

「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」

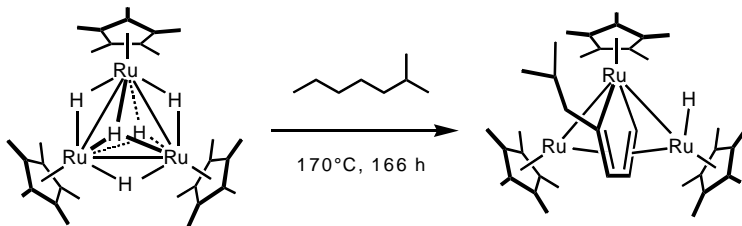
1. 研究実施の概要

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10年度は、三核ルテニウムクラスターによるアルカンの活性化と異種金属クラスターの合成研究に重点的に取り組むとともに、平面型四核クラスター合成のための基礎研究を進めた。さらに超臨界流体を反応媒体とする高速錯体触媒反応の開発と金属クラスターを活性種とする触媒反応の開発にあたった。

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分岐アルカン・環状アルカンの選択的活性化

三核ルテニウムペンタヒドリド錯体による直鎖アルカン分子の活性化に関してはすでに一応の結果を得ており前年度の報告書中にその概要を述べた。平成10年度は引き続き、三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と、直鎖アルカンの2-位、3-位、あるいは4-位にメチル基を一つ導入した一連の分岐状アルカンとの反応を検討した。その結果、反応の様式は分岐の位置によって一義的に決まることを見出した。すなわち、メチル基が2-位に存在する場合は、アルカンの取り込みに際して反応場を取り囲む C_5Me_5 基との立体障害が生ずるため、置換基からより離れた末端からの基質取り込みが優先し、反応の様



式はメチル基の置換位置によって決まることを明らかにした。たとえば、2-メチルヘプタンとの反応では *closo*-2-イソブチルルテナシクロペンタジエン錯体が主生成物となる。メチル基が3-位に存在する場合は、C(1)-C(2)間結合の切断を経て、 μ_3 -メチリダイン- μ_3 -ジメタロアリル錯体が高収率で得られる。さらに、メチル基が4-位に存在する場合には C(1)-C(2)間結合の切断を経て、分子面の裏側がメチリダイン

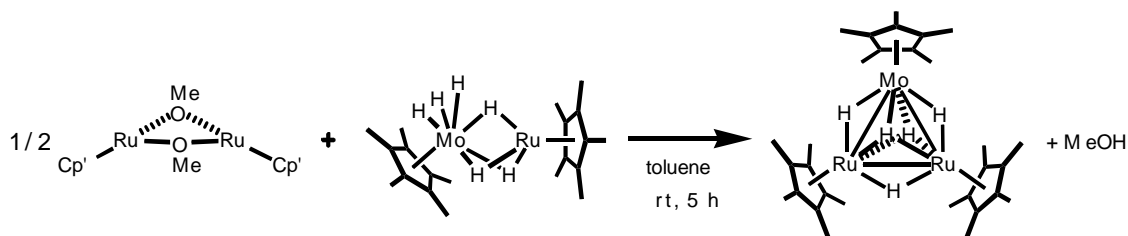
基でキャップされた nido 型のルテナシクロペンタジエン錯体が生成する。

環状アルカンであるシクロヘプタンとの反応では隣接する 2 つの炭素上の 4 つの C-H 結合が切断され、垂直配位型環状アルキン錯体が生成する。エチルシクロヘキサンとの反応では双環性の closol-ルテナシクロペンタジエン錯体が生成するが、その生成に際しては垂直配位型エチルシクロヘキサン錯体を中間体として経由する。これを確認するため類似構造を有する、垂直配位型エチルシクロペンタン錯体を別途合成し、単離したのち加熱することによって対応する双環性 closol-ルテナシクロペンタジエン錯体を得た。

異種金属よりなる二核および三核ヒドリドクラスターの合成

クラスター骨格に異種遷移金属を導入することによりクラスター反応場に電子的な異方性を導入することができる。金属および配位子を適切に組み合わせることで、基質の反応場への取り込み過程あるいは活性化過程における位置選択性、配向選択性の制御が可能になるものと期待される。昨年度はポリヒドリド錯体を出発物質として用いることによってルテニウムとイリジウムからなる二核および三核ポリヒドリド錯体を合成することに成功した。本年度は 6 族から 9 族までの種々の金属とルテニウムとを組み合わせた二核および三核ポリヒドリドクラスターの合成に取り組んだ。ルテニウムとイリジウムよりなる二核トリヒドリド錯体の効率的な合成法として、キューバン型クラスター $\{(C_5Me_5)Ru(\mu_3-Cl)\}_4$ とアニオン性ヒドリド錯体 $[(C_5Me_5)IrH_3]Li$ との反応を開発するとともに、アルコキシ錯体を用いる異核ポリヒドリドクラスターの新規合成法の開発に成功した。この方法によって Ru_2Mo 、 Ru_2W 、 Ru_2Re などの骨格を有する三核ポリヒドリドクラスターをほぼ定量的に得ることが可能となった。

