋フェニルチオラート錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅H₄(μ_4 -SPh) (**29a**) が 16% 生成したことが分かった (eq. 6-3)。錯体 **29a** の他には、主な生成物は観察されないこと、錯体 **29a** は有機溶媒に対して溶解性が極めて悪いことから、実際の反応は錯体 **29a** のみを選択的に生成しているが、重溶媒に溶解しない分だけ、実際の生成量は少なく観察されたものと考えられる。



錯体 **29a** の ¹H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが δ -15.02 に 4H 分の積分強度を持つシグナルとして等価に観察され、Cp 基に基づくシグナルは、 δ 4.19, 4.62 に積分強度比 1:4 の 2 種類のシグナルとして観察された。これより、四角錐型骨格に対して、フェニルチオラート配位子が四重架橋していることが分かる。¹³C NMR スペクトルは、錯体の有機溶媒に対する溶解性が低く、有意なシグナルを観察することができなかった。なお、錯体 **29a** はアルミナ上で分解してしまうためにアルミナカラムクロマトグラフィーによる精製はできない。錯体 **29a** の溶解性の低さを克服するため、錯体 **4a** の類縁体であり Cp*基を分子内に 1 つ有する錯体 **4c** を用いて同様の反応を検討したところ、溶解性が向上し良好な収率で同様の構造を有する錯体を得ることができた。

錯体 **4c** のトルエン溶液に対して、2 倍モル量のチオフェノールを加えて室温で 0.5 時間反応させた。減圧下で溶媒を留去することで、四角錐型五核ルテニウム四重架橋フェニルチオラート錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru₅H₄(μ_4 -SPh) (**29b**) を収率 95% で得た (eq. 6-4)。本反応は 150 °C で 72 時間加熱した場合でも、生成物は錯体 **29b** のみであり、新規錯体の生成や錯体 **29b** の分解は観察されなかった。

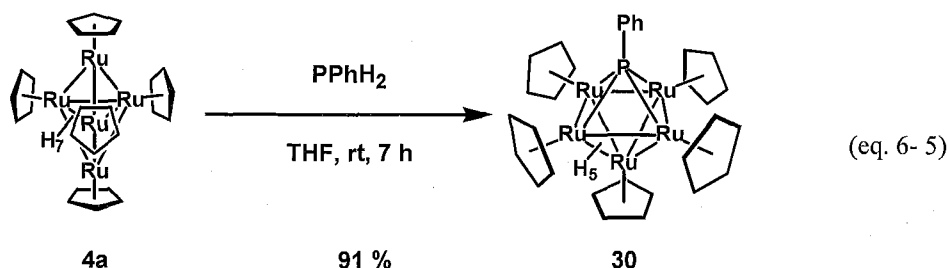


錯体 **29b** は ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトルにより同定した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが δ -15.71, -15.44 に積分強度比 1:1 のシグナルとして、計 4H 分観察された。Cp*基が equatorial 位に存在することから分子内には対称面が 1 つ存在し、Cp*基に基づくシグナルが δ 1.65 に 5H 分、Cp 基に基づくシグナルが δ 4.01, 4.32, 4.56 に積分強度比 1:1:2 の 3 種類のシグナルとして観察された。フェニル基に基づくシグナルは、 δ 6.94 ~ 7.00, δ 7.22 にそれぞれ 3H 分、2H 分、計 5H 分の積分強度を持つ多重線として観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには、Cp 基に基づくシグナルが δ 69.3, 71.8, 71.9 に Cp*基に基づくシグナルが、 δ 12.9, 85.7 に観察された。フェニル基に基づくシグナルは δ 127.6, 127.8, 131.2, 148.7 に観察された。

四重架橋チオラート配位子を有する錯体は、これまでに 1 例しか知られていない。Shieh らは、五核 Ru/Fe 四重架橋スルフィド錯体に対して、メチルトリフラートを反応させ、五核 Ru/Fe 四重架橋メチルチオラート錯体を合成した。¹⁰

五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体とホスフィンとの反応

錯体 **4a** のトルエン溶液に対して、3 倍モル量のフェニルホスフィンを室温で 7 時間反応させたところ、暗褐色の沈殿が生成した。減圧下で溶媒を留去し、ペンタンで洗浄することにより、五核ルテニウム四重架橋ホスフィニデン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅H₅($\mu_4\text{-PPh}$) (**30**) を収率 91% で得た (eq. 6-5)。



¹⁰ Cherng, J.-J.; Tsai, Y.-C.; Ueng, C.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-H.; Sieh, M. *Organometallics* 1998, 17, 255.

錯体 **29** は ^1H NMR, ^{31}P NMR スペクトルに基づいて同定した。 ^1H NMR スペクトルには、ヒドリド配位子に基づくシグナルが δ -12.16 に 5H 分のシグナルとして等価に観察され、ヒドリド配位子とリンの間の結合定数 J_{PH} は 8 Hz であった。Cp 基に基づくシグナルは、積分強度比 1:4 の 2 種類のシグナルとして、 δ 4.36, 4.71 に観察された。 ^{13}C NMR スペクトルには、Cp 基に基づくシグナルが δ 71.4, 74.6 に、フェニル基に基づくシグナルが δ 126.5, 126.6, 132.7 に観察されたが、錯体 **29** は有機溶媒に対する溶解度が低いために、炭素と水素の結合定数 J_{CH} は読み取ることができず、またイプソ位の炭素に基づくシグナルは観察できなかった。 ^{31}P NMR スペクトルには、 δ 330.5 にシグナルが観察されたが、これはこれまでに報告されている四重架橋ホスフィニデン配位子に基づくシグナルの範囲に含まれる。

本章では、五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体の反応性を検討し、四角錐型骨格の四核錯体反応場が基質の活性化に寄与することを明らかにした。また得られた錯体は、構造学的見地からも珍しいものである。今後、五核錯体の反応性のさらなる調査により、五核錯体の反応場の特徴が明らかにされると考えている。

第7章 総括

第7章 総括

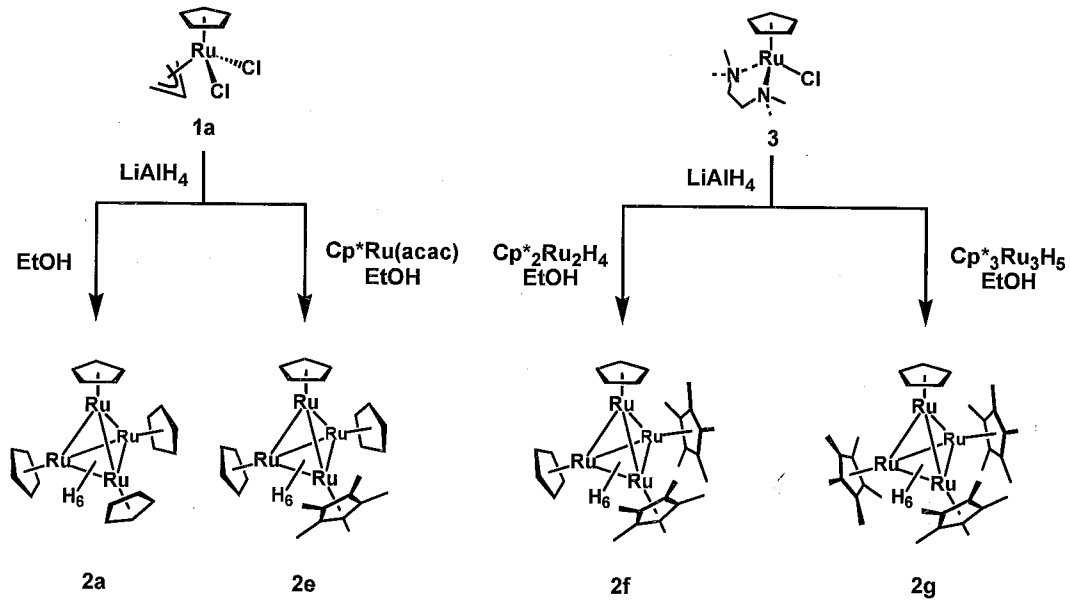
複数の金属中心を分子内に有する金属クラスターは、多電子移動、多点配位、電子溜という単核錯体にはない3つの特徴的な機能を有している。これらの機能を有したクラスターを設計し、クラスター反応場における多中心金属による協奏的な活性化を行うという観点から我々の研究グループは、ルテニウムポリヒドリドクラスターの研究に取り組んできた。その結果、Cp*基を支持配位子とする二核および三核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成に成功し、温和な条件下で高い反応性を示すことを明らかにしてきた。

金属中心を増加させる、すなわち多核化によって、多電子移動、多点配位、電子溜の機能が強化されると考えられ、基質の活性化がより温和な条件で効率的に進行することが期待される。また多核化に伴い、反応場の種類は多様化し、稜、三核平面のみならず複数の稜や面上で活性化が進行する可能性がある。また、金属-金属結合の切断や動的過程による骨格変換により、4つの金属から構成される新規な反応場が生成し、今まで困難であるとされてきた4つの金属による協奏的な基質の活性化 **tetrametallic activation** が可能になると期待される。

本研究では、四核・五核ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成および電子状態の評価、ならびに反応性の検討を目的とした。

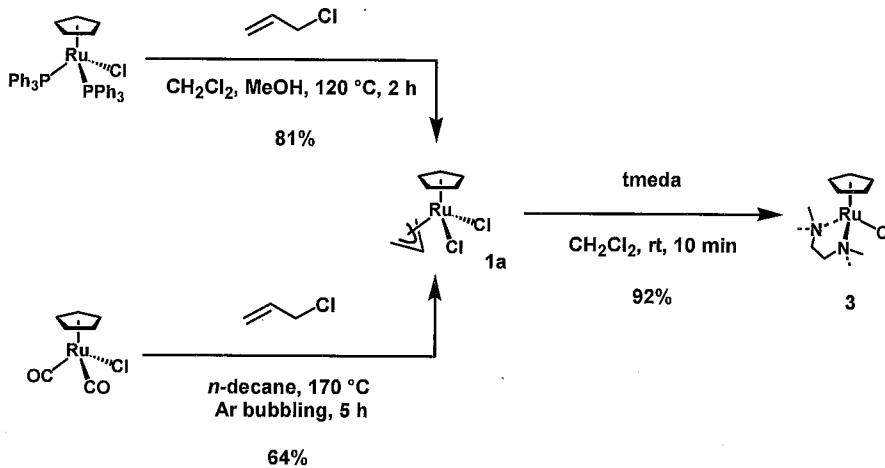
第1章では、金属クラスターの定義と性質について述べ、次にこれまでの多核金属クラスター研究について概説し、多核化の意義を述べた。最後に多核錯体反応場について概説し、四核・五核ルテニウムクラスター反応場の構築と有機基質との反応という本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、これまで行われてきた四核ポリヒドリドクラスターの合成についてまとめ、四核、五核ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成を検討した。単核ルテニウムアリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ru($\eta^3\text{-allyl}$)Cl₂ (**1a**) を LiAlH₄ と反応させたのちにアルコールで処理することで、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2a**) が得られた。前駆体の C₅ 環上に置換基を導入することで、($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2b**), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2c**), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^i\text{Bu}$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2d**) が合成できた。系中に Cp*基を有する配位不飽和な錯体を存在させておくことで、分子内に Cp 基と Cp*基を同時に有する錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₃($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2e**), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₂Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2f**), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)₃Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₄ (**2g**) の選択的な合成も達成した。一連の反応を Scheme 7-1 に示した。



Scheme 7-1 四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** の合成

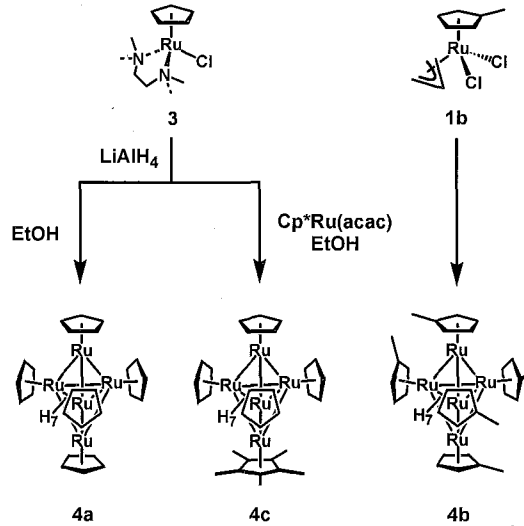
四核錯体 **2** や五核錯体の前駆体である単核ルテニウムアリル錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}_2$ (**1a**)、単核ルテニウム tmeda 錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{tmeda})\text{Cl}$ (**3**) の既存の合成法を改良し、良好な収率かつ短段階で合成できる合成法を示した (Scheme 7-2)。



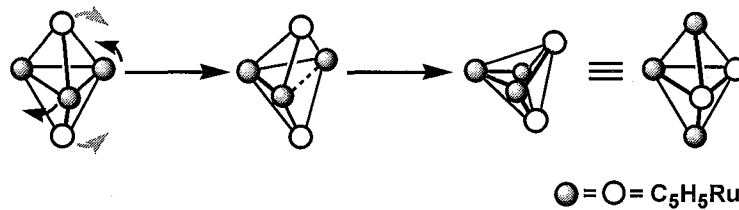
Scheme 7-2 錯体 **1a**, **3** の合成法の改良

四核錯体 **2** の合成法と同様に、錯体 **3** をヒドリド試薬で還元しアルコールで処理することで、tbp 構造を持つ五核ルテニウムヘプタヒドリドクラスター $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (**4a**) を合成した。また、支持配位子を修飾することも可能であり、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (**4b**)、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_5\text{H}_7$ (**4c**) を合成することができた。一連の反応をScheme 7-3にまとめた。錯体 **4a** は溶液中でフラ

クシヨナルであり、axial 位と equatorial 位が交換する。温度可変 ^1H NMR スペクトルをシミュレーションすることにより、この動的過程に対して "Berry Pseudorotation" に類似の機構を提案した (Scheme 7-4)。

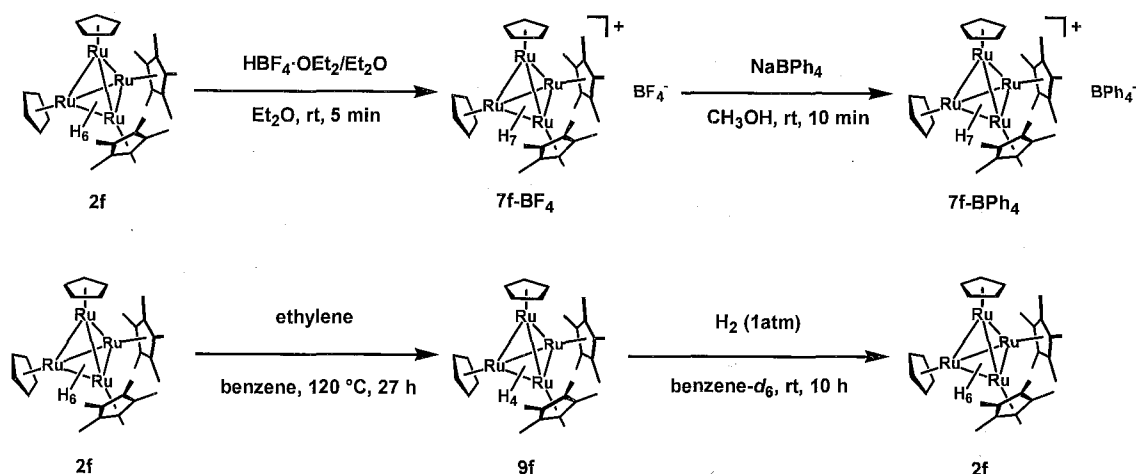


Scheme 7-3 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 4 の合成



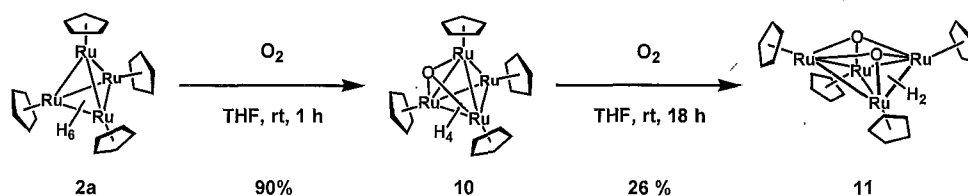
Scheme 7-4 錯体 4a の動的過程

四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 2 の電子状態を変化させることを目的とし、プロトン化反応、脱水素化反応を検討した。錯体 2 は等モル量のプロトン酸と反応し、モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 7 が生成する。錯体 7b- BF_4 は T_1 測定において -80°C で 53 ms という値を示し、ヒドリド配位子には分子水素性の相互作用が存在することを見出した。錯体 2e, 2f はオレフィン存在下で加熱すると脱水素化反応が進行し、四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 9 が生成した。錯体 2f の分子構造を X 線構造解析により明らかにし、クラスターコアは正四面体型であることを明らかにした。錯体 2e, 2f は水素と容易に反応し、ヘキサヒドリド錯体 9e, 9f を再生した。錯体 2f に関して、一連の反応を示した (Scheme 7-5)。



Scheme 7-5 錯体 2f のプロトン化および脱水素化反応

四核テトラヒドリド錯体は酸素と反応し、四核ルテニウムモノオキシ錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-O}$) (10) を経て四核ルテニウムビスオキシ錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄H₂($\mu_3\text{-O}$)₂ (11) を与えることを明らかにした (Scheme 7-6)。



Scheme 7-6 錯体 2a と酸素との反応

合成した四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 2、四核ルテニウムテトラヒドリド錯体 9、モノカチオン性四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 7、四核ルテニウムモノオキシ錯体 10、五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 4 の電子状態を CV 測定により評価した。いずれの錯体においても、支持配位子の C₅環上にメチル基を導入するに伴い、 $E_{1/2}$ は低電位側にシフトした。これは、支持配位子の電子供与性が高まるに従い、クラスターコアの電子密度が上昇することを表しており、支持配位子によってクラスターの電子的環境を制御できることを示している。四核錯体 2 は、ヒドリド配位子の化学シフト値と $E_{1/2}$ には相関が観察された (Table 7-1)。また、二核から五核ポリヒドリド錯体の CV の結果を比較することで、多核化に伴い 1 電子酸化還元電位 (+1/0) が大きく低電位シフトすることを明らかにした (Table 7-2)。これは、多核化により HOMO のエネルギーレベルが上昇していることを示している。また、二核・三核錯体では還元波が観察されてい

ないのに対して、四核・五核錯体では、多段階の酸化還元過程が存在することも明らかにした。これは、中心金属の増加と、金属-金属結合の増加により、多核化するほうが、多段階酸化還元反応には有利に働くことが分かる。

Table 7-1 錯体 **2** の半波電位 ($E_{1/2}$), ヒドリド配位子の化学シフト値
および C₅ 環上のメチル基の数 (N_{Me})

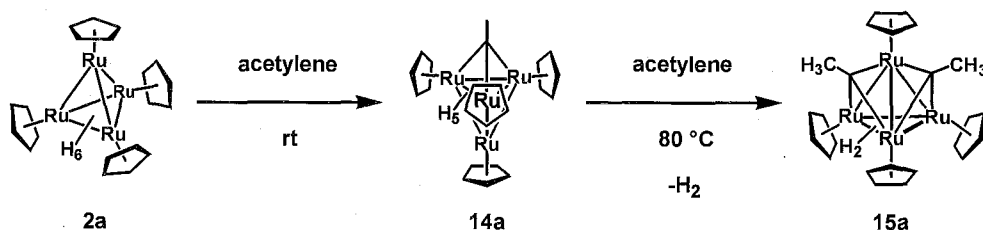
complexes	¹ H NMR Ru-H (δ /ppm)	N_{Me}	$E_{1/2}$ [mV]			
			1 st	2 nd	3 rd	4 th
2a	-8.59	0	-2577	-2079	-386	-
2b	-8.69	4	-2712	-2204	-506	-
2e	-8.75	5	-2750	-2249	-548	-193
2c	-8.90	8	-	-2181	-	-
2f	-8.94	10	-	-2364	-631	-238
2g	-9.84	15	-	-2356	-841	-305

