——総合論文——

（日本化学会誌，1988，（5），p. 705～713）
© 1988 The Chemical Society of Japan

コバルト-ルテニウム混合金属クラスターおよび混合金属錯体の化学

（1988年1月29日受理）

松坂裕之・福岡　淳・小安幸夫・宇恵　誠
織作正美・干鯛真信*

従来の錯体触媒反応が1種類の金属錯体を用いた反応であるのに対し，近年，異種金属錯体の混合物や（混合）金属クラスターを用いた合成反応が注目を集めている。本研究では，コバルトとルテニウムという組み合わせに注目し，これら2種の金属錯体の混合物がメタノールのホモロゲーション，オレフィンのヒドロホルミル化やヒドロエステル化などのカルボニル化反応に対して，それぞれの金属錯体を単独で用いた場合の単なる和以上の高い活性を示すことを見いだした。また，これらの混合金属錯体触媒系を検討していく過程で，一連の混合金属クラスター $M[RuCo_3(CO)_{12}]$ ($M=Na, Et_4N, Ph_4P, (Ph_3P)_2N, H$) を収率よく合成し，$[(Ph_3P)_2N][RuCo_3(CO)_{12}]$ についてはX線構造解析により四面体骨格構造を有することを明らかにした。さらに $HRuCo_3(CO)_{12}$ のアミンおよびホスフィンによる配位子置換反応が，アミンではルテニウム上で，ホスフィンではコバルト上で，それぞれ金属選択的に進行するという混合金属クラスターの反応としてはきわめて珍しい反応を見いだした。

1 緒　言

錯体触媒は比較的温和な条件下で高い選択性をもつことから精力的に研究されてきた[1]。その特徴は，中心金属の種類と価数，および配位子を適当に組み合わせることにより，触媒を分子レベルで精密に設計できる点にある。多くの場合，反応は単核金属の配位圏で進行するために，触媒反応は前に述べた手法により設計された1種類の金属錯体を用いて行なわれることが多かった。これに対して近年，異種金属錯体の混合物を触媒として用いると，それぞれの金属錯体を単独で用いた場合の単なる和としては説明できない高い活性を示す反応例が数多く報告されだしている。異種の金属錯体を組み合わせることにより，単一の金属錯体を用いた場合と比較して，より高選択的，効率的な反応，あるいは単一の金属錯体では進行しないまったく新しい反応を行なうことができるのではないかという期待がもたれるようになり，混合金属錯体触媒が注目を集めている[2]。

著者らは，以前から種々の遷移金属錯体触媒によるカルボニル化反応について検討してきたが，数年前から混合金属錯体触媒によるカルボニル化反応に関する研究を開始した。最初に取り上げた反応はメタノールのホモロゲーションであった。著者らは，従来のコバルト-ヨウ素系触媒に他の遷移金属を加えることにより，より高活性，高選択的な触媒系を設計できるのではないかと考え，まず，コバルトを含む各種混合金属錯体および混合金属クラスターを用いたメタノールのホモロゲーションについて詳細に検討した。

東京大学工学部合成化学科，113　東京都文京区本郷

1) a）干鯛真信，市川　勝，“均一触媒と不均一触媒入門”，丸善(1983).
b）山本明夫，“有機金属化学”，裳華房(1982).
c）山本嘉則，成田吉徳，“有機化学講座6　有機金属化学”，丸善(1983).
d）I. Wender, P. Pino, Ed., “Organic Syntheses via Metal Carbonyls”, Wiley, New York (1977).
e）J. P. Callman, L. S. Hegedus, “Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry”, University Science Books, Mill Valley, CA (1980).
f）G. Willkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Ed., “Comprehensive Organometallic Chemistry”, Pergamon, Oxford Vol. 8(1982).
g）R. A. Sheldon, “Chemicals from Synthesis Gas”, Reidel, Dordrecht (1983).
h）A. J. Pearson, “Metallo-Organic Chemistry”, Wiley, Chichester (1985).
i）C. M. Lukehart, “Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry”, Books/Cole, Monterey, CA (1985).
j）J. K. Stille, “The Chemistry of the Metal-Carbon Bond”, Ed. by F. R. Hartley, S. Patai, Wiley, New York (1985) Vol. 3.

2) a）干鯛真信，有合化，43，941(1985).
b）大塚斉之助，山崎博史編，“金属クラスターの化学”，学会出版センター(1986).
c）P. Braunstein, J. Rose, in “Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds”, Ed. by I. Ernal, Elsevier, Amsterdam, in press.
なお，本稿中で「混合金属錯体」なる術語は「異種金属錯体の混合物」の意味で使用している。

2 混合金属クラスター $[RuCo_3(CO)_{12}]^-$ を触媒前駆体としたメタノールのホモロゲーション[3)4)]

まずはじめに $Co_2(CO)_8$-$RuCl_3$ 混合触媒系によるメタノールのホモロゲーションを詳細に検討した。プロモーターとしてはヨウ化メチルを用いた。一定量の $Co_2(CO)_8$ に対して種々の量の $RuCl_3$ を添加して反応を行ない，Ru/Co 比が生成物の収率にどの様な影響をおよぼすかを調べた（式（1））。反応条件および結果を図1に示す。

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \xrightarrow[Co_2(CO)_8\text{-}RuCl_3]{MeI} C_2H_5OH \quad (1)$$

$Co_2(CO)_8$ のみを触媒として反応を行なうと，アセトアルデヒドとアセトアルデヒドジメチルアセタール（DMA）がおもな C_2 化合物であるが，Ru/Co 比が増加するにしたがい，これら二者は極端に低下し，代わって全エタノール収率がいちじるしく向上する（図1）。加えて二つの大変興味深い事実が明らかとなった。第一は，$Co_2(CO)_8$ に $RuCl_3$ を添加することにより，メタノールのカルボニル化生成物の総計である全 C_2 化合物（図1，脚注参照）の収率がわずかではあるが明らかに向上すること，すなわち炭素-炭素結合生成が促進されることである。第二は，全エタノール収率，全 C_2 化合物収率ともに Ru/Co=1/3 付近で最大となることである。これらの事実から著者らは“$RuCo_3$”の組成をもつ混合金属クラスターが系内で生成し触媒活性種となっているのではないかと推定し，つぎにこのような混合金属クラスターの合成を行なった。

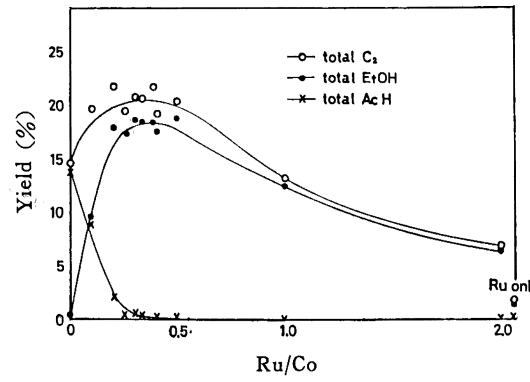


Fig. 1 Effect of Ru/Co ratio in the methanol homologation catalyzed by $Co_2(CO)_8$-$RuCl_3 \cdot 3H_2O$ system

