

学位論文 博士（理学）

遷移金属触媒を用いた

多様な形式の不活性炭素-酸素結合切断を経る

炭素-炭素結合生成反応の開発と反応機構に関する研究

2013 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

荻原 陽平

目次

序論		1
本論		
第1章	ルテニウム触媒によるアルケニルエステルを用いた芳香族化合物の位置選択的 direct アルケニル化の反応機構に関する考察	
緒言		8
第1節	反応速度に関する検討	14
第2節	反応中間体の単離とその反応性	17
第3節	反応機構に関する考察	26
結言		28
第2章	ルテニウム触媒によるアルケニル炭酸エステルを用いた芳香族化合物の位置選択的 direct 官能基化反応の開発	
緒言		29
第1節	反応条件に関する検討	32
第2節	基質適用範囲に関する検討	33
第3節	反応機構に関する考察	35
結言		38
第3章	ピリジル基を持つアルキルエーテルの sp^3 炭素-酸素結合を利用したルテニウム触媒による有機ホウ素試薬とのカップリング反応の開発	
緒言		39
第1節	反応条件に関する検討	42
第2節	基質適用範囲に関する検討	44
第3節	反応機構に関する検討	47
第4節	推定反応機構	50
結言		52
第4章	様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体の合成とそれを用いたメチルエステルと有機ホウ素試薬とのカップリング反応によるケトン合成法の開発	
緒言		53
第1節	ヒドリドカルボニルルテニウム錯体の合成と構造的特徴	58
第2節	錯体の反応性	66

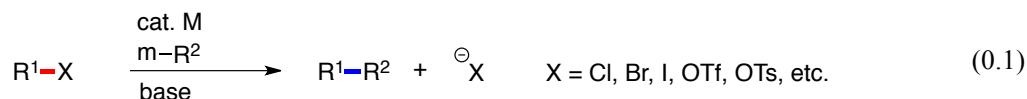
第3節	立体的に込み合った芳香族ケトンの炭素-水素結合のアリール化反応	73
結言		78
結論		79
実験項		
	General Information	82
	第1章 実験項	83
	第2章 実験項	118
	第3章 実験項	121
	第4章 実験項	133
引用文献		192
参考論文		199
謝辞		200

序論

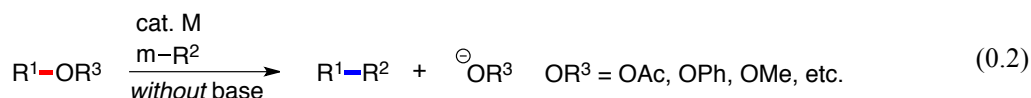
遷移金属錯体触媒を用いた分子変換反応は、従来法では困難または多段階を要する化合物の効率的な合成を可能にするため、有機合成化学における非常に重要な反応のひとつである。例えば有機分子中に遍在する炭素-水素結合に代表される不活性結合を、直接的かつ選択的に遷移金属触媒を用いて炭素-炭素結合へと変換する手法は、現在も盛んにその開発が行われている研究領域のひとつである¹。通常不活性な結合を選択的に炭素-炭素結合へと変換する場合、従来の方法論では対象とする結合の選択的な活性化と、それに伴うその他の官能基の保護・脱保護といった多段階を必要とする場合が多かった。これに対し、遷移金属錯体触媒による不活性結合の直接的な変換反応の場合、対象とする結合は特定の触媒系においてのみ反応点として機能し得るため、その他の官能基変換では損なわれる可能性が低く、多段階有機合成における後半の工程で炭素-炭素結合を形成する事が可能となる。従って、特定の結合に対して適切な遷移金属錯体を触媒として用いれば、従来法で必要とされた煩雑な合成ルートをより短工程で達成できることが期待されるだけでなく、反応に利用できる官能基選択の範囲が大きく広がり、多様な化合物をより効率的に合成する事が可能となり得る。

