

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	15族支持配位子を持つタングステン-ルテニウム二核錯体の合成と反応及び三核ルテニウム上での三重架橋シリリン錯体の合成
Title(English)	
著者(和文)	鶴田浩之
Author(English)	Hiroyuki Tsuruda
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11472号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高尾 俊郎,小坂田 耕太郎,村橋 哲郎,川口 博之,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11472号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成三十一年度 学位論文

15 族支持配位子を持つタングステン-ルテニウム

二核錯体の合成と反応及び

三核ルテニウム上での三重架橋シリリン錯体の合成

東京工業大学 物質理工学院

応用化学系 高尾研究室

鶴田 浩之

目次

第一章 序論.....	1
第一節 多核錯体	3
第二節 異種金属多核錯体.....	6
第三節 多核錯体での支持配位子の置換.....	11
第四節 本研究の目的	13
第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の 合成と反応.....	15
第一節 緒言.....	17
第二節 三座キレートホスフィンを支持配位子とした二核 WRu ポリヒドリド錯体の 合成	20
第三節 トリメチルホスフィンを支持配位子とした二核 WRu ポリヒドリド錯体の 合成.....	35
第四節 [Cn*Ru] ユニットを持つ二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成	48
第五節 結言.....	56
第三章 二核 WRu ビスイミド錯体の合成と反応.....	59
第一節 緒言.....	61
第二節 二核 WRu ビスイミド錯体の合成.....	65
第三節 二核 WRu ビスイミド錯体の Ru 上での反応	70
第四節 二核 WRu ビスイミド錯体と Li 試薬との反応.....	76
第五節 二核 WRu ビスイミド錯体の還元反応.....	85
第六節 結言.....	89
第四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成.....	91
第一節 緒言.....	93
第二節 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と一級シランとの反応.....	99
第三節 三核ルテニウムと二分子の一級シランとの反応.....	113
第四節 結言.....	133
第五章 総括.....	135
実験の部.....	141

第 1 章

序論

第一節 多核錯体

複数の金属中心が金属-金属結合を通して結ばれた多核錯体は、隣接する金属中心が基質と多点的に相互作用することができる（多点配位）ため、単核錯体には見られない反応性を示すことが期待できる。¹ また、金属-金属結合の電子も含め、複数の電子が基質との反応に関与できることから、反応過程での円滑な多電子移動が可能になる。

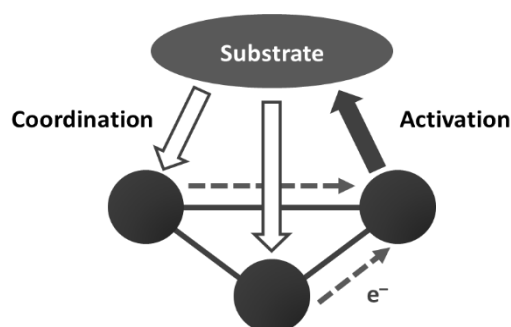


Figure 1-1. 多核錯体による基質の捕捉・活性化

このような多核金属中心特有の反応は固体触媒表面でも重要な機能と考えられており、Ru を用いたハーバー・ボッシュ型の窒素固定では、窒素分子が金属表面に平行に多点配位した後、窒素へ複数の電子を与えることで N-N 結合開裂が進行すると理論計算で提唱されている。²

これまで多核錯体に対する研究はカルボニルクラスターを中心に進められてきた。Lavigne らはアミドピリジン (NMePy) 配位子が face-capping した三核ルテニウムのカルボニルクラスター $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NMePy})$ が、ジフェニルアセチレンのヒドロホルミル化の触媒となることを報告している。³ しかし、一般的なカルボニルクラスターは熱や光によって金属骨格のフラグメンテーションを起こすことが知られており、その際に生じる単核種を活性化種として用いる触媒反応が盛んに研究されている一方で、隣接した複数の金属中心が関与した特徴のある反応性は十分に見出されてはいないと思われる。

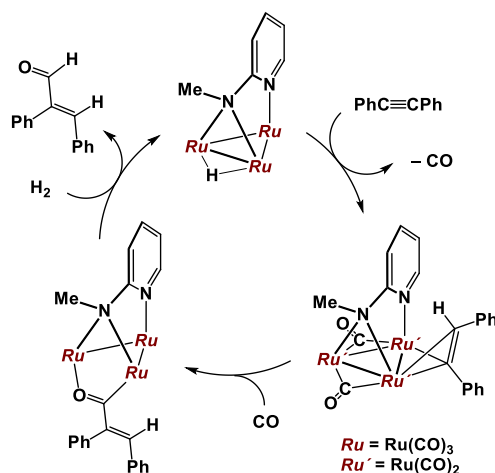


Figure 1-2. 三核カルボニルクラスターによるアルキンのヒドロホルミル化反応

¹ For examples: (a) Adams, R.; Cotton, F. A. *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; Wiley-VCH, New York, 1991. (b) Brian F. G. Johnson *Faraday Dis.* **1991**, 92, 241. (c) Powers, I. G.; Uyeda, C. *ACS Catal.* **2017**, 7, 936. (d) Braunstein, P.; Oro, L.A.; Raithby, P. R. *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, New York, 1999 (e) Dyson, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2443.

² Cao, Z.; Wan, H.; Zhan, Q. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 9178.

³ Nombel, P.; Lugan, N.; Donnadieu, B.; Lavigne, G. *Organometallics* **1999**, 18, 187.

カルボニルクラスターは π 酸性のカルボニル配位子を複数持つため、金属中心の電子密度が低下している。これに対して、多核ポリヒドリド錯体は、ヒドリド配位子が中心金属の電子密度を低下させないため、電子密度の高いクラスターを合成することができる。また、複数の架橋ヒドリド配位子が金属を強固に結び付けるため、カルボニルクラスターと比較してその骨格の分解が大幅に抑制される。

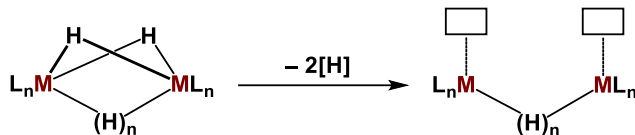
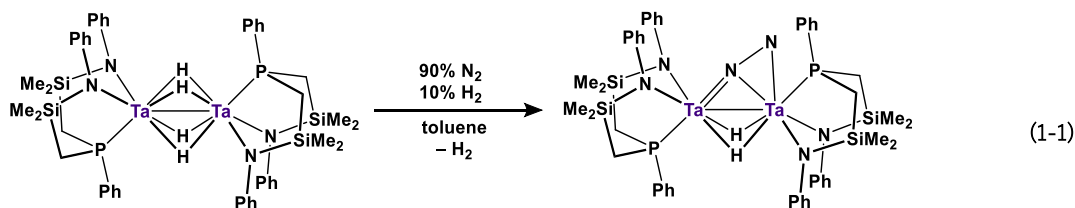


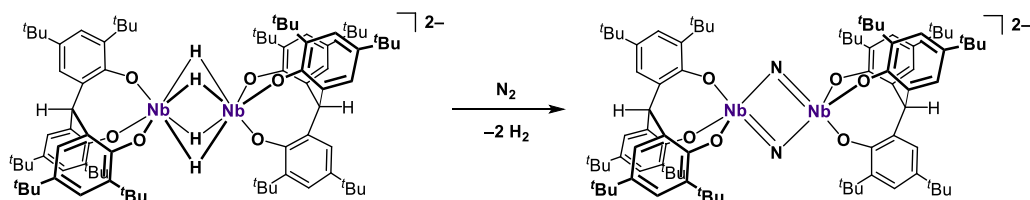
Figure 1-3. 多核ポリヒドリド錯体上での空配位座の生成

多核ポリヒドリド錯体のもう一つの特徴として、架橋ヒドリド配位子が水素分子として、あるいは不飽和結合の水素化によってクラスター上から脱離することで、隣接した金属上に複数の配位飽和座が同時に形成される点が挙げられる (Figure 1-3)。そのため、多核ポリヒドリド錯体は、基質と多点的に相互作用しながら小分子を活性化できると期待されている。

前周期金属の多核ポリヒドリド錯体では、脱水素により生成する配位不飽和な低原子価種が非常に高い反応性を示すことが知られている。例えば、Fryzuk らはタンタルの二核ヒドリド錯体が窒素分子と反応し、end-on, side-on 型の窒素錯体を与えることを報告している (eq. 1-1)。⁴ また、川口らは二核ニオブテトラヒドリド錯体と窒素分子が反応することで $N \equiv N$ 結合が切断されることを報告している (eq. 1-2)。⁵ Hou らは三核チタンポリヒドリド錯体上で、窒素分子の $N \equiv N$ 結合やベンゼンの $C-C$ 結合が切断されることを報告している (eq. 1-3)。⁶



(1-1)

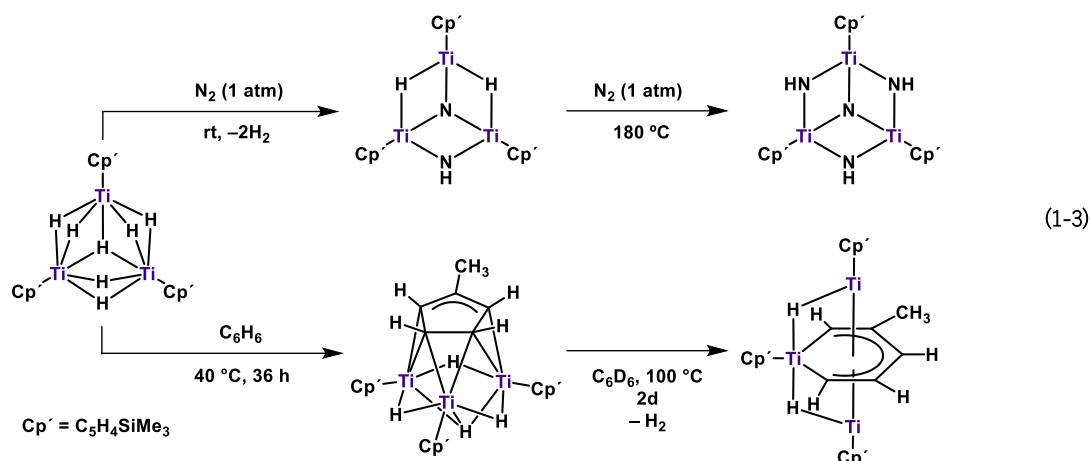


(1-2)

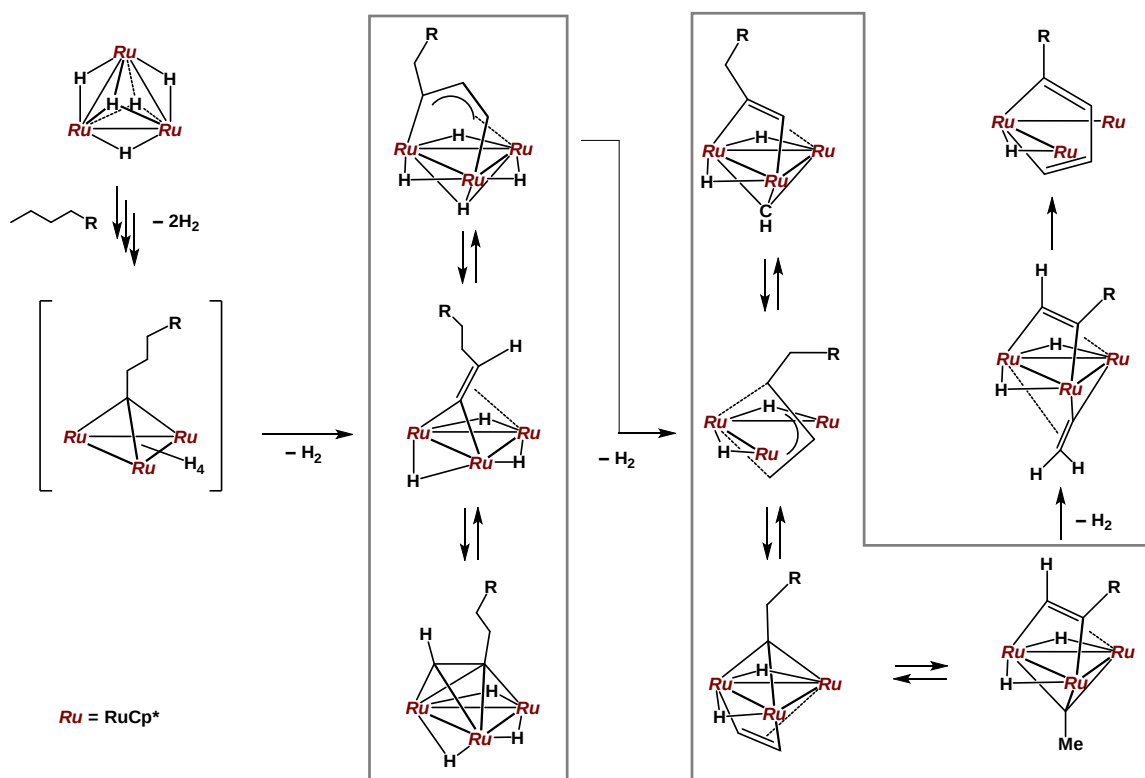
⁴ Fryzuk, M. D.; Johnson, S. A.; Patrick, B. O.; Albinati, A.; Mason, S. A.; Koetzle, T. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3960.

⁵ Akagi, F.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8778.

⁶ (a) Shima, T.; Hu, S.; Luo, G.; Kang, X.; Luo, Y.; Hou, Z. *Science* **2013**, *340*, 1549. (b) Hu, S.; Shima, T.; Hou, Z. *Nature* **2014**, *512*, 413.



所属研究室では Cp 類を支持配位子とする多核ルテニウムポリヒドリド錯体を中心に、その反応性を調査してきた。特に、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体はアルカンと反応し、三核反応場上で複数の C-H 結合や C-C 結合が切断されることを明らかにしてきた (Scheme 1-1)。⁷

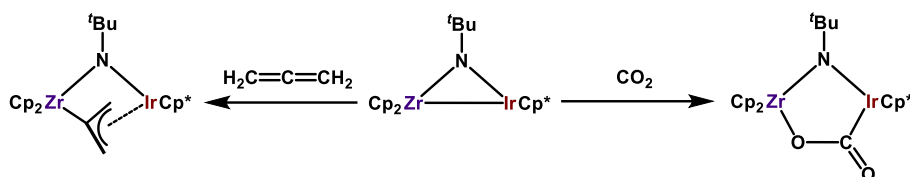


Scheme 1-1. 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体上でのアルカンの活性化

⁷ For examples: Takao, T.; Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87, 443.

第二節 異種金属多核錯体

前周期金属と高周期金属からなる異種金属錯体では、求電子的な前周期金属と求核的な後周期金属間の分極した金属-金属結合により、同一金属を用いた二核錯体では見られない活性化が可能になると考えられる。⁸ 例えば Bergman らは、Zr と Ir からなる異種金属二核錯体（以下 Zr/Ir 二核錯体と表記する）を用いた基質の位置選択的な活性化を報告しており、Zr/Ir 二核錯体とアレンとの反応では d 電子豊富な後周期金属側で選択的に η^3 配位することが明らかとなっている。また、CO₂ との反応では oxophilicity の高い前周期金属にヘテロ原子が配位することが報告されている (Scheme 1-2)。⁹



Scheme 1-2. Zr/Ir 二核イミド錯体と基質との反応

異種金属錯体での基質活性化では、両方の金属が結合と切断に関与するタイプだけでなく、2 つの金属中心の環境が異なることで、一方の金属が配位子のように電子調整の役割を果たし (metalloligand)、他方の金属が単核金属中心と似た働きをするタイプも存在する (Figure 1-4)。したがって、異種金属錯体と基質の 2 つの金属の協同的な効果を発現させるためには、金属と支持配位子・架橋配位子の組み合わせが重要である。

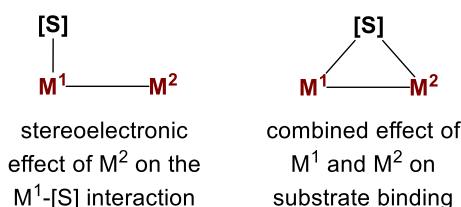


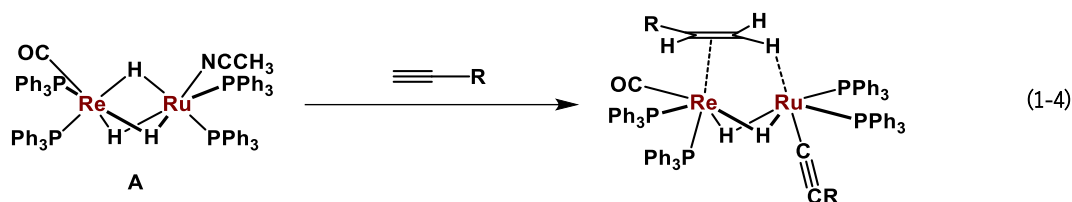
Figure 1-4. 異種金属錯体上での金属中心と基質の結合様式

Caulton や Mathieu らは、これまでに様々な異種金属ポリヒドリド錯体を合成し、その異方性を持つ反応場の性質について明らかにしてきた。特に Mathieu らは、Re と Ru から構成される二核トリヒドリド錯体 **A** の反応性について調べており、Ru 上に末端アルキンが付加して末端アセチリドが生じるとともに、架橋ヒドリドへアルキンが挿入することで生成したアルケンが Re 上に π 配位する様子を観察している (eq. 1-4)。¹⁰

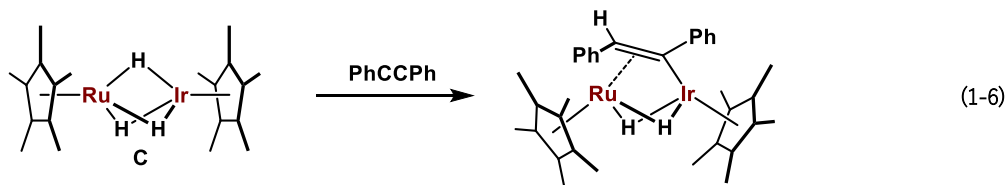
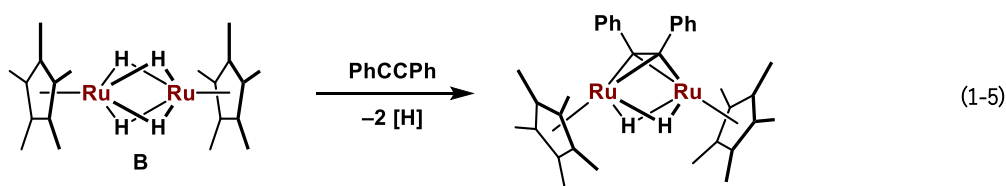
⁸ (a) Wheatley, N.; Kalck, P. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3379. (b) Cooper, B. G.; Napoline, J. W.; Thomas, C. M. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **2012**, 54, 1. (c) Buchwalter, P.; Rose, J.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 28. (d) Gade, L. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2658. (e) Stephan, D. W. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41.

⁹ Hanna, T. A.; Baranger, A. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11363.

¹⁰ (a) He, Z.; Plasseraud, L.; Moldes, I.; Dahan, F.; Neibecker, D.; Etienne, M.; Mathieu, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 916. (b) He, Z.; Neibecker, D.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Organometallics*, **1992**, 11,



所属研究室でも、[Cp*Ru] ユニットを含む異種金属ポリヒドリド錯体を合成し、ルテニウムのみのポリヒドリド錯体との反応性の違いについて明らかにしてきた。例えば、二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **B** とジフェニルアセチレンとの反応では、架橋ヒドリドが脱離し、アルキンが Ru–Ru 結合に対し垂直に配位した架橋アルキン錯体を得られる (eq. 1-5)¹¹。一方で、Ru と Ir から構成される二核トリヒドリド錯体 **C** とジフェニルアセチレンとの反応ではヒドリドは脱離せず、代わりに架橋ヒドリドにアルキンが挿入することで生じたビニル基が Ir に σ 結合、Ru に π 配位した錯体が生成した (eq. 1-6)。¹² このように反応場を構成する金属核の種類によって、同じ基質であっても反応様式が変化することが明らかとなっている。



6 族—8 族異種金属錯体

ニトロゲナーゼやヒドロゲナーゼといった酵素は、活性中心に硫黄で架橋された異種金属クラスター骨格を有している。ニトロゲナーゼの活性中心には [MoFe₇S₉C] ユニットの FeMo-cofactor が存在することが知られおり、これを模倣した多核スルフィド錯体が合成されてきた。¹³ また、キューバン型の [MoFe₃S₄] クラスター¹⁴ や [Mo₃FeS₄] クラスター¹⁵ ではヒドラジンの N–N 結合を切断することが報告されている。

817.

¹¹ Omori, H.; Suzuki, H.; Kakigano, T.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1992**, *11*, 989.

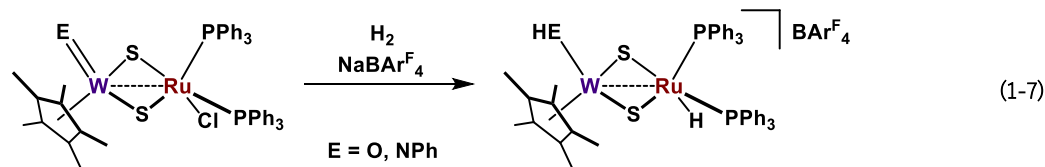
¹² 島 隆則, 学位論文, 東京工業大学 (2001).

¹³ (a) Lee, S. C.; Lo, W.; Holm, R. H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3579. (b) Ohta, S.; Ohki, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *338*, 207.

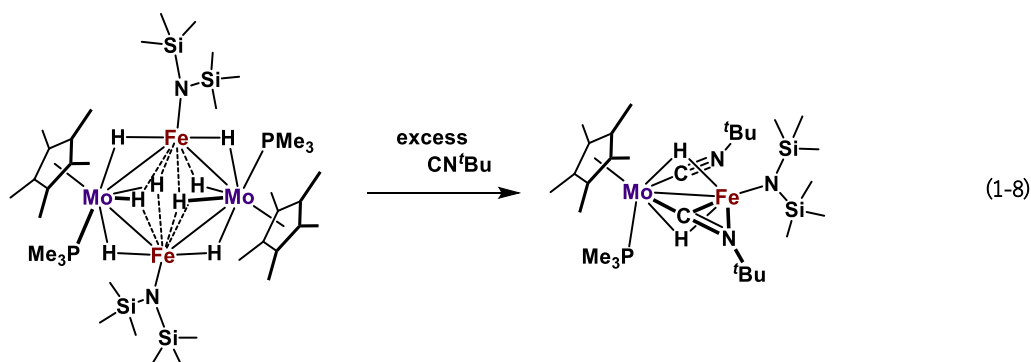
¹⁴ Demadis, K. D.; Malinak, S. M.; Coucouvanis, D. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4038.

¹⁵ Takei, I.; Dohki, K.; Kobayashi, K.; Suzuki, T.; Hidai, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3768.

異らは W/Ru 二核架橋スルフィド錯体と水素分子との反応を行っており、水素がヘテロリティックに開裂し、イミド配位子やオキソ配位子がプロトン化され、Ru 上にヒドリドが配位することを明らかにしている (eq. 1-7)。¹⁶



大木らは Fe_2Mo_2 の金属組成を持つポリヒドリド錯体による窒素の触媒的シリル化反応を報告している。¹⁷ またこの四核錯体はイソシアニドと反応し、脱水素により Mo が還元されるとともに、Mo に配位したイソシアニド配位子の C-N 多重結合が Fe に π 配位した二核錯体を与えることが明らかとなっている (eq. 1-8)。この結果は、窒素分子が異種金属反の場上で活性化されることを示唆している。

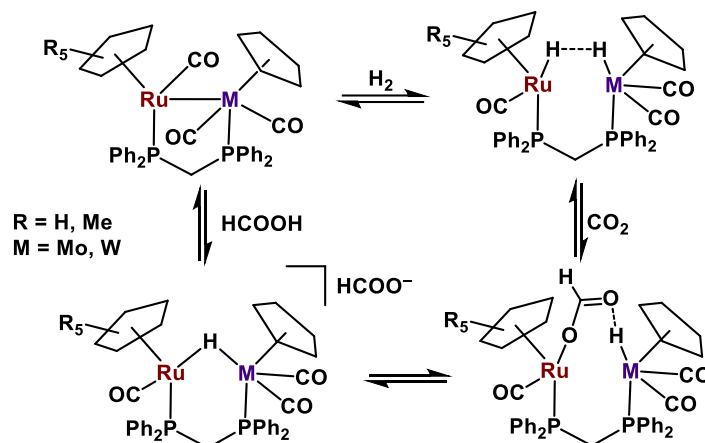


カルボニルクラスター関連の研究の派生として、複数のカルボニル配位子またはホスフィン配位子をもつ 6 族-8 族異種金属錯体が数多く合成されており、⁸ アルケンの異性化やヒドロホルミル化などの触媒活性を示すものも報告されている。¹⁸ 例えば、二座ホスフィンで架橋された 6 族と Ru からなる二核錯体では、M-Ru 結合 (M=Mo, W) により水素分子が活性化され、生じたヒドリド配位子と CO_2 が反応することでギ酸が生成することが報告されている (Scheme 1-3)。^{18a}

¹⁶ Ohki, Y.; Matsuura, N.; Marumoto, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7978.

¹⁷ Ohki, Y.; Araki, Y.; Tada, M.; Sakai, Y. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13240.

¹⁸ For examples: (a) Man, M.L.; Zhou, Z.Y.; Ng, S.M.; Lau, C.P. *Dalton Trans.* **2003**, 3727. (b) Tooley, P. A.; Arndt, L. W.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2422. (c) He, Z.; Lugan, N.; Neibecker, D.; Mathieu, R.; Bonnet, J.-J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 247.



Scheme 1-3. M/Ru 二核錯体 (M = Mo, W) による二酸化炭素の水素化反応

他の 6 族-8 族異種金属錯体の合成例として、Stone らは単核の 6 族アルキリジン錯体の M≡C 結合を足掛かりにした多核異種金属錯体合成を行っている (Figure 1-5).¹⁹

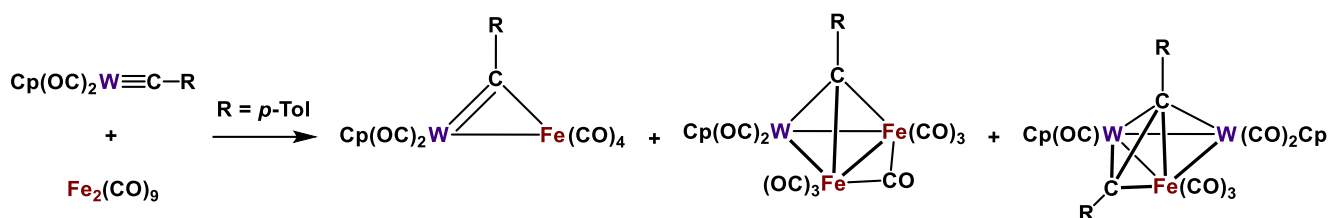


Figure 1-5. CpW(CO)₂(≡CC₆H₄Me) と Fe₂(CO)₉ との反応で得られる多核錯体

所属研究室では Cp* を支持配位子とした 6 族-8 族からなる二核、三核、四核ポリヒドリド錯体を合成し(Figure 1-6)、その反応性について調査している。²⁰

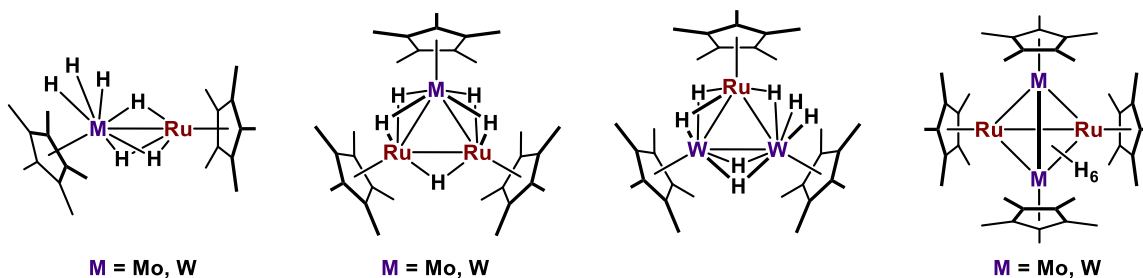
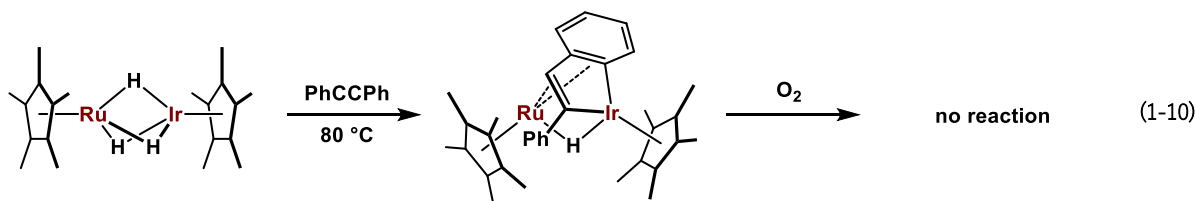
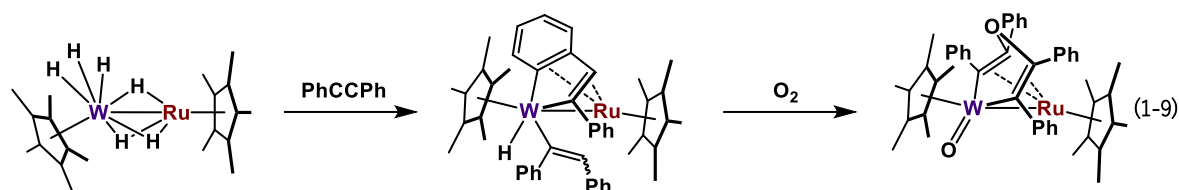


Figure 1-6. 6 族-8 族からなる多核ポリヒドリド錯体

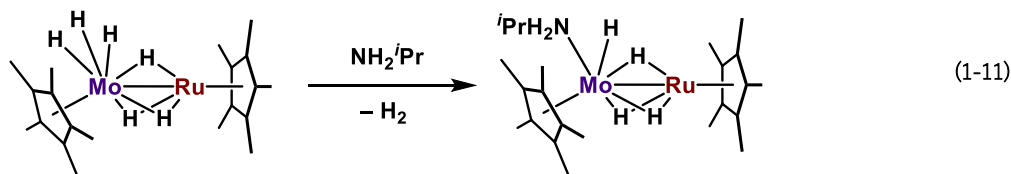
¹⁹ For examples: (a) Busetto, L.; Jeffery, J. C.; Mills, R. M.; Stone, F. G. A.; Went, M. J.; Woodward, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 101. (b) Jeffery, J. C.; Mead, K. A.; Razay, H.; Stone, F. G. A.; Went, M. J.; Woodward, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1383. (c) Garcia, M. E.; Tran-Huy, N. H.; Jeffery, J. C.; Sherwood, P.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2201.

²⁰ (a) 伊藤 淳一, 学位論文, 東京工業大学 (2004). (b) Shima, T.; Ito, J.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, 20, 10.

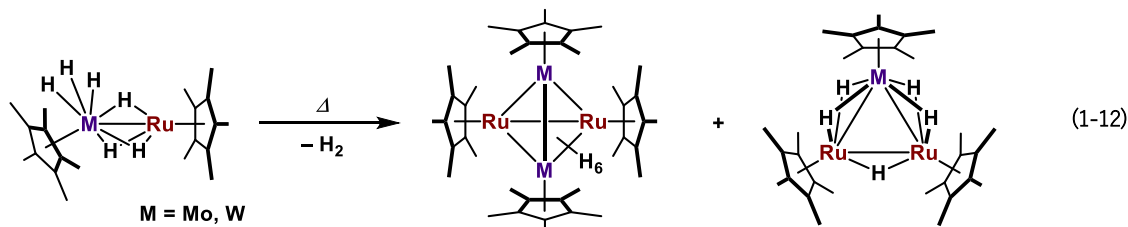
W/Ru 二核ペンタヒドリド錯体とジフェニルアセチレンとの反応では、メタラサイクルが生成し、さらに酸素との反応で C-O 結合が形成される (eq. 1-9)。高周期金属である Ir を導入した Ru/Ir 二核トリヒドリド錯体でも、ジフェニルアセチレンとの反応でメタラサイクルが生成するが、酸素とは反応しない (eq. 1-10)。酸素親和性の高い 6 族遷移金属の特徴が反映されたことで、反応性に違いが生じたものと思われる。



Mo/Ru 二核ペンタヒドリド錯体とアミンとの反応では、脱水素を伴いながら Mo 上にアミンが配位する様子が観察された (eq. 1-11)。このようなアミンの配位は Ru/Ir 二核錯体では観測されておらず、6 族金属の高い求電子性を示している。

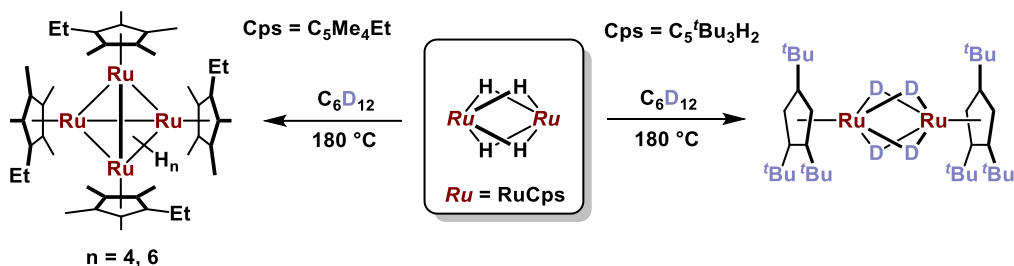


しかし、Mo/Ru 二核錯体は室温、W/Ru 二核錯体は 120 °C で脱水素を伴い、それぞれ反応不活性な四核錯体へと二量化することが明らかにされている (eq. 1-12)。アルカンや窒素分子などの安定な小分子を活性化するためには、このような二量化を抑制し、脱水素によって生じた二核の配位不飽和種を安定化させる必要がある。



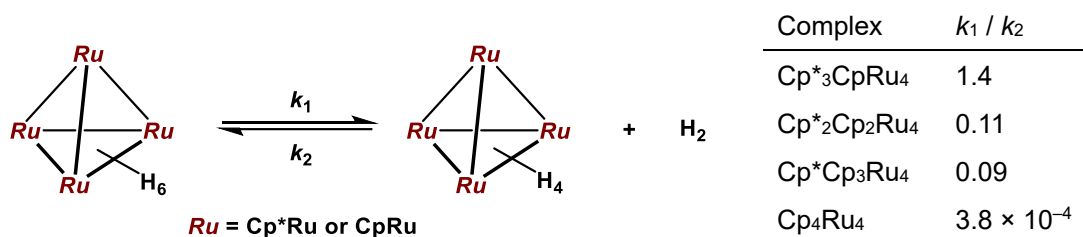
第三節 多核錯体での支持配位子の置換

多核錯体上の支持配位子を変化させることで、その反応性を制御することができる。例えば、 Cp^* や $\text{Cp}^{\text{Et}} (= \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})$ が支持配位子である二核ルテニウムテトラヒドリド錯体は加熱することで二量化することが知られているが、嵩高い $\text{Cp}^{\dagger} (= \text{C}_5^t\text{Bu}_3\text{H}_2)$ を支持配位子とした場合は、 180°C でも二量化が抑制されることが明らかとなっている (Scheme 1-4)。²¹



Scheme 1-4. 四核ルテニウムポリヒドリド錯体上での水素分子の脱離・付加反応

亀尾は、 Cp^* , Cp を支持配位子とした四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と四核ルテニウムテトラヒドリド錯体間の平衡が、 Cp^* 基が増加することでテトラヒドリド錯体側に傾くことを見出した (Scheme 1-5)。²² このような傾向が生じるのは、電子供与能の高い Cp^* 基の方が配位不飽和なテトラヒドリド錯体を安定化し、また嵩高い Cp^* 基が水素との反応を抑制しているためだと考えられる。



Scheme 1-5. 四核ルテニウムポリヒドリド錯体上での水素分子の脱離・付加反応

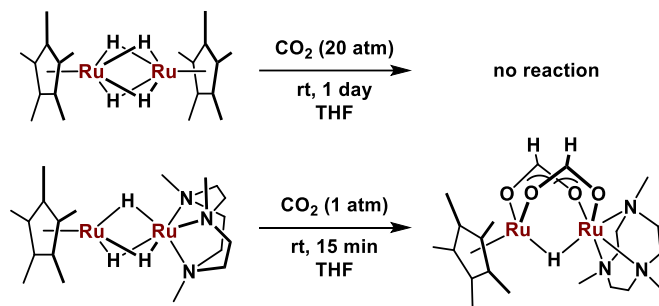
Süss-Fink らは、ヘキサメチルベンゼンを支持配位子としたカチオン性二核ルテニウムトリヒドリド錯体と 2 分子の *p*-ブロモチオフェノールが反応し、ビスチオラート錯体を与えることを報告している。²³ これに対して、片方の支持配位子を 3 つのトリメチルホスフィン配位子に置換した錯体では、2 分子目の *p*-ブロモチオフェノールの取り込みが抑制され、モノチオラート錯体が得られる。

²¹ 下川 隆一, 学位論文, 東京工業大学 (2017).

²² 亀尾 肇, 学位論文, 東京工業大学 (2009).

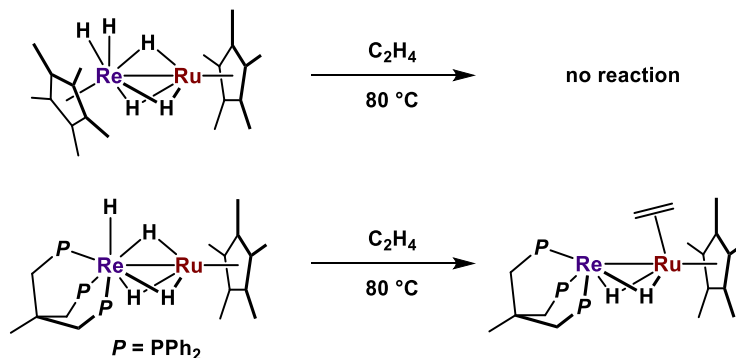
²³ Tschan, M. J.-L.; Chérioux, F.; Therrien, B.; Süss-Fink G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 509.

名村は、 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\}_2$ の片方の Cp^* 基を 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (= Cn^*) に置換した錯体を合成し、その反応性について調査している。²⁴ 二酸化炭素との反応では、 Cp^* のみからなる二核錯体は室温で反応しないのに対し、 Cp^*/Cn^* 混合配位子型の二核錯体は、速やかに CO_2 を取り込み、ビスホルマート錯体を与える (Scheme 1-6)。これは、強い σ 供与性を有する Cn^* 配位子の導入によって多核反応場の求核性が向上した結果、二酸化炭素への反応性が高まったためだと考えられる。



Scheme 1-6. Cp^*/Cn^* 混合配位子型二核錯体と CO_2 との反応

異種金属錯体でも、支持配位子の置換によって反応性が変化する様子が伊藤によって報告されている。 Cp^* を支持配位子とした Re/Ru 二核ポリヒドリド錯体はエチレンに対して反応性を示さないが、レニウムの Cp^* 配位子を triphos 配位子 (triphos = $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) に置換した混合配位子型二核錯体は 80°C でエチレンと反応し η^2 -エチレン錯体を与える (Scheme 1-7)。^{20a}



Scheme 1-7. triphos/ Cp^* 混合配位子型 Re/Ru 二核錯体と CO_2 との反応

このように、支持配位子を適切に選択することで、多核反応場の性質を変化させ、より効果的に複数の金属原子が協同作用できるようになると期待される。

²⁴ Namura, K.; Ohashi, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 5979.

第四節 本研究の目的

所属研究室ではルテニウムを含む異種金属ポリヒドリド錯体を系統的に合成し、その反応性について調査してきた。Cp* を支持配位子とした二核錯体では、いずれも配位不飽和な 30 電子錯体となり、組み合わせる金属が前周期になるにつれて末端ヒドリド配位子が増加し、6 族金属とルテニウムからなる二核錯体では 3 つの末端ヒドリドを持つことが明らかとなっている (Figure 1-7)。しかし、M/Ru 二核錯体 (M = Mo, W) は脱水素により不活性な四核錯体を与えることが明らかとなっている。また、ヘテロ原子との反応では、6 族金属上でのみ反応が進行し、2 つの金属中心が基質に作用する反応は観察されていない。

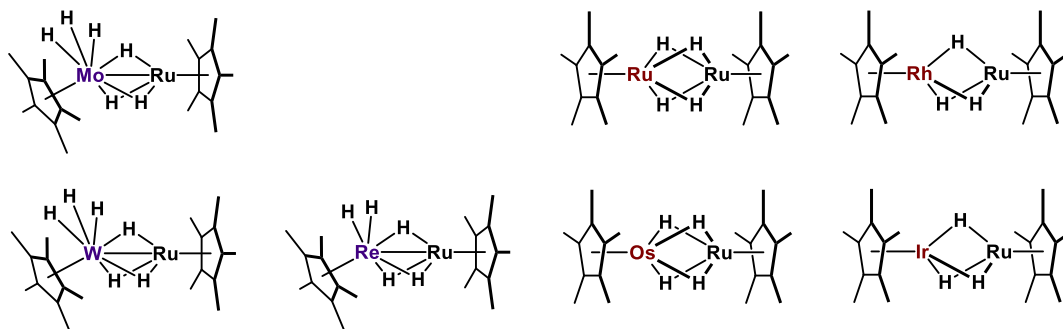


Figure 1-7. Cp* を支持配位子とした二核ポリヒドリド錯体

それぞれの支持配位子と金属中心の d 電子数の和が近い場合に、異種金属錯体上で 2 つの金属が協同的に作用する反応が確認されている。例えば、Scheme 1-2 の Zr/Ir の二核錯体や Scheme 1-3 の Mo/Ru 錯体では、それぞれの金属中心まわりの電子数が等しくなっている (Figure 1-8)。

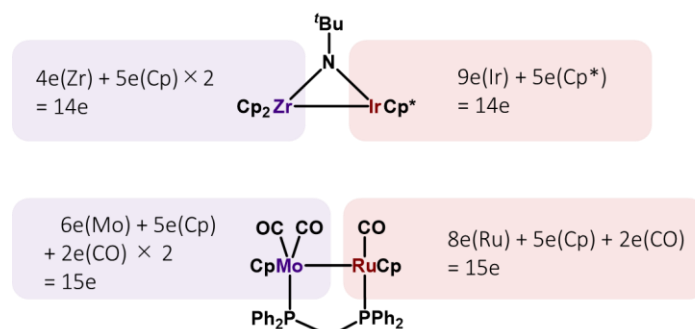


Figure 1-8. 異種金属錯体のそれぞれの金属中心周りの電子数

そこで本研究では、6 族金属とルテニウムの組み合わせからなる異種金属錯体の配位子に着目した。二量化を防ぐために 6 族金属への嵩高い支持配位子を、また、2 つの金属中心による基質の活性化を可能にするためには、2 つの金属中心の電子数を近づける必要があると考え、Cp* 配位子の 5 電子供与より多くの電子を供与できる支持配位子の導入を検討した (Figure 1-9)。6 族金属としては、原料の単核錯体の安定性を考慮し、配位子-金属間

の結合が強い第三遷移金属 (5d) であるタングステンをを用い、このような特徴を持つ錯体が、小分子活性化にどのような影響を与えるか調査することを本研究の目的とした。

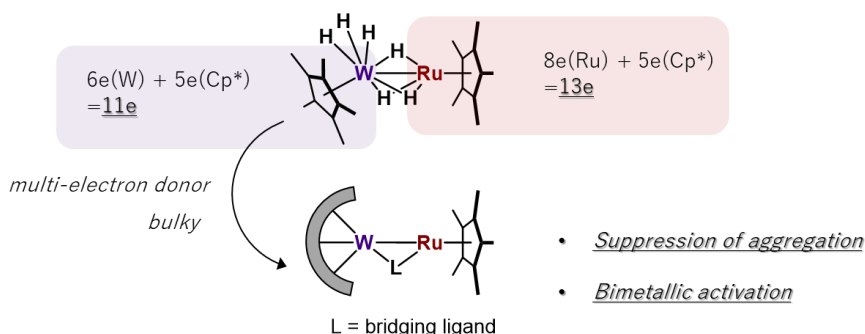
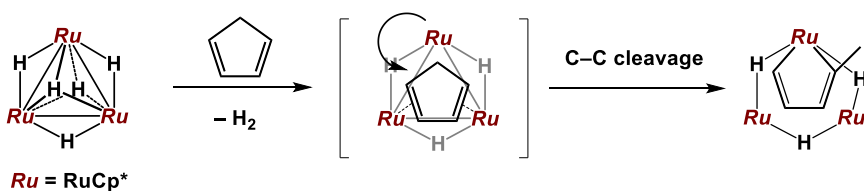


Figure 1-9. W/Ru 二核錯体の合成指針

所属研究室で研究されてきた三核ルテニウムペンタヒドリド錯体は、3つのルテニウムが多点的に基質と相互作用し活性化すると考えられている。例えばシクロペンタジエンとの反応では2つのRuがシクロペンタジエンを捕捉し、もう一つのRuがC-C結合を切断しルテナシクロペンタジエン錯体を与えると考えられている (Scheme 1-8)。²⁵ このような三核上での協同効果を調査するため、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と小分子との反応についても検討した。



Scheme 1-8. 三核ルテニウム錯体上でのシクロペンタジエンの活性化

本論文は5章から構成されており、

第1章では、多核錯体上での、金属・支持配位子の変化が与える影響について触れるとともに、新規 W/Ru 二核錯体の合成指針を示した。

第2章では、タングステン上にホスフィン配位子を持つ W/Ru 二核ペンタヒドリド錯体を合成し、支持配位子が異種金属錯体の反応性に与える影響について調査した。

第3章では、2つの架橋イミド配位子を持つ W/Ru 二核錯体を合成し、L型配位子、リチウム試薬、還元剤との反応を検討した。

第4章では、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と一級シランとの反応により三重架橋シラン錯体、三重架橋シリル錯体を合成し、 η^2 -Si-H結合が段階的に切断される様子を観測した。

第5章では研究の成果を総括した。

²⁵ Khoroshun, D. V.; Inagaki, A.; Suzuki, H.; Vyboishchikov, S. F.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9910.

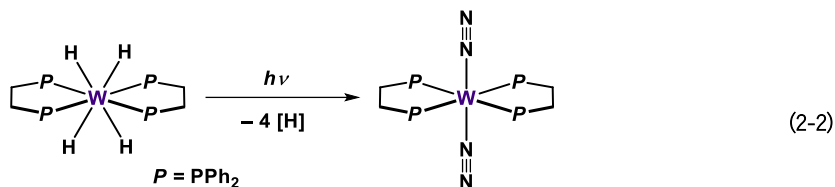
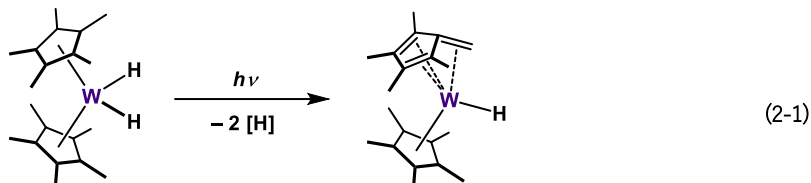
第 2 章

タングステン上にホスフィン配位子を 有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の 合成と反応

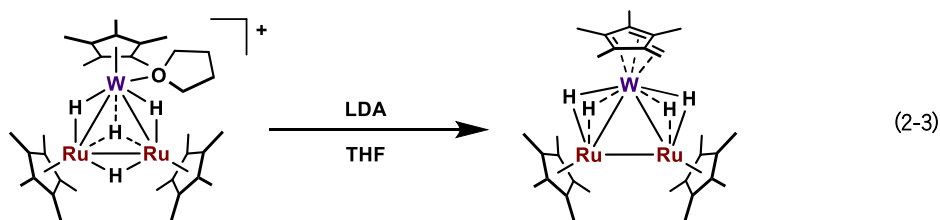
第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

第一節 緒言

ペンタン中、 Cp^*_2WH_2 を光照射すると、ヒドリド配位子の脱離と Cp^* メチル基の C-H 結合の切断が進行し、IV 価のフルベン錯体が得られる (eq. 2-1)。¹ また、二座ホスフィンが配位したテトラヒドリドタングステン錯体への光照射では、ヒドリドが脱離した後に窒素分子が配位し、0 価の窒素錯体が生成することが報告されている (eq. 2-2)。² これらの光反応では、水素分子は観測されておらず、どのような機構でヒドリドが脱離しているかは明らかになっていないが、³ ヒドリド配位子の脱離によって生じる低原子価種が C-H 結合の切断や窒素分子の捕捉を引き起こすと考えられる。



市川は、 WRu_2 の金属組成を持つ三核ポリヒドリド錯体上で配位不飽和な反応場を形成するため $[\{\text{Cp}^*\text{W}(\text{THF})\}(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})](\text{BF}_4)$ に対しリチウムジイソプロピルアミドによる脱プロトン化を行ったところ、タングステンに結合している Cp^* 配位子上の C-H 結合が切断され、フルベン錯体を得られたことを報告している (eq. 2-3)。⁴ このように、 Cp^* を支持配位子としたタングステンは、活性な反応場を形成する前に配位子上の C-H 結合が切断されるものと考えられる。



¹ Cloke, F. G. N.; Day, J. P.; Green, J. C.; Morley, C. P.; Swain, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 4, 789.

² Pivovarov, A. P.; Gak, Y. V.; Doronina, T. N.; Makhaev, V. D.; Borisov, A. P.; Borod'ko, Y. G. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1981**, 1207.

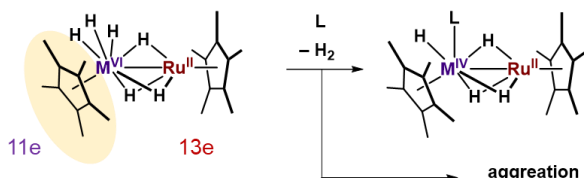
³ Perutz, R. N.; Procacci, B. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 8506.

⁴ 市川 利明, 学位論文, 東京工業大学 (2008).

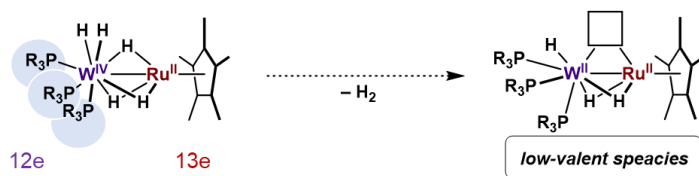
二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

ホスフィン系配位子は、シクロペンタジエニル基よりも低原子価な金属中心を安定化し、ヒドリド錯体から脱水素した際の反応性も大きく変化すると考えられる。本章では、先行研究で合成されている $\text{Cp}^*\text{WH}_2(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}^*$ から、嵩高いホスフィンが 3 つ配位したタングステンユニットに置換することで、W(12e)/Ru(13e) 反応場上での低原子価な異種金属二核活性種の生成を試みた (Scheme 2-1)。

Previous work



This work



Scheme 2-1. 二核 WRu ポリヒドリド錯体の設計方針

6 族金属と 8 族金属から構成される異種金属ポリヒドリド錯体の合成例は非常に限られており、シントロンとして用いる単核種の探索を始め、その合成手法を確立することも重要な課題となる。これまでに異種金属ポリヒドリド錯体の合成方法として、1) 単核ポリヒドリド錯体と配位不飽和種との反応⁵、2) 単核のアニオン性ポリヒドリド錯体とハライド錯体との脱塩カップリング⁶、3) 単核ヒドリド錯体間の脱水素カップリング⁷、4) 単核ヒドリド錯体とアルコキシ錯体との脱アルコールカップリング⁸、5) ヒドリド試薬存在下でのハライド錯体間のカップリング⁹、といった形式が知られている。島・伊藤らによって合成された Mo/Ru 錯体、W/Ru 錯体は (5) の LiBH_4 存在下でのハライド錯体間のカップリングによって合成されているが (eq.2-4)、本手法では溶液中で同じ核種間でのカップリング体や様々な組成のホウ素アダクトを生じる恐れがあり、選択的に異種金属二核錯体のみを得ることは難しい。

⁵ For example: Albinati, A.; Musco, A.; Naegeli, R.; Venzani, L. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 958.

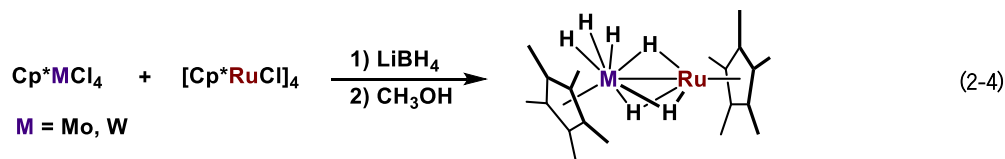
⁶ For examples: (a) Bruno, J. W.; Huffman, J. C.; Green, M. A.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8310. (b) Alvarez, D. Jr.; Lundquist, E. G.; Ziller, J. W.; Evans, W. J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8392. (c) Poulton, J. T.; Folting, K.; Caulton, K. G. *Organometallics* **1992**, 11, 1364. (d) Smith, P. W.; Ellis, S. R.; Handford, R. C.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2019**, 38, 336. (e) Ostapowicz, T. G.; Fryzuk, M. D. *Inorganic Chemistry* **2015**, 54, 2357.

⁷ For examples: Radu, N. S.; Gantzel, P. K.; Tilley, T. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1175.

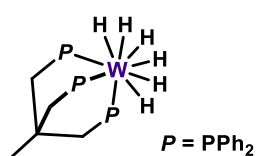
⁸ For examples: Sluys, L. S.; Miller, M. M.; Kubas, G. J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2513.

⁹ (a) Shima, T.; Ito, J.; Suzuki, H. *Organometallics* **2001**, 20, 10. (b) 島 隆則, 学位論文, 東京工業大学, (2001). (c) 伊藤 淳一, 学位論文, 東京工業大学 (2004).

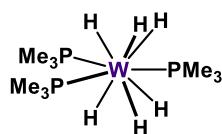
二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応



3 つのホスフィンが配位した単核のタングステンポリヒドリド錯体が Crabtree¹⁰ や Wilkinson¹¹ らによって合成されている。本章では、これらの原料錯体とルテニウムユニットを組み合わせることで、新たな二核ポリヒドリド錯体の合成を行った。また、合成した錯体について、その脱水素能を始めとした反応性について調査した。



Crabtree, R. H.
(1993)



Wilkinson, G.
(1985)

¹⁰ Michos, D.; Luo, X.-L.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1370.

¹¹ Lyons, D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 587.

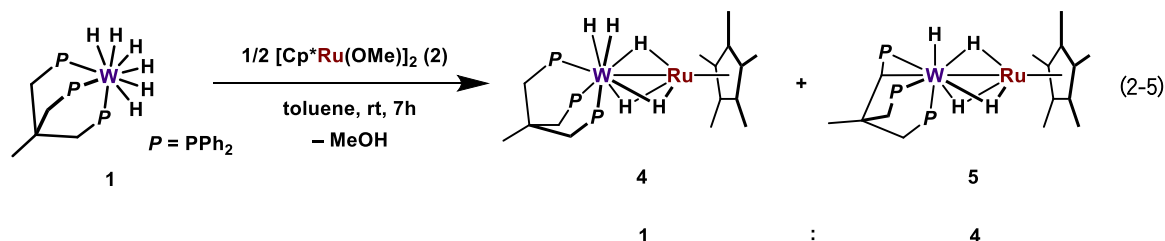
第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

第二節 三座キレートホスフィンを支持配位子とした二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成

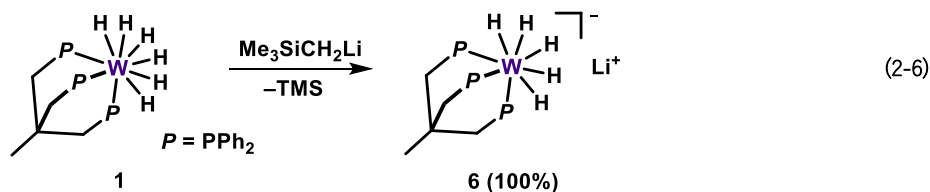
triphos 配位子を持つ二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成

前駆体として単核のタングステンポリヒドリド錯体が存在することから、目的の二核錯体の効率的な合成法として、前節の (1)~(4) の合成法が考えられる。異種金属骨格を構築する際に $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ ユニットの原料錯体として使用される $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ (2)¹², $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_3\text{-Cl})]_4$ (3)¹³ を用いて、脱塩カップリングおよび脱アルコールカップリングの手法を検討した。

(triphos)WH₆ (1) に対して 0.5 倍モルのメトキシ錯体 2 を反応させたところ、目的の W/Ru 二核ポリヒドリド錯体 (triphos)WH₂(μ-H)₃RuCp* (4) と共に、錯体 4 から triphos がシクロメタル化した錯体 5 が 1:4 の比で得られた (eq. 2-5)。



後述するが、W/Ru 二核ポリヒドリド錯体 4 が熱的に不安定であるために、後続のシクロメタル化によって錯体 5 が副生する。そこで後続の反応を抑制し、錯体 4 を高純度で合成するため、反応が速やかに進行する脱塩カップリングについて検討した。

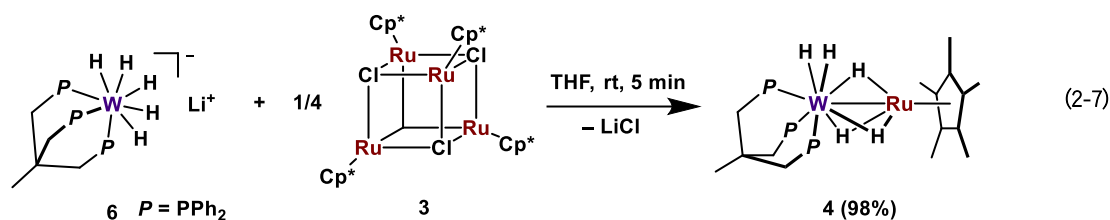


脱塩カップリングの前駆体であるアニオン性ポリヒドリド錯体 $\text{Li}[(\text{triphos})\text{WH}_5]$ (6) は、錯体 1 を 1 当量のアシルリチウムで脱プロトン化させることで合成した (eq. 2-6)。錯体 6 は ¹H, ³¹P NMR スペクトルにより同定し、ヒドリドのシグナルは δ-5.21ppm に四重線として ¹⁸³W とのサテライトピーク (¹J_{WH} = 37.6 Hz) を伴って観測された。

¹² Loren, S. D.; Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Bursten, B. E.; Luth, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4712.

¹³ Fagan, P. J.; Michael, D. W.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応



アニオン性ポリヒドリド錯体 **6** と $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (**3**) との脱塩カップリングを検討したところ、反応は 5 分で完結し高収率で $(\text{triphos})\text{WH}_2(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}^*$ (**4**) が得られた (eq. 2-7)。錯体 **4** は ^1H , ^{31}P NMR スペクトルにより同定し、単結晶 X 構造解析によりその構造を決定した。室温で測定した ^{31}P NMR スペクトルでは、 $\delta 16.4$ ppm に triphos 配位子の 3 つのリンに基づくシグナルが、タングステンとのサテライトピーク ($J_{\text{PW}} = 158$ Hz) を伴って等価に観測された。 ^1H NMR スペクトルでも triphos のメチレン水素は $\delta 2.25$ ppm に等価に観測された。ヒドリド配位子に基づくシグナルは $\delta -6.69$ ppm (5H) に、リンとのカップリング ($J_{\text{PH}} = 18$ Hz) 及びタングステンのサテライトピーク ($J_{\text{WH}} = 50$ Hz) を持って観測された。ヒドリド配位子の緩和時間 T_1 は -30°C で最も小さくなり、その値は 0.275 s だった。このことから、錯体 **4** のヒドリドは古典的ヒドリドであることが示唆された。¹⁴

錯体 **4** の温度可変 ^1H NMR スペクトルでは、末端ヒドリドと架橋ヒドリドのサイト交換 (Scheme 2-2) が存在するために、低温ではヒドリド配位子に基づくシグナルがブロードニングする様子が観察された (Figure 2-2)。 -110°C でも末端ヒドリドと架橋ヒドリドに基づくシグナルは分離して観測されなかったため、錯体 **4** のヒドリドの位置に関する情報を得ることはできなかった。これまでに合成された $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ ユニットを持つ異種金属二核ポリヒドリド錯体は、架橋ヒドリド配位子を 3 つ有する構造であり (Figure 2-1)⁹、Ru まわりの配位様式が三脚ピアノ椅子構造となる場合に最も安定となると考えられる。したがって **4** の 5 つのヒドリド配位子のうち 3 つは W と Ru との間に架橋し、残りの 2 つは W 上に末端配位子しているものと思われる。後述のように DFT 計算によってもこの配位様式が支持されている。

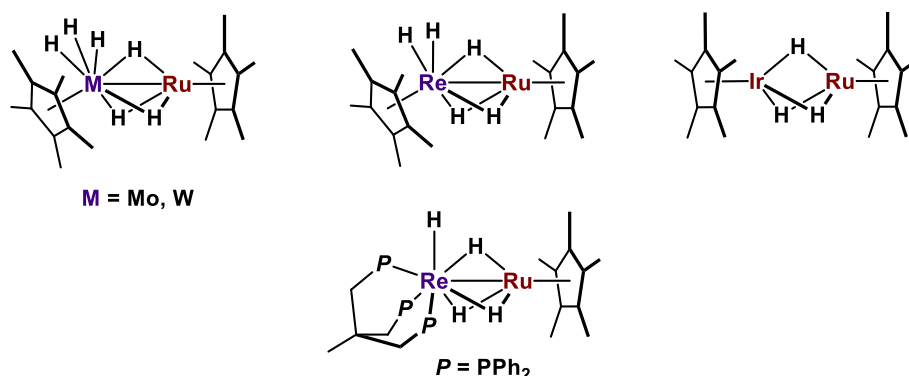


Figure 2-1. $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ ユニットを持つ異種金属二核ポリヒドリド錯体

¹⁴ cf.) $\text{Cp}^*\text{WH}_3(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}^*$: 0.440 s, 0.288 s (-80°C). ^{9c} $(\text{triphos})\text{WH}_6$: 0.211 s (-90°C).¹⁰

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

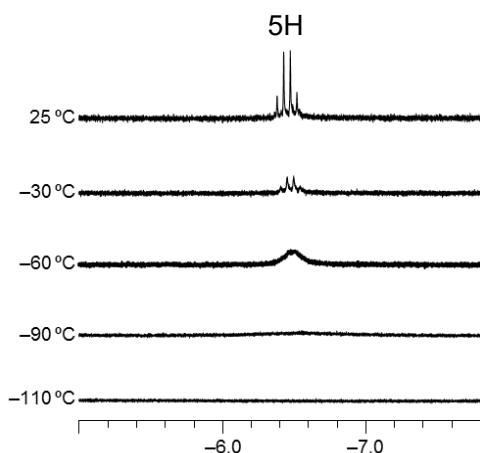
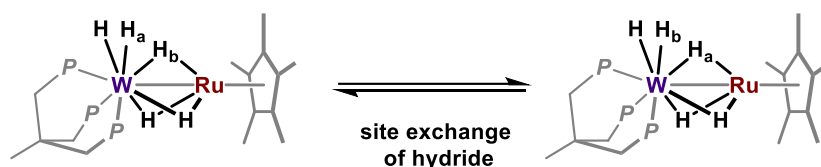


Figure 2-2. 錯体 **4** の温度可変 ^1H NMR
(ヒドリド領域, 400 MHz, $\text{THF-}d_8$: toluene- d_8 = 3: 1, δ /ppm)



Scheme 2-2. 錯体 **4** の W 上の配位子の動的挙動

錯体 **4** の分子構造

錯体 **4** をヘキサンに溶解させ $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することによって得られた赤色のプレート状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。¹⁵ 錯体 **4** の分子構造を Figure 2-3 に主な結合長、結合角を Table 2-1 に示した。

Triphos 配位子はタングステンに対し facial に配位していた ($\angle\text{P-W-P} \approx 80^\circ$)。また、 Cp^* 配位子は W–Ru 結合に対し垂直に配位していたのに対し、triphos 配位子は W–Ru 結合に対して大きく傾いており、W 上の末端ヒドリド配位子の存在を強く示唆していた。

¹⁵ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて $-101\text{ }^\circ\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。ヒドリドは精密化することはできなかった。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

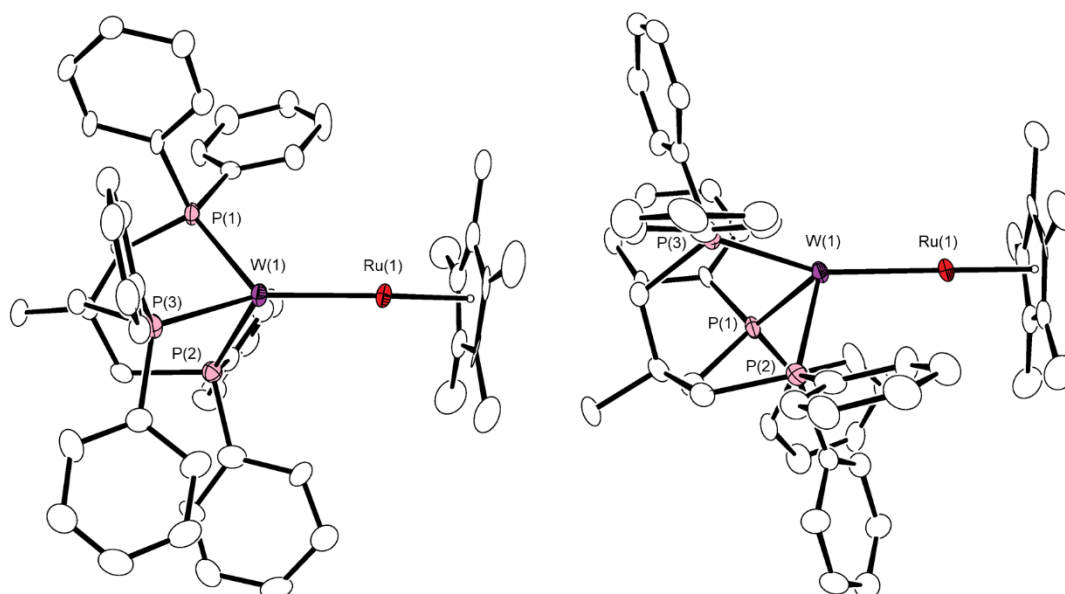


Figure 2-3. 錯体 4 の分子構造 (left: top view, right: side view, 30% probability)

Table 2-1. 錯体 4 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
W(1)-Ru(1)	2.5578(10)	Ru(1)-Cen(1)	1.802		
W(1)-P(1)	2.446(3)	W(1)-P(2)	2.464(3)	W(1)-P(3)	2.457(3)
Bond Angles (°)					
P(1)-W(1)-Ru(1)	118.38(7)	P(2)-W(1)-Ru(1)	105.76(8)	P(3)-W(1)-Ru(1)	155.50(8)
P(1)-W(1)-P(2)	84.74(11)	P(2)-W(1)-P(3)	79.98(11)	P(3)-W(1)-P(1)	85.57(11)
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	178.41				

金属とシクロペンタジエニル配位子との結合距離は、金属からの逆供与の強さと相関があることが知られている。特に、シクロペンタジエニル配位子以外の π 受容性の配位子を持たないルテニウム錯体では、金属中心の酸化数に応じた結合長の変化が顕著に観測され、Ru-Cen 間の距離は Ru(II): 1.728–1.812 Å、Ru(III): 1.806–1.845 Å、Ru(IV): 1.877–1.901 Å と、Ru の酸化数が増加するに連れてシクロペンタジエニル配位子との距離が増加する傾向にある。¹⁶ この傾向を錯体 4 に適用すると、Ru と Cp* のセントロイドの距離は 1.802 Å であることから、Ru 中心の形式的酸化数は II であり、二核錯体の形式価数は W(IV)–Ru(II) と割り振ることができる。これまで合成されてきた [Cp*Ru] ユニットを持つ異種金属ポリヒドリド錯体についても、Ru-Cen 間の結合距離は 1.728–1.812 Å の範囲内にあり (Figure 2-4)、ルテニウム側の価数は Ru(II) を取りやすいことが示唆された。

¹⁶ 下川 隆一, 学位論文, 東京工業大学 (2017).