Table 7-2 Cp**, Cp 系多核ポリヒドリド錯体の 1 電子酸化還元電位 (+1/0, vs Ag/Ag⁺)

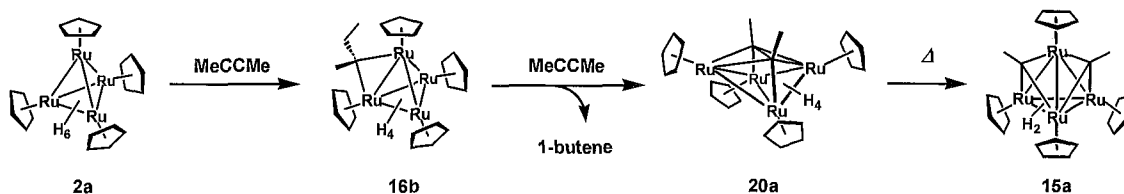
complexes	$E_{1/2}$ [mv]
(η^5 -C ₅ Me ₄ Et) ₂ Ru ₂ (μ -H) ₄	-75
(η^5 -C ₅ Me ₄ Et) ₃ Ru ₃ (μ -H) ₃ (μ_3 -H) ₂	-524
(η^5 -C ₅ Me ₄ Et) ₄ Ru ₄ (μ -H) ₂ (μ_3 -H) ₄ (2h)	-875
(η^5 -C ₅ H ₅) ₄ Ru ₄ (μ -H) ₂ (μ_3 -H) ₄ (2a)	-386
(η^5 -C ₅ H ₅) ₅ Ru ₅ H ₇ (4a)	-656

CV の結果に基づき、四核錯体の還元反応を検討し、還元体の捕捉を目指した。Cp**基を支持配位子とする四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 (η^5 -C₅Me₄Et)₄Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₄ (**2h**) をリチウムで還元すると、四核構造が二核構造に分解し、中性二核ルテニウムトリヒドリド錯体 (η^5 -C₅Me₄Et)₂Ru₂(μ -Li(THF))(μ -H)₃ (**12**) が得られた。ナトリウムナフタレニドで還元すると、四核構造を有する中間体を経て、最終的にアニオン性二核ルテニウムトリヒドリド錯体 [(η^5 -C₅Me₄Et)₂Ru₂(μ -H)₃][Na] (**13**) が得られた。

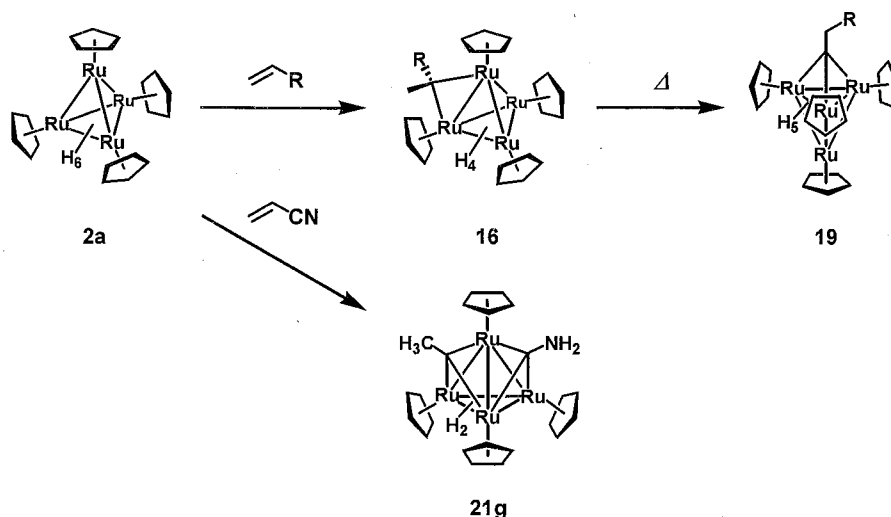
第3章では、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **2** とアルキンとの反応を検討した。錯体 **2** に対し、1 気圧のアセチレンを反応させると、1 分子のアセチレンが取り込まれて四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 **14** が得られた。四核ルテニウム三重架橋エチリジン錯体 **14** は、もう 1 分子のアセチレンを取り込むことが可能であり、アセチレン雰囲気下で加熱することにより、四核ルテニウムビス三重架橋エチリジン錯体 **15** が得られた (Scheme 7-7)。

Scheme 7-7 錯体 **2a** とアセチレンとの反応

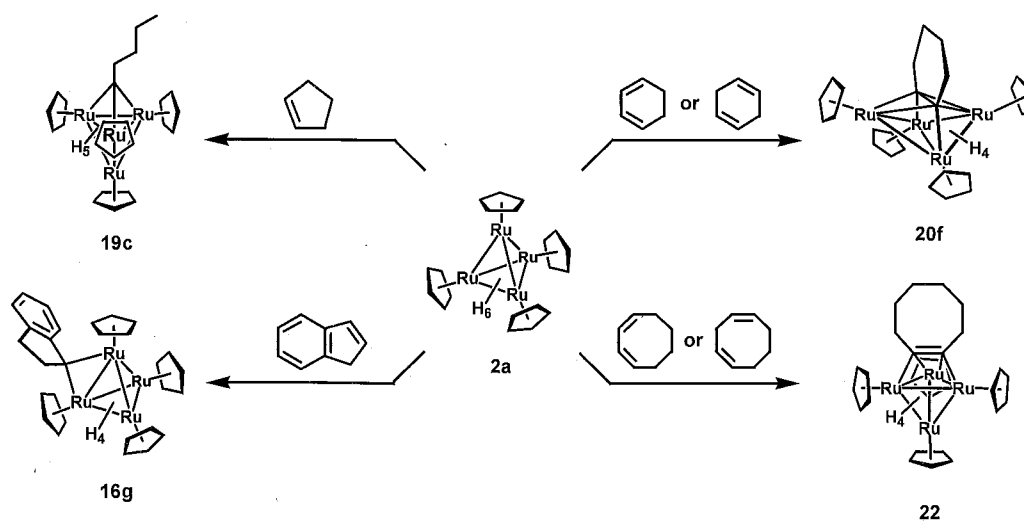
錯体 **2a** と 1-ペンチンとの反応では、四核ルテニウム架橋 2-ペンチリデン錯体 **16c** が生成した。内部アルキンとの反応も同様の形式で進行し、対応する四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 **16** が得られた。Cp 基と Cp* 基を分子内に有する錯体の場合も、反応時間は遅くなるが、同様の錯体 **17, 18** が生成した。四核ルテニウム架橋 2-アルキリデン錯体 **16** をアルキン存在下で加熱すると、金属間結合が切断され、バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体 **20** が生成した。この反応では、錯体上のアルキンユニットは、錯体由来ではなく、外部のアルキンと交換していることを交差実験により明らかにした。バタフライ型四核ルテニウムアルキン錯体 **20** は加熱により、金属間結合が再結合することにより四面体型構造に戻るとともに、配位したアルキンの C-C 結合が切断されて、四核ルテニウムビスアルキリジン錯体 **21** が生成することを見出した。錯体 **2a** とアルキンの反応を 2-ブチンを例にして、Scheme 7-8 に示した。

Scheme 7-8 錯体 **2a** と 2-ブチンの反応

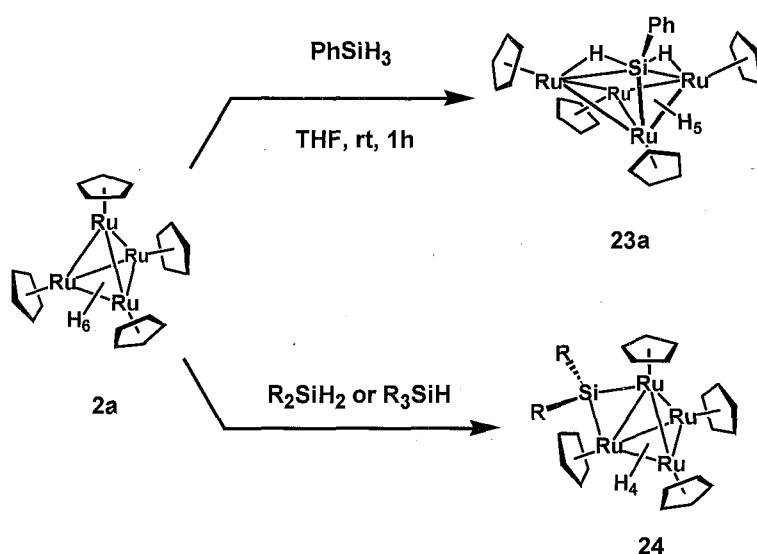
第4章では、錯体 **2a** とオレフィンおよびジエンとの反応を検討した。錯体 **2a** と末端オレフィンとの反応では、C-H 結合の切断により、反応初期では四核ルテニウム架橋アルキリデン錯体 **16** が生成し、時間の経過とともに三重架橋アルキリジン錯体 **19** が生成することを明らかにした。錯体 **16** の加熱により錯体 **19** が生成し、逆反応はないことから、錯体 **16** は速度論支配生成物であり、錯体 **19** は熱力学支配生成物である。錯体 **2a** とアクリロニトリルとの反応では C-C 結合の切断が起こり、四核ルテニウムビス三重架橋アルキリジン錯体 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CNH}_2)$ (**21g**) が生成した。一連の反応を Scheme 7-9 にまとめた。

Scheme 7-9 錯体 **2a** とオレフィンの反応

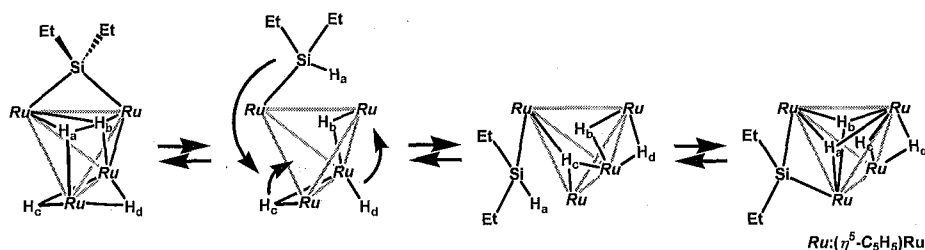
錯体 **2a** とシクロペンテンとの反応では、C-C 結合の切断を経て、三重架橋ペンチリジン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7)$ (**16c**) が生成した。このような歪みの小さな化合物の C-C 結合切断反応の例は少ない。錯体 **2a** とインデンとの反応では、四核ルテニウム架橋 1-インダニリデン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}_9\text{H}_8)$ (**16g**) が生成した。シクロヘキサジエンとの反応では、錯体骨格が変化したバタフライ型四核ルテニウムシクロヘキシン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)$ **20f** が生成したのに対して、シクロオクタジエンとの反応では、 $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{I})$ シクロオクチン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_4\text{Ru}_4\text{H}_4(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(\text{I})\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (**22**) が生成した。一連の反応を Scheme 7-10 にまとめた。

Scheme 7-10 錯体 **2a** と環状不飽和炭化水素との反応

第5章では錯体 **2a** とヒドロシランおよびホスフィンとの反応を検討した。錯体 **2a** とフェニルシランとの反応では、バタフライ型四核ルテニウム三重架橋シリル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄H₅-($\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}$) (**23a**) が生成した。錯体 **23a** のヒドリド配位子とケイ素との間にはカップリングが観察され、その値から錯体 **23a** は 2 電子 3 中心結合 (Ru-H-Si) を有することを明らかにした。錯体 **2a** とジヒドロシラン、モノヒドロシランとの反応では、Si-H および Si-C 結合が切断されて、四核ルテニウム架橋シリレン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-SiR}_2$) (**24**) が得られた。錯体 **2a** とヒドロシランの反応を Scheme 7 - 11 にまとめた。四核ルテニウムジエチル架橋シリレン錯体 **24b** は温度可変 ¹H NMR スペクトルを測定すると、高温側で Cp 基のシグナルが 1 種類のシグナルとして観察された。これより、架橋シリレン配位子は 6 つの金属間結合上を動き回る珍しい動的過程を有することを明らかにした (Scheme 7 - 12)。

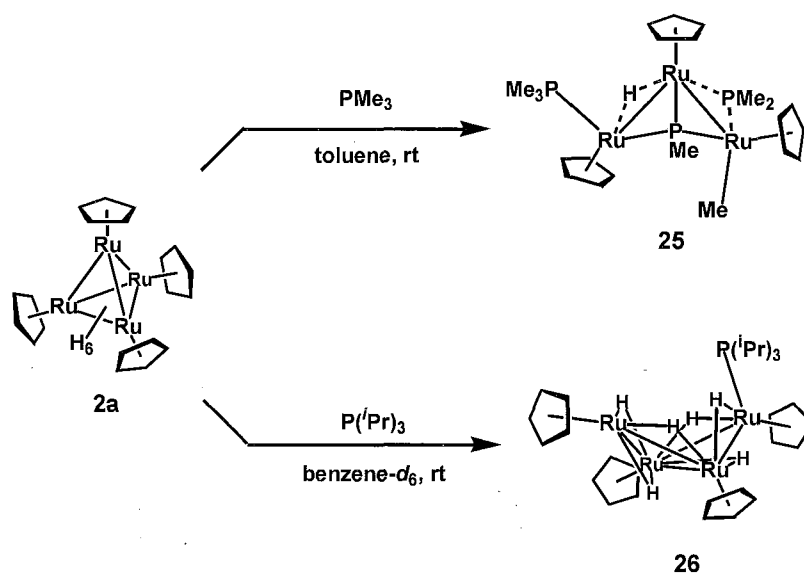


Scheme 7 - 11 錯体 **2a** とヒドロシランの反応

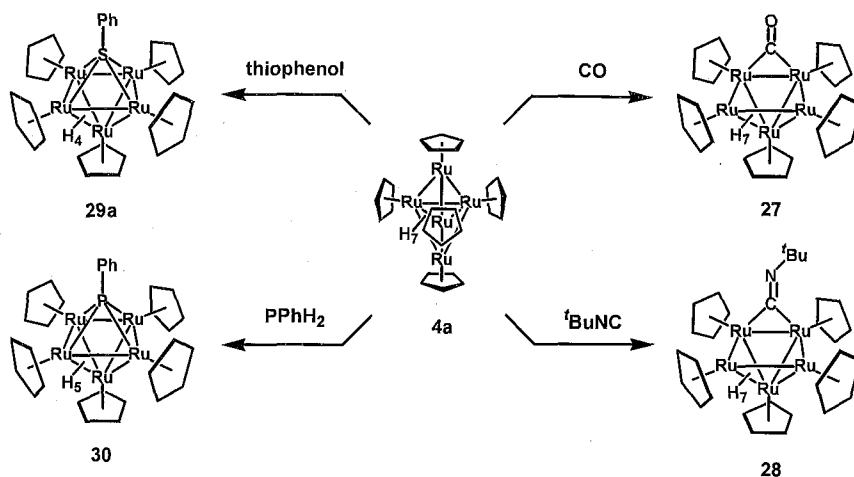


Scheme 7 - 12 錯体 **24b** の架橋シリレン配位子の動的過程

錯体 **2a** とトリメチルホスフィンとの反応では、Si-C (sp³) 結合の切断とともに Ru-Ru 結合の開裂が起こり、minor product として三核ルテニウムホスフィンホスフィドホスフィニデンモノヒドリド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₃Ru₃($\mu\text{-H}$)(PMe₃)(Me)($\mu\text{-PMe}_2$)($\mu_3\text{-PMe}$) (**25**) が得られた。トリイソプロピルホスフィンとの反応では、錯体骨格が四面体型からバタフライ型へと変化し、ホスフィンが hinge 位のルテニウムに末端配位したバタフライ型四核ルテニウムトリイソプロピルホスフィン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₆(ⁱPr₃P) (**26**) が得られた。一連の反応を Scheme 7-13 にまとめた。

Scheme 7-13 錯体 **2a** とホスフィンとの反応

第6章では、五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **4** と有機基質との反応を検討した。錯体 **4a** と一酸化炭素、*tert*-ブチルイソシアニドとの反応では、錯体骨格が変化し、それぞれ四角錐型五核ルテニウム架橋カルボニル錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅($\mu\text{-H}$)₃($\mu_3\text{-H}$)₄($\mu\text{-CO}$) (**27**)、四角錐型五核ルテニウム架橋 *tert*-ブチルイソシアニド錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅($\mu\text{-H}$)₃($\mu_3\text{-H}$)₄($\mu\text{-C=N}^i\text{Bu}$) (**28**) が生成した。錯体 **4a** とチオフェノールとの反応では、四角錐型五核ルテニウム四重架橋フェニルチオラート錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅H₄($\mu_4\text{-SPh}$) (**29a**) が、錯体 **4c** とチオフェノールとの反応では、四角錐型五核ルテニウム四重架橋フェニルチオラート錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Ru₅H₄($\mu_4\text{-SPh}$) (**29b**) が生成した。フェニルホスフィンとの反応では五核ルテニウム四重架橋ホスフィニデン錯体 ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅H₅($\mu_4\text{-PPh}$) (**29**) が得られた。一連の反応を Scheme 7-14 にまとめた。

Scheme 7-14 五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 **4a** の反応性

本研究を通して、新規な四核、五核ルテニウムポリヒドリドクラスターの系統的な合成を行い、その電子的状態を評価し、支持配位子の調整によりクラスターの電子状態の制御が可能であることを示した。続いて、四核クラスターとアルキン、オレフィン、ヒドロシラン、ホスフィンとの反応を検討し、複数の金属中心が協奏的に基質を活性化することにより、C-C, C-H, Si-C, Si-H, P-C 結合などを温和な条件下で切断することを示した。特に、アルキンの C-C 結合の切断反応は、金属間結合の切断および再結合という骨格変換を伴うものであり、四核錯体独特の反応形式である。また、シクロペンテンの C-C 結合切断、モノヒドロシランの Si-C (sp³) 結合の切断反応はこれまでほとんど達成されていない反応形式であり、多金属中心を有する錯体反応場に特徴的な反応である。五核クラスターと有機基質との反応では、錯体骨格が変化し、四角錐型錯体の四核錯体反応場が反応場として働くことを明らかにした。

実験の部

Experimental Section

General. All manipulations were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk techniques. Dehydrated toluene, tetrahydrofuran, pentane, methanol and ethanol were purchased from Kanto Chemical Co. Ltd. and used without further purification. Diethyl ether was dried over sodium benzophenone ketyl and stored under an atmosphere of argon. Dichloromethane was dried over diphosphorus pentoxide and stored under an atmosphere of argon. Benzene- d_6 , tetrahydrofuran- d_8 and toluene- d_8 were dried over sodium-benzophenone ketyl and distilled under an atmosphere of argon. The neutral alumina used for column chromatography was deoxygenated under vacuum. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$,¹ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$,² $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$,³ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{acac})$,⁴ diruthenium tetrahydrido complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_4$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_4$,⁵ triruthenium pentahydrido complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_3\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$,⁶ tetraruthenium polyhydrido complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (**2h**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_7][\text{BF}_4]$ (**7h-BF₄**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-H})_4][\text{BF}_4]_2$ (**8-BF₄**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_3\text{-H})_4][\text{PF}_6]_2$ (**8-PF₆**)⁷ and triethylsilane- d_1 ⁸ were prepared according to previously described.

