

「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

(東京工業大学大学院理工学研究科・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いる。平成12年度は、鈴木グループでは三核ルテニウムクラスター上での配位子の骨格変換、四核ルテニウムクラスターの反応性研究、二核鉄クラスターの反応性研究、異種金属クラスター、特に前周期遷移金属とルテニウムを組み合わせた異種金属クラスターの反応性研究、およびアニオンクラスターの合成研究に重点的に取り組むとともに、新たに計算化学の手法を用いてのクラスター反応の理論解析をスタートした。クラスター精密合成グループ(黒沢グループ)は配位不飽和なパラジウムクラスターの合成と一次元パラジウムクラスターの自己集合的構築に取り組んだ。超臨界グループ(碓屋グループ)は超臨界流体を用いた多相系分子触媒反応の開発に携わり、クラスター触媒グループ(永島グループ)は共役 $\pi$ 電子系配位子を持つクラスター触媒の開発と含窒素共役系配位子を持つ反応性クラスターの合成にあたった。

### 2. 研究実施内容

#### 2. 1 三核ルテニウムヒドライドクラスター上での有機配位子の骨格変換

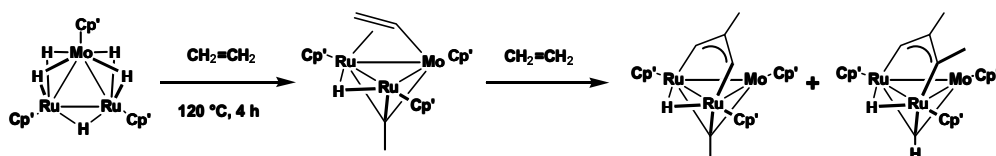
2-メチルペンタンと三核ルテニウムペンタヒドライド錯体の熱反応では選択的に2-位にイソプロピル基を持つ $\mu_3$ -1,3-ジメタロアリル錯体が生成することが見出された。この結果は3つのルテニウムに架橋配位したアリル基の還元脱離によってシクロプロペニル錯体が生成した後、再度ルテニウム中心に酸化的付加するという反応機構を示唆している。三核コアに配位したアリル基の還元脱離を促進するためにフェリシニウム塩  $[(C_5H_5)_2Fe]PF_6$  を用いてクラスターを2電子酸化した結果、定量的に1価カチオンの三核シクロプロペニル錯体が生成することを確認した。三核錯体に配位したシクロプロペニル基は単核錯体に配位したものと異なり、炭素-炭素結合が極端に長いという構造的特徴を持つ。さらに $J_{CH}$ 結合定数は180-190Hzと大きく架橋カルベン構造の寄与が大きいことを示唆している。また、ジメタロアリル錯体とシクロプロペニル錯体の相互変換機構の解明を目的

として、アリル錯体の1電子酸化、シクロプロペニル錯体の還元あるいはプロトン化などを詳細に検討した。

## 2.2 ルテニウムと前周期遷移金属との組み合わせからなる二核および三核ヒドリドクラスターの反応

二核クラスター  $\text{Cp}'\text{M}(\text{H})(\mu\text{-H})\text{RuCp}'$  を溶液中で加熱することによって新規な四核異種金属クラスター  $\text{Cp}'_4\text{Mo}_2\text{Ru}_2\text{H}_8$  を得た。この反応は脱水素を伴って進行し、配位不飽和な二核種が二量化するものである。四核クラスターを単離しX線解析を行うことによって、これが正四面体構造を持つことを明らかにした。カチオン性の三核クラスター  $[\text{Cp}'_2\text{WRu}_2\text{H}_6]^+$  および  $[\text{Cp}'_2\text{WRu}_2\text{H}_8]^+$  は、それぞれに対応する中性錯体  $\text{Cp}'_2\text{WRu}_2\text{H}_5$  および  $\text{Cp}'_2\text{WRu}_2\text{H}_7$  をプロトン化することによって生成する。またtriphos配位子を持つRe-Ruクラスターはルテニウムヒドリド錯体 ( $\text{triphos})\text{ReH}_6$  とルテニウムメトキソ錯体の反応で得られた。本反応は我々の研究グループで開発した手法をRe-Ru系に適用したもので、メタノールの脱離を伴って進行する。

