

## 2 本脚ピアノ椅子型 Rh(I)錯体の合成

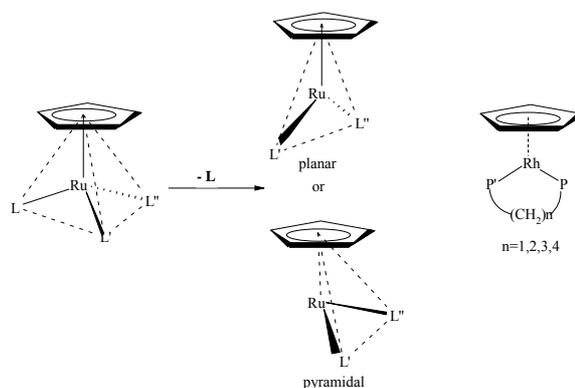
日大生産工(院) 上原 隆志  
日大生産工 津野 孝

### 1 緒言

金属錯体は多様な配位子に基づく構造やその中心金属の特異な電子のエネルギー準位により、機能性分子の開発における宝庫と言える。中心金属のもつ多くの特性の中から目的とする機能を引き出すためには、適切な金属イオンの選択のみならず、機能発現場として働く配位子の設計が極めて重要となる。

$[\eta^5\text{-CpRu(P-P')X}]$ の単座配位子 Xが解離した $[\eta^5\text{-CpRu(P-P')}]^+$ は不安定であるためX線結晶解析が行えず、計算化学に基づく安定化構造に対する報告がいくつかなされおり、平面構造が安定であるとされている。シクロペンジエニル(Cp)よりも電子供与能が高いペンタメチルシクロペンタジエニル(Cp\*)を有する $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ru(P-P')}]^+$ は、安定な錯体として存在しX線結晶解析がなされ、平面構造をとることが報告されている。Cp\*は前述の性質によりカチオン種を安定にさせることから、高活性な触媒としては期待できず、Cpの方がアレーン配位子として都合がよい。Brunner と津野<sup>1)</sup>は、 $[\eta^5\text{-CpRu(P-P')}]^+$ のP-Ru-P'の結合角がca. 80°であると、四面体構造が準安定化構造となり、平面構造が遷移状態になることをジアステレオマー間の異性化反応と単座配位子の置換反応の動力学的解析より明らかにした (Scheme 1)。さらに、P-Ru-P'の結合角が大きくなると、四面体か

ら遷移状態への活性化エネルギーが低下していくことを予測している。しかし、これらは間接的な速度論的解析からの結果であるため、 $[\eta^5\text{-CpRu(P-P')}]^+$ の構造に対する直接的な証明が必要であるが、単結晶を作成することは極めて困難である。



Scheme 1

6 電子供与アレーン配位子を有する一価のロジウム錯体は、ほかに2つの電子受容性結合サイトがある。6 電子供与アレーン配位子をシクロペンジエニルとした $[\eta^5\text{-CpRh(P-P')}]$ は、中性分子となり、そのいくつかは結晶化合物として得られることが報告されているが、X線結晶解析の結果は見当たらない。金属核は異なるが、 $[\eta^5\text{-CpRh(P-P')}]$ のX線結晶解析が行えれば、それら構造は $[\eta^5\text{-CpRu(P-P')}]^+$ と対応する。本研究

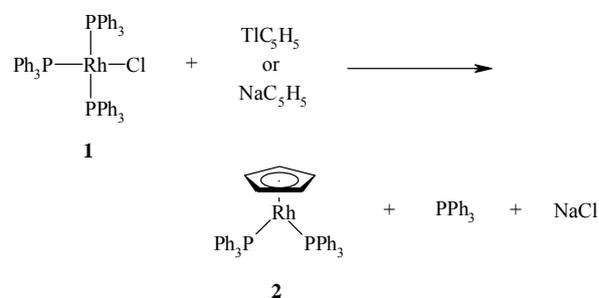
## Synthesis of Two-Legged Piano-Stool Rh(I) Complexes

Takashi UEHARA and Takashi TSUNO

では2本脚ピアノ椅子型Rh(I)錯体を調製し、このP-Rh-P'の結合角と分子構造との関係を明らかにすることを目的とする。今回、 $[\eta^5\text{-CpRh}(\text{PPh}_3)_2]$ と $[\eta^5\text{-CpRh}(\text{dppe})]$ の合成と単結晶の作成について報告する。