Yield(%) of total C_2=[AcH(mol)+DMA(mol)+EtOH(mol)+MeOEt (mol)+2×Et_2O (mol)+AcOMe (mol)]/MeOH added(mol)×100 (DMA=acetaldehyde dimethyl acetal)
Yield(%) of total EtOH=[EtOH(mol)+MeOEt(mol)+2×Et_2O(mol)]/MeOH added×100
Yield (%) of total AcH=[AcH(mol)+DMA(mol)]/MeOH added×100
Conditions : 180°C, 2.5 h, CO/H_2=40/80 kg/cm² (initial pressure at room temperature) ; MeOH, 500 mmol ; CH_3I, 5 mmol ; $Co_2(CO)_8$, 0.2 mmol ; Ru only means that 1.6 mmol of $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ was used as the catalyst (from Ref. 4)

合成経路を図2に示す。塩化ルテニウム(Ⅲ)のメタノール溶液に4倍モルの $Na[Co(CO)_4]$ のテトラヒドロフラン溶液を加えて室温で一日反応させると，58% の収率で混合金属クラスター $Na[RuCo_3(CO)_{12}]$〔*1*〕のれんが色結晶が得られる。〔*1*〕の水溶液をリン酸で処理すると 60% の収率でヒドリドクラスター $HRuCo_3(CO)_{12}$〔*2*〕が生成する。〔*2*〕はかつて Mays らにより，$Co_2(CO)_8$ と $Ru_3(CO)_{12}$ の混合物を加熱し，塩酸処理を経て合成されているが収率は極端に低かった（<3%）[5)]。〔*1*〕は陽イオン交換により一連の $M[RuCo_3(CO)_{12}]$（$M=Et_4N$, Ph_4P, $(Ph_3P)_2N$）

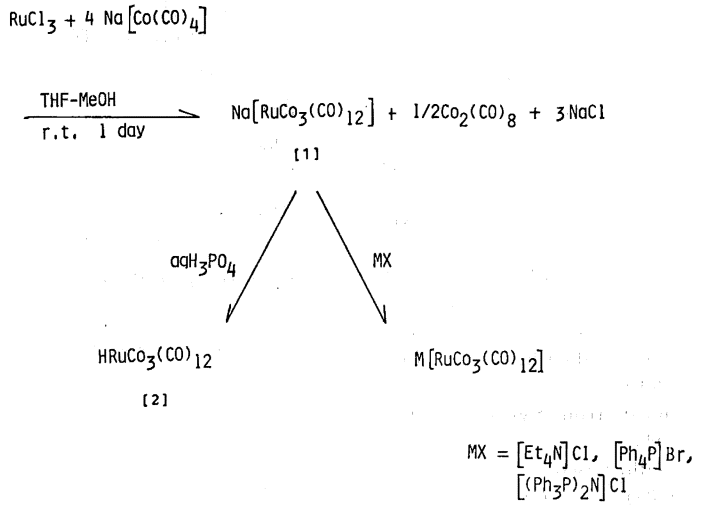


Fig. 2 Preparation of “$RuCo_3$” mixed-metal clusters

3) M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Uchida, K. Yasufuku, H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 1981, 143.
4) M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Koyasu, T. Kodama, Y. Uchida *Organometallics*, 2, 292(1983).
5) M. J. Mays, R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1967, 1024.

Table 1　Homologation of methanol catalyzed by mixed transition metal clusters[a] (from Ref. 3)

Catalyst	Conversion (%)	Yield (%)[b]					Selectivity (%)[c]	
		AcH	DMA[d]	EtOH	AcOMe	Me_2O	Total C_2	EtOH
$[Co_2(CO)_8]$[e]	46	3.9	25	0.7	2.5	22	31	1.4
$[Co_4(CO)_{12}]$[f]	48	4.0	29	0.6	2.8	23	32	1.2
$[(dpe)PdCo_2(CO)_7]$[e]	61	10	30	0.8	5.9	18	39	1.3
$[(dpe)PtCo_2(CO)_7]$[e]	49	6.0	24	1.6	3.7	19	36	3.3
$[RhCo_3(CO)_{12}]$	52	6.0	27	0.8	8.4	16	39	1.6
$Na[RuCo_3(CO)_{12}]$	46	1.3	5.6	16	4.4	20	41	30
$Cs[RuCo_3(CO)_{12}]$	43	0.7	2.6	18	5.6	16	51	41
$[Et_4N][RuCo_3(CO)_{12}]$	41	0.5	1.7	21	0.4	15	54	51
$[Et_4N][Ru_3Co(CO)_{13}]$[f]	40	0	0.4	9.1	2.6	27	26	23
$[Ru_3(CO)_{12}]$	18	0	0	2.8	0.7	31	11	10

a) Unless otherwise noted, the catalyst (0.13 mmol), methanol (500 mmol), CH_3I (5 mmol), and benzene (10 mmol) as internal standard were charged in a 200 m*l* stainless steel autoclave lined with titanium. Carbon monoxide (40 kg/cm^2) and hydrogen (80 kg/cm^2) were then introduced and the mixture was stirred for 3 h at 180°C.
b) The yield was calculated by (CH_3OH consumed for product)/(CH_3OH charged) × 100.
c) The selectivity was obtained by [product(mmol)/CH_3OH reacted(mmol)] × 100.
d) DMA means acetaldehyde dimethyl acetal.
e) The amount of the catalyst used was 0.2 mmol.
f) The amount of the catalyst employed was 0.1 mmol.

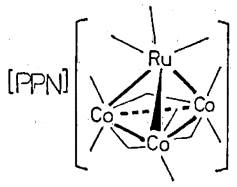


Fig. 3　The molecular structure of $[PPN][RuCo_3(CO)_{12}]$ (PPN = $(Ph_3P)_2N$)

に容易に導くことができる（図2）。このうち $[(Ph_3P)_2N][RuCo_3(CO)_{12}]$ についてはX線構造解析を行なった結果，図3に示すように四つの金属原子が四面体骨格を成す構造であることが明らかとなった[4]。

このようにして合成された混合金属クラスター $M[RuCo_3(CO)_{12}]$ を用いてメタノールのホモロゲーションを行なったところ，これらのクラスターが $Co_2(CO)_8$-$RuCl_3$ 混合系と同様に，$Co_2(CO)_8$ や $Co_4(CO)_{12}$ と比較して良好な触媒となることがわかった。結果を表1に示す。

