

## 多中心金属サイトの特長を活かした新規炭素-炭素結合生成反応の開拓

### Development of new types of carbon-carbon bond formation reactions at the well-defined polynuclear transition metal center

代表研究者 東京都立大学大学院理学研究科化学専攻助教授 松坂裕之

Associate Professor, Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Univ.

Hiroyuki MATSUZAKA

Novel homo- and heterodinuclear noble metal complexes as the candidates for the templates of new types of organic synthesis were prepared and both spectroscopically and crystallographically characterized. Thus, reaction of  $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) with lithium aryl amides produced a series of amido-bridged dinuclear complexes of rhodium and iridium, which include  $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu_2\text{-NHCC}_6\text{H}_4\text{R-}p)_2\text{MCp}^*]\text{Cl}$  ( $2\text{-Cl}; \text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{R} = \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}$ ),  $[\text{Cp}^*\text{M}\{(\mu_2\text{-NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-}1,8\}(\mu_2\text{-Cl})\text{MCp}^*]\text{Cl}$  ( $4, \text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ),  $\text{Cp}^*\text{M}\{(\mu_2\text{-NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-}1,8\}\text{MCp}^*$  ( $5, \text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ), and  $[\text{Cp}^*\text{M}\{(\mu_2\text{-NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-}1,8\}(\mu_2\text{-H})\text{MCp}^*]\text{O}_2\text{CCF}_3$  ( $6, \text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ). On the other hand, the dinuclear  $\eta^1:\eta^6\text{-}\mu_2\text{-alkynyl}$  ruthenium complexes  $[\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{LRu}(\eta^1:\eta^6\text{-}\mu_2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{RuCp}^*]\text{Cl}$  ( $7\text{-Cl}; \text{R} = \text{Me}, \text{H}, \text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3$ ) were obtained from  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_3\text{-Cl})_4]$  and corresponding  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{LRu}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{R-}p)$ . In addition, the mixed-metal complex  $\text{Cp}^*\text{RuCo}(\text{CO})_6$  ( $11$ ) was synthesized in high yield by treatment of  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}$  with  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ . Aspects of the reactivities of these novel dinuclear complexes were also examined.

#### 研究目的

種類、数ともに膨大な物質群を形成する有機化合物を効率的・選択的に活性化し新しい分子を創製する科学の開拓は、物質変換に携わる「化学」の果たすべき重要な課題であり、これからの物質科学の鍵を握るといっても過言ではない。この分野で近年、分子内にただ一つの金属原子を有する単核有機金属錯体を触媒あるいは反応剤とする精密有機合成反応が続々と報告されてきている。その最大の特長は、中心金属の種類、酸化数、配位子の三因子を巧みに組み合わせ「反応場」である単核金属サイトを分子レベルでデザインすることにより、穏和な反応条件下で目的化合物を選択的に得ることを可能にした点にある。本研究では、今後の物質科学の進展を支える新しいタイプの物質変換手法の開拓をめざし、従来の単核金属錯体反応場での化学を超えた次世代の分子反応場として、同一分子内に種々の有機合成反応に高い触媒活性を示す貴金属中心を複数有するクラスター錯体の設計・構築を行う。さらにこうして創出された多核金属反応場上で、複数の金属原子が協同し

て反応基質を多中心的に活性化することにより初めて可能になる、これまでの単独の金属サイト上では行うことのできなかった新しい分子変換法を開拓することを目的とする。

#### 研究経過

##### (1) アミドにより架橋された新規二核ロジウム及びイリジウム錯体の合成と構造

強い電子供与能を有するアミド配位子を、種々の有機合成反応に優れた触媒あるいは反応剤として活用されている貴金属を中心金属として有するクラスターに導入することにより、従来の三級ホスフィンを補助配位子とする単核金属錯体反応場に代わる新しい多核貴金属反応場の構築が可能となることが期待される。これまで前周期の遷移金属については多数のアミド錯体が報告されているが、貴金属に代表される後周期金属については著しく報告例が限られている。そこでまず中心金属としてロジウム及びイリジウムをとりあげ、新規

