

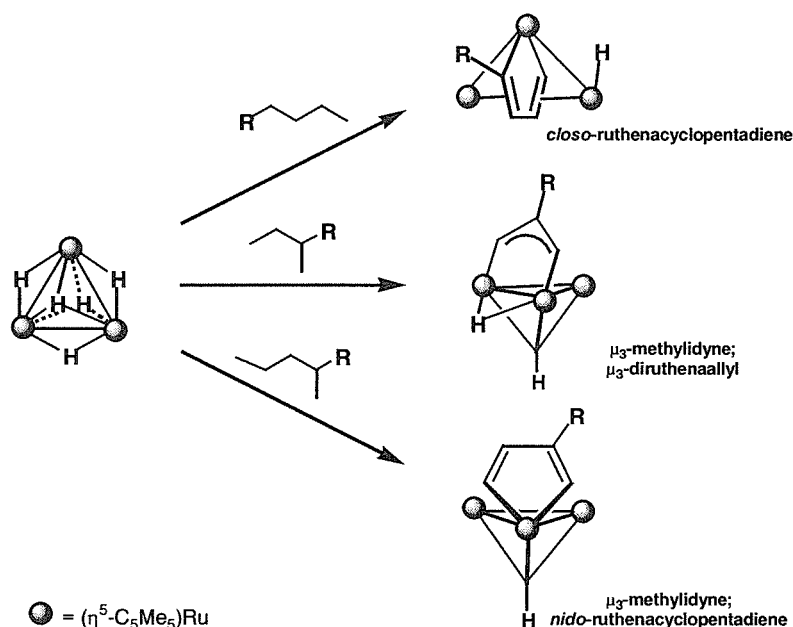
# 金属クラスター反応場の構築とクラスター触媒反応の開発

東京工業大学大学院理工学研究科 鈴木寛治

本研究は(1)高い反応活性を示す金属ポリヒドリドクラスター分子を設計・合成し、それを反応の場として用いることによって従来の合成化学では達成できなかった新しいタイプの反応の開発し、さらに(2)高効率・高選択的なクラスター触媒反応を開発することを目的としており、平成11年度はアルカン活性化の過程で得られる各種中間体の分子変換、金属クラスター反応場の電子密度制御および多核クラスター錯体の合成に重点的に取り組んだ。また新たに異種金属クラスターによる有機基質の活性化と非Cp系ヒドリドクラスターの合成に関する研究を進めた。

## 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体によるアルカンの活性化

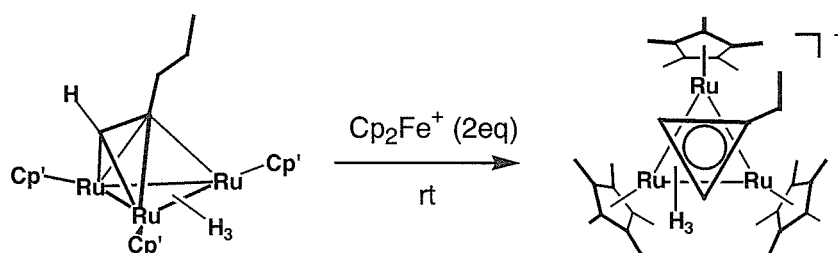
平成9年度から継続してきた三核のルテニウムヒドリドクラスターによるアルカン活性化の研究は一応の結論を得るに至った。様々な置換様式を持つアルカンとの反応を詳細に検討し、反応様式、反応機構を明らかにすることができた。直鎖状アルカンはメチル末端から反応場に取り込まれ、*closo*-ルテナシクロペンタジエンとなり、分岐状アルカンは立体的に最も小さな末端から反応場に取り込まれ、分岐の位置によって、 $\mu_3$ -メチリジン- $\mu_3$ -ジメタロアシル錯体、 $\mu_3$ -メチリジン-*nido*-ルテナシクロペンタジエン錯体、*closo*-ルテナシクロペンタジエン錯体を与える。ルテニウム



ペンタヒドリド錯体とアルカンの反応の経過を詳細に検討し、各種の反応中間体を捕捉し同定することにより反応機構を解明することができた。さらに反応機構の解明を通じて、クラスター反応場上では、炭素-水素結合および炭素-炭素結合の切断過程を含む全く新しいタイプの有機配位子の骨格変換反応が進行していることが明らかになった。