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

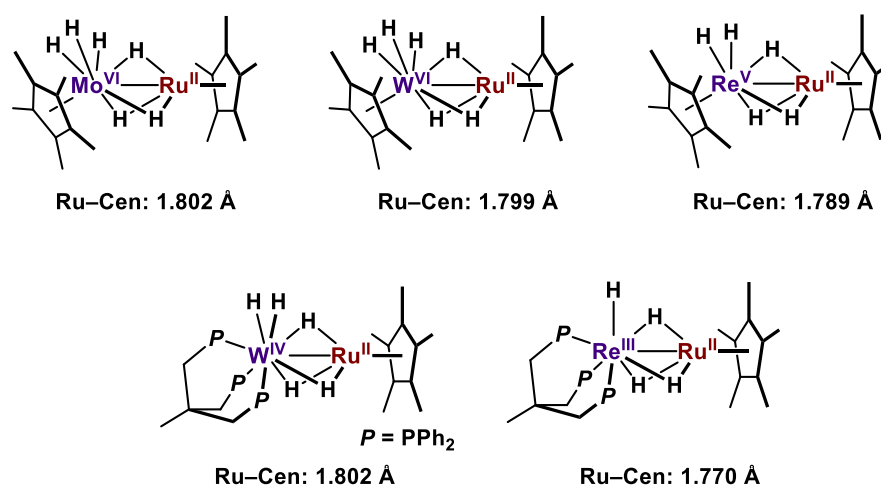


Figure 2-4. [Cp*Ru] ユニットを持つ異種金属二核ポリヒドリド錯体の Ru-Cen 結合長

W-Ru 結合長は 2.5578(10) Å と、W/Ru 二核錯体の中では短い値となった (Table 2-2)。架橋様式が同じポリヒドリド錯体 Cp*WH₃(μ-H)₃RuCp* も同様に W-Ru 結合長が短い、これは複数のヒドリド配位子が架橋することによって金属間距離が縮まったものと考えられる。また、錯体 **4** や Cp*WH₃(μ-H)₃RuCp* の電子数は 30 電子と配位不飽和であるが、W-Ru 間に三重結合を持つことで形式的には 36 電子の配位飽和な構造となる。このような W-Ru 間の多重結合性の相互作用のために W-Ru 結合が短くなったものと思われる。

Table 2-2. W-Ru の結合長

complexes	W-Ru (Å)	references
(C ₅ Me ₄ Et)W(μ-CO) ₃ RuCp*	2.410(1)	17
Cp*WH ₃ (μ-H) ₃ RuCp*	2.5176(8)	9
(triphos)WH ₂ (μ-H) ₃ RuCp* (4)	2.5578(10)	This Work
Cp*W(μ-S) ₃ RuH(PPh ₃) ₂	2.6106(3)	18
CpWCl(CO)(μ-SPh)(μ-Cl)Ru(PPh ₃)(CO) ₂	2.7657(3)	19
(μ-η ⁵ :η ⁵ -C ₅ H ₄ (CO)C ₅ Me ₄)W(CO) ₃ Ru(CO) ₂	2.978(2)	20
CpW(CO) ₃ Ru(CO) ₂ Cp	2.9974(3)	21
CpW(CO) ₂ (μ-dppm)Ru(CO)Cp*	3.0695(4)	22

¹⁷ Amevor, S. F.; Hund, H.-U.; Salzer, A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 79.

¹⁸ Ohki, Y.; Matsuura, N.; Narumoto, T.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7978.

¹⁹ Hossain, M. M.; Lin, H.-M.; Wang, C.-M.; Shyu, S.-G. *Organometallics* **2009**, 28, 264.

²⁰ Heck, J.; Körnich, J. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 543, 153.

²¹ Straub, T.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 612, 106.

²² Man, M. L.; Zhou, Z.; Ng, S. M.; Lau, C. P. *Dalton Trans.* **2003**, 3727.

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 4 の DFT 計算

錯体 4 の 結晶構造を基に DFT 計算を行った。²³ 錯体 4 の最適化構造を Figure 2-5 に、結合長の比較を Table 2-3 に示した。ヒドリド配位子は、タングステン上に 2 つ、タングステンとルテニウム間に 3 つ配位した構造で最適化した。

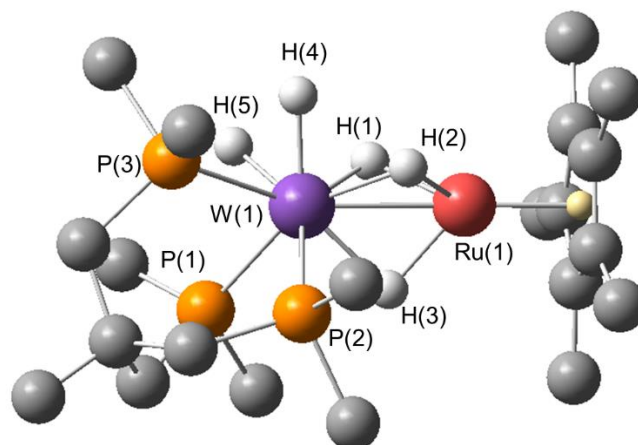


Figure 2-5. 錯体 4 の最適化構造

(フェニル基は ipso 位のみ表示し、triphos, Cp* 上の水素は除いた)

Table 2-3. 錯体 4 の主な結合長（実測値・計算値）と Wiberg bond indices (WBI)

	Bond lengths (Å)			Bond lengths (Å)	
	Exp.	Calcd. (WBI)		Exp.	Calcd. (WBI)
W(1)–Ru(1)	2.558	2.558 (0.7728)	W(1)–P(1)	2.446	2.447 (0.9045)
Ru(1)–Cen(1)	1.802	1.821	W(1)–P(2)	2.464	2.501 (0.8851)
W(1)–H(1)	——	1.916 (0.4883)	W(1)–P(3)	2.457	2.470 (0.8848)
W(1)–H(2)	——	1.901 (0.5045)	Ru(1)–H(1)	——	1.782 (0.3088)
W(1)–H(3)	——	1.913 (0.5077)	Ru(1)–H(2)	——	1.778 (0.2990)
W(1)–H(4)	——	1.728 (0.7324)	Ru(1)–H(3)	——	1.733 (0.3044)
W(1)–H(5)	——	1.727 (0.7615)	H(4)–H(5)	——	1.893 (0.0370)

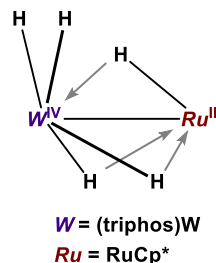
Ru まわりは架橋ヒドリド配位子が 3 つ配位することで三脚ピアノ椅子構造をとっていた。W 側では triphos 配位子が facial に三座配位しており、3 つの架橋ヒドリドと 2 つの末端ヒドリドが結合した 8 配位構造だった。[Cp*RuH₃] を一つの配位子とすると、W まわりは歪んだ octahedral 構造となり、P(1) のトランス位に H(4) が、P(2) のトランス位に

²³ 構造最適化に関しては錯体 4 の X 線構造解析により得られた構造を初期構造とし、汎関数 ωB97X-D、基底関数 W, Ru : SDD, P : 6-31G(d), ヒドリド配位子 : 6-311G++(p), その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

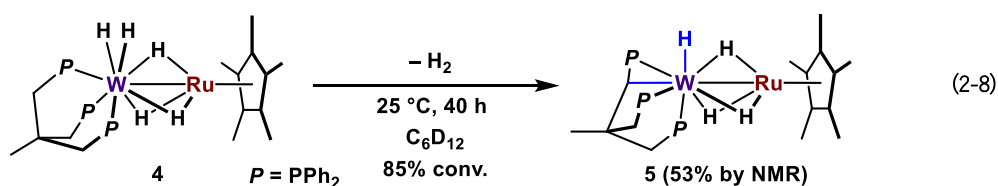
H(5) が、P(3) のトランス位に [Cp*RuH₃] ユニットが配位していた。

W–Ru 間の WBI は 0.77 と非常に大きく、複数の架橋ヒドリドが配位しているだけでなく、W–Ru 間に強い相互作用があることが示唆された。結晶構造の Ru–Cen の結合長から推定した二核錯体の価数は W(IV)–Ru(II) となるが、この場合には形式的には右図のように 2 つの W–H σ 結合と 1 つの Ru–H σ 結合をもつ構造と表すことができる。この極限構造を反映し、W–H 結合の WBI が 0.5、Ru–H 結合の WBI が 0.3 と、架橋ヒドリド配位子は W とより強く結合していることが示唆された。

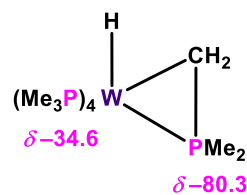


錯体 4 の脱水素反応

錯体 4 は室温では固体状態でも室温下で徐々に分解し、水素の脱離を伴ってリン原子に隣接した炭素上の C–H 結合が切断されたシクロメタル化生成物を与えた。C₆D₁₂ 中で反応を追跡したところ、25 °C で 40 時間後には 85% の錯体 4 が消費され、53% 収率で錯体 5 を与えた (eq. 2-8)。



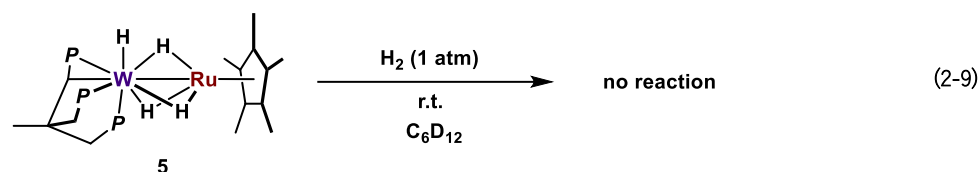
錯体 5 は ¹H, ³¹P NMR スペクトルにより同定し、単結晶 X 構造解析によりその構造を決定した。³¹P NMR スペクトルでは 3 つのリンが全て非等価に観測され、特にシクロメタル化したリン原子のシグナルが δ 8.5 ppm に、他のシグナル (δ 44.0, 45.6 ppm) と比べて高磁場に観測された。リン原子に隣接する C–H 結合が切断されることで、³¹P NMR スペクトルでは高磁場側 (δ –80.3 ppm) に観測されることが Green らによって報告されている (右図)²⁴。室温で測定した ¹H NMR スペクトルでは、錯体 5 のヒドリド配位子のシグナルが δ –8.35 に等価に観測され、リンおよびタングステンとのカップリング定数は、それぞれ 4 Hz, 60 Hz であった。



²⁴ Gibson, V. C.; Graimann, C. E.; Hare, P. M.; Green, M. L.; Bandy, J. A.; Grebenik, P. D.; Prout, K. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2025.

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 W/Ru ポリヒドリド錯体の合成と反応

伊藤・島らによって合成された W/Ru 二核錯体は脱水素によって二量化するが、嵩高い triphos 配位子を導入することで二量化を抑制できることが明らかになった。また、錯体 **4** からは容易にヒドリド配位子が脱離することも明らかとなったが、triphos 配位子のメチレン部位の C-H 結合が切断されたシクロメタル化体 **5** を与えることが分かった。錯体 **5** の水素化による錯体 **4** の再生を試みたが、錯体 **5** は 1 気圧の水素とは全く反応せず (eq.2-9)、逆に加熱することで分解することが明らかとなった。



錯体 **5** の分子構造

錯体 **5** をヘキサンに溶解させ -30°C で静置することによって得られたオレンジ色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。²⁵ 錯体 **5** の分子構造を Figure 2-6 に主な結合長、結合角を Table 2-4 に示した。

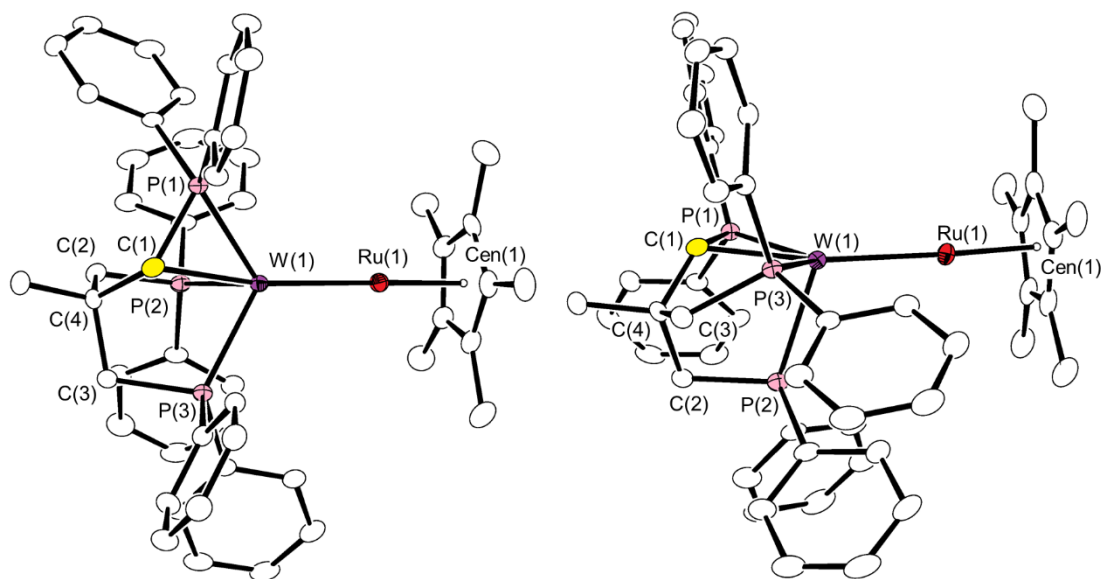


Figure 2-6. 錯体 **5** の分子構造 (left: top view, right: side view, 30% probability)

²⁵ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -130°C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は $P-1$ (#2) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 プログラムパッケージを用い、直接法により W, Ru, P, C 原子の座標を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。結晶中には 1 分子のヘキサンが結晶化溶媒として取り込まれていた。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、C(1) 上の水素のみ残差ピークより座標を指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。ヒドリドは精密化することはできなかった。

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

Table 2-4. 錯体 **5** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
W(1)-Ru(1)	2.5393(4)	Ru(1)-Cen(1)	1.811		
W(1)-P(1)	2.3655(10)	W(1)-P(2)	2.4274(11)	W(1)-P(3)	2.4617(11)
P(1)-C(1)	1.786(4)	P(2)-C(2)	1.834(4)	P(3)-C(3)	1.871(4)
W(1)-C(1)	2.306(4)	W(1)-C(2)	3.430(4)	W(1)-C(3)	3.470(5)
Bond Angles (°)					
P(1)-W(1)-Ru(1)	125.83(3)	P(2)-W(1)-Ru(1)	109.47(3)	P(3)-W(1)-Ru(1)	120.19(3)
P(1)-C(1)-C(4)	130.9(3)	P(2)-C(2)-C(4)	109.4(3)	P(3)-C(3)-C(4)	107.9(3)
P(1)-W(1)-P(2)	88.24(4)	P(2)-W(1)-P(3)	83.41(4)	P(3)-W(1)-P(1)	112.26(4)
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	177.80				

W-Ru 結合長は 2.5393(4) Å と、錯体 **4** の W-Ru 結合長 (2.5578(10) Å) と同様に非常に小さい値を示した。これは、錯体 **4** と同様に 3 つの架橋ヒドリドによって 2 つの金属が強固に結び付けられたためである。シクロメタル化によって W(1)-C(1) 結合が形成されたが、この結合長は 2.306(4) Å であり、一般的な W-C 結合長 (2.02~2.52 Å)²⁶ に相当するものだった。また、シクロメタル化によって P(1)-C(1)-C(4) (130.9(3) °) は他の部位 (P(2)-C(2)-C(4) 109.4(3) Å, P(3)-C(3)-C(4) 107.9(3) Å) と比べて大きく歪んでいる。P(1)-C(1) の結合長 (1.786(4) Å) も他の P-C 結合 (P(2)-C(2) 1.834(4) Å, P(3)-C(3) 1.871(4) Å) と比べて短くなっており P(1)-C(1) 間の多重結合性を示唆するものであった。P(3)-W(1)-P(1) 角 (112.26(4) °) が、P(1)-W(1)-P(2) (88.24(4) °), P(2)-W(1)-P(3) (83.41(4) °) と比べ大きく広がっていることから、P(2) のトランス位に末端ヒドリドが配位していると考えられる。

錯体 **5** の DFT 計算

水素の配位様式の異なる異性体 **5a-d** について、それぞれ DFT 計算を行い、各異性体間のエネルギー差を算出した (Figure 2-7) ²⁷。 **5a** は W 上に末端ヒドリドが 1 つ、W-Ru 間に 3 つの架橋ヒドリドが架橋した構造であり、 **5b** は W 上に分子水素上配位子を持ち、2 つの架橋ヒドリドを持つ構造、 **5c** は 4 つの架橋ヒドリドを持つ構造、 **5d** はシクロメタル化を起こす前の構造となる。このうち **5a** が最も安定であり、他の異性体は 14 kcal mol⁻¹ 以上も不安定であった。この結果から、錯体 **5** も錯体 **4** と同様に 3 つの架橋ヒドリド配位子を持つ構造であることが示唆された。

²⁶ The Cambridge Structural Database (CSD)

²⁷ 構造最適化に関しては錯体 **5** の X 線構造解析により得られた構造を初期構造とし、汎関数 ωB97X-D、基底関数 W, Ru : SDD, P : 6-31G(d), ヒドリド配位子 : 6-311G++(p), その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

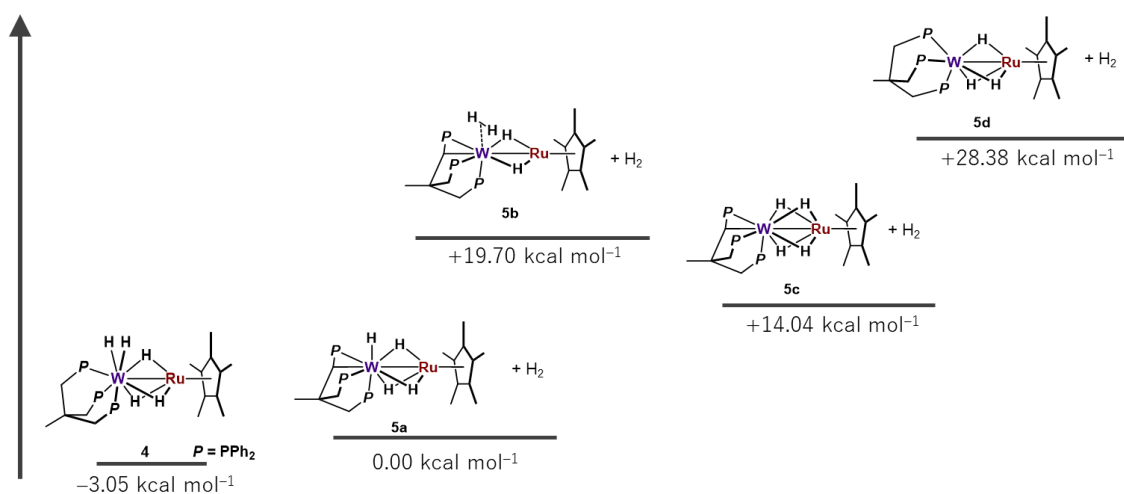


Figure 2-7. 錯体 5a-d のギブス自由エネルギー差

DFT 計算では、錯体 4 と錯体 5a を比較すると反応前の錯体 4 の方が $3.05 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほど安定であった。実際には錯体 5 と水素との反応からは 4 は得られないが、W(IV)-Ru(II) の架橋トリヒドリド構造が他と比べ安定であることが DFT 計算から示された。

錯体 5a の最適化構造を Figure 2-8 に、結合長の比較を Table 2-5 に示す。Ru まわりは錯体 4 と同様に三脚ピアノ椅子構造をとっていた。W まわりは、シクロメタル化した P(1), C(1) と 2 つのホスフィン P(2), P(3)、末端ヒドリド H(4) と 3 つの架橋ヒドリドが配位していた。

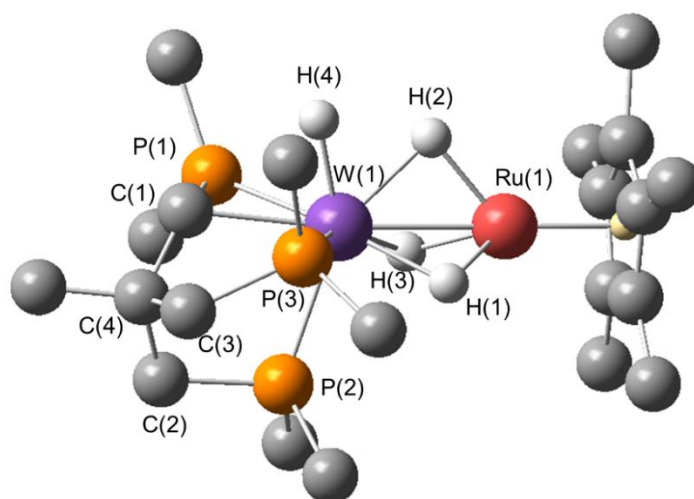


Figure 2-8. 錯体 5a の最適化構造

(フェニル基は ipso 位のみ表示し、triphos, Cp* 上の水素は除いた)

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

シクロメタル化した P(1)–C(1) 結合と、他の P(2)–C(2) 結合と P(3)–C(3) 結合を比較すると、やや結合長が短くなっているものの、WBI の値はいずれも 0.9 前後であった。そのため、P(1)–C(1) の二重結合性の寄与は小さく、W の価数は IV であると考えられる。

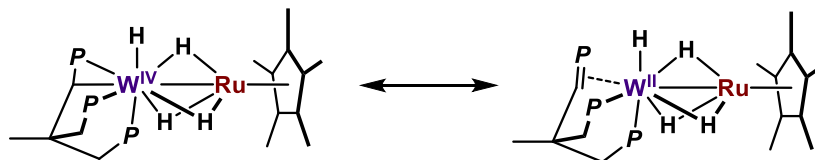
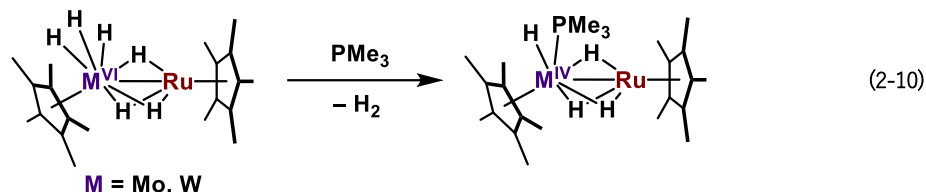


Figure 2-9. 錯体 5 の極限構造

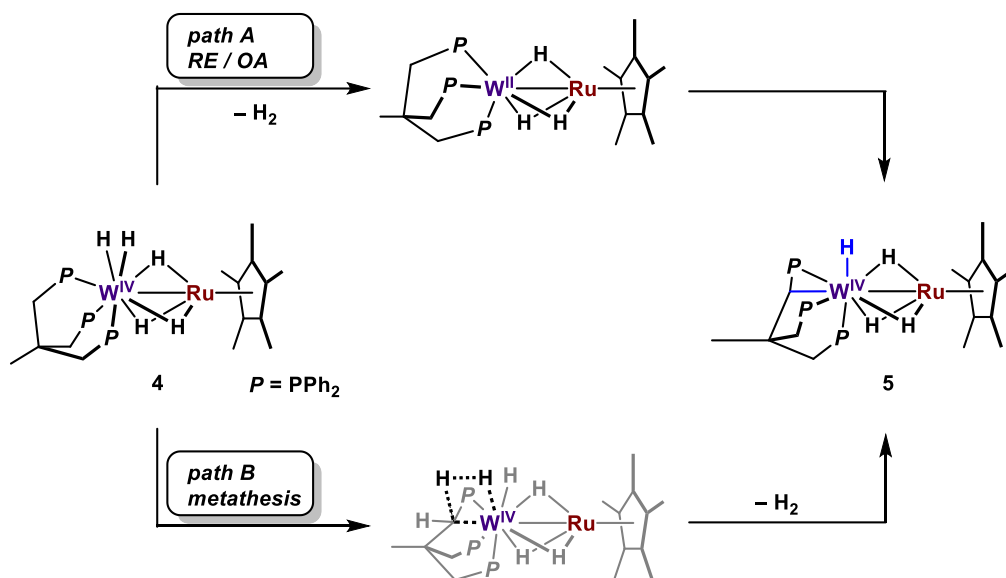
Table 2-5. 錯体 5a の主な結合長（実測値・計算値）と Wiberg bond indices (WBI)

	Bond lengths (Å)			Bond lengths (Å)	
	Exp.	Calcd. (WBI)		Exp.	Calcd. (WBI)
W(1)–Ru(1)	2.539	2.545 (0.8227)	W(1)–P(1)	2.366	2.390 (0.8541)
Ru(1)–Cen(1)	1.811	1.827	W(1)–P(2)	2.427	2.478 (0.8656)
W(1)–H(1)	—	1.911 (0.4770)	W(1)–P(3)	2.462	2.445 (0.8838)
W(1)–H(2)	—	1.909 (0.4649)	Ru(1)–H(1)	—	1.730 (0.3286)
W(1)–H(3)	—	1.934 (0.4839)	Ru(1)–H(2)	—	1.764 (0.3118)
W(1)–H(4)	—	1.718 (0.7623)	Ru(1)–H(3)	—	1.761 (0.3283)
W(1)–C(1)	2.306(4)	2.306 (0.7046)	P(1)–C(1)	1.786	1.799 (0.9411)
			P(2)–C(2)	1.834	1.841 (0.9113)
			P(3)–C(3)	1.871	1.872 (0.8894)

錯体 5 は錯体 4 の脱水素により生成するが、その反応機構として 2 つのルートが考えられる (Scheme 2-3)。1 つ目は、錯体 4 の末端ヒドリド配位子が還元的脱離し、生じた低原子価種が triphos の C–H 結合を切断する機構 (path A) である。実際に、Cp* を支持配位子とした W/Ru 二核錯体では末端ヒドリド配位子が還元的脱離し、L 型配位子と反応することが知られている (eq. 2-10)。⁹ しかし、この結合には低原子価の W(II) の生成を経由することとなる。W(II) 種の生成を経由しないメタセシス反応による脱水素機構 (path B) も考えられるが、現時点でどちらの構造で脱水素が進行するのかを特定することはできていない。



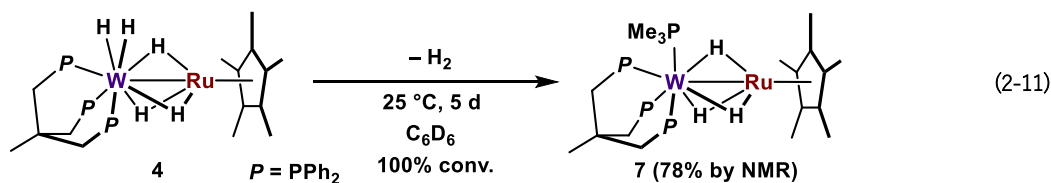
二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応



Scheme 2-3. 錯体 5 の推定生成機構

錯体 4 とトリメチルホスフィンとの反応

Scheme 2-3 の Path A のように、錯体 4 から配位子の切断が進行することなくヒドリドが脱離するかを調べるため、トリメチルホスフィンとの反応を検討した。錯体 4 の C_6D_6 溶液に対し過剰量のトリメチルホスフィンと反応させたところ、トリメチルホスフィンが配位した錯体 7 を与えることが分かった (eq. 2-11)。

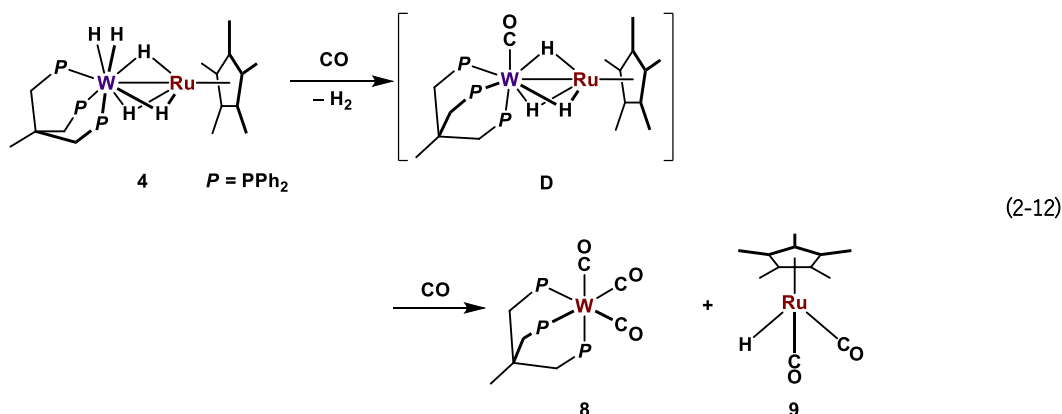


錯体 7 の ^1H NMR スペクトルではトリメチルホスフィンに帰属されるシグナルが δ 1.05 ppm に、架橋ヒドリドに帰属されるシグナルが δ -9.07 ppm に観測された。また ^{31}P NMR スペクトルでは triphos 配位子に帰属されるシグナル (δ 16.9 ppm) の他に、トリメチルホスフィンに帰属されるシグナルが δ -24.7 ppm に観測された。

錯体 4 と一酸化炭素との反応

錯体 4 の C_6D_6 溶液に 1 気圧の CO を導入し、 ^1H NMR 測定により反応を追跡したところ、未同定の錯体 D を経て、単核のカルボニル錯体へとフラグメンテーションが起こっていることが明らかとなった (eq. 2-12, Figure 2-10, 2-11, 2-12)。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応



3 日後に測定した ^1H NMR スペクトルでは、錯体 **4** のシグナルが消失し、錯体 **9** に帰属されるシグナルが $\delta -10.09 \text{ ppm}^{28}$ に観測された (Figure 2-11)。また反応途中では、中間体 **D** のヒドリドに由来するものと思われるブロードなシグナルが $\delta -7.65 \text{ ppm}$ に観察された。 ^{31}P NMR スペクトルでは $\delta 0.6^{29}$ に錯体 **8** に帰属されるシグナルがタングステンとのサテライトピーク ($J_{\text{WP}} = 211 \text{ Hz}$) を伴って観測された (Figure 2-12)。また中間体 **D** のリン配位子と思われるシグナルが $\delta -24.5$ にタングステンとのサテライトピーク ($J_{\text{WP}} = 297 \text{ Hz}$) を伴って観察された。反応終了後の赤外吸収スペクトルでは、錯体 **8, 9** に帰属されるシグナルがそれぞれ $1838, 1930 \text{ cm}^{-1}$ 及び 2001 cm^{-1} に観測された (Figure 2-10)。

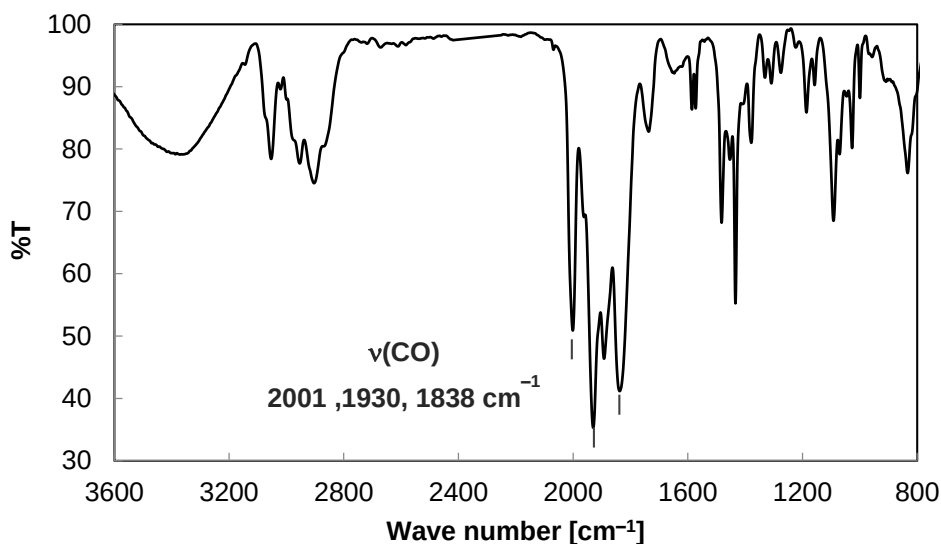


Figure 2-10. 錯体 **4** と CO との反応で得られる生成物の IR スペクトル (KBr)

²⁸ For examples: (a) Nelson, G. O. *Organometallics* **1983**, 2, 1474. (b) Stasunik, A.; Wilson, D. R.; Malisch, W. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, C18.

²⁹ For examples: (a) Piana, H.; Schubert, U. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 303. (b) Chatt, J.; Watson, H. *R. J. Chem. Soc.* **1961**, 4980.

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

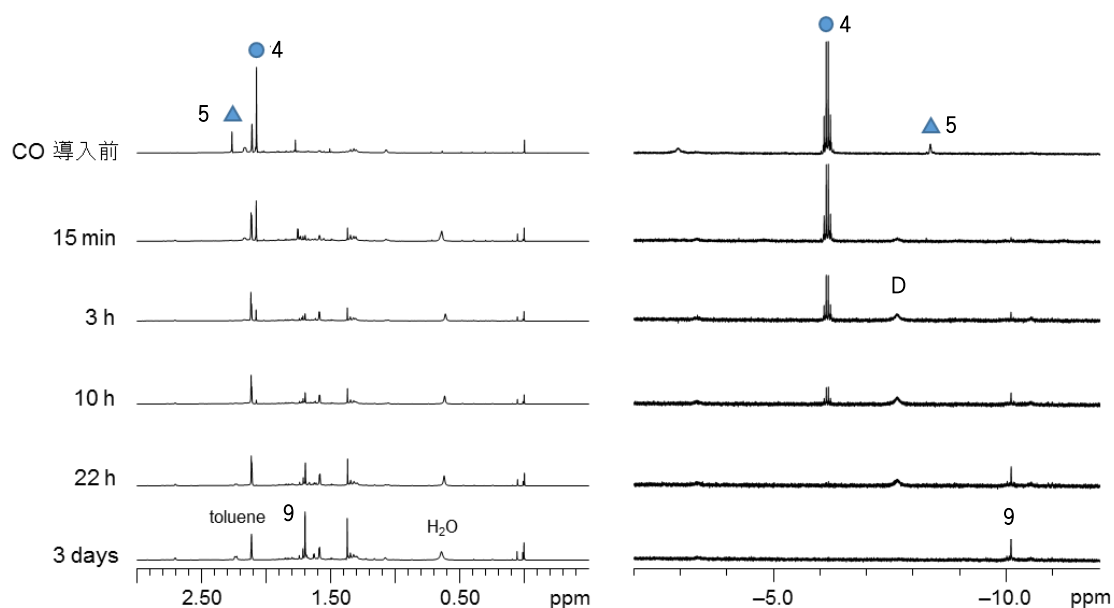


Figure 2-11. 錯体 4 と CO との反応の経時変化 (^1H NMR, 400 MHz, C_6D_6)

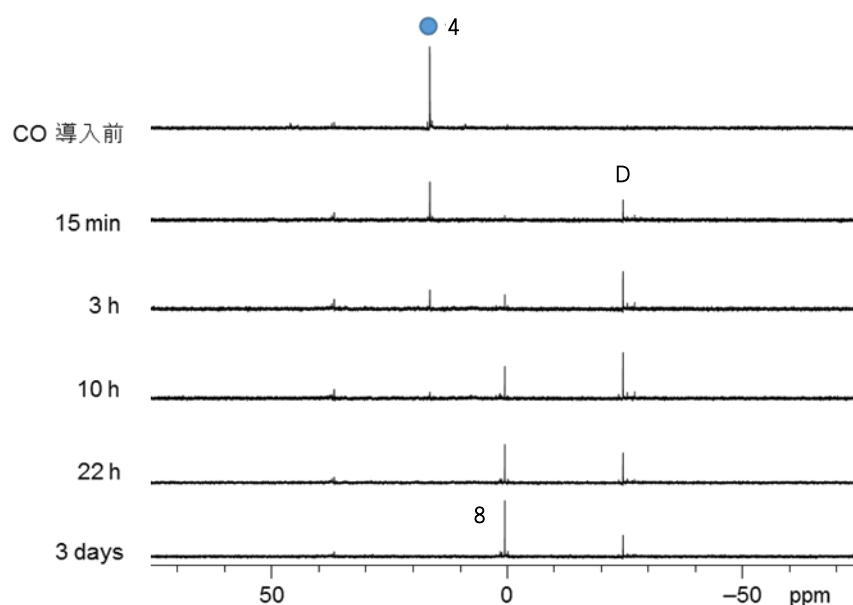
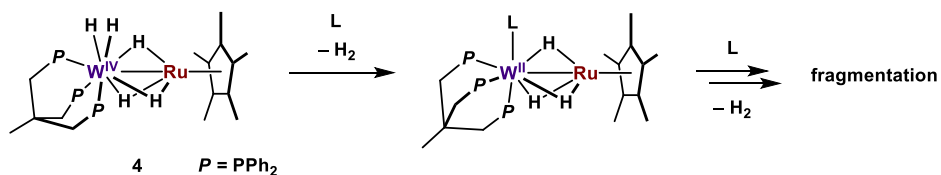


Figure 2-12. 錯体 4 と CO との反応の経時変化 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, 400 MHz, C_6D_6)

錯体 4 と CO との反応では、複数の一酸化炭素が反応し、W/Ru 二核骨格が分解したものの、 ^{31}P NMR スペクトルでタングステンとのサテライトピークを伴った一重線が観察されたことから、生成物の錯体 8 や中間体 D は triphos 配位子の C-H 結合が切断されずにタングステンに配位していることが分かった。また、W の酸化数はヒドリドが還元的脱離することで +4 価から 0 価へと還元することが明らかとなった。

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

このように、 π 受容性の配位子が反応する場合には、錯体 **4** はヒドリドが脱離することで低原子価な金属中心を与えることが分かった。しかしながら、一酸化炭素との反応では複数のヒドリド配位子が脱離しフラグメンテーションを起こすことが明らかとなった (Scheme 2-4)。また、 π 受容性配位子が存在しない場合、ヒドリド配位子の脱離によってシクロメタル化が進行してしまうことから、錯体 **4** による安定な小分子の活性化は困難であることが示唆された。



Scheme 2-4. 錯体 **4** と π 受容性配位子との反応の推定反応機構

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

第三節 トリメチルホスフィンを支持配位子とした二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成

第二節では、W/Ru ポリヒドリド錯体 **4** が室温下で triphos 配位子のシクロメタル化を起こすことを述べた。これは、triphos 配位子の 3 つの炭素鎖が後ろ手に縛られた構造であり、タングステンに配位することで歪みが生じたためと思われる。そこで、triphos の代わりに 3 つの単座ホスフィン配位子を用いることでタングステンまわりの歪みを解消し、配位不飽和なヒドリド種を安定化できるものと考えた (Figure 2-13)。

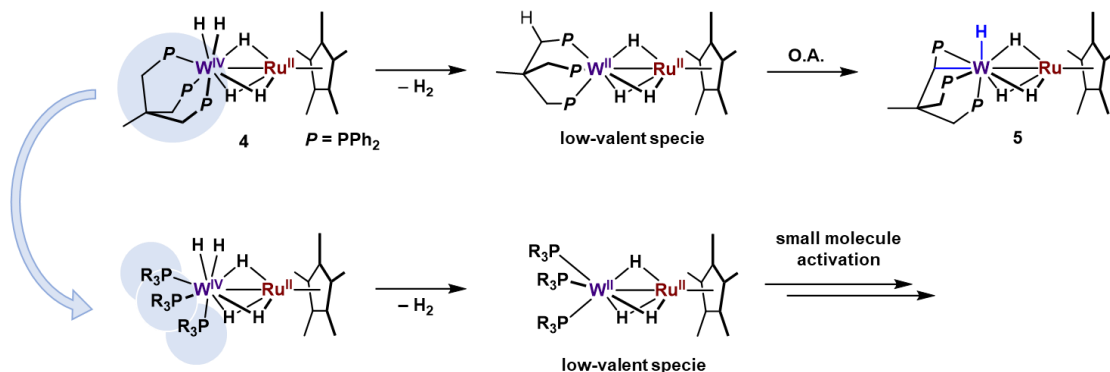
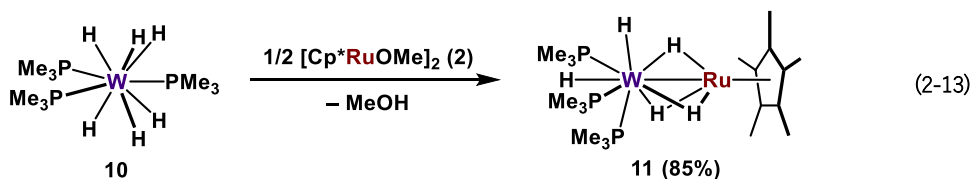


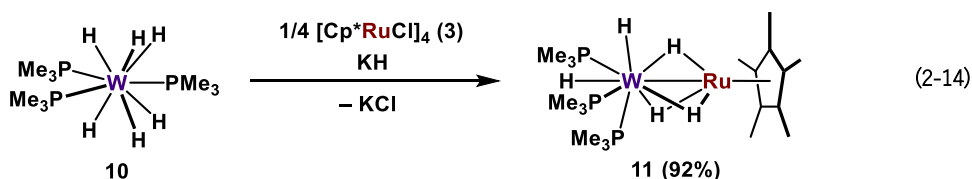
Figure 2-13. ホスフィンを支持配位子とした二核 WRu ポリヒドリド錯体の設計方針

トリメチルホスフィンを支持配位子とした二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成

3 つの単座ホスフィンのタングステンポリヒドリド錯体として $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{WH}_6$ (**10**)¹¹ が報告されている。[Cp*Ru] ユニットとして、[Cp*Ru(μ -OMe)]₂ (**2**) を単核ポリヒドリド錯体 **10** に反応させることで、85% の収率で目的の WRu ペンタヒドリド錯体 $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{WH}_2(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}^*$ (**11**) を得た (eq. 2-13)。



錯体 **10** は KH による脱プロトン化により、アニオン性ポリヒドリド錯体 $\text{K}[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{WH}_5]$ を与えることが知られている。[Cp*RuCl]₄ (**3**) と錯体 **10** を KH 存在下で反応させることで、系中で生成するアニオン性ポリヒドリド錯体の脱塩カップリングにより錯体 **11** が得られた (eq. 2-14)。



二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 **11** は ^1H , ^{31}P NMR スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。80 °C で測定した ^1H NMR スペクトルでは、末端ヒドリド配位子と架橋ヒドリド配位子が 2:3 の積分比で、それぞれ δ -4.9, -9.8 ppm にリンとのカップリングにより四重線 ($J_{\text{PH}}=40$ Hz, 11 Hz) で観察された (Figure 2-14)。triphos 配位子を持つ錯体 **4** とは異なり、末端と架橋ヒドリドのサイト交換の速度は NMR タイムスケールと比べて十分に遅くなっていた。末端および架橋ヒドリド配位子のシグナルは測定温度の低下とともに、それぞれブロードニングする様子が観察された。架橋ヒドリド配位子のシグナルは -80 °C でも融合したままであったが、末端ヒドリド配位子のシグナルは -60 °C で δ -1.2 と -8.7 ppm に分裂した。また、室温では δ 1.6 ppm に等価に観察されたトリメチルホスフィンのメチル基のシグナルも、-60 °C では δ 1.5 および 1.7 ppm に 1:2 の 2 本のシグナルに分離して観察された。高温側では、トリメチルホスフィン配位子と末端ヒドリド配位子は Scheme 2-5 に示したように、W-Ru 軸に対し C_3 対称に配位したホスフィン配位子の合間にヒドリド配位子が入り込むような動的挙動を持つと考えられる。

以上の結果は、**11** は W-Ru 軸を含む鏡面を分子内に持つ構造であるものの、W 上の末端ヒドリドが等価であった **4** と異なり、**11** の 2 つの末端ヒドリドは異なる環境に位置することを示すものであった。赤外吸収スペクトルでは、 $\nu(\text{W-H})$ に帰属される 2 種類の吸収がそれぞれ 1699, 1775 cm^{-1} に観測された。

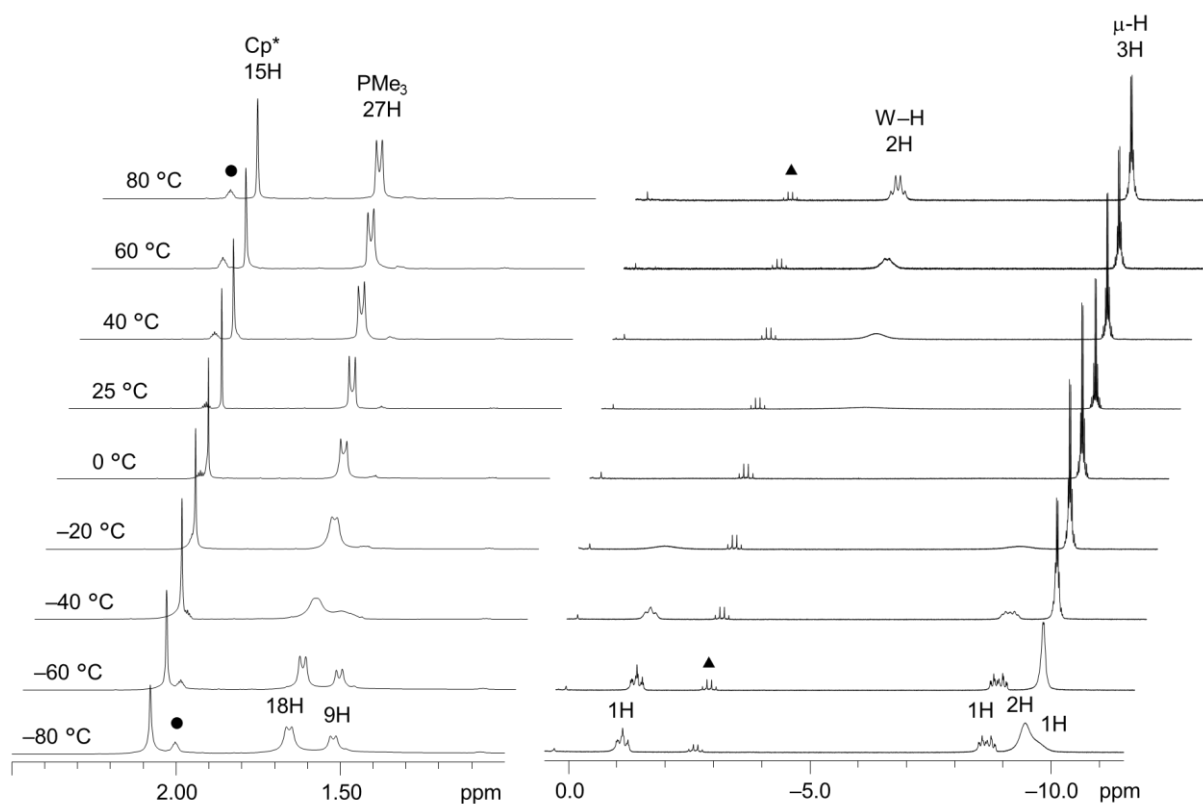
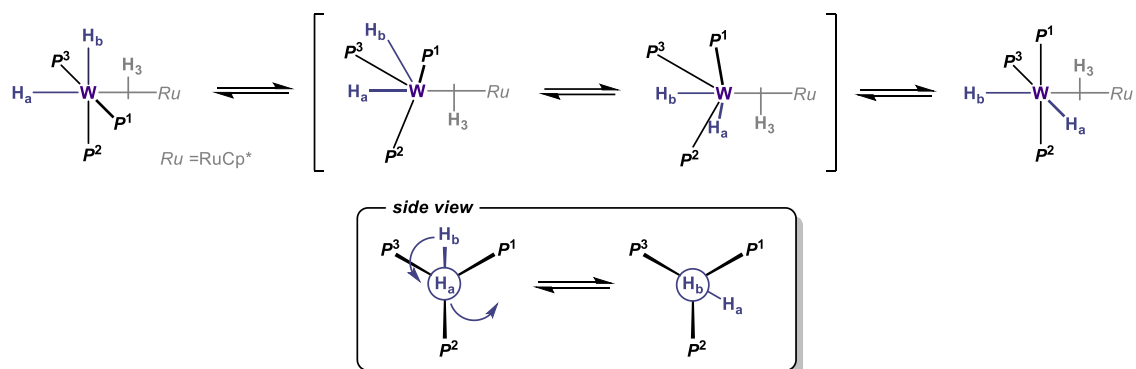


Figure 2-14. 錯体 **11** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8)

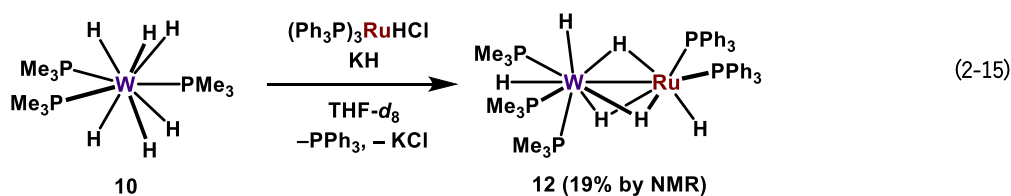
(左) : Cp*, PMe₃ 領域, (右) : ヒドリド領域 (●: 重溶媒の残渣ピーク, ▲: (Me₃P)₃WH₆)

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応



Scheme 2-5. 錯体 11 のタングステン上の配位子の動的挙動

脱塩カップリング反応は他のルテニウムハライド錯体にも適用でき、 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuHCl}$ ³⁰ を前駆体とすることで、 $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{WH}_2(\mu\text{-H})_3\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2$ (**12**) が 19% NMR 収率で得られた (eq. 2-15)。



錯体 **12** の ^1H NMR スペクトルでは、タングステン上の末端ヒドリド配位子、架橋ヒドリド配位子、ルテニウム上の末端ヒドリド配位子が非等価に δ -4.08 (brq, $J_{\text{PH}} = 40$ Hz, 2H, W-H), -6.51 (br, 3H, $\mu\text{-H}$), -9.67 (brt, $J_{\text{PH}} = 27$ Hz, 1H, Ru-H) ppm に観測された。また、 ^{31}P NMR スペクトルでは 2 種類のホスフィンのシグナルが δ -15.2, 69.1 ppm に観測された。

錯体 **12** については温度可変 NMR 測定は行っていないが、室温で測定した NMR スペクトルからは、**11** と同様に NMR のタイムスケールで架橋ヒドリドと末端ヒドリドのサイト交換は起こさないことが明らかとなった。

³⁰ (a) Hallman, P. S.; McGarvey, B. R.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143–3150. (b) Manuel, J.-T.; Carmen, P. M.; Pedro, V. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3515–3520.

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 11 の分子構造

錯体 11 のペンタン溶液をゆっくり蒸発させることで得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。³¹ 錯体 11 の分子構造を Figure 2-15 に、主な結合長・結合角を Table 2-6 に示す。錯体 11 の結晶構造では、W(1), Ru(1), P(1) を含む結晶学的な対称面が存在した。

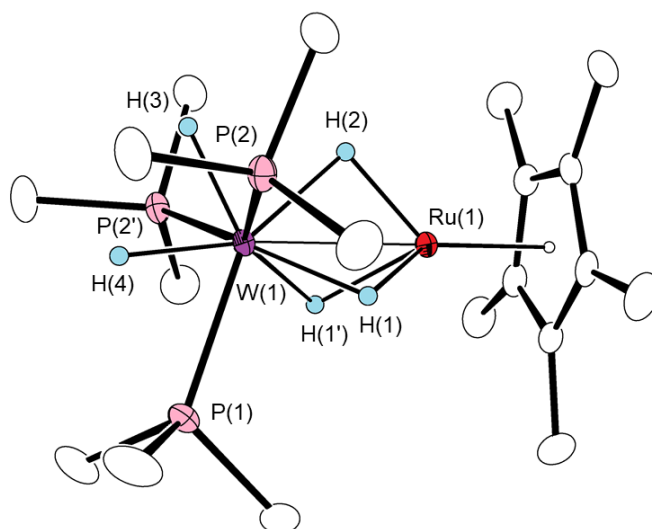


Figure 2-15. 錯体 11 の分子構造 (30% probability)

Table 2-6. 錯体 11 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
W(1)-Ru(1)	2.5509(2)	Ru(1)-Cen(1)	1.795	W(1)-P(1)	2.4045(7)
W(1)-P(2)	2.4313(5)				
Bond Angles (°)					
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	179.45	Ru(1)-W(1)-P(1)	110.369(19)	Ru(1)-W(1)-P(2)	101.688(11)
P(1)-W(1)-P(2)	100.376(13)	P(2)-W(1)-P(2')	140.80(2)		

錯体 11 の構造解析では、錯体 4, 5 では観測できなかったヒドリド配位子を精密化することができ、これまでに推定したように架橋位に 3 つ、末端位に 2 つ存在することが明らかとなった。錯体 4 では triphos 配位子は facial に配位していたが (全ての $\angle \text{P-W-P} \approx 80^\circ$)、錯体 11 のホスフィン配位子は meridional に近い構造で配位していた。また、ヒドリド配

³¹ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -114°C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は直方晶系に属し、空間群は *Pnma* (#62) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは架橋位・末端位にある残差ピークの座標に指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

位子は開いた P(2)-W(1)-P(2') の間と、ルテニウムの反対側に一つずつ配位していた。単座ホスフィンに置き換わることで、ホスフィン配位子間の立体反発を低減させるように meridional 型の配位構造をとったものだと考えられる。

DFT 計算³² による錯体 **11** の最適化構造は、単結晶 X 線構造解析で得られた構造を良く再現していた。最適化構造を Figure 2-16 に、結合長の比較を Table 2-7 に示す。Ru まわりはこれまでの錯体と同様に三脚ピアノ椅子構造をとっていた。W まわりは、[Cp*RuH₃] ユニットを一つの配位子と見做すと歪んだ octahedral 構造をとっており、P(1) のトランス位に P(3) が、P(2) のトランス位に末端ヒドリド H(4) が、[Cp*RuH₃] ユニットのトランス位に末端ヒドリド H(5) が配位していた。

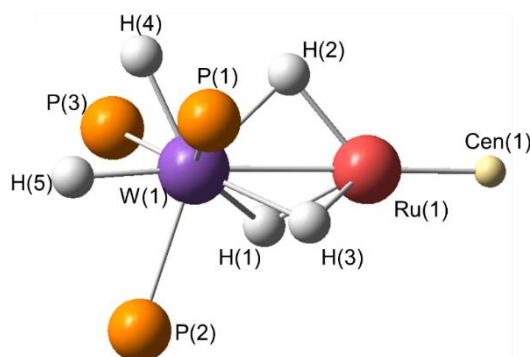


Figure 2-16. 錯体 **11** の最適化構造 (Cp*, PMe₃ 上の C, H 原子は除いた)

Table 2-7. 錯体 **11** の主な結合長（実測値・計算値）と WBI

	Bond lengths (Å)			Bond lengths (Å)	
	Exp.	Calcd. (WBI)		Exp.	Calcd. (WBI)
W(1)–Ru(1)	2.551	2.556 (0.8227)	W(1)–P(1)	2.431	2.449 (0.8828)
Ru(1)–Cen(1)	1.795	1.820	W(1)–P(2)	2.405	2.418 (0.9495)
W(1)–H(1)	1.82	1.918 (0.5334)	W(1)–P(3)	2.431	2.449 (0.8828)
W(1)–H(2)	1.88	1.939 (0.4819)	Ru(1)–H(1)	1.75	1.780 (0.2853)
W(1)–H(3)	1.82	1.918 (0.5334)	Ru(1)–H(2)	1.65	1.758 (0.3348)
W(1)–H(4)	1.67	1.753 (0.7992)	Ru(1)–H(3)	1.75	1.780 (0.2853)
W(1)–H(5)	1.67	1.785 (0.7795)	H(4)–H(5)	1.92	1.988 (0.0289)

³² 構造最適化に関しては錯体 **11** の X 線構造解析により得られた構造を初期構造とし、汎関数 ω B97X-D、基底関数 W, Ru: SDD, P: 6-31G(d), ヒドリド配位子: 6-311G++(p), その他: 6-31G を用いて計算を行った。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

Triphos を支持配位子とした錯体 **4** の構造を基に、triphos 配位子を PMe_3 に置き換えて DFT 計算による構造最適化を行ったところ、3 つの PMe_3 が facial でタングステンに配位した構造に収束した。この構造 (**11'**) と、錯体 **11** のエネルギー差を見てみたところ、18.8 kcal mol^{-1} 程 **11** のほうが安定であった (Figure 2-17)。これは、ホスフィンの配座が facial から meridional に近い構造となることで、ホスフィン間の立体反発が低減するためだと考えられる。

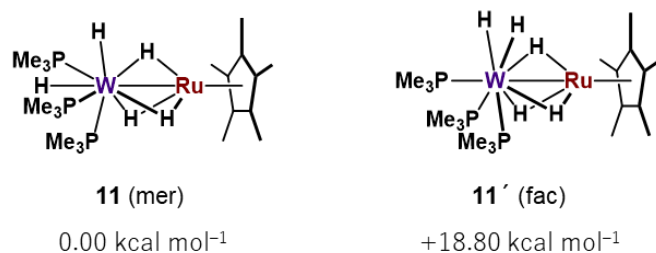
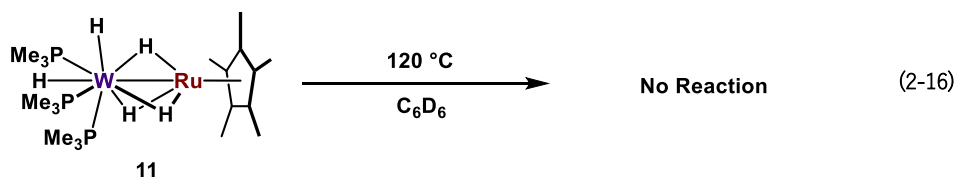
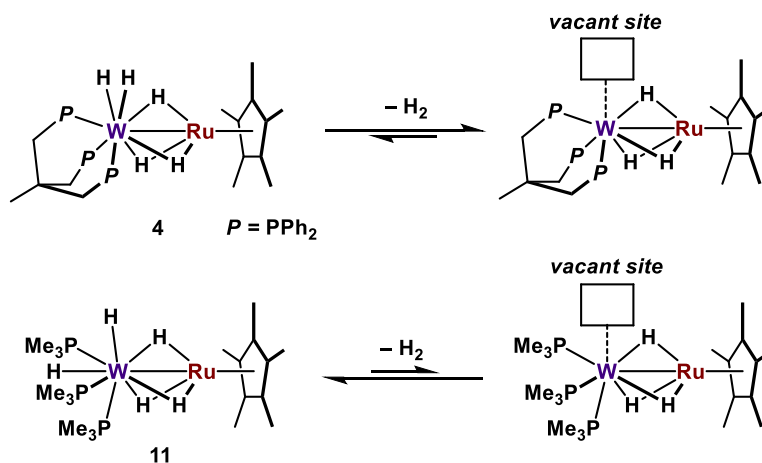


Figure 2-17. 錯体 **11** と **11'** のギブス自由エネルギー差

錯体 **11** の脱水素反応



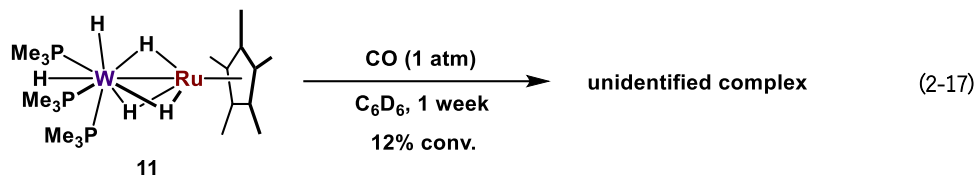
室温でも脱水素が進行する **4** とは異なり、錯体 **11** は 120 $^{\circ}\text{C}$ でも安定であり、水素の脱離は観測されなかった (eq. 2-16)。これは、錯体 **11** の末端ヒドリド配位子と架橋ヒドリド配位子とのサイト交換が減少したことでヒドリド配位子間が近づく機会が減少し、脱水素しづらくなったためだと考えられる (Scheme 2-6)。



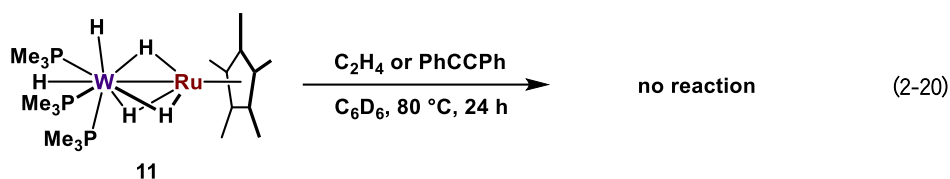
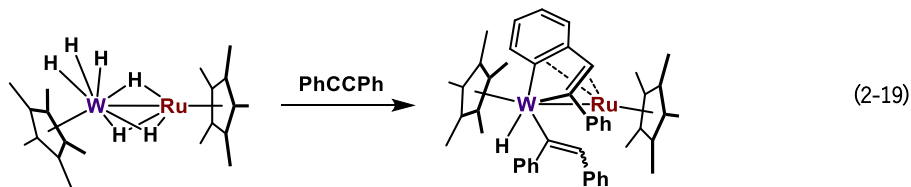
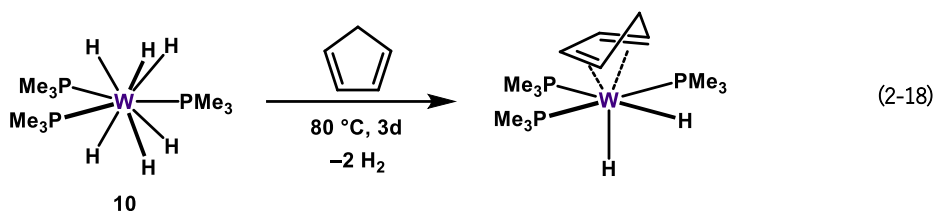
Scheme 2-6. 錯体 **4**, **11** の脱水素反応

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

実際、錯体 **11** と一酸化炭素との反応でも、その反応速度は非常に遅い。錯体 **4** と一酸化炭素との反応では、一日後には **4** はほぼ全て消失していたが、1 気圧の CO 雰囲気下でも錯体 **11** の転嫁率は 24 時間で 6%、一週間後でも 12% であり、その反応性は **4** と比較して大きく低下していた (eq. 2-17)。



単核錯体 **10** や先行研究で合成されている Cp*WH₃(μ-H)₃RuCp* は不飽和炭化水素と反応するのに対し (eq. 2-18, 2-19)、^{33,9c} 錯体 **11** では全く反応が進行しなかった (eq. 2-20)。このことから、W(IV) ヒドリド錯体からの水素の還元的脱離が困難であることが示唆された。



³³ Green, M. L.H.; Parkin, G. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1611.

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 **11** の光反応

光照射による錯体 **11** のヒドリド配位子の脱離を検討した。錯体 **11** の UV-vis スペクトルでは極大吸収波長が 386 nm に観測されたことから (Figure 2-18)、錯体 **11** の C₆D₆ 溶液に対し 365 nm や 405 nm の UV を照射したが、反応は全く進行しなかった。一方で、水銀光源の全波長を照射したところ、溶媒のベンゼンと反応し、フェニル錯体 **13** が生成した (eq. 2-21)。

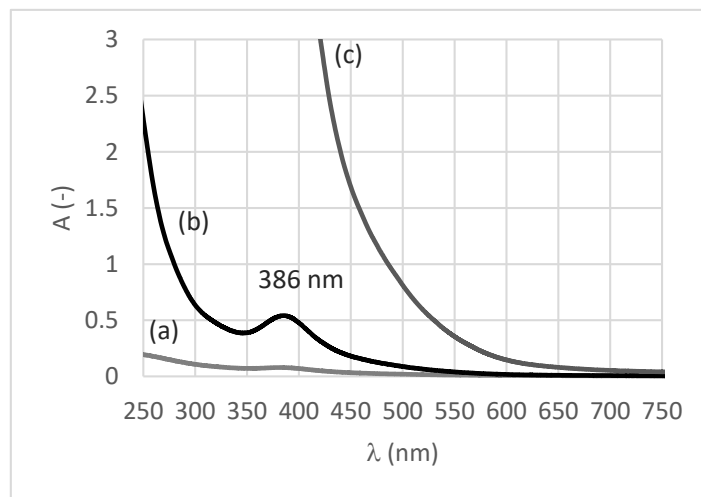
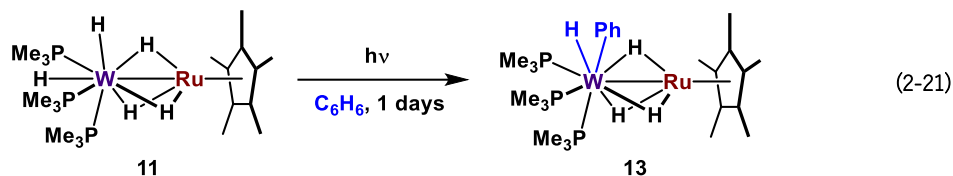


Figure 2-18. UV-vis spectrum of **11**

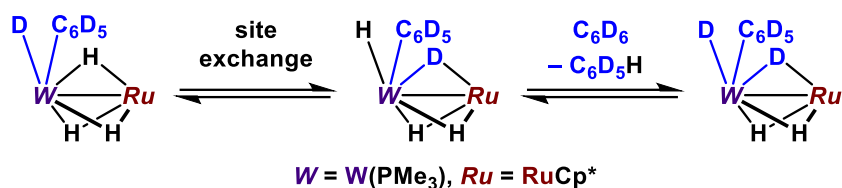
(THF, (a) 0.887×10^{-5} M (b) 0.887×10^{-4} M (c) 0.887×10^{-3} M).



錯体 **13** の ¹H NMR スペクトルでは、ホスフィンとの立体反発によりフェニル基の回転が止まり、オルト位とメタ位のプロトンがそれぞれ非等価に 1H ずつ観測された。また、末端ヒドリド配位子と架橋ヒドリド配位子がそれぞれ δ -5.03, -9.40 ppm に 1:3 の比で観測された。末端ヒドリド配位子は、リンとのカップリングにより doublet of triplet (*J*_{PH} = 94 Hz, 24 Hz) で観測されたことから、錯体 **11** と異なり錯体 **13** ではタングステン上のホスフィン配位子のサイト交換は起きていないことが分かった。

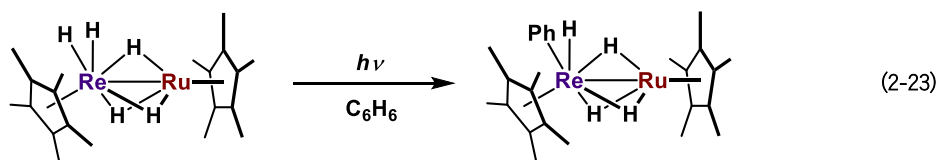
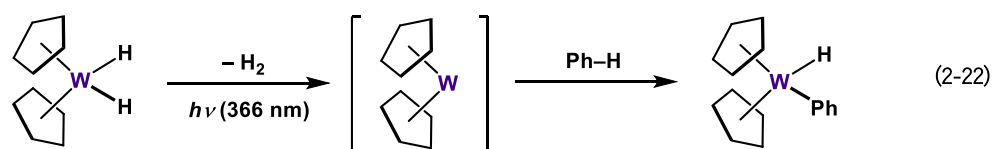
ベンゼンの代わりに重水素化ベンゼンで反応を追跡したところ、末端ヒドリド配位子だけでなく、架橋ヒドリド配位子も重水素化されることが分かった。このことから、光照射下では架橋ヒドリド配位子と末端ヒドリド配位子のサイト交換および末端ヒドリド配位子の重水素化が起きていることが示唆された (Scheme 2-7)。

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

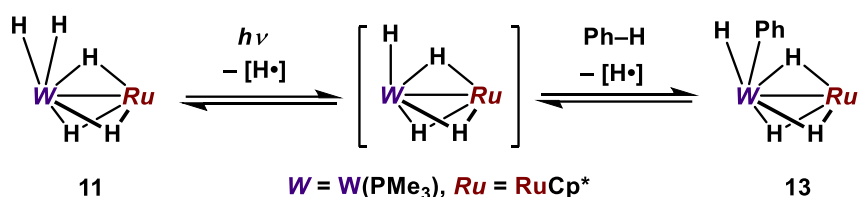


Scheme 2-7. 光照射下での錯体 **13** の重水素化反応

Green らは Cp_2WH_2 錯体に対しベンゼン中で光照射を行うことで、フェニルヒドリド錯体 Cp_2WHPh が生成することを報告している (eq. 2-22)。³⁴ また安田は、Re/Ru 二核ポリヒドリド錯体をベンゼン溶媒下で光照射することで、Re 末端上にフェニル基が生成することを明らかにした (eq. 2-23)。³⁵



ベンゼン以外の溶媒としてペンタン、THF、トルエンを用いて光反応を行ったが、 1H NMR スペクトルでは複数のシグナルが観測され同定は困難だった。シクロヘキサンを用いた場合では、錯体 **11** のシグナルが減少し、 δ -5.4, 8.4, 26.0 ppm に常磁性化合物の生成に伴うブロードなシグナルが観測された。この結果は、錯体 **13** の生成過程で、常磁性のラジカル中間体が生成し、それがベンゼンの C-H 結合を切断することを示唆している (Scheme 2-8)。



Scheme 2-8. 錯体 **13** の推定生成機構

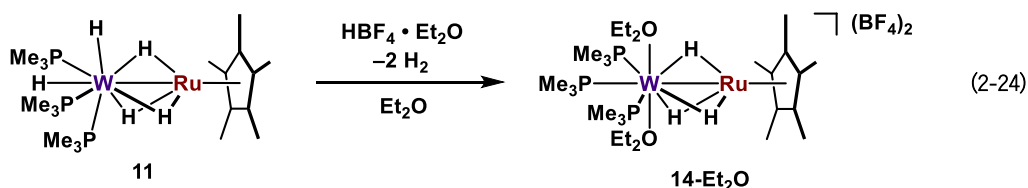
³⁴ Green, M. L. H.; Hare, D. O. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1897.

