

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05088

研究課題名(和文)ペアレントCpを支持配位子とする配位不飽和多核ルテニウム錯体の創成と機能開拓

研究課題名(英文)Preparation and Reactivity of Coordinatively Unsaturated Parent Cyclopentadienyl Ligandolynuclear Ruthenium Complexes bearing Pare

研究代表者

松坂 裕之(Matsuzaka, Hiroyuki)

大阪公立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50221586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ペアレントCpまたは1,2,4-トリ-tBu-シクロペンタジエニル(Cp‡)を支持配位子とする一連の新規配位不飽和多核ルテニウム錯体の系統的な合成手法を確立し、各種分光法とX線解析によりそれらの構造の詳細を明らかにした。さらにこれらの配位不飽和サイト上にパラジウム及び銅フラグメントをとりこんだ新規異種金属多核錯体が得られることを見出し、各種分光法とX線解析によりそれらの構造の詳細を明らかにした。これらのうちRu4Pd骨格を有する多核サイト上でメチレンユニットとアルキニル基との間の新たな炭素炭素結合形成反応が進行し、架橋プロパラギリデン錯体が生成することも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同一分子内の隣接した位置に2つのルテニウム原子を含む新しいタイプの錯体を合成する手法を確立し、それらの構造を各種分光法及び単結晶X線解析により明らかにした。本研究で得られた新規錯体はルテニウム上が配位不飽和な状態となっており、その不飽和サイトにパラジウム及び銅フラグメントをとりこんだ新規異種金属多核錯体が得られることも判明した。これらのうちRu4Pd骨格を有する多核サイト上でメチレンユニットとアルキニル基との間の新たな炭素炭素結合形成反応が進行し、架橋プロパラギリデン錯体が生成することも見出した。

研究成果の概要(英文)：A series of novel coordinatively unsaturated polynuclear ruthenium complexes bearing a parent Cp or 1,2,4-tri-But-cyclopentadienyl (Cp‡) ligand were selectively synthesized in moderate to high yield and have been spectroscopically and crystallographically characterized. A palladium and a copper fragment were readily incorporated to these coordinatively unsaturated site to form mixed-metal clusters, which have been defined by X-ray crystallography. Novel carbon-carbon bond formation between a methylene unit and an alkynyl fragment proceeded on the Ru4Pd cluster to form a bridging propargylidene complex, which has been crystallographically characterized.

研究分野：有機金属化学

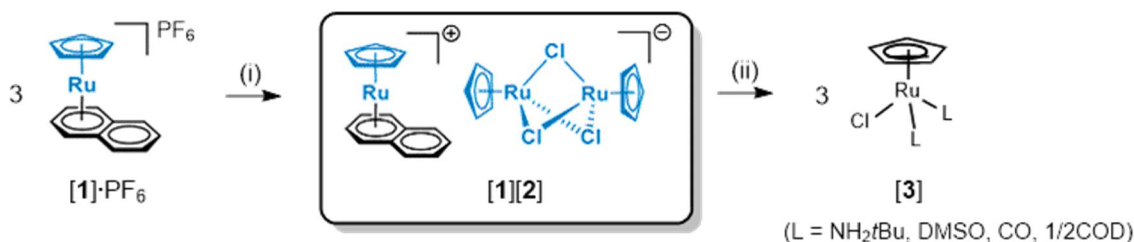
キーワード：ルテニウム 配位不飽和 多核錯体 メチレン メチリジン プロパラギリデン イミド 異種金属多核錯体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Cp*₂Ru クロリド錯体 [Cp*₂RuCl(μ-Cl)]₂ (A)¹ および [Cp*₂Ru(μ₃-Cl)]₄ (B)² (Cp* = η⁵-C₅Me₅) から誘導される低原子価配位不飽和多核 Cp*₂Ru 錯体は、各種有機分子の変換反応における触媒前駆体や活性中間体として注目されている化合物である。Cp 環上に Me 基よりもさらにかさ高い置換基が導入された [Cp[^]Ru(μ-Cl₂)]₂ (Cp[^] = η⁵-1-methoxy-2,4-di-tert-butyl-3-neopentyl-cyclopentadienyl)³、[Cp⁺Ru(μ-Cl₂)]₂ (Cp⁺ = η⁵-1,2,4-tri-tert-butylcyclopentadienyl)⁴ も設計・合成され、これらからも一連の配位不飽和多核 Ru 錯体が得られている。一方で、上述の多置換 CpRu クロリド錯体に対応する、構造が明確で出発物質として活用可能なペアレント CpRu クロリド錯体の合成手法は確立されておらず、配位不飽和多核 CpRu 錯体の化学は事実上未開拓の研究分野であった。本研究の準備段階において我々は、η⁶-ナフタレン Ru(II)錯体 [CpRu(η⁶-C₁₀H₈)] [PF₆]⁻ を 1 当量の [n-Bu₄N]Cl と反応させることにより、イオン対型錯体 [CpRu(η⁶-C₁₀H₈)] [CpRu(μ-Cl₃)RuCp] [1][2] が得られる (84%) ことを見出すとともに、[1][2] が 3 当量の “CpRuCl” の合成等価体として機能し、一連の中性 2 電子供与配位子と速やかに反応して CpRuClL₂ (3; L = NH₂tBu, DMSO, CO, 1/2COD) をほぼ定量的に与えることも明らかにしていた (Scheme 1)。