異種金属クラスターの反応性について詳細に検討した結果、2気圧のエチレン雰囲気下で三核クラスター  $\text{Cp}'_3\text{MoRu}_2\text{H}_5$  を加熱すると炭素-炭素二重結合の切断を経由するエチレンのカップリング反応が進行し、2種類の1,3-ジメタラアリル錯体が生成することを見出した。重水素化エチレンあるいは炭素-13で標識したエチレンを用いて反応を行い反応機構について検討した。



## 2.3 新規な非Cp系ヒドリドクラスターの合成

シクロペンタジエニル基あるいはその置換体  $\text{C}_5\text{R}$  ( $\text{R}=\text{H}$ , alky1) は基質との反応に際して安定な生成物を与えるといった長所を持つ反面、配位子としてのフレキシビリティに欠けるため、本研究プロジェクトを通じて見出された化学量論的な反応を触媒反応へと展開する際には不利に作用することが懸念される。クラスターの安定性を低下させ種々の基質に対する反応活性を向上させるため、非Cp系配位子を持つヒドリドクラスターの合成に取り組み、まず環状トリアミンを配位子に持つポリヒドリドクラスターの合成と単離に成功した。

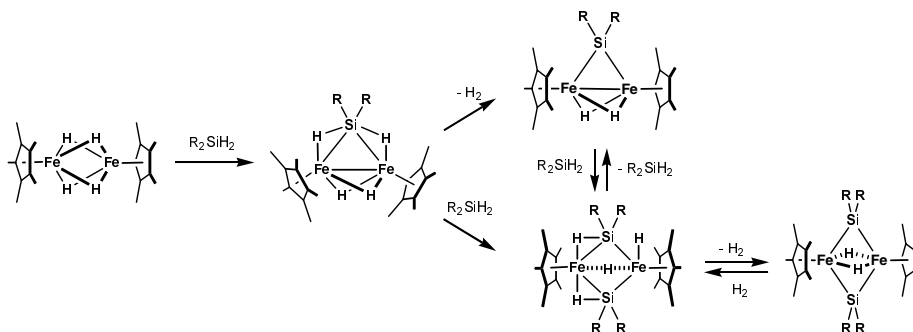
クラスターの合成に先立ってトリアザシクロノナン (tacn) を配位子として持つ新規なカチオン性単核ルテニウムトリヒドリド錯体を合成したのち、さまざまな

ルテニウムポリヒドリド錯体との反応を検討した。その結果、tacnとトリフェニルホスフィンを配位子に持つ二核トリヒドリド錯体と、Cp'基とtacnを2つずつ持つ4面体型四核テトラヒドリド錯体を合成することに成功した。またカチオン性単核ルテニウムトリヒドリド錯体とメタノールの反応で、メトキシ基で架橋した二核ヒドリド錯体を得た。いずれの錯体についてもX線構造解析を行い分子構造を明らかにした。

## 2.4 二核鉄ヒドリドクラスターの反応

二核鉄ヒドリドクラスターとt-ブチル基やイソプロピル基のように嵩高い置換基を持つジヒドロシラン誘導体との反応では架橋シラン錯体が生成するのに対して、ジフェニルシランやジエチルシランとの反応ではシリル錯体とシリレン錯体が段階的に生成する。二核の鉄シラン錯体はこれまでに報告されておらず、これが最初の合成例である。ジ-t-ブチルシランを架橋配位子とする鉄二核錯体は、固体状態では安定であるが溶液中では容易にシランを解離し、二核の配位不飽和種を発生する。有機基質との反応に際しては殆どの場合、二核鉄テトラヒドリド錯体と同様な生成物を与えることから、その等価体としての利用が期待される。

平成12年度はさらに、二核鉄ヒドリドクラスターと共役環状ジエンとの反応を検討した。シクロペンタジエンとの反応では架橋 $\eta^2:\eta^2$ -ジエン錯体が生成する。