エステルやエーテルは有機分子中に広く含まれる官能基であり、これらの炭素-酸素結合を遷移金属触媒によって自在に反応点として利用する事ができれば、有機合成化学における方法論が飛躍的に増えることが期待できる。例えば、スルホン酸エステルの炭素-酸素結合は、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応における優れた反応点として、炭素-ハロゲン結合と並び、その発展に大きく貢献してきた^{2,3}。

しかしながら、これらの結合を反応に用いた従来のクロスカップリング反応の場合、反応の進行によって形式的に脱離するアニオンが強酸の共役塩基となるため、多くの場合塩基などの添加剤が必須であった(0.1)。

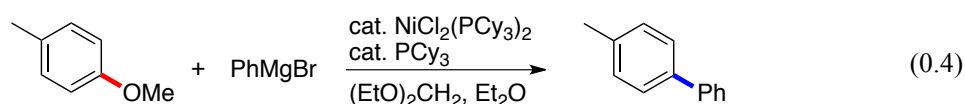
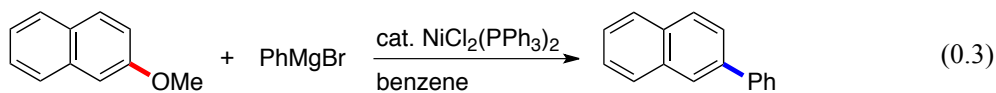


一方で、より反応性の低いエステルやエーテルの炭素-酸素結合をクロスカップリングの炭素-炭素結合生成反応における反応点として用いた場合、その脱離基は、カルボキシレートアニオンや、アルコキシドアニオンなど比較的弱い酸の共役塩基となる(0.2)。

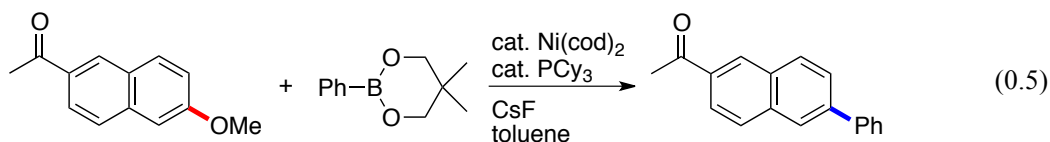


従って、従来法では用いることができなかった官能基を反応系中に共存させることが可能となり、基質一般性の拡大が期待される。これらの理由からも、不活性炭素-酸素結合を用いた遷移金属錯体による触媒的分子変換反応は有用であり、その開発は現在でも盛んに行われている²。

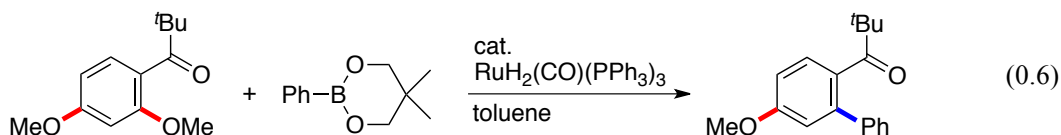
不活性炭素-酸素結合を利用した触媒的分子変換手法の例として、フェノール誘導体と有機金属試薬を用いたクロスカップリング反応が知られている。このタイプの反応の先駆的な例として、1979年、Wenkertらによって報告されたニッケル触媒によるアリールメチルエーテルと Grignard 試薬とのカップリング反応が挙げられる(0.3)⁴。その後 Dankwardt によって、ニッケル触媒を用いた Grignard 試薬との反応において特に PCy₃ が効果的な配位子となる事が報告された(0.4)⁵。



このニッケル/PCy₃ 触媒系は有機ホウ素試薬についても有効であることを茶谷、蔦巣らが見出している⁶。この反応は、カップリング剤として Grignard 試薬よりも反応性の低い有機ホウ素試薬を用いているため、ケトンなどの官能基を有する基質についてもそれらを損なう事無く炭素-炭素結合生成を行う事が可能である(0.5)。

