

「Ruクラスターを用いる炭化水素の活性化」

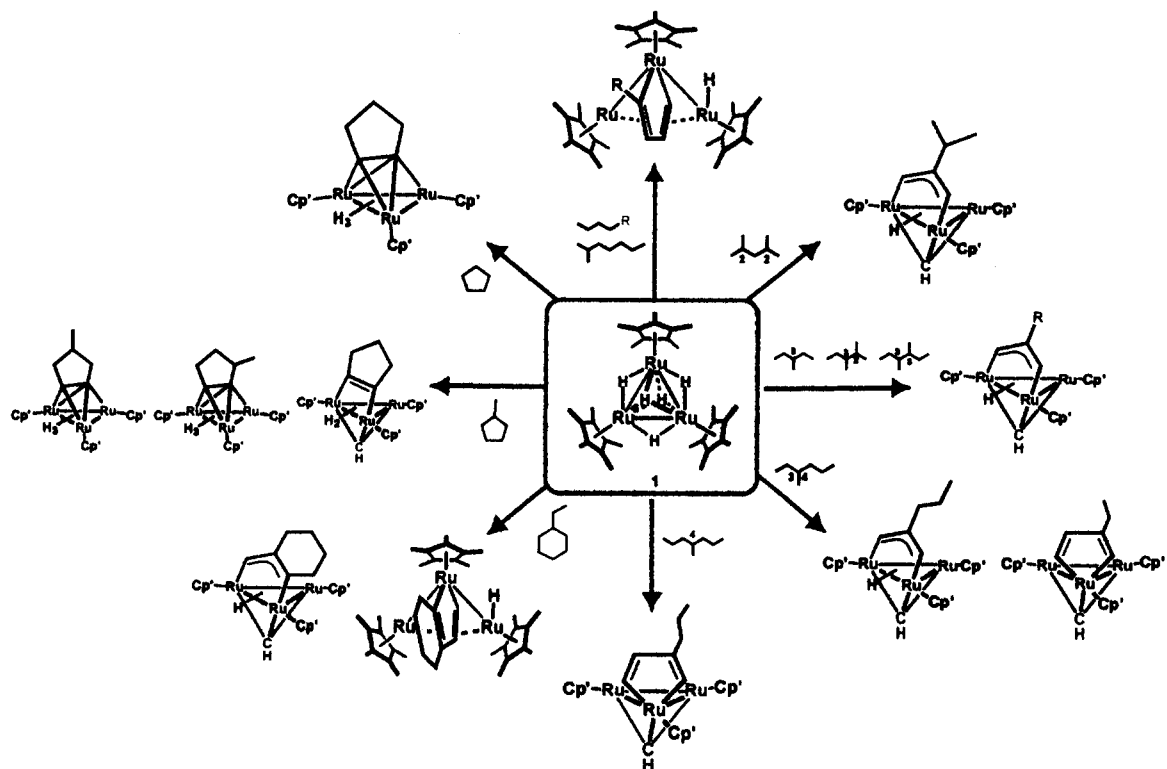
(東工大院理工) 鈴木 寛治

遷移金属クラスター錯体は分子内に複数の金属を含み、しかもそれらが化学結合によって直接結び付けられているため、分子内での電子移動あるいは基質との間での多電子移動が容易に起こり、単核の金属錯体を凌ぐ反応活性を示すものと期待される。われわれは金属クラスターに特有な機能、多電子移動と多点配位、を最大限に活かすことのできるクラスター反応場を構築し、新様式の反応を実現するとともに、不活性分子を化学的に有用な分子へと変換する手法を開発することを目的として研究を進めてきた。これまでに、複数のヒドリド配位子を架橋配位子として有する遷移金属ポリヒドリド錯体を活性主前駆体として用いることによって、金属中心の電子密度を低下させることなく、隣接する複数の金属中心上に空配位座を発生させ、アルケン、アルキン、ジエンなどの不飽和炭化水素ばかりでなくアルカンですら効率的に活性化できることを明らかにしてきた。

本講演では三核ルテニウムペンタヒドリド錯体を用いたアルカンの活性化、オレフィンの炭素-炭素二重結合の切断反応、クラスター反応場の電子的修飾について述べる。

1. 三核ルテニウムポリヒドリドクラスターによるアルカンの活性化

三核ルテニウムペンタヒドリド錯体とアルカンの反応は加熱条件下で進行し、位置選択的な炭素-水素あるいは炭素-炭素結合の切断が起こる。反応様式はアルカンの種類に依存する。