さらに本年度は、昨年度合成に成功した Ir-Ru および Ru_2Ir 型クラスターの改良合成法を開発すると同時に、新たに Mo-Ru、W-Ru、Re-Ru、Os-Ru、Rh-Ru 骨格を有する一連の二核ポリヒドリドクラスターと、それに対応する Ru_2Mo 、 Ru_2W 、 Ru_2Re 、 Ru_2Os 、 Ru_2Rh 骨格を有する三核クラスターの合成に成功した。



それらのうちのいくつかの錯体と不飽和炭化水素の反応を検討した結果、いずれの場合も金属中心間での顕著な機能分担が観察された。たとえば Ir-Ru 二核クラスターとジフェニルアセチレンとの反応においては、ルテニウム中心が配位サイトとして、イリジウム中心が活性化サイトとしての役割を担っており、単核錯体はもち

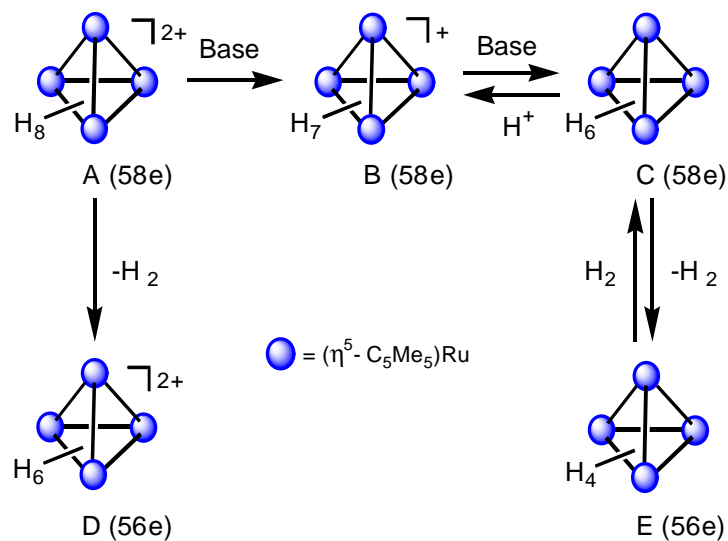
るん Ru-Ru 二核クラスターとも異なった様式の反応が進行することが明らかになった。単核のヒドリド錯体とアセチレンの反応では、通常、アセチレンに対する金属ヒドリドのシス付加が起こるが、Ir-Ru ヒドリドクラスターの場合にはイリジウムとヒドリドのトランス付加およびオルトメタル化を經由してイリダシクロペンタジエン錯体が生成した。

架橋ホスフィド配位子導入による二核クラスター反応場の電子密度制御

二核クラスター錯体に適切な架橋配位子を導入することによって金属上の電子密度を変化させ、クラスター上での反応を制御することも本研究の重要課題のひとつである。本年度は二核のルテニウムテトラヒドリド錯体と三級ホスフィンとの反応について集中的に検討した。テトラヒドリド錯体は1当量の三級ホスフィンと反応し、配位不飽和なジヒドリドモノホスフィン錯体 $\{(C_5Me_5)Ru\}_2(\mu-H)_2(PR_3)$ を与える。この錯体中のリン配位子は溶液中では二つの金属中心間を移動しており、高電子供与性の大きなリン配位子ほど移動過程のエネルギー障壁が高いという傾向が見られた。さらにアリール基を有するホスフィンを用いると室温下でも直ちに P-C(aromatic) 結合の切断が起こり、ルテニウム間に架橋ホスフィド配位子が導入されることを明らかにした。架橋ホスフィド配位子上の二つの置換基を選択することによって、ルテニウム中心の電子密度を変化させ、錯体の反応性を制御することができる。たとえばジメチルホスフィドを架橋配位子に持つ錯体はノルボルナジエンと反応し、オレフィン部分がそれぞれ別の金属中心に配位した $\mu-\eta^2:\eta^2$ -ノルボルナジエン錯体を与える。配位によって分子内に大きな歪みを生ずるため、ノルボルナジエンのこのような配位形式はこれまでに全く知られていなかった。さらに架橋ホスフィド基の電子供与性を変えることによって、C-C 結合を切断することも可能となった。