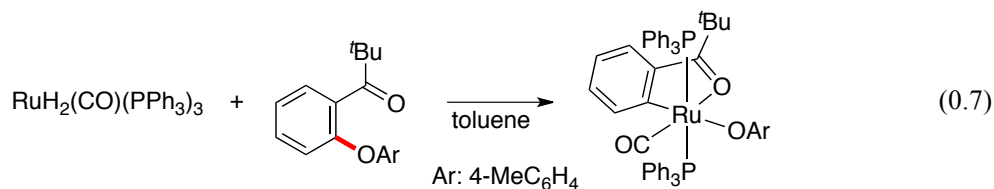


我々の研究グループでは、ルテニウム触媒によるオルト位にアシル基を持つフェノール誘導体の有機ホウ素化合物とのカップリング反応を報告している⁷。この反応では切断される芳香族炭素-酸素結合のオルト位にカルボニル基が必須であるため、キレーション効果を利用した結合切断が示唆されている(0.6)。



これらフェノール誘導体を用いた反応の多くは、芳香族炭素-酸素結合の遷移金属錯体への酸化的付加を経て進行していると考えられている。我々の研究グループは上の反応に関

連した化学量論反応を行い、5員環キレートを含むルテニウムアリーロキシ錯体の単離に成功している^{7b}。これは芳香族炭素-酸素結合の酸化的付加を直接観測した唯一の例である(0.7)。

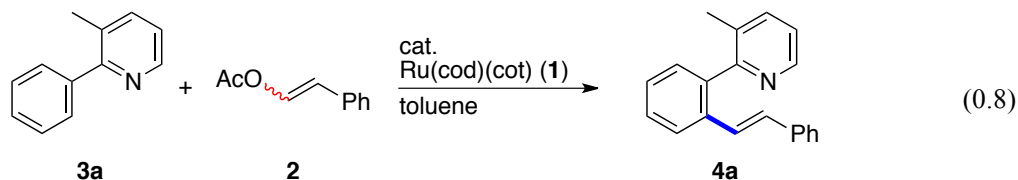


特定の触媒系でのみ活性化し得る不活性炭素-酸素結合の種類が増えれば、不活性炭素-酸素結合を利用した反応の有機合成化学における有用性は更に向上すると言える。しかし、このタイプの反応の多くはフェノール誘導体の芳香族炭素-酸素結合などに限られており、利用できる結合の種類やカップリング剤などに未だ制限が多い。

これらの背景のもと、著者はこれまであまり利用されてこなかったエステルやエーテルの不活性炭素-酸素結合を、触媒的炭素-炭素結合生成反応における反応点として用いる事を計画した。特に、それぞれの不活性炭素-酸素結合の切断過程に関する知見に基づき、適切な反応剤および触媒系の設計を行うことで、これらの触媒的変換が達成可能になると考えた。

本研究では、ルテニウム錯体による様々な炭素-酸素結合切断を経る触媒的炭素-炭素結合生成反応の開発とその機構解明、およびそれらを目的とした新規ルテニウム錯体の合成と構造の解析を行った。

第 1 章では、ルテニウム触媒によるアルケニルエステルを用いた芳香族化合物の直接アルケニル化の反応機構に関する考察について述べる。我々の研究グループは、Ru(cod)(cot) (1) 触媒によるアルケニルエステル **2** を用いた芳香族化合物 **3a** の位置選択的 direct アルケニル化反応を報告している(0.8)⁸。



この反応は、**2** のアルケニル炭素-酸素結合切断を含む新規な direct アルケニル化反応であるため、触媒サイクルの中に新規な素過程が含まれていることが期待される。従ってこの反応の機構解明は、新規反応開発の観点からも有用であると考えた。著者は、この反応の機構解明を目的として、化学量論反応による錯体化学的な検討、反応速度の解析、重水素標識実験などを行った。Ru(cod)(cod)触媒による **3a** と **2** を用いたアルケニル化に関して、その律速段階は、ルテニウム錯体上での 1,5-シクロオクタジエン(COD)と **2** との交換過程であり、**3a** の炭素-水素結合および **2** の炭素-酸素結合の切断は、それぞれ酸化的付加と β -アセトキシ脱離を経て進行している事が示唆された。また、触媒サイクルに含まれていると考えられるルテニウム錯体 **5a** および **6a** を単離し、その構造を明らかにした(Figure 0.1)。

