



Title	新規外輪型キラル二核ルテニウム(II, III)錯体を用いた不斉C-Hアミノ化反応
Author(s)	宮澤, 拓
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(薬科学)
Dissertation Number	甲第13965号
Issue Date	2020-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13965
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94376
Type	doctoral thesis
File Information	Taku_MIYAZAWA.pdf



博士学位論文

新規外輪型キラル二核ルテニウム(II,III)錯体を用いた
不斉 C-H アミノ化反応

北海道大学 大学院生命科学院
生命科学専攻 生命医薬科学コース
薬品製造化学研究室

宮澤 拓

2020 年 3 月

謝辞

本研究の遂行に際し、終始御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学大学院薬学研究院 松永茂樹教授に深謝いたします。

本研究の基盤である学士・修士課程での研究において、御懇篤を極めた御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学大学院薬学研究院 橋本俊一名誉教授に甚謝いたします。

著者の研究を直接御指導くださいました北海道大学大学院薬学研究院 吉野達彦講師、小島正寛助教、穴田仁洋准教授（現武蔵野大学薬学部教授）に心から感謝いたします。

本研究の単結晶 X 線解析において、有益な御協力、御助言を賜りました株式会社リガク 菊池貴博士に深く感謝いたします。

本研究の電子常磁性共鳴スペクトル解析において、有益な御協力、御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科 林高史教授、小野田晃准教授、加藤俊介氏に深く感謝いたします。

本論文の審査をして頂き、有益なる御教示、御助言を頂きました北海道大学大学院薬学研究院 佐藤美洋教授、大西英博准教授に厚く感謝いたします。

本研究の基盤である学士・修士課程での研究において、有益な御助言、御討論していただきました北海道大学大学院薬学研究院 伊藤元気助教（現明治薬科大学薬学部助教）、竹田（坪和）幸司講師（現北海道科学大学薬学部講師）に厚く感謝いたします。

実験に際し有益な御協力、御助言を頂きました鈴木拓郎博士、滝沢昂嗣氏、熊谷悠平氏に心から感謝いたします。

日々活発な御討論、御助言を頂きました薬品製造化学研究室の皆様に厚く感謝いたします。

各種スペクトルデータを測定して頂きました北海道大学創成研究機構グローバルファシリティセンター機器分析受託部門のオペレーターの皆様に感謝いたします。

あらゆる面で私を支えてくれた家族に心から感謝いたします。

2020 年春

略語表

本論文において下記の略語を使用した。

Ac	acetyl
aq	aqueous
Ar	aryl
	argon
Bn	benzyl
BNAZ	benzyl 2-oxaazetidine-(4 <i>S</i>)-carboxylate
BNP	1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate
Boc	<i>tert</i> -butoxycarbonyl
BPTPI	3-benzene-fused-phthalimidopiperidinonate
<i>n</i> Bu	normal butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butyl
<i>t</i> Bu	4- <i>tert</i> -butylphthalocyanine
Bz	benzoyl
<i>ca.</i>	circa
calcd	calculated
cat.	catalyst
ClPc	tetrachlorophthalocyanine
Cy	cyclohexyl
CV	cyclic voltammetry
DCE	1,2-dichloroethane
DCM	dichloromethane
Dfs	(2,6-difluorophenyl)sulfonyl
DFT	density functional theory
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
DMSO	dimethyl sulfoxide
DOSP	<i>N</i> -(<i>p</i> -dodecylphenylsulfonyl)prolinato
<i>dr</i>	diastereomeric ratio
ee	enantiomeric excess
<i>ent</i>	enantiomer of
EPR	electron paramagnetic resonance
eq.	equivalent
ESI	electrospray ionization
esp	α , α , α' , α' , -tetramethyl-1,3-benzenedipropionate
Et	ethyl
FAB	fast atom bombardment
GPC	gel permeation chromatography
HDA	hetero-Diels–Alder
hp	2-hydroxypyridinate

	2-oxapiridinato
HPLC	high performance liquid chromatography
HRMS	high resolution mass spectrometry
IR	infrared
LC	liquid chromatography
LRMS	low resolution mass spectrometry
Me	methyl
<i>mer</i>	meridional
Mes	mesyl
MPPIM	methyl 1-(3-phenylpropanoyl)-2-oxaimidazolidine-(4 <i>S</i>)-carboxylate
MS	mass spectrometry
	molecular sieves
nap	3-tosylpiperidinonate
NMR	nuclear magnetic resonance
Ns	2-nitrobenzenesulfonyl
NTTL	<i>N</i> -1,2-naphthaloyl- <i>tert</i> -leucinate
oct	<i>n</i> -octanoate
Pc	phthalocyanine
Ph	phenyl
PIDA	(diacetoxyiodo)benzene
PIFA	bis[(trifluoroacetoxy)iodo]benzene
<i>i</i> Pr	isopropyl
<i>n</i> Pr	normal propyl
por	porphyrin
PTAD	<i>N</i> -phthaloyl-adamantyl-glycinate
PTPI	3-phthalimidopiperidinonate
PTTL	<i>N</i> -phthaloyl- <i>tert</i> -leucinate
Piv	pivaloyl
RSM	recovered starting material
<i>R_f</i>	retention factor (in chromatography)
rt.	room temperature
SM	starting material
TBDPS	<i>tert</i> -butyldiphenylsilyl
TBS	<i>tert</i> -butyldimethylsilyl
TBSP	<i>tert</i> -butylsulfonylprolinate
TBPTTL	<i>N</i> -tetrabromophthaloyl- <i>tert</i> -leucinate
Tces	trichloroethanesulfonyl
TCPTAD	<i>N</i> -tetrachlorophthaloyl-adamantyl-glycinate
TCPTTL	<i>N</i> -tetrachlorophthaloyl- <i>tert</i> -leucinate
TES	triethylsilyl
temp.	temperature
TFA	trifluoroacetic acid
TFE	2,2,2-trifluoroethanol

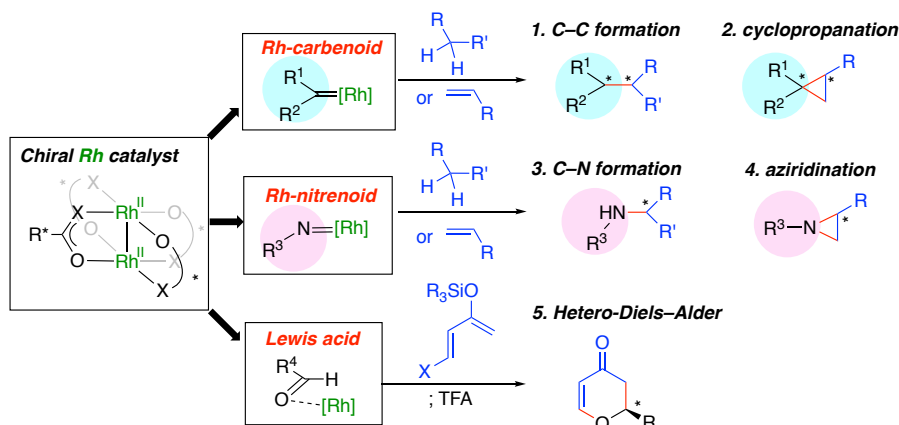
TFPTAD	<i>N</i> -tetrafluorophthaloyl-adamantyl-glycinate
TFPTTL	<i>N</i> -tetrafluorophthaloyl- <i>tert</i> -leucinate
THF	tetrahydrofuran
TIPS	triisopropylsilyl
TLC	thin-layer chromatography
TM	target material
TMS	trimethylsilyl
tpa	triphenylacetate
TPP	tetraphenylporphyrin
Troc	trichloroethoxycarbonyl
t_R	retention time
Ts	<i>p</i> -toluenesulfonyl
UV	ultraviolet
Vis	visible
wt	weight

目次

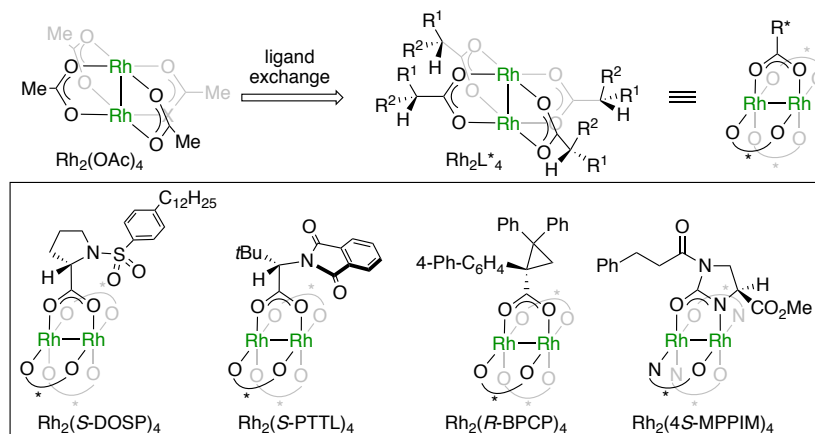
序論	1
本論	
第 1 章 遷移金属触媒を用いたナイトレノイドの C-H 官能基化反応	
第 1 節 背景	7
第 2 節 種々の遷移金属触媒を用いた C-H アミノ化反応の代表例	9
第 3 節 二核 Rh(II,II)触媒を用いた C-H アミノ化反応と酸化条件での触媒性能低下	18
第 4 節 Rh(II,II)触媒を用いた不斉 C-H アミノ化反応	23
第 2 章 キラル二核ルテニウム(II,III)触媒を用いた分子内不斉 C-H 反応の開発	
第 1 節 種々のキラル配位子を導入したキラル二核ルテニウム(II,III)触媒の合成	28
第 2 節 分子内不斉 C-H アミノ化反応	31
第 3 節 分子間不斉 C-H アミノ化反応	40
第 3 章 二核ルテニウム(II,III)錯体の構造学的解析	
第 1 節 X 線結晶構造解析	42
第 2 節 電子常磁性共鳴(EPR)を用いた二核ルテニウム(II,III)錯体の価数に関する解析	46
第 3 節 サイクリックボルタンメトリー(CV)を用いた酸化還元に関する解析	50
結語	53
Experimental Section	
General	55
Chapter 2	56
Chapter 3	66
参考文献	71
X 線結晶構造解析データ	
(S)-4-(naphthalen-1-yl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide	78
$\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}$: $[\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$	79

序論

二核 Rh(II,II)錯体は、アミドやカルボン酸を架橋配位子として4つ組み込んだ触媒であり、反応中間体として Rh-カルベノイドや Rh-ナイトレノイドを形成することが可能である (Scheme 1)。これら中間体は非常に強い求電子種であり、C-H 挿入反応を経る C-C 結合形成反応や C-H アミノ化反応、 π -結合を有する化合物への付加によるシクロプロパン化反応やアジリジン化反応など、多様な反応に用いられてきた。また、Lewis 酸触媒としての特性を活かし、ヘテロ-Diels-Alder 反応に代表されるカルボニル化合物の活性化反応にも用いられてきた。



これら反応ではキラル配位子を導入した、キラル二核ロジウム(II,II)錯体が広く用いられている (Scheme 2)。キラル触媒は、 $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ や $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ を原料として、キラルカルボン酸・キラルアミドをはじめとする種々のアニオン性配位子との配位子交換反応により容易に合成でき、現在まで様々な特徴を有する触媒が合成されてきたⁱ。



ⁱ 二核 Rh(II,II)触媒の分野では、錯体の構造(a)を表記(b)および(c)を用いて記載する例が伝統的に用いられる (Figure 1)。本論文では、同一の配位子を有するが立体配置の異なる二核金属触媒も用いており、表記(d)を用いることが適切な場合がみられた。したがって本文中に特に断りがない場合は表記(d)を、立体構造に注目する場合は表記(a)を用いて記載した。他の二核金属錯体についてもこれに準じた。

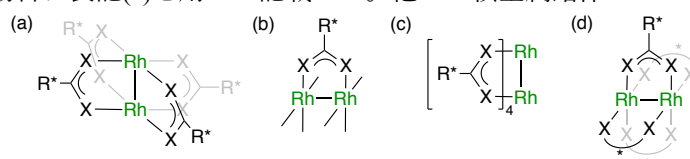
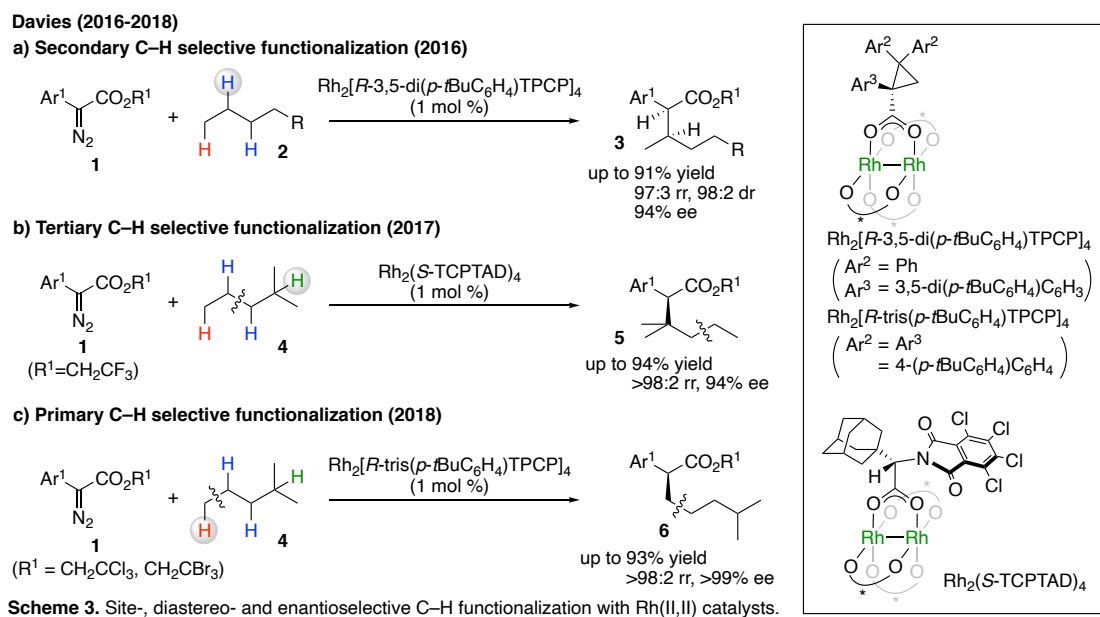


Figure 1. Schematic representation of Rh-catalyst structure.

特にジアゾ化合物を用いた不斉 C-C 結合形成反応は、キラル二核 Rh(II,II)触媒の開発により目まぐるしい発展を遂げた分野である。これらは単なるエナンチオ制御のみならず、化学選択性制御・位置選択性制御などといった、反応性制御にも重要な役割を果たしてきた。

近年 Davies らは、アリールジアゾアセタート **1** と種々のアルカンを用いた位置選択的な不斉 C-H 結合官能基化反応を報告している (Scheme 3)¹⁾。Rh₂[*R*-3,5-di(*p*-*t*BuC₆H₄)TPCP]₄ を触媒とする反応では、複数の反応点を有するアルカン **2** の位置選択的・ジアステレオ選択的・エナンチオ選択的な第 2 級 C-H 結合の活性化反応により、**3** が得られる (Scheme 3a)^{1a)}。また別の報告では、触媒を Rh₂(*S*-TCPTAD)₄ に変更するのみでアルカン **4** の第 3 級 C-H 結合選択的な官能基化反応が優先し、**5** が得られる (Scheme 3b)^{1b)}。さらに最近、より嵩高い配位子を組み込んだ Rh₂[*R*-tris(*p*-*t*BuC₆H₄)C₆H₄TPCP]₄ を用いると、アルカン **4** の第 1 級 C-H 結合選択的な官能基化反応が可能となった (Scheme 3c)^{1c)}。



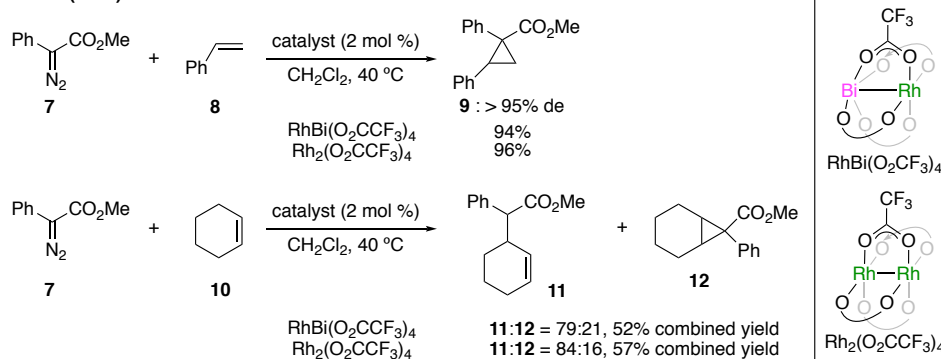
このようにキラル配位子を使い分けるのみで、種々の C-H 結合を位置選択的、化学選択的そしてエナンチオ選択的に官能基化でき、キラル二核 Rh(II,II)触媒を用いた不斉 C-H 結合官能基化反応は成熟した分野となりつつある。後述するようにナイトレノイドを用いた C-H アミノ化反応も、そして本論文では詳細には触れないがナイトレノイドのアジリジン化反応や Lewis 酸触媒反応も、カルベノイドの反応ほどには成熟した分野とは言い切れないものの、長年に渡って成果を挙げてきた。

しかしながら、その反面、このような状況は適用反応系の飽和が見えはじめたとも言え換えられる。未だその反応開発は重要な地位を占めていることに変わりはないが、全盛期と比べれば報告数は減少してきた。こうした背景が反映され始めたためか、近年は新規外輪型二核金属触媒の開発の兆しも見られており、これまでのキラル二核 Rh(II,II)触媒にはない独自の反応性や選択性の実現を目指した反応開発もなされている²⁾。

2009 年 Davies らは、RhBi(O₂CCF₃)_n(O₂CCH₃)_{4-n} (n = 0–4) を用いたフェニルジアゾアセタート **7** とスチレン **8** のシクロプロパン化反応、およびシクロヘキセン **10** の C-H 官能基化反応を報告し、実験化学・計算化学の両面から解析を行った (Scheme 4)^{2a)}。いずれの反応においても、Rh-Bi 触媒は Rh-Rh 触媒と同等の成績が実現可能であり、高いジアステレオ選択性で生成物 **9** が、良好な化学選択性で **11** が得られる。しかし、RhBi(O₂CCF₃)₃(O₂CCH₃) と Rh₂(O₂CCF₃)₃(O₂CCH₃) を用いたシクロプロパン化反応の比較実験において、Rh-Bi 触媒の触媒

回転頻度が Rh–Rh 触媒の 1600 分の 1 まで低下したことから、その反応性低下が伺われる。

Davies (2008)



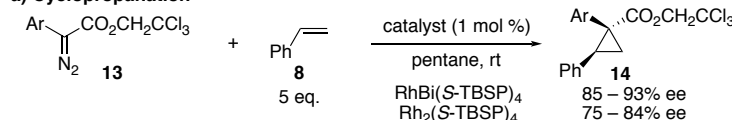
Scheme 4. First example of Rh-Bi-catalyzed carbenoid reactions.

この二核 Rh–Bi 触媒はしばらく進展がなかったが 2018 年に再び着目され、Davies らおよび Fürstner らのグループが独立してその利用を報告した。

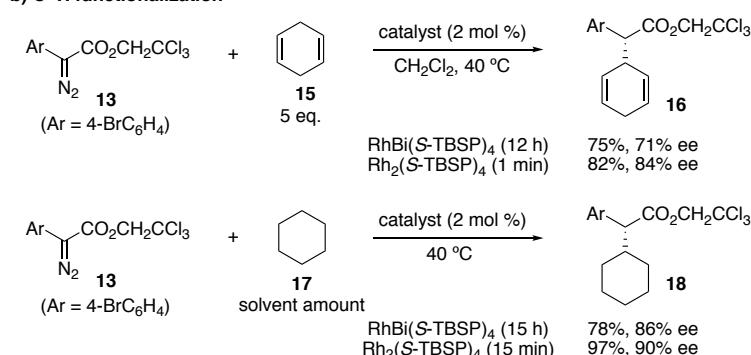
Davies らはキラル配位子を組み込んだ $\text{RhBi}(\text{S-TBSP})_4$ を合成し、不斉シクロプロパン化反応において有効なキラル触媒として機能することを見出した (Scheme 5a)^{2b}。一方で不斉 C–C 結合形成反応では、 $\text{Rh}_2(\text{S-TBSP})_4$ と比較して反応時間が延長し、また生成物 **16** および **18** のエナンチオ選択性が低下している (Scheme 5b)。

Davies (2018)

a) Cyclopropanation



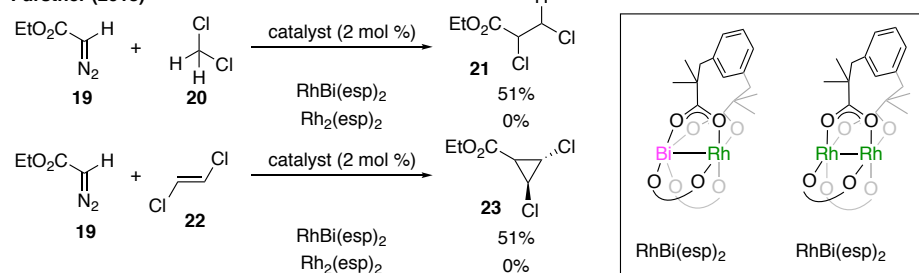
b) C–H functionalization



Scheme 5. Asymmetric carbenoid reaction catalyzed by chiral Rh-Bi complex.

Fürstner らは、 $\text{RhBi}(\text{esp})_2$ を用いたジアゾ酢酸エチル **19** とジクロロメタン **20** との C–H 官能基化反応や、**19** とハロアルケン **22** のシクロプロパン化反応を報告した (Scheme 6)^{2c}。通常 $\text{Rh}(\text{II,II})$ 触媒では、電子不足な C–Cl 結合への挿入反応や、ハロアルケンの π 結合への付加反応は進行しないため、ヘテロ二核 Rh–Bi 触媒の優位性が示された結果である。

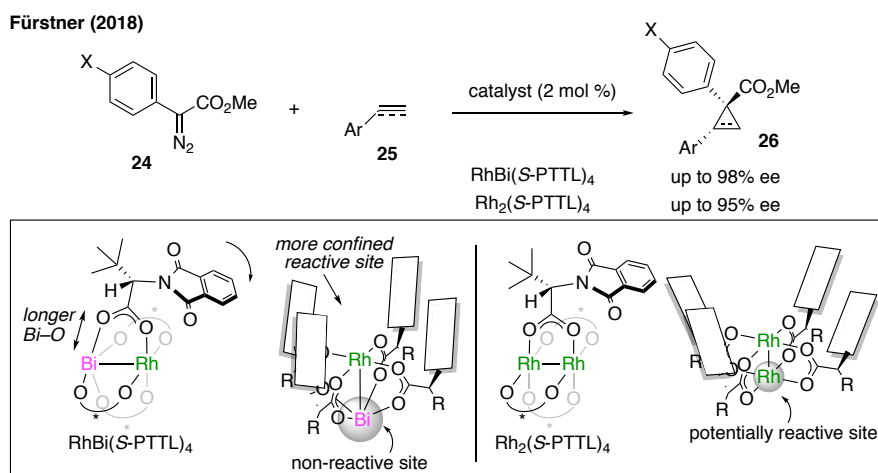
Fürstner (2018)



Scheme 6. Unique reactivities of Rh–Bi catalyst.

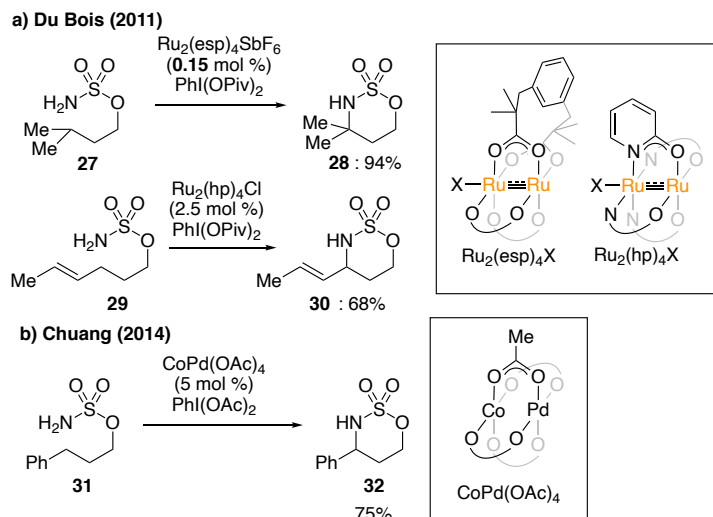
序論

その後 Fürstner らは、キラル触媒 $\text{RhBi}(\text{S-PTTL})_4$ を合成し、これを用いた不斉反応開発を報告した (Scheme 7)^{2d)}。本触媒を用いた、**24** とスチレンやアセチレン誘導体 **25** の不斉シクロプロパン化・不斉シクロプロペン化反応では、対応する Rh 触媒よりも高いエナンチオ選択性で **26** が得られている。RhBi 触媒では、長い Bi-O 結合により配位子中のフタルイミド基が反応点の Rh 中心に向かって張り出しており、 $\text{Rh}_2(\text{S-PTTL})_4$ よりも混み合った不斉空間が構築されている。また Bi 原子が触媒活性を持たないので、**24** の窒素放出を経るカルベノイド形成反応はこの金属原子上では進行しないが、 $\text{Rh}_2(\text{S-PTTL})_4$ 中の対応する位置に存在する Rh 原子では、選択性が見込めない反応が進行しうる。この 2 つの要因により、 $\text{RhBi}(\text{S-PTTL})_4$ では高いエナンチオ選択性が実現したと想定されている。



Scheme 7. Unique selectivities of chiral Rh-Bi catalyst.

また、カルベノイドの反応以外にもナイトレノイドの反応では、第 2 章で詳述したように Du Bois らの $\text{Ru}_2(\text{esp})_4\text{SbF}_6$ および $\text{Ru}_2(\text{hp})_4\text{Cl}$ や、Chuang らの $\text{CoPd}(\text{OAc})_4$ を利用した研究も報告されている (Scheme 8)^{3), 4)}。

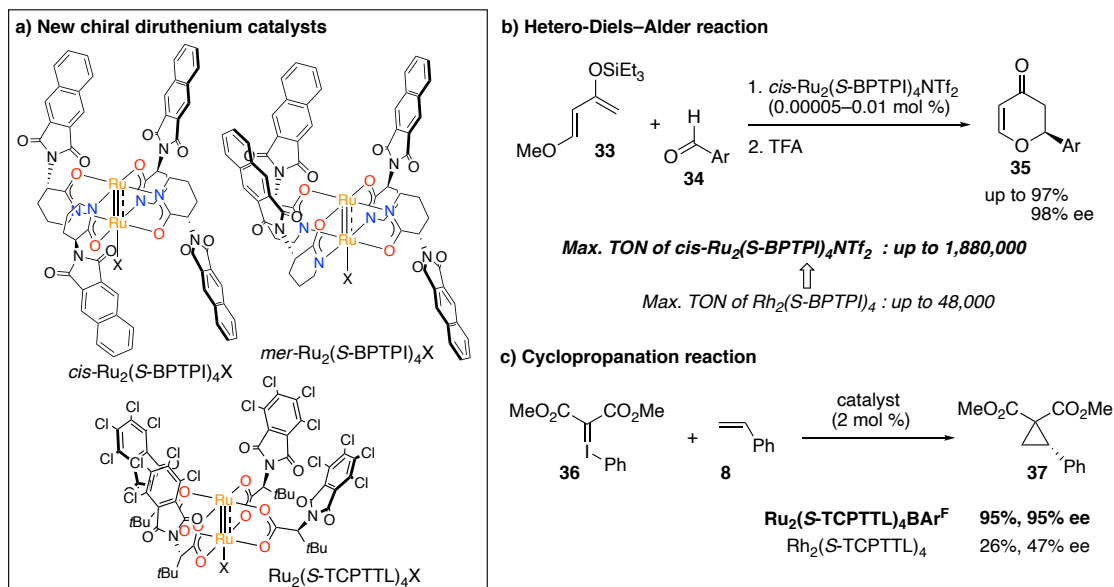


Scheme 8. C-H amination reactions catalyzed by new bimetal catalysts.

著者の所属研究室でも、新しい特性を有する二核金属触媒の確立を目指し、新規キラル二核ルテニウム(II,III)触媒を開発してきた (Scheme 9)⁵⁾。高原子価な中心金属を有するキラル二核ルテニウム(II,III)触媒では、既存のキラル二核ロジウム(II,II)触媒よりも高い Lewis 酸性および高い酸化状態により独自の選択性や反応性が期待されるという戦略のもと、各種不斉配位子を導入したキラル二核ルテニウム(II,III)触媒を合成してきた (Scheme 9a)。

本触媒の適用を様々な反応で検討してきた結果、アミダート錯体 $\text{cis-Ru}_2(\text{S-BPTPI})\text{NTf}_2$ を用

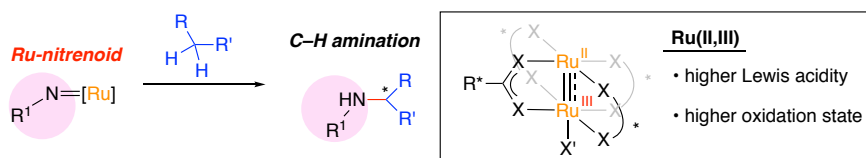
いたシロキシジエン **33** とアルデヒド **34** の不斉ヘテロ-Diels-Alder 反応で、高収率かつ高エナンチオ選択的にジヒドロピラノン誘導体 **35** を得ることに成功している (Scheme 9b)^{5b)}。その Lewis 酸性の高さと堅牢性から、触媒を最小 0.5 ppm に低減しても反応が完結し、触媒回転数は $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$ の約 40 倍に匹敵する 188 万回転まで到達した。この値は不斉 C-C 結合形成反応における最高記録である⁶⁾。また、カルボキシラート錯体 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAr}^{\text{F}}$ を用いたヨードニウムイリド **36** とスチレン **8** との不斉シクロプロパン化反応でも、既存の Rh 触媒の成績を上回る収率と選択性でシクロプロパン誘導体 **37** を得ている (Scheme 9c)^{5c)}。



Scheme 9. Our previous works.

著者はこの 2 反応の開発と同時期に、二核ルテニウム(II,III)触媒を用いたナイトレノイドの不斉 C-H 官能基化反応を開発してきた (Scheme 10)。その詳細を本論文にまとめた。

Diruthenium-nitrenoid reaction



Scheme 10. Chiral diruthenium(II,III)-catalyzed asymmetric C-H functionalization.

本論文では「第 1 章 遷移金属触媒を用いたナイトレノイドの C-H 官能基化反応」において、各種遷移金属触媒を用いた C-H アミノ化反応を紹介した。また、キラル二核ロジウム(II,II)触媒を用いた C-H アミノ化反応やその不斉反応開発における問題点について紹介し、キラル二核ルテニウム(II,III)触媒を用いた C-H アミノ化反応を開発するに至った経緯を述べた。

「第 2 章 キラル二核ルテニウム(II,III)触媒を用いた不斉 C-H アミノ化反応の開発」では、実際の反応の条件検討について述べた。

「第 3 章 二核ルテニウム(II,III)錯体の構造学的解析」では、第 2 章で良好な成績を示した触媒の立体構造・電子構造についてまとめた。その触媒のうち 1 つの立体構造が不明であったので、単結晶 X 線構造解析により明らかとした。しかしながら、本解析では中心金属の電子構造が把握できない結果となったため、電子常磁性共鳴スペクトル測定により価数の推定を行った。さらに、酸化剤を用いた C-H アミノ化反応における各触媒の酸化耐性を評価すべく、サイクリックボルタンメトリー測定を実施したので、その結果についてもまとめた。

本論

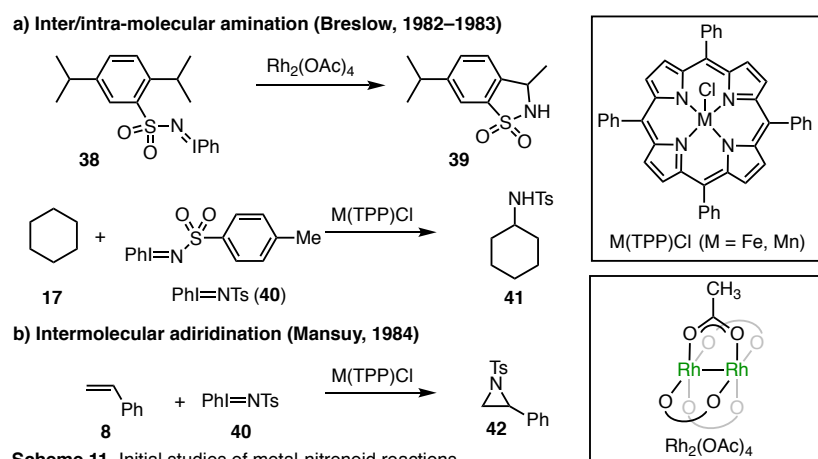
第1章 遷移金属触媒を用いたナイトレノイドのC-H官能基化反応

第1節 背景

医薬品・天然物・機能性材料など数多くの有機化合物には窒素原子が含まれる。当然ながら、これら含窒素化合物を合成するためのC-N結合形成反応は重要な研究対象であり、当量反応・触媒反応問わず様々な手法が見いだされてきた。遷移金属錯体を用いた触媒的C-N結合形成反応は、クロスカップリング反応と、C-Hアミノ化反応の2つに大別される⁷⁾。前者はハロゲン化アリールまたはアルケニル化合物とアミンを原料とする、Pd触媒を用いたBuchwald-Hartwigアミノ化反応がその代表例である。後者は、基質に事前の活性化基の導入を必要としない原子効率に優れた反応として、様々な触媒で近年盛んに研究されている。C-Hアミノ化反応はさらに、1. 配向基を用いた触媒的C-H結合活性化を利用した反応、2. π -アリル金属中間体を利用したアリル位C-Hアミノ化反応や、ナイトレノイドのC-H挿入過程を利用した反応、3. 光酸化還元触媒を用いた1電子移動型反応の3つに大別される。

二核ロジウム(II,II)触媒をはじめとする種々の金属触媒を用いたC-Hアミノ化反応は、金属-ナイトレノイドのC-H挿入過程を経る変換反応として、精力的に開発がなされてきた¹⁾。

1982年から1983年にかけて、Breslowらが $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ および $\text{M}(\text{TPP})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Mn}(\text{III})$)を用いたイミノヨージナン **38** の分子内C-Hアミノ化反応や、シクロヘキサン (**17**) と $\text{TsN}=\text{IPh}$ (**40**) との分子間C-Hアミノ化反応を^{8a), 8b)}、1984年にMansuyらが $\text{Mn}(\text{III})$ および $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ 錯体を用いたスチレン **8** と **40** の分子間アジリジン化反応^{8c)}を報告して以来、種々の触媒を用いた金属-ナイトレノイド反応の開発が進められてきた (Scheme 11)。しかしながら、最初期の研究はアルケンへの付加反応である、アジリジン化反応に焦点が当てられてきた⁹⁾。その開発においてC-Hアミノ化反応の競合が度々確認されているにも関わらず、本反応はあまり着目されてこなかった^{9c), 10)}。



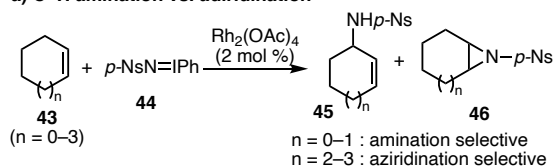
C-Hアミノ化反応の開発が本格的に推進されてきたのは、1997年のMüllerらの研究以来である¹¹⁾。彼らはロジウム(II,II)触媒と $p\text{-NsN}=\text{IPh}$ (**44**) をナイトレノイド前駆体として用いた

ⁱ 以降は特に断りなく、ナイトレノイドを中間体として用いたC-H結合官能基化反応を、単にC-Hアミノ化反応と表記する。

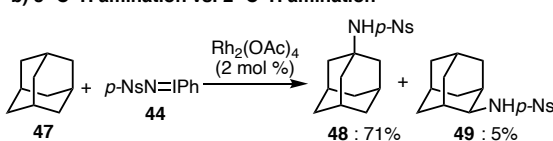
C-H アミノ化反応の開発を行い、化学選択性や位置選択性、さらにはエナンチオ選択性に関する先駆的な研究をまとめた(Scheme 12a-12c)。また(*R*)-フェニルブタン **52** との反応が立体保持で進行することから、本反応は協奏的 C-H 挿入機構で進行することが提唱された (Scheme 12d)。

Müller (1997)

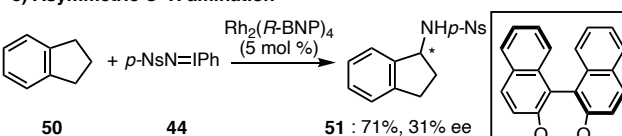
a) C-H amination vs. aziridination



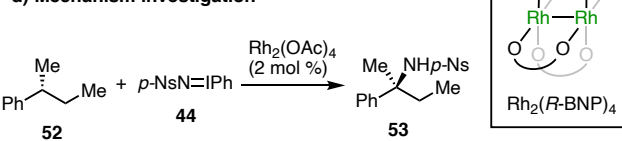
b) 3° C-H amination vs. 2° C-H amination



c) Asymmetric C-H amination



d) Mechanism investigation

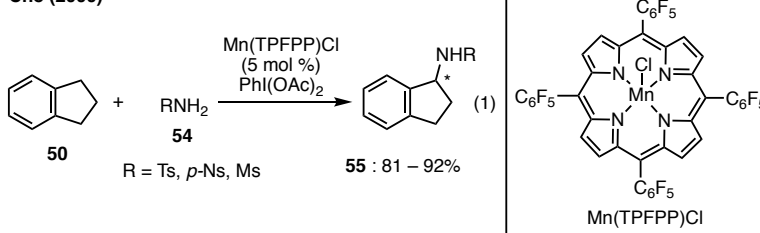


Scheme 12. C-H amination reaction by Müller *et al.*

本反応のさらなる発展は、Che および Du Bois らにより独立して報告された、イミノヨージナンの系中発生法を利用した C-H アミノ化反応の開発にある¹²⁾。

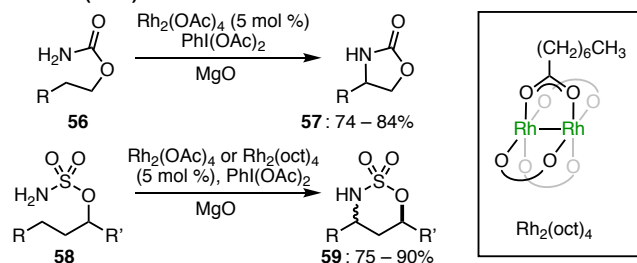
2000 年に Che らは Mn(III)-ポルフィリン触媒存在下のまま、スルホンアミド **54** と酸化剤 PhI(OAc)₂ から対応するイミノヨージナンを系中発生させ、これをナイトレノイド前駆体として用いる分子間 C-H アミノ化反応を報告した (eq. 1)^{12a)}。

Che (2000)



翌年 Du Bois らは Rh(II,II)触媒存在下で、カーバメート **56** やスルファマート **58** と PhI(OAc)₂ から対応するイミノヨージナンを系中発生させる手法を確立した (Scheme 13)^{12b), 12c)}。また副生する酢酸の捕捉剤として塩基の酸化マグネシウムを共存させることで、収率を向上させている。

Du Bois (2001)



Scheme 13. Rh-catalyzed C-H amination reaction of iminoiodinane generated by *in situ* method.

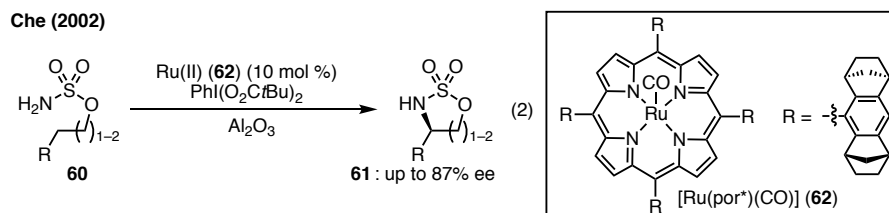
系中発生法は、不安定なイミノヨージナンを C-H アミノ化反応の原料として単離することを回避できる。これにより本反応の適用拡大が推し進められてきた。

第2節 種々の遷移金属触媒を用いた C-H アミノ化反応の代表例

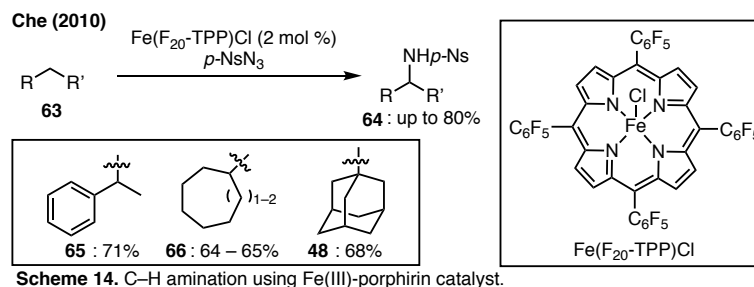
C-H アミノ化反応は、ナイトレノイドの C-H 挿入反応を経由するものに限っても、現在は様々な触媒が利用されている⁶⁾。また、スルファマートなどの原料と酸化剤から系中発生させたイミノヨージナンを前駆体として用いる反応が主流であるが、単離したイミノヨージナンや、アジド・ヒドロキサム酸誘導体など異なる原料を用いる触媒反応もある。本節では、各種原料と各種触媒を用いた C-H アミノ化反応の代表例を記載した。

1. M-ポルフィリン触媒

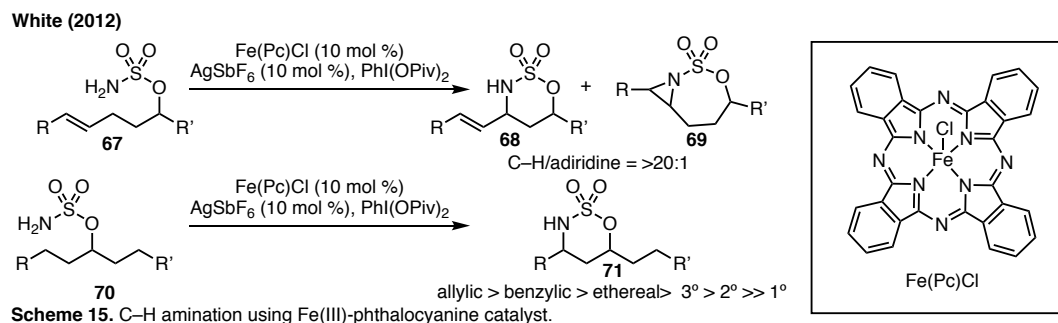
ポルフィリン錯体は C-H アミノ化反応の有用な触媒であり、研究初期から様々なグループが開発してきた。Che らは、Ru(II)-ポルフィリン錯体を用いた反応を報告している(eq. 2)^{12a), 13)}。特にキラルな Ru(II)-ポルフィリン錯体 **62** を用いた、スルファマート **60** の分子内不斉 C-H アミノ化反応では、最高 87% ee の選択性でアミノ化体 **61** を得ている¹³⁾。



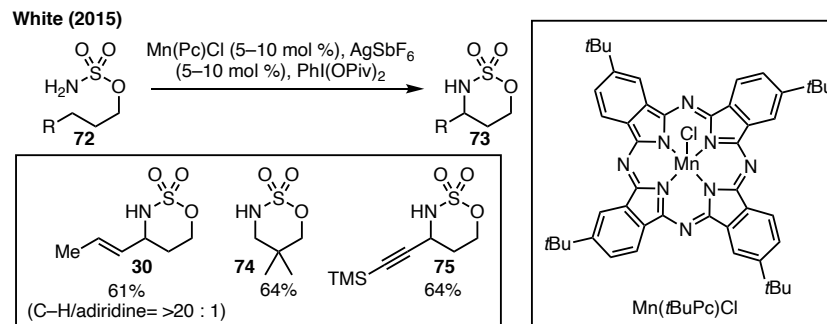
また、彼らは Fe(III)-ポルフィリン錯体を用いた、アルカン **63** のベンジル位・脂肪族 2 級および 3 級 C-H 結合のアミノ化反応も報告している (Scheme 14)¹⁴⁾。本反応では、*p*-NsN₃ をナイトレノイド前駆体として用いている。



White らは、Fe(III)-フタロシアニン錯体 Fe(Pc)Cl を用いたスルファマート **67** および **70** の C-H アミノ化反応を報告している (Scheme 15)^{15a)}。特に、化学選択性や位置選択性に着目した反応開発がなされている。アジリジン化反応と C-H アミノ化反応が競合する基質 **67** を用いても、完璧な選択性でアミノ化反応が進行し **68** が得られる。また各 C-H 結合との反応性について調査し、アリル位、ベンジル位、エーテル酸素α位、3 級、2 級、1 級 C-H の序列で反応する傾向がみられている。

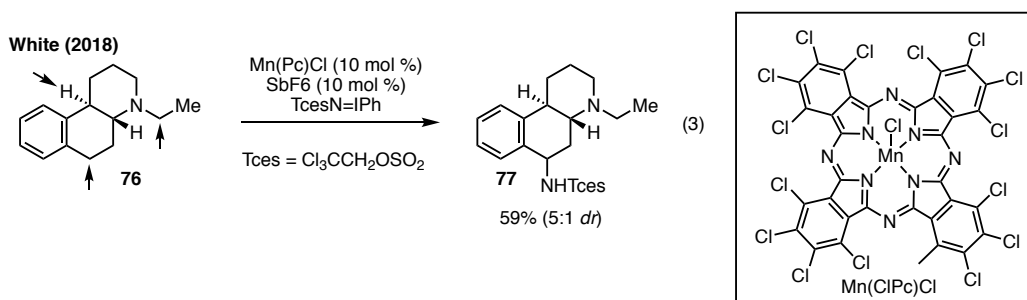


またマンガン(III)のフタロシアニン錯体 $\text{Mn}(\text{tBuPc})\text{Cl}$ でも、高い化学選択性・位置選択性で C–H アミノ化反応が進行する (Scheme 16)^{15b)}。この触媒では、ナイトレノイドの反応において高い位置選択性を実現することが困難とされる脂肪族 1 級 C–H 結合や、副反応が進行しやすいとされるプロパルギル位 C–H 結合のアミノ化反応も可能であり、**74** および **75** が良好な収率で得られる。

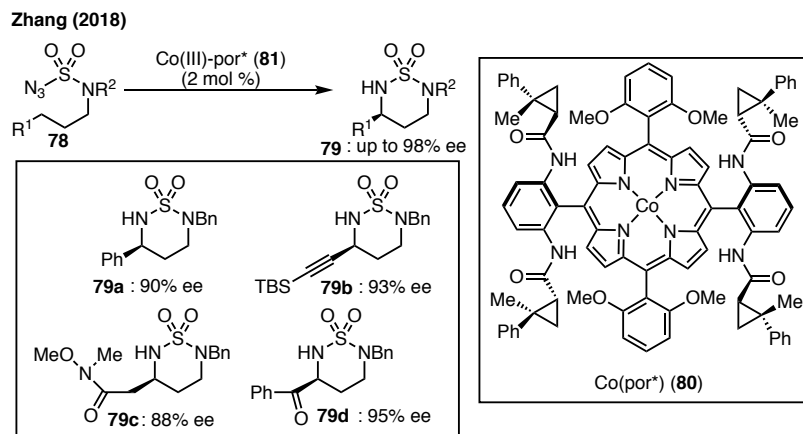


Scheme 16. Highly Chemoselective C–H amination using Mn(III)-phthalocyanine catalyst.

この性質を利用し、イミノヨージナン TcesN=IPh をアミノ化試薬とする分子間反応では、複雑な骨格を有する基質 **76** を用いて官能基導入を行っても良好な収率でアミノ化体 **77** が得られている (eq. 3)^{15c)}。

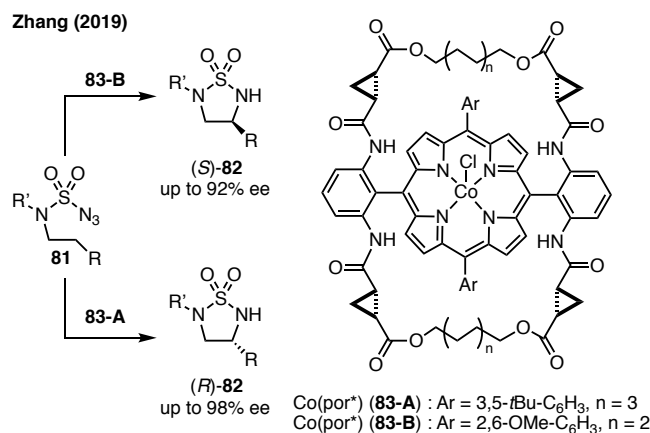


Zhang らは、Co(II)-ポルフィリン触媒を用いた C–H アミノ化反応を開発してきた¹⁶⁾。本触媒では、スルホニルアジド・ホスホリルアジド・スルファモイルアジドなど、様々な前駆体を利用可能である。彼らも位置選択性や化学選択性に着目した反応開発を行っており^{16e), 16f), 16h), 16l)}、脂肪族 1 級 C–H 結合や、電子不足なカルボニル基に隣接する C–H 結合^{16f)}のアミノ化反応を開発してきた。近年ではキラル触媒 **80** を用いた分子内不斉 C–H アミノ化反応の開発が報告されており、最高 98% ee もの高いエナンチオ選択性を実現できる (Scheme 17)^{16l)}。



Scheme 17. Selected examples of asymmetric C–H amination of benzylic, propargylic, aliphatic and electron-deficient C–H position.