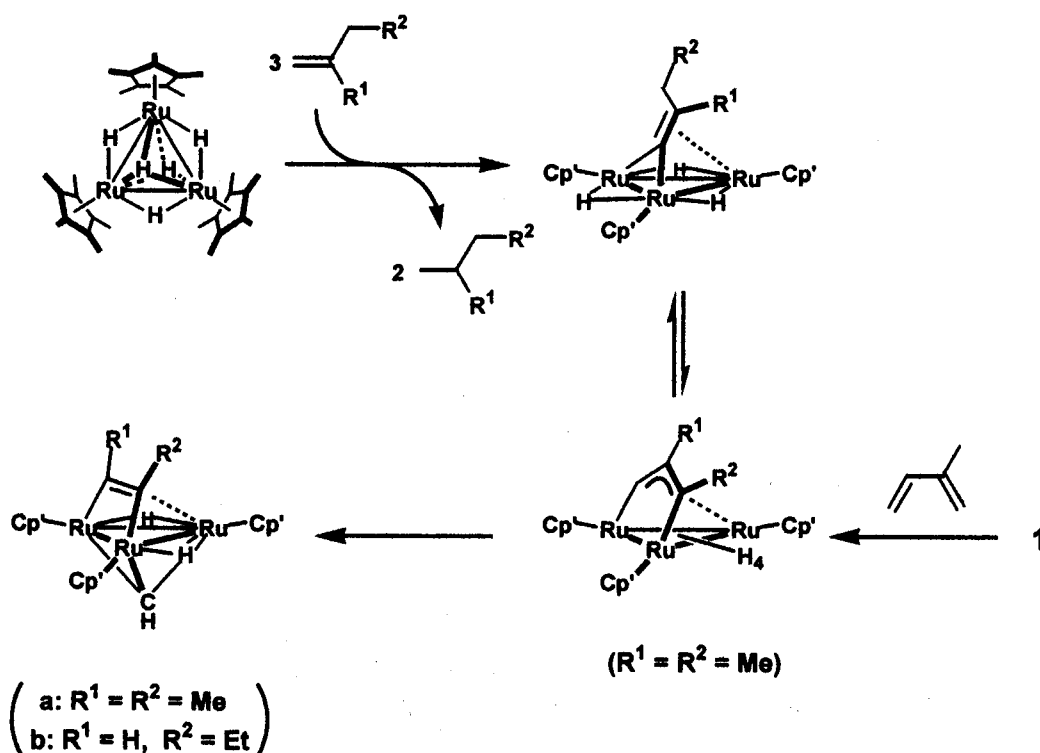


直鎖アルカンはメチル末端から反応場に取り込まれた後、 σ -アルカン錯体の形成を経て一挙に6つの炭素-水素結合が切断され、*closo*-ルテナシクロペンタジエンへと変換される。反応の初期段階に末端炭素から基質の取り込みが起こること、さらに炭素-水素結合の切断はラジカル的な均等開裂ではないことを三重架橋スルフィド配位子を持つ三核クラスターを用いて明らかにした。一方、分岐状アルカンは立体的にもっとも小さな末端から反応場に取り込まれ、炭素-水素および炭素-炭素結合の切断を受ける。分岐の位置によって μ_3 -メチリジン- μ_3 -アリル錯体、 μ_3 -メチリジン- μ_3 -*nido*-ルテ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。さらに環状アルカンとの反応では4つの炭素-水素結合の切断によって、垂直配位型の環状アルキン錯体が生成する。

分光学的手段を用いて反応を追跡することによって反応中間体を検出するとともに、別途合成した反応中間体の熱分解反応を解析し、アルカン活性化の反応経路を明らかにした。

2. 1,1-二置換オレフィンの炭素-炭素二重結合の選択的切断

三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と1,1-二置換オレフィンとの反応では、オレフィンメタセシスとはまったく異なる様式で炭素-炭素二重結合の切断が起こる。



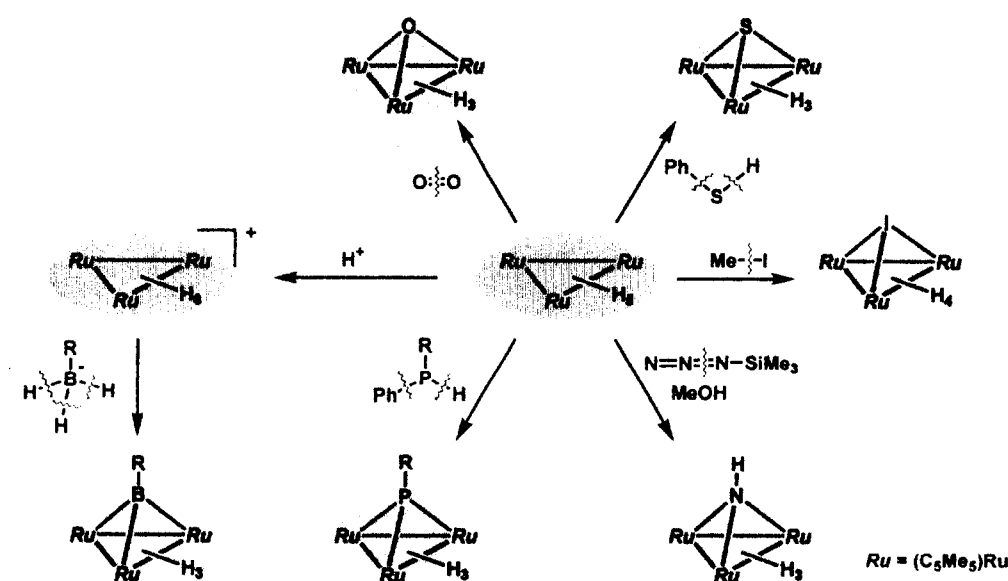
この反応は対応するオレフィンをペンタヒドリド錯体とともに数十度に加熱するだけで進行する。反応はオレフィン末端の2つの炭素-水素結合切断によって開始され、 μ_3 -ビニリデン錯体の生成と、それに続く μ_3 -ジメタラアリル錯体への異性化を経て進行するという全く新しいタイプのものであることを明らかにした。