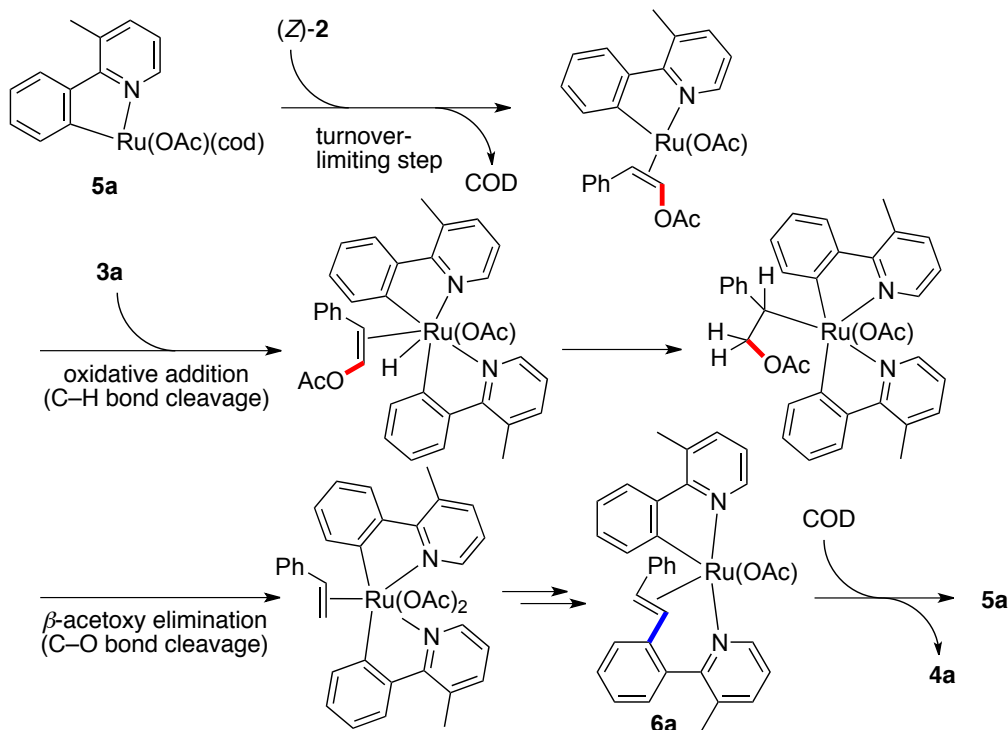
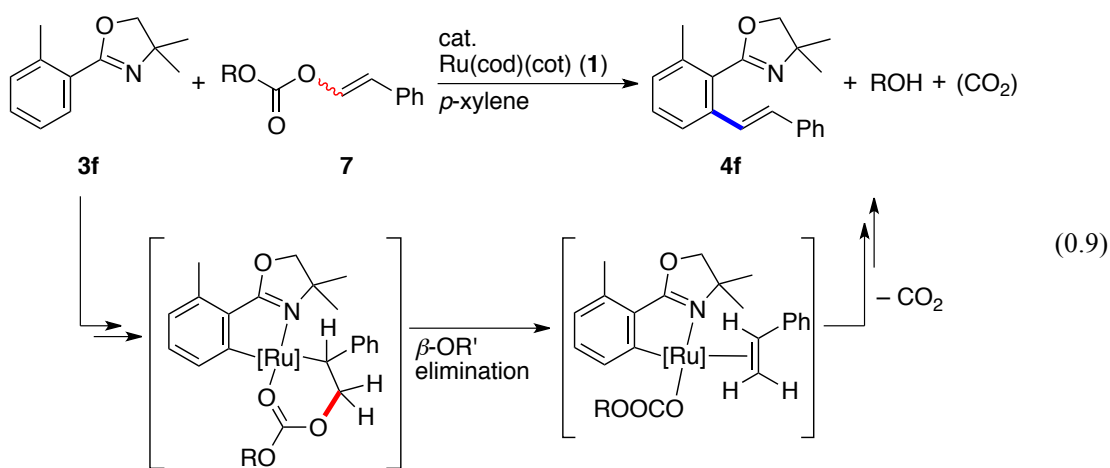
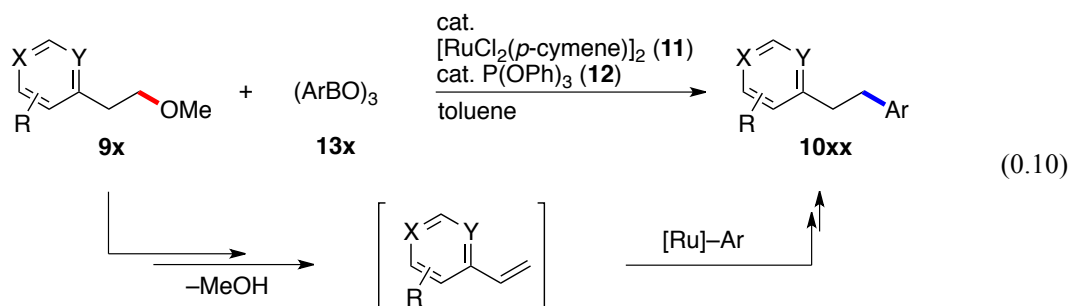