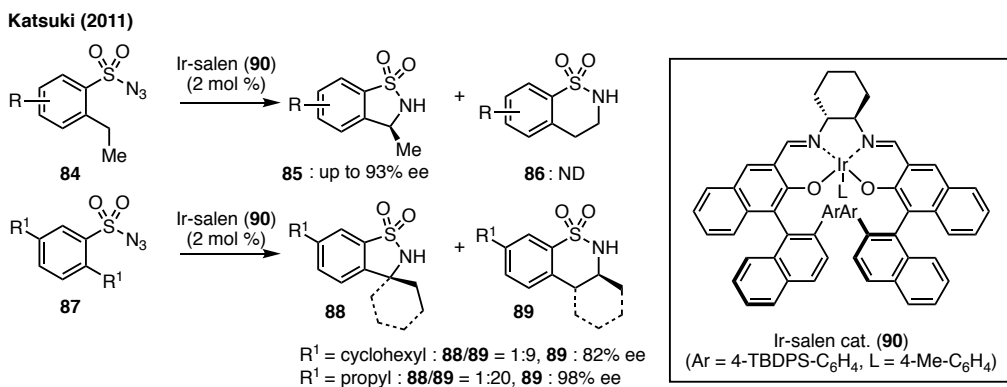
また、キラル触媒のリンカー長とアリル基上の置換基を調節した触媒 **83-A** および **83-B** を使い分けることで、優先絶対立体配置が *S* と *R* の生成物 **82** を作り分けることにも成功している (Scheme 18)¹⁶⁰⁾。



Scheme 18. Asymmetric induction and enantiodivergence C-H amination catalyzed by Co-porphirin complexes.

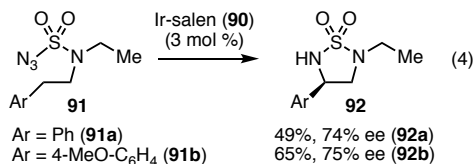
2. M-サレン触媒

香月らは M-サレン触媒を用いた、スルホニルアジドの分子内および分子間 C-H アミノ化反応を報告している (Scheme 19)¹⁷⁾。Ir-サレン触媒 (**90**) を用いた分子内 C-H アミノ化反応では、エチル基を有するスルホニルアジド **84** を基質として用いると、ベンジル位 C-H アミノ化反応により 5 員環スルタム **85** のみが高いエナンチオ選択性で得られる^{17c)}。一方でベンゼン環上にシクロヘキシル基や *n*-プロピル基を有する基質 **87** では、6 員環スルタム **89** のほうが優先して得られ、最高 98% ee の高いエナンチオ選択性が実現可能である。

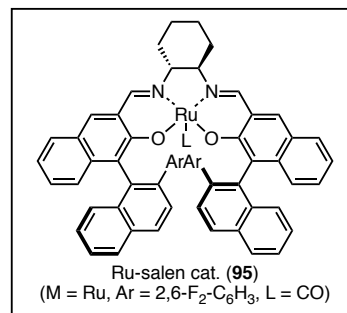


Scheme 19. Ir-salen-catalyzed C-H amination reaction.

一方で、スルホニルアジド **91** を基質とする反応では、高い選択性で目的物が得ることができない (eq. 4)。



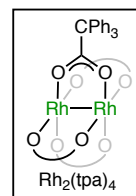
分子間反応では、SESN₃をアミノ化試薬とする Ru-サレン触媒 (**95**) を用いた反応が有効である (eq. 5)^{17d)}。本反応では、様々な基質 **63** のベンジル位・アリル位を高エナンチオ選択的にアミノ化することができる。



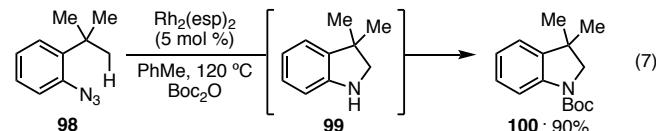
3. 二核 Rh(II,II)触媒

二核 Rh 触媒とスルファマートおよびその類縁体を基質とする反応は、第 3 節や第 4 節に記載した。ここでは近年報告された、新しいナイトレン前駆体を用いた反応について述べる。

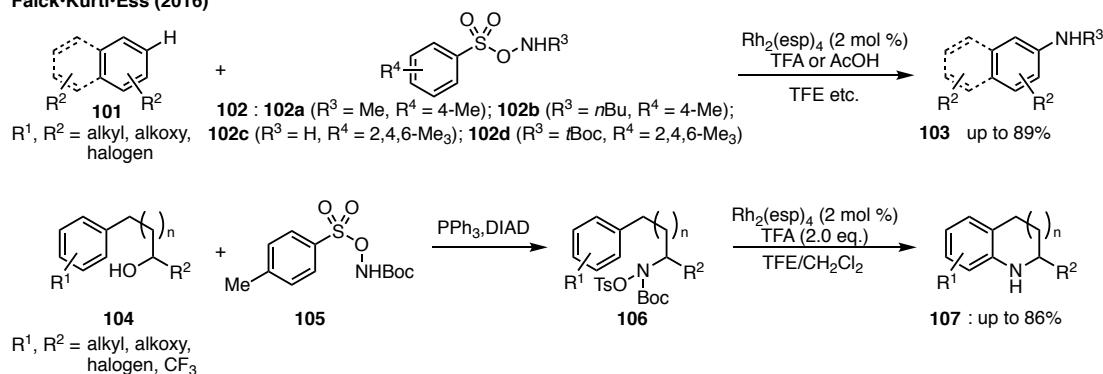
Lebel らは、 $\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$ を触媒とする *N*-スルホニルオキシ-カーバメートの分子内および分子間 C-H アミノ化反応を報告している¹⁸⁾。*N*-メシルオキシ-カーバメート (**96**) を基質とする分子内 C-H アミノ化反応では、ベンジル位 C-H・脂肪族 2 級 C-H・プロパルギル位 C-H 結合のアミノ化が可能である (eq. 6)^{18g)}。



Driver らは、 $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ を用いたアリールアジド **98** の分子内 C-H アミノ化反応により、インドリン骨格を有する化合物 **100** が合成可能であることを報告している (eq. 7)¹⁹⁾。

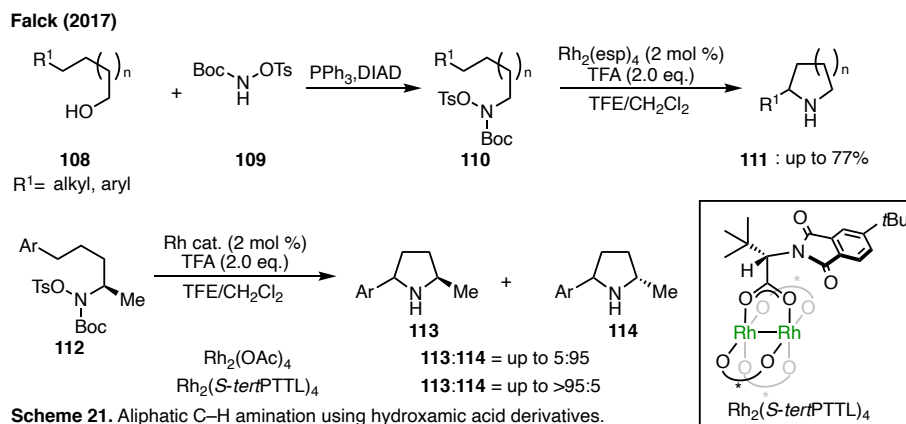


Falck・Kürti・Ess らは、二核 Rh(II,II)触媒とスルホニルヒドロキシルアミン誘導体を用いた分子内および分子間 C-H アミノ化反応を報告している (Scheme 20)²⁰⁾。本手法はこれまでの Rh(II,II)触媒を用いた反応とは異なり、試薬 **102** を用いることで基質 **101** の芳香族 C-H アミノ化反応が非常に高い位置選択性で進行する^{20a)}。また、分子内反応では試薬 **105** との光延反応により生じた基質 **106** を用いることで、2 環性化合物 **107** が得られる。



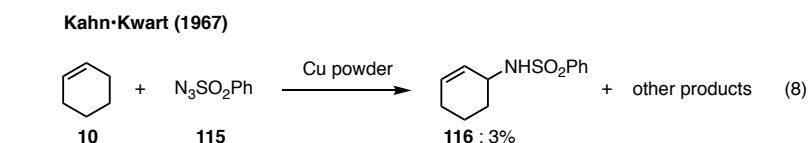
Scheme 20. Arene C–H amination using hydroxamic acid derivatives.

本手法は、脂肪族 C-H 結合の分子内アミノ化反応にも拡大されている (Scheme 21)^{20b)}。基質 **110** のベンジル位 C-H や脂肪族 2 級 C-H 結合のアミノ化により、ピロリジンやピペリジン誘導体 **111** が得られる。また、キラリティーを有する基質 **112** を用いた反応では、 $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ と $\text{Rh}_2(S\text{-tertPTTL})_4$ を使い分けることで優先するジアステレオマー **113** および **114** を逆転させることも可能である。

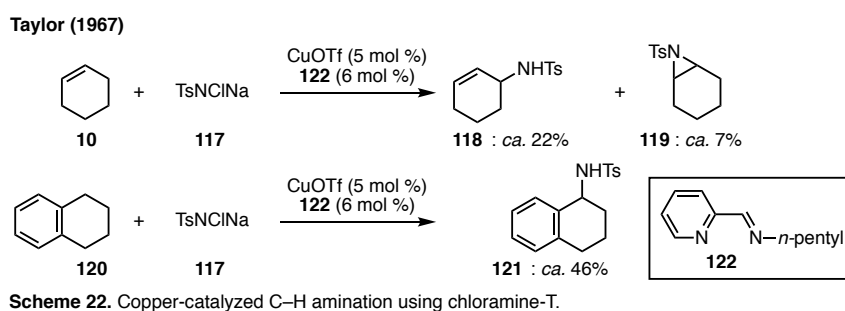


4. Cu 触媒

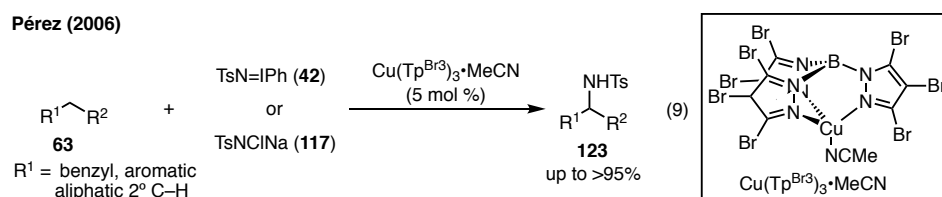
銅触媒を用いた C-H アミノ化反応は、古くから知られている。1967 年に Kahn・Kwart より、銅粉末を用いるとシクロヘキセン **10** とスルホニルアジド **115** のアリル位 C-H 結合のアミノ化反応が進行すると報告されている (eq. 8)²¹⁾。



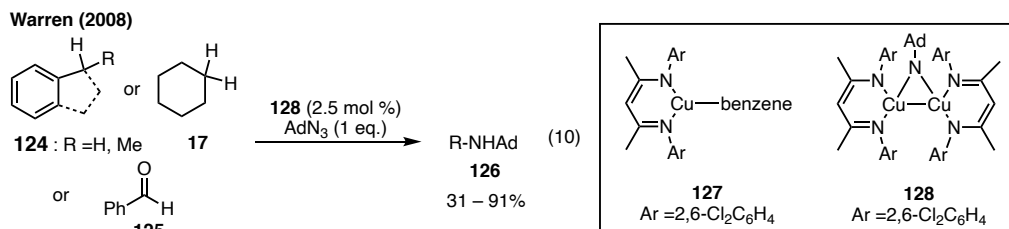
その後、銅触媒は主としてアジリジン化反応に用いられてきた。1998 年には Taylor らが Cu(I)触媒とクロラミン-T (**117**) を用いたアリル位・ベンジル位 C-H アミノ化反応を報告している (Scheme 22)²²⁾。



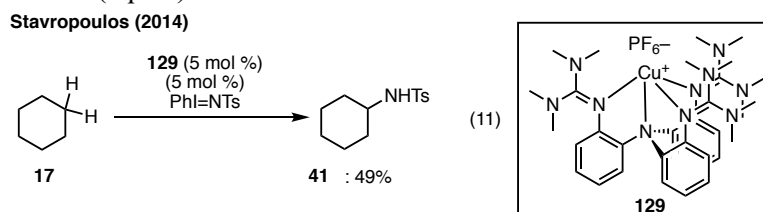
近年は Pérez らが Tp 配位子を有する銅触媒 $\text{Cu}(\text{Tp}^{\text{Br}_3})_3 \cdot \text{MeCN}$ を用いた、 TsN=IPh (**42**) およびクロラミン-T (**117**) をアミノ化試薬とする、アルカン **63** の芳香族 C-H・ベンジル位 C-H・脂肪族 2 級 C-H アミノ化反応を報告している (eq. 9)²³⁾。



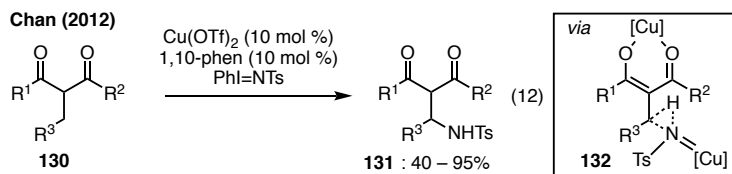
Warren らは、Cu-ジケチミナト錯体を用いた、炭化水素とアダマンチルアジドの分子間 C-H アミノ化反応を報告している²⁴⁾。反応で用いている触媒 **127** は、系中で活性種 **128** に変化していると考えられている (eq. 10)。



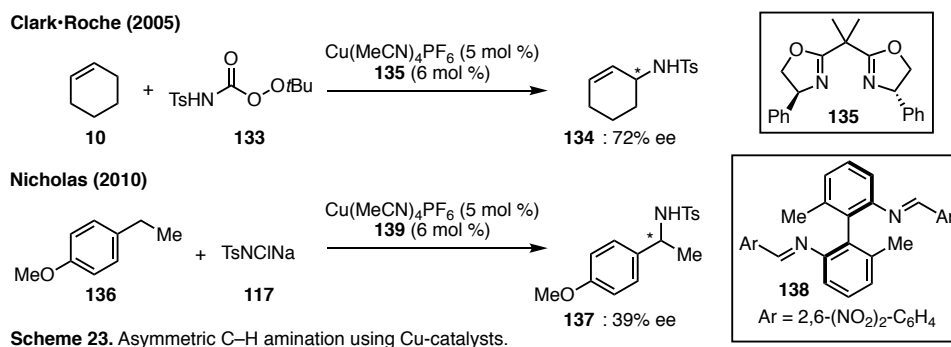
Stavropoulos らは銅触媒 **129** を用いた、シクロヘキサン **17** と PhI=NTs の分子間 C-H アミノ化反応を報告している (eq. 11)²⁵⁾。



Chan らは、Cu(OTf)₂ と 1,10-フェナントレンを用いた、2-アルキル-1,3-ジカルボニル化合物 **130** と PhI=NTs の分子内 C-H アミノ化反応を報告している (eq. 12)²⁶⁾。本反応では Cu 触媒の Lewis 酸性により、**130** のエノール体 **132** からアリル位 C-H アミノ化反応が進行し、**131** が得られる。



銅触媒とキラル配位子の組み合わせは様々な不斉反応で用いられるものの、意外にもナイトレノイドを経由する C-H アミノ化反応での実績は少ない。また下記に示す 2 つの反応のように、その選択性も十分とは言えない (Scheme 23)^{27), 28)}。

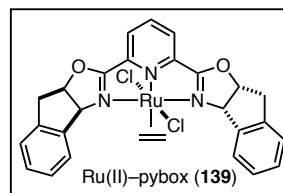
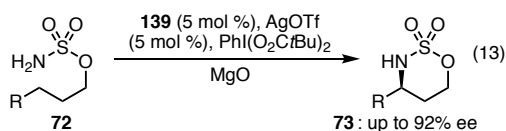


Scheme 23. Asymmetric C-H amination using Cu-catalysts.

5. Ru 触媒・Co 触媒・Fe 触媒・Ag 触媒

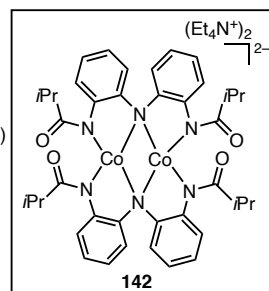
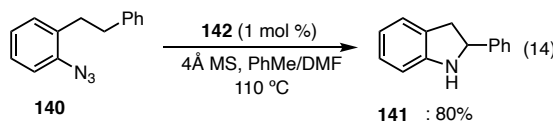
その他、様々なグループが種々の遷移金属触媒を用いたアミノ化反応の開発を行っている。Blakey らは、キラルな Ru(II)-pybox 触媒 (**139**) を用いたスルファマート **72** の分子内不斉 C-H アミノ化反応を報告している (eq. 13)³¹⁾。本反応では最高 92% ee の選択性で **73** が得られる²⁹⁾。

Blakey (2008)



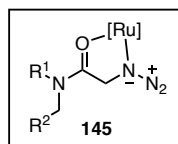
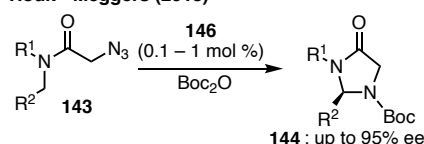
後に Blakey と MacBeth らは、酸化還元能を有するアニリド配位子を組み込んだ二核コバルト触媒 **142** とアリルアジド **140** を用いた分子内 C-H アミノ化反応を報告している (eq. 14)³⁰⁾。この触媒は酸素原子移動反応を触媒することが知られている³¹⁾。この過程をアジド **140** の活性化に適用するとナイトレノイドが生じ、C-H アミノ化反応が進行する。

Blakey · MacBeth (2015)

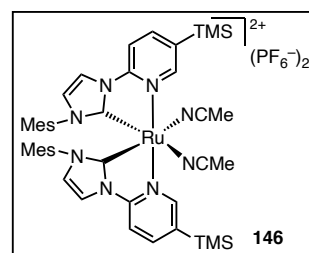
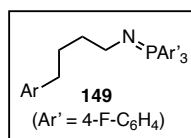
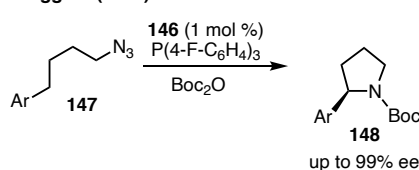


ごく最近、特徴的な Ru 触媒を用いた不斉 C-H アミノ化反応が、Houk · Meggers らにより報告された (Scheme 24)³²⁾。Meggers らは、イミダゾール環の N 上に 2-ピリジル基を有する NHC 配位子を組み込んだ Ru-触媒 **146** を開発してきた。Ru 原子中心にキラリティーを有する独特の構造を持ち、彼らはこれをアジド **143** のエナンチオ選択的な分子内 C-H アミノ化反応に用いることで、最高 95% ee の選択性を達成した^{32a)}。反応には **143** のカルボニル基に触媒 **146** がキレートした、中間体 **145** の形成が重要であるとされている。また、その後 2019 年にはアルキルアジド **147** を用いた反応にも適用され、最高 99% ee の選択性が達成されている^{32b)}。この反応ではホスフィンを添加剤として用いており、生じたイミノホスホラン **149** の生成を基軸としてナイトレノイドの生成および C-H アミノ化反応が進行する。

Houk · Meggers (2018)

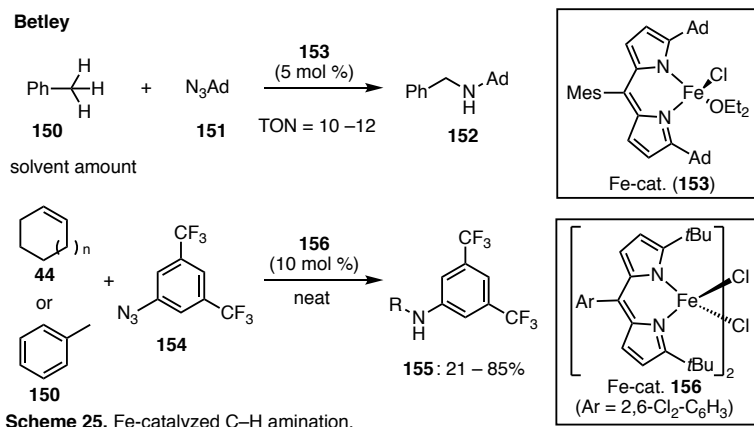


Meggers (2019)

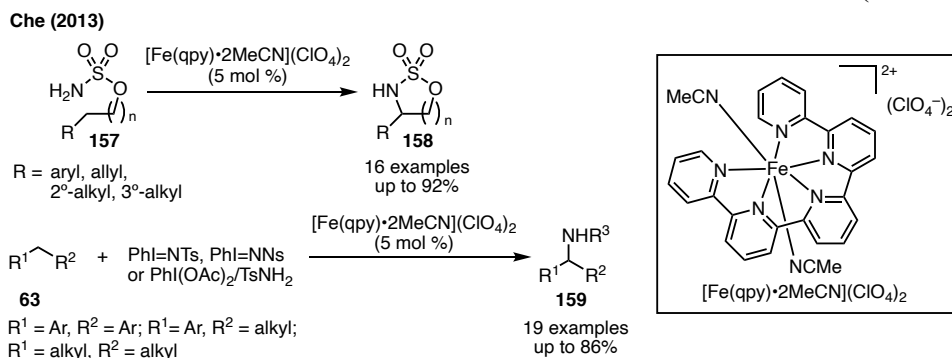


Scheme 24. Asymmetric amination using chiral-at-metal ruthenium catalyst.

鉄触媒は、ポルフィリン以外にも報告がある。Betley³³⁾らは、鉄-イミド錯体 **153** を用いたトルエンとアダマンチルアジド **151** の分子間アミノ化反応を報告している (Scheme 25)^{33a)}。類似する触媒 **156** とアリールアジド **154** を用いた C-H アミノ化反応も報告しており、対応するアニリン誘導体 **155** が得られる^{33c)}。

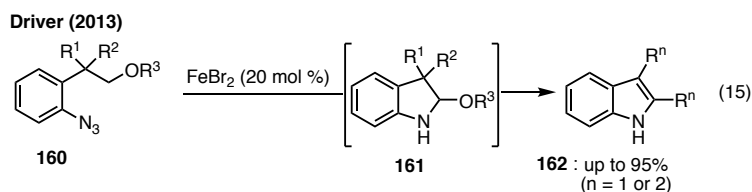


Ru(II)-ポルフィリン触媒を開発した Che らは、7 配位鉄錯体[Fe(qpy)-(MeCN)₂](ClO₄)₂ (qpy = 2,2':6'',2''':6''',2''':6''',2''':6'''-quinquepyridine)を用いた、スルファマート **157** の分子内アミノ化反応や、アルカン **63** と各種試薬との分子間 C-H アミノ化反応も報告している (Scheme 26)³⁴⁾。

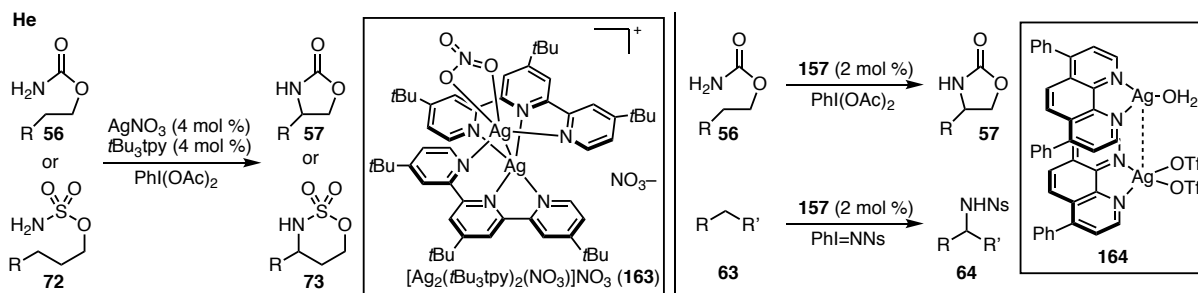


Scheme 26. Fe-catalyzed intra/inter-molecular C–H amination.

Driver らは、入手容易な鉄ハロゲン化物 FeBr_2 を触媒とする、アジド **160** の分子内 C-H アミノ化反応により、2 置換インドール誘導体 **162** の合成を報告している (eq. 15)³⁵⁾。反応で生じた中間体 **161** のアルキル基の転位反応により **162** が得られる。

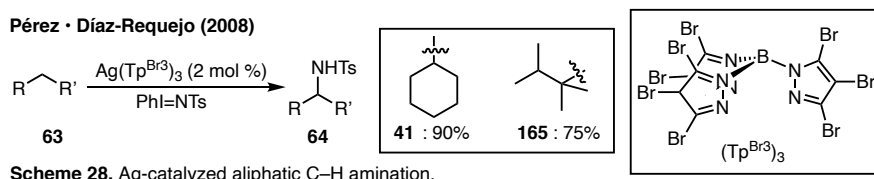


銀触媒の C-H アミノ化反応³⁶への適用は、2004 年に He らが初めて報告した^{37a)}。彼らは、硝酸銀と *t*Bu₃tpy (4',4''-tri-*tert*-butyl-2,2':6',2''terpyridine) から系中で生じた **163** を触媒とする、カーバメート **56** やスルファマート **72** の分子内 C-H アミノ化反応を報告している (Scheme 27)。その後触媒 **164** を用いた反応も報告しており、分子間反応にも適用拡大された^{37b)}。

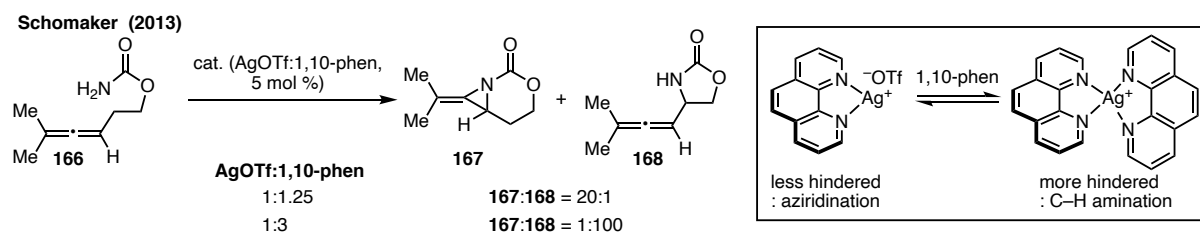


Scheme 27. Ag-catalyzed C–H amination by He *et al.*

また、 $\text{Cu}(\text{Tp}^{\text{Br}_3})_3 \cdot \text{MeCN}$ を開発した Pérez は Díaz-Requejo とともに、Tp 配位子を有する銀触媒 $\text{Ag}(\text{Tp}^{\text{Br}_3})_3$ も開発している (Scheme 28)。本反応では脂肪族 C–H 結合の分子間アミノ化反応が可能である³⁸。



銀触媒でも化学選択的な C–H アミノ化反応に着目されている。Schomaker³⁹⁾らは、アレンを有するカーバメート **166** を用いた反応で、 AgOTf と 1,10-フェナントレン (1,10-phen) 配位子の比率を調整するだけで、アジリジン化反応と C–H アミノ化反応の優先性を逆転させることに成功した (Scheme 29)^{39b)}。この反応では、2つの触媒活性種が存在すると考えられており、 AgOTf と 1,10-phen の比率により、その存在比が変化していると考えられる。1,10-phen が少ないときは反応点が空間的に空いた単量体の触媒が主として存在し、アジリジン化反応が優先する。また配位子が過剰である場合は混み合った2量体の触媒が主として存在するため、C–H アミノ化反応が優先すると考えられている。同一の触媒からこのような可変性を生み出すことは他の触媒では報告されていないため、銀触媒の優位性が示された結果である。



第3節 二核 Rh(II,II)触媒を用いた C-H アミノ化反応と酸化条件での触媒性能低下

二核 Rh(II,II)触媒を用いた C-H アミノ化反応は、反応開発初期からスルファマートやカーバメートおよびその類縁体と酸化剤により、系中で生じたイミノヨージナンをナイトレノイド前駆体とする手法を用いて開発されてきた。これにより、下記に示す様々な基質を用いた C-H アミノ化反応が可能になったとされる (Figure 2)⁴⁰⁾。

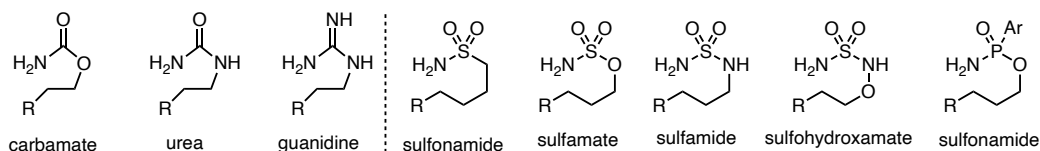
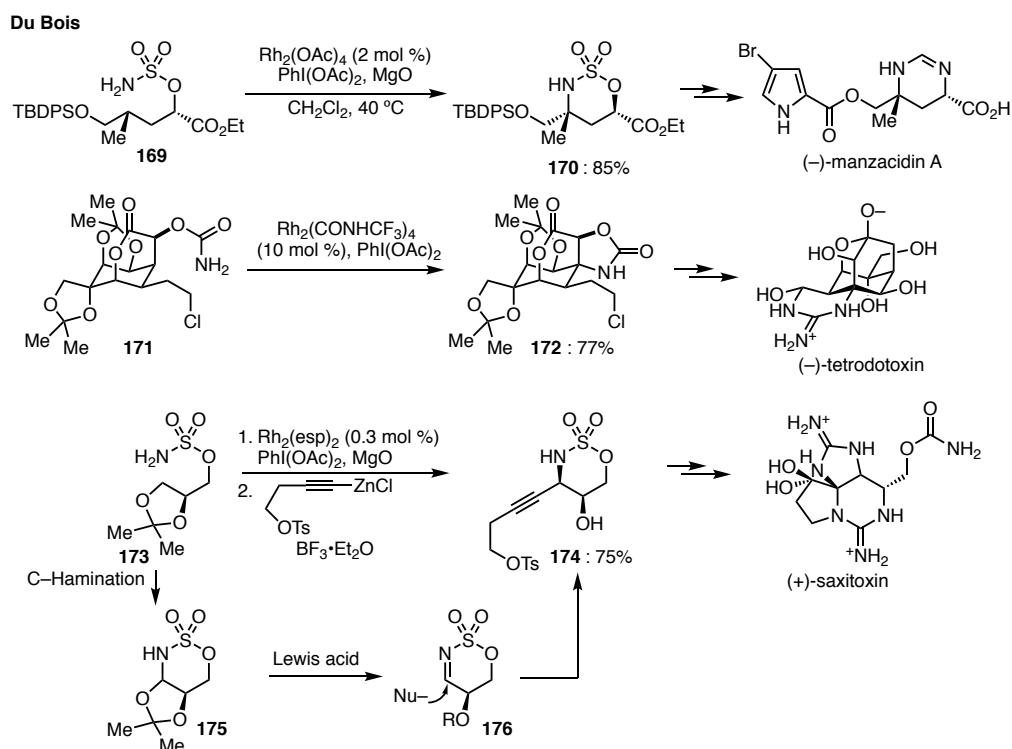


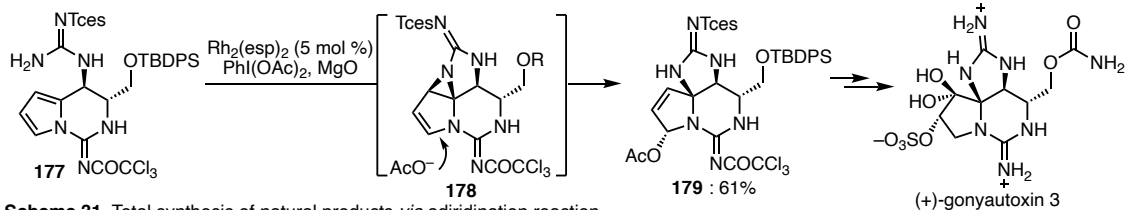
Figure 2. available substrates for *in situ* method.

これら基質の適用拡大から、Du Bois らは C-H アミノ化反応を全合成の鍵反応へと展開している (Scheme 30)⁴¹⁾。(-)-マンザシジン A の合成は、Rh 触媒を用いたスルファマートの C-H アミノ化反応が有用な合成変換反応であることが示された初の例である^{41a)}。また、(-)-テトロドトキシンの合成では、カーバメート **171** を基質として C-H アミノ化反応が利用されている^{41b)}。(+) -サキシトキシンの合成では、アセタール構造を有するスルファマート **173** の C-H アミノ化反応に続き、亜鉛試薬を作用させると **174** が得られる^{41c)}。本反応ではアミノ化反応により **175** が生成し、これに対して Lewis 酸触媒存在下で生じたイミニウム中間体 **176** に求核試薬が作用することで **174** が得られている。



Scheme 30. Total synthesis of natural products via C-H amination reaction.

また、C-H アミノ化反応ではないものの、グアニジン **177** の分子内アジリジン化反応に続く **178** の開環反応により得られた **179** を種々変換することで、(+)-ゴニオトキシシン 3 の全合成が達成されている (Scheme 31)^{41d)}。本反応では、超原子価ヨウ素試薬から生じた酢酸イオンが **178** に作用することで、**179** が得られる。

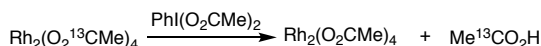


Scheme 31. Total synthesis of natural products via adiridination reaction.

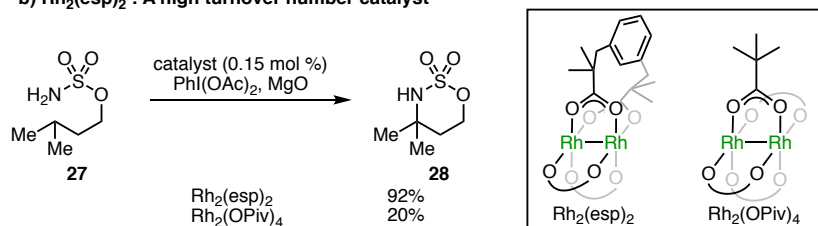
合成応用反応に適用可能なほどにまで発展しているものの、開発初期から利用可能な触媒には制限があることがわかっていった。Rh(II,II)触媒が酸化に弱い性質を持ち、酸化剤共存下では触媒失活が数多く見られてきたのがその理由である。現在でもこれを抑制するための様々な手法の開発が試みられている。

Du Bois らは、Rh(II,II)触媒の失活機構に着目した反応開発にも取り組んできた。彼らは、 ^{13}C で標識した二核 Rh 触媒 $\text{Rh}_2(\text{O}_2^{13}\text{CMe})_4$ と超原子価ヨウ素試薬 PhI(OAc)_2 や PhI(OPiv)_2 が共存すると、配位子の $\text{Me}^{13}\text{CO}_2\text{H}$ が系中に放出されることから、配位子交換反応が起こっていることを突き止めた (Scheme 32a)⁴⁰⁾。これを抑制すべく、ジカルボン酸配位子 esp-H_2 ($\text{esp} = \alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetramethyl-1,3-benzenedipropionate) を組み込んだ $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ を開発した (Scheme 32b)⁴²⁾。本触媒を用いた C-H アミノ化反応では、モノカルボン酸配位子を有する $\text{Rh}_2(\text{OPiv})_4$ よりも優れた触媒活性を示す。

a) Catalyst degradation by ligand exchange reaction

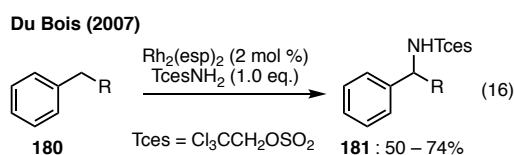


b) $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$: A high turnover number catalyst



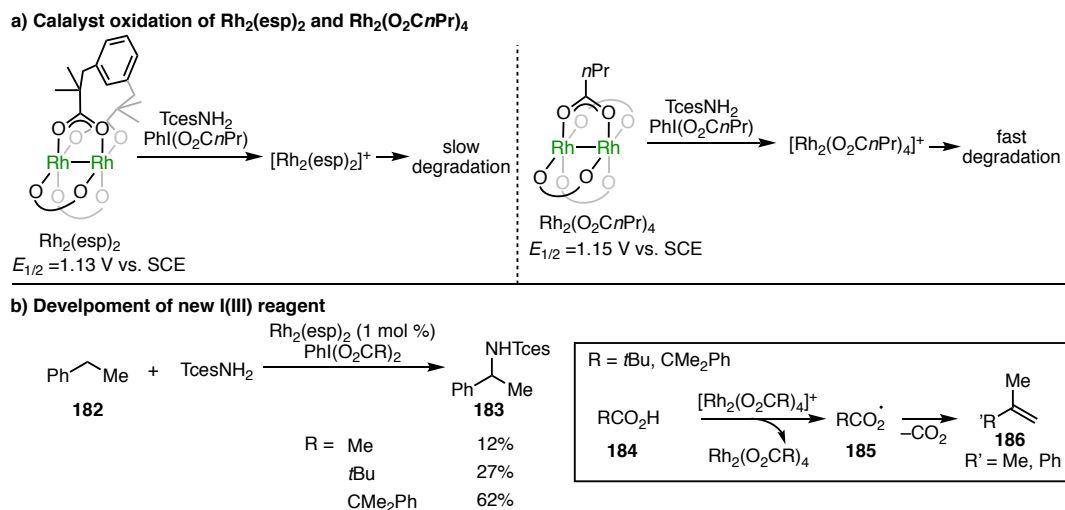
Scheme 32. $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ -catalyzed C-H amination reaction.

この触媒開発ののち、彼らはベンジル位 C-H 結合の分子間 C-H アミノ化反応の一般的な手法を確立した (eq. 16)⁴³⁾。Rh 触媒を用いた C-H アミノ化反応の有用性が、改めて示された例であるといえる。



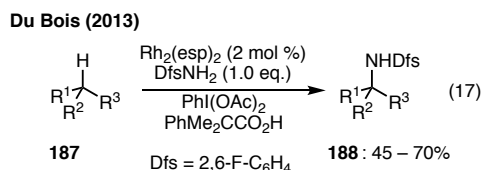
一方で後の彼らの研究により、実際の分解には中心金属の Rh 原子そのものの酸化も関与していることが示された (Scheme 33)⁴⁴⁾。しかしながら、 $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ とその比較として用いた $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CnPr})_4$ の酸化還元電位はそれほど差異がないことから、酸化された触媒の速度論的安定性も重要であると考えられている (Scheme 33a)。すなわち、Rh(II,II)錯体 $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ の酸化耐性のみならず、Rh(II,III)錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]^+$ としての安定性も重要であり、 $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ ではその分解が遅いことを示唆する結果を紫外可視吸収スペクトル測定から得ている。また、彼らはこの報告で新規超原子価ヨウ素試薬 $\text{PhI(O}_2\text{CCMe}_2\text{Ph)}_2$ の開発も併せて行っており、これを用いると良好な収率でエチルベンゼン **182** と TcesNH_2 の分子間アミノ化反応が進行することを報告した (Scheme 33b)。反応で副生するカルボン酸 RCO_2H (**184**, $\text{R} = \text{CMe}_2\text{Ph}$) が、酸化された Rh 触媒 $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]^+$ の還元剤として機能することで安定な Rh(II,II)錯体 $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ へと回生させ、

スチレン (**186**, R' = Ph) となる。一般的に用いられる超原子価ヨウ素試薬 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ や $\text{PhI}(\text{O}_2\text{C}i\text{Bu})_2$ から生じたカルボン酸 (**184**, R = Me, *i*Bu) では、この機構の関与が不十分なために触媒分解が顕著に現れ、収率が低下すると考えられる。

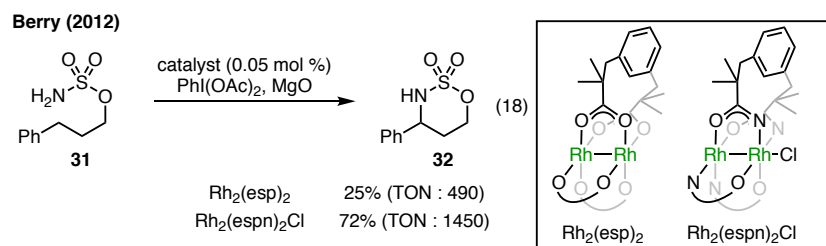


Scheme 33. $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ -catalyzed C–H amination reaction.

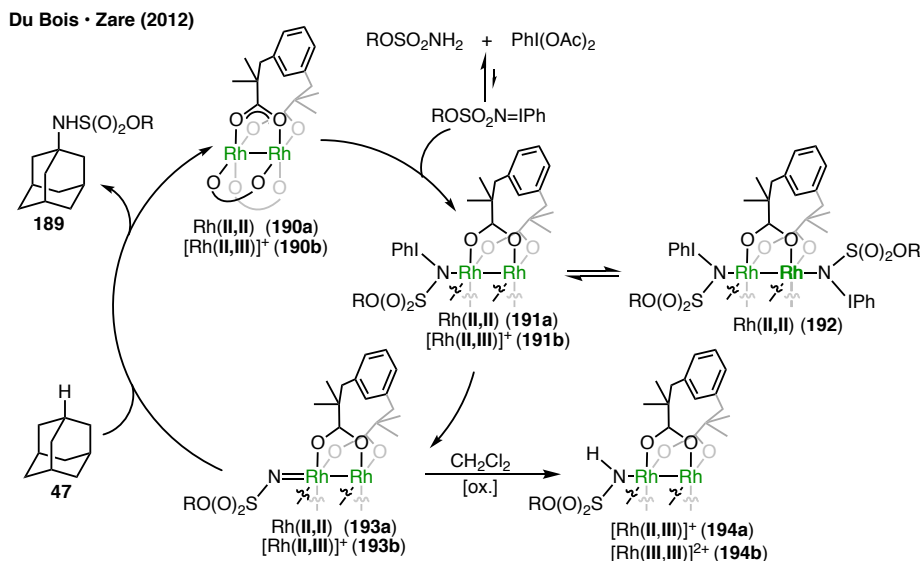
後に彼らは、スルファマート DfsNH_2 を用いた 3 級 C–H 結合選択的なアミノ化反応を報告している (eq. 17)⁴⁵⁾。この反応では、還元剤として先のカルボン酸 $\text{PhMe}_2\text{CCO}_2\text{H}$ そのものの利用が有効であることも示された。



Berry らは $\text{Rh}(\text{II,III})$ 錯体の安定化に着目し、新規アミダート錯体 $\text{Rh}_2(\text{espn})_2\text{Cl}$ ($\text{espn} = \alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetramethyl-1,3-benzenedipropamidate) を開発した (eq. 18)⁴⁶⁾。 $\text{Rh}_2(\text{espn})_2\text{Cl}$ は $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ よりも高い触媒回転数を示すことが見出され、**31** を基質とする反応で触媒を 0.05 mol % に低減しても良好な収率で **32** を与える。 σ 供与性アミド配位子により酸化された錯体 $[\text{Rh}_2(\text{espn})_2]^+$ が安定となり、これが触媒活性の向上に寄与したと考えられている。

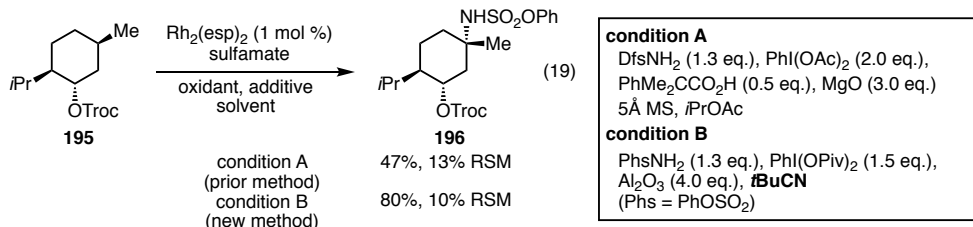


Du Bois・Zare らは、Desorption ESI-MS を用いた、C–H アミノ化反応の中間体解析も行っている (Scheme 34)⁴⁷⁾。本解析では短寿命中間体のマスペクトルを観測することが可能であり、 $\text{Rh}(\text{II,II})$ 錯体 (**190a**) および $\text{Rh}(\text{II,III})$ 錯体 (**190b**)、またそれらから生じた $\text{Rh}(\text{II,II})$ -ナイトレノイドおよび $\text{Rh}(\text{II,III})$ -ナイトレノイド (**191a** および **191b**)、さらに溶媒のジクロロメタンにより酸化されたと考えられる $\text{Rh}(\text{III,III})$ -イミド錯体 (**194b**) が観測されている。

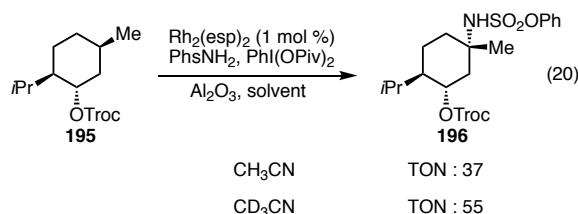


Scheme 34. Proposed mechanism of C–H amination based on desorption ESI-MS.

上記のように、溶媒も触媒活性の向上に重要であることが示唆されている。以前より溶媒にはベンゼンのような酸化に強いものが用いられる傾向があった。また酢酸イソプロピルも触媒回転数を向上させる有効な溶媒であることも知られていた。しかしながらそれらを条件とした場合でも、基質によっては不十分であることが示されている (eq. 19, condition A)。最近 Du Bois らは、反応溶媒としてピバロニトリルを用いることで触媒回転数が向上することを見出し、多数の C-H 結合を有する基質の 3 級 C-H 結合選択的アミノ化反応を達成した (eq. 19, condition B)⁴⁸⁾。σ 供与性ニトリル系溶媒が Rh 触媒に配位することで Rh(II,III) 触媒が安定となり、触媒回転数が向上したと考えられている。

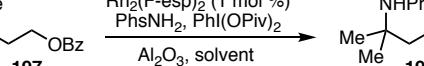


同様のσ供与性のニトリル系溶媒アセトニトリルでは、先の改善が見られないこともわかっている。プロトン化された CH_3CN と重水素化された CD_3CN をそれぞれ溶媒として用いて反応を行うと、 CD_3CN を用いた場合に触媒回転数が向上する結果となった (eq. 20)。このことから Scheme34 のように、溶媒による酸化が関与していると考えられる。



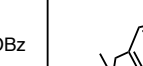
また esp 配位子にフッ素原子を組み込んだ触媒 $\text{Rh}_2(\text{F-esp})_2$ を用いた反応において定量 ^{19}F NMR 解析を行い、触媒の寿命が延長したことを示唆する結果を得ている (Table 1)。反応一定時間経過後、金属亜鉛で処理し系中で生じた Rh(II,III) 触媒を Rh(II,II) 触媒へ還元し、 ^{19}F NMR 解析により残存触媒量を定量している。下記に示すように、ピバロニトリルを用いると反応 1 時間経過後も 17% の触媒が残存するが、アセトニトリルやジクロロメタンでは比較して残存量が少なく、それぞれ 3% および 7% に留まっている。

Table 1. Assay of intact $\text{Rh}_2(\text{F-esp})_2$ using quantitative ^{19}F NMR.