アミド架橋多核錯体の合成を検討した。 $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (1a, M = Rh; 1b, M = Ir;  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) を THF 中 *p*-置換アニリン類とブチリチウムより調製したリチウムアミド  $\text{LiNHC}_6\text{H}_4\text{R-p}$  (R = Me, H, Cl) で処理することにより、3つの架橋アミド配位子を有する新規カチオン性二核 Rh(III) および Ir(III) 錯体  $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu_2\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{R-p})_3\text{MCP}^*]\text{Cl}$  (**2**·Cl) が収率良く得られることを見いだした (Scheme 1)。これらのうち **2c**·ClO<sub>4</sub> および **2d**·ClO<sub>4</sub> については X線解析により構造の詳細を明らかにした。

**2d**·ClO<sub>4</sub> は2つの Cp\*Ir ユニット間を3つのアミド配位子が互いにほぼ 120° の間隔で架橋した二核構造を有し、イリジウム原子間に結合的相互作用は存在しない (Ir-Ir, 3.08(1) Å)。また、**2d**·ClO<sub>4</sub> は固体状態で対アニオンと2つのアミド水素とが水素結合を形成した結果、2つの Cp\*Ir ユニット間を3つのアミド配位子上のトリル基の配向が Scheme 1 に示すように非対称となっている。一方、<sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて3つのアミドプロトン及び3つのトリル基中のメチル基のプロトンに由来する吸収がすべて非等価に観測されたことにより、**2d**·ClO<sub>4</sub> はクロロホルム溶液中でも類似の構造を保持していることが判明した。また、**2**·Cl の <sup>1</sup>H NMR スペクトルはすべて上述の特徴を示すことより、これらはすべて類似の構造を有することが推定された。

さらに Bergman らは **1b** と4当量のリチウムアミドとを 0°C で処理することにより、単核アミド錯体 Cp\*IrNR **3** が得られることを見いだしている。ただし、**3** は Bu<sup>t</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(Pr)<sub>2</sub>, 6 等のかさ高い置換基を有するアミドの場合にのみ単離可能であり、本研究で行った *p*-置換アニリン類より誘導され

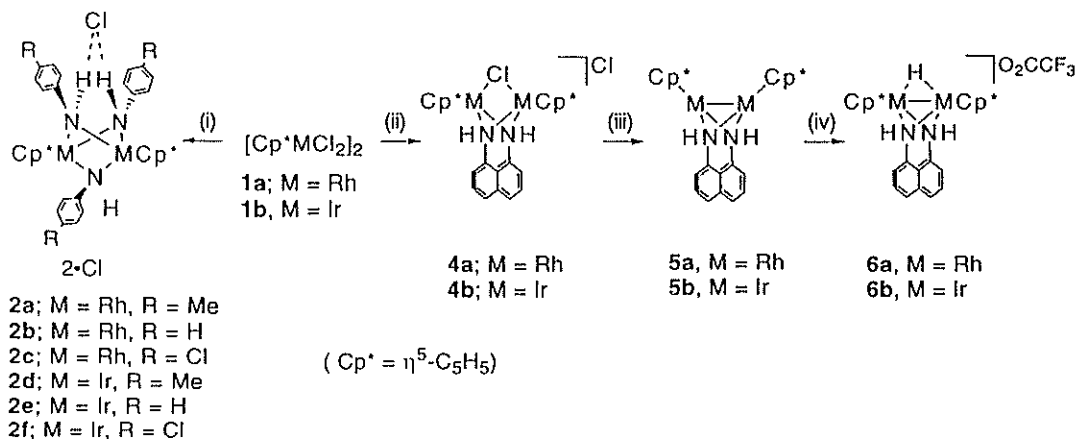
るリチウムアミドと **1b** との反応を同様の条件下で行うと解析不能な複雑な混合物を与えたと報告されている。これに対して我々の反応条件下では **3** に相当する生成物は全く得られず、代わりに **2**·Cl が選択的に得られている点が興味深い。