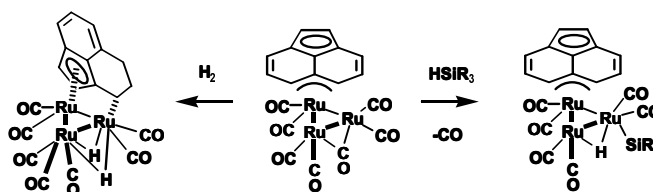


これに対して、2,3-二置換のシクロペンタジエンであるインデンとの反応ではインデンの芳香環とC<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>基との立体反発のため $\eta^2:\eta^2$ -配位が抑制され、オレフィン部分から反応場に取り込まれて反応したと考えられる架橋カルベン錯体が選択的に生成した。この結果は基質取り込み段階と活性化段階における形状選択性の発現を示すものである。

## 2.5 共役 $\pi$ 電子系配位子を持つクラスター触媒の実現

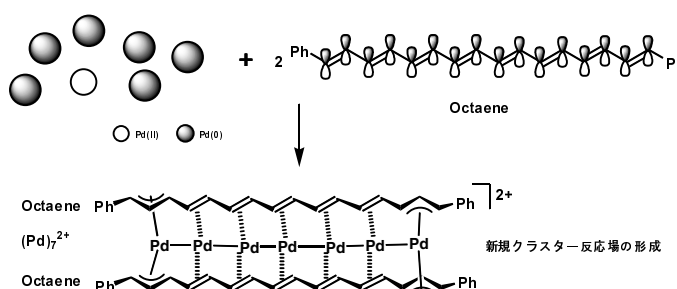
架橋配位子として、共役環状ポリエン、多環式芳香族化合物を持つルテニウムクラスターを合成し、ヒドロシランとの反応を詳細に検討した。さらに、その知見をもとにカルボニル化合物の触媒的ヒドロシリル化を達成した。次いで環状

エーテル、環状シロキサンの開環重合反応を開発した。この反応においては分子量、分子量分布を任意に制御することができる。



## 2.6 一次元パラジウムクラスターの自己集合的構築法

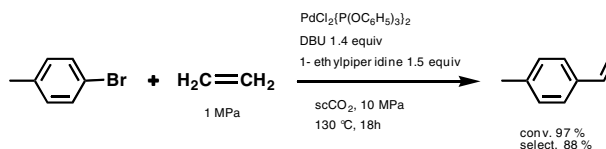
両末端をそれぞれフェニル基で置換した共役ポリエン〔Ph-(CH=CH)<sub>n+1</sub>-Ph〕(2当量)に対してのパラジウム2価錯体(1当量)とパラジウム0価錯体(n-1当量)とを反応させると二分子のポリエンの二重結合に



沿ってパラジウム原子が一行に並んだn核パラジウムクラスターが収率良く得られた。これまでに合成した錯体は2～7核であり、現在これらのクラスターの光物性、触媒活性などを検討中である。

## 2.7 超臨界流体を用いる多相系分子触媒反応 1・Mizoroki-Heck反応

超臨界相と他の相を組み合わせた「多相系」においては既存の反応プロセスの高速化や反応選択性の向上が期待できる。scCO<sub>2</sub>中で



のMizoroki-Heck反応ではスチレン誘導体の選択性の向上を見出した。Pd触媒による臭化アリールとエチレンとの反応をscCO<sub>2</sub>中で行うと、スチレン誘導体が88%の選択性で得られた。同じ反応は無溶媒のニート条件下においても高速に進行するが、選択性は中程度であった。一方、アセトニトリル中では反応が遅く、長時間反応させると選択性は低下した。生成物のスチレンがハロゲン化アリールに比べてscCO<sub>2</sub>に高い溶解性をもつため反応相から効果的に分離される。そのために過剰反応が抑制され選択性が向上したと考えられる。本反応系は無溶媒条件下の高速反応とscCO<sub>2</sub>による抽出能力を活かした反応-分離プロセスの好例であり、超臨界流体中での分子触媒の新たな制御方法につながるものと期待される。

### 3 . 主な研究成果の発表 ( 論文発表 )

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.