Figure 0.1. A plausible mechanism of the C–H alkenylation of **3a** with (Z)-**2**.

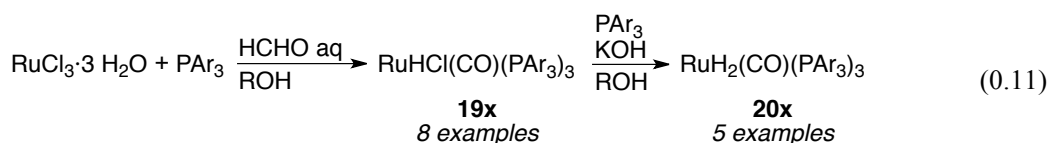
第 2 章では、ルテニウム触媒によるアルケニル炭酸エステルを用いた芳香族化合物の直接的官能基化反応の開発について述べる。アルケニルエステルを用いた芳香族化合物の直接的アルケニル化に関して、第 1 章ではその反応機構に関する考察を述べた。この中で、アルケニルアセテート **2** の炭素-酸素結合切断は β -アセトキシ脱離によって進行していると考えられる。著者は、アルケニルエステルに代えてアルケニル炭酸エステルを用いても、同様に β -酸素脱離を経てアルケニル化が進行すると考えた。その場合、副生成物はアルコールと二酸化炭素になるため、アルケニルエステルの場合と比べて、更に中性に近い条件でアルケニル化を行えることが期待できる。そこで、アルケニルエステルの反応において塩基の添加を必要としたオキサゾリン配向基を持つ芳香族化合物 **3f** と、アルケニル炭酸エステル **7** を用いて反応を行ったところ、添加剤を必要とせず効率的にアルケニル化が進行する事が分かった(0.9)。