Scheme 1 (i) 3[n-Bu₄N]Cl (ii) 6NH₂tBu

2. 研究の目的

本研究の準備段階に於いて得られていた上述の予備的な知見をふまえ、[1][2] を出発原料として活用することで、ペアレント Cp を支持配位子とする一連の低原子価配位不飽和多核ルテニウム錯体を新規に合成する。さらに、これら多核サイト上への有機、無機および有機金属基質分子の取り込みと多核錯体上での反応開拓に集中的にとりくみ、基質分子の結合状態と変換反応の詳細を実験面から分子レベルで明らかにする。これらを通して、新たな有機ルテニウム錯体の化学の進展と、より高活性かつ高選択性を有する新触媒の設計に資することを目的とした。

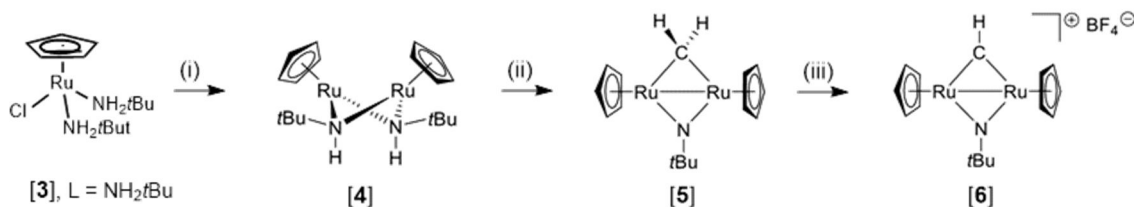
3. 研究の方法

(1) [1][2] のクロリド配位子を、アミド、イミド、オキソ、アルコキソ、チオラート等で置換することにより、新たに導入された架橋配位子により安定化された一連の低原子価配位不飽和多核 CpRu ルテニウム錯体を合成する。また、これら配位不飽和多核サイト上に他の金属フラグメントを導入し、より高次の分子性多核貴金属反応場を構築する。

(2) (1) で合成した低原子価配位不飽和多核 CpRu ルテニウム錯体上での CO、イソニトリル、H₂、ヒドロシラン、アルキン、アルケン、有機ハロゲン化合物等の基質分子の反応を詳細に検討する。上記多核錯体中の架橋配位子 (アミド、イミド、オキソ等) は、金属中心の高い電子密度を反映し、容易に配位様式を変化させて金属サイト上に基質分子をとりこむとともに、架橋原子上に局在化した非共有電子対による分子内求核攻撃によりクラスター上で基質分子の化学変換を起こすことが予想される。クラスター上への基質分子の結合状態とクラスター上での基質分子の化学量論的変換過程の詳細を X 線解析、NMR をはじめとする各種分光法、理論計算等の錯体化学的手法を駆使して分子レベルで解明する。