ルテニウム以外の金属とコバルトとから成る混合金属クラスターによるメタノールのホモロゲーションについても併せて検討した。結果を表1に示す。パラジウム-コバルトおよび白金-コバルトクラスターは式（2）に示す方法で合成した。

$$(dppe)MCl_2 + 2\,Na[Co(CO)_4] \longrightarrow (dppe)MCo_2(CO)_7 \qquad (2)$$

〔3〕, M = Pd ; 〔4〕, M = Pt

dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$

このうち〔4〕についてはX線構造解析を行ない，$PtCo_2$ が三角形の骨格を成す図4に示す構造であることを明らかにした[3)6)]。また，〔3〕と〔4〕の IR スペクトルはきわめて類似した $\nu_{(CO)}$ パターンを示すことから，〔3〕も〔4〕と類似の構造であると考えられる。

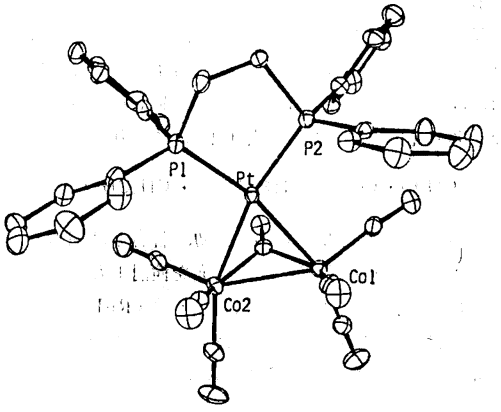


Fig. 4　The molecular structure of $(dppe)PtCo_2(CO)_7$ 〔4〕

The distances of Pt-Co_1, Pt-Co_2, and Co_1-Co_2 are 2.559(2), 2.545(1), and 2.540(2) Å, respectively The angles of Co_1-Pt-Co_2, Co_2-Co_1-Pt, and Co_1-Co_2-Pt are 59.71(5), 59.78(5), and 60.42(5) deg, respectively (from Ref. 7)

〔3〕を触媒としてメタノールのホモロゲーションを行なうと，$Co_2(CO)_8$ 単独系と比較して，メタノールのアセトアルデヒドへのカルボニル化は促進され全 C_2 化合物の収率は向上するが，エタノールの選択率は $Co_2(CO)_8$ や $Co_4(CO)_{12}$ と同程度であった。一方〔4〕を触媒に用いるとエタノールの収率がわずかではあるが上昇した。また，〔1〕と類似のクラスターである $[Et_4N][OsCo_3(CO)_{12}]$ も $Co_2(CO)_8$ よりは高い活性を有するが，エタノールの収率，選択率ともにコバルト-ルテニウム系ほど高くはないことがわかった[7)]。

6) 織作正美，学位論文，東京大学(1981).

7) Y. Uchida, *Rep. Asahi Glass Found. Ind., Technol.*, 40, 49(1982).

$[Et_4N][RuCo_3(CO)_{12}]$ を用いたメタノールのホモロゲーションについて反応条件を詳細に検討した結果，表1に示した結果よりさらにエタノールの選択率が改善された。たとえば，反応温度180℃，MeI/cluster＝9 で反応を行なうと，メタノールの転化率25% で全エタノールへの選択率は 64% に達する。なお，同様の条件下で $Co_2(CO)_8$ のみを触媒とした場合の全エタノールへの選択率は 5% にも満たない。

生成物の収率，選択率と反応時間との関係を検討した結果，本反応はメタノールがまずアセトアルデヒドとなり，ついで水素化を受けてエタノールとなる2段階の反応であることが判明した。前に述べたとおり，コバルトとルテニウムが共存することにより全 C_2 化合物の収率が向上することをふまえ，著者らはコバルトとルテニウムが相乗的に作用し，中間生成物であるアセトアルデヒドを効率よく生成するのではないかと推定した（式（3））。アセトアルデヒドはおそらくルテニウム触媒によりさらに水素化されてエタノールになるものと考えられる。

$$CH_3OH \xrightarrow[\text{Co-Ru}]{CO/H_2} CH_3CHO \xrightarrow[\text{Ru}]{H_2} CH_3CH_2OH \qquad (3)$$

このコバルトとルテニウムの相乗作用には二通りの解釈が可能である。第一はコバルト-ルテニウム結合を有する多核錯体，すなわち，混合金属クラスターが触媒活性種であるという考え方であり，第二はコバルト錯体とルテニウム錯体との二分子反応（より具体的にはアセチルコバルト錯体とヒドリドルテニウム錯体からの二分子間還元的脱離反応，（式（4））によりアセトアルデヒド

$$\text{“}CH_3CO\text{-}Co\text{”} + \text{“}HRu\text{”} \longrightarrow CH_3CHO \qquad (4)$$

を生成するという考え方である。当初，著者らは前者を期待して混合金属クラスターの合成と触媒反応を検討したが，反応後に触媒として仕込んだクラスターは回収されず $[RuI_3(CO)_3]^-$ が単離されたことは，第二の考え方を支持していると思われる。

コバルト-ルテニウム混合錯体触媒系でエタノールの高い収率，選択率が得られるのは，メタノールのカルボニル化によるアセトアルデヒドがコバルトとルテニウムの2種の金属により相乗的に効率よく生成するだけでなく，つぎのステップであるアセトアルデヒドのエタノールへの還元がルテニウムによりすみやかに進行するためと考えられる。コバルト-鉄系もやはりメタノールのホモロゲーションに相乗効果を示すが，鉄の還元力がルテニウムより低いために主生成物はアセトアルデヒドであり，エタノールの選択率を高めるために反応温度を上げると，メタンおよびアセトアルデヒドの縮合生成物の割合が増すことが報告されている[8]。

3　$Co_2(CO)_8$-$Ru_3(CO)_{12}$ 混合錯体触媒によるオレフィンのヒドロホルミル化[9)10)]

つぎに，オレフィンのヒドロホルミル化反応が，前に述べたメタノールのホモロゲーションと同様にアルキル錯体，アシル錯体を経て進行しアルデヒドを生成する反応であることに注目し，メタノールのホモロゲーションに有効なコバルト-ルテニウム系が，

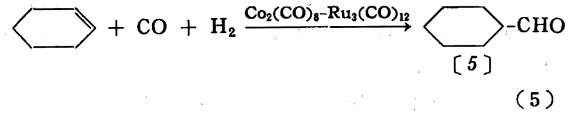
Table 2　Hydroformylation of cyclohexene with Co-Ru and Co-Fe mixed metal catalysts[a)] (from Ref. 9)