³⁵ 安田 俊尚, 修士論文, 東京工業大学 (2012).

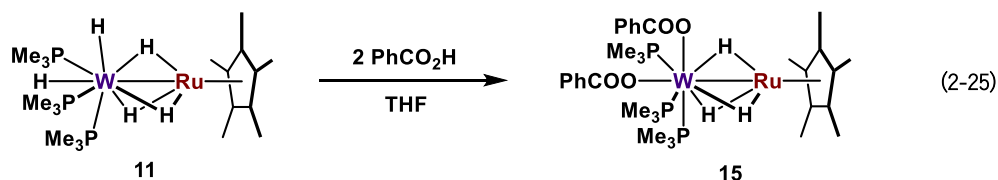
第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 **11** のプロトン化

ポリヒドリド錯体をプロトン化することで水素が脱離し配位不飽和種を形成することが知られている。そこで、錯体 **11** のジエチルエーテル溶液に対し過剰量の HBF_4 を加えたところ、2 段階のプロトン化と脱水素が起り、ジカチオン性錯体 **14-Et₂O** が得られた (eq. 2-24)。 ^1H NMR スペクトルでは、トリメチルホスフィンのメチル基のシグナルが $\delta 1.79, 1.84$ ppm に 2:1 の比で観測された。また、配位した 2 分子のジエチルエーテルのシグナルが等価に観測されたことから、ジエチルエーテルは W 上にトランスに配位しているものと考えられる。



安息香酸との反応では、対アニオンであるカルボキシラートの求核性が高いため、カルボキシラートがタングステンに配位した中性錯体 **15** を与えた (eq. 2-25)。錯体 **15** は ^1H NMR スペクトル、元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。 ^1H NMR スペクトルでは 2 種類のフェニル基が観測され、トリメチルホスフィンのメチル基は $\delta 1.52, 1.75$ ppm に 2:1 の比で、架橋ヒドリド配位子は $\delta -7.97$ ppm に doublet of triplet で観測された。



錯体 **15** のトルエン溶液を室温で静置することで得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。³⁶ 錯体 **15** の分子構造を Figure 2-18 に、主な結合長・結合角を Table 2-8 に示す。Figure 2-19 に示すように、ジエチルエーテル錯体 **14-Et₂O** と異なり、2 つのカルボキシラート基はシス型で配位していた。

³⁶ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -106°C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は $P\bar{1}(\#2)$ であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは架橋位にある残差ピークの座標に指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

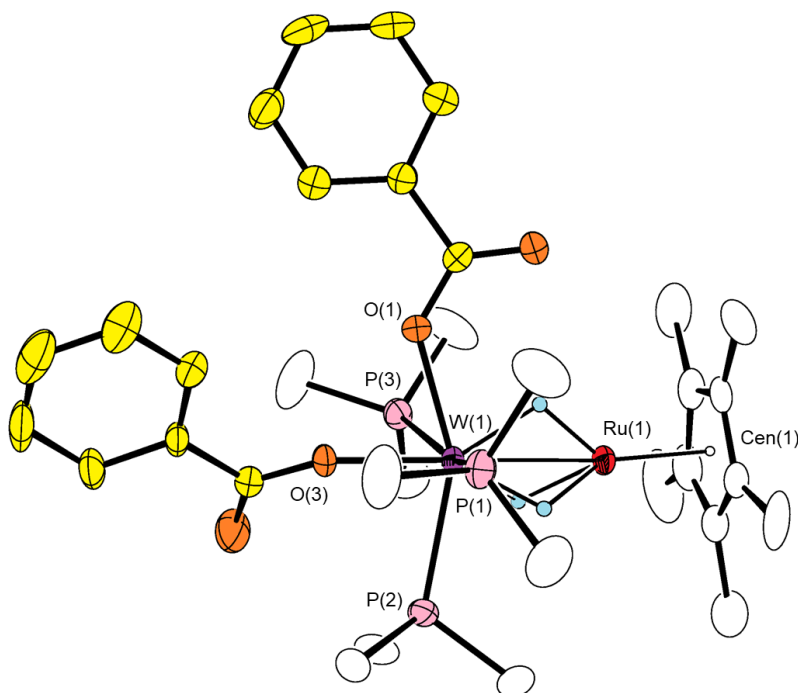


Figure 2-19. 錯体 **15** の分子構造 (30% probability)

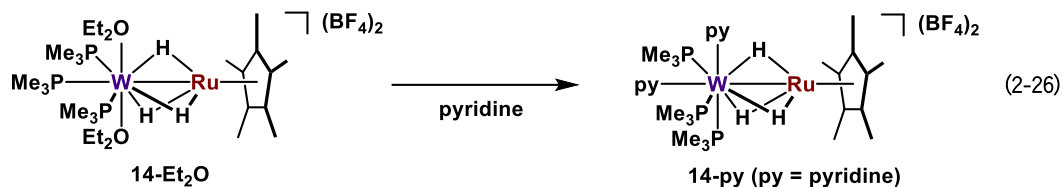
Table 2-8. 錯体 **15** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
W(1)-Ru(1)	2.5259(6)	Ru(1)-Cen(1)	1.820		
W(1)-P(1)	2.5013(13)	W(1)-P(2)	2.4867(12)	W(1)-P(3)	2.5222(12)
W(1)-O(1)	2.181(3)	W(1)-O(3)	2.113(3)		
Bond Angles (°)					
Ru(1)-W(1)-P(1)	96.32(3)	Ru(1)-W(1)-P(2)	98.94(3)	Ru(1)-W(1)-P(3)	95.97(3)
Ru(1)-W(1)-O(1)	107.92(8)	Ru(1)-W(1)-O(3)	177.52(8)	W(1)-Ru(1)-Cen(1)	175.05
P(1)-W(1)-P(2)	93.38(4)	P(2)-W(1)-P(3)	98.94(4)	P(3)-W(1)-P(1)	161.01(4)

P-W-P の角度が 93.38(4), 98.94(4), 161.01(4)° と、錯体 **11** と比較してより W まわりの配位構造が octahedral 構造に近づいた。これは、ヒドリド配位子からカルボキシレート配位子へと変換されることで、トリメチルホスフィンが立体反発を受けるようになったためである。

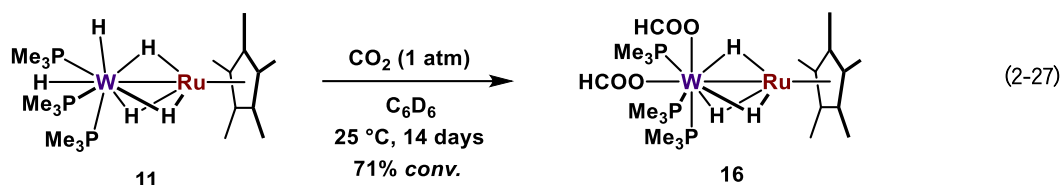
二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 **14-Et₂O** は容易にエーテル配位子の置換が進行する。ピリジン中では、タングステンにピリジンが配位した錯体 **14-py** が得られた (eq. 2-26)。錯体 **14-py** ではピリジン配位子のシグナルが 2 種類観測され、**14-Et₂O** のように溶媒配位子がトランス位で配位するのではなく、錯体 **15** と同様にシス位に位置していることが示唆された。

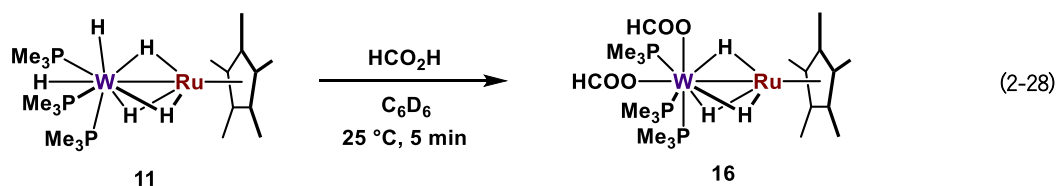


錯体 **11** と二酸化炭素との反応

単核錯体 **10** は二酸化炭素と反応し、ビスホルマート錯体 $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{WH}_2(\text{OCHO})_2$ を与えることが知られている。¹¹ 同様に、錯体 **11** の C_6D_6 溶液に対し 1 気圧の二酸化炭素を作用させることで、末端ヒドリドへ 2 分子の二酸化炭素が挿入反応し、ビスホルマート錯体 $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{W}(\kappa^1\text{-OCHO})_2(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}^*$ (**16**) が得られた (eq. 2-27)。



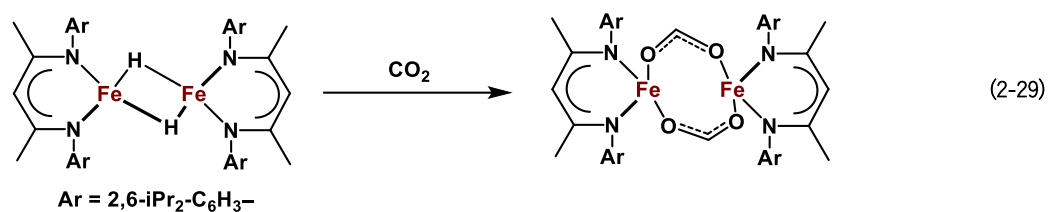
錯体 **16** は、錯体 **11** とギ酸を反応させることで別途合成することが出来る。錯体 **11** と二酸化炭素との反応では、反応速度が遅く選択性も低かったが、ギ酸との反応は定量的に進行した (eq. 2-28)。錯体 **16** の ^1H NMR スペクトルでは、2 種類のホルマート配位子の水素が δ 8.4, 11.7 ppm にブロードなシグナルとして観測された。赤外吸収スペクトルでは、 $\nu(\text{CO})$ に帰属される吸収が $1637, 1672\text{ cm}^{-1}$ に観測された。



多核ヒドリド錯体と二酸化炭素との反応では、しばしば金属-金属間をホルマートが架橋した錯体を得られる。例えば、Holland らは二核鉄ジヒドリド錯体と二酸化炭素が反応し、ビス架橋ホルマート錯体を与えることを報告している (eq. 2-29)。³⁷

³⁷ Yu, Y.; Sadique, A. R.; Smith, J. M.; Dugan, T. R.; Cowley, R. E.; Brennessel, W. W.; Flaschenriem, C. J.; Bill, E.; Cundari, T. R.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6624.

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

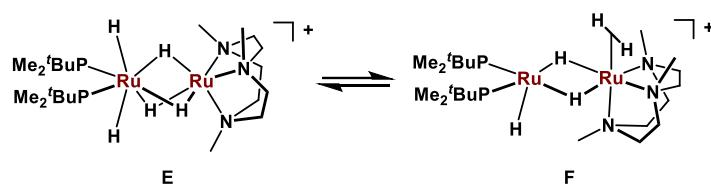


一方、錯体 **11** は末端のヒドリド配位子のみが反応し、架橋ヒドリド配位子は反応に関与しなかった。カルボキシラート配位子が架橋ではなく末端配位となったことは、W 上に配位した基質に対して Cp^*Ru が相互作用しにくいことを表しており、 $\text{P}_3\text{W-RuCp}^*$ の骨格は多核効果を示しにくい構造であることが示唆された。

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

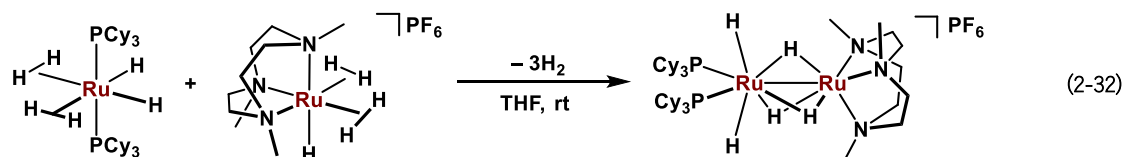
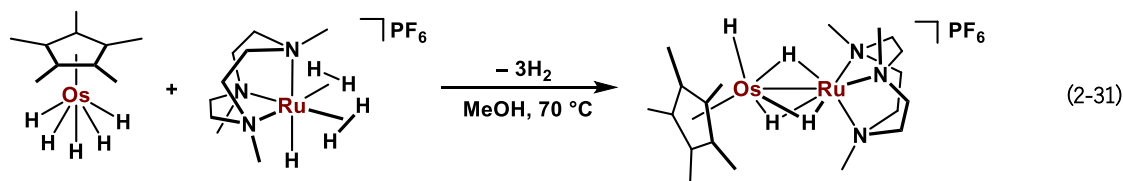
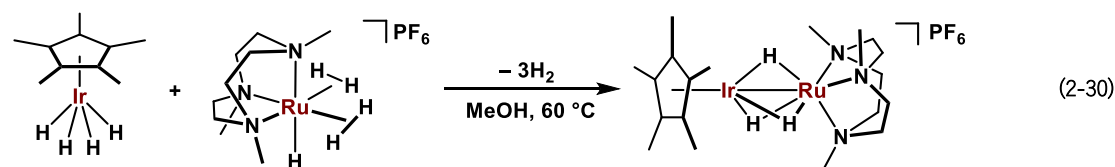
第四節 [Cn*Ru] ユニットを持つ二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成

名村は、1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (=Cn*) とホスフィン配位子の混合配位子型カチオン性二核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $[\text{Cn}^*\text{RuH}_5\text{Ru}(\text{PR}_3)_2]^+$ を合成している。³⁸ ホスフィン配位子が $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ である場合には、架橋トリヒドリド錯体 **E** は溶液中で速やかに分子水素配位子を含む架橋ジヒドリド錯体 **F** へと異性化することが明らかとなった (Scheme 2-9)。Ru 側の支持配位子を変えることで、架橋ヒドリド配位子の性質が変化し、より効率的に多点配位を示しうる異種金属骨格が構築できるものと考え、 $[\text{Cn}^*\text{Ru}]$ ユニットを持つ W/Ru 二核ポリヒドリド錯体の合成を検討した。



Scheme 2-9. $[\text{Cn}^*\text{RuH}_5\text{Ru}(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2]^+$ の平衡

島³⁹ や名村³⁷ は、脱水素により配位不飽和種を与える $[\text{Cn}^*\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)_2](\text{PF}_6)$ (**17**) とポリヒドリド錯体 Cp^*IrH_4 , Cp^*OsH_5 , $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)_2(\text{PR}_3)_2$ を反応させることで、二核ポリヒドリド錯体 $[\text{Cn}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*](\text{PF}_6)$ (eq. 2-30), $[\text{Cn}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{H})\text{OsCp}^*](\text{PF}_6)$ (eq. 2-31), $[\text{Cn}^*\text{RuH}_5\text{Ru}(\text{PR}_3)](\text{PF}_6)$ (eq. 2-32) を合成した。同様に、錯体 **17** と $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{WH}_6$ (**10**) を反応させることで $[\text{Cn}^*\text{Ru}]$ ユニットを持つ W/Ru ポリヒドリド錯体が得られるものと期待される。



³⁸ (a) Namura, K.; Suzuki H. *Organometallics* **2014**, 33, 2968. (b) 名村 響, 学位論文, 東京工業大学 (2014).

³⁹ Shima, T.; Namura, K.; Kameo, H.; Kakuta, S.; Suzuki H. *Organometallics* **2010**, 29, 337.

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 **18** の分子構造

錯体 **18** の THF 溶液に対し、Et₂O をゆっくり拡散させることで得られた赤色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。⁴⁰ 錯体 **18** の分子構造を Figure 2-21 に、主な結合長・結合角を Table 2-9 に示す。

ルテニウム上の支持配位子を除き、錯体 **18** は錯体 **11** とほとんど同じ構造で、W-Ru 結合長は 2.508 Å と短い値となった。Ru まわりは 6 配位の octahedral 構造をとっていた。Cn* との立体反発により、錯体 **11** と比べ僅かにトリメチルホスフィン配位子が外側に傾いていた (錯体 **18**: $\angle P(1)-W(1)-Ru(1)$, $\angle P(3)-W(1)-Ru(1) \approx 110^\circ$; 錯体 **11**: $\angle P(2)-W(1)-Ru(1) \approx 101.7^\circ$)。

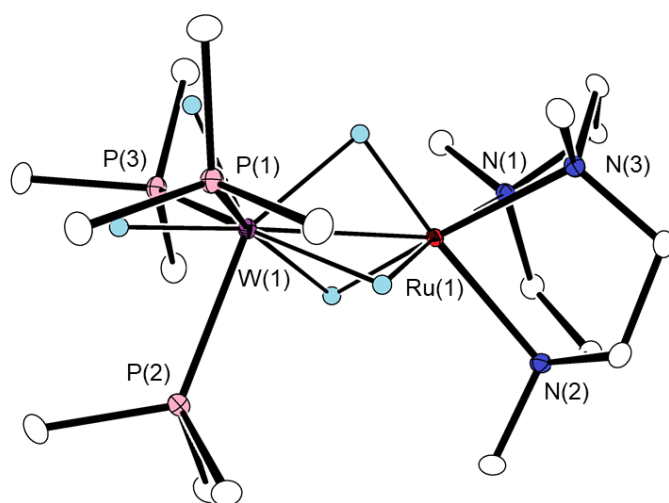


Figure 2-21. 錯体 **18** の分子構造 (30% probability)
(カウンターアニオンの PF₆⁻ は省略した)

Table 2-9. 錯体 **18** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
W(1)-Ru(1)	2.50829(16)				
W(1)-P(1)	2.4295(5)	W(1)-P(2)	2.4241(6)	W(1)-P(3)	2.4354(5)
Ru(1)-N(1)	2.1707(17)	Ru(1)-N(2)	2.1776(16)	Ru(1)-N(3)	2.1683(17)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-W(1)-P(1)	112.698(13)	Ru(1)-W(1)-P(2)	109.403(13)	Ru(1)-W(1)-P(3)	109.087(13)
P(1)-W(1)-P(2)	93.069(18)	P(2)-W(1)-P(3)	96.647(18)	P(3)-W(1)-P(1)	130.779(18)

⁴⁰ 測定は Rigaku Varimax 回折装置を用いて -150 °C で行い、CrysAlis program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は C2/c (#15) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは架橋位・末端位にある残差ピークの座標に指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 **18** の DFT 計算を行った。⁴¹ 錯体 **18** の最適化構造を Figure 2-22 に、結合長の比較を Table 2-10 に示した。得られた最適化構造は、単結晶 X 線構造解析の結果を良く再現していた。錯体 **4** や **11** と同様に W–Ru の WBI は 0.85 (**18**) と大きく、W–Ru 間に強い相互作用があると考えられる。錯体 **11** と **18** はルテニウム上の支持配位子を除き、ほぼ同じ構造だったが、錯体 **11** と異なり、錯体 **18** では架橋ヒドリド配位子がやや Ru 側に位置していた。TACN 配位子の導入によって Ru 上にカチオン電荷が生じ、そのため Ru の Lewis 酸性が向上したためだと考えられる。

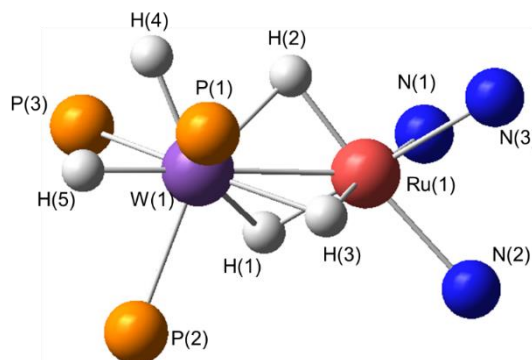


Figure 2-22. 錯体 **18** (カチオン部分) の最適化構造 (Cn*, PMe₃ 上の C, H 原子は除いた)

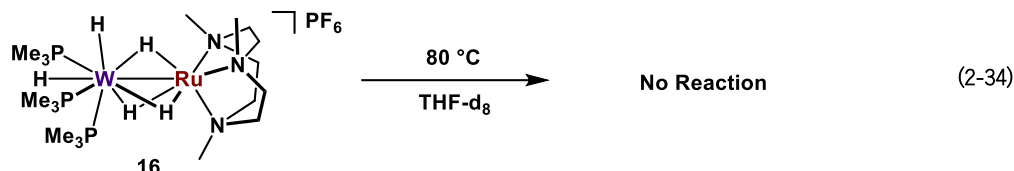
Table 2-10. 錯体 **18** の主な結合長 (実測値・計算値) と WBI

	Bond lengths (Å)			Bond lengths (Å)	
	Exp.	Calcd. (WBI)		Exp.	Calcd. (WBI)
W(1)–Ru(1)	2.508	2.544 (0.8509)	W(1)–P(1)	2.430	2.456 (0.8986)
W(1)–H(1)	1.96	2.025 (0.4576)	W(1)–P(2)	2.424	2.450 (0.9226)
W(1)–H(2)	2.02	1.996 (0.4332)	W(1)–P(3)	2.435	2.456 (0.8865)
W(1)–H(3)	2.00	1.992 (0.4632)	Ru(1)–H(1)	1.67	1.748 (0.4040)
W(1)–H(4)	1.73	1.737 (0.7979)	Ru(1)–H(2)	1.69	1.736 (0.4217)
W(1)–H(5)	1.66	1.754 (0.7671)	Ru(1)–H(3)	1.76	1.741 (0.3936)
Ru(1)–N(1)	2.171	2.199 (0.3500)	H(4)–H(5)	1.83	1.911 (0.0251)
Ru(1)–N(2)	2.178	2.206 (0.3418)			
Ru(1)–N(3)	2.168	2.196 (0.3505)			

⁴¹ 構造最適化に関しては単結晶 X 線構造解析により得られた構造 (カチオン部分) を初期構造とし、汎関数 ωB97X-D、基底関数 W, Ru: SDD, P: 6-31G(d), ヒドリド配位子 : 6-311G++(p), その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

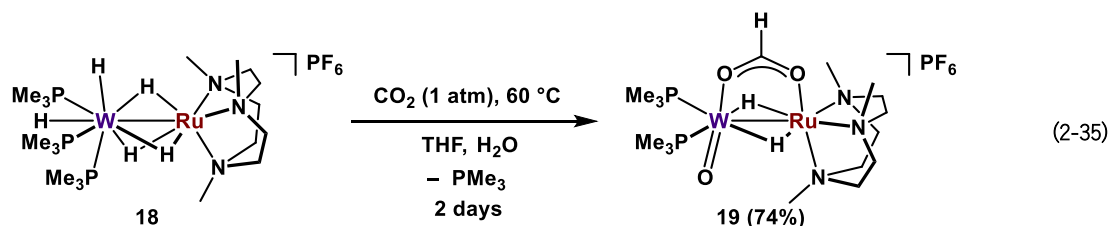
第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 **18** は錯体 **11** と同様に熱的に安定であり、80 °C でも脱水素は進行せず、またエチレンとも全く反応しなかった。末端ヒドリド配位子と架橋ヒドリド配位子が交換しないこと、中心金属の酸化数が W(IV)-Ru(II) と還元されにくいことから、脱水素反応が進行しなかったためだと考えられる (eq. 2-34)。



錯体 **18** と二酸化炭素との反応

錯体 **18** の THF 溶液に対し 1 気圧の二酸化炭素を作用させたところ、1 分子の二酸化炭素が挿入反応し、架橋ホルマー錯体 $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{W}(=\text{O})(\mu\text{-O}_2\text{CH})_2(\mu\text{-H})_2\text{RuCn}^*$ (**19**) が得られた (eq. 2-35)。この反応では、1 分子のトリメチルホスフィンと水素が解離した。また、系中に存在する微量の水と反応したためと考えられるが、W 上に末端オキソ配位子が形成された。錯体 **19** は ^1H , ^{31}P NMR スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。赤外吸収スペクトルでは、架橋ホルマー配位子の $\nu(\text{CO})$ に帰属されるシグナルが $1573, 1585\text{ cm}^{-1}$ に観測された。



錯体 **19** の THF 溶液に Et_2O をゆっくり拡散させることで得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。⁴² 錯体 **19** の分子構造を Figure 2-23 に、主な結合長・結合角を Table 2-11 に示す。結晶構造から、タングステン上に 2 つのトリメチルホスフィンと酸素原子が配位し、ホルマーが W-Ru 間を架橋配位していることを確認した。

⁴² 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。単位格子中に二つの独立な分子を含んでいた。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは架橋位にある残差ピークの座標に指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

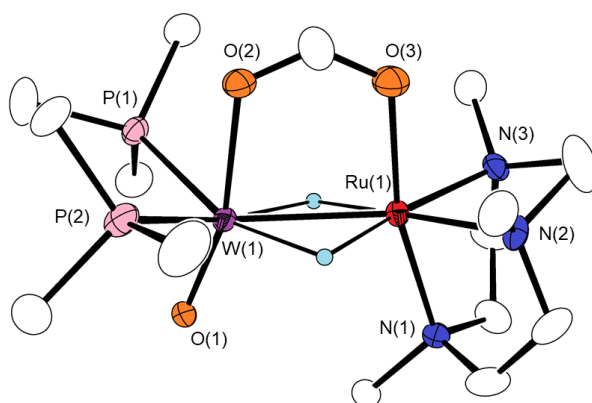


Figure 2-23. 錯体 19 の ORTEP 図 (30 % probability, PF_6^- は除いた)

Table 2-11. 錯体 19 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

mole 1					
Bond Lengths (Å)					
W(1)-Ru(1)	2.6103(9)	W(1)-O(1)	1.710(6)	W(1)-O(2)	2.218(7)
W(1)-P(1)	2.468(3)	W(1)-P(2)	2.459(3)	Ru(1)-O(3)	2.102(7)
Ru(1)-N(1)	2.115(7)	Ru(1)-N(2)	2.149(8)	Ru(1)-N(3)	2.158(8)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-W(1)-P(1)	124.58(7)	Ru(1)-W(1)-P(2)	124.43(8)	Ru(1)-W(1)-O(1)	114.0(2)
Ru(1)-W(1)-O(2)	81.6(2)	O(2)-W(1)-P(1)	78.2(2)	O(2)-W(1)-P(2)	74.3(2)
W(1)-Ru(1)-N(1)	105.1(2)	W(1)-Ru(1)-N(2)	140.1(2)	W(1)-Ru(1)-N(3)	138.3(2)
W(1)-Ru(1)-O(3)	88.3(2)	O(3)-Ru(1)-N(2)	86.6(3)	O(3)-Ru(1)-N(3)	87.4(3)
mole 2					
Bond Lengths (Å)					
W(2)-Ru(2)	2.5984(9)	W(2)-O(4)	1.725(6)	W(2)-O(5)	2.223(6)
W(2)-P(3)	2.464(3)	W(2)-P(4)	2.460(3)	Ru(2)-O(6)	2.131(7)
Ru(2)-N(4)	2.126(8)	Ru(2)-N(5)	2.125(10)	Ru(2)-N(6)	2.137(11)
Bond Angles (°)					
Ru(2)-W(2)-P(3)	126.36(7)	Ru(2)-W(2)-P(4)	124.20(7)	Ru(2)-W(2)-O(4)	113.5(2)
Ru(2)-W(2)-O(5)	82.23(19)	O(5)-W(2)-P(3)	79.11(19)	O(5)-W(2)-P(4)	74.13(18)
W(2)-Ru(2)-N(4)	105.2(2)	W(2)-Ru(2)-N(5)	137.2(3)	W(2)-Ru(2)-N(6)	142.2(4)
W(2)-Ru(2)-O(6)	87.6(2)	O(6)-Ru(2)-N(5)	86.4(3)	O(6)-Ru(2)-N(6)	87.0(4)

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

W=O 結合距離は、これまで報告されているオキソ錯体の範囲内 (1.627-1.764 Å) であった。⁴³ また、W–Ru 結合長は 2.604 Å と、錯体 **18** と比較しやや伸長していた (錯体 **18**: 2.544 Å)。W, Ru まわりはそれぞれ octahedral 構造の配位構造をとっていた。

錯体 **19** の結晶構造を基に、DFT 計算を行った。⁴⁴ 錯体 **19** の最適化構造を Figure 2-24 に、結合長の比較を Table 2-12 に示した。得られた最適化構造は、単結晶 X 線構造解析の結果を良く再現していた。

W–Ru 結合の WBI は、錯体 **18** (0.899) と比べ減少した。また、架橋ホルマート配位子の C–O 結合の結合長・WBI や M–O 結合の WBI は、タングステン側とルテニウム側で大きな差は見られなかった。

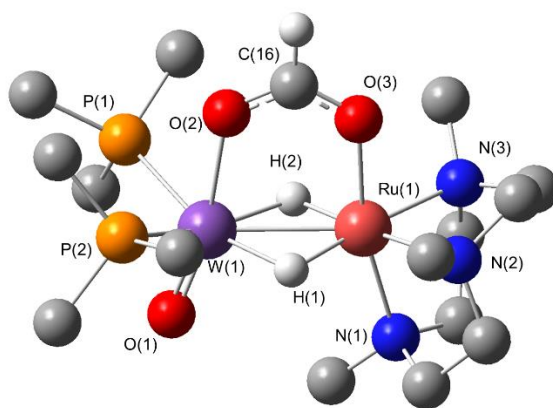


Figure 2-24. 錯体 **19** の最適化構造 (Cn*, PMe₃ 上の C, H 原子は除いた)

Table 2-12. 錯体 **19** の結晶構造と最適構造の結合長と Wiberg bond indices

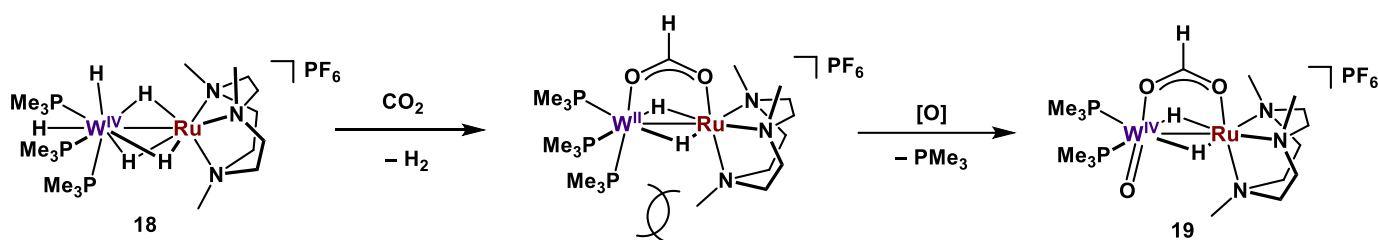
	Bond lengths (Å)			Bond lengths (Å)	
	exp. (Å)	calcd. (WBI)		exp. (Å)	calcd. (WBI)
W(1)-Ru(1)	2.604	2.666 (0.621)	Ru(1)-N(1)	2.121	2.167 (0.421)
W(1)-P(1)	2.466	2.488 (0.832)	Ru(1)-N(2)	2.137	2.169 (0.375)
W(1)-P(2)	2.460	2.487 (0.834)	Ru(1)-N(3)	2.148	2.175 (0.371)
W(1)-O(1)	1.718	1.736 (2.104)	Ru(1)-O(3)	2.117	2.136 (0.429)
W(1)-O(2)	2.221	2.289 (0.389)	Ru(1)-H(1)	1.71	1.759 (0.418)
W(1)-H(1)	1.94	1.937 (0.455)	Ru(1)-H(2)	1.73	1.765 (0.413)
W(1)-H(1)	1.90	1.940 (0.461)	O(3)-C(16)	1.215	1.274 (1.410)
O(2)-C(16)	1.253	1.282 (1.352)			

⁴³ The Cambridge Structural Database (CSD)

⁴⁴ 構造最適化に関しては単結晶 X 線構造解析により得られた構造 (カチオン部分) を初期構造とし、汎関数 ωB97X-D、基底関数 W, Ru: SDD, P: 6-31G(d), ヒドリド配位子 : 6-311G++(p), その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

錯体 **18** と二酸化炭素との反応では、挿入反応の他にホスフィン配位子と水素分子の脱離、タングステン中心の酸化反応が進行した。特に、生成するホルマート配位子が 2 つの金属中心に架橋した構造を与えたが、これは TACN 配位子が導入されることで Ru の Lewis 酸性が向上したことでカルボキシラートが配位しやすくなったためだと考えられる。また、Cp* が支持配位子だった場合と比べ、1 分子の CO₂ が挿入したホルマート錯体から脱水素がしやすくなり、与える生成物に変化したと考えられる。脱水素することで生成する空配位座を埋めるようホルマート配位子が架橋すると考えられるが、これにより発生するトリメチルホスフィン配位子と Cn* との立体反発を避けるようにトリメチルホスフィンが脱離し、酸素原子が配位したものと思われる (Scheme 2-10)。

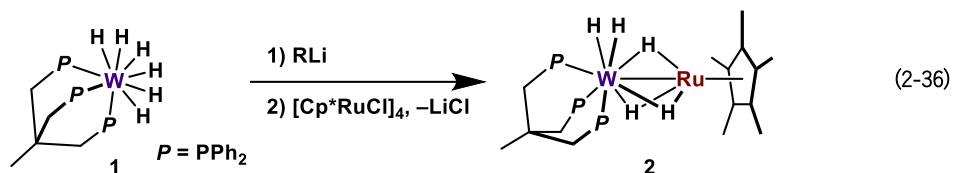


Scheme 2-10. 錯体 **19** の推定生成機構

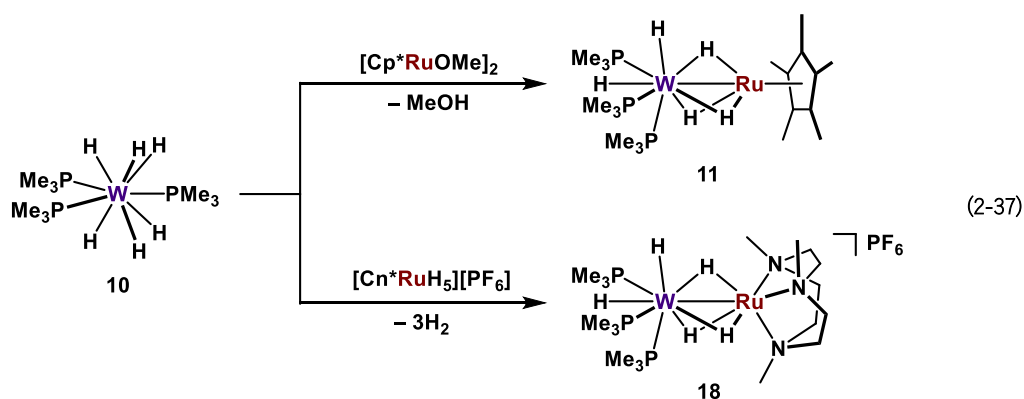
二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

第五節 結言

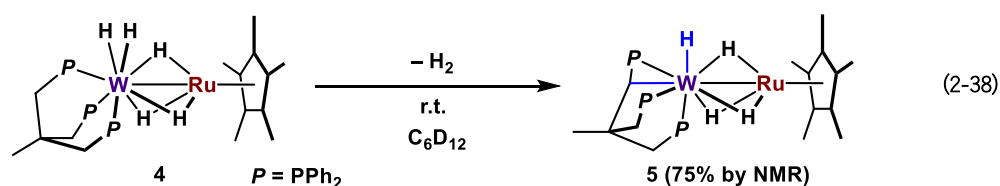
三座キレートホスフィン配位子を支持配位子とした単核のタングステンポリヒドリド錯体とルテニウム錯体を組み合わせることで、[(triphos)W] ユニットを持つ W/Ru 二核ポリヒドリド錯体 **4** を合成した (eq. 2-36)。



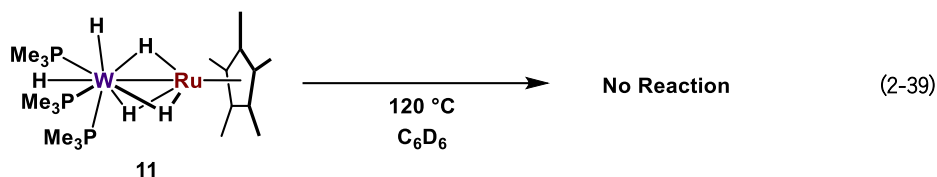
また、トリメチルホスフィンを支持配位子としたタングステンのポリヒドリド錯体とルテニウム錯体を組み合わせることで、[(Me₃P)₃W] ユニットを持つ W/Ru 二核ポリヒドリド錯体 **11, 18** を合成した (eq. 2-37)。



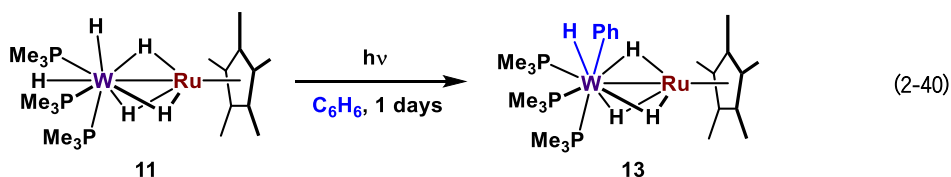
先行研究の Cp*WH₃(μ-H)₃RuCp* で観測されていた二量化反応は、W 上の置換基をホスフィンに置換した錯体 **4, 11, 18** では全く観測されなかった。しかしながら、triphos 錯体 **4** は配位子上での C-H 結合切断が進行し、シクロメタル化体 **5** を与えた (eq. 2-38)。一方、PMe₃ 錯体 **11, 18** は熱的に安定であり、高温でもヒドリド配位子は脱離することはない (eq. 2-39)。Cp*WH₃(μ-H)₃RuCp* はオレフィン類とも反応することが知られているが、錯体 **11, 18** はエチレンとも反応は進行しなかった。これは Cp*W ユニットから (Me₃P)₃W ユニットに置換されることで、末端ヒドリド配位子が 3 つから 2 つへ、タングステンとルテニウムの酸化数の合成は +8 価から +6 価へとやや低原子価となり、ヒドリド配位子の還元的脱離が進行しづらくなったためだと考えられる。



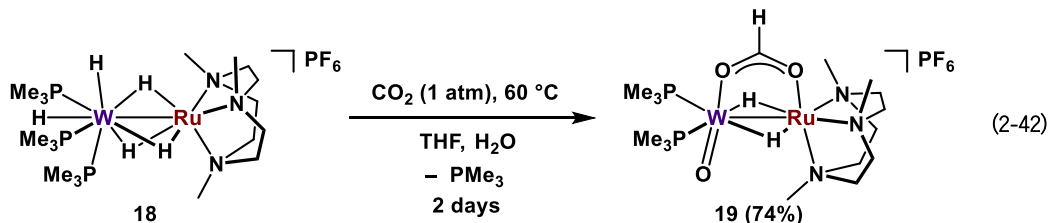
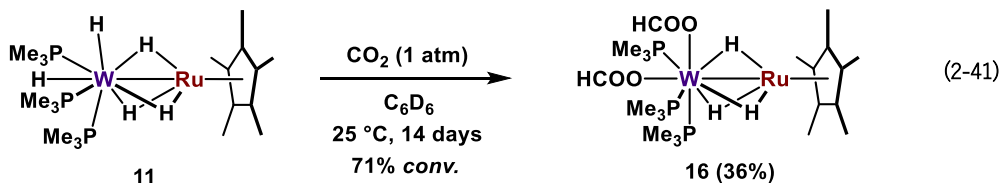
第二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応



錯体 **11** の光反応では、ベンゼンの C-H 結合が切断され、フェニル錯体 **13** を与えた (eq. 2-40)。この反応では、一度 W-H 結合が均等開裂し、常磁性種が生成した後、ベンゼンと反応したと考えられる。



錯体 **11** と二酸化炭素との反応では、2 つの末端ヒドリドに二酸化炭素が挿入したビスホルマート錯体 **16** を与えた (eq. 2-41)。一方、カチオン性錯体 **18** と二酸化炭素との反応では、挿入反応により生成するホルマートが架橋した錯体 **19** を与えた (eq. 2-42)。



多点配位作用を示す異種金属反応場を構築するため、支持配位子の嵩高さと電子数に着目し、新規 W/Ru 二核ポリヒドリド錯体合成を行ったが、2 つの金属が小分子に作用する反応はほとんど観測されなかった。 $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ ユニットを $[\text{Cn}^*\text{Ru}]$ ユニットに置き換えた錯体 **18** の場合のみ、二酸化炭素との反応でカルボキシラートが架橋した錯体を得られたが、これは Ru 側をカチオン性にすることで W との電子状態の差が縮まったためだと考えられる。

二章 タングステン上にホスフィン配位子を有する二核 WRu ポリヒドリド錯体の合成と反応

第 3 章

二核 WRu ビスイミド錯体の合成と反応

第一節 緒言

架橋イミド錯体

イミド配位子は強い σ -, π -供与性配位子であり、2つの金属間に架橋した場合、Figure 3-1 のような、様々な配位様式をとることが知られている。イミド配位子の π 電子が金属中心に多電子供与することで高原子価な金属中心や配位不飽和な状態を安定

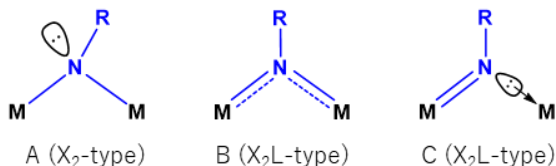
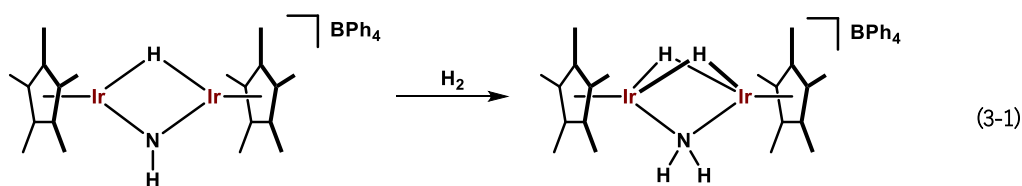


Figure 3-1. イミド配位子の架橋様式

化することができる。¹ また、低原子価の遷移金属フラグメントとイミド配位子を結びつけることで、電子豊富な反応性の高い多核錯体が得られると期待される。架橋イミド錯体の金属-窒素結合を利用した小分子の活性化が報告されており、碓屋らは二核ロジウム、二核イリジウムの架橋イミド錯体が水素をヘテロリティックに活性化し、架橋ヒドリドとアミドプロトンを生成することを報告している (eq. 3-1)。² また松坂らによって、二核ルテニウム架橋イミド錯体の Ru-N 結合に不飽和結合が挿入する反応も報告されている。³



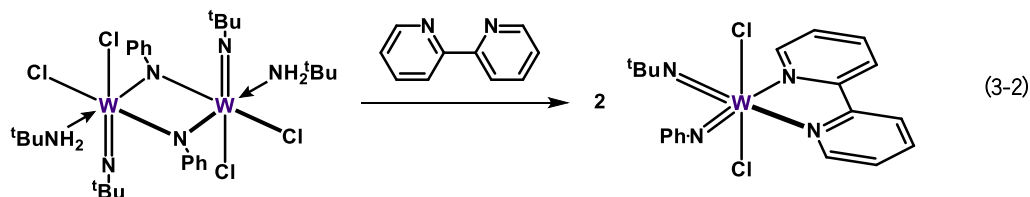
架橋イミド配位子は窒素原子の金属への結合様式によって配位の強さが変化する。例えば Schrock らは単核錯体の二量化により生成する $[\text{Mo}(\mu\text{-NAr})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ は二核骨格で安定に存在し、オレフィンやホスフィンとは反応せずフラグメンテーションを起こさないことを報告している。これはイミド配位子がそれぞれの金属と σ 結合し、さらに窒素上の孤立電子対が配位不飽和な金属中心へ π 供与している B type の配位様式であり、二核骨格が強固に維持されているためである。⁴ 一方で、単核イミド錯体上の孤立電子対がもう一つの金属に配位している C type の架橋様式では配位結合部位が容易に解離することが知られており、C type の架橋様式を持つ $[\text{WCl}_2(\mu\text{-NPh})(=\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}_2^t\text{Bu})]_2$ は、ビピリジンとの反応により容易に単核種へフラグメンテーションを起こすことが報告されている (eq. 3-2)。⁵

¹ (a) Li, Y.; Wong, W.-T. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 191. (b) Sharp, P. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2647. (c) Brask, J. K.; Chivers, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3960. (d) Wigley, D. E. *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 239. (e) Eikey, R. A.; Abu-Omar, M. M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 83. (f) Lorber, C. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 76.

² (a) Ishiwata, K.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5001. (b) Kimura, T.; Koiso, N.; Ishiwata, K.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8880.

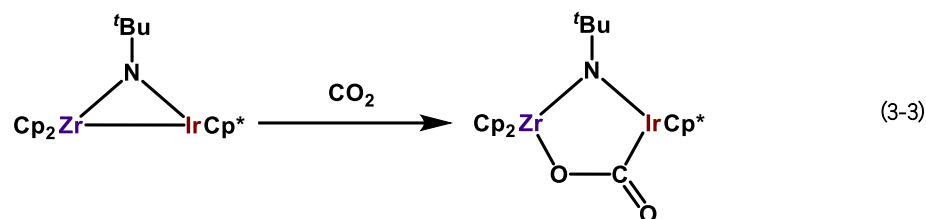
³ Takemoto, S.; Kobayashi, T.; Ito, T.; Inui, A.; Karitani, K.; Katagiri, S.; Masuhara, Y.; Matsuzaka, H. *Organometallics* **2016**, 30, 2160.

⁴ Robbins, J.; Bazan, G. C.; Murdzek, J. S.; O'Regan, M. B.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1991**, 10, 2902.



異種金属架橋イミド錯体

配位不飽和な単核の末端イミド錯体では、イミド配位子上の孤立電子対がもう一分子の金属中心に配位することで二量化するため、単核イミド錯体を原料とした多くの架橋イミド錯体の合成が報告されている。しかし、前駆体同士の二量化が起こりやすくなるため、単核イミド錯体を用いて異種金属骨格を構築することは困難となり、その反応性まで調査されている例は限られている。また、2つの金属の性質が異なるほど、それぞれの金属中心に対するイミド配位子の結合に偏りが生じてしまうため、単核種へと分解しやすくなってしまふと考えられる。しかし、強固に架橋した異種金属架橋イミド錯体を合成できれば、金属間の異方性を活かした反応性を示す異種金属反応場の形成が期待できる。実際、Bergman らは Zr-Ir からなる二核イミド錯体を合成し、二酸化炭素などの小分子を位置選択的に活性化することを報告している (eq. 3-3)。⁶



異種金属架橋イミド錯体の合成手法

異種金属架橋イミド錯体の合成手法について紹介する。ポリヒドリド錯体と同様に、単核のイミド錯体と配位不飽和種との反応により合成する手法 (①) や脱塩カップリング (②) の他に、2 種類の単核アミド錯体に一級アミンを作用させることで連結する方法 (③)、すでに合成されている異種金属錯体に対しイミド配位子を導入する手法 (④) が報告されている。

①単核イミド錯体と配位不飽和な錯体との反応による合成

Bergman らが報告している Zr-Ir イミド錯体や Pt-Ir 錯体⁷ や、Hou らが報告している

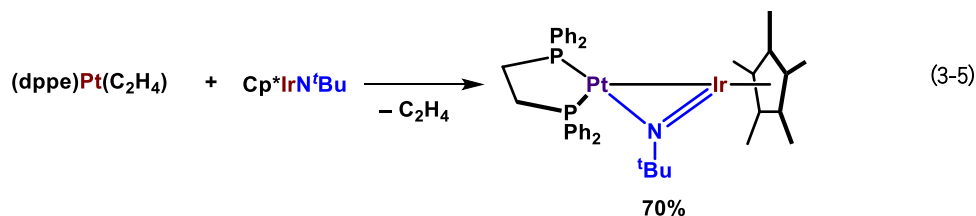
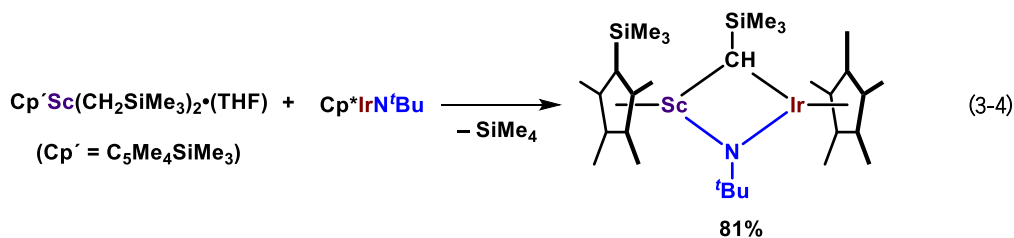
⁵ For example, Clark, G. R.; Nielson, A. J.; Rickard, C. E. F. *Polyhedron* **1988**, 7, 117.

⁶ (a) Baranger, A. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7890. (b) Baranger, A. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3822. (c) Hanna, T. A.; Baranger, A. M.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11363.

⁷ Glueck, D. S.; Wu, J.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2041.

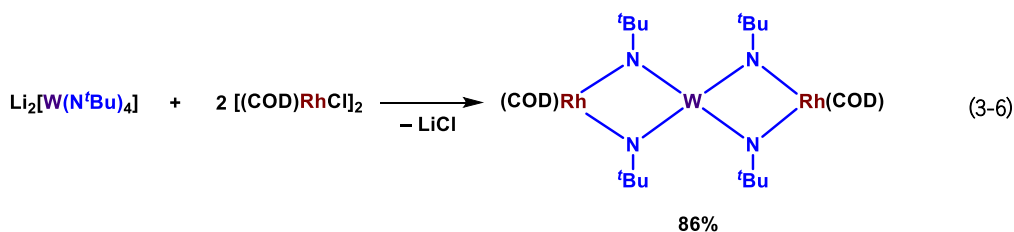
三章 二核 WRu ビスイミド錯体の合成と反応

Ln-Ir イミド錯体 (Ln = Lu, Sc)⁸ は、イリジウムの単核イミド錯体 Cp*IrN^tBu に配位不飽和種を反応させることで合成されている (eq. 3-4, eq. 3-5)。このイリジウム錯体は 16 電子と配位不飽和ながら、イミド上の孤立電子対の寄与による配位不飽和性の緩和や *tert*-ブチル基による立体的な保護のために二量化しない。そのため、様々な単核種とのカップリングが可能である。これまでは主に Cp*IrN^tBu を用いた反応しか報告されていないが、配位不飽和な単核イミド種を安定に合成することで様々な異種金属架橋イミド錯体の合成へと展開できるものと思われる。



②脱塩カップリングによる合成

ジアニオン性のタングステンイミド錯体とハライド錯体と反応させることで脱塩カップリングが進行し、Rh₂W や Pd₂W の金属組成を持つ直線型三核イミド錯体が得られることが報告されている (eq. 3-1)。⁹ このように脱塩カップリングにおいても、高収率で異種金属錯体の合成が可能となる。



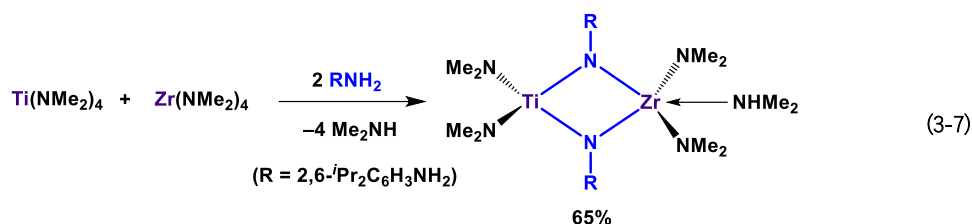
③複数のアミド錯体と一級アミンとの反応による合成

Lorber らは、チタンのアミド錯体とジルコニウムのアミド錯体に対して一級アミンを作用させることで、Ti-Zr 架橋イミド錯体を合成している (eq. 3-2)。¹⁰ しかし、本反応はアミンに対する親和性の高い 4 族錯体間の反応にしか用いられておらず、族の異なる金属間への適用は報告されていない。

⁸ Shima, T.; Yanagi, T.; Hou, Z. *New J. Chem.* **2015**, 39, 7608.

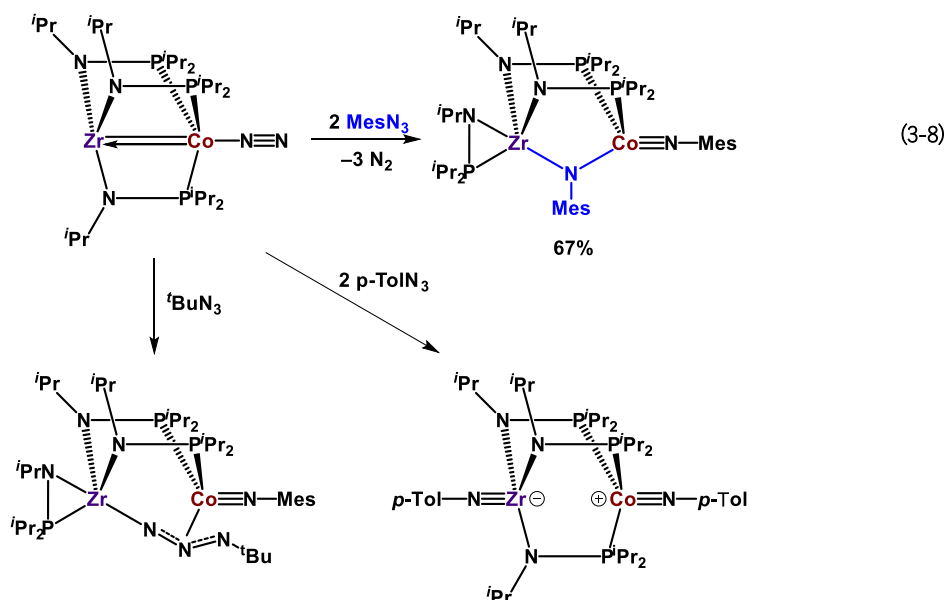
⁹ Choujaa, H.; Cosham, S. D.; Johnson, A. L.; Kafka, G. R.; Mahon, M. F.; Masters, S. L.; Molloy, K. C.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Wann, D. A. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2289.

¹⁰ Lorber, C.; Vendier, L. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9927.



④異種金属錯体へのイミド配位子の導入

異種金属錯体に対してアジドを反応させることで架橋イミド錯体が生成することが報告されている。Thomas らは NP 二座配位子で架橋された Zr-Co 二核錯体とメシチルアジドとの反応から、架橋位にイミドが配位した二核錯体を合成している (eq. 3-3)。¹¹ しかし、*tert*-ブチルアジドや *p*-トリルアジドなどの他のアジドを用いた場合には架橋イミド錯体は得られていないなど、本手法の適用範囲は限られている。



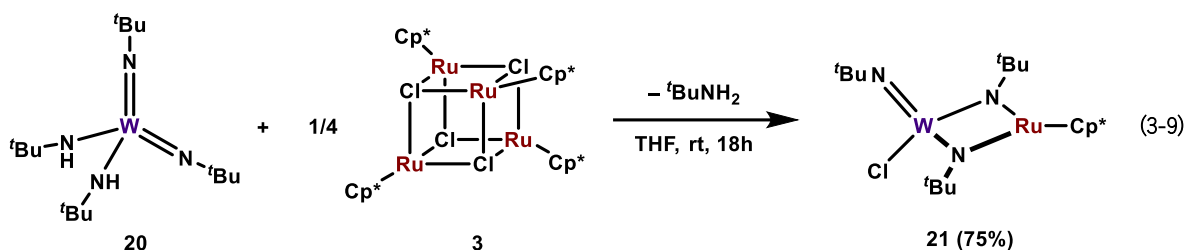
これらの合成法の中で、①の手法が最も前駆体合成が容易で、かつ高選択的に異種金属錯体を与えることから、タングステンの単核イミド錯体と配位不飽和なルテニウムを組み合わせることで、これまで報告例のないタングステンとルテニウムからなる二核架橋イミド錯体の合成を検討した。また、得られる W/Ru 二核イミド錯体について、その反応性を調査することを本章の目的とした。

¹¹ Wu, B.; Sánchez, R. H.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10021.

第二節 二核 WRu ビスイミド錯体の合成

(^tBuN)(Cl)W(μ-N^tBu)₂RuCp* (21) の合成

安定な単核イミド錯体として W(=N^tBu)₂(-NH^tBu)₂ (20)¹² が報告されており、これを前駆体とした配位不飽和種との反応(手法①)を検討した。配位不飽和なルテニウム錯体として [Cp*RuCl]₄ (3) を用い、W:Ru=1:1 となるように THF 中で混合したところ、2 つのイミド配位子が W-Ru 間に架橋したビスイミド錯体 21 が生成した (eq.3-9)。錯体 21 はジエチルエーテル中、-30 °C で静置することで赤色結晶として析出した。錯体 21 は ¹H, ¹³C NMR, 元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。



錯体 21 の分子構造

錯体 21 の MeCN/Et₂O 混合溶液を -30 °C で静置することで得られた赤色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。¹³ 錯体 21 の分子構造を Figure 3-2 に、原子間距離・結合角を Table 3-1 に示す。

3 つのイミド配位子のうち、2 つのイミド配位子は W-Ru 間に架橋し、残りのイミド配位子がタングステン上に末端配位していた。配位不飽和な金属中心に対して架橋イミド配位子の孤立電子対が電子供与するため、2 つの金属と架橋イミド配位子はほぼ同一平面上に位置しており、N(1)-W(1)-Ru(1)-N(2) の二面角は 172.0° であった。また、末端イミド配位子も孤立電子対が W へ電子供与することで W(1)-N(3)-C(19) 角が 167.8° と直線に近くなっていた。反応前は Ru に配位していたクロロ配位子は、錯体 21 では W 上へと移動していた。錯体 21 の W-Ru 結合は 2.6986(4) Å と、ポリヒドリド錯体 4 や 11 の結合長 (ca. 2.55 Å) と比較すると長かったものの、カルボニルクラスターの結合長 (ca. 3.00 Å) と比べると 0.3 Å ほど短かった。イミド配位子の孤立電子対の電子供与を考慮しても、錯体

¹² (a) Nugent, W. A.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 777. (b) De Lima, G. M.; Duncalf, D. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 4884.

¹³ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は直方晶系に属し、空間群は P2₁2₁2₁ (#19) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

21 の電子数は 32 電子と配位不飽和であり、形式的には W–Ru 間に二重結合を持つことで配位飽和な構造となる。このため、2 つの架橋イミド配位子と W–Ru 間の多重結合性の相互作用のため、W–Ru 結合は短くなったものと思われる。

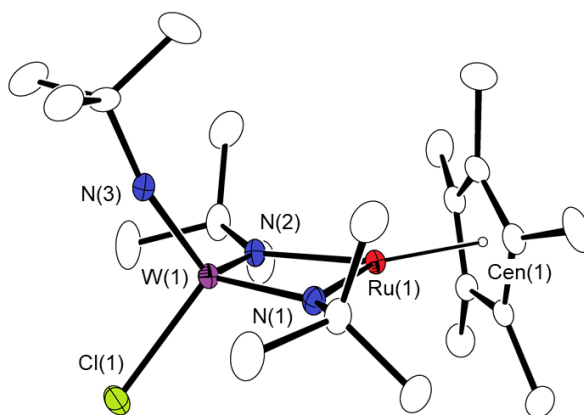
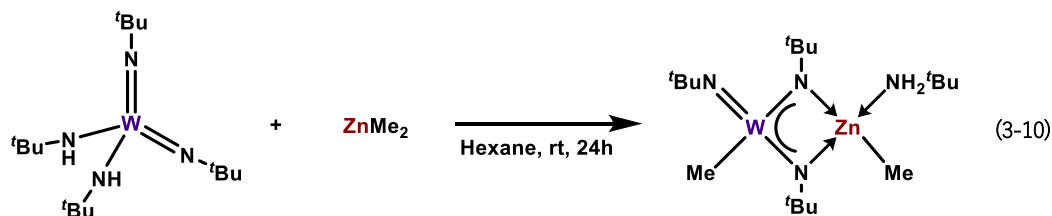


Figure 3-2. 錯体 **21** の分子構造 (30% probability)

Table 3-1. 錯体 **21** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
W(1)-Ru(1)	2.6986(4)	Ru(1)-Cen(1)	1.824	W(1)-N(1)	1.856(4)
W(1)-N(2)	1.853(4)	W(1)-N(3)	1.764(4)	W(1)-Cl(1)	2.3324(13)
Ru(1)-N(1)	2.070(4)	Ru(1)-N(2)	2.069(4)		
Bond Angles (°)					
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	179.29	Ru(1)-W(1)-N(3)	124.41(14)	Ru(1)-W(1)-Cl(1)	128.43(4)
W(1)-N(3)-C(19)	168.0(4)				

錯体 **21** の生成過程では、1 分子の *tert*-ブチルアミンの脱離とクロロ配位子の転位が起こる。類似の反応として、Molloy らは $W(=N^tBu)_2(NH^tBu)_2$ と $ZnMe_2$ との反応で、メチル基の転位を伴って、2 つのイミド配位子によって架橋された異種金属錯体を得られることを報告している (eq. 3-10)。⁹



上記の反応の生成物である $Me^tBuHN)_2(^tBuN)W(\mu-N^tBu)Zn(NH_2^tBu)Me$ は、Zn と架橋イミド窒素の結合距離と Zn とアミンとの結合距離がほとんど等しいことから、この錯体は

$[\text{Me}(\text{tBuN})\text{W}(\text{N}(\text{tBu})_2)]^-$ が $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{tBu})\text{Me}]^+$ に配位した構造であり、Zn と架橋イミド配位子間の結合状態はいずれも $\text{N}:\rightarrow\text{Zn}$ の配位結合であると考えている。一方、錯体 **21** の Ru–N 結合はおよそ 2.07 Å であり、一般的な Ru–アミンの配位結合の距離 (ca. 2.2 Å)¹⁴ よりも短いことから、配位結合よりはむしろ σ 結合に近い構造と考えられる。錯体 **21** の DFT 計算では¹⁵、W–N, Ru–N 結合の WBI の値はおよそ 1.5, 0.6 であり (Table 3-2)、錯体 **21** の架橋イミド配位子は B type と C type の架橋様式を持つ極限構造だと考えられる (右図)。一節で述べたように C type の架橋様式は配位結合が解離しやすいことから、錯体 **21** の 2 つの架橋イミド配位子は、片方は 2 つの金属を強固に架橋し、もう片方は hemilabile な配位子として機能することが示唆された。また、この構造からは金属中心の価数は W(VI)–Ru(II) であると推定される。

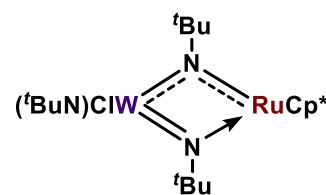


Table 3-2. 錯体 **21** の主な結合長 (Å) と WBI

	Bond Length (Å)		WBI
	(Exp.)	(Calcd.)	
W(1)-Ru(1)	2.699	2.739	0.355
W(1)-N(1)	1.856	1.859	1.494
W(1)-N(2)	1.853	1.864	1.478
W(1)-N(3)	1.764	1.767	1.970
W(1)-Cl(1)	2.332	2.362	1.013
Ru(1)-N(1)	2.070	2.104	0.570
Ru(1)-N(2)	2.069	2.095	0.588
Ru(1)-Cen(Cp*)	1.824	1.835	

¹⁴ The Cambridge Structural Database (CSD)

¹⁵ 構造最適化に関しては X 線構造解析により得られた構造を初期構造とした。汎関数 ωB97X-D、基底関数 W,Ru : SDD, Cl : 6-31G (d), その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

Figure 3-3 には DFT 計算による錯体 **21** の最適化構造と HOMO, LUMO の図を、Figure 3-4 には特徴的な占有軌道について図示した。HOMO や LUMO では、ルテニウムの d 軌道の寄与が強く反映されていた。また占有軌道では、架橋イミドと金属中心との π 相互作用が HOMO-3, -4, -7, -8 に、末端イミドとタングステンとの π 相互作用が HOMO-6, -7 に見られた。HOMO-5 の軌道では 2 つの金属の d 軌道間の相互作用が観察され、W-Ru 間に結合性の相互作用が存在することが示唆された。

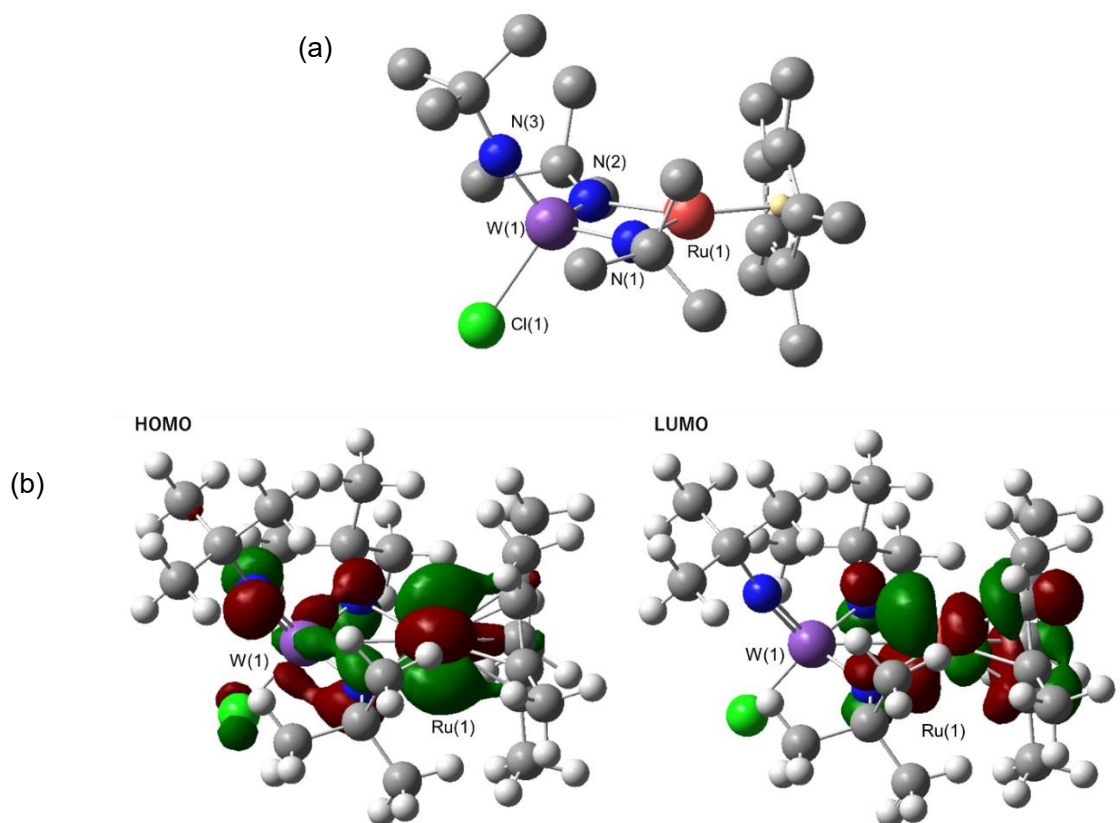


Figure 3-3. (a) 錯体 **21** の最適化構造（水素原子を除いた）

(b) 錯体 **21** の HOMO と LUMO (isovalue: 0.04)

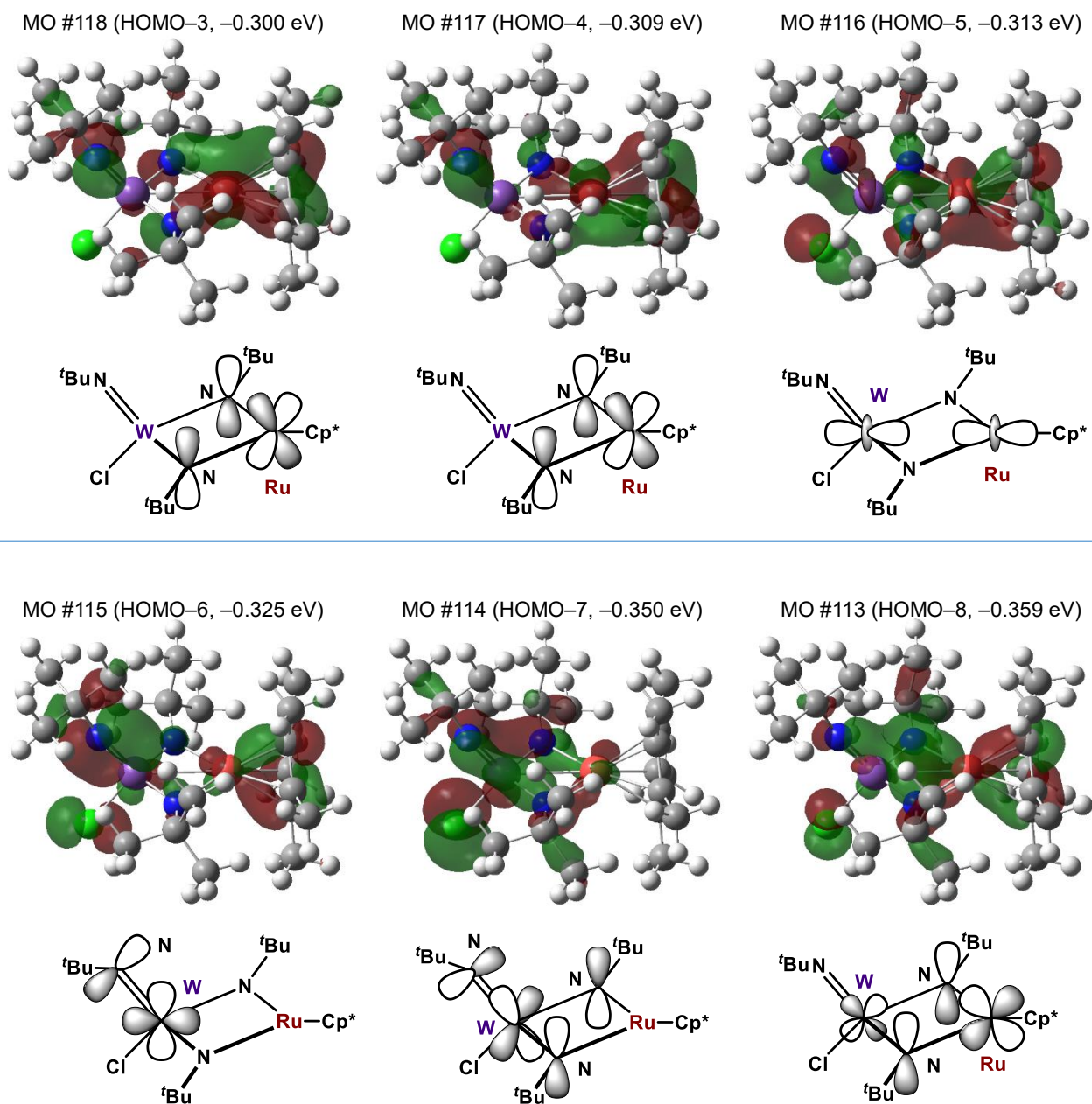


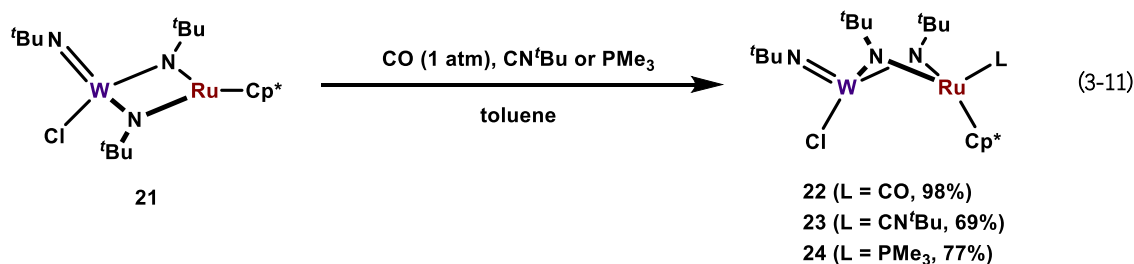
Figure 3-4. 錯体 21 の特徴的な分子軌道 (isovalue: 0.04)