4. 研究成果

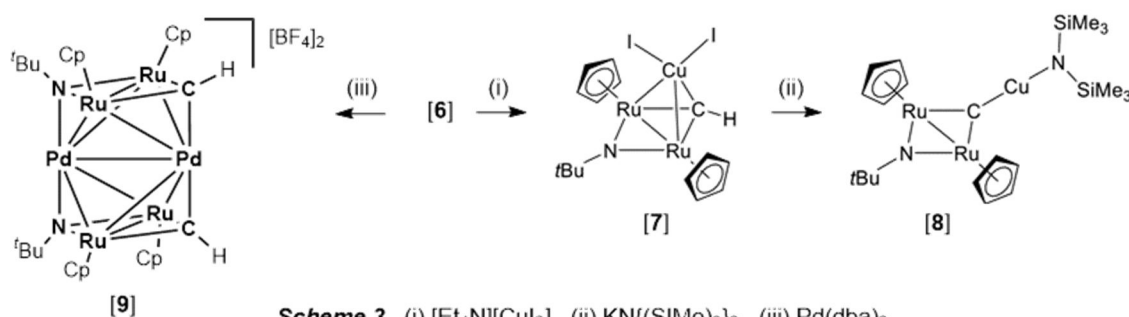
(1) ペアレント Cp を支持配位子とする低原子価配位不飽和多核ルテニウム錯体の合成
 本研究者が独自に見出した、ペアレント CpRu クロリド錯体等価体であるイオン対型錯体 [1][2] を出発物質として活用し、新たな多核金属反応場としてのペアレント Cp 配位子を有する新規配位不飽和多核ルテニウム錯体の合成、構造決定および反応性の解明にとりくんだ。[1][2] と NH₂tBu とから得られる CpRu(NH₂tBu) (3) を LiNH₂tBu で処理すると配位不飽和 2 核ルテニウムビスアミド錯体 [CpRu(μ-NH₂tBu)]₂ (4) が得られること、(4) はイミドメチレン錯体 CpRu(μ-CH₂)(μ-NtBu)CpRu (5) へと誘導することができること、さらに (5) はイミドメチリジン錯体 [CpRu(μ-CH)(μ-NtBu)CpRu]BF₄ (6) へと変換できることを見出した (Scheme 2)。5、6 はいずれも X 線解析により構造の詳細を明らかにした。



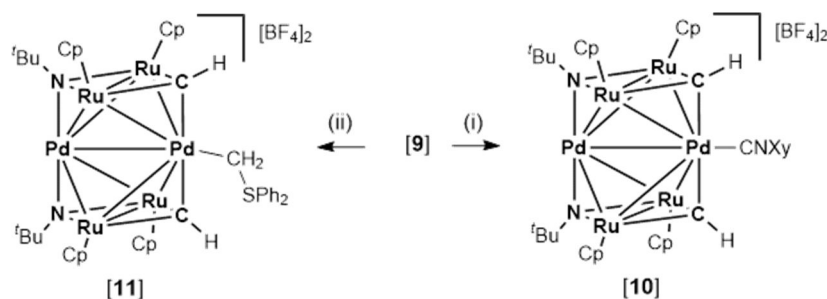
Scheme 2 (i) 2LiNHtBu (ii) Ph₂S=CH₂ (iii) [Ph₃C][BF₄]

(2) (1)で得られた低原子価配位不飽和 2 核ルテニウム錯体上への金属フラグメントの導入による高次多核金属クラスター錯体の合成と反応性

(1)で得られた低原子価配位不飽和 2 核ルテニウム錯体上に新たな金属フラグメントを導入することで、より高次の多核金属骨格の構築をめざして検討を行った。(6)と[Et₄N][CuI₂]との反応により、(6)に CuI₂ フラグメントがとりこまれた Ru₂Cu 異種金属 3 核クラスター (CpRu(μ-NtBu)RuCp)(μ₃-CH)CuI₂ (7)が得られることを見出した。さらに、(7)を KN(SiMe₃)₂ で処理すると、3 核カーバイド錯体(CpRu(μ-NtBu)RuCp)(μ₃-C)Cu{N(SiMe₃)₂} (8)を与えることも判明した。7、8 はいずれも X 線解析により構造の詳細を明らかにした。一方、(6)を 1 当量の Pd(dba)₂ (dba = dibenzylideneacetone)と反応させると、2 個の Pd 原子を 2 分子の 4 が挟んだサンドイッチ構造を有する Ru₄Pd₂ 異種六核クラスター [(CpRu)₄Pd₂(μ₃-CH)₂(μ₃-NtBu)₂][BF₄]₂ (9)が得られた。対アニオンを OTf⁻に交換して X 線解析を行い、一方の Pd に 2 つのイミド窒素が配位し、もう一方の Pd に 2 つのメチリジン炭素および OTf⁻アニオンが配位したサンドイッチ構造の生成を確認した。(Scheme 4)。9 と CNX_y (X_y = 2,6-xylyl)または Ph₂SCH₂ との反応では、2 の Ru₄Pd₂ 骨格を維持した[(CpRu)₄Pd₂(CNX_y)(μ₃-CH)₂(μ₃-NtBu)₂][BF₄]₂ (10)および[(CpRu)₄Pd₂(μ₃-CH)₂(CH₂SPh₂)(μ₃-CH)₂(μ₃-NtBu)₂][BF₄]₂ (11)が生成した。10 は X 線解析により構造の詳細を明らかにした (Scheme 4)。