Run	Catalyst	Ru : Co or Fe : Co	Yield of [5]%[b)]	Initial rate (V_0)[c)]
1	$Co_2(CO)_8$	—	14	1.0
2	$Co_2(CO)_8+Ru_3(CO)_{12}$	0.34	32	3.6
3	$Co_2(CO)_8+Ru_3(CO)_{12}$	0.95	52	5.9
4	$Co_2(CO)_8+Ru_3(CO)_{12}$	3.2	62	8.4
5	$Co_2(CO)_8+Ru_3(CO)_{12}$	9.9	100[d)]	27
6[e)]	$Ru_3(CO)_{12}$	—	2.7	0.29
7	$[Et_4N][FeCo_3(CO)_{12}]$	0.33	27	2.3
8[f)]	$Co_2(CO)_8+Fe_3(CO)_{12}$ $+[Bu_4N]Cl$	0.35	10	1.1
9	$Co_2(CO)_8+Fe_3(CO)_{12}$	0.91	9.2	1.0
10	$[Et_4N][Fe_3Co(CO)_{13}]$	3.0	0.2	0.0

a) Cyclohexene, 80 mmol ; tetrahydrofuran as solvent, 10 m*l* ; toluene as internal standard, 5 mmol ; reaction temp, 110℃ ; reaction time, 4 h ; CO : H_2 40 : 40 kg/cm^2, initial pressure at room temp. The amount of Co was kept at 0.2 mg atom throughout.
b) The yield of [*5*] included the 2,4,6-tricyclohexyl-1,3,5-trioxane formed, because the latter quantitatively decomposed to [*5*] under the conditions of our direct GLC analysis.
c) Relative to $Co_2(CO)_8$ alone (Run 1).
d) Small amount of cyclohexanemethanol formed.
e) Ru 0.6 mg atom.
f) Co : Fe : $[Bu_4N]$ 3.0 : 1.0 : 1.0.

オレフィンのヒドロホルミル化にも高活性を示すのではないかと考えて検討を加えた。その結果，$Co_2(CO)_8$-$Ru_3(CO)_{12}$ 混合錯体触媒がオレフィンのヒドロホルミル化にいちじるしく高い活性を示すことを見いだした。

$Co_2(CO)_8$-$Ru_3(CO)_{12}$ 混合錯体触媒を用い，テトラヒドロフラン中で，内部オレフィンであるシクロヘキセンのヒドロホルミル化を行なった（式(5)）。一定量の $Co_2(CO)_8$ に対して種々の量の $Ru_3(CO)_{12}$ を添加して反応を行なった結果を，反応条件とともに表2にまとめた。



(5)

混合触媒系を用いた場合のシクロヘキサンカルバルデヒド〔*5*〕の収率は，それぞれの錯体を単独で用いた場合の単なる和よりもはるかに大きいことがわかる（Run 1，3 および6）。$Co_2(CO)_8$ に対して添加する $Ru_3(CO)_{12}$ の量を増やすと反応の初期速度，〔*5*〕の収率ともに上昇し，Ru/Co＝9.9：1 では，反応初期速度は $Co_2(CO)_8$ 単独の場合の約 27 倍に達する。反応の進行をともなう圧吸収の様子を図5に示す。

つぎに Ru/Co＝1/1（一定）として，本反応の初期速度におよぼす溶媒の効果を検討した。結果を表3に示す。$Co_2(CO)_8$ 単独系の反応初期速度はどの溶媒を用いてもほぼ一定であるのに対し，$Co_2(CO)_8$-$Ru_3(CO)_{12}$ 混合錯体触媒によるヒドロホルミル化の反応初期速度は，用いる溶媒によっていちじるしい影響を受ける。検討した溶媒の中では，メタノールなどのアルコールを用いた場

8) G. Doyle, *J. Mol. Catal.*, **13**, 237(1981).
9) M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu, Y. Uchida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 516.
10) M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu, Y. Uchida, *J. Mol. Catal.*, **35**, 29(1986).

Table 3 Solvent effect on the hydroformylation of cyclohexene by Co-Ru bimetallic catalysts[a] (from Ref. 10)

Run	Solvent	Initial rate (V_0)[b]	Yields of products[c] (%)			
			CyCHO	$CyCH_2OH$	Acetal	Ester
1	Pyridine	1.4(0.1)	19(0)	0(0)		
2	Hexane	5.4(1.1)	58(12)	1(0)		
3	Dioxane	5.8(0.9)	61(11)	1(0)		
4	THF	5.9(1.0)	52(14)	1(0)		
5	Benzene	9.1(1.1)	73(12)	2(0)		
6	Ethanol	15 (1.1)	39(2)	2(0)	$CyCH(OEt)_2$ 54(14)	CyCOOEt 2(1)
7	Methanol	19 (1.1)	19(0)	1(0)	$CyCH(OMe)_2$ 65(15)	CyCOOMe 5(1)

a) Reaction conditions : $Co_2(CO)_8$, 0.10 mmol ; $Ru_3(CO)_{12}$, 0.067 mmol ; cyclohexene, 80 mmol ; solvent 10 mmol ; reaction temp, 110°C ; Reaction time, 4 h ; CO : H_2=40 : 40 kg/cm² (initial pressure at room temp). Values in parentheses are those catalyzed by $Co_2(CO)_8$ (0.10 mmol) alone.
b) Relative to $Co_2(CO)_8$ in THF.
c) Yields are based on the starting cyclohexene.

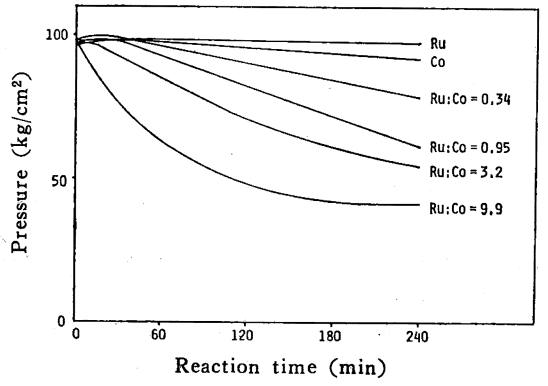


Fig. 5 Time-dependence curve of the reaction pressure in the hydroformylation of cyclohexene with Co and/or Ru catalysts

Reaction conditions : see Table 2 (from Ref. 10)

合の反応初期速度がもっとも大きかった。たとえば，$Co_2(CO)_8$-$Ru_3(CO)_{12}$ 系での反応をメタノール中で行なうと，$Co_2(CO)_8$ 単独系での反応と比較して 19 倍もの速度で進行する (Run 7)。この場合，反応後得られるのは〔5〕ではなく，〔5〕のジメチルアセタールである。

$Co_2(CO)_8$-$Ru_3(CO)_{12}$ 系は 1-ヘキセンやスチレンのヒドロホルミル化にも高い活性を示すが，ルテニウムの添加による相乗効果はシクロヘキセンの場合ほど劇的ではない。Ru/Co=1/1 (一定) として，ベンゼン中，表2に示す条件下で反応を行ない，同様の反応を $Co_2(CO)_8$ 単独系で行なった場合と比較して，ルテニウムの添加により反応がどれくらい加速されるかを調べてみると，シクロヘキセンでは約9倍速くなるのに対し (表3 Run 5) 1-ヘキセンでは約3倍，スチレンでは約2倍であった。また生成物の *n/i* 比は，1-ヘキセンの系[11]もスチレンの系[12]も，$Co_2(CO)_8$ 単独で反応を行なった場合と変わらなかった。したがって，ルテニウムの添加による相乗効果の序列は