Takanori Shima and Hiroharu Suzuki, " Heterobimetallic Polyhydride Complex Containing Ruthenium and Iridium. Synthesis and Site-selectivity in the Reaction with Unsaturated Hydrocarbons ", *Organometallics*, 2000, 19, 2420-2422.

Yasuhiro Ohki and Hiroharu Suzuki, " Novel Mode of Carbon-Carbon Bond Cleavage of Norbornadiene on Dinuclear Ruthenium Hydride Complex ", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 3463-3465..

Yasuhiro Ohki and Hiroharu Suzuki, "  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\}_2(\mu\text{-H})_2$ : A Novel Dinuclear Iron Tetrahydride Complex ", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 3120-3122..

Takanori Shima, Junichi Ito and Hiroharu Suzuki, " Synthesis, Characterization, and Structure Determination of the Heterobimetallic Polyhydride Complexes  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{MH}(\text{C}_5\text{Me}_5)$  (M=Mo, W) Containing Group VI and Group VIII Metals " *Organometallics*, 2001, 20, 10-12.

Toshifumi Takemori, Akiko Inagaki, and Hiroharu Suzuki, " A Novel Type of Carbon-Carbon Double Bond Cleavage of 1, 1-Disubstituted Alkenes on a Triruthenium Polyhydrido Cluster ", *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1762-1763.

Hiroharu Suzuki, Akiko Inagaki, Kouki Matsubara, and Toshifumi Takemori, " Alkane Activation on a Multimetallic Site ", *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73, 315-318.

Yasuhiro Ohki, Takahiro Kojima, Masato Oshima and Hiroharu Suzuki, "  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}\}_2(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-H}_2\text{Si}^i\text{Bu}_2)$  a Versatile Precursor for Bimetallic Active Species ", *Organometallics*, in press.

Toshiro Takao, Masa-aki Amako and Hiroharu Suzuki, " Reactions of Diruthenium Tetrahydride Complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$  with Vinylsilanes : Formation of a  $\mu$ -Silylene Complex via Successive Si-H and Si-C Bond Cleavage of Dimethylvinylsilane ", *Organometallics*, in press.

Tetsuro Murahashi, Toshiaki Otani, Taketoshi Okuno, and Hideo Kurosawa, " Coupling of Alkynes on a Pd-Pd Bond to Generate an Electrophilic  $\mu$ -Butenediylidene Moiety ", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000, 39, 537-540.

Tetsuro Murahashi, Toshiaki Otani, Taketoshi Okuno, and Hideo Kurosawa,

“ The Key to Oxidative Addition of Acyclic Vinyl Sulfide to M(0) Complex ”; *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 2375-2376.

Tetsuro Murahashi, Tomoki Nagai, Taketoshi Okuno, Teruo Matsutani, and Hideo Kurosawa, “ Synthesis and Ligand Substitution Reaction of Homoleptic Acetonitrile Dipalladium(I) Complex ”; *Chem. Commun.* 2000, 1689-1690.

Yoshiharu Miyaki, Takafumi Onishi, and Hideo Kurosawa, “ Synthesis and reaction of ruthenium(II) complexes containing heteroatom donor ( O, N, and P ) tethered to  $\eta^6$ -arene ring ”; *Inorg. Chim. Acta.* 2000, *300-302*, 369-377.

Takuma Nishida, Sensuke Ogoshi, Ken Tsutsumi, Yoshiaki Fukunishi, and Hideo Kurosawa, “ Kinetic Evidence for  $\pi$  Complex Formation Prior to Oxidative Addition of Propargyl Halides to Triphenylphosphine-Pt(0) Complexes ”; *Organometallics* 2000, *19*, 4488-4491.

Yoshiharu Miyaki, Takafumi Onishi, and Hideo Kurosawa, “ Synthesis and Photochromic Property of cis-Azobenzene Complex with a Binuclear  $\eta^6$ -Areneruthenium(II) Unit ”; *Chem. Lett.* 2000, 1334-1335.