Scheme 3 (i) [Et₄N][CuI₂] (ii) KN(SiMe₃)₂ (iii) Pd(dba)₂



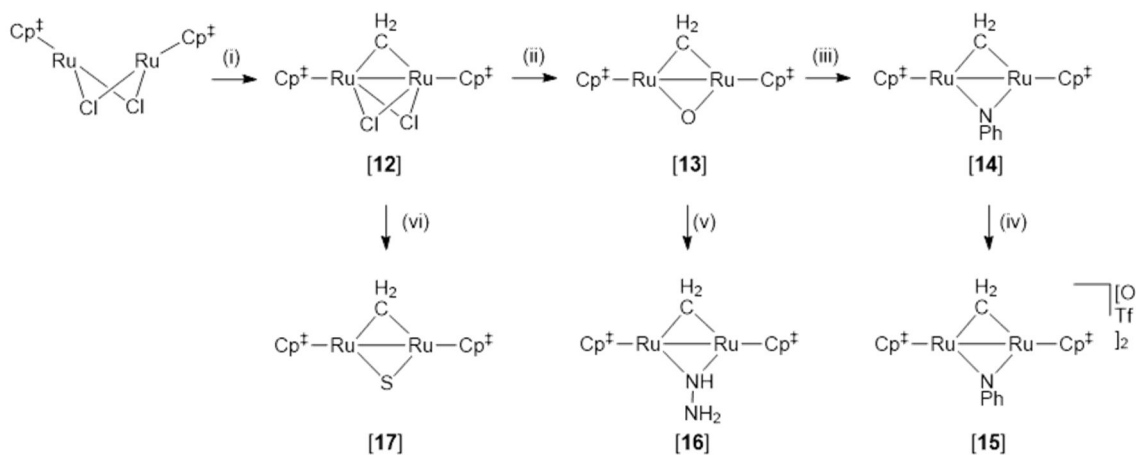
Scheme 4 (i) CNX_y (ii) Ph₂S=CH₂

(3) 1,2,4-トリ-*t*Bu-シクロペンタジエニル (Cp[†])をルテニウム上に導入した低原子価配位不飽和 2 核ルテニウム錯体合成と反応性

これまでに明らかにした Cp および Cp*を支持配位子とする配位不飽和多核ルテニウム錯体の合成と反応性に関する知見をふまえ、よりかさ高い 1,2,4-トリ-*t*Bu-シクロペンタジエニル (Cp[†])をルテニウム上に導入した場合について調査した。

ジクロリド錯体(Cp[†]Ru)₂(μ-Cl)₂を Ph₂SCH₂ で処理すると、ジクロリドメチレン錯体(Cp[†]Ru)₂(μ-Cl)₂(μ-CH₂) (12)が得られた。Cp*や Cp を支持配位子とする 12 の類似錯体はこれまで

に合成されていない。12 を NaOH と反応させるとオキシメチレン錯体(Cp⁺Ru)₂(μ-O)(μ-CH₂) (13) が得られ、13 と NH₂Ph との反応によりイミドメチリジン錯体(Cp⁺Ru)₂(μ-NPh)(μ-CH₂) (14) が生成した。14 を [FeCp₂][OTf] で 2 電子酸化するとイミドメチリジン錯体[(Cp⁺Ru)₂(μ-NPh)(μ-CH)] [OTf]₂ (15) が得られた。また、13 を HOTf 及び NH₂NH₂ と逐次的に反応させるとヒドラジド錯体[(Cp⁺Ru)₂(μ-NHNH₂)(μ-CH₂)] [OTf] (16) が生成した。一方 12 を Li₂S で処理すると 13 に対応するスルフィドメチレン錯体(Cp⁺Ru)₂(μ-S)(μ-CH₂) (17) が得られた (Scheme 5)。13、14、15、17 は X 線解析により構造の詳細を明らかにした。



Scheme 5 (i) Ph₂S=CH₂ (ii) NaOH (iii) NH₂Ph (iv) 2[Cp₂Fe]OTf (v) (1) HOTf (2) NH₂NH₂ (vi) Li₂S