シクロヘキセン≫1-ヘキセン>スチレン　(6)

となる。$Co_2(CO)_8$ によるヒドロホルミル化でもっとも反応性の低いシクロヘキセンが，$Ru_3(CO)_{12}$ を添加することによりもっとも反応が加速されることは興味深い事実である。

Ru/Co 比の異なる種々の系について，反応後の回収液の IR スペクトルを測定したところ，コバルト-ルテニウム混合金属クラスターと考えられる吸収は観測されず，系内に確認できたのは $Co_2(CO)_8$, $HCo(CO)_4$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Ru(CO)_5$ の4種であった (図6)。また高温高圧の反応条件下での IR スペクトルからも同様の結果が得られた[13]。そこでコバルトとルテニウムの相乗効果は，当初の予想通りアシルコバルト錯体とヒドリドルテニウム錯体との二分子間還元的脱離反応[14)~17)]により効率よくアルデヒド

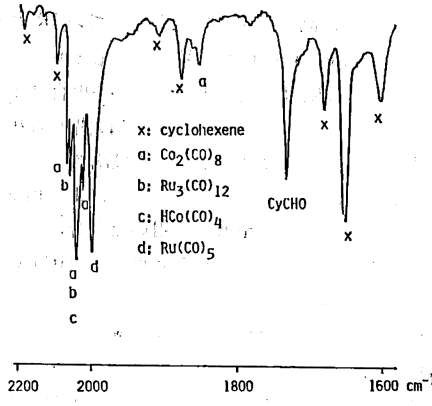


Fig. 6 The IR spectrum of the cobalt and ruthenium carbonyl mixture after the hydroformylation conditions : $Co_2(CO)_8$, 0.1 mmol ; $Ru_3(CO)_{12}$, 0.07 mmol ; cyclohexene, 8 m*l* ; tetradecane, 10 m*l* ; CO/H_2=40/40 kg/cm² at room temp ; 110°C ; 9 min (from Ref. 13 b)

11) *n/i*=3.1.
12) *n/i*=1.2.

13) a) 松坂裕之，干鯛真信，未発表.
b) 小安幸夫，学位論文，東京大学(1986).
14) N. H. Alemdaroglu, J. L. M. Penninger, E. Oltay, *Monatsh. Chem.*, 107, 1153(1976).

Table 4 Initial rates of hexanal formation and the rate constants in the reactions of $CH_3(CH_2)_4COCo(CO)_4$ with various metal carbonyl hydrides[a] (from Ref. 18)

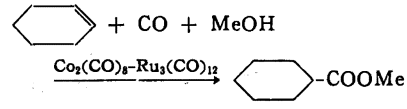
Run	Metal carbonyl hydride (H-M)	[H-M]	[RCOCo(CO)$_4$]	Rate	k[b]
		10^2mol·dm^{-3}	10^2mol·dm^{-3}	M·s^{-1}	M^{-1}·s^{-1}
1[c]	$HCo(CO)_4$	3.79	1.85	1.5×10^{-5}	2.1×10^{-2}
2	$[(PPh_3)_2N][HRu(CO)_4]$	2.07	1.87	3.0×10^{-5}	7.8×10^{-2}
3[d]	$HCo(CO)_4$	2.11	2.08	1.4×10^{-7}	3.1×10^{-4}
4[d]	$[(PPh_3)_2N][HRu(CO)_4]$	2.55	2.49	5.8×10^{-6}	9.2×10^{-3}
5	$[Et_4N][HRu_3(CO)_{11}]$	2.81	3.03	1.4×10^{-7}	1.6×10^{-4}
6[e]	$[Et_4N][HRu_3(CO)_{11}]$	3.48	2.71	2.9×10^{-7}	3.1×10^{-4}
7	$[PPh_4]_2[H_2Ru_4(CO)_{12}]$	2.56	2.68	2.9×10^{-7}	4.2×10^{-4}
8	$HRuCo_3(CO)_{12}$	1.49	1.60	1.8×10^{-8}	7.4×10^{-5}
9	$HFeCo_3(CO)_{12}$	1.72	2.20	2.9×10^{-8}	7.8×10^{-5}

a) Reactions were carried out in dry CD_2Cl_2 under CO (1 atm). Reaction temperature was kept between 19°C and 21°C.
b) k=Rate/[RCOCo(CO)$_4$][H-M].
c) The NMR tube was sealed off at −196°C *in vacuo*.
d) At 0°C.
e) Under N_2 1 atm.

が生成するために発現するのではないかと推定し，モデル反応としてヘキサノイルコバルト錯体 $CH_3(CH_2)_4CO$-$Co(CO)_4$ と，種々のヒドリドルテニウムおよびヒドリドコバルト錯体との反応を検討した[18]。試料管中にヘキサノイルコバルト錯体とヒドリド錯体を仕込み，ナフタレンを内部標準として ^{1}H-NMR で反応を追跡した。反応条件と結果を表4に示す。

$[HRu(CO)_4]^-$ とアシルコバルト錯体との反応は，$HCo(CO)_4$ とアシルコバルト錯体との反応と比較して室温で約4倍の速度で進行し，ヘキサナールを生成する (Run 2)。この事実はコバルト-ルテニウム混合錯体触媒によるオレフィンのヒドロホルミル化において，ルテニウムはアシルコバルト錯体からのアルデヒドの生成段階を効率よく進行させていることを示していると考えられる。

一方，Whyman らは高温高圧の反応条件下での IR スペクトルを詳細に検討した結果，$Co_2(CO)_8$ 触媒によるオレフィンのヒドロホルミル化の律速段階は，内部オレフィンの場合はオレフィンと $HCo(CO_4)$ からアルキル錯体が生成する段階であり，末端オレフィンの場合にはアシル錯体の水素化の段階であると報告している[19]。この結果と，コバルトとルテニウムによる相乗効果は内部オレフィンであるシクロヘキセンを用いた場合にもっともいちじるしいことを考え合わせると，ルテニウムは $HCo(CO)_4$ へのオレフィンの挿入段階をも加速しているのではないかと推定される。事実，$Co_2(CO_8)$-$Ru_3(CO)_{12}$ 混合錯体触媒が，アシル錯体の水素化の段階を含まないオレフィンのヒドロエステル化(式(7))にも，ヒドロホルミル化ほどではないにしろ，かなりの相乗効果をもつことも明らかとなり，ルテニウムが $HCo(CO)_4$ とオレフィンからのアルキルコバルト錯体の生成段階にも関与していることが示唆される[10]。



(7)