## 三核ルテニウムクラスター上に架橋配位した有機基質の分子変換

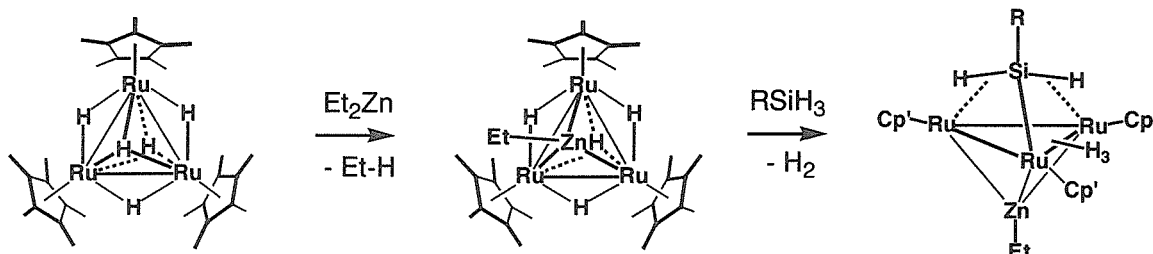
アルカン活性化の研究を通じて、加熱条件下では炭素-水素および炭素-炭素結合切断を伴う全く新しいタイプの骨格転位が起こることが明らかになった。これらの骨格転位反応をより穏和な反応条件下で実現するため、クラスター錯体の酸化を検討し、室温以下という極めて穏和な条件で、*nido*-ルテナシクロペンタジエンから *closo*-ルテナシクロペンタジエンへの転位、あるいは



垂直配位型アルキン錯体から *closo*-ルテナシクロペンタジエンを経由してのメチリジン-ジメタロアリル錯体への転位が起こることを見出した。さらにジメタロアリル錯体を酸化することにより三核シクロプロペニル錯体を得た。単核のシクロプロペニル錯体はこれまでにいくつか例があるが三核では全く例はない。

## 二核および三核金属クラスター反応場の電子密度制御

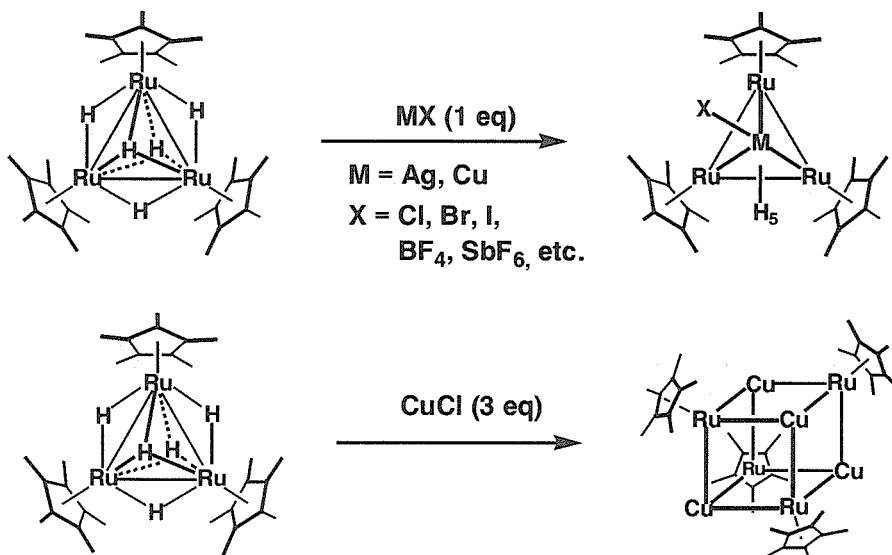
### (a) クラスター骨格への電気陽性金属の導入



二核および三核ルテニウムポリヒドリド錯体とアルミニウム、亜鉛、マグネシウム、リチウムのアルキル化合物との反応で、クラスター骨格に電気陽性な金属を架橋配位子として組み込むことに成功した。三核錯体に対して2当量以上のアルキル化剤を用いると反応場となる  $\text{Ru}_3$  面の両側が架橋配位子によってふさがれてしまうため、分子面の片側だけを三重架橋配位子で覆うためには厳密に反応試剤の量を制御しなければならない。ルテニウムとこれらの電気陽性金属との間の結合は分極しているためクラスター自体は中性ながらルテニウム中心は陰イオン性を帯びている。ルテニウム上の電子密度が高まることにより反応基質への電子の逆供与が強まり、その結果、結合切断の能力が増強された。アルキル亜鉛、アルキルマグネシウムを導入したクラスターと三核ルテニウムペンタヒドリド錯体との反応性を比較し、反応性が向上していることを確認した。

### (b) 三核クラスター骨格への酸化還元活性な金属の導入

三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とハロゲン化銀、ハロゲン化銅との反応で、銀あるいは銅を構成要素として含む4面体型四核クラスターを合成した。X がハロゲン原子の場合は銀あるいは銅と X の結合は保たれ、生成物は中性錯体となるのに対して、X が嵩高く求核性を持たない場合には X は配位圏外に出て、生成物は陽イオン性となる。