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 竹本真、松坂裕之	4. 巻 52
2. 論文標題 eta6-アレーン錯体の形成を利用した芳香族化合物の触媒の変換	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 5-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kameo, H.; Baba, Y.; Matsuzaka, H.	4. 巻 242
2. 論文標題 Catalytic Stannane - Fluorine Activation Triggered by Pd - Sn - F Interaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 116504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2023.116504	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kameo, H.; Tanaka, Y.; Shimoyama, Y.; Izumi, D.; Matsuzaka, H.; Nakajima, Y.; Lavedan, P.; Gac, A. L.; Bourissou, D.	4. 巻 62
2. 論文標題 Square-Planar Anionic Pt(0) Complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 451-458
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202301509	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohata, J.; Teramoto, A.; Fujita, H.; Takemoto, S.; Matsuzaka, H.	4. 巻 143
2. 論文標題 Linear Hydrocarbon Chain Growth from a Molecular Diruthenium Carbide Platform	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 16105-16112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06586	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kameo, H.; Izumi, D; Matsuzaka, H.	4. 巻 not available
2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Bonding Properties of Hypercoordinate Triorganotin Compounds Featuring Three O Sn Interactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 2539-2545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202100334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujita, H.; Takemoto, S.; Matsuzaka, H.	4. 巻 11
2. 論文標題 Tin-Ruthenium Cooperative Catalyst for Disproportionation of Formic Acid to Methanol	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 7460-7466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01344	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kameo, H.; Mushiake, A.; Isasa, T.; Matsuzaka, H.; Bourissou, D.	4. 巻 57
2. 論文標題 Pd/Ni-Catalyzed Germa-Suzuki Coupling via Dual Ge-F Bond Activation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 5004-5007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01392K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takemoto, S.; Yoshii, K.; Yamano, T.; Tsurusaki, A.; Matsuzaka, H.	4. 巻 57
2. 論文標題 Metal-Metal Multiple Bond Formation Induced by π -Acceptor Lewis Acid Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 923-926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07278H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計14件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 由良圭佑・竹本 真・松坂裕之
2. 発表標題 かさ高いシクロペンタジエニル配位子を有する二核ルテニウムメチレン錯体の合成と反応性
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀川順哉、阪上尚希、木曾彩日、竹本 真、松坂裕之
2. 発表標題 レドックススイッチ機能を有するRu-Pt異種二核p-アリル錯体の合成と反応性
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 泉 大輔、田中悠大、亀尾 肇、松坂裕之
2. 発表標題 -電子受容性ボラン配位子を有するアニオン性 Pt(0) および Pd(0) 錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大橋竜馬、辻脇実那、竹本 真、松坂裕之
2. 発表標題 ルテノジチオエーテル及びルテノジチオールを利用した異種多核錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松田光二、山本大貴、亀尾 肇、松坂裕之
2. 発表標題 シアノカルバニオン配位子を有する 共役系ニッケル錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大石貴太、虫明陽大、亀尾 肇、松坂裕之
2. 発表標題 パラジウム錯体を用いた ゲルマニウム - 炭素結合のアリール化
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河原陽乃介、北村功樹、亀尾 肇、松坂裕之
2. 発表標題 パラジウム錯体を用いたケイ素-アルコキシ結合のアリール化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小関大輝、竹本 真、松坂裕之
2. 発表標題 金属をテンプレートとするメチリジンクラスターの集積化と炭素 炭素結合形成反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 虫明陽大、亀尾 肇、松坂裕之
2. 発表標題 ホスフィンを配向基とするケイ素 メチル結合の触媒的アリール化
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤智大、竹本 真、松坂裕之
2. 発表標題 炭素配位子を頂点に有するキュバン型ルテニウム硫黄クラスターの合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川地 奏、辻脇実那、北所幸奈、西村美那子、竹本 真、松坂裕之
2. 発表標題 Ru-Ir およびRu-Rh 異種 2 核錯体を触媒とするアリルアルコールのC-O水素化分解および電解還元
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本大貴、亀尾 肇、松坂裕之
2. 発表標題 ニッケル錯体を用いた四級炭素間の炭素-炭素単結合の切断
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 亀尾 肇・虫明陽大・山本大貴・池田耕己・井笹智仁・松坂裕之
2. 発表標題 Pd/Ni触媒によるフルオロシラン及びフルオロゲルマンを用いたカップリング反応の開発
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田裕成・竹本 真・松坂裕之
2. 発表標題 ギ酸の不均化を利用したメタノール合成のためのスズ ルテニウム協同触媒の開発
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kawano, Y.; Koe, J.; Matsuzaka, H.; Mizuta, T.; Nakazawa, H.; Okazaki, M.; Osakada, K.; Ueno, K.	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Royal Chemical Society	5. 総ページ数 283
3. 書名 Organometallic Chemistry	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関