

「単一分子・原子レベルの反応制御」
平成9年度採択研究代表者

鈴木 寛治

(東京工業大学工学部 教授)

「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」

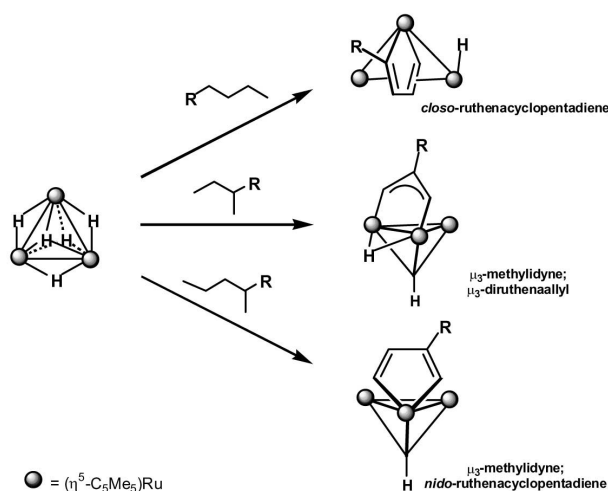
1. 研究実施の概要

本研究は(1)高い反応活性を示す金属クラスターの分子設計・合成と従来の合成化学では達成できなかった新しい反応の開発と、(2)高効率のクラスター触媒反応の開発を目的としており、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むとともに、異核クラスターによる有機基質の活性化、非Cp系ヒドリドクラスターの合成研究を進めた。

2. 研究実施内容

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

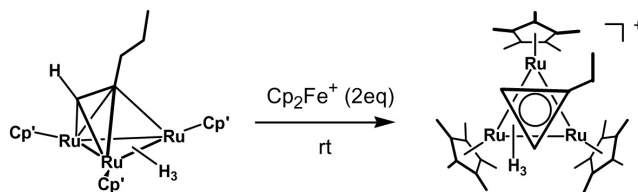
平成9年度から継続してきた三核のルテニウムヒドリドクラスターによるアルカン活性化の研究は一応の結論を得るに至った。様々な置換様式を持つアルカンとの反応を詳細に検討し、反応様式、反応機構を明らかにすることができた。直鎖状アルカンはメチル末端から反応場に取り込まれ、*closo*-ルテナシクロペンタジエンとなり、分岐状アルカンは立体的に最も小さな末端から反応場に取り込まれ、分岐の位置によって、 μ_3 -メチリジン- μ_3 -ジメタロアリル錯体、 μ_3 -メチリジン-*nido*-ルテナシクロペンタジエン錯体、*closo*-ルテナシクロペンタジエン錯体



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、クラスター反応場では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

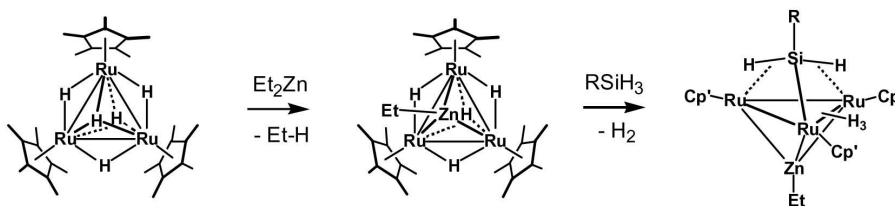
アルカン活性化の研究を通じて、加熱条件下では炭素 - 水素および炭素 - 炭素結合切断を伴う全く新しいタイプの骨格転位が起こることが明らかになった。これらの骨格転位反応をより穏和な反応条件下で実現するため、クラスター錯体の酸化を検討し、室温以下という極めて穏和な条件で、nido-ルテナシクロペンタジエンからcloso-ルテナシクロペンタジエンへの転位、あるいは垂直配位型アルキン錯体からcloso-ルテナシクロペンタジエンを経由してのメチリジン-ジメタロアリル錯体への転位が起こることを見出した。さらにジメタロアリル錯体を酸化することにより三核シクロプロペニル錯体を得た。単核のシクロプロペニル錯体はこれまでにいくつかの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

