

# ルテニウムカーバイド錯体を起点とする直鎖状炭素鎖成長反応

竹本 真\*  
松坂 裕之\*

## *Linear Carbon Chain Growth Reactions of Ruthenium Carbide Complexes*

Shin Takemoto\* and Hiroyuki Matsuzaka\*

The selective formation of linear hydrocarbon chains from C1 monomers is the most intriguing part of the Fischer-Tropsch (FT) reaction. This process has been proposed to involve surface-bound metal carbide, methyldiyne, and methylene species as the pertinent monomers and different types of surface hydrocarbyl groups as possible propagating groups. Previous studies on the coupling reactions of these C1 units on homogeneous organometallic systems produced only non-propagating C-C coupling events, leaving the chain propagation models extremely elusive. We have been investigating the chemistry of ruthenium carbide complexes derived from the coordinatively unsaturated dinuclear ruthenium methylene complex  $[(Cp^*Ru)_2(\mu-NPh)(\mu-CH_2)]$  ( $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ ). Herein we describe (i) the synthesis of the dinuclear bridging carbide complex  $[(Cp^*Ru)_2(\mu-NPh)(\mu-C)]$  and (ii) its use for the development of the first homogeneous model of the chain propagation step of the FT reaction. This model reaction is initiated by a C+CH<sub>2</sub> coupling and propagates via a consecutive C=CHR+CH<sub>2</sub> coupling and hydrogen shifts to form linear C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H chains.

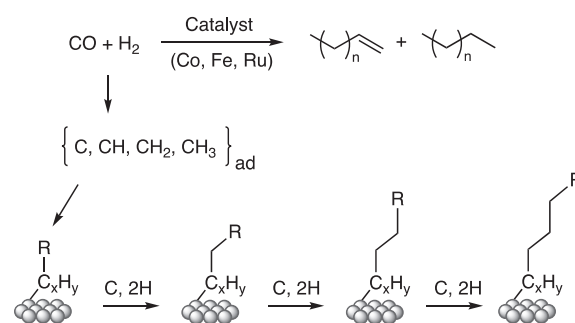
**Key words:** carbide complex, methylene, vinylidene ligand, Fischer-Tropsch reaction, chain propagation, ruthenium complex, reaction mechanism, sulfonium ylide

### はじめに

鉄、コバルト、ルテニウムなどの不均一系金属触媒上で一酸化炭素と水素を反応させると、主に直鎖状の1-アルケンおよびアルカンが生成する<sup>1,2)</sup>。この反応は、フィッシャー・トロプシュ (FT) 反応と呼ばれ、石炭や天然ガス、バイオマスを液体の炭化水素に変換する方法として工業的に利用されてきた。

FT 反応の生成物は Anderson-Schulz-Flory 分布に従う。これは、触媒表面上で CO と H<sub>2</sub> から生じる炭化水素基 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>R が同じ形式の C-C 結合形成反応を繰り返すことで炭素鎖が成長することを示している (スキーム 1)。近年、この炭素鎖成長反応が計算化学的に研究され、金属表面の幾何構造や被覆率の違いを反映した様々な反応機構が提案されている。例えば Hu らは、ルテニウム表面のステップにおいて、C+CR → CCR および CCR+2H → C(CH<sub>2</sub>)R という 2 つの単位反応を繰り返す機構がエネルギー的に最も有利であることを報告し

た<sup>3)</sup>。一方、Comas-Vives らは、CO で被覆されたルテニウム表面ではテラスでのメチレンとカルベンとのカップリングを含む機構 [CH<sub>2</sub>+CHR → CH<sub>2</sub>=CHR → CH-(CH<sub>2</sub>)R] が優先するとの結果を報告している<sup>4)</sup>。



Scheme 1 The Fischer-Tropsch reaction and the proposed chain propagation process.

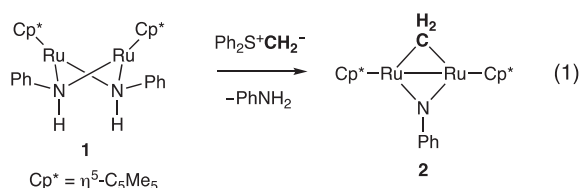
一方、有機金属多核錯体を金属表面のモデルとして捉え、FT 反応の機構を分子レベルで理解しようとする研究が行われてきた<sup>5-8)</sup>。特に、カーバイド、メチリジンおよびメチレン配位子は FT 反応における C1 モノマーのモデルとして注目され、分子性の有機金属クラスター上でのこれらの配位子がかかわる様々な C-C および C-H 結合形成反応が明らかにされている。しかしながら、それらの反応のほとんどは単発の結合形成過程を観測し

\* 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻 (599-8531 堺市中区学園町 1-1)

\* Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University (Sakai 599-8531, Japan)

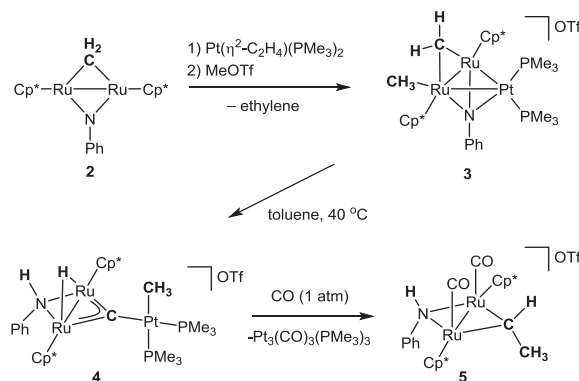
たものにとどまっておき、FT反応における連鎖成長過程のモデルとみなせるような同一形式の $C_n + C1$ 結合形成反応の繰り返しを基盤とした直鎖状炭素鎖成長反応を実現した系は見出されていなかった。これは、FT触媒のモデルとされてきた有機金属クラスターのほとんどが配位飽和なカルボニルクラスターであり、分子内の隣接する配位座にC1配位子と $C_n$ 配位子を配置することが合成上困難であったこと、また、連鎖成長反応を再現するために必要なC1種(例えば $CH_2$ )の供給源となる適切な試薬がなかったことが主な原因であると考えられる。