## 2 実験

$[\eta^5\text{-CpRh}(\text{PPh}_3)_2]$ は、既報に従い合成した<sup>2,3)</sup>。:  
 $^1\text{H NMR}$  (benzene- $d_6$ )  $\delta$  5.01 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.90 (m, 18H, 3,4,5- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.74 (m, 12H, 2,6- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P NMR}$  (benzene- $d_6$ )  $\delta$  57.31 (d,  $J_{\text{Rh-P}} = 222.5$  Hz).



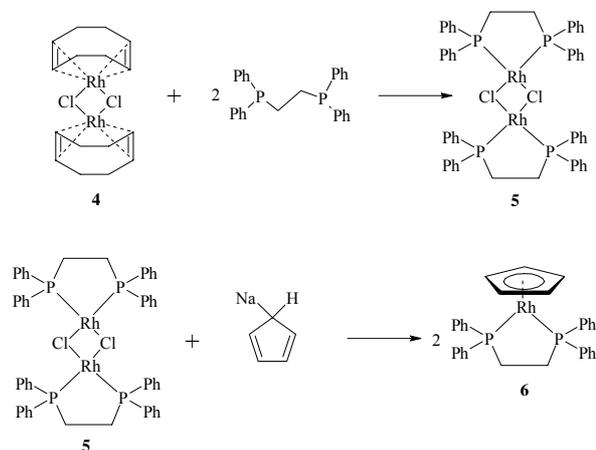
Scheme 1

$[\eta^5\text{-CpRh}(\text{dppe})]$ は、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (100 mg, 0.20 mmol) THF 懸濁液 (10 mL) に 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (dppe, 160 mg, 0.41 mmol) の THF 溶液 (10 mL) を滴下し、2.5 h 加熱還流した。その後 0 まで冷却し、 $\text{NaCp}$  の THF 溶液 (82 mmol/L, 5 mL) を滴下し 24 時間攪拌した。その溶液を濾過し、母液を減圧濃縮した。残分のベンゼン溶液をセライトカラムに通し、赤褐色のバンド部分の溶離液を減圧濃縮し  $[\eta^5\text{-CpRh}(\text{dppe})]$  を得た。一部をエーテル/ベンゼンで再結晶し、プリズム状結晶を得た。

## 3 結果・考察

最初に  $[\eta^5\text{-CpRh}(\text{PPh}_3)_2]$  を Grushin らの合成法に従って試みたが、目的とする  $[\eta^5\text{-CpRh}(\text{PPh}_3)_2]$  は得られなかった。次に Wilkinson 錯体と  $\text{TiCp}$  と反応させてみたが、この方法では収率が低かった。そこで、 $\text{TiCp}$  との代わりに  $\text{NaCp}$  を用

いたところ、赤褐色の結晶を得た。この化合物は、ヘキサンで再結晶を行うことでプリズム結晶が得られた。 $\text{NMR}$  スペクトル解析を行った結果は、文献値と一致し、現在単結晶構造解析中である。



Scheme 2

$[\eta^5\text{-CpRh}(\text{dppe})]$ は、 $[\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$  と dppe との反応から  $[\text{Rh}(\text{dppe})\text{Cl}]_2$  とし、 $\text{TiCp}$  と反応からの合成法<sup>4)</sup>があるが、この方法では目的とする錯体の収率は低く、そこで Scheme 2 に示したように、 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  を出発原料とし、さらに  $\text{TiCp}$  の代わりに  $\text{NaCp}$  を用いて合成を試みたところ、赤褐色上のプリズム結晶を得た。

詳細については、講演会で報告する。

## 4 参考文献

- 1) Brunner, H.; Muschl, M.; Tsuno, T.; Takahashi, T.; Zabel, M. Submitted.
- 2) Grushin, V. V.; Kuznetsov, V. F.; Bensimon, C.; Alper, H. *Organometallics* **1995**, *14*, 3927-3932.
- 3) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, 393.
- 4) Werner, H.; Hofmann, L.; Paul, W.; Schubert U. *Organometallics* **1998**, *7*, 1106-1111.