Instruments. NMR spectra were recorded on a Varian INOVA-400 instrument (^1H 400.13 MHz, ^{13}C 100.61 MHz, ^{31}P 161.97 MHz). All chemical shifts were reported in ppm. ^1H and ^{13}C NMR spectra were referenced to tetramethylsilane utilizing residual ^1H or ^{13}C signals of the deuterated solvents as an internal standard. ^{31}P NMR spectra were referenced to external 85% aqueous phosphoric acid. Coupling constants (J) were reported in hertz (Hz). Elemental analysis was performed with a Perkin-Elmer 2400 Series CHNS/O analyzer. IR spectra were recorded on Nicolet AVATAR 360 spectrometer. Mass spectra were recorded on a JEOL JMS-T100CS mass spectrometer. FD-MS spectra were measured at Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology.

¹ Bruce, M. I.; Windsor, N. J. *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 1601.

² a) Synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$ from $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$; Blackmore, T.; Cotton, J. D.; Bruce, M. I.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc.* **1968**, *A*, 2931. b) Synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$; Humphries, A. P.; Knox, S. A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1710.

³ Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 877.

⁴ Köelle, U.; Kossakowski, J.; Rabbe, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 773.

⁵ Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1994**, *13*, 1129.

⁶ Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 67.

⁷ 伊藤 大, 修士論文, 東京工業大学, **1998**.

Electrochemical Studies. The cyclic voltammograms were recorded using a Hokuto Denko HSV-100 under an atmosphere of argon in glovebox. The supporting electrolyte was 0.1 M [$(n\text{Bu})_4\text{N}$][PF₆] in tetrahydrofuran. Tetrahydrofuran was purified as described above. Tetrabutylammonium hexafluorophosphate was purified by recrystallization from tetrahydrofuran. Measurements were carried out at room temperature in an electrochemical three-electrode cell with the Ag/Ag⁺ ([$(n\text{Bu})_4\text{N}$][PF₆]/MeCN) reference electrode. The working electrode and the auxiliary electrode were a platinum disk electrode and a platinum wire, respectively. The concentration of each sample was prepared about 1.0 mM.

X-ray Crystallographic Studies. The X-ray crystallographic studies were done using a Rigaku R-AXIS RAPID diffractometer and graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Chapter 2

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2a). To a stirred solution of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (**1a**, 981 mg, 3.5 mmol) in tetrahydrofuran (120 mL) was added excess LiAlH₄ (1.5 g) at $-78 \text{ }^\circ\text{C}$. The mixture was slowly warmed to room temperature and allowed to stir for 2 h. Then the excess LiAlH₄ was filtered off. The pale yellow solution was again cooled to $-78 \text{ }^\circ\text{C}$. Solutions of ethanol (10 mL) and tetrahydrofuran (20 mL) were added dropwise from an addition funnel to the cooled solution. After warming to room temperature, the resulting dark brown solution was allowed to stir for 30 min. Removal of the solvent under a reduced pressure gave a dark brown solid. The residue was extracted with toluene and the extract was filtered through Celite and alumina. The following purification by column chromatography on alumina with pentane, toluene, and tetrahydrofuran afforded 246 mg (42%) of **2a** as a dark brown solid. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -8.59 (s, 6H, Ru-*H*), 4.45 (s, 20H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 69.9 (d, $J_{\text{CH}} = 177.0 \text{ Hz}$, C₅H₅). T_1 measurement (sec, ¹H NMR, 400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, $-80 \text{ }^\circ\text{C}$): 0.32 (Ru-*H*).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2b). As with the synthesis of **2a**, reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}_2$ (**1b**, 426 mg, 1.5 mmol) with LiAlH₄ (0.5 g) in tetrahydrofuran (15 mL) followed by work-up with ethanol (2 mL, dissolved in 10 mL of tetrahydrofuran) gave **2b** (103 mg, 39%) as a dark brown solid. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -8.69 (s, 6H, Ru-*H*), 1.76 (s, 12H, C₅H₄CH₃), 4.41 (br s, $w_{1/2} = 4.3 \text{ Hz}$, 8H, C₅H₄CH₃), 4.48 (s, $w_{1/2} = 4.3 \text{ Hz}$, 8H, C₅H₄CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, ben-

⁸ Caseri, W.; Pregosin, P. S. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 259.

zene- d_6 , rt, δ /ppm): 15.8 (q, $J_{\text{CH}} = 127.5$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 69.0 (d, $J_{\text{CH}} = 176.3$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 71.4 (d, $J_{\text{CH}} = 174.8$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 87.3 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$). IR (Ge, ATR, cm^{-1}): 3066, 2968, 2912, 2865, 1471, 1449, 1376, 1363, 1221, 1033, 815. The field-desorption mass spectrum was measured, and the intensities of the obtained isotopic peaks for $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Ru}_4$ agreed with the calculated values within experimental error.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (2c). As with the synthesis of **2a**, reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me}_2)\text{Ru}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}_2$ (**1c**, 305 mg, 0.99 mmol) with LiAlH_4 (0.3 g) in tetrahydrofuran (30 mL) followed by work-up with ethanol (1.2 mL, dissolved in 10 mL of tetrahydrofuran) gave **2c** (124 mg, 64%) as a dark brown solid. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): -8.90 (s, 6H, Ru- H), 1.86 (s, 24H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$), 4.28 (s, 4H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$), 4.33 (s, 8H, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): 16.2 (q, $J_{\text{CH}} = 126.7$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$), 70.1 (d, $J_{\text{CH}} = 173.1$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$), 72.5 (d, $J_{\text{CH}} = 171.6$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$), 86.2 (s, $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2$). IR (Ge, ATR, cm^{-1}): 3091, 3068, 2969, 2949, 2915, 2879, 2863, 1484, 1450, 1370, 1265, 1208, 1034, 937, 835, 646, 639. Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Ru}_4$: C, 42.96; H, 5.41. Found: C, 42.68; H, 5.28.

Preparation of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4{}^n\text{Bu})\text{Ru}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}_2$ (1d). a) Synthesis of *n*-butylcyclopentadiene. To a stirred solution of $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ (32.5 g, 370 mmol) in tetrahydrofuran (400 mL), *n*-butyl bromide (31.5 mL, 0.8 equiv) was added over 1 h at 0 °C. The mixture was stirred overnight at room temperature. Addition of water gave two layers; the tetrahydrofuran layer was removed and the aqueous layer was extracted with diethyl ether. The tetrahydrofuran and combined ether extracts were dried over magnesium sulfate. Removal of the tetrahydrofuran and diethyl ether (rotary evaporator) gave *n*-butylcyclopentadiene as a yellow oil (tetrahydrofuran and ether mixture, 29.0 g, 45%). b) Synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4{}^n\text{Bu})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$. The reaction was carried out in a 1-L, two-necked round-bottomed flask equipped with a reflux condenser topped with an argon bypass. Triphenylphosphine (11.5 g) was dissolved in 300 mL ethanol by heating at 110 °C. Hydrated ruthenium trichloride (2.89 g, 11.1 mmol) was dissolved in ethanol (50 mL) by stirring carefully. This ruthenium trichloride solution was added to the triphenylphosphine solution, and then freshly distilled *n*-butylcyclopentadiene solution (19.5 mL dissolved in 50 mL ethanol) was added as the same procedure. After the ruthenium trichloride/*n*-butylcyclopentadiene solution was added, the mixture had a dark-brown color, which after 1 h, has lightened to a dark red-orange. After removal of the solvent under a reduced pressure, the reaction mixture passed through the alumina column (2 times) with hexane and dichloromethane. A yellow band obtained was dried under a reduced pressure, and then addition of diethyl ether afforded an orange precipitation. The solvent was removed and dried under vacuum to give $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4{}^n\text{Bu})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ as an orange solid (6.47 g, yield = 75%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , rt,

δ /ppm): 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.50 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.26 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$), 3.97 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$), 7.10 (t, $J = 7.6$ Hz, 12H, *Ph*), 7.20 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, *Ph*), 7.37 (m, 12H, *Ph*). c) Synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}})\text{Ru}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}_2$ (**1d**). A glass autoclave was charged with $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (4.08 g, 5.22 mmol), allyl chloride (6.3 mL), dichloromethane (10 mL) and methanol (1.1 mL). The reaction vessel was heated at 120 °C with stirring for 1.5 h and the color of the solution changed from murky orange to dark scarlet. After removal of the solvent under a reduced pressure, ethanol was added until the residue was completely dissolved. This solution was concentrated under a reduced pressure to afford an orange precipitation. This precipitation, which is the desired complex **1d**, was separated by filtration (230 mg). After removal of the solvent of the filtrate under a reduced pressure, the orange precipitation was formed by addition of a large quantity of diethyl ether. After addition of ethanol until the residue was completely dissolved, the solution was concentrated to afford an orange precipitation. This precipitation, which is the desired complex **1d**, was separated by filtration (150 mg). The desired complex **1d** was obtained as an orange solid (380 mg, 22%, containing small amount of phosphonium salts which is difficult to remove). Purification using a silica gel or alumina column chromatography is difficult. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , rt, δ /ppm): 0.96 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.45 (qt, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 (tt, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.44 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2$), 4.40 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, $\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2$), 5.04 (tt, $J = 6.0, 8.4$ Hz, 1H, $\eta^3\text{-CH}_2\text{CHCH}_2$), 5.23 (br s, $w_{1/2} = 5.1$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$), 5.52 (br s, $w_{1/2} = 4.9$ Hz, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (**2d**). As with the synthesis of **2a**, reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}})\text{Ru}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}_2$ (**1d**, 107.7 mg, 0.321 mmol) with excess LiAlH_4 in tetrahydrofuran (10 mL) followed by work-up with ethanol (2.0 mL, dissolved in 20 mL of tetrahydrofuran) gave **2d** (11.2 mg, 16%) as a dark brown solid. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): -8.58 (s, 6H, Ru-*H*), 0.96 (t, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.38 (qt, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 (tt, $J = 8.0, 8.0$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.16 (t like, $J = 7.6$ Hz, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.38 (br t, $J = 1.6$ Hz, 8H, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$), 4.55 (br t, $J = 1.6$ Hz, 8H, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): 14.3 (qt, $J_{\text{CH}} = 123.7, 3.7, 3.7$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.2 (qtt, $J_{\text{CH}} = 123.7, 4.1, 4.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.9 (ttt, $J_{\text{CH}} = 125.1, 3.9, 3.9$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.3 (ttt, $J_{\text{CH}} = 124.5, 4.2, 4.2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 68.9 (d, $J_{\text{CH}} = 175.3$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$), 70.5 (d, $J_{\text{CH}} = 172.0$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$), 93.0 (m, $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{nBu}}$).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_4$ (**2e**). To a stirred solution of **1a** (181 mg, 0.65 mmol) in tetrahy-

drofuran (10 mL) was added excess LiAlH₄ (0.2 g) at -78 °C. The mixture was slowly warmed to room temperature and allowed to stir for 2 h. Then the pale yellow mixture was filtered through glass filter to remove excess LiAlH₄. (η^5 -C₅Me₅)Ru(acac) (73 mg, 0.22 mmol) was dissolved in tetrahydrofuran (7 mL) and ethanol (1 mL), and cooled to -78 °C. The pale yellow solution was added dropwise from an addition funnel to the cooled solution of (η^5 -C₅Me₅)Ru(acac). After warming to room temperature, the resulting dark brown solution was allowed to stir for 2 h. Removal of the solvent under a reduced pressure gave a dark brown solid. The residue was extracted with toluene and the extract was filtered through Celite and alumina. The following purification by column chromatography on alumina with pentane, toluene, and tetrahydrofuran afforded 57 mg (36%) of **2e** as a dark brown solid. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -8.75 (s, 6H, Ru-*H*), 1.73 (s, 15H, C₅Me₅), 4.48 (s, 15H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 12.7 (q, $J_{\text{CH}} = 126.6$ Hz, C₅Me₅), 69.6 (d, $J_{\text{CH}} = 176.2$ Hz, C₅H₅), 85.1 (s, C₅Me₅).

(η^5 -C₅H₅)₂(η^5 -C₅Me₅)₂Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₄ (**2f**). To a stirred solution of **3** (23 mg, 0.071 mmol) in tetrahydrofuran (5 mL) was added excess LiAlH₄ (0.1 g) at -78 °C. The mixture was slowly warmed to room temperature and allowed to stir for 30 min. Then the pale yellow mixture was filtered through glass filter to remove excess LiAlH₄. The diruthenium tetrahydrido complex, (η^5 -C₅Me₅)₂Ru₂(μ -H)₄, (34 mg, 0.071 mmol) was dissolved in tetrahydrofuran (5 mL) and ethanol (1 mL), and cooled to -78 °C. The pale yellow solution was added dropwise from an addition funnel to the cooled solution of diruthenium tetrahydrido complex. After warming to room temperature, the resulting dark red solution was allowed to stir for 30 min. Removal of the solvent under a reduced pressure gave a dark red solid. The residue was extracted with toluene and the extract was filtered through Celite and alumina. The following purification by column chromatography on alumina with pentane, toluene, and tetrahydrofuran afforded 42 mg (73%, based on **3**) of **2f** as a dark brown solid. The diruthenium tetrahydrido complex was recovered from the red eluates (13 mg, 38%). ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -8.94 (s, 6H, Ru-*H*), 1.76 (s, 30H, C₅Me₅), 4.51 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 12.7 (q, $J_{\text{CH}} = 126.1$ Hz, C₅Me₅), 69.1 (d, $J_{\text{CH}} = 176.3$ Hz, C₅H₅), 84.9 (s, C₅Me₅). IR (Ge, ATR, cm⁻¹): 2975, 2901, 1469, 1409, 1367, 1261, 1218, 1098, 1021, 997, 799.

(η^5 -C₅H₅)(η^5 -C₅Me₅)₃Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₄ (**2g**). To a stirred solution of **3** (25 mg, 0.081 mmol) in tetrahydrofuran (5 mL) was added excess LiAlH₄ (0.1 g) at -78 °C. The mixture was slowly warmed to room temperature and allowed to stir for 10 min. Then the pale yellow mixture was filtered through glass filter to remove excess LiAlH₄. (η^5 -C₅Me₅)₃Ru₃(μ -H)₃(μ_3 -H)₂ (74 mg, 0.10 mmol) was dissolved in tetrahydro-

drofuran (5 mL) and ethanol (1 mL), and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The pale yellow solution was added dropwise from an addition funnel to the cooled solution of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$. After warming to room temperature, the resulting dark brown solution was allowed to stir for 30 min. Removal of the solvent under a reduced pressure gave a dark brown solid. The residue was extracted with toluene and the extract was filtered through Celite and alumina. The following purification by column chromatography on alumina with pentane, toluene, and tetrahydrofuran afforded 65 mg (92 %, based on **3**) of **2g** as a dark brown solid. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): -9.84 (s, 6H, Ru-H), 1.84 (s, 45H, C_5Me_5), 4.47 (s, 5H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): 13.1 (q, $J_{\text{CH}} = 126.1$ Hz, C_5Me_5), 67.9 (d, $J_{\text{CH}} = 175.5$ Hz, C_5H_5), 84.8 (s, C_5Me_5). IR (Ge, ATR, cm^{-1}): 2963, 2897, 1458, 1420, 1370, 1260, 1099, 1022, 864, 795.

Analysis of Isotopomers of 2a from Reaction of 2a with benzene- d_6 . An NMR tube was charged with **2a** (2.0 mg, $2.98\text{ }\mu\text{mol}$), benzene- d_6 (0.5 mL) and cycloheptane (1 drop by using a $10\text{ }\mu\text{L}$ syringe). The tube was sealed and heated at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 144 h, then $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 105 h. The intensity ratio of isotopomers of **2a** was measured by ^1H NMR spectra. The ^1H NMR analysis revealed that a 9.3:24.8:29.8:21.9:14.2 ratio of **2a**:**2a- d_1** :**2a- d_2** :**2a- d_3** :**2a- d_4** ⁹ was present in the final reaction mixture and 30% of **2a** was decomposed.

Reaction of 2a with Methanol. A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (15.0 mg, $22.4\text{ }\mu\text{mol}$) and methanol (10 mL). The reaction vessel was stirred at room temperature for 4 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, recovery of **2a** was confirmed by ^1H NMR spectra. Then, an NMR tube was charged with **2a**, benzene- d_6 (0.5 mL) and excess methanol. The solution was heated at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 26 h and the formation of isotopomers of **2a** was confirmed by ^1H NMR spectra.

Analysis of Isotopomers of 2a from the Reaction of 2a with CD_3OD . An NMR tube was charged with **2a** (8.0 mg, $11.9\text{ }\mu\text{mol}$), methanol- d_4 (0.5 mL) and cycloheptane ($0.3\text{ }\mu\text{L}$). The tube was sealed and heated at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and analyzed periodically. The intensity ratio of isotopomers of **2a** was measured by ^1H NMR spectra.

Reaction of 2a with H_2 . A glass autoclave was charged with **2a** (32.4 mg, $48.3\text{ }\mu\text{mol}$) and tetrahydrofuran (7 mL). The autoclave was evacuated after the solution was frozen by liquid nitrogen. Then, 5.8 atm of

⁹ **1a- d_n** : The subscript **n** means the number of deuterium directly bound to the metal centers.

hydrogen was charged into a glass autoclave at room temperature. The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 70 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, recovery of **2a** was confirmed by ¹H NMR spectra.

Reaction of 2a with D₂. An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (7.2 mg, 10.7 μmol), toluene-*d*₈ (0.6 mL) and cycloheptane (1 μL) as an internal standard. The tube was evacuated after the solution was frozen by liquid nitrogen. Then, 1 atm of D₂ was charged into the tube at room temperature. The reaction was carried out at room temperature for 172 h. ¹H NMR analysis revealed that a 2.27:12.2:31.9:42.6:11.1 ratio of **2a-d**₂:**2a-d**₃:**2a-d**₄:**2a-d**₅:**2a-d**₆ was present in the reaction mixture (75% deuteration).

Reaction of 2a in Toluene. A 20-mL Schlenk tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (15.0 mg, 22.4 μmol) and toluene (5 mL). The solution was heated at 100 °C with stirring for 41 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, recovery of **2a** was confirmed by ¹H NMR spectra. Then, the solution was heated with stirring for 24 h at 120 °C and **2a** was decomposed completely.

Preparation of (η⁵-C₅H₅)Ru(η³-allyl)Cl₂ (1a**) from (η⁵-C₅H₅)Ru(PPh₃)₂Cl.** A glass autoclave was charged with (η⁵-C₅H₅)Ru(PPh₃)₂Cl (7.0 g, 9.6 mmol), allyl chloride (7.7 mL), dichloromethane (18 mL) and methanol (2 mL). The reaction vessel was heated at 120 °C with stirring for 2 h and the color of the solution changed from murky orange to dark scarlet. After cooling of the solvent, the yellow crystals were formed. The filtrate was concentrated under vacuum, and then the yellow crystal was formed again. The crystals washed with hexane, ethanol and diethyl ether, and then dried under vacuum to give **1a** as a yellow solid. The same procedure repeated 5 times (10.8 g, yield = 81%).

