

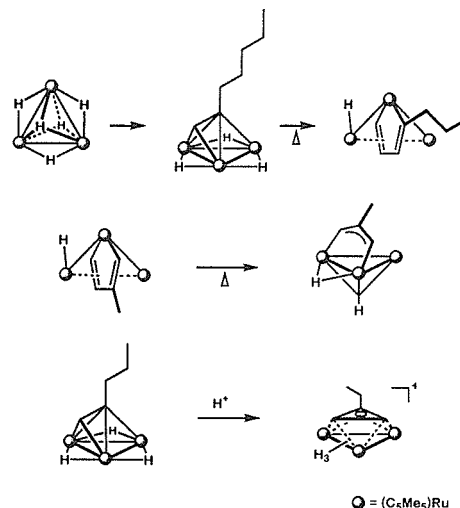
P701

三核ルテニウム反応場上での炭化水素配位子の骨格変換反応

東工大院理工・CREST ○稲垣 昭子・室谷 英介・今村 蕃・鈴木 寛治

【目的】 これまでに三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu\text{-H})_2$ と、直鎖状、分岐状、および環状アルカンとの反応について検討してきた。反応の初期段階においては、末端の C-H 結合での σ -錯体の形成を経てアルカン分子が錯体反応場上に取り込まれることを明らかにし、さらに取り込まれた基質は複数のルテニウム原子によって協奏的に活性化され、closo-ルテナシクロペンタジエン錯体、 μ_3 -メチリジン； μ_3 -アリル錯体など様々な配位様式の炭化水素配位子を有する錯体が生成することを見出した。複数の炭素-水素、炭素-炭素結合を同時に切断するこれらの反応は多点配位・多電子移動といったクラスターの特徴を十分に活かした新規な反応であり、不飽和炭化水素類への官能基導入を目指す上でもこれらの配位子の骨格変換反応について明らかにすることは重要である。

【実験および結果・考察】 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と *n*-ヘプタンとの反応では、垂直配位型アルキン錯体を中間体とし、Ru-Ru 結合の開裂を経て closo-ルテナシクロペンタジエン錯体が得られる。 α -位に置換基を持たない closo 型錯体をさらに加熱すると Ru-Ru 結合の再生と炭素-炭素結合の開裂が起こり、 μ_3 -メチリジン； μ_3 -ジメタロアリル錯体が得られる。垂直配位型アルキン錯体のプロトン化反応では、極めて穏和な条件でも骨格変換が進行し、カチオン性 closo-ルテナシクロペンタジエン錯体もしくはカチオン性シクロプロベニル錯体が得られる。この反応の生成物はアルキン上の置換基の種類に依存する。カチオン性シクロプロベニル錯体は μ_3 -アリル錯体を経由し、二つの金属中心間での還元的脱離によって生成したものと考えられる。



P702

三重架橋ヘテロ原子 (団) 導入による三核錯体反応場の電子密度制御

東工大院理工・CREST ○岡村 玲・松原公紀・多田賢一・鈴木寛治

【目的】 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ (**1**) は、複数の金属中心の協動的な作用によってさまざまな有機基質を協奏的に活性化する (Multimetallc Activation) 能力を持つ。錯体 **1** の Ru_3 分子面の片側に三重架橋ヘテロ原子 (団) を導入することにより、錯体 **1** のもつ高い反応活性・形状選択性を活かしつつ、三核錯体反応場の立体環境・電子状態をコントロールすることができると考えられる。このような考えに基づいて、半金属・非金属を含む三重架橋配位子を有する錯体 $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru})_3(\mu_3\text{-E})(\mu\text{-H})_3$ ($\text{E} = \text{heteroatom}$) を合成し、基質に対する反応性を検討した。

【実験および結果・考察】 4 電子供与配位子を有する三重架橋オキソ錯体、スルフィド錯体、イミド錯体、フェニルホスフィニデン錯体は 46 電子錯体で、その三重架橋配位子は 4 電子を供与する。これらの三重架橋配位子の導入は、錯体 **1** に作用させる基質の当量と反応温度を厳密に制御することによって成功した。2 電子供与配位子を有する三重架橋ボラン錯体 $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru})_3(\mu_3\text{-BH})(\mu\text{-H})_3$ は、カチオン性ヘキサヒドリド錯体 $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru})_3(\mu\text{-H})_6[\text{BF}_4]$ と 1 当量の水素化ホウ素ナトリウムとの反応で得られた。ボラン上の置換基は、アルコール中で攪拌することによりアルコキシ基へ変換できる。いずれの反応も、収率は 70%~100% と良好であった。

三重架橋配位子を有する錯体 $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru})_3(\mu_3\text{-E})(\mu\text{-H})_3$ と錯体 **1** の反応性を比較するために、フェニルアセチレン、*tert*-ブチルアセチレン、1-ペンチンとの反応についても検討したので、併せて報告する。