197

198



Rh₂(F-esp)₂

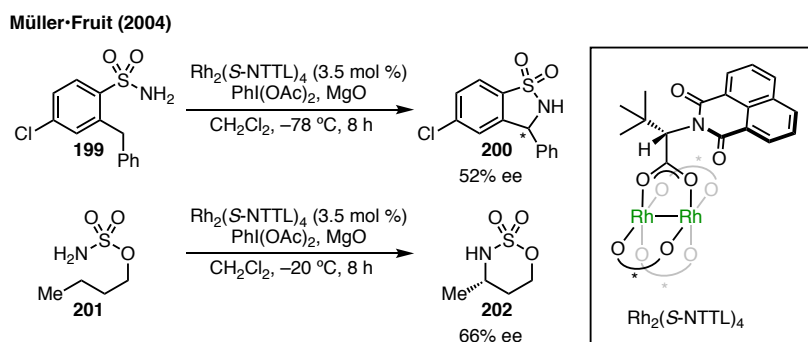
solvent	Intact catalyst remaining (%) at 1h
MeCN	3
<i>t</i> BuCN	17
CH ₂ Cl ₂	7

本節をまとめると、二核 $\text{Rh}(\text{II},\text{II})$ 触媒は合成応用反応にも利用可能な有用な触媒である。しかしながら、触媒活性を維持することには課題が残されている。その触媒失活機構の理解は徐々に進んでおり、1. 触媒と超原子価ヨウ素試薬との配位子交換反応、2. 系中で酸化した $\text{Rh}(\text{II},\text{III})$ 触媒の安定性、3. 溶媒が関与する酸化機構が関与していることがわかっている。この触媒失活を引き起こす経路の複雑さが、二核 $\text{Rh}(\text{II},\text{II})$ 触媒を用いた C-H アミノ化反応の有用性を妨げる、1つの大きな要因になっていると考えられる。

第4節 Rh(II,II)触媒を用いた不斉 C-H アミノ化反応

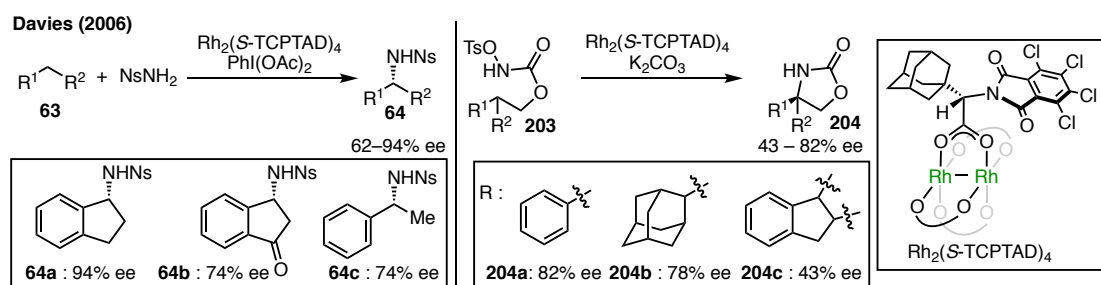
先に述べたように、二核 Rh(II,II)触媒を用いた C-H アミノ化反応では、触媒失活が問題視されてきた。それゆえアキラルな反応であっても、利用可能な配位子は未だ限られている。このためその不斉化を実現するには、有効な不斉反応場を構築するキラル配位子のみならず、酸化耐性も考慮に入れたデザインが必要となると考えられる。キラル二核 Rh(II,II)触媒を用いた不斉 C-H アミノ化反応においても、触媒失活がその発展を妨げる原因となっていると考えられる。実際に長年の研究から、エナンチオ選択的な反応開発が進められてきてはいるものの、90% ee 以上の高い選択性を実現した例はそれほど多くはない。

2004 年 Fruit・Müller は、 $\text{Rh}_2(\text{S-NTTL})_4$ を触媒とするスルホンアミド **199** およびスルファマート **201** の分子内不斉 C-H アミノ化反応を 2 報にわたって報告している (Scheme 35)⁴⁹⁾。いずれの反応においても、そのエナンチオ選択性は中程度にとどまっている。



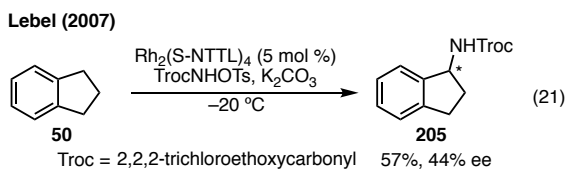
Scheme 35. Selected examples of asymmetric C-H amination by Müller・Fruit *et al.*

2006 年 Davies らは $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTAD})_4$ を触媒とする不斉 C-H アミノ化反応を報告した (Scheme 36)⁵⁰⁾。彼らは、スルホンアミド NsNH_2 を用いたインダンとの分子間不斉 C-H アミノ化反応で、94% ee のエナンチオ選択性を達成した。しかしながら、選択性が 90% を超えたのはインダンを用いた反応における **64a** の 1 例のみであり、インダノンやエチルベンゼンを基質として用いた分子間反応や、*N*-トシルオキシ-カーバメート **203** を用いた分子内反応では、選択性が低下する結果となっている (**64b-64c**, **204a-204c**)。

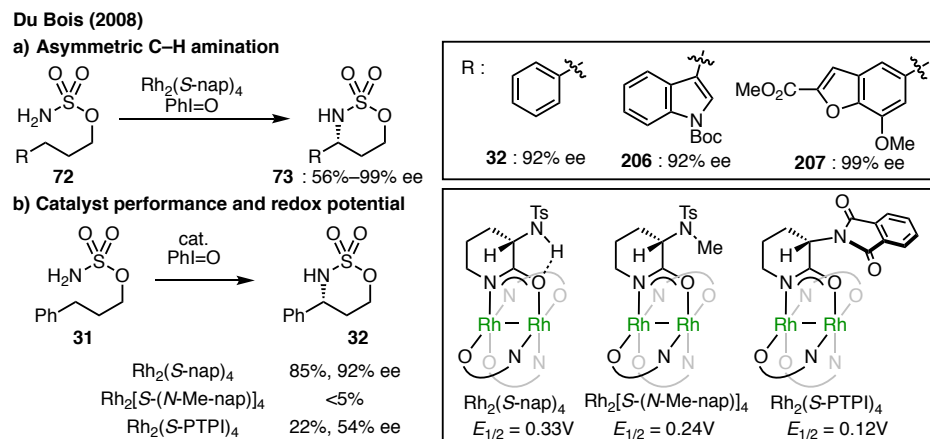


Scheme 36. Selected examples of asymmetric C-H amination by Davies *et al.*

その翌年、Lebel らは *N*-トシルオキシ-カーバメート TrocNHOTs を用いた分子間アミノ化反応の報告の中で、不斉反応の検討を試みている^{18b)}。しかしながら、キラル触媒 $\text{Rh}_2(\text{S-NTTL})_4$ を用いたインダン **50** のアミノ化反応では、エナンチオ選択性の最大値は 44% ee となっている (eq. 21)。

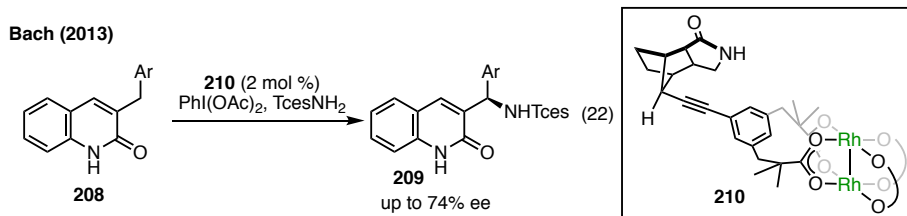


2008 年 Du Bois らは、 $\text{Rh}_2(\text{S-nap})_4$ をキラル触媒として用いたスルファマートの分子内不斉 C-H アミノ化反応を報告した (Scheme 37)⁵¹⁾。本報告では、複数の基質で 90% 以上の選択性が達成されており、二核 $\text{Rh}(\text{II}, \text{II})$ 触媒の不斉 C-H アミノ化反応では比較して基質一般性に優れた触媒である (Scheme 37a)。活性プロトンを含む (S)-nap 配位子を組み込んだこの触媒は、他のアミド配位子を組み込んだ $\text{Rh}_2[(\text{S})\text{-N-Me-nap}]_4$ 、 $\text{Rh}_2(\text{S-PTPI})_4$ よりも高い 1 電子酸化電位を有することが CV 測定により示されている (Scheme 37b)。酸化還元電位が低い $\text{Rh}_2[(\text{S})\text{-N-Me-nap}]_4$ および $\text{Rh}_2(\text{S-PTPI})_4$ では、収率や選択性が低下する。

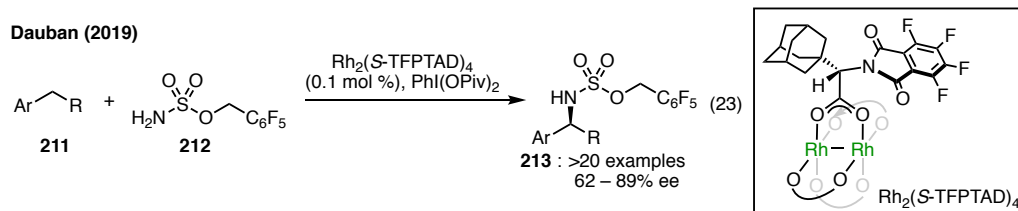


Scheme 37. Selected examples of asymmetric C-H amination by Du Bois *et al.*

Bach らは、キラル $\text{Rh}(\text{II}, \text{II})$ 触媒 **210** を開発し、これを用いたキノロン誘導体 **208** の分子間 C-H アミノ化反応を報告している (eq. 22)⁵²⁾。アミドを有する触媒 **210** の水素原子結合能により、基質を位置固定することが反応に重要であると考えられているものの、生成物 **209** のエナンチオ選択性は最大 74% ee に留まっている。

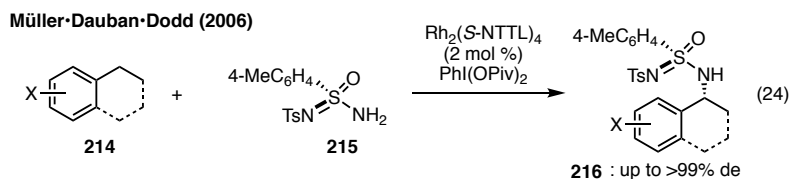


ごく最近 Dauban らにより、 $\text{Rh}_2(\text{S-TFPTAD})_4$ を用いた分子間不斉 C-H アミノ化反応が報告された (eq. 23)⁵³⁾。20 種類以上の基質 **211** とスルファマート **212** を用いた反応が報告されており、分子間不斉 C-H アミノ化反応の一般的手法が確立された例といえるが、その生成物 **213** のエナンチオ選択性は最高 89% ee にとどまっている^{53a)}。

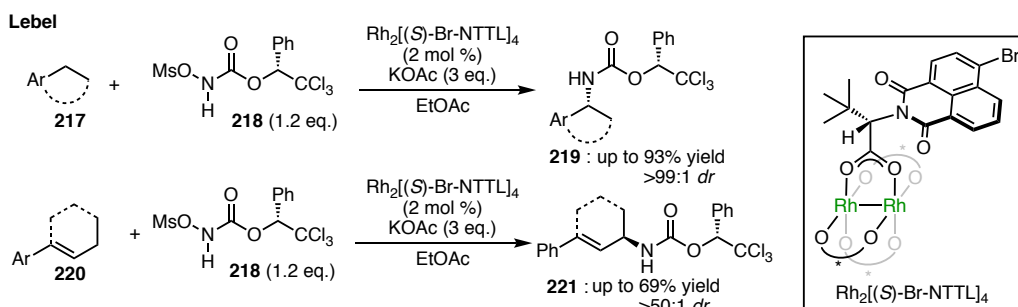


エナンチオ選択的な反応が有効ではないためか、キラルティーを有する試薬を用いたジアステレオ選択的な反応開発も見いだされている^{18c), 18d), 18f), 54)}。

Müller・Dodd・Dauban らは、硫黄原子上にキラルティーを有するスルフィミン **215** をアミノ化試薬として用いた分子間 C-H アミノ化反応を報告している (eq. 24)^{54a)}。本反応では $\text{Rh}_2(\text{S-NTTL})_4$ を用いることで、高いジアステレオ選択性が実現可能である。

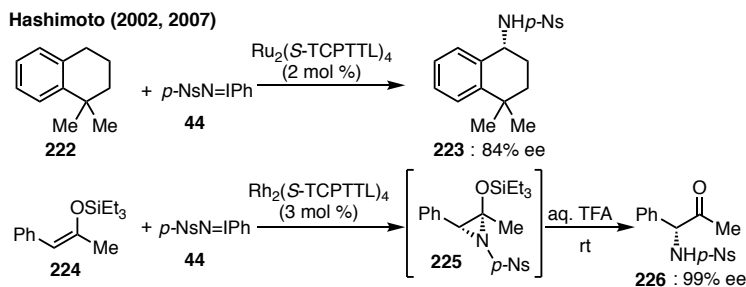


また、Lebel らはキラルなカーbamate **218** と $\text{Rh}_2[(S)\text{-Br-NTTL}]_4$ を用いた分子間アミノ化反応により、ベンジル位やアリル位 C-H 結合を有する基質 **217** および **220** のジアステレオ選択的 C-H アミノ化反応を達成している (Scheme 38)^{18d), 18f)}。本反応でも良好なジアステレオ比の実現が可能である (最大>99:1 *dr*)。



Scheme 38. Diastereoselective intermolecular C-H amination using chiral carbamate and chiral Rh(II,II) catalyst.

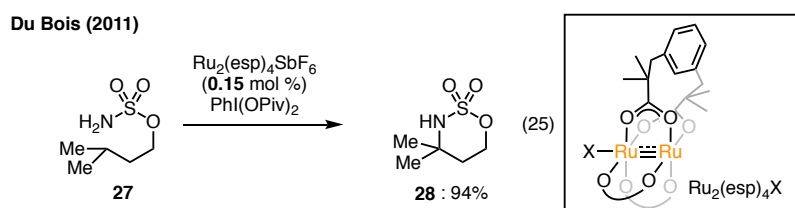
著者の所属研究室でも、二核 Rh(II,II)触媒を用いたナイトレノイド反応の開発が進められてきた (Scheme 39)⁵⁵⁾。しかしながら、不斉 C-H アミノ化反応におけるエナンチオ選択性の最大値は、テトラヒドロナフタレン誘導体 **222** とイミノヨージナン **44** の分子間 C-H アミノ化反応の 84% ee に留まっている^{55a)}。また、開発された反応の 1 つに、エノールシリルエーテル **224** を原料とする分子間 C-H アミノ化反応を報告しており、99% ee のエナンチオ選択性で **226** が得られる^{55c)}。本反応では、**224** の分子間アジリジン化反応で生じた **225** の脱シリル化反応を経ることで、カルボニルα位が形式的にアミノ化された生成物 **226** が得られている。



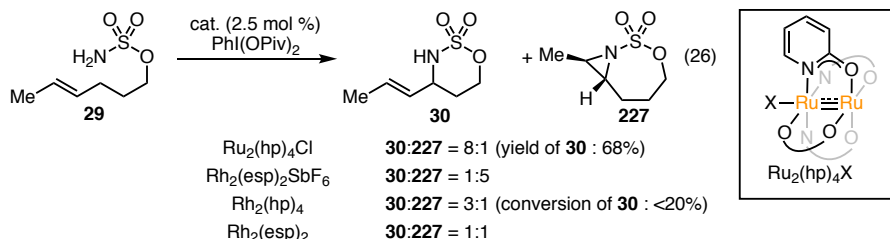
Scheme 39. Our previous examples for asymmetric nitrenoid reactions.

以上のように、直接的な不斉 C-H アミノ化反応でエナンチオ選択性が 90% を超えた例はわずか 2 報にとどまっているのが現状であった⁵⁵ⁱ⁾。

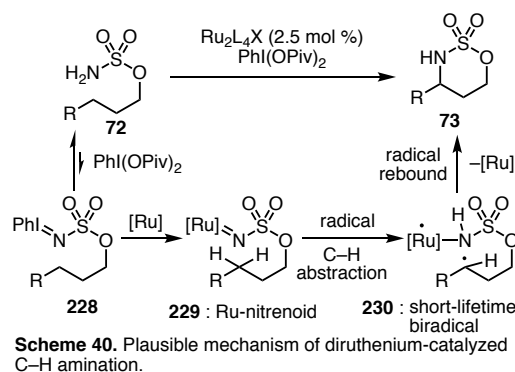
ところで、著者の検討に先立ち、Du Bois らは酸化条件に強い触媒創製を目指し、二核ルテニウム(II,III)触媒 $\text{Ru}_2(\text{esp})_2\text{X}$ および $\text{Ru}_2(\text{hp})_4\text{X}$ の合成している (eq. 25)⁴⁾。本触媒は分子内 C-H アミノ化反応に適用され、その性能が評価されている。彼らが開発したカルボキシラート錯体 $\text{Ru}_2(\text{esp})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{SbF}_6$) を用いた分子内アミノ化反応では、その触媒量を 0.15 mol % に低減しても **28** を 94% の収率で与える。



またアミダート錯体 $\text{Ru}_2(\text{hp})_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$) では、スルファマート **29** を用いた化学選択的な反応が可能である (eq. 26)。この触媒を用いた反応では優先的にアミノ化体 **30** が得られ、先のルテニウム触媒 $\text{Ru}_2(\text{esp})_2\text{X}$ のみならず、ロジウム触媒 $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ および $\text{Rh}_2(\text{hp})_4$ よりも高い化学選択性を示す。

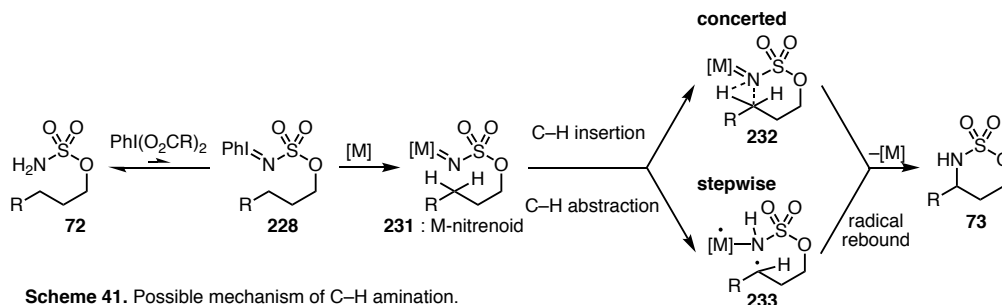


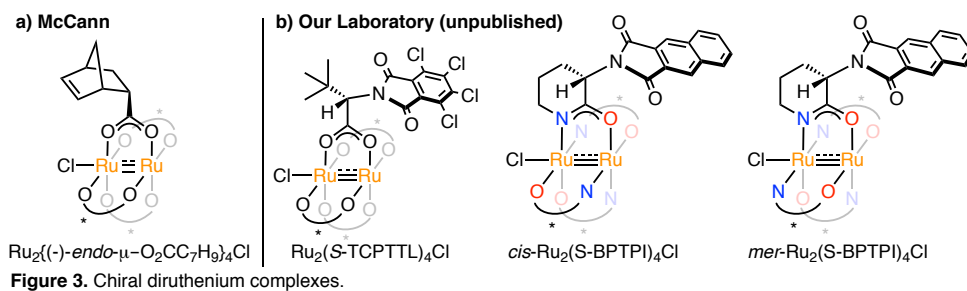
本報告では DFT 計算を用いた中間体解析も行われており、 $\text{Ru}(\text{II,III})$ 触媒では段階的な C-H 官能基化が有利であると結論付けられている。本反応では、ナイトレノイド **229** のラジカル的 C-H 引き抜きによりビラジカル **230** が生じ、**230** から結合が再構築されることで **73** が得られる (Scheme 40)ⁱ。



しかしながら、このような新規触媒を用いた C-H アミノ化反応が開発されたにもかかわらず、本反応の続報はラセミ反応・不斉反応を問わず存在していない。二核 $\text{Ru}(\text{II,III})$ 錯体を遷移金属触媒反応へ応用するための十分な基盤が確立されていないことが、その原因の 1 つとして推察される。特に不斉配位子を有するキラル二核 $\text{Ru}(\text{II,III})$ 錯体の合成は、著者の所属研究室以外には下記に示す 1 例のみしか報告されていない (Figure 3a)⁵⁶。加えてこの錯体はその合成のみに留まっており、触媒として利用された実績はない。

ⁱ $\text{Rh}(\text{II,II})$ 触媒では、第 1 節の Müller らの初期研究にある通り、協奏的 C-H 挿入機構を経るアミノ化反応が支持されてきた (Scheme 41)^{43), 57)–58)}。しかしながら、最近の $\text{Rh}(\text{II,II})$ 触媒を用いた反応解析では段階的機構が有利という報告もある^{45), 59)}。





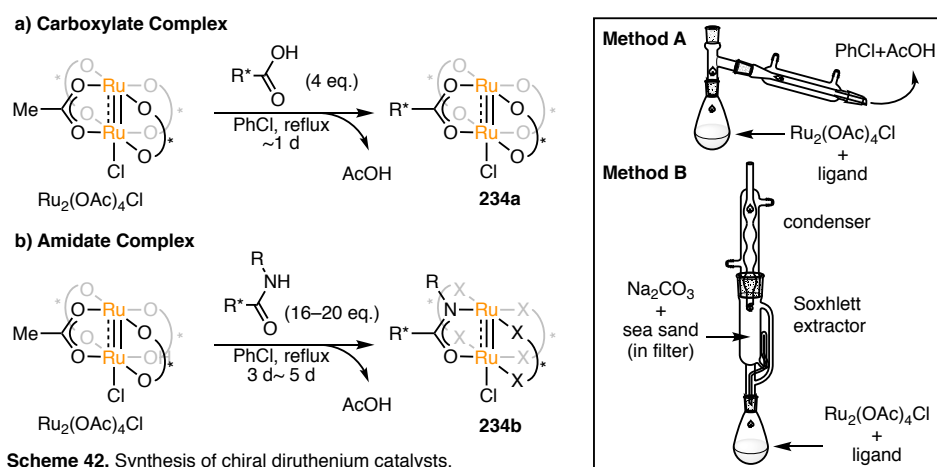
以上の背景から、不斉 C-H アミノ化反応において、キラル二核 Ru(II,III)触媒がキラル二核 Rh(II,II)触媒に替わる有効な不斉触媒であることを示すべく、本研究はキラル二核 Ru(II,III)触媒の汎用的合成法の確立から開始し、その後に各種条件検討へと展開することとした。

第2章 キラル二核ルテニウム(II,III)触媒を用いた分子内不斉 C-H 反応の開発

第1節 種々のキラル配位子を導入したキラル二核ルテニウム(II,III)触媒の合成

前述の通り、所属研究室では、キラル二核ルテニウム(II,III)触媒の有用性が示されはじめてきた。このため今後の研究開発を円滑に推進すべく、本研究はキラル二核ルテニウム触媒の一般的な合成法の確立から始めることとした。

本触媒合成では Rh(II,II)触媒の合成法に倣い、 $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}$ を原料としてキラルカルボン酸またはキラルアミド共存下、PhCl 中で脱離した酢酸を除去しながら行った (Scheme 42)。Rh(II,II)触媒の合成では、蒸留装置を用いた合成法 (Method A)、または炭酸ナトリウムを加えたソックスレー抽出器を用いた合成法 (Method B) が広く用いられており、ルテニウム触媒の合成でもこれらは有用な手法であった。Method A では配位子交換に伴い、脱離した酢酸を溶媒の PhCl とともに共沸除去することで、平衡が生成系に偏っていく。しかし、溶媒除去によりその枯渇が起こりやすく、短時間で配位子交換が可能なカルボキシラート錯体の合成に限って用いた。アミドを配位子とする場合は配位子交換が遅く、キラル配位子は 16 から 20 当量もの過剰量が必要であり反応も長時間となった。このため溶媒の PhCl が枯渇しないよう、この合成には Method B を用いた。この手法では共沸混合物となった酢酸とクロロベンゼンがソックスレー抽出器に到達すると、酢酸がフィルター中に担持した炭酸ナトリウムに捕捉され、クロロベンゼンのみが反応容器へと戻っていくので系内の溶媒量が変化しない。Method B はアミダート錯体の合成のみならず、カルボキシラート錯体の合成にも適用可能であった。

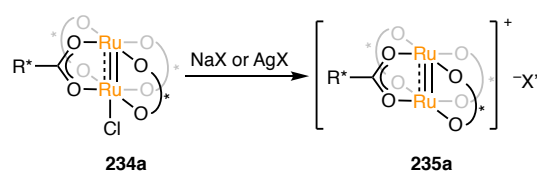


Scheme 42. Synthesis of chiral diruthenium catalysts.

本錯体は常磁性であることから ^1H NMR を用いた構造解析ができず、また多くの錯体がシリカゲル中で強くテーリングするなど、汎用的な分析手法は有効ではなかった。このため配位子交換反応の追跡や、精製した触媒の純度を調査する場合には、LC/MS 分析および GPC 分析を用いた。いずれの錯体も最終精製物は LC/MS または GPC にて単一ピークであることを確認している¹。

また、合成した塩素錯体 **234** は、いずれもアピカル位に存在する塩素原子を AgSbF_6 や AgNTf_2 などの銀塩や NaBAR^{F} を用いることで脱離させることができ、イオンペア錯体 **235** へと変換可能であった (Scheme 43)。

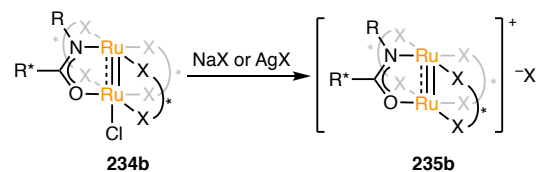
Carboxylate Complex



$X' = \text{NTf}_2, \text{BAR}^F, \text{SbF}_6, \text{etc.}$

Scheme 43. Transformation to ion pair catalysts.

Amidate Complex



$X' = \text{NTf}_2, \text{BAR}^F, \text{SbF}_6, \text{etc.}$

以上の合成法を用いることで、下記に示した複数のカルボキシラート錯体およびアミダート錯体を合成した (Figure 4)。*cis*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{Cl}$ および *mer*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{Cl}$ は所属研究室ですでに合成法・精製法が確立されており、またその立体構造も X 線結晶構造解析により明らかとなっている^{5a)}。また第3章で後述するとおり、 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}$ も X 線結晶構造解析によりその立体構造が明らかとなった。それ以外の錯体については、立体構造が未決定である^{ii, iii)}。

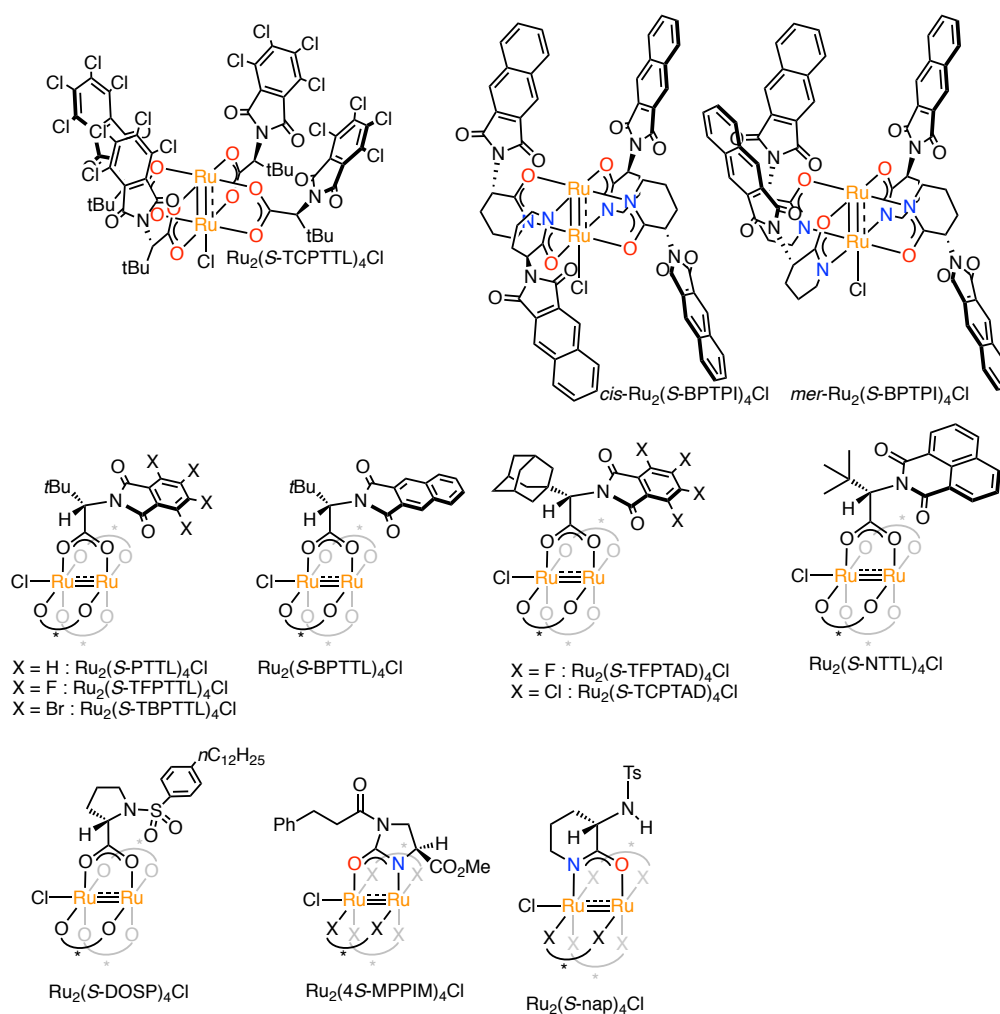


Figure 4. Diruthenium catalyst.

ⁱ 二核金属錯体では、キラル配位子を1種類しか用いていなくても導入した4つの配位子の向きに応じて、 C_1 対称、 C_2 対称、 C_4 対称および D_2 対称軸を有する計4種の立体異性体が合成されうる (Figure 5)。これら異なる立体構造どうしが、GPC や LC/MS で完全分離することができるかは不明である。したがって、最終的な立体構造は良好な成績を示した触媒に限り、X線結晶構造解析により決定した。

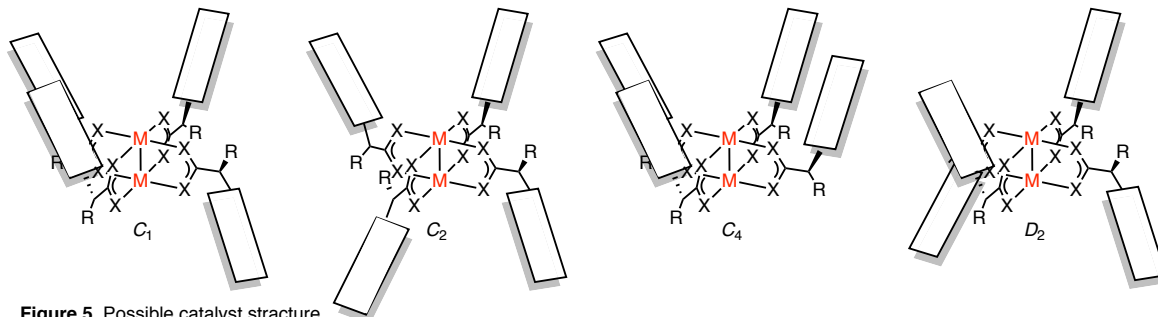


Figure 5. Possible catalyst structure.

ⁱⁱ 参考のため、構造が判明しているキラル二核 Rh(II,II)触媒の対称軸について記載する。 $Rh_2(S-PTTL)_4^{60a)}$, $Rh_2(S-TFPTTL)_4^{60b)}$, $Rh_2(S-TCPTTL)_4^{60c)}$, $Rh_2(S-TBPTTL)_4^{60d)}$, $Rh_2(S-BPTTL)_4^{60e)}$, $Rh_2(S-TCPTAD)_4^{60f)}$, $Rh_2(S-NTTL)_4^{60g)}$ はすべて C_4 対称軸を有する錯体である(隣り合った配位子間の傾き具合を考慮して C_2 対称と表記している文献もある^{60a)}。またハロゲン原子を持たない $Rh_2(S-PTTL)_4$ は溶液中で C_1 となることが NMR 解析により示唆されている^{60c)}。 $Rh_2(S-DOSP)_4$ は X線結晶構造解析については不明だが、溶液中では D_2 対称軸を有していると想定されている⁶¹⁾。 $Rh_2(S-BPTPI)_4$ は C_2 対称軸を持つ錯体として X線解析されている^{5a)}。 $Rh_2(S-BPTPI)_4$ の類縁配位子を有する $Rh_2(S-nap)_4$ は X線結晶構造解析が行われていないが、DFT 計算では C_2 対称軸を有する錯体であると予測されている⁵⁹⁾。 $Rh_2(4S-MPPIM)_4$ は配位子交換反応後 C_1 , C_2 , C_4 対称軸を有する錯体の混合物として得られるが、逆相 HPLC で分離すると C_2 対称軸を有する錯体が 62%の収率で得られる⁶²⁾。

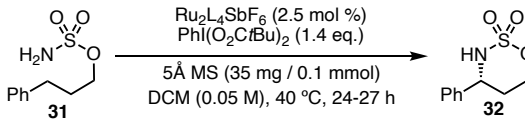
ⁱⁱⁱ キラル二核 Rh(II,II)触媒では、シクロプロパンカルボン酸 $R-BPCP-H^{63)}$ 、リン酸 $S-BNP-H^{64)}$ およびβ-ラクタム $2S-BNAZ-H^{65)}$ も配位子として利用可能ではあるが、Ru(II,III)触媒の配位子としては利用できなかった。 $S-BNP-H$ では全く反応が進行せず、 $R-BPCP-H$ および $2S-BNAZ-H$ では反応中に配位子そのものが分解した様子が GPC および 1H NMR 解析にて確認された。

第2節 分子内不斉 C-H アミノ化反応

1. 初期検討およびキラル触媒・超原子価ヨウ素試薬の選択

合成したキラル錯体を用いて、スルファマート **31** を基質とする分子内 C-H アミノ化反応の検討を行った。初期検討では Du Bois らの報告した条件⁴⁾に従い、酸化剤に $\text{PhI}(\text{O}_2\text{C}t\text{Bu})_2$ を、温度を 40 °C とした条件を用いて実施した (Table 2)。しかしながら、アキラルな触媒 $\text{Ru}_2(\text{esp})_2\text{SbF}_6$ を用いると定量的に目的物 **32** が得られるのに対して、キラル触媒 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{SbF}_6$ を用いると **32** は全く得られなかった。

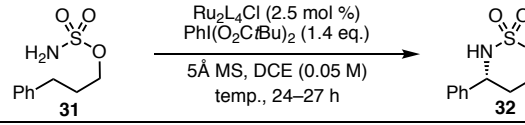
Table 2. Initial Screening.

			
Ru_2L_4	yield (%) ^a	SM rec. (%) ^a	ee (%)
$\text{Ru}_2(\text{esp})_2$	96	<5	rac.
$\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4$	<5	>95	–

^aDetermined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard.

溶媒を DCE に変更して温度を 80 °C まで昇温すると **32** が得られ、選択性も発現することがわかった。しかしながら、この条件でカルボキシラート錯体を用いると **32** は低収率に留まった (Table 3, entries 1–2)。アミダート錯体を用いると比較的良好な収率で **32** を与えることがわかったが、これらを触媒とした場合でも十分な選択性は見込まれなかった (entries 3–5)。また室温条件で *cis*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{Cl}$ を用いて検討したところ、収率は依然高い値を保ったが選択性は改善しなかった (entry 6)。

Table 3. Catalyst screening.

					
entry	Ru_2L_4	temp. (°C)	yield (%) ^a	SM rec. (%) ^a	ee (%) ^b
1	$\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4$	80	29	45	–29
2	$\text{Ru}_2(\text{S-DOSP})_4$	80	19	49	4
3	$\text{Ru}_2(4\text{S-MPPIM})_4$	80	46	39	14
4	<i>mer</i> - $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4$	80	82	3	–3
5	<i>cis</i> - $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4$	80	78	13	15
6	<i>cis</i> - $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4$	rt	>99	–	4

^aDetermined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^bDetermined by chiral HPLC analysis.

ひとまず最も高い選択性を示した、 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}$ を用いて収率と選択性の向上を目指した (Table 4)。酸化剤の当量を増減させると、選択性が減少することがわかった (entry 1 vs. entries 2–3)。酸化剤を $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ や $\text{PhI}=\text{O}$ とすると収率には影響がないものの、これらでも選択性が低下した (entries 4–5)。より強力な酸化剤 $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (PIFA) を用いると収率が向上するだけでなく、意外にも選択性まで改善することがわかった (entry 6)。 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}$ を触媒とする条件では、温度を室温まで低下させても選択性が十分に改善しない結果となったため (entry 7)、選択性に良い影響を与えた PIFA と他の触媒との組み合わせを探索することとした。

Table 4. Catalyst screening.

entry	I(III) reagent (eq.)	yield (%) ^a	SM rec. (%) ^a	ee (%) ^b
1	PhI(O ₂ CtBu) ₂ (1.4)	29	45	-29
2	PhI(O ₂ CtBu) ₂ (1.1)	25	51	-19
3	PhI(O ₂ CtBu) ₂ (3.0)	19	0	-8
4	PhI(O ₂ CCH ₃) ₂ (1.4)	29	69	-10
5	PhI=O (1.4)	30	43	-20
6	PhI(O ₂ CCF ₃) ₂ (1.4)	76	14	-40
7 ^c	PhI(O ₂ CCF ₃) ₂ (1.4)	>99	—	-43

^aDetermined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^bDetermined by chiral HPLC analysis. ^cThe reaction was performed at room temperature.

酸化剤を PhI(O₂CtBu)₂ から PIFA に変更し、再度触媒スクリーニングを行った結果を Table 5 に示した。Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl の類縁錯体である Ru₂(S-TFPTTL)₄Cl および Ru₂(S-NTTL)₄Cl では中程度から良好な収率で目的物が得られたが、十分なエナンチオ選択性を示せない結果となった (entries 2, 4)。Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl の テトラクロロフタロイル基が、テトラブROMOフタロイル基となった Ru₂(S-TBPTTL)₄Cl では、反応が全く進行しない結果となった (entry 3)。Ru₂(S-DOSP)₄Cl では酸化剤を PIFA に変更しても、PhI(O₂CtBu)₂ の場合と比較して選択性は改善しない結果となった (entry 5 vs. Table 3, entry 2)。アミダート錯体である *mer*-Ru₂(S-BPTPI)₄Cl および *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄Cl では、PIFA を酸化剤とすると大幅な選択性改善が見られ、それぞれ 69% ee および 50% ee の選択性が得られた (entries 6–7)。BPTPI 配位子に類似した配位子を有する Ru₂(S-nap)₄Cl では、選択性が低下した (entry 8)。また、Ru₂(4S-MPPIM)₄Cl でも、PhI(O₂CtBu)₂ を用いた場合と比較して、収率及び選択性は改善しない結果となった (entry 9 vs. Table 3, entry 3)。

Table 5. Ligand effects using PhI(O₂CCF₃)₂

entry	Ru ₂ L ₄ Cl	yield (%) ^a	SM rec. (%) ^a	ee (%) ^b
1	Ru ₂ (S-TCPTTL) ₄ Cl	67	—	-40
2	Ru ₂ (S-TFPTTL) ₄ Cl	44	23	-28
3	Ru ₂ (S-TBPTTL) ₄ Cl	0	55	-
4	Ru ₂ (S-NTTL) ₄ Cl	85	—	-5
5	Ru ₂ (S-DOSP) ₄ Cl	33	42	-3
6	<i>mer</i> -Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ Cl	97	—	69
7	<i>cis</i> -Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ Cl	69	10	50
8	Ru ₂ (S-nap) ₄ Cl	63	27	25
9	Ru ₂ (4S-MPPIM) ₄ Cl	22	50	10

^aDetermined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^bDetermined by chiral HPLC analysis.

PIFA を用いた反応において良好な選択性を示した、*mer*-Ru₂(S-BPTPI)₄Cl および *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄Cl について、より詳細に検討を行った (Table 6 および 7)。反応温度を室温まで低下させると、選択性は *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄Cl のほうが良い成績を示した (Table 6, entry 1 vs. Table 7, entry 1)。*mer*-錯体では、塩素錯体から NTf₂ 錯体とすると、選択性の低下が見られた

(Table 6, entry 1 vs. entry 2)。cis-錯体では、塩素錯体から NTf₂ 錯体としても選択性に影響は与えないが、収率の向上が見られた (Table 7, entry 1 vs. entry 2)。NTf₂ 錯体では、mer-, cis-錯体ともに収率を大幅に損なうことなく温度を 0 °C まで低下させることが可能であり、cis-錯体では 89% の選択性で **32** を得た (Table 6, entry 3 および Table 7, entry 3)。いずれの触媒でも -20 °C まで温度を下げると低収率となり、選択性もそれほど改善しない結果となった (Table 6, entry 4 および Table 7, entry 4)。以上から、cis-錯体が最も良好な選択性を与えたため、Table 7 の entry 3 を基準条件に変更してさらに検討を行うこととした。

Table 6. Reaction optimization using mer-Ru₂(S-BPTPI)₄X.

entry	Ru ₂ L ₄ X	temp. (°C)	yield (%) ^a	ee (%) ^b
1	mer-Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ Cl	rt	>99	77
2	mer-Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ NTf ₂	rt	>99	72
3	mer-Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ NTf ₂	0	80	84
4	mer-Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ NTf ₂	-20	34	89

^aDetermined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^bDetermined by chiral HPLC analysis.

Table 7. Reaction optimization using cis-Ru₂(S-BPTPI)₄X.

entry	Ru ₂ L ₄ X	temp. (°C)	yield (%) ^a	ee (%) ^b
1	cis-Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ Cl	rt	75	84
2	cis-Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ NTf ₂	rt	87	85
3	cis-Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ NTf ₂	0	89	89
4	cis-Ru ₂ (S-BPTPI) ₄ NTf ₂	-20	45	90

^aDetermined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^bDetermined by chiral HPLC analysis.

エナンチオ選択性に良い影響を与えた酸化剤について詳細に理解すべく、-20 °C の条件下、入手容易なものを用いてさらに検討を実施した (Table 8)。本検討では、超原子価ヨウ素試薬の脱離基の種類が、選択性に最も重要であることを示唆する結果が得られた。トリフルオロアセチル基を有する酸化剤 **236a**、**236e**、およびトシルオキシ基と水酸基を有する Koser 試薬 **236f** では良好な選択性で目的物が得られるのに対して、アセチル基やベンゾイル基を有する酸化剤 **236b**、**236c** では選択性が低下した。またメシチル基を有する酸化剤 **236d** でも、選択性がある程度改善することがわかった。ジフェニルヨードニウム塩 **236g** では、反応が進行しない結果となった。収率および選択性の両面から判断すると、これまで用いてきた **236a** が最適な酸化剤であることがわかった。

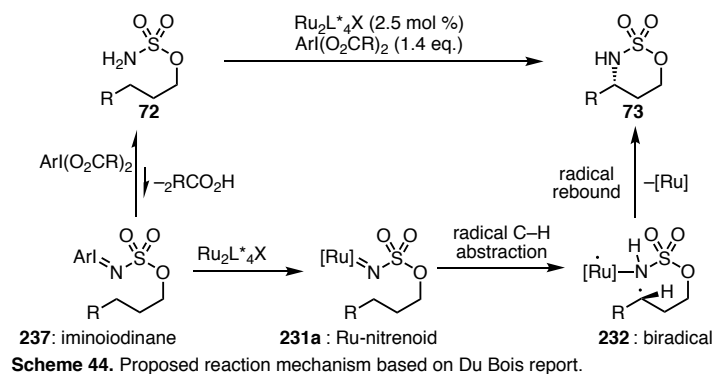
Table 8. I(III) reagent effects by using cis-Ru₂(S-BPTPI)₄X.

I(III) reagent		
 236a : 45%, 90% ee	 236d : 44%, 66% ee	 236e : 51%, 87% ee
 236b : 44%, 47% ee	 236f : 12%, 92% ee	 236g ND
 236c : 41%, 47% ee		

Yields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

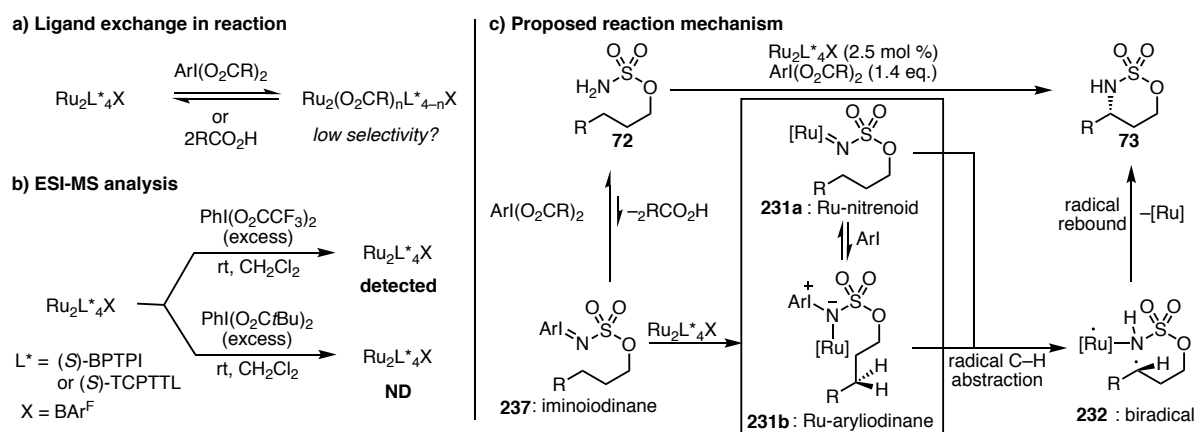
酸化剤がエナンチオ選択性に与える機構については、現時点では不明である。本反応も Du Bois らの提唱した反応機構⁴⁾に従うとすれば、その中間体はスルファマトと酸化剤から生じたイミノヨージナン **237**・Ru-ナイトレノイド **231a**・ラジカル C-H 引き抜きにより生じたビラジカル **232** であると考えられる (Scheme 44)。エナンチオ決定段階には Ru-ナイトレノイド **231a** とビラジカル **232** の 2 つが関与すると考えられるが、この 2 つの中間体には酸化剤

の構造は反映されない。したがって反応機構とは無関係な箇所で選択性に影響が生じているか、この反応機構には示されていない別の中間体が関与している可能性がある。



以上から次の2つの可能性を想定している。1つには、酸化剤のカルボキシレートと触媒の配位子交換によりキラル配位子が置き換わった触媒が生じ、それにより選択性が低下したと考えられる (Scheme 45a)。この現象は、第1章で示したとおり一部の Rh(II,II)触媒でも確認されている⁴²⁾。これを調査するため、アミダート錯体 $cis\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAr}^F$ およびカルボキシレート錯体 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAr}^F$ それぞれに対して、過剰量の $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ または $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CtBu})_2$ を共存させ、LC/MS 解析を行った (Scheme 45b)。良好な選択性を与えた $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ を用いた場合には、キラル配位子4つを保持した触媒 $\text{Ru}_2\text{L}^*_4\text{X}$ の m/z が観測された。一方で、低い選択性を与えた $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CtBu})_2$ を用いると、それが観測されなかった。

また、メシチル基を有する酸化剤 **236d** が、フェニル基を有する酸化剤 **236b** と比較して選択性を改善させた。用いる酸化剤のアリール基により選択性が変化すると考えれば、2つめの可能性として別の中間体を想定することもできる。計算化学的な解析に留まっはいるが、本触媒よりも価数の小さい Ru(II,II)触媒を用いたアミノ化反応を想定すると、Ru-ナイトレノイドよりも Ru-イミドが中間体として好ましいという結果が報告されている⁶⁶⁾。Scheme 45c に示すように、Ru-イミド中間体に類似する Ru-アリールヨージナン (**231b**) が中間体として存在すれば、酸化剤のアリール基が中間体構造に反映されるため、その後のエナンチオ選択的な C-H 引き抜きに影響を及ぼす可能性を想定できるⁱ。

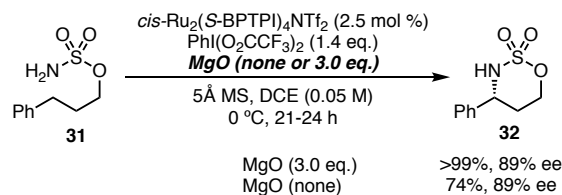


Scheme 45. ESI-MS analysis of ligand exchange reaction and possibility of another reaction intermediate.

ⁱ メシチル基を有する酸化剤 **236d** で選択性が改善した理由には、その立体障害により触媒との配位子交換反応が進行しづらい状況となった可能性や、メシチル基を有するイミノヨージナン **237** の安定性が向上したことでキラル触媒が関与しないバックグラウンド反応が抑制された可能性など、他にも様々なものが想定される。

2. 添加剤および溶媒の選択

反応中で生じるカルボン酸の捕捉剤である、酸化マグネシウムの有無について検討したものが、Scheme 46 である。その有無は選択性に一切影響を与えなかったが、酸化マグネシウム非存在下では収率の低下が見られた。



Scheme 46. MgO effects. Yields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

溶媒検討の結果を Table 9 に示した。塩化メチレンを溶媒とすると、収率の低下が見られた (entry 2)。トリフルオロトルエンを用いると、DCE と同程度の成績で目的物を与えた (entry 3)。しかし、トルエンでは収率が低下した (entry 4)。本触媒は高い Lewis 酸性を有するので配位性溶媒が不適であり、THF・IPA を用いた場合には収率の低下が見られた (entries 5 and 6)。また、THF では溶媒との分子間反応が競合し、THF の酸素原子に隣接するα炭素上の C-H 結合と反応した副生成物 **238** が確認された (entry 5)。

Table 9. Solvent effects using *cis*-cat.

entry	solvent	yield (%) ^a	ee (%) ^b
1	DCE	89	88
2	DCM	78	88
3	PhCF ₃	86	88
4	PhMe	51	92
5	THF	0 (25)	–
6	IPA	0	–

238

R =

^aYields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard (the value in parenthesis showed the yield of reaction with solvent).

^bEnantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

添加剤として用いたモレキュラーシーブスも、選択性や収率に影響を与えた (Table 10)。モレキュラーシーブスを用いないと他と比較して低収率となった (entry 1)。3Å MS, 4Å MS, 5Å MS, 13X MS について検討したところ、3Å MS および 13X MS を用いた反応では、わずかながら選択性が改善することがわかった (entry 2 and entry 5)。

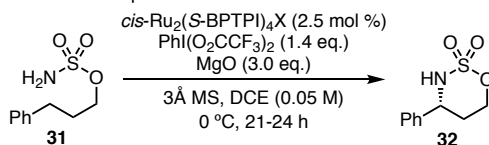
Table 10. Solvent effects using *cis*-cat.

entry	additive	yield (%) ^a	ee (%) ^b
1	none	62	88
2	3Å MS	71	90
3	4Å MS	82	89
4	5Å MS	89	88
5	13X MS	77	90

^a Yields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^bEnantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

以上より溶媒に DCE を、添加剤に MgO と 3Å MS を用いた条件で、再度反応を実施したところ、89%収率・89% ee の選択性で目的物が得られた (Table 11, entry 1)。同条件の Table 10 の entry 2 と比較すると、収率と選択性が若干再現しない結果となったため、更に微調整を行った。用いる錯体を NTf_2 錯体から BAr^{F} 錯体とすると、安定して 90%以上の収率で得られた (entry 2)。さらに溶媒を PhCF_3 とすると、95%収率・92%のエナンチオ選択性で目的物が得られることがわかった (entry 3)ⁱⁱ。

Table 11. Re-optimization reaction condition.



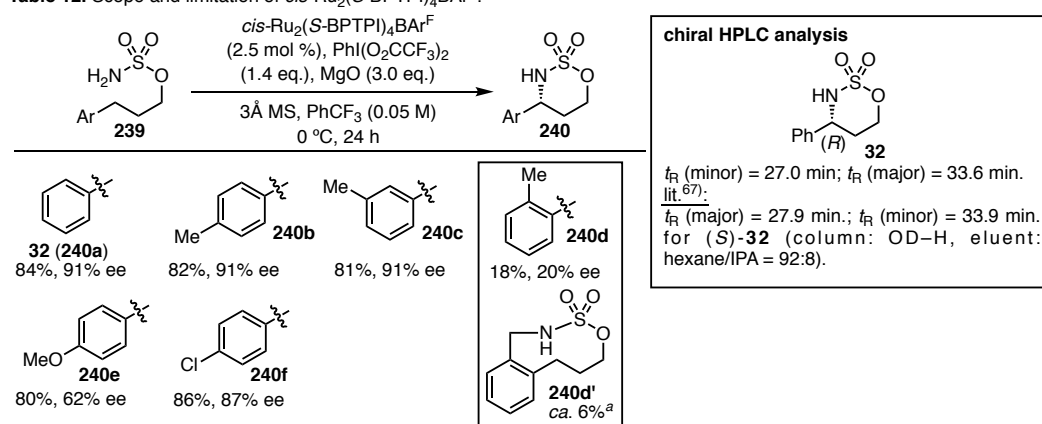
entry	counter ion X	solvent	% yield ^a	% ee ^b
1	NTf_2	DCE	89	89
2	BAr^{F}	DCE	>99	89
3	BAr^{F}	PhCF_3	95	92

^a Yields were determined by ^1H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^b Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

3. 基質適用範囲の検討

基質適用範囲の検討結果を Table 12 に示す。*p*-位および *m*-位のメチル基には許容であり、基質 **239b** および **239c** のいずれにおいても良好な収率と選択性で **240b** および **240c** を得た。一方で、*o*-位にメチル基を有する基質 **239d** では、目的物 **240d** の収率と選択性の大幅な低下が見られた。また反応点近傍に *o*-メチル基が接近するためか、副生成物 **240d'** も確認された。*p*-位にメトキシ基や塩素原子を有する基質では、選択性の低下が見られた (**240e**, **240f**)。 $\text{cis-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAr}^{\text{F}}$ で得られた生成物の優先絶対立体配置は、フェニル基を有する生成物 **32** の HPLC の保持時間と、その文献値の保持時間との比較から決定した⁶⁷⁾。本触媒では、(*R*)-配置の生成物が得られていることがわかった。

Table 12. Scope and limitation of $\text{cis-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAr}^{\text{F}}$.

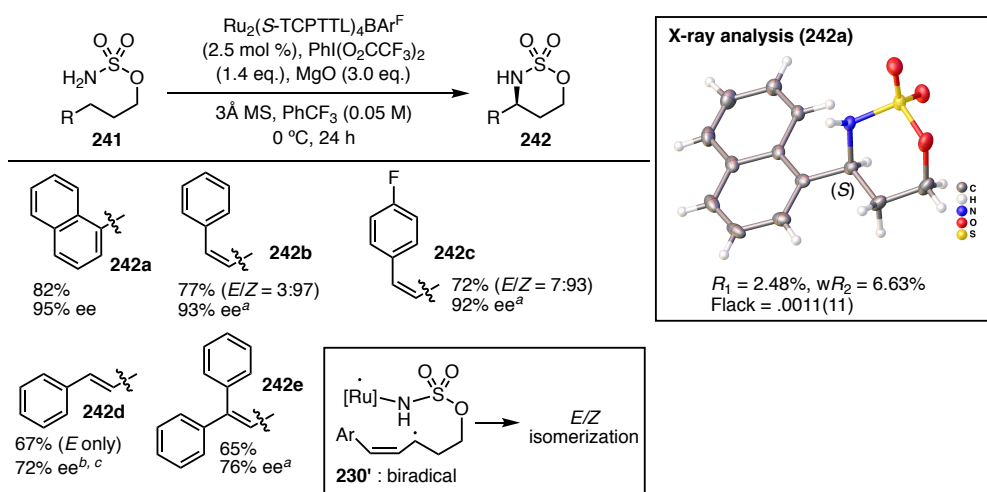


Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis. ^a Estimated from the mixture of **240d** and **240d'**.

ⁱⁱ 条件検討のいくつかの時点でカウンターアニオンの検討も行ったが、選択性に影響を与えることはなかった。塩素錯体とイオンペア錯体を比較すると、イオンペア錯体のほうが高い収率で目的物を与えることが多い。

また検討の結果、一部の基質では *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄BAR^F よりも Ru₂(S-TCPTTL)₄BAR^F のほうが良好な成績を示すことがわかったⁱⁱⁱ (Table 13)。1-ナフチル基を有する基質を用いた反応では、これまでで最も高い 95% の選択性で目的物 **242a** を得た。(Z)-スチリル基を有する基質でも良好な収率と選択性で目的物 **242b** および **242c** を得た。これら基質を用いた反応では、オレフィン部位の異性化がわずかながら確認された。このことから、本反応でも Du Bois らの提唱するビラジカル中間体 **230'** の存在を示唆する結果が得られたといえる⁹⁾。(E)-スチリル基を有する基質 **241d** や三置換オレフィンを有する基質 **241e** では、良好な収率で目的物が得られるものの選択性が低下した^{iv}。またスチリル基を有する基質 **241b**、**241c** および **241e** ではオレフィンの分解が見られたが、PIFA を 1.4 当量から 1.1 当量に低減すると収率が改善した。Ru₂(S-TCPTTL)₄BAR^F を用いた反応では、1-ナフチル基を有する **242a** の X 線結晶構造解析の結果、(S)-配置の生成物が得られていることがわかった。

Table 13. Scope and limitation of Ru₂(S-TCPTTL)₄BAR^F.

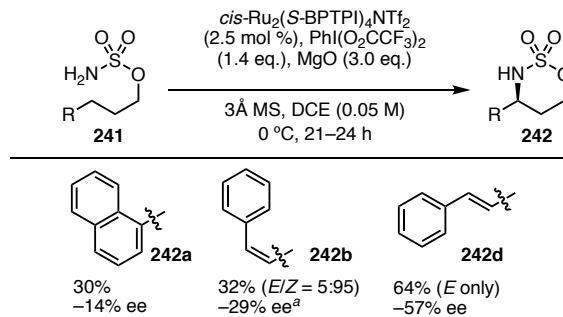


Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis. ^aReaction using PhI(O₂CCF₃)₂ (1.1 eq.) and MgO (2.3 eq.).

^bDCE solvent. ^cYields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard.

ⁱⁱⁱ参考のため、Table 13 における一部の基質と *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄NTf₂ を用いた検討結果を Table 14 に記載した。条件最適化中のデータであるため、NTf₂ 錯体、DCE 溶媒を用いている。いずれも 60% ee 以下の選択性となった。

Table 14. Unsuccessful results of *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄NTf₂.



Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis. Yields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^a*E/Z* = 5:95 mixture of SM was used.

^{iv} **241d** を用いた反応を単離スケールで行うと、試薬の当量・用いる溶媒を変更してもオレフィン部位の分解がみられ、再現できない結果となった。再現不能となった原因は不明だが、選択性が 76% ee と中程度に留まっているため、それ以上の検討は実施していない。

補遺: $mer\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{X}$ を用いた条件検討

Table 6 の entry 3 では、 $mer\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})\text{NTf}_2$ も 84% ee と高い選択性を実現しており、この段階では mer -錯体と cis -錯体のどちらが最適であるか明確には判別できなかった。そのため実際の最適化では mer -錯体も並行して行っていたので、その結果を以下に記載した。

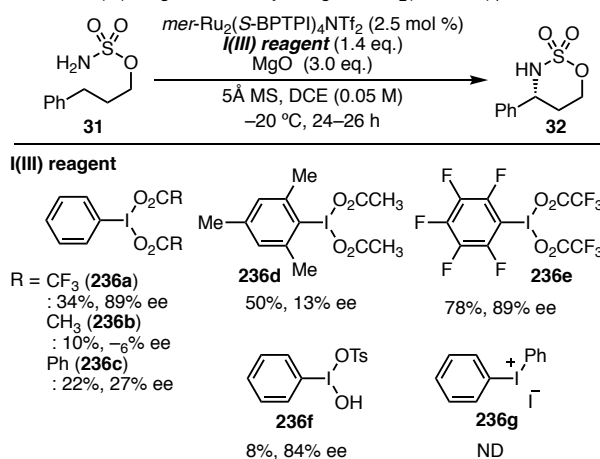
酸化剤の検討では、選択性の傾向は cis -錯体と類似していた (Table 15)。脱離基がトリフルオロアセチル基を有する酸化剤 **236a** および **236e**、Koser 試薬 **236f** で良好な選択性が得られた。メシチル基を有する酸化剤 **236d** では、 cis -錯体とは異なり選択性が改善しなかった。また **236e** を用いると、 mer -錯体では -20°C でも良好な収率で目的物を与えたことが cis -錯体との相違点であるが、選択性を改善するには至らなかった。

溶媒も cis -錯体で見られたとおり、DCM・PhCH₃・THF・IPA では収率が低下した (Table 16, entries 2, 4, 5 and 6)。PhCH₃ および THF では、溶媒との分子間反応に由来する副生成物が確認された (entries 4 and 5)。 mer -錯体では PhCF₃ を用いると選択性が改善しており、エナンチオ選択性に対する溶媒効果が比較的現れたと考えられる (entry 3)。

モレキュラーシーブスの効果も cis -錯体同様、非存在下では収率低下が見られ (Table 17, entry 1)、3Å MS を用いるとわずかながら選択性が向上した (entry 2 vs. entries 3–5)。

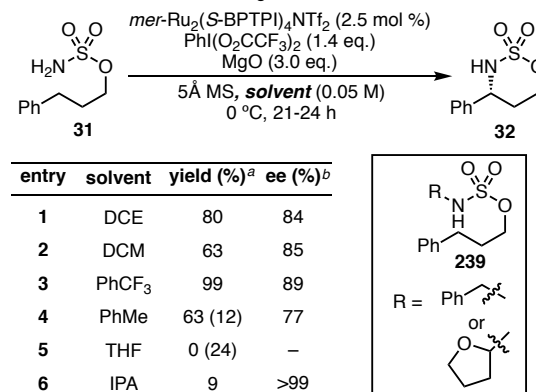
酸化マグネシウムは cis -錯体とは異なり、 mer -錯体ではむしろ用いないほうが良い結果となった (Scheme 47)。非存在下でも収率を損なわないだけでなく、選択性が改善した。

Table 15. I(III) reagent effects by using $mer\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{X}$.



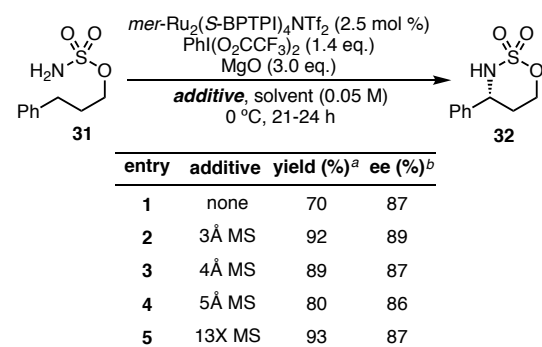
^a Yields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^bEnantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

Table 16. Solvent effects using $mer\text{-cat}$.

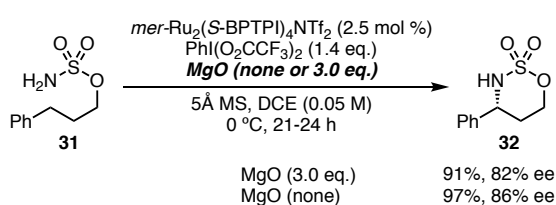


^a Yields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard (values in parenthesis showed yields of reaction with solvent). ^bEnantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

Table 17. Solvent effects using $mer\text{-cat}$.

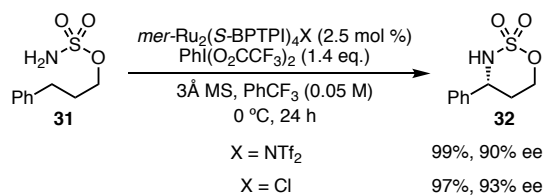


^a Yields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. ^bEnantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.



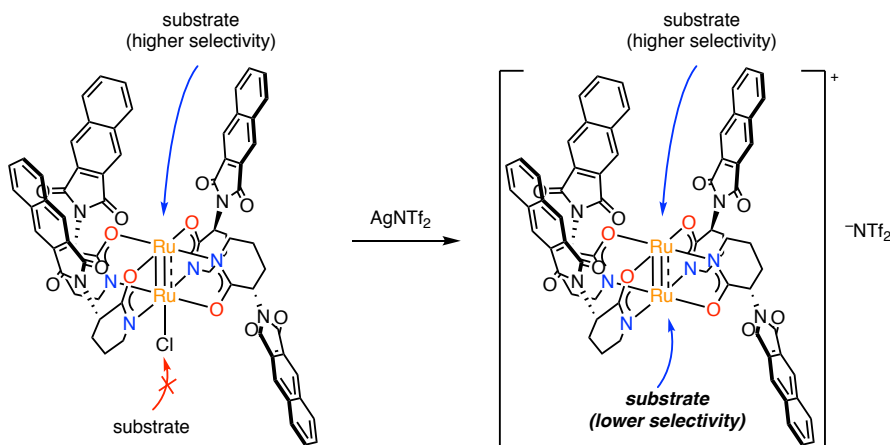
Scheme 47. MgO effects. Yields were determined by ¹H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

以上より、*mer*-錯体では酸化剤に PIFA、溶媒に PhCF_3 、添加剤として 3Å MS、塩基の MgO を用いない条件が最適であると考えられ、これらを組み合わせると 99%収率・90%の選択性で目的物を得た (Scheme 48)。さらに *mer*-錯体では、 NTf_2 錯体よりも塩素錯体を用いると選択性の向上が見られ、97%収率・93%のエナンチオ選択性で目的物を得た。



Scheme 48. Optimized reaction condition of *mer*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{X}$. Yields were determined by ^1H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

mer-錯体では、空間的に空いた Ru 原子には塩素原子が結合していることが X 線結晶構造解析より明らかとなっている (Scheme 49)。このためイオンペア錯体とすると、この Ru 原子でも反応が進行し、選択性が低下する結果を招いていると考えられる。



Scheme 49. Plausible Mechanism of *mer*-cat. with lower selectivity.

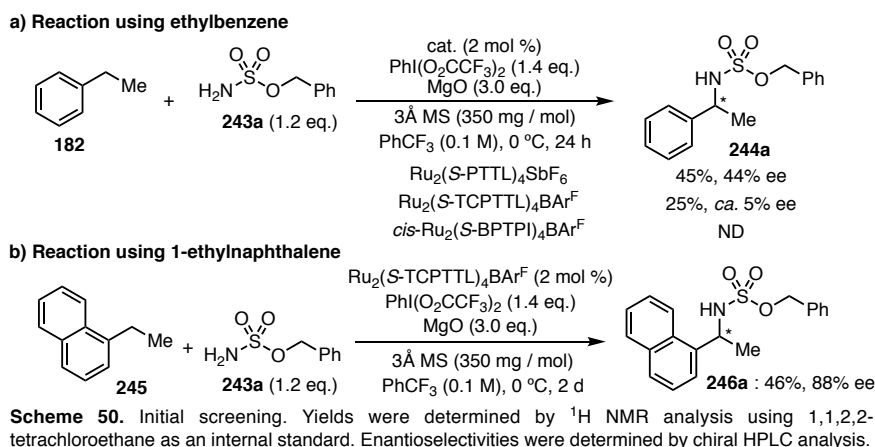
mer-錯体を用いた反応において、十分な基質適用範囲は調査できていない。また *mer*-構造を有するロジウム触媒 $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$ の生成は確認されていない。したがって本触媒で特徴的な成績を示すことができれば、二核 $\text{Ru}(\text{II,III})$ 触媒としてのさらなる優位性を示すことができると期待される。

第3節 分子間不斉 C-H アミノ化反応

分子間 C-H アミノ化反応は事前に基質をスルファマートへ変換する必要がないので、分子内反応と比較してより汎用性の高い反応である。第1章で示したとおり、Dauban らにより $\text{Rh}_2(\text{S-TFPTAD})_4$ を用いた分子間不斉 C-H アミノ化反応が報告されているものの、その選択性は最高 89% ee に留まっており^{53a)}、開拓の余地が残されている。

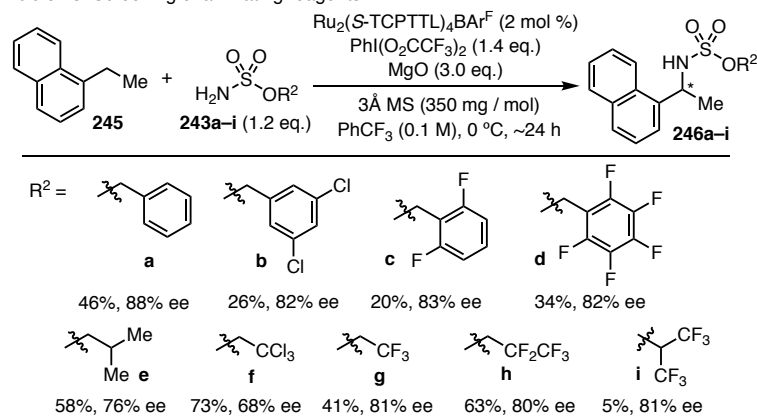
Dauban らの条件を参考に、基質にエチルベンゼン **182**、アミノ化試薬として **243a** を用いて触媒検討を行った (Scheme 50a)。しかし、 $\text{Ru}_2(\text{S-PTTL})_4\text{SbF}_6$ を用いた場合に最大値の 44% ee で **244a** を得るのみであり、分子内反応で有効な触媒であった $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ では低選択性、*cis*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ では **244a** が全く得られない結果となった。

基質を種々変更して検討を続けたところ、基質に 1-エチルナフタレン **245**、触媒に $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ 、アミノ化試薬に **243a** を用いた場合に、88% ee の選択性でアミノ化体 **246a** が得られることがわかった (Scheme 50b)。



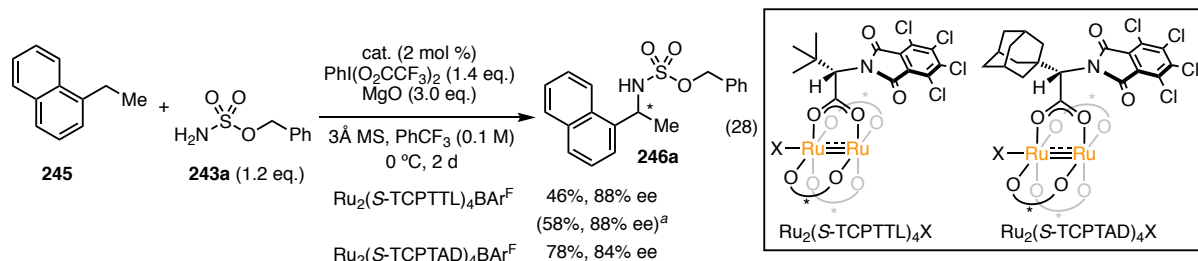
分子間反応では収率が中程度にとどまる結果となったため、その向上を目指して検討を行った。アミノ化試薬として用いるスルファマートの効果について以下に示した (Table 18)。スルファマート **243a** の Ar 基上の水素原子をハロゲン原子に置換した **243b-243d** では、収率と選択性の低下が見られた。脂肪族アルキル基を有する **243e** およびハロアルキル基を有する **243f-243h** では、概ね良好な収率で目的物 **246e-246h** を与えたが、選択性が最大 20% ee 低下する結果となった。スルファモイル基に隣接するメチレンを短縮した **243i** では、ほとんど目的物 **246i** を与えない結果となった。

Table 18. Screening of aminating reagents.



Yields were determined by ^1H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis.

また、*t*Bu 基を有する配位子を組み込んだ $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ から、さらに嵩高い 1-Ad 基を有する $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTAD})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ を用いると、若干の選択性低下が見られるものの良好な収率で目的物を与えることがわかった (Scheme 51)。 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{X}$ と $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTAD})_4\text{X}$ の比較から、配位子の嵩高さが触媒活性向上に關与していると考えられるが、その原因は未解明である。



Scheme 51. Improvement of product yield by changing the chiral catalyst. Yields were determined by ^1H NMR analysis using 1,1,2,2-tetrachloroethane as an internal standard. Enantioselectivities were determined by chiral HPLC analysis. ^aIsolated yield.

分子間不斉 C-H アミノ化反応では、触媒量の増加、アミノ化試薬の当量の増加、反応濃度の増加および反応時間の延長は、いずれも収率にはほとんど影響を与えない結果となった。このため、何らかの触媒機能低下が反応に關与していると疑われる。また Ru(II,III)触媒を用いた反応では、溶媒に *i*PrOAc や PhCN を用いても収率はむしろ低下する結果となった (これら溶媒の効果については第1章 第3節参照)。σ 供与性溶媒中では、Ru(II,III)触媒の Lewis 酸性の高さにより溶媒の配位が優先し、触媒活性が低下していると考えられる。

以上の検討から、Ru(II,III)触媒を用いた高収率かつ高エナンチオ選択的な分子間不斉 C-H アミノ化反応の実現には、最適なアミノ化試薬および最適触媒の探索が重要であると考えられる。

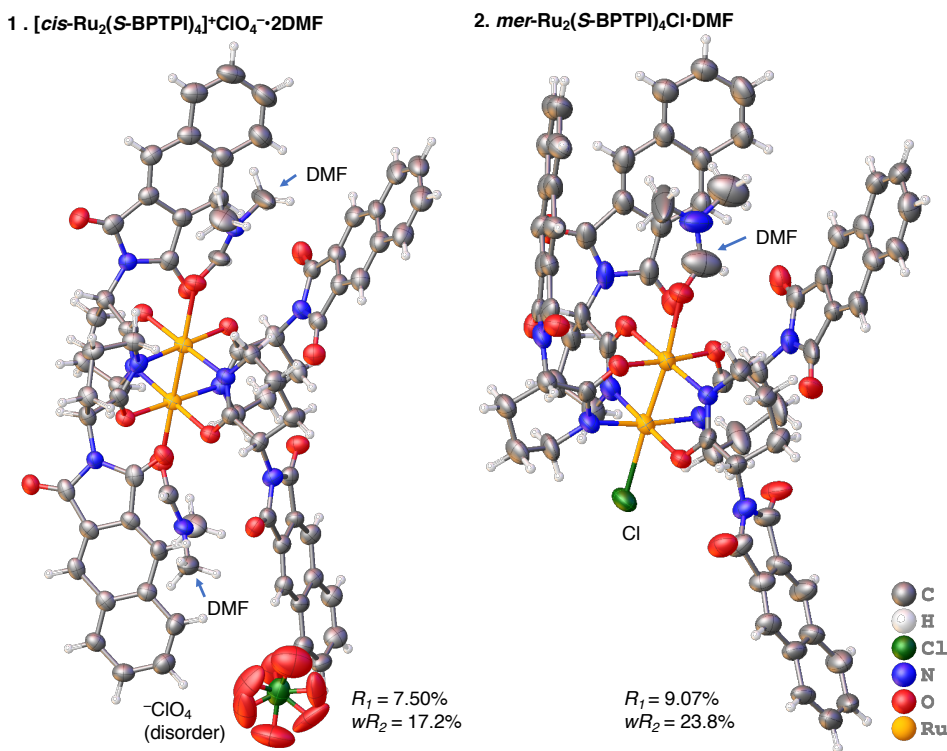
第3章 二核ルテニウム(II,III)錯体の構造学的解析

C-H アミノ化反応において、*cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄X および Ru₂(S-TCPTTL)₄X が、有効なキラル二核 Ru(II,III)触媒であったので、その構造的解析を行った。なお第1節では、Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl のX線結晶構造解析の結果をもとに、その立体構造を考察した。しかしながら、第2節で後述するように、Ru 金属周辺の電子構造については議論できない結果となっている。

第1節 X線結晶構造解析

cis-Ru₂(S-BPTPI)₄X は、異なる立体配置を有する *mer*-Ru₂(S-BPTPI)₄X とともに、すでに立体構造がX線結晶構造解析により明らかとなっている^{5a)}。以下にその概要を示した。

cis-錯体は、イオンペア錯体である [*cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄]⁺ClO₄⁻ の2DMF付加体として解析されている (Figure 6-1)。*mer*-錯体は、塩素錯体である *mer*-Ru₂(S-BPTPI)₄Cl のDMF付加体を用いて解析されている (Figure 6-2)。いずれの錯体にも、4つのアニオン性配位子と1つのカウンターアニオンまたは塩素原子が配位しており、2つのルテニウム原子が合計5価またはそれぞれが2価・3価であることが、X線結晶構造解析からも明白である。



cis-Ru₂(S-BPTPI)₄X と同様の立体構造を有する、Rh₂(S-BPTPI)₄ との構造の比較を Figure 7 に示した。両者は C₂ 対称軸を有する錯体であり、その全体構造はよく一致している。その一方で、立体選択性の発現に重要と考えられるフタルイミド基の傾きには違いがある。*cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄X ではフタルイミド基の傾きが小さく、Rh₂(S-BPTPI)₄ ではそれが大きく傾いているため、*cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄X のほうがより狭い不斉空間を有している。また結晶中の Ru-

Ru 結合は 2.270 Å であり、Rh-Rh 結合の 2.393 Å よりも短くなっているⁱ。Ru-Ru 結合が二重結合と三重結合の間であること、Rh-Rh 結合が単結合であることに良い一致を示している。

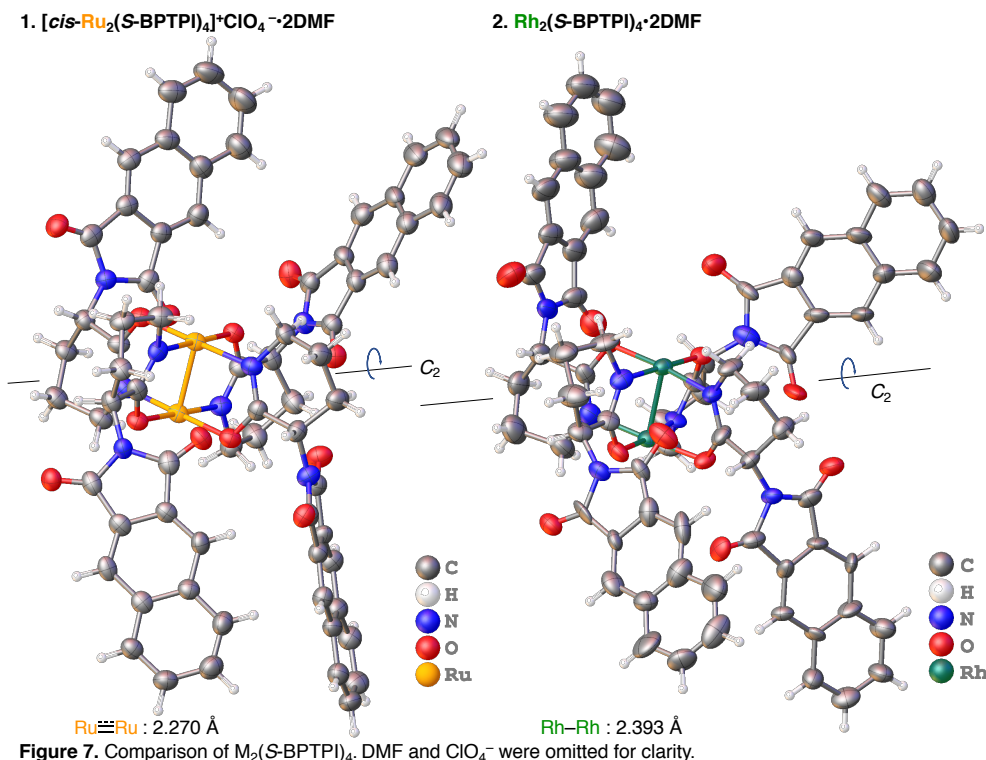


Figure 7. Comparison of $M_2(S-BPTPI)_4$. DMF and ClO_4^- were omitted for clarity.

Figure 8 には、各触媒の M-M 結合を垂直に切断する平面から見た構造を示した。 $cis-Ru_2(S-BPTPI)_4X$ では、Ru-Ru 結合に対してほとんど水平に配位子が結合しているため、配位子の傾きが小さくなっている。一方で $Rh_2(S-BPTPI)_4$ では、2つの Rh 原子に対して配位子がねじれて結合しているため、フタルイミド基が大きく傾いていることが読み取れるⁱⁱ。

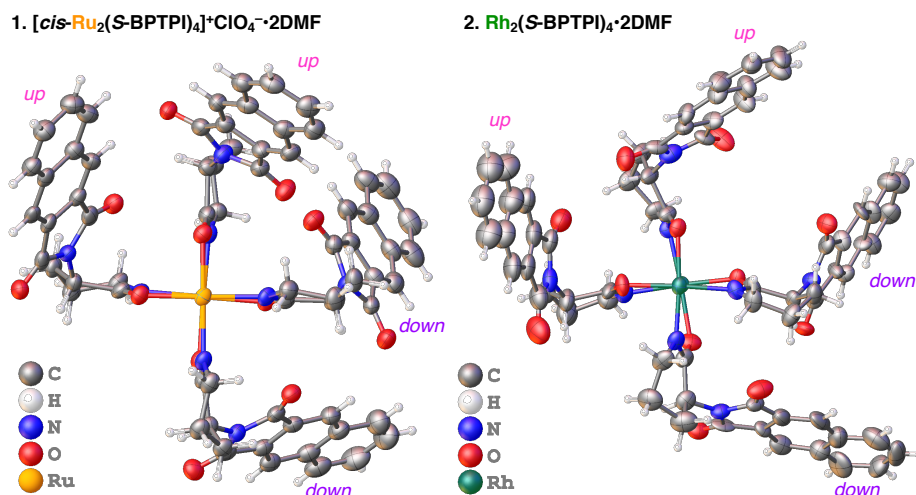


Figure 8. Comparison of $M_2(S-BPTPI)_4$ (top view). DMF and ClO_4^- were omitted for clarity.

ⁱ $Rh_2(S-BPTPI)_4$ の X 線解析では、3 分子の $Rh_2(S-BPTPI)_4$ が存在しているが、Figure 7、Figure 8 および Figure 9 にはそのうちの 1 分子を表示している。3 つの Rh-Rh 結合はそれぞれ、2.385 Å, 2.393 Å, 2.399 Å である。

ⁱⁱ 配位子の傾きの差異は、M-M 結合の長さや中心金属の電子密度の違いに起因するものと考えられるが、明確な理由はわかっていない。

2つの錯体を重ね合わせた図を、Figure 9 に示した。

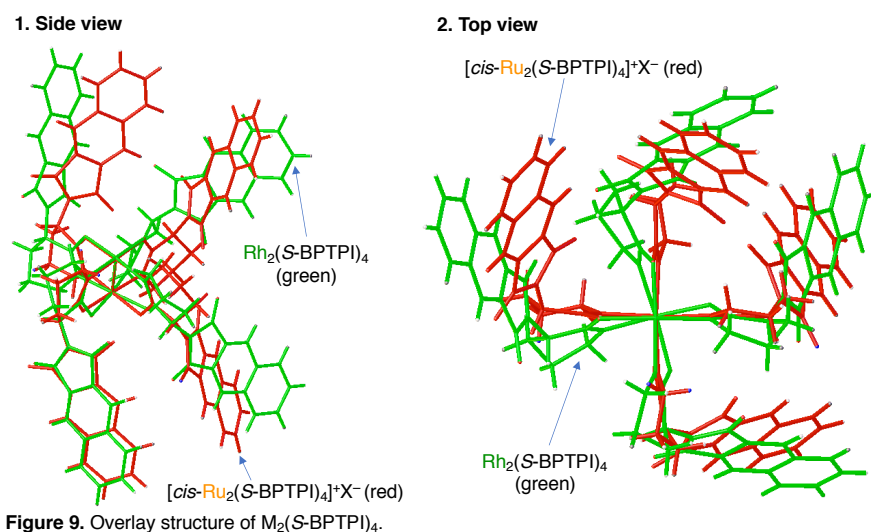


Figure 9. Overlay structure of $M_2(S-BPTPI)_4$.

もう1つの有効な不斉触媒 $Ru_2(S-TCPTTL)_4X$ は、これまで立体構造の解明が明確には行われていなかった。このため、 $Ru_2(S-TCPTTL)_4Cl$ のX線結晶構造解析を実施した。こちらに対応するロジウム触媒 $Rh_2(S-TCPTTL)_4$ に類似する立体構造^{60c)}を有していることがわかった (Figure 10)。これら錯体では、4つのテトラクロロフタロイル基が一方の金属原子に対して張り出すように、混み合った不斉空間を構築している。また有効な不斉空間を有していないもう一方の金属原子には、嵩高い *t*Bu 基がその周辺を遮蔽するように配置しており、この金属原子上では反応が進行しにくい構造であると推測される。

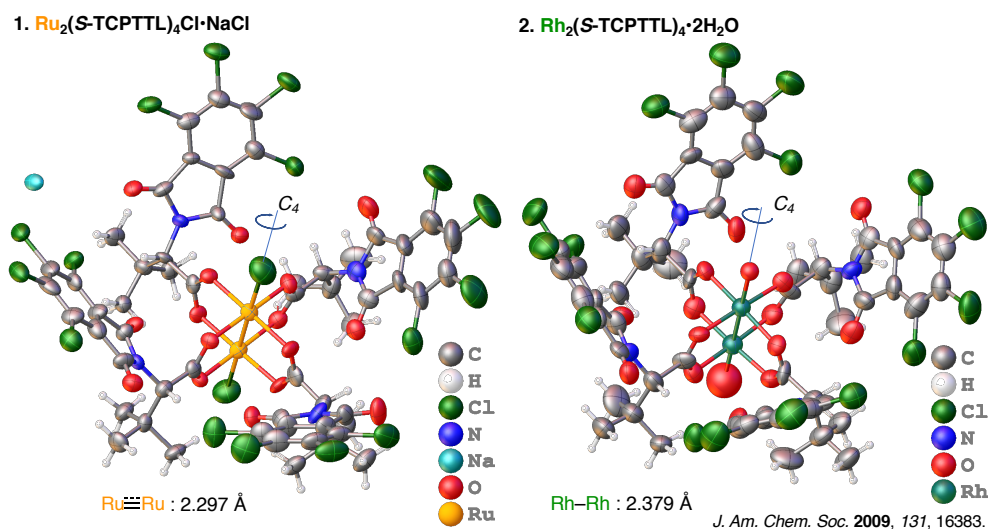


Figure 10. X-ray analysis of $Ru_2(S-TCPTTL)_4Cl$ and comparison of $Rh_2(S-TCPTTL)_4$.

また Charette らが $Rh_2(S-TCPTTL)_4$ のX線結晶構造解析で提唱したように、 $Ru_2(S-TCPTTL)_4Cl$ でも隣り合った配位子のテトラクロロフタロイル基は、ハロゲン結合により強固な不斉空間を構築していると考えられる^{60c)}。 $Ru_2(S-TCPTTL)_4Cl$ では、隣り合ったテトラクロロフタロイル基中の酸素原子-塩素原子間距離の和のいくつかは、それらのファンデルワールス半径の和 $3.27\text{\AA}$ より小さくなっている (Figure 11)。この配位子特有の効果のためか、 $Ru_2(S-TCPTTL)_4X$ は対応する Rh 触媒と比較して不斉空間に大きな差異がないように見受けられた。

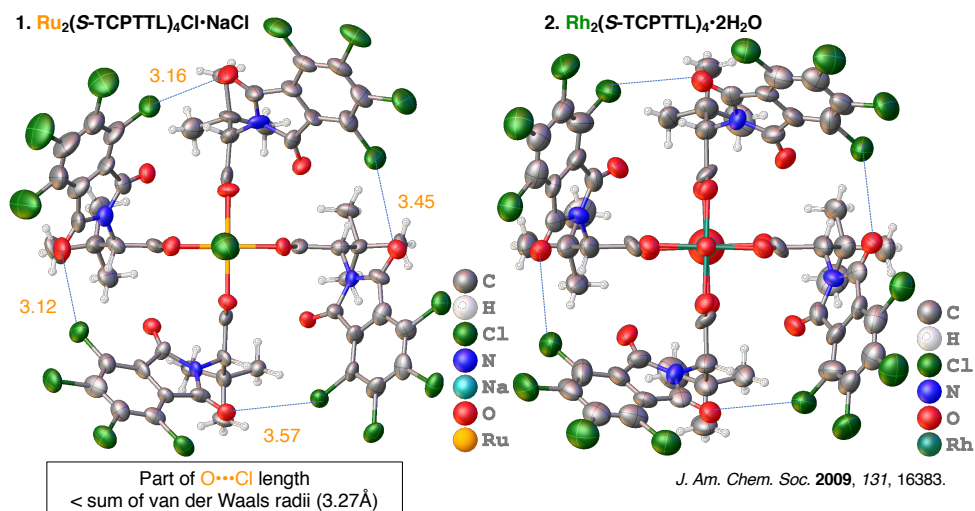


Figure 11. Comparison of $\text{M}_2(\text{S-TCPTTL})_4$ (top view).

2つの錯体を重ね合わせた図を、Figure 12 に示した。

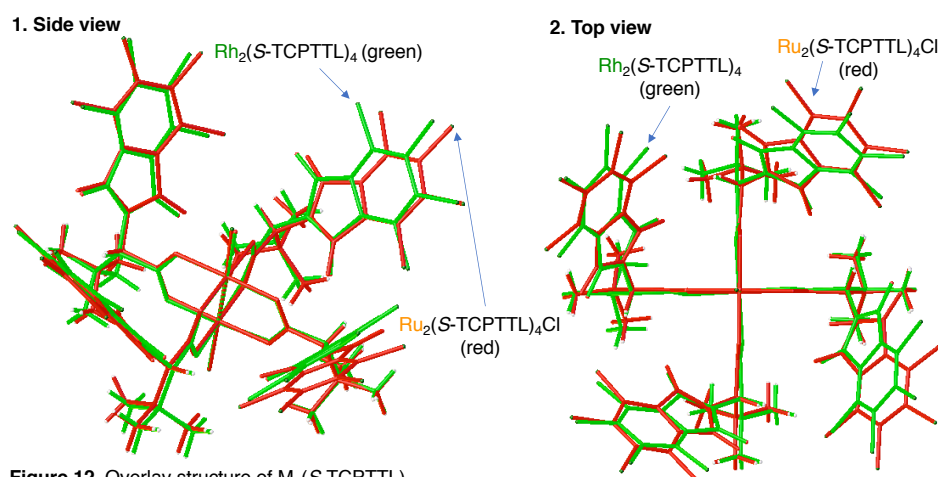


Figure 12. Overlay structure of $\text{M}_2(\text{S-TCPTTL})_4$.

第2節 電子常磁性共鳴(EPR)を用いた二核ルテニウム(II,III)錯体の価数に関する解析

先の $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{X}$ の X 線解析において、立体構造については問題なく解析できたが、中心金属の価数には議論の余地が残る結果になった。錯体の2つのルテニウム原子に着目すると、どちらの原子にもアピカル位に何らかの原子1つ分の電子密度が観測されたが、その元素を特定することが困難であった (Figure 13)。このように単結晶 X 線解析の精度では、電子密度データからその原子を一義的に決定することが困難な場合もある。したがって文献既知の $\text{Ru}(\text{II,III})$ 錯体 $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}$ を原料として、アピカル位に何らかの構造 A が配位した $\text{Ru}(\text{II,III})$ 錯体 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}\cdot\text{A}$ を得ている、 $\text{Ru}(\text{II,III})$ のアート錯体 $[\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}_2]^- \cdot \text{Na}^+$ を得ている、もしくはより高原子価な $\text{Ru}(\text{III,III})$ 錯体である $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}_2$ を得ている、のどれとも受け取れる結果となった。

以上の経緯から、X 線解析では錯体の立体構造解析に留め、本錯体の価数の推定には EPR 測定を用いた。なお X 線結晶構造では2分子の $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{X}_2$ がみられており、1つを $\text{Ru}(\text{II,III})$ 錯体の H_2O 付加物 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、もう1つを $\text{Ru}(\text{II,III})$ アート錯体 $[\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}_2]^- \cdot \text{Na}^+$ とする、2分子混合物 $[\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4]_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Na}$ として解析したⁱ。

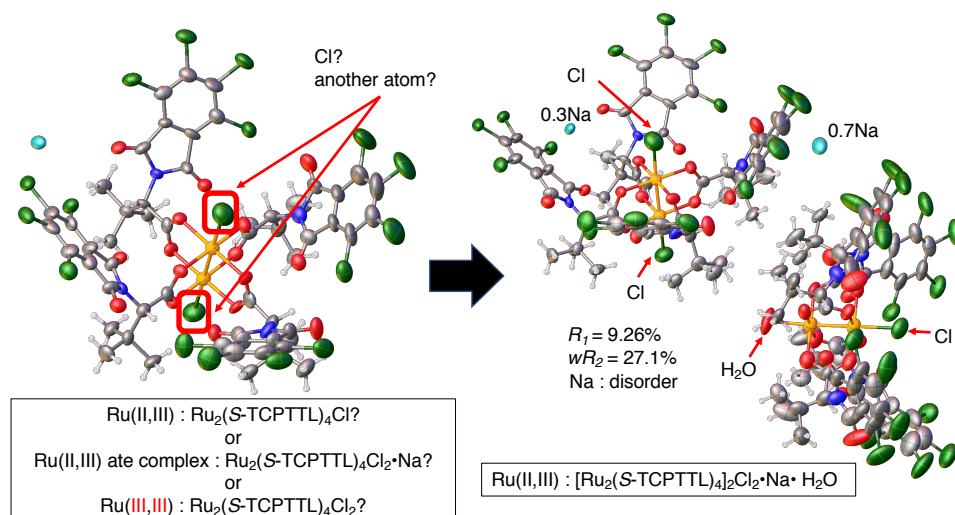


Figure 13. Possibility of higher valent $\text{Ru}(\text{III,III})$ complex.

1966年にWilkinson・Stephensonらのグループが $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}$ を合成して以来⁶⁸⁾、継続的に新規二核ルテニウム錯体が報告されてきた⁶⁹⁾。近年は特にその注目が集まっており、異なる価数を有する二核ルテニウム錯体の合成も報告されている (Figure 14)。多くの錯体が $\text{Ru}(\text{II,III})$ 錯体とそれより価数の小さい $\text{Ru}(\text{II,II})$ 錯体であり、配位子としてカルボキシレート・アミダートやオキサピリジナト・アミジナトなど様々なものが組み込まれている。

より高原子価な $\text{Ru}(\text{III,III})$ 錯体の合成がいくつか示されているものの⁷⁰⁾、配位子としてカルボキシレートやアミダートが用いられた例は全く存在しない。 $\text{Ru}(\text{III,III})$ 錯体を合成するには、アミジナト・アミノピリジナト・スルフェートなど、配位するO原子やN原子上に強く分極した負電荷をもつ配位子が必要である。配位子によってはそれでも電子供与性が不十分であるためか、Ru原子のアピカル位にはアセチリドやシアン化物イオンが付加した錯体の合成が報告されている。したがって過去の知見に基づくと、中心金属が $\text{Ru}(\text{III,III})$ のカルボキシラー

ⁱ 第1節の立体構造解析では、 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}_2\cdot\text{Na}$ の部分を用いて行っている。このRu-Ru結合は2.297 Åであり、 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 部分のRu-Ru結合は2.298 Åである。

ト錯体を合成すること自体が困難であると考えられる。

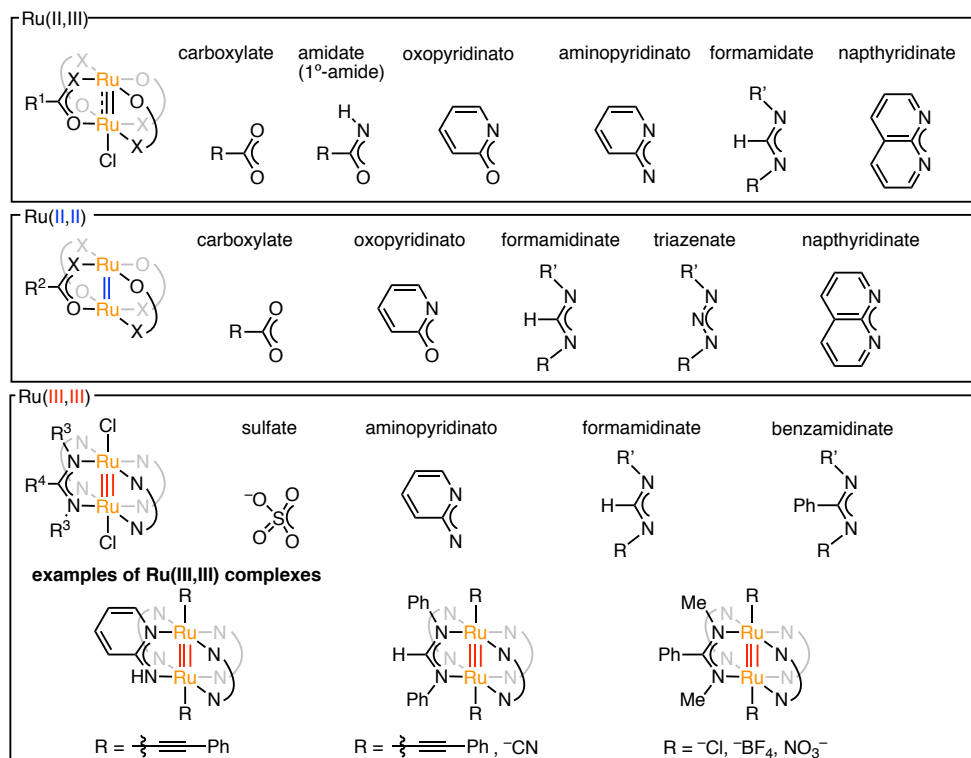


Figure 14. Three different oxidation state of diruthenium complexes and available ligands.

一般に金属-金属結合を有する二核錯体では、2つの金属原子のd軌道混成から、 σ , π および δ で表記される計4つの結合性軌道と、 σ^* , π^* および δ^* で表記される計4つの反結合性軌道を形成している。各価数の二核Ru錯体はFigure 15に示した電子配置を有しており、特にRu(II,III)錯体は3つの不対電子を有する特徴的な電子配置を有している。

1970年にNormanらは、初期的な理論計算ではあるがSCF-S α -SWを用いた手法により、Ru(II,III)錯体が一般的な二核錯体の電子配置に準じた $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*2} \delta^*$ ではなく、 $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\pi^* \delta^*)^3$ であると報告した⁷¹⁾。2つの π^* 軌道と1つの δ^* 軌道は擬縮退しており、これらはエネルギー準位が似た3つの軌道を形成している。この3軌道を半占するよう不対電子が3つ配置することで、二核Ru(II,III)錯体は他の価数の錯体と比較して安定になると考えられている。

電子配置の決定には、上記の理論計算以外にも、磁化率測定やEPR測定も用いられてきた。EPRは不対電子を検出する分析手法であるため、原理的にはいずれの電子配置を有する二核Ru錯体においても観測可能である。しかしながらその観測の可・不可は、不対電子の存在のみならず、電子配置・電子軌道・配位子場など様々な要因に依存することが知られている。二核ルテニウム錯体において、スピン状態 $S=3/2$ のRu(II,III)錯体ではシグナル検出が数例報告されている⁷²⁾。 $S=1$ のRu(II,II)錯体ではEPR測定の報告がないが、同じく $S=1$ のRu(III,III)錯体ではEPR測定が1例報告されており、シグナルが観測されないことがわかっている⁷³⁾。

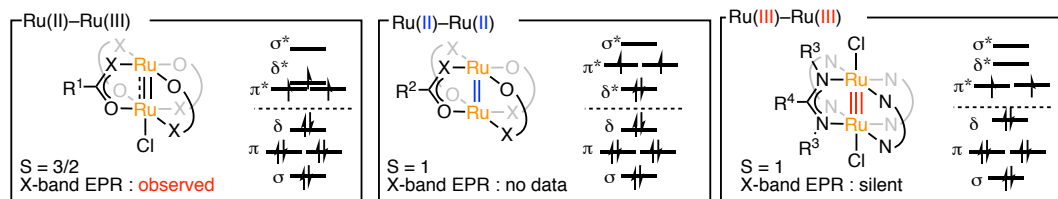


Figure 15. Electronic structures of diruthenium complexes.