正四面体型四核ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成

クラスターの核数を増やすことは反応基質との間における電子移動の能力の増強につながるため、さらに活性の高いクラスター反応場の構築が可能となる。本研究において、クラスターの多核化は極めて重要な課題のひとつである。最終的なターゲットである平面型四核クラスターを合成するた



めの第一ステップとして標記の正四面体型クラスターの合成に取り組み、ジカチオン性から中性まで、電子状態の異なる一連のポリヒドリドクラスターの合成に成功した。

二核のルテニウムテトラヒドリド錯体 $\{(C_5Me_5)Ru\}_2(\mu-H)_4$ と硫酸あるいは HBF_4 などのブレンステッド酸をトルエン中で反応させることにより、新規なジカチオン性の正四面体型四核ルテニウムオクタヒドリド錯体 $\{(C_5Me_5)Ru\}_4(\mu-H)_8(Y)_2$ (**A**) をほぼ定量的な収率で得た。

ジカチオン錯体 **A** を $NaOMe$ で還元することによりモノカチオン性の四核ルテニウムヘプタヒドリド錯体 $\{(C_5Me_5)Ru\}_4(\mu-H)_7(Y)$ (**B**) へと変換した後、さらに $LiAlH_4$ で処理し中性の四核ヘキサヒドリド錯体 $\{(C_5Me_5)Ru\}_4(\mu-H)_6$ (**C**) を得た。一方、ジカチオン錯体 **A** から脱水素させることによりジカチオン性ヘキサヒドリド錯体 $\{(C_5Me_5)Ru\}_4(\mu-H)_6$ (**D**) を、中性のヘキサヒドリド錯体 **C** から脱水素させることで中性のテトラヒドリド錯体 $\{(C_5Me_5)Ru\}_4(\mu-H)_4$ (**E**) を得た。本研究で合成単離した **A**、**B** および **C** はいずれも 5 8 電子クラスターであり、**D** と **E** はより不飽和度の高い 5 6 電子クラスターである。

ギ酸を用いる水素移動型不斉還元によるジケトン類から光学活性ジオール類の不斉合成

超臨界二酸化炭素中におけるパラジウム触媒反応の確立をめざして芳香族ハロゲン化物のカルボニル化反応を検討した。その結果、超臨界二酸化炭素中、トリエチルホスファイト配位子のパラジウム錯体触媒の存在下で 2-ヨードベンジルアルコールの分子内カルボニル化反応が円滑に進行して環状ラクTON を収率よく与えることを見出した (TON: 触媒回転数 (product mol/catalyst mol) = 5000, 1 8 時間)。基質/触媒比 5000 の反応がトルエン溶液中では完結するために 1 8 時間以上かかるのに対して、超臨界二酸化炭素中では約 2 時間の誘導期の後、3-4 時間で完結する。超臨界流体を用いることにより明らかに反応が高速化されている。さらに一酸化炭素の分圧が 1 気圧 (1.5 当量) でも反応効率への影響はほとんどない。超臨界二酸化炭素のもつ気体分子の高い溶解性と高拡散性に起因しているものと考えられる。

共役 電子配位子を導入したルテニウムカルボニルクラスターの触媒作用

アセナフチレン、アズレンなどの 5 員環を部分構造に含むポリエンあるいは多環式芳香族化合物を配位子とする二~四核ルテニウムカルボニル錯体を合成し、それを用いてヒドロシランの活性化を系統的に検討した。アセナフチレンの配位した三核ルテニウムカルボニルクラスターは、ケトン、アルデヒドのヒドロシリル化において活性な触媒となる。反応の選択性はこれまで報告された他の触媒と異なっており、同時にアセタールの還元や、環状エーテルの開環ヒドロシリル化を起す点で従来報告されているホスフィン系触媒と異なっている。環状エーテルのヒドロシリル化を、環状エーテルが過剰な条件でおこなうと、その開環重合が進行し、特に THF

の重合においては、反応温度と、ヒドロシラン/THF 比を適度に設定することにより分子量（数百から数十万）を制御することができる。分子量分布は 1.5~2.0 程度である。ポリマー末端の NMR 解析により、末端にブチル基とシロキシ基が結合していることが明らかとなった。なお本重合反応にはエポキシドとオキセタンをモノマーとして用いることができる。

3 . 主な研究成果の発表（論文発表）

Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds of Benzothiophene and Dibenzothiophene Mediated by Trinuclear Pentahydride Complex of Ruthenium $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}\}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$,

Kouki Matsubara, Rei Okamura, Masako Tanaka, and Hiroharu Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 120, 1108 (1998).

他 7 件