Preparation of (η⁵-C₅H₅)Ru(η³-allyl)Cl₂ (1a**) from (η⁵-C₅H₅)Ru(CO)₂Cl.** A two-necked round bottomed 100-mL flask containing (η⁵-C₅H₅)Ru(CO)₂Cl (0.51 g, 2.0 mmol) and *n*-decane (30 mL) was fitted with an efficient reflux condenser, and the atmosphere was replaced by argon. After the Ru(II) complex was dissolved at 120 °C, allyl chloride was added (10 mL, 100 equiv). The reaction was carried out at 140 °C for 2.5 h, but the formation of **1a** was not observed. Then, the argon gas was bubbled through the solution and the solution was refluxed for 5 h at 170 °C. The reaction mixture was cooled and washed with diethyl ether in order to remove unreacted Ru(II) complex. Complex **1a** (0.35 g) was obtained as a yellow solid on removal of the solvent under a reduced pressure (yield = 64%).

Preparation of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{tmeda})\text{Cl}$ (3**) from $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}_2$ (**1a**).** A 100-mL Schlenk tube was charged with **1a** (1.00 g, 3.67 mmol) and dichloromethane (75 mL). To a stirred solution, tmeda (1.6 mL) was added. After stirring for 10 min at room temperature, the color of the solution was changed to red. The solvent was removed and the residue washed with pentane (10 mL, 3 times). Then the residue was extracted with tetrahydrofuran (100 mL) and dried under vacuum to give **3** as an orange solid (1.06 g, yield = 92%).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4a**).** To a stirred solution of **3** (192 mg, 0.60 mmol) in tetrahydrofuran (15 mL) was added excess LiAlH_4 (0.5 g) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The mixture was slowly warmed to room temperature and allowed to stir for 3 h. Then the pale yellow mixture was filtered through glass filter to get rid of excess LiAlH_4 . The volatile compounds were removed under a reduced pressure, and the residue was again dissolved in tetrahydrofuran (10 mL). The pale yellow solution was again cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Solutions of ethanol (1 mL) and tetrahydrofuran (10 mL) were added dropwise from an addition funnel to the cooled solution. After warming to room temperature, the resulting dark brown solution was allowed to stir for 2 h. Removal of the solvent under a reduced pressure gave a black solid. The residue was extracted with toluene and the extract was filtered through Celite and alumina. The following purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene afforded 42 mg (41%) of **4a** as a black solid. ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , $-60\text{ }^\circ\text{C}$, δ/ppm): -13.62 (s, 7H, Ru-H), 4.40 (s, 15H, C_5H_5), 4.95 (s, 10H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, toluene- d_8 , rt, δ/ppm): 71.8 (d, $J_{\text{CH}} = 177.1\text{ Hz}$, C_5H_5), 72.0 (d, $J_{\text{CH}} = 180.9\text{ Hz}$, C_5H_5). IR (KBr, cm^{-1}): 3094, 2967, 1409, 1093, 1063, 923, 819, 790.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4c**).** To a stirred solution of **3** (125 mg, 0.39 mmol) in tetrahydrofuran (12 mL) was added excess LiAlH_4 (0.5 g) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The mixture was slowly warmed to room temperature and allowed to stir for 30 min. Then the pale yellow mixture was filtered through glass filter to get rid of excess LiAlH_4 . The pale yellow solution was again cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{acac})$ (26 mg, 0.079 mmol) was dissolved in tetrahydrofuran (7 mL) and ethanol (0.5 mL), and cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The pale yellow solution was added dropwise from an addition funnel to the cooled solution of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{acac})$. After warming to room temperature, the resulting dark brown solution was allowed to stir for 2 h. Removal of the solvent under a reduced pressure gave a dark green solid. The residue was extracted with toluene and the extract was filtered through Celite and alumina. The following purification by column chromatography on alumina with pentane, toluene, and tetrahydrofuran afforded 49 mg (55%,

based on acac complex) of **4c** as a dark green solid. ^1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ /ppm): -13.83 (s, 7H, Ru-*H*), 1.96 (s, 15H, C_5Me_5), 4.52 (s, 20H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ /ppm): 13.6 (q, $J_{\text{CH}} = 126.4$ Hz, C_5Me_5), 71.5 (d, $J_{\text{CH}} = 174.7$ Hz, C_5H_5), 89.0 (br s, C_5Me_5). IR (Ge, ATR, cm^{-1}): 3101, 2969, 2897, 1472, 1456, 1411, 1375, 1263, 1116, 1097, 1023, 995, 806, 790.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_5\text{Ru}_5\text{H}_7$ (4b**).** Reaction of **1b** (426 mg, 1.5 mmol) and LiAlH_4 (0.5 g) in tetrahydrofuran (15 mL) followed by work-up with ethanol (2 mL, dissolved in 10 mL of tetrahydrofuran) gave a dark green solid. The residue was extracted with toluene and the extract was filtered through Celite and alumina. The following purification by column chromatography on alumina with pentane, toluene, and tetrahydrofuran afforded **4b** (73 mg, 28%) as a dark green solid. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): -13.66 (s, 7H, Ru-*H*), 1.85 (br, $w_{1/2} = 37.4$ Hz, 15H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 4.49 (br, $w_{1/2} = 35.9$ Hz, 8H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 4.80 (br, $w_{1/2} = 14.5$ Hz, 12H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): 15.9 (q, $J_{\text{CH}} = 126.7$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 70.7 (d, $J_{\text{CH}} = 175.5$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 73.2 (d, $J_{\text{CH}} = 173.1$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$), 88.7 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$). IR (Ge, ATR, cm^{-1}): 3079, 2958, 2913, 2867, 1604, 1474, 1451, 1363, 1222, 1097, 1030, 917, 814, 797.

Reaction of **4a in Toluene.** An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **4a** (2.0 mg, 2.4 μmol) and toluene (0.5 mL). The solution was heated at 150 $^\circ\text{C}$ with stirring for 72 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, recovery of **4a** was confirmed by ^1H NMR spectra.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7a**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (15.0 mg, 22.4 μmol) and diethyl ether (5 mL). To a stirred solution, $\text{HBF}_4\cdot\text{OME}_2/\text{Me}_2\text{O}$ (2.7 μL , 1 equiv) was added. After stirring for 20 min at room temperature, the color of the solution was changed to colorless. The solvent was removed and the residue washed with diethyl ether (5 mL, 3 times), then dried under vacuum to give **7a** as a brown solid (yield = 88%). ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , rt, δ /ppm): -11.19 (s, 7H, Ru-*H*), 5.29 (s, 20H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone- d_6 , rt, δ /ppm): 79.0 (d, $J_{\text{CH}} = 182.2$ Hz, C_5H_5).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4\text{H}_7][\text{BF}_4]$ (7b-BF₄**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **2b** (26.1 mg, 35.9 μmol) and diethyl ether (5 mL). To a stirred solution, $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (51-57%, 4.9 μL , 1 equiv) was added. After stirring for 20 min at room temperature, the color of the solution was changed to colorless and the black precipitate was formed. The solvent was removed and the residue washed with diethyl ether (5 mL, 3 times), then dried under vacuum to give **7b-BF₄** as a black solid (28.8 mg, yield = 99%). ^1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , rt, δ /ppm): -11.16 (s, 7H, Ru-*H*), 1.85 (s, 12H, C_5MeH_4), 5.03 (t, $J = 1.6$ Hz, 8H,

C_5MeH_4), 5.38 (t, $J = 1.6$ Hz, 8H, C_5MeH_4). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone- d_6 , rt, δ/ppm): 15.1 (q, $J_{CH} = 127.6$ Hz, C_5MeH_4), 76.9 (d, $J_{CH} = 179.6$ Hz, C_5MeH_4), 80.3 (d, $J_{CH} = 178.3$ Hz, C_5MeH_4), 98.6 (s, C_5MeH_4).

$[(\eta^5-C_5H_4Me)_4Ru_4H_7][BPh_4]$ (**7b-BPh₄**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **7b-BF₄** (28.8 mg, 35.4 μ mol) and methanol (5 mL). After NaBPh₄ (48.4 mg, 4 equiv) was added, the reaction was carried out at room temperature for 1 h. After 1 h, the color of the solution was changed to pale brown and the black precipitate was formed. The solvent was removed and the residue washed with methanol (5 mL, 3 times), then dried under vacuum to give **7b-BPh₄** as a black solid (29.2 mg, yield = 79%). 1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ/ppm): -11.29 (s, 7H, Ru-H), 1.76 (s, 12H, C_5MeH_4), 4.84 (t, $J = 2.0$ Hz, 8H, C_5MeH_4), 5.16 (t, $J = 2.0$ Hz, 8H, C_5MeH_4), 6.71 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, BPh₄), 6.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 8H, BPh₄), 7.23 (br, 8H, BPh₄). ^{13}C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ/ppm): 15.1 (q, $J_{CH} = 127.6$ Hz, C_5MeH_4), 77.0 (d, $J_{CH} = 179.4$ Hz, C_5MeH_4), 80.2 (d, $J_{CH} = 177.6$ Hz, C_5MeH_4), 98.6 (s, C_5MeH_4), 121.7 (dt, $J_{CH} = 155.0, 10.9$ Hz, BPh₄), 125.6 (d, $J_{CH} = 150.8$ Hz, BPh₄), 137.1 (dt, $J_{CH} = 152.6, 7.3$ Hz, BPh₄), 165.1 (q, $J_{BC} = 48.8$ Hz, *ipso-Ph*). T_1 measurement (sec, 1H NMR, 400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt): 1.42 ($\delta -11.29$), 2.77 ($\delta 1.76$), 5.63 ($\delta 4.84$), 6.01 ($\delta 5.16$), 2.50 ($\delta 6.71$), 1.77 ($\delta 6.85$), 1.75 ($\delta 7.23$).

$[(\eta^5-C_5H_5)_3(\eta^5-C_5Me_5)Ru_4H_7][BF_4]$ (**7e-BF₄**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **2e** (49.7 mg, 67.1 μ mol) and diethyl ether (10 mL). To a stirred solution, HBF₄·OEt₂/Et₂O (51-57%, 9.1 μ L, 1 equiv) was added. After stirring for 10 min at room temperature, the color of the solution was changed to colorless and the black precipitate was formed. The solvent was removed and the residue washed with diethyl ether (5 mL, 3 times), then dried under vacuum to give **7e-BF₄** as a black solid (48.7 mg, yield = 88%). 1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , rt, δ/ppm): -11.22 (s, 7H, Ru-H), 1.73 (s, 15H, C_5Me_5), 5.22 (s, 15H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone- d_6 , rt, δ/ppm): 11.9 (q, $J_{CH} = 127.5$ Hz, C_5Me_5), 77.6 (d, $J_{CH} = 179.6$ Hz, C_5H_5), 97.9 (s, C_5Me_5).

$[(\eta^5-C_5H_5)_3(\eta^5-C_5Me_5)Ru_4H_7][BPh_4]$ (**7e-BPh₄**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **7e-BF₄** (17.6 mg, 21.2 μ mol) and methanol (5 mL). After NaBPh₄ (36.3 mg, 5 equiv) was added, the reaction was carried out at room temperature for 10 min. After 10 min, the black precipitate was formed. The solvent was removed and the residue washed with methanol (1 mL, 3 times), then dried under vacuum to give **7e-BPh₄** as a black solid (14.0 mg, yield = 62%). 1H NMR (400 MHz, acetone- d_6 , rt, δ/ppm): -11.23 (s, 7H, Ru-H), 1.72 (s, 15H, C_5Me_5), 5.19 (s, 15H, C_5H_5), 6.78 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, BPh₄), 6.92 (t, $J = 7.4$ Hz,

8H, *BPh*₄), 7.34 (br, 8H, *BPh*₄). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, rt, δ /ppm): 11.8 (q, $J_{\text{CH}} = 127.2$ Hz, *C*₅*Me*₅), 77.5 (d, $J_{\text{CH}} = 179.8$ Hz, *C*₅*H*₅), 97.8 (s, *C*₅*Me*₅), 122.1 (dt, $J_{\text{CH}} = 155.3, 7.7$ Hz, *BPh*₄), 125.8 (d, $J_{\text{CH}} = 150.7$ Hz, *BPh*₄), 136.9 (dt, $J_{\text{CH}} = 152.6, 6.8$ Hz, *BPh*₄), 164.8 (q, $J_{\text{BC}} = 49.4$ Hz, *ipso-Ph*).

[(η^5 -*C*₅*H*₅)₂(η^5 -*C*₅*Me*₅)₂Ru₄H₇][BF₄] (7f-BF₄). A 50-mL Schlenk tube was charged with **2f** (19.5 mg, 24.0 μ mol) and diethyl ether (5 mL). To a stirred solution, HBF₄·OEt₂/Et₂O (51-57%, 3.3 μ L, 1 equiv) was added. After stirring for 5 min at room temperature, the color of the solution was changed to colorless and the black precipitate was formed. The solvent was removed and the residue washed with diethyl ether (5 mL, 3 times), then dried under vacuum to give **7f-BF₄** as a black solid (20.3 mg, 94%). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, rt, δ /ppm): -11.54 (s, 7H, Ru-*H*), 1.79 (s, 30H, *C*₅*Me*₅), 5.10 (s, 10H, *C*₅*H*₅). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, rt, δ /ppm): 12.2 (q, $J_{\text{CH}} = 127.4$ Hz, *C*₅*Me*₅), 75.9 (d, $J_{\text{CH}} = 179.1$ Hz, *C*₅*H*₅), 96.7 (s, *C*₅*Me*₅). *T*₁ measurement (sec, ¹H NMR, 400 MHz, acetone-*d*₆, rt): 1.23 (δ -11.54), 3.14 (δ 1.79), 8.40 (δ 5.10).

[(η^5 -*C*₅*H*₅)₂(η^5 -*C*₅*Me*₅)₂Ru₄H₇][BPh₄] (7f-BPh₄). A 50-mL Schlenk tube was charged with **7f-BF₄** (26.4 mg, 32.5 μ mol) and methanol (3 mL). After an excess of NaBPh₄ (36.9 mg) was added, the solution was stirred for 10 min at room temperature. The solvent was removed and the residue washed with methanol (1 mL, 3 times), then dried under vacuum to give **7f-BPh₄** as a black solid (28.9 mg, 79%). ¹H NMR (400 MHz, acetone-*d*₆, rt, δ /ppm): -11.54 (s, 7H, Ru-*H*), 1.78 (s, 30H, *C*₅*Me*₅), 5.08 (s, 10H, *C*₅*H*₅), 6.78 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H, *BPh*₄), 6.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 8H, *BPh*₄), 7.34 (m, 8H, *BPh*₄). ¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆, rt, δ /ppm): 12.2 (q, $J_{\text{CH}} = 127.4$ Hz, *C*₅*Me*₅), 75.8 (d, $J_{\text{CH}} = 178.6$ Hz, *C*₅*H*₅), 96.6 (s, *C*₅*Me*₅), 122.1 (dt, $J_{\text{CH}} = 156.0, 8.0$ Hz, *BPh*₄), 125.9 (d, $J_{\text{CH}} = 151.2$ Hz, *BPh*₄), 136.9 (dt, $J_{\text{CH}} = 152.6, 7.3$ Hz, *BPh*₄), 164.8 (q, $J_{\text{BC}} = 49.3$ Hz, *ipso-Ph*).

(η^5 -*C*₅*H*₅)₂(η^5 -*C*₅*Me*₅)₂Ru₄(μ_3 -H)₄ (9f). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2f** (13.8 mg, 17.0 μ mol) and benzene (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of ethylene was charged into the tube at room temperature. The tube was heated at 120 °C for 27 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 13.5 mg of **9f** as a dark green solid (yield = 98%). ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, -80 °C, δ /ppm): -13.88 (s, 2H, Ru-*H*), -12.67 (s, 2H, Ru-*H*), 1.50 (s, 30H, *C*₅*Me*₅), 4.16 (s, 10H, *C*₅*H*₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 12.7 (q, $J_{\text{CH}} = 125.2$ Hz, *C*₅*Me*₅), 62.3 (d, $J_{\text{CH}} = 174.2$ Hz, *C*₅*H*₅), 76.7 (s, *C*₅*Me*₅). *T*₁ measurement (sec, ¹H NMR,

400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt): 0.57 (δ -13.88), 0.67 (δ -12.56), 0.83 (δ 1.50), 2.23 (δ 4.16).

Reaction of 2f with 3,3-dimethyl-1-butene. A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2f** (63.1 mg, 77.8 μ mol), benzene (5 mL) and 3,3-dimethyl-1-butene (50 μ L, 5 equiv). The reaction vessel was heated at 120 °C with stirring for 88 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 41.1 mg of **9f** as a dark green solid (yield = 65%).

(η^5 -C₅H₅)(η^5 -C₅Me₅)₃Ru₄(μ_3 -H)₄ (9g**).** An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2g** (27.8 mg, 31.6 μ mol) and benzene (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of ethylene was charged into the tube at room temperature. The tube was heated at 80 °C for 78 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 17.2 mg of **9g** as a dark green solid (yield = 62%). ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, -80 °C, δ /ppm): -13.77 (s, 3H, Ru-H), -13.67 (s, 1H, Ru-H), 1.58 (s, 45H, C₅Me₅), 4.16 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): 13.3 (q, $J_{\text{CH}} = 125.2$ Hz, C₅Me₅), 61.6 (d, $J_{\text{CH}} = 173.9$ Hz, C₅H₅), 76.8 (s, C₅Me₅). T_1 measurement (sec, ¹H NMR, 400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt): 0.70 (δ -13.77), 0.59 (δ -13.67), 0.68 (δ 1.58), 2.22 (δ 4.16). ESI-MS: $m/z = 879.91$ (M⁺).

Reaction of 2g with 3,3-dimethyl-1-butene. A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2g** (42.4 mg, 48.1 μ mol), benzene (5 mL) and 3,3-dimethyl-1-butene (31 μ L, 5 equiv). The reaction vessel was heated at 120 °C with stirring for 47 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 27.5 mg of **9g** as a dark green solid (yield = 65%).

Reaction of 9f with Hydrogen. An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **9f** (3.3 mg, 4.08 μ mol), benzene-*d*₆ (0.5 mL) and cycloheptane (0.1 μ L) as an internal standard. The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of hydrogen was charged into the tube at room temperature. After 10 h, ¹H NMR analysis revealed the ratio of **9f/2f** was 5/95.

Reaction of 9g with Hydrogen. An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **9g** (2.6 mg, 2.96 μ mol), benzene-*d*₆ (0.5 mL) and cycloheptane (0.4 μ L) as an internal standard. The tube

was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of hydrogen was charged into the tube at room temperature. After 168 h, ^1H NMR analysis revealed the ratio of **9g/2g** was 22/78.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-O})$ (**10**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (32.9 mg, 49.0 μmol) and evacuated air. The tube was charged with air, and added tetrahydrofuran (5 mL). After stirring for 1 h at room temperature, the color of the solution changed from purplish black to black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and tetrahydrofuran gave 30.3 mg of **10** as a black solid (yield = 90%).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_2(\mu_3\text{-O})_2$ (**11**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (64.9 mg, 96.7 μmol) and evacuated air. The tube was charged with air, and added tetrahydrofuran (8 mL). After stirring for 30 min at room temperature, the color of the solution changed from purplish black to black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with toluene, tetrahydrofuran and methanol gave 12.2 mg of **11** as a red solid (yield = 18%).

Reaction of 10 with O₂. A 50-mL Schlenk tube was charged with **10** (13.1mg, 19.1 μmol) and evacuated air. The tube was charged with air, and added tetrahydrofuran (5 mL). After stirring for 18 h at room temperature, the ^1H NMR analysis revealed that the ratio of **10/11** was 74/26.