我々は、分子変換場としての多核錯体の機能に着目し、特に配位不飽和な低原子価金属からなる多核錯体の合成と反応性に関する研究に取り組んできた。その過程で我々は、スルホニウムイリド( $Ph_2S^+CH_2^-$ )をメチレン化試薬とすることで配位不飽和な二核ルテニウムメチレン錯体2を合成できることを見出した(式1)<sup>9-12)</sup>。この反応では、配位不飽和な二核架橋ビスアミド錯体1にメチレン配位子が導入された後に1分子のアニリンが脱離することで配位不飽和なイミド錯体が得られている。これは、 $\pi$ 供与性の架橋イミド配位子が配位不飽和なルテニウム中心を効果的に安定化していることを示している。



FT反応に関連したメチレン錯体2の反応性を探索する過程で、我々は2に白金フラグメントを導入した異種三核クラスター3の興味深い反応を見出した(スキーム2)<sup>13,14)</sup>。クラスター3は、分子内に隣接したメチルおよびメチレン配位子の間でC-C結合形成を起こすことが期待されたが、クラスター3をトルエン中で穏やかに加熱すると、メチレン配位子の2つのC-H結合が切断され、カーバイド配位子を有する三方平面構造のクラスター4がほぼ定量的に生成した。これは、金属表面上でメチレンがメチリジンおよびカーバイドへと容易に分解することを示した理論計算の結果を分子レベルで実験的に再現した結果として興味深い<sup>15)</sup>。クラスター4は、分子内の隣接する位置にカーバイド、メチルおよびヒドリド配位子を有しており、金属表面でのこれら化学種の反応性を探るためのモデルになると考えられた。そこで、4に一酸化炭素を作用させたところ、これら3つの配位子の間の結合形成が誘起されることがわかった(スキーム2)<sup>14)</sup>。クラスター3から4を経て5に至る一連の反応は、メチレン配位子よりもカーバイドあるいはメチリ

ジン配位子の方が隣接するメチル基とのC-C結合形成を起こしやすいことを示している。これは、FT反応における表面C1種の相対的な反応性を比較する上での有用な知見を与えると同時に、それらの結合形成反応が一酸化炭素の配位により促進されることを示唆する結果として興味深い。



Scheme 2 Synthesis and reaction of  $Ru_2Pt$  carbide cluster 4.

ところで、クラスター4に含まれる三方平面構造のカーバイド配位子は、3つの遷移金属に結合した $sp^2$ 炭素の初めての例であり、その結合状態には大変興味もたれた。単結晶X線構造解析(図1)から得られた結合長と分子軌道計算の結果より、この炭素は三方平面に垂直な2p軌道への $\pi$ 逆供与を受けることで2つのルテニウムと多重結合性を帯びた結合を形成している一方で、白金とは単結合を形成していることが示唆された。これは、クラスター4に含まれる二核ルテニウムカーバイドフラグメント $\{(Cp^*Ru)_2(\mu-H)(\mu-NPh)(\mu-C)\}$ が、*N*-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)のような求核的な一重項カルベンに類似した電子構造をもっていることを示唆している。

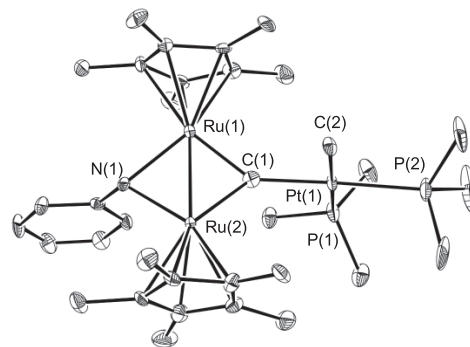


Fig. 1 ORTEP drawing of the cationic part of 4.

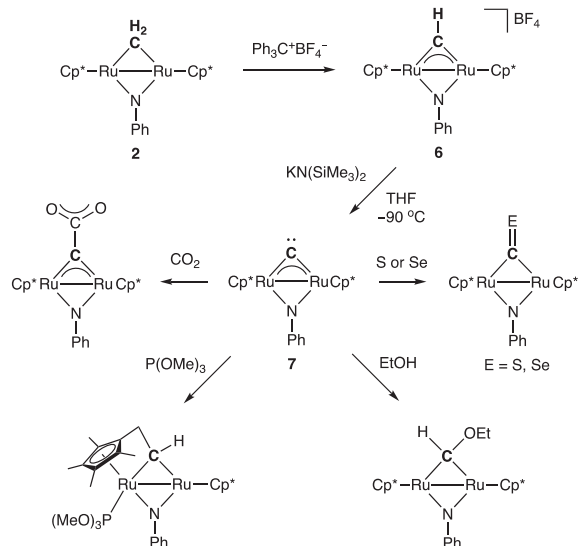
この着想のもと我々は、白金に結合していない“遊離のカルベン”と位置づけられる錯体の合成を計画し、二核ルテニウムカーバイド錯体 $[(Cp^*Ru)_2(\mu-NPh)(\mu-C)]$ の合成法を確立した。本稿では、この二核カーバイド錯体の合成と性質について述べるとともに、本錯体とスル

ホニウムイリド( $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ )との反応を起点とした直鎖状炭素鎖成長反応について紹介する。

## 1. 二核ルテニウムカーバイド錯体の合成と性質

1982年にCaseyらは、架橋メチレン配位子を有する二核鉄錯体をトリチル塩と反応させることにより、カチオン性の二核鉄メチリジン錯体を得られることを報告している<sup>16)</sup>。この反応を念頭に、我々は中性のメチレン錯体2をカチオン性のメチリジン錯体へと変換し、その後、メチリジン配位子を脱プロトン化することで目的とする二核カーバイド錯体へと誘導することを検討した。