第三節 二核 WRu ビスイミド錯体の Ru 上での反応

イミド配位子の孤立電子対の電子供与を考慮しても、錯体 **21** の金属中心の電子数は 32e と配位不飽和である。Figure 3-3 (b) に示したように LUMO の軌道には Ru の d 軌道が大きく寄与していることから、2 電子ドナーとの反応はルテニウム上で進行すると予測される。

錯体 **21** と L 型配位子との反応

錯体 **21** のトルエン溶液に対し 1 気圧の一酸化炭素を導入したところ、溶液の色は速やかに赤色から黄色へ変化し、Ru 上に一酸化炭素が配位した (^tBuN)(Cl)W(μ-N^tBu)₂Ru(L)Cp* (**22**: L=CO) が生成した。類似のイソシアニド錯体 (**23**: L=CN^tBu)、ホスフィン錯体 (**24**: L=PMe₃) についても同様に合成した (eq. 3-11)。錯体 **22, 23** は ¹H, ¹³C NMR スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。錯体 **24** は ¹H, ¹³C, ³¹P NMR スペクトル、元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。錯体 **24** の ¹H NMR スペクトルでは、Cp* 基のシグナルが PMe₃ とのカップリングによって、ダブルレットとして観測された (*J*_{PH} = 2 Hz)。



錯体 **22-24** の分子構造

錯体 **22**¹⁶, **23**¹⁷, **24**¹⁸ の単結晶 X 線構造解析を行った。錯体 **22-24** の分子構造を Figure 3-5 に、原子間距離・結合角を Table 3-3 に示す。

錯体 **22-24** の結晶構造では、それぞれ L 型配位子がルテニウム上に配位していた。また、Ru 中心は配位飽和なルテニウム錯体に典型的な三脚ピアノ椅子型構造となった。L 型配位子が配位することで、Cp* 配位子が傾き ($\angle W(1)-Ru(1)-Cen(1) = 127.66^\circ$ (**22**), 129.68° (**23**), 130.66° (**24**)), Cp* 配位子との立体反発を避けるように WRuN₂ コアも平面構造からバタフライ構造となった。タングステン上のイミド配位子の $\angle W(1)-N(3)-C(19)$ は $175.1(5)^\circ$, $177.6(7)^\circ$, 176.1° と、錯体 **21** (168.0°) と比較し、より直線に近づいた。これは、 π 受容性の配位子への逆供与により減少した金属中心の電子密度を補うため、末端イミド配位子の孤立電子対の電子供与の寄与が大きくなったためだと考えられる。

¹⁶ 錯体 **22** の THF 溶液を室温下静置することで得られた黄色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -150°C で行い、Rigaku Process-

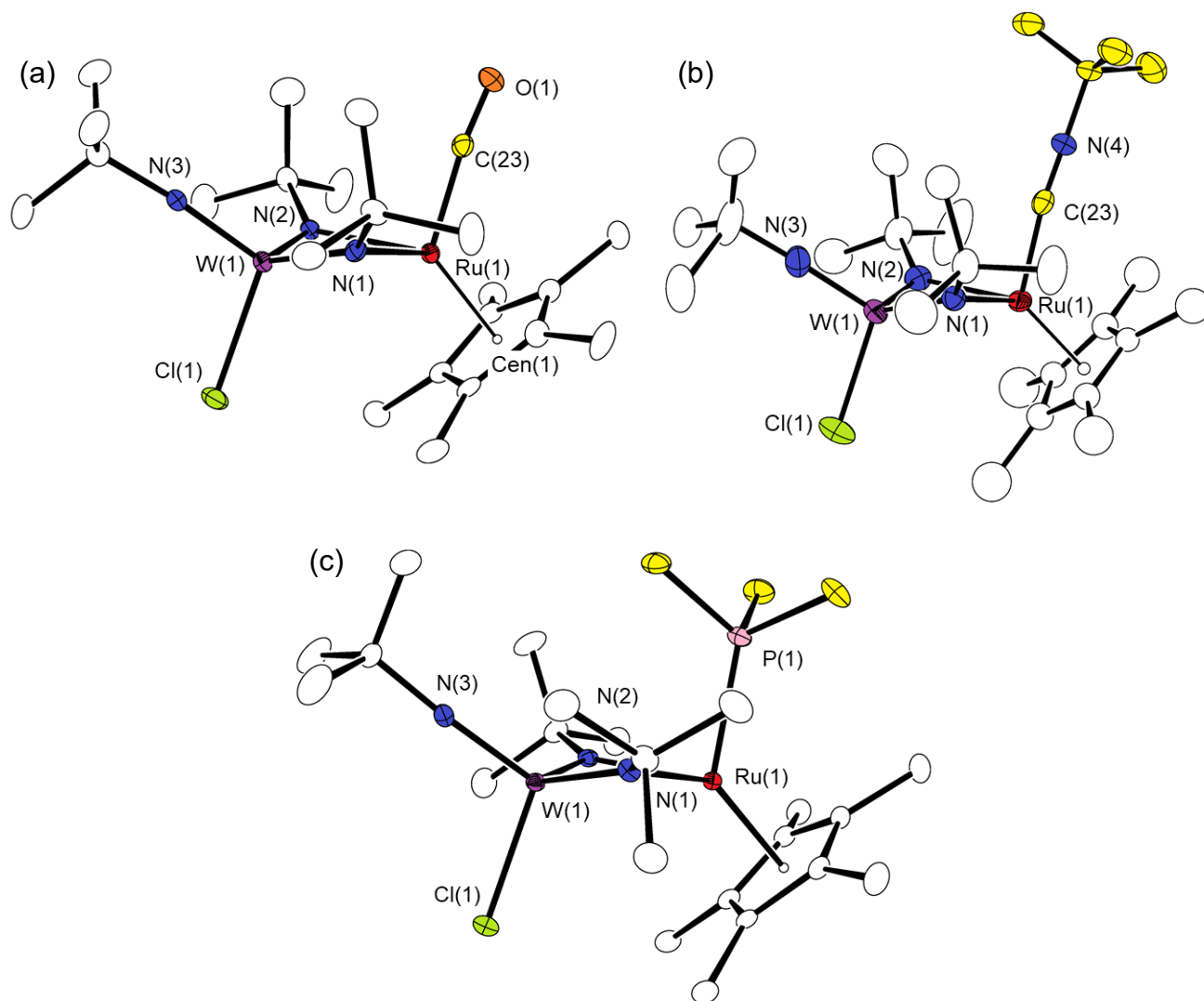


Figure 3-5. 錯体 22 (a), 23 (b), 24 (c) の分子構造 (30% probability)

AUTO program によってデータ処理した。結晶は直方晶系に属し、空間群は $P2_12_12_1$ (#19) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

¹⁷ 錯体 23 の toluene/MeCN 混合溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で静置することで得られた黄色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。Ru(1) 上の Cp* 基にはディスオーダーが存在したため、ディスオーダーの占有率を 59:41 とすることで構造を最適化した。また、N(3) 上の ^tBu 基にもディスオーダーが存在したため、ディスオーダーの占有率を

Table 3-3. 錯体 **22-24** の主な結合長 (Å) と結合角・二面角 (°)

	22 (L = CO)	23 (L = CN ^t Bu)	24 (L = PMe ₃ , avg.)
W(1)-Ru(1)	2.8252(7)	2.8058(6)	2.8396
Ru(1)-Cen(1)	1.892	1.850	1.860
W(1)-N(1)	1.836(5)	1.851(5)	1.840
W(1)-N(2)	1.843(5)	1.849(6)	1.837
W(1)-N(3)	1.741(6)	1.763(6)	1.761
Ru(1)-N(1)	2.199(5)	2.192(5)	2.246
Ru(1)-N(2)	2.187(5)	2.187(6)	2.214
W(1)-Cl(1)	2.3354(18)	2.329(2)	2.3501
Ru(1)-C(23)	1.838(8)	1.921(7)	
Ru(1)-P(1)			2.311
C(23)-O(1)	1.174(8)		
C(23)-N(4)		1.162(8)	
Bond Angles (°)			
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	127.66	129.68	130.66
Ru(1)-W(1)-N(3)	142.76(18)	144.00(2)	145.13
Ru(1)-W(1)-Cl(1)	110.75(5)	111.14(8)	108.34
W(1)-N(3)-C(19)	175.1(5)	177.6(7)	176.1
W(1)-Ru(1)-C(23)	107.6(2)	105.1(2)	
W(1)-Ru(1)-P(1)			100.66
Torsion Angle (°)			
N(1)-Ru(1)-W(1)-N(2)	155.65	150.93	156.82

W-N 結合の長さにはあまり変化は見られないが、L 型配位子 が配位することで Ru-N 結合、W-Ru 結合が **21** と比較して 0.1 Å 以上伸長した。DFT 計算¹⁹ では L 型配位子の Ru 上への配位に伴い WBI の値も小さくなる様子が確認できた (Table 3-4)。これは、2 電子ド

58:21:21 とすることで構造を最適化した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

¹⁸ 錯体 **24** の toluene/MeCN 混合溶液を -30 °C 下で静置することで得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は *P*2₁/*n* (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。Ru(1) 上の Cp* 基にはディスオーダーが存在したため、ディスオーダーの占有率を 59:41 とすることで構造を最適化した。また、N(3) 上の ^tBu 基にもディスオーダーが存在したため、ディスオーダーの占有率を 58:21:21 とすることで構造を最適化した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

¹⁹ 構造最適化に関しては X 線構造解析により得られた構造を初期構造とした。汎関数 ωB97X-D、基底関数 W,Ru: SDD, Cl,P: 6-31G (d), その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

ナーが Ru 上に配位することで Ru 中心の配位不飽和性が減少し、架橋イミド配位子からの π 供与が減少したためだと考えられる。類似の傾向は、アミジナート配位子を持つ配位不飽和なルテニウム錯体と一酸化炭素との反応でも確認されている。²⁰

Table 3-4. 錯体 **21-24** の結合長 (Å) と Wiberg bond indices の比較

	Bond Length (WBI)			
	21	22 (L = CO)	23 (L = CN ^t Bu)	24 (L = PMe ₃)
W–Ru	2.739 (0.355)	2.836 (0.187)	2.817 (0.211)	2.850 (0.215)
W–N (bridging imido)	1.859 (1.494)	1.855 (1.519)	1.857 (1.534)	1.852 (1.538)
	1.864 (1.478)	1.855 (1.523)	1.856 (1.522)	1.849 (1.533)
Ru–N	2.104 (0.570)	2.199 (0.502)	2.211 (0.488)	2.257 (0.459)
	2.095 (0.588)	2.203 (0.498)	2.183 (0.505)	2.231 (0.475)
W–N (terminal imido)	1.767 (1.970)	1.759 (2.006)	1.762 (1.998)	1.770 (1.926)
Ru(1)–Cen(Cp [*])	1.835	1.915	1.850	1.883

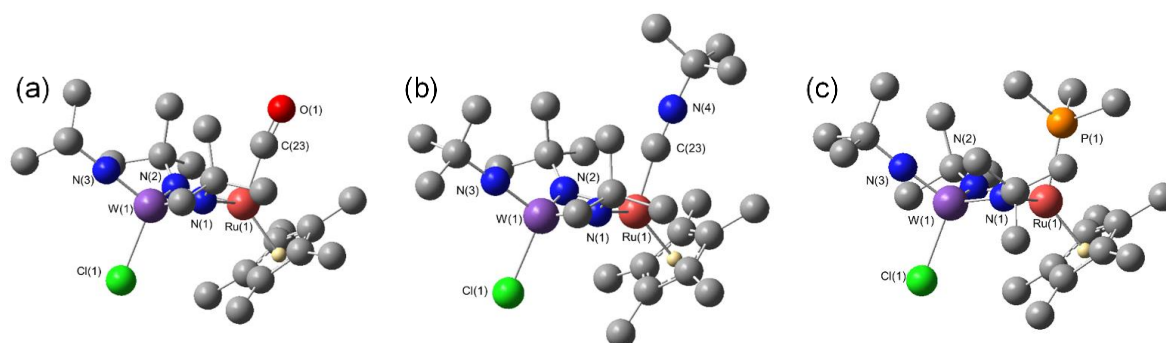


Figure 3-6. 錯体 **22** (a), **23** (b), **24** (c) の最適化構造 (水素原子を除いた)

錯体 **22**, **23** の赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $\nu(\text{C}=\text{X})$ (**22**: X = O, **23**: X = N) 伸縮振動に帰属されるシグナルがそれぞれ 2 種類観測された。¹H NMR スペクトルでは異性体と思われるシグナルは -60°C においても観測されないことから、NMR 測定のタイムスケールで速やかに異性化する異性体が存在することを示唆している。DFT 計算からは、Figure 3-8 に示すように架橋イミド配位子上の *tert*-ブチル基の回転異性体 **22'**, **23'** の構造が最もエネルギー差が小さく、この立体異性体が IR 測定のタイムスケールでは観測されたものと考えている。また、末端イミド配位子と Cp^{*} 基がシスになる **22''**, **23''** についても構造を最適化し、そのギブス自由エネルギーを求めたところ、13 kcal mol⁻¹ 以上不安定化されていたことから、シス体の異性体の寄与はないものと考えられる。

²⁰ Yamaguchi, Y.; Nagashima, H. *Organometallics* **2000**, *19*, 725.

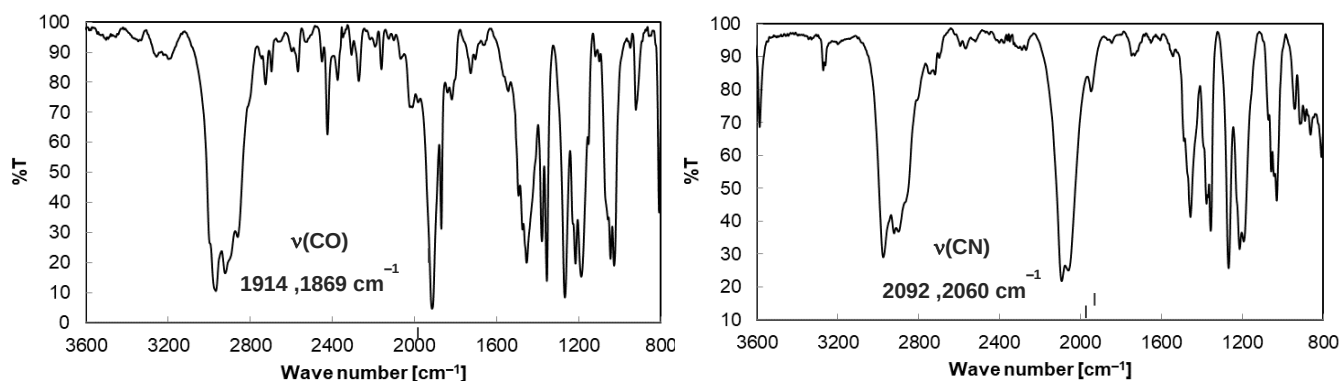


Figure 3-7. 錯体 **22** (left), **23** (right) の IR スペクトル (KBr)

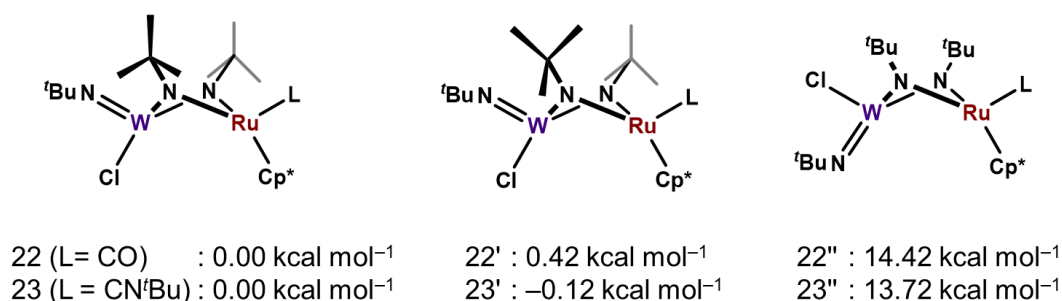
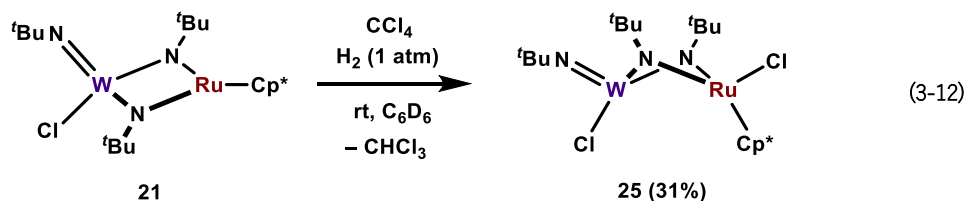


Figure 3-8. 錯体 **22**, **23** と異性体のエネルギー差

錯体 **21** と CCl₄ との反応

錯体 **21** は L 型配位子以外にも四塩化炭素と反応する。水素雰囲気下で反応を行ったところ、クロロホルムの生成を伴いながら、ジクロロ錯体 **25** が生成した (eq. 3-12)。錯体 **25** は常磁性であり、Cp* のシグナルが δ 6.98 ppm に、^tBu のシグナルが δ 1.34, 6.98 に ppm 1:2 の比で観測された。ルテニウムに配位している配位子の化学シフトが大きくシフトしたことから、ルテニウム中心が Ru^{II} (d⁶) から Ru^{III} (d⁵) へと酸化されたことが強く示唆された。このようなルテニウムと四塩化炭素との反応は、配位不飽和な低原子価ルテニウム錯体でしばしば観察されている。²¹



²¹ For examples, (a) Quebatte, L.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Severin K. *Organometallics* **2005**, *24*, 1404. (b) Pfister, B.; Stauber, R.; Salzer, A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 131.

錯体 **25** の塩化メチレン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下で静置することで得られた薄茶色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。²² 錯体 **25** の分子構造を Figure 3-9 に、原子間距離・結合角を Table 3-5 に示す。結晶構造より、塩素原子がルテニウム上に配位子していることが分かった。また、錯体 **22-24** と同様に、Ru 中心の配位不飽和性が減少するため、Ru-N 結合長は錯体 **21** (2.072, 2.063 Å) と比べ伸長した。

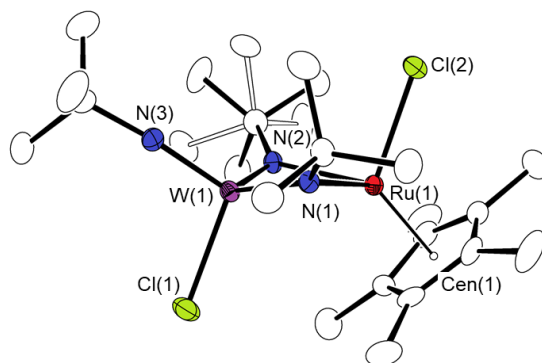


Figure 3-9. 錯体 **25** の分子構造 (30% probability)

Table 3-5. 錯体 **25** の主な結合長 (Å) と結合角 ($^{\circ}$)

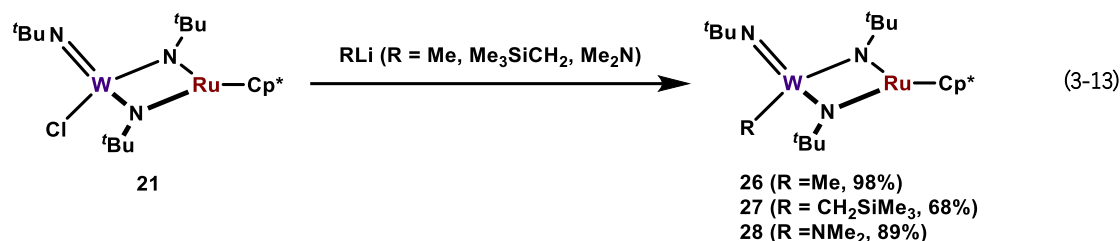
Bond Lengths (Å)					
W(1)-Ru(1)	2.7844(6)	Ru(1)-Cen(1)	1.879	W(1)-N(1)	1.837(5)
W(1)-N(2)	1.835(6)	W(1)-N(3)	1.750(6)	W(1)-Cl(1)	2.3346(19)
Ru(1)-N(1)	2.202(6)	Ru(1)-N(2)	2.138(5)	Ru(1)-Cl(2)	2.360(2)
Bond Angles ($^{\circ}$)					
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	130.44	Ru(1)-W(1)-N(3)	144.60(19)	Ru(1)-W(1)-Cl(1)	111.19(5)
W(1)-Ru(1)-Cl(2)	107.66(6)	W(1)-N(3)-C(19)	174.9(5)		

²² 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は $P2_12_12_1$ (#19) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。N(2) 上の 'Bu 基にはディスオーダーが存在し、ディスオーダーの占有率を 55:45 とすることで構造を最適化した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

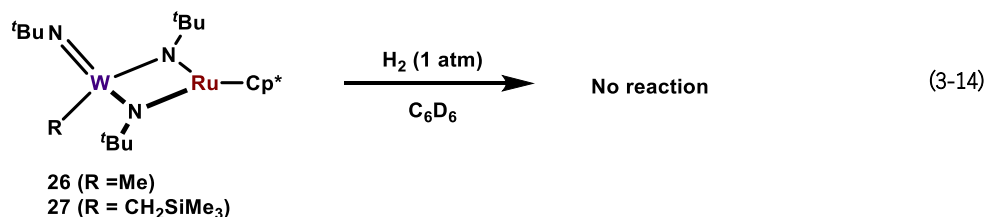
第四節 二核 WRu ビスイミド錯体と Li 試薬との反応

錯体 **21** と Li 試薬との反応

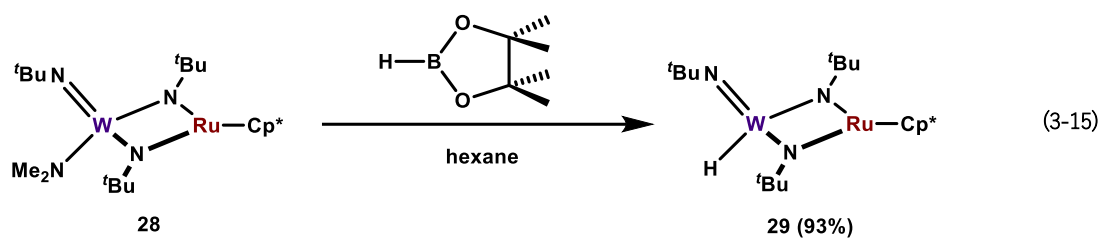
L 型配位子が錯体 **21** に対しルテニウム側で反応する一方で、タングステン側にはクロロ配位子が存在するため、W 上でのトランスメタル化が進行するものと期待される。そこで、錯体 **21** とリチウム試薬との反応を行ったところ、クロロ配位子が置換された (^tBuN)(R)W(μ-N^tBu)₂Ru Cp* (**26**: R = Me, **27**: R = CH₂SiMe₃, **28**: R = NMe₂) が得られた (eq. 3-13)。錯体 **26-28** は ¹H, ¹³C NMR, 元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を確認した。錯体 **26,27** の ¹H NMR スペクトルでは、アルキル基の α 位水素のシグナルに、¹⁸³W とのサテライトピーク (**26**: 10 Hz, **27**: 12 Hz) が観測された。



二章の反応のように、錯体 **21** のタングステン上にヒドリド配位子を導入できれば、CO₂ などの不飽和結合と反応することが期待される。そこで、アルキル錯体 **26,27** に対し 1 気圧の水素を反応させることでヒドリド錯体合成を試みたが、反応は全く進行しなかった (eq. 3-4)。また、錯体 **21** に対し LiHBET₃ を反応させることで、ヒドリド錯体 **29** の生成が観察されたが、副生するボランとの分離が困難なため、**29** を単離することはできなかった。巽・大木らは Fe や Co のアミド錯体に対しピナコールボランを作用させることでヒドリド錯体を合成している。²³ そこで、同様にアミド錯体 **28** に対してピナコールボランを反応させたところ、ヒドリド錯体 **29** が高収率で得られた (eq. 3-5)。



²³ (a) Ohki, Y.; Takikawa, Y.; Hatanaka, T.; Tatsumi, K. *Organometallics* **2006**, 25, 3111. (b) Y. Ohki, Y. Shimizu, R. Araake, M. Tada, W. M. C. Sameera, J. Ito, H. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15821. (c) R. Araake, K. Sakadani, M. Tada, Y. Sakai, Y. Ohki, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5596.



錯体 **29** は ^1H , ^{13}C NMR スペクトル、元素分析により同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を確認した。 ^1H NMR スペクトルでは、ヒドリド配位子は非常に低磁場に大きい $^1J_{\text{WH}}$ カップリング定数 (301 Hz) で観測された (δ 8.72 ppm)。このような 300~400 Hz 程度の大きい $^1J_{\text{WH}}$ カップリング定数を持つヒドリドのシグナルは、Wolczanski らが報告している VI 価のイミド-ヒドリドタングステン錯体によく見られている。²⁴

錯体 **26-29** の分子構造

錯体 **26**²⁵, **27**²⁶, **28**²⁷, **29**²⁸ の単結晶 X 線構造解析を行った。錯体 **26-29** の分子構造を Figure 3-10 に、原子間距離・結合角を Table 3-3 に示す。

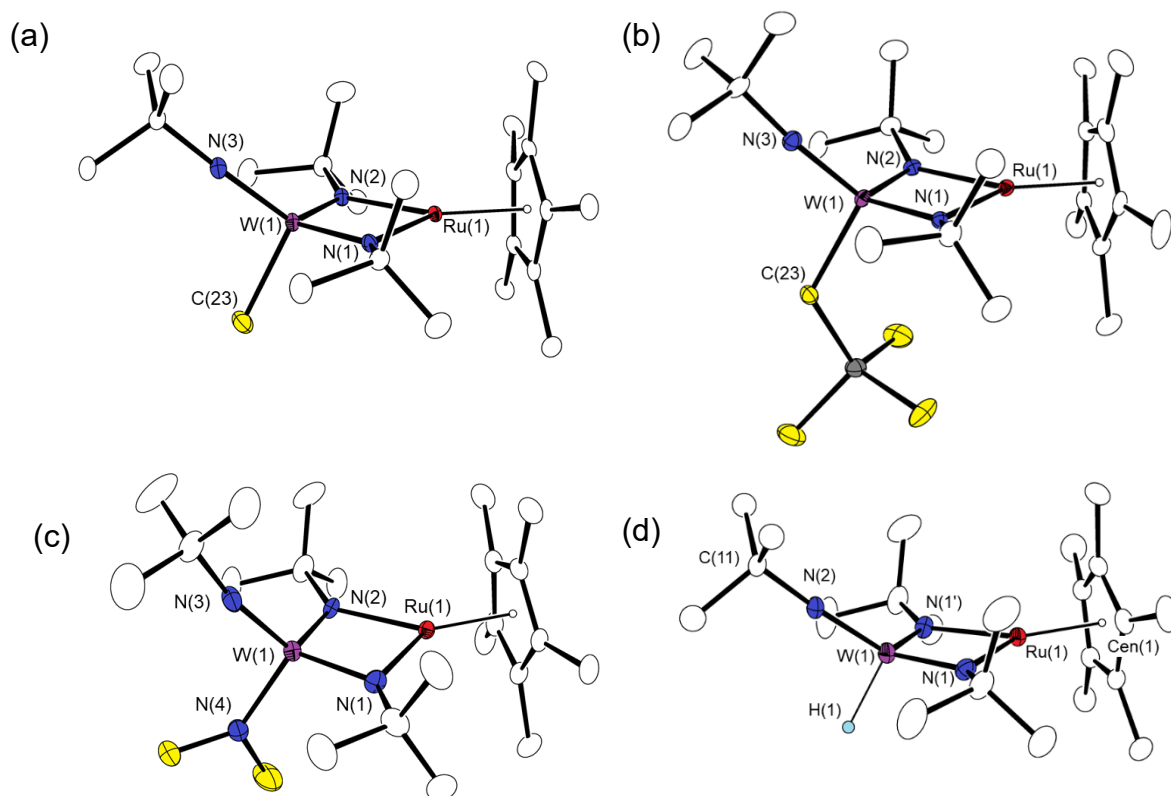


Figure 3-10. 錯体 **26** (a), **27** (b), **28** (c), **29** (d) の分子構造 (30% probability)

²⁴ (a) Schafer II, D. F.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4881. (b) Holmes, S. M.; Schafer II, D. F.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10571. (c) Schafer II, D. F.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Organometallics* **2011**, *30*, 6539.

Table 3-6. 錯体 **26-29** の主な結合長 (Å) と結合角・二面角 (°)

	26 (R = Me)	27 (R = CH ₂ SiMe ₃)	28 (R = NMe ₂)	29 (R = H)
W(1)-Ru(1)	2.7340(2)	2.7231(4)	2.7307(5)	2.7175(4)
Ru(1)-Cen(1)	1.818	1.812	1.813	1.816
W(1)-N(1)	1.854(2)	1.848(3)	1.864(6)	1.842(3)
W(1)-N(2)	1.856(2)	1.853(4)	1.862(6)	
W(1)-N(3)	1.770(2)	1.756(4)	1.764(6)	1.767(3) * ¹
Ru(1)-N(1)	2.099(2)	2.099(4)	2.074(5)	2.093(3)
Ru(1)-N(2)	2.092(2)	2.089(3)	2.081(5)	
W(1)-C(23)	2.149(3)	2.143(4)		
W(1)-N(4)			1.965(6)	
W(1)-H(1)				1.68(5)
Bond Angles (°)				
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	179.62	179.16	177.87	177.6
Ru(1)-W(1)-N(3)	140.70(7)	136.50(12)	130.99(19)	141.71(11)* ²
Ru(1)-W(1)-C(23)	116.95(9)	119.45(13)	124.52(16)	
W(1)-N(3)-C(19)	177.8(2)	172.9(3)	169.0(5)	176.4(3)* ³
Ru(1)-W(1)-N(4)			124.52(16)	
Torsion Angle (°)				
N(1)-Ru(1)-W(1)-N(2)	178.82	178.43	175.95	176.9* ⁴

(*1: W(1)-N(2), *2: Ru(1)-W(1)-N(2), *3: W(1)-N(3)-C(11), *4: N(1)-W(1)-Ru(1)-N(1'))

²⁵ 錯体 **26** のトルエン/アセトニトリル溶液を -30 °C で静置することで得られた紫色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は直方晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

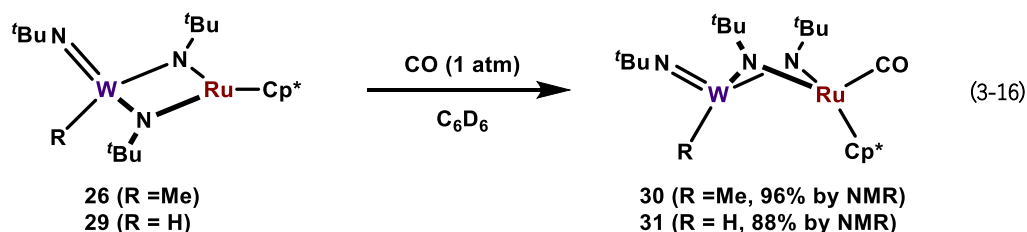
²⁶ 錯体 **27** のトルエン/アセトニトリル溶液を -30 °C で静置することで得られた紫色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は直方晶系に属し、空間群は $P2_12_12_1$ (#19) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

²⁷ 錯体 **28** のトルエン/アセトニトリル溶液を -30 °C で静置することで得られた紫色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は直方晶系に属し、空間群は $P2_12_12_1$ (#19) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

錯体 **26-29** はほとんど錯体 **21** と同じような構造であり、結合長や結合角に大きな差は見られなかった。1 つ挙げるとすれば、錯体 **26, 29** の末端イミド配位子の $\angle \text{W-N-C}$ が、錯体 **21** (168.0°) と比較しより直線に近づいた。これは、クロロ配位子の π 供与がなくなること、末端イミド配位子からの π 電子供与が強くなったためだと考えられる。アミド錯体 **28** では、末端アミド基上の孤立電子対がタングステン中心へ電子供与するため、N(4) 原子は sp^2 混成となり、その原子周りの結合角は 359.8° であった。また、錯体 **28** の末端イミド配位子の $\angle \text{W-N-C}$ は 169.0° であり、クロロ錯体 **21** と同程度であった。

メチル錯体 **26**、ヒドリド錯体 **29** と CO との反応

メチル錯体 **26** やヒドリド錯体 **29** も錯体 **21** と同様に一酸化炭素と反応し、カルボニル錯体 ($^t\text{BuN})(\text{R})\text{W}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Ru}(\text{CO})\text{Cp}^*$ (**30**: $\text{R} = \text{Me}$, **31**: $\text{R} = \text{H}$) を与えた (eq. 3-16)。錯体 **30, 31** は ^1H NMR スペクトルにより同定した。

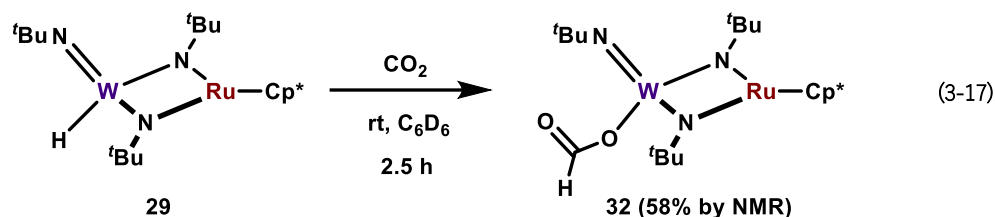


錯体 **30** の ^1H NMR スペクトルでは、錯体 **26** と同様にメチル基のシグナルに $^2J_{\text{WH}} = 9$ Hz のサテライトピークが観察された。錯体 **31** では、ヒドリド配位子のシグナルに $^1J_{\text{WH}} = 267$ Hz のサテライトピークを、また 3 つのイミド配位子上の ^tBu 基のシグナルが $\delta 1.53$ ppm に等価に観測された。

ヒドリド錯体 **29** と CO_2 との反応

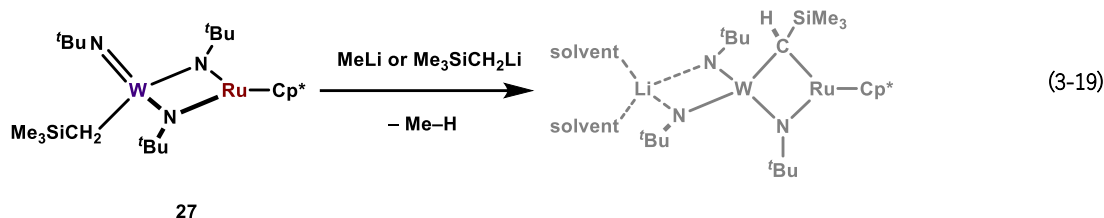
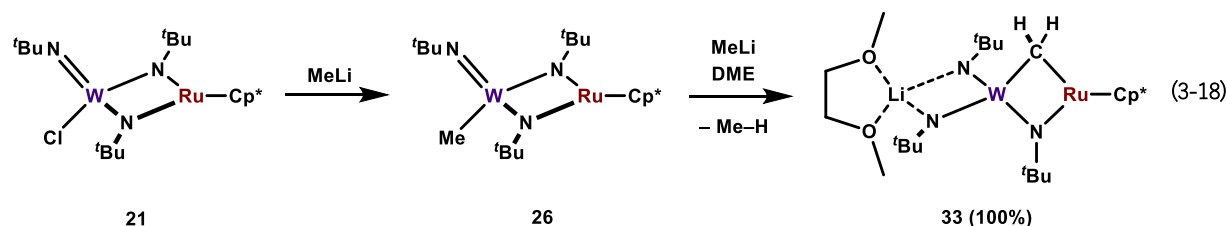
ヒドリド錯体 **29** はエチレンやフェニルアセチレンと速やかに反応したが、 ^1H NMR スペクトルでは複数のシグナルが観測され、同定は困難であった。一方、錯体 **29** と CO_2 との反応では、 W-H 結合へ CO_2 が挿入し、ホルメート錯体 **32** を与えた (eq. 3-17)。 ^1H NMR スペクトルでは $\delta 8.59$ ppm にホルメート水素に帰属されるシグナルが観測された。

²⁸ 錯体 **29** の C_6D_6 溶液を室温下静置することで得られた赤色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -150°C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は直方晶系に属し、空間群は $Pnma$ (#62) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。W(1), Ru(1), N(2) 原子上に対称面が存在していた。末端イミド配位子上の ^tBu 基にはディスオーダーが存在し、ディスオーダーの占有率を 36:32:32 とすることで構造を最適化した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、ディスオーダーしている炭素原子を除く非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは残差ピークの座標を指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。



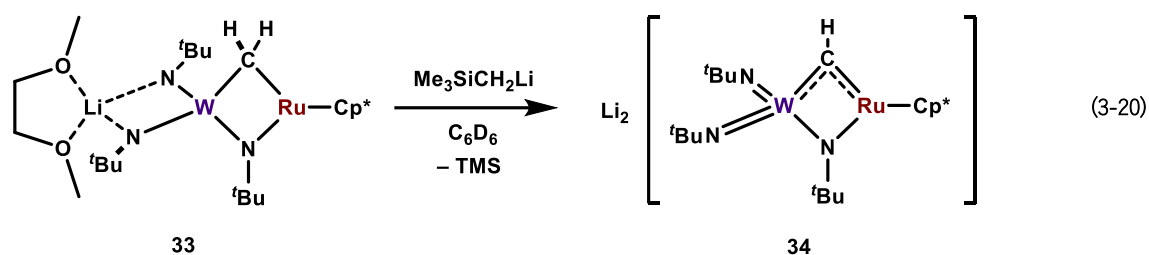
メチル錯体 26 の脱プロトン化反応

錯体 **21** と過剰量の MeLi との反応では、W 上のメチル基のプロトンが MeLi によって段階的に引き抜かれていくことが分かった。系中に DME を添加することで、反応を途中で停止させ、メチル基の 1 つのプロトンが引き抜かれた架橋メチレン錯体 $[(\text{DME})\text{Li}][(\text{tBuN})_2\text{W}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})(\mu\text{-CH}_2)\text{RuCp}^*]$ (**33**) を選択的に得ることができた (eq. 3-18)。錯体 **33** は ^1H , ^{13}C NMR スペクトルによって同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。嵩高いアルキル配位子を持つ錯体 **27** に対しても、MeLi や $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ などの塩基との反応による脱プロトン化を検討したが、反応は全く進行しなかった (eq. 3-19)。



錯体 **33** の ^1H NMR スペクトルでは、メチレン水素に帰属されるシグナルが $\delta 7.15$ ppm に 2H 分観測された。また、W-Ru 間に架橋しているイミド配位子が $\delta 2.04$ ppm に、 Li^+ と相互作用している末端イミド配位子の *tert*-ブチル基が $\delta 1.15$ ppm に、1:2 の比で観察された。 ^{13}C NMR スペクトルではメチレン炭素が $\delta 130.5$ ppm と低磁場に観測された。

錯体 **33** は $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ との反応によりさらに脱プロトン化され、ジアニオン性のメチリジン錯体 **34** を与えた (eq. 3-20)。錯体 **34** の ^1H NMR スペクトルでは、 $\delta 12.3$ にメチリジン水素に帰属されるシグナルがタングステンとのサテライトピーク ($^2J_{\text{WH}} = 46$ Hz) を伴って観測された。



メチレン錯体 33 の分子構造

錯体 33 のペンタン溶液を室温下で溶媒を徐々に蒸発させることで得られた紫色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。²⁹ 錯体 33 の分子構造を Figure 3-11 に、主な結合長・結合角を Table 3-7 に示す。

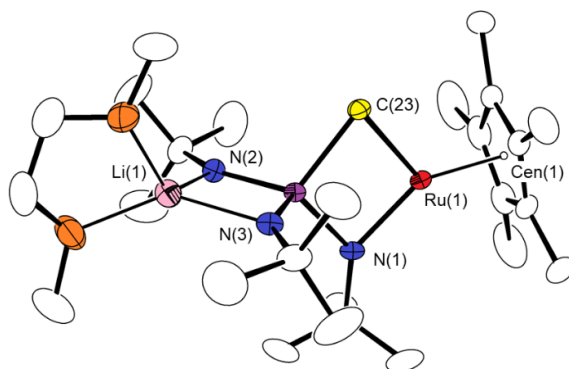


Figure 3-11. 錯体 33 の分子構造

Table 3-7. 錯体 33 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (°)					
W(1)-Ru(1)	2.70763(19)	Ru(1)-Cen(1)	1.814	W(1)-N(1)	1.9361(17)
W(1)-N(2)	1.8135(18)	W(1)-N(3)	1.8157(17)	W(1)-C(23)	2.036(2)
Ru(1)-N(1)	1.9596(18)	Ru(1)-C(23)	2.155(2)	N(2)-Li(1)	2.070(4)
N(3)-Li(1)	2.078(5)				
Bond Angles (°)					
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	167.17	Ru(1)-W(1)-Li(1)	173.98(9)		

²⁹ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -117 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は直方晶系に属し、空間群は *Pbca* (#61) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。N(3) 上の ^tBu 基にディスオーダーが観測されたため、存在比 63 : 37 とすることで構造を最適化した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

X 線構造解析から、メチレン配位子とイミド配位子が W-Ru 間に架橋しており、リチウムカチオンが 2 つの末端イミド配位子によって捕捉されている様子が観察された。錯体 **21** と同様に、WRu 間の 2 つの架橋配位子は同一平面上に位置していた (二面角 N(1)-W(1)-Ru(1)-C(23) = 177.18)。

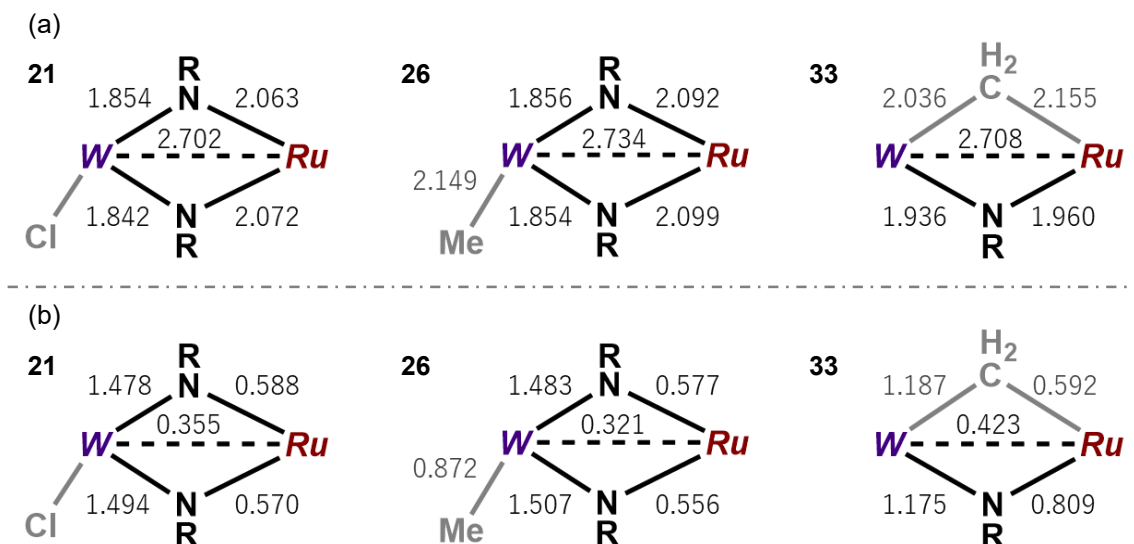


Figure 3-12. 錯体 **21**, **26**, **33** のコア部分の (a) 結合長 (Å) と (b) WBI

原料のクロロ錯体 **21** やメチル錯体 **26** と比較した架橋イミド配位子と金属との結合距離を Figure 3-12 (a) に示す。2 つのイミド配位子が架橋している錯体 **21**, **26** では W-N 結合距離は約 1.85 Å であるが、錯体 **33** では 1.936 Å とやや伸長した。一方、Ru-N 結合はおよそ 0.1 Å ほど短縮した。DFT 計算³⁰ で求めた WBI でも、錯体 **33** の W-N 結合の値が 1.5 から 1.175 へと減少し、Ru-N 結合の値は 0.57 から 0.81 へと増加した (Figure 3-12 (b))。このような結合長の変化は、架橋イミド配位子の転位により減少したルテニウム中心の電子密度を補うためと考えられる。しかし、架橋イミド配位子と金属間の結合は依然タングステン側の方が強い。メチレン配位子とイミド配位子によって架橋された二核ルテニウム錯体 (Cp*Ru)₂(μ-CH₂)(μ-NPh)³¹ が松坂らによって報告されているが、この錯体の Ru-N 結合長は 1.89 Å と錯体 **33** よりも短い。

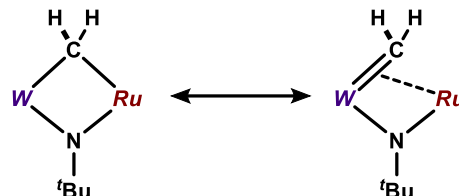
二核タングステン架橋メチレン錯体の W-C 結合距離は報告されているもので 2.075~2.107 Å^{32,33} 程度であり、錯体 **33** の W-C 結合よりも長い。また、一般的な二核ル

³⁰ 構造最適化に関しては X 線構造解析により得られた構造を初期構造とした。汎関数 ωB97X-D、基底関数 W,Ru : SDD, その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

³¹ Takemoto, S.; Kobayashi, T.; Ito, T.; Inui, A.; Karitani, K.; Katagiri, S.; Masuhara, Y.; Matsuzaka, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 2160.

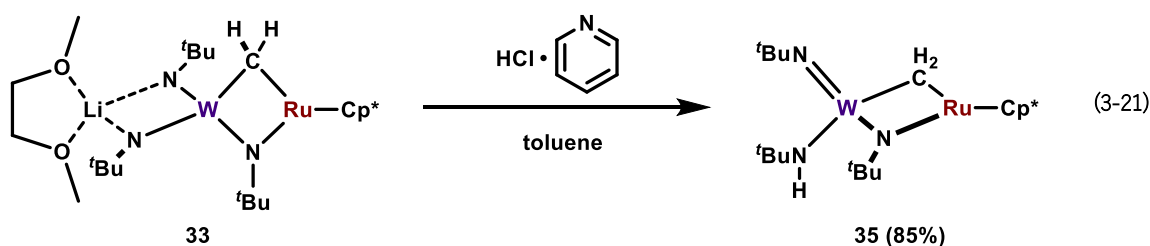
³² (a) Chisholm, M. H.; Streib, W. E.; Tiedtke, D. B.; Wu, D. *Chem. Eur. J.* **1988**, *4*, 1470. (b) Guzyr, O. I.; Prust, J.; Roesky, H. W.; Lehmann, C.; Teichert, M.; Cimpoesu, F. *Organometallics* **2000**, *19*, 1549.

テニウムの架橋メチレン錯体では、Ru–C 結合距離は 2.02~2.11 Å³⁴ であり、架橋メチレン架橋イミド (Cp*Ru)₂(μ-CH₂)(μ-NPh) 錯体の Ru–C 結合長 (2.06 Å) と比較しても錯体 **33** の Ru–C 結合は長い値となった。錯体 **33** の W–C 結合と Ru–C 結合の WBI 値にも偏りが見られるように、架橋メチレン配位子は架橋イミド配位子と同じように、タングステンと強く相互作用しており、右図のような極限構造の寄与があると考えられる。

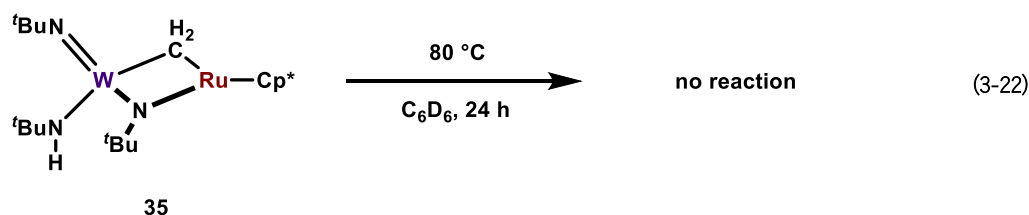


アニオン性架橋メチレン錯体 **33** のプロトン化反応

錯体 **33** のプロトン化を行ったところ、リチオ化されているイミドがプロトン化を受け、中性の架橋メチレン錯体 (tBuN)(tBuHN)W(μ-N^tBu)(μ-CH₂)RuCp* (**35**) が得られた (eq. 3-21)。錯体 **35** は ¹H, ¹³C NMR スペクトル、元素分析により同定した。錯体 **33** 中で等価に観察されたメチレン水素や末端イミド上の *tert*-ブチル基が、錯体 **35** の ¹H NMR スペクトルでは非等価に観察された (μ-CH₂: δ 7.72 and 6.94 ppm, tBu: δ 1.15 and 1.02 ppm)。



錯体 **35** はメチル錯体 **26** の異性体であり、DFT 計算³⁵ で求めた最適化構造のエネルギー差は 2.65 kcal mol⁻¹ と錯体 **35** の方が不安定であった。しかし、錯体 **35** は 80 °C に加熱しても反応せず、分子内プロトン移動による錯体 **26** への異性化は起こらなかった (eq. 3-22)。



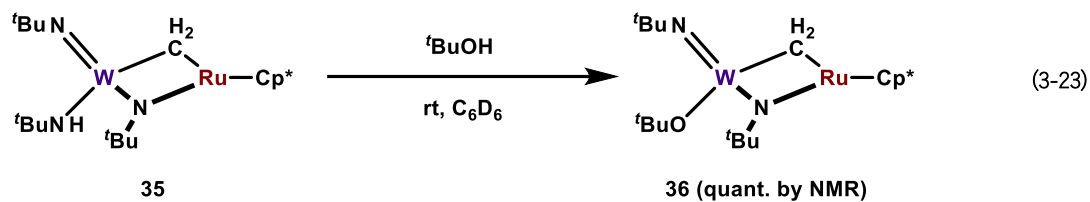
³³ 以下の架橋メチレン錯体については、配位不飽和な単核メチレン錯体が弱く相互作用し二核化した構造のため除外した: {W(μ-CH₂)(=NC₆H₃Cl₂)(3,3'-tBu₂-5,5',6,6'-Me₄-1,1'-biphenyl-2,2'-diolato)}₂, Arndt, S.; Schrock, R. R.; Muller, P. *Organometallics* **2007**, 26, 1279.

³⁴ The Cambridge Structural Database (CSD)

³⁵ 錯体 **33** の結晶構造を基に、Li(DME) 部位を水素原子に置き換えて構造を初期構造とし、汎関数 ωB97X-D、基底関数 W,Ru: SDD, その他: 6-31G を用いて計算を行った。

三章 二核 WRu ビスイミド錯体の合成と反応

錯体 **35** のアミド基はさらにプロトン化を受け、 $t\text{BuOH}$ との反応ではアルコキシド錯体 **36** が生成した (eq.3-23)。一方で、イミド配位子は $t\text{BuOH}$ によるプロトン化は受けなかった。



錯体 **33** と過剰量のピリジン塩酸塩を反応させたところ、 ^1H NMR スペクトルで複数のシグナルが観測されたため、同定は困難であった。

第五節 二核 WRu ビスイミド錯体の還元反応

第四節では、錯体 **21** と 2 当量のメチルリチウムとの反応で 1 つの架橋イミド配位子が転位し、錯体 **33** を与えることを述べた。クロロ配位子の脱離と、hemilabile なイミド配位子をカチオン種で捕捉することが出来れば、配位不飽和な二核反応場を形成できると考えられる。そこで、錯体 **21** と還元剤との反応を検討した。

Figure 3-13 に錯体 **21** のサイクリックボルタモグラムを示す。擬可逆的な酸化還元波 (1st) が -1.3 V 付近に観察された。そこで、デカメチルコバルトセン($\text{Cp}^*_2\text{Co}^+/\text{Cp}^*_2\text{Co}$: -1.94 V vs. Fc/Fc^*) を始め、還元力の強い還元剤との反応を行った。

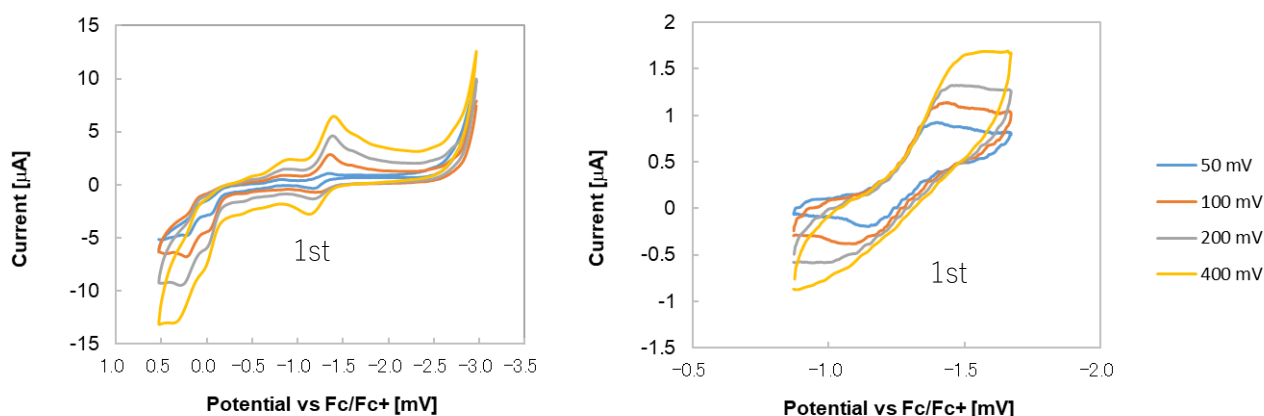
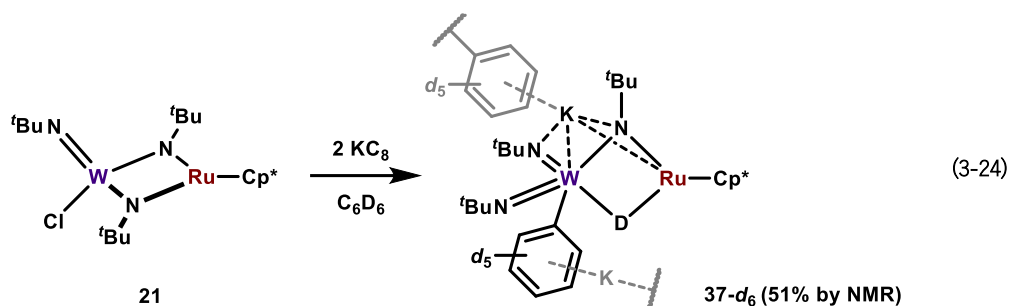


Figure 3-13. 錯体 **21** のサイクリックボルタモグラム (錯体 1.0 mM, 測定温度: rt, 測定溶媒: THF, 支持電解質: TBAPF₆ (0.1M), 作用電極: Pt, 参照電極: Ag/Ag⁺ (TBAPF₆/CH₃CN), 掃引速度: 50, 100, 200, 400 mVs⁻¹, Resting Potential: -578 mV vs. Fc/Fc^+ , 酸化還元波 (1st) の E_{pa} : -1394 mV, E_{pc} : -1147 mV, $|i_{\text{pc}}|/|i_{\text{pa}}| = 1.43$, Reversibility: quasi-reversible

錯体 **21** とデカメチルコバルトセンやナトリウムナフタレニドとの反応では、複数の生成物が生じたため、生成物を同定することは困難であった。また、窒素錯体 (dppe)₂W(N₂)₂³⁶などを合成する際に還元剤として用いられる Mg とは、全く反応が進行しなかった。そこで、錯体 **21** に対し、2 当量の KC₈ との反応を検討したところ、脱クロロ化及び二電子還元が進行し、溶媒のベンゼンが反応したアニオン性フェニルヒドリド錯体 $\text{K}[(\text{tBuN})_2(\text{Ph})\text{W}(\mu\text{-H})(\mu\text{-N}^i\text{Bu})\text{RuCp}^*]$ (**37**) が得られた (eq. 3-24)。錯体 **37** は ¹H NMR スペクトルにより同定し、単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。

³⁶ Chatt, J.; Heath, G. A.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2074.



錯体 **37** の ^1H NMR スペクトルでは、芳香族領域にフェニル基に帰属されるピークが、 δ 0.01 ppm に架橋ヒドリドに帰属されるシグナルが観察された。特にヒドリド配位子のシグナルでは、タングステンとのサテライトピーク ($^1J_{\text{WH}}=35$ Hz) が観察された。重水素化ベンゼン中で反応を行った場合では、ヒドリド配位子とフェニル基上の水素が重水素化された錯体 **37-*d*₆** が 51% 収率で得られた。錯体 **37-*d*₆** の ^1H NMR スペクトルでは、ヒドリド領域や芳香族領域にシグナルは観測されなかった。

錯体 **37** の C_6D_6 溶液を室温でゆっくり蒸発させることで得られた橙色結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。³⁷ 格子内には 2 つの WRu 二核ユニットが存在し、カリウムが二つの二核ユニットの配位子から配位を受けることで、二核ユニットが連なって観測された。錯体 **37** の分子構造 (Unit 1) を Figure 2 に、結晶学的データを Figure 3-14 に、主な結合長・結合角を Table 3-8 に示す。

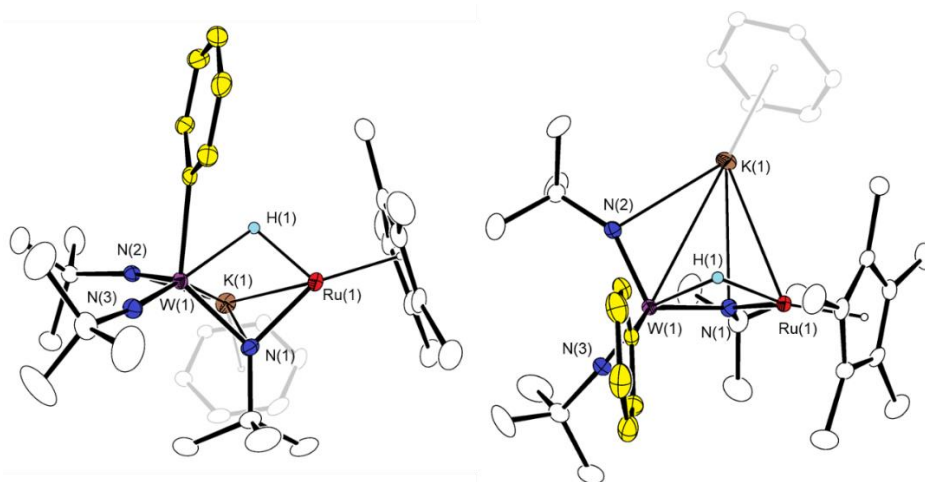


Figure 3-14. 錯体 **37** の分子構造 (30% probability)

³⁷ 測定は Rigaku R-AXIS RAPID 回折装置を用いて -117°C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 及び SHELXL-2016/6 プログラムパッケージを用い、直接法により非水素原子の座標を決定した。SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは架橋位にある残差ピークの座標に指定し、SHELXL-2016/6 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

Table 3-8. 錯体 **37** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Unit 1					
Bond Lengths (°)					
W(1)-Ru(1)	2.8465(3)	Ru(1)-Cen(1)	1.831	W(1)-N(1)	2.000(3)
W(1)-N(2)	1.799(2)	W(1)-N(3)	1.763(2)	W(1)-C(23)	2.200(3)
W(1)-K(1)	3.5053(6)	W(1)-H(1)	2.04(3)	K(1)-Arene(2)	2.849
Ru(1)-N(1)	1.928(2)	Ru(1)-K(1)	3.3554(7)	Ru(1)-H(1)	1.71(4)
K(1)-N(1)	3.184(2)	K(1)-N(2)	2.818(3)	K(1)-H(1)	3.03
Bond Angles (°)					
Ru(1)-W(1)-C(23)	88.61(8)	Ru(1)-W(1)-N(2)	114.05(8)	Ru(1)-W(1)-N(3)	131.16(8)
W(1)-Ru(1)-Cen(1)	159.41	W(1)-N(2)-C(15)	147.68(19)	W(1)-N(3)-C(19)	173.7(2)
Unit 2					
Bond Lengths (°)					
W(2)-Ru(2)	2.9117(3)	Ru(2)-Cen(2)	1.829	W(2)-N(4)	1.992(2)
W(2)-N(5)	1.804(2)	W(2)-N(6)	1.768(2)	W(2)-C(51)	2.192(3)
W(2)-K(2)	3.6007(8)	W(2)-H(2)	1.98(2)	K(2)-Arene(1)	3.087
Ru(2)-N(4)	1.9271(19)	Ru(2)-K(2)	3.3565(8)	Ru(2)-H(2)	1.59(2)
K(2)-N(4)	3.147(3)	K(2)-N(5)	2.901(2)	K(2)-H(2)	3.25
Bond Angles (°)					
Ru(2)-W(2)-C(51)	96.05(6)	Ru(2)-W(2)-N(5)	110.92(7)	Ru(2)-W(2)-N(6)	133.80(7)
W(2)-Ru(2)-Cen(2)	164.58	W(2)-N(5)-C(43)	146.6(2)	W(2)-N(6)-C(47)	171.4(2)

架橋メチレン錯体 **33** と同様に、Ru-W 間には一つのイミド配位子のみが架橋しており、残りの 2 つのイミド配位子は W に配位していた。リチウムが 2 つの末端イミド配位子と結合している錯体 **33** とは異なり、錯体 **37** のカリウムに対しては、一つの末端イミド配位子、架橋イミド配位子、別の分子の Ph 基が配位していた。これは、カリウムの方がリチウムよりもイオン半径が大きいため、³⁸ より多くの原子と相互作用できるような構造になったためと考えられる。

ベンゼンの C-H 結合が切断されることで生成するフェニル配位子はタングステン上の末端位に、ヒドリド配位子は架橋位に配位していた。錯体 **37** の架橋イミド配位子と金属中心との結合距離を見てみると、錯体 **33** よりもさらに W-N 結合が長くなり、Ru-N 結合が短くなっていた。これまでのビス架橋イミド錯体と比較し、錯体 **37** の架橋イミド配位子は配位不飽和なルテニウム中心との相互作用がさらに強くなったと考えられる。これまで金属間を架橋していたイミド配位子やメチレン配位子から架橋ヒドリド配位子へと置き換わったことで、錯体 **37** の W-Ru 結合は 2.8 Å 以上と、本章で報告している W/Ru 架橋イミド錯体の中で最も長くなった。

³⁸ Jia, Y. Q. *J. Solid. State. Chem.* **1991**, 95, 184.

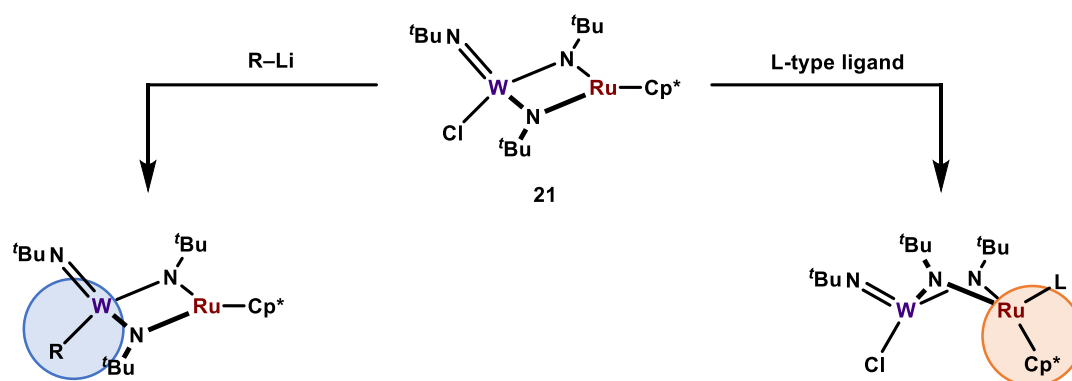
錯体 **33** や **37** では、1 つの架橋イミド配位子が末端位へと転位する様子が観察された。類似の反応として、Thomas らは Zr, Co 間に架橋した 3 つの phosphinoamide 配位子 (PN 二座配位子) が hemilabile な配位子として機能し、ホスフィンが Co から解離し PN 二座配位子が Zr に η^2 配位することで、小分子との反応で基質が 2 つの金属間に架橋した錯体を与えることを報告している。³⁹

³⁹ (a) Thomas, C. M.; Napoline, J. W.; Rowe, G. T.; Foxman, B. M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5790. (b) Krogman, J. P.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14582. (c) Napoline, J. W.; Krogman, J. P.; Shi, R.; Kuppuswamy, S.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3874. (d) Marquard, S. L.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Organometallics* **2014**, 33, 2071. (e) Wu, B.; Sánchez, R. H.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10021. (f) Zhang, H.; Wu, B.; Marquard, S. L.; Litle, E. D.; Dickie, D. A.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. *Organometallics* **2017**, 36, 3498.