以上から、EPR 測定ではそのシグナルの観測の可・不可により、Ru 錯体の価数に関する有用な情報を得ることが可能であると考えられた。はじめに Ru(II,III)錯体の標品として Ru₂(OAc)₄Cl を、Ru(III,III)錯体の標品として Ru₂(DMBA)₄Cl₂ を用いて EPR 測定を行った (Figure 16)。予想通り Ru₂(OAc)₄Cl ではシグナルが検出されるのに対して、Ru₂(DMBA)₄Cl₂ ではシグナルが検出されなかった (Figure 16a and 16b)。

続いて Ru(III,III)錯体の可能性が疑われていた Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl を測定したところ、Ru₂(OAc)₄Cl と同様にシグナルが検出された (Figure 16c)。またイオンペア錯体 Ru₂(S-TCPTTL)₄BAR^F でも同様にシグナルが観測された (Figure 16d)。

アミダート錯体 *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄X は、その X 線構造解析から価数が Ru(II,III)であることが明らかだが、EPR 測定でもその確認を行った (Figure 16e and 16f)。これらも塩素錯体および BAR^F 錯体のどちらでも、シグナルが確認された。

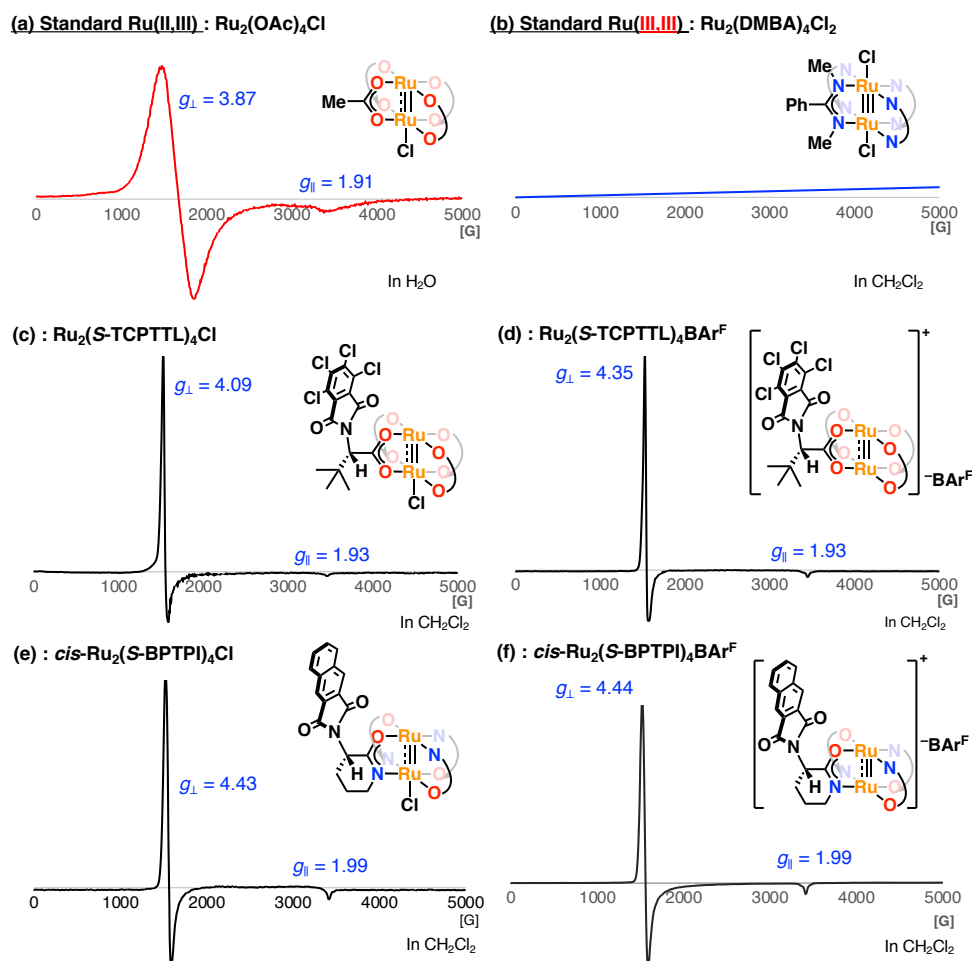


Figure 16. X-band EPR (9.44 GHz) spectrum of diruthenium complexes at 5K.

また、EPR ではそれぞれのシグナルから g 値を算出できる。極低温条件の EPR 測定において、文献既知の Ru(II,III)錯体である Ru₂(OAc)₄Cl と、合成した 4 種類の錯体 Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl、Ru₂(S-TCPTTL)₄BAR^F、*cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄Cl および *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄BAR^F は、 $g_{\perp} = 3.87\text{--}4.43$ 、 $g_{\parallel} = 1.91\text{--}1.99$ となった (Figure 17)。この 2 つの値は、スピン状態 $S = 3/2$ の化合物が軸対称性を有し、また大きなゼロ磁場分裂 ($D \gg h\nu$) をもつ際に現れ、いくつかの二核 Ru(II,III)錯体でも同様の値が算出されている⁷²⁾。

以上より、価数に議論の余地があった Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl を含め、合成した 4 種類の錯体は、二核ルテニウム(II,III)錯体の EPR スペクトルと良い一致を示すことがわかった。

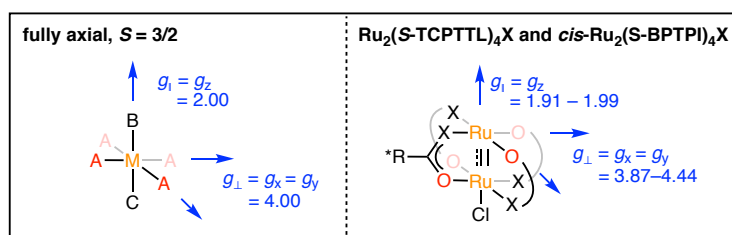


Figure 17. Axial isotropic effect in $S = 3/2$ compound.

第3節 サイクリックボルタンメトリー(CV)を用いた酸化還元に関する解析

合成した4つの錯体は全て Ru(II,III)錯体であると推定されたが、C-H アミノ化反応において Ru(III,III)錯体へ容易に酸化される可能性は否定できない。このため酸化還元に対する動的挙動を確認すべく、CV 測定を実施した。

カルボキシラート錯体 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ と、対応するロジウム触媒 $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_4$ のボルタモグラムを Figure 18 に示した。二核ルテニウム(II,III)錯体には、測定溶媒や支持電解質が配位するため、そのボルタモグラムは準可逆的性質が現れ、複雑となる (Figure 19)。陰極側では、電位 0.22 V vs. SCE 付近に酸化還元波がみられ、これはカチオン性 Ru(II,III)錯体 $[\text{Ru}_2\text{L}_4]^+$ と、還元された Ru(II,II)錯体 Ru_2L_4 のものである (Figure 18a, Figure 19)⁷⁴。一方で、電位 -0.3 V vs. SCE 付近にも不明瞭ではあるが酸化還元波がみられた。これは溶媒や支持電解質中のアニオンが配位した Ru(II,III)錯体である $[\text{Ru}_2\text{L}_4\text{X}_2]$ (X : solvent, ここでは MeCN)、または Ru(II,III)のアート錯体 $[\text{Ru}_2\text{L}_4\text{X}_2]^-$ (X : anionic ligand, ここでは ClO_4^-) に由来する酸化還元波であると考えられている (Figure 18a, Figure 19)⁷⁴。

また既報の二核 Ru(II,III)錯体同様に、正極側のボルタモグラムには酸化還元波が観測されなかった (Figure 18a)。本測定では、Ru(II,III)と Ru(III,III)の酸化還元電位は $E_{1/2} > 1.66$ V vs. SCE と予想される。一方で $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_4$ では、Rh(II,II)から Rh(II,III)への電位は、 $E_{1/2} = 0.89$ V vs. SCE であった (Figure 18b)。以上から、 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ は $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_4$ よりも高い酸化還元電位を有しており、酸化条件に高い耐性を有する錯体であると想定される。

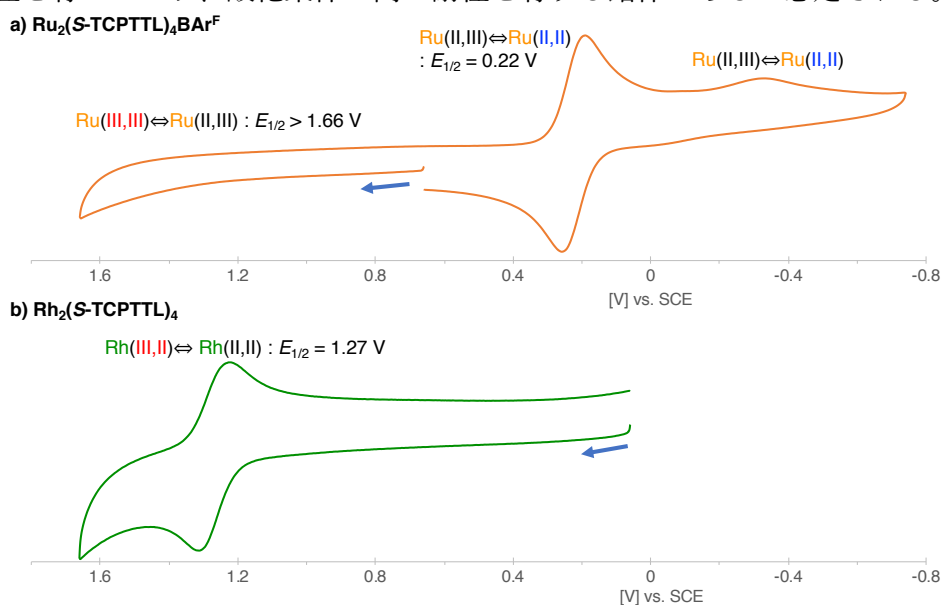


Figure 18. Voltammograms of $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ vs. $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_4$, scan rate : 0.1 V/s, electrolyte : 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ in MeCN.

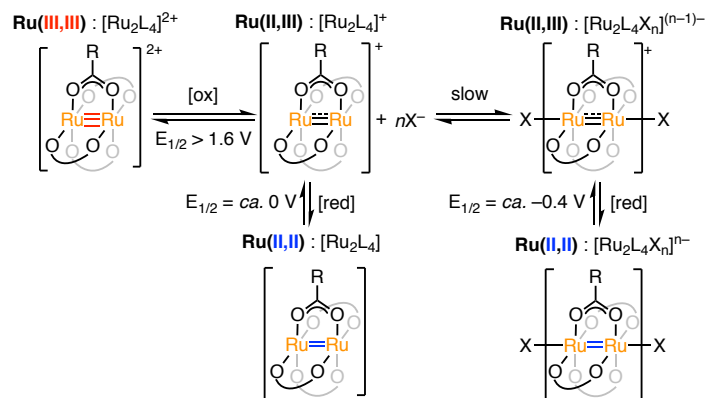


Figure 19. Quasi-reversible properties of diruthenium complexes in cyclic voltammetry.

またアミダート錯体 $cis\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^F$ と対応するロジウム触媒 $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$ のボルタモグラムを Figure 20 に示した。 $cis\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^F$ では Ru(II,III) と Ru(III,III) の電位 $E_{1/2} = 1.00 \text{ V vs. SCE}$ が確認でき、 $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$ では $E_{1/2} = 0.12 \text{ V vs. SCE}$ の非常に小さい電位が観測された。アミダート錯体でも、ルテニウム触媒 $cis\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^F$ のほうが高い酸化還元電位を有していることがわかった^{i, ii}。

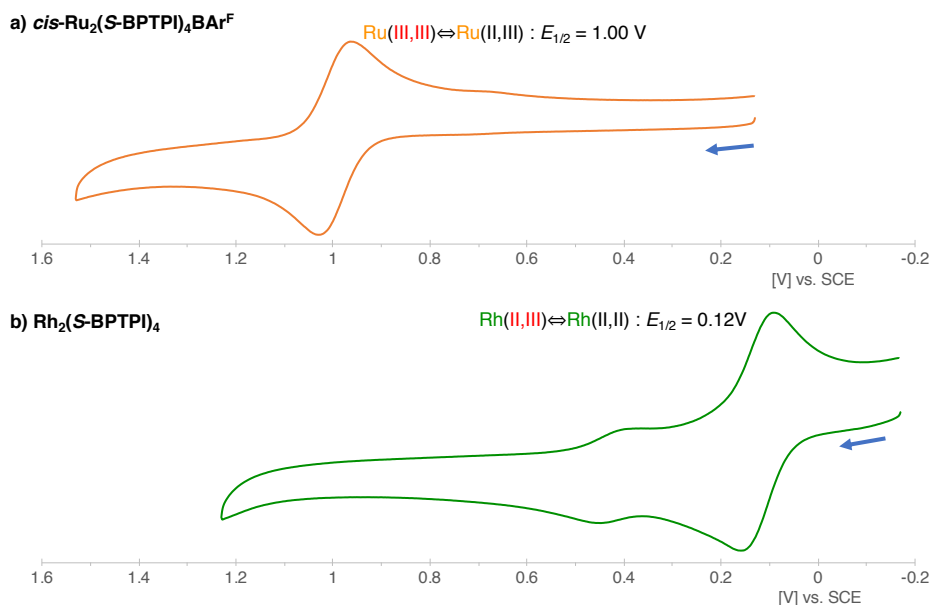


Figure 20. Voltammograms of $cis\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^F$ vs. $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$, scan rate : 0.1 V/s, electrolyte : 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ in MeCN.

以上より、キラル二核 Ru(II,III) カルボキシラート錯体 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{X}$ およびアミダート錯体 $cis\text{-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{X}$ は、対応する配位子を有する Rh(II,II) 触媒よりも酸化に強い触媒であると考えられる。

ⁱ 一般的に二核 Ru(II,III)錯体合成では、アセトアミドのような第1級アミドや、オキサピリジンのような特殊な第2級アミドが配位子として用いられ、それら錯体では Ru(III,III)と Ru(II,III)に由来する酸化還元電位が 0.5–1 V vs. SCE に観測されることが知られている⁷⁵。これまでに報告された二核 Ru(II,III)錯体では、(S)-BPTPI-H のように単純な第2級アミドが配位子として組み込まれた例は存在しないが、正極側のボルタモグラムから得られた酸化還元電位は既報のものとよく一致している⁷⁵。しかしながら、文献既知のアミダート錯体では、陰極側で–0.3–0.5 V vs. SCE 付近に Ru(II,III)と Ru(II,II)の酸化還元波が観測されるのに対し、*cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄BAr^Fでは陰極側のボルタモグラムにおける波は明確には現れなかった。原因は不明ではあるが、より電子供与性の大きい2級アミド配位子を用いたことで、還元された Ru(II,II)錯体が不安定で分解が起これ、不明瞭なボルタモグラムになったのではないかと考察している。

ⁱⁱ *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄BAr^F の酸化還元電位は 1.00 V vs. SCE であり、Rh(II,II)カルボキシラート錯体の酸化還元電位 0.89 V vs. SCE に非常に近い値を示している。Rh(II,II)カルボキシラート錯体が C–H アミノ化反応において酸化された Rh(II,III)錯体として機能しているのであれば、*cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄BAr^F も反応中で Ru(III,III)錯体として機能している可能性が考えられる。実験的解析は行っていないが *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄BAr^F を用いた反応では、反応開始時とその途中では大きく溶液色が異なっている。開始直後は溶液が茶～オレンジ色であるが、途中から暗赤色に変化する。反応終了後に後処理を行いしばらく放置すると、溶液はもとの茶～オレンジ色に戻っていく。

結語

以上より、著者は外輪型二核ルテニウム(II,III)錯体を用いた不斉 C-H アミノ化反応の開発研究に取り組んだ。本研究の成果を総括すると次のようになる。

1. 分子内不斉 C-H アミノ化反応の検討を行い、最高 95% ee のエナンチオ選択性を達成することに成功した。本反応では、キラル二核ルテニウム(II,III)カルボキシラート錯体 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ およびアミダート錯体 $\text{cis-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ が有用な触媒であることを見出した。また本反応のエナンチオ選択性には、酸化剤[ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨード]ベンゼンが重要な役割を果たすことを見出した。
2. 分子間 C-H アミノ化反応の検討を行い、中程度の収率に留まるものの最高 88% ee のエナンチオ選択性を達成することに成功した。本反応では、選択性低下が見られるもののアミノ化試薬の置換基が、収率向上に寄与しうることを見出した。また、ルテニウム触媒 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ の *t*Bu 基を 1-アダマンチル基に置換した、 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTAD})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ を用いた場合には、若干のエナンチオ選択性の低下が見られるものの収率向上が見込まれることがわかった。
3. 立体構造が未決定であった $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{X}$ の X 線結晶構造解析を行い、対応するロジウム触媒 $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_4$ と同等の C_4 対称構造を有していることを明らかとした。また EPR 解析の結果、本錯体は価数 Ru(II,III)の中心金属を有する錯体であると推定される結果を得た。また CV 測定の解析から、 $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ および $\text{cis-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ は、対応するロジウム触媒よりも高い酸化還元電位を有することを明らかとした。

以上の結果から、二核ルテニウム(II,III)触媒が既存の二核 Rh(II,II)触媒に匹敵する触媒であることを示す、先駆的な研究を達成したといえる。今後は、スルファマートを用いた C-H アミノ化反応での基質一般性の獲得や、異なるナイトレノイド前駆体を用いた C-H アミノ化反応、およびアジリジン化反応への展開など、その有用性のさらなる発展が期待される。また将来的には、既存のキラル二核 Rh(II,II)触媒を代替するに留まらず、キラル二核 Ru(II,III)触媒の独自性を生かした反応開発が求められる。これを実現する一例として、キラル二核 Ru(II,II)触媒にはない立体構造を有する $\text{mer-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{X}$ を生かした反応開発が望まれる。

Experimental Section

General

IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-4100 spectrometer and absorbance bands are reported in cm^{-1} . ^1H NMR spectra were recorded on JEOL JNM-ECX400P spectrometer, JEOL JNM-ECS400 spectrometer, or JEOL JNM-ECA500 spectrometer with tetramethylsilane (δ_{H} 0.00), CDCl_3 (δ_{H} 7.26) as an internal standard. ^{13}C NMR spectra were recorded on JEOL JNM-ECX400P spectrometer, JEOL JNM-ECS400 spectrometer, or JEOL JNM-ECA500 spectrometer with CDCl_3 (δ_{C} 77.0) as an internal standard. ^{19}F NMR spectra were recorded on JEOL JNM-ECX400P spectrometer, JEOL JNM-ECS400 spectrometer, or JEOL JNM-ECA500 spectrometer with PhCF_3 (δ -63.72) as an internal standard. Coupling constants (J) are reported in hertz (Hz). Abbreviations of multiplicity are as follows: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet; br, broad. Data are presented as follows: chemical shift, multiplicity, coupling constants, integration and assignment. Optical rotations were measured on a JASCO P-1030 digital polarimeter at the sodium D line (589 nm). ESI-MS and APCI-MS spectra were obtained on a Thermo Scientific Exactive spectrometer.

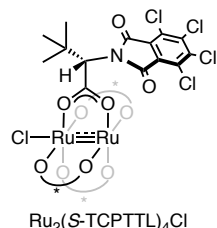
Column chromatography was carried out on Kanto silica gel 60 N (40–50 μm) or Yamazan YFLC AI-580 using Universal Column SiOH. Analytical and preparative thin layer chromatography (TLC) was carried out on 0.25-mm Merck Kieselgel 60 F254 plates or Wako Silicagel 70 F254 TLC Plate-Wako. Visualization was accomplished with ultraviolet light and anisaldehyde or phosphomolybdic acid stain, followed by heating. Analytical high performance liquid chromatography (HPLC) was performed on a JASCO PU-1580 intelligent HPLC pump with JASCO MD-4017 PDA detector. Detection was performed at 210 nm or 254 nm. Chiralpak (0.46 cm $\times$ 25 cm) or Chiralcel (0.46 cm $\times$ 25 cm) chiral columns from Daicel were used. Retention times (t_{R}) and peak ratios were determined with JASCO-ChromNAV analysis system.

All non-aqueous reactions were carried out in flame-dried glassware under an argon atmosphere unless otherwise noted. Reagents and solvents were purified by standard means. Dehydrated stabilizer-free CH_2Cl_2 , toluene, ether and THF were purchased from Kanto Chemical Co., Inc and purified by a solvent dispensing system supplied by Glass Contour (Nikko Hansen & Co., Ltd.).

Chapter 2

Section 1

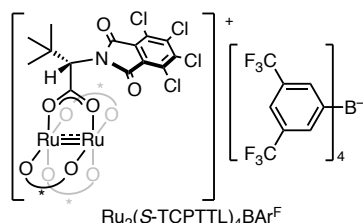
Tetrakis[*N*-tetrachlorophthaloyl-(*S*)-tert-leucinate]diruthenium(II,III) chloride **[Ru₂(*S*-TCPTTL)₄Cl]**



A mixture of Ru₂(OAc)₄Cl (379 mg, 0.80 mmol) and (*S*)-TCPTTL-H (1.28 g, 3.20 mmol) in chlorobenzene (30 mL), contained in a round-bottom flask fitted with a Soxhlet extraction apparatus and was heated at reflux with vigorous stirring. The thimble in the Soxhlet extraction apparatus was charged with an oven dried Na₂CO₃/sea sand (1:1). After completion of the reaction (monitored by LC-MS or GPC), the mixture was cooled to room temperature and then evaporated in *vacuo*. The purification by silica gel chromatography (toluene/acetone = 20:1 to 10:1) afforded Ru₂(*S*-TCPTTL)₄Cl (1.40 g, 95%) as a brown solid.; ESI-HRMS *m/z* calcd for C₅₆H₄₀Cl₁₆N₄O₁₆Ru₂ (M-Cl)⁺ 1793.54542, found 1793.54617. Isotopic peaks indicate bimetallic ruthenium-ruthenium core. The structure was determined by X-ray single crystal analysis.

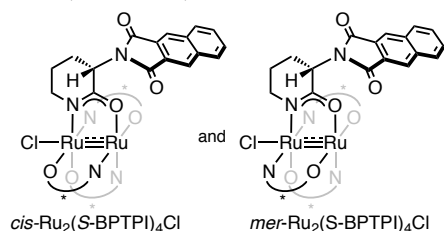
Tetrakis[*N*-tetrachlorophthaloyl-(*S*)-tert-leucinate]diruthenium(II,III)

tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate **[Ru₂(*S*-TCPTTL)₄BAR^F]**

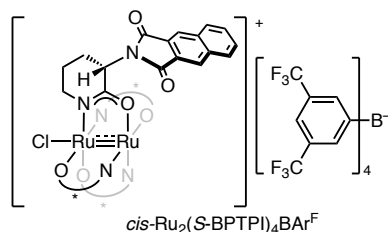


Ru₂(*S*-TCPTTL)₄Cl (183 mg, 0.10 mmol) and NaBAR^F (88.6 mg, 0.10 mmol) in CH₂Cl₂ (2.6 mL) was stirred at room temperature for 24 h. A precipitate was removed by passing through a silica gel short column (eluent: CH₂Cl₂/AcOEt = 2:1) and the filtrate was evaporated. Desired complexes were obtained as an orange solid (247 mg, 93%).

Tetrakis[(*S*)-3-(1,3-dioxobenzo[*f*]isoindol-2-yl)-2-piperidonate]diruthenium(II,III) chloride **[Ru₂(*S*-BPTPI)₄Cl]**

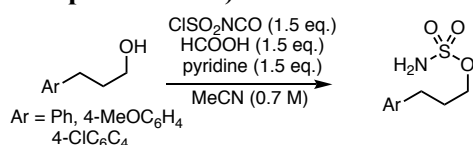


Each configuration of Ru₂(*S*-BPTPI)₄Cl was prepared by following the our laboratory's procedure.^{5a} A mixture of Ru₂(OAc)₄Cl (237 mg, 0.50 mmol) and (*S*)-BPTPI-H (2.35 g, 8.00 mmol) in chlorobenzene (100 mL), contained in a round-bottom flask fitted with a Soxhlet extraction apparatus and was heated at reflux with vigorous stirring. The thimble in the Soxhlet extraction apparatus was charged with an oven dried Na₂CO₃/sea sand (1:1). After completion of the reaction (monitored by LC-MS or GPC), the mixture was cooled to room temperature and then evaporated in *vacuo*. Purification by silica gel chromatography (MeCN only followed by CHCl₃/MeOH = 20:1 to 5:1) afforded *cis*-Ru₂(*S*-BPTPI)₄Cl (136 mg, 19%, more polar) and *mer*-Ru₂(*S*-BPTPI)₄Cl (250 mg, 35%, less polar) as a brown solid.

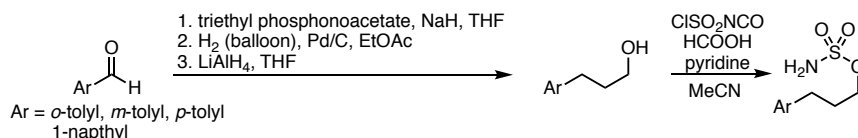
Tetrakis[(S)-3-(1,3-dioxobenzo[f]isoindol-2-yl)-2-piperidonate]diruthenium(II,III)**tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate [Ru₂(S-BPTPI)₄BAR^F]**

orange solid (111 mg, 87%).

cis-Ru₂(S-BPTPI)₄Cl (80.7 mg, 0.057 mmol) and NaBAR^F (55.8 mg, 0.063 mmol) in CH₂Cl₂ (2.6 mL) was stirred at room temperature for 24 h. A precipitate was removed by passing through a silica gel short column (eluent: CHCl₃/MeOH = 5:1) and the filtrate was evaporated. Desired complexes were obtained as an

Section 2**Preparation of sulfamate (general procedure A)**

All sulfamates were prepared from corresponding alcohols by following the literature procedure.⁴ Formic acid (1.5 equiv.) was added dropwise to neat chlorosulfonyl isocyanate (1.5 equiv.) at 0 °C (gas evolution occurred). To the resulting white solid was added MeCN and the solution was stirred at room temperature over 2 h. A solution of alcohol (1.0 equiv.) and pyridine (1.5 equiv.) in MeCN was added dropwise to the solution at 0 °C, and the mixture was stirred at room temperature for 5–12 h. The reaction mixture was quenched by H₂O, and the whole was extracted with EtOAc (twice). The combined organic layers were washed successively H₂O (twice), brine (once), and dried over Na₂SO₄. Filtration and evaporation gave the crude product, which was purified by silica gel column chromatography.

Preparation of arylpropyl sulfamate (general procedure B)

Triethyl phosphonoacetate (3.36 g, 15.0 mmol) was added dropwise to a suspension of sodium hydride (60% in mineral oil, 600 mg, 15.0 mmol) in THF (8 mL) at 0 °C and the mixture was stirred for 15 min. A solution of aldehyde (1.20 g, 10.0 mmol) in THF (2 mL) was added to the solution, and the mixture was stirred at room temperature for 5–8 h. The reaction mixture was quenched by water (10 mL), and the whole was extracted with EtOAc (2 x 100 mL). The combined organic layers were washed successively with water (2 x 50 mL) and brine (50 mL), dried over Na₂SO₄. Filtration and evaporation gave crude product of α,β-unsaturated ester, which was taken up in EtOAc (25 mL).

10% Pd/C (10% w/w, 228 mg) was added to the solution, and the mixture was stirred under hydrogen at atmospheric pressure at room temperature for 5–24 h. The reaction mixture was then filtered through a plug of Celite, and the filtercake was washed with EtOAc. The filtrate was concentrated *in vacuo* to afford the crude product of ethyl ester, which was taken up in THF (3 mL).

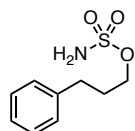
The solution was added dropwise to a suspension of LiAlH₄ (418 mg, 11.0 mmol) in THF (30 mL)

Experimental Section

at 0 °C. After stirring at room temperature for 12 h, the reaction mixture was quenched successively with H₂O (0.4 mL), 10% aqueous NaOH (0.4 mL) and H₂O (1.2 mL). The resulting suspension was filtered through a Celite pad, and the residue was washed with THF. The combined filtrates were concentrated under reduced pressure to give the crude product of alcohol.

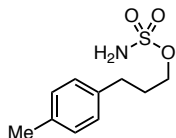
According to the general procedure A, each of crude alcohol was treated with chlorosulfonyl isocyanate (2.12 g, 15.0 mmol), formic acid (690 mg, 15.0 mmol) and pyridine (1.19 g, 15.0 mmol) in acetonitrile (15 mL).

3-phenylpropyl sulfamate (31, 239a)



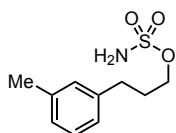
Prepared from 3-phenylpropan-1-ol (953 mg, 7.00 mmol) according to the general procedure A. Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 3:1); white solid (1.38 g, 92%); TLC R_f = 0.54 (hexane/EtOAc = 1:1); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ2.04–2.13 (m, 2H), 2.76 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 4.22 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 4.69 (s, 2H), 7.18–7.24 (m, 3H), 7.33–7.28 (m, 2H). The obtained spectra were in accordance with the reported one.^{12c)}

3-(4-methylphenyl)propyl sulfamate (239b)



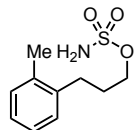
Prepared from *p*-tolaldehyde (1.20 g, 10.0 mmol) according to the general procedure B. Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (2.04 g, 89% from 4 steps transformation); TLC R_f = 0.32 (hexane/EtOAc = 2:1); IR (KBr) 3382, 3280, 1358, 1181, 1011, 928, 797 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ2.06 (tt, J = 7.5, 6.2 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.72 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 4.21 (t, J = 6.2 Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 7.06–7.13 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ20.8, 30.2, 30.9, 70.5, 128.2, 129.1, 135.5, 137.3.; ESI-HRMS m/z calcd for C₁₀H₁₅O₃NSNa (M+Na⁺) 252.0665, found 252.0667.

3-(3-methylphenyl)propyl sulfamate (239c)

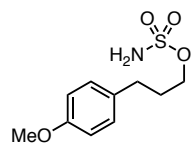


Prepared from *m*-tolaldehyde (1.20 g, 10.0 mmol) according to the general procedure B. Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (2.04 g, 89% from 4 steps transformation); TLC R_f = 0.31 (hexane/EtOAc = 2:1); IR (KBr) 3363, 3281, 1352, 1191, 1164, 937 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ2.02–2.11 (m, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.71 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 4.22 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 4.70 (s, 2H), 6.97–7.04 (m, 3H), 7.16–7.21 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ21.2, 30.1, 31.3, 70.5, 125.3, 126.8, 128.3, 129.1, 138.0, 140.4.; ESI-HRMS m/z calcd for C₁₀H₁₅O₃NSNa (M+Na⁺) 252.0665, found 252.0669.

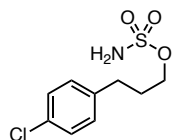
3-(2-methylphenyl)propyl sulfamate (239d)



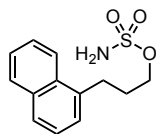
Prepared from *o*-tolaldehyde (1.20 g, 10.0 mmol) according to the general procedure B. Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (1.92 g, 84% from 4 steps transformation); TLC R_f = 0.31 (hexane/EtOAc = 2:1); IR (KBr) 3267, 1347, 1164, 937, 829, 753 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ1.99–2.08 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.71–2.77 (m, 2H), 4.25 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 4.65–4.90 (br d, 2H), 7.09–7.18 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ19.2, 28.9, 29.0, 70.8, 126.0, 126.3, 128.8, 130.3, 135.9, 138.6.; ESI-HRMS m/z calcd for C₁₀H₁₅O₃NSNa (M+Na⁺) 252.0665, found 252.0672.

3-(4-methoxyphenyl)propyl sulfamate (239e)

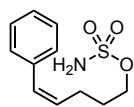
Prepared from 3-(4-methoxyphenyl)propan-1-ol (416 mg, 2.50 mmol) according to the general procedure A. Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (548 mg, 89%); TLC R_f = 0.56 (hexane/EtOAc = 1:1); IR (KBr) 3323, 3240, 1513, 1358, 1236, 1170, 933 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.01–2.08 (m, 2H), 2.70 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 4.21 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 4.62 (br s, 2H), 6.82–6.86 (m, 2H), 7.09–7.13 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 30.4, 30.5, 55.2, 70.5, 113.9, 129.4, 157.9. The obtained spectra were in accordance with the reported one.⁷⁶⁾

3-(4-chlorophenyl)propyl sulfamate (239f)

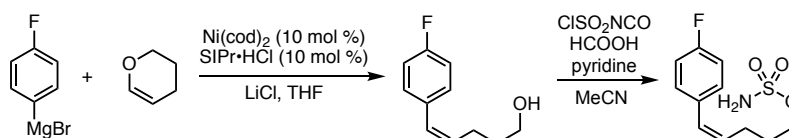
Prepared from 3-(4-chlorophenyl)propan-1-ol (427 mg, 2.50 mmol) according to the general procedure A. Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (507 mg, 81%); TLC R_f = 0.58 (hexane/EtOAc = 1:1); IR (KBr) 3252, 1421, 1176, 1023, 797 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.01–2.10 (m, 2H), 2.73 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 4.21 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 4.64 (br s, 2H), 7.10–7.18 (m, 2H), 7.26–7.29 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 30.2, 30.8, 70.3, 128.6, 129.8, 132.0, 138.8.; ESI-HRMS m/z calcd for $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NClSNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 272.0112, found 272.0128.

3-(naphthalen-1-yl)propyl sulfamate (241a)

Prepared from 1-naphthaldehyde (1.56 g, 10.0 mmol) according to the general procedure B. Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (1.53 g, 58% from 4 steps transformation); TLC R_f = 0.56 (hexane/EtOAc = 1:1); IR (KBr) 3394, 3357, 1339, 1185, 952, 776 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 2.17–2.25 (m, 2H), 3.22 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 4.26 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 7.32–7.36 (m, 1H), 7.38–7.44 (m, 1H), 7.46–7.56 (m, 2H), 7.72–7.76 (m, 1H), 7.84–7.89 (m, 1H), 7.99–8.04 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 28.5, 29.4, 70.7, 123.4, 125.46, 125.51, 125.9, 126.2, 126.9, 128.8, 131.5, 133.8, 136.4.; ESI-HRMS m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NSNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 288.0665, found 288.0670.

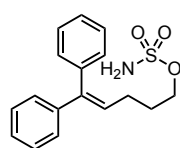
(Z)-5-phenylpent-4-en-1-yl sulfamate (241b)

Prepared from (Z)-5-phenylpent-4-en-1-ol (1.35 g, 8.30 mmol, E/Z = 5:95, prepared by the literature procedure⁷⁷⁾ according to the general procedure A. Purification by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 2:1) gave white solid (1.72 g, 86%). To obtain pure (Z)-isomer, further purification was conducted by HPLC using Chiralpak ID column (ϕ 20 mm x 250 mm; eluent: hexane/2-propanol = 90:10; flowrate: 9.4 mL/min); TLC R_f = 0.38 (hexane/EtOAc = 2:1); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.88 (tt, J = 6.8, 6.5 Hz, 2H), 2.47 (dtd, J = 7.6, 7.4, 1.8 Hz, 2H), 4.18 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.68 (s, 2H), 5.62 (dt, J = 11.8, 7.6 Hz, 1H), 6.50 (d, J = 11.8 Hz, 1H), 7.18–7.41 (m, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 24.2, 28.7, 70.5, 126.6, 128.1, 128.6, 130.0, 130.5, 137.0. The obtained spectra were in accordance with the reported one.⁵¹⁾

(Z)-5-(4-fluorophenyl)pent-4-en-1-yl sulfamate (241c)

The (*Z*)-alcohol was prepared according to the literature procedure.⁷⁷ To a mixture of Ni(cod)₂ (138 mg, 0.50 mmol), SIPr·HCl (214 mg, 0.50 mmol), LiCl (212 mg, 5.0 mmol) and 3,4-dihydro-2*H*-pyran (421 mg, 5.0 mmol) in THF (10 mL), 4-fluorophenyl magnesium bromide (1.0 M in THF, 10 mL, 10.0 mmol) was added at −30 °C. After stirring at the same temperature for 24 h, the mixture was diluted with EtOAc and an aqueous solution of NH₄Cl. The organic material was extracted with EtOAc and the organic layer was dried with Na₂SO₄ and was concentration under reduced pressure. The crude was roughly purified by filtration through a silica gel pad with hexane/EtOAc. The filtrate was concentrated to afford crude (*Z*)-5-(4-fluorophenyl)pent-4-en-1-ol (600 mg), which was used for the next transformation without further purification.

According to the general procedure A, the crude (*Z*)-5-(4-fluorophenyl)pent-4-en-1-ol (600 mg, *ca.* 3.33 mmol, *E/Z* = 8:92) was treated with chrolsulfonyl isocyanate (707 mg, 5.00 mmol), formic acid (230 mg, 5.00 mmol), pyridine (396 mg, 5.00 mmol) and acetonitrile (5 mL). Purification by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 2:1) gave white solid (705 mg, 55% for 2 steps). To obtain pure (*Z*)-isomer, further purification was conducted by HPLC using Chiralpak ID column (ø20 mm x 250 mm; eluent: hexane/2-propanol = 90:10; flowrate: 9.4 mL/min); TLC *R_f* = 0.53 (hexane/EtOAc = 1:1); IR (KBr) 3399, 3300, 1508, 1347, 1191, 847 cm^{−1}; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.90 (tt, *J* = 6.4, 6.4 Hz, 2H), 2.44 (dtd, *J* = 7.3, 6.4, 1.7 Hz, 2H), 4.22 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.59 (s, 2H), 5.61 (dt, *J* = 11.6, 7.3 Hz, 1H), 6.45 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 6.99–7.06 (m, 2H), 7.19–7.25 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 24.3, 28.8, 70.7, 115.1 (²*J*_{C-F} = 22.0 Hz), 129.1, 130.2 (⁴*J*_{C-F} = 7.6 Hz), 130.4 (⁵*J*_{C-F} = 1.9 Hz), 133.1 (³*J*_{C-F} = 3.8 Hz), 161.5 (¹*J*_{C-F} = 246.2 Hz); ¹⁹F NMR (CDCl₃, 471 MHz) δ −116.1 (d, *J* = 10.8 Hz); ESI-HRMS *m/z* calcd for C₁₁H₁₄O₃NFSNa (M+Na⁺) 282.0571, found 282.0575.

5,5-diphenylpent-4-en-1-yl sulfamate (241e)

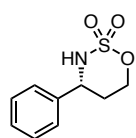
Prepared from 5,5-diphenylpent-4-en-1-ol (1.26 g, 5.30 mmol, prepared by the literature procedure⁷⁸) according to the general procedure A. Purification by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 2:1 to 1:1) gave white solid (1.41 g, 84%); TLC *R_f* = 0.24 (hexane/EtOAc = 2:1); IR (KBr) 3390, 3352, 1546, 1338, 1185, 944, 699 cm^{−1}; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.89 (tt, *J* = 7.4, 6.5 Hz, 2H), 2.26 (dt, *J* = 7.5, 7.4 Hz, 2H), 4.19 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 4.19 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 4.55 (br s, 2H), 6.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.11–7.26 (m, 6H), 7.26–7.41 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 25.6, 28.9, 70.7, 127.09, 127.10, 127.2, 127.5, 128.1, 128.3, 129.7, 139.7, 142.3, 143. ESI-HRMS *m/z* calcd for C₁₇H₁₉O₃NSNa (M+Na⁺) 340.0978, found 340.0988.

General procedure for intramolecular C–H amination reaction catalyzed by diruthenium(II,III)-BAR^F catalysts

To a suspension of sulfamate (0.20 mmol), catalyst (0.005 mmol, 2.5 mol %), 3Å molecular sieves (70 mg, powder) and MgO (24 mg or 18 mg, 0.60 mmol or 0.46 mmol) in PhCF₃ (4 mL), PhI(O₂CCF₃)₂ (120 mg or 94.6 mg, 0.28 mmol or 0.22 mmol) was added in one portion at 0 °C. The mixture was stirred at the same degree for 12 h–24 h. The suspension was filtered through a short column containing basic Al₂O₃ on top of Celite, eluting with EtOAc. The filtrate was concentrated *in vacuo* and purified with silica gel column chromatography (conditions given below).

Ru₂(S-BPTPI)₄BAR^F-catalyzed reaction

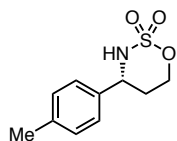
(R)-4-phenyl-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (32, 240a)



Prepared from sulfamate (43.1 mg, 0.20 mmol), *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄BAR^F (11.2 mg, 0.005 mmol), MgO (24 mg, 0.60 mmol) and PhI(O₂CCF₃)₂ (120 mg, 0.28 mmol).

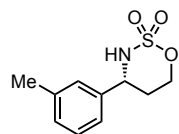
Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 5:1); white solid (36.7 mg, 86%); TLC *R_f* = 0.68 (hexane/EtOAc = 1:1); [α]_D²¹ = +4.3 (*c* 1.05, CHCl₃); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 2.01–2.06 (m, 1H), 2.19–2.32 (m, 1H), 4.31 (br d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 4.66 (ddd, *J* = 11.7, 4.9, 1.6 Hz, 1H), 4.91–4.84 (m, 2H), 7.34–7.44 (m, 5H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 30.1, 58.9, 71.9, 126.2, 128.9, 129.1, 137.9. The obtained spectra were in accordance with the reported one.⁵¹ Enantiomeric excess of **31**(**240a**) was determined to be 91% by HPLC with a Chiralpak IE column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (210 nm): *t_R* (minor) = 31.8 min; *t_R* (major) = 36.6 min. The preferred absolute configuration was determined to be (*R*)-enantiomer by comparing the retention time in chiral HPLC analysis with the literature data {column: Chiralcel OD–H, eluent: 92:8 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (210 nm): *t_R* (minor) = 27.0 min; *t_R* (major) = 33.6 min.}; lit.⁶⁷ {same condition as above: *t_R* (major) = 27.9 min; *t_R* (minor) = 33.9 min. for (*S*)-enantiomer.

(R)-4-(*p*-tolyl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (240b)



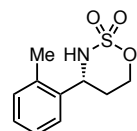
Prepared from sulfamate (45.9 mg, 0.20 mmol), *cis*-Ru₂(S-BPTPI)₄BAR^F (11.2 mg, 0.005 mmol), MgO (24 mg, 0.60 mmol) and PhI(O₂CCF₃)₂ (120 mg, 0.28 mmol).

Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (36.9 mg, 81%); TLC *R_f* = 0.46 (hexane/EtOAc = 1:1); [α]_D²³ = +6.0 (*c* 1.32, CHCl₃); IR (KBr) 3254, 3231, 1353, 1176, 806, 789 cm^{−1}; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 2.00 (dddd, *J* = 14.5, 4.7, 2.2, 2.2 Hz, 1H), 2.17–2.30 (m, 1H), 2.36 (s, 3H), 4.21–4.35 (m, 1H), 4.65 (dddd, *J* = 11.6, 3.2, 3.2, 1.6 Hz, 1H), 4.90–4.79 (m, 2H), 7.19–7.25 (m, 5H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 21.1, 30.1, 58.7, 71.9, 126.1, 129.7, 135.0, 138.7; ESI-HRMS *m/z* calcd for C₁₀H₁₃O₃NSNa (M+Na⁺) 250.0508, found 250.0512. Enantiomeric excess of **240b** was determined to be 91% by HPLC with a Chiralpak IB column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (210 nm): *t_R* (minor) = 14.0 min; *t_R* (major) = 17.4 min. The absolute configuration was not determined.

(R)-4-(*m*-tolyl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (240c)

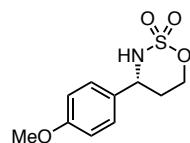
Prepared from sulfamate (45.9 mg, 0.20 mmol), *cis*-Ru₂(*S*-BPTPI)₄BAr^F (11.2 mg, 0.005 mmol), MgO (24 mg, 0.60 mmol) and PhI(O₂CCF₃)₂ (120 mg, 0.28 mmol).

Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (37.2 mg, 82%); TLC *R_f* = 0.46 (hexane/EtOAc = 1:1); [α]_D²² = +7.5 (*c* 1.01, CHCl₃); IR (KBr) 3255, 1447, 1358, 1174, 1020, 783 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 2.01 (ddd, *J* = 14.4, 4.5, 2.2 Hz, 1H), 2.18–2.31 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 4.32 (br d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 4.65 (ddd, *J* = 11.6, 5.0, 1.5 Hz, 1H), 4.90–4.79 (m, 2H), 7.12–7.19 (m, 3H), 7.27–7.32 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 21.4, 30.2, 58.9, 71.9, 123.2, 127.0, 129.0, 129.6, 137.9, 139.0; ESI-HRMS *m/z* calcd for C₁₀H₁₃O₃NSNa (M+Na⁺) 250.0508, found 250.0512. Enantiomeric excess of **240c** was determined to be 91% by HPLC with a Chiralpak IB column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (210 nm): *t_R* (minor) = 12.8 min; *t_R* (major) = 14.7 min. The absolute configuration was not determined.

(R)-4-(*o*-tolyl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (240d)

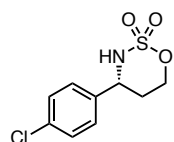
Prepared from sulfamate (45.9 mg, 0.20 mmol), *cis*-Ru₂(*S*-BPTPI)₄BAr^F (11.2 mg, 0.005 mmol), MgO (24 mg, 0.60 mmol) and PhI(O₂CCF₃)₂ (120 mg, 0.28 mmol).

Purified by silica gel column chromatography (toluene/EtOAc = 10:1); white solid (7.7 mg, 18%); TLC *R_f* = 0.78 (hexane/EtOAc = 1:1); [α]_D²² = +4.2 (*c* 0.77, CHCl₃); IR (KBr) 3260, 1417, 1356, 1189, 1011, 794 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.93 (ddd, *J* = 14.4, 4.5, 2.2 Hz, 1H), 2.34–2.45 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 4.10 (br d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 4.68 (ddd, *J* = 11.7, 4.9, 1.3 Hz, 1H), 4.89 (ddd, *J* = 13.0, 11.7, 2.2 Hz, 1H), 5.05 (ddd, *J* = 12.1, 9.4, 2.7 Hz, 1H), 7.23–7.26 (m, 3H), 7.27–7.31 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 19.0, 28.9, 55.2, 71.9, 124.6, 126.6, 128.9, 131.3, 135.6, 136.8; ESI-HRMS *m/z* calcd for C₁₀H₁₃O₃NSNa (M+Na⁺) 250.0508, found 250.0515. Enantiomeric excess of **240d** was determined to be 20% by HPLC with a Chiralpak IB column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (210 nm): *t_R* (major) = 13.0 min; *t_R* (minor) = 15.1 min. The absolute configuration was not determined.

(R)-4-(4-methoxyphenyl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (240e)

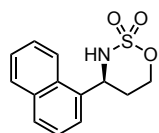
Prepared from sulfamate (49.0 mg, 0.20 mmol), *cis*-Ru₂(*S*-BPTPI)₄BAr^F (11.2 mg, 0.005 mmol), MgO (24 mg, 0.60 mmol) and PhI(O₂CCF₃)₂ (120 mg, 0.28 mmol).

Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 2:1 to 1:1); white solid (39.0 mg, 80%); TLC *R_f* = 0.54 (hexane/EtOAc = 1:1); [α]_D²² = +1.8 (*c* 1.00, CHCl₃); IR (KBr) 3259, 1515, 1355, 1253, 1174, 1020, 792 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 2.00 (ddd, *J* = 14.6, 4.3, 2.4 Hz, 1H), 2.24 (dddd, *J* = 22.2, 21.4, 12.7, 5.0 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 4.17 (br d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 4.65 (ddd, *J* = 11.6, 5.0, 1.5 Hz, 1H), 4.89–4.78 (m, 2H), 6.90–6.95 (m, 2H), 7.25–7.30 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 30.0, 55.3, 71.9, 114.3, 127.6, 130.1, 159.8. The obtained spectra were in accordance with the reported one.⁷⁶⁾ Enantiomeric excess of **240e** was determined to be 62% by HPLC with a Chiralpak IB column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (210 nm): *t_R* (minor) = 22.0 min; *t_R* (major) = 27.5 min. The absolute configuration was not determined.

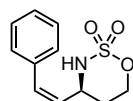
(R)-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (240f)

Prepared from sulfamate (49.9 mg, 0.20 mmol), *cis*-Ru₂(*S*-BPTTL)₄BAR^F (11.2 mg, 0.005 mmol), MgO (24 mg, 0.60 mmol) and PhI(O₂CCF₃)₂ (120 mg, 0.28 mmol).

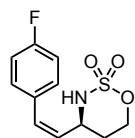
Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 2:1 to 1:1); white solid (42.8 mg, 86%); TLC *R_f* = 0.60 (hexane/EtOAc = 1:1); $[\alpha]_D^{22} = +3.1$ (*c* 1.00, CHCl₃); IR (KBr) 3351, 3272, 1493, 1351, 1168, 971, 837 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 2.04 (ddd, *J* = 14.6, 4.5, 2.5 Hz), 2.22 (dddd, *J* = 20.6, 12.7, 12.5, 4.8 Hz, 1H), 4.21 (br d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 4.67 (ddd, *J* = 11.7, 5.0, 1.5 Hz, 1H), 4.81–4.92 (m, 2H), 7.28–7.33 (m, 2H), 7.37–7.41 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 29.9, 58.3, 71.8, 127.7, 129.3, 134.7, 136.3; ESI-HRMS *m/z* calcd for C₉H₁₀O₃NCISNa (M+Na⁺) 269.9962, found 269.9971. Enantiomeric excess of **240f** was determined to be 87% by HPLC with a Chiralpak IB column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (210 nm): *t_R* (minor) = 17.7 min; *t_R* (major) = 22.1 min. The absolute configuration was not determined.