スキーム3に示すように、メチレン錯体2とトリチル塩との反応によりカチオン性メチリジン錯体6を得た<sup>10)</sup>。錯体6は配位不飽和なルテニウム中心と欠電子性のメチリジン炭素を含んでいるにもかかわらず、短時間でであれば空気中でも扱えるほどの高い安定性をもつ。これは、架橋イミド配位子からの $\pi$ 供与によりルテニウム中心の欠電子性が緩和されるとともに、ルテニウムからメチリジン炭素への $\pi$ 逆供与が促進されているためと考えられる。このように、イミド架橋二核ルテニウムフラグメント $\{(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-NPh})\}$ は欠電子性の架橋炭素中心を効果的に安定化する $\pi$ 供与基として機能することが示唆された。



Scheme 3 Synthesis and reactions of the carbide complex 7.

次に、錯体6の脱プロトン化を検討したところ、塩基として $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ を用い、 $-90^\circ\text{C}$ で反応を行うことにより目的とするカーバイド錯体7が生成することを見出した(スキーム3)<sup>17)</sup>。錯体7は熱的に不安定であり、 $-70^\circ\text{C}$ でも徐々に分解する様子がNMRで確認されたが、 $-80^\circ\text{C}$ でのNMRによる観測および各種基質を用いた捕捉実験によりその生成を確認することができた。

錯体7のカーバイド配位子に由来する $^{13}\text{C}$ NMRシグ

ナルは675 ppmと極めて低磁場に観測された。これは、反磁性の有機金属化合物について観測された $^{13}\text{C}$ 化学シフトとしては最も低磁場のものであると思われる。 $^{13}\text{C}$ 核の遮蔽定数は、常磁性項の寄与を大きく受け、カルベン炭素の場合 $n\text{-}\pi^*$ 遷移エネルギーに反比例することが知られている<sup>18)</sup>。実際、錯体7は一重項カルベンに特徴的な非共有電子対(HOMO)と空の2p軌道(LUMO+3)を炭素原子上に有しており、そのエネルギーギャップは一般的なNHCのものと比較してかなり小さいことがDFT計算から示された(図2)。これは、NHCのアミノ基がカルベン炭素に対して $\sigma$ 求引性基として働くのに対して、錯体7のルテニウムはカーバイド炭素に対して $\sigma$ 供与性基として働くこと、また、カルベン(カーバイド)炭素への $\pi$ 供与が錯体7ではNHCに比べて小さいためと理解できる<sup>19)</sup>。

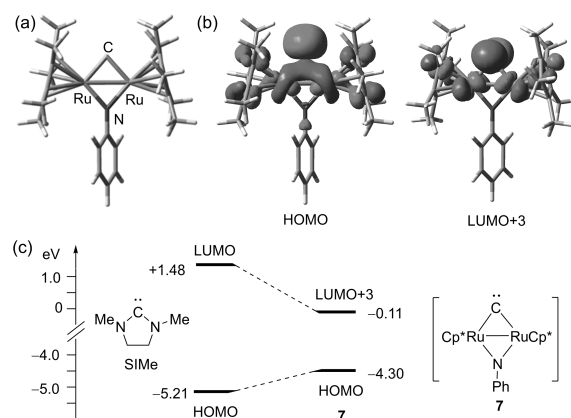


Fig. 2 (a) Computed optimized structure of 7. (b) HOMO and LUMO+3 of 7. (c) Comparison of 7 and NHC (SiMe).

錯体7は、二酸化炭素への求核付加や $\text{sp}^3\text{C-H}$ および $\text{O-H}$ 結合への挿入反応など、求核性と求電子性を併せ持つ一重項カルベンに特徴的な反応性を示した(スキーム3)。また、詳細は割愛するが、錯体7およびその類縁体をNHCライクな炭素ドナー配位子とした遷移金属錯体を合成することも可能である<sup>19)</sup>。

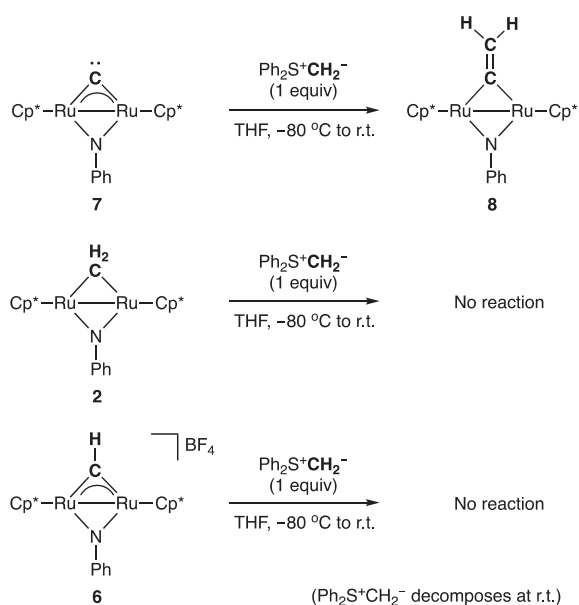
## 2. 二核ルテニウムカーバイド錯体を起点とする炭素鎖成長反応

### 2.1 ビニリデンおよびアレン錯体の生成

ここまで述べてきたように、配位不飽和な二核ルテニウムメチレン錯体2からメチリジン錯体6を経てカーバイド錯体7へと至る合成ルートを確認し、錯体7のカルベンライクな電子状態と反応性を明らかにすることができた。錯体2, 6, 7を合成したことにより、メチレン、メチリジン、カーバイドというFT反応と関連の深いC1種の反応性を共通の二核ルテニウムプラットフォームを用いて比較することが可能になった。そこで我々

は、これらの錯体とメチレン化試剤( $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ )との反応を検討した。

カーバイド錯体 7 と 1 当量の  $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$  を反応させると、 $\text{C}+\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}=\text{CH}_2$  という形式の C-C 結合形成反応が進行し、架橋ビニリデン錯体 8 が得られた(スキーム 4)<sup>17)</sup>。一方、同様の反応条件でメチレン錯体 2 およびメチリジン錯体 6 と  $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$  との反応を行うと、未反応の原料錯体が回収された。7 のカーバイド炭素が求電子性と求核性を併せ持つことが 8 の生成に重要な役割を果たしていることが示唆される。



Scheme 4 Reactivity of 2, 6, and 7 toward  $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ .

次に、C3 ユニットの生成を期待してビニリデン錯体 8 とイリド( $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ )との反応を検討したところ、 $\text{C}=\text{CH}_2+\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  という形式の C-C 結合形成反応が進行し、架橋アレン錯体 9 が得られた(式 2)<sup>20)</sup>。単結晶 X 線構造解析により、9 の架橋アレン配位子は中心炭素において屈曲しており ( $\text{C}-\text{C}-\text{C} = 113.1^\circ$ )、非対称な  $\eta^1:\eta^3$  型の配位様式をとっていることがわかった(図 3)。アレン配位子の中心炭素(C1)は  $\text{Ru}_2\text{N}$  平面から外れており、そのため、末端の炭素(C2 および C3)は非等価になっている。結合長は  $\text{C1}-\text{C2} = 1.404(5) \text{ \AA}$ ;  $\text{C1}-\text{C3} = 1.419(5) \text{ \AA}$  であり、単結合と二重結合の中間の値となっている。非対称な  $\eta^1:\eta^3$  配位に対応して、9 は重ベンゼン中で 3 種類のアレン炭素および 4 種類のアレン CH プロトンに帰属される NMR シグナルを示した。室温から  $50^\circ\text{C}$  までの温度範囲においてこれらのシグナルに変化は見られなかったが、スピンの飽和移動法により、2 つの末端  $\text{CH}_2$  ユニットの配置が入れ替わる動的過程の存在が示唆された<sup>20)</sup>。これは、 $\text{Ru}_2\text{N}$  平面を対称面としたアレン配位子の反転によるものと考えられ、DFT 計算に

よりその反転のエネルギー障壁は  $20.4 \text{ kcal/mol}$  と見積もられた。これはスピンの飽和移動法により得られた活性化ギブス自由エネルギー ( $19.4 \text{ kcal/mol}$ ) とほぼ一致している。

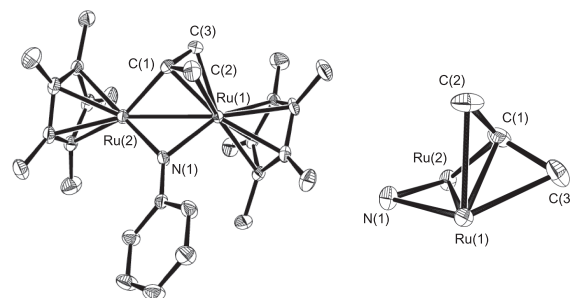
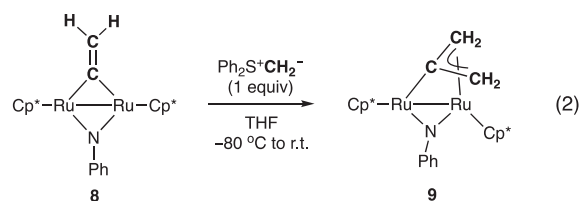
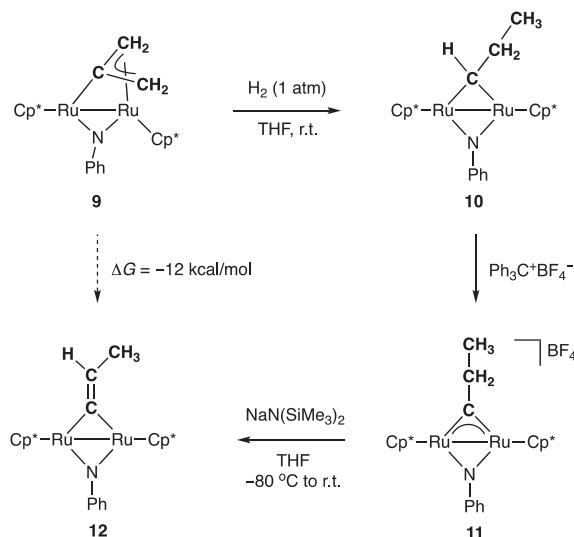


Fig. 3 ORTEP drawing of 9.

## 2.2 アレン配位子の水素化と形式的な脱水素化によるビニリデン配位子への異性化

アレン錯体 9 からの、さらなる炭素鎖伸長を検討する過程で、錯体 9 を常圧の水素ガスと反応させたところ、定量的に架橋プロピリデン錯体 10 が得られることを見出した(スキーム 5)。



Scheme 5 Isomerization of 9 to 12 via 10 and 11.

前述のメチレン錯体 2 からメチリジン錯体 6 への変換と同様に、プロピリデン錯体 10 は  $\alpha$  炭素上の水素原子をトリチル塩で引き抜くことによりカチオン性のプロピリジン錯体 11 へと変換された(スキーム 5)。続いて錯体 11 のプロピリジン配位子の  $\beta$  炭素からの脱プロトン

化によりプロペニリデン錯体 12 が得られた(スキーム 5)。このように、アレン錯体 9 は、水素化および形式的な脱水素化反応を経てビニリデン錯体 12 へと異性化することがわかった。今のところ、このような水素化・脱水素化を経ずに 9 を 12 へと変換する経路は見つかっていないが、DFT 計算からこの異性化が発エルゴニック ( $\Delta G = -9.5$  kcal/mol) であることがわかっている。そのため、FT 反応の連鎖成長段階を構成する 1 つの素反応過程としてこのような異性化反応が含まれている可能性は十分にあり得ると考えられる。