一方，メタノールのホモロゲーションで相乗効果を示すコバルト-鉄系触媒[8]によるシクロヘキセンのヒドロホルミル化も併せて検討したところ，両者は対照的な結果を与えることがわかった(表2)。すなわち，コバルト-ルテニウム系では $Co_2(CO)_8$ に添加する $Ru_3(CO)_{12}$ の量を増やせば増やすほど反応が促進される。これに対して，コバルト-鉄系では混合金属クラスター $[Et_4N]$·$[FeCo_3(CO)_{12}]$ を用いた場合にのみ相乗効果が現われ，混合金属錯体 $Co_2(CO)_8$-$Fe_3(CO)_{12}$ (金属原子比 3：1) では相乗効果はみられず，$[Et_4N][Fe_3Co(CO)_{13}]$ はほとんど触媒活性がなかった。この事実は，反応活性種としての $FeCo_3$ 混合金属クラスターの存在を示唆するものとして興味深い。

4 アミンおよびホスフィンによる $HRuCo_3(CO)_{12}$ 〔2〕の金属選択的置換反応[20)21)]

混合金属クラスターは反応性の異なる金属が隣接しており，単核錯体や同一の金属のみから成る金属クラスターとはまったく異なる反応性が期待されることから，触媒（前駆体）としてはもちろん，クラスター自身の量論反応も精力的に研究されている[2b)22)]。著者らはコバルト-ルテニウム混合錯体触媒に関する研究の過程で，図2に示す方法により混合金属クラスター M·$[RuCo_3(CO)_{12}]$ (M=Na, Et_4N, Ph_4P, $(Ph_3P)_2N$, H) を収率よく合成し，これらを触媒（前駆体）として用いる一方，クラスター自身の反応性も詳しく検討した。その結果，$HRuCo_3(CO)_{12}$ 〔2〕のアミンおよびホスフィンによる配位子置換反応が，アミ

15) J. P. Collman, J. A. Belmont, J. T. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7288(1983).
16) F. Ungvary, L. Marko, *Organometallics*, **2**, 1608 (1983).
17) J. Azran, M. Orchin, *ibid.*, **3**, 197(1984).
18) Y. Koyasu, A. Fukuoka, Y. Uchida, M. Hidai, *Chem. Lett.*, **1985**, 1083.
19) R. Whyman, *J. Organomet. Chem.*, **81**, 97(1974).
20) M. Hidai, H. Matsuzaka, Y. Koyasu, Y. Uchida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1451.
21) H. Matsuzaka, T. Kodama, Y. Uchida, M. Hidai, *Organometallics*, 印刷中.

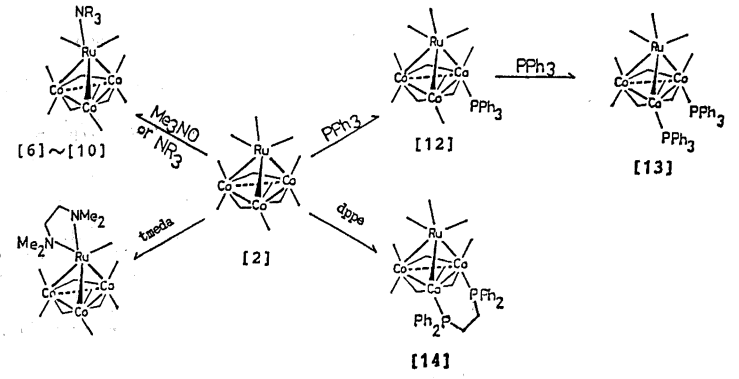


Fig. 7　Metallo-selective substitution reactions by amines or phosphines in $HRuCo_3(CO)_{12}$〔2〕(from Ref. 21)

ンではルテニウム上で，ホスフィンではコバルト上でそれぞれ金属選択的に進行するという，混合金属クラスターの反応としてはきわめて興味深い反応を見いだした。本反応は類似の2種の基質が混合金属クラスターの異なる反応サイトでそれぞれ特異的に反応するきわめて珍しい反応例の一つである[23]。

a）アミンおよびホスフィン置換クラスターの合成

〔2〕をジクロロメタン中，室温で1倍モルのトリメチルアミンオキシドと反応させると，二酸化炭素の発生をともなって38%の収率でアミン置換クラスター $HRuCo_3(CO)_{11}(NMe_3)$〔6〕が得られた。アミンオキシドの代わりに〔2〕を種々のアミンと直接反応させることにより一酸化炭素の発生をともなって一連のアミン置換クラスター $HRuCo_3(CO)_{11}L$（〔7〕, L=NEt_3；〔8〕, L=Me_2NPh；〔9〕, L=p-$H_2NC_6H_4NH_2$；〔10〕, L=1,4-chxn (chxn=cyclohexanediamine)）を得た（図7）。クラスターに対して過剰量のアミン存在下，70℃ 程度の温度で反応を行なっても，単離されるクラスターは一置換体のみであり，二置換のアミンクラスターはアミンとして二座配位子である N,N,N'-N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下 tmeda と略記する）を用いた場合にのみ得られた（$HRuCo_3(CO)_{10}(tmeda)$〔11〕,（図7）。これに対して〔2〕のホスフィンによる置換反応では，〔2〕をジクロロメタン中1倍モルのトリフェニルホスフィンと反応させることにより一置換体 $HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_3)$〔12〕を，還流下3倍モルのトリフェニルホスフィンと反応させることにより二置換体 $HRuCo_3(CO)_{10}(PPh_3)_2$〔13〕を，また，ジクロロメタン中室温で1倍モルの 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン（以下 dppe と略記する）と反応させることにより $HRuCo_3(CO)_{10}(dppe)$〔14〕を 70～90% の収率でそれぞれ選択的に得ることができた。アミンとホスフィンとで置換反応の反応性がこのように異なる原因は，アミンがホスフィンよりもより強い電子供与体であり，金属からの π-逆供与により残りの M-CO 結合がより強固になるためと考えられる。事実，〔6〕と〔12〕の IR スペクトルを比較すると，〔6〕の $\nu_{(CO)}$ の波数は〔12〕よりも約 40 cm^{-1} 低波数側にシフトしている（図8）。

対照的に，〔2〕と類似構造を有するクラスターである $HFe\cdot Co_3(CO)_{12}$〔15〕をアミンと反応させると，置換反応は進行せず代わりにアンモニウム塩 $[R_3NH][FeCo_3(CO)_{12}]$ が得られた。これは〔15〕が水溶液中では硫酸に匹敵するほどの強酸であるためと考えられる[24]。また，Mays らは〔15〕の種々のホスフィン，亜リン酸エステルによる置換反応を詳細に検討し，一連の置換クラスター $HFeCo_3(CO)_{12-x}L_x$ (x=1～3, L=ホスフィンまたは亜リン酸エステル）を合成している[25]。