3. ルテニウムクラスター反応場の電子密度制御と異種金属クラスター反応場の構築

クラスターを用いた新反応の開発とともに、反応活性に富んだ新規クラスターの合成は本研究の主要課題である。まず、三核ルテニウムクラスター反応場の電子的環境を変化させ、反応性を制御することを目的として、Ru₃ コアへの三重架橋配位子の導入に取り組み、ヘテロ原子、電気陽性金属、酸化還元活性な遷移金属を三重架橋配位子として持つ新しいタイプのクラスターの合成に成功した。次いで、クラスター反応場に電子的異方性を導入することによって基質活性化反応の選択性を向上させることを目的として、異種金属ポリヒドリドクラスターの合成に取り組み、さまざまな種類の金属の組み合わせでこれを達成した。

ヘテロ原子あるいはそれを含む原子団を Ru₃ コアに導入する際にもっとも重要なことは、分子面の片側を反応場として確保することである。下図にさまざまな三重架橋配位子の導入法を示した。

Introduction of μ_3 -Element into the Ru₃ Core



一方、電気陽性金属との間の分極を利用してルテニウム上に陰電荷を誘起することに成功した。アルキルリチウム、ジアルキル亜鉛などのアルキル金属化合物と三核ルテニウムペンタヒドリド錯体との反応により、電気陽性金属基を三重架橋配位子としてもつ一連の三核クラスターを合成し、その反応性を検討した。

金属クラスターの反応性はクラスターを構成している金属の性質を反映しており、クラスターが異なる種類の金属から構成されている場合には、反応場には電子的な異方性が誘起されるものと期待される。しかしながらシクロペンタジエニル基のみを支持配位子として持つ異種金属ヒドリドクラスターの合成例はこれまでになく、合成法の確立が課題であった。

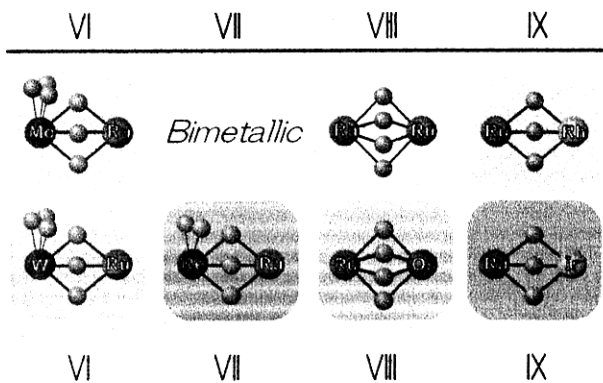
異種金属ポリヒドリドクラスターを選択的に合成するために、以下の4つの方法を開発した。

- 1) 遷移金属ハロゲン化物と遷移金属ポリヒドリドとの反応
- 2) 2種類の遷移金属ポリヒドリドの脱水素カップリング反応
- 3) 遷移金属ハロゲン化物とヒドリド供与体との反応
- 4) 遷移金属ポリヒドリドと遷移金属メトキシドからの脱メタノール反応

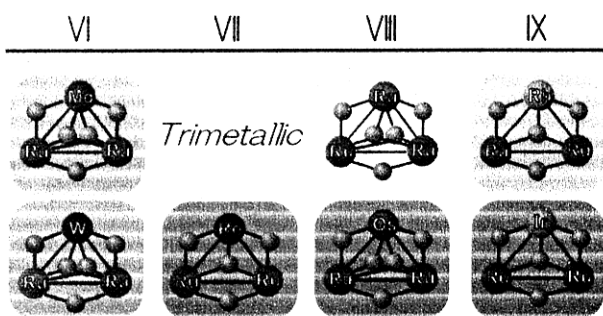
これらの方法を用い、5-9族金属とルテニウムの組み合わせからなる二核および三核ポリヒドリドク

ラスターを合成した。

**Heteromultimetallic
Complexes**



- Salt Metathesis
- from Hydride Complex
- from Halide Complex
- Elimination of MeOH



新規に合成したこれらのポリヒドリドクラスターとさまざまな有機基質の反応を通じてのクラスター反応場の評価が今後の課題である。