

## Cp\*, *p*-cymene 混合配位子型三核ルテニウムヒドリド錯体の合成と反応性の検討

(東工大物質理工院) ○芝田 悠史・小助川 拓也・高尾 俊郎

Syntheses and Properties of Triruthenium Polyhydrido Complexes Composed of 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl and *p*-Cymene Ruthenium Units (*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuji Shibata, Takuya Kosukegawa, Toshiro Takao

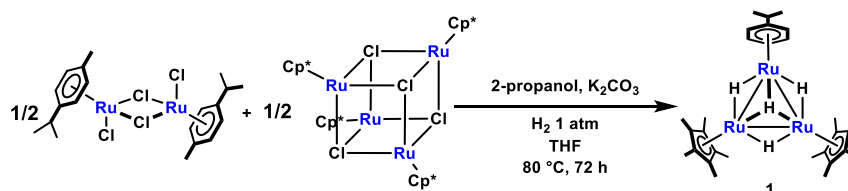
Properties of the polyhydrido clusters can be altered considerably by the substitution of supporting groups due to the different steric hindrance and donating electron numbers to the cluster core. We synthesized trinuclear polyhydrido complexes composed of Cp\* and *p*-cymene ruthenium units. However, these complexes displayed lower reactivity than that of [ $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})_2$ ] due to the steric hindrance arising from the bulky Cp\* groups. In order to increase reactivity, we attempted the introduction of less bulky Cp\* groups instead of the Cp\* groups.

Complex **1** was synthesized in 63% yield by the reaction of [(*p*-cymene)RuCl]<sub>2</sub> with [Cp\*Ru(μ<sub>3</sub>-Cl)]<sub>4</sub> in the presense of base and 2-propanol under a hydrogen atmosphere. Unlike the Cp\* analog, complex **1** was reactive towards various unsaturated hydrocarbons owing to the reduction of the steric hindrance of the supporting ligands.

**Keywords** : Ruthenium; Polyhydrido cluster; Arene ligand

当研究室ではこれまでに pentamethylcyclopentadienyl (Cp\*) 配位子を持つ三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 [ $\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})\}_3(\mu_3\text{-H})_2$ ] が C-H あるいは C-C 結合切断活性を有することを報告してきた<sup>1)</sup>が、支持配位子を Cp\* 配位子からアレーン配位子に置換することで中心金属への供与電子数が変化し、反応性にも変化が生じると予想される。そこで我々は 1,2,4-tri-*tert*-butylcyclopentadienyl (Cp<sup>†</sup>) 配位子と *p*-cymene 配位子を有する三核ポリヒドリド錯体を検討したが、Cp<sup>†</sup> 配位子の嵩高さのために反応性は低下した。本研究では、Cp<sup>†</sup> 配位子よりも立体障害の小さい Cp\* 配位子を導入した新規錯体を合成し、反応性の向上を図った。

2 つのクロライド錯体 [(*p*-cymene)RuCl]<sub>2</sub> と [Cp\*Ru(μ<sub>3</sub>-Cl)]<sub>4</sub> を水素雰囲気下、base/2-propanol の条件で加熱攪拌して新規錯体 **1** を収率 63% で合成した。錯体 **1** は Cp<sup>†</sup> 配位子を用いた錯体とは異なり様々な不飽和炭化水素類に対する活性を示し、支持配位子の立体障害の大きさの違いが顕著に現れる結果が得られた。発表では錯体 **1** とプロトン化を行いカチオン性にした錯体 [(Cp\*Ru)<sub>2</sub>{(*p*-cymene)Ru}(H)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> の合成方法と反応性について述べる。



- 1) Inagaki, A.; Takemori, T.; Tanaka, M.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, No.2