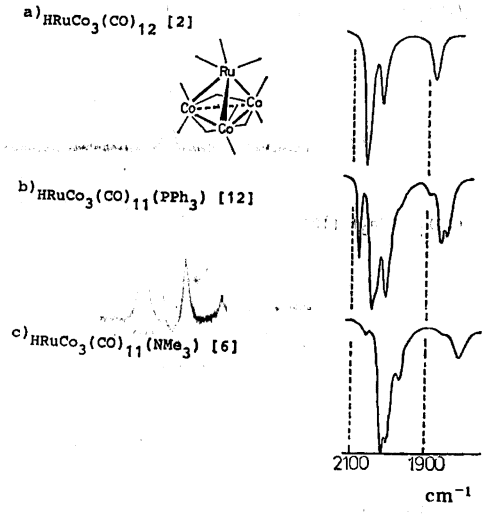


Fig. 8　The IR spectra of amine or phosphine substituted clusters in a CH_2Cl_2 solution

a）$HRuCo_3(CO)_{12}$〔2〕,
b）$HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_3)$〔12〕,
c）$HRuCo_3(CO)_{11}(NMe_3)$〔6〕

22) a) B. F. G. Johnson, Ed., "Transition Metal Clusters", Wiley, New York (1980).
b) W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 207(1980).
c) D. A. Roherts, G. L. Geoffroy, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Ed. by G. Willkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Pergamon, Oxford (1982) Vol. 6.

23) J. R. Fox, W. L. Gladfelter, T. G. Wood, J. A. Smegel, T. K. Foreman, G. L. Geoffroy, I. Tauanaiepour, V. W. Day, C. S. Day, *Inorg. Chem.*, **20**, 3214(1981).

24) P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.*, **90**, 1005(1960).

25) C. G. Cooke, M. J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 455.

b）アミンおよびホスフィン置換クラスターのキャラクタリゼーション

図8に示すように，$\nu_{(CO)}$ パターンは，アミン置換クラスターとホスフィン置換クラスターとでまったく異なる。たとえば橋かけ CO に由来する $\nu_{(CO)}$ のピークはアミン置換クラスター〔*6*〕～〔*11*〕では1本のみであるのに対し，ホスフィン置換クラスター〔*12*〕～〔*14*〕では2本に分裂している。この事実は，アミンとホスフィンによる置換反応がそれぞれ別々の反応サイトで起こっていることを示唆していると考えられる。

〔*6*〕～〔*10*〕の ^{1}H-NMR スペクトルは，ヒドリド錯体に特徴的な −17.1～−17.4 ppm という非常に高磁場の領域に幅広な一重線を示す。低温で測定を行なうと，^{59}Co の縦緩和時間 T_1 が減少することにより ^{59}Co 核と ^{1}H 核とが完全にデカップルされた状態となり鋭い吸収を示すようになる。ヒドリドシグナルの形状が温度によってこのように変化することは，$HFeCo_3(CO)_{12}$ の場合[26]と同様にヒドリドが Co_3 面に μ_3 配位していることを示唆する。つぎにアミンによる置換反応が〔*2*〕上のどのサイトで進行しているかを決定するために ^{59}Co-NMR スペクトルを測定した。典型的なスペクトルを図9に示す。〔*6*〕～〔*10*〕の ^{59}Co-NMR スペクトルは，−2630～−2649 ppm に1本の一重線のみを示した。さらにスペクトルの半値幅（$W_{h/2}$）は 670～770 Hz

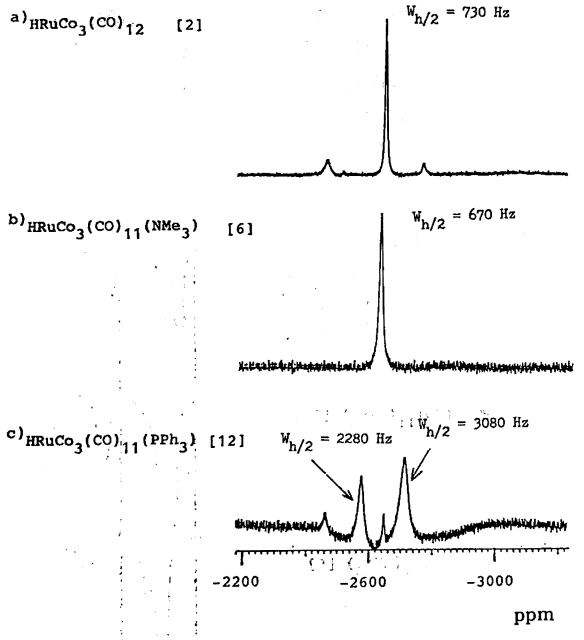


Fig. 9　The ^{59}Co-NMR spectra of amine or phosphine substituted clusters

a）$HRuCo_3(CO)_{12}$〔*2*〕,
b）$HRuCo_3(CO)_{11}(NMe_3)$〔*6*〕,
c）$HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_3)$〔*12*〕
Measured in an acetone-d_6 solution at 27°C
Chemical shifts are expressed downfield from external reference, an aqueous solution of $K_3[Co(CN)_6]$
(from Ref. 21)

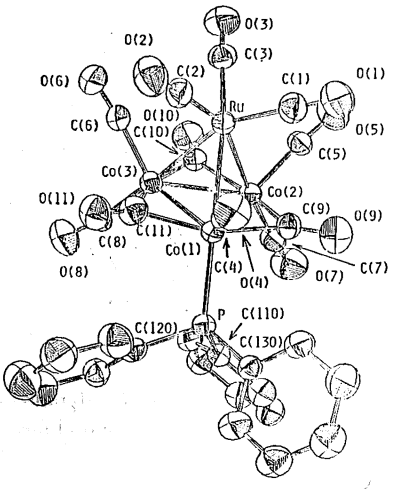


Fig. 10　The molecur structure of $HRuCo_3(CO)_{11}(PPh_3)$〔*12*〕(from Ref. 21)

と，〔*2*〕の ^{59}Co-NMR スペクトルでの半値幅 730 Hz とほとんど同じであり，アミンが置換することにより Co 核の周囲の電場の対称性はほとんど変化しないことがわかる[27]。アミン置換クラスター〔*6*〕～〔*10*〕のX線構造解析に適した単結晶を調製することはできなかったが，以上の事実はアミンによる置換反応がルテニウム上で進行しており，またヒドリドは〔*2*〕や〔*15*〕と同様に Co_3 面の外側に μ_3 配位していることを明らかに示している（図 10）[28][26]。

一方，ホスフィン置換クラスター〔*12*〕，〔*13*〕の ^{1}H-NMR スペクトルは −19.4～−19.9 ppm に金属ヒドリドの幅広な一重線を示す。〔*12*〕の ^{59}Co-NMR スペクトル（図9）は −2574 と −2712 ppm に，強度比 1：2，半値幅（$W_{h/2}$）がそれぞれ 2280，3080 Hz の吸収をあたえ，ホスフィンによる置換反応がコバルト上で進行していることを示している。さらにアミン置換クラスターの場合と対照的に，スペクトルの半値幅が〔*2*〕の 730 Hz に比較して非常に大きい値になっていることから，ホスフィンの置換により Co 核の周囲の電場の対称性が大きく崩れていることがわかる。〔*12*〕についてはX線構造解析を行ない，$RuCo_3$ が四面体骨格を保持しており，トリフェニルホスフィンは3個のコバルト原子の内の一つのアキシアル位に結合していることを明らかにした（図 10）。Ru-Co-C(equatrial) の平均角度（79.6°）が十分小さく[29]，Co-Co-C(axial) の平均角度（121.6°）は逆にかなり大

26) T. Saito, S. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 459(1985).