一方、**1** を 1,8-ジアミノナフタレンより同様の方法により調製したリチウムアミド (LiNH)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> と反応させると、ビスアミドとハロゲンとが架橋したカチオン性二核 Rh(III) 及び Ir(III) 錯体  $[\text{Cp}^*\text{M}\{(\mu_2\text{-NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\}(\mu_2\text{-Cl})\text{MCP}^*]\text{Cl}$  (**4a**, M = Rh; **4b**, M = Ir) が良好な収率で得られた (Scheme 1)。**4** はクロロホルム中で [Bu<sup>n</sup><sub>4</sub>N][BF<sub>4</sub>] と同程度の電気伝導度を示したことから、中性化合物  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{Cl})\{(\mu_2\text{-NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\}\text{M}(\text{Cl})\text{Cp}^*]$  ではなく、カチオン性錯体 **4** であると同定した。

さらに **4** をナトリウムアマルガムで還元すると、2つの金属中心が各々1電子還元を受けた、対応する二核 Rh(II) および Ir(II) 錯体  $\text{Cp}^*\text{M}\{(\mu_2\text{-NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\}\text{MCP}^*$  (**5a**, M = Rh; **5b**, M = Ir) が定量的に生成した (Scheme 1)。**5b** について X線解析を行い、構造を確認した。Ir<sub>2</sub>N<sub>2</sub> コアはバタフライ構造を有し、2つの Cp\* 基は互いにシスの配向をとっている。同一分子内の金属原子間距離 (2.584(1) Å) は Ir-Ir 単結合に相当するが、これは **5** が反磁性であることと良く対応している。

ついで **5** を CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H でプロトン化することによりカチオン性ビスアミド/ヒドリド架橋錯体  $[\text{Cp}^*\text{M}\{(\mu_2\text{-NH})_2\text{C}_{10}\text{H}_6\}(\mu_2\text{-H})\text{MCP}^*][\text{O}_2\text{CCF}_3]$  (**6a**, M = Rh; **6b**, M = Ir) が定量的に得られた (Scheme 1)。**6** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルは δ -10 ~ -11 ppm に金属に直接結合した水素に特徴的な 1H 分の吸収を示した。

以上のように、強い電子供与能を有する架橋ア



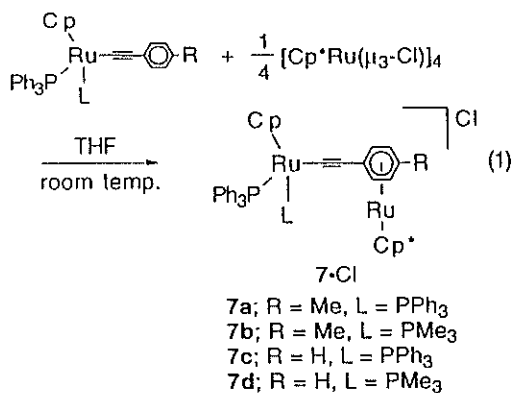
Scheme 1. (i) LiNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R-*p*, -90 °C to room temp., THF; (ii) 1, 8-(LiNH)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, -90 °C to room temp., THF; (iii) Na / Hg , THF; (iv) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, -40 °C to room temp., THF

ミド配位子を有する新規ロジウム及びイリジウムクラスターの合成を検討し、中心金属の種類や酸化状態、架橋配位子の種類や数の異なる一連の新規二核錯体 **2**·Cl, **4**, **5**, **6** を良好な収率で選択的に合成できることを見だし、**2**·ClO<sub>4</sub>, **2d**·ClO<sub>4</sub>, **5b** についてはX線解析により構造の詳細を明らかにした。

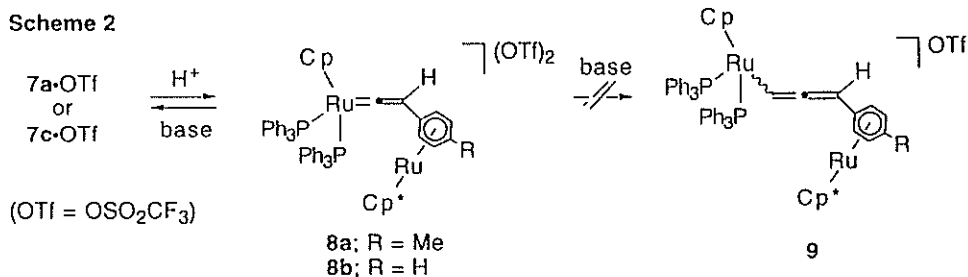
(2) η<sup>1</sup>, η<sup>6</sup>-μ<sub>2</sub>-アルキニル基を有する新規二核ルテニウム錯体の合成・構造・反応性