Electrochemical Studies. Cluster **2a** (7.6 mg), **2b** (15.0 mg), **2c** (14.4 mg), **2e** (7.9 mg), **2f** (10.3 mg), **2g** (11.8 mg), **5a** (7.6 mg), **5c** (9.6 mg), **7b-BPh₄** (8.9 mg), **7e-BPh₄** (7.2 mg), **7f-BPh₄** (10.3 mg), **9f** (11.6 mg), **9g** (10.4 mg), **10** (6.1 mg) were used for recording the cyclic voltammograms.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-Li}(\text{THF}))(\mu\text{-H})_3$ (**12**). A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2h** (15.8 mg, 15.7 μmol), tetrahydrofuran (10 mL) and lithium powder (2.6 mg). After stirring for 68 h at room temperature and the color of the solution changed from red-purple to orange. The lithium powder was removed by filtration, and dried under vacuum to give **12** as an orange solid (15 mg, yield = 91%). ^1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): -16.76 (s, 3H, RuH), 0.92 (t, J = 7.6 Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$), 1.83 (s, 24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$), 2.23 (q, J = 7.6 Hz, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$). ^{13}C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): 11.6 (q, J_{CH} = 125.1 Hz, C_5EtMe_4), 11.8 (q, J_{CH} = 125.1 Hz, C_5EtMe_4), 15.0 (q, J_{CH} = 125.7 Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$), 20.1 (t, J_{CH} = 126.2 Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$), 76.3 (s, C_5EtMe_4), 76.7 (s, C_5EtMe_4), 83.1 (s, C_5EtMe_4).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3][\text{Na}]$ (**13**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2h** (14.4 mg, 14.3 μmol), tetrahydrofuran- d_8 (0.5 mL) and cycloheptane as an internal standard. After sodium naphthalenide was added (50 μL , 2.5 equiv), the reaction was monitored by ^1H NMR spectra periodically. The quantitative formation of **13** was confirmed at 41 h. ^1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ/ppm): -16.69 (s, 3H, RuH), 0.93 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$), 1.88 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$), 1.89 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$), 2.27 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4$).

Chapter 3

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (**14a**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (17.9 mg, 26.7 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of acetylene was charged into the tube at room temperature. After 1 h, the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 10.0 mg of **14a** as a reddish black solid (yield = 54%). A single crystal of **14a** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -15.61 (s, 5H, Ru-H), 3.77 (s, 3H, $\mu_3\text{-CCH}_3$), 4.67 (s, 15H, C_5H_5), 4.94 (s, 5H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): 53.7 (q, $J_{\text{CH}} = 125.2$ Hz, $\mu_3\text{-CCH}_3$), 73.5 (d, $J_{\text{CH}} = 176.9$ Hz, C_5H_5), 79.9 (d, $J_{\text{CH}} = 175.5$ Hz, C_5H_5), 308.1 (s, $\mu_3\text{-C}$). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Ru}_4$: C, 37.92; H, 4.05. Found: C, 38.40; H, 3.90.

Analysis of Isotopomers of 14a from Reaction of 2a with acetylene- d_2 . An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (6.9 mg, 9.69 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). Residual silicone grease was used as an internal standard. The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of acetylene- d_2 was charged into the tube at room temperature. After 1.5 h at room temperature, **14a- d_n** was formed quantitatively. The ^1H NMR analysis revealed that the deuterium distribution of **14a- d_n** was $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_{4.20}\text{D}_{0.80}(\mu_3\text{-CCH}_{1.84}\text{D}_{1.16})$.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (**14b**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2b** (18.6 mg, 25.6 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of acetylene was charged into the tube at room temperature. After 1 h, the color of the solution changed from purplish black to purple. Complex **14b** (15.7 mg) was obtained as a purplish black solid on removal of the solvent and remained acetylene under a reduced pres-

sure (yield = 79%). ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -15.57 (s, 5H, Ru- H), 1.79 (s, 9H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 1.98 (s, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 3.90 (s, 3H, $\mu_3\text{-CCH}_3$), 4.52 (s, 6H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 4.66 (s, 6H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 4.81 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 5.00 (s, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): 15.8 (q, $J_{\text{CH}} = 126.5$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 16.6 (q, $J_{\text{CH}} = 125.9$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 53.3 (q, $J_{\text{CH}} = 124.6$ Hz, $\mu_3\text{-CCH}_3$), 71.8 (d, $J_{\text{CH}} = 174.6$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 74.8 (d, $J_{\text{CH}} = 175.8$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 78.8 (d, $J_{\text{CH}} = 174.6$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 81.8 (d, $J_{\text{CH}} = 172.1$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), 91.2 (s, $\text{C}_4\text{H}_4\text{CCH}_3$), 96.9 (s, $\text{C}_4\text{H}_4\text{CCH}_3$), 306.5 (s, $\mu_3\text{-C}$). HMQC ($\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{H}}$): 53.3 - 3.90.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (**14f**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2f** (34.2 mg, 42.2 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of acetylene was charged into the tube at room temperature. After 24 h, the color of the solution changed from dark brown to black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 29.1 mg of **14f** as a black solid (yield = 82%). A single crystal of **14f** was obtained from a pentane solution at -30 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , rt, δ/ppm): -15.96 (br s, $w_{1/2} = 171.8$ Hz, 5H, Ru- H), 1.69 (s, 30H, C_5Me_5), 3.86 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.85 (s, 5H, C_5H_5), 4.86 (s, 5H, C_5H_5). ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , -80 $^\circ\text{C}$, δ/ppm): -24.47 (s, 1H, Ru- H), -15.56 (s, 2H, Ru- H), -11.83 (s, 2H, Ru- H), 1.69 (s, 30H, C_5Me_5), 3.88 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.94 (s, 5H, C_5H_5), 4.95 (s, 5H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, toluene- d_8 , rt, δ/ppm): 11.8 (q, $J_{\text{CH}} = 125.7$ Hz, C_5Me_5), 48.2 (q, $J_{\text{CH}} = 123.9$ Hz, $-\text{CH}_3$), 72.2 (d, $J_{\text{CH}} = 174.9$ Hz, C_5H_5), 78.8 (d, $J_{\text{CH}} = 172.2$ Hz, C_5H_5), 93.0 (s, C_5Me_5), 307.9 (s, $\mu_3\text{-C}$).

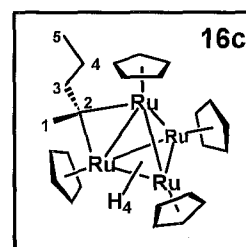
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_5(\mu_3\text{-CCH}_3)$ (**14g**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2g** (34.0 mg, 38.9 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of acetylene was charged into the tube at room temperature. After 39 h, the color of the solution changed from purplish black to black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with tetrahydrofuran gave 25.4 mg of **14g** as a reddish black solid (yield = 72%). A single crystal of **14g** was obtained from a toluene solution at -30 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -16.51 (s, 5H, Ru- H), 1.80 (s, 45H, C_5Me_5), 3.76 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.86 (s, 5H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): 12.1 (q, $J_{\text{CH}} = 125.3$ Hz, C_5Me_5), 46.5 (q, $J_{\text{CH}} = 123.2$ Hz, $-\text{CH}_3$), 73.0 (d, $J_{\text{CH}} = 174.5$ Hz, C_5H_5), 92.0 (s, C_5Me_5), 311.2 (s, $\mu_3\text{-C}$).

(η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ_3 -H)₂(μ_3 -CCH₃)₂ (**15a**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (22.0 mg, 32.8 μ mol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of acetylene was charged into the tube by passing through 4 Å molecular sieve at room temperature. The solution was heated at 80 °C for 160 h and the color of the solution changed from purplish black to dark reddish brown. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 16.6 mg of **15a** as a reddish black solid (yield = 70%). ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -14.42 (s, 2H, Ru-H), 3.56 (s, 6H, μ_3 -CCH₃), 4.54 (s, 10H, C₅H₅), 4.94 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 52.5 (q, J_{CH} = 124.9 Hz, μ_3 -CCH₃), 78.2 (d, J_{CH} = 173.6 Hz, C₅H₅), 84.9 (d, J_{CH} = 173.6 Hz, C₅H₅), 309.8 (s, μ_3 -C). Anal. Calcd for C₂₄H₂₈Ru₄: C, 39.99; H, 3.92. Found: C, 40.22; H, 3.84.

(η^5 -C₅H₄Me)₄Ru₄(μ_3 -H)₂(μ_3 -CCH₃)₂ (**15b**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2b** (10.0 mg, 13.8 μ mol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of acetylene was charged into the tube by passing through 4 Å molecular sieve at room temperature. The solution was heated at 80 °C for 73 h and the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 6.7 mg of **15b** as a reddish black solid (yield = 63%). ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -14.62 (s, 2H, Ru-H), 1.66 (s, 6H, C₅H₄Me), 1.95 (s, 6H, C₅H₄Me), 3.70 (s, 6H, μ_3 -CCH₃), 4.38 (s, 4H, C₅H₄Me), 4.47 (s, 4H, C₅H₄Me), 4.78 (s, 4H, C₅H₄Me), 4.91 (s, 4H, C₅H₄Me). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 14.5 (q, J_{CH} = 126.6 Hz, C₅H₄Me), 15.9 (q, J_{CH} = 125.9 Hz, C₅H₄Me), 52.0 (q, J_{CH} = 124.7 Hz, μ_3 -CCH₃), 77.5 (d, J_{CH} = 173.2 Hz, C₅H₄Me), 80.3 (d, J_{CH} = 170.8 Hz, C₅H₄Me), 84.3 (d, J_{CH} = 173.2 Hz, C₅H₄Me), 88.3 (d, J_{CH} = 171.5 Hz, C₅H₄Me), 94.0 (s, C₄H₄CMe), 98.2 (s, C₄H₄CMe), 308.9 (s, μ_3 -C). HMQC (δ_{C} - δ_{H}): 52.0 - 3.70.

Preparation of (η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₂(μ -C(CH₃)C₃H₇) (16c**). Reaction of **2a** with 1-pentyne.**

A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (22.0 mg, 32.8 μ mol), tetrahydrofuran (5 mL) and 1-pentyne (16.2 μ L, 5 equiv). After stirring for 19 h at room temperature and the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 20.6 mg of **16c** as a reddish black solid (yield = 85%). ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -15.08 (br s, $w_{1/2}$



= 112.2 Hz, 2H, Ru-*H*), -13.87 (br s, $w_{1/2}$ = 172.1 Hz, 2H, Ru-*H*), 1.21 (t, J = 7.2 Hz, 3H, C⁵-*H*), 1.74 (m, 2H, C⁴-*H*), 2.97 (m, 2H, C³-*H*), 3.08 (s, 3H, C¹-*H*), 4.14 (s, 10H, C₅H₅), 4.43 (s, 5H, C₅H₅), 4.44 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 15.8 (q, J_{CH} = 121.1 Hz, C⁵), 29.7 (t, J_{CH} = 124.6 Hz, C⁴), 55.0 (q, J_{CH} = 121.1 Hz, C¹), 64.8 (t, J_{CH} = 124.6 Hz, C³), 70.2 (d, J_{CH} = 174.6 Hz, C₅H₅), 75.0 (d, J_{CH} = 176.8 Hz, C₅H₅), 193.8 (s, μ -C²). COSY (δ_{H} - δ_{H}): 1.21 - 1.74, 1.74 - 1.21, 2.97 - 1.74. HMQC (δ_{C} - δ_{H}): 15.8 - 1.21, 29.7 - 1.74, 55.0 - 3.08, 64.8 - 2.97. Anal. Calcd for C₂₅H₃₄Ru₄: C, 40.64; H, 4.64. Found: C, 40.43; H, 4.84.

(η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₂(μ -C(CH₃)C₂H₅) (**16b**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (19.9 mg, 29.7 μ mol) and tetrahydrofuran-*d*₈ (0.5 mL). After an excess of 2-butyne was added, the color of the solution changed from purplish black to reddish black in 1 h. Cluster **16b** (21.2 mg) was obtained as a black solid on removal of the solvent and remained 2-butyne under a reduced pressure (yield = 99%). A single crystal of **16b** was obtained from a toluene solution at room temperature. ¹H NMR (400 MHz, toluene-*d*₈, -20 °C, δ /ppm): -15.09 (s, 2H, Ru-*H*), -13.90 (s, 1H, Ru-*H*), -13.67 (s, 1H, Ru-*H*), 1.31 (t, J = 7.6 Hz, 3H, -CH₂CH₃), 2.94 (q, J = 7.2 Hz, 2H, -CH₂-), 3.05 (s, 3H, μ -CCH₃), 4.10 (s, 10H, C₅H₅), 4.38₆ (s, 5H, C₅H₅) 4.38₉ (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 21.0 (q, J_{CH} = 124.2 Hz, -CH₃), 53.8 (t, J_{CH} = 120.0 Hz, -CH₂-), 55.0 (q, J_{CH} = 123.7 Hz, μ -CCH₃), 70.2 (d, J_{CH} = 174.6 Hz, C₅H₅), 75.4 (d, J_{CH} = 176.7 Hz, C₅H₅), 195.6 (s, μ -C). HMQC (δ_{C} - δ_{H}): 21.0 - 1.28, 54.0 - 3.00, 54.8 - 3.04. Anal. Calcd for C₂₄H₃₂Ru₄: C, 39.76; H, 4.45. Found: C, 39.92; H, 4.44.

Preparation of (η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₂(μ -C(CH₃)C₃H₇) (16c**). Reaction of **2a** with 2-pentyne. A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (14.4 mg, 21.5 μ mol), toluene (5 mL) and 2-pentyne (6.2 μ L, 3 equiv). After stirring for 5 h at room temperature and the color of the solution changed from purplish black to reddish black. The solvent was removed and the residue washed with pentane (5 mL, 5 times), then dried under vacuum to give 10.0 mg of **16c** as a reddish black solid (yield = 63%).**

(η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₂(μ -C(CH₃)CH₂C₆H₅) (**16d**). An NMR tube was charged with **2a** (18.0 mg, 26.8 μ mol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). After 1-phenyl-1-propyne (6.7 μ L, 2 equiv) was added, the reaction was carried out at room temperature for 3 h. The solvent was removed under a reduced pressure. Purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 18.5 mg of **16d** as a reddish black solid (yield = 88%). ¹H NMR (400 MHz, toluene-*d*₈, -50 °C, δ /ppm): -15.05 (s, 2H, Ru-*H*), -13.44 (s, 1H, Ru-*H*), -13.39 (s, 1H, Ru-*H*), 3.22 (s, 3H, -CH₃), 4.06 (s, 10H, C₅H₅), 4.37 (s, 5H, C₅H₅), 4.41 (s,

5H, C₅H₅), 4.52 (s, 2H, -CH₂-), 7.24 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.32 (dd, *J* = 7.6 Hz, 2H, *m-Ph*), 7.48 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, *o-Ph*). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): 53.5 (q, *J*_{CH} = 124.2 Hz, -CH₃), 70.2 (d, *J*_{CH} = 174.6 Hz, C₅H₅), 70.5 (d, *J*_{CH} = 174.6 Hz, C₅H₅), 74.9 (d, *J*_{CH} = 177.1 Hz, C₅H₅), 125.8 (dt, *J*_{CH} = 159.4, 7.6 Hz, *p-Ph*), 126.8 (dd, *J*_{CH} = 155.1, 7.5 Hz, *m-Ph*), 132.0 (dt, *J*_{CH} = 154.4, 6.8 Hz, *o-Ph*), 142.4 (s, *ipso-Ph*), 189.8 (s, μ-C). Anal. Calcd for C₂₉H₃₄Ru₄: C, 44.25; H, 4.35. Found: C, 44.48; H, 4.58.

(η⁵-C₅H₅)₄Ru₄(μ-H)₂(μ₃-H)₂(μ-C(C₆H₅)CH₂C₆H₅) (16e). Cluster 2a (16.1 mg, 24.0 μmol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL) were charged in an NMR tube, and then diphenylacetylene (8.6 mg, 2 equiv) was added. The reaction was carried out at room temperature for 18.5 h. The solvent was removed under a reduced pressure. Purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 18.7 mg of 16e as a dark brown solid (yield = 92%). ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): -14.75 (br s, *w*_{1/2} = 130.1 Hz, 2H, Ru-H), -12.82 (br s, *w*_{1/2} = 29.4 Hz, 2H, Ru-H), 3.98 (s, 10H, C₅H₅), 4.52 (s, 5H, C₅H₅), 4.61 (s, 5H, C₅H₅), 5.28 (s, 2H, -CH₂-), 7.01 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.13 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.21 (dd, *J* = 7.6 Hz, 2H, *m-Ph*), 7.29 (dd, *J* = 8.4 Hz, 2H, *m-Ph*), 7.54 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, *o-Ph*), 8.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, *o-Ph*). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): 67.6 (t, obscured by tetrahydrofuran-*d*₈, -CH₂-), 70.7 (d, *J*_{CH} = 175.2 Hz, C₅H₅), 71.4 (d, *J*_{CH} = 175.2 Hz, C₅H₅), 76.2 (d, *J*_{CH} = 177.1 Hz, C₅H₅), 124.1 (dt, *J*_{CH} = 156.9, 6.8 Hz, *p-Ph*), 125.8 (dt, *J*_{CH} = 158.7, 7.4 Hz, *p-Ph*), 126.8 (dd, *J*_{CH} = 155.4, 7.3 Hz, *m-Ph*), 128.1 (dd, *J*_{CH} = 156.9, 7.9 Hz, *m-Ph*), 129.8 (br, *o-Ph*), 132.0 (dt, *J*_{CH} = 155.1, 6.8 Hz, *o-Ph*), 143.8 (s, *ipso-Ph*), 166.2 (s, *ipso-Ph*), 184.4 (s, μ-C). Anal. Calcd for C₃₄H₃₆Ru₄: C, 48.10; H, 4.27. Found: C, 48.34; H, 4.11.