### 2.3 $C_n$ ビニリデンから $C_{n+1}$ ビニリデンへの伸長反応

前節までに述べたように、ビニリデン錯体 8 へのメチレンの付加によるアレン錯体 9 の生成とその異性化により、炭素数 3 のビニリデン(プロペニリデン)配位子が生成することが判明した。そこで次に、この一炭素伸長反応を炭素数  $n$  のビニリデン配位子から炭素数  $n+1$  のビニリデン配位子への変換に一般化することを検討した。

プロペニリデン錯体 12 に 1 当量の  $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$  を反応させると、期待したとおり炭素数 4 のアレン錯体 13 が得られた(式 3)。錯体 13 は、4 つの炭素原子がシソイドの構造をとる *cis* 体(図 4)とトランソイドの構造をとる *trans* 体の混合物として得られた(粗生成物中では *cis* : *trans* = 2 : 1, 再結晶により精製した生成物中では *cis* : *trans* = 5 : 1)。13 のアレン配位子は、イミド配位子に近い方の末端炭素(C(2))上にメチル基をもつ配向をとっている。これは、 $\text{Cp}^*$  配位子とアレン上のメチル基との立体反発を避けるためであると考えられる。

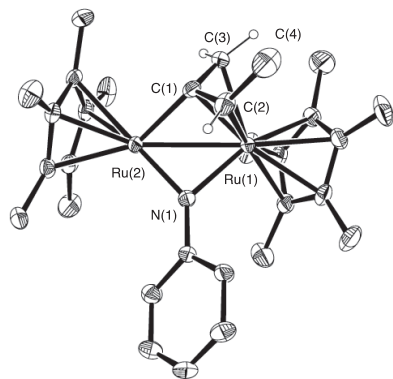
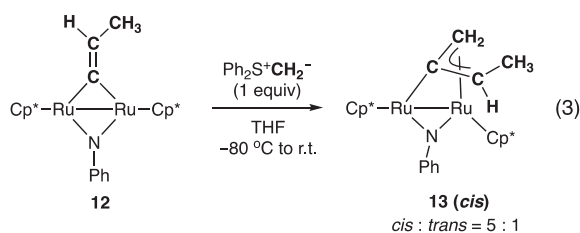
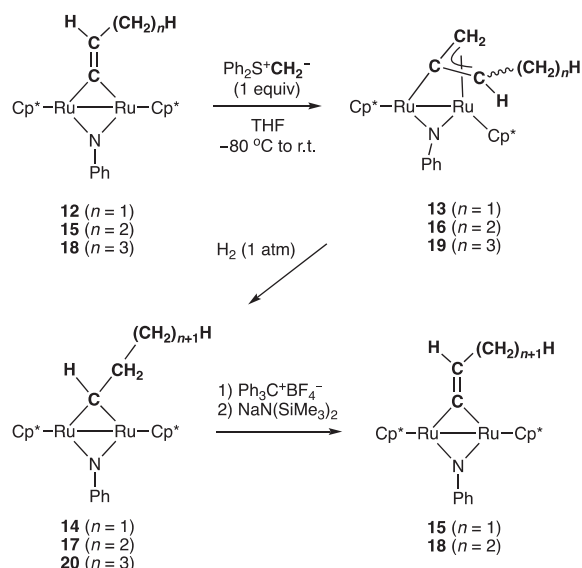


Fig. 4 ORTEP drawing of 13 (*cis* isomer).

錯体 13 は常圧の水素ガス雰囲気下で速やかに水素化され、ブチリデン錯体 14 を与えた。さらに、錯体 14 を

トリチル塩によるヒドリド引き抜きと引き続き脱プロトン化に付すことにより、カチオン性のブチリジン錯体を経て炭素数 4 のビニリデン(ブテニリデン)錯体 15 が得られた。同様にして、ブテニリデン錯体 15 とイリド ( $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ ) との反応を経て炭素数 5 のペンテニリデン錯体 18 が、さらに、錯体 18 とイリド ( $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ ) との反応を経て炭素数 6 のヘキシリデン錯体 20 が得られた(スキーム 6)。



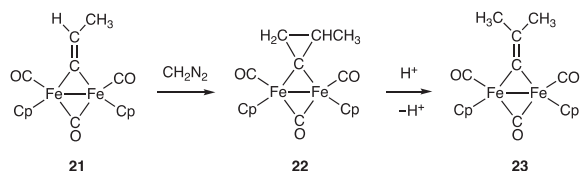
Scheme 6 Chain Propagation of  $C_n$  vinylidene to  $C_{n+1}$  homologue.

以上のように、カーバイド錯体 7 を起点にイリド ( $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ ) をメチレン源とする直鎖状炭素鎖成長反応を実現することができた。この一連の反応において、1 段階目のカーバイド炭素へのメチレンの付加によるビニリデン錯体の生成は連鎖開始反応と位置づけられ、続く  $C_n$  ビニリデン配位子からアレン配位子を経て  $C_{n+1}$  ビニリデン配位子へ至る過程を連鎖成長段階と位置づけることができる。本反応系は、メチレンを C1 モノマーとして直鎖状の炭化水素鎖を選択的に形成させている点と、所与の炭素数をもつ炭化水素基について同形式の単位反応を繰り返すことでメチレン鎖が 1 つ増えた同種の炭化水素基を逐次的に与えるという点において、均一系錯体を用いた FT 反応の炭素鎖成長モデルを提供していると言える。

## 3. 反応機構に関する実験と DFT 計算

### 3.1 ビニリデン錯体とイリドとの C-C 結合形成反応

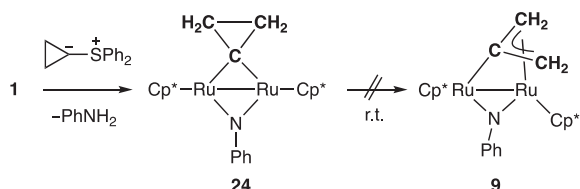
Hoel らは、二核鉄ビニリデン錯体 21 とジアゾメタンとの反応によりシクロプロピリデン錯体 22 を合成している(スキーム 7)<sup>21</sup>。錯体 22 は酸触媒により開環異性化し、ビニリデン錯体 23 を与えるが、この系では分岐



Scheme 7 Branched chain elongation via Fe<sub>2</sub> cyclopropylidene.

