

面架橋セレニド配位子を有するルテニウム三核クラスターの合成とその構造

Synthesis and Structure of Trinuclear Ruthenium Cluster Containing Face-Bridging Selenido Ligands

溝 部 裕 司*・土 岐 健 一**・桑 田 繁 樹**・干 鯛 眞 信**

Yasushi MIZOBE, Ken-ichi TOKI, Shigeki KUWATA and Masanobu HIDAI

1. はじめに

遷移金属多核化合物は、含まれる複数の同種または異種金属による協働作用により、特異な物性や反応性を示すことが期待される。しかしながら、単核の錯体やバルクの金属・金属化合物については既に詳細な検討が行われてきているのに対して、数個から数十個程度の金属を含むクラスター化合物に関してはこれまで研究例が比較的少なかった。最近になって、X線単結晶構造解析を初めとする多核構造をもつ化合物の同定法が急速に進歩したことや、生体内の様々な金属タンパク・金属酵素の活性部位に遷移金属多核構造が広く存在していることが明らかになり始めたことなどから、遷移金属多核錯体の研究は近年大きな注目を集めている。

我々は、高効率均一系触媒の開発を目的として遷移金属錯体の合成と反応性の検討を行ってきたが、なかでも窒素、二酸化炭素、メタンなどの化学的にきわめて反応性に乏しい小分子の活性化と、それらの窒素または炭素資源としての有効利用をめざした研究に力を注いできた。そして最近、これらのいわゆる不活性小分子を高度に活性化するサイトとして遷移金属多核反応場に着眼し、その設計と合成を行っている。

遷移金属多核錯体としては、後周期遷移金属のカルボニルクラスターが比較的早くから知られており、それらを触媒反応に適用した例もかなり報告されている。しかしながら、これらのクラスターの骨格を構成している金属-金属結合は比較的弱く容易に切断されるため、ほとんどの例において実際の反応条件下ではクラスター構造は保持されおらず、多核構造の持つ特性が発揮されてはいない¹⁾。

そこで我々は、強固な遷移金属多核構造をもつクラスターを合成する目的で、遷移金属との親和性が強く、また高

い架橋能を有する 16 族元素 (カルコゲン) に着眼し、これらを金属間の架橋配位子として含む一連の新規錯体の合成を行ってきた。金属としては、様々な有機反応で高い触媒能を示すことが知られている貴金属を中心として検討を加え、カルコゲンとしてはこれら金属との親和性がよい硫黄、セレンを用いている。硫黄は、貴金属固体触媒の反応サイトに強く吸着して失活させる、典型的な触媒毒であり、そのために均一系触媒の領域においても硫黄配位子を持つ貴金属錯体についてはこれまであまり研究がなされてこなかったが、我々は金属と硫黄の比を適当に制御することにより、反応サイトを残しながら架橋硫黄により遷移金属骨格構造を補強することで、クラスター構造を保持したまま高い活性を示す触媒を作り出すことが可能と考えた。そして実際に、チオラート架橋ルテニウム二核錯体や PdMo_3S_4 キュバン型クラスターなどを用いると、高い効率のもとに特異な触媒反応が進行する例をいくつか明らかにしている²⁾。

本論文では、こうした一連の貴金属-カルコゲニドクラスターの合成研究の過程で得られた、新規な三核ルテニウム-セレニドクラスター $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{CO})_6\{\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}_3]$ (1) について述べる。

2. 実 験

2.1 錯体 1 の合成

窒素下で、トルエン 20 ml 中に $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (216 mg, 0.34 mmol) と Se パウダー (158 mg, 2.0 mmol) を加え、さらにトリベンジルホスフィンの 15%トルエン溶液 (4.7 ml, 2.0 mmol) を加えた後、6時間加熱還流させ、反応終了後、一晚室温で静置した。析出した白色のホスフィンセレニドをロ別した後、ロ液を乾固し、得られた固体を $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{MeOH}$ で結晶化することにより $1 \cdot 1/2 \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を赤色柱状単結晶として単離した (120 mg, 22%)。

*東京大学生産技術研究所 第4部

**東京大学大学院工学系研究科

研 究 速 報

2.2 錯体 1 の X 線構造解析

窒素下でガラスキャピラリー中に封入した 1 の単結晶を用いて、室温にて格子定数の決定と回折データ測定を行った。格子定数は $35^\circ < 2\theta < 40^\circ$ にある回折点 25 個を用いて決定した。強度測定により得られたデータは、吸収補正して計算に用いた。なお、測定終了まで、3 つの標準反射点の回折強度に有意な減衰は認められなかった。