Yoshiharu Miyaki, Takafumi Onishi, Sensuke Ogoshi, and Hideo Kurosawa, “ Co-catalyst Dependent Cycloisomerization or Ring Closing Metathesis of  $\alpha,\omega$ -Dienes catalyzed by Arene Ruthenium Complex with Side-arm Alcohol ”; *J. Organomet. Chem.* 2000, *616*, 135-139.

Takuma Nishida, Saisuke Watanabe, Tomohiro Yoshida, Sensuke Ogoshi, Tetsuro Murahashi, and Hideo Kurosawa, “ Synthesis and Destannylation of  $\eta^3$ -1-Stannylallylpalladium(II) Complexes ”; *J. Organomet. Chem.* 2001, *625*, 51-54.

Sensuke Ogoshi, Takuma Nishida, Yoshiaki Fukunishi, Ken Tsutsumi, and Hideo Kurosawa, “ Intermolecular Propargyl/Allenyl Group Transfer from Pd(II) to Pt(0) and Pt(II) to Pd(0). Key Reaction in Metal-Catalyzed Isomerization between Propargyl and Allenyl Metal Complexes ”; *J. Organomet. Chem.* 2001, *620*, 190-193.

Hideo Kurosawa and Tetsuro Murahashi, “ Novel Coordination Behavior of Unsaturated Hydrocarbon Ligands on Pd-Pd Bonds ”; *Pure Appl. Chem.* 2001, *73*, 295-298.

Sensuke Ogoshi, Tomohiro Yoshida, Takuma Nishida, Masaki Morita, and Hideo Kurosawa, “ Coordination of Lewis Acid to  $\eta^2$ -Enonepalladium(0) Leading to Continuous Structure Variation from  $\eta^2$ -Olefin Type to  $\eta^3$ -Allyl Type ”; *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 1944-1950.

Sensuke Ogoshi, Takuma Nishida, Ken Tsutsumi, Motohiro Ooi, Tenpei

Akasaka, Mariko Yamane, and Hideo Kurosawa, "Carbon-Carbon Bond Formation by Electrophilic Addition at Central Carbon of  $\mu$ - $\eta^3$ -Allenyl/propargyl Ligand on Pd-Pd Bond", *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 3223-3328.

Kunihiko Sugoh, Hitoshi Kuniyasu, Taeko Sugae, Atsushi Ohtaka, Yasutomo Takai, Aoi Tanaka, Chikako Machino, Nobuaki Kambe, and Hideo Kurosawa, "A Prototype of Transition-Metal-Catalyzed Carbothiolation of Alkynes", *J. Am. Chem. Soc.* in press.

Sensuke Ogoshi, Takuma Nishida, Tsutomu Shinagawa, and Hideo Kurosawa, "Key Process in Palladium-Catalyzed Asymmetric Transformation of Propargyl Electrophiles. Racemization of Optically Active  $\eta^1$ -Allenylpalladium(II)", *J. Am. Chem. Soc.* in press.

Tetsuro Murahashi, Tomoki Nagai, Yukari Mino, Eiko Mochizuki, Yasushi Kai, and Hideo Kurosawa, "Reversible Interconversion between Dinuclear Sandwich and Half-Sandwich Complexes: Unique Dynamic Behavior of a Pd-Pd Moiety Surrounded by a  $sp^2$ -Carbon Framework", *J. Am. Chem. Soc.* in press.

Yoshihito Kayaki, Yuji Noguchi, and Takao Ikariya, "Enhanced Product Selectivity in the Mizoroki-Heck Reaction Using a Supercritical Carbon Dioxide-Liquid Biphasic System", *Chem. Commun.* 2000, 2245-2246.

Yasuhisa Kishimoto and Takao Ikariya, "Supercritical Carbon Dioxide as a Reaction Medium for Silane-Mediated Free-Radical Carbonylation of Alkyl Halides", *J. Org. Chem.* 2000, *65*, 7656-7659.