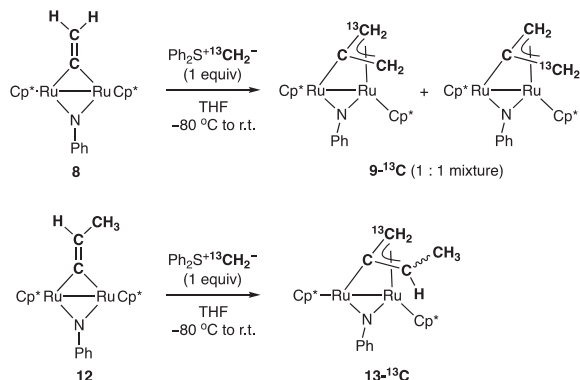
構造をもつビニリデン錯体が生成する<sup>22)</sup>。

このHoelらの報告を踏まえ、我々は、二核ルテニウムシクロプロピリデン錯体 24 をスキーム 8 に示す方法で合成した。錯体 24 は室温で安定に存在し、アレン錯体 9 へと異性化しなかった。このため、前節で述べたビニリデン錯体とイリド(Ph<sub>2</sub>S<sup>+</sup>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>)との反応は、24 のようなシクロプロピリデン錯体を経由しない機構で進んでいると考えられる。



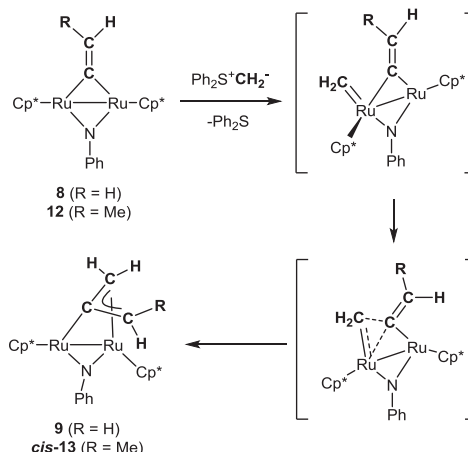
Scheme 8 Synthesis and reactivity of 24.

次に、ビニリデン錯体 8 と <sup>13</sup>C 標識されたイリド(Ph<sub>2</sub>S<sup>+</sup><sup>13</sup>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>)とを反応させたところ、アレン配位子の末端炭素のいずれもがほぼ均等に <sup>13</sup>C 標識されることがわかった(スキーム 9)。一方、プロベニリデン錯体 12 とイリド(Ph<sub>2</sub>S<sup>+</sup><sup>13</sup>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>)との反応では、アレン配位子のメチル基をもたない側の末端炭素に選択的に <sup>13</sup>C が導入された(スキーム 9)。これらの実験結果は、イリドからルテニウムへのメチレン移動と、ルテニウム-ビニリデン炭素結合へのメチレンの挿入を経てアレン配位子が形成される機構を示唆している(スキーム 10)。この機構において、ビニリデン配位子上の置換基 R に対してシスの位置にあるルテニウムにメチレンが配位すると、このルテニウム上の Cp\* 配位子と置換基 R との立体反発が減少する。このことは、アレン錯体 13 が生成する際



Scheme 9 <sup>13</sup>C Labelling study for the synthesis of 9 and 13.

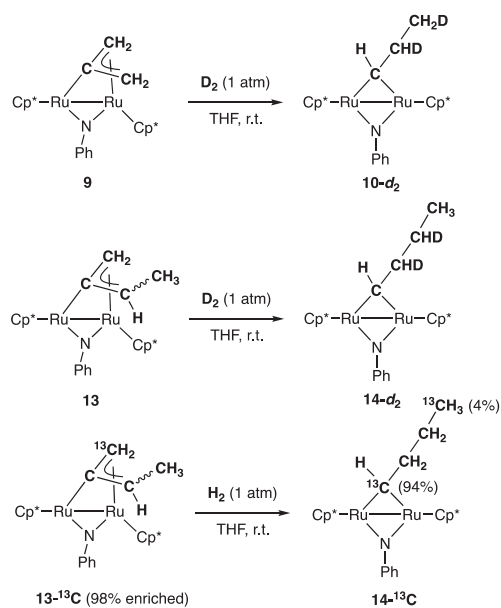
に *cis* 体が *trans* 体よりも優先的に得られる要因になっているものと考えられる。



Scheme 10 Proposed mechanism for the reaction of the vinylidene complexes with Ph<sub>2</sub>S<sup>+</sup>CH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

### 3.2 アレン配位子の水素化反応

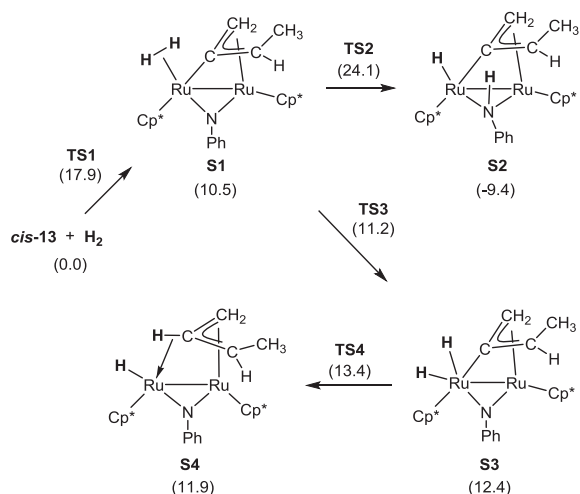
アレン配位子が常温常圧で水素化され 1-アルキリデン配位子へと選択的に変換されることは、本反応系の最も重要な特徴の 1 つであり、連鎖成長により直鎖状炭化水素基を形成するうえでの鍵となっている。この反応の機構についての知見を得るため、重水素ガスを用いた同位体標識実験を行った。その結果、アレン錯体 9 および 13 の重水素化反応において、いずれの場合もアルキリデン配位子の β および γ 炭素上に選択的にはほぼ 1 つずつ重水素が導入されることがわかった(スキーム 11)。さらに、末端炭素が <sup>13</sup>C 標識されたメチルアレン錯体 13-<sup>13</sup>C (<sup>13</sup>C 標識率 98%) を水素化すると、アルキリデン