第六節 結言

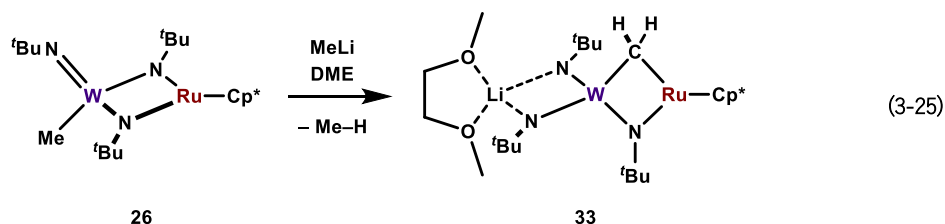
単核のタングステンイミド錯体 $W(=N^tBu)_2(-NH^tBu)_2$ と配位不飽和なルテニウム錯体 $[Cp^*RuCl]_4$ を反応させることで、2つのイミド配位子で架橋された W/Ru 二核錯体 **21** を合成した。単結晶 X 線構造解析や DFT 計算の結果から、錯体 **21** のイミド配位子はタングステンと強く結合しており、ルテニウムへは弱く配位していることが示唆された。

錯体 **21** は配位不飽和であり、CO などの L 型配位子と反応し、2電子ドナーがルテニウムに配位した錯体を与えた。また、タングステン上のクロロ配位子のトランス金属化反応によって、W 上に様々な置換基を導入できることを明らかにした。



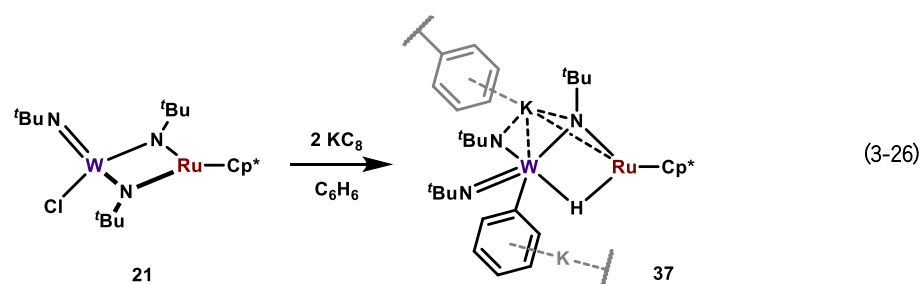
Scheme 3-1. 錯体 **21** の各金属中心での反応

アニオン性錯体の合成の際には、架橋イミド配位子の hemilabile な性質が観察された。メチル錯体 **26** と塩基との反応では、メチル基上の水素が引き抜かれアニオン性架橋メチレン錯体 **33** を与えた。このとき、1つの架橋イミド配位子は末端位へと転位した。



錯体 **21** と KC_8 との反応でも架橋イミド配位子の転位が観測された。この還元反応では、系中で生成する低原子価種によってベンゼンの C-H 結合が切断され、アニオン性フェニルヒドリド錯体 **37** が得られた。どちらの反応においても、アルカリ金属イオンとの相互作用のために、架橋イミド配位子のルテニウムへの配位力が弱まったものと考えられる。

三章 二核 WRu ビスイミド錯体の合成と反応



以上のように、本章ではこれまでに合成されていないイミド配位子で架橋された W/Ru 二核錯体の反応性について調査した。2 つの架橋イミド配位子を持つため、多くの反応では二核反応場上で 2 つの金属と基質が相互作用する様子は観察されなかったが、架橋配位子の hemilabile な性質を生かすことで、2 つの金属が関与する異種金属二核反応場を構築できる可能性があることが示唆された。

第 4 章
三核錯体上での
三重架橋シリリン錯体の合成

第一節 緒言

多重架橋ケイ素錯体

2つの金属間に架橋したケイ素配位をもつ遷移金属錯体は数多く合成されており、架橋シリレン錯体を始め架橋シリル錯体など様々な配位構造のものが知られている Figure 4-1。特に2つ以上の Si-H 結合を持つヒドロシランと遷移金属錯体との反応では、2つの金属と 3c-2e 結合を有する $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シラン錯体¹も合成されている。

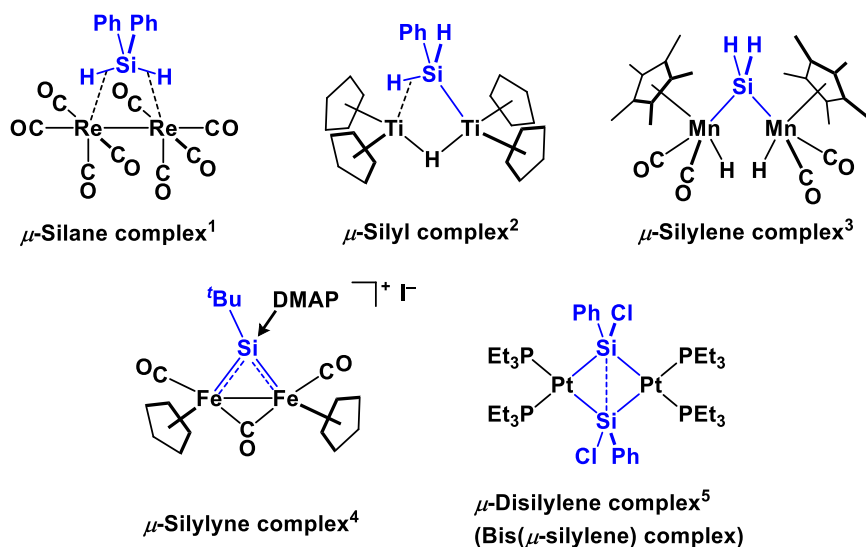
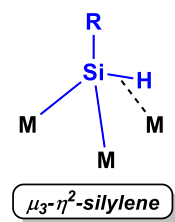


Figure 4-1. 様々な配位形式を持つ二核ケイ素錯体

二重架橋ケイ素錯体は上記のように様々な配位様式を持った化合物が合成されているのに対し、3つ以上の金属に架橋した多重架橋ケイ素錯体の合成例は非常に少ない。⁶ また、単核錯体や二核錯体で見られている η^2 -Si-H 結合⁷を含む多重架橋ケイ素配位子は3例の $\mu_3\text{-}\eta^2$ -シリレン錯体が報告されているのみである。^{6a,6b}



¹ For example: Hoyano, J. K.; Elder, M.; Graham, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4568.

² For example: Aitken, C. T.; Harrod, J. F.; Samuel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4059.

³ For example: Herrman, W. A.; Voss, E.; Guggolz, E.; Ziegler, M. L. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 284, 47.

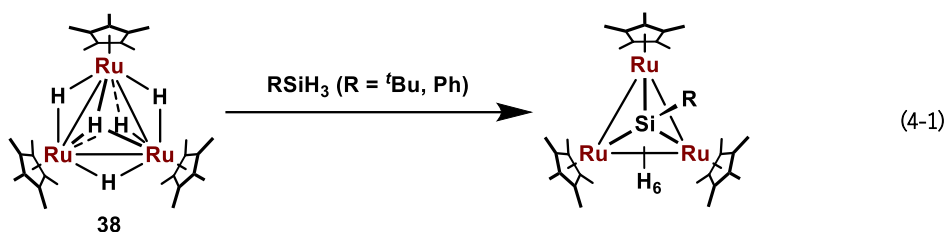
⁴ Kawano, Y.; Tobita, H.; Shimoi, M.; Ogino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8575.

⁵ For example: Zarate, E. A.; Tessier-Youngs, C. A.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4068.

⁶ (a) Sanow, L. M.; Chai, M.; McConville, D. B.; Galat, K. J.; Simons, R. S.; Rinaldi, P. L.; Youngs, W. J.; Tessier, C. A. *Organometallics* **2000**, 19, 192. (b) Beck, R.; Johnson, S. A. *Organometallics* **2012**, 31, 3599. (c) Hirotsu, M.; Nishida, T.; Sasaki, H.; Muraoka, T.; Yoshimura, T.; Ueno, K. *Organometallics* **2007**, 26, 2495. (d) Anema, S. G.; Lee, S. K.; Mackay, K. M.; Nicholson, B. K. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, 211. (e) Schmid, G.; Bätzel, V.; Etzrodt, G. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 345. (f) Tiel, M. V.; Mackay, K. M.; Nicholson, B. K. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, C101. (g) Mackay, K. M.; Nicholson, B. K.; Sins, A. W.; Tan, T. T. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, C43, 633. (h) Anema, S. G.; Barris, G. C.; Mackay, K. M.; Nicholson, B. K. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 207. (i) Evans, C.; Harfoot, G. J.; McIndoe, J. S.; McAdam, C. J.; MacKay, K. M.; Nicholson, B. K.; Robinson, B. H.; Tiel, M. L. V. *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.* **2002**, 4678. (j) Ariei, H.; Takahashi, M.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Organometallics* **2009**, 28, 4629.

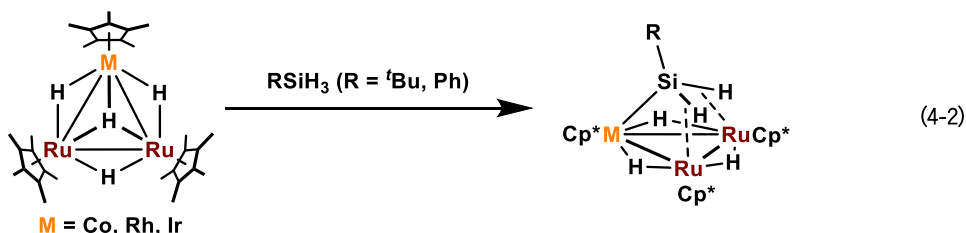
四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

尼子は、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **38** と一級シランとの反応により、三核ルテニウム反応場にケイ素が取り込まれた μ_3 -ケイ素錯体を得られることが明らかにしている (eq.4-1)。⁸ しかし、単結晶 X 線構造解析からは 3 つの Ru-Si 結合が確認できたものの、ヒドリド配位子の位置を特定することはできず、そのためケイ素配位子の架橋形式を決定することはできていなかった。IR スペクトルや ^1H NMR スペクトルからも三重架橋ケイ素配位子の架橋様式を決定することができず、得られた三核錯体が新しい架橋様式をもつ μ_3 -シラン錯体であることが強く示唆されたものの、その配位構造を決定するには至らなかった。



構造が同定しきれなかった大きな要因として、① μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 -シラン配位子という新規な配位様式であることから、 ^{29}Si NMR スペクトルの化学シフトなどから構造を決定できない点
②得られる錯体が空气中で不安定であり IR 測定や元素分析が困難であった点が挙げられる。

長岡・島らは 9 族遷移金属と Ru からなる三核錯体と一級シランとの反応により μ_3 - η^2 : η^2 -シリル錯体を合成している (eq.4-2)。⁹ これらの錯体の温度可変 ^1H NMR スペクトルでは金属上のヒドリドと Ru-Si 間に架橋したヒドリドのサイト交換が観測されており、Scheme 4-1 に示したように μ_3 - η^2 : η^2 -シラン錯体と μ_3 - η^2 : η^2 -シリル錯体の平衡により、ヒドリドが交換しているものだと考えられている。しかし、低温での ^1H NMR スペクトルにおいても major な μ_3 -シリル錯体しか観測されておらず、直接的な μ_3 -シラン錯体の観測には至っていない。



(k) Yamada, T.; Mawatari, A.; Tanabe, M.; Osakada, K.; Tanase, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 568.

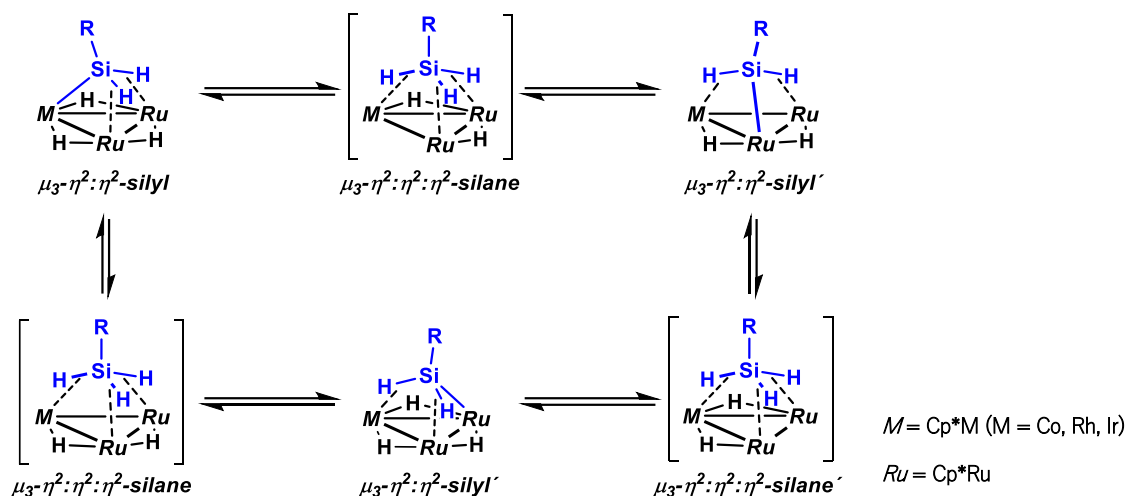
(l) Yang, J.; Rosal, I. D.; Fasulo, M.; Sangtrirutnugul, P.; Maron, L.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2010**, 29, 5544. (m) Arai, H.; Takahashi, M.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Organometallics* **2011**, 30, 917. (n) Armbruster, F.; Meyer, J.; Baldes, A.; Burgos, P. O.; Fernández, I.; Breher, F. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 221.

⁷ (a) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11291. (b) Corey, J. Y. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 863. (c) Corey, J. Y.; Braddock-Wilking, J. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175.

⁸ 尼子 雅章, 修士論文, 東京工業大学 (1996)

⁹ (a) Nagaoka, M.; Shima, T.; Takao, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2014**, 33, 7232. (b) 長岡 正宏, 学位論文, 東京工業大学 (2016). (c) 島 隆則, 学位論文, 東京工業大学 (2001).

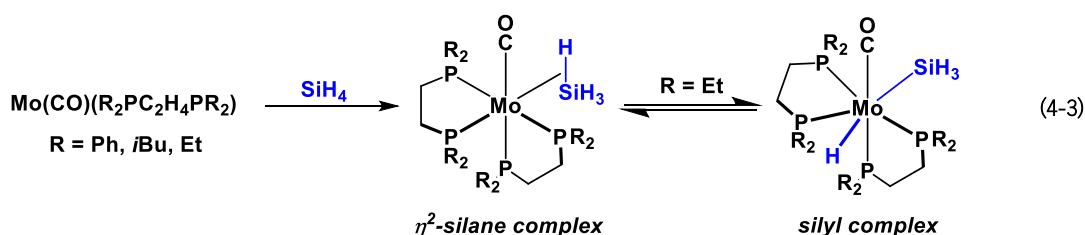
四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成



Scheme 4-1. μ_3 -シリル錯体の動的挙動

多核反応場上的での段階的な Si-H 結合の切断反応

遷移金属上で形成された $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合は“酸化付加の遷移状態を凍結したもの”と見做されてきたが、実際にシラン錯体の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合を切断し、シリル-ヒドリド錯体を合成した例は限られている。Kubas らは η -シラン錯体がホスフィン上の置換基によってシリルヒドリド錯体との平衡混合物を与えることを報告しているが (eq. 4-3)、¹⁰ このような Si-H 結合の切断過程の平衡は珍しく、多くの場合でその平衡は一方に偏る。 $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合が切断されると金属中心の酸化数が増加するが、生成する高原子価種が不安定な場合は逆反応の進行や錯体の分解を誘発することとなる。特に多核錯体上で複数の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合が切断されるためには、生成する高原子価錯体、もしくは高原子価な金属中心から水素が還元的脱離することで生じる配位不飽和種を安定化する工夫が必要である。



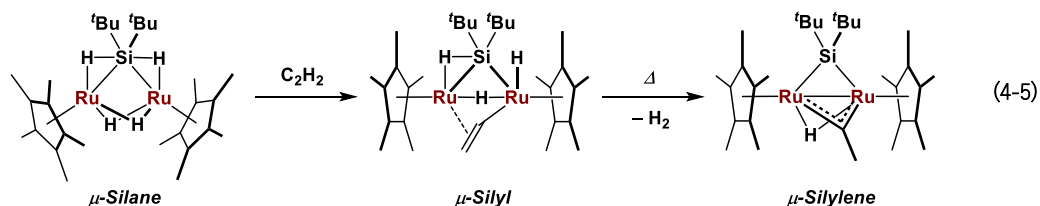
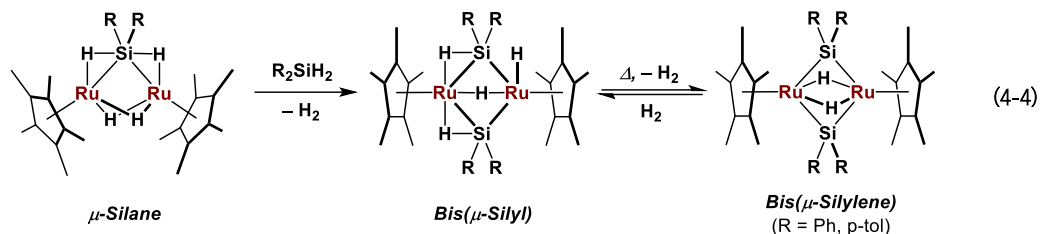
高尾は $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シラン錯体に対しヒドロシランを導入することで配位飽和なビス- μ -シリル錯体を合成している。また、シリル配位子 ($\mu\text{-HSiR}_2$) 上の置換基が $R = \text{Ph, tol}$ の場合にのみ、加熱条件下でさらに $\eta^2\text{-Si-H}$ の切断が進行し、 μ -シリレン錯体へと変換されることを見出している (eq. 4-4)。¹¹ $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シラン錯体に対しヒドロシランではなくアセチレンを

¹⁰ Luo, X.-L.; Kubas, G. J.; Burns, C. J.; Bryan, J. C.; Unkefer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1159.

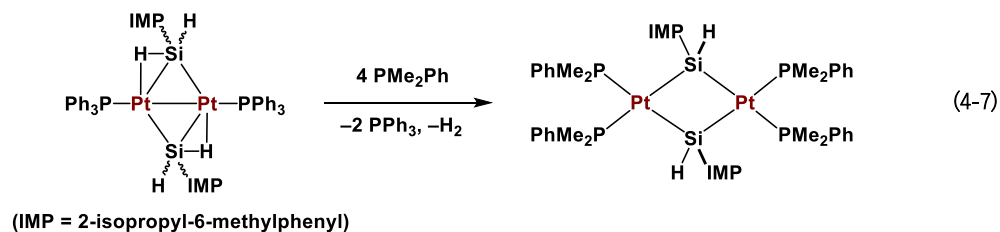
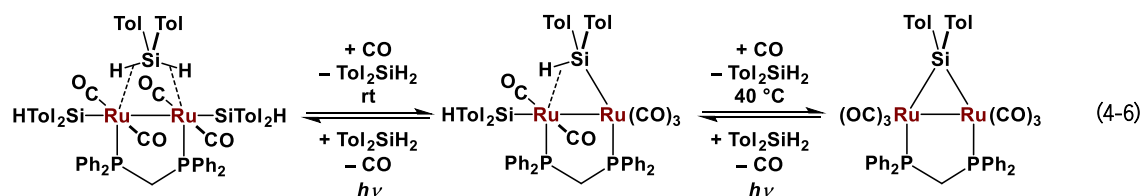
¹¹ (a) Suzuki, H.; Takao, T.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 476. (b) Takao, T.; Yoshida, S.; Suzuki, H. *Organometallics* **1995**, *14*, 3855. (c) 高尾 俊郎, 学位論文, 東京工業大学 (1995).

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

反応させた場合では、アセチレンが水素アクセプターとして機能することで Si-H 結合の切断が起こり、 μ -シリレン錯体が生成することも報告している (eq. 4-5)。^{11c}



吉良らは μ -シリレン錯体とヒドロシランとの反応により μ - η^2 -シリル錯体、 μ - $\eta^2:\eta^2$ -シリル錯体を合成している。この反応は可逆的であり、 η^2 -Si-H 結合の切断とシランの還元的脱離によって生じる配位不飽和種に対し、CO を配位させることで安定化していると考えられる (eq. 4-6)。¹² また、Braddock-Wilking らはビス (μ - η^2 -シリル) 錯体のホスフィン配位子を置換することでビス (μ -シリレン) 錯体へと変換している (eq. 4-7)。¹³ この反応では脱水素により生成する空配位座にホスフィンが配位することで錯体が安定化する。

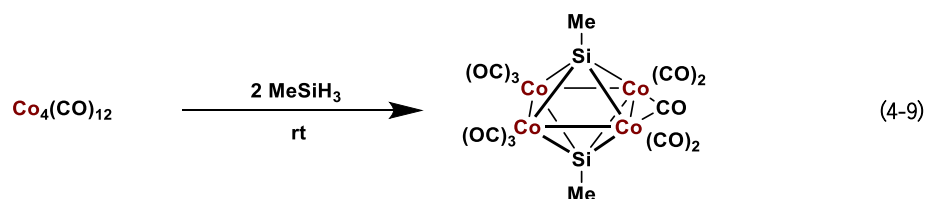
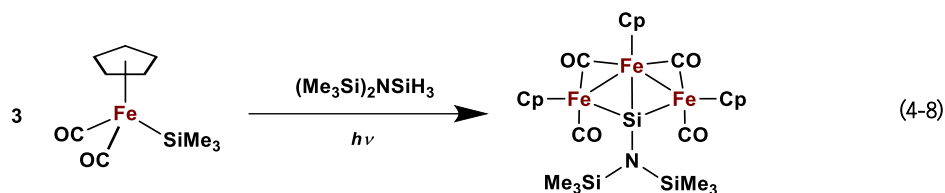


¹² Hashimoto, H.; Hayashi, Y.; Aratani, I.; Kabuto, C.; Kira, M. *Organometallics* **2002**, 21, 1534.

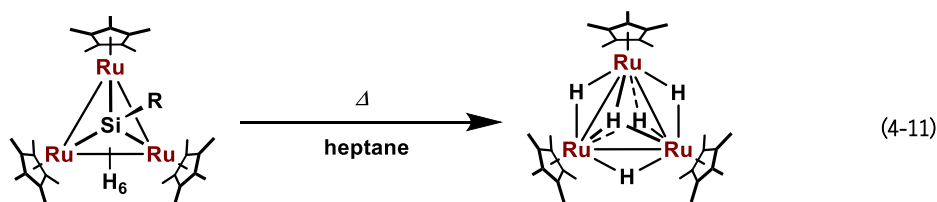
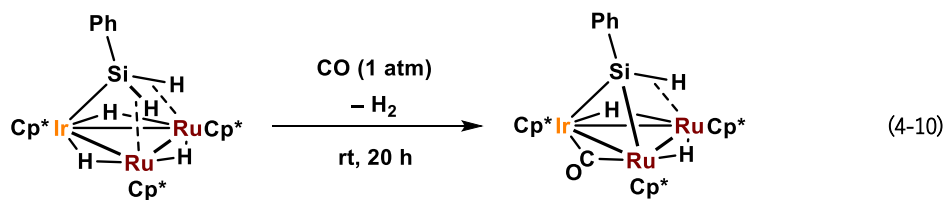
¹³ (a) Levchinsky, Y.; Rath, N. P.; Braddock-Wilking J. *Organometallics* **1999**, 18, 2583. (b) Braddock-Wilking, J.; Levchinsky, Y.; Rath, N. P. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 330, 82.

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

上記の条件を満たすことで三核錯体上でも Si-H 結合の段階的な切断が起こり、特に一級シランを用いた場合には 3 つの Si-H 結合の切断によって三重架橋シリリン錯体が得られるものと考えられる。しかし、一級シランを用いた場合でも多くの場合には架橋シリレン錯体が得られるのみであり、一級シランの全ての Si-H 結合の切断による多重架橋シリリン錯体の合成例は僅か 2 例に留まる。上野らは単核の Fe 錯体と一級シランとの反応により μ_3 -シリリン錯体が形成することを報告している (eq.4-8)。^{6c} また Nicholson らは様々なカルボニルクラスターとヒドロシラン類との反応を行っており、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ と一級シランとの反応では μ_4 -シリリン錯体が生成することを確認している (eq.4-9)。^{6d} これらの反応では Si-H 結合が多金属中心に σ 配位した化学種の存在が示唆されるものの、中間体は一切観察されておらず、多金属中心で段階的に一級シランが活性化されていく様子は明らかにされていない。



長岡は Ru_2Ir の金属組成を持つ μ_3 -シリル錯体と CO との反応により μ - η^2 -シリレン錯体を合成しているが (eq. 4-10)、続く η^2 -Si-H 結合の切断による μ_3 -シリリン錯体の合成には至っていない。⁸ μ_3 -シリル錯体の反応も厄子によって検討されているが、加熱条件下でのケイ素配位子の脱離のみが報告されており η^2 -Si-H 結合の切断は確認されていない (eq. 4-11)。⁷



四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

本章の目的

先に述べたように三重架橋ケイ素錯体の合成例はこれまであまり報告されておらず、その反応性に興味を持たれる。特に $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリラン錯体は Figure 4-2 に示したように酸化的付加反応により μ_3 -シリリン錯体を与えると予想できるが、そのような新しい配位子の変換様式を示すことは意義深い。また 3 つの $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の切断による $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリラン錯体から μ_3 -シリリン錯体への変換反応の解明は、ケイ素に限らず多金属反応場における基質の活性化過程を明確にするという点で特に重要である。またこれらは、クラスター化学のみならず固体表面の化学とも関連が深く、金属表面での基質の反応について知見を与えるものである。このような観点から、本研究では ① 尼子によって合成されている $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリラン錯体の同定 ② 複数の $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合の段階的な切断による μ_3 -シリリン錯体の合成の 2 点を目的とし研究を進めた。

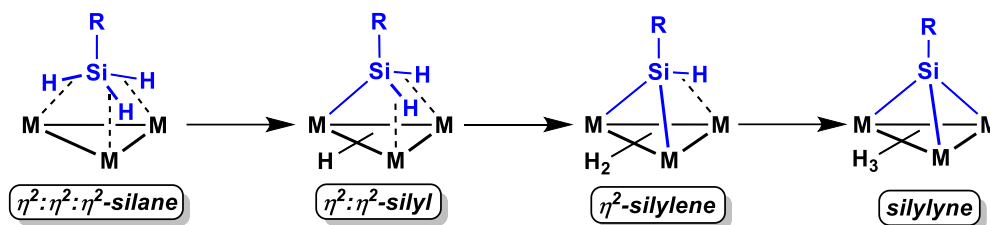
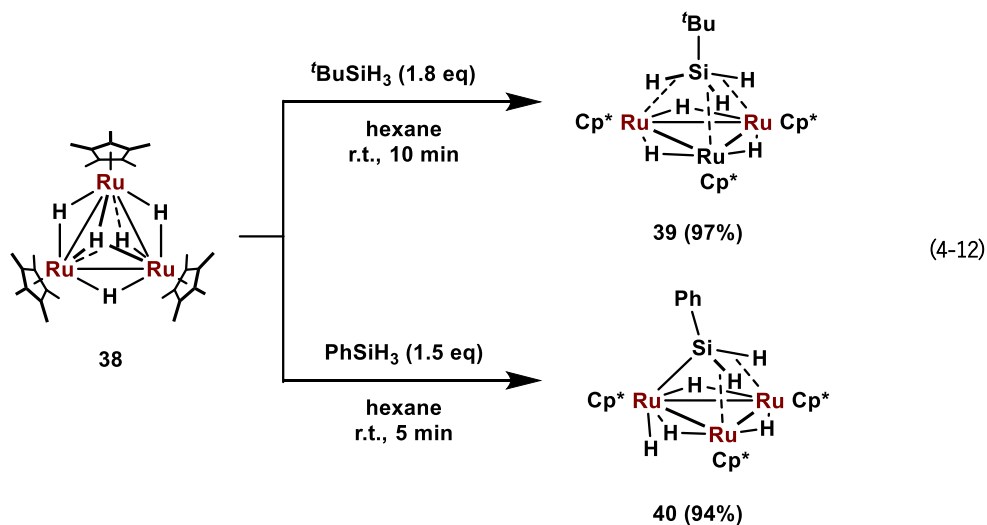


Figure 4-2. μ_3 -シリラン錯体の段階的な酸化的付加

第二節 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と一級シランとの反応

 $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリラン錯体の同定

尼子が報告しているように錯体 **38** に対し tBuSiH_3 , PhSiH_3 を加えることで定量的に μ_3 -ケイ素錯体が得られた (eq. 4-12)。 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR, 赤外分光法、元素分析、単結晶 X 線構造解析および DFT 計算を用いて、錯体 **38** と tBuSiH_3 との反応では μ_3 -シリラン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_3\text{Si}^t\text{Bu})(\mu\text{-H})_3$ (**39**)、 PhSiH_3 との反応では μ_3 -シリル錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh})(\text{H})(\mu\text{-H})_3$ (**40**) が生成物であることを明らかにした。



室温で測定した ^1H NMR スペクトルでは、どちらの錯体も 3 つの Cp^* は等価に観測された。また金属上のヒドリドと Ru-Si 間に架橋したヒドリドは全て平均化されブロードなシグナルとしてそれぞれ δ -16.55 (**39**), δ -15.45 (**40**) ppm に観測された。 ^{29}Si NMR スペクトルでは錯体 **39** は δ 175.5 ppm, 錯体 **40** は δ 194.2 ppm にブロードなシグナルが観測された。

錯体 **39**, **40** は空气中で非常に不安定であるため、赤外吸収スペクトルの測定には注意が必要である。実際、グローブボックス中で KBr サンプルを調製すると、以下のように尼子が測定した結果とは異なるスペクトルを与えた。錯体 **39** の赤外吸収スペクトルでは 1888 cm^{-1} 付近に $\nu(\text{Si-H-Ru})$ に帰属されるブロードなシグナルが観測された (Figure 4-3, 左)。ヒドリドを重水素化した錯体 **39- d_6** の赤外吸収スペクトルでは、 $\nu(\text{Si-D-Ru})$ に帰属されるシグナルは観測できなかったものの $\nu(\text{Si-H-Ru})$ のシグナルが減少していることを確認した (Figure 4-3, 右)。一方、錯体 **40** の赤外吸収スペクトルでは 1790 cm^{-1} 付近の $\nu(\text{Si-H-Ru})$ に帰属されるシグナルの他に $\nu(\text{Ru-H})$ に帰属されるシグナルが 1931 cm^{-1} に観測された (Figure 4-4)。このことから錯体 **40** は末端ヒドリド配位子を有していることが示唆された。錯体 **40- d_6** の赤外吸収スペクトルでは $\nu(\text{Si-H-Ru})$ 及び $\nu(\text{Ru-H})$ のシグナルが減少するとともに $\nu(\text{Si-D-Ru})$ のシグナルが観測された。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

それぞれの錯体の試料 (KBr 粉末) を空气中で数分放置し IR 測定を行ったところ、上記の $\nu(\text{Si-H-Ru})$, $\nu(\text{Ru-H})$ のシグナルは全て消失した。このとき錯体 **40** (air) の試料では 1500-2500 cm^{-1} に強い吸収は観測されなかったが、錯体 **39** (air) では新たに 1990 cm^{-1} にシグナルが観測された。これは尼子の報告している IR 測定の結果と一致しており、錯体 **39**, **40** が空气中で不安定であるために、先行研究では赤外吸収スペクトルを正しく観測できなかったことが伺える。

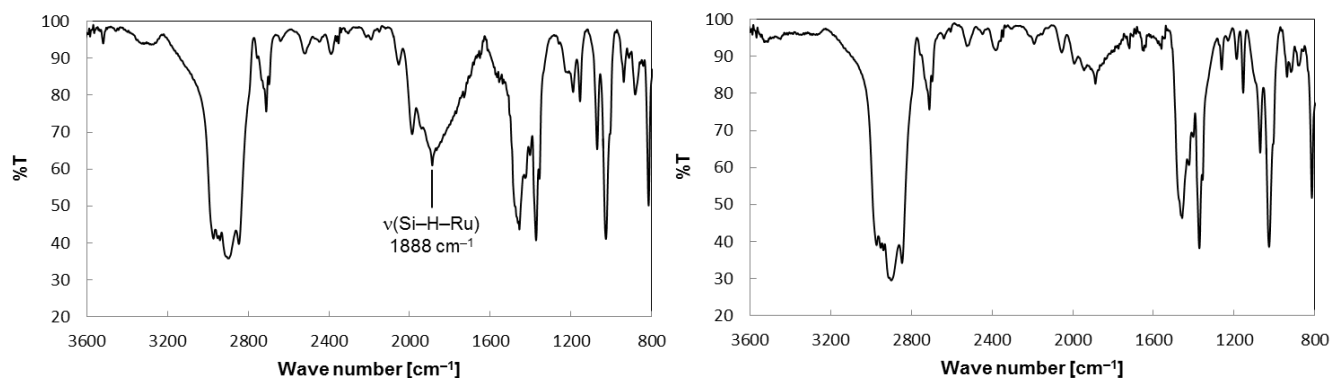


Figure 4-3. 錯体 **39** (左) と錯体 **39-d₆** (右) の赤外吸収スペクトル

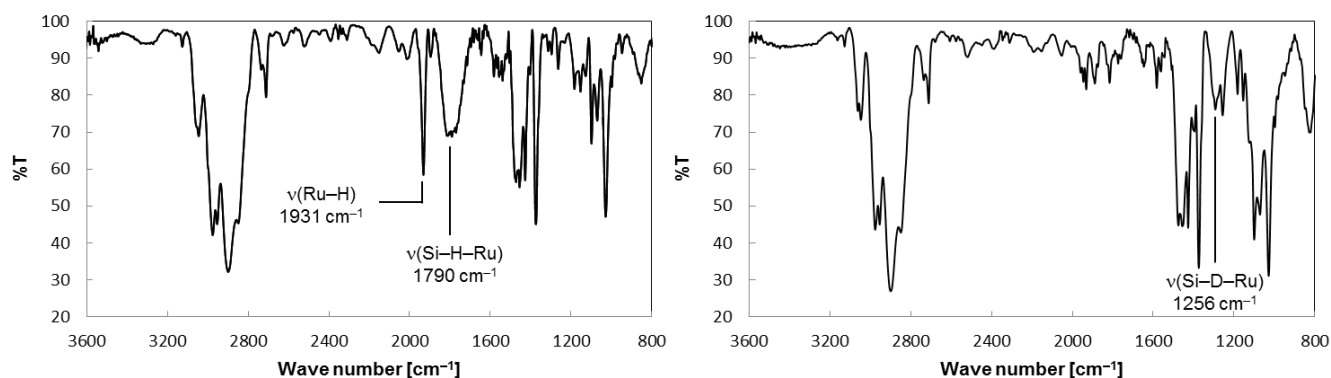


Figure 4-4. 錯体 **40** (左) と錯体 **40-d₆** (右) の赤外吸収スペクトル

錯体 **39** の分子構造

錯体 **39** のペンタン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することにより得られた黒色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。¹⁴ 錯体 **39** の分子構造を Figure 4-5 に主な結

¹⁴ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析においては、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、ケイ素原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。単位格子中に 2 つの独立な分子を含んでおり、molecule 2 の Ru(4) に配位している Cp^* にディスオーダーが見られた。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELX-97 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。ヒドリドは精密化することはできなかった。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

合長・結合角を Table 4-1 に示した。

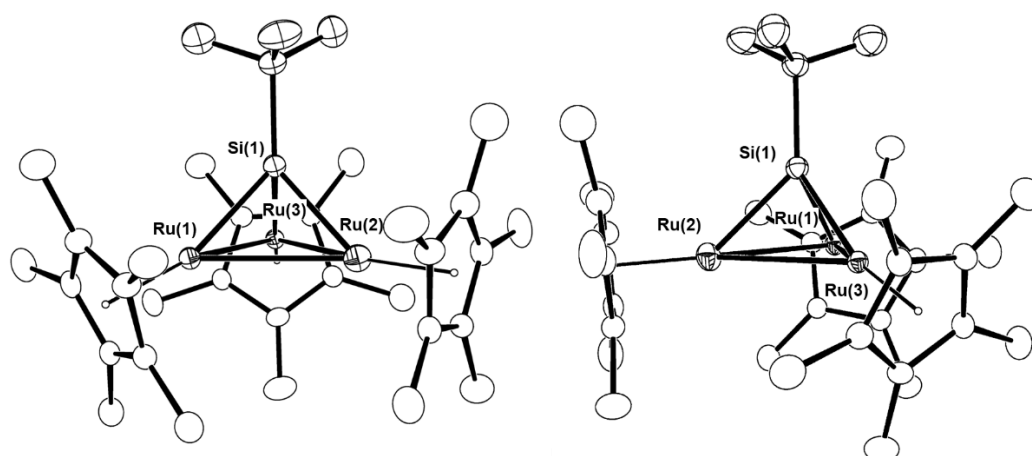


Figure 4-5. 錯体 39 の分子構造 (molecule 1, 30% probability)

Table 4-1. 錯体 39 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.9827(6)	Ru(2)-Ru(3)	2.9764(5)	Ru(3)-Ru(1)	3.0530(5)
Ru(1)-Si(1)	2.3697(14)	Ru(2)-Si(1)	2.3335(15)	Ru(3)-Si(1)	2.4163(14)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	61.639(13)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	59.282(13)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.079(12)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	78.71(5)	Ru(2)-Si(1)-Ru(3)	77.58(4)	Ru(3)-Si(1)-Ru(1)	79.27(4)

3 つの Ru-Si 結合距離はそれぞれ 2.3697(14), 2.3335(15), 2.4163(14) Å であり、大きな差は見られなかった。Cp* 基は Ru₃ 面に対してシラン配位子とは反対側に折れ曲がっており、それぞれの Ru-Si 上に架橋したヒドリド配位子との立体反発が生じていると考えられる。残念ながら水素の位置を特定することはできなかったが、 $\mu^3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シラン配位であることが強く示唆された。

錯体 40 の分子構造

錯体 40 のペンタン溶液を -30 °C で静置することにより得られた黒赤色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。¹⁵ 錯体 40 の分子構造を Figure 4-6 に主な結合長・結合角を Table 4-2 に示した。

¹⁵ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は三斜晶系に属し、空間群は *P*-1 (#2) であった。解析においては、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、ケイ素原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子の位置を決定した。SHELX-97 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは架橋位・末端位にある残差ピークの座標に指定し、SHELX-97 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

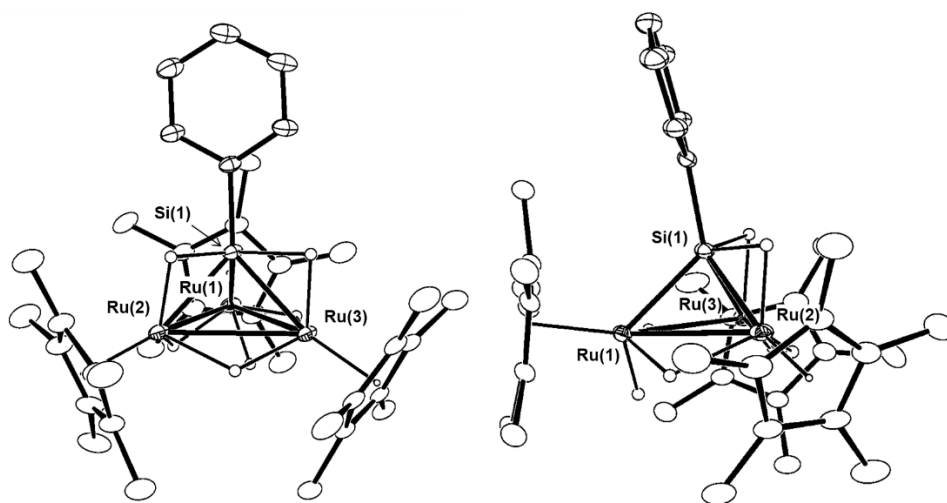


Figure 4-6. 錯体 40 の分子構造 (30% probability)

Table 4-2. 錯体 40 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	3.0009(5)	Ru(2)-Ru(3)	3.0956(5)	Ru(3)-Ru(1)	2.9988(5)
Ru(1)-Si(1)	2.3394(13)	Ru(2)-Si(1)	2.3561(13)	Ru(3)-Si(1)	2.3759(12)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	58.906(12)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	58.971(12)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	62.123(12)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	79.45(4)	Ru(2)-Si(1)-Ru(3)	81.71(4)	Ru(3)-Si(1)-Ru(1)	78.97(4)

3 つの Ru-Si 結合距離はそれぞれ 2.3394(13), 2.3561(13), 2.3759(12) Å であり、大きな差は見られなかった。しかし錯体 39 とは異なり、Ru(1) に配位している Cp* 基が μ_3 -シリル配位子側にやや傾いていた (Figure 4-7)。錯体 40 で観察された Cp* 基の配座は 39 とは異なるものであり、ヒドリドの位置が 39 と 40 では異なることを強く示唆している。X 線構造解析では 6 つのヒドリド配位子の位置を精密化することができ、Ru(1) 上に末端ヒドリドが、各 Ru-Ru 結合上に架橋ヒドリドが、Ru(2) と Ru(3) 上では Ru-H-Si の三中心二電子結合が形成されていた。ケイ素上のフェニル基は Ru(1) 側に少し傾いており、ケイ素と 3 つのルテニウム間の結合が非等価であることを表している。これらは 1 つの Si-H 結合の切断によって Ru(1) 上に末端ヒドリド配位子が生成したためである。この結果は、末端ヒドリド配位子に基づく伸縮振動が観測された赤外吸収スペクトルの結果とも一致している。

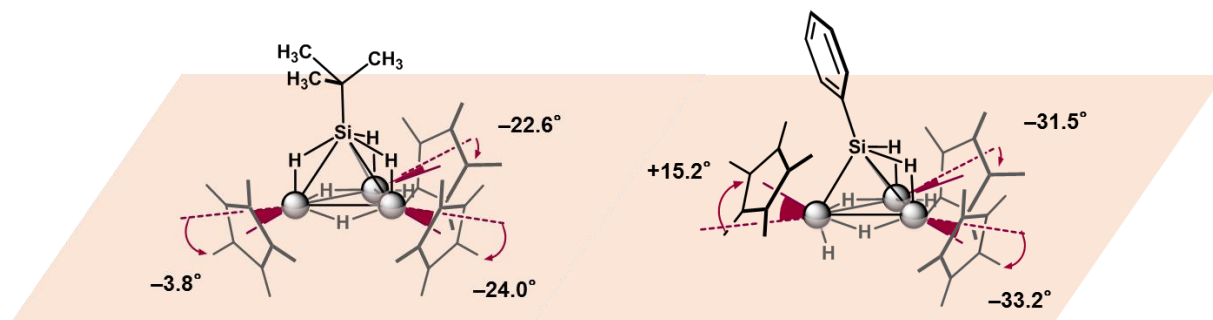
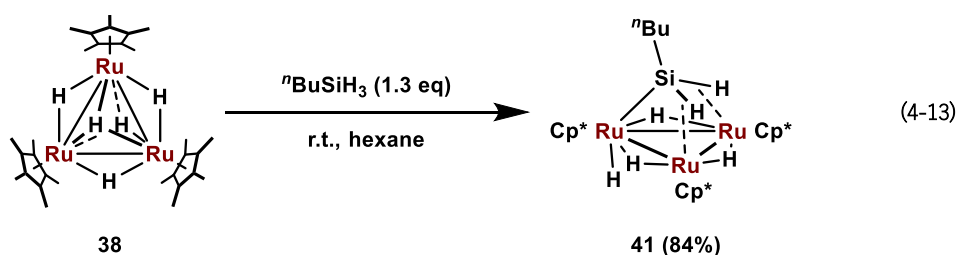


Figure 4-7. 錯体 **39** (左) 及び **40** (右) の三核平面と Cp* との傾き

嵩高い ^tBu 基をもつ錯体 **39** では、^tBu 基と Cp* 基との立体的な反発のために μ_3 -シリリン型の構造をとったものと考えられる。これに対し、Ph 基の場合では Ru(1) の Cp* 配位子とベンゼン環が平行に配置されることで立体反発が解消される。その結果、Si-H 結合が切断され μ_3 -シリル錯体が生成したものと考えられる。

錯体 **38** と RSiH₃ との反応におけるケイ素上の置換基効果

錯体 **39, 40** の結晶構造から、錯体 **38** と一級シランとの反応ではケイ素上の置換基の立体的な影響により異なる配位形式の錯体を与えることが示唆された。しかし、 $\sigma^*(\text{Si-H})$ の軌道のエネルギー準位が高いために ^tBuSiH₃ の Si-H 結合の方が酸化的付加しにくいいため、置換基の電子的な影響により異なる配位形式の錯体を与えたと解釈することもできる。そこで電子供与性であり、かつ立体的に小さい ⁿBuSiH₃ を用いて錯体 **38** との反応を行うことで、立体的な効果と電子的な効果のどちらが生成物の安定性に影響を与えているかを評価した。



錯体 **38** と ⁿBuSiH₃ との反応では錯体 **40** と同様の配位形式である三重架橋シリル錯体 (Cp*₃Ru)₃(μ_3 - η^2 : η^2 -H₂SiⁿBu)(H)(μ -H)₃ (**41**) が得られた。錯体 **41** は室温で不安定であったため、反応時間を短くし 0 °C で精製操作を行った (eq. 4-13)。

錯体 **41** は ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR スペクトル、赤外分光法および元素分析により同定した。室温で測定した ¹H NMR スペクトルでは、3 つの Cp* は等価に観測された。また金属上のヒドリドと Ru-Si 間に架橋したヒドリドは全て平均化されブロードなシグナルとして δ -15.68 ppm に観測された。²⁹Si NMR スペクトルでは δ 200.1 ppm にブロードなシグナルが

観測された。錯体 **41** の赤外吸収スペクトルでは 1790 cm^{-1} に $\nu(\text{Si-H-Ru})$ に帰属されるシグナルが 1981 cm^{-1} に $\nu(\text{Ru-H})$ に帰属されるシグナルが観測された (Figure 4-8)。末端ヒドリド配位子の伸縮振動が観察されたことから、錯体 **41** は $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリル錯体の構造を有していることが明らかになった。この結果は、 μ_3 -シラン錯体及び μ_3 -シリル錯体間の安定性は Si-H 結合の切断されやすさではなく、主に 3 つの Cp* 基とケイ素上の置換基との立体反発によって支配されていることを表している。

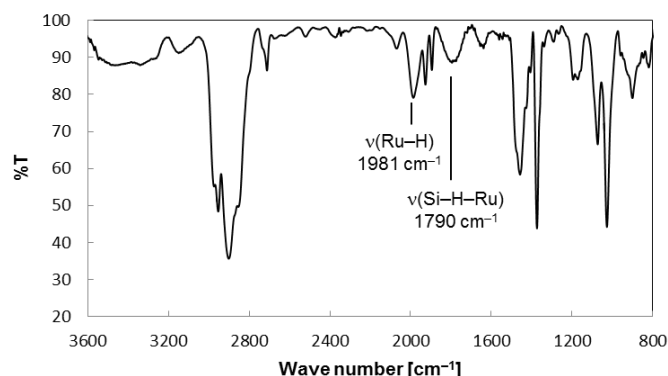


Figure 4-8. 錯体 **41** の赤外吸収スペクトル

錯体 **39-41** の動的挙動

錯体 **39-41** の温度可変 ^1H NMR 測定により、金属上のヒドリドと Ru-Si 間に架橋したヒドリドが速やかにサイト交換を起こすことが確認された (Figure 4-9)。錯体 **39** では、 -120°C でシグナルはややブロードニングしたものの平坦化しなかったことから、ヒドリド配位子のサイト交換が非常に速いことが分かる。このヒドリド配位子のサイト交換は、 Ru_2M ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) の金属組成をもつ錯体で提唱されているものと同様に Si-H 結合の切断と再形成により進行するものと考えられる。また -100°C では ^{29}Si とのサテライトピーク ($J_{\text{SiH}} = 21\text{ Hz}$) が観測された。ヒドリドのサイト交換を考慮すると、 J_{SiH} の値はおよそ 42 Hz であり、これは報告されている $3\text{c-}2\text{e}$ 結合の J_{SiH} の値の範囲内であった ($20\text{-}140\text{ Hz}$)。¹⁶ 一方で錯体 **40** は -120°C でシグナルが 2:1:2:1 に分離しており、結晶構造と同様に分子内に鏡面を持つ構造であることが確認できた。また昇温することで 1 つのシグナルに融合する様子が観察された。錯体 **41** の温度可変 ^1H NMR スペクトルでは -120°C でもヒドリド配位子のシグナルが分裂することはなかったが、平坦化していく様子が観察された。さらに低温にすることで錯体 **40** と同様に 2:1:2:1 に分裂すると予想される。高温では錯体 **39-41** のヒドリドのシグナルはいずれもブロードニングしていたが、これはシラン錯体とシリル錯体間の異性化によるものだと考えられる。

¹⁶ Schubert, U. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151.

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

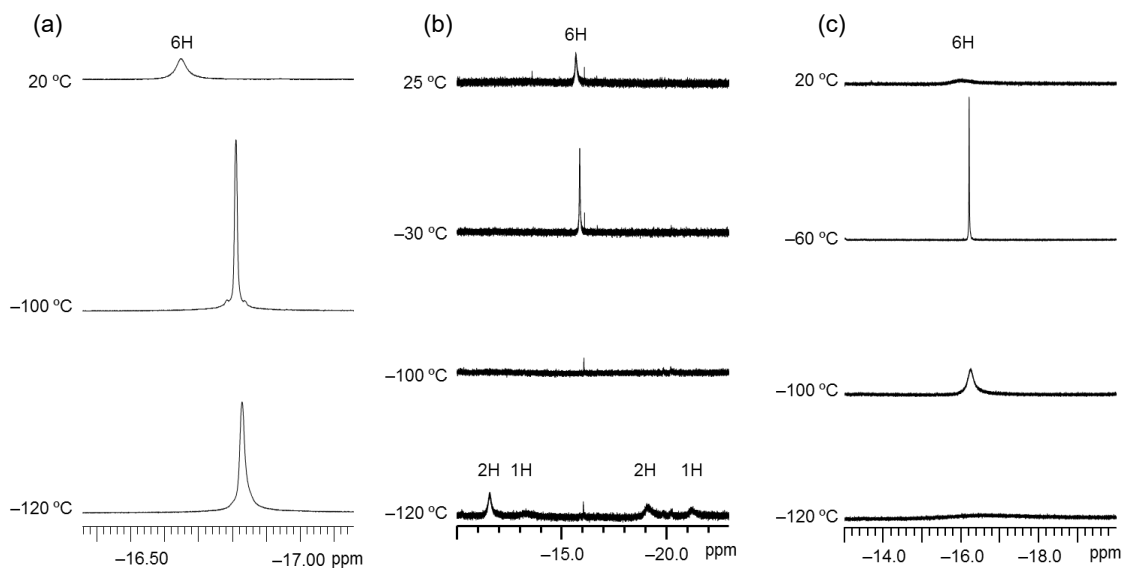
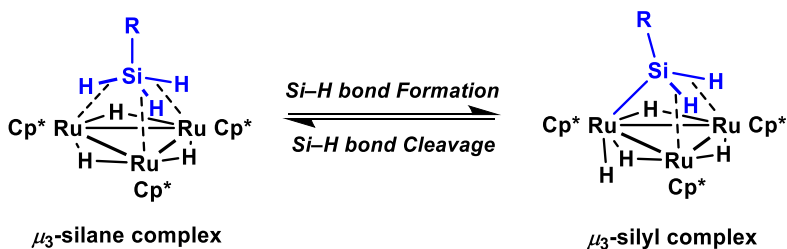


Figure 4-9. 錯体 **39** (a) 錯体 **40** (b) 錯体 **41** (c) の温度可変 ^1H NMR スペクトル (ヒドリド領域、400 MHz)



Scheme 4-2. 錯体 **39-41** のヒドリド配位子の動的挙動

分子構造・DFT 計算

錯体 **39-41** の構造を評価するために、DFT 計算によってそれぞれの置換基で μ_3 -シラン錯体及び μ_3 -シリル錯体の構造最適化を行い、それらのエネルギー差を比較した。錯体 **41** は $n\text{-Bu}$ 基の配座のとり方で複数の安定構造を取るため、 $n\text{-Bu}$ 基を Me 基に置き換えた構造で計算を行った。構造最適化に関しては X 線構造解析により得られた構造 (Me 基の錯体は錯体 **39** の $n\text{-Bu}$ 基を置換した構造) を初期構造とした。汎関数 B3PW91、基底関数 $\text{Ru} : \text{SDD}$, $\text{Si} : 6\text{-31G}(\text{d})$, ヒドリド: $6\text{-311G}++(\text{p})$, その他: 6-31G を用いて計算を行った。ケイ素上の置換基ごとの μ_3 -シラン錯体と μ_3 -シリル錯体のエネルギー差及び ^{29}Si NMR スペクトルのシミュレーション結果を Table 4-3 に、最適化構造を Figure 4-10, 4-11, 4-12 に、最適化構造と結晶構造の各結合長の比較を Table 4-4, 4-5 に示す。

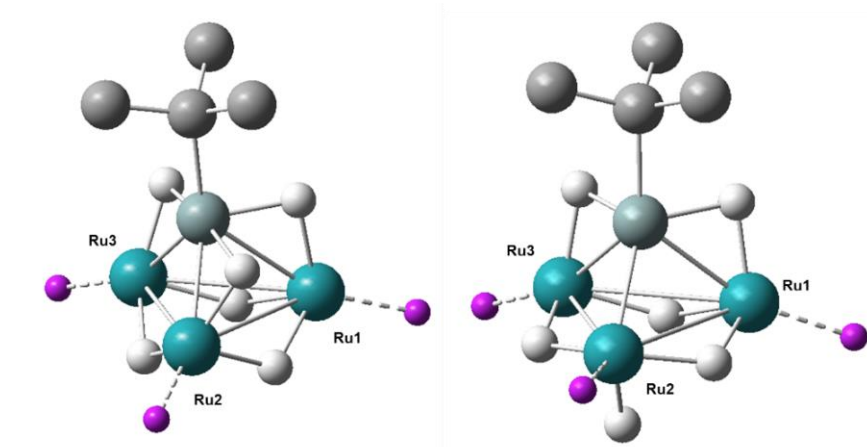


Figure 4-10. 錯体 39 (シラン錯体：左、シリル錯体：右) の最適化構造
(Cp* はセントロイドのみ、tBu は炭素のみを表示した)

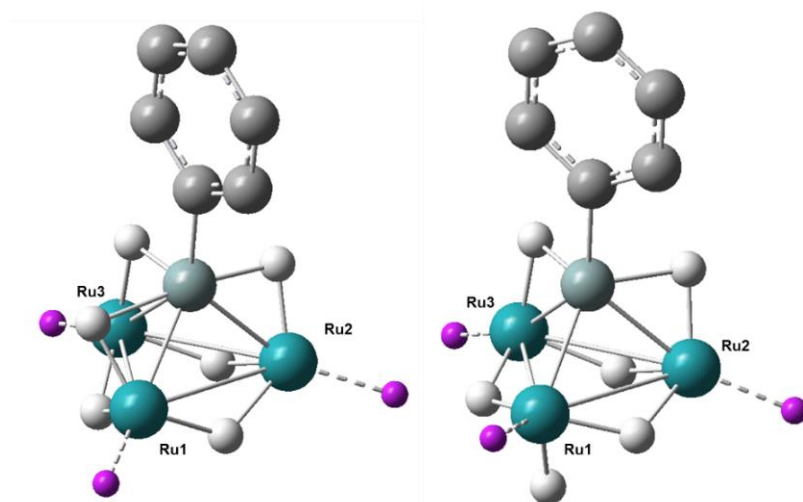


Figure 4-11. 錯体 40 (シラン錯体：左、シリル錯体：右) の最適化構造
(Cp* はセントロイドのみ、Ph は炭素のみを表示した)

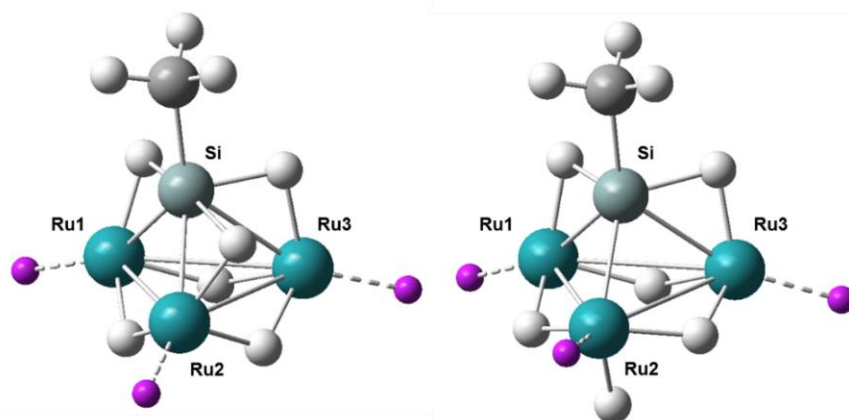


Figure 4-12. メチルシラン錯体 (左) 及びメチルシリル錯体 (右) の最適化構造
(Cp* はセントロイドのみを表示した)

Table 4-3. 最適化構造のエネルギー差 (^{29}Si NMR スペクトルの化学シフト)

R	μ_3 -silane	μ_3 -silyl
^t Bu	+0.00 kcal/mol (δ 166.6)	+0.13 kcal/mol (δ 215.9)
Ph	+4.94 kcal/mol (δ 138.9)	+0.00 kcal/mol (δ 198.8)
Me	+4.26 kcal/mol	+0.00 kcal/mol

 cf.) ^{29}Si NMR スペクトルの実測値: 錯体 **39** (δ 175.5), 錯体 **40** (δ 193.8)

Table 4-4. 錯体 **39** の最適化構造と結晶構造の主な結合長 (Å)

	39 (μ_3 -silane)	39' (μ_3 -silyl)	cf. 39 (exp.)
Ru(1)-Si(1)	2.508	2.358	2.3697(14)
Ru(2)-Si(1)	2.357	2.398	2.3335(15)
Ru(3)-Si(1)	2.326	2.401	2.4163(14)
Ru(1)-Ru(2)	3.054	3.030	2.9827(6)
Ru(2)-Ru(3)	3.117	3.110	2.9764(5)
Ru(3)-Ru(1)	3.043	3.024	3.0530(5)

Table 4-5. 錯体 **40** の最適化構造と結晶構造の主な結合長 (Å)

	40' (μ_3 -silane)	40 (μ_3 -silyl)	cf. 40 (exp.)
Ru(1)-Si(1)	2.313	2.338	2.3394(13)
Ru(2)-Si(1)	2.343	2.373	2.3561(13)
Ru(3)-Si(1)	2.509	2.382	2.3759(12)
Ru(1)-Ru(2)	3.111	3.031	3.0009(5)
Ru(2)-Ru(3)	3.049	3.114	3.0956(5)
Ru(3)-Ru(1)	3.034	3.027	2.9988(5)

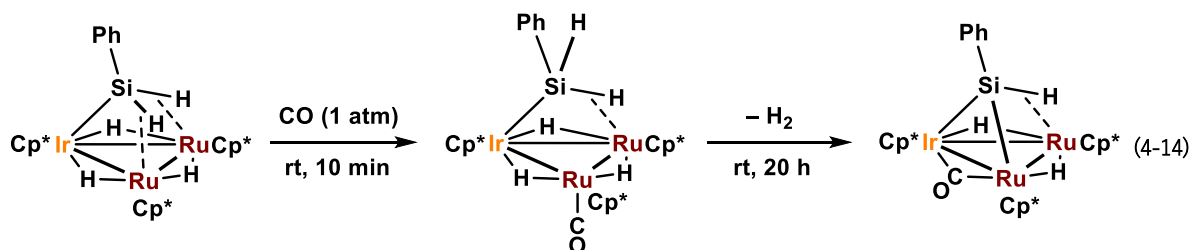
嵩高い ^tBu 基の場合のみ μ_3 -シリル錯体の構造が不安定化する様子が見られた (Table 4-3)。また Ph 基の μ_3 -シラン錯体と μ_3 -シリル錯体のエネルギー差 (4.94 kcal/mol) と Me 基の μ_3 -シラン錯体と μ_3 -シリル錯体のエネルギー差 (4.26 kcal/mol) の値はほとんど変わらず、電子的な影響はあまり受けないことが分かった。これは、実際に得られた分子構造の傾向と一致している。

^{29}Si NMR スペクトルのシミュレーションでは、 μ_3 -シラン配位子より μ_3 -シリル配位子の方が低磁場にシグナルが現れる傾向であることが示唆された。また、電子供与性の ^tBu 基を有する方が低磁場にシフトすることが明らかとなった。仮に、錯体 **39** がシリル錯体であったとすると、その ^{29}Si シグナルは錯体 **40** よりも低磁場に現れることとなる。しかし、実測値では電子供与性の ^tBu 基を持つ錯体 **39** (^{29}Si NMR: δ 175.5) の方が錯体 **40** (^{29}Si NMR: δ 193.8) と比較し高磁場に観測されており、三重架橋ケイ素部位の配位構造が異なることを支持している。

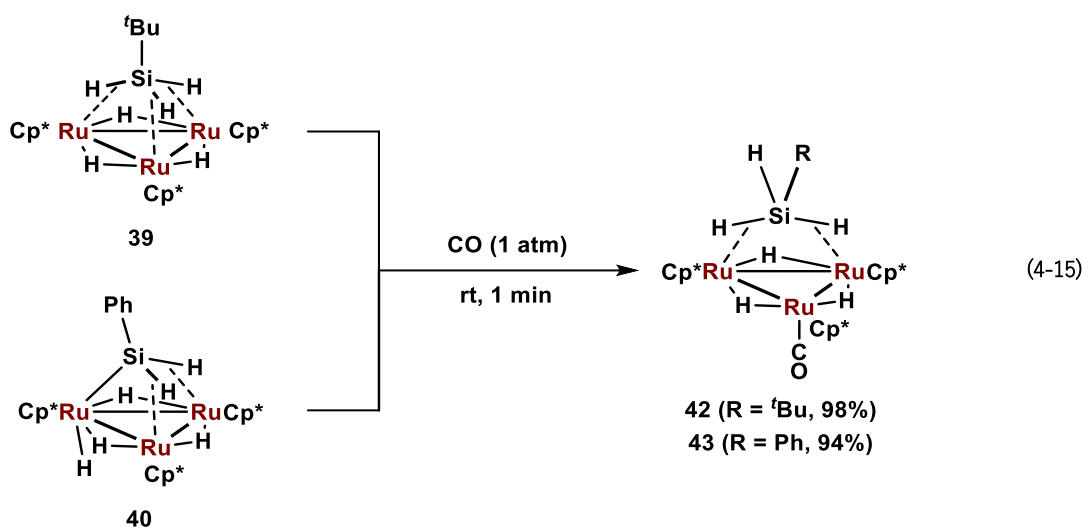
四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

μ_3 -シラン錯体、 μ_3 -シリル錯体の反応性

長岡は Ru_2Ir の金属組成を持つ μ_3 -シリル錯体と CO との反応により、 μ -シリル錯体を経て、脱水素を伴い 1 つの Si-H 結合が酸化付加した μ_3 -シリレン錯体を得られることを報告している (eq. 4-14)。¹⁷ そこで μ_3 -シラン錯体や μ_3 -シリル錯体に対し CO を導入することで、酸化付加体である μ_3 -シリレン錯体や μ_3 -シリリン錯体を得られるものと考えた。



錯体 **39** および **40** のトルエン溶液に対し 1 気圧の CO を導入したところ、溶液の色は速やかに鮮やかな赤紫色へと変化した。溶液を留去することで μ -シラン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiHR})(\text{CO})(\mu\text{-H})_3$ (**42**: $\text{R} = \text{'Bu}$, **43**: $\text{R} = \text{Ph}$) の赤紫色固体が得られた (eq. 4-15)。



錯体 **42**, **43** は ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR スペクトルにより同定し、錯体 **43** は単結晶 X 線構造解析によりその構造を確認した。いずれの錯体も空气中で不安定であり、また溶液状態では室温でも分解することを確認した。室温で測定した ^1H NMR スペクトルでは、いずれの錯体もヒドリド領域に強度比 2:1:2 の 3 種類のシグナルが観測された。また配位していない Si-H 結合の水素がそれぞれ $\delta 6.55, 7.56$ ppm に観測された。 ^{13}C NMR では末端配位のカルボニル配位に帰属されるシグナルがそれぞれ $\delta 206.6, 205.6$ ppm に観測された。 ^{29}Si NMR スペクトルでは $\delta 185.4, 152.8$ ppm に μ -シラン配位子に基づくシグナルが観測された。

¹⁷ (a) Nagaoka, M; Shima, T.; Takao, T; Suzuki, H. *Organometallics* **2014**, 33, 7232. (b) 長岡 正宏, 学位論文, 東京工業大学 (2016).