(η⁵-C₅H₅)₃(η⁵-C₅Me₅)Ru₄(μ-H)₂(μ₃-H)₂(μ-C(CH₃)C₂H₅) (17). A 50-mL Schlenk tube was charged with 2d (35.3 mg, 47.7 μmol), tetrahydrofuran (5 mL) and 2-butyne (18.7 μL, 5 equiv). After stirring for 2 h at room temperature, the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 21.8 mg of 17 as a reddish black solid (yield = 58%). ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): -15.27 (br s, *w*_{1/2} = 102.7 Hz, 2H, Ru-H), -13.91 (br s, *w*_{1/2} = 268.5 Hz, 2H, Ru-H), 1.36 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, -CH₂CH₃), 1.83 (s, 15H, C₅Me₅), 3.03 (m, 2H, -CH₂-), 3.05 (s, 3H, μ-CCH₃), 4.20 (s, 10H, C₅H₅), 4.36 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): 12.6 (q, *J*_{CH} = 125.3 Hz, C₅Me₅), 21.0 (q, *J*_{CH} = 124.3 Hz, -CH₃), 54.1 (t, *J*_{CH} = 122.6 Hz, -CH₂-), 54.9 (q, *J*_{CH} = 122.6 Hz, μ-CCH₃), 70.3 (d, *J*_{CH} = 174.0 Hz, C₅H₅), 74.7 (d, *J*_{CH} = 175.7 Hz, C₅H₅), 84.1 (s, C₅Me₅), 193.0 (s, μ-C).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)$ (**18a**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **2f** (54.0 mg, 66.6 μmol), toluene (10 mL) and 2-butyne (26.6 μL , 5 equiv), and then the solution was stirred for 24 h at room temperature. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane, toluene and tetrahydrofuran gave 18.8 mg of **18a** as a dark brown solid (yield = 33%). A single crystal of **18a** was obtained from a pentane solution at -30°C . ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -15.78 (br s, $w_{1/2} = 14.2$ Hz, 2H, Ru-H), -14.76 (br s, $w_{1/2} = 25.4$ Hz, 1H, Ru-H), -14.31 (br s, $w_{1/2} = 6.4$ Hz, 1H, Ru-H), 1.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.77 (s, 15H, C_5Me_5), 1.80 (s, 15H, C_5Me_5), 3.01 (s, 3H, $\mu\text{-CCH}_3$), 3.03 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4.28 (s, 10H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): 12.4 (q, $J_{\text{CH}} = 125.2$ Hz, C_5Me_5), 12.5 (q, $J_{\text{CH}} = 125.2$ Hz, C_5Me_5), 21.0 (q, $J_{\text{CH}} = 123.9$ Hz, $-\text{CH}_3$), 53.6 (t, $J_{\text{CH}} = 124.7$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 55.3 (q, $J_{\text{CH}} = 122.0$ Hz, $\mu\text{-CCH}_3$), 74.9 (d, $J_{\text{CH}} = 175.6$ Hz, C_5H_5), 83.5 (s, C_5Me_5), 84.0 (s, C_5Me_5), 190.4 (s, $\mu\text{-C}$).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (**18b**). An NMR tube was charged with **2f** (37.7 mg, 46.5 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). After 1-phenyl-1-propyne (17.5 μL , 3 equiv) was added, the reaction was carried out at room temperature for 64 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 33.6 mg of **18b** as a purplish black solid (yield = 78%). A single crystal of **18b** was obtained from a pentane solution at -30°C . ^1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ/ppm): -15.70 (s, $w_{1/2} = 9.0$ Hz, 2H, Ru-H), -14.30 (s, $w_{1/2} = 13.1$ Hz, 1H, Ru-H), -14.20 (s, $w_{1/2} = 5.4$ Hz, 1H, Ru-H), 1.81 (s, 15H, C_5Me_5), 1.86 (s, 15H, C_5Me_5), 3.14 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.19 (s, 10H, C_5H_5), 4.60 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 7.21 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H, $p\text{-Ph}$), 7.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, $m\text{-Ph}$), 7.47 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, $o\text{-Ph}$). ^1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , -80°C , δ/ppm): -15.71 (s, 2H, Ru-H), -14.31 (s, 1H, Ru-H), -14.08 (s, 1H, Ru-H). ^{13}C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ/ppm): 12.6 (q, $J_{\text{CH}} = 125.2$ Hz, C_5Me_5), 12.7 (q, $J_{\text{CH}} = 125.2$ Hz, C_5Me_5), 51.6 (q, $J_{\text{CH}} = 124.5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 74.6 (t, $J_{\text{CH}} = 123.6$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 75.1 (d, $J_{\text{CH}} = 175.9$ Hz, C_5H_5), 84.3 (s, C_5Me_5), 84.5 (s, C_5Me_5), 126.1 (d, $J_{\text{CH}} = 159.2$ Hz, $p\text{-Ph}$), 128.4 (d, $J_{\text{CH}} = 157.0$ Hz, $m\text{-Ph}$), 131.4 (d, $J_{\text{CH}} = 156.0$ Hz, $o\text{-Ph}$), 142.8 (s, $ipso\text{-Ph}$), 184.5 (s, $\mu\text{-C}$). HMQC ($\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{H}}$): 51.6 - 3.14, 74.6 - 4.60, 126.1 - 7.21, 128.4 - 7.32, 131.4 - 7.47.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_2(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ (**18c**). An NMR tube was charged with **2f** (29.6 mg, 36.5 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). After diphenylacetylene (19.5 mg, 3 equiv) was added, the reaction was carried out at room temperature for 235 h. After removal of the solvent under a reduced

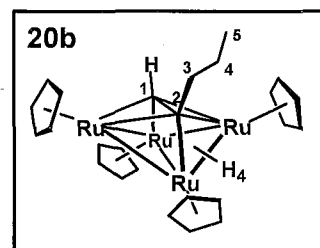
pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 24.8 mg of **18c** as a purplish black solid (yield = 69%). ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): -15.38 (s, *w*_{1/2} = 6.4 Hz, 2H, Ru-*H*), -14.14 (s, *w*_{1/2} = 9.5 Hz, 1H, Ru-*H*), -13.28 (s, *w*_{1/2} = 4.1 Hz, 1H, Ru-*H*), 1.87 (s, 15H, C₅Me₅), 1.88 (s, 15H, C₅Me₅), 4.01 (s, 10H, C₅H₅), 5.30 (s, 2H, -CH₂-), 6.98 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.12 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.17 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.23 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.53 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, *o*-Ph), 8.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, *o*-Ph). ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, -80 °C, δ/ppm): -15.40 (s, 2H, Ru-*H*), -14.07 (s, 1H, Ru-*H*), -13.17 (s, 1H, Ru-*H*), 1.87 (s, 30H, C₅Me₅), 3.99 (s, 10H, C₅H₅), 5.26 (br s, *w*_{1/2} = 9.1 Hz, 2H, -CH₂-), 7.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.12 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.22 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.10-7.35 (br, 2H, *m*-Ph), 8.11-8.29 (br, 2H, *o*-Ph). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): 12.57 (q, *J*_{CH} = 125.0 Hz, C₅Me₅), 12.63 (q, *J*_{CH} = 125.0 Hz, C₅Me₅), 68.8 (*J*_{CH} is unobserved, -CH₂-), 75.8 (d, *J*_{CH} = 176.5 Hz, C₅H₅), 84.6 (s, C₅Me₅), 85.5 (s, C₅Me₅), 123.8 (d, *J*_{CH} = 156.9 Hz, *p*-Ph), 126.1 (d, *J*_{CH} = 158.7 Hz, *p*-Ph), 126.6 (d, *J*_{CH} = 154.7 Hz, *m*-Ph), 128.4 (d, *J*_{CH} = 156.7 Hz, *m*-Ph), 130.3 (br, *o*-Ph), 130.8 (d, *J*_{CH} = 154.1 Hz, *o*-Ph), 143.6 (s, *ipso*-Ph), 166.0 (s, *ipso*-Ph), 179.5 (s, μ-C). HMQC (δ_C - δ_H): 5.30 - 68.8, 6.98 - 123.8, 7.12 - 126.1, 7.17 - 128.4, 7.23 - 126.6, 7.53 - 130.8, 8.18 - 130.3.

(η⁵-C₅H₅)₄Ru₄(μ-H)₅(μ₃-CC₃H₇) (**19b**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **16b** (12.4 mg, 18.5 μmol) and tetrahydrofuran-*d*₈ (0.5 mL). The tube was heated at 80 °C for 91 h. The color of the solution changed from reddish black to purplish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 6.6 mg of **19b** as a purplish black solid (yield = 49%). ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): -15.63 (s, 5H, Ru-*H*), 1.15 (t, 3H, -CH₃), 1.76 (m, 2H, -CH₂CH₂CH₃), 4.07 (m, 2H, -CH₂CH₂CH₃), 4.72 (s, 15H, C₅H₅), 4.93 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): 317.0 (s, μ₃-C). COSY (δ_H - δ_H): 1.15 - 1.76, 1.76 - (1.15, 4.07), 4.07 - 1.76

(η⁵-C₅H₅)₄Ru₄(μ-H)₄(μ₄-η²:η²-CH₃CCCH₃) (**20a**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (14.2 mg, 21.2 μmol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). After an excess of 2-butyne (10 μL, 6 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for 30.5 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 8.4 mg of **20a** as a reddish black solid (yield = 55%). A single crystal of **20a** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): -16.86 (s, 4H, Ru-*H*), 3.21 (s, 6H, -CH₃), 4.47 (s, 10H, C₅H₅), 4.57 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): 45.6 (q, *J*_{CH} = 124.6 Hz,

-CH₃), 77.8 (d, $J_{\text{CH}} = 174.4$ Hz, C₅H₅), 78.0 (d, $J_{\text{CH}} = 175.8$ Hz, C₅H₅), 188.9 (s, $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}$). Anal. Calcd for C₂₄H₃₀Ru₄: C, 39.88; H, 4.18. Found: C, 40.22; H, 4.00.

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCC}_3\text{H}_7$) (**20b**). A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (39.9 mg, 59.4 μmol), toluene (5 mL) and 1-pentyne (58.6 μL , 10 equiv). After stirring for 121 h at 60 °C and the color of the solution changed from purplish black to dark reddish brown. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 16.7 mg of **20b** as a dark brown solid (yield = 38%), 5.7 mg of **16c** as a dark red solid (yield = 13%) and 12.4 mg of bis- μ_3 -pentylidyne cluster, ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9$)₂ (**21f**) as a magenta solid (yield = 28%). A single crystal of **20b** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -16.89 (s, 4H, Ru-H), 0.97 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz, C⁵-H), 1.77 (m, 2H, C⁴-H), 3.23 (m, 2H, C³-H), 4.49 (s, 5H, C₅H₅), 4.61 (s, 10H, C₅H₅), 4.62 (s, 5H, C₅H₅), 11.11 (s, 1H, C¹-H). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 14.5 (q, $J_{\text{CH}} = 123.3$ Hz, C⁵), 23.9 (t, $J_{\text{CH}} = 122.6$ Hz, C⁴), 66.4 (t, $J_{\text{CH}} = 124.6$ Hz, C³), 76.5 (d, $J_{\text{CH}} = 174.5$ Hz, C₅H₅), 77.4 (d, $J_{\text{CH}} = 175.3$ Hz, C₅H₅), 77.9 (d, $J_{\text{CH}} = 176.0$ Hz, C₅H₅), 158.3 (d, $J_{\text{CH}} = 160.6$ Hz, C¹), 194.8 (s, C²).



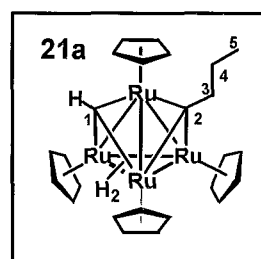
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-CH}_3\text{CCC}_2\text{H}_5$) (**20c**). A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (36.7 mg, 54.7 μmol), toluene (5 mL) and 2-pentyne (52.5 μL , 10 equiv). After stirring for 121 h at 60 °C and the color of the solution changed from purplish black to dark reddish brown. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 18.3 mg of **20c** as a black solid (yield = 45%). ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -16.30 (s, 4H, Ru-H), 0.84 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H, -CH₂CH₃), 3.19 (s, 3H, -CH₃), 3.31 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, -CH₂-), 4.48 (s, 10H, C₅H₅), 4.59₆ (s, 5H, C₅H₅), 4.60₁ (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 19.0 (q, $J_{\text{CH}} = 123.9$ Hz, -CH₂CH₃), 46.4 (t, $J_{\text{CH}} = 123.9$ Hz, -CH₂-), 48.0 (q, $J_{\text{CH}} = 123.3$ Hz, -CH₃), 76.4 (d, $J_{\text{CH}} = 175.2$ Hz, C₅H₅), 77.4 (d, $J_{\text{CH}} = 174.5$ Hz, C₅H₅), 78.7 (d, $J_{\text{CH}} = 175.9$ Hz, C₅H₅), 185.0 (s, $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}$), 191.5 (s, $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}$). Anal. Calcd for C₂₅H₃₂Ru₄: C, 40.62; H, 4.36. Found: C, 40.23; H, 4.32.

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₄($\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-HCCH}$) (**20d**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (31.4 mg, 43.3 μmol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). The tube was evacuated after the solution

was frozen by dry ice/methanol. Then, 1 atm of acetylene was charged into the tube at room temperature. The solution was heated at 80 °C for 65 h and the color of the solution changed from reddish black to dark reddish brown. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 22.6 mg of **20d** as a reddish black solid (yield = 75%). A single crystal of **20d** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): -17.51 (s, 4H, Ru-*H*), 4.54 (s, 10H, C₅H₅), 4.69 (s, 10H, C₅H₅), 10.75 (s, 2H, -*CH*). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): 75.9 (d, *J*_{CH} = 174.7 Hz, C₅H₅), 77.6 (d, *J*_{CH} = 175.9 Hz, C₅H₅), 159.7 (d, *J*_{CH} = 166.5 Hz, μ₄-η²:η²-C). Anal. Calcd for C₂₂H₂₆Ru₄: C, 38.03; H, 3.77. Found: C, 37.96; H, 4.11.

Preparation of (η⁵-C₅H₅)₄Ru₄(μ₃-H)₂(μ₃-CCH₃)₂ (15a**) from the reaction of **2a** with 2-butyne.** A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (26.4 mg, 39.4 μmol), toluene (10 mL) and 2-butyne (18 μL, 6 equiv). After stirring for 67 h at 120 °C and the color of the solution changed from purplish black to dark reddish brown. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 16.5 mg of **15a** as a reddish black solid (yield = 87%).

(η⁵-C₅H₅)₄Ru₄(μ₃-H)₂(μ₃-CH)(μ₃-CC₃H₇) (**21a**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **20b** (2.0 mg, 2.7 μmol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). After the tube was heated at 90 °C for 142 h, the formation of **21a** was confirmed by the ¹H NMR spectrum. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): -14.37 (s, 2H, Ru-*H*), 1.10 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz, C⁵-*H*), 1.66 (m, 2H, C⁴-*H*), 3.82 (m, 2H, C³-*H*), 4.66 (s, 10H, C₅H₅), 4.97 (s, 5H, C₅H₅), 5.02 (s, 5H, C₅H₅), 14.84 (s, 1H, C¹-*H*). COSY (δ_H - δ_H): 1.10 - 1.66, 1.66 - 1.10, 3.82 - 1.66.



(η⁵-C₅H₅)₄Ru₄(μ₃-H)₂(μ₃-CCH₃)(μ₃-CC₂H₅) (**21b**). A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (24.6 mg, 36.7 μmol), toluene (5 mL) and 2-pentyne (17.6 μL, 5 equiv). After stirring for 58 h at 120 °C and the color of the solution changed from purplish black to crimson. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with toluene gave 20.0 mg of **21b** as a reddish black solid (yield = 74%). ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): -14.25 (s, 2H, Ru-*H*), 1.27 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, μ₃-CCH₂CH₃), 3.53 (s, 3H, μ₃-CCH₃), 3.77 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, μ₃-CCH₂CH₃), 4.58 (s, 10H, C₅H₅), 4.91 (s, 5H, C₅H₅), 4.97 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100

MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm): 18.1 (q, $J_{\text{CH}} = 124.4$ Hz, $-\text{CH}_3$), 52.6 (q, $J_{\text{CH}} = 125.1$ Hz, $-\text{CH}_3$), 57.3 (t, $J_{\text{CH}} = 125.1$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 78.1 (d, $J_{\text{CH}} = 173.7$ Hz, C_5H_5), 78.4 (d, $J_{\text{CH}} = 173.8$ Hz, C_5H_5), 84.4 (d, $J_{\text{CH}} = 174.5$ Hz, C_5H_5), 310.0 (s, $\mu_3\text{-C}$), 321.5 (s, $\mu_3\text{-C}$). Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Ru}_4$: C, 40.86; H, 4.12. Found: C, 40.89; H, 4.00.

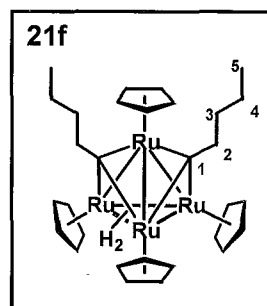
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)$ (**21c**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (31.0 mg, 46.2 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). After 1-phenyl-1-propyne (11.5 μL , 2 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for 133 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 27.2 mg of **21c** as a reddish black solid (yield = 75%). ^1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ /ppm): -13.82 (s, 2H, Ru-H), 3.66 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.43 (s, 10H, C_5H_5), 4.97 (s, 5H, C_5H_5), 5.03 (s, 5H, C_5H_5), 6.93 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, $p\text{-Ph}$), 7.12 (dd, $J = 8.0$ Hz, 2H, $m\text{-Ph}$), 7.29 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, $o\text{-Ph}$). ^{13}C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ /ppm): 53.1 (q, $J_{\text{CH}} = 125.4$ Hz, $-\text{CH}_3$), 78.1 (d, $J_{\text{CH}} = 174.7$ Hz, C_5H_5), 79.6 (d, $J_{\text{CH}} = 174.1$ Hz, C_5H_5), 86.4 (d, $J_{\text{CH}} = 174.7$ Hz, C_5H_5), 124.1 (d, $J_{\text{CH}} = 160.9$ Hz, $p\text{-Ph}$), 126.8 (dd, $J_{\text{CH}} = 158.9$, 7.9 Hz, $m\text{-Ph}$), 128.5 (dt, $J_{\text{CH}} = 157.6$, 6.8 Hz, $o\text{-Ph}$), 168.2 (t, $J_{\text{CH}} = 7.2$ Hz, $ipso\text{-Ph}$), 303.4 (s, $\mu_3\text{-C}$), 312.5 (s, $\mu_3\text{-C}$). Anal. Calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Ru}_4$: C, 44.49; H, 3.86. Found: C, 44.06; H, 3.75.

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_5)_2$ (**21d**). A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (36.2 mg, 54.0 μmol), tetrahydrofuran (10 mL). After diphenylacetylene (19.4 mg, 2 equiv) was added, the tube was heated for 30 h at 120 °C. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 24.4 mg of **21d** as a reddish black solid (yield = 54%). A single crystal of **21d** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ^1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ /ppm): -13.06 (s, 2H, Ru-H), 4.23 (s, 10H, C_5H_5), 5.18 (s, 10H, C_5H_5), 6.98 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $p\text{-Ph}$), 7.18 (dd, $J = 8.0$ Hz, 4H, $m\text{-Ph}$), 7.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, $o\text{-Ph}$). ^{13}C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ /ppm): 79.1 (d, $J_{\text{CH}} = 172.4$ Hz, C_5H_5), 87.4 (d, $J_{\text{CH}} = 172.9$ Hz, C_5H_5), 124.5 (d, $J_{\text{CH}} = 159.3$ Hz, $p\text{-Ph}$), 127.0 (dt, $J_{\text{CH}} = 159.3$, 3.6 Hz, $m\text{-Ph}$), 128.3 (dt, $J_{\text{CH}} = 157.1$, 6.8 Hz, $o\text{-Ph}$), 168.0 (t, $J_{\text{CH}} = 7.1$ Hz, $ipso\text{-Ph}$), 305.1 (s, $\mu_3\text{-C}$). Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Ru}_4$: C, 48.33; H, 3.82. Found: C, 48.66; H, 4.09.

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_2(\mu_3\text{-CH})_2$ (**21e**): An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **20d** (10.0 mg, 14.4 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). After the tube was heated at 120 °C for 65 h, the formation of **21e** was confirmed by the ^1H NMR spectrum. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ /ppm):

-14.70 (s, 2H, Ru-H), 4.61 (s, 10H, C₅H₅), 4.97 (s, 10H, C₅H₅), 14.89 (s, 2H, C-H).