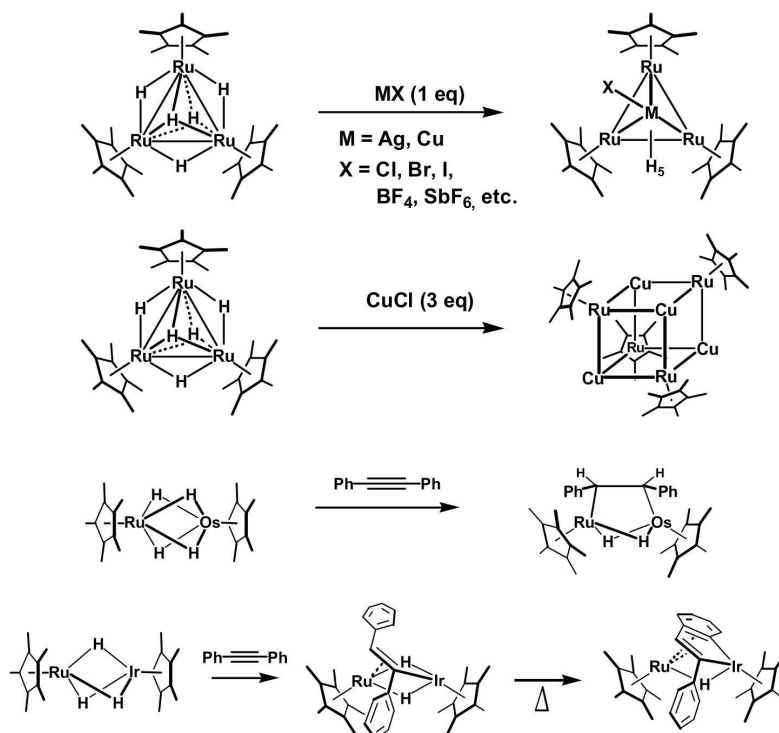
二核および三核ルテニウムポリヒドリド錯体とアルミニウム、亜鉛、マグネシウム、リチウムのアルキル化合物との反応で、クラスター骨格に電気陽性な金属を組み込むことに成功した。ルテニウムとこれらの電気陽性金属との間の結合は分極しているためクラスター自体は中性ながらルテニウム中心は陰イオン性を帯びている。ルテニウム上の電子密度が高まることにより反応基質への電子の逆供与が強まり、その結果、結合切断の能力が増強された。アルキル亜鉛、アルキルマグネシウムを導入したクラスターと三核ルテニウムペンタヒドリド錯体との反応性を比較し、意図したように反応性が向上していることを確認した。



(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。

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。



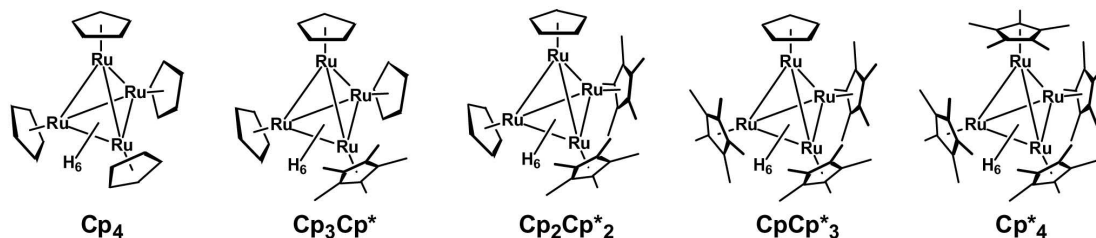
異種金属クラスターの反応性

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とタングステンを含む異種金属クラスターの反応性を検討し、金属中心間の機能分担が起きていることを明らかにした。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、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