27) A. Yamasaki, F. Yajima, S. Fujiwara, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 39(1968).

28) B. T. Huie, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3059(1978).

29) 〔*12*〕と類似の四面体骨格を有するクラスター中に金属（M_1）-金属（M_2）間に橋かけ配位したヒドリドが存在する場合には，M_1-M_2-C(equatorial) の角度は 110° 程度であることが知られている．たとえば，$H_2Ru_2Co_2(CO)_{12}$ の場合の対応する Ru-Co-C(equatorial) 角度は 110.2°[30]，$H_2Ru_2Rh_2(CO)_{12}$ の場合は 110.7°，115.8°[31] である．

30) E. Roland, H. Vahrenkamp, *Organometallics*, **2**, 183 (1983).

31) J. Pursiainen, T. A. Pakkannen, B. T. Heaton, C. Seregni, R. G. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 681.

きい[32]ことから，金属ヒドリドの水素原子は〔2〕と同様に Co_3 面の外側に μ_3 配位していると考えられる。

〔13〕の ^{59}Co-NMR スペクトルは −2575 と −2715 ppm に強度比 1：2，半値幅（$W_{h/2}$）がそれぞれ 2490, 2690 Hz の2本の吸収を示し，やはりホスフィンによる置換反応がコバルト上で進行していることがわかる[35]。

二座配位子である tmeda と dppe も対照的な置換反応をする（図7）。tmeda 置換クラスター $HRuCo_3(CO)_{10}$(tmeda)〔11〕の ^{1}H-NMR スペクトル中のメチレン（2.99 ppm）およびメチル（2.72 ppm）に相当する吸収はそれぞれ1種類のみであり，金属ヒドリドの吸収は −17.4 ppm に幅広な一重線として観測される。^{59}Co-NMR スペクトルは −2649 ppm に半値幅（$W_{h/2}$）770 Hz の一重線を示す。以上の事実は tmeda はルテニウムに対してキレート構造で配位しており，ヒドリドはやはり Co_3 面に μ_3 配位していることを示している。これに対して dppe 置換クラスター $HRuCo_3(CO)_{10}$(dppe)〔14〕については最近X線構造解析により dppe が二つの異なるコバルトのアキシアル位に橋かけ配位していることが明らかになった[36]。

32) 〔12〕と類似の四面体骨格を有するクラスターの Co-Co-C(axial) の角度を比較すると，Co_3 面に μ_3 配位したヒリドをもつ $HRuCo_3(CO)_{10}(PPh_3)_2$ では 123.3°[33] であるのに対し，もたない $Co_4(CO)_{12}$[34] や [PPN][$RuCo_3(CO)_{12}$][4] ではそれぞれ 105.1°, 113.1° とより小さい値を示す.

33) J. Pursiainen, T. A. Pakkannen, *J. Organomet. Chem.*, **290**, 85(1985).

34) C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, **8**, 2384(1969).

35) X線構造解析により〔13〕は2分子のトリフェニルホスフィンが2個の異なるコバルト原子のアキシアル位に結合していることが明らかにされた[33].

36) J. Pursiainen, T. A. Pakkannen, *J. Organomet. Chem.*, **309**, 187(1986).

5 まとめ

以上のように，これまでの研究を通してコバルト-ルテニウム混合錯体触媒が，メタノールのホモロゲーション，オレフィンのヒドロホルミル化やヒドロエステル化などのカルボニル化反応にきわめて有効であることが明らかになった。また一連の混合金属クラスター M[$RuCo_3(CO)_{12}$]（M=Na, Et_4N, Ph_4P, $(Ph_3P)_2N$, H）を収率よく合成してその構造を決定し，さらに $HRuCo_3(CO)_{12}$〔2〕のアミンおよびホスフィンによる置換反応が，アミンではルテニウム上で，ホスフィンではコバルト上でそれぞれ金属選択的に進行することも見いだされた。多くの金属の中からコバルト-ルテニウムという組み合わせを取り上げて，混合錯体触媒による反応，混合金属クラスターの合成とその反応および構造決定を行なったわけであるが，コバルト-ルテニウム以外の組み合わせも数多く考えられる。触媒反応に関しては，新しい金属-金属の組み合わせが従来知られていないより効率的あるいは特異的な反応の発見につながる可能性が大いに有ることは冒頭に述べたとおりである。系内に複数種の金属錯体が共存するために，反応機構の詳細を明らかにするのは必ずしも容易ではないが，従来の1種類の金属錯体の化学に対して，混合金属錯体の化学は錯体触媒の新しい展開であるといえる。また混合金属クラスターに関しては，その特異な反応性が，金属表面での基質の多中心活性化とも関連して今後とも注目を集めていくことと思われる。それと同様に，それらを利用した新規な有機合成反応の開発が期待される。

高温高圧の反応条件下での IR スペクトルの測定に御協力頂いた通産省工業技術院化学技術研究所の田中正人博士，山下 浩氏，三井石油化学工業株式会社総合研究所の木曽佳久博士，今川清水氏に感謝いたします。

Chemistry of Cobalt-Ruthenium Mixed Metal Clusters and Mixed Metal Complexes

Hiroyuki MATSUZAKA, Atsushi FUKUOKA, Yukio KOYASU, Makoto UE, Masami ORISAKU and Masanobu HIDAI*

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

Cobalt-ruthenium mixed metal catalysts have been revealed to show synergistic effect on carbonylation reactions such as homologation of methanol and hydroformylation of olefins. Especially, the catalytic activity of $Co_2(CO)_8$ for the hydroformylation of cylohexene is greatly improved by the addition of $Ru_3(CO)_{12}$. The hydroformylation by the bimetallic catalyst is remarkably influenced by the nature of the solvent. The synergistic effects for cobalt and ruthenium on these reactions are discussed.

A series of tetrahedral mixed metal clusters M[$RuCo_3(CO)_{12}$] (M=Na, Et_4N, Ph_4P, PPN, H) have been prepared by reaction of $RuCl_3$ with 4 molar equiv of Na[$Co(CO)_4$] followed by cation exchange or protonation. These clusters are also effective for above carbonylation reactions. Metallo-selective substitution reaction of CO ligand in $HRuCo_3(CO)_{12}$ by amines or phosphines has been discovered. The substitution of amines takes place preferentialy at the ruthenium atom whereas the substitution of phosphine occurs exclusively on the cobalt atom(s).