Scheme 11 Isotope labelling study for the allene hydrogenation.

配位子の  $\alpha$  位が 94%,  $\delta$  位が 4% の割合で  $^{13}\text{C}$  標識されることがわかった(スキーム 11)。

次に、これらの同位体標識実験の結果に矛盾しない反応機構を DFT 計算の助けを借りながら考察した。メチルアレン錯体 **13** は 16 電子の配位不飽和なルテニウム中心を有しており、水素化反応はこのルテニウムへの水素分子の配位により開始するものと考えられる。分子状水素錯体 **S1** の生成に続いて起こりうる反応として、水素分子の酸化的付加と Ru-N 結合上でのヘテロリシスを DFT 計算により比較した(スキーム 12)。その結果、水素分子の酸化的付加はほとんど活性化障壁なく進行するのに対して、Ru-N 結合上でのヘテロリシスが進行するには 24.1 kcal/mol と比較的高エネルギーの遷移状態を経由することがわかった。さらに、水素分子が酸化的付加して生成するジヒドリド錯体 **S3** において、ヒドリドとアレン中心炭素との C-H カップリングもほぼ活性化



Scheme 12 Computed initial steps in the hydrogenation of *cis*-13. Values in parentheses are relative Gibbs free energies in kcal/mol at 1 atm and 298 K.

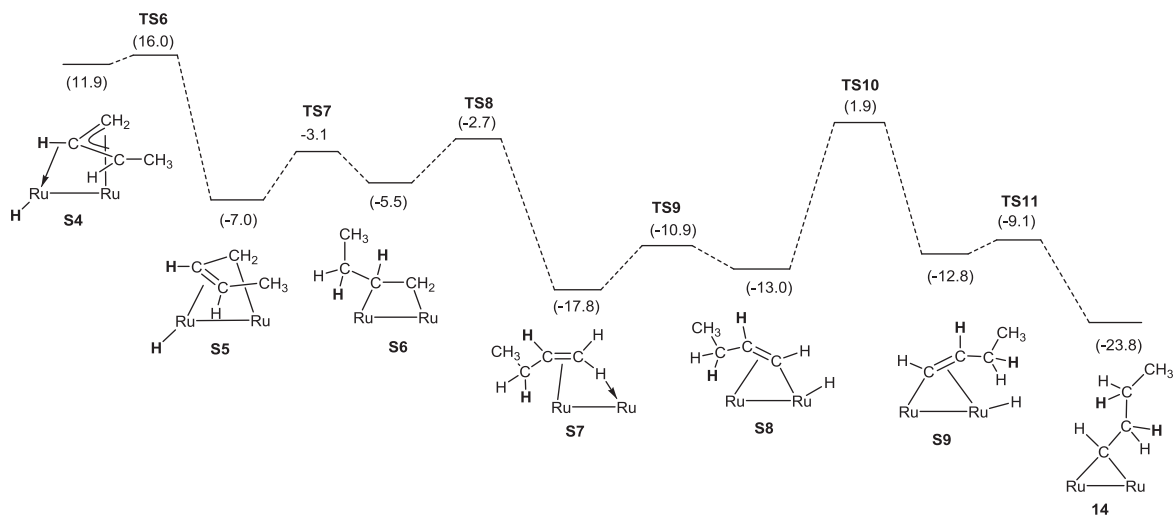


Fig. 5 Computed reaction pathway for the isomerization of the hydride  $\eta^3$ -allyl intermediate **S4** to **14**. Values in parentheses are relative Gibbs free energies in kcal/mol at 1 atm and 298 K.

障壁なく進行することもわかった。これらのことから、アレン配位子の水素化反応は、配位不飽和なルテニウム中心への水素分子の酸化的付加とそれに引き続くヒドリドとアレンとの C-H 結合形成により進行することが示唆された。

さらに計算を進めた結果、ヒドリド・アリル錯体 **S4** が C-H カップリングによりアルケン錯体 **S6** を与え、その後、アゴスティック錯体 **S7** を経由するアルケンの  $\text{sp}^2$  C-H 結合活性化(**S7**  $\rightarrow$  **S8**),  $\eta^1:\eta^2$ -アルケニル配位子へのヒドロメタル化(**S8**  $\rightarrow$  **14**)を経てアルキリデン錯体 **14** が生成することがわかった(図 5)。**S4** から **14** に至る過程の活性化障壁は低く、反応全体での律速段階は、配位不飽和なアレン錯体 *cis*-**13** への水素分子の配位の段階であることが示唆された。この段階の活性化エネルギーが大きいのは、配位不飽和な金属中心がイミド配位子からの  $\pi$  供与により安定化されているためであると考えられる。

DFT 計算を用いて推定した上述の反応機構は、前述のスキーム 11 に示した重水素および  $^{13}\text{C}$  標識実験の結果と一致している。 $^{13}\text{C}$  標識されたメチルアレン錯体 **13** の水素化において、アルキリデン錯体 **14** の  $\delta$  炭素がわずかに (4%)  $^{13}\text{C}$  でエンリッチされるのは、アルケン錯体 **S7** の C=C 結合がアリル機構により移動する副反応が起こるためと考えられる。