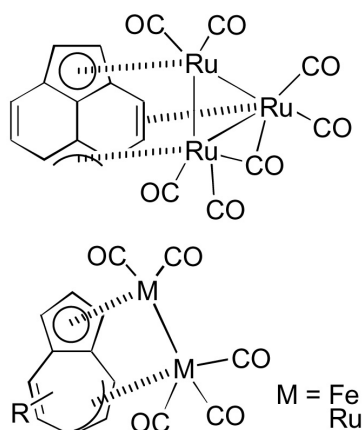
反応基質との間の電子移動の能力を増強し、クラスターの反応活性を更に高めるためにクラスターの多核化をはかった。前年度はC₅Me₅基 (Cp') を支持配位子とする正4面体型四核クラスターの合成に成功したが、平成11年度にはCp'基を支持配位子として持つルテニウムの二核錯体とC₅H₅基 (Cp) を持つ単核錯体を出発

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 (Cp₂, 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'₂Cp₂, Cp'Cp₃, Cp₄) およびtbp型五核クラスター (Cp'₄Cp, Cp₅) の合成に成功した。



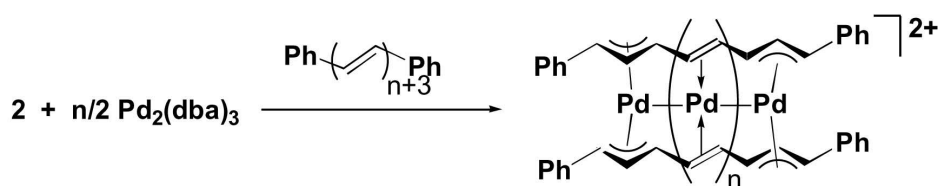
多環式芳香族化合物のクラスター合成と触媒作用

アセナフチレン類、アズレン類を架橋配位子として用いた一連のクラスターの合成に成功し、水素、ヒドロシランの活性化を素反応として解明した。ルテニウム3核錯体によるヒドロシランの活性化を、環状エーテル、環状シロキサンの触媒的開環重合へ展開し、末端にシロキシ基とブチル基を有するポリTHFの合成法を確立した。一方、鉄、ルテニウム2核錯体は、熱過程では水素やヒドロシランを活性化しにくい。光過程での基質活性化を目標に、これらの錯体が引き起こすハプトトロピック転位反応に着目して、錯体構造と熱、光過程での転位活性(フォトクロミック現象)に関する系統的な基礎研究をおこない、反応に与える因子を明らかにした。これをもとに、ルテニウム複核錯体の光照射下での触媒作用について、予備的な知見を得た。

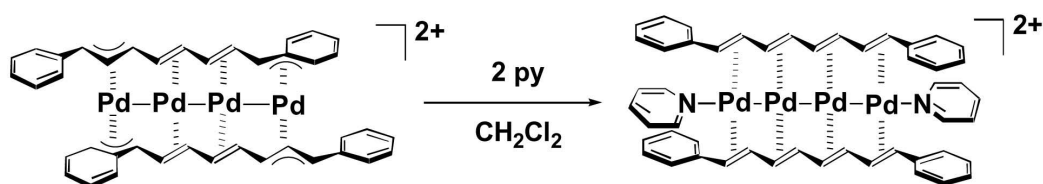


ポリエーテン - 多核パラジウム鎖複合体の調製

2核錯体2と適量のPd(0)錯体を、ジフェニル置換共役ポリエーテン存在下で反応させると、直線状ポリパラジウム鎖に2分子のポリエーテンがサンドイッチ配位する複合体が効率よく生成することが判明した。ここでn = 0 - 3である。



またテトラエンに対しては、4核パラジウム鎖も結合するが、この際1つの末端フェニルがベンジル型で配位する。すなわちフェニルテトラエンは疑似的にペンタエンの役割をする。ベンジル配位を含むこの4核錯体はピリジンと反応して、もとの4つのオレフィン結合で配位するサンドイッチ錯体を与える。



3 . 主な研究成果の発表（論文発表）

Kouki Matsubara, Akiko Inagaki, Masako Tanaka, and Hiroharu Suzuki, "Regioselective C-H Bond Activation of Alkanes by a Trinuclear Ruthenium Trihydride Complex Having a m³-Sulfido Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 7421-7422.