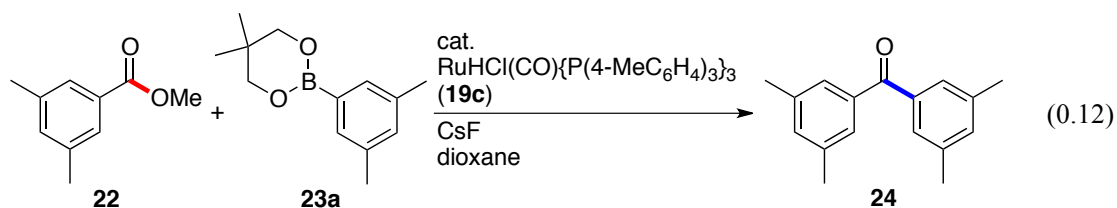
第 3 章では、ピリジル基を持つアルキルエーテルの炭素-酸素結合を利用したルテニウム触媒による有機ホウ素試薬とのカップリング反応について述べる。これまでにほとんど報告例の無い遷移金属触媒による不活性なエーテルの sp^3 炭素-酸素結合を利用した炭素-炭素結合生成反応に関して、著者は、基質の金属種への配位による活性化を利用することで、アルキルエーテルの sp^3 炭素-酸素結合が触媒的に炭素-炭素結合へと変換できると考えた。ルテニウム錯体 $[RuCl_2(p\text{-cymene})_2]$ (**11**) と $P(OPh)_3$ (**12**) を組み合わせた触媒系にメタノールを添加する事で、ピリジル基を配位性官能基として持つアルキルエーテル **9x** と有機ホウ素化合物とのカップリング反応が進行し、エーテルのアルコキシ基がアリール基へと変換されることを見出した。本反応はアルコキシ基が形式的な脱離基であるため、ハロゲンなどを用いる従来のクロスカップリング反応に必要な塩基の添加を必要としない。従って、ケトンやエステルといった塩基に敏感な官能基を持つアリール基なども導入可能であった(0.10)。



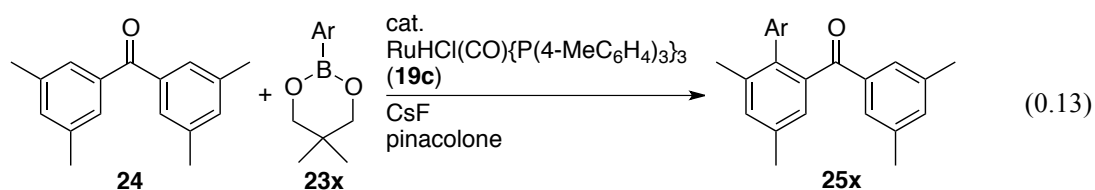
第4章では、メチルエステルのアシル炭素-酸素結合を利用した有機ホウ素化合物との反応によるケトン合成法の開発と、それを目的とした様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体の合成および、それらの構造と反応性の評価について述べる。単純な安息香酸メチル誘導体を、遷移金属触媒によって直接ケトンへと変換する手法はこれまで知られていなかった。一方、化学量論量における反応では、ルテニウムトリフェニルホスフィン錯体 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**)がアシル炭素-酸素結合の酸化的付加に対する活性を有することが知られている。このルテニウム錯体 **20a** およびその前駆体である $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**19a**) はいずれも様々な触媒的分子変換反応における高活性な触媒前駆体として知られているが、その多くはトリフェニルホスフィン錯体を用いた例に限られていた。著者は、まず様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**19x**)および $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**)の合成法の開発を行った。様々なトリアリールホスフィン(PAR_3)と塩化ルテニウムとの反応を、ホルムアルデヒド存在下、溶媒としてメタノールやエタノールを用いる事で、簡便に対応する $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**19x**)が得られた。また、この錯体と水酸化カリウムを反応させることにより、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**)へと変換できる事が分かった。本手法を用いることで、様々な置換基を有する新規トリアリールホスフィン錯体の合成を達成した(0.11)。



また、得られた錯体群を触媒として用い、安息香酸メチル誘導体 **22** と有機ホウ素試薬 **23a** とのカップリング反応についての検討を行ったところ、フッ化セシウム存在下、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**)を触媒として用いることで、対応するケトン **24** が生成することを見出した(0.12)。