構造の解析は、teXsan プログラムにより行った。重原子の位置をパターソン法により求め、これらを含めた全原子の位置はフーリエ合成とそれにつづくフルマトリックス最小二乗法のサイクルを繰り返すことにより、決定・精密化した。最終的に水素以外の原子の精密化には非等方性温度因子を適用し、また水素原子の位置は計算により求め、最後の最小二乗法による構造の精密化の際に、パラメータを固定したままで計算に加えた。構造解析の詳細を表 1 にまとめて示す。

3. 結果と考察

生体内金属タンパク・金属酵素で最も広く用いられている金属の一つである鉄については、その硫黄化合物に関して既に幅広く研究がなされてきている。一方、その同族のルテニウムの硫黄化合物については余り報告がなかったことから、我々はルテニウムのチオラート架橋二核錯体についてその合成と反応性について、詳細に検討を行ってきた。その結果、例えば $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SR})_2\text{RuCp}^*]$ や $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mu\text{-SR})_2\text{RuCp}^*(\text{H}_2\text{O})]^+(\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ などの錯体上では、強固に結合したチオラート架橋配位子の存在のために、二核構造を保持したままで単核錯体上では見られない特異な反応が進行することを明らかにしてきた³⁾。そしてさらに、チオールのかわりに Li_2S や $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ を硫黄源として用いることで、面架橋スルフィド配位子を持つ三核のクラスター $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Cl})]$, $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-H})]$ などの単離にも成功し、それらのアルキンや一酸化炭素などとの反応性についても報告した⁴⁾。

ここに得られているルテニウム三核クラスターは、それぞれのルテニウム金属周りに、かさ高くかつ強固に結合した Cp^* 配位子を有している。そこで、さらに高い反応性を示すクラスターを合成する目的で、今回、比較的脱離しやすい一酸化炭素を配位子とする三核クラスター $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (2) を原料として用い、そのカルコゲニドクラスター合成を試みた。カルコゲンとしては、硫黄、セレン、およびテルルについて検討を行い、それらのクラスター中への導入法としては、カルコゲン単体と三級ホスフィンとの反応により容易に生成させることのできるホスフィンカルコゲニドを *in situ* に発生させて用いた。

表 1 錯体 1 の X 線構造解析データ

(a) Crystal Data	
formula	$\text{C}_{70}\text{H}_{65}\text{O}_6\text{ClP}_3\text{Se}_2\text{Ru}_3$
fw	1591.78
crystal dimension, mm	0.2 x 0.2 x 0.2
crystal system	triclinic
space group	$\bar{P}1$ (No. 2)
a, Å	14.930(3)
b, Å	21.842(3)
c, Å	12.362(2)
α , °	105.57(1)
β , °	112.86(1)
γ , °	72.18(1)
V, Å ³	3484.7(10)
Z	2
d_{calc} , g cm ⁻³	1.517
F(000)	1590
μ_{calc} , cm ⁻¹	18.42

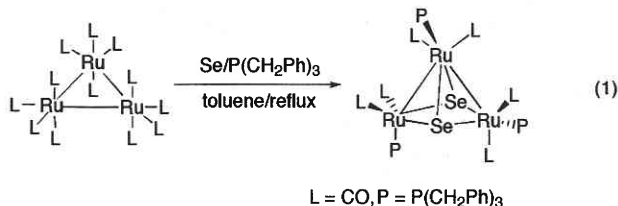
(b) Data Collection and Reduction

diffractometer	Rigaku AFC7R
monochromator	graphite
radiation ($\lambda/\text{Å}$)	Mo K α (0.7107)
$2\theta_{\text{max}}$, °	50.0
scan method	ω - 2θ
scan speed, ° min ⁻¹	16
absorption correction	ψ -scans
transmission factor	0.7519—1.000
no. of unique data	12260
no. of data used	5264 ($I > 3\sigma(I)$)

(c) Solution and Refinement

no. of parameter refined	766
R	0.072
R_w	0.059
max residual, e Å ⁻³	2.12

トルエンまたは THF 溶媒中で、2 と単体の硫黄、セレン、またはテルルを、各種単座または二座三級ホスフィン存在下、様々なモル比で、40°C 程度から還流条件にわたる一連の温度条件で反応させた。そして反応液から再結晶操作により固体として得られた生成物について、IR, NMR, 元素分析などを用いて同定を行った。試みたほとんどの系からは、最終的に純粋な生成物を単離するまでには至らなかったが、トルエン還流条件下で過剰の $(\text{PhCH}_2)_3\text{P}=\text{Se}$ と反応させた系からは、生成物 1 が単結晶として収率 22 %



で得られ (式 1), X 線解析によりその構造の詳細も明らかにできた. 密接に関連するクラスターとしては, 2つのホスフィン配位子を有する $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{CO})_7(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]^{5)}$ および $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2]$ ⁶⁾ が最近単離同定されている.