Ru₂(*S*-TCPTTL)₄BAR^F-catalyzed reaction**(S)-4-(naphthalen-1-yl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (242a)**

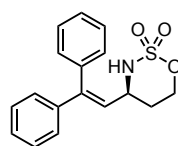
Prepared from sulfamate (53.1 mg, 0.20 mmol), Ru₂(*S*-TCPTTL)₄BAR^F (13.3 mg, 0.005 mmol), PhI(O₂CCF₃)₂ (120 mg, 0.28 mmol). Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 4:1); white solid (43.3 mg, 82%); TLC *R_f* = 0.48 (hexane/EtOAc = 2:1); $[\alpha]_D^{22} = +53.7$ (*c* 0.99, CHCl₃); IR (KBr) 3259, 1419, 1356, 1170, 1023, 806, 789, 777 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 2.01–2.06 (m, 1H), 2.19–2.32 (m, 1H), 4.31 (br d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 4.66 (ddd, *J* = 11.7, 4.9, 1.6 Hz, 1H), 4.91–4.84 (m, 2H), 7.34–7.44 (m, 5H); ¹³C NMR (acetone-*d*₆, 100 MHz) δ 55.8, 55.9, 72.9, 124.3, 124.4, 126.0, 126.8, 127.4, 129.6, 129.8, 131.8, 134.8, 134.9; ESI-HRMS *m/z* calcd for C₁₃H₁₃O₃NSNa (M+Na⁺) 286.0508, found 286.0513. Enantiomeric excess of **242a** was determined to be 91% by HPLC with a Chiralpak IF column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (254 nm): *t_R* (major) = 18.4 min; *t_R* (minor) = 22.0 min. The preferred absolute configuration was determined by X-ray single crystal analysis.

(S, Z)-4-styryl-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (242b)

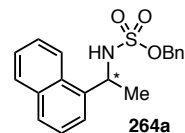
Prepared from sulfamate (48.3 mg, 0.20 mmol), Ru₂(*S*-TCPTTL)₄BAR^F (13.3 mg, 0.005 mmol), PhI(O₂CCF₃)₂ (94.6 mg, 0.22 mmol). Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 3:1); white solid [37.0 mg (*E/Z* = 3:97), 77%]; TLC *R_f* = 0.54 (hexane/EtOAc = 1:1); $[\alpha]_D^{24} = +129.8$ (*c* 1.02, CHCl₃); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.77 (ddd, *J* = 14.6, 4.5, 2.2 Hz, 1H), 1.90–2.03 (m, 1H), 4.25 (br d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 4.54 (ddd, *J* = 11.7, 4.9, 1.8 Hz, 1H), 4.67–4.85 (m, 2H), 5.48 (dd, *J* = 11.4, 9.0 Hz, 1H), 6.70 (dd, *J* = 11.4 Hz, 1H), 7.29–7.42 (m, 5H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 30.2, 53.6, 71.6, 126.9, 128.2, 128.67, 128.70, 134.9, 135.3; The obtained spectra were in accordance with the reported one.⁵¹⁾ Enantiomeric excess of **242b** was determined to be 91% by HPLC with a Chiralpak IB column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (254 nm): *t_R* (major) = 11.9 min; *t_R* (minor) = 15.4 min. The absolute configuration was not determined.

(S, Z)-4-(4-fluorostyryl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (242c)

Prepared from sulfamate (51.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ (13.3 mg, 0.005 mmol), $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (94.6 mg, 0.22 mmol). Purified by silica gel column chromatography (toluene/EtOAc = 20:1); white solid [37.0 mg (*E/Z* = 7:93, 72%)]; TLC R_f = 0.26 (toluene/EtOAc = 8:1); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +180.9$ (*c* 1.11, CHCl_3); IR (KBr) 3249, 1508, 1362, 1179, 798 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.73–1.81 (m, 1H), 1.90–2.03 (m, 1H), 4.20 (br s, 1H), 4.55 (ddd, *J* = 11.7, 4.9, 1.8 Hz, 1H), 4.66–4.76 (m, 2H), 5.46 (dd, *J* = 11.3, 9.0 Hz, 1H), 6.66 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 6.99–7.12 (m, 2H), 7.33–7.41 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 30.1, 53.5, 71.7, 115.6 ($^2J_{\text{C-F}}$ = 21.6 Hz), 126.8 ($^5J_{\text{C-F}}$ = 1.4 Hz), 130.6 ($^3J_{\text{C-F}}$ = 8.0 Hz), 131.4 ($^4J_{\text{C-F}}$ = 3.8 Hz), 133.9, 162.4 ($^1J_{\text{C-F}}$ = 248.5 Hz); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 372 MHz) δ –113.8 (tt, *J* = 8.5, 5.7 Hz). ESI-HRMS *m/z* calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NFSNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 280.0414, found 280.0416. Enantiomeric excess of **242c** was determined to be 91% by HPLC with a Chiralpak ID column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (254 nm): t_R (major) = 10.7 min; t_R (minor) = 13.3 min. The absolute configuration was not determined.

(S)-4-(2,2-diphenylvinyl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (242e)

Prepared from sulfamate (51.9 mg, 0.20 mmol), $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ (13.3 mg, 0.005 mmol), $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (94.6 mg, 0.22 mmol). Purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 2:1 to 1:1); white solid (41.1 mg, 65%); TLC R_f = 0.46 (hexane/EtOAc = 3:2); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +58.6$ (*c* 1.11, CHCl_3); IR (KBr) 3270, 1419, 1355, 1182, 1007, 790, 705 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 1.76 (ddd, *J* = 14.6, 4.5, 2.5 Hz, 1H), 1.91–2.05 (m, 1H), 4.09 (br d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 4.38–4.55 (m, 2H), 4.63 (ddd, *J* = 12.2, 11.9, 2.5 Hz, 1H), 5.79 (d, *J* = 9.2, 1H), 7.20–7.26 (m, 4H), 7.28–7.32 (m, 3H), 7.37–7.45 (m, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 30.2, 55.2, 71.5, 124.0, 127.7, 128.28, 128.30, 128.32, 128.6, 129.3, 138.2, 140.9, 147.2.; ESI-HRMS *m/z* calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NSNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 338.0821, found 338.0830. Enantiomeric excess of **242e** was determined to be 76% by HPLC with a Chiralpak ID column (eluent: 90:10 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (254 nm): t_R (major) = 11.7 min; t_R (minor) = 13.6 min. The absolute configuration was not determined.

Section 3**benzyl (1-(naphthalen-1-yl)ethyl)sulfamate (246a)**

To a suspension of 1-ethylnapthalene (31.2 mg, 0.20 mmol), benzyl sulfamate (44.9 mg, 0.22 mmol), $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ (10.6 mg, 0.004 mmol, 2 mol %), 3 Å molecular sieves (70 mg, powder) and MgO (24 mg, 0.60 mmol) in PhCF_3 (2 mL), $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (120 mg, 0.28 mmol) was added in one portion at 0 °C. The mixture was stirred at the same degree for 24 h. The suspension was filtered through a short column containing basic Al_2O_3 on top of Celite, eluting with EtOAc. The filtrate was concentrated *in vacuo* and purified with silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 3:1 to 2:1) gave the product as a light brown oil (39.7 mg, 58%); TLC R_f = 0.33 (hexane/EtOAc = 3:1); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +11.4$ (*c* 1.17, CHCl_3); IR (KBr) 3300, 1349, 1170, 944, 778, 742, 696 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.71 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 4.75 (br d, *J* =

6.4 Hz, 1H), 4.94 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 5.03 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 5.44 (dq, $J = 6.9, 6.4$ Hz, 1H), 7.11–7.15 (m, 2H), 7.23–7.32 (m, 3H), 7.43–7.47 (m, 1H), 7.49–7.55 (m, 3H), 7.81 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.86–7.90 (m, 1H), 8.09–8.15 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 22.6, 50.3, 72.2, 122.7, 123.1, 125.3, 125.9, 126.7, 128.48, 128.51, 128.6, 128.9, 129.0, 130.2, 133.3, 133.9, 137.5.; ESI-HRMS m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NSNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 364.0978, found 364.0989. Enantiomeric excess of **246a** was determined to be 88% by HPLC with a Chiralpak IB column (eluent: 95:5 hexane/2-propanol; flow: 1.0 mL/min; detection (254 nm): t_R (minor) = 19.1 min; t_R (major) = 20.4 min. The absolute configuration was not determined.

X-ray single crystal analysis: Determination of the absolute configuration (**242a**)

Single crystal X-ray analysis of **242a** was performed on a Rigaku R-Axis RAPID/S diffractometer equipped with an imaging plate area detector, a graphite-monochromated Mo- $\text{K}\alpha$ radiation source ($\lambda = 0.71075$ Å), and a low temperature system using cold nitrogen stream (133 K).

A single crystal of **242a** suitable for X-ray crystallography was grown by slow vapor diffusion of pentane to a solution of **242a** in CH_2Cl_2 . Based on the results, the absolute configuration of **242a** was determined to be (*S*)-enantiomer.

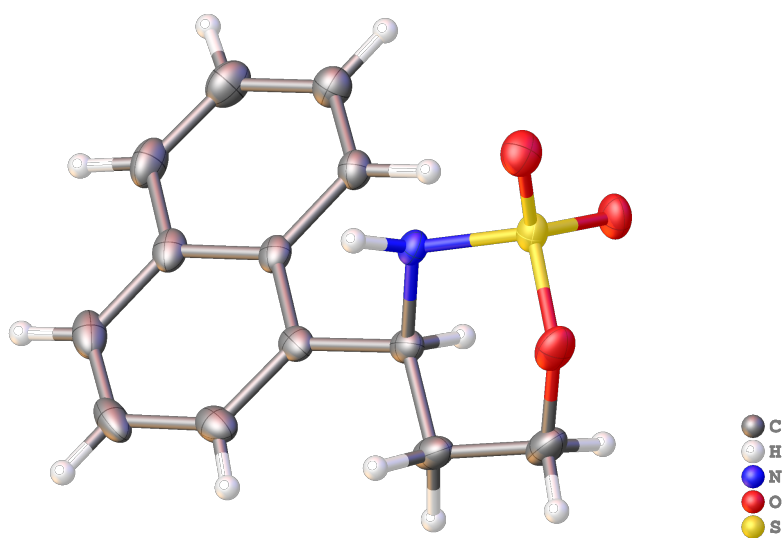


Figure S 1. X-ray structure of **242a**.

Table S1. Crystal data and structure refinement for shelx_trans_modified.

Identification code	shelx_trans_modified
Empirical formula	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$
Formula weight	263.30
Temperature/K	133(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	$\text{P}2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	5.2278(2)

Experimental Section

b/Å	11.7427(4)
c/Å	19.2610(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	1182.40(7)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.479
μ/mm^{-1}	0.273
F(000)	552.0
Crystal size/mm ³	0.352 × 0.269 × 0.130
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71075$)
2 Θ range for data collection/ $^\circ$	4.062 to 50.694
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	9507
Independent reflections	2165 [$R_{\text{int}} = 0.0153$, $R_{\text{sigma}} = 0.0120$]
Data/restraints/parameters	2165/0/215
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0248$, $wR_2 = 0.0650$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0663$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.18/-0.38
Flack parameter	0.011(11)

Chapter 3

Section 1

X-ray single crystal analysis: Determination of configuration [Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl]

Single crystal X-ray analysis of Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl was performed on a Rigaku XtaLAB Synergy-S diffractometer equipped with a HPC area detector, a micro-focus Cu-K α radiation source ($\lambda = 1.5418$ Å), and a low temperature system using cold nitrogen stream (100 K).

A single crystal of Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl suitable for X-ray crystallography was grown by slow vapor diffusion of pentane to a solution of Ru₂(S-TCPTTL)₄Cl in bromobenzene.

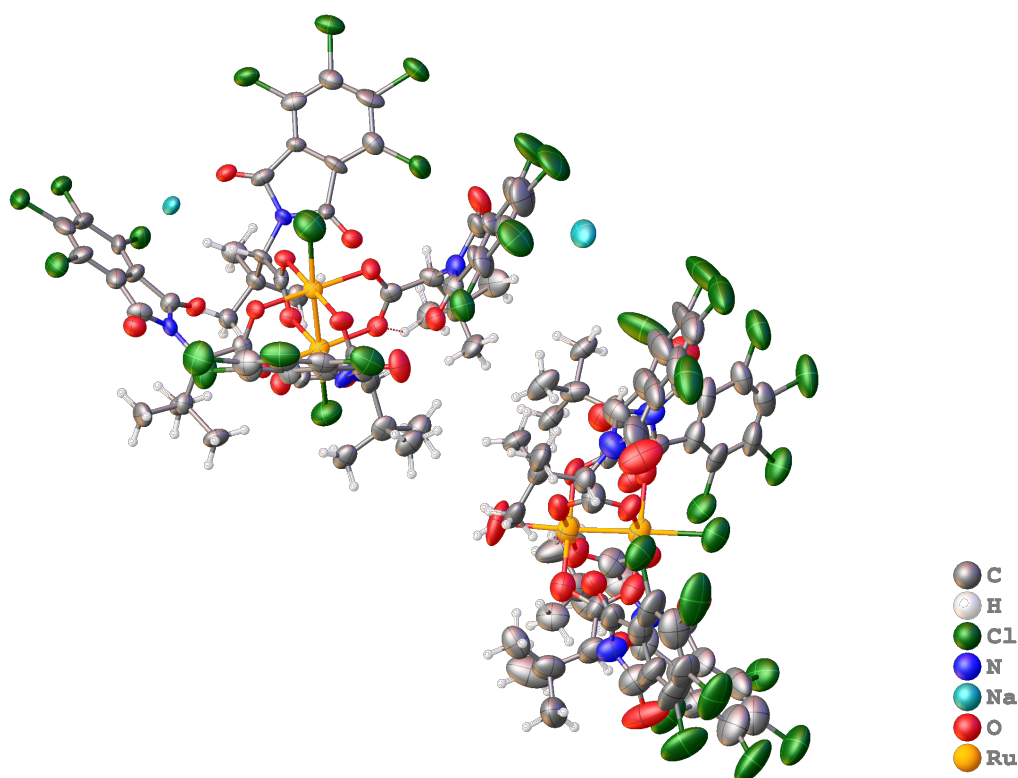


Figure S 2. X-ray structure of $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}$.

Table S2. Crystal data and structure refinement for RuTC-fin.

Identification code	RuTC-fin
Empirical formula	$\text{C}_{112}\text{H}_{82}\text{Cl}_{35}\text{N}_8\text{NaO}_{33}\text{Ru}_4$
Formula weight	3735.87
Temperature/K	100.00(10)
Crystal system	cubic
Space group	P23
$a/\text{\AA}$	37.6289(2)
$b/\text{\AA}$	37.6289(2)
$c/\text{\AA}$	37.6289(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ $\text{\AA}^3$	53280.0(8)
Z	12
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.397
μ/mm^{-1}	8.087
$F(000)$	22272.0
Crystal size/ mm^3	$0.09 \times 0.072 \times 0.05$

Experimental Section

Radiation	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
2 Θ range for data collection/ $^{\circ}$	4.068 to 154.344
Index ranges	$-46 \leq h \leq 32$, $-43 \leq k \leq 32$, $-47 \leq l \leq 28$
Reflections collected	144588
Independent reflections	36678 [$R_{\text{int}} = 0.1056$, $R_{\text{sigma}} = 0.0824$]
Data/restraints/parameters	36678/446/1684
Goodness-of-fit on F^2	1.057
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0926$, $wR_2 = 0.2413$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1149$, $wR_2 = 0.2714$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	1.24/-1.91
Flack parameter	0.025(7)

Section 2

Electron Paramagnetic Resonance

EPR spectroscopic measurements were performed with an EMXmicro spectrometer (Bruker) at the Xband (9.44 GHz) microwave frequency. Processing and simulation were conducted with WinEPR software package (Bruker).

A solution of $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Bar}^{\text{F}}$, *cis*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{Cl}$ or *cis*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{Bar}^{\text{F}}$ (2.5 mM) was prepared in CH_2Cl_2 and its EPR spectrum was recorded with 0.20 mW microwave power and 2.0 G modulation amplitude at 5.0 K using liquid N_2 vapor (conversion time: 30 msec). A solution of $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}$ (2.5 mM) was prepared in CH_2Cl_2 and its EPR spectrum was measured with 5.02 mW microwave power and 2.0 G of modulation amplitude at 5.0 K using liquid N_2 vapor (conversion time: 120 msec). As for comparison, EPR spectrum of $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}$ [Ru(II,III) complex] and $\text{Ru}_2(\text{DMBA})_4\text{Cl}_2$ [Ru(III,III) complex] were recorded with 0.20 mW microwave power and 2.0 G modulation amplitude at 5.0 K using liquid N_2 vapor (conversion time: 30 msec). The prepared sample was quickly frozen in a cold pentane bath chilled with liquid N_2 .

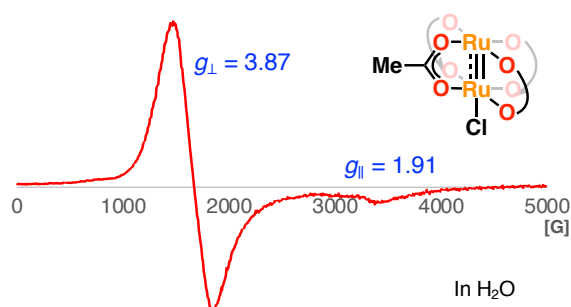
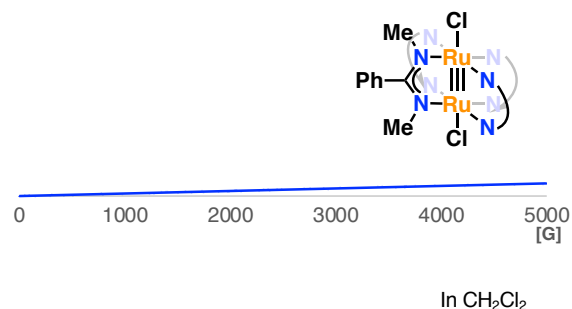
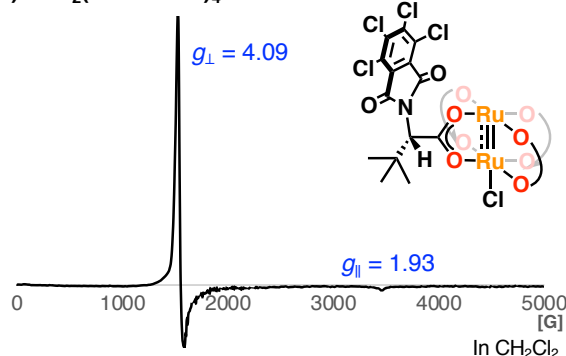
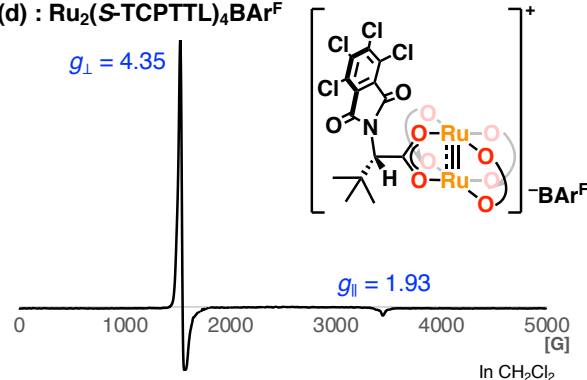
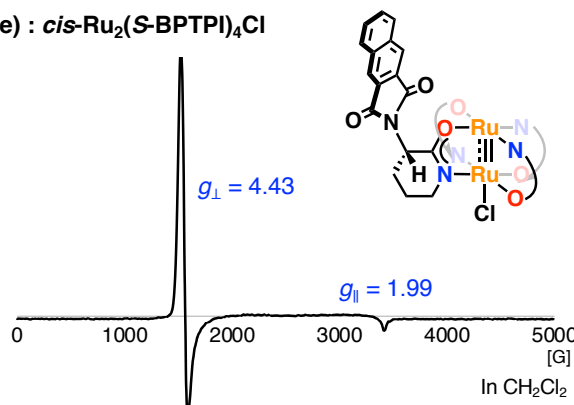
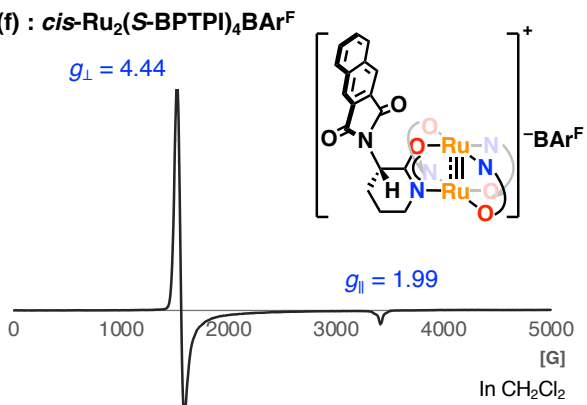
(a) Standard Ru(II,III) : $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}$ (b) Standard Ru(III,III) : $\text{Ru}_2(\text{DMBA})_4\text{Cl}_2$ (c) : $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}$ (d) : $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ (e) : *cis*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{Cl}$ (f) : *cis*- $\text{Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^{\text{F}}$ 

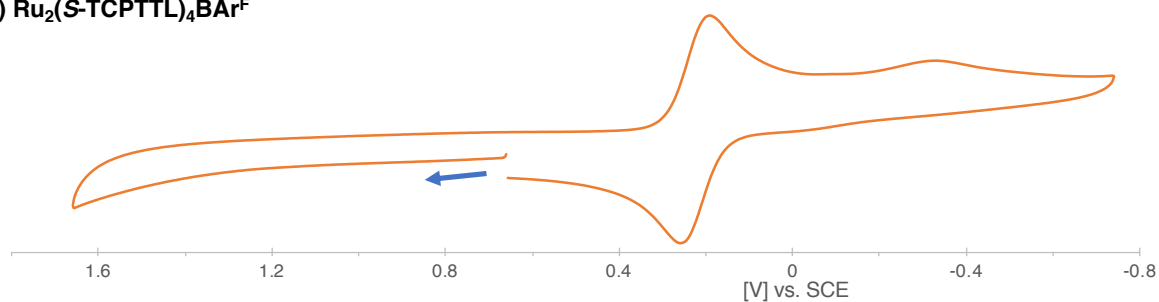
Figure S 3. X-band EPR (9.44 GHz) spectrum of diruthenium complexes at 5K.

Section 3

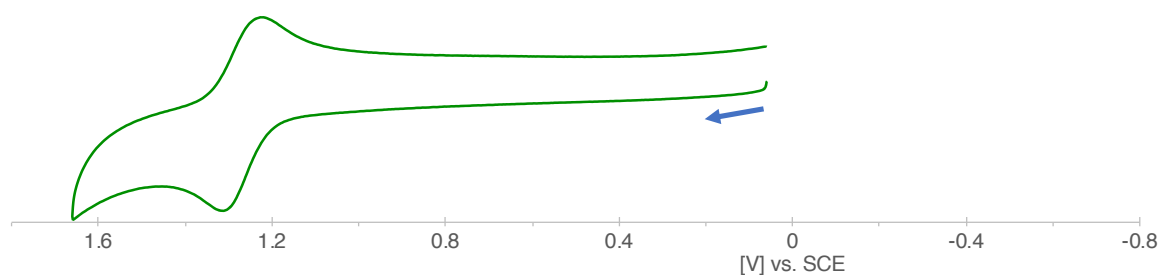
Cyclic Voltammetry

Cyclic voltammetry was measured in MeCN (0.1 M tetrabutylammonium perchlorate) with BAS ALS/DY2325 with model2325 software. The analyte concentration was 0.13 mM and the experiments were conducted under argon atmosphere with a standard three electrode setup (working: platinum, reference: Ag/AgNO₃, counter: platinum). Cp₂Fe was used as an internal standard. Data was referenced to saturated calomel electrode.

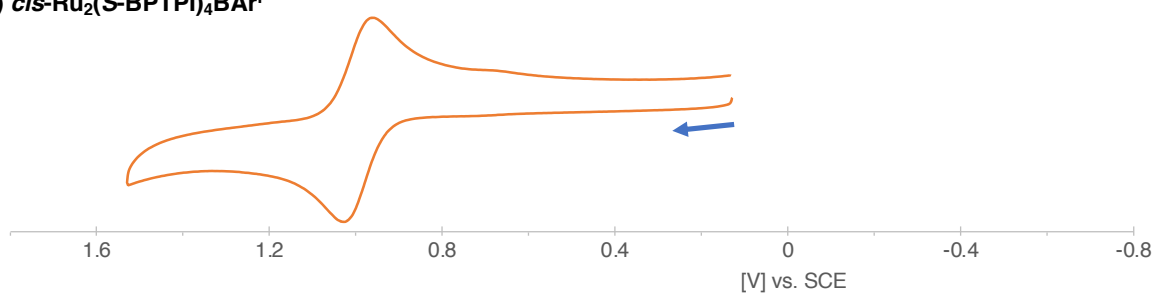
a) $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$



b) $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_4$



c) $\text{cis-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^{\text{F}}$



d) $\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4$

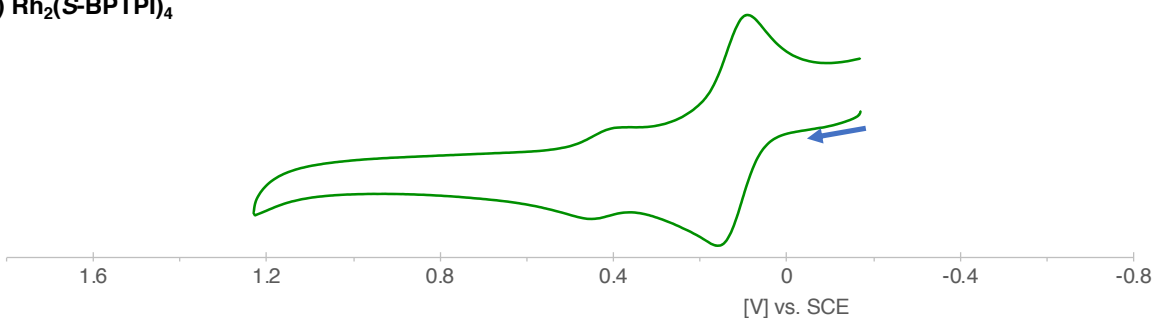


Figure S 4. Voltammograms of diruthenium(II,III) and dirhodium(II,II) complexes. (a) $\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{BAR}^{\text{F}}$. $\text{Ru(III,II)/Ru(II,II)}$: $E_{\text{a}} = +0.26$ V, $E_{\text{c}} = +0.19$ V, $E_{1/2} = +0.22$ V, $\Delta E_{1/2} = 68$ mV. (b) $[\text{Rh}_2(\text{S-TCPTTL})_4]$. $\text{Rh(III,II)/Rh(II,II)}$: $E_{\text{a}} = +1.31$ V, $E_{\text{c}} = +1.22$ V, $E_{1/2} = +1.27$ V, $\Delta E_{1/2} = 88$ mV. (c) $\text{cis-Ru}_2(\text{S-BPTPI})_4\text{BAR}^{\text{F}}$. $\text{Ru(III,III)/Ru(II,III)}$: $E_{\text{a}} = +1.03$ V, $E_{\text{c}} = +0.96$ V, $E_{1/2} = +1.00$ V, $\Delta E_{1/2} = 66$ mV. (d) $[\text{Rh}_2(\text{S-BPTPI})_4]$. $\text{Rh(III,II)/Rh(II,II)}$: $E_{\text{a}} = +0.16$ V, $E_{\text{c}} = +0.09$ V, $E_{1/2} = +0.12$ V, $\Delta E_{1/2} = 64$ mV.

参考文献

- 1) a) Liao, K.; Negretti, S.; Musaev, D. G.; Bacsá, J.; Davies, H. M. L. *Nature* **2016**, 533, 230. b) Liao, K.; Pickel, T. C.; Boyarskikh, V.; Bacsá, J.; Musaev, D. G.; Davies, H. M. L. *Nature* **2017**, 551, 609. c) Liao, K.; Yang, Y.-F.; Li, Y.; Sanders, J. N.; Houk, K.; Musaev, D. G.; Davies, H. M. L. *Nat. Chem.* **2018**, 10, 1048.
- 2) a) Hansen, J.; Li, B.; Dikarev, E.; Autschbach, J.; Davies, H. M. L. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6564. b) Ren, Z.; Sunderland, T. L.; Tortoreto, C.; Yang, T.; Berry, J. F.; Musaev, D. G.; Davies, H. M. *ACS Catal.* **2018**, 8, 678. c) Collins, L. R.; van Gastel, M.; Neese, F.; Fürstner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 13042. d) Collins, L. R.; Auris, S.; Goddard, R.; Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3557.
- 3) Huang, G.; Li, J.; Huang, J.; Lin, J.; Chuang, G. *Chem. -Eur. J.* **2014**, 20, 5240.
- 4) Harvey, M.; Musaev, D. G.; Bois, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17207.
- 5) a) 鈴木拓郎, 博士論文, 北海道大学, **2019**. b) 熊谷悠平, 学士発表, 北海道大学, **2018**. c) 滝沢昂嗣, 修士論文, 北海道大学, **2019**.
- 6) Bae, H. Y.; Höfler, D. H.; Kaib, P. S.; De, C. K.; Döhring, A.; Lee, S.; Kaupmees, K.; Leito, I.; List, B. *Nat. Chem.* **2018**, 10, 888.
- 7) Park, Y.; Kim, Y.; Chang, S. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 9247.
- 8) a) Breslow, R.; Gellman, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6728. b) Breslow, R.; Gellman, S. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1400. c) Mansuy, D.; Mahy, J.-P.; Dureault, A.; Bedi, G.; Battioni, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1161.
- 9) a) Müller, P.; Fruit, C. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2905. b) Evans, D. A.; Faul, M. M.; Bilodeau, M. T. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6744. c) Evans, D. A.; Bilodeau, M. T.; Faul, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2742. d) Nishikori, H.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9245. e) Müller, P.; Baud, C.; Jacquier, Y. *Tetrahedron* **1996**, 52, 1543. f) Müller, P.; Baud, C.; Naegeli, I. *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11, 597.
- 10) Evans, D. A.; Faul, M. M.; Bilodeau, M. T.; Anderson, B. A.; Barnes, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5328.
- 11) Nägeli, I.; Baud, C.; Bernardinelli, G.; Jacquier, Y.; Moraon, M.; Müller, P. *Helv. Chim. Acta.* **1997**, 80, 1087.
- 12) a) Yu, X.-Q.; Huang, J.-S.; Zhou, X.-G.; Che, C.-M. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2233. b) Espino, C. G.; Bois, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 598. c) Espino, C. G.; Wehn, P. M.; Chow, J.; Bois, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6935.
- 13) Liang, J.; Yuan, S.; Huang, J.; Yu, W.; Che, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3465.
- 14) Liu, Y.; Che C.-M. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 10494.
- 15) a) Paradine, S. M.; White, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2036. b) Paradine, S. M.; Griffin, J. R.; Zhao, J.; Petronico, A. L.; Miller, S. M.; White, M. C. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 987. c) Clark, J. R.; Feng, K.; Sookezian, A.; White, M. C. *Nat. Chem.* **2018**, 10, 583.
- 16) a) Ruppel, J. V.; Kamble, R. M.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2007**, 9, 4889. b) Lu, H.; Jiang, H.; Wojtas, L.; Zhang, P. X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10192. c) Lu, H.; Tao, J.; Jones, J. E.; Wojtas, L.;

- Zhang, P. X. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1248. d) Lu, H.; Subbarayan, V.; Tao, J.; Zhang, P. X. *Organometallics* **2010**, *29*, 389. e) Lu, H.; Jiang, H.; Hu, Y.; Wojtas, L.; Zhang, P. X. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2361. f) Lu, H.; Hu, Y.; Jiang, H.; Wojtas, L.; Zhang, P. X. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5158. g) Jin, L.-M.; Lu, H.; Cui, Y.; Lizardi, C. L.; Arzua, T. N.; Wojtas, L.; Cui, X.; Zhang, P. X. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2422. h) Lu, H.; Li, C.; Jiang, H.; Lizardi, C. L.; Zhang, P. X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7028. i) Lu, H.; Lang, K.; Jiang, H.; Wojtas, L.; Zhang, P. X. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6934. j) Wen, X.; Wang, Y.; Zhang, P. X. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5082. k) Wang, Y.; Wen, X.; Cui, X.; Zhang, P. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4792. l) Li, C.; Lang, K.; Lu, H.; Hu, Y.; Cui, X.; Wojtas, L.; Zhang, P. X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16837. m) Hu, Y.; Lang, K.; Tao, J.; Marshall, M. K.; Cheng, Q.; Cui, X.; Wojtas, L.; Zhang, P. X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2670. n) Hu, Y.; Lang, K.; Li, C.; Gill, J. B.; Kim, I.; Lu, H.; Fields, K. B.; Marshall, M.; Cheng, Q.; Cui, X.; Wojtas, L.; Zhang, P. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18160. o) Lang, K.; Torker, S.; Wojtas, L.; Zhang, P. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**. doi:10.1021/jacs.9b05850.
- 17) For a review, see a) Uchida, T.; Katsuki, T. *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 117. b) Kohmura, Y.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3339. c) Ichinose, M.; Suematsu, H.; Yasutomi, Y.; Nishioka, Y.; Uchida, T.; Katsuki, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9884. d) Nishioka, Y.; Uchida, T.; Katsuki, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1739.
- 18) a) Lebel, H.; Huard, K.; Lectard, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14198. b) Huard, K.; Lebel, H. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 6222. c) Lebel, H.; Huard, K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 639. d) Lebel, H.; Spitz, C.; Leogane, O.; Trudel, C.; Parmentier, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5460. e) Lebel, H.; Trudel, C.; Spitz, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7799. f) Lebel, H.; Piras, H.; Bartholoméüs, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7300. g) Lebel, H.; Piras, H. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3572. h) Lebel, H.; Laparra, L.; Khalifa, M.; Trudel, C.; Audubert, C.; Szponarski, M.; Leduc, C.; Azek, E.; Ernzerhof, M. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 4144. i) Azek, E.; Khalifa, M.; Bartholoméüs, J.; Ernzerhof, M.; Lebel, H. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 718.
- 19) Nguyen, Q.; Sun, K.; Driver, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7262.
- 20) a) Paudyal, M. P.; Adebesein, A.; Burt, S. R.; Ess, D. H.; Ma, Z.; Kürti, L.; Falck, J. R. *Science* **2016**, *353*, 1144. b) Munnuri, S.; Adebesein, A.; Paudyal, M. P.; Yousufuddin, M.; Dalipe, A.; Falck, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18288. a) Zhou, Z.; Kürti, L. *Synlett.* **2019**, *30*, 1525.
- 21) Kwart, H.; Khan, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1951.
- 22) Albone, D. P.; Aujla, P. S.; Challenger, S.; rrick, A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9569.
- 23) Frutos, M. R.; Trofimenko, S.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11784.
- 24) a) For a review, see: Gephart, R. T.; Warren, T. H. *Organometallics* **2012**, *31*, 7728. b) Badiei, Y. M.; Dinescu, A.; Dai, X.; Palomino, R. M.; Heinemann, F. W.; Cundari, T. R.; Warren, T. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9961. c) Wiese, S.; Badiei, Y. M.; Gephart, R. T.; Mossin, S.; Varonka, M. S.; Melzer, M. M.; Meyer, K.; Cundari, T. R.; Warren, T. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8850. e) Jang, E.; McMullin, C. L.; Käß, M.; Meyer, K.; Cundari, T. R.; Warren, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10930.

- 25) Bagchi, V.; Paraskevopoulou, P.; Das, P.; Chi, L.; Wang, Q.; Choudhury, A.; Mathieson, J. S.; Cronin, L.; Pardue, D. B.; Cundari, T. R.; Mitrikas, G.; Sanakis, Y.; Stavropoulos, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11362.
- 26) Ton, T.; Tejo, C.; Tiong, D.; Chan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7344.
- 27) Clark, S. J.; Roche, C. *Chem. Commun.* **2005**, 5175.
- 28) Barman, D. N.; Nicholas, K. M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1815.
- 29) Milczek, E.; Boudet, N.; Blakey, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6825.
- 30) Villanueva, O.; Weldy, N.; Blakey, S. B.; MacBeth, C. E. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6672.
- 31) Sharma, S. K.; May, P. S.; Jones, M. B.; Lense, S.; Hardcastle, K. I.; MacBeth, C. E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1827.
- 32) a) Zhou, Z.; Chen, S.; Qin, J.; Nie, X.; Zheng, X.; Harms, K.; Riedel, R.; Houk, K.; Meggers, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *58*, 1088. b) Qin, J.; Zhou, Z.; Cui, T.; Hemming, M.; Meggers, E. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3202.
- 33) a) King, E. R.; Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4917. b) Hennessy, E. T.; Betley, T. A. *Science* **2013**, *340*, 591. c) Iovan, D. A.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1983. d) Baek, Y.; Betley, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**. doi:10.1021/jacs.9b01262.
- 34) Liu, Y.; Guan, X.; Wong, E.; Liu, P.; Huang, J.-S.; Che, C.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7194.
- 35) Nguyen, Q.; Nguyen, T.; Driver, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 620.
- 36) Zheng, Q.-Z.; Jiao, N. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4590.
- 37) a) Cui, Y.; He, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4210. b) Li, Z.; Capretto, D.; Rahaman, R.; He, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5184.
- 38) Gómez-Emeterio, P. B.; Urbano, J.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 4126.
- 39) For a account review, see: a) Alderson, J. M.; Corbin, J. R.; Shomaker, J. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2147. b) Rigoli, J. W.; Weatherly, C. D.; Alderson, J. M.; Vo, B. T.; Shomaker, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17238. b) Dolan, N. S.; Scamp, R. J.; Yang, T.; Berry, J. F.; Shomaker, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14658.
- 40) Du Bois, J. *Org. Proc. Res. Dev.* **2011**, *15*, 758.
- 41) a) Wehn, P. M.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12950. b) Hinman, A.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11510. c) Fleming, J. J.; McReynolds, M. D.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9964. d) Mulcahy, J. V.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12630. e) Mulcahy, J. V.; Walker, J. R.; Merit, J. E.; Whitehead, A.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5994. f) Walker, J. R.; Merit, J. E.; Thomas-Tran, R.; Tang, D. T.; Du Bois, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1689. g) Betz, K. N.; Chiappini, N. D.; Du Bois, J. *Org. Lett.* **2019**. doi: 10.1021/acs.orglett.9b04096. For Du Bois and Stoltz coraborated work, see: h) Kim, K. E.; Adams, A. M.; Chiappini, N. D.; Du Bois, J.; Stoltz, B. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3023.
- 42) Espino, C. G.; Fiori, K.; Kim, M.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15378.
- 43) Fiori, K.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 562.
- 44) Zalatan, D. N.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7558.

参考文献

- 45) Roizen, J. L.; Zalatan, D. N.; Du Bois, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11343.
- 46) Kornecki, K. P.; Berry, J. F. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12097.
- 47) Perry, R. H.; Cahill, T. J.; Roizen, J. L.; Du Bois, J.; Zare, R. N. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 18295.
- 48) Chiappini, N. D.; Mack, J. B.; Du Bois, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4956.
- 49) a) Fruit, C.; Müller, P. *Helv. Chim. Acta.* **2004**, *87*, 1607. b) Fruit, C.; Müller, P. *Tetrahedron: Asym.* **2004**, *15*, 1019.
- 50) Reddy, R. P.; Davies, H. M. L. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5013.
- 51) Zalatan, D. N.; Du Bois, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9220.
- 52) Höke, T.; Herdtweck, E.; Bach, T. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8009.
- 53) a) Nasrallah, A.; Boquet, V.; Hecker, A.; Retailleau, P.; Darses, B.; Dauban, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8192. b) Nasrallah, A.; Lazib, Y.; Boquet, V.; Darses, B.; Dauban, P. *Org. Process. Res. Dev.* **2019**. 10.1021/acs.oprd.9b00424.
- 54) a) Liang, C.; Robert-Peillard, F.; Fruit, C.; Müller, P.; Dodd, R. H.; Dauban, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4641. b) Liang, C.; Collet, F.; Robert-Peillard, F.; Müller, P.; Dodd, R. H.; Dauban, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 343. c) Collet, F.; Dodd, R. H.; Dauban, P. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5473. d) Mazurais, M.; Lescot, C.; Retailleau, P.; Dauban, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *66*. e) Buendia, J.; Grelier, G.; Darses, B.; Jarvis, A. G.; Taran, F.; Dauban, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7530.
- 55) a) Yamawaki, M.; Tsutsui, H.; Kitagaki, S.; Anada, M.; Hashimoto, S. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9561. b) Hashimoto, S.; Yamawaki, M.; Kitagaki, S.; Anada, M. *Heterocycles* **2006**, *69*, 527. c) Tanaka, M.; Kurosaki, Y.; Washio, T.; Anada, M.; Hashimoto, S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8799. d) Anada, M.; Tanaka, M.; Washio, T.; Yamawaki, M.; Abe, T.; Hashimoto, S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4559. e) Hashimoto, S.; Yamawaki, M.; Tanaka, M.; Abe, T.; Anada, M. *Heterocycles* **2007**, *72*, 709. f) Tanaka, M.; Nakamura, S.; Anada, M.; Hashimoto, S. *Heterocycles* **2008**, *76*, 1633. g) Anada, M.; Tanaka, M.; Shimada, N.; Nambu, H.; Yamawaki, M.; Hashimoto, S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3069. h) Oohara, T.; Nambu, H.; Anada, M.; Takeda, K.; Hashimoto, S. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2331. i) 所属研究室では、次の修士論文でも 90% ee 以上の選択性が達成されている。溝口恭平, 修士論文, 北海道大学, **2013**.
- 56) McCann, M.; Humphreys, F.; Campbell, J.; Carvill, A.; Cardin, C.; Todd, A. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3399.
- 57) Fiori, K.; Espino, C. G.; Brodsky, B. H.; Du Bois, J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3042.
- 58) Varela-Álvarez, A.; Yang, T.; Jennings, H.; Kornecki, K. P.; Macmillan, S. N.; Lancaster, K. M.; Mack, J. B.; Bois, D. J.; Berry, J. F.; Musaev, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2327.
- 59) Zhang, X.; Ke, Z.; DeYonker, N. J.; Xu, H.; Li, Z.-F.; Xu, X.; Zhang, X.; Su, C.-Y.; Phillips, D.; Zhao, C. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12460.
- 60) a) DeAngelis, A.; Dmitrenko, O.; Yap, G. P.; Fox, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7230. b) 滋野大喜, 修士論文, 北海道大学, **2016**. c) Lindsay, V. N.; Lin, W.; Charette, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16383. d) Goto, T.; Takeda, K.; Shimada, N.; Nambu, H.; Anada, M.; Shiro, M.; Ando, K.; Hashimoto, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6803. e) Mattiza, J. T.; Fohrer, J. G.; Duddeck,

- H.; Gardiner, M. G.; Ghanem, A. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6542. h) Adly, F. G.; Gardiner, M. G.; Ghanem, A. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 3447. i) Ghanem, A.; Gardiner, M. G.; Williamson, R. M.; Müller, P. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 3291. j) DeAngelis, A.; Boruta, D. T.; Lubin, J.-B.; Plampin, I. N.; Yap, G. P.; Fox, J. M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4541.
- 61) Adly, F. G.; Ghanem, *Chirality* **2014**, *26*, 692.
- 62) Doyle, M. P.; Colyer, J. T. *Tetrahedron: Asym.* **2003**, *14*, 3601.
- 63) Qin, C.; Boyarskikh, V.; Hansen, J. H.; Hardcastle, K. I.; Musaev, D. G.; Davies, H. M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19198.
- 64) Pirrung, M. C.; Zhang, J. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5987.
- 65) Doyle, M. P.; Davies, S. B.; Hu, W. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1145.
- 66) Zhang, X.; Xu, H.; Liu, X.; Phillips, D.; Zhao, C. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 7288.
- 67) Kang, S.; Lee, H.-K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 237.
- 68) Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1966**, *28*, 2285.
- 69) Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Walton, R. A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. 3rd ed., Wiley-VCH, **2005**.
- 70) a) Lin, C.; Ren, T.; Valente, E. J.; Zubkowski, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 571. b) Xu, G.; Campana, C.; Ren, T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3521. c) Zhang, L.; Xi, B.; Liu, I.; Choudhuri, M.; Crutchley, R. J.; Updegraff, J. B.; Protasiewicz, J. D.; Ren, T. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5187. d) Herrero, S.; Jiménez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Sagar, S.; Urbanos, F. A. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1885. e) Kataoka, Y.; Mikami, S.; Sakiyama, H.; Mitsumi, M.; Kawamoto, T.; Handa, M. *Polyhedron* **2017**, *136*, 87.
- 71) Norman, J. G.; Renzoni, G. E.; Case, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5256.
- 72) a) Pap, J. S.; Snyder, J. L.; Piccoli, P.; Berry, J. F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9846. b) Pap, J. S.; DeBeer George, S.; Berry, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10102. c) Corcos, A. R.; Pap, J. S.; Yang, T.; Berry, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10032.
- 73) Bear, J. L.; Li, Y.; Han, B.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1395.
- 74) a) Cotton, F. A.; Pederson, E. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 388. b) Wilson, C. R.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2276.
- 75) a) Malinski, T.; Chang, D.; Feldmann, F. N.; Bear, J. L.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3225. b) Chavan, M. Y.; Feldmann, F. N.; Lin, X. Q.; Bear, J. L.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2373. c) Chakravarty, A. R.; Cotton, F. A.; Tocher, D. A.; Tocher, J. H. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1475. d) Ryde, K.; Tocher, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *118*, L49. e) Chakravarty, A. R.; Cotton, F. A.; Schwotzer, W. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1821.
- 76) Pandey, G.; Laha, R.; Mondal, P. K. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9689.
- 77) Cornella, J.; Martin, R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 6298.
- 78) Ohashi, M.; Nakatani, K.; Maeda, H.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5537.

X 線結晶構造解析データ

(*S*)-4-(naphthalen-1-yl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (**242a**) 78

$\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4\text{Cl}$: $[\text{Ru}_2(\text{S-TCPTTL})_4]_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}$ 79

X線結晶構造解析データ

(S)-4-(naphthalen-1-yl)-1,2,3-oxathiazinane 2,2-dioxide (242a)

Table 1 Crystal data and structure refinement for shehx_trans_modified.

Identification code	shehx_trans_modified
Empirical formula	C ₁₃ H ₉ NO ₂ S
Formula weight	263.30
Temperature/K	133(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	5.2278(2)
b/Å	11.7427(4)
c/Å	19.2610(6)
α°	90
β°	90
γ°	90
Volume/Å ³	1182.40(7)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.479
μ/mm^{-1}	0.273
F(000)	552.0
Crystal size/mm ³	0.352 × 0.269 × 0.130
Radiation	MoK α (λ = 0.71075)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	4.062 to 50.694
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	9507
Independent reflections	2165 [R_{int} = 0.0153, R_{sigma} = 0.0120]
Data/restraints/parameters	2165/0/215
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0248$, $wR_2 = 0.0650$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0663$
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.18/-0.38
Flack parameter	0.011(11)

Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10³) and Equivalent IsotropicDisplacement Parameters (Å²×10³) for shehx_trans_modified. U_{eq} is defined as 1/3of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
S(001)	2202.7(9)	5983.3(4)	8209.6(2)	19.61(15)
O(002)	3201(3)	5334.0(13)	8765.9(7)	27.8(3)
O(003)	-260(3)	5711.2(13)	7925.8(8)	26.2(3)
O(004)	2143(3)	7256.7(12)	8469.4(7)	27.2(3)
N(005)	4216(3)	5975.7(14)	7570.7(8)	17.7(3)
C(006)	5517(4)	6656.6(16)	6424.9(10)	19.6(4)
C(007)	3657(4)	6834.1(16)	7016.2(10)	19.2(4)
C(008)	3515(4)	4762.8(16)	6168.2(10)	20.2(4)
C(009)	8986(4)	6284(2)	5328.8(11)	28.0(5)
C(00A)	7144(4)	5437.2(17)	5480.1(9)	23.3(4)
C(00B)	9038(4)	7274(2)	5693.4(12)	29.7(5)
C(00C)	3594(4)	8029.3(17)	7337.2(12)	25.0(4)
C(00D)	5160(5)	3622.0(19)	5224.3(11)	29.2(5)
C(00E)	3410(4)	3791.7(17)	5774.1(10)	23.8(4)
C(00F)	7297(4)	7460.5(16)	6244.8(11)	25.4(4)
C(00G)	5374(4)	5615.6(17)	6036.7(9)	18.9(4)
C(00H)	1647(4)	8108.2(18)	7916.7(12)	28.4(5)
C(00I)	6981(4)	4416.0(19)	5085.6(10)	28.6(5)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters (Å²×10³) for shehx_trans_modified

The Anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2\pi^2 \mathbf{h}^T \mathbf{U} \mathbf{h} = a^2 U_{11} + b^2 U_{22} + c^2 U_{33} + 2ab U_{12} + 2ac U_{13} + 2bc U_{23}$$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
S(001)	15.6(2)	22.4(2)	20.8(2)	-3.93(17)	0.60(17)	0.49(18)
O(002)	28.4(8)	34.1(7)	20.9(6)	0.6(6)	1.4(6)	2.9(6)
O(003)	15.9(7)	30.3(8)	32.3(7)	-4.3(6)	0.4(6)	-3.0(6)

Table 5 Bond Angles for shehx_trans_modified.