Hiroharu Suzuki, Toshifumi Takemori, and Akiko Inagaki, "Activation of Acyclic and Cyclic Conjugated Dienes in Cooperation with the Three Metal Centers", *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 1999, 57, 935-944.

Akiko Inagaki, Toshifumi Takemori, Masako Tanaka, and Hiroharu Suzuki, "Intermolecular Activation of n-Alkanes by Trinuclear Ruthenium Pentahydride Complex. Successive Cleavage of Carbon-Hydrogen Bonds Leading closo-Ruthenacyclopentadiene Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 404-406.

Tetsuro Murahashi, Eiko Mochizuki, Yasushi Kai, and Hideo Kurosawa, "Organometallic Sandwich Chains Made of Conjugated Polyenes and Metal-Metal Chains", *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 10660.

Ken Tsutsumi, Sensuke Ogoshi, Kiyomi Kakiuchi, Shinji Nishiguchi, and Hideo Kurosawa, "Cross Coupling Reactions Proceeding through ¹- and ³-Propargyl/allenylpalladium(II) Intermediates", *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 296, 37.

Ken Tsutsumi, Tomohiro Kawase, Kiyomi Kakiuchi, Yuji Okada, Sensuke Ogoshi, and Hideo Kurosawa, "Synthesis and Characterization of Some Cationic ³-Propargylpalladium Complexes", *Bull Chem. Soc. Jpn.*, 1999, 71, 2687.

Hitoshi Kuniyasu, Hiroshi Hiraike, Masaaki Morita, Aoi Tanaka, Kunihiko Sugoh, and Hideo Kurosawa, "Palladium-catalyzed Azathiolation of Carbon Monoxide", *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 7305.

Tetsuro Murahashi, Toshiaki Otani, Taketoshi Okuno, and Hideo Kurosawa, "Coupling of Alkynes on Pd-Pd to Generate an Electrophilic m-Butenediylidene Moiety", *Angew. Chem. Int Ed.*, 2000, 39, 537.

Philip. G. Jessop, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori, "Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids", *Chem. Rev.* 1999, 99, 475-493.

Kunihiko Murata, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori, "New Chiral Phodium and Iridium Complexes with Chiral Diamine Ligands for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones.", *J. Org. Chem.* 1999, 64, 2186-2187.

Yoshihito Kayaki, Yushi Noguchi, Seiji Iwasa, Takao, and Ryoji Noyori. "An efficient carbonylation of aryl halides catalysed by palladium complexes with phosphite ligands in supercritical carbon dioxide." *Chem. Commun.* 1999, 1235-1236.

Kunihiko Murata, Kazuya Okano, Miwa Miyagi, Hiroshi Iwane, Ryoji Noyori, and Takao Ikariya, "A Practical Stereoselective Synthesis of Chiral Hydrobenzoin via Asymmetric Transfer Hydrogenation of Benzils", *Org.Lett.*, 1999, 1, 1119-1121.

Takao Ikariya and Ryoji Noyori, "Organic Reactions in Supercritical Fluids, In Transition Metal Catalyzed Reactions A Chemistry for 21st Century' Monograph", IUPAC. S. Murahashi and S. Davies Eds, Blackwell Science, New York, pp1-28.

Yoshitaka Yamaguchi and Hideo Nagashima, "(η^5 -C₅Me₅)Ru(amidinate): Highly Reactive Ruthenium Complexes Formally Bearing 16 Valence Electrons Showing Signs of Coordinative Unsaturation", *Organometallics*, 2000, 19, 725-727.