錯体 43 の分子構造

錯体 43 のヘキサン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することによって得られた赤色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。¹⁸ Ru-Ru 間、Ru-Si 間に架橋したヒドリド配位子や Si 上の水素を精密することは出来なかった。錯体 43 の分子構造を Figure 4-13 に主な結合長、結合角を Table 4-6 に示した。

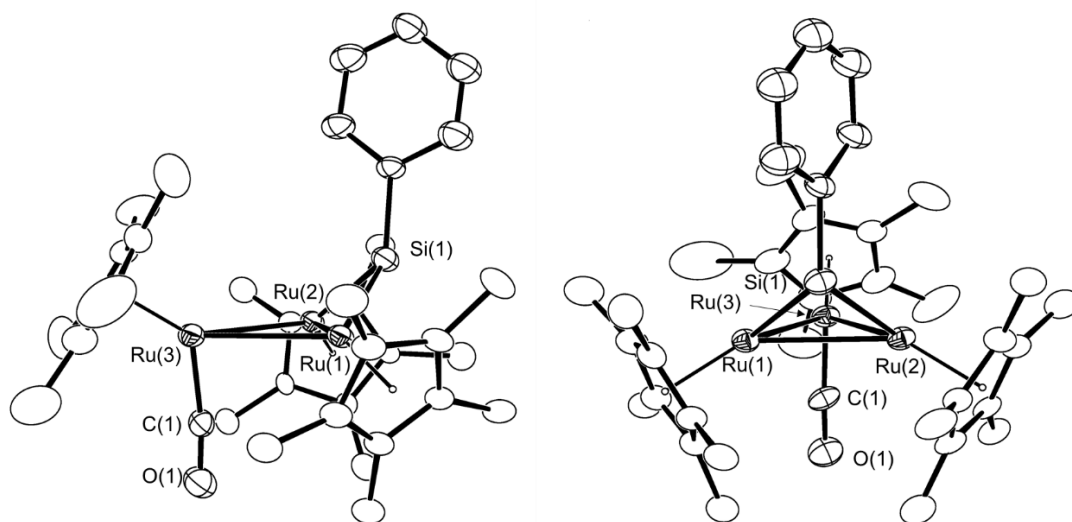


Figure 4-13. 錯体 43 の分子構造 (30% probability)

Table 4-6. 錯体 43 の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.9713(14)	Ru(2)-Ru(3)	3.0308(15)	Ru(3)-Ru(1)	3.0112(14)
Ru(1)-Si(1)	2.369(4)	Ru(2)-Si(1)	2.360(4)	Ru(3)-C(1)	1.794(16)
C(1)-O(1)	1.214(17)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	60.21(3)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	58.91(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.87(3)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	77.84(13)	Ru(3)-C(1)-O(1)	172.4(11)		

Ru(1)-Si(1), Ru(2)-Si(1) の原子間距離は 2.369 (4), 2.360 (4) Å とほとんど同じ長さであり、 μ -シラン構造であることが示唆された。またカルボニル配位子は Ru(3) にて末端配位しており、 ^{13}C NMR スペクトルの結果と一致した。

¹⁸ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P21/c$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子の位置を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。ヒドリドは精密化することはできなかった。

錯体 **43** の Ph 基は長岡が報告している $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{Ir})(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-HSiHPh})(\text{CN}^t\text{Bu})$ 錯体とは異なり、Ph 基が三核コアの内側を向いている。DFT 計算¹⁹ では、Ph 基が内側を向いている **43-in** の方が、外側を向いている **43-out** より $0.82 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほど安定であり (Figure 4-14)、X 線構造解析の結果と一致した。一方、長岡が報告している $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{Ir})(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-HSiHPh})(\text{CO})$ 錯体 (**G**) では²⁰、Ph 基が内側を向いている **G-in** より外側を向いている **G-out** の方が $0.64 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほど不安定であった (Figure 4-15)。

これは、架橋シリル構造である **G-in** の方が Cp^* と Ph 基との立体反発が大きくなったためであり、シラン型の **43** では Ru-H-Si との立体反発によって Cp^* 基が Ru_3 面に対して傾いたため錯体 **43-in** の方が安定になったものと考えられる。

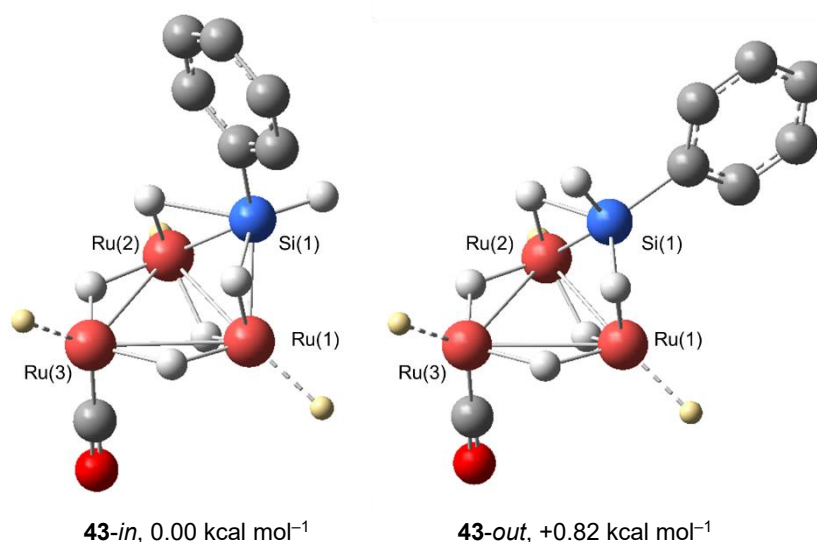


Figure 4-14. 錯体 **43** (**43-in** : 左、**43-out** : 右) の最適化構造²¹
(Cp^* はセントロイドのみ、Ph 基は炭素のみを表示した)

¹⁹ 構造最適化に関しては X 線構造解析により得られた構造を初期構造とした。汎関数 $\omega\text{B97X-D}$ 、基底関数 $\text{Ru} : \text{SDD}$, $\text{Si} : 6\text{-31G (d)}$, ヒドリド配位子及びシリル水素 : 6-311G++ (p) , その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

²⁰ 構造最適化に関しては錯体 **43-in**, **43-out** の構造の Ru(1) 原子を Ir 原子に置き換え、 Ru(1)-Si(1) 間の水素原子を除去した構造を初期構造とした。汎関数 $\omega\text{B97X-D}$ 、基底関数 $\text{Ru, Ir} : \text{SDD}$, $\text{Si} : 6\text{-31G (d)}$, ヒドリド配位子及びシリル水素 : 6-311G++ (p) , その他 : 6-31G を用いて計算を行った。

²¹ 錯体番号右の数値は **43-in** を基準とした際のギブス自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)

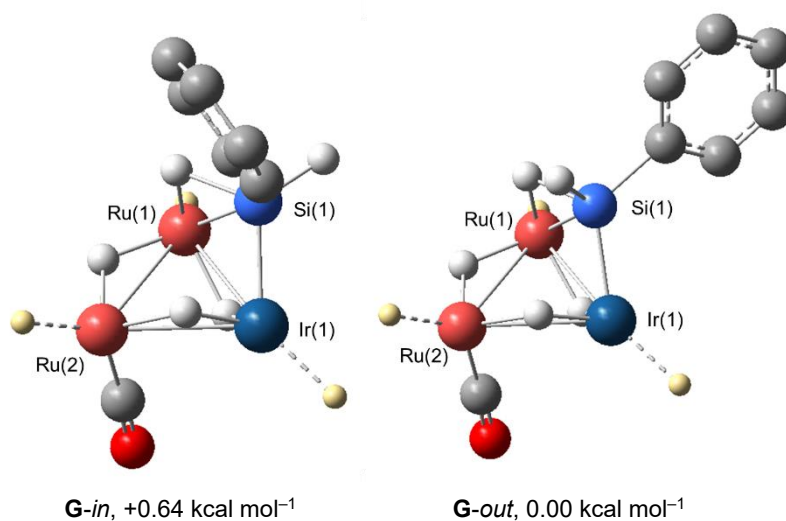
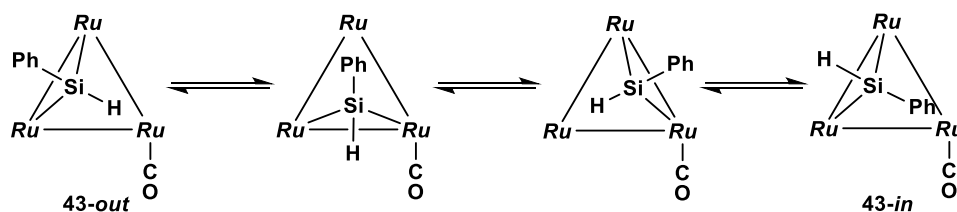


Figure 4-15. 錯体 **G** (**G-in** : 左、**G-out** : 右) の最適化構造²²
(Cp* はセントロイドのみ、Ph 基は炭素のみを表示した)

錯体 **40** に一酸化炭素が配位し、一つの η^2 -Si-H 結合が解離しただけならば、二重架橋シラン上のフェニル基は三核コアの外側を向く。しかし、結晶構造で **43-in** の構造が得られたことから、錯体 **43** は三核錯体の平衡アルキン錯体などにみられる pivoting motion による動的挙動を持つと考えられる (Scheme 4-3)。



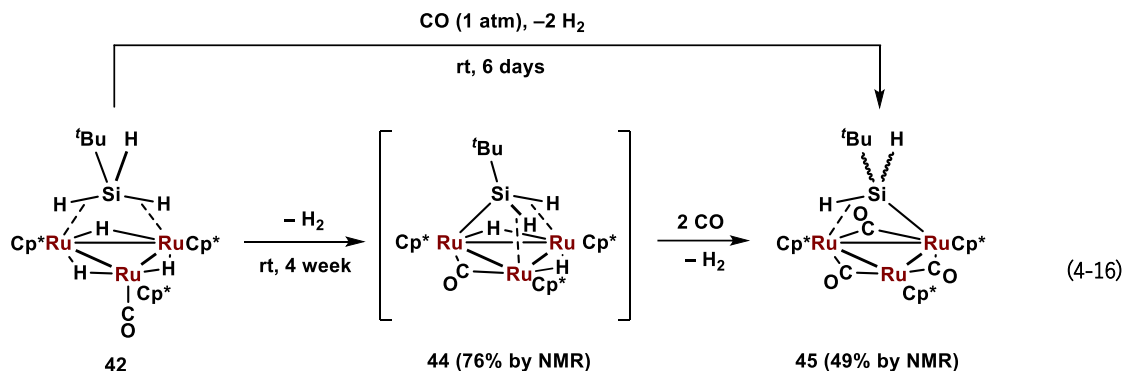
Scheme 4-3. pivot motion による二重架橋部位の動的挙動
(Cp*, Si-H-Ru, ヒドリド配位子は省略した)

²² 錯体番号右の数値は **G-out** を基準とした際のギブス自由エネルギー (at 298.15 K and 1 atm)

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

錯体 **42** の脱水素反応

$\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-tert}$ -ブチルシリラン錯体 **42** は室温下でさらに CO と反応する。Ar 雰囲気下では脱水素と Si-H 結合の酸化的付加が進行した錯体 **44** の生成が観測された。CO 雰囲気下では水素分子の脱離を伴いながらさらに CO が反応し μ -シリル錯体 **45** を与えた。(eq. 4-16)。



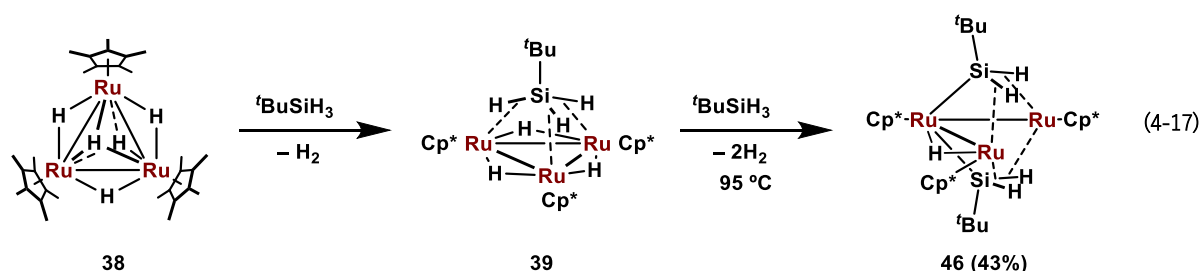
室温で測定した錯体 **44** の ^1H NMR スペクトルではヒドリド配位子のシグナルが δ -16.54 ppm に等価に観察され、また Cp^* 基のシグナルも δ 1.94 ppm に等価に観察された。**44** のケイ素配位子の架橋様式について詳細な議論はできないが、**42** から 1 分子の水素が脱離することで、長岡が報告している $(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{Cp}^*\text{Ir})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HSiPh})(\mu\text{-H})_2(\text{CO})$ のように 2 つの架橋ヒドリド配位子と 1 つの架橋カルボニルをもつ構造となるものと思われる (eq. 4-13)。さらに **44** から水素が脱離し、2 分子の CO を取り込むことで錯体 **45** が生成する。室温で測定した ^1H NMR スペクトルでは、3 種類の非等価な Cp^* 基のシグナルが観察され、また Ru と Si 間に架橋したヒドリドのシグナルは δ -14.22 ppm に、ケイ素上の末端水素のシグナルは δ 5.67 ppm に観察された。**44**、**45** とも配位飽和な 48 電子悪態であり、水素の脱離に伴いケイ素配位子の架橋様式が変化したことが示唆される。**45** からさらに脱水素させることで三重架橋シリリン錯体の合成を試みたが、加熱によって **45** は分解し、常磁性錯体を含む複雑な混合物を与えるのみであり、シリリン錯体の生成を確認することはできなかった。

錯体 **43** の Ar および CO 雰囲気下での反応は複数の錯体が生成するため単一の錯体を単離し同定することが出来なかった。また錯体 **42**、**43** を CO 雰囲気下で加熱し μ_3 -シリリン錯体の合成を試みたが、常磁性錯体を含む複雑な混合物が生成するのみであった。

第三節 三核ルテニウムと二分子の一級シランとの反応

第一節で述べたように、高尾は二核シラン錯体に対し二級シランを作用させることで、 η^2 -Si-H 結合の切断が進行することを報告している (eq. 4-3)。このとき、ヒドロシランは脱水素により生じる配位不飽和種を安定化するとともに、水素源を供給することで脱水素を促していると考えられる。そこで、第二節で合成した三重架橋シラン錯体 **39** や三重架橋シリル錯体 **40**, **41** に一級シランを加えることで η^2 -Si-H 結合が切断されると期待し、錯体 **38** と過剰量の一級シランとの反応を検討した。

錯体 **38** と二分子の t -BuSiH₃ との反応



錯体 **38** は過剰量の t -BuSiH₃ と 95 °C で反応し、ビス (μ_3 -シリル) 錯体 (Cp^*Ru)₃(μ_3 - η^2 : η^2 -H₂Si t -Bu)₂(μ -H) (**46**) を与えた (eq. 4-17)。錯体 **46** は ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析により同定し、その構造を単結晶 X 線構造解析により決定した。室温で測定した ¹H NMR スペクトルでは Cp* に基づくシグナルは 1:2 に分裂しており、2 つの t -Bu 基は等価に観測された。また、金属上のヒドリドと Ru-Si 間に架橋したヒドリドは全て平均化されてブロードなシグナルとして観測された。²⁹Si NMR スペクトルでは三重架橋シリル配位子に帰属されるシグナルが δ 202.2 ppm に現れ、 t -Bu 基の水素を選択的に照射した場合に、ヒドリド配位子とのカップリングによって六重線として観測された。 J_{SiH} はヒドリドのサイト交換によって平均化されており、見かけ上の J_{SiH} は 14 Hz であった。金属ルテニウム間に架橋したヒドリドとケイ素とのカップリングを 0 Hz とし、 μ_3 -シリル配位子の 2 つの η^2 -Si-H 結合の J_{SiH} の値が等しいと仮定した場合に、その値は 35 Hz と見積もることができ、これまでに報告されている 3c-2e 結合中の J_{SiH} の値の範囲内であった (20-140 Hz)。赤外吸収スペクトルでは 2 種類の $\nu(\text{Si-H-Ru})$ に帰属されるブロードなシグナルが 1698, 1871 cm⁻¹ に観測された (Figure 4-16)。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

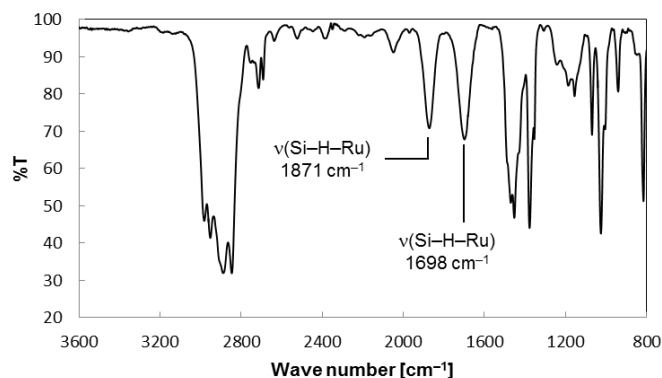


Figure 4-16. 錯体 46 の赤外吸収スペクトル

錯体 46 の分子構造

錯体 46 のトルエン溶液にアセトニトリルを拡散させることによって得られた赤色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。²³ Ru-Si 間の架橋ヒドリドはフーリエ合成により精密化することができたが、金属間の架橋ヒドリドを精密化することはできなかった。錯体 46 の分子構造を Figure 4-17 に主な原子間距離、結合角を Table 4-7 に示した。

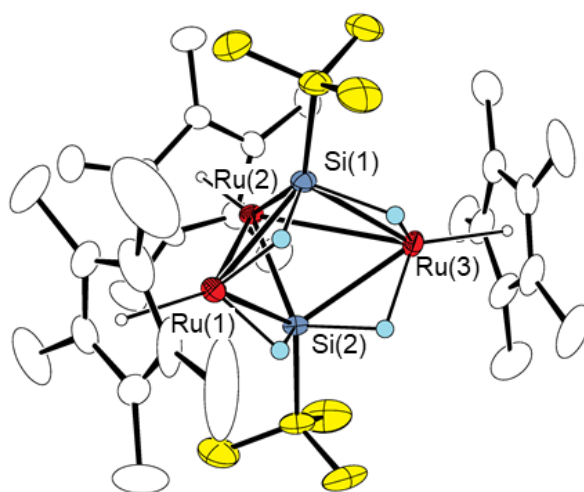


Figure 4-17. 錯体 46 の分子構造 (30% probability)

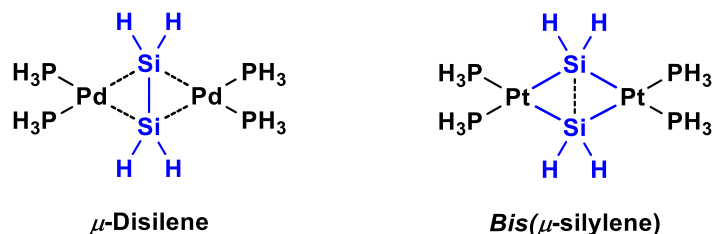
²³ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は単斜晶系に属し、空間群は $P2_1$ (#4) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子の位置を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、Si-Ru 間のヒドリドは残差ピークの座標を指定し、SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。Ru-Ru 間のヒドリドは精密化することはできなかった。

Table 4-7. 錯体 **46** の主な原子間距離 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	3.0926(2)	Ru(2)-Ru(3)	3.0575(2)	Ru(3)-Ru(1)	4.0713(4)
Ru(1)-Si(1)	2.5082(6)	Ru(2)-Si(1)	2.2860(6)	Ru(3)-Si(1)	2.5522(6)
Ru(1)-Si(2)	2.5032(6)	Ru(2)-Si(2)	2.2895(5)	Ru(3)-Si(2)	2.5544(6)
Si1-Si2	2.8266(7)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	82.904(5)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	48.92(1)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	48.18(1)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	80.195(18)	Ru(2)-Si(1)-Ru(3)	78.175(18)	Ru(3)-Si(1)-Ru(1)	107.13(2)
Ru(1)-Si(2)-Ru(2)	80.237(17)	Ru(2)-Si(2)-Ru(3)	78.067(16)	Ru(3)-Si(2)-Ru(1)	107.216(19)

Ru(1)-Ru(2) (3.0926(2) Å), Ru(2)-Ru(3) (3.0575(2) Å) 間距離と比較し Ru(3)-Ru(1) 間距離は 4.0713(4) Å と約 1 Å ほど長く、Ru(3)-Ru(1) 結合が切断されていることが明らかになった。また $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリルの配位形式に起因して、3c-2e 結合を持つ Ru-Si 結合距離は 2.50-2.55 Å であるのに対し σ 結合である Ru(2)-Si(1), Ru(2)-Si(2) 間の結合距離は 2.29 Å と結合長に差が観測された。

Ru(3), Ru(1) 間距離が伸張することで錯体 **46** は Si(1), Si(2) が近づいた構造を持つ。この Si(1)-Si(2) 間距離は 2.8266(7) Å と、Si-Si 単結合距離 (2.228 Å) より約 25% 程度伸長しているものの van der Waals 半径の和 (4.2 Å) と比べてかなり短くなっている。このように非常に短い架橋ケイ素間距離を持つ錯体は主に Pd, Pt の錯体で知られている。²⁴ 榊らは $(P_2M)_2(\mu\text{-SiH}_2)_2$ (M = Pd, Pt; $P_2 = (\text{PH}_3)_2, \text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2$) の錯体について計算を行っており、Pd の場合はジシレン錯体、Pt の場合はビスシリレン錯体の構造であると述べている (Figure 4-18)。²⁵ 錯体 **46** の DFT 計算では、Si-Si 間の Wiberg Bond Index は 0.1 程度であり、2 つの μ_3 -シリル配位子間に相互作用の存在が示唆されたが、電子密度のラプラシアン解析から 2 つのケイ素間に負の領域は観察されず、 μ_3 -シリル配位子間に直接的な結合は存在しないことが分かった (Figure 4-19)。²⁶


Figure 4-18. $(P_2M)_2(\mu\text{-SiH}_2)_2$ (M = Pd, Pt) の配位構造

²⁴ For example, Zarate, E. A.; Tessier-Youngs, C. A.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4068.

²⁵ Sakaki, S.; Yamaguchi, S.; Musashi, Y.; Sugimoto, M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 173.

²⁶ 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 川内先生に計算を依頼した。

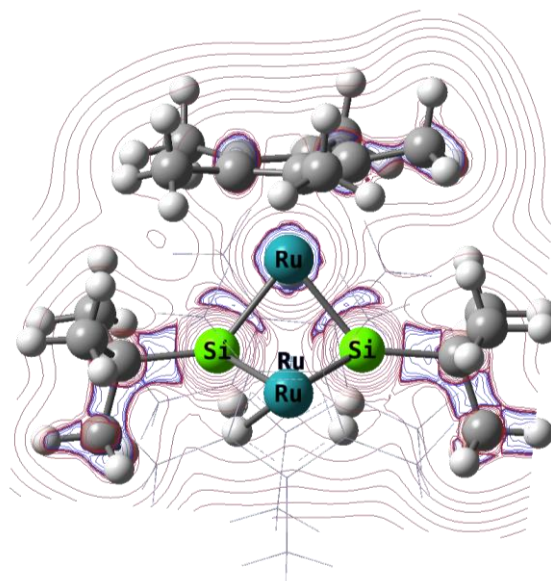
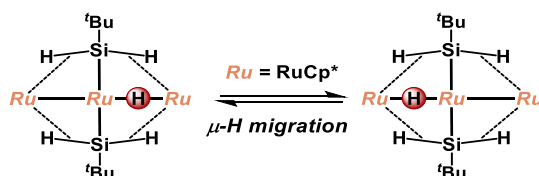


Figure 4-19. 錯体 46 の Si(1)-Ru(2)-Si(2) 平面の電子密度のラプラシアン解析図

錯体 46 の動的挙動

錯体 46 の温度可変 ^1H NMR スペクトル (Figure 4-20) では、 -80°C で 3 種類のヒドリドが 2:2:1 の積分比で観測された。昇温するにつれ -40°C 付近で Si-Ru に架橋したヒドリドに基づくシグナルが融合した後、 20°C 付近で Ru-Ru に架橋したヒドリドとの融合も観測された。また、 Cp^* 領域では -80°C で $\delta 1.7\text{ ppm}$ 付近の 30H 分のシグナルがブロードニングしており、昇温するにつれ Si-Ru に架橋したヒドリドが融合すると同時にシャープなシグナルを与えた。低温側では、Scheme 4-4 のように Ru-Ru に架橋したヒドリド配位子のサイト交換が、高温側では Scheme 4-5 のようにシリル配位子の Si-H 結合の切断と再形成による動的挙動が起きていると考えられる。このときヒドリド配位子の Ru-Si 結合への挿入によるシラン-シリル錯体を経由するパスも考えられるが (Scheme 4-5)、シラン-シリル錯体は形式酸化数が合計で +4 価と非常に低原子価となるためシリル-シリレン錯体を経由するパスの方が合理的だと考えられる。



Scheme 4-4. 錯体 46 の動的挙動 (Ru-Ru に架橋したヒドリドのサイト交換)

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

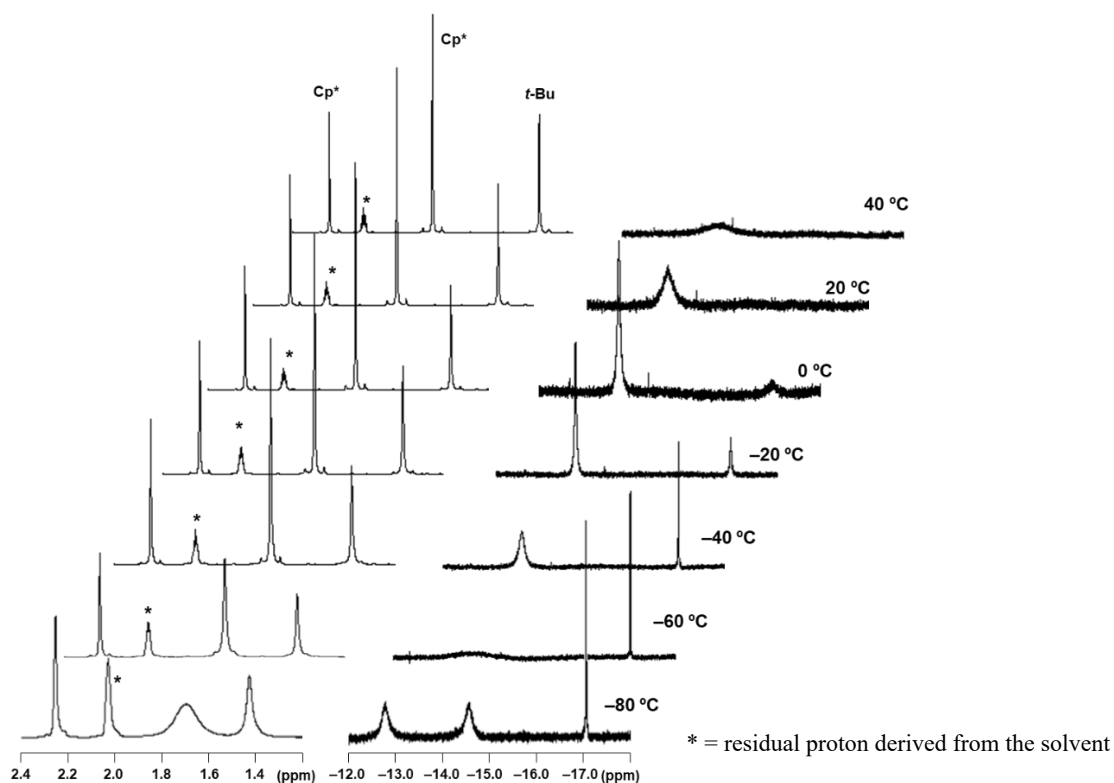
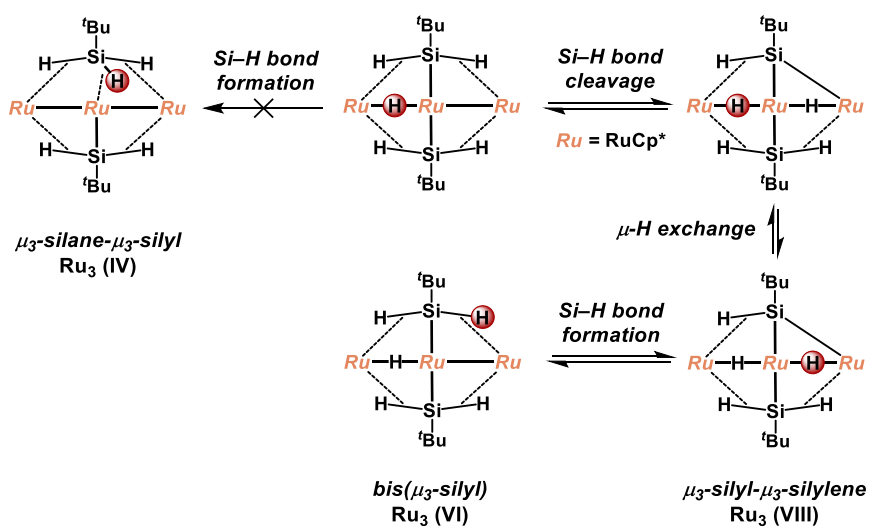


Figure 4-20. 錯体 46 (Cp* 領域：左, ヒドリド領域：右) の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8)

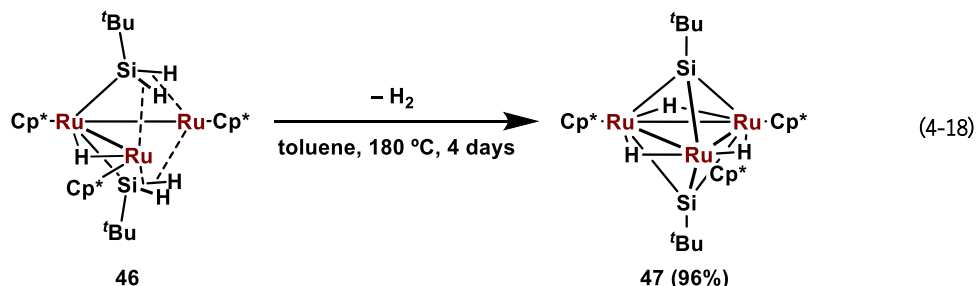


Scheme 4-5. 錯体 46 の動的挙動 (Ru-Ru 及び Si-Ru に架橋したヒドリドのサイト交換)

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

錯体 **46** の加熱反応

錯体 **46** をさらに 180 °C で加熱したところ、水素分子が脱離し全ての Si-H 結合が切断されたビス (μ_3 -シリリン) 錯体 (Cp^*Ru)₃(μ_3 -Si^tBu)₂(μ -H)₃ (**47**) が得られた (eq. 4-18)。



錯体 **47** は ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR スペクトル, 赤外吸収スペクトル, 元素分析で同定し、単結晶 X 線構造解析によりその構造を確認した。 ^1H NMR スペクトルでは 3 つの Cp^* や 3 つの架橋ヒドリド、2 つの ^tBu 基に基づくシグナルは全て等価に観測され、非常に対称性の高い構造であった。 ^{29}Si NMR スペクトルでは μ_3 -シリリン配位子に帰属されるシグナルが δ 355.5 ppm に観測された。これは、単核シリリン錯体 (δ 320^{27a}, 321^{27b}, 339.1^{27c}) や μ_3 -シリリン錯体 (δ 426.3^{6c}) と同様に非常に低磁場に観測されており、全ての η^2 -Si-H 結合が切断されていることを強く支持している。赤外吸収スペクトルで $\nu(\text{Si-H-Ru})$ に帰属されるシグナルは観測されなかった。

錯体 **47** の分子構造

錯体 **47** のヘキサン溶液を -30 °C で静置することによって得られた橙色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。²⁸ 架橋ヒドリド配位子を精密化することはできなかった。錯体 **47** の分子構造を Figure 4-21 に示した。

Ru-Ru 距離は 2.990(3) Å、Ru-Si 距離は 2.348(6) Å であり、これまでに報告されている Ru-Si σ 結合の範囲内 (2.205-2.790)^{7a} であった。

²⁷ (a) Filippou, A. C.; Chernov, O.; Stumpf, K. W.; Schnakenburg, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3296. (b) Hayes, P. G.; Xu, Z.; Beddie, C.; Keith, J. M.; Hall, M. B.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11780. (c) Fukuda, T.; Yoshimoto, T.; Hashimoto, H.; Tobita, H. *Organometallics* **2016**, *35*, 921.

²⁸ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -150 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は六方晶系に属し、空間群は $P6_3c$ (#190) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子の位置を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは残差ピークの座標を指定し、SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

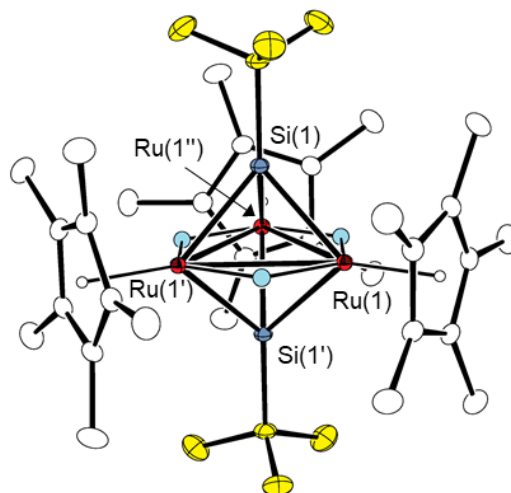
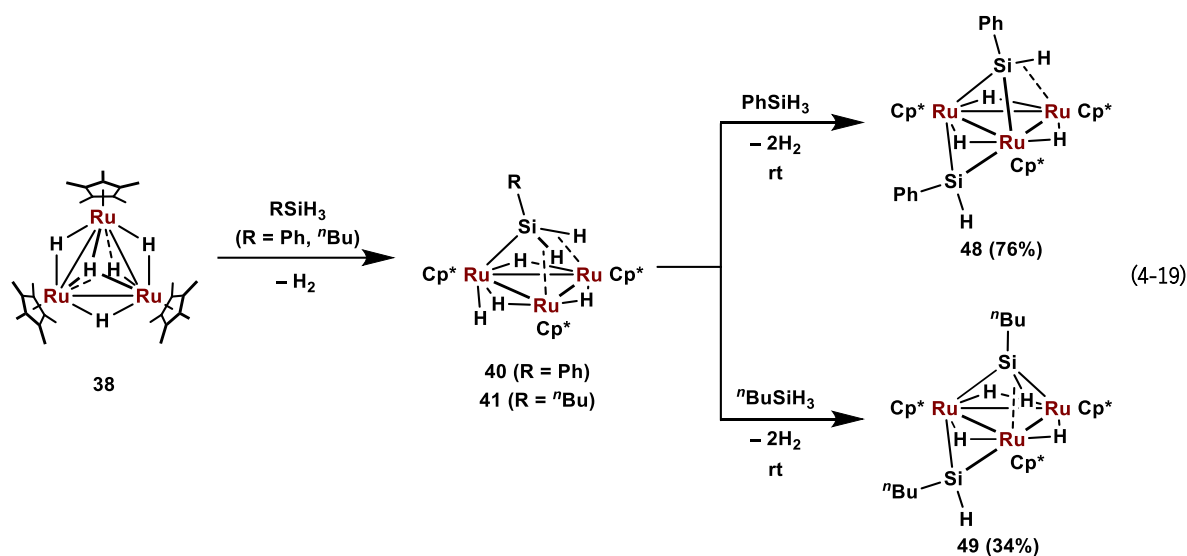


Figure 4-21. 錯体 47 の分子構造 (30% probability)

錯体 38 と二分子の RSiH_3 ($\text{R} = \text{}^n\text{Bu}, \text{Ph}$) との反応



錯体 38 と過剰量の RSiH_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{}^n\text{Bu}$)との反応では μ_3 -シリレン- μ -シリレン錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HSiR})(\mu\text{-SiHR})(\mu\text{-H})_3$ (**48**: $\text{R} = \text{Ph}$, **49**: $\text{R} = \text{}^n\text{Bu}$) が得られた (eq. 4-19)。錯体 **48**, **49** は ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR スペクトル及び赤外吸収スペクトルにより同定した。また錯体 **48** は単結晶 X 線構造解析によりその構造を決定した。室温での ^1H NMR スペクトルではいずれの錯体も Cp^* に基づくシグナルが 1:2 の積分比で観測された。また金属中心に配位していない μ -シリレン配位子の Si-H のシグナルが、錯体 **48**, **49** でそれぞれ $\delta 5.84, 5.40$ ppm に観測された。錯体 **48** の ^{29}Si NMR スペクトルでは μ -シリレン配位子と μ_3 -シリレン配位子に帰属されるシグナルが $\delta 107.2, 254.5$ ppm に、錯体 **49** では $\delta 165.9, 275.4$ ppm にそれぞれ観測された。

錯体 48, 49 の動的挙動

錯体 48 の $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定した ^1H NMR スペクトルでは、Ru-Si 間に架橋したヒドリドと金属上のヒドリドがそれぞれ $\delta-11.28, -19.25, -19.50\text{ ppm}$ に 1:2:1 の積分比で観測されており、昇温するにつれ 3 つのシグナルが融合する様子が観察された (Figure 4-22, d,e)。そのため、高温側では錯体 39-41 と同様に Si-H 結合の切断と再形成が起きていると思われる (Scheme 4-6)。また、Si-H-Ru に帰属される $\delta-11.28\text{ ppm}$ のシグナルに ^{29}Si とのサテライトピークが観測された (Figure 4-22, d)。Ph 基領域 (a) では、2 種類の Ph 基が観測されており、二重架橋シリレン配位子上のフェニル基は Cp* との立体反発により Si-C 結合の回転が阻害され、低温側ではオルト位のプロトンが $\delta 8.13, 7.15\text{ ppm}$ に非等価に観測された。

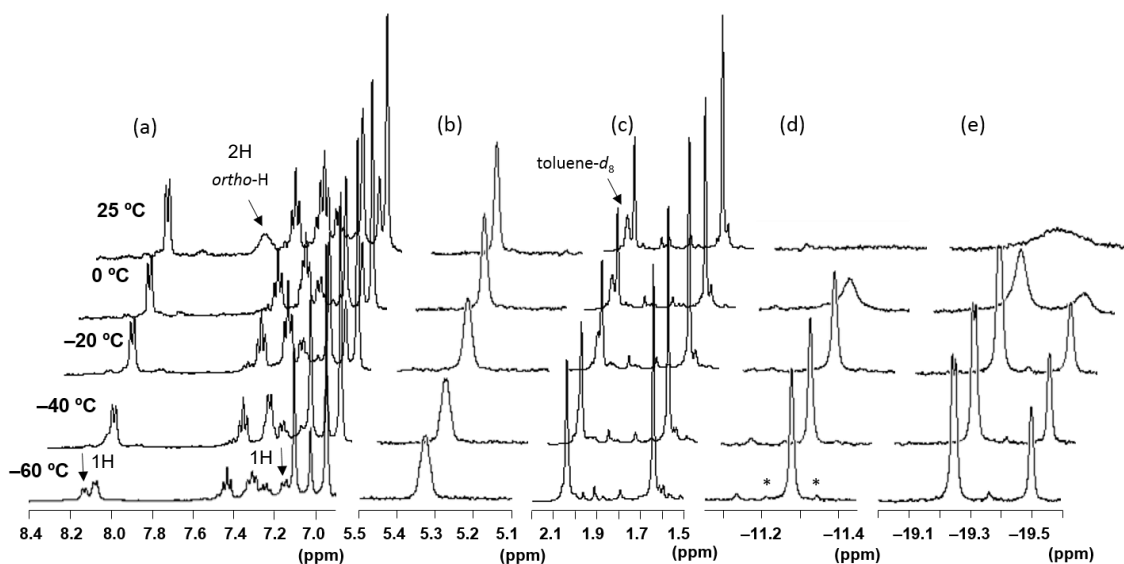


Figure 4-22. 錯体 48 ((a) Ph (b) Si-H (c) Cp* (d,e) ヒドリド領域) の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8 , δ/ppm)

錯体 49 の温度可変 ^1H NMR では、高温側ではヒドリドと Si-H-Ru の 4H が等価に観測された (Figure 4-23)。20 $^{\circ}\text{C}$ では 2 本のシグナルが 1:1 の強度で観測され、0 $^{\circ}\text{C}$ 以下では低磁場のシグナルが先にブロードニングしていく様子が観測された。高温側では、錯体 48 と同様に、Scheme 4-6 (a) に示すような動的挙動が、低温側では Scheme 4-6 (b) に示すように分子内に鏡面を発生させる動的挙動が起きていると考えられる。 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下ではヒドリドのシグナルとともに、 σ 配位していない二重架橋シリレン配位子の Si-H 結合のシグナルもブロードニングした。これは μ -シリレン配位子の n -ブチル基が三核コアに対し外側を向いている 49-out と内側を向いている 49-in の平衡が遅くなったためだと考えられる (Scheme 4-7)。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

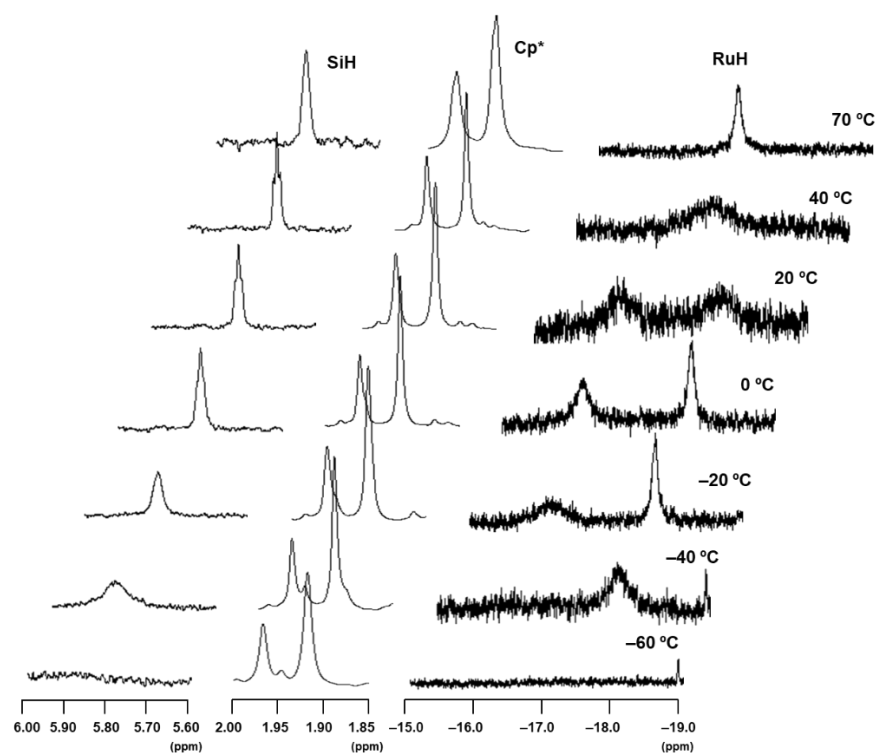
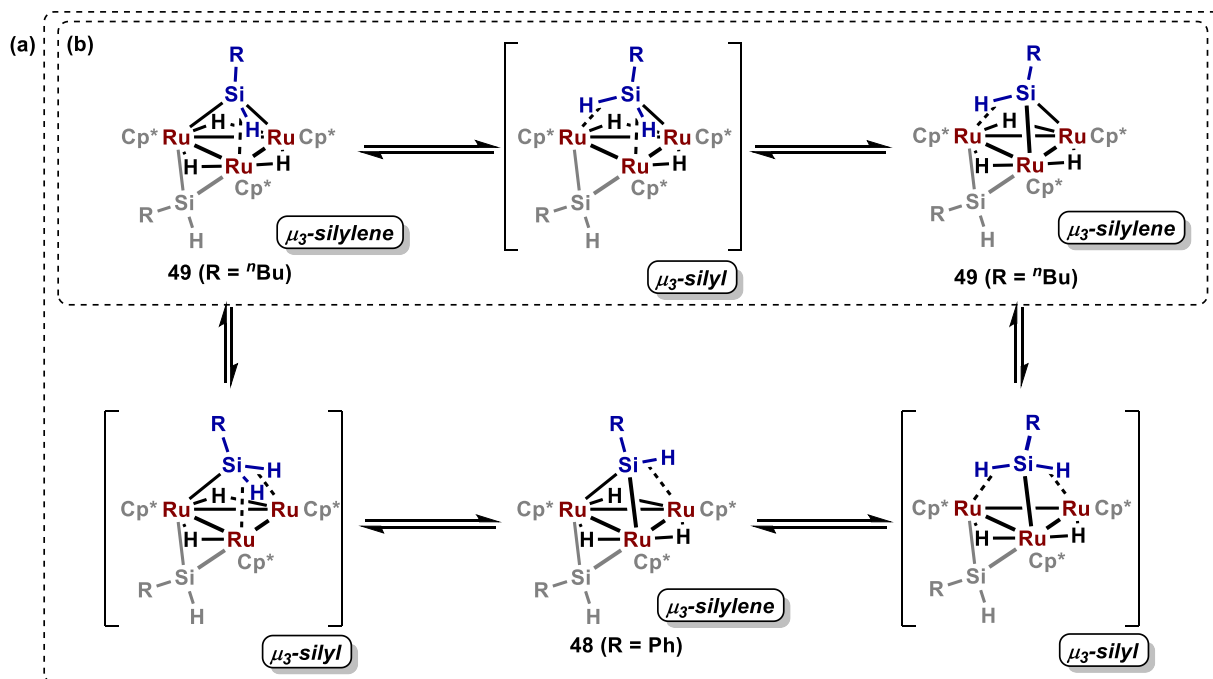
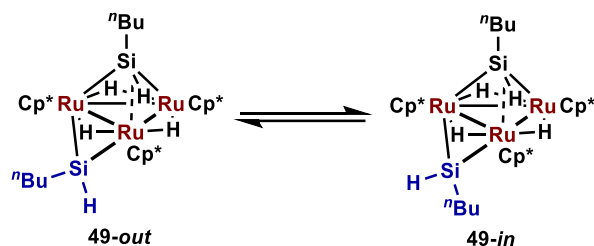


Figure 4-23. 錯体 **49** の温度可変 ^1H NMR スペクトル (400 MHz, toluene- d_8)
 (左: μ -シリレン配位子の Si-H, 中央: Cp^* 領域, 右: ヒドリド領域)



Scheme 4-6. 錯体 **48**, **49** のヒドリド配位子の動的挙動

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成



Scheme 4-7. 錯体 **49** の μ -シリレン部位の動的挙動

錯体 **48**, **49** の赤外吸収スペクトル

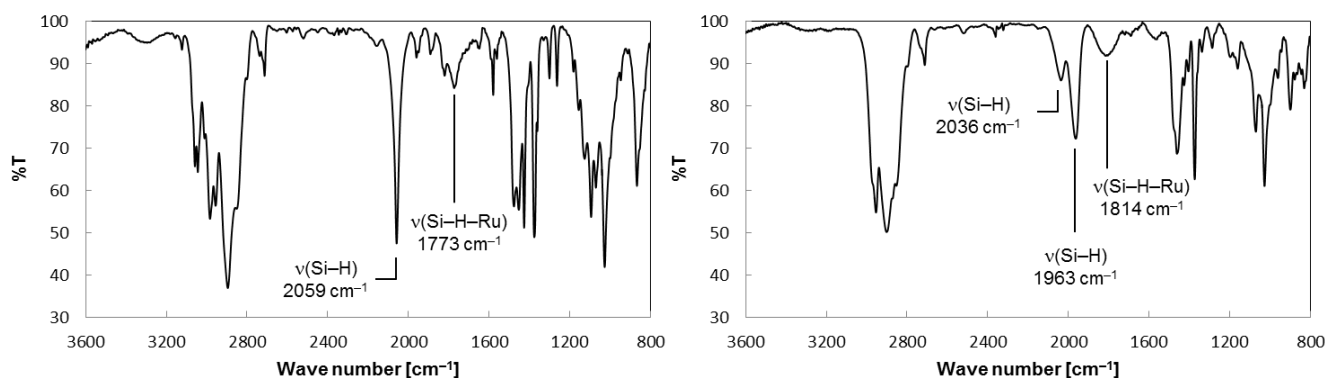


Figure 4-24. 錯体 **48** (左) と 錯体 **49** (右) の赤外吸収スペクトル (KBr)

錯体 **48** の赤外吸収スペクトルでは $\nu(\text{Si-H})$ 結合に基づくシャープなシグナルが 2059 cm^{-1} に 3c-2e 結合を有した $\nu(\text{Si-H-Ru})$ に基づくシグナルが 1773 cm^{-1} に観測された (Figure 4-24, 左)。錯体 **49** の赤外吸収スペクトルでは、金属中心に配位していない Si-H 結合に基づくシグナルが $2036, 1963\text{ cm}^{-1}$ に $\nu(\text{Si-H-Ru})$ 結合に基づくシグナルが 1814 cm^{-1} に観測された (Figure 4-24, 右)。2 種類の $\nu(\text{Si-H})$ が観測されたことは、Scheme 4-7 で示した **49-out** と **49-in** の 2 つの異性体が存在するという事実と矛盾しない。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

錯体 48 の分子構造

錯体 48 のヘキサン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することによって得られた赤色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。²⁹ ヒドリド及びケイ素上の水素の位置を精密化することはできなかった。錯体 48 の分子構造を Figure 4-25 に主な結合長、結合角を Table 4-8 に示した。

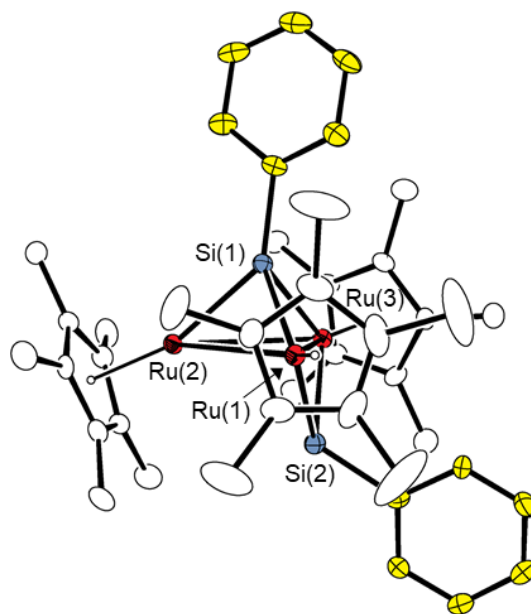


Figure 4-25. 錯体 48 の分子構造 (30% probability)

結晶構造から錯体 48 が三重架橋と二重架橋のケイ素配位子を有していることが明らかになった。Si(1) とルテニウム間の距離は $2.332(3), 2.373(3), 2.345(3)\text{ \AA}$ と大きな差はなかったが、Si(2) と Ru(2) 間の距離は $3.356(3)\text{ \AA}$ と他の Si(2)-Ru 間距離 ($2.383(3), 2.377(3)\text{ \AA}$) と比べ $1\text{ \AA}$ ほど長く、Si(2) が二重架橋であることを示していた。結晶構造からは Si-Ru 間に架橋しているヒドリドの位置は同定できなかった。 μ -シリレン部位の Ph 基は二重架橋シリラン錯体 43 と異なり、三核ルテニウムコアに対して外側を向いた構造が観測された。

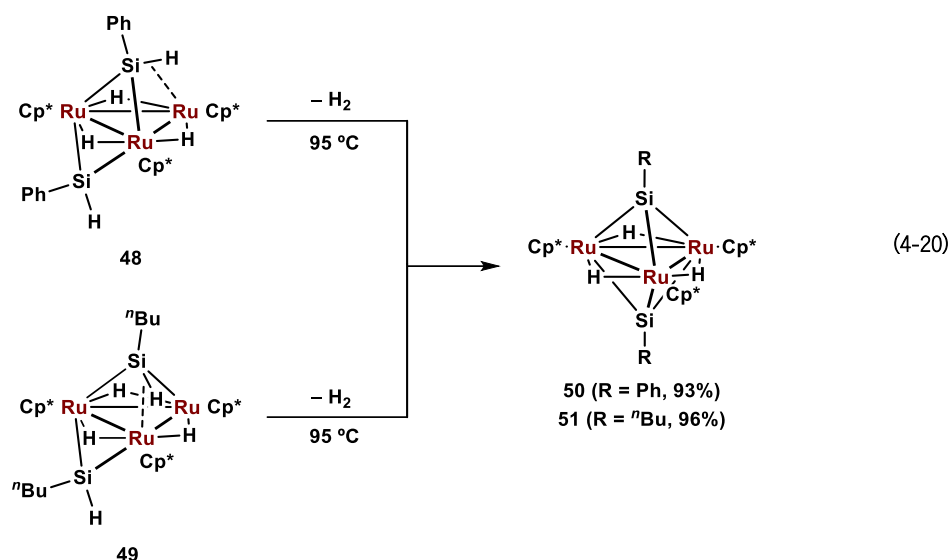
²⁹ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は斜方晶系に属し、空間群は *Aba2* (#41) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子の位置を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。結晶中に錯体 2 分子に対して結晶化溶媒であるヘキサンが 1 分子存在していた。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。ヒドリド及び二重架橋シリレン部位の水素は精密化することはできなかった。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

Table 4-8. 錯体 **48** の主な原子間距離 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	3.0470(14)	Ru(2)-Ru(3)	3.0531(10)	Ru(3)-Ru(1)	2.9358(12)
Ru(1)-Si(1)	2.332(3)	Ru(2)-Si(1)	2.373(3)	Ru(3)-Si(1)	2.345(3)
Ru(1)-Si(2)	2.383(3)	Ru(2)-Si(2)	3.356(3)	Ru(3)-Si(2)	2.377(3)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	57.54(3)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	61.13(3)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	61.33(3)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	80.72(9)	Ru(2)-Si(1)-Ru(3)	80.64(9)	Ru(3)-Si(1)-Ru(1)	77.75(9)
Ru(1)-Si(2)-Ru(2)	76.16(9)				

錯体 **48**, **49** の加熱反応



錯体 **48**, **49** は加熱することで錯体 **47** と同様に全ての Si-H 結合が切断されたビス (μ_3 -シリリン) 錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-SiR})_2(\mu\text{-H})_3$ (**50**: R = Ph, **51**: R = $n\text{Bu}$) を与えた (eq. 4-20)。錯体 **50**, **51** は ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析により同定し、錯体 **50** については単結晶 X 線構造解析によってその構造を確認した。

室温での ^1H NMR スペクトルでは Cp^* 、ヒドリド、ケイ素上の置換基に基づくシグナルがそれぞれ等価に観測された。また ^{29}Si NMR スペクトルではそれぞれ δ 313.8, 329.7 ppm に μ_3 -シリリン配位子に基づくシグナルが観測された。赤外吸収スペクトルでは錯体 **47** と同様に Si-H 結合の伸縮振動に帰属されるシグナルは観測されなかった。

錯体 **50** の分子構造

錯体 **50** のヘキサン溶液を $-30\text{ }^\circ\text{C}$ で静置することによって得られた赤色のブロック状結

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。³⁰ ヒドリドの位置を精密化することはできなかった。錯体 **50** の分子構造を Figure 4-26 に主な結合長、結合角を Table 4-9 に示した。Ru-Si 結合距離は 2.3225(10)-2.3642(11) Å と錯体 **47** の Ru-Si 結合長 (2.348(6) Å) とほぼ同じであった。

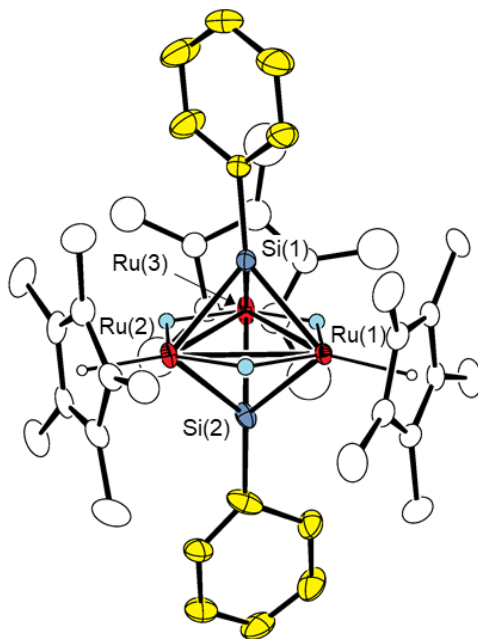


Figure 4-26. 錯体 **50** の分子構造 (Molecular 1, 30% probability)

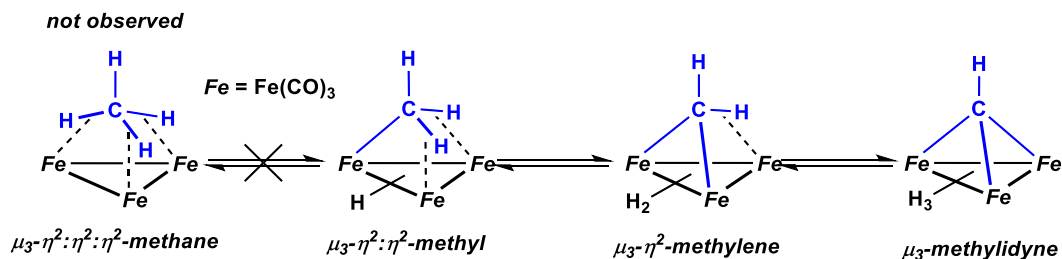
Table 4-9. 錯体 **50** の主な結合長 (Å) と結合角 (°)

Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	2.9709(4)	Ru(2)-Ru(3)	2.9756(4)	Ru(3)-Ru(1)	2.9623(4)
Ru(1)-Si(1)	2.3574(10)	Ru(2)-Si(1)	2.3388(10)	Ru(3)-Si(1)	2.3225(10)
Ru(1)-Si(2)	2.3359(10)	Ru(2)-Si(2)	2.3518(10)	Ru(3)-Si(2)	2.3642(11)
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.756(9)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	60.044(9)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	60.200(9)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	78.49(3)	Ru(2)-Si(1)-Ru(3)	79.34(3)	Ru(3)-Si(1)-Ru(1)	78.54(3)
Ru(1)-Si(2)-Ru(2)	78.66(3)	Ru(2)-Si(2)-Ru(3)	78.24(3)	Ru(3)-Si(2)-Ru(1)	78.13(3)

³⁰ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて -120 °C で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は斜方晶系に属し、空間群は $P2_1/n$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子の位置を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。単位格子中に 2 つの独立な分子を含んでおり、molecule 2 の Ru(4) に配位している Cp* にディスオーダーが見られた。結晶中に錯体 2 分子に対して結晶化溶媒であるヘキサンが 1 分子存在していた。配位子上の水素は HFIX コマンドにより、ヒドリドは残差ピークの座標を指定し、SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。

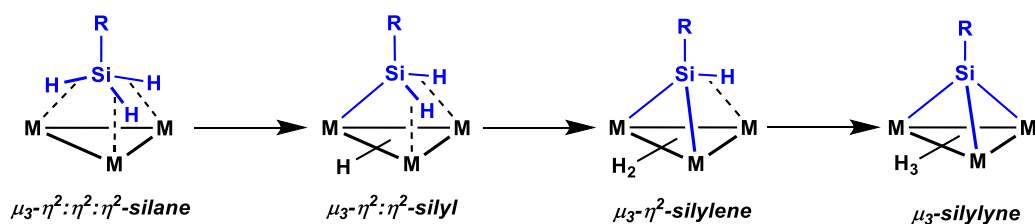
四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

Fehlner らは、三核鉄錯体 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{CH}_4)]$ 上で μ_3 -メチリジン、 μ_3 -メチレン、 μ_3 -メチル錯体の間に平衡があることを報告している (Scheme 4-8)。³¹ しかし、3 つの C-H 結合が σ 配位した μ_3 -メタン錯体は観測できていない。



Scheme 4-8. 三重架橋炭化水素配位子の動的過程

本研究では、一連の反応から、 $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シラン錯体や $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリル錯体が Si-H 結合が三核錯体上で切断されることで μ_3 -シリリン錯体へと変換することを示すことができた (Scheme 4-9)。これは三核錯体上で一級シランの段階的な酸化的付加を観測した初めての例である。また、錯体 **38** はアルカンと反応することが知られているが、³² ここで得られた結果は、アルカンなどの基質が三核反応場に取り込まれる様子を類推させる、重要な知見である。



Scheme 4-9. μ_3 -シラン錯体の段階的な酸化的付加

³¹ (a) Dutta, T. K.; Vites, J. C.; Jacobsen, G. B.; Fehlner, T. P. *Organometallics* **1987**, 6, 842. (b) Vites, J. C.; Jacobsen, G.; Dutta, T. K.; Fehlner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5563.

³² (a) Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 404. (b) Takao, T.; Suzuki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87, 443.

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

²⁹Si NMR スペクトルの比較

錯体 **38** と一級シランとの反応で得られた三重架橋ケイ素錯体の ²⁹Si NMR スペクトルデータを、DFT 計算によるシミュレーションの結果と併せて Table 4-10 に示した。

Table 4-10. 三重架橋ケイ素配位子の ²⁹Si NMR スペクトルの化学シフト (δ_{Si} /ppm)

	Exp.	DFT cal. ^a
μ_3-Silane		
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -H ₃ Si ⁱ Bu)(μ -H) ₃ (39)	175.5	175.5 (166.6 ^b)
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -H ₃ SiPh)(μ -H) ₃	—	(138.9 ^b)
μ_3-Silyl		
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -H ₂ Si ⁱ Bu)(H)(μ -H) ₃	—	(215.9 ^b)
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -H ₂ SiPh)(H)(μ -H) ₃ (40)	194.2	191.9 (198.8 ^b)
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -H ₂ Si ⁿ Bu)(H)(μ -H) ₃ (41)	200.1	
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -H ₂ Si ⁱ Bu) ₂ (μ -H) (46)	202.2	226.7, 241.7
μ_3-Silylene		
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -HSiPh)(μ -SiHPh)(μ -H) ₃ (48)	254.5	248.7
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -H ₂ Si ⁿ Bu)(μ -SiH ⁿ Bu)(μ -H) ₂ (49)	275.4	
μ_3-Silylyne		
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -Si ⁱ Bu) ₂ (μ -H) ₃ (47)	355.5	352.6, 433.3
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -SiPh) ₂ (μ -H) ₃ (50)	313.8	346.1, 372.5
(Cp*Ru) ₃ (μ_3 -Si ⁿ Bu) ₂ (μ -H) ₃ (51)	329.7	

^a 汎関数 ωB97X-D, 既定関数 Ru: SDD, Si: 6-31G(d), ヒドリド: 6-311G++(p), その他: 6-31G

^b 汎関数 B3PW91, 既定関数 Ru: SDD, Si: 6-31G(d), ヒドリド: 6-311G++(p), その他: 6-31G

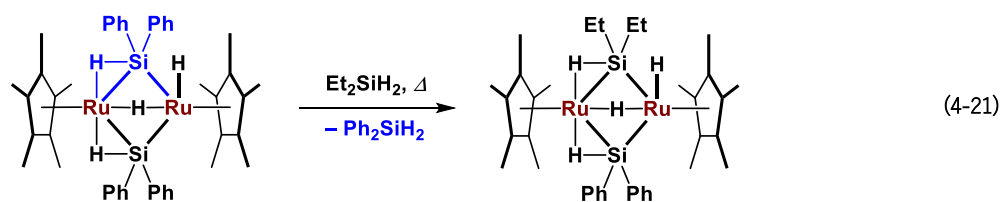
²⁹Si のシグナルは幅広い化学シフトで観測され、ケイ素上の置換基によっても大きく変化するため、同じ配位様式であっても ²⁹Si NMR スペクトルデータのみで架橋形式を同定することは困難である。しかし、本研究で得られた一連の三重架橋ケイ素錯体の化学シフトでは、 η^2 -Si-H 結合が切断していくほど化学シフトは低磁場に現れる傾向が観察された。DFT 計算の結果も概ね実測値を再現しており、この傾向を支持していた (Table 4-10)。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

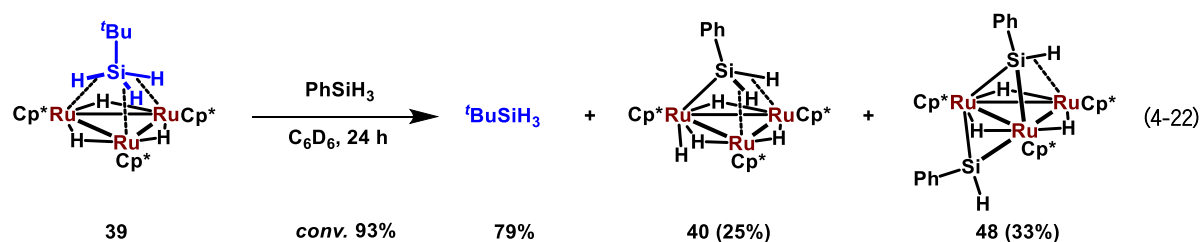
三重架橋シラン錯体からの一級シランの脱離反応

$\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シラン錯体は金属と 3 つの σ 配位のみで配位をしており、三重架橋配位子の三核錯体への配位能はそこまで高くないと思われる。しかし、錯体 **39**, **40** と 1 気圧の水素との反応では、逆反応による一級シランの脱離は観測されなかった。

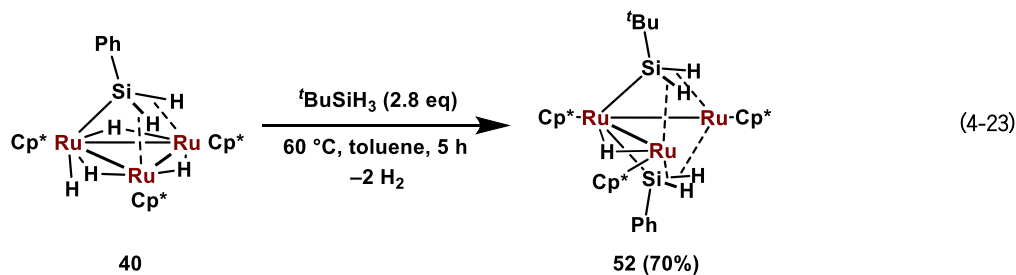
高尾はビス (μ -シリル) 錯体に対し、異なる置換基を持った 2 級シランを反応させることで、架橋配位子と 2 級シランが交換することを報告している (eq. 4-21)。³³ そこで、一級シランの脱離を期待し、 $\mu_3\text{-tert}$ -ブチルシラン錯体 **39** と PhSiH_3 , μ_3 -フェニルシリル錯体 **40** と 'BuSiH_3 との反応を検討した。



錯体 **39** に対し約 3 倍モルの PhSiH_3 を加え反応を追跡したところ、 μ_3 -フェニルシリル錯体 **40** が生成するとともに 'BuSiH_3 が脱離していることを ^1H NMR 測定で確認した (eq. 4-22)。



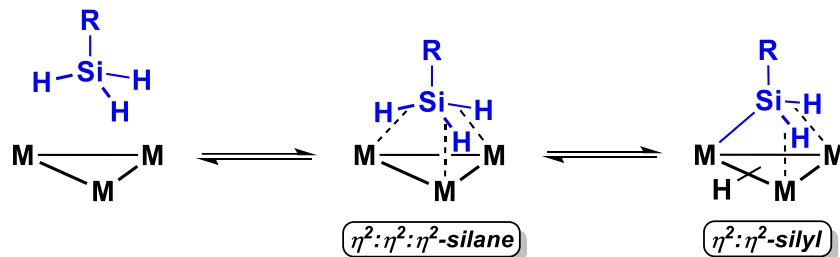
μ_3 -シリル錯体 **40** も溶液状態では μ_3 -シラン錯体と平衡にあり、一級シランの脱離が期待できる。しかし、錯体 **40** と 'BuSiH_3 との反応では PhSiH_3 の脱離は観測されず、三核錯体に PhSiH_3 と 'BuSiH_3 が 1 分子取り込まれた錯体 $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si'Bu})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh})(\mu\text{-H})$ (**52**) が生成した (eq. 4-23)。



³³ 高尾 俊郎, 学位論文, 東京工業大学 (1995).

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

錯体 **40** から PhSiH_3 が脱離することはなかったが、これは錯体 **40** の平衡が μ_3 -シリル錯体に大きく偏っており三核反応場に強く結合しているためである。これに対し、錯体 **39** の平衡は μ_3 -シラン錯体に偏っているため、2 分子目のシランが反応することで μ_3 -シラン配位子が BuSiH_3 として脱離したと考えられる。このことから、 μ_3 - $\eta^2:\eta^2:\eta^2$ -シラン配位構造は一級シランが三核反応場から脱離する前段階と見做すことができる。言い換えれば、 μ_3 -シラン型配位は基質が三核反応場に取り込まれる初期段階と考えられる (Scheme 4-10)。



Scheme 4-10. 三核反応場に取り込まれる一級シランの活性化過程

錯体 **52** は ^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR スペクトル、赤外吸収スペクトル及び元素分析により同定し、X 線構造解析によりその構造を確認した。室温の ^1H NMR スペクトルでは Cp^* に基づくシグナルが 1:2 の積分比で観測された。またヒドリド配位子はサイト交換により 1 つのブロードニングしたシグナルが δ -13.36 ppm に観測された。 ^{29}Si NMR スペクトルでは、 μ_3 -シリル配位子に基づくシグナルが δ 180.2, 185.6 ppm に観測された。赤外吸収スペクトルでは $\nu(\text{Si-H-Ru})$ に帰属されるブロードなシグナルが 1669, 1754, 1838, 1909 cm^{-1} に 4 本観測された (Figure 4-27)。

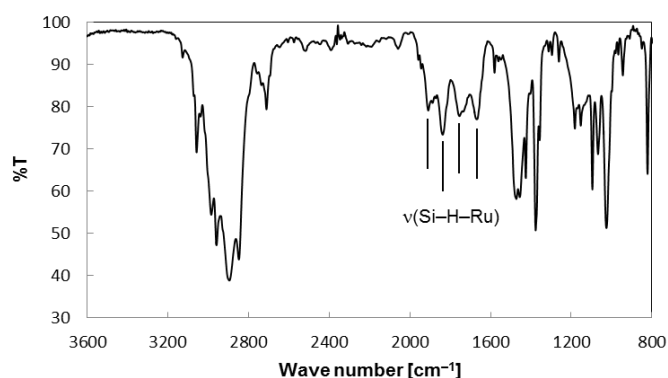


Figure 4-27. 錯体 **52** の赤外吸収スペクトル ($\nu(\text{Si-H-Ru})$: 1669, 1754, 1838, 1909 cm^{-1})

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

錯体 52 の分子構造

錯体 52 のヘキサン溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で静置することによって得られた橙色のブロック状結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。³⁴ ヒドリドの位置を精密化することはできなかった。錯体 52 の分子構造を Figure 4-28 に主な原子間距離、結合角を Table 4-11 に示した。

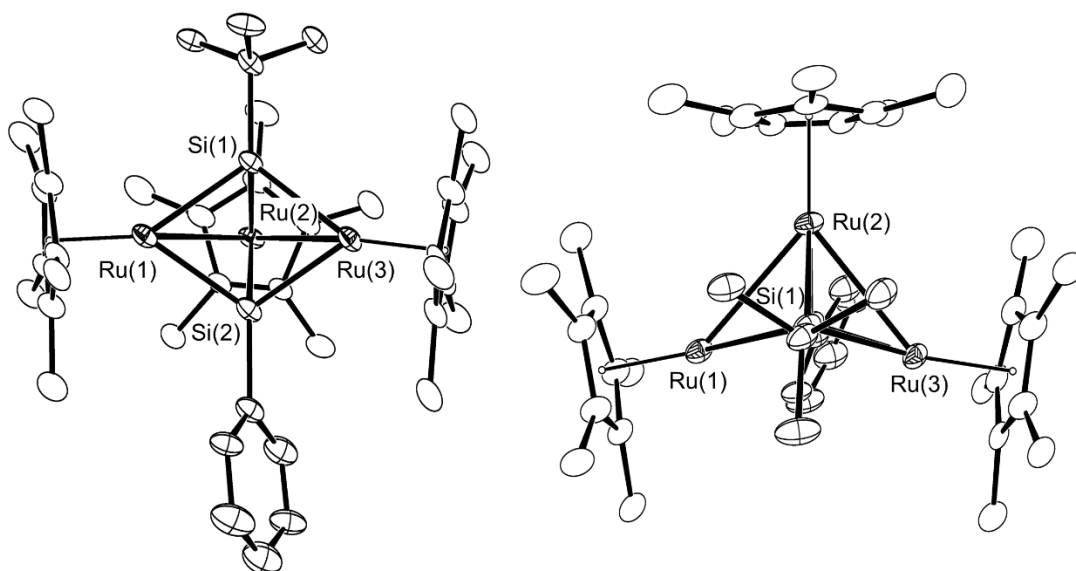


Figure 4-28. 錯体 52 の分子構造 (30% probability)

Table 4-11. 錯体 52 の主な原子間距離 (Å) と結合角 (°)

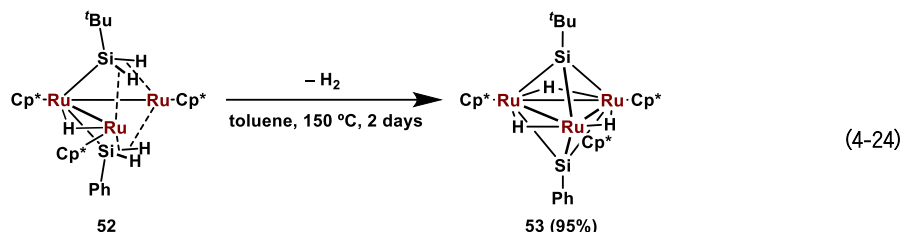
Bond Lengths (Å)					
Ru(1)-Ru(2)	3.065(2)	Ru(2)-Ru(3)	3.079(2)	Ru(3)-Ru(1)	4.008(2)
Ru(1)-Si(1)	2.555(5)	Ru(2)-Si(1)	2.290(5)	Ru(3)-Si(1)	2.509(6)
Ru(1)-Si(2)	2.515(6)	Ru(2)-Si(2)	2.286(5)	Ru(3)-Si(2)	2.453(5)
Si(1)-Si(2)	2.823(7)				
Bond Angles (°)					
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	81.43(6)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	49.13(4)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	49.44(4)
Ru(1)-Si(1)-Ru(2)	78.27(14)	Ru(2)-Si(1)-Ru(3)	79.69(16)	Ru(3)-Si(1)-Ru(1)	104.64(18)
Ru(1)-Si(2)-Ru(2)	79.20(17)	Ru(2)-Si(2)-Ru(3)	80.97(17)	Ru(3)-Si(2)-Ru(1)	107.57(19)

³⁴ 測定は Rigaku R-Axis RAPID 回折装置を用いて $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、Rigaku Process-AUTO program によってデータ処理した。結晶は六方晶系に属し、空間群は $P2_1/c$ (#14) であった。解析においては、SHELXT-2014/5 プログラムパッケージを用い、直接法によりルテニウム原子の座標を決定し、フーリエ合成によって残る非水素原子の位置を決定した。SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化し、非水素原子を非等方性に展開した。配位子上の水素は HFIX コマンドにより指定し、SHELXL-2014/7 プログラムを用い最小二乗法により精密化した。ヒドリドは精密化することはできなかった。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

錯体 **52** は Ru(1)-Ru(3) 間に結合がなく (4.008(2) Å)、 μ -シリル配位子の Si(1)-Si(2) が接近している (2.823(7) Å) など、錯体 **47** とほとんど同じ構造的な特徴を有していた。ただ、嵩高さの異なる μ_3 -シリル配位子を持っていることで、Cp* 配位子が ^tBu 基との立体反発を受けて μ_3 -Ph シリル配位子側に傾く様子が観察された。

錯体 **52** は錯体 **47** と同様に、加熱することでビス (μ_3 -シリリン) 錯体 (Cp*Ru)₃(μ_3 -Si^tBu)(μ_3 -SiPh)(μ -H)₃ (**53**) を与えた (eq. 4-24)。

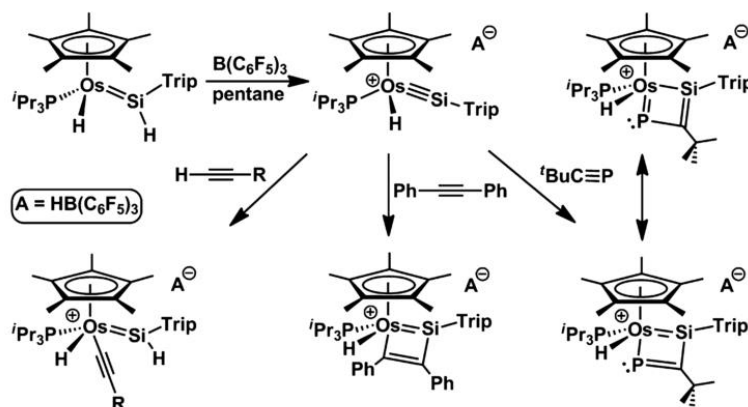


錯体 **53** は ¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR スペクトル、赤外吸収スペクトル及び元素分析によって同定した。¹H NMR スペクトルでは、3 つの Cp* 配位子や架橋ヒドリド配位子に基づくシグナルがそれぞれ等価に観測された。²⁹Si NMR スペクトルでは、 μ_3 -シリリン配位子に基づくシグナルが δ 308.6, 353.0 ppm に観測された。赤外吸収スペクトルでは 1600-2200 cm⁻¹ に強い吸収が観測されなかったことを確認している。

μ_3 -シリリン錯体の反応性

シリリン錯体の合成例が少ないため、その反応性が調べられたのは単核錯体も含めて僅かに 1 例である。Tilley らは単核 Os シリリン錯体とアルキンなどの三重結合を持つ基質との反応を行っており、Si≡M 結合に (環化) 付加することを報告している (Scheme 4-11)。

³⁵ そこで、ビス (μ_3 -シリリン) 錯体の反応性を調べるため各種基質との反応を検討した。

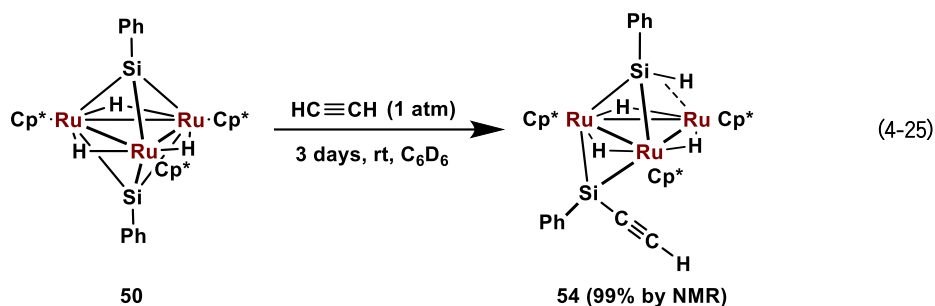


Scheme 4-11. 単核シリリン錯体の反応性

³⁵ Hayes, P. G.; Xu, Z.; Beddie, C.; Keith, J. M.; Hall, M. B.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11780.

