

P703

三重架橋金属グループ導入によるクラスター反応場の電子密度制御

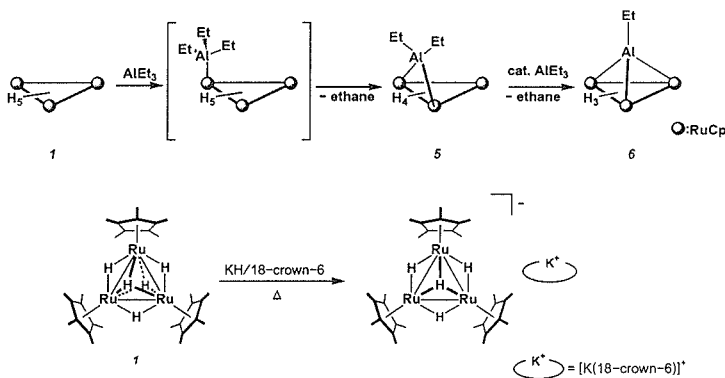
東工大院理工・CREST ○大橋理人・松原公紀・鈴木寛治

【目的】当研究室ではこれまでにクラスター反応場の電子密度制御を目的として、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2]$ (**1**; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) および二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_2]$ (**2**) への架橋配位子の導入を検討してきた。本研究では、クラスター金属中心の電子密度を高めることによって有機基質に対する反応活性を更に向上させる事をねらい、電気陽性な典型金属原子を含む多核錯体反応場の構築に取り組んだ。

【結果および考察】錯体 **1** とトリエチルアルミニウムとの反応によって、2種類の錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu\text{-AlEt}_2)(\mu_3\text{-H})]$ (**5**), $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-AlEt})]$ (**6**) を得るとともに、その生成機構を詳細に検討した。これらの錯体は段階的な Al-C 結合の切断を経て生成すること、ならびに触媒量の AlEt_3 を添加することにより錯体 **6** の生成が促進されることを明らかにした。架橋ジエチルアルミ錯体 **5** の単結晶 X 線構造解析と溶液中での動的過程についても併せて述べる。

錯体 **1** の Ru_3 分子面の片側に各種典型金属原子 (Zn, Mg, Al) を導入した錯体と種々の有機基質との反応をおこない錯体 **1** の反応性と比較した。例えば、Zn, Mg をその骨格中に有する錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-M}(\text{Et})_2)(\mu_3\text{-H})]$ (**3**; M = Zn, **4**; M = Mg) と 2-ブチンとの反応では、錯体 **3** は加熱条件下でも何ら反応しないのに対し錯体 **4** は室温で 1 分子の 2-ブチンを反応場に取り込むことが可能である。

また、クラスター上の電子密度をさらに高めることを企図し、アニオン錯体の合成に着手した。錯体 **1** に KH / 18-crown-6 を加熱条件下で作用させることにより、三核アニオン錯体 $[[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})][\text{K}(\text{18-crown-6})]^+]$ の合成・単離に成功した。



P704

11 族, 14 族金属を含む四核及び五核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成と反応

東工大院理工・CREST ○川上公徳・稲垣昭子・鈴木寛治

【目的】三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2]$ (**1**) の Ru_3 コアに、多様な酸化状態をとりうる金属を導入することができれば、導入した金属の酸化・還元状態をルテニウム三核反応場に反映させる事が可能であり、基質との間での電子の授受がより容易になるものと考えられる。また、導入した金属フラグメントを置換基あるいは配位子で修飾する事によって、三核反応場の電子密度・立体環境を精緻に制御する事ができる。本研究では三核ルテニウムコア内に 11 族及び 14 族元素を導入する方法の確立及び反応性について検討した。

【実験および結果・考察】THF 中で錯体 **1** に対して、1 当量の AgY ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{SbF}_6$) を作用させる事により、定量的に銀架橋モノカチオン性三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu_3\text{-Ag})(\mu_3\text{-H})_3(\mu\text{-H})_2\text{Y}]$ (**2**) を得た。一方、銀ハロゲン化物 AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を作用させると AgX がそのまま三重架橋した中性錯体 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu_3\text{-AgX})(\mu_3\text{-H})_3(\mu\text{-H})_2]$ (**3**) が得られる。さらに、錯体 **3** に対して 1 当量の AgX を作用させることにより、三核ルテニウム面の上下にハロゲン化銀が三重架橋配位した五核錯体 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu_3\text{-AgX})_2(\mu\text{-H})_3$ (**4**) を定量的に得た。錯体 **1** とハロゲン化銅との反応の当量を制御する事により、類似骨格を有する一連の銅架橋三核ポリヒドリド錯体を高収率で得た。錯体 **2** に種々の三級リン配位子 PR_3 を 1 当量反応させると、銀上に PR_3 が配位した錯体 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_3(\mu_3\text{-AgPR}_3)(\mu_3\text{-H})_3(\mu\text{-H})_2\text{Y}]$ (**5**) が定量的に得られた。一方メタノール中、大過剰量の塩基存在下でモノカチオン性三核ルテニウムヘキサヒドリド錯体に、 NaSnCl_3 を作用させる事により Ru_3 骨格へのスズの導入に成功した。スズ上には 3 分子のメタノールが配位しており、配位したメタノールは各種アルコールと交換する事が可能であることを見出した。