次に、従来のトリフェニルホスフィン錯体 **20a** では反応性の乏しかった立体的に込み合った芳香族ケトン **24** の炭素-水素結合の直接的なアリール化反応に関して、特に RuHCl(CO){P(3-MeC₆H₄)₃}₃ (**19c**)を用いた場合に顕著な反応性の向上が見られた(0.13)。このような立体的に混雑した芳香族炭素-水素結合に対し、配向基によって位置選択的かつ効率的にアリール基を導入する触媒的手法は本反応が初めての例である。



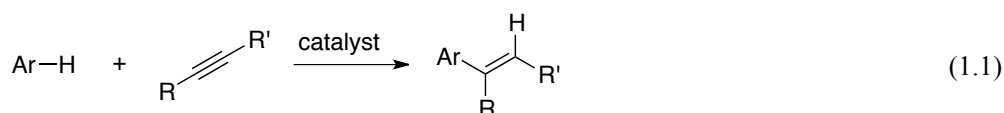
本論

第 1 章 ルテニウム触媒によるアルケニルエステルを用いた芳香族化合物の位置選択的 direct アルケニル化の反応機構に関する考察

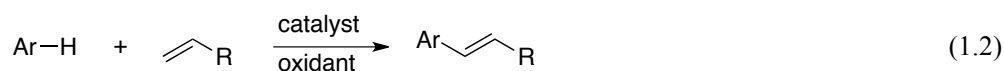
緒言

遷移金属触媒を用いた芳香族炭素-水素結合の direct アルケニル化反応は、一段階で様々な π 共役系を構築できるためその開発が盛んに行われている¹。これまでに報告されている direct アルケニル化反応は、大きく分けて次に示す 5 つのタイプに分類することができる。

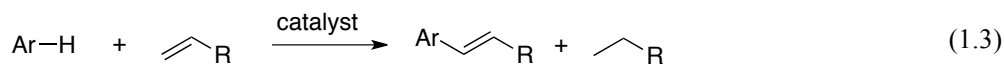
type 1) 炭素-水素結合のアルキン類への付加 (1.1)⁹



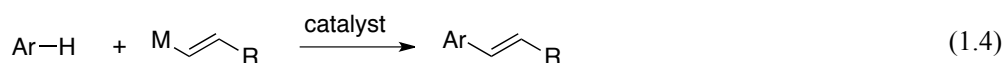
type 2) 炭素-水素結合とアルケン類との酸化的カップリング (1.2)¹⁰



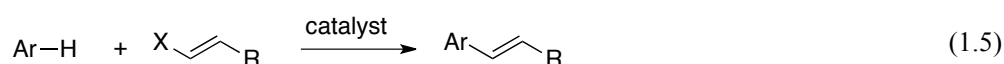
type 3) アルケン類を水素受容体として用いた脱水素カップリング (1.3)¹¹



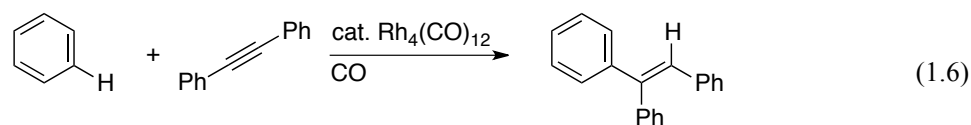
type 4) 有機金属試薬とのクロスカップリング (1.4)¹²



type 5) アルケニルハライドやアルケニル擬ハライドとのカップリング (1.5)^{8,13-18}

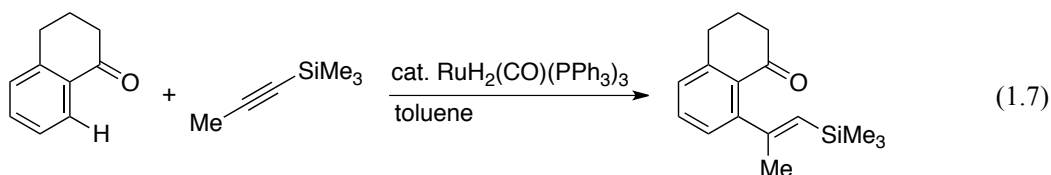


芳香族炭素-水素結合のアルキン類への触媒的付加反応(type 1)⁹は、最も原子効率の高い反応である。1979年、山崎らによって報告されたロジウム触媒を用いた反応が、このタイプの反応の最初の例となる(1.6)^{9a}。