クラスター 1 の ORTEP 図を図 1 に, また 1 内の主要原子間結合距離と結合角を表 2 に示す. 式 1 に示したように, 原料クラスター 2 は 3つの Ru-Ru 単結合 (1つの長さは 2.8595 Å, 2つは 2.8515 Å) が存在し閉じた三角形の骨格をもっている⁷⁾. 一方, 得られたセレニドクラスター 1 中では Ru(1)-Ru(2) 間が 2.855(3) Å, Ru(1)-Ru(3) 間が 2.852(3) Å とそれぞれ単結合が存在している距離であるのに対し, Ru(2)と Ru(3)の間は 3.828 Å と大きく, 結合的相互作用がない. 2つのセレニド配位子は, 3つの Ru 原子がつくる面の両側から μ_3 配位しているが, いずれにおいても Ru(2)-Se と Ru(3)-Se 結合とはほぼ同じ長さであるが, Ru(1)-Se 結合はこれらよりかなり伸びている. この Ru_3Se_2 骨格構造とその結合パラメータは先に示した 2つの

表 2 錯体 1 の主な結合距離と角度

(a) Bond length (Å)

Ru(1)-Ru(2)	2.855(3)	Ru(1)-Ru(3)	2.852(3)
Ru(1)-Se(1)	2.529(3)	Ru(1)-Se(2)	2.532(3)
Ru(2)-Se(1)	2.492(3)	Ru(2)-Se(2)	2.516(3)
Ru(3)-Se(1)	2.495(3)	Ru(3)-Se(2)	2.510(3)
Ru(1)-P(1)	2.320(7)	Ru(2)-P(2)	2.372(7)
Ru(3)-P(3)	2.305(6)		

(b) Bond angle (°)

Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	84.26(8)	Ru(2)-Ru(1)-Se(1)	54.74(8)
Ru(2)-Ru(1)-Se(2)	55.31(8)	Ru(2)-Ru(1)-P(1)	117.5(2)
Ru(3)-Ru(1)-Se(1)	54.85(8)	Ru(3)-Ru(1)-Se(2)	55.19(8)
Ru(3)-Ru(1)-P(1)	114.2(2)	Se(1)-Ru(1)-Se(2)	78.76(9)
Se(1)-Ru(1)-P(1)	87.0(2)	Se(2)-Ru(1)-P(1)	165.6(2)
Ru(1)-Ru(2)-Se(1)	55.96(8)	Ru(1)-Ru(2)-Se(2)	55.83(8)
Ru(1)-Ru(2)-P(2)	110.3(2)	Se(1)-Ru(2)-Se(2)	79.8(1)
Se(1)-Ru(2)-P(2)	166.2(2)	Se(2)-Ru(2)-P(2)	92.1(2)
Ru(1)-Ru(3)-Se(1)	55.98(8)	Ru(1)-Ru(3)-Se(2)	55.92(8)
Ru(1)-Ru(3)-P(3)	146.2(2)	Se(1)-Ru(3)-Se(2)	79.8(1)
Se(1)-Ru(3)-P(3)	99.2(2)	Se(2)-Ru(3)-P(3)	100.8(2)

類似クラスターの値とよく一致している. 1 の 3つのホスフィン配位子はそれぞれ別の Ru に配位しているが, そのうち Ru(1)に配位した P は Ru(1)と 2つの Se がつくる面上で Se(1)側にあり, Ru(2)に配位した P は Se(2)側に, また Ru(3)に配位した P は 3つの Ru がつくる面上にある. すなわち, 固体状態の 1 の構造は対称性をもたず, 3つのホスフィン配位子は非等価である.

このことは 1 の NMR の測定結果とよく一致する. すなわち, 図 2 に示したように, ¹H NMR では 3つの P(CH₂Ph)₃ 配位子のメチレンプロトンが低温で 3.43 - 3.23 ppm の multiplet と 3.62 および 3.12 ppm の 2つの doublet として, 別々に観測される. これら 3つの等強度のシグナルは, 前者の multiplet が Ru(1)に, 後者の 2つの doublet が Ru(2)と Ru(3)についたホスフィンのメチレン基に帰属される. 一方, 低温の ³¹P NMR スペクトルでは, 3つのほぼ等強度の singlet が 43.8, 40.6, および 32.2 ppm に現れる. このうち 40.6 ppm のシグナルが Ru(1)についたホスフィンに由来すると考えられる. 興味深いことに, 測定温度を室温付近まであげると, ¹H, ³¹P のいずれのスペクトルにおいても Ru(2)と Ru(3)に配位したホスフィンに基づく吸収が coalesce し, この温度領域ではホスフィン配位子と 2つのカルボニル配位子が Ru 周りですばやく交換していることが示唆される.