多中心金属上での新しい有機合成反応の開拓にあたっては、反応場としての多核金属サイトの構築とともに、多核金属サイト上での有機分子の反応性に関する知見を集積することが不可欠の課題である。そこで、複数の金属原子により多中心的に活性化された有機配位子を有する多核錯体を合成し、それらの反応性を検討することを目的として、二つのルテニウム原子に架橋配位したアルキニル基を有する新規二核ルテニウム錯体を合成し、それらの構造と反応性について検討した。

Cp(PPh<sub>3</sub>)(L)RuC≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R-*p* (Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) と [Cp\*Ru(μ<sub>3</sub>-Cl)]<sub>4</sub> とを金属原子比が 1:1 となる条件下で反応させたところ、アルキニル基が二つのルテニウム原子に架橋配位した新規二核錯体 **7**·Cl が良好な収率で得られた(式1)。



Scheme 2

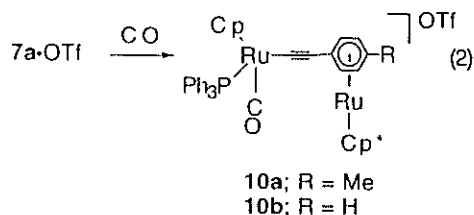


これらのうち **7a**·PF<sub>6</sub> についてX線解析を行ったところ、アルキニル基が sp-炭素と炭素-炭素三重結合部分とで二つの金属原子に結合した通常よくみられる η<sup>1</sup>, η<sup>2</sup>-μ<sub>2</sub>-型化合物ではなく、sp-炭素と芳香環とで二つのルテニウム間に η<sup>1</sup>, η<sup>6</sup>-μ<sub>2</sub>-型で架橋配位した構造であることが明らかとなった。[Cp\*Ru]<sup>+</sup> フラグメントは、Cp(PPh<sub>3</sub>)(L)RuC≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R-*p* 中の芳香環のうちで、アルキニル基中の芳香環とのみ選択的に結合を生成している点が興味深い。アルキニル部分の結合距離・角度 (C(1)-C(2), 1.20 Å; Ru(1)-C(1)-C(2), 175.6(4)°; C(1)-C(2)-C(3), 174.8(5)°) は既知の単核アルキニル錯体と同程度であった。また芳香環炭素とこれに η<sup>6</sup>-配位しているルテニウムとの距離は 2.21~2.25 Å であり、Cp\*Ru(C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sup>+</sup> での対応する距離と同程度である。

**7**·Cl の <sup>1</sup>HNMR スペクトルでは、ホスフィン配位子中の芳香環プロトンと比較して、[Cp\*Ru]<sup>+</sup> フラグメントに結合している芳香環のプロトンのみが δ 5.2~5.8 ppm 付近と特異的に高磁場に現れる点が特徴的である。また **7**·Cl の IR スペクトル中では、ν<sub>C≡C</sub> が原料の単核アルキニル錯体とほぼ同じ領域である 2070 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されたこともX線解析の結果とよく一致している。

ついで、このようにして得られた新規架橋アルキニル錯体 **7**·OTf の反応性について検討した。まず、架橋アルキニル配位子の化学変換を試みた。**7a**·OTf または **7c**·OTf を 1 当量のトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) と反応させると、二核ビニリデン錯体 **8** がほぼ定量的に生成した (Scheme 2)。**8** は <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR, IR の各種スペクトル及び元素分析により同定した。**8a** の <sup>1</sup>HNMR スペクトルでは δ 5.02 ppm にビニリデンの β 炭素に結合したアルケニルプロトンに帰属される吸収が新たに現れた。また <sup>13</sup>CNMR スペクトル中 δ 346 ppm にビニリデンの α 炭素に特異的な吸収を示した。さらに、**8** を塩基で処理したところ、対応するアルケニル錯体 **9** は全く得られず、代わってアルキニル錯体 **7** がほぼ定量的に再生した。