Atom	Atom	Atom	Angle/ $^\circ$	Atom	Atom	Atom	Angle/ $^\circ$
------	------	------	-----------------	------	------	------	-----------------

Table 4 Bond Lengths for shehx_trans_modified.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
S(001)	O(002)	1.4148(15)	C(008)	C(00E)	1.371(3)
S(001)	O(003)	1.4345(16)	C(008)	C(00G)	1.418(3)
S(001)	O(004)	1.5772(14)	C(009)	C(00A)	1.414(3)
S(001)	N(005)	1.6192(16)	C(009)	C(00B)	1.358(3)
O(004)	C(00H)	1.483(3)	C(00A)	C(00G)	1.432(3)
N(005)	C(007)	1.497(2)	C(00A)	C(00I)	1.422(3)
C(006)	C(007)	1.512(3)	C(00B)	C(00F)	1.416(3)
C(006)	C(00F)	1.370(3)	C(00C)	C(00H)	1.514(3)
C(006)	C(00G)	1.435(3)	C(00D)	C(00E)	1.413(3)
C(007)	C(00C)	1.534(3)	C(00D)	C(00I)	1.359(3)

Table 6 Hydrogen Atom Coordinates (Å×10³) and Isotropic Displacement

Atom	x	y	z	U(eq)
H(009)	10140(60)	6180(20)	4974(13)	32(7)
H(007)	2000(50)	6665(18)	6834(11)	16(5)
H(008)	2260(50)	4877(19)	6546(11)	22(5)
H(00G)	1830(50)	8850(20)	8166(12)	28(6)
H(00H)	-40(50)	8010(20)	7713(11)	15(5)
H(00F)	7390(60)	8170(20)	6445(13)	38(7)
H(005)	5910(50)	5970(20)	7734(12)	26(6)
H(00E)	2170(60)	3220(20)	5860(12)	32(6)
H(00D)	5160(60)	2940(20)	4928(14)	38(7)
H(00A)	5270(60)	8250(20)	7502(13)	33(7)
H(00C)	3120(50)	8610(20)	6971(12)	30(6)
H(00B)	10230(60)	7810(20)	5628(14)	37(7)

Experimental

Single crystals of C₁₃H₉NO₂S [shehx_trans_modified] were [I]. A

suitable crystal was selected and [I] on a diffractometer. The crystal was kept at 133(2)

K during data collection. Using Olex2 [1], the structure was solved with the Unknown

[2] structure solution program using Unknown and refined with the Unknown [3]

refinement package using Unknown minimisation.

1. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. & Puschmann, H.

(2009), J.Appl. Cryst. 42, 339-341.

2.

3.

Crystal structure determination of [shehx_trans_modified]

Crystal Data for C₁₃H₉NO₂S (M = 263.30 g/mol): orthorhombic,space group P2₁2₁2₁ (no. 19), a = 5.2278(2) Å, b = 11.7427(4) Å, c =19.2610(6) Å, V = 1182.40(7) Å³, Z = 4, T = 133(2) K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.273mm⁻¹, D_{calc} = 1.479 g/cm³, 9507 reflections measured ($4.062^\circ \leq 2\theta \leq 50.694^\circ$),2165 unique (R_{int} = 0.0153, R_{sigma} = 0.0120) which were used in all calculations. Thefinal R_1 was 0.0248 ($I > 2\sigma(I)$) and wR_2 was 0.0663 (all data).

Refinement model description

Number of restraints - 0, number of constraints - unknown.

Details:

This report has been created with Olex2, compiled on May 18 2018 14:05:52 for

38(7) OlexSys. Please [let us know](#) if there are any errors or if you would like to have

26(6) additional features.

X 線結晶構造解析データ

Ru₅(S-TCPTTL)₄Cl₂ [Ru₅(S-TCPTTL)₄]₂Cl₂·H₂O·Na

Table 1 Crystal data and structure refinement for RuTC-fin.

Identification code	RuTC-fin
Empirical formula	C ₁₁₂ H ₅₂ Cl ₁₈ Na ₈ O ₂₃ Ru ₄
Formula weight	3735.87
Temperature/K	100.00(10)
Crystal system	cubic
Space group	P23
a/Å	37.6289(2)
b/Å	37.6289(2)
c/Å	37.6289(2)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Volume/Å ³	53280.0(8)
Z	12
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^{-3}$	1.397
μ/mm^{-1}	8.087
F(000)	22272.0
Crystal size/mm ³	0.09 × 0.072 × 0.05
Radiation	CuK α (λ = 1.54184)
2 θ range for data collection/°	4.068 to 154.344
Index ranges	-46 ≤ h ≤ 32, -43 ≤ k ≤ 32, -47 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	144588
Independent reflections	36678 [R _{int} = 0.1056, R _{σint} = 0.0824]
Data/restraints/parameters	36678/446/1684
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indexes [I >= 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0926, wR ₂ = 0.2413
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1149, wR ₂ = 0.2714
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.24/-1.91
Flack parameter	0.025(7)

Table 2 Fractional Atomic Coordinates (×10⁴) and Equivalent IsotropicDisplacement Parameters (Å²×10³) for RuTC-fin. U_{eq} is defined as 1/3 of of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)	Cl(33)	6644(3)	9288(3)	-64(3)	111(3)	C(117)	4970(3)	7563(3)	4253(3)	50(4)
Ru(1)	5596.2(3)	7691.1(4)	2686.4(4)	40.5(3)	O(57)	5077(3)	6704(3)	2434(4)	45(3)	C(116)	4873(3)	7239(3)	4399(3)	44(4)
Ru(2)	4991.8(4)	7754.9(3)	2744.7(3)	40.1(2)	O(52)	4970(4)	8498(4)	4236(4)	54(3)	C(115)	4657(4)	7228(3)	4699(3)	58(5)
Ru(4)	7286.2(6)	7713.1(6)	570.7(5)	67.6(4)	Cl(10)	3587(3)	8033(5)	718(4)	148(5)	C(114)	4538(3)	7543(4)	4852(3)	62(6)
O(58)	7288(9)	7619(8)	1170.3(14)	130(12)	Cl(25)	7236(3)	7862(2)	-677(2)	100(3)	C(113)	4635(4)	7868(3)	4705(4)	56(5)
Ru(3)	7250.7(6)	7796.0(5)	-33.3(5)	65.4(4)	O(46)	5610(4)	8171(3)	2440(4)	46(3)	N(76)	5164(5)	8962(4)	2441(5)	52(4)
Cl(19)	4535.3(14)	6836.4(17)	4891.8(14)	59.4(12)	C(127)	4134(5)	6024(5)	2946(6)	49(4)	O(54)	5560(3)	7218(3)	2941(3)	41(3)
Cl(17)	4515.0(16)	8272.2(18)	4902.4(15)	65.8(14)	Cl(118)	5198(5)	7655(5)	3953(5)	39(3)	O(72)	6948(5)	7316(5)	530(4)	71(5)
Cl(20)	5019.7(17)	6841.6(13)	4222.7(13)	57.8(11)	C(131)	4566(5)	6334(5)	2584(6)	47(4)	Cl(32)	6715(5)	9957(3)	-540(3)	168(7)
Cl(24)	4555.6(17)	6373.0(18)	1870.7(15)	66.8(14)	O(47)	5024(4)	8249(3)	2494(4)	46(3)	C(106)	5358(7)	8693(6)	2236(5)	54(5)
Cl(18)	4281.6(14)	7548.4(19)	5230.9(14)	63.6(14)	Cl(31)	7478(5)	10266(3)	-720(4)	162(7)	C(128)	3969(6)	5930(6)	2635(6)	55(5)
Cl(21)	3965.3(15)	5910.7(15)	3347.9(16)	60.9(13)	O(62)	8318(6)	7846(5)	146(5)	75(5)	C(135)	5587(5)	6531(5)	3247(5)	45(4)
Cl(22)	3587.0(15)	5666.9(17)	2653(2)	70.1(15)	O(51)	5065(3)	7995(3)	3226(3)	38(2)	C(177)	6308(8)	8508(7)	810(7)	68(6)
Cl(16)	5010(3)	9192.4(18)	3632.6(18)	85(2)	C(133)	5252(5)	7102(5)	3024(4)	38(3)	C(124)	6034(5)	7924(6)	3852(6)	52(4)
Cl(14)	4266.8(18)	10235.4(16)	2981(3)	93(3)	C(98)	4833(4)	9431(3)	2610(3)	56(4)	C(136)	5511(5)	6178(4)	3434(6)	49(4)
Cl(23)	3881.1(18)	5893.3(19)	1916.4(19)	73.1(16)	C(103)	4955(4)	9268(3)	2918(3)	51(4)	C(175)	6726(10)	8181(9)	353(8)	85(8)
Cl(7)	6254(2)	7622(2)	2624(2)	88(2)	C(102)	4860(5)	9404(4)	3249(3)	64(5)	O(68)	6891(6)	8053(5)	649(4)	73(5)
Cl(12)	4637(2)	8650.2(18)	1467.2(18)	77.4(18)	C(101)	4644(5)	9703(4)	3270(4)	70(5)	C(97)	4949(7)	9210(5)	2297(6)	59(5)
Cl(13)	4483(2)	9931.8(17)	2247(3)	90(2)	C(100)	4522(4)	9865(3)	2962(5)	71(5)	O(45)	5119(4)	8011(4)	1703(4)	52(3)
Cl(15)	4521(3)	9861(2)	3677(3)	96(2)	C(99)	4617(4)	9730(3)	2632(4)	60(4)	C(122)	6024(5)	8511(5)	3542(6)	53(4)
Cl(41)	7819(2)	6331(2)	-533(2)	93(2)	C(138)	5774(6)	6445(5)	2895(5)	48(4)	N(80)	7772(7)	8925(6)	177(8)	78(6)
Cl(39)	6901(3)	5656(3)	-1404(2)	118(4)	C(194)	6861(7)	6535(7)	743(7)	66(6)	Cl(27)	9329(4)	7712(5)	-1361(3)	142(5)
Cl(11)	3946(3)	8714(3)	1021(4)	126(4)	O(56)	4663(3)	6334(3)	3506(3)	43(3)	C(126)	4439(4)	6227(4)	2920(5)	35(3)
Cl(8)	4360(3)	7800(3)	2777(3)	106(3)	O(74)	7350(5)	6710(4)	48(6)	74(5)	O(67)	6840(5)	8134(5)	47(5)	72(4)
O(53)	5350(4)	7444(3)	3738(3)	42(3)	C(146)	8422(10)	7610(9)	-79(9)	89(9)	C(84)	4400(5)	7642(4)	1234(5)	72(7)
Cl(9)	3873(5)	7304(4)	894(4)	164(7)	C(94)	5706(7)	6876(7)	1773(7)	66(6)	C(85)	4084(6)	7671(5)	1044(6)	100(10)
Cl(40)	7680(3)	5829(3)	-1171(2)	106(3)	C(90)	4902(6)	7831(6)	1559(6)	51(5)	C(86)	3937(5)	8003(6)	980(6)	123(13)

X 線結晶構造解析データ

C(87)	4105(6)	8307(5)	1106(5)	84(8)C(159)	7387(7)	9279(5)	-70(6)	94(9)C(130)	4408(6)	6240(6)	2269(6)	54(4)C(192)	6326(10)	6936(7)	804(10)	93(11)
C(88)	4420(5)	8278(4)	1297(5)	78(7)C(162)	7949(9)	8622(8)	350(8)	86(9)C(83)	4591(7)	7326(7)	1367(6)	61(5)C(167)	5932(11)	8493(14)	-9(11)	114(11)
C(89)	4567(4)	7945(4)	1361(4)	60(5)C(139)	8521(9)	7096(8)	-392(9)	82(8)C(108)	5890(8)	8538(8)	1831(8)	75(7)O(66)	7200(5)	8815(5)	334(5)	72(5)
Cl(28)	9109(4)	8406(4)	-1016(4)	152(6)O(44)	4518(6)	7021(6)	1353(5)	81(6)O(63)	7590(5)	8199(6)	15(6)	80(5)C(160)	7438(11)	8975(9)	171(8)	90(9)
C(107)	5736(7)	8822(5)	2119(6)	57(5)C(193)	6276(7)	6373(7)	474(8)	70(7)C(137)	5838(5)	6747(5)	3475(5)	43(4)O(60)	7699(6)	7371(5)	503(5)	79(5)
C(92)	5139(5)	7244(5)	1749(6)	48(4)Cl(30)	8149(4)	9884(3)	-458(5)	158(6)C(105)	5330(6)	8325(6)	2395(4)	49(4)C(140)	8723(6)	7386(5)	-561(6)	85(8)
O(59)	7674(5)	7454(5)	-90(5)	72(5)C(95)	5370(9)	6907(8)	1227(10)	91(10)C(189)	6822(8)	7211(7)	228(6)	71(7)C(141)	8929(7)	7383(6)	-868(6)	109(11)
C(91)	5203(5)	7410(4)	2090(5)	42(4)C(153)	7947(11)	9136(9)	-34(12)	102(9)C(187)	7111(6)	6375(4)	-466(4)	77(7)C(142)	9056(8)	7700(8)	-1008(6)	129(13)
C(163)	8067(7)	8723(6)	711(10)	89(9)C(148)	8139(9)	7070(9)	122(10)	106(10)C(186)	7389(4)	6226(5)	-658(4)	73(7)C(143)	8977(8)	8020(6)	-842(8)	136(14)
C(178)	6197(7)	8161(8)	1005(8)	74(7)C(179)	6005(10)	8799(9)	797(7)	89(9)C(185)	7318(5)	6012(5)	-950(4)	92(9)C(144)	8772(7)	8023(5)	-535(7)	96(9)
N(81)	6146(7)	8309(7)	194(7)	83(6)C(165)	7786(9)	8804(8)	988(8)	88(9)C(184)	6969(6)	5946(5)	-1050(4)	83(8)C(145)	8645(6)	7706(5)	-394(5)	84(7)
C(132)	4895(4)	6558(5)	2654(4)	38(4)C(151)	8413(8)	7195(7)	704(9)	84(8)C(183)	6690(5)	6095(5)	-858(5)	81(8)C(149)	8274(7)	6922(6)	484(9)	89(9)
O(49)	5352(4)	8757(4)	2997(4)	50(3)N(79)	8362(7)	7262(6)	-97(8)	87(7)C(182)	6762(5)	6309(5)	-566(4)	93(10)C(150)	8560(11)	6684(10)	411(13)	120(14)
Na(6)	5498(6)	5395(6)	3984(5)	47(5)C(147)	7819(8)	7316(8)	202(9)	81(8)N(82)	6722(6)	6674(6)	-104(6)	71(6)	Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for RuTC-fin. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.			
C(125)	4685(5)	6361(4)	3199(5)	43(4)O(65)	8278(8)	9146(7)	-119(12)	152(16)C(188)	7076(7)	6601(7)	-145(8)	67(6)				
C(190)	6586(8)	6887(6)	204(6)	66(6)C(161)	7709(7)	8297(7)	312(7)	67(6)C(176)	6423(8)	8420(7)	427(7)	68(6)				
C(93)	5491(8)	7122(7)	1537(6)	65(6)Na(5)	5617(4)	5559(6)	497(4)	84(5)C(180)	6640(9)	8660(8)	1012(7)	81(9)	Atom U_{11} U_{22} U_{33} U_{23} U_{13} U_{12}			
C(110)	5989(7)	8871(6)	2445(6)	61(6)C(166)	8277(11)	8422(9)	872(14)	140(20)Cl(34)	5234(4)	8804(6)	-453(4)	178(8)				
O(73)	6197(6)	6540(6)	-378(7)	88(6)O(64)	7626(6)	8104(6)	607(6)	82(5)Cl(35)	4774(4)	8140(6)	-712(3)	177(8)				
O(42)	5512(3)	7439(3)	2204(4)	44(3)C(181)	6531(8)	6519(6)	-356(6)	62(6)Cl(37)	5630(4)	7214(4)	-56(7)	202(10)	Ru(2)	37.8(6)	39.2(6)	43.2(6)
N(75)	4907(5)	7468(5)	1545(5)	54(4)O(61)	8491(8)	6784(7)	-482(8)	113(9)Cl(36)	4969(5)	7443(8)	-569(5)	236(12)	Ru(4)	83.3(13)	61.0(10)	58.4(9)
C(123)	5830(7)	8474(6)	4165(5)	57(5)O(55)	4965(3)	7271(3)	2992(3)	38(2)O(69)	5955(8)	8855(8)	-53(11)	136(12)	O(58)	180(30)	150(20)	58(11)
C(152)	8009(10)	6713(12)	651(16)	150(20)C(111)	5013(6)	8174(4)	4201(6)	49(4)C(168)	5646(6)	8304(7)	-156(6)	100(10)	Ru(3)	80.4(12)	58.8(9)	57.1(9)
C(164)	8336(12)	9018(12)	661(10)	122(16)O(50)	5666(3)	7942(3)	3164(3)	37(2)C(169)	5339(7)	8368(8)	-351(6)	117(12)	Cl(19)	53(3)	77(3)	48(2)
C(129)	4099(6)	6017(7)	2301(8)	66(6)C(119)	5393(5)	8041(5)	3333(5)	40(4)C(170)	5133(5)	8085(10)	-471(6)	110(11)	Cl(17)	60(3)	77(3)	61(3)
C(109)	5690(7)	9161(6)	1898(8)	70(7)C(96)	5686(6)	7446(7)	1394(6)	62(6)C(171)	5235(7)	7738(9)	-396(7)	141(14)	Cl(20)	75(3)	50(2)	49(2)
C(154)	7718(6)	9409(6)	-171(6)	101(10)C(120)	5439(5)	8210(5)	3690(5)	45(4)C(172)	5543(8)	7674(7)	-201(7)	143(14)	Cl(24)	73(3)	74(3)	53(3)
C(155)	7741(6)	9721(6)	-368(7)	130(13)C(121)	5829(5)	8270(5)	3817(5)	41(4)C(173)	5748(6)	7957(8)	-81(6)	111(11)	Cl(18)	48(3)	100(4)	43(2)
C(156)	7434(8)	9902(5)	-463(7)	103(11)O(48)	4894(6)	9259(5)	1985(4)	75(5)O(70)	6222(6)	7685(5)	301(5)	81(5)	Cl(21)	56(3)	55(3)	72(3)
C(157)	7103(7)	9772(6)	-362(7)	124(13)C(104)	5186(5)	8961(6)	2814(5)	46(4)C(174)	6044(9)	7935(8)	167(9)	83(8)	Cl(22)	47(3)	64(3)	99(5)
C(158)	7080(6)	9460(6)	-165(7)	116(12)C(134)	5243(4)	6742(4)	3192(5)	36(3)C(191)	6520(7)	6691(7)	541(8)	69(6)	Cl(16)	117(5)	71(4)	68(3)

X線結晶構造解析データ

Cl(14)	61(3)	43(3)	175(9)	-7(4)	4(4)	13(2)	C(98)	63(11)	33(8)	72(10)	3(7)	-10(9)	15(8)	C(136)	47(10)	27(8)	73(13)	6(8)	-6(9)	11(7)	O(73)	83(14)	78(13)	104(16)	9(11)	-18(12)	21(10)
Cl(23)	70(4)	73(4)	75(4)	-16(3)	-27(3)	-11(3)	C(103)	68(12)	26(7)	58(8)	-9(6)	0(8)	23(8)	C(175)	100(20)	85(19)	64(16)	8(14)	3(15)	7(17)	O(42)	46(7)	37(6)	48(7)	-3(5)	8(5)	4(5)
Cl(7)	71(4)	91(5)	104(6)	-2(4)	20(4)	-2(3)	C(102)	72(13)	50(10)	70(10)	-18(9)	9(10)	14(9)	O(68)	103(14)	66(10)	51(8)	-1(7)	-4(9)	-23(9)	N(75)	59(11)	62(10)	43(8)	-8(7)	5(7)	1(8)
Cl(12)	97(5)	66(3)	69(4)	-2(3)	-17(3)	29(3)	C(101)	66(13)	51(11)	95(12)	-22(9)	14(10)	16(9)	C(97)	82(15)	40(9)	55(11)	6(8)	-22(11)	5(9)	C(123)	70(13)	59(12)	41(10)	-20(9)	0(9)	-2(10)
Cl(13)	90(4)	52(3)	129(6)	13(3)	-34(4)	16(3)	C(100)	72(13)	33(9)	108(13)	-3(8)	2(11)	-6(8)	O(45)	58(8)	54(8)	45(7)	-8(6)	-1(6)	6(6)	C(152)	80(20)	120(30)	270(60)	70(40)	60(30)	20(20)
Cl(15)	109(6)	74(4)	105(6)	-22(4)	20(5)	35(4)	C(99)	51(10)	31(8)	100(12)	4(8)	-13(9)	-1(6)	C(122)	48(10)	40(10)	72(13)	14(9)	8(9)	-10(8)	C(164)	130(30)	160(40)	80(20)	20(20)	-20(20)	-40(30)
Cl(41)	88(5)	96(5)	94(5)	-3(4)	37(4)	15(4)	C(138)	58(11)	37(9)	49(10)	3(7)	-4(8)	4(8)	N(80)	70(13)	60(12)	105(16)	17(11)	9(12)	3(10)	C(129)	37(10)	69(14)	91(18)	0(13)	-28(11)	-6(9)
Cl(39)	159(9)	138(8)	56(4)	-21(4)	-12(5)	62(7)	C(194)	68(14)	61(13)	68(14)	15(11)	26(12)	4(11)	Cl(27)	151(10)	179(12)	98(7)	9(8)	53(7)	26(9)	C(109)	78(16)	49(12)	82(16)	19(11)	22(13)	6(11)
Cl(11)	109(7)	130(8)	140(9)	11(7)	-55(6)	41(6)	O(56)	36(6)	45(7)	47(7)	2(5)	9(5)	-6(5)	C(126)	29(7)	30(7)	45(9)	-2(6)	-1(6)	-7(6)	C(154)	130(20)	81(17)	90(17)	-2(14)	52(17)	-26(17)
Cl(8)	98(5)	105(6)	116(7)	0(5)	-20(5)	16(5)	O(74)	79(11)	53(8)	91(13)	5(8)	24(10)	0(8)	O(67)	86(12)	70(10)	59(9)	-3(8)	27(9)	-2(8)	C(155)	190(30)	80(20)	120(20)	41(18)	60(20)	-20(20)
O(53)	48(7)	38(6)	41(6)	-3(5)	12(5)	-8(5)	C(146)	110(20)	70(15)	88(19)	2(13)	20(16)	40(15)	C(84)	64(13)	95(17)	57(12)	19(12)	-27(11)	-12(13)	C(156)	150(30)	68(17)	88(18)	43(14)	11(19)	-11(17)
Cl(9)	190(13)	133(9)	169(12)	17(9)	-117(11)	-51(9)	C(94)	72(14)	54(12)	70(15)	-10(11)	13(11)	18(10)	C(85)	150(30)	85(18)	67(16)	-11(14)	-33(17)	-20(18)	C(157)	180(30)	80(20)	110(20)	10(19)	-10(20)	30(20)
Cl(40)	134(8)	105(6)	79(5)	1(4)	41(5)	43(6)	C(90)	50(11)	54(11)	49(10)	-14(9)	7(8)	5(8)	C(86)	160(30)	140(30)	73(18)	32(19)	-40(20)	20(20)	C(158)	180(30)	77(18)	86(19)	35(16)	40(20)	0(20)
Cl(38)	129(8)	165(10)	72(5)	-36(5)	-26(5)	46(7)	O(71)	69(9)	65(9)	52(9)	8(7)	2(7)	11(7)	C(87)	100(20)	91(18)	58(14)	2(13)	-17(13)	19(16)	C(159)	150(20)	60(14)	70(16)	5(12)	7(17)	-19(16)
O(43)	42(7)	60(8)	40(6)	-1(6)	-3(5)	5(5)	N(77)	40(7)	40(7)	26(6)	-6(5)	-5(5)	-4(5)	C(88)	87(17)	99(18)	48(12)	12(12)	-27(12)	23(14)	C(162)	100(20)	67(16)	90(20)	-3(14)	26(17)	-19(15)
Cl(26)	110(7)	114(7)	128(8)	-37(6)	40(6)	12(5)	N(78)	40(7)	35(6)	33(6)	-7(5)	-4(6)	-12(6)	C(89)	74(13)	67(13)	38(10)	6(9)	-25(9)	3(11)	C(139)	92(18)	58(14)	96(18)	-14(13)	26(15)	-10(13)
Cl(29)	147(9)	89(6)	131(8)	38(6)	58(7)	19(6)	C(112)	39(9)	84(15)	47(10)	-1(10)	0(8)	-3(9)	Cl(28)	186(12)	127(8)	144(10)	62(8)	93(10)	41(8)	O(44)	108(16)	73(12)	61(10)	-12(9)	-27(10)	-10(11)
Cl(33)	122(7)	111(6)	101(6)	47(5)	17(5)	26(5)	C(117)	51(10)	57(10)	41(9)	-3(8)	16(8)	-18(9)	C(107)	79(14)	24(8)	69(13)	12(8)	6(11)	2(8)	C(193)	70(15)	60(13)	80(17)	14(12)	34(13)	0(11)
O(57)	42(7)	43(6)	49(7)	3(5)	-4(5)	-5(5)	C(116)	45(8)	64(11)	24(7)	-5(7)	2(6)	-7(8)	C(92)	42(9)	36(9)	67(12)	-6(8)	-8(8)	-1(7)	Cl(30)	157(11)	80(6)	238(16)	47(8)	76(11)	-12(6)
O(52)	53(8)	51(7)	59(8)	-4(6)	-2(7)	-4(6)	C(115)	49(11)	81(15)	45(10)	8(10)	6(8)	-30(10)	O(59)	68(10)	59(9)	89(13)	7(8)	4(9)	-1(8)	C(95)	90(20)	72(17)	110(20)	-45(17)	32(18)	3(15)
Cl(10)	111(8)	211(14)	122(9)	-4(9)	-72(7)	6(8)	C(114)	31(9)	97(18)	57(12)	-21(12)	-4(8)	-11(10)	C(91)	48(10)	25(7)	53(10)	0(7)	3(7)	-2(6)	C(153)	110(20)	75(16)	130(20)	3(18)	30(20)	10(16)
Cl(25)	123(7)	89(5)	87(5)	28(4)	21(5)	26(5)	C(113)	40(10)	64(12)	64(12)	-2(10)	15(9)	-11(9)	C(163)	90(20)	57(15)	120(30)	10(15)	-6(19)	-19(14)	C(148)	87(19)	83(18)	150(30)	8(18)	15(19)	36(16)
O(46)	60(8)	30(6)	49(7)	13(5)	10(6)	-11(5)	N(76)	60(10)	42(8)	54(9)	20(7)	24(8)	5(7)	C(178)	61(14)	75(16)	85(17)	13(13)	21(12)	-14(12)	C(179)	110(20)	100(20)	53(14)	-7(14)	25(14)	-19(18)
C(127)	35(9)	37(9)	74(13)	-1(8)	12(8)	5(7)	O(54)	42(6)	28(5)	53(7)	6(5)	-5(5)	8(4)	N(81)	82(15)	85(15)	82(14)	-17(12)	-10(12)	3(12)	C(165)	110(20)	62(15)	90(20)	-5(14)	-25(18)	22(16)
C(118)	43(9)	34(8)	41(8)	1(7)	6(7)	2(7)	O(72)	82(11)	84(12)	47(9)	22(8)	10(8)	-1(9)	C(132)	27(7)	56(10)	30(8)	2(7)	-1(6)	-7(6)	C(151)	69(16)	65(15)	120(20)	-7(15)	6(15)	24(13)
C(131)	40(9)	38(9)	62(11)	-14(8)	-23(8)	-6(7)	Cl(32)	300(20)	96(7)	111(7)	51(6)	33(10)	69(10)	O(49)	52(7)	54(8)	45(7)	6(6)	-6(6)	12(6)	N(79)	77(13)	64(12)	119(18)	-11(12)	28(13)	5(11)
O(47)	42(6)	34(6)	61(7)	19(5)	-7(6)	0(5)	C(106)	73(13)	50(11)	40(10)	11(8)	3(9)	-9(9)	Na(6)	49(11)	58(12)	34(10)	-9(9)	13(8)	-15(10)	C(147)	75(16)	81(18)	88(19)	20(15)	-11(14)	29(14)
Cl(31)	286(19)	74(5)	127(9)	39(6)	72(10)	7(8)	C(128)	43(10)	57(12)	66(13)	-11(10)	-4(9)	-1(8)	C(125)	39(9)	32(8)	58(11)	7(7)	15(8)	-4(6)	O(65)	120(20)	90(17)	250(40)	-50(20)	100(20)	-29(15)
O(62)	83(12)	67(10)	75(11)	-2(9)	24(9)	-2(9)	C(135)	48(10)	44(9)	43(9)	-8(7)	-4(8)	-9(8)	C(190)	93(18)	49(12)	55(13)	-2(9)	14(12)	16(11)	C(161)	71(15)	76(15)	55(13)	12(11)	17(11)	2(12)
O(51)	37(6)	40(6)	37(6)	-11(4)	6(4)	1(4)	C(177)	84(17)	65(14)	56(13)	0(10)	19(12)	-12(12)	C(93)	94(18)	53(12)	48(11)	4(9)	7(11)	4(12)	Na(5)	61(8)	122(14)	71(9)	-21(9)	13(7)	16(9)
C(133)	47(9)	42(9)	25(7)	-3(6)	2(6)	9(7)	C(124)	49(10)	49(10)	57(11)	15(8)	6(8)	-4(8)	C(110)	82(15)	38(9)	63(12)	0(8)	20(11)	-9(9)	C(166)	90(20)	80(20)	250(60)	-20(30)	-40(30)	28(19)

X線結晶構造解析データ

O(64)	90(14)	85(13)	71(12)	3(10)	4(10)	10(11)	Cl(35)	101(8)	350(30)	81(6)	-44(10)	-11(5)	16(11)	Ru(1)	O(46)	2.031(11)	C(177) C(180)	1.57(4)	Cl(13) C(99)	1.710(14)	C(163) C(166)	1.51(3)
C(181)	84(17)	55(12)	45(11)	10(9)	-7(10)	2(11)	Cl(37)	137(10)	137(11)	330(30)	-116(14)	-77(14)	-2(8)	Ru(1)	O(54)	2.028(11)	C(124) C(121)	1.52(3)	Cl(15) C(101)	1.707(13)	N(81) C(176)	1.42(4)
O(61)	111(19)	95(17)	130(20)	-18(15)	48(17)	8(14)	Cl(36)	118(10)	410(30)	179(14)	-163(19)	-31(10)	-33(15)	Ru(1)	O(42)	2.072(13)	C(175) O(68)	1.36(4)	Cl(41) C(186)	1.730(19)	N(81) C(174)	1.47(4)
O(55)	30(5)	36(5)	48(6)	1(5)	-2(5)	0(5)	O(69)	104(18)	96(17)	210(30)	30(20)	40(20)	40(15)	Ru(1)	O(50)	2.048(12)	C(175) O(67)	1.24(4)	Cl(39) C(184)	1.739(15)	N(81) C(167)	1.31(4)
C(111)	47(9)	28(7)	71(12)	2(7)	-3(9)	1(8)	C(168)	89(18)	160(30)	50(13)	-31(16)	-1(13)	25(19)	Ru(2)	Cl(8)	2.387(10)	C(175) C(176)	1.48(4)	Cl(11) C(87)	1.675(17)	O(49) C(104)	1.21(2)
O(50)	33(5)	43(6)	36(6)	-2(5)	-2(4)	-2(4)	C(169)	120(20)	180(30)	53(15)	10(18)	5(16)	50(20)	Ru(2)	O(43)	2.060(13)	C(97) O(48)	1.21(3)	O(53) C(118)	1.27(2)	C(190) C(189)	1.51(4)
C(119)	43(9)	36(8)	42(9)	4(7)	-6(7)	9(7)	C(170)	90(20)	180(30)	61(15)	-20(20)	4(14)	20(20)	Ru(2)	O(47)	2.090(11)	C(122) C(121)	1.56(3)	Cl(9) C(85)	1.690(18)	C(190) N(82)	1.50(3)
C(96)	54(12)	78(15)	54(12)	2(10)	24(9)	4(10)	C(171)	110(20)	240(40)	69(17)	-80(20)	-21(17)	-10(30)	Ru(2)	O(51)	2.042(11)	N(80) C(162)	1.47(4)	Cl(40) C(185)	1.737(16)	C(190) C(191)	1.49(4)
C(120)	47(10)	41(9)	47(10)	6(7)	2(7)	-1(7)	C(172)	110(20)	230(40)	90(20)	-80(30)	-10(20)	10(30)	Ru(2)	O(55)	2.048(11)	N(80) C(153)	1.30(4)	Cl(38) C(183)	1.71(2)	C(93) C(95)	1.49(4)
C(121)	48(9)	38(8)	36(8)	7(6)	-1(7)	8(7)	C(173)	110(20)	140(30)	75(18)	-30(18)	-4(17)	0(20)	Ru(4)	O(58)	2.2837	N(80) C(160)	1.27(5)	O(43) C(91)	1.28(2)	C(93) C(96)	1.52(3)
O(48)	111(15)	60(9)	53(9)	8(7)	-21(9)	28(9)	O(70)	101(14)	66(11)	77(12)	-15(9)	3(10)	-7(10)	Ru(4)	Ru(3)	2.298(3)	Cl(27) C(142)	1.681(18)	Cl(26) C(141)	1.740(19)	O(73) C(181)	1.27(4)
C(104)	44(9)	59(11)	34(8)	-1(8)	12(7)	-1(8)	C(174)	90(18)	71(16)	87(17)	-34(14)	-3(14)	8(14)	Ru(4)	O(72)	1.97(2)	C(126) C(125)	1.49(3)	Cl(29) C(144)	1.76(2)	N(75) C(83)	1.47(3)
C(134)	33(7)	30(7)	44(8)	-8(6)	-13(6)	-8(6)	C(191)	57(13)	56(13)	95(18)	-5(12)	13(12)	-10(10)	Ru(4)	O(68)	1.98(2)	C(84) C(85)	1.3900	Cl(33) C(158)	1.80(2)	C(123) C(121)	1.52(3)
C(130)	56(11)	51(10)	54(11)	-9(9)	-8(9)	2(9)	C(192)	120(30)	40(11)	110(20)	11(13)	60(20)	5(14)	Ru(4)	O(64)	1.95(2)	C(84) C(89)	1.3900	O(57) C(132)	1.21(2)	C(152) C(149)	1.42(3)
C(83)	82(15)	60(13)	42(10)	-15(9)	-14(10)	-13(11)	C(167)	110(20)	160(30)	72(16)	20(20)	-29(18)	30(20)	Ru(4)	O(60)	2.03(2)	C(84) C(83)	1.48(3)	O(52) C(111)	1.24(2)	C(129) C(130)	1.44(3)
C(108)	82(18)	73(16)	69(16)	4(13)	19(13)	9(13)	O(66)	81(12)	62(9)	73(11)	7(8)	-4(9)	-8(8)	Ru(3)	Cl(25)	2.436(9)	C(85) C(86)	1.3900	Cl(10) C(86)	1.648(14)	C(154) C(155)	1.3900
O(63)	84(12)	86(12)	69(11)	13(10)	23(10)	24(10)	C(160)	130(20)	82(17)	63(14)	8(13)	5(15)	-43(17)	Ru(3)	O(71)	2.045(18)	C(86) C(87)	1.3900	O(46) C(105)	1.21(3)	C(154) C(159)	1.3900
C(137)	45(9)	45(9)	40(9)	3(7)	-4(7)	-1(7)	O(60)	97(13)	75(11)	65(10)	22(9)	12(10)	7(10)	Ru(3)	O(67)	2.025(18)	C(87) C(88)	1.3900	C(127) C(128)	1.37(3)	C(154) C(153)	1.44(4)
C(105)	62(12)	61(11)	24(8)	-13(7)	0(7)	5(9)	C(140)	74(15)	101(19)	80(16)	-30(14)	26(13)	19(14)	Ru(3)	O(59)	2.059(19)	C(88) C(89)	1.3900	C(127) C(126)	1.38(2)	C(155) C(156)	1.3900
C(189)	93(18)	72(15)	48(12)	16(11)	15(12)	21(13)	C(141)	86(19)	150(30)	90(20)	-60(20)	4(17)	20(20)	Ru(3)	O(63)	1.99(2)	Cl(28) C(143)	1.67(2)	C(118) N(77)	1.35(2)	C(155) Cl(30)	1.69(2)
C(187)	120(20)	58(13)	51(12)	-1(10)	30(13)	16(14)	C(142)	140(30)	130(30)	110(30)	0(20)	0(20)	40(30)	Cl(19)	C(115)	1.707(11)	C(107) C(110)	1.56(4)	C(118) C(117)	1.458(19)	C(156) C(157)	1.3900
C(186)	110(19)	58(12)	52(12)	18(10)	30(12)	-3(12)	C(143)	150(30)	140(30)	120(30)	-10(20)	50(20)	50(20)	Cl(17)	C(113)	1.752(11)	C(107) C(109)	1.53(3)	C(131) C(126)	1.41(3)	C(157) C(158)	1.3900
C(185)	140(20)	91(18)	43(12)	2(12)	23(15)	4(18)	C(144)	90(20)	82(18)	120(20)	13(17)	28(17)	9(15)	Cl(20)	C(116)	1.726(11)	C(107) C(108)	1.63(3)	C(131) C(132)	1.52(2)	C(158) C(159)	1.3900
C(184)	130(20)	69(15)	55(13)	8(11)	-20(14)	14(15)	C(145)	90(17)	68(14)	95(18)	-13(14)	13(14)	19(14)	Cl(24)	C(130)	1.68(2)	C(92) C(91)	1.45(3)	C(131) C(130)	1.37(3)	C(159) C(160)	1.47(4)
C(183)	120(20)	66(15)	55(13)	-13(11)	-16(14)	16(15)	C(149)	85(17)	59(13)	120(20)	33(15)	-16(16)	11(12)	Cl(18)	C(114)	1.723(10)	C(92) C(93)	1.61(3)	O(47) C(105)	1.24(3)	C(162) C(161)	1.53(4)
C(182)	140(20)	99(19)	39(11)	12(12)	11(14)	62(18)	C(150)	120(20)	90(20)	150(40)	-20(20)	-50(20)	32(19)	Cl(21)	C(127)	1.70(2)	C(92) N(75)	1.44(3)	Cl(31) C(156)	1.684(16)	C(139) N(79)	1.41(4)
N(82)	63(12)	63(11)	86(15)	-16(10)	19(10)	1(9)								Cl(22)	C(128)	1.75(2)	O(59) C(147)	1.33(3)	O(62) C(146)	1.29(4)	C(139) O(61)	1.22(4)
C(188)	56(13)	64(14)	80(16)	12(12)	9(11)	2(11)	Table 4 Bond Lengths for RuTC-fin.							Cl(16)	C(102)	1.743(13)	C(91) O(42)	1.25(2)	O(51) C(119)	1.31(2)	C(139) C(140)	1.47(3)
C(176)	83(17)	67(14)	54(13)	-8(10)	11(11)	-2(12)	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å		Cl(14)	C(100)	1.693(10)	C(163) C(164)	1.52(3)	C(133) O(54)	1.28(2)	O(44) C(83)	1.18(3)
C(180)	120(20)	71(16)	52(13)	-2(11)	29(14)	-40(16)	Ru(1)	Ru(2)	2.2973(18)	C(177) C(179)			1.58(5)	Cl(23)	C(129)	1.73(2)	C(163) C(162)	1.48(5)	C(133) O(55)	1.26(2)	C(193) C(191)	1.53(4)
Cl(34)	159(12)	280(20)	92(7)	-8(10)	-19(7)	95(14)	Ru(1)	Cl(7)	2.500(7)	C(177) C(176)			1.54(3)	Cl(12)	C(88)	1.744(16)	C(163) C(165)	1.52(3)	C(133) C(134)	1.50(2)	C(153) O(65)	1.29(5)

X 線結晶構造解析データ

C(98) C(103)	1.3900 C(148) N(79)	1.38(4) N(76) C(106)	1.46(3) C(172) C(173)	1.3900 O(43) Ru(2) Ru(1)	89.2(4) C(191) C(190) N(82)	117(2) O(71) Ru(3) Cl(25)	89.5(5) C(158) C(159) C(160)	130(2)		
C(98) C(99)	1.3900 C(148) C(147)	1.55(4) N(76) C(97)	1.35(3) C(173) C(174)	1.46(4) O(43) Ru(2) Cl(8)	87.7(4) C(94) C(93) C(92)	108.7(19) O(71) Ru(3) O(59)	89.6(7) N(80) C(162) C(163)	110(2)		
C(98) C(97)	1.51(3) C(148) C(149)	1.56(4) N(76) C(104)	1.41(3) O(70) C(174)	1.26(4) O(43) Ru(2) O(47)	90.6(6) C(94) C(93) C(96)	116(2) O(67) Ru(3) Ru(4)	89.0(5) N(80) C(162) C(161)	108(3)		
C(103) C(102)	1.3900 C(151) C(149)	1.42(3) O(72) C(189)	1.29(3) C(191) C(192)	1.53(4) O(47) Ru(2) Ru(1)	89.5(4) C(95) C(93) C(94)	107(2) O(67) Ru(3) Cl(25)	93.8(5) C(163) C(162) C(161)	118(2)		
C(103) C(104)	1.50(2) C(147) O(60)	1.24(4) Cl(32) C(157)	1.75(3) O(66) C(160)	1.24(4) O(47) Ru(2) Cl(8)	91.0(5) C(95) C(93) C(92)	107(2) O(67) Ru(3) O(71)	91.0(7) N(79) C(139) C(140)	103(2)		
C(102) C(101)	1.3900 C(161) O(64)	1.36(3) C(106) C(107)	1.57(3) C(140) C(141)	1.3900 O(51) Ru(2) Ru(1)	89.9(3) C(95) C(93) C(96)	108(2) O(67) Ru(3) O(59)	177.4(8) O(61) C(139) N(79)	127(3)		
C(101) C(100)	1.3900 C(161) O(63)	1.26(4) C(106) C(105)	1.51(3) C(140) C(145)	1.3900 O(51) Ru(2) Cl(8)	93.3(4) C(96) C(93) C(92)	110.1(19) O(59) Ru(3) Ru(4)	88.4(6) O(61) C(139) C(140)	130(3)		
C(100) C(99)	1.3900 C(181) C(182)	1.41(3) C(128) C(129)	1.39(4) C(141) C(142)	1.3900 O(51) Ru(2) O(43)	178.9(5) C(91) O(42) Ru(1)	119.1(12) O(59) Ru(3) Cl(25)	88.7(6) N(80) C(153) C(154)	111(3)		
C(138) C(135)	1.53(3) C(181) N(82)	1.32(3) C(135) C(136)	1.53(3) C(142) C(143)	1.3900 O(51) Ru(2) O(47)	89.9(5) C(90) N(75) C(92)	125.1(18) O(63) Ru(3) Ru(4)	88.6(6) O(65) C(153) N(80)	131(4)		
C(194) C(191)	1.60(4) O(50) C(119)	1.26(2) C(135) C(134)	1.53(3) C(143) C(144)	1.3900 O(51) Ru(2) O(55)	89.9(5) C(90) N(75) C(83)	111.8(19) O(63) Ru(3) Cl(25)	91.6(7) O(65) C(153) C(154)	118(3)		
O(56) C(125)	1.16(2) C(119) C(120)	1.50(3) C(135) C(137)	1.51(2) C(144) C(145)	1.3900 O(55) Ru(2) Ru(1)	90.0(3) C(92) N(75) C(83)	121.5(18) O(63) Ru(3) O(71)	178.6(8) N(79) C(148) C(147)	106(3)		
O(74) C(188)	1.33(4) C(120) C(121)	1.56(3) C(177) C(178)	1.55(3) C(149) C(150)	1.42(3) O(55) Ru(2) Cl(8)	89.5(4) C(128) C(129) Cl(23)	122.0(17) O(63) Ru(3) O(67)	89.9(8) N(79) C(148) C(149)	121(3)		
C(146) N(79)	1.33(4) C(187) C(186)	1.3900		O(55) Ru(2) O(43)	89.6(5) C(128) C(129) C(130)	120(2) O(63) Ru(3) O(59)	89.5(7) C(147) C(148) C(149)	107(3)		
C(146) C(145)	1.50(4) C(187) C(182)	1.3900	Table 5 Bond Angles for RuTC-fin.		O(55) Ru(2) O(47)	179.5(5) C(130) C(129) Cl(23)	118(2) C(91) O(43) Ru(2)	118.7(12) C(146) N(79) C(139)	114(3)	
C(94) C(93)	1.52(4) C(187) C(188)	1.48(3) Atom Atom Atom	Angle°	Atom Atom Atom	Angle°	O(58) Ru(4) Ru(3)	176.6(9) C(155) C(154) C(159)	120.0 C(105) O(46) Ru(1)	117.7(13) C(146) N(79) C(148)	126(3)
C(90) O(45)	1.19(3) C(186) C(185)	1.3900 Ru(2) Ru(1) Cl(7)	179.9(3) C(162) C(163) C(165)	118(3) O(72) Ru(4) O(58)	87.7(10) C(155) C(154) C(153)	139(2) C(128) C(127) Cl(21)	121.9(16) C(148) N(79) C(139)	120(3)		
C(90) C(89)	1.53(2) C(185) C(184)	1.3900 O(46) Ru(1) Ru(2)	88.6(4) C(162) C(163) C(166)	110(3) O(72) Ru(4) Ru(3)	89.4(5) C(159) C(154) C(153)	101(2) C(128) C(127) C(126)	117(2) O(59) C(147) C(148)	113(3)		
C(90) N(75)	1.37(3) C(184) C(183)	1.3900 O(46) Ru(1) Cl(7)	91.3(5) C(165) C(163) C(164)	114(3) O(72) Ru(4) O(68)	90.9(8) C(154) C(155) Cl(30)	118.1(16) C(126) C(127) Cl(21)	120.8(17) O(60) C(147) O(59)	123(2)		
O(71) C(189)	1.33(3) C(183) C(182)	1.3900 O(46) Ru(1) O(42)	90.6(5) C(166) C(163) C(164)	104(3) O(72) Ru(4) O(60)	90.3(9) C(156) C(155) C(154)	120.0 O(53) C(118) N(77)	124.4(16) O(60) C(147) C(148)	124(2)		
N(77) C(111)	1.41(3) N(82) C(188)	1.37(3) O(46) Ru(1) O(50)	89.3(5) C(166) C(163) C(165)	104(3) O(68) Ru(4) O(58)	87.5(9) C(156) C(155) Cl(30)	121.8(16) O(53) C(118) C(117)	127.5(15) O(64) C(161) C(162)	119(2)		
N(77) C(120)	1.44(2) Cl(34) C(169)	1.73(3) O(54) Ru(1) Ru(2)	88.9(4) C(176) N(81) C(174)	121(3) O(68) Ru(4) Ru(3)	90.9(5) C(155) C(156) Cl(31)	117.8(18) N(77) C(118) C(117)	108.1(14) O(63) C(161) C(162)	122(2)		
N(78) C(132)	1.40(2) Cl(35) C(170)	1.64(2) O(54) Ru(1) Cl(7)	91.2(4) C(167) N(81) C(176)	131(3) O(68) Ru(4) O(60)	178.3(9) C(157) C(156) Cl(31)	122.2(18) C(126) C(131) C(132)	106.2(14) O(63) C(161) O(64)	119(3)		
N(78) C(125)	1.42(2) Cl(37) C(172)	1.85(3) O(54) Ru(1) O(46)	177.4(5) C(167) N(81) C(174)	108(3) O(64) Ru(4) O(58)	92.6(11) C(157) C(156) C(155)	120.0 C(130) C(131) C(126)	123.6(18) C(161) O(64) Ru(4)	119.7(19)		
N(78) C(134)	1.444(19) Cl(36) C(171)	1.63(3) O(54) Ru(1) O(42)	90.1(5) O(57) C(132) C(131)	126.5(16) O(64) Ru(4) Ru(3)	90.3(6) C(156) C(157) Cl(32)	120.0(16) C(130) C(131) C(132)	130(2) O(73) C(181) C(182)	127(2)		
C(112) C(117)	1.3900 O(69) C(167)	1.37(6) O(54) Ru(1) O(50)	90.0(5) O(57) C(132) N(78)	125.9(15) O(64) Ru(4) O(72)	179.3(9) C(156) C(157) C(158)	120.0 C(105) O(47) Ru(2)	113.1(13) O(73) C(181) N(82)	124(3)		
C(112) C(113)	1.3900 C(168) C(169)	1.3900 O(42) Ru(1) Ru(2)	88.9(4) N(78) C(132) C(131)	107.4(15) O(64) Ru(4) O(68)	89.7(8) C(158) C(157) Cl(32)	119.2(16) C(119) O(51) Ru(2)	117.2(11) N(82) C(181) C(182)	108(2)		
C(112) C(111)	1.48(2) C(168) C(173)	1.3900 O(42) Ru(1) Cl(7)	91.2(4) O(56) C(125) N(78)	124.6(18) O(64) Ru(4) O(60)	89.1(9) C(157) C(158) Cl(33)	118.2(14) O(54) C(133) C(134)	115.5(14) C(133) O(55) Ru(2)	116.7(11)		
C(117) C(116)	1.3900 C(168) C(167)	1.40(5) O(50) Ru(1) Ru(2)	89.7(3) O(56) C(125) C(126)	128.8(16) O(60) Ru(4) O(58)	91.4(9) C(159) C(158) Cl(33)	121.7(14) O(55) C(133) O(54)	125.7(16) O(52) C(111) N(77)	124.9(18)		
C(116) C(115)	1.3900 C(169) C(170)	1.3900 O(50) Ru(1) Cl(7)	90.3(4) N(78) C(125) C(126)	106.6(15) O(60) Ru(4) Ru(3)	90.3(5) C(159) C(158) C(157)	120.0 O(55) C(133) C(134)	118.6(16) O(52) C(111) C(112)	129.2(19)		
C(115) C(114)	1.3900 C(170) C(171)	1.3900 O(50) Ru(1) O(42)	178.5(5) N(82) C(190) C(189)	106(2) Ru(4) Ru(3) Cl(25)	177.2(2) C(154) C(159) C(160)	109(2) C(103) C(98) C(99)	120.0 N(77) C(111) C(112)	105.9(13)		
C(114) C(113)	1.3900 C(171) C(172)	1.3900 Ru(1) Ru(2) Cl(8)	176.8(3) C(191) C(190) C(189)	116(2) O(71) Ru(3) Ru(4)	90.2(4) C(158) C(159) C(154)	120.0 C(103) C(98) C(97)	108.3(11) C(119) O(50) Ru(1)	118.2(11)		