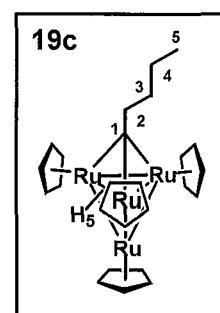
(η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ_3 -H)₂(μ_3 -CC₄H₉)₂ (**21f**). An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (26.4 mg, 39.4 μ mol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). After 1-pentyne (19.4 μ L, 5 equiv) was added, the tube was heated at 120 °C for 94 h. The color of the solution was changed from purplish black to crimson. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 19.9 mg of **21f** as a magenta solid (yield = 82%). A single crystal of **21f** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -13.83 (s, 2H, Ru-H), 1.04 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz, C⁵-H), 1.51 (m, 4H, C⁴-H), 1.56 (m, 4H, C³-H), 3.83 (m, 4H, C²-H), 4.63 (s, 10H, C₅H₅), 4.94 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 14.3 (q, *J*_{CH} = 123.8 Hz, -C⁵), 23.9 (t, *J*_{CH} = 123.7 Hz, -C⁴), 36.6 (t, *J*_{CH} = 124.0 Hz, -C³), 64.7 (t, *J*_{CH} = 123.7 Hz, -C²), 78.7 (d, *J*_{CH} = 174.2 Hz, C₅H₅), 83.7 (d, *J*_{CH} = 174.2 Hz, C₅H₅), 318.9 (s, μ_3 -C¹). COSY ($\delta_{\text{H}} - \delta_{\text{H}}$): 1.04 - 1.51, 1.51 - (1.04, 1.56), 1.56 - (1.51, 3.83), 3.58 - 1.56. HMQC ($\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{H}}$): 14.3 - 1.04, 23.9 - 1.51, 36.6 - 1.56, 64.7 - 3.83.



Chapter 4

(η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ -H)₂(μ_3 -H)₂(μ -C(CH₃)₂) (**16a**) and (η^5 -C₅H₅)₄Ru₄(μ -H)₅(μ_3 -CC₂H₅) (**19a**). A glass autoclave was charged with **2a** (50.2 mg, 74.8 μ mol) and tetrahydrofuran (8 mL). The autoclave was evacuated after the solution was frozen by liquid nitrogen. Then, 3 atm of propylene was charged into a glass autoclave at room temperature. The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 48 h and the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 14.3 mg of **16a** as a dark brown solid (yield = 27%) and 21.2 mg of **19a** as a black solid (yield = 40%). A single crystal of **16a** was obtained from a toluene solution at -30 °C. Compound **16a**: ¹H NMR (400 MHz, toluene-*d*₈, -50 °C, δ /ppm): -15.27 (s, 2H, Ru-H), -13.43 (s, 2H, Ru-H), 2.99 (s, 6H, -CH₃), 4.11 (s, 10H, C₅H₅), 4.37 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 54.2 (q, *J*_{CH} = 123.8 Hz, -CH₃), 70.1 (d, *J*_{CH} = 174.6 Hz, C₅H₅), 74.8 (d, *J*_{CH} = 176.4 Hz, C₅H₅), 186.6 (s, μ -C). Anal. Calcd for C₂₃H₃₀Ru₄: C, 38.87; H, 4.25. Found: C, 38.87; H, 4.09. Compound **19a**: ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -15.63 (s, 5H, Ru-H), 1.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, -CH₃), 4.03 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, -CH₂-), 4.72 (s, 15H, C₅H₅), 4.93 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 18.8 (q, *J*_{CH} = 124.5 Hz, -CH₃), 59.1 (t, *J*_{CH} = 126.7 Hz, -CH₂-), 73.8 (d, *J*_{CH} = 175.2 Hz, C₅H₅), 79.5 (d, *J*_{CH} = 175.2 Hz, C₅H₅), 319.6 (s, μ_3 -C).

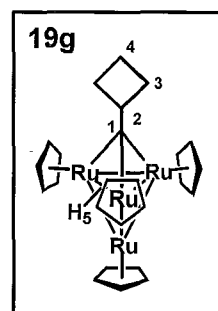
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_9$) (**16c**) and ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₅($\mu_3\text{-CC}_4\text{H}_9$) (**19c**). a) A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (50.1 mg, 74.7 μmol), toluene (15 mL) and 1-pentene (24.4 μL , 3 equiv). The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 8 h and the color of the solution changed from purplish black to dark purple. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 17.6 mg of **16c** as a black solid (yield = 32%) and 5.6 mg of **19c** as a black solid (yield = 10%). A single crystal of **19c** was obtained from silicone grease at room temperature. b) A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (15.4 mg, 23.0 μmol), tetrahydrofuran (5 mL) and 1-pentene (7.5 μL , 3 equiv). The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 65 h and the color of the solution changed from dark purple to black purple. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 13.2 mg of **19c** as a black solid (yield = 78%). Compound **19c**: ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): -15.62 (s, 5H, Ru-*H*), 1.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, C⁵-*H*), 1.57 (m, 2H, C⁴-*H*), 1.76 (m, 2H, C³-*H*), 4.13 (m, 2H, C²-*H*), 4.74 (s, 15H, C₅H₅), 4.94 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ /ppm): 14.9 (q, $J_{\text{CH}} = 123.5$ Hz, C⁵), 24.3 (t, $J_{\text{CH}} = 122.9$ Hz, C⁴), 36.5 (t, $J_{\text{CH}} = 126.7$ Hz, C³), 67.3 (t, $J_{\text{CH}} = 123.5$ Hz, C²), 73.8 (d, $J_{\text{CH}} = 175.6$ Hz, C₅H₅), 79.6 (d, $J_{\text{CH}} = 174.9$ Hz, C₅H₅), 317.1 (s, $\mu_3\text{-C}^1$).



($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$) (**16f**) and ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₅($\mu_3\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) (**19f**). A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (46.9 mg, 69.9 μmol), toluene (8 mL) and styrene (24.3 μL , 3 equiv). The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 48 h and the color of the solution changed from purplish black to dark red-purple. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 9.2 mg of **16f** as a black solid (yield = 17%) and 20.4 mg of **19f** as a dark brown solid (yield = 38%). A single crystal of **19f** was obtained from a toluene solution at -30 °C. Compound **16f**: ¹H NMR (400 MHz, toluene-*d*₈, -80 °C, δ /ppm): -15.01 (s, 2H, Ru-*H*), -13.31 (s, 1H, Ru-*H*), -12.69 (s, 1H, Ru-*H*), 3.16 (s, 3H, -CH₃), 3.89 (s, 10H, C₅H₅), 4.35 (s, 5H, C₅H₅), 4.45 (s, 5H, C₅H₅), 7.11 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, *p-Ph*), 7.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, *m-Ph*), 7.43 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, *m-Ph*), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, *o-Ph*), 8.47 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, *o-Ph*). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): 50.7 (q, $J_{\text{CH}} = 124.0$ Hz, -CH₃), 70.3 (d, $J_{\text{CH}} = 175.1$ Hz, C₅H₅), 75.8 (d, $J_{\text{CH}} = 175.1$ Hz, C₅H₅), 124.5 (d, $J_{\text{CH}} = 156.0$ Hz, *p-Ph*), 126.9 (d, $J_{\text{CH}} = 154.0$ Hz, *m-Ph*), 128.9 (*o-Ph*), 165.9 (s, *ipso-Ph*), 179.5 (s, $\mu\text{-C}$). Anal. Calcd for C₂₅H₃₄Ru₄: C, 43.51; H, 4.17. Found: C, 43.74; H, 3.96. Compound **3c**: ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm):

-15.63 (s, 5H, Ru-H), 4.63 (s, 15H, C₅H₅), 4.92 (s, 5H, C₅H₅), 5.81 (s, 2H, -CH₂-), 7.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.20 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.35 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, *o*-Ph). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): 70.0 (t, *J*_{CH} = 132.8 Hz, -CH₂-), 74.1 (d, *J*_{CH} = 175.6 Hz, C₅H₅), 80.6 (d, *J*_{CH} = 174.9 Hz, C₅H₅), 125.7 (d, *J*_{CH} = 158.7 Hz, *p*-Ph), 127.7 (d, *J*_{CH} = 157.8 Hz, *m*-Ph), 130.6 (d, *J*_{CH} = 156.6 Hz, *o*-Ph), 145.0 (s, *ipso*-Ph), 309.6 (s, μ₃-C).

(η⁵-C₅H₅)₄Ru₄H₅(μ₃-CC₄H₇) (**19g**). A 50-mL glass tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (34.8 mg, 51.9 μmol) and toluene (15 mL). After methylenecyclobutane (24.0 μL, 3 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for 127 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 24.5 mg of **19g** as a black solid (yield = 64%). ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): -15.72 (s, 5H, Ru-H), 2.00 (t, 2H, *J* = 9.4 Hz, C⁴-H), 2.37 (m, 2H, C³-H), 2.48 (m, 2H, C³-H), 4.57 (t, 1H, *J* = 8.4 Hz, C²-H), 4.81 (s, 15H, C₅H₅), 4.92 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): 16.1 (t, *J*_{CH} = 128.0 Hz, C⁴), 35.6 (t, *J*_{CH} = 130.0 Hz, C³), 68.2 (d, *J*_{CH} = 127.0 Hz, C²), 73.9 (d, *J*_{CH} = 176.1 Hz, C₅H₅), 78.9 (d, *J*_{CH} = 175.7 Hz, C₅H₅), 322.4 (s, μ₃-C¹). Anal. Calcd for C₂₅H₃₂Ru₄: C, 40.75; H, 4.38. Found: C, 40.76; H, 4.26.



(η⁵-C₅H₅)₄Ru₄(μ₃-H)₂(μ₃-CCH₃)(μ₃-CNH₂) (**21g**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (96.0 mg, 143 μmol), tetrahydrofuran (10 mL) and acrylonitrile (12.7 μL, 1.3 equiv). The reaction vessel was heated at 60 °C with stirring for 24 h and the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with toluene and tetrahydrofuran gave 52.0 mg of **21g** as a reddish black solid (yield = 50%). ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): -14.52 (s, 2H, Ru-H), 3.74 (s, 3H, -CH₃), 4.57 (s, 10H, C₅H₅), 4.80 (s, 5H, C₅H₅), 4.90 (s, 5H, C₅H₅), 5.61 (br s, 2H, -NH₂). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ/ppm): 52.3 (q, *J*_{CH} = 125.0 Hz, -CH₃), 78.0 (d, *J*_{CH} = 173.5 Hz, C₅H₅), 78.7 (d, *J*_{CH} = 174.2 Hz, C₅H₅), 86.1 (d, *J*_{CH} = 173.6 Hz, C₅H₅), 306.8 (s, μ₃-C), 310.9 (s, μ₃-C).

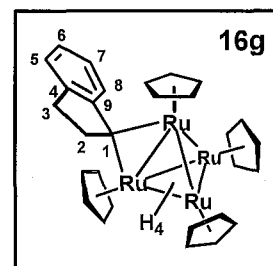
Reaction of 2a with cyclopentene. An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (20.3 mg, 30.3 μmol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). After cyclopentene (13.4 μL, 5 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for 238 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 24.5 mg of **19c** as a black solid (yield =

57%).

Reaction of 2a-d_n with cyclopentene. An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (7.2 mg, 10.7 μmol), toluene-d₈ (0.6 mL) and cycloheptane (1 μL) as an internal standard. The tube was evacuated after the solution was frozen by liquid nitrogen. Then, 1 atm of D₂ was charged into the tube at room temperature. The reaction was carried out at room temperature for 172 h. ¹H NMR analysis revealed that a 2.27:12.2:31.9:42.6:11.1 ratio of **2a-d₂**:**2a-d₃**:**2a-d₄**:**2a-d₅**:**2a-d₆** was present in the reaction mixture (75% deuteration). The tube was evacuated after the solution was frozen by liquid nitrogen. Then, cyclopentene (4.7 μL) was added into the tube and heated at 80 °C for 272 h.

Reaction of 2a with 1-methyl-1-cyclopentene. An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (27.3 mg, 40.7 μmol) and benzene-d₆ (0.5 mL). After 1-methyl-1-cyclopentene (21.4 μL, 5 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for ca. 200 h. NMR analysis exhibited that all of **2a** was remained.

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄(μ-H)₂(μ₃-H)₂(μ-C₉H₈) (**16g**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (22.8 mg, 34.0 μmol), tetrahydrofuran (5 mL) and indene (19.8 μL, 5 equiv). The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 65 h, and the color of the solution changed from purplish black to brown. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave **16g** as a dark brown solid. The exact yield was not calculated because an undefined complex contaminated. A single crystal of **16g** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ¹H NMR (400 MHz, benzene-d₆, rt, δ/ppm): -14.42 (br s, w_{1/2} = 333.2 Hz, 3H, Ru-H), -12.79 (br s, w_{1/2} = 50.0 Hz, 1H, Ru-H), 3.30 (t, J = 7.2 Hz, 2H, -C³H), 3.46 (t, J = 8.0 Hz, 2H, -C²H), 4.06 (s, 10H, C₅H₅), 4.51 (s, 5H, C₅H₅), 4.58 (s, 5H, C₅H₅), 7.03 (t, J = 7.4 Hz, 1H, aryl), 7.14 (t, J = 8.0 Hz, 1H, aryl), 7.31 (d, J = 7.2 Hz, 1H, aryl), 7.62 (d, J = 8.0 Hz, 1H, aryl). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-d₆, rt, δ/ppm): 35.3 (t, J_{CH} = 122.0 Hz, C³), 62.3 (t?, C²), 70.4 (d, J_{CH} = 174.7 Hz, C₅H₅), 70.7 (d, J_{CH} = 174.7 Hz, C₅H₅), 75.5 (d, J_{CH} = 177.1 Hz, C₅H₅), 124.4, 125.7, 126.5, 131.3 (aryl), 138.8 (s, C¹), 168.6 (s, C⁰), 187.6 (s, μ-C¹). HMQC (δ_C - δ_H): 35.3 - 3.30, 62.3 - 3.46, 75.5 - 4.51, 70.4 - 4.51, 70.7 - 4.57, 124.4 - 7.31, 125.7 - 7.03, 131.3 - 7.14, 138.8 - 7.62.



$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)$ (20f**).**

Reaction of 2a with 1,3-cyclohexadiene. A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (59.1 mg, 88.1 μmol), toluene (8 mL) and 1,3-cyclohexadiene (8.4 μL , 1 equiv). The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 127 h, and the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, toluene (8 mL) and 1,3-cyclohexadiene (16.8 μL , 2 equiv) was added. The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 23 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 21.4 mg of **20f** as a reddish brown solid (yield = 32%). A single crystal of **20f** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -15.36 (s, 4H, Ru-*H*), 1.81 (m, 4H, - CH_2 -), 3.41 (m, 4H, - CH_2 -), 4.53 (s, 10H, C_5H_5), 4.58 (s, 10H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): 25.8 (t, $J_{\text{CH}} = 124.9$ Hz, - CH_2 -), 57.1 (t, $J_{\text{CH}} = 126.3$ Hz, - CH_2 -), 76.9 (d, $J_{\text{CH}} = 174.6$ Hz, C_5H_5), 77.3 (d, $J_{\text{CH}} = 176.0$ Hz, C_5H_5), 181.4 (s, $\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}$). COSY ($\delta_{\text{H}} - \delta_{\text{H}}$): 1.81 - 3.41. HMQC ($\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{H}}$): 25.8 - 1.81, 57.1 - 3.41.

Reaction of 2a with 1,4-cyclohexadiene. An NMR tube was charged with **2a** (9.7 mg, 14.5 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). After 1,4-cyclohexadiene (4.1 μL , 3 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for 40 h. Formation of **20f** was confirmed by ^1H NMR spectra (conversion = 100%, selectivity = 100%).

 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Ru}_4\text{H}_4(\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-C}_8\text{H}_{12})$ (22**).**

Reaction of 2a with 1,3-cyclooctadiene. A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (18.4 mg, 27.4 μmol), tetrahydrofuran (5 mL) and 1,3-cyclooctadiene (8.9 μL , 3 equiv). The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 109 h and the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 17.4 mg of **22** as a black solid (yield = 82%). A single crystal of **22** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -19.71 (br s, $w_{1/2} = 324.0$ Hz, 1H, Ru-*H*), -14.80 (br s, $w_{1/2} = 137.5$ Hz, 3H, Ru-*H*), 1.85 (m, 2H, - CH_2 -), 1.90 (m, 2H, - CH_2 -), 2.05 (m, 2H, - CH_2 -), 2.50 (m, 2H, - CH_2 -), 2.53 (m, 2H, - CH_2 -), 2.91 (m, 2H, - CH_2 -), 4.37 (s, 5H, C_5H_5), 4.67 (s, 10H, C_5H_5), 4.80 (s, 5H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): 28.0 (t, $J_{\text{CH}} = 126.8$ Hz, - CH_2 -), 32.1 (t, $J_{\text{CH}} = 125.5$ Hz, - CH_2 -), 49.0 (t, $J_{\text{CH}} = 126.5$ Hz, - CH_2 -), 71.3 (d, $J_{\text{CH}} = 174.0$ Hz, C_5H_5), 78.6 (d, $J_{\text{CH}} = 172.3$ Hz, C_5H_5), 78.9 (d, $J_{\text{CH}} = 175.3$ Hz, C_5H_5), 168.7 (s, $\mu_3\text{-}\eta^2(//)\text{-C}$). HMQC ($\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{H}}$): 28.0 - (1.90, 2.53), 32.1 - (1.85, 2.05), 49.0 - (2.50, 2.91).

Reaction of 2a with 1,5-cyclooctadiene. An NMR tube was charged with **2a** (8.1 mg, 12.1 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). After 1,5-cyclooctadiene (4.5 μL , 3 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for 66 h. Formation of **22** was confirmed by ^1H NMR spectra (selectivity = 100%, conversion = 100%).

Chapter 5

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄H₅($\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}$) (23a**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (9.5 mg, 14.2 μmol) and tetrahydrofuran (5 mL). After phenylsilane (8.7 μL , 5 equiv) was added, the mixture was stirred at room temperature for 1 h. The color of the solution changed from purplish black to purple. Complex **23a** (9.4 mg) was obtained as a black solid on removal of the solvent and remained phenylsilane under a reduced pressure (yield = 85%). ^1H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ/ppm): -13.10 (br s, 7H, $w_{1/2}$ = 214.92 Hz, Ru-H), 4.63 (s, 5H, C_5H_5), 4.67 (s, 10H, C_5H_5), 5.07 (s, 5H, C_5H_5), 7.16 (t, J = 7.2 Hz, 1H, *p-Ph*), 7.23 (t, J = 6.8 Hz, 2H, *m-Ph*), 7.47 (d, J = 6.8 Hz, 2H, *o-Ph*). ^{13}C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran- d_8 , rt, δ/ppm): 72.2 (d, J_{CH} = 175.5 Hz, C_5H_5), 75.1 (d, J_{CH} = 175.5 Hz, C_5H_5), 78.3 (d, J_{CH} = 175.5 Hz, C_5H_5), 127.3 (d, J_{CH} = 157.5 Hz, *p-Ph*), 128.3 (d, J_{CH} = 157.5 Hz, *m-Ph*), 134.8 (d, J_{CH} = 157.5 Hz, *o-Ph*), 150.8 (s, *ipso-Ph*).