次に 7a·OTf の一酸化炭素による配位子置換反応を行ったところ、常温、常圧という穏和な条件下で二つのトリフェニルホスフィンの中の 하나가容易に置換されることが明らかになった (式 2)。これは単核アルキニル錯体 Cp(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p* における同様の反応が 100 気圧という高圧を必要とするのときわめて対照的な興味深い結果であり、二核構造であることの何らかの寄与が考えられるが、詳細は今後の検討課題であるといえる。



### (3) ルテニウム-コバルト混合金属二核錯体の合成・構造・反応性

上述の、分子内に同種金属原子を含む二核錯体に関する研究に加えて、同一分子内の隣接した位置に異種金属原子を有する混合金属多核錯体の合成も行った。反応性の異なる金属原子が分子内に隣接することで、各々の金属単独の場合とは異なる新しい反応性の発現が期待される。

Cp\*<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>2</sub>Cl と 1 当量の Na[Co(CO)<sub>4</sub>] とを THF 中室温で反応させると、新規ルテニウム-コバルト混合金属二核錯体 Cp\*<sub>2</sub>RuCo(CO)<sub>6</sub> 11 が良好な収率で得られた (Scheme 3)。11 は IR, <sup>1</sup>HNMR, 元素分析により同定した。

次に 11 の反応性に関する予備的な実験としてトリルアセチレンとの反応を行った。11 を THF 中過剰量のトリルアセチレンで処理すると、二核サイト上でのアセチレン二分子のカップリング反応が進行し、二核メタラシクロペンタジエン錯体 12 がほぼ定量的に得られた (Scheme 3)。X線解析の結果、二分子のアセチレンはルテニウム原子と五員環メタラシクロペンタジエンを形成し、環内の四つの炭素により隣接するコバルト原子に π 配位しているこ

とが明らかとなった。この際、コバルトとメタラシクロペンタジエンを形成した化合物は全く生成せず、金属の反応性の差が如実に現れている点が興味深い。

### 今後の課題と発展

本研究により、中心金属の種類や酸化状態、配位子の種類や数を分子レベルで制御しつつ同一分子内に複数のロジウム、イリジウム、ルテニウム、コバルト原子を有する新規多核錯体の合成手法が確立しつつある。1年という限られた研究期間内であるため、新規多核錯体の創成に大部分の時間を費やさざるを得なかったが、新しい多核金属反応場として数々の新規化合物の合成に成功したことは、これら多核錯体上での有機分子と特異的変換反応を開拓するにあたり、重要な基盤となることはまちがいない。今後は本研究で得られた知見を基に新規多核錯体上での反応性、特に新規炭素-炭素結合生成反応に関して精力的に取り組みたいと考えている。

### 発表論文リスト

1. "Synthesis, Structure and Reactivity of Novel Amido-Bridged Dinuclear Rhodium and Iridium Complexes" Matsuzaka, H.; Ariga, K.; Kamura, T.; Kitagawa, S. *J. Inorg. Biochem.* 1997, 67, 441.
2. "Novel Amido-Bridged Dinuclear Ir(III) and Ir(II) Complexes. Synthesis and Characterization of {Cp\*Ir(μ<sub>2</sub>-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R-*p*)<sub>3</sub>IrCp\*}Cl (Cp\* = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>; R = Me, H, Cl, CF<sub>3</sub>), [Cp\*Ir{(μ<sub>2</sub>-NH)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-1, 8}(μ<sub>2</sub>-X)IrCp\*]X (X = Cl, Br), Cp\*Ir{(μ<sub>2</sub>-NH)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-1, 8}IrCp\*, and [Cp\*Ir{(μ<sub>2</sub>-NH)<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-1, 8}(μ<sub>2</sub>-H)IrCp\*]O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>" Matsuzaka, H.; Ariga, K.; Kase, H.; Kamura, T.; Kondo, M.; Kitagawa, S.; Yamasaki, M. *Organometallics* in press.

Scheme 3