## おわりに

本稿では、架橋炭素配位子を有する配位不飽和な二核ルテニウム錯体の合成と、FT 反応のモデルとしての炭素鎖成長反応について述べた。錯体 **2**, **6**, **7** は共通の金属フラグメントにメチレン、メチリジン、カーバイドという FT 反応に関わりの深い C1 配位子を導入した多核錯体の初めての例であり、また、錯体 **7** はカルベンライ

クナ二配位のカーバイド配位子を有する遷移金属錯体の初めての合成例でもある。本研究では、錯体7とメチレン供与体であるイリド( $\text{Ph}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ )との反応を起点とする段階的なC-C結合形成反応を精査し、FT反応における連鎖成長のモデルとなる炭素鎖成長反応を構築した。本反応は、同一形式の $\text{C}_n+\text{C1}$ 結合形成反応を繰り返すことにより、直鎖状の炭化水素基を逐次的に(原理的には任意の鎖長まで)伸長させることが可能であるという点で、単発的なC-C結合形成反応の観測にとどまっていた既存のモデル系とは一線を画すものである。本反応系で最も特徴的なのは、末端炭素で配位した $\eta^1$ : $\eta^1$ -ビニリデン配位子とメチレンとの反応で生じる $\eta^1$ : $\eta^3$ -アレン配位子が極めて容易に水素化され、再び末端炭素で配位した $\eta^1$ : $\eta^1$ -炭化水素基(アルキリデン)が生成される点である。これは、中間体であるアルケン配位子が、隣接する複数の金属中心に配位する際に架橋アルキリデン配位子へと容易に異性化することに起因すると考えられ、このことがFT反応において直鎖状の炭化水素が選択的に生成されることの本質的な要因になっているものと推察される。

謝辞 本稿で紹介した研究成果は、我々の研究室の卒業生である小林睦治氏、森田英伸氏、伊藤貴広氏、増原悠策氏、乾章朗氏、片桐沙百合氏、荻田賢二氏、大下雅樹氏、大島潤博士、藤原裕美氏、寺本滉氏、梅谷健人氏、辻田真之氏、山口昌大氏、石井花氏、藤田裕成氏、小関大輝氏らの努力の賜物であり、誌面をお借りして感謝します。また、本研究の一部は、文部科学省、日本学術振興会、トヨタ自動車株式会社の支援を受けて行われました。ここに深く感謝いたします。

(2021年6月26日受理)

## 文献

- 1) F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.*, **7**, 26(1926)
- 2) P. M. Maitlis, A. de Klerk Eds., *Greener Fischer-Tropsch Processes*, Wiley-VCH(2013)
- 3) Z.-P. Liu, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11568(2002)
- 4) L. Foppa, M. Iannuzzi, C. Copefet, A. Comas-Vives, *ACS Catal.*, **9**, 6571(2019)
- 5) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 117(1982)
- 6) E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **22**, 135(1983)
- 7) “金属クラスターの化学”, 大塚齊之助, 山崎博史編, III-1-1 “Fischer-Tropsch 合成の反応機構と関連した金属クラスターの化学”, 千鯛真信, 学会出版センター, 1986, p 119
- 8) M. J. Overett, R. O. Hill, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.*, **206**-207, 583(2000)
- 9) S. Takemoto, T. Kobayashi, H. Matsuzaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10802(2004)
- 10) S. Takemoto, T. Kobayashi, T. Ito, A. Inui, K. Karitani, S. Katagiri, Y. Masuhara, H. Matsuzaka, *Organometallics*, **30**, 2160(2011)
- 11) S. Takemoto, M. Oshimo, H. Matsuzaka, *J. Organomet. Chem.*, **797**, 60(2015)
- 12) S. Takemoto, H. Ishii, M. Yamaguchi, A. Teramoto, M. Tsujita, D. Ozeki, H. Matsuzaka, *Organometallics*, **38**, 4298(2019)
- 13) S. Takemoto, H. Morita, K. Kamikawa, H. Matsuzaka, *Chem. Commun.*, **2006**, 1328
- 14) S. Takemoto, H. Morita, K. Karitani, H. Fujiwara, H. Matsuzaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18026(2009)
- 15) J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, C. M. Lok, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 6082(2008)
- 16) C. P. Casey, P. J. Fagan, W. H. Miles, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1134(1982)
- 17) S. Takemoto, J. Ohata, K. Umetani, M. Yamaguchi, H. Matsuzaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15889(2014)
- 18) W. A. Herrmann, C. Kocher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 2162(1997)
- 19) S. Takemoto, M. Tsujita, H. Matsuzaka, *Organometallics*, **36**, 3686(2017)
- 20) J. Ohata, A. Teramoto, H. Fujita, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 16105(2021)
- 21) E. L. Hoel, G. B. Ansell, S. Leta, *Organometallics*, **5**, 585(1986)
- 22) E. L. Hoel, *Organometallics*, **5**, 587(1986)

## PROFILE



竹本 真 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻・准教授 博士(工学)  
 [経歴] 2001年東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻修了, 2001年東京大学生産技術研究所機関研究員, 2002年大阪府立大学総合科学部助手, 2005年大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻・助手, 2007年大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻・講師, 2011年4月より現職。  
 [専門] 有機金属化学, 錯体化学。[連絡先] e-mail: takemoto@c.s.osakafu-u.ac.jp



松坂裕之 大阪府立大学大学院理学系研究科分子科学専攻・教授 工学博士  
 [経歴] 1988年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 1988-89年米国ペンシルベニア州立大学博士研究員, 1989年東京大学工学部助手, 1995年東京都立大学理学部助教授, 2001年大阪府立大学総合科学部教授, 2005年4月より現職。[専門] 有機金属化学, 錯体化学。[連絡先] e-mail: matuzaka@c.s.osakafu-u.ac.jp