Takao Ikariya, Yoshihito Kayaki, Yasuhisa Kishimoto, and Yuji Noguchi, "Highly Efficient Carbonylation Reactions of Organic Halides in Supercritical Carbon Dioxide", *Prog. Nucl. Energy* 2000, *37*, 429-434.

Takashi Koike, Kunihiko Murata, and Takao Ikariya, "Stereoselective Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Hydroxy Ketones and *anti*-1,2-Diols via Asymmetric Transfer Hydrogenation of Unsymmetrically Substituted 1,2-Diketones", *Org. Lett.* 2000, *2*, 3833-3836.

Kazuya Okano, Kunihiko Murata, and Takao Ikariya, "Stereoselective Synthesis of Optically Active Pyridyl Alcohols via Asymmetric Transfer Hydrogenation of Pyridyl Ketones", *Tetrahedron Lett.* 2000, *41*, 9277-9280.

Takao Ikariya and Yoshihito Kayaki, "Supercritical Fluids as Reaction Media for Molecular Catalysis", *Catal. Surv. Jpn.* 2000, *4*, 39-50.

Masato Ito, Makoto Hirakawa, Kunihiko Murata, and Takao Ikariya,

“ Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by  $(\eta^5\text{-C}_5\text{(CH}_3)_5\text{)Ru}$  Complexes Bearing Primary Amines ”, *Organometallics* 2001, 20, 379-381.

Hideo Kondo, Yoshitaka Yamaguchi, and Hideo Nagashima, “ The First Organoruthenium (IV) Complexes Containing Nitrogen Donor Ligands by Oxidative Addition of Allylic Substrates to a Coordinatively Unsaturated Ru(II) Complexes ”, *Chem. Commun.* 2000, 1075-1076.

Hideo Nagashima, Akihiro Suzuki, Takafumi Iura, Kazuhiro Ryu, and Kouki Matsubara, “ Stoichiometric and Catalytic Activation of Si-H Bonds by a Triruthenium Carbonyl Cluster,  $(\mu_3, \eta^2: \eta^3: \eta^5\text{-acenaphthylene)Ru}_3(\text{CO})_9$ : Isolation of the Oxidative Adducts, Catalytic Hydrosilylation of Aldehydes, Ketones, and Acetals, and Catalytic Polymerization of Cyclic Ethers ”, *Organometallics*, 2000, 19, 3579-3590.

Hideo Nagashima, “ Facile Hydrogenation of Acenaphthylenes and Azulenes on the Face of a Triruthenium Carbonyl Moiety: Discovery of Specific Reactions on the Cluster Framework Providing Unique Insight for Cluster Catalysis ”, *Monatschfte fur Chemie*, 2000, 131, 1225-1239 (Invited Review )

Takafumi Iura, Kouki Matsubara, and Hideo Nagashima, “ Preparation of Polybutyrene Oxides Bearing Terminal Ester Groups by Treatment of  $\text{H}[(\text{CH}_2)_n\text{O}]_n\text{SiR}_3$  with Acyl Halides ”, *The Report of Institute of Advanced Material Study, Kyushu University*, 2000, 14, 119-125.

Hideo Kondo, Yoshitaka Yamaguchi, and Hideo Nagashima, “  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)Ru}(\mu_2\text{-}^i\text{PrN}=\text{C}(\text{Me})\text{N}^i\text{Pr})\text{Ru}(\text{X})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ : An Unusual Bonding Mode of  $\mu_2$ -Amidinate Ligand Providing the First Unequivocal Evidence for Coordinating Ability of  $\pi$ -Conjugate Electrons of the Amidinate Ligands to Transition Metals ”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 500-501.

Kouki Matsubara, Takashi Oda, and Hideo Nagashima, “ Diruthenium Carbonyl Complexes Bound to Guaiazulene: Preparation and Thermally Reversible Photoisomerization Studies of Phosphine and Phosphite Derivatives of  $(\mu_2, \eta^3: \eta^5\text{-guaiazulene)Ru}_2(\text{CO})_6$  and Iron Homologues ”, *Organometallics*, 2001, 20, 881-892.