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-Si}(\text{t-Bu})_2$) (24a**).** An NMR tube was charged with **2a** (13.2 mg, 19.7 μmol) and benzene- d_6 (0.5 mL). After $\text{t-Bu}_2\text{SiH}_2$ (11.8 μL , 3 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for 69 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane and toluene gave 4.8 mg of **24a** as a black solid (yield = 30%). A single crystal of **24a** was obtained from a toluene solution at -30 °C. ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , -80 °C, δ/ppm): -15.16 (s, 2H, Ru-H), -13.63 (s, 2H, Ru-H), 1.45 (s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.27 (s, 10H, C_5H_5), 4.41 (s, 10H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, toluene- d_8 , rt, δ/ppm): 22.8 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.8 (q, J_{CH} = 124.5 Hz, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.3 (d, J_{CH} = 174.5 Hz, C_5H_5), 70.8 (d, J_{CH} = 176.6 Hz, C_5H_5). Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Si}_1\text{Ru}_4$: C, 41.47; H, 5.23. Found: C, 41.29; H, 5.53.

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₂($\mu_3\text{-H}$)₂($\mu\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) (24b**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (41.1 mg, 61.3 μmol), tetrahydrofuran (10 mL) and triethylsilane (29.2 μL , 3 equiv). The reaction vessel was heated at 80 °C with stirring for 43 h, and the color of the solution changed from purplish black to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, recrystallization from a toluene solution of **24b** at -30 °C gave 27.3 mg of **24b** as a black crystal (yield = 59%). ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt): -14.30 (br s, $w_{1/2}$ = 31.0 Hz, 4H, Ru-H), 1.16 (t, J = 8.0 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.59 (q, J = 8.0 Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.21 (br s,

$w_{1/2} = 8.2$ Hz, 10H, C_5H_5), 4.35 (br s, $w_{1/2} = 8.6$ Hz, 10H, C_5H_5). ^{13}C NMR (100 MHz, benzene- d_6 , rt): 12.2 (q, $J_{CH} = 125.2$ Hz, $-CH_3$), 23.4 (t, $J_{CH} = 115.3$ Hz, $-CH_2-$), 69.9 (d, $J_{CH} = 173.5$ Hz, C_5H_5), 71.0 (d, $J_{CH} = 176.9$ Hz, C_5H_5). Anal. Calcd for $C_{24}H_{34}Si_1Ru_4$: C, 38.19; H, 4.54. Found: C, 38.22; H, 4.30.

Reaction of 2a with triethylsilane- d_1 . An NMR tube was charged with **2a** (3.1 mg, 4.6 μ mol), cycloheptane (1 μ L) and benzene- d_6 (0.6 mL). After Et_3SiD (5.1 μ L, 6.9 equiv) was added, the tube was sealed and reacted for 10 minutes at room temperature.

$(\eta^5-C_5H_5)_4Ru_4(\mu-H)_2(\mu_3-H)_2(\mu-Si(C_6H_5)_2)$ (24c**).** An NMR tube was charged with **2a** (15.3 mg, 22.8 μ mol) and benzene- d_6 (0.5 mL). After Ph_3SiH (17.8 mg, 3 equiv) was added, the tube was heated at 80 °C for 47 h. After removal of the solvent under a reduced pressure, recrystallization from a toluene solution of **24c** at -30 °C gave 5.0 mg of **24c** as a black crystal (yield = 26%). 1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -13.81 (s, 4H, Ru-H), 4.16 (s, 10H, C_5H_5), 4.42 (s, 10H, C_5H_5), 7.32 (t, $J = 7.2$ Hz, $p-Ph$), 7.43 (dd, $J = 8.0$ Hz, $m-Ph$), 8.15 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $o-Ph$).

$(\eta^5-C_5H_5)_4Ru_4(\mu-H)_2(\mu_3-H)_2(\mu-Si^tBu)_2$ (24d**).** An NMR tube equipped with a Teflon seal-cock was charged with **2a** (4.0 mg, 5.96 μ mol) and benzene- d_6 (0.6 mL). After tBu_3SiH (4.6 μ L, 3 equiv) and cycloheptane (0.1 μ L) as an internal standard were added, the tube was heated at 80 °C for 91 h. The formation ratio of **24d** was 85%, which was confirmed by 1H NMR spectra. A single crystal of **24d** was obtained from a toluene solution at -30 °C. 1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -14.29 (s, 4H, Ru-H), 1.05 (t, $J = 8.4$ Hz, $-CH_3$), 1.55 ~ 1.65 (m, 6H, $-CH_2-$), 4.24 (s, 10H, C_5H_5), 4.36 (s, 10H, C_5H_5).

$(\eta^5-C_5H_5)_3Ru_3(\mu-H)(Me)(PMe_3)(\mu-PMe_2)(\mu_3-PMe)$ (25**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **2a** (32.8 mg, 48.9 μ mol), toluene (5 mL) and trimethylphosphine (2.0 M toluene solution, 73.3 μ L, 3 equiv). The reaction proceeded immediately, and the color of the solution changed from purplish black to red-purple. After removal of the solvent under a reduced pressure, recrystallization from a toluene solution of crude complexes at -30 °C afforded red crystals of **25**. 1H NMR (400 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): -21.20 (m, 1H, Ru-H), 0.01 (m, 3H, CH_3), 1.13 (d, $J_{PH} = 8.0$ Hz, 9H, PMe_3), 1.37 (d, $J_{PH} = 10.4$ Hz, 3H, $\mu-PMe_2$ or μ_3-PMe), 1.61 (d, $J_{PH} = 8.8$ Hz, 3H, $\mu-PMe_2$ or μ_3-PMe), 3.10 (d, $J_{PH} = 10.0$ Hz, 3H, $\mu-PMe_2$ or μ_3-PMe), 4.50 (s, 5H, C_5H_5), 4.66 (s, 5H, C_5H_5), 4.67 (s, 5H, C_5H_5). ^{31}P NMR (162 MHz, benzene- d_6 , rt, δ/ppm): 3.7 (dd, $J_{PP} = 32.1, 9.2$ Hz, PMe_3), 149.6 (m, $\mu-PMe_2$), 459.9 (m, μ_3-PMe).

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₄Ru₄($\mu\text{-H}$)₆(ⁱPr₃P) (**26**). An NMR tube was charged with **2a** (10.4 mg, 15.5 μmol) and benzene-*d*₆ (0.5 mL). After ⁱPr₃P (8.5 μL , 3 equiv) was added, the reaction proceeded immediately and the color of the solution changed from purplish black to purple. The formation of **26** was confirmed by ¹H NMR spectra. A single crystal of **26** was obtained from a toluene solution at $-30\text{ }^\circ\text{C}$. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): -17.74 (s, $J_{\text{PH}} = 18.4$ Hz, 2H, Ru-*H*), -16.93 (s, 1H, Ru-*H*), -12.52 (s, 2H, Ru-*H*), -1.25 (s, 1H, Ru-*H*), 0.88 (dd, $J = 12.4, 6.6$ Hz, 18 Hz, -CH₃), 0.98 (m, 1H, -CH), 4.29 (s, 5H, C₅H₅), 4.66 (s, 5H, C₅H₅), 4.81 (s, 10H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt): 16.6 (d, $J_{\text{CH}} = 127.2$ Hz, -CH), 20.8 (q, $J_{\text{CH}} = 126.5$ Hz, -CH₃), 69.9 (d, $J_{\text{CH}} = 176.6$ Hz, C₅H₅), 74.1 (d, $J_{\text{CH}} = 174.8$ Hz, C₅H₅), 77.6 (d, $J_{\text{CH}} = 173.6$ Hz, C₅H₅). ³¹P NMR (162 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): 60.7 .

Chapter 6

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅($\mu\text{-H}$)₃($\mu_3\text{-H}$)₄($\mu\text{-CO}$) (**27**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **4a** (33.8 mg, 40.3 μmol) and toluene (8 mL). The tube was evacuated after the solution was frozen by liquid nitrogen. Then, 1 atm of carbon monoxide was charged into the tube at room temperature. After 24 h, the color of the solution changed from dark green to reddish black. After removal of the solvent under a reduced pressure, purification by column chromatography on alumina with pentane, toluene and tetrahydrofuran gave 23.8 mg of **27** as a black solid (yield = 69%). A single crystal of **27** was obtained by diffusion of pentane vapor into a concentrated toluene solution at room temperature. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): -16.62 (s, 2H, Ru-*H*), -16.36 (s, 1H, Ru-*H*), -12.10 (s, 1H, Ru-*H*), -10.84 (s, 2H, Ru-*H*), -7.60 (s, 1H, Ru-*H*), 4.48 (s, 10H, C₅H₅), 4.66 (s, 10H, C₅H₅), 4.69 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): 71.8 (d, $J_{\text{CH}} = 174.5$ Hz, C₅H₅), 72.0 (d, $J_{\text{CH}} = 175.5$ Hz, C₅H₅), 79.7 (d, $J_{\text{CH}} = 176.1$ Hz, C₅H₅). IR (Ge, ATR, cm^{-1}): 1736 ($\mu\text{-CO}$). Anal. Calcd for C₂₆H₃₂O₁Ru₅: C, 36.06; H, 3.73. Found: C, 35.99; H, 4.13.

($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₅Ru₅($\mu\text{-H}$)₃($\mu_3\text{-H}$)₄($\mu\text{-C}=\text{N}^t\text{Bu}$) (**28**). An NMR tube was charged with **4a** (2.2 mg, 2.6 μmol) and benzene-*d*₆ (0.45 mL). After *tert*-butyl isocyanide (2.0 μL , 17.7 μmol) was added, the reaction was carried out at room temperature for 3 h. The conversion of **4a** was reached to 98% and the formation ratio of **28** was 98%, which was confirmed by ¹H NMR spectra. ¹H NMR (400 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): -17.10 (s, 1H, Ru-*H*), -16.34 (s, 2H, Ru-*H*), -12.13 (s, 1H, Ru-*H*), -11.29 (s, 2H, Ru-*H*), -7.36 (s, 1H, Ru-*H*), 1.28 (s, 9H, ^tBuNC), 4.49 (s, 10H, C₅H₅), 4.66 (s, 10H, C₅H₅), 4.68 (s, 5H, C₅H₅). ¹³C NMR (100 MHz, benzene-*d*₆, rt, δ/ppm): 31.0 (q, $J_{\text{CH}} = 125.3$ Hz, Me₃CNC-Ru), 56.2 (s, Me₃CNC-Ru), 71.1 (d, $J_{\text{CH}} = 174.2$ Hz, C₅H₅), 72.0 (d, $J_{\text{CH}} = 174.9$ Hz, C₅H₅), 78.8 (d, $J_{\text{CH}} = 175.0$ Hz, C₅H₅). IR (Ge, ATR, cm^{-1}):

1747 (μ -CN). ESI-MS: $m/z = 919.7$ ($M + H^+$)

(η^5 - C_5H_5)₅Ru₅H₄(μ_4 -SPh) (**29a**). An NMR tube was charged with **4a** (4.2 mg, 5.0 μ mol), benzene-*d*₆ (0.45 mL) and cycloheptane (0.1 μ L) as an internal standard. After thiophenol (2.0 μ L, 19.6 μ mol) was added, the reaction was carried out at room temperature for 24 h. The conversion of **4a** was reached to 100% and the formation ratio of **29a** was 16%, which was confirmed by ¹H NMR spectra. ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): -15.02 (s, 4H, Ru-*H*), 4.19 (s, 5H, C₅H₅), 4.62 (s, 20H, C₅H₅), 7.31-7.29 (m, 5H, *Ph*).

(η^5 - C_5H_5)₄(η^5 -C₅Me₅)Ru₅H₄(μ_4 -SPh) (**29b**). A 50-mL Schlenk tube was charged with **4a** (22.1 mg, 24.3 μ mol) and toluene (8 mL). After thiophenol (5 μ L, 48.8 μ mol) was added, the mixture was stirred at room temperature for 0.5 h. The color of the solution changed from dark green to reddish black. Complex **29b** (23.5 mg) was obtained as a black solid on removal of the solvent and remained thiophenol under a reduced pressure on heating (yield = 95%). ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): -15.71 (s, 2H, Ru-*H*), -15.44 (s, 2H, Ru-*H*), 1.65 (s, 15H, C₅Me₅), 4.01 (s, 5H, C₅H₅), 4.32 (s, 5H, C₅H₅), 4.56 (s, 10H, C₅H₅), 6.94-7.00 (m, 3H, *Ph*), 7.22 (m, $J = 8.4$ Hz, 2H, *m-Ph*). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): 12.9 (q, $J_{CH} = 124.9$ Hz, C₅Me₅), 69.3 (d, $J_{CH} = 174.5$ Hz, C₅H₅), 71.8 (d, $J_{CH} = 174.4$ Hz, C₅H₅), 71.9 (d, $J_{CH} = 174.5$ Hz, C₅H₅), 85.7 (s, C₅Me₅), 127.6 (d, $J_{CH} = 159.2$ Hz, *o-Ph*), 127.8 (d, $J_{CH} = 159.3$ Hz, *p-Ph*), 131.2 (d, $J_{CH} = 161.5$ Hz, *m-Ph*), 148.7 (s, *ipso-Ph*). COSY ($\delta_H - \delta_H$): 7.00 - 7.22. HMQC ($\delta_C - \delta_H$): 7.00 - 127.6, 7.22 - 131.2, 7.00 - 127.8.

(η^5 - C_5H_5)₅Ru₅H₅(μ_4 -PPh) (**30**). To a stirred solution of **4a** (35 mg, 42 μ mol) in tetrahydrofuran (10 mL) was added phenylphosphine (15 μ L, 130 μ mol). After stirring for 7 h at room temperature, the solvent was removed under a reduced pressure. The residue was washed with pentane (5 mL) and tetrahydrofuran (1 mL), and dried under a reduced pressure to give 36 mg (91%) of **30** as a purplish black solid. ¹H NMR (400 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): -12.16 (d, $J_{PH} = 8.0$ Hz, 5H, Ru-*H*), 4.36 (d, $J_{PH} = 0.8$ Hz, 5H, C₅H₅), 4.71 (d, $J_{PH} = 0.4$ Hz, 20H, C₅H₅), 6.89-7.03 (m, 5H, *Ph*). ¹³C NMR (100 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): 71.4 (C₅H₅), 74.6 (C₅H₅), 126.5 (*Ph*), 126.6 (*Ph*), 132.7(*Ph*). ³¹P NMR (162 MHz, tetrahydrofuran-*d*₈, rt, δ /ppm): 330.1. Anal. Calcd for C₃₁H₃₅PRu₅: C, 39.44; H, 3.74. Found: C, 38.87; H, 3.91.

学会発表

1. 2001.10.12. 第 88 回触媒討論会討論会 A (大分県別府市 B-Con plaza)
四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体の合成およびオレフィンとの反応 (口頭発表, 4F12)
上原直樹、大木靖弘、鈴木寛治
2. 2002.10.1. 第 52 回錯体化学討論会 (東京都目黒区 東京大学教養学部)
四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と不飽和炭化水素類との反応 (口頭発表, 2b-A07)
上原直樹、大木靖弘、鈴木寛治
3. 2003.1.28. CREST「単一分子・原子レベルの反応制御」第 7 回シンポジウム、
有機、高分子化学分野 (東京都港区 KOKUYO HALL)
ルテニウムポリヒドリドクラスターの多核化 (ポスター発表)
大木靖弘、上原直樹、鈴木寛治
4. 2003.7.31. The 15th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XV)
(京都府京都市 京都ロイヤルホテル)
C-H and C-C Bond Cleavage of Olefins on Tetranuclear Ruthenium Hexahydride Cluster
(ポスター発表, P26)
上原直樹、大木靖弘、鈴木寛治
5. 2003.9.20. 第 92 回触媒討論会討論会 A (徳島県徳島市 徳島大学工学部)
四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体による Si-H および Si-C 結合の切断 (口頭発表, 3E31)
上原直樹、大木靖弘、鈴木寛治
6. 2004.3.27. 日本化学会第 84 春季年会 (兵庫県西宮市 関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス)
Cp 基を支持配位子とする四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体とアルキン類との反応
(口頭発表, 2B7-32)
上原直樹、鈴木寛治
7. 2004.3.27. 日本化学会第 84 春季年会 (兵庫県西宮市 関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス)
四核ルテニウムポリヒドリド錯体の酸化還元挙動 (口頭発表, 2B7-31)

藤本順子、上原直樹、高尾俊郎、鈴木寛治

8. 2004.10.23. 第 51 回有機金属化学討論会 (東京都豊島区 学習院大学)
四核・五核ルテニウムポリヒドリドクラスターの電子的評価と反応性 (ポスター発表, PA205)
上原直樹、藤本順子、鈴木寛治

9. 2005.3.26 日本化学会第 85 春季年会 (神奈川県横浜市 神奈川大学 横浜キャンパス)
Cp/Cp*混合配位子を有する四核ルテニウムポリヒドリド錯体と不飽和炭化水素との反応
(口頭発表, 1C4-33)
上原直樹、鈴木寛治

10. 2005.9.15. 第 51 回有機金属化学討論会 (京都府京田辺市 同志社大学 京田辺キャンパス)
四核ルテニウムポリヒドリドクラスターによる不飽和炭化水素の C-H, C-C 結合の切断
(ポスター発表, PA128)
上原直樹、鈴木寛治

11. 2006.3.27 日本化学会第 86 春季年会 (千葉県船橋市 日本大学理工学部 船橋キャンパス)
五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体と一酸化炭素および *tert*-ブチルイソシアニドとの反応
(口頭発表, 1F4-54)
西牟田直子、上原直樹、鈴木寛治

投稿論文

1. Rational Synthesis of Novel Tetranuclear Ruthenium Polyhydride Clusters and their Mixed-Ligand Analogues
Yasuhiro Ohki, Naoki Uehara, and Hiroharu Suzuki
Angew. Chem. **2002**, *114*, 4259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4085.

2. Pentanuclear Polyhydride Cluster of Ruthenium with Trigonal-Bipyramidal Geometry. Synthesis and Fluxional Behavior
Yasuhiro Ohki, Naoki Uehara, and Hiroharu Suzuki
Organometallics **2003**, *22*, 59.

3. Carbon-Carbon Double Bond Cleavage of Cyclopentene by Tetranuclear Polyhydrido Cluster of Ruthenium

Naoki Uehara, and Hiroharu Suzuki

Manuscript in preparation

4. Formation of a Tetranuclear Ruthenium Cluster Containing a μ -Silylene Ligand and Its Fluxional Behavior

Naoki Uehara, and Hiroharu Suzuki

Manuscript in preparation

5. Novel Mode of C-C Triple Bond Cleavage of Alkyne on Tetranuclear Ruthenium Polyhydrido Cluster:

Formation of Bis- μ_3 -alkylidyne Clusters via Skeletal Rearrangement of Cluster Framework

Naoki Uehara, and Hiroharu Suzuki

Manuscript in preparation

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導を賜りました鈴木寛治教授に厚く御礼申し上げます。鈴木先生には6年間に渡り、実験上の指導だけでなく、化学者としての研究に対する心構え、姿勢を教えて頂きました。

高尾俊郎博士、大石理貴博士には研究上の指導から、研究室での生活面まで大変お世話になりました。秘書の市川るりさんには事務上の様々な手続きを行って頂きました。深く感謝しています。

大木靖弘博士には、研究室に配属されてから今日に至るまで常にあたたかいご指導・ご助言を頂き、本当に御世話になりました。

博士課程では共同研究者として藤本順子さん、西牟田直子さんの両名と研究を進めてきました。二人との共同研究を通して研究が進展するとともに、ディスカッションを通して多くを学ぶことが出来ました。彼女達の努力に深く感謝しています。

鈴木研の皆さんのおかげで、楽しい研究室生活を送ることができました。そそっかしい私の行動に対して、皆さんには暖かい眼で見守って頂き、とても感謝しています。

最後に、大学院での研究を支援してくれた両親に心より感謝します。

平成十八年二月

上原直樹