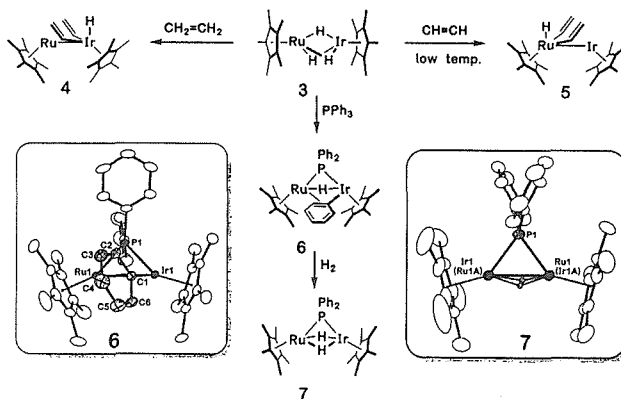


P705 異種金属よりなる二核および三核ポリヒドリドクラスターの合成と反応

東工大院理工・CREST ○島 隆則・伊藤 淳一・杉村 ゆみ・加藤 剛史・鈴木 寛治

【目的】 これまでに我々のグループでは二核、三核のルテニウムポリヒドリド錯体、 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}^*$ (1) や $(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-H})_2(\mu\text{-H})_3$ (2) と有機基質との反応について検討しており、複数のルテニウムが協奏的に基質を活性化することが明らかにされた。同種金属クラスターの化学を拡張・展開することを目的として、異種金属多核ポリヒドリド錯体の合成と有機基質との反応について検討した。異種金属多核錯体を合成することができれば、反応場に電子的な異方性を持たせることができ、基質の取り込み・配位に方向性を与えることができるものと考えられる。

【結果・考察】 イリジウム錯体 $\text{Li}[\text{Cp}^*\text{IrH}_3]$ とルテニウム錯体 Cp^*RuCl_4 の反応により新たにルテニウムとイリジウムからなる二核錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{IrCp}^*$ (3) の合成に成功した。錯体 3 とエチレンとの反応では、イリジウム上での C-H 結合切断を経てイリジウムに σ -結合、ルテニウムに π -配位したジビニル錯体 4 を得た。一方、アセチレンとの反応ではルテニウム側でのアセチレンの挿入反応を経て初期生成物としてルテニウムに σ -結合、イリジウムに π -配位したジビニル錯体 5 が得られた。錯体 3 とトリフェニルホスフィンとの反応ではイリジウム中心での選択的な P-C 結合切断の結果、イリジウムに σ -結合し、ルテニウムに π -配位したフェニル基を有するホスフィド錯体 $\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{RuCp}^*$ (6) を得た。錯体 6 はさらに水素と反応して配位ベンゼンが脱離したジヒドリドホスフィド錯体 7 を与えた。錯体 7 と様々な有機基質との反応性についても検討した。



また、新たな異種金属多核ポリヒドリド錯体の合成にも取り組み、今年度はルテニウムとロジウム、ルテニウムとオスミウムからなる異種金属二核ポリヒドリド錯体の合成に成功し、X線構造解析によって構造を明らかにした。さらにルテニウムメトキソ錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-OMe})_2$ を用いた新規異種金属多核錯体合成法も検討したので併せて報告する。

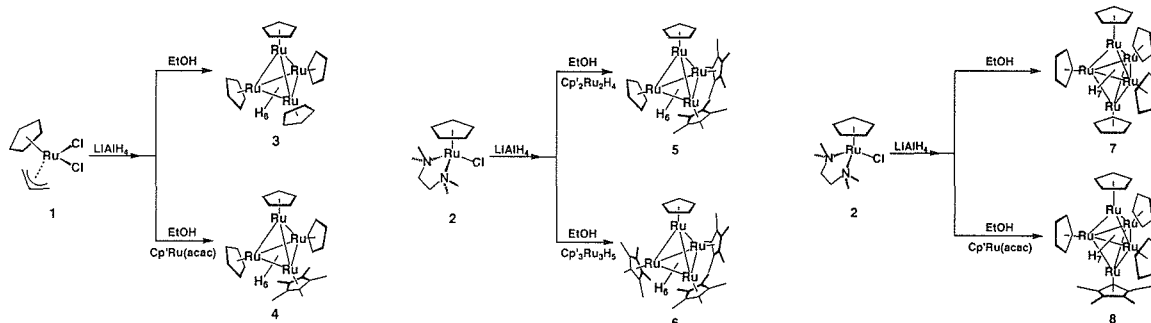
P706

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 基を有するルテニウムヒドリドクラスターの合成

東工大院理工・CREST ○大木靖弘・鈴木寛治

【目的】 遷移金属クラスターの核数を増やすことは、反応基質と金属間の電子移動をより強めることにつながるため、多核クラスター反応場の構築は、クラスターの反応を多様にする上で重要である。しかし、これまで我々が用いてきた配位子 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*)$ 基は嵩高く、配位した金属を集積することは困難であるため、多核化するためには Cp^* 基よりも小さい配位子を用いる必要がある。今回 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{Cp})$ 基を支持配位子とするルテニウムヒドリドクラスターの合成を検討した。

【実験および結果・考察】 錯体 1 を LiAlH_4 と反応させた後に EtOH で処理することにより、四面体型クラスター 3 を得た。 Cp^* 基を有する配位不飽和な単核錯体は、 EtOH で処理する反応過程で Cp^*Ru ヒドリド種を捕捉し、一つの Cp^* 基を含む Cp^*Cp^*_3 四核錯体 4 を与えた。また、錯体 2 と Cp^* 基を有する二核錯体、三核錯体を用いて同様の手法で $\text{Cp}^*_2\text{Cp}^*_2$ 錯体 5、 Cp^*Cp^*_3 錯体 6 を合成した。錯体 2 を LiAlH_4 と反応させた後に EtOH で処理したところ、 tbp 型ルテニウム五核クラスター 7 が選択的に生成した。また、 Cp^* 基を有する単核錯体でルテニウムヒドリド種を捕捉し、 Cp^*_4Cp^* 五核錯体 8 を得た。



四核錯体 3 の反応性を調査したところ、面を構成する三つの金属が反応に関与し、三核錯体反応場として機能することが明らかになった。また tbp 配置した五核錯体 7 の axial 位と equatorial 位が交換する動的過程が存在することを見出した。