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成

ビス (μ_3 -シリリン) 錯体 **47, 50** に対し、 H_2 や CO との反応を検討したが、 $180^\circ C$ まで加熱しても何の反応性も示さなかった。これはビスシリリン錯体の電子数が $48e$ と配位飽和であり、 $2e$ 供与配位子と反応することができないためだと考えられる。しかしながら、錯体 **50** と 1 気圧のアセチレンを反応させたところ、アセチレンがケイ素上に付加した錯体 $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-\eta^2-HSiPh)(\mu-Si(C_2H)Ph)(\mu-H)_3$ (**54**) が生成した (eq. 4-25)。



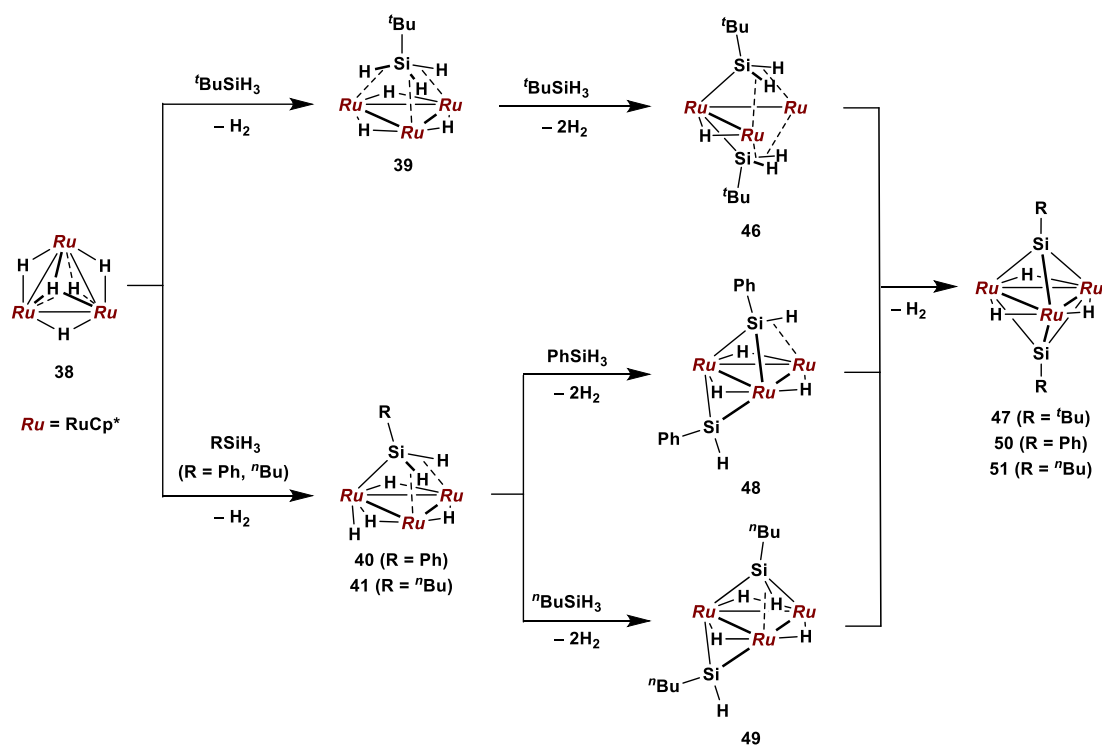
錯体 **54** の 1H NMR スペクトルでは Cp^* 基に基づくシグナルが 2:1 に、2 つの Ph 基が非等価に観測された。また、末端アルキンの水素に基づくシグナルが δ 2.85 ppm に $1H$ 分観測された。ヒドリドに帰属されるシグナルは観測されなかったが、 μ_3 -フェニルシリレン- μ -フェニルシリレン錯体 **48** の 1H NMR スペクトルと非常に似ていることから（ヒドリド・ Ph 基オルト位の水素がブロードニングしている点、 Cp^* の化学シフト）、錯体 **54** も錯体 **48** と同じように μ_3 -シリレン配位子と μ -シリレン配位子を有しているものと考えられる。

ケイ素上の置換基が異なる錯体 **47** や錯体 **51** はアセチレンとは全く反応しなかったことから、この反応はケイ素上の置換基の電子的な性質に支配されていると考えられる。また、錯体 **50** はフェニルアセチレンと $170^\circ C$ で反応することを確認しているが、生成物の同定はできていない。

ビスシリリン錯体は、形式酸化数が合計で $+12$ 価と高原子価であるのにも関わらずその反応性は芳しくなかった。これは金属中心が配位飽和であることに加えて、単核のシリリン錯体と比較し Si 上の配位数が増加するためだと思われる。

第四節 結言

三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **38** と一級シランとの反応で得られる $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリラン錯体 **39** 及び $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリル錯体 **40, 41** の詳細な構造を、各種スペクトルデータ、結晶構造、DFT 計算を用いて同定した。また、ケイ素上の置換基の嵩高さがこの反応の選択性を支配することを明らかにした。

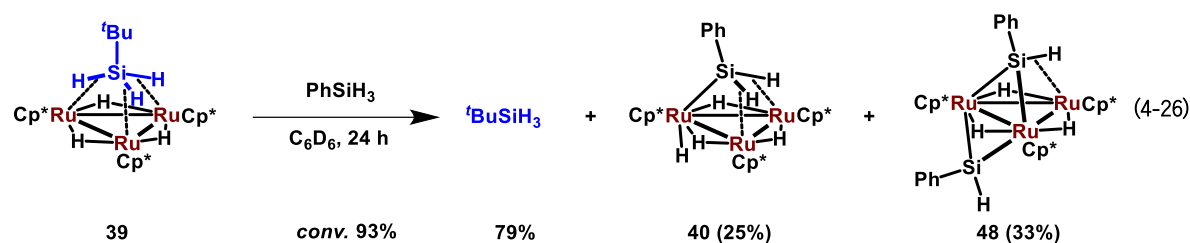


Scheme 4-12. 錯体 **38** と一級シランとの反応によるビスシリリン錯体の生成

μ_3 -シリラン錯体や μ_3 -シリル錯体がもう 1 分子のシランと反応することで、水素の還元的脱離を伴いながら $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合が切断され、ビス (μ_3 -シリリン) 錯体を与えることを見出した (Scheme 4-12)。このとき嵩高い $t\text{-BuSiH}_3$ の場合は、中間体構造として 1 つの Ru-Ru 結合が開裂したビス (μ -シリル) 錯体 **46** を与えた。一方で、 PhSiH_3 や $n\text{-BuSiH}_3$ の場合は、1 つの Si-H 結合が金属に配位していない μ_3 -シリレン- μ -シリレン錯体 **48** および錯体 **49** を与えた。

μ_3 -シリラン錯体 **39** に対し PhSiH_3 を反応させることで μ_3 -シリラン配位子が $t\text{-BuSiH}_3$ として脱離することを確認した (eq. 4-26)。これは、 μ_3 -シリラン型配位が、一級シランが三核反応場から脱離する前段階と見做すことができる。

四章 三核錯体上での三重架橋シリリン錯体の合成



本章を通して、三核錯体上で一級シランの Si-H 結合が段階的に酸化付加することを明らかにした。このように三核上での複数の η^2 -Si-H 結合の切断反応を観測したのは本研究が初めての例であり、固体表面など多核反応場における基質の取り込みに関して重要な知見を得ることができた。このように複数の金属が基質と多点相互しながら分子変換していく様子を確認することができたが、これは錯体 **39** が同じ金属と支持配位子の組み合わせからなるクラスターであることで、それぞれの金属中心の環境が等しく、一級シランに対して協同的に作用できたためと考えられる。

第 5 章

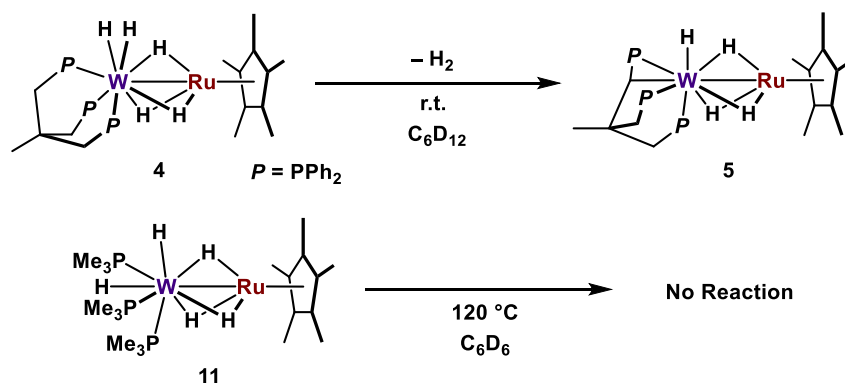
総括

多核錯体は分子内に複数の金属原子を含んでいるため、隣接する金属中心が協同的に基質と相互作用することができる。また、複数の金属中心が基質との間で電子を授受することで、多電子が関与した反応が可能となる。このような多点配位・多電子移動といった性質によって、多核錯体は単核錯体とは異なる反応性を示すことが期待できる。

異種金属錯体では、金属間の分極によって多核反応場に異方性が生じる。この異方性によって、基質を活性化の際の配位点や配位の方角を制御できると考えられる。異なる金属が協同的に基質と相互作用しながら活性化するような反応を行うためには、異種金属錯体のそれぞれの金属中心と支持配位子の組み合わせが重要である。そこで本研究では、タングステンとルテニウムに着目し、多核錯体の中で最も単純な骨格である二核錯体を今まで研究されていない配位子の組み合わせで合成し、その反応性について調査することを目的とした。

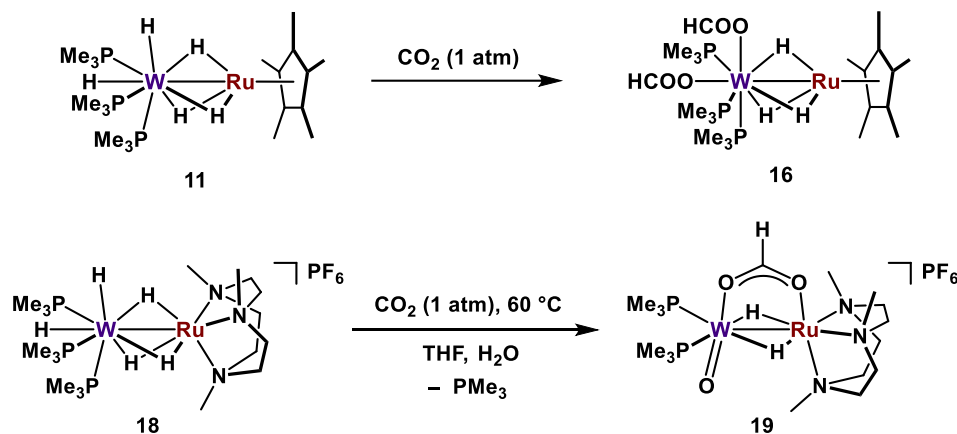
第一章では、多核錯体・異種金属錯体で期待される反応について説明し、その例をいくつか紹介した。また、6族金属とルテニウムからなる二核ヘキサヒドリド錯体の問題点について触れ、異種金属錯体で混合配位子型の錯体設計をすることの意義と本研究の目的を述べた。

第二章では、3つのホスフィンがタングステンに配位した単核のポリヒドリド W 錯体を前駆体とし、W/Ru 二核ペンタヒドリド錯体の合成を行った。Triphos 配位子を用いた場合には3つのリンが *facial* に、PMe₃ 配位子を用いた場合にはリンが *meridional* に配位した二核錯体を得られた。ホスフィン配位子が異なることで末端ヒドリド配位子と架橋ヒドリド配位子の交換速度に違いがみられ、triphos 錯体 **4** では室温で 5H が交換しているが、PMe₃ 錯体 **10** では 80 °C でも架橋ヒドリドと末端ヒドリドの交換は観察されなかった。また、錯体 **4** は室温で容易に脱水素し、配位子上の C-H 結合が切断された錯体 **5** を与えたが、錯体 **11** は熱的に安定であり、120 °C でもヒドリド配位子は脱離しなかった。



Scheme 5-1. 錯体 **4** および **11** の加熱反応

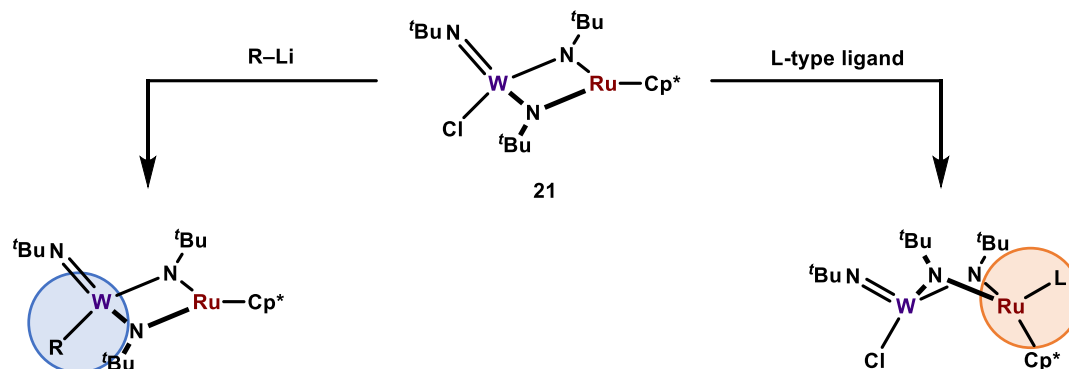
錯体 **11** と二酸化炭素との反応では、2 つの末端ヒドリドに二酸化炭素が挿入したビスホルマート錯体 **16** を与えた。一方、Cp* 配位子の代わりに Cn* を導入したカチオン性錯体 **18** と二酸化炭素との反応では、Ru 側の Lewis 酸性が向上し、挿入反応により生成するホルマートが架橋した錯体 **19** を与えた。



Scheme 5-2. 錯体 **11** および **18** と二酸化炭素との反応

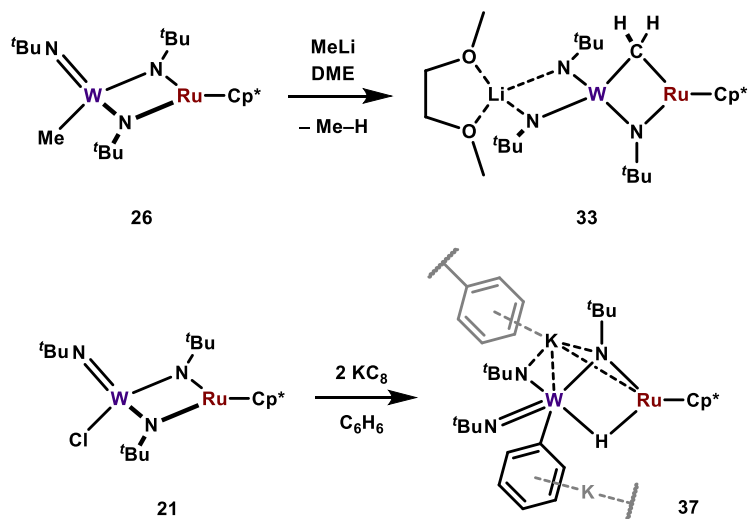
このように、支持配位子の置換によってヒドリドの脱水素能が大きく変化した。ポリヒドリド錯体では、脱水素による空配位座の生成が基質活性化のために重要であり、本研究で得られた知見を活かした新たな異種金属反応場の構築が期待される。

第三章では、単核のタングステンイミド錯体 $W(N^tBu)_2(-NH^tBu)_2$ と配位不飽和なルテニウム錯体 $[Cp^*RuCl]_4$ を反応させることで、2 つのイミド配位子で架橋された W/Ru 二核錯体 **21** を合成した。錯体 **21** は配位不飽和であり、CO などの L 型配位子と反応し、2 電子ドナーがルテニウムに配位した錯体を与えた。また、タングステン上のクロロ配位子のトランス金属化反応によって、W 上に様々な置換基を導入できることを明らかにした。



Scheme 5-3. 錯体 **21** の各金属中心での反応

アニオン性錯体の合成の際には、架橋イミド配位子の hemilabile な性質が観察され、錯体 **21** と MeLi との反応では架橋メチレン架橋イミド錯体 **33** が、KC₈ との反応では、架橋ヒドリド架橋イミド錯体 **37** が生成した。この還元反応では、系中で生成する低原子価種によってベンゼンの C-H 結合が切断され、アニオン性フェニルヒドリド錯体 **37** が得られた。どちらの反応においても、アルカリ金属イオンとの相互作用のために、架橋イミド配位子のルテニウムへの配位力が弱まり、架橋位から末端位へ転位したものと思われる。



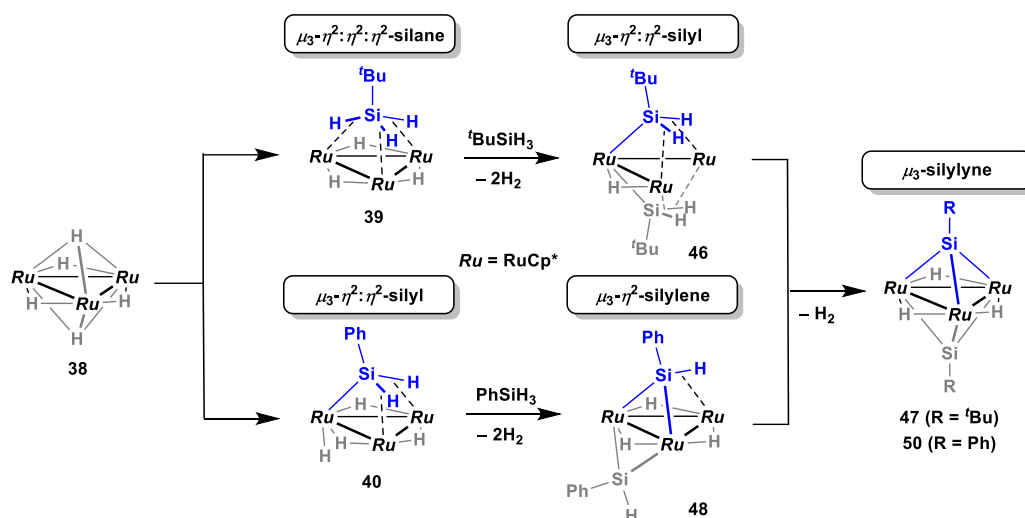
Scheme 5-4. 架橋イミド配位子の転位を伴う反応

以上のように、これまでに合成されていないイミド配位子で架橋された W/Ru 二核錯体の反応性について調査した。2 つの架橋イミド配位子を持つため、多くの反応では二核反応場上で 2 つの金属と基質が相互作用する様子は観察されなかったが、架橋配位子の hemilabile な性質を生かすことで、2 つの金属が関与する異種金属二核反応場を構築できる可能性があることが示唆された。

第二章、第三章で得られた W/Ru 二核錯体は、二つの金属上に基質が架橋した錯体は得られたものの、末端上で小分子が取り込まれた後に架橋位へと転位したものと考えられる。そのため、隣接する金属による協同的な基質の活性化には至っていない。これは、2 つの金属中心の環境に、まだ大きな差があるためである。異種金属反応場上での協同効果を観測するためには、より多くの支持配位子と金属を組み合わせた異種金属錯体を合成し、反応性を調査する必要があると考えられる。

第四章では、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **38** と一級シランとの反応を行い、三核上で 3 つの金属中心が一級シランの複数の Si-H 結合と多点相互作用し活性化する様子

を観察した。錯体 **38** と一級シランとの反応で得られる三重架橋ケイ素錯体の構造は、各種スペクトルデータ、結晶構造、DFT 計算を用いて同定した。この反応ではケイ素上の置換基の立体的な影響により、異なる生成物を与え、嵩高い *tert*-ブチルシランを用いた場合には $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シラン錯体 **39** を、フェニルシランや *n*-ブチルシランを用いた場合には $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -シリル錯体 **40, 41** を与えることを明らかにした。



Scheme 5-5. 三重架橋ケイ素配位子の段階的な $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合切断

μ_3 -シラン錯体や μ_3 -シリル錯体はもう 1 分子のシランと反応することで、脱水素を伴いながら $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合が切断され、ビス (μ_3 -シリリン) 錯体を与えた。このとき嵩高い *t*BuSiH₃ の場合は、中間体構造として 1 つの Ru-Ru 結合が開裂したビス (μ -シリル) 錯体 **46** を与えた。一方で、PhSiH₃ や *n*BuSiH₃ の場合は、1 つの Si-H 結合が金属に配位していない μ_3 -シリレン- μ -シリレン錯体 **48** および錯体 **49** を与えた。

三核上で 3 つの $\eta^2\text{-Si-H}$ 結合を捕捉し、その段階的な切断反応を観測したのは本研究が初めての例である。このような反応は、固体表面など多核反応場における基質の取り込みに関して重要な知見だと考えられる。

実験の部

Experimental Section

General Procedures.

All manipulations for air- and moisture-sensitive compounds were carried out under an argon atmosphere using standard Schlenk techniques or in a glove box filled with nitrogen. Dehydrated toluene, benzene, THF, pentane, hexane, heptane, diethyl ether, and methanol used in this study were purchased from Kanto Chemicals and stored under an argon atmosphere. Benzene-*d*₆, toluene-*d*₈, and tetrahydrofuran-*d*₈ were dried over sodiumbenzophenone ketyl and stored under an argon atmosphere. CCl₄ were dried over MS-4A and stored under an argon atmosphere. ^tBuSiH₃ was prepared by the reduction of ^tBuSiCl₃ purchased from Aldrich Chemicals with LiAlH₄. ^tBuSiD₃ and PhSiD₃ were prepared by the reduction of RSiCl₃ (R = ^tBu, Ph) purchased from Aldrich Chemicals with LiAlD₄. Acetonitrile, pyridine and ^tBuNH₂ were distilled from CaH₂ and dried over MS-4A and stored under an argon atmosphere. Other materials used in this research were used as purchased. WCl₄(DME)¹, WCl₄(PPh₃)₂•CH₂Cl₂², [Cp*Ru(μ -OMe)]₂ (**2**)³, [Cp*Ru(μ ₃-Cl)]₄ (**3**)⁴, (Me₃P)WH₆ (**10**)⁵, (Ph₃P)₃RuHCl⁶, [Cn*RuH(η ²-H₂)₂](PF₆) (**17**)⁷, W(=N^tBu)₂(-NH^tBu)₂ (**20**)⁸, (Cp*Ru)₃(μ -H)₃(μ ₃-H)₂ (**38**)⁹ were prepared according to the previously published method. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on Varian INOVA 400 and Varian 400-MR Fourier transform spectrometers. ¹H NMR spectra were referenced to tetramethylsilane as an internal standard. ¹³C NMR spectra were referenced to the naturally abundant carbon signal of the employed solvent. ²⁹Si NMR spectra were recorded on Varian 400-MR with tetramethylsilane as an external standard under proton-decoupled conditions. ³¹P NMR spectra were referenced to H₃PO₄ (85% in water) as an external standard. The IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-4200 spectrophotometer. Elemental analyses were performed on a Perkin-Elmer 2400II series CHN analyzer.

X-ray Diffraction Studies.

Single crystals suitable for the X-ray analyses were obtained from the conditions listed in Table S-4. The crystals were mounted on nylon Cryoloops with Paraton-N (Hampton Research Corp.).

¹ Persson, C.; Andersson, C. *Inorg. Chim. Acta.* **1993**, 203, 235.

² Chatt, J.; Crichton, B. A. L.; Dilworth, J. R.; Dahlstrom, P.; Gutkoska, R.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2383.

³ Loren, S. D.; Campion, B. K.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D.; Bursten, B. E.; Luth, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4712.

⁴ Chaudret, B.; Jalon, F. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 711.

⁵ Lyons, D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 587

⁶ (a) Hallman, P. S.; McGarvey, B. R.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143. (b) Manuel, J.-T.; Carmen, P. M.; Pedro, V. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3515.

⁷ Shima, T.; Namura, K.; Kameo, H.; Kakuta, S.; Suzuki, H. *Organometallics* **2010**, 29, 337.

⁸ Nugent, W. A.; Harlow, R. L. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 777.

⁹ Suzuki, H.; Kakigano, T.; Tada, K.; Igarashi, M.; Matsubara, K.; Inagaki, A.; Oshima, M.; Takao, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 67.

Diffraction experiments were performed on a Rigaku R-Axis RAPID imaging plate diffractometer with graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069$ Å). In all samples without **18**, cell refinement and data reduction were performed using the PROCESS AUTO program.¹⁰ Single crystal of **18** were immersed in immersion oil on micromount and transferred to a Rigaku Varimax with Saturn system equipped a Rigaku GNNP low temperature device. Data were collected under a cold nitrogen stream at 123 K using graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Equivalent reflections were merged, and the images were processed with the CrysAlisPro software. All intensity data were corrected for Lorentz-polarization effects and for empirical absorption. The structures were solved by using SHELXS-97 or SHELXT-2014/5 program package.¹¹ The structures were refined anisotropically for non-hydrogen atoms by full-matrix least-squares calculation on F^2 with all measured reflections using SHELXL-97, 2014/7, 2016/4, or 2016/6 program packages.³ Details of crystal data and results of the analyses are listed in Table S-4.

Electrochemical Study.

Cyclic voltammogram was performed using a BAS CV-50W voltammetric analyzer at ambient temperature. The working electrode was platinum, and the counter electrode was a platinum wire. The reference electrode was a silver wire housed in a glass tube sealed with a porous Vycor tip and filled with a 0.1 M solution of AgNO₃ in acetonitrile. The concentration of sample was prepared about 1.0 mM. The data obtained as relative to ferrocene, which was measured under the same conditions as the same time. [NⁿBu₄][PF₆] (TBAPF₆) was recrystallized from THF solution, dried under vacuum, and stored under an argon atmosphere.

Chapter 2

Preparation of (triphos)WCl₄¹². **(Method A)** WCl₄(DME) (62.0 mg, 0.149 mmol) and triphos (97.9 mg, 0.157 mmol) were charged in a 50 mL Schlenk tube, dissolved with dichloromethane (10 mL). After the stirring the mixture for 30 minute at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure, and the resulting solid was washed with diethyl ether (4 mL × 2). A yellow solid of (triphos)WCl₄ was obtained by dryness in vacuo (124.1 mg, 0.131 mmol, 88%).

(Method B) WCl₄(PPh₃)₂•CH₂Cl₂ (74.2 mg, 79.3 μmol) and triphos (97.9 mg, 98.1 μmol) were charged in a 50 mL Schlenk tube, dissolved with toluene (10 mL). The mixture was refluxed for 3 hours. Then, the solvent was removed under reduced pressure. The solid was recrystallization by

¹⁰ PROCESS-AUTO, Automatic Data Acquisition and Processing Package for Imaging Plate Diffractometer; Rigaku Corporation: Tokyo (Japan), **1998**.

¹¹ (a) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8. (b) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.

¹² Michos, D.; Luo, X.-L.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1370.

Et₂O/CH₂Cl₂ to give yellow solid of (triphos)WCl₄ (53.5 mg, 56.3 μmol, 71%).

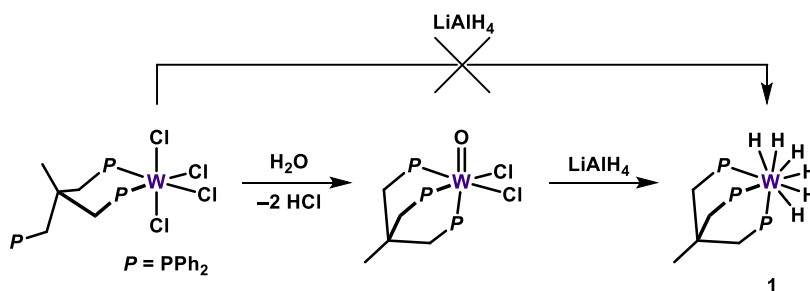
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): −8.66 (d, *J*_{HH} = 15.2 Hz, 2H, CHH), −0.38 (s, 2H, CH₂), 1.74 (s, 3H, Me), 6.74–6.83 (m, 10H, *o*-Ph, *m*-Ph and *p*-Ph), 8.21 (t, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 4H, *m*-Ph), 8.35 (t, *J*_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *p*-Ph), 8.48 (d, *J*_{HH} = 14.8 Hz, 2H, CHH), 8.65 (t, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *p*-Ph), 9.64 (t, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 4H, *m*-Ph), 14.41 (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 4H, *o*-Ph), 16.61, (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 4H, *o*-Ph). ³¹P{¹H} NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ/ppm): −4.0 (br, CH₃C(CH₂PPh₂)(CH₂PPh₂)₂), −10.5 (br, CH₃C(CH₂PPh₂)(CH₂PPh₂)₂).

Preparation of (triphos)WOCl₂. (triphos)WCl₄ (490.5 mg, 0.516 mmol), toluene (20 mL) and water (10 μL, 0.556 mmol) were charged in a 50 mL Schlenk tube. The mixture was refluxed for 3 hours. The solvent was removed under reduced pressure, and the resulting solid was washed with diethyl ether (5 mL × 2). A grayish orange solid of (triphos)WOCl₂ was obtained by dryness in vacuo (441.8mg, 0.493 mmol, 96%).

Preparation of (triphos)WH₆ (1)¹². (triphos)WOCl₂ (107.2 mg, 0.120 mmol), LiAlH₄ (35.6 mg, 938 μmol, 7.8 eq) and Et₂O (30 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the stirring the mixture for 16 hours at room temperature, the mixture was filtered through Cerite[®] in a glass flit. The filtrate was removed under reduced pressure, and then dissolved with THF (10 mL). The solution was cooled to 0 °C, and hydrolyzed by dropwise addition of H₂O (0.06 mL) in THF (10 mL). The mixture was dried with anhydrous Na₂SO₄ and filtered through Celite[®]. The filtrate was then concentrated. Addition of hexane (30 mL) and heptane (10 mL) resulted in the precipitation of a brownish white solid. The precipitation was washed with heptane (5 mL × 2), and dried in vacuo (31.3 mg, 38.4 μmol, 32%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): −2.93 (q, *J*_{PH} = 22.9 Hz, *J*_{WH} = 30.0 Hz, 6H, hydride), 1.25 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 6H, CH₂), 6.74–7.79 (m, 30H, Ph). ³¹P{¹H} NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 9.4 (s, *J*_{WP} = 104.1 Hz, CH₃C(CH₂PPh₂)₃).

Notice: When (triphos)WCl₄ is used as a precursor as in the reference 12, (triphos)WH₆ cannot be obtained. It seems important to coordinate the triphos ligand once as a **tridentate** chelate ligand.



Reaction of complex 1 with complex 2. Complex **1** (16.4 mg, 20.1 μmol), complex **2** (4.4 mg, 8.3 μmol) and toluene (3 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the stirring the mixture for 12 hours at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure, and the residue was dissolved by C_6D_6 (0.4 mL). The ^1H NMR spectrum showed the formation of complex **4** and complex **5** (complex **1** : **4** : **5** = 16.8 : 17.2 : 66.0).

Preparation of $\text{Li}[(\text{triphos})\text{WH}_5]$ (6**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with complex **1** (108.4 mg, 0.133 mmol), $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ (13.5 mg, 0.143 mmol) and THF (5 mL). After the stirring the mixture for 5 min, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was then washed with 5 mL of pentane. Dryness in vacuo gave **6** (108.9 mg, 0.133 mmol, 100%).

^1H NMR (400 MHz, $\text{THF}-d_8$, 25 $^\circ\text{C}$, δppm): -5.21 (q, $J_{\text{PH}} = 21.6$ Hz, $J_{\text{WH}} = 37.6$ Hz, 5H, M–H), 1.39 (s, 3H, Me), 2.27 (m, 6H, CH_2), 6.53 – 8.22 (m, 30H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, $\text{THF}-d_8$, 25 $^\circ\text{C}$, δppm): 25.1 (s, $J_{\text{PW}} = 154.6$ Hz).

Synthesis of $(\text{triphos})\text{WH}_2(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}^*$ (4**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with **6** (48.0 mg, 58.5 μmol), **3** (13.5 mg, 12.9 μmol) and THF (3 mL). After the stirring the mixture for 5 min, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was then extracted with 5 mL of toluene, and the solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure, and dryness in vacuo gave **4** as brown solid (60.2 mg, 57.3 μmol , 98%).

^1H NMR (400 MHz, $\text{THF}-d_8$, 25 $^\circ\text{C}$, δppm): -6.69 (q, $J_{\text{PH}} = 18.4$ Hz, $J_{\text{WH}} = 50.4$ Hz, 5H, M–H), 1.38 (s, 3H, Me), 1.90 (s, 15H, C_5Me_5), 2.25 (m, 6H, CH_2), 6.65 – 8.21 (m, 30H, Ph). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, $\text{THF}-d_8$, 25 $^\circ\text{C}$, δppm): 16.4 (s, $J_{\text{PW}} = 157.6$ Hz).

Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{59}\text{P}_3\text{RuW}$: C, 58.35; H, 5.66. Found: C, 58.58; H, 5.54.

Table S-1. T1 value of the hydrides in **10** and **5** (s).

Temp.	4	5
25 $^\circ\text{C}$	0.577 ± 0.0327	0.736 ± 0.119
0 $^\circ\text{C}$	0.348 ± 0.0198	0.685 ± 0.0965
-30 $^\circ\text{C}$	0.275 ± 0.0139	0.659 ± 0.0855
-60 $^\circ\text{C}$	0.435 ± 0.0689	0.822 ± 0.0618

Thermolysis of complex 4. An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **4** and C_6D_{12} (0.4 mL) with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ as an internal standard. The reaction was periodically monitored by ^1H NMR spectroscopy. The ^1H NMR spectrum recorded after 40 hours showed that complex **5** (53%) was formed.

^1H NMR of **5** (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -8.35 (q, $J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, $J_{\text{WH}} = 60.0$ Hz, 4H, *Hydride*), 2.27 (s, 15H, C_5Me_5), 2.76-2.82 (m, 2H, CH_2), 3.16-3.24 (m, 2H, CH_2), 3.60-3.63 (m, 2H, CH), 6.50-8.57 (m, 30H, *Ph*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR of **5** (161 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 8.5 (d, $J_{\text{PP}} = 19.0$ Hz), 44.0 (dd, $J_{\text{PP}} = 15.8$ Hz, $J_{\text{PP}} = 19.0$ Hz), 45.6 (d, $J_{\text{PP}} = 15.8$ Hz).

Reaction of complex 4 with PMe_3 . An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **4**, C_6D_6 (0.4 mL) and PMe_3 (300 eq. by NMR). The reaction was carried out at room temperature, and the ^1H NMR spectrum recorded after 5 days showed the formation of **7** (78% by NMR).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -9.07 (br, 3H, μ -*Hydride*), 1.05 (d, $J_{\text{PH}} = 7.8$ Hz, 9H, PMe_3), 2.08 (s, 15H, C_5Me_5), 2.44 (br, 6H, CH_2), 6.80-7.79 (m, 30H, *Ph*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -24.7 (PMe_3), 16.9 (s, *triphos*).

Reaction of complex 4 with CO. An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **4** and C_6D_6 (0.4 mL). After the reaction tube was evacuated at -78 °C, an atmospheric pressure of CO was admitted to tube. The reaction was carried out at room temperature, and the ^1H NMR spectrum recorded after 3 days showed the formation of $(\text{triphos})\text{W}(\text{CO})_3$ and $\text{Cp}^*\text{RuH}(\text{CO})_2$.

Preparation of $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{WH}_6$ (10**).**⁵ To a THF suspension (20 mL) of WCl_4 (1.21 g, 3.72 mmol) was added a toluene solution of PMe_3 (1.0 M, 11.5 mL, 11.5 mmol, 3.1 eq.). After the mixture was stirred overnight, the solvent was removed under reduced pressure. LiAlH_4 (1.38 g) and Et_2O (100 mL) were added to the reaction tube, and stirred for 1 hour. The suspension was cooled to -78 °C, then Methanol (5 mL) / Et_2O (5 mL) was added to the cooled suspension. After the mixture was stirred for 2 hours, the suspension was slowly warmed to room temperature, and evaporated to dryness. The residue was extracted with hexane (100 mL), and the solution was filtered through Cerite[®] in a glass flit. The extracts were concentrated and cooled to -30 °C affording several crops of white crystals (603.0 mg, 1.44 mmol, 39%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -2.60 (q, $J_{\text{PH}} = 37.6$ Hz, $J_{\text{WH}} = 27.2$ Hz, 6H, *hydride*), 1.59 (m, 27H, PMe_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -18.2 (s, $J_{\text{WP}} = 70.4$ Hz, PMe_3).

Synthesis of $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{WH}_2(\mu\text{-H})_3\text{RuCp}^*$ (11**).** (**Method A**) A 50 mL Schlenk tube was charged with **10** (276.5 mg, 0.661 mmol) and complex **2** (194.0 mg, 0.726 mmol), and dissolved with THF (30 mL). The solution turned from purple to dark orange. After the stirring the mixture for 24 hours, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was then extracted with 25 mL of hexane, and the solution was filtered through Cerite[®] in a glass flit. After the solvent was removed under reduced pressure, dryness in vacuo gave dark orange solid of **11** (404.6 mg, 0.619 mmol, 85%).

(**Method B**) A 50 mL Schlenk tube was charged with **10** (117.3 mg, 0.281 mmol) and complex **3** (74.2

mg, 68.3 μmol), and dissolved with THF (10 mL). An excess amount of KH was added to the solution at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The mixture was slowly warmed to room temperature and allowed to stir overnight. The mixture was evaporated to dryness. The residue was then extracted with 15 mL of hexane, and the solution was filtered through Cerite[®] in a glass flit. After the solvent was removed under reduced pressure, dryness in vacuo gave dark orange solid of **11** (168.3 mg, 0.258 mmol, 92%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): -9.71 (q, $J_{\text{PH}} = 10.5\text{ Hz}$, $J_{\text{WH}} = 56.2\text{ Hz}$, 3H, $\mu\text{-Hydride}$), -4.80 (br, 2H, *Hydride*), 1.63 (d, $J_{\text{PH}} = 7.6\text{ Hz}$, 27H, PMe_3), 2.03 (s, 15H, C_5Me_5). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): -9.61 (br, 3H, W-H-Ru), -8.68 (dtd, $J_{\text{PH}} = 73.1\text{ Hz}$, 30.0 Hz , $J_{\text{HH}} = 9.0\text{ Hz}$, 1H, W-H), -1.18 (tdd, $J_{\text{PH}} = 43.4\text{ Hz}$, 9.0 Hz , $J_{\text{HH}} = 9.0\text{ Hz}$, 1H, W-H), 1.54 (d, $J_{\text{PH}} = 7.0\text{ Hz}$, 9H, PMe_3), 1.65 (d, $J_{\text{PH}} = 7.0\text{ Hz}$, 18H, PMe_3), 2.06 (s, 15H, C_5Me_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): -19.4 (s, $J_{\text{PW}} = 215\text{ Hz}$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{47}\text{P}_3\text{RuW}$: C, 34.93; H, 7.25. Found: C, 35.23; H, 7.45.

Table S-2. T1 value of the hydrides in **11** (s).

Temp.	terminal hydride	bridging hydride
0 $^{\circ}\text{C}$	—————	0.962
$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.451, 0.460	0.635
$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.337, 0.348	0.428
$-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.346, 0.369	0.425
$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$	0.597, 0.638	0.699

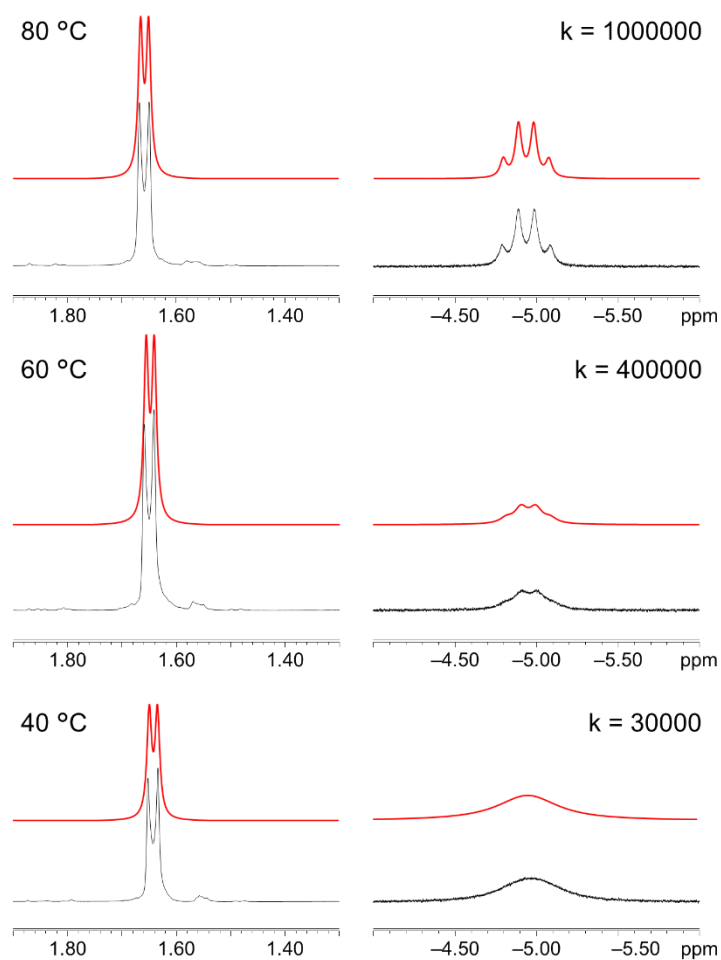


Figure S-1. VT-¹H NMR spectrum of **11** (black) and simulated NMR spectrum (red) showing PMe₃ region (left) and terminal hydride region (right).

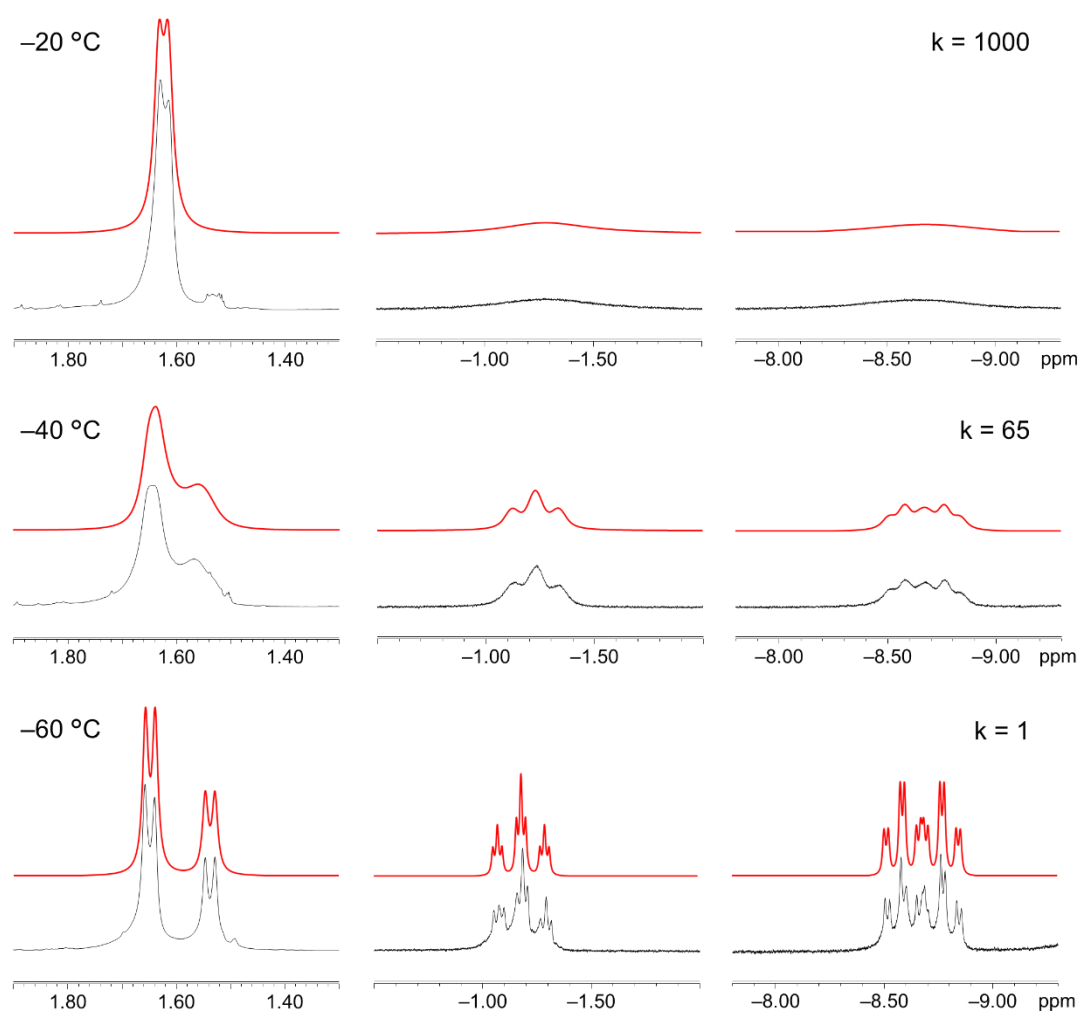


Figure S-2. VT- ^1H NMR spectrum of **11** (black) and simulated NMR spectrum (red) showing PMe_3 region (left) and terminal hydride region (center, right).

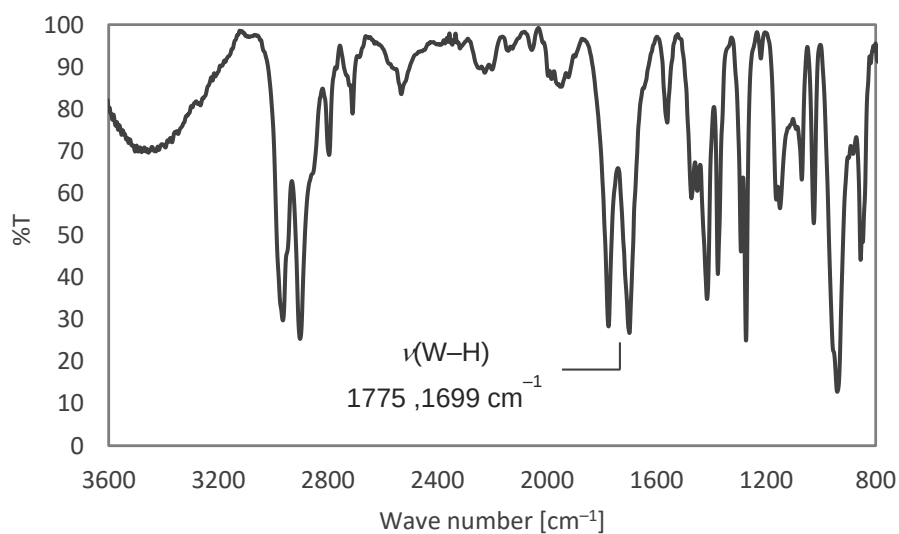


Figure S-3. IR spectrum of **11** (KBr)

Reaction between complex 10 and (Ph₃P)₃RuHCl with KH. An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **10**, (Ph₃P)₃RuHCl, KH and THF-*d*₈ (0.4 mL). ¹H NMR spectrum recorded after 24 hours showed the formation of (Me₃P)₃WH₂(μ-H)₃RuH(PPh₃)₂ (**12**) (19%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ/ppm): 7.50–6.94 (m, 30H, *Ph*), 1.44 (d, *J*_{PH} = 6.8 Hz, 27H, *PMe*₃), –4.08 (brq, *J*_{PH} = 40.0 Hz, 2H, *W–H*), –6.51 (br, 3H, μ-*H*), –9.67 (brt, *J*_{PH} = 27.4 Hz, 1H, *Ru–H*). ³¹P{¹H} NMR (161 MHz, THF-*d*₈, rt, δ/ppm): 69.1 (s, *Ru–P*), –15.2 (s, *J*_{PW} = 199 Hz, *W–P*).

Photoreaction of complex 11. An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **11** and C₆H₆ (0.4 mL). Irradiation of the solution at 25 °C was performed with a high-pressure mercury lamp. After the irradiation for 2 days, the color of the solution was turned from orange to dark brown. The solvent was removed under reduced pressure, dryness in vacuo, and dissolved with C₆D₁₂ (0.4 mL). ¹H NMR spectrum showed the formation of (Me₃P)₃W(Ph)H(μ-H)₃RuCp* (**13**).

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈, 25 °C, δ/ppm): –5.21 (q, *J*_{PH} = 21.6 Hz, *J*_{WH} = 37.6 Hz, 5H, *M–H*), 1.39 (s, 3H, *Me*), 2.27 (m, 6H, *CH*₂), 6.53–8.22 (m, 30H, *Ph*). ³¹P{¹H} NMR (161 MHz, THF-*d*₈, 25 °C, δ/ppm): 25.1 (s, *J*_{PW} = 154.6 Hz).

Photoreaction of complex 11 in C₆D₆. An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **11** and C₆D₆ (0.4 mL). Irradiation of the solution at 25 °C was performed with a high-pressure mercury lamp. After the irradiation for 2 days, ¹H NMR spectrum showed the formation of (Me₃P)₃W(C₆D₅)D(μ-D)₃RuCp* (**13-d**₆).

Reaction of 11 with HBF₄ in Et₂O. A 50 mL Schlenk tube was charged with **11** (11.9 mg, 18.2 μmol) and Et₂O (5 mL). An excess amount of HBF₄•Et₂O was then added with vigorous stirring at ambient temperature. After 6 min of stirring, the orange precipitate was formed and washed two times with 2 mL of Et₂O. The residual solid was dried under reduced pressure, and 18.9 mg of **14-Et₂O**•HBF₄ was obtained as a pale orange solid (18.9 mg, 17.8 μmol, 98%).

¹H NMR of **14-Et₂O** (400 MHz, CD₃CN, 25 °C, δ/ppm): –8.90 (dt, *J*_{PH} = 20.7, 17.1 Hz, *J*_{WH} = 55.7 Hz, 3H, μ-*H*), 1.50 (t, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 12H, (CH₃CH₂)₂O), 1.78–1.80 (m, 18H, *PMe*₃), 1.89 (s, 15H, C₅Me₅), 1.84 (d, *J*_{WH} = 9.2 Hz, 9H, *PMe*₃), 4.64 (q, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 8H, (CH₃CH₂)₂O).

Reaction of 14-Et₂O with pyridine. A 50 mL Schlenk tube was charged with **11** (39.1 mg, 59.8 μmol) and Et₂O (5 mL). An excess amount of HBF₄•Et₂O was added with vigorous stirring at ambient temperature. After 6 min of stirring, the orange precipitate was formed and washed two times with 2 mL of Et₂O. The residual solid was dried under reduced pressure, and **14-Et₂O** was obtained. Then, pyridine (5 mL) was added, and the reaction mixture was stirred for 14h. Removal of the solvent under reduced pressure, and dryness in vacuo gave crude compound of **14-py** as orange solid (63.0 mg).

^1H NMR of **14-py** (400 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 $^\circ\text{C}$, δ/ppm): -8.50 (m, 3H, $\mu\text{-H}$), 1.34 (m, 18H, PMe_3), 1.80 (d, $J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, 9H, PMe_3), 2.02 (s, 15H, C_5Me_5), $7.46\text{--}10.03$ (m, 10H, *pyridine*).

Reaction of 11 with PhCO_2H . A 50 mL Schlenk tube was charged with **11** (61.7 mg, 94.4 μmol) and toluene (5 mL). PhCO_2H (23.1 mg, 0.189 mmol, 2.0 eq.) in THF (2.4 mL) was added to the solution, and the mixture was stirred at ambient temperature for 14h. After the stirring, the solvent was removed under reduced pressure. Dryness in vacuo gave **15** as dark orange solid (63.2 mg, 70.7 μmol , 75%).

^1H NMR of **15** (400 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$, δ/ppm): -7.97 (dt, $J_{\text{PH}} = 21.1$ Hz, 18.7 Hz, $J_{\text{WH}} = 52.1$ Hz, 3H, $\mu\text{-Hydride}$), 1.52 (m, 18H, PMe_3), 1.75 (d, 9H, PMe_3), 1.94 (s, 15H, C_5Me_5), $7.00\text{--}7.31$ (m, 6H, *m-Ph*, *p-Ph*), 8.48 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H, *o-Ph*), 8.58 (d, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H, *o-Ph*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$, δ/ppm): -24.7 (m, $J_{\text{PW}} = 235$ Hz, PMe_3), -14.0 (m, $J_{\text{PW}} = 219$ Hz, PMe_3).

Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{O}_4\text{P}_3\text{RuW}$: C, 44.35; H, 6.20. Found: C, 44.66; H, 6.04.

Reaction of 11 with CO_2 . An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **11**, C_6Me_6 and C_6D_6 (0.4 mL). After the reaction tube was evacuated at -78 $^\circ\text{C}$, an atmospheric pressure of CO_2 was admitted to tube. The reaction was carried out at room temperature, and the ^1H NMR spectrum recorded after 14 days showed the formation of **16** (36%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 $^\circ\text{C}$, δ/ppm): -8.12 (td, $J_{\text{PH}} = 18.0$, 14.9 Hz, $J_{\text{WH}} = 52.0$ Hz, 3H, $\mu\text{-Hydride}$), 1.40 (d, $J_{\text{PH}} = 9.1$ Hz, 9H, PMe_3), 1.46 (m, 18H, PMe_3), 1.76 (s, 15H, C_5Me_5), 8.4 (br, 1H, HCO_2), 11.7 (br, 1H, HCO_2).

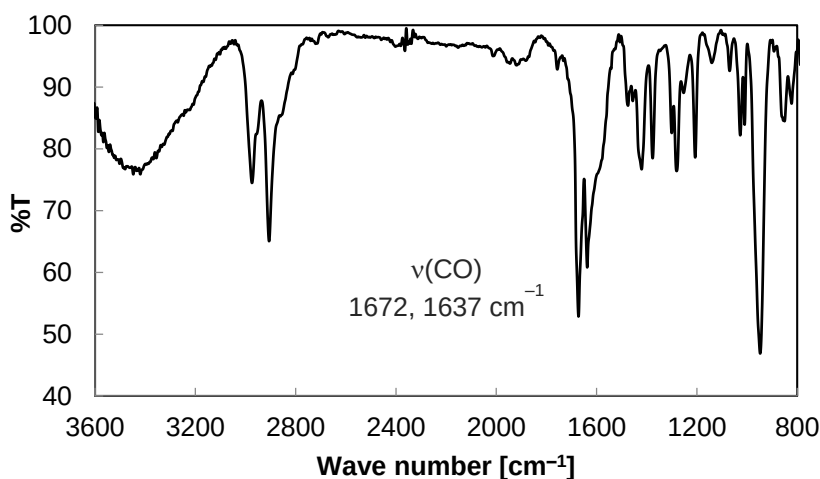


Figure S-4. IR spectrum of **16** (KBr)

Reaction of 11 with HCO₂H. An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **11**, C₆D₆ (0.4 mL) and excess HCO₂H. The solution was suddenly changed from orange to dark orange. ¹H NMR spectrum showed the formation of **16** (quant.).

Synthesis of [(Me₃P)₃WH₂(μ-H)₃RuCn*](PF₆) (18**).** (Me₃P)₃WH₆ (**10**) (193.2 mg, 0.462 mmol) and [Cn*RuH(η²-H₂)₂](PF₆) (**17**) (191.0 mg, 0.452 mmol) were charged in a glass tube equipped with Teflon valve and dissolved with THF (10 mL). After the stirring the mixture at 70 °C for 24 hours, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was then extracted with 15 mL of THF, and the solution was filtered through Cerite[®] in a glass flit. The filtrate was removed under reduced pressure. The solid was recrystallization by Et₂O/THF to give dark red crystalline of **18** (229.7 mg, 0.275 mmol, 60%).

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈, rt, δ/ppm): −15.75 (q, *J*_{PH} = 4.7 Hz, *J*_{WH} = 60.8 Hz, 3H, μ-*H*), −4.80 (brq, *J*_{PH} = 45.6 Hz, 2H, W-*H*), 1.71 (d, *J*_{PH} = 8.1 Hz, 27H, PMe₃), 2.76-2.85 (m, 6H, NCHH), 3.00-3.08 (m, 6H NCHH), 3.44 (s, 9H, NMe). ³¹P{¹H} NMR (161 MHz, THF-*d*₈, rt, δ/ppm): −19.2 (s, *J*_{PW} = 227 Hz, PMe₃), 143.4 (sept, *J*_{PF} = 705 Hz, PF₆).

Anal. Calcd for C₁₈H₅₃F₆N₃P₄RuW: C, 25.91; H, 6.40; N, 5.04. Found: C, 25.54; H, 6.76; N, 5.01.

Table S-3. T1 value of the hydrides in **18** (s).

Temp.	terminal hydride	bridging hydride
25 °C	0.826	0.910
0 °C	0.515	0.609
−20 °C	—	0.447
−40 °C	—	0.346
−60 °C	0.268, 0.272	0.327
−80 °C	0.387, 0.396	0.483

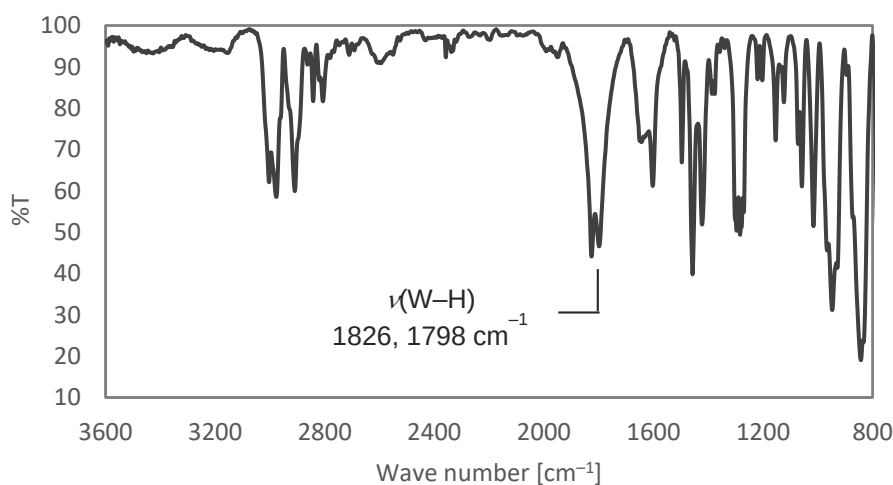


Figure S-5. IR spectrum of **18** (KBr)

Reaction of complex **18 with CO₂.** A 50 mL Schlenk tube equipped with a rubber balloon filled with CO₂ was charged with **18** (28.4 mg, 34.0 μ mol) and THF (5 mL). The mixture was then cooled to -78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO₂ was introduced to the tube. The resulting mixture was stirred at 60 °C. After 2 days of stirring, the solution was filtered through Cerite® in a glass flit. The filtrate was removed under reduced pressure. The solid was recrystallization by Et₂O/THF to give dark orange crystalline of **19** (20.5 mg, 25.1 μ mol, 74%).

¹H NMR of **19** (400 MHz, THF-*d*₈, 25 °C, δ /ppm): -9.88 (m, 2H, μ -Hydride), 1.68 (d, $J_{PH} = 8.8$ Hz, 18H, *PMe*₃), 2.87 (s, 6H, *NMe*), 2.98 - 3.28 (m, 15H, *NMe*, *NCH₂CH₂N*), 7.92 (s, 1H, *OCHO*).

³¹P{¹H} NMR of **19** (161 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): -16.7 (*PMe*₃, $J_{PW} = 362$ Hz), -144.3 (*PF*₆).

Anal. Calcd for C₁₆H₄₂F₆N₃O₃P₃RuW: C, 23.54; H, 5.19; N, 5.15. Found: C, 23.59; H, 5.12; N, 5.33.

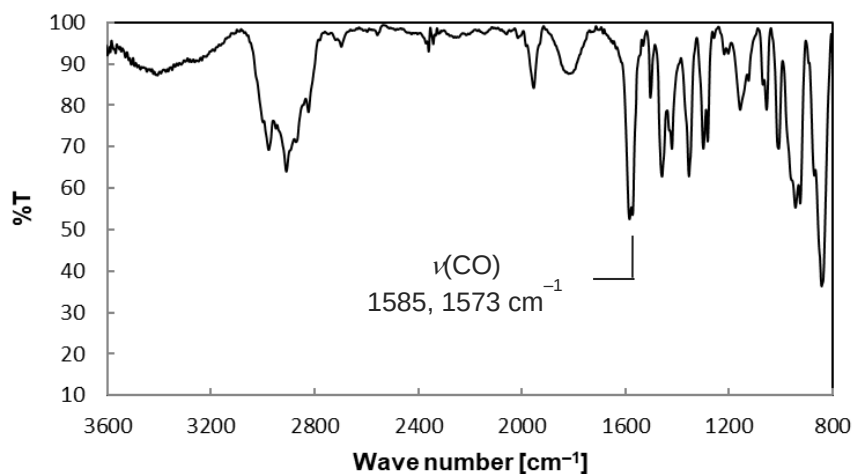


Figure S-6. IR spectrum of **19** (KBr)

Chapter 3

Synthesis of (tBuN)(Cl)W(μ -N^tBu)₂RuCp* (21**).** W(NH^tBu)₂(N^tBu)₂ (**20**) (1.185 g, 2.519 mmol) and [Cp**RuCl*]₄ (**3**) (684.6 mg, 0.630 mmol) were charged in a 50 mL Schlenk tube and dissolved in THF (30 mL). After 18h of stirring at room temperature, the solvent and ^tBuNH₂ were removed under reduced pressure. The residual solid was recrystallized from Et₂O at -30 °C to give dark red crystals (1.265 mg, 1.891 mmol, 75%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 1.26 (s, 9H, N^tBu), 1.54 (s, 15H, *C₅Me*₅), 1.97 (s, 18H, μ -N^tBu). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 12.7 (*C₅Me*₅), 33.3 (*NCMe*₃), 35.1 (μ -*NCMe*₃), 66.5 (*NCMe*₃), 67.1 (μ -*NCMe*₃), 82.9 (*C₅Me*₅).

Anal. Calcd for C₂₂H₄₂ClN₃RuW: C, 39.50; H, 6.33; N, 6.28. Found: C, 39.53; H, 6.72; N, 6.25.

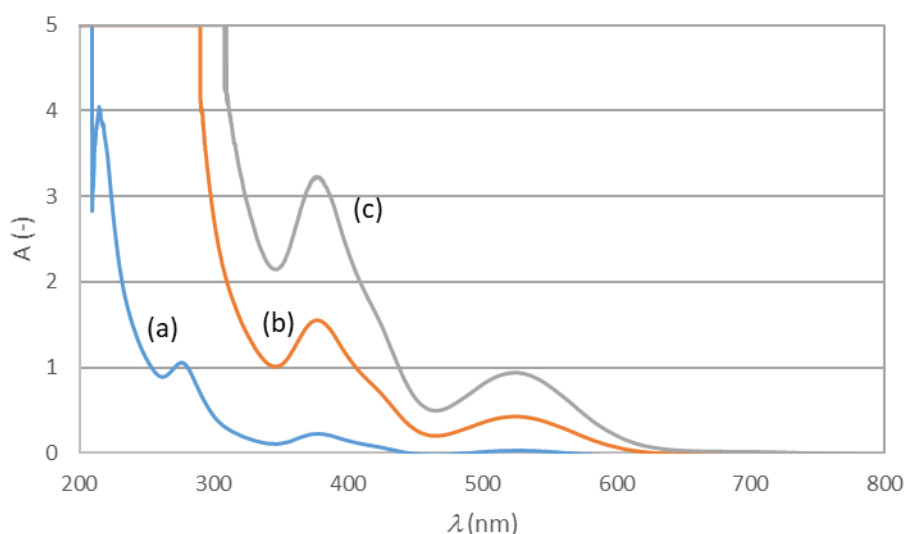


Figure S-7. 錯体 **21** の UV-vis 吸収スペクトル (錯体濃度: (a) 1.24×10^{-4} M (b) 6.20×10^{-4} M (c) 1.24×10^{-3} M, 測定温度: rt, 測定溶媒: THF)

Synthesis of (*t*BuN)(Cl)W(μ -*N'*Bu)₂Ru(CO)Cp* (22**).** A 50mL Schlenk tube was charged with **21** (66.6 mg, 99.6 μ mol) and toluene (5 mL). After the tube was evacuated at -78 °C, an atmospheric pressure of CO was introduced to the tube, and the reaction mixture was stirred at room temperature at 10 min. The solution turned from black-red to yellowish orange. Removal of the solvent under reduced pressure gave an orange solid of **22** (68.0 mg, 97.6 μ mol, 98%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 1.43 (s, 9H, *N'*Bu), 1.53 (s, 18H, μ -*N'*Bu), 1.61 (s, 15H, C₅Me₅). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 11.0 (C₅Me₅), 33.0 (NCMe₃), 36.1 (μ -NCMe₃), 66.4 (μ -NCMe₃), 67.5 (NCMe₃), 95.7 (C₅Me₅), 212.1 (CO).

Anal. Calcd for C₂₃H₄₂ClN₃ORuW: C, 39.64; H, 6.07; N, 6.03. Found: C, 39.87; H, 6.16; N, 5.93.

Synthesis of (*t*BuN)(Cl)W(μ -*N'*Bu)₂Ru(CN*t*Bu)Cp* (23**).** A 50mL Schlenk tube was charged with **21** (104.6 mg, 0.156 mmol) and toluene (6 mL). *tert*-Butyl isocyanide (25 μ L, 0.221 mmol, 1.4 eq) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. The solution turned from black-red to yellowish orange. Removal of the solvent under reduced pressure and recrystallization from toluene/CH₃CN at -30 °C gave an orange solid of **23** (81.2 mg, 0.108 mmol, 69%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 1.07 (s, 9H, *t*BuNC), 1.52 (s, 9H, *N'*Bu), 1.60 (s, 18H, μ -*N'*Bu), 1.74 (s, 15H, C₅Me₅). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 11.3 (C₅Me₅), 31.2 (CNCMe₃), 33.2 (NCMe₃), 36.6 (μ -NCMe₃), 55.1 (CNCMe₃), 65.6 (μ -NCMe₃), 66.6 (NCMe₃), 89.8 (C₅Me₅), 167.3 (CN*t*Bu).