X 線結晶構造解析データ

C(99) C(98) C(97)	131.5(11) O(51) C(119) C(120)	116.2(16) C(113) C(112) C(111)	132.9(11) C(186) C(187) C(182)	120.0 C(137) C(135) C(136)	108.8(16) C(170) C(169) Cl(34)	122(2) C(86) C(87) Cl(11)	121.6(12) C(141) C(140) C(145)	120.0								
C(98) C(103) C(104)	108.2(11) O(50) C(119) O(51)	125.0(16) C(112) C(117) C(118)	107.9(10) C(186) C(187) C(188)	136.3(16) C(137) C(135) C(134)	109.0(15) C(170) C(169) C(168)	120.0 C(88) C(87) Cl(11)	118.3(12) C(145) C(140) C(139)	109.8(17)								
C(102) C(103) C(98)	120.0 O(50) C(119) C(120)	118.8(16) C(116) C(117) C(118)	132.1(10) C(182) C(187) C(188)	103.7(16) C(178) C(177) C(179)	114(2) C(169) C(170) Cl(35)	123(2) C(88) C(87) C(86)	120.0 C(140) C(141) Cl(26)	121.0(15)								
C(102) C(103) C(104)	131.8(11) N(77) C(120) C(119)	108.7(15) C(116) C(117) C(112)	120.0 C(187) C(186) Cl(41)	118.1(11) C(178) C(177) C(180)	107(2) C(171) C(170) Cl(35)	117(2) C(87) C(88) Cl(12)	121.8(10) C(142) C(141) Cl(26)	118.9(15)								
C(103) C(102) Cl(16)	119.4(8) N(77) C(120) C(121)	111.9(15) C(117) C(116) Cl(20)	121.6(7) C(187) C(186) C(185)	120.0 C(176) C(177) C(178)	110(2) C(171) C(170) C(169)	120.0 C(87) C(88) C(89)	120.0 C(142) C(141) C(140)	120.0								
C(103) C(102) C(101)	120.0 C(119) C(120) C(121)	116.4(16) C(117) C(116) C(115)	120.0 C(185) C(186) Cl(41)	121.9(11) C(176) C(177) C(179)	109(2) C(170) C(171) Cl(36)	113(2) C(89) C(88) Cl(12)	118.2(10) C(141) C(142) Cl(27)	122.2(18)								
C(101) C(102) Cl(16)	120.6(8) C(124) C(121) C(122)	108.6(16) C(115) C(116) Cl(20)	118.4(7) C(186) C(185) Cl(40)	117.2(12) C(176) C(177) C(180)	108(2) C(170) C(171) C(172)	120.0 C(84) C(89) C(90)	108.1(13) C(141) C(142) C(143)	120.0								
C(102) C(101) Cl(15)	119.7(9) C(124) C(121) C(123)	111.0(17) C(116) C(115) Cl(19)	121.7(8) C(184) C(185) Cl(40)	122.8(12) C(180) C(177) C(179)	110(2) C(172) C(171) Cl(36)	127(2) C(88) C(89) C(90)	131.9(13) C(143) C(142) Cl(27)	117.6(18)								
C(100) C(101) Cl(15)	120.3(9) C(124) C(121) C(120)	112.4(16) C(116) C(115) C(114)	120.0 C(184) C(185) C(186)	120.0 O(68) C(175) C(176)	114(3) C(171) C(172) Cl(37)	117.9(18) C(88) C(89) C(84)	120.0 C(142) C(143) Cl(28)	121.0(16)								
C(100) C(101) C(102)	120.0 C(122) C(121) C(120)	108.9(15) C(114) C(115) Cl(19)	118.3(8) C(185) C(184) Cl(39)	117.3(13) O(67) C(175) O(68)	123(3) C(171) C(172) C(173)	120.0 C(106) C(107) C(108)	107.9(19) C(142) C(143) C(144)	120.0								
C(101) C(100) Cl(14)	121.0(10) C(123) C(121) C(122)	105.9(17) C(115) C(114) Cl(18)	122.2(8) C(185) C(184) C(183)	120.0 O(67) C(175) C(176)	122(3) C(173) C(172) Cl(37)	121.5(17) C(110) C(107) C(106)	111.7(18) C(144) C(143) Cl(28)	119.0(16)								
C(101) C(100) C(99)	120.0 C(123) C(121) C(120)	109.8(16) C(115) C(114) C(113)	120.0 C(183) C(184) Cl(39)	122.7(13) C(175) O(68) Ru(4)	116.6(18) C(168) C(173) C(174)	113(2) C(110) C(107) C(108)	113(2) C(143) C(144) Cl(29)	122.7(14)								
C(99) C(100) Cl(14)	119.0(10) N(76) C(104) C(103)	103.1(16) C(113) C(114) Cl(18)	117.8(8) C(184) C(183) Cl(38)	119.2(12) N(76) C(97) C(98)	104.0(17) C(172) C(173) C(168)	120.0 C(109) C(107) C(106)	108(2) C(145) C(144) Cl(29)	117.2(14)								
C(98) C(99) Cl(13)	118.8(9) O(49) C(104) C(103)	130.0(16) C(112) C(113) Cl(17)	118.1(8) C(182) C(183) Cl(38)	120.8(12) O(48) C(97) C(98)	128.7(19) C(172) C(173) C(174)	126(2) C(109) C(107) C(110)	113.3(19) C(145) C(144) C(143)	120.0								
C(100) C(99) Cl(13)	121.2(9) O(49) C(104) N(76)	126.9(18) C(114) C(113) Cl(17)	121.8(8) C(182) C(183) C(184)	120.0 O(48) C(97) N(76)	127(2) C(173) C(174) N(81)	101(3) C(109) C(107) C(108)	103(2) C(140) C(145) C(146)	105.5(17)								
C(100) C(99) C(98)	120.0 C(133) C(134) C(135)	120.5(15) C(114) C(113) C(112)	120.0 C(187) C(182) C(181)	109.2(17) C(153) N(80) C(162)	121(3) O(70) C(174) N(81)	123(3) C(91) C(92) C(93)	115.1(17) C(144) C(145) C(146)	134.5(17)								
O(62) C(146) N(79)	131(3) N(78) C(134) C(133)	107.3(13) C(97) N(76) C(106)	124.4(19) C(183) C(182) C(181)	130.4(17) C(160) N(80) C(162)	125(3) O(70) C(174) C(173)	135(3) N(75) C(92) C(91)	108.7(16) C(144) C(145) C(140)	120.0								
O(62) C(146) C(145)	122(3) N(78) C(134) C(135)	113.7(13) C(97) N(76) C(104)	115.9(18) C(183) C(182) C(187)	120.0 C(160) N(80) C(153)	113(3) C(190) C(191) C(194)	117(2) N(75) C(92) C(93)	113.7(18) C(152) C(149) C(148)	111(3)								
N(79) C(146) C(145)	107(2) C(131) C(130) Cl(24)	123.5(18) C(104) N(76) C(106)	119.7(17) C(181) N(82) C(190)	127(2) C(127) C(126) C(131)	120.2(17) C(190) C(191) C(193)	110(2) C(147) O(59) Ru(3)	118.4(18) C(152) C(149) C(151)	114(4)								
O(45) C(90) C(89)	128.8(19) C(131) C(130) C(129)	115(2) C(133) O(54) Ru(1)	118.4(10) C(181) N(82) C(188)	111(2) C(127) C(126) C(125)	130.9(17) C(190) C(191) C(192)	109(2) O(43) C(91) C(92)	115.9(17) C(152) C(149) C(150)	106(3)								
O(45) C(90) N(75)	125(2) C(129) C(130) Cl(24)	121.1(18) C(189) O(72) Ru(4)	122.4(16) C(188) N(82) C(190)	122(2) C(131) C(126) C(125)	109.0(13) C(193) C(191) C(194)	106(2) O(42) C(91) O(43)	124.0(18) C(151) C(149) C(148)	112(2)								
N(75) C(90) C(89)	105.9(17) N(75) C(83) C(84)	104.8(18) N(76) C(106) C(107)	112.8(17) O(74) C(188) C(187)	124(2) C(175) O(67) Ru(3)	119(2) C(193) C(191) C(192)	107(2) O(42) C(91) C(92)	120.0(17) C(151) C(149) C(150)	107(3)								
C(189) O(71) Ru(3)	116.8(18) O(44) C(83) C(84)	131(2) N(76) C(106) C(105)	113.0(16) O(74) C(188) N(82)	129(3) C(85) C(84) C(89)	120.0 C(192) C(191) C(194)	107(3) C(162) C(163) C(164)	106(2) C(150) C(149) C(148)	108(3)								
C(118) N(77) C(111)	110.8(14) O(44) C(83) N(75)	124(2) C(105) C(106) C(107)	117.1(19) N(82) C(188) C(187)	107(2) C(85) C(84) C(83)	130.8(13) N(81) C(167) O(69)	124(4)										
C(118) N(77) C(120)	125.5(15) C(161) O(63) Ru(3)	122.0(18) C(127) C(128) Cl(22)	118.9(18) C(175) C(176) C(177)	122(3) C(89) C(84) C(83)	108.9(13) N(81) C(167) C(168)	116(4)	Table 6 Torsion Angles for RuTC-fin.									
C(111) N(77) C(120)	123.4(15) O(46) C(105) O(47)	131(2) C(127) C(128) C(129)	123.7(19) N(81) C(176) C(177)	116(2) C(84) C(85) Cl(9)	120.6(12) O(69) C(167) C(168)	120(3)	A	B	C	D	Angle°	A	B	C	D	Angle°
C(132) N(78) C(125)	110.3(14) O(46) C(105) C(106)	116(2) C(129) C(128) Cl(22)	117.3(16) N(81) C(176) C(175)	106(2) C(86) C(85) Cl(9)	119.4(12) N(80) C(160) C(159)	105(2)	Ru(1)	O(46)	C(105)	O(47)	5(3)	O(73)	C(181)	C(182)	C(183)	5(3)
C(132) N(78) C(134)	123.8(14) O(47) C(105) C(106)	113.0(18) C(136) C(135) C(138)	107.4(16) C(169) C(168) C(173)	120.0 C(86) C(85) C(84)	120.0 O(66) C(160) N(80)	129(3)	Ru(1)	O(46)	C(105)	C(106)	175.4(12)	O(73)	C(181)	N(82)	C(190)	2(4)
C(125) N(78) C(134)	124.8(15) O(71) C(189) C(190)	118(2) C(136) C(135) C(134)	110.7(15) C(169) C(168) C(167)	139(3) C(85) C(86) Cl(10)	118.9(14) O(66) C(160) C(159)	126(4)	Ru(1)	O(50)	C(119)	O(51)	0(2)	O(73)	C(181)	N(82)	C(188)	179(2)
C(117) C(112) C(113)	120.0 O(72) C(189) O(71)	121(3) C(134) C(135) C(138)	112.4(16) C(173) C(168) C(167)	101(3) C(85) C(86) C(87)	120.0 C(147) O(60) Ru(4)	120.0(17)	Ru(1)	O(50)	C(119)	C(120)	177.2(12)	N(75)	C(90)	C(89)	C(84)	-1.4(19)
C(117) C(112) C(111)	107.0(11) O(72) C(189) C(190)	121(2) C(137) C(135) C(138)	108.4(16) C(168) C(169) Cl(34)	118(2) C(87) C(86) Cl(10)	120.8(14) C(141) C(140) C(139)	129.7(17)	Ru(2)	O(43)	C(91)	C(92)	-178.8(12)	N(75)	C(90)	C(89)	C(88)	178.2(15)

X 線結晶構造解析データ

Ru(2) O(43) C(91) O(42)	4(2) N(75) C(92) C(91) O(43)	51(2) Cl(15) C(101) C(100) Cl(14)	3.2(13) C(162) C(161) O(64) Ru(4)	175(2) C(118) N(77) C(111) O(52)	-174(2) C(147) C(148) N(79) C(139)	-137(3) C(101) C(100) C(99) C(98)	0.0 C(104) N(76) C(106) C(107)	-93(2)
Ru(2) O(47) C(105) O(46)	-5(3) N(75) C(92) C(91) O(42)	-131.2(18) Cl(15) C(101) C(100) C(99)	-178.4(14) C(162) C(161) O(63) Ru(3)	-176(2) C(118) N(77) C(111) C(112)	6(2) C(147) C(148) C(149) C(152)	63(4) C(99) C(98) C(103) C(102)	0.0 C(104) N(76) C(106) C(105)	43(3)
Ru(2) O(47) C(105) C(106)	-176.0(12) N(75) C(92) C(93) C(94)	-177.8(19) Cl(41) C(186) C(185) Cl(40)	3.8(14) C(139) C(140) C(141) Cl(26)	-14(3) C(118) N(77) C(120) C(119)	39(2) C(147) C(148) C(149) C(151)	-65(3) C(99) C(98) C(103) C(104)	-178.8(14) C(104) N(76) C(97) C(98)	6(3)
Ru(2) O(51) C(119) O(50)	-1(2) N(75) C(92) C(93) C(95)	-63(3) Cl(41) C(186) C(185) C(184)	-177.4(14) C(139) C(140) C(141) C(142)	171(3) C(118) N(77) C(120) C(121)	-91(2) C(147) C(148) C(149) C(150)	178(3) C(99) C(98) C(97) N(76)	178.5(13) C(104) N(76) C(97) O(48)	179(2)
Ru(2) O(51) C(119) C(120)	-178.6(11) N(75) C(92) C(93) C(96)	54(3) Cl(39) C(184) C(183) Cl(38)	-5.4(16) C(139) C(140) C(145) C(146)	7(3) C(118) C(117) C(116) Cl(20)	-1.4(17) C(166) C(163) C(162) N(80)	-175(3) C(99) C(98) C(97) O(48)	5(4) C(134) C(133) O(54) Ru(1)	176.7(10)
Ru(4) O(72) C(189) O(71)	-2(3) C(164) C(163) C(162) N(80)	-63(3) Cl(39) C(184) C(183) C(182)	176.5(16) C(139) C(140) C(145) C(144)	-172(3) C(118) C(117) C(116) C(115)	177.6(17) C(166) C(163) C(162) C(161)	60(4) C(138) C(135) C(134) C(133)	-62(2) C(134) C(133) O(55) Ru(2)	-178.1(11)
Ru(4) O(72) C(189) C(190)	175.1(17) C(164) C(163) C(162) C(161)	173(3) Cl(11) C(87) C(88) Cl(12)	3.6(18) Cl(30) C(155) C(156) Cl(31)	8(2) C(131) C(126) C(125) O(56)	177.7(19) O(64) C(161) O(63) Ru(3)	5(3) C(138) C(135) C(134) N(78)	68(2) C(134) N(78) C(132) O(57)	9(3)
Ru(3) O(71) C(189) O(72)	0(3) C(154) C(155) C(156) Cl(31)	-177(2) Cl(11) C(87) C(88) C(89)	-177.4(18) Cl(30) C(155) C(156) C(157)	-175(2) C(131) C(126) C(125) N(78)	-1.6(19) C(181) N(82) C(188) O(74)	179(3) C(90) N(75) C(83) C(84)	6(2) C(134) N(78) C(132) C(131)	-175.3(15)
Ru(3) O(71) C(189) C(190)	-176.8(17) C(154) C(155) C(156) C(157)	0.0 O(53) C(118) N(77) C(111)	175.6(18) C(153) N(80) C(162) C(163)	96(4) Cl(31) C(156) C(157) Cl(32)	7(2) C(181) N(82) C(188) C(187)	1(3) C(90) N(75) C(83) O(44)	-172(2) C(134) N(78) C(125) O(56)	-6(3)
Ru(3) O(59) C(147) C(148)	-179(2) C(154) C(159) C(160) N(80)	-5(3) O(53) C(118) N(77) C(120)	2(3) C(153) N(80) C(162) C(161)	-134(3) Cl(31) C(156) C(157) C(158)	177(2) O(61) C(139) N(79) C(146)	-176(4) N(77) C(118) C(117) C(112)	4.3(16) C(134) N(78) C(125) C(126)	173.6(15)
Ru(3) O(59) C(147) O(60)	4(4) C(154) C(159) C(160) O(66)	173(3) O(53) C(118) C(117) C(112)	-177.6(17) C(153) N(80) C(160) C(159)	-3(4) O(62) C(146) N(79) C(139)	179(4) O(61) C(139) N(79) C(148)	-1(6) N(77) C(118) C(117) C(116)	-173.5(11) C(130) C(131) C(126) C(127)	-2(3)
Cl(19) C(115) C(114) Cl(18)	1.3(11) C(155) C(154) C(159) C(158)	0.0 O(53) C(118) C(117) C(116)	5(3) C(153) N(80) C(160) O(66)	179(4) O(62) C(146) N(79) C(148)	5(7) O(61) C(139) C(140) C(141)	1(6) N(77) C(120) C(121) C(124)	64(2) C(130) C(131) C(126) C(125)	176.9(18)
Cl(19) C(115) C(114) C(113)	179.2(11) C(155) C(154) C(159) C(160)	-173(2) Cl(9) C(85) C(86) Cl(10)	-7.4(19) C(153) C(154) C(155) C(156)	176(4) O(62) C(146) C(145) C(140)	176(3) O(61) C(139) C(140) C(145)	172(4) N(77) C(120) C(121) C(122)	-175.2(15) C(130) C(131) C(132) O(57)	2(3)
Cl(20) C(116) C(115) Cl(19)	-0.2(11) C(155) C(154) C(153) N(80)	172(2) Cl(9) C(85) C(86) C(87)	179(2) C(153) C(154) C(155) Cl(30)	-9(4) O(62) C(146) C(145) C(144)	-4(5) O(55) C(133) O(54) Ru(1)	-7(2) N(77) C(120) C(121) C(123)	-60(2) C(130) C(131) C(132) N(78)	-174(2)
Cl(20) C(116) C(115) C(114)	179.0(10) C(155) C(154) C(153) O(65)	-5(6) Cl(40) C(185) C(184) Cl(39)	2.1(15) C(153) C(154) C(159) C(158)	-177(3) O(51) C(119) C(120) N(77)	53(2) O(55) C(133) C(134) N(78)	50(2) C(112) C(117) C(116) Cl(20)	-179.0(11) C(83) C(84) C(85) Cl(9)	-6(2)
Cl(18) C(114) C(113) Cl(17)	2.0(11) C(155) C(156) C(157) Cl(32)	-170(2) Cl(40) C(185) C(184) C(183)	178.7(15) C(153) C(154) C(159) C(160)	10(3) O(51) C(119) C(120) C(121)	-179.3(14) O(55) C(133) C(134) C(135)	-178.1(15) C(112) C(117) C(116) C(115)	0.0 C(83) C(84) C(85) C(86)	173(2)
Cl(18) C(114) C(113) C(112)	178.0(11) C(155) C(156) C(157) C(158)	0.0 Cl(38) C(183) C(182) C(181)	-6(2) C(148) C(147) O(60) Ru(4)	178(3) C(98) C(103) C(102) Cl(16)	179.0(14) C(111) N(77) C(120) C(119)	-134.1(17) C(117) C(118) N(77) C(111)	-6(2) C(83) C(84) C(89) C(90)	4.9(18)
Cl(21) C(127) C(128) Cl(22)	-4(3) C(156) C(157) C(158) Cl(33)	-176(2) Cl(38) C(183) C(182) C(187)	-178.0(16) C(179) C(177) C(176) C(175)	174(3) C(98) C(103) C(102) C(101)	0.0 C(111) N(77) C(120) C(121)	96(2) C(117) C(118) N(77) C(120)	-179.9(15) C(83) C(84) C(89) C(88)	-174.7(19)
Cl(21) C(127) C(128) C(129)	-179.9(19) C(156) C(157) C(158) C(159)	0.0 O(43) C(91) O(42) Ru(1)	-4(2) C(179) C(177) C(176) N(81)	-56(3) C(98) C(103) C(104) N(76)	-2.8(17) C(111) C(112) C(117) C(118)	-0.9(14) C(117) C(112) C(113) Cl(17)	176.2(11) O(63) C(161) O(64) Ru(4)	-6(3)
Cl(21) C(127) C(126) C(131)	-176.7(14) C(157) C(158) C(159) C(154)	0.0 Cl(26) C(141) C(142) Cl(27)	0(2) C(165) C(163) C(162) N(80)	66(3) C(98) C(103) C(104) O(49)	177.6(19) C(111) C(112) C(117) C(116)	177.2(14) C(117) C(112) C(113) C(114)	0.0 C(137) C(135) C(134) C(133)	59(2)
Cl(21) C(127) C(126) C(125)	5(3) C(157) C(158) C(159) C(160)	171(3) Cl(26) C(141) C(142) C(143)	-176(2) C(165) C(163) C(162) C(161)	-58(4) C(103) C(98) C(99) Cl(13)	177.8(12) C(111) C(112) C(113) Cl(17)	-0.2(17) C(117) C(112) C(111) O(52)	177(2) C(137) C(135) C(134) N(78)	-172.0(15)
Cl(22) C(128) C(129) Cl(23)	4(3) C(158) C(159) C(160) N(80)	-177(2) Cl(29) C(144) C(145) C(146)	3(4) N(79) C(146) C(145) C(140)	-5(3) C(103) C(98) C(99) C(100)	0.0 C(111) C(112) C(113) C(114)	-176.4(18) C(117) C(112) C(111) N(77)	-2.7(16) C(105) C(106) C(107) C(110)	-67(2)
Cl(22) C(128) C(129) C(130)	178.6(17) C(158) C(159) C(160) O(66)	1(5) Cl(29) C(144) C(145) C(140)	-177(2) N(79) C(146) C(145) C(144)	175(2) C(103) C(98) C(97) N(76)	-7(2) O(50) C(119) C(120) N(77)	-124.0(17) C(117) C(116) C(115) Cl(19)	-179.2(11) C(105) C(106) C(107) C(109)	168.2(19)
Cl(16) C(102) C(101) Cl(15)	-0.5(13) C(159) C(154) C(155) C(156)	0.0 Cl(33) C(158) C(159) C(154)	176(2) N(79) C(139) C(140) C(141)	-179(2) C(103) C(98) C(97) O(48)	179(3) O(50) C(119) C(120) C(121)	3(2) C(117) C(116) C(115) C(114)	0.0 C(105) C(106) C(107) C(108)	58(2)
Cl(16) C(102) C(101) C(100)	-178.9(14) C(159) C(154) C(155) Cl(30)	176(2) Cl(33) C(158) C(159) C(160)	-12(3) N(79) C(139) C(140) C(145)	-7(3) C(103) C(102) C(101) Cl(15)	178.4(14) C(119) C(120) C(121) C(124)	-61(2) C(116) C(115) C(114) Cl(18)	-178.0(11) C(189) C(190) N(82) C(181)	-136(3)
Cl(14) C(100) C(99) Cl(13)	0.7(13) C(159) C(154) C(153) N(80)	-12(4) Cl(10) C(86) C(87) Cl(11)	3.8(19) N(79) C(148) C(147) O(59)	51(4) C(103) C(102) C(101) C(100)	0.0 C(119) C(120) C(121) C(122)	59(2) C(116) C(115) C(114) C(113)	0.0 C(189) C(190) N(82) C(188)	48(3)
Cl(14) C(100) C(99) C(98)	178.4(13) C(159) C(154) C(153) O(65)	171(4) Cl(10) C(86) C(87) C(88)	-174(2) N(79) C(148) C(147) O(60)	-131(4) C(102) C(103) C(104) N(76)	178.6(13) C(119) C(120) C(121) C(123)	174.5(16) C(115) C(114) C(113) Cl(17)	-176.1(11) C(189) C(190) C(191) C(194)	-59(3)
Cl(23) C(129) C(130) Cl(24)	-1(3) C(162) N(80) C(153) C(154)	180(3) C(127) C(128) C(129) Cl(23)	180.0(18) N(79) C(148) C(149) C(152)	-176(3) C(102) C(103) C(104) O(49)	-1(3) C(120) N(77) C(111) O(52)	0(3) C(115) C(114) C(113) C(112)	0.0 C(189) C(190) C(191) C(193)	180(2)
Cl(23) C(129) C(130) C(131)	179.0(17) C(162) N(80) C(153) O(65)	-4(7) C(127) C(128) C(129) C(130)	-5(4) N(79) C(148) C(149) C(151)	56(4) C(102) C(101) C(100) Cl(14)	-178.4(13) C(120) N(77) C(111) C(112)	179.4(15) C(113) C(112) C(117) C(118)	-178.1(13) C(189) C(190) C(191) C(192)	62(3)
Cl(12) C(88) C(89) C(90)	-1(2) C(162) N(80) C(160) C(159)	-173(3) C(127) C(126) C(125) O(56)	-4(3) N(79) C(148) C(149) C(150)	-61(4) C(102) C(101) C(100) C(99)	0.0 C(104) C(103) C(102) Cl(16)	-2.6(19) C(113) C(112) C(117) C(116)	0.0 C(187) C(186) C(185) Cl(40)	-178.8(14)
Cl(12) C(88) C(89) C(84)	179.0(16) C(162) N(80) C(160) O(66)	9(6) C(127) C(126) C(125) N(78)	177.1(17) C(147) C(148) N(79) C(146)	36(5) C(101) C(100) C(99) Cl(13)	-177.8(13) C(104) C(103) C(102) C(101)	178.5(18) C(113) C(112) C(111) O(52)	-6(3) C(187) C(186) C(185) C(184)	0.0

X 線結晶構造解析データ

C(113) C(112) C(111) N(77)	174.0(11)	C(186) C(187) C(182) C(181)	-173.6(17)	O(97) N(76) C(104) O(49)	178(2)	C(176) N(81) C(167) O(69)	5(7)	C(89) C(90) N(75) C(83)	-3(2)	C(173) C(168) C(167) O(69)	174(4)	C(125) N(78) C(132) C(131)	-7(2)	C(143) C(144) C(145) C(146)	-180(3)	
N(76) C(106) C(107) C(110)	67(2)	C(186) C(187) C(182) C(183)	0.0	O(45) C(90) C(89) C(84)	179(2)	C(176) N(81) C(167) C(168)	-169(3)	C(89) C(84) C(85) Cl(9)	-179(2)	C(174) N(81) C(176) C(177)	-88(3)	C(125) N(78) C(134) C(133)	-127.6(17)	C(143) C(144) C(145) C(140)	0.0	
N(76) C(106) C(107) C(109)	-58(2)	C(186) C(187) C(188) O(74)	-2(4)	O(45) C(90) C(89) C(88)	-1(3)	C(180) C(177) C(176) C(175)	55(4)	C(89) C(84) C(85) C(86)	0.0	C(174) N(81) C(176) C(175)	50(4)	C(125) N(78) C(134) C(135)	97(2)	C(145) C(146) N(79) C(139)	0(4)	
N(76) C(106) C(107) C(108)	-168.6(18)	C(186) C(187) C(188) N(82)	176.4(17)	O(45) C(90) N(75) C(92)	11(3)	C(180) C(177) C(176) N(81)	-175(2)	C(89) C(84) C(83) N(75)	-6(2)	C(174) N(81) C(167) O(69)	-179(4)	C(190) N(82) C(188) O(74)	-4(4)	C(145) C(146) N(79) C(148)	-173(3)	
N(76) C(106) C(105) O(46)	-129(2)	C(186) C(185) C(184) Cl(39)	-176.7(15)	O(45) C(90) N(75) C(83)	177(2)	Cl(34) C(169) C(170) Cl(35)	-1(2)	C(89) C(84) C(83) O(44)	171(3)	C(174) N(81) C(167) C(168)	8(5)	C(190) N(82) C(188) C(187)	178(2)	C(145) C(140) C(141) Cl(26)	176(2)	
N(76) C(106) C(105) O(47)	44(2)	C(186) C(185) C(184) C(183)	0.0	N(80) C(162) C(161) O(64)	-129(3)	Cl(34) C(169) C(170) C(171)	177(2)	Cl(28) C(143) C(144) Cl(29)	-6(2)	C(191) C(190) C(189) O(71)	175(2)	C(93) C(92) C(91) O(43)	-179.9(16)	C(145) C(140) C(141) C(142)	0.0	
O(54) C(133) O(55) Ru(2)	6(2)	C(185) C(184) C(183) Cl(38)	178.1(16)	N(80) C(162) C(161) O(63)	52(4)	Cl(35) C(170) C(171) Cl(36)	0.1(19)	Cl(28) C(143) C(144) C(145)	177(3)	C(191) C(190) C(189) O(72)	-2(4)	C(93) C(92) C(91) O(42)	-2(3)	C(149) C(148) N(79) C(146)	-86(4)	
O(54) C(133) C(134) N(78)	-133.9(15)	C(185) C(184) C(183) C(182)	0.0	Cl(27) C(142) C(143) Cl(28)	7(2)	Cl(35) C(170) C(171) C(172)	178.3(19)	C(107) C(106) C(105) O(46)	5(3)	C(191) C(190) N(82) C(181)	92(3)	C(93) C(92) N(75) C(90)	-96(2)	C(149) C(148) N(79) C(139)	100(4)	
O(54) C(133) C(134) C(135)	-2(2)	C(184) C(183) C(182) C(181)	172(2)	Cl(27) C(142) C(143) C(144)	-176(2)	Cl(37) C(172) C(173) C(168)	-171(2)	C(107) C(106) C(105) O(47)	177.3(18)	C(191) C(190) N(82) C(188)	-84(3)	C(93) C(92) N(75) C(83)	99(2)	C(149) C(148) C(147) O(59)	-179(3)	
Cl(32) C(157) C(158) Cl(33)	-6.5(19)	C(184) C(183) C(182) C(187)	0.0	C(126) C(127) C(128) Cl(22)	178.9(14)	Cl(37) C(172) C(173) C(174)	-1(3)	C(92) C(91) O(42) Ru(1)	178.2(13)	C(167) N(81) C(176) C(177)	88(5)	O(73) C(181) C(182) C(187)	177(2)	C(149) C(148) C(147) O(60)	-1(5)	
Cl(32) C(157) C(158) C(159)	170(2)	C(182) C(181) N(82) C(190)	-173(2)	C(126) C(127) C(128) C(129)	3(3)	Cl(36) C(171) C(172) Cl(37)	-11(2)	C(92) N(75) C(83) C(84)	172.0(18)	C(167) N(81) C(176) C(175)	-135(4)	Table 7 Hydrogen Atom Coordinates (Å×10 ⁴) and Isotropic Displacement Parameters (Å ² ×10 ³) for RuTC-fin.				
C(106) N(76) C(97) C(98)	-176.9(18)	C(182) C(181) N(82) C(188)	4(3)	C(126) C(131) C(132) O(57)	-178.6(18)	Cl(36) C(171) C(172) C(173)	178(2)	C(92) N(75) C(83) O(44)	-6(4)	C(167) N(81) C(174) C(173)	0(4)					
C(106) N(76) C(97) O(48)	-3(4)	C(182) C(187) C(186) Cl(41)	177.5(14)	C(126) C(131) C(132) N(78)	6(2)	C(168) C(169) C(170) Cl(35)	-178(2)	O(59) C(147) O(60) Ru(4)	-5(4)	C(167) N(81) C(174) O(70)	172(4)	Atomx y z U(eq)				
C(106) N(76) C(104) C(103)	-179.7(17)	C(182) C(187) C(186) C(185)	0.0	C(126) C(131) C(130) Cl(24)	179.0(15)	C(168) C(169) C(170) C(171)	0.0	C(91) C(92) C(93) C(94)	56(3)	C(167) C(168) C(169) Cl(34)	-3(4)					
C(106) N(76) C(104) O(49)	0(3)	C(182) C(187) C(188) O(74)	176(2)	C(126) C(131) C(130) C(129)	0(3)	C(168) C(173) C(174) N(81)	-8(3)	C(91) C(92) C(93) C(95)	171(2)	C(167) C(168) C(169) C(170)	175(4)	H(58A)	7325.59	7773.98	1337.69	195
C(128) C(127) C(126) C(131)	1(3)	C(182) C(187) C(188) N(82)	-5(2)	O(67) C(175) O(68) Ru(4)	-10(4)	C(168) C(173) C(174) O(70)	-179(3)	C(91) C(92) C(93) C(96)	-72(2)	C(167) C(168) C(173) C(172)	-176(3)	H(58B)	7250.87	7420.46	1282.37	195
C(128) C(127) C(126) C(125)	-177.7(18)	N(82) C(190) C(189) O(71)	43(3)	O(67) C(175) C(176) C(177)	-174(3)	C(169) C(168) C(173) C(172)	0.0	C(91) C(92) N(75) C(90)	33(3)	C(167) C(168) C(173) C(174)	12(3)	H(13A)	5885.13	6210.34	2910.26	72
C(128) C(129) C(130) Cl(24)	-175.8(18)	N(82) C(190) C(189) O(72)	-134(3)	O(67) C(175) C(176) N(81)	52(4)	C(169) C(168) C(173) C(174)	-172(2)	C(91) C(92) N(75) C(83)	-131.1(19)	C(160) N(80) C(162) C(163)	-96(4)	H(13B)	5957.01	6624.81	2847.59	72
C(128) C(129) C(130) C(131)	4(3)	N(82) C(190) C(191) C(194)	67(3)	C(84) C(85) C(86) Cl(10)	174(2)	C(169) C(168) C(167) N(81)	173(2)	C(163) C(162) C(161) O(64)	-3(4)	C(160) N(80) C(162) C(161)	34(4)	H(13C)	5599.77	6446.42	2701.17	72
C(136) C(135) C(134) C(133)	178.2(15)	N(82) C(190) C(191) C(193)	-53(3)	C(84) C(85) C(86) C(87)	0.0	C(169) C(168) C(167) O(69)	-1(6)	C(163) C(162) C(161) O(63)	178(3)	C(160) N(80) C(153) C(154)	10(5)	H(19A)	6932.83	6311.06	631.26	99
C(136) C(135) C(134) N(78)	-52(2)	N(82) C(190) C(191) C(192)	-171(3)	C(85) C(84) C(89) C(90)	179.6(17)	C(169) C(170) C(171) Cl(36)	-178(2)	C(178) C(177) C(176) C(175)	-61(4)	C(160) N(80) C(153) O(65)	-174(5)	H(19B)	6803.13	6493.37	992.94	99
O(68) C(175) O(67) Ru(3)	9(4)	N(82) C(181) C(182) C(187)	-8(2)	C(85) C(84) C(89) C(88)	0.0	C(169) C(170) C(171) C(172)	0.0	C(178) C(177) C(176) N(81)	70(3)	C(140) C(139) N(79) C(146)	4(4)	H(19C)	7057.24	6706.41	726.63	99
O(68) C(175) C(176) C(177)	-1(4)	N(82) C(181) C(182) C(183)	179.5(16)	C(85) C(84) C(83) N(75)	179.6(14)	C(170) C(171) C(172) Cl(37)	172(2)	C(132) C(131) C(126) C(127)	178.6(16)	C(140) C(139) N(79) C(148)	178(3)	H(94A)	5796.08	7009.75	1978.17	98
O(68) C(175) C(176) N(81)	-135(3)	C(188) C(187) C(186) Cl(41)	-4(2)	C(85) C(84) C(83) O(44)	-3(4)	C(170) C(171) C(172) C(173)	0.0	C(132) C(131) C(126) C(125)	-2.5(19)	C(140) C(141) C(142) Cl(27)	175(2)	H(94B)	5906	6778.88	1638.33	98
C(97) C(98) C(103) C(102)	-175.1(16)	C(188) C(187) C(186) C(185)	178(2)	C(85) C(86) C(87) Cl(11)	177.3(19)	C(171) C(172) C(173) C(168)	0.0	C(132) C(131) C(130) Cl(24)	-2(3)	C(140) C(141) C(142) C(143)	0.0	H(94C)	5554.19	6681.73	1856.65	98
C(97) C(98) C(103) C(104)	6.1(16)	C(188) C(187) C(182) C(181)	7.7(17)	C(85) C(86) C(87) C(88)	0.0	C(171) C(172) C(173) C(174)	170(3)	C(132) C(131) C(130) C(129)	179(2)	C(141) C(140) C(145) C(146)	180(3)	H(106)	5222.29	8675.76	2008.59	65
C(97) C(98) C(99) Cl(13)	-8(2)	C(188) C(187) C(182) C(183)	-178.7(17)	C(86) C(87) C(88) Cl(12)	-179.0(17)	C(172) C(173) C(174) N(81)	-179.2(18)	C(132) N(78) C(125) O(56)	-173.8(18)	C(141) C(140) C(145) C(144)	0.0	H(12A)	6016.41	7789.89	3629.2	77
C(97) C(98) C(99) C(100)	174(2)	C(176) C(175) O(68) Ru(4)	177(2)	C(86) C(87) C(88) C(89)	0.0	C(172) C(173) C(174) O(70)	10(5)	C(132) N(78) C(125) C(126)	5.5(19)	C(141) C(142) C(143) Cl(28)	-177(3)	H(12B)	5934.06	7783.23	4046.39	77
C(97) N(76) C(106) C(107)	90(3)	C(176) C(175) O(67) Ru(3)	-179(2)	C(87) C(88) C(89) C(90)	-180(2)	C(173) C(168) C(169) Cl(34)	-177.3(19)	C(132) N(78) C(134) C(133)	39(2)	C(141) C(142) C(143) C(144)	0.0	H(12C)	6284.33	7976.33	3901.84	77
C(97) N(76) C(106) C(105)	-134(2)	C(176) N(81) C(174) C(173)	177(2)	C(87) C(88) C(89) C(84)	0.0	C(173) C(168) C(169) C(170)	0.0	C(132) N(78) C(134) C(135)	-97(2)	C(142) C(143) C(144) Cl(29)	177(2)	H(13D)	5352.93	6033.56	3285.33	74
C(97) N(76) C(104) C(103)	-2(2)	C(176) N(81) C(174) O(70)	-11(5)	C(89) C(90) N(75) C(92)	-168.5(18)	C(173) C(168) C(167) N(81)	-12(4)	C(125) N(78) C(132) O(57)	177.4(18)	C(142) C(143) C(144) C(145)	0.0	H(13E)	5396.93	6223.91	3663.09	74

X 線結晶構造解析データ

H(13F)	5734.75	6050.15	3471.9	74H(148)	8047.17	6864.02	-18.34	127H(15G)	8753.09	6814.31	293.64	1802	Fixed Uiso			
H(12D)	6277.11	8525.24	3602.93	80H(17D)	5929.13	8856.55	1039.3	133H(15H)	8647.07	6581.9	633.67	180	At 1.2 times of			
H(12E)	5920.36	8750.11	3547.8	80H(17E)	6095.61	9013.53	680.81	133H(15I)	8476.79	6493.42	254.12	180	All C(H) groups			
H(12F)	5997.62	8410.63	3303.55	80H(17F)	5801.7	8706.69	662.24	133					At 1.5 times of			
H(92)	5002.15	7021.73	1798.81	58H(16D)	7897.37	8820.69	1222.42	132	Table 8 Atomic Occupancy for RuTC-fin.				All C(H,H,H) groups, All O(H,H) groups			
H(17A)	6187.75	8204.38	1261.25	111H(16E)	7608.21	8613.17	989.62	132	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	3. Restrained distances	
H(17B)	6371.82	7974.12	954.7	111H(16F)	7669.77	9029.78	930.27	132	Na(6)	0.3333	Na(5)	0.6667			C162-C164	
H(17C)	5962.65	8085.05	920.72	111H(15D)	8217.22	7328.64	810.37	126	Experimental						2.52 with sigma of 0.04	
H(190)	6348.3	6978.83	127.61	79H(15E)	8560.56	7354.86	560.76	126	Single crystals of C ₁₁₂ H ₈₂ Cl ₁₈ NaNaO ₁₃ Ru ₄ [RuTC-fin] were [I]. A suitable						C162-C166	
H(11A)	5871.7	9018.31	2624.44	92H(15F)	8558.5	7088.44	892.26	126	crystal was selected and [I] on a diffractometer. The crystal was kept at 100.00(10) K						2.52 with sigma of 0.04	
H(11B)	6208.77	8988.16	2366.86	92H(16G)	8355.2	8488.93	1111.53	205	during data collection. Using Olex2 [1], the structure was solved with the Unknown [2]						C148-C152	
H(11C)	6046.42	8638.49	2546.44	92H(16H)	8127.95	8208.97	886.04	205	structure solution program using Unknown and refined with the Unknown [3]						2.52 with sigma of 0.04	
H(12G)	5697.1	8340.03	4344.02	85H(16I)	8485.59	8372.28	723.89	205	refinement package using Unknown minimisation.						C148-C151	
H(12H)	5718.48	8706.28	4128.9	85H(96A)	5737.71	7609.78	1590.33	93							2.52 with sigma of 0.04	
H(12I)	6075.64	8506.81	4245.17	85H(96B)	5537.45	7566.42	1217.65	93	1. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. &						C166-C163 ≈ C165-C163 ≈ C164-C163	
H(15A)	7924.2	6530.79	485.69	231H(96C)	5909.47	7371.01	1283.14	93	Puschmann, H. (2009), J. Appl. Cryst. 42, 339-341.						with sigma of 0.02	
H(15B)	8108.75	6599.06	862.73	231H(120)	5327.36	8450.71	3674.14	54	2.						C149-C151 ≈ C149-C152	
H(15C)	7809.66	6866.1	720.9	231H(134)	5151.48	6784.94	3437.91	43	3.						with sigma of 0.02	
H(16A)	8515.25	8943.9	486.38	182H(10D)	5995.94	8336.02	1955.55	112	Crystal structure determination of [RuTC-fin]						C149-C152 ≈ C149-C151 ≈ C149-C150	
H(16B)	8452.8	9069.2	887.97	182H(10E)	6070.18	8653.8	1682.83	112	Crystal Data for C ₁₁₂ H ₈₂ Cl ₁₈ NaNaO ₁₃ Ru ₄ (M=3735.87 g/mol): cubic,						with sigma of 0.02	
H(16C)	8215.66	9232.47	574.95	182H(10F)	5694.67	8454.15	1679.59	112	space group P23 (no. 195), a= 37.6289(2) Å, V= 53280.0(8) Å ³ , Z= 12, T=						4. Uiso/Uaniso restraints and constraints	
H(10A)	5599.01	9098.67	1662.06	105H(13G)	6056.05	6610.82	3516.42	65	100.00(10) K, μ(CuKα)= 8.087 mm ⁻¹ , D _{calc} = 1.397 g/cm ³ , 144588 reflections						N81 ≈ C134 ≈ C135 ≈ C137 ≈ C136 ≈ C168 ≈ C169 ≈	
H(10B)	5919.9	9280.59	1873.75	105H(13H)	5723.92	6800.15	3702.76	65	measured (4.068° ≤ 2θ ≤ 154.344°), 36678 unique (R _{int} = 0.1056, R _σ = 0.0824) which						C170 ≈ C171 ≈ C172 ≈ C173 ≈ O70 ≈ C174 ≈ C167 ≈	
H(10C)	5521.39	9319.6	2017.08	105H(13I)	5896.37	6969.44	3352.79	65	were used in all calculations. The final R ₁ was 0.0926 (I > 2σ(I)) and wR ₂ was 0.2714 (all						O69: within 1.7Å with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within	
H(162)	8168.96	8572.04	209.71	103H(176)	6500.55	8654.63	327.98	82	data).						1.7Å	
H(19D)	6393.99	6205.74	313.55	105H(18A)	6682.95	8519.04	1227.32	121	Refinement model description						C133 ≈ C131 ≈ C132 ≈ N80 ≈ C154 ≈ C155 ≈ C156 ≈	
H(19E)	6053.67	6455.31	366.2	105H(18B)	6596.38	8907.79	1078.14	121	Number of restraints - 446, number of constraints - unknown.						C157 ≈ C158 ≈ C159 ≈ C130 ≈ C153 ≈ O65 ≈ O66 ≈	
H(19F)	6223.87	6254.56	700.27	105H(18C)	6849.4	8646.78	857.38	121	Details:						C160: within 1.7Å with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08	
H(95A)	5576.71	6800.21	1109.54	137H(19G)	6081.67	6851.87	836.13	139	1. Twinned data refinement						within 1.7Å	
H(95B)	5244.96	7061.26	1057.9	137H(19H)	6322.84	7178.64	709.88	139	Scales: 0.5704(19)						C84 ≈ C89 ≈ C88 ≈ C87 ≈ C86 ≈ C85: within 1.7Å with sigma	
H(95C)	5209.61	6719.49	1308.52	137H(19I)	6450.03	6932.73	1032.73	139	0.4296(19)						of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 1.7Å	
																C191 ≈ C192: within 1.7Å with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of

X 線結晶構造解析データ

0.08 within 1.7Å

C149 ≈ C150: within 1.7Å with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 1.7Å

C126 ≈ C129 ≈ O62 ≈ C146 ≈ C127 ≈ C128 ≈ C152 ≈

C139 ≈ C148 ≈ C151 ≈ N79 ≈ O61 ≈ C140 ≈ C141 ≈ C142

≈ C143 ≈ C144 ≈ C145 ≈ C149: within 1.7Å with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 1.7Å

C98 ≈ C103 ≈ C101 ≈ C100 ≈ C102 ≈ C99: within 1.7Å with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 1.7Å

C182 ≈ C187 ≈ C186 ≈ C185 ≈ C184 ≈ C183: within 1.7Å with sigma of 0.04 and sigma for terminal atoms of 0.08 within 1.7Å

5. Rigid body (RIGU) restraints

C149, C150

with sigma for 1-2 distances of 0.004 and sigma for 1-3 distances of 0.004

C103, C98, C99, C100, C101, C102

with sigma for 1-2 distances of 0.004 and sigma for 1-3 distances of 0.004

6. Others

Fixed Sof: Na6(0.33333) Na5(0.66667)

7.a Free rotating group:

Ru4(O58,H58A,H58B)

7.b Ternary CH refined with riding coordinates:

C106(H106), C92(H92), C190(H190), C162(H162), C148(H148), C120(H120), C134(H134), C176(H176)

7.c Me refined with riding coordinates:

C152(H15A,H15B,H15C), C179(H17D,H17E,H17F), C166(H16G,H16H,H16I), C150(H15G, H15H,H15I)

7.d Fitted hexagon refined as free rotating group:

C98(C103,C102,C101,C100,C99), C112(C117,C116,C115,C114,C113), C84(C85,C86,C87, C88,C89), C154(C155,C156,C157,C158,C159), C187(C186,C185,C184,C183,C182), C168(C169,C170,C171,C172,C173), C140(C141,C142,C143,C144,C145)

7.e Idealised Me refined as rotating group:

C138(H13A,H13B,H13C), C194(H19A,H19B,H19C), C94(H94A,H94B,H94C), C124(H12A, H12B,H12C), C136(H13D,H13E,H13F), C122(H12D,H12E,H12F), C178(H17A,H17B,H17C), C110(H11A,H11B,H11C), C123(H12G,H12H,H12I), C164(H16A,H16B,H16C), C109(H10A, H10B,H10C), C193(H19D,H19E,H19F), C95(H95A,H95B,H95C), C165(H16D,H16E,H16F), C151(H15D,H15E,H15F), C96(H96A,H96B,H96C), C108(H10D,H10E,H10F), C137(H13G, H13H,H13I), C180(H18A,H18B,H18C), C192(H19G,H19H,H19I)

This report has been created with Olex2, compiled on May 18 2018 14:05:52 for OlexSys. Please [let us know](#) if there are any errors or if you would like to have additional features.