(1998 年 12 月 17 日受理)

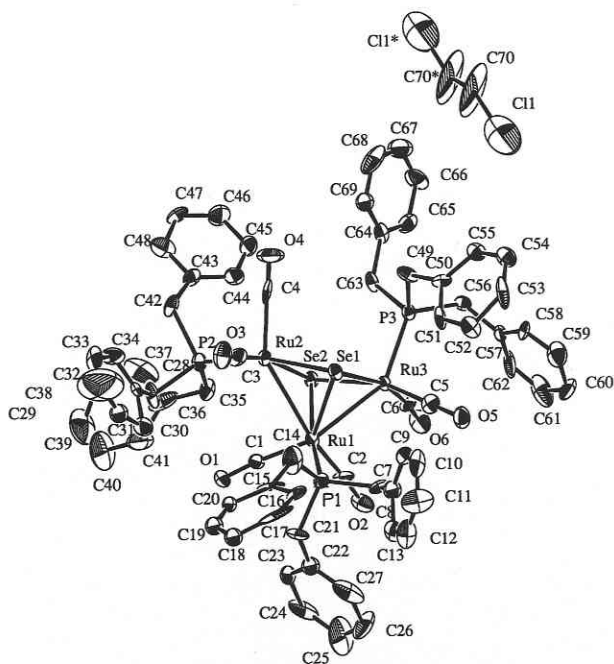


図 1 クラスター 1 の ORTEP 図

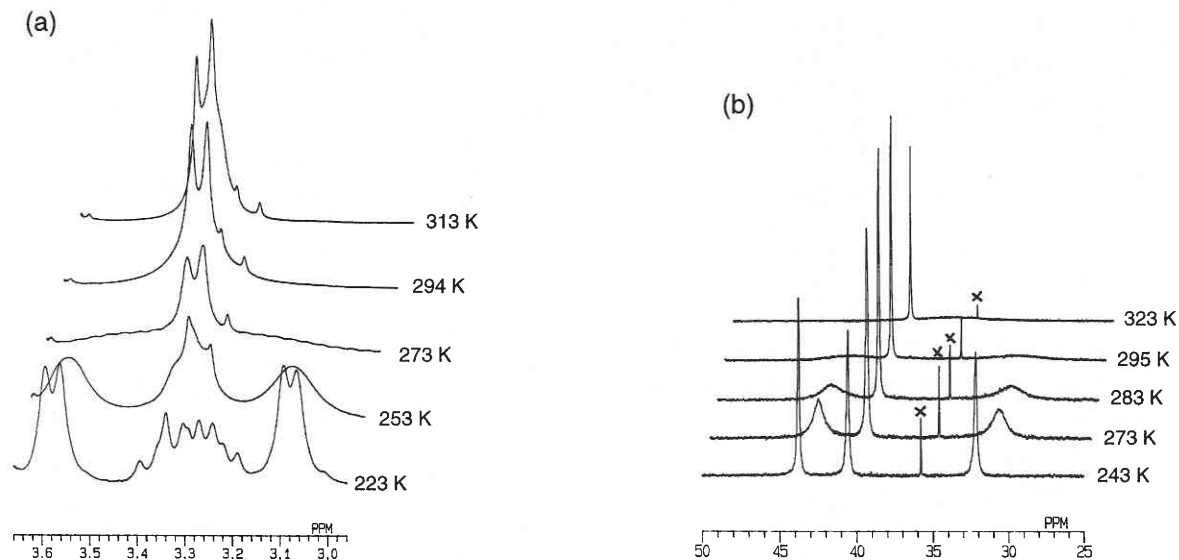


図2 クラスタ-1の温度可変NMRスペクトル (CDCl₃中) (a) ¹H NMR (b) ³¹P {¹H} NMR

参 考 文 献

- 1) 例えば (a) *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; D. F. Shriver, H. D. Kaesz and R. D. Adams, Eds.; VCH, 1990. (b) *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*; R. D. Adams and F. A. Cotton, Eds.; Wiley-VCH, 1998.
- 2) M. Hidai and Y. Mizobe, *Transition Metal Sulfur Chemistry, Biological and Industrial Significance*; E. I. Stiefel and K. Matsumoto, Eds.; American Chemical Society, 1996, Chap. 19.
- 3) 総合論文として M. Hidai, Y. Mizobe and H. Matsuzaka, *J. Organomet. Chem.*, 473, 1 (1994).
- 4) K. Hashizume, Y. Mizobe and M. Hidai, *Organometallics*, 14, 5367 (1995).
- 5) B. F. G. Johnson, T. M. Layer, J. Lewis, A. Martin and P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, 429, C41 (1992).
- 6) P. Baistrocchi, D. Cauzzi, M. Lanfranchi, G. Predieri, A. Tiripicchio and M. T. Camellini, *Inorg. Chim. Acta.*, 235, 173 (1995).
- 7) R. Mason and A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc., (A)*, 778 (1968); M. R. Churchill, F. J. Hollander and J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16, 2655 (1977).