Anal. Calcd for C₂₇H₅₁ClN₄RuW: C, 43.12; H, 6.84; N, 7.45. Found: C, 43.04; H, 6.81; N, 7.13.

Synthesis of (*i*-BuN)(Cl)W(μ -*N'*Bu)₂Ru(PMe₃)Cp* (24**).** Complex **21** (58.3 mg, 87.2 μ mol) and toluene (5 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. 1 mL of PMe₃/toluene (9.6 mmol/L) was added to the solution. The solution turned from dark red to pale orange. Removal of the solvent under reduced pressure gave an orange solid. The residual solid was recrystallized from toluene/CH₃CN at –30 °C to give orange crystals of **24** (49.9 mg, 67.0 μ mol, 77%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 0.91 (br, 9H, PMe₃), 1.49 (s, 9H, *N'*Bu), 1.61 (d, *J*_{PH} = 1.5 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.66 (s, 18H, μ -*N'*Bu). ³¹P{¹H} NMR (161 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): –2.2 (s, PMe₃).

Anal. Calcd for C₂₅H₅₁ClN₃PRuW: C, 40.30; H, 6.90; N, 5.64. Found: C, 40.02; H, 6.94; N, 5.43.

Synthesis of (*i*-BuN)(Cl)W(μ -*N'*Bu)₂Ru(Cl)Cp* (25**).** Complex **21** (72.5 mg, 0.108 mmol), toluene (5 mL) and CCl₄ (0.1 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. After the tube was evacuated at –78 °C, an atmospheric pressure of H₂ was introduced to the tube, and the reaction mixture was stirred at room temperature. The solution turned from dark red to brown. After the stirring the mixture for 24 hours at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The residual solid was recrystallized from CH₂Cl₂ at –30 °C to give pale brown crystals of **25** (23.6 mg, 33.5 μ mol, 31%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, rt, δ /ppm): 1.34 (s, 9H, *N'*Bu), 5.91 (br, 15H, C₅Me₅), 6.98 (br, 18H, μ -*N'*Bu).

Synthesis of (*i*-BuN)(Me)W(μ -*N'*Bu)₂RuCp* (26**).** Complex **21** (68.5 mg, 0.102 mmol) and Et₂O (2 mL) were charged in a 50 mL Schlenk tube. MeLi in Et₂O (0.12 mL, 1.1 mol/L) was added to the solution at –78 °C. The mixture was slowly warmed to room temperature, and then stirred overnight. The solution turned from dark red to purple. Removal of the solvent under reduced pressure gave a purple residual solid. The residue was then extracted three times with 3 mL of pentane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure gave 65.0 mg of **26** as a purple solid (0.100 mmol, 98%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 0.19 (s, *J*_{WH} = 4.8 Hz, 3H, Me) 1.41 (s, 9H, *N'*Bu), 1.63 (s, 15H, C₅Me₅), 1.95 (s, 18H, μ -*N'*Bu). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 9.1 (Me), 13.0 (C₅Me₅), 34.0 (NCMe₃), 35.9 (μ -NCMe₃), 65.9 (NCMe₃), 66.3 (μ -NCMe₃), 80.7 (C₅Me₅).

Anal. Calcd for C₂₃H₄₅N₃RuW: C, 42.60; H, 6.99; N, 6.48. Found: C, 42.45; H, 7.31; N, 6.54.

Synthesis of (*i*-BuN)(Me₃SiCH₂)W(μ -*N'*Bu)₂RuCp* (27**).** Complex **21** (43.2 mg, 64.6 μ mol) and Me₃SiCH₂Li (6.0 mg, 63.7 μ mol, 1.0 eq) were charged in a NMR tube equipped a Teflon valve, dissolved with C₆D₆ (0.4 mL). The color of the solution immediately changed from black-red to purple. Disappearance of **21** and generation of complex **27** and TMS were observed in ¹H NMR spectrum.

Removal of the solvent under reduced pressure and recrystallization from toluene/CH₃CN at –30 °C gave purple crystals of **27** (31.8 mg, 44.1 μmol, 68%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): –0.07 (s, 9H, SiMe₃), 0.22 (s, 2H, CH₂Si), 1.38 (s, 9H, N^tBu), 1.64 (s, 15H, C₅Me₅), 1.94 (s, 18H, μ-N^tBu). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 2.4 (CH₂SiMe₃), 12.9 (C₅Me₅), 20.2 (CH₂SiMe₃), 33.8 (NCMe₃), 35.9 (μ-NCMe₃), 65.9 (NCMe₃), 66.4 (μ-NCMe₃), 80.7 (C₅Me₅).

Anal. Calcd for C₂₆H₅₃N₃SiRuW: C, 43.33; H, 7.41; N, 5.83. Found: C, 43.05; H, 7.81; N, 6.18.

Synthesis of (tBuN)(Me₂N)W(μ-N^tBu)₂RuCp* (28**).** Complex **21** (188.0 mg, 0.281 mmol) and Me₂NLi (36.8 mg, 0.721 mmol, 2.6 eq.) were charged in a Schlenk tube and dissolved with toluene (7 mL). After the stirring the mixture for 24h at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure, the residue was then extracted two times with 10 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). After the solvent was removed under reduced pressure, dryness in vacuo gave **28** as a purple solid (169.5 mg, 0.250 mmol, 89%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 1.29 (s, 9H, N^tBu), 1.70 (s, 15H, C₅Me₅), 1.96 (s, 18H, μ-N^tBu), 2.94 (s, 6H, NMe₂). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 13.3 (C₅Me₅), 33.9 (NCMe₃), 36.1 (μ-NCMe₃), 52.9 (NMe₂), 65.6 (NCMe₃), 65.7 (μ-NCMe₃), 80.2 (C₅Me₅).

Anal. Calcd for C₂₄H₄₈N₄RuW: C, 42.54; H, 7.14; N, 8.27. Found: C, 42.29; H, 7.28; N, 8.09.

Synthesis of (tBuN)(H)W(μ-N^tBu)₂RuCp* (29**).** Complex **21** (165.8 mg, 0.245 mmol) was charged in a Schlenk tube and dissolved with hexane (5 mL). Pinacol borane (0.5 ml, 3.5 mmol, 14 equiv.) was then added to the solution at ambient temperature. After the stirring for 5 min, the solvent was removed under reduced pressure, and the resulting solid was washed with acetonitrile (2 mL). A red solid of **29** was obtained by dryness in vacuo (145.5 mg, 0.229 mmol, 93%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 1.47 (s, 9H, N^tBu), 1.60 (s, 15H, C₅Me₅), 1.95 (s, 18H, μ-N^tBu), 8.71 (s, J_{WH} = 301 Hz, 1H, W–H). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 12.9 (C₅Me₅), 34.7 (NCMe₃), 36.5 (μ-NCMe₃), 66.5 (NCMe₃), 67.5 (μ-NCMe₃), 81.2 (C₅Me₅).

Anal. Calcd for C₂₂H₄₃N₃RuW: C, 41.64; H, 6.83; N, 6.62. Found: C, 41.87; H, 7.23; N, 6.54.

Reaction of complex **26 with CO.** An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **26** and C₆Me₆, and dissolved with C₆D₆ (0.4 mL). The mixture was then cooled to –78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to tube. The reaction completed instantly at room temperature, and the ¹H NMR spectrum showed the formation of (tBuN)(Me)W(μ-N^tBu)₂Ru(CO)Cp* (**30**) (96% by NMR).

¹H NMR of **30** (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 0.39 (s, J_{WH} = 9.1 Hz, 3H, Me) 1.49 (s, 9H, N^tBu), 1.56 (s, 15H, C₅Me₅), 1.59 (s, 18H, μ-N^tBu).

Reaction of complex 29 with CO. An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **29** and C₆Me₆, and dissolved with C₆D₆ (0.4 mL). The mixture was then cooled to –78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to tube. The reaction completed instantly at room temperature, and the ¹H NMR spectrum showed the formation of (tBuN)(H)W(μ-N^tBu)₂Ru(CO)Cp* (**31**) (88% by NMR).

¹H NMR of **31** (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 1.53 (s, 27H, N^tBu and μ-N^tBu), 1.55 (s, 15H, C₅Me₅), 11.91 (s, *J*_{WH} = 267 Hz, 1H, W–H).

Reaction of 29 with CO₂. An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **29** and C₆D₆ (0.4 mL). After the reaction tube was evacuated at –78 °C, an atmospheric pressure of CO₂ was admitted to tube. The reaction was carried out at room temperature, and the ¹H NMR spectrum recorded after 2.5 h showed the formation of **32** (58% by NMR).

¹H NMR of **32** (400 MHz, C₆D₆, rt, δ/ppm): 1.27 (s, 9H, N^tBu), 1.57 (s, 15H, C₅Me₅), 1.93 (s, 18H, μ-N^tBu), 8.59 (s, *J*_{WH} = 10.4 Hz, 1H, H(CO)O).

Synthesis of [Li(DME)][(tBuN)₂W(μ-N^tBu)(μ-CH₂)RuCp*] (33**).** Complex **21** (142.6 mg, 213 μmol) and MeLi (14.5 mg, 660 μmol, 3.1 eq.) were charged in a Schlenk tube and dissolved with THF (5 mL) and DME (1 mL). The solution turned from dark red to purple. After the stirring the mixture for 24 hours at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure, the residue was then extracted with 5 mL of pentane, and the solution was filtered through a glass filter (G4). After the solvent was removed under reduced pressure, dryness in vacuo gave purple solid of **33** (158.3 mg, 213 μmol, 100%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 1.15 (s, 18H, N^tBu), 1.96 (s, 15H, C₅Me₅), 2.04 (s, 9H, μ-N^tBu), 2.79 (s, 4H, OCH₂CH₂O), 3.09 (s, 6H, OMe), 7.15 (s, 2H, μ-CH₂). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 12.7 (C₅Me₅), 35.5 (NCMe₃), 36.5 (μ-NCMe₃), 59.1 (OMe), 61.0 (NCMe₃), 63.5 (μ-NCMe₃), 70.0 (OCH₂CH₂O), 80.5 (C₅Me₅), 130.5 (μ-CH₂).

Anal. Calcd for C₂₇H₅₄LiN₃O₂RuW: C, 43.55; H, 7.31; N, 5.64. Found: C, 42.93; H, 7.43; N, 5.45.

Reaction of 33 with Me₃SiCH₂Li. An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **33**, C₆D₆ (0.4 mL) and Me₃SiCH₂Li (4.7 eq. by NMR). The reaction was carried out at room temperature, and the ¹H NMR spectrum recorded after 21 h showed the signals of **33** and **34** (**33** : **34** = 44 : 56).

¹H NMR of **34** (400 MHz, C₆D₆, rt, δ/ppm): 1.31 (s, 18H, N^tBu), 1.89 (s, 15H, C₅Me₅), 2.03 (s, 9H, μ-N^tBu), 12.34 (s, 1H, CH, ²*J*_{WH} = 46 Hz).

Synthesis of (tBuN)(tBuHN)W(μ-N^tBu)(μ-CH₂)RuCp* (35**).** Complex **33** (157.3 mg, 0.211 mmol) and pyridine hydrochloride (24.4 mg, 0.211 mmol, 1.0 eq.) were charged in a Schlenk tube, dissolved with

toluene (5 mL). After the stirring the mixture for 3 h at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure, and the resulting solid was washed with acetonitrile (1 mL). A dark purple solid of **35** was obtained by dryness in vacuo (116.1 mg, 0.179 mmol, 85%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 1.02 (s, 9H, N^iBu), 1.16 (s, 9H, N^iBu), 1.79 (s, 15H, C_5Me_5), 1.88 (s, 9H, $\mu\text{-N}^i\text{Bu}$), 4.62 (br, 1H, NH^iBu), 6.95 (d, $J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, 1H, $\mu\text{-CHH}$), 7.73 (d, $J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, 1H, $\mu\text{-CHH}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 12.7 (C_5Me_5), 33.2 (NCMe_3), 34.1 (NHCMe_3), 35.8 ($\mu\text{-NCMe}_3$), 54.9 (NHCMe_3), 64.3 ($\mu\text{-NCMe}_3$), 65.9 (NCMe_3), 81.9 (C_5Me_5), 134.7 ($\mu\text{-CH}_2$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{RuW}$: C, 42.60; H, 6.99; N, 6.48. Found: C, 42.70; H, 7.06; N, 6.52.

Reaction of 35 with $^i\text{BuOH}$. An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **35** (35.0 mg, 54.0 μmol), C_6D_6 (0.4 mL) and $^i\text{BuOH}/\text{C}_6\text{D}_6$ (0.1 mL, 629 mmol/L, 62.9 μmol). The reaction was carried out at room temperature, and the ^1H NMR spectrum recorded after 21 h showed the formation of **36** (quant. by NMR).

^1H NMR of **36** (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 1.12 (s, 9H, O^iBu), 1.36 (s, 9H, N^iBu), 1.73 (s, 15H, C_5Me_5), 1.86 (s, 9H, $\mu\text{-N}^i\text{Bu}$), 7.16 (d, $J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, $J_{\text{WH}} = 6.8$ Hz, 1H, $\mu\text{-CHH}$), 8.09 (d, $J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, $J_{\text{WH}} = 8.8$ Hz, 1H, $\mu\text{-CHH}$).

Synthesis of $\text{K}[(^i\text{BuN})_2(\text{Ph})\text{W}(\mu\text{-N}^i\text{Bu})(\mu\text{-H})\text{RuCp}^*]$ (37**).** An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **21** (212.3 mg, 0.317 mmol), C_6H_6 (0.4 mL) and KC_8 (86.0 mg, 0.636 mmol, 2.0 eq.). The reaction was carried out at room temperature for 6 days. The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was dissolved by C_6D_6 (0.4 mL). The ^1H NMR spectrum showed the formation of **37**.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , rt, δ/ppm): 0.00 (br, 1H, $\mu\text{-H}$), 1.40 (s, 18H, N^iBu), 1.82 (s, 15H, C_5Me_5), 1.83 (s, 9H, $\mu\text{-N}^i\text{Bu}$), 7.19 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, $p\text{-Ph}$), 7.43 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, $m\text{-Ph}$), 8.06 (d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, $o\text{-Ph}$).

Reaction of 21 with KC_8 . An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **21** (18.0 mg, 26.9 μmol), C_6D_6 (0.4 mL) and KC_8 (10.5 mg, 77.7 μmol , 2.9 eq.) with cyclohexane as an internal standard (0.98 eq. by NMR). The reaction was carried out at room temperature, and the ^1H NMR spectrum recorded after 6 days showed the formation of **37-d₆** (51% by NMR).

Chapter 4

Synthesis of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H}_3\text{Si}^i\text{Bu})(\mu\text{-H})_3$ (39**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with 667 mg of **38** (0.934 mmol) and hexane (40 mL). $^i\text{BuSiH}_3$ (0.2 mL, 1.70 mmol) was added to the solution, and

the reaction mixture was stirred at room temperature for 5 min. The solution turned from brown to dark brown. Removal of the solvent and remaining ${}^t\text{BuSiH}_3$ under reduced pressure gave a dark brown residual solid. The residue was then extracted three times with 20 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing two times with 5 mL of the methanol gave 725 mg of **37** as a dark brown solid (0.906 mmol, 97%). The isotopomer **39-*d*₆** was prepared similarly in 92% yield using ${}^t\text{BuSiD}_3$ instead of ${}^t\text{BuSiH}_3$ and **38-*d*₅** instead of **38**.

${}^1\text{H}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -16.51 (br, 6H, Ru-*H*-Si, μ -*H*), 1.48 (s, 9H, CMe_3), 2.01 (s, 45H, C_5Me_5). ${}^1\text{H}$ NMR (400 MHz, toluene-*d*₈: THF-*d*₈ = 1:3, -100 °C, δ/ppm): -16.81 (s, $J_{\text{Si-H}} = 21$ Hz, 6H, Ru-*H*-Si, μ -*H*), 1.28 (s, 9H, CMe_3), 1.94 (s, 45H, C_5Me_5). ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 13.2 (C_5Me_5), 21.6 (CMe_3), 29.5 (CMe_3), 88.8 (C_5Me_5). ${}^{29}\text{Si}\{{}^1\text{H}\}$ NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 175.5 ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_3\text{Si}^t\text{Bu}$).

IR of **39** (KBr, cm^{-1}): 587, 618, 815, 881, 938, 1026, 1070, 1155, 1189, 1356, 1373, 1403, 1456, 1888 ($\nu(\text{Si-H-Ru})$), 1987, 2710, 2846, 2898, 2940, 2973.

IR of **39-*d*₆** (KBr, cm^{-1}): 586, 616, 648, 815, 878, 918, 938, 1027, 1071, 1155, 1188, 1262, 1357, 1372, 1424, 1458, 2711, 2846, 2899, 2939, 2973.

Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{SiRu}_3$: C, 52.72; H, 6.88. Found: C, 52.98; H, 7.06.

Synthesis of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H}_2\text{SiPh})(\text{H})(\mu\text{-H})_3$ (40**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with 89.8 mg of **38** (126 μmol) and hexane (10 mL). PhSiH_3 (25 μL , 203 μmol) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 5 min. The solution turned from brown to purplish red. Removal of the solvent and remaining PhSiH_3 under reduced pressure gave purplish red residual solid. The residue was then extracted three times with 5 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing with 5 mL of methanol gave 96.8 mg of **40** as a purplish red solid (118 μmol , 94%). A red single crystal used for the diffraction study was prepared by the recrystallization of the pentane solution stored at -30 °C. The isotopomer **40-*d*₆** was prepared similarly in 82% yield using PhSiD_3 instead of PhSiH_3 and **38-*d*₅** instead of **38**.

${}^1\text{H}$ NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -15.45 (br, 6H, Ru-*H*, μ -*H*, Ru-*H*-Si), 1.95 (s, 45H, C_5Me_5), 7.25 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 1H, *p-Ph*), 7.38 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, *m-Ph*), 7.97 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, *o-Ph*). ${}^1\text{H}$ NMR (400 MHz, toluene-*d*₈: THF-*d*₈ = 1:5, -120 °C, δ/ppm): -21.09 (br, 1H, μ -*H*), -19.08 (br, 2H, μ -*H*), -13.29 (br, 1H, Ru-*H*), -11.56 (br, 2H, Ru-*H*-Si), 1.62 (s, 45H, C_5Me_5), 7.33 (br, 1H, *p-Ph*), 7.37, (br, 2H, *m-Ph*), 7.66 (br, 2H, *o-Ph*). ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 12.9 (C_5Me_5), 89.7 (C_5Me_5), 127.5 (*Ph*), 128.2 (*Ph*), 135.6 (*Ph*), 146.2 (*ipso-Ph*). ${}^{29}\text{Si}\{{}^1\text{H}\}$ NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 194.2 ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{SiPh}$).

IR of **40** (KBr, cm^{-1}): 700, 735, 1028, 1069, 1098, 1373, 1427, 1455, 1472, 1790 ($\nu(\text{Si-H-Ru})$), 1931

($\nu(\text{Ru-H})$), 2711, 2853, 2899, 2954, 2977, 3046.

IR of **40-d₆** (KBr, cm^{-1}): 699, 735, 822, 1028, 1071, 1100, 1256 ($\nu(\text{Si-D-Ru})$), 1292, 1374, 1427, 1456, 1475, 2711, 2849, 2899, 2954, 2977, 3048.

Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{SiRu}_3$: C, 52.72; H, 6.88. Found: C, 52.98; H, 7.06.

Synthesis of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^n\text{Bu})(\text{H})(\mu\text{-H})_3$ (41**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with **38** (0.207 g, 0.290 mmol) and hexane (5 mL). $n\text{BuSiH}_3$ (50 μL , 0.390 mmol, 1.3 equiv) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred for 5 min at 25 °C. The solution turned from brown to dark reddish purple. After the solvent and remaining $n\text{BuSiH}_3$ were removed under reduced pressure, the residual solid was washed two times with 5 mL of methanol at 0 °C. Dryness in vacuo gave **41** as a reddish purple solid (0.196 g, 0.245 mmol, 84%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -15.68 (br, 6H, Ru-H-Si and $\mu\text{-H}$), 1.08 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.61–2.09 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 2.01 (s, 45H, C_5Me_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 13.0 (C_5Me_5), 14.4 ($n\text{Bu}$), 26.3 ($n\text{Bu}$), 32.0 ($n\text{Bu}$), 88.3 (C_5Me_5). One of the four carbon signals derived from the $n\text{Bu}$ group could not be observed probably due to the obstruction by the Cp^* signal.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 200.1 ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^n\text{Bu}$).

IR (KBr, cm^{-1}): 711, 897, 1027, 1071, 1373, 1455, 1463, 1790 ($\nu(\text{Ru-H-Si})$), 1896, 1928, 1981 ($\nu(\text{Ru-H})$), 2711, 2854, 2898, 2953, 2975.

Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{Ru}_3\text{Si}$: C, 51.04; H, 7.56. Found: C, 51.10; H, 7.69.

Synthesis of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiH}^n\text{Bu})(\text{CO})(\mu\text{-H})_3$ (42**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with **39** (157.4 mg, 0.197 mmol) and toluene (5 mL). The mixture was then cooled to -78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to tube. The resulting mixture was stirred for 10 minutes. Removal of the solvent under reduced pressure gave 160.3 mg of **42** as a purple solid (0.194 mmol, 98%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): -21.57 (s, 2H, $\mu\text{-H}$), -13.53 (s, 1H, $\mu\text{-H}$), -11.74 (s, 2H, Ru-H-Si), 1.36 (s, 9H, CMe_3), 1.78 (s, 15H, C_5Me_5), 1.97 (s, 30H, C_5Me_5), 6.55 (s, $J_{\text{SiH}} = 78.8$ Hz, 1H, SiH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 11.9 (C_5Me_5), 12.2 (C_5Me_5), 25.2 (CMe_3), 30.7 (CMe_3), 92.5 (C_5Me_5), 93.7 (C_5Me_5), 206.6 (CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ/ppm): 185.4 ($\mu\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^n\text{Bu}$).

Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{OSiRu}_3$: C, 50.76; H, 7.30. Found: C, 51.15; H, 7.45.

Synthesis of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{SiHPh})(\text{CO})(\mu\text{-H})_3$ (43**).** A 50 mL Schlenk tube was charged with **40** (70.4 mg, 85.8 μmol) and toluene (5 mL). The mixture was then cooled to -78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to tube. The resulting mixture was stirred for 10 minutes. Removal of the solvent under reduced pressure gave 68.4 mg of **43** as a purple solid (80.6

μmol, 94%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): −20.28 (s, 2H, μ-H), −13.19 (s, 1H, μ-H), −11.28 (s, 2H, Ru–H–Si), 1.72 (s, 15H, C₅Me₅), 2.01 (s, 30H, C₅Me₅), 7.24 (t, *J*_{HH} = 8.0 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.36 (dd, *J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.56 (s, 1H, SiH), 8.14 (d, *J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, *o*-Ph). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 11.6 (C₅Me₅), 11.9 (C₅Me₅), 92.6 (C₅Me₅), 94.2 (C₅Me₅), 127.2 (Ph), 127.3 (Ph), 134.8 (Ph), 149.4 (Ph), 205.6 (CO). ²⁹Si{¹H} NMR (79.5 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 152.8 (μ-η²:η²-H₂SiHPh).

Anal. Calcd for C₃₇H₅₆OSiRu₃: C, 52.40; H, 6.66. Found: C, 53.15; H, 6.90.

Thermolysis of complex 42. An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **40**, and dissolved with C₆D₆ (0.4 mL). The reaction was carried out at room temperature, and the ¹H NMR spectrum recorded after 4 weeks showed the formation of **44** (76% by NMR).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): −16.54 (br, 4H, μ-H, Ru–H–Si), 1.49 (s, 9H, CMe₃), 1.94 (s, 45H, C₅Me₅).

Reaction of complex 42 with CO. An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **40**, and dissolved with C₆D₆ (0.4 mL). The mixture was then cooled to −78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, CO was introduced to tube. The reaction was carried out at room temperature, and the ¹H NMR spectrum recorded after 6 days showed the formation of **45** (49% by NMR).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): −14.22 (s, 1H, Ru–H–Si), 1.10 (s, 9H, CMe₃), 1.44 (s, 15H, C₅Me₅), 1.78 (s, 15H, C₅Me₅), 1.91 (s, 15H, C₅Me₅), 5.67 (s, *J*_{SiH} = 76.0 Hz, 1H, SiH).

Synthesis of (Cp*Ru)₃(μ₃-η²:η²-H₂Si^{*i*}Bu)₂(μ-H) (46). A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **38** (0.215 g, 0.302 mmol) and toluene (10 mL). ^{*i*}BuSiH₃ (0.1 mL, 0.85 mmol, 2.8 equiv) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred at 95 °C for 24 h. The solution turned from red-brown to dark orange. Removal of the solvent under reduced pressure gave a brownish yellow residual solid. The residue was then extracted three times with 10 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). After the solvent was removed under reduced pressure, the residual solid was washed with 5 mL of hexane at 0 °C. Drying in vacuo gave **46** as a brownish yellow solid (0.114 g, 0.129 mmol, 43%). A single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow diffusion of acetonitrile into the toluene solution of **46** stored at 25 °C. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): −13.74 (br, 5H, μ-H and Ru–H–Si), 1.40 (s, 18H, CMe₃), 1.79 (s, 30H, C₅Me₅), 2.27 (s, 15H, C₅Me₅). ¹H NMR (400 MHz, toluene-*d*₈, −80 °C, δ/ppm): −17.06 (s, 1H, μ-H), −14.55 (br, 2H, Ru–H–Si), −12.78 (br, 2H, Ru–H–Si), 1.42 (s, 18H, CMe₃), 1.70 (s, 30H, C₅Me₅), 2.03 (s, 15H, C₅Me₅). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 13.1 (C₅Me₅), 14.6 (C₅Me₅), 26.9 (CMe₃), 29.9 (CMe₃), 89.5 (C₅Me₅), 92.7 (C₅Me₅). ²⁹Si{¹H} NMR (79.5 MHz, C₆D₆,

25 °C, δ /ppm): 202.2 (μ_3 - η^2 : η^2 -H₂Si^{*i*}Bu).

IR (KBr, cm⁻¹): 423, 606, 814, 1377, 1452, 1468, 1698 (ν (Ru–H–Si)), 1871 (ν (Ru–H–Si)), 2691, 2713, 2845, 2888, 2952, 2981.

Anal. Calcd for C₃₈H₆₈Ru₃Si₂: C, 51.61; H, 7.75. Found: C, 51.85; H, 7.44

Synthesis of (Cp*Ru)₃(μ_3 -Si^{*i*}Bu)₂(μ -H)₃ (47). A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **46** (0.108 g, 0.123 mmol) and toluene (10 mL), and the reaction mixture was stirred for 4 days at 180 °C. Removal of the solvent under reduced pressure gave a dark orange residual solid. The residue was then extracted three times with 10 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). After the solvent was removed under reduced pressure, **47** was obtained as a yellow-brown solid (0.104 g, 0.118 mmol, 96%). A single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow diffusion of acetonitrile into the toluene solution of **47** stored at 25 °C. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): -21.28 (s, 3H, μ -H), 1.63 (s, 18H, CMe₃), 1.99 (s, 45H, C₅Me₅). ¹H NMR (400 MHz, toluene-*d*₈, -60 °C, δ /ppm): -21.49 (s, 3H, μ -H), 1.61 (s, 18H, CMe₃), 1.96 (s, 45H, C₅Me₅). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 13.8 (C₅Me₅), 29.7 (CMe₃), 30.2 (CMe₃), 92.7 (C₅Me₅). ²⁹Si{¹H} NMR (79.5 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 355.4 (μ_3 -Si^{*i*}Bu).

IR (KBr, cm⁻¹): 431, 620, 809, 934, 1000, 1025, 1067, 1266, 1370, 1379, 1455, 1486, 2848, 2898, 2953, 2979. (Figure S-8)

Anal. Calcd for C₃₈H₆₆Ru₃Si₂: C, 51.73; H, 7.54. Found: C, 51.86; H, 7.61.

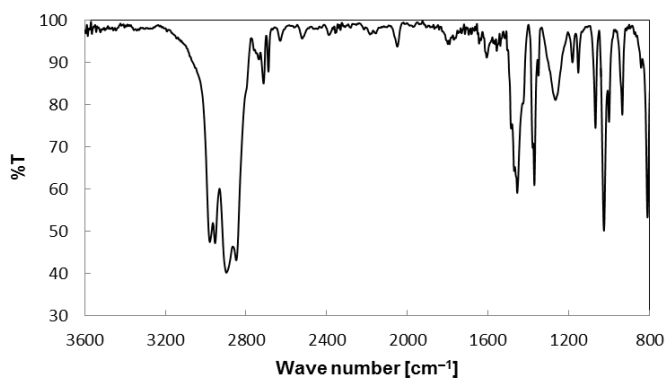


Figure S-8. IR spectrum of **47** (KBr)

Synthesis of (Cp*Ru)₃(μ_3 - η^2 -HSiPh)(μ -SiHPh)(μ -H)₃ (48). A 50 mL Schlenk tube was charged with **38** (53.3 mg, 74.7 μ mol) and toluene (5 mL). PhSiH₃ (40 μ L, 0.325 mmol, 4.4 equiv) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred for 4 days at 25 °C. The solution turned from brown to dark orange. Removal of the solvent and remaining PhSiH₃ under reduced pressure gave a dark orange residual solid. The residue was then extracted two times with 10 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced

pressure followed by washing with 3 mL of the hexane at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gave **48** as a dark orange solid (52.2 mg, 56.5 μmol , 76%). A single crystal used for the diffraction study was obtained by recrystallization from the hexane solution of **48** stored at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): -19.32 (br, 3H, $\mu\text{-H}$), -11.24 (br, 1H, Ru–H–Si), 1.68 (s, 30H, C_5Me_5), 2.07 (s, 15H, C_5Me_5), 5.41 (s, 1H, Si–H), 7.26 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-Si-}p\text{-Ph}$), 7.34 (m, 3H, $\mu\text{-Si-}m\text{-Ph}$ and $\mu_3\text{-Si-}p\text{-Ph}$), 7.46 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.0, 8.0\text{ Hz}$, 2H, $\mu_3\text{-Si-}m\text{-Ph}$), 7.65 (br, 2H, $\mu\text{-Si-}o\text{-Ph}$), 8.10 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, 2H, $\mu_3\text{-Si-}o\text{-Ph}$). ^1H NMR (400 MHz, toluene- d_8 , $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): -19.50 (br, 1H, $\mu\text{-H}$), -19.25 (br d, $J_{\text{HH}} = 4.0\text{ Hz}$, 2H, $\mu\text{-H}$), -11.28 (s, $J_{\text{SiH}} = 53\text{ Hz}$, 1H, Ru–H–Si), 1.65 (s, 30H, C_5Me_5), 2.04 (s, 15H, C_5Me_5), 5.33 (br, 1H, Si–H), 7.15 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-Si-}o\text{-Ph}$), 7.24 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-Si-}p\text{-Ph}$), 7.31 (m, 3H, $\mu\text{-Si-}m\text{-Ph}$ and $\mu_3\text{-Si-}p\text{-Ph}$), 7.43 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.0, 8.0\text{ Hz}$, 2H, $\mu_3\text{-Si-}m\text{-Ph}$), 8.08 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, 2H, $\mu_3\text{-Si-}o\text{-Ph}$), 8.13 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-Si-}o\text{-Ph}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): 12.4 (C_5Me_5), 13.0 (C_5Me_5), 87.4 (C_5Me_5), 93.2 (C_5Me_5), 126.7 (Ph), 127.1 (Ph), 127.5 (Ph), 128.6 (Ph), 136.9 (Ph), 137.0 (Ph), 142.9 (Ph), 150.4 (Ph). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): 107.1 ($\mu\text{-SiHPh}$), 254.5 ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HSiPh}$).

IR (KBr, cm^{-1}): 502, 613, 633, 701, 737, 867, 1027, 1070, 1094, 1126, 1155, 1376, 1426, 1452, 1476, 1579, 1773 ($\nu(\text{Ru-H-Si})$), 2059 ($\nu(\text{Si-H})$), 2713, 2896, 2956, 2983, 3044, 3059.

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Ru}_3\text{Si}_2$: C, 54.58; H, 6.54. Found: C, 54.87; H, 6.94.

Synthesis of $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HSi}^n\text{Bu})(\mu\text{-SiH}^n\text{Bu})(\mu\text{-H})_3$ (49**).** A 50-mL Schlenk tube was charged with **38** (202.0 g, 0.282 mmol) and toluene (10 mL). $n\text{BuSiH}_3$ (0.10 mL, 0.77 mmol, 2.7 eq) was added to the solution, and the reaction mixture was stirred for 4 days at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. The solution turned from brown to dark red. Removal of the solvent and remaining $n\text{BuSiH}_3$ under reduced pressure gave a dark red residual solid. The residue was then extracted three times with 5 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure followed by washing with 1 mL of hexane at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gave **49** as a dark orange solid (85.4 mg, 96.6 μmol , 34%).

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): -17.62 (br, 2H, $\mu\text{-H}$), -16.39 (br, 2H, $\mu\text{-H}$ and Ru–H–Si), 1.18 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.20 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$), $1.53\text{--}2.14$ (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.94 (s, 30H, C_5Me_5), 1.98 (s, 15H, C_5Me_5), 5.87 (t, $J_{\text{HH}} = 3.4\text{ Hz}$, $J_{\text{SiH}} = 150\text{ Hz}$, 1H, Si–H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): 12.4 (C_5Me_5), 13.1 (C_5Me_5), 14.4 ($n\text{Bu}$), 14.7 ($n\text{Bu}$), 21.1 ($n\text{Bu}$), 25.2 ($n\text{Bu}$), 27.1 ($n\text{Bu}$), 27.4 ($n\text{Bu}$), 31.6 ($n\text{Bu}$), 33.2 ($n\text{Bu}$), 86.9 (C_5Me_5), 91.0 (C_5Me_5). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, δ/ppm): 165.9 ($\mu\text{-Si}^n\text{BuH}$), 275.4 ($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HSi}^n\text{Bu}$).

IR (KBr, cm^{-1}): 684, 701, 710, 900, 1027, 1070, 1373, 1462, 1814 ($\nu(\text{Ru-H-Si})$), 1963 ($\nu(\text{Si-H})$), 2036 ($\nu(\text{Si-H})$), 2712, 2901, 2953.

Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{Ru}_3\text{Si}_2$: C, 51.61; H, 7.75. Found: C, 51.25; H, 7.83.

Synthesis of (Cp*Ru)₃(μ₃-SiPh)₂(μ-H)₃ (50**).** A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **48** (0.207 g, 0.224 mmol) and toluene (10 mL). The reaction mixture was stirred for 4 days at 90 °C. The solution turned from dark orange to dark yellow. Removal of the solvent under reduced pressure gave a dark yellow residual solid. The residue was then extracted three times with 10 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure gave **50** as a dark yellow solid (0.192 g, 0.208 mmol, 93%). Microcrystals involving a 0.25 equiv amount of hexane used for the elemental analysis were prepared by recrystallization from a hexane solution of **50** stored at −30 °C. The amount of hexane in the crystal was assessed by the ¹H NMR spectrum of the prepared microcrystals. A single crystal used for the diffraction study was prepared by the slow diffusion of acetonitrile into the toluene solution of **50** stored at 25 °C.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): −20.04 (s, 3H, μ-H), 1.95 (s, 45H, C₅Me₅), 7.30 (t, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H, *p*-Ph), 7.45 (dd, *J*_{HH} = 7.2, 7.2 Hz, 4H, *m*-Ph), 8.07 (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 4H, *o*-Ph). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 13.2 (C₅Me₅), 92.9 (C₅Me₅), 127.5 (Ph), 128.1 (Ph), 135.2 (Ph), 145.8 (Ph). ²⁹Si{¹H} NMR (79.5 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 314.0 (μ₃-SiPh).

IR (KBr, cm^{−1}): 700, 733, 820, 1025, 1067, 1092, 1263, 1374, 1426, 1457, 1579, 2711, 2896, 2952, 2974, 3049, 3063. (Figure S-9)

Anal. Calcd for C₄₂H₅₈Ru₃Si₂•1/4(C₆H₁₄): C, 55.36; H, 6.57. Found: C, 55.20; H, 6.75.

Synthesis of (Cp*Ru)₃(μ₃-Si^{*n*}Bu)₂(μ-H)₃ (51**).** A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **49** (0.108 g, 0.123 mmol) and toluene (10 mL). The reaction mixture was stirred for 2 days at 90 °C. The solution turned from dark red to dark yellow. Removal of the solvent under reduced pressure gave a dark yellow residual solid. The residue was then extracted two times with 5 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure gave **51** as a dark yellow solid (0.104 g, 0.118 mmol, 96%).

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): −20.46 (s, 3H, μ-H), 1.15 (t, *J*_{HH} = 7.4 Hz, 6H, −CH₃), 1.64–1.69 (m, 4H, −CH₂−), 1.86–2.01 (m, 8H, −CH₂−), 2.04 (s, 45H, C₅Me₅). ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 13.4 (C₅Me₅), 14.2 (^{*n*}Bu), 22.8 (^{*n*}Bu), 27.4 (^{*n*}Bu), 29.1 (^{*n*}Bu), 92.5 (C₅Me₅). ²⁹Si{¹H} NMR (79.5 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ/ppm): 329.7 (μ₃-Si^{*n*}Bu).

IR (KBr, cm^{−1}): 713, 760, 885, 964, 1025, 1071, 1165, 1373, 1457, 2713, 2898, 2954. (Figure S-9)

Anal. Calcd for C₃₈H₆₆Ru₃Si₂: C, 51.73; H, 7.54. Found: C, 51.90; H, 7.93

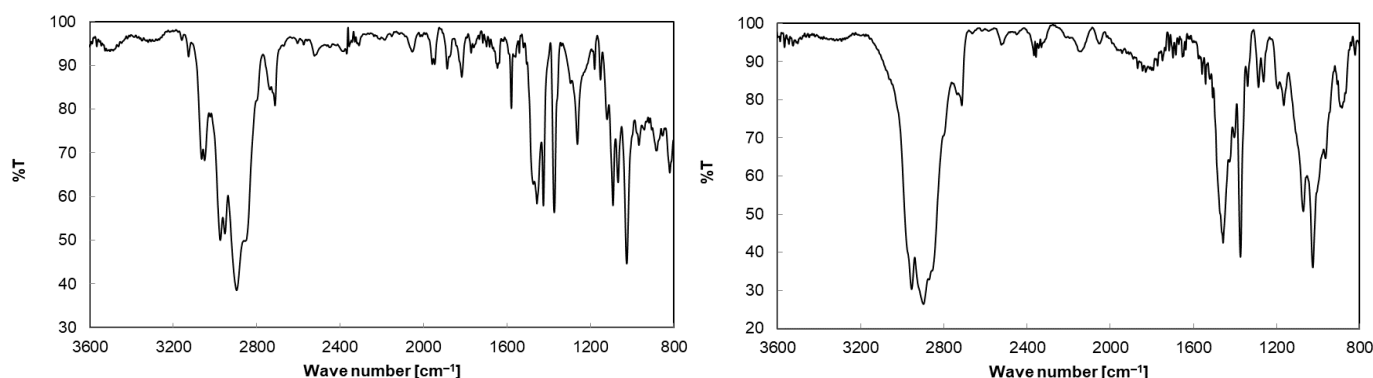


Figure S-9. IR spectra of **50** (left) and **51** (right) (KBr).

Reaction of complex 39 with PhSiH₃. An NMR tube equipped with a Teflon valve was charged with **39** (7.0 mg, 8.8 μ mol) and C₆D₆ (0.42 mL) with hexamethyldisiloxane (0.27 μ L, 1.3 μ mol) as an internal standard. PhSiH₃ (3.6 μ L, 29 μ mol) was added to the solution, and the reaction was periodically monitored by ¹H NMR spectroscopy. The ¹H NMR spectrum recorded after 3 h showed that ^tBuSiH₃, **40** and **48** were formed in 33 % yield, 37% yield and 33% yield at the moment of 41 % conversion of **39** (3.6 μ mol).

Reaction of complex 40 with ^tBuSiH₃. A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **40** (247.9 mg, 0.302 mmol), ^tBuSiH₃ (0.1 mL, 0.85 mmol, 2.8 eq) and toluene (15 mL). The reaction mixture was stirred for 5 hours at 60 °C. The solution turned to dark orange. After the removal of the solvent under reduced pressure, the residue was extracted three times with 10 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure and recrystallization from a hexane solution stored at –30 °C gave a bis(μ_3 -silyl) complex, (Cp*₃Ru)(μ_3 - η^2 : η^2 -H₂Si^{*t*}Bu)(μ_3 - η^2 : η^2 -H₂SiPh)(μ -H) (**52**), as an orange solid (191.5 mg, 0.212 mmol, 70%).

¹H NMR of **52** (400 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): –13.36 (br, 5H, μ -H and Ru–H–Si), 1.37 (s, 9H, CMe₃), 1.70 (s, 30H, C₅Me₅), 2.35 (s, 15H, C₅Me₅), 7.23 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, *p*-Ph), 7.42 (dd, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *m*-Ph), 8.01 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, *o*-Ph). ¹³C{¹H} NMR of **52** (100 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 12.6 (C₅Me₅), 14.5 (C₅Me₅), 26.5 (CMe₃), 29.6 (CMe₃), 89.8 (C₅Me₅), 92.8 (C₅Me₅), 127.4 (*m*-Ph), 127.5 (*p*-Ph), 134.6 (*o*-Ph), 144.6 (*ipso*-Ph). ²⁹Si{¹H} NMR of **52** (79.5 MHz, C₆D₆, 25 °C, δ /ppm): 180.2 (μ_3 -H₂SiPh), 185.6, (μ_3 -H₂Si^{*t*}Bu).

IR of **52** (KBr, cm^{–1}): 624, 697, 732, 822, 1026, 1067, 1095, 1153, 1182, 1377, 1425, 1455, 1472, 1669 (ν (Si–H–Ru)), 1754 (ν (Si–H–Ru)), 1838 (ν (Si–H–Ru)), 1909 (ν (Si–H–Ru)), 2711, 2848, 2896, 2959, 2985, 3058.

Anal. Calcd for $C_{40}H_{64}Si_2Ru_3$ (**52**): C, 53.13; H, 7.13. Found: C, 53.51; H, 6.75.

Synthesis of $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-\eta^2:\eta^2-Si^iBu)(\mu_3-\eta^2:\eta^2-SiPh)(\mu-H)_3$ (53**).** A glass tube equipped with a Teflon valve was charged with **52** (18.6 mg, 20.6 μ mol) and toluene (10 mL). The reaction mixture was stirred for 2 days at 150 °C. After the removal of the solvent under reduced pressure, the residue was extracted three times with 10 mL of hexane, and the combined solution was filtered through a glass filter (G4). Removal of the solvent under reduced pressure gave **53** as a dark orange solid (17.7 mg, 19.6 μ mol, 95%).

1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ /ppm): -20.56 (s, 3H, $\mu-H$), 1.56 (s, 9H, CMe_3), 1.96 (s, 45H, C_5Me_5), 7.32 (t, $J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, $p-Ph$), 7.46 (dd, $J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H, $m-Ph$), 8.19 (d, $J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H, $o-Ph$). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ /ppm): 13.5 (C_5Me_5), 28.2 (CMe_3), 29.6 (CMe_3), 92.7 (C_5Me_5), 127.3 ($m-Ph$), 128.2 ($p-Ph$), 135.7 ($o-Ph$), 146.0 ($ipso-Ph$). $^{29}Si\{^1H\}$ NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ /ppm): 308.6 (μ_3-SiPh), 353.0, (μ_3-Si^iBu).

IR (KBr, cm^{-1}): 627, 700, 733, 813, 1026, 1068, 1087, 1261, 1372, 1424, 1455, 1578, 2713, 2844, 2896, 2950, 2975, 3034, 3055. (Figure S-10)

Anal. Calcd for $C_{40}H_{62}Si_2Ru_3$: C, 53.25; H, 6.93. Found: C, 53.26; H, 7.17.

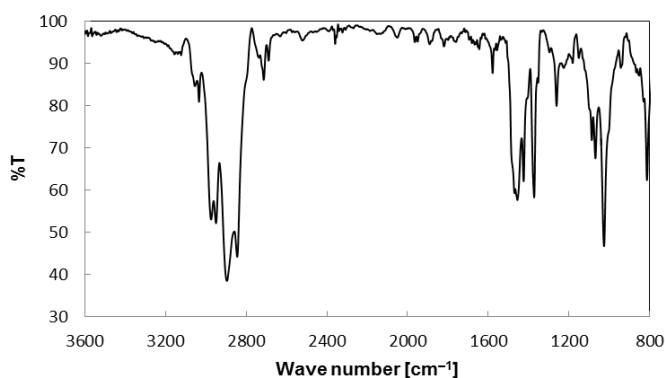


Figure S-10. IR spectrum of **53** (KBr)

Reaction of complex **50 with $HC\equiv CH$.** An NMR tube equipped with Teflon valve was charged with **50**, and dissolved with C_6D_6 (0.4 mL). The mixture was then cooled to -78 °C. After the Schlenk tube was evacuated, acetylene was introduced to tube. The reaction was carried out at room temperature, and the 1H NMR spectrum recorded after 3 days showed the formation of $(Cp^*Ru)_3(\mu_3-\eta^2-HSiPh)(\mu-Si(C_2H)Ph)(\mu-H)_3$ (**54**) (99% by NMR).

1H NMR of **54** (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C, δ /ppm): 1.66 (s, 30H, C_5Me_5), 2.01 (s, 15H, C_5Me_5), 2.85 (s, 1H, $C\equiv C-H$), 7.47-7.15 (m, 6H, Ph), 8.03 (d, $J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H, $o-Ph$). Hydride and $o-Ph$ signal were not observed (they might be broadening as in complex **48**).

Table S4. Crystallographic Data.

Complex	4	5	11	15	18
Empirical formula	C ₅₁ H ₅₉ P ₃ RuW	C ₅₁ H ₅₇ P ₃ RuW•C ₆ H ₁₄	C ₁₉ H ₄₇ P ₃ RuW	C ₃₃ H ₅₇ O ₄ P ₃ RuW	C ₁₈ H ₅₃ F ₆ N ₃ P ₄ RuW
Formula weight	1049.81	1133.96	653.39	895.61	834.43
Crystal description	Platelet	Block	Platelet	Platelet	platelet
Crystal color	Red	Orange	Orange	Orange	red
Crystal size (mm)	0.194 × 0.183 × 0.040	0.018 × 0.011 × 0.010	0.084 × 0.063 × 0.022	0.115 × 0.104 × 0.023	0.101 × 0.052 × 0.002
Crystallizing solution	Hexane (−30 °C)	Hexane (−30 °C)	Pentane (rt)	Hexane (−30 °C)	THF/Et ₂ O (rt)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>Pnma</i> (#62)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (#15)
<i>a</i> (Å)	22.6626(9)	13.1531(7)	15.5470(3)	11.202(2)	28.8967(4)
<i>b</i> (Å)	13.9201(6)	14.1400(7)	16.4981(3)	11.963(3)	8.52300(10)
<i>c</i> (Å)	17.0268(7)	14.5943(7)	10.5112(2)	14.413(3)	25.4500(3)
α (°)	—	98.4320(10)	—	99.161(7)	—
β (°)	104.514(7)	91.076(2)	—	90.200(6)	101.1970(10)
γ (°)	—	108.5280(10)	—	100.530(7)	—
Volume (Å ³)	5200.0(4)	2539.6(2)	2696.08(9)	1873.6(7)	6148.68(13)
<i>Z</i> value	4	2	4	2	8
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.341	1.483	1.610	1.588	1.803
Measurement temp. (°C)	−101	−130	−114	−106	−150
μ (MoK α) (mm ^{−1})	2.623	2.691	5.002	3.631	4.487
Diffractometer	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku Varimax
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ _{max} (°)	55	55	55	55	55
Reflections collected	79186	24625	41486	26911	37008
Independent reflections	11713 (<i>R</i> _{int} = 0.1114)	11433 (<i>R</i> _{int} = 0.0397)	3188 (<i>R</i> _{int} = 0.0418)	8520 (<i>R</i> _{int} = 0.0599)	7090 (<i>R</i> _{int} = 0.0280)
Reflections observed (>2 σ)	9128	9545	2993	7108	6828
Abs. Correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. Transmission	0.6644 (min) 1.0000 (max)	0.6679 (min) 1.0000 (max)	0.7764 (min.), 1.0000 (max.)	0.5113 (min) 1.0000 (max)	0.7544 (min) 1.0000 (max)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0970	0.0373	0.0153	0.0364	0.0174
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.2584	0.0778	0.0407	0.0745	0.0311
<i>R</i> ₁ (all data)	0.1208	0.0500	0.0183	0.0499	0.0182
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.2799	0.0839	0.0413	0.0787	0.0317
Data/Restraints/Parameters	11713 / 75 / 511	11433 / 0 / 567	7090 / 0 / 330	8520 / 0 / 405	7090 / 0 / 330
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.077	1.047	1.013	1.024	1.013
Largest diff. Peak and hole	5.304 and −3.222 e·Å ^{−3}	1.634 and −1.749 e·Å ^{−3}	0.578 and −1.016 e·Å ^{−3}	1.314 and −1.812 e·Å ^{−3}	0.578 and −1.016 e·Å ^{−3}

Table S4. (Continued)

Complex	19	21	22	23	24
Empirical formula	C ₁₆ H ₄₂ F ₆ N ₃ O ₃ P ₃ RuW	C ₂₂ H ₄₂ ClN ₃ RuW	C ₂₃ H ₄₂ ClN ₃ ORuW	C ₂₇ H ₅₁ ClN ₄ RuW	C ₂₅ H ₅₁ ClN ₃ PRuW
Formula weight	816.35	668.95	696.96	752.08	745.02
Crystal description	needle	Block	Platelet	Needle	Block
Crystal color	orange	Red	Yellow	Yellow	Orange
Crystal size (mm)	0.404 × 0.050 × 0.043	0.235 × 0.208 × 0.102	0.106 × 0.061 × 0.032	0.249 × 0.128 × 0.043	0.328 × 0.305 × 0.247
Crystallizing solution	THF/Et ₂ O (rt)	MeCN/Et ₂ O (0 °C)	THF (rt)	toluene/MeCN (−30 °C)	toluene/MeCN (−30 °C)
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
<i>a</i> (Å)	20.1060(13)	8.4502(3) Å	9.9412(7) Å	10.4301(4) Å	10.2690(5)
<i>b</i> (Å)	15.0503(9)	9.6416(3) Å	15.8826(9) Å	16.1829(7) Å	13.7004(5)
<i>c</i> (Å)	20.5719(11)	32.7566(9) Å	17.1349(9) Å	19.7621(7) Å	21.8201(9)
α (°)	—	—	—	—	83.132(6)
β (°)	112.586(8)	—	—	101.2020(10)°	85.096(6)
γ (°)	—	—	—	—	86.217(6)
Volume (Å ³)	5747.6(7)	2668.79(15)	2705.5(3)	3272.1(2)	3031.8(2)
<i>Z</i> value	8	4	4	4	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.887	1.665	1.711	1.527	1.632
Measurement temp. (°C)	−101	−150 °C	−150 °C	−150 °C	−133
μ (MoK α) (mm ^{−1})	4.753	4.984	4.923	4.076	4.447
Diffractionmeter	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ _{max} (°)	55	55	55	55	55
Reflections collected	32641	25754	25471	31217	29860
Independent reflections	13047 (<i>R</i> _{int} = 0.0777)	6069 (<i>R</i> _{int} = 0.0392)	6126 (<i>R</i> _{int} = 0.0742)	7464 (<i>R</i> _{int} = 0.0663)	13784 (<i>R</i> _{int} = 0.0444)
Reflections observed (>2 σ)	6658	5827	4892	5611	11494
Abs. Correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. Transmission	0.4782 (min) 0.7471 (max)	0.4542 (min) 1.0000 (max)	0.5278 (min) 1.0000 (max)	0.5330 (min) 1.0000 (max)	0.6892 (min) 1.0000 (max)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0603	0.0223	0.0279	0.0494	0.0293
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1038	0.0509	0.0411	0.1189	0.0611
<i>R</i> ₁ (all data)	0.1395	0.0240	0.0450	0.0726	0.0406
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1237	0.0515	0.0440	0.1294	0.0650
Data/Constraints/Parameters	13047 / 0 / 636	6069 / 0 / 268	6126 / 0 / 286	7464 / 0 / 341	13784 / 0 / 611
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.996	1.051	0.809	1.046	1.018
Largest diff. Peak and hole	1.813 and −1.313 e·Å ^{−3}	3.352 and −0.593 e·Å ^{−3}	0.529 and −0.673 e·Å ^{−3}	2.305 and −1.509 e·Å ^{−3}	1.535 and −1.637 e·Å ^{−3}

Table S4. (Continued)

Complex	25	26	27	28	29
Empirical formula	C ₂₂ H ₄₂ Cl ₂ N ₃ RuW	C ₂₃ H ₄₅ N ₃ RuW	C ₂₆ H ₅₃ N ₃ RuSiW	C ₂₄ H ₄₈ N ₄ RuW	C ₂₂ H ₄₃ N ₃ RuW
Formula weight	704.40	648.54	720.72	677.58	634.51
Crystal description	Needle	Needle	Needle	Needle	Block
Crystal color	Brown	Purple	Purple	Purple	Red
Crystal size (mm)	0.338 × 0.043 × 0.035	0.235 × 0.208 × 0.102	0.148 × 0.044 × 0.040	0.748 × 0.080 × 0.080	0.010 × 0.010 × 0.010
Crystallizing solution	CH ₂ Cl ₂ (−30 °C)	toluene/MeCN (−30 °C)	toluene/MeCN (−30 °C)	toluene/MeCN (−30 °C)	C ₆ D ₆ (rt)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)	<i>Pnma</i> (#62)
<i>a</i> (Å)	10.0898(4)	10.2517(3) Å	10.1146(3) Å	8.8079(3) Å	19.3357(10) Å
<i>b</i> (Å)	15.9084(6)	17.5904(5) Å	16.6691(6) Å	16.6238(6) Å	16.7690(9) Å
<i>c</i> (Å)	16.8149(6)	14.6003(5) Å	18.9497(6) Å	19.9544(7) Å	7.9960(4) Å
α (°)	—	—	—	—	—
β (°)	—	90.748(6)°	—	—	—
γ (°)	—	—	—	—	—
Volume (Å ³)	2699.00(18)	2632.67(14)	3194.94(18)	2921.74(18)	2592.6(2)
<i>Z</i> value	4	4	4	4	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.734	1.636	1.498	1.540	1.626
Measurement temp. (°C)	−101	−150	−150 °C	−150 °C	−150 °C
μ (MoK α) (mm ^{−1})	5.029	4.952	4.124	4.466	5.026
Diffractometer	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ _{max} (°)	55	55	55	55	55
Reflections collected	25813	25281	30571	27537	38451
Independent reflections	6165 (<i>R</i> _{int} = 0.0515)	6005 (<i>R</i> _{int} = 0.0421)	7235 (<i>R</i> _{int} = 0.0469)	6710 (<i>R</i> _{int} = 0.0399)	3065 (<i>R</i> _{int} = 0.0807)
Reflections observed (>2 σ)	5551	5208	6687	6327	2558
Abs. Correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. Transmission	0.4367 (min) 0.9997 (max)	0.7469 (min) 1.0000 (max)	0.5966 (min) 1.0000 (max)	0.3815 (min) 1.0000 (max)	0.5046 (min) 1.0000 (max)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0303	0.0221	0.0206	0.0258	0.0236
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0640	0.0418	0.0352	0.0613	0.0513
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0366	0.0305	0.0258	0.0295	0.0337
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0665	0.0437	0.0362	0.0635	0.0535
Data/Constraints/Parameters	6165 / 0 / 308	6005 / 0 / 268	7235 / 0 / 307	6710 / 0 / 288	3065 / 0 / 151
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.019	1.005	0.924	0.940	0.984
Largest diff. Peak and hole	0.873 and −2.095 e·Å ^{−3}	0.650 and −0.467 e·Å ^{−3}	0.330 and −0.412 e·Å ^{−3}	0.774 and −1.005 e·Å ^{−3}	0.771 and −0.605 e·Å ^{−3}

Table S4. (Continued)

Complex	33	37	39	40	43
Empirical formula	C ₂₇ H ₅₄ LiN ₃ O ₂ RuW	C ₂₈ H ₄₈ N ₃ KRuW	C ₃₄ H ₆₀ Ru ₃ Si	C ₃₆ H ₅₆ Ru ₃ Si	C ₃₅ H ₅₆ ORu ₃ Si
Formula weight	744.59	750.71	800.12	820.11	848.15
Crystal description	Platelet	Block	Block	Block	Block
Crystal color	Purple	Red	Black	Red	Red
Crystal size (mm)	0.287 × 0.210 × 0.068	0.151 × 0.112 × 0.096	0.37 × 0.22 × 0.12	0.29 × 0.22 × 0.10	0.10 × 0.06 × 0.02
Crystallizing solution	Pentane (rt)	C ₆ D ₆ (rt)	Pentane (−30 °C)	Pentane (−30 °C)	Hexane (−30 °C)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>Pbca</i> (#61)	<i>P2₁/n</i> (#14)	<i>P2₁/c</i> (#14)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P2₁/c</i> (#14)
<i>a</i> (Å)	16.7703(4) Å	19.5343(4) Å	17.5839(4)	10.7879(6)	11.5113(10)
<i>b</i> (Å)	17.2870(4) Å	16.4952(3) Å	16.7776(4)	10.9284(5)	16.3154(14)
<i>c</i> (Å)	23.3284(5) Å	22.1899(5) Å	24.3286(5)	16.6209(9)	20.0754(18)
α (°)	—	—	—	81.8850(16)	—
β (°)	—	117.108(8)°	90.1810(7)	73.3460(18)	103.762(3)
γ (°)	—	—	—	72.3870(16)	—
Volume (Å ³)	6763.1(3)	6364.6(5)	7177.3(3)	1786.13(17)	3662.2(6)
Z value	8	8	8	2	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.463	1.567	1.481	1.525	1.527
Measurement temp. (°C)	−117	−117	−150	−150	−120
μ (MoK α) (mm ^{−1})	3.869	4.236	1.299	1.308	1.280
Diffractometer	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ _{max} (°)	55	55	55	55	55
Reflections collected	103424	57642	71827	17787	35103
Independent reflections	7700 (<i>R</i> _{int} = 0.0386)	14359 (<i>R</i> _{int} = 0.0482)	16996 (<i>R</i> _{int} = 0.0415)	8116 (<i>R</i> _{int} = 0.0412)	8322 (<i>R</i> _{int} = 0.2713)
Reflections observed (>2 σ)	6558	11262	13768	6361	3371
Abs. Correction type	Empirical	Empirical	Numerical	Empirical	Empirical
Abs. Transmission	0.5246 (min) 1.0000 (max)	0.6391 (min) 1.0000 (max)	0.8217 (min) 0.8762 (max)	0.6743 (min) 1.0000 (max)	0.2620 (min) 1.0000 (max)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0182	0.0244	0.0506	0.0414	0.0835
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0390	0.0359	0.1193	0.0907	0.1741
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0262	0.0456	0.0617	0.0589	0.2173
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0409	0.0392	0.1265	0.1054	0.2427
Data/Constraints/Parameters	7700 / 0 / 363	14359 / 0 / 671	16428 / 0 / 707	8108 / 0 / 381	8322 / 0 / 395
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.012	0.978	1.054	1.074	0.969
Largest diff. Peak and hole	0.422 and −0.339 e·Å ^{−3}	0.711 and −0.513 e·Å ^{−3}	4.324 and −4.161 e·Å ^{−3}	2.565 and −0.940 e·Å ^{−3}	1.785 and −1.585 e·Å ^{−3}

Table S4. (Continued)

Complex	46	47	48	50	52
Empirical formula	C ₃₈ H ₆₀ Ru ₃ Si ₂	C ₃₈ H ₆₆ Ru ₃ Si ₂ •CH ₃ CN	C ₄₂ H ₆₀ Ru ₃ Si ₂ •1/2(C ₆ H ₁₄)	C ₄₂ H ₅₈ Ru ₃ Si ₂ •C ₇ H ₈	C ₄₀ H ₆₄ Ru ₃ Si ₂
Formula weight	884.31	923.35	967.37	1014.40	904.33
Crystal description	Block	Block	Block	Block	Block
Crystal color	Red	Orange	Red	Red	Orange
Crystal size (mm)	0.79 × 0.52 × 0.50	0.39 × 0.36 × 0.33	0.12 × 0.07 × 0.06	0.040 × 0.038 × 0.022	0.06 × 0.05 × 0.04
Crystallizing solution	Toluene/Acetonitrile (rt)	Toluene/Acetonitrile (rt)	Hexane (−30 °C)	Toluene/Acetonitrile (rt)	Hexane (−30 °C)
Crystal system	Monoclinic	Hexagonal	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ (#4)	<i>P</i> 6 ₃ /m (#176)	<i>Aba</i> 2 (#41)	<i>P</i> 2/ <i>c</i> (#13)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>a</i> (Å)	10.9752(3)	12.3752(2)	32.4903(11)	19.3230(5)	18.3288(18)
<i>b</i> (Å)	15.7353(4)	12.3752(2)	17.7395(7)	11.2126(3)	10.6749(12)
<i>c</i> (Å)	11.6987(3)	15.6994(3)	15.3590(7)	22.6076(7)	21.843(3)
α (°)	—	—	—	—	—
β (°)	97.3880(10)	—	—	109.3520(10)	112.259(4)
γ (°)	—	—	—	—	—
Volume (Å ³)	1424.95(12)	2082.18(8)	8852.3(6)	4621.4(2)	3955.2(8)
<i>Z</i> value	2	2	8	4	4
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1.478	1.473	1.452	1.458	1.700
Measurement temp. (°C)	−120	−150	−150	−150	−120
μ (MoK α) (mm ^{−1})	1.200	1.159	1.093	1.051	1.228
Diffractometer	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID	Rigaku R-Axis RAPID
Radiation	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)	MoK α (λ = 0.71069 Å)
Monochromator	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite	Graphite
2 θ _{max} (°)	55	55	55	55	55
Reflections collected	72153	148994	43160	144798	38207
Independent reflections	19058 (<i>R</i> _{int} = 0.0504)	3461 (<i>R</i> _{int} = 0.0303)	10106 (<i>R</i> _{int} = 0.0953)	17541 (<i>R</i> _{int} = 0.0505)	9071 (<i>R</i> _{int} = 0.2288)
Reflections observed (>2 σ)	18295	3334	7493	14925	4106
Abs. Correction type	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical	Empirical
Abs. Transmission	0.5345 (min) 0.6685 (max)	0.9437 (min) 1.0000 (max)	0.8811 (min) 0.9650 (max)	0.8925 (min) 1.0000 (max)	0.3455 (min) 1.0000 (max)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0227	0.0179	0.0464	0.0446	0.1666
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0517	0.0427	0.0902	0.1263	0.3936
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0248	0.0188	0.0926	0.0519	0.2523
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.0530	0.0430	0.1160	0.1308	0.4520
Data/Restraints/Parameters	19058 / 1 / 426	3461 / 0 / 102	10106 / 6 / 465	17541 / 0 / 490	9071 / 225 / 425
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.080	1.226	1.132	1.087	1.244
Largest diff. Peak and hole	0.646 and −0.555 e·Å ^{−3}	0.541 and −0.682 e·Å ^{−3}	1.136 and −1.033 e·Å ^{−3}	3.206 and −1.713 e·Å ^{−3}	9.216 and −3.075 e·Å ^{−3}

研究業績

学術雑誌

- (1) Hiroyuki Tsuruda, Yoshihiro Hayashi, Susumu Kawauchi, and Toshiro Takao
“Preparation of Bis(μ_3 -silylyne) Complexes via Consecutive Si–H Bond Cleavage at a Triruthenium Site”
Organometallics, **2017**, 36, 3774–3783.
- (2) Hiroyuki Tsuruda, Toshiro Takao
“Synthesis and Reactivity of Heteronuclear WRu Complexes Bridged by Imido Ligands”
in preparation

参考論文

- (1) Masahiro Nagaoka, Hiroyuki Tsuruda, Masa-aki Amako, Hiroharu Suzuki, and Toshiro Takao
“ μ_3 - η^2 : η^2 : η^2 -Coordination of Primary Silane on a Triruthenium Plane”
Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, 53, 14871–14874.

国際会議における発表

- (1) ○Hiroyuki Tsuruda, Toshiro Takao (ポスター発表)
“Preparation of Bis(μ_3 -silylyne) Complexes via Consecutive Si–H Bond Cleavage at a Triruthenium Site”
43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC), S02-P14, Sendai, August, **2018**.
- (2) ○Hiroyuki Tsuruda, Toshiro Takao (ポスター発表)
“Synthesis and Reactivity of Heteronuclear WRu Complexes Bridged by Imido Ligands”
23rd European Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC), PO-86, Helsinki (Finland), June, **2019**.

国内学会・シンポジウム等における発表

- (1) ○鶴田浩之・長岡正宏・高尾俊郎・鈴木寛治 (口頭発表)
「ビス三重架橋シリリン錯体の合成」
日本化学会 第 95 春季年会, 3F3–13, 日本大学 理工学部船橋キャンパス／薬学部, 2015 年 3 月
- (2) ○鶴田浩之・尼子雅章・長岡正宏・高尾俊郎・鈴木寛治 (口頭発表)
「三核ルテニウム錯体上での一級シランの段階的な酸化付加反応」
錯体化学会 第 65 回討論会, 3Da–01, 奈良女子大学, 2015 年 9 月
- (3) ○鶴田浩之・高尾俊郎 (口頭発表)
「タングステン上に三座キレートホスフィン配位子を有する WRu 二核ヒドリド錯体の合成」
錯体化学会 第 66 回討論会, 1Da–05, 福岡大学 七隈キャンパス, 2016 年 9 月

研究業績

(4) ○Hiroyuki Tsuruda, Toshiro Takao (口頭発表)

“Synthesis of Heteronuclear WRu Complexes Bridged by Imido Ligand”

錯体化学会 第 67 回討論会, 1Da-01, 北海道大学 札幌キャンパス, 2017 年 9 月

(5) ○Hiroyuki Tsuruda, Toshiro Takao (口頭発表)

“Synthesis and Reactivity of WRu Dinuclear Polyhydrido Complexes with Trimethylphosphine Ligands on Tungsten”

錯体化学会 第 69 回討論会, 3Da-02, 名古屋大学 東山キャンパス, 2019 年 9 月

謝辞

高尾俊郎助教授には、学部4年生からの6年間、学会発表の練習や投稿論文の添削など、数多くのご指導・ご助言をいただきました。また、修士一年から自由に研究をさせていただきましたが、成果が全く得られない時期も辛抱強く見守っていただきました。本当にありがとうございます。学生よりも学生らしい高尾先生のおかげで、楽しい研究室生活を送ることができました。

大石理貴助教には、普段使わない装置の使い方から海外での研究の話など、様々なことを教えていただきました。また、私が修士課程時に研究に身が入っていないとき、喝を入れて下さいました。博士課程まで研究を続けてこれたのも、当時大石先生が叱ってくれたためだと思っています。ありがとうございました。

博士課程の先輩でした長岡正宏先輩、金子岳史先輩、下川隆一先輩、高橋勇太先輩、近森寛樹先輩をはじめ、諸先輩方には実験の仕方をはじめ、様々なことを教えていただきました。特に長岡先輩には、研究室に入りたての生意気な私を厳しく指導していただきました。博士課程に進み、後輩を指導していく中で、改めて先輩方からの指導のありがたみを感じております。ありがとうございました。

同期の弦巻洋平君、高橋裕介君、齊藤萌子さん、また応化11D進友の会のメンバー（阿野大史君、井波雄太君、小竹佑磨君、佐藤航君、相馬拓人君、西川祐太君、會田侑正君）には、多くの刺激を受けました。皆とても優秀で、何とか食らいつこうと必死に研究したおかげで、何とか博士課程も修了することができそうです。

高尾研究室の後輩たちにも大変お世話になりました。特に小助川拓也君は、私のはるか先輩なのではないかと錯覚するくらいの知識量で、私の研究に対してもディスカッションをしていただきました。感謝しています。

本研究を行うにあたって、多研究室の方々にお世話になりました。田中（健）研究室の田中先生、柴田先生、桑田研究室の桑田先生には試薬類をお借りしました。また、村橋研究室の村橋先生、山本先生には試薬類をお借りした他、ESI-MSをお借りしました。川口研究室の川口先生、石田先生には単結晶X線回折装置をお借りしました。川内先生にはビスシリル錯体のDFT計算でお世話になりました。心より御礼申し上げます。

本研究は、日本学術振興会の支援のもと遂行されました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、博士まで研究を続けるという決断を快く受け入れて下さり、また精神面、経済面において支えてくれた両親に心より感謝申し上げます。

令和2年2月17日

鶴田 浩之