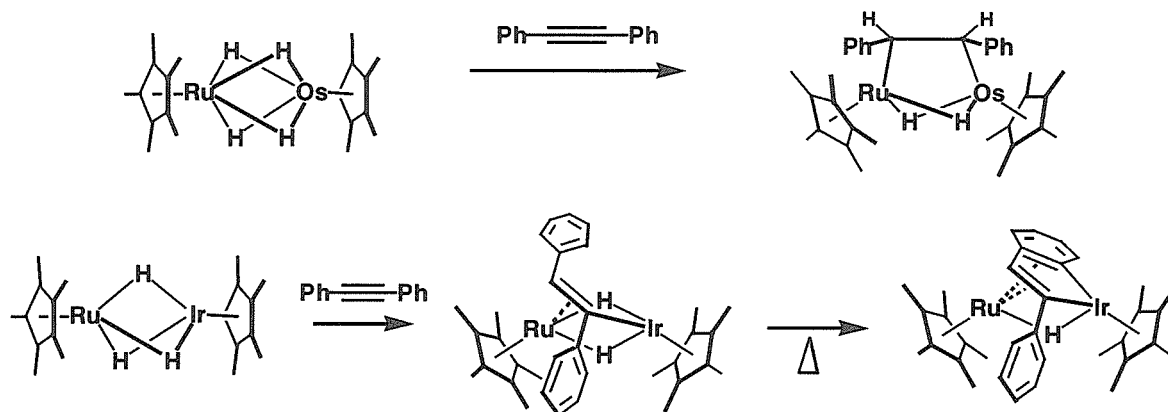


またルテニウム/銅の比を調節することにより、ルテニウム4つ銅4つからなる新規なキューバン型八核クラスターの合成に成功した。さらに鉛やスズなどの典型金属を三重架橋配位子として三核クラスター骨格に導入することにも成功した。

## 異種金属クラスターの反応性

本年度は新たにルテニウムとレニウム、ルテニウムとオスミウムを含む新規なクラスターを合成するとともに、これまでに合成したルテニウムとイリジウム、ルテニウムとロジウム、ルテニウムとモリブデンおよびルテニウム

ムとタングステンを含む異種金属ポリヒドリドクラスターの反応性を検討し、ルテニウム多核クラスターの反応性と比較した。二核ルテニウムテトラヒドリド錯体とジフェニルアセチレンの反応ではアセチレン分子が金属-金属結合に垂直に配位した(⊥)-アルキン錯体が生成するのに対して、ルテニウムとオスミウムの混合金属クラスターとの反応では、二度におよぶアセチレン分子の金属-ヒドリド結合への挿入によって平行配位型 *cis*-スチルベン錯体が生成する。異種金属クラスターの上ではルテニウムクラスターとは異なる様式の反応が起こるだけでなく、金属中心間の機能分担が起こっていることが明らかになった。たとえばルテニウムとイリジウムからなる二核錯体反応場では、Ru-Ru および Ru-Os クラスターとは異なる反応が起こるだけでなく、ルテニウムは専ら配位サイトとして、イリジウムは活性化サイトとして機能することが明らかになった。



#### 四核および五核のルテニウムポリヒドリドクラスターの合成

金属クラスターと反応基質との間の電子移動の能力を増強し、クラスターの反応活性を更に高めるためにクラスターの多核化をはかった。前年度は  $C_5Me_5$  基( $Cp'$ )を支持配位子とする正四面体型四核クラスターの合成に成功したが、平成11年度には  $Cp'$ 基を支持配位子として持つルテニウムの二核錯体と  $C_5H_5$  基( $Cp$ )を持つ単核錯体を出発原料として用いることにより、支持配位子の組み合わせの異なる二核クラスター( $Cp_2$ ,  $Cp'Cp$ )、三核クラスター( $Cp'_2Cp$ )、正四面体型四核クラスター( $Cp'_3Cp$ ,  $Cp'_2Cp_2$ ,  $Cp'Cp_3$ ,  $Cp_4$ )、および *tbp* 型五核クラスター( $Cp'_4Cp$ ,  $Cp_5$ )の合成に成功した。4つの  $Cp'$ 配位子を持つクラスターでは、反応場が  $Cp'$ によって覆われているため、末端アセチレンや一酸化炭素のような棒状分子しか反応しないのに対して、 $Cp'$ を  $Cp$  で置換してゆくと反応場が広がり、より大きな分子を取り込み活性化することができるようになる。

