

## 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

(阪府大院理<sup>1</sup>) 小関 大輝<sup>1</sup>・○竹本 真<sup>1</sup>・松坂 裕之<sup>1</sup>

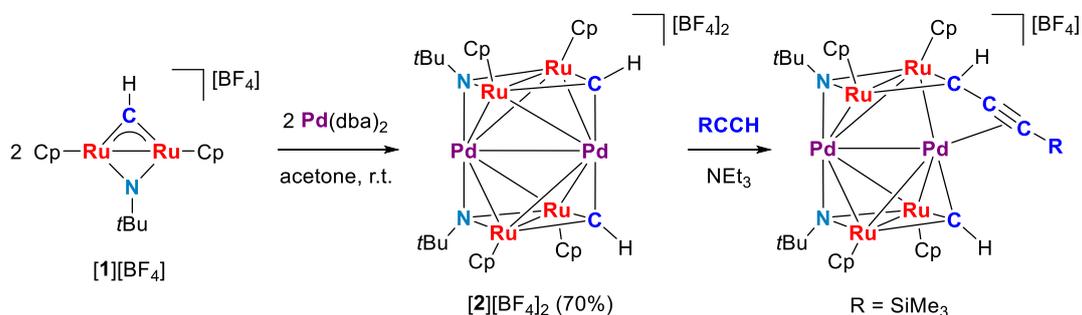
Metal-Templated Assembly of Methylidyne Clusters and Carbon-Carbon Bond Forming Reactions (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) Daiki Ozeki,<sup>1</sup> ○Shin Takemoto,<sup>1</sup> Hiroyuki Matsuzaka,<sup>1</sup>

C-C coupling reactions involving cluster-bound C1 ligands have received interest due to their relevance to the chain growth mechanisms in the Fischer-Tropsch synthesis. We report herein the synthesis, structure, and reactivity of a novel Ru<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> heteronuclear methylidyne cluster [2][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, which features an organometallic sandwich structure resulting from the assembly of diruthenium methylidyne clusters on a dipalladium unit. The palladium atom coordinated by the two μ<sub>3</sub>-methylidyne ligands incorporates several carbon-centered ligands such as CNAr and CH<sub>2</sub>SPh<sub>2</sub> and mediates a C-C coupling reaction between a μ<sub>3</sub>-CH ligand and HC≡CSiMe<sub>3</sub> in the presence of NEt<sub>3</sub>.

**Keywords :** Methylidyne; Carbide; Sandwich Cluster; Ruthenium; Palladium

金属クラスター上での C1 配位子の炭素-炭素結合形成反応は、Fischer-Tropsch 合成における炭素鎖成長機構との関連から注目されてきた。我々は 2 核ルテニウムカーバイド錯体とメチレン化剤 CH<sub>2</sub>SPh<sub>2</sub> との逐次反応による鎖状炭化水素の生成を報告している<sup>1</sup>。本研究では、金属上に集積化した 2 分子の 2 核ルテニウムメチリジン錯体を C1 源とする炭素-炭素結合形成反応を試みた。

2 核メチリジン錯体 [1][BF<sub>4</sub>] を 1 当量の Pd(dba)<sub>2</sub> (dba = dibenzylideneacetone) と反応させると、2 個の Pd 原子を 2 分子の 1<sup>+</sup> が挟んだサンドイッチ構造を持つ Ru<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub> 異種 6 核クラスター [2][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> が収率 70% で得られた。[2][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> と CNXy (Xy = 2,6-xylyl) または CH<sub>2</sub>SPh<sub>2</sub> との反応では、[2][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> のメチリジンと結合した Pd 上にこれらの炭素配位子が導入された。一方、[2][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> と HC≡CSiMe<sub>3</sub> とを塩基存在下に反応させると、炭素-炭素結合形成を経て架橋プロパルギリデン配位子 HCC≡CSiMe<sub>3</sub> が形成されることが分かった。



1) Ohata, J.; Teramoto, A.; Fujita, H.; Takemoto, S.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16105; 竹本真, 松坂裕之, 有機合成化学協会誌, **79**, 1136 (2021).