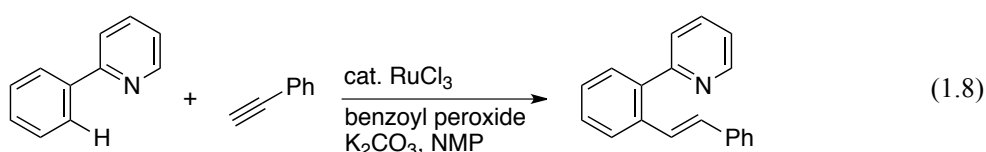


その後、配向基を用いた位置選択的なアルケニル化も数多く報告され、我々の研究グルー

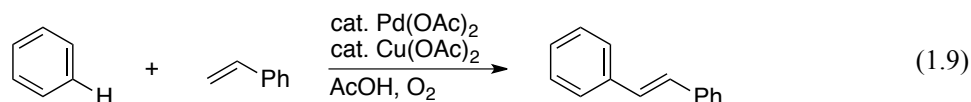
でも、ルテニウム触媒を用いた反応を報告しているが、これらの反応では用いるアルキンが内部アセチレン類に限定されるという問題点があった(1.7)^{9b}。



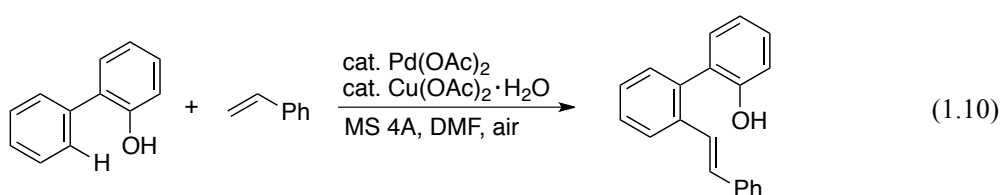
最近 Zhang らによって末端アセチレンを用いた位置選択的アルケニル化が達成された(1.8)^{9c}。しかし、このタイプの反応は、生成物の β 位に必ず水素が取り込まれるため、 β -二置換オレフィンが合成できないという問題点が挙げられる。



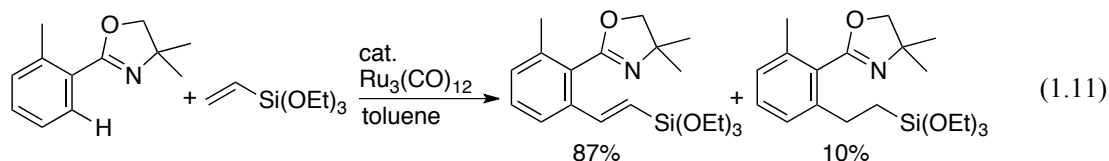
オレフィンとの反応による酸化的なアルケニル化(type 2)¹⁰は、藤原、守谷らによるパラジウム/銅触媒系が最初の報告である。この反応は酸素が酸化剤、銅塩がパラジウムの再酸化剤として働く事で、触媒的に進行している(1.9)^{10a}。



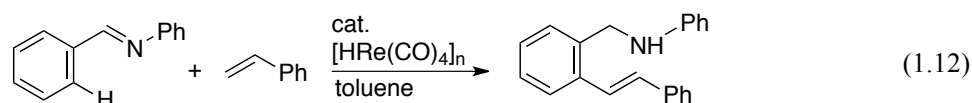
この報告以降、このタイプのアルケニル化に関しては多くの研究がなされており、例えば三浦らはフェノール性水酸基を持つ芳香族化合物の位置選択的アルケニル化を報告しているが、これらの反応は酸化剤などの添加が必須である(1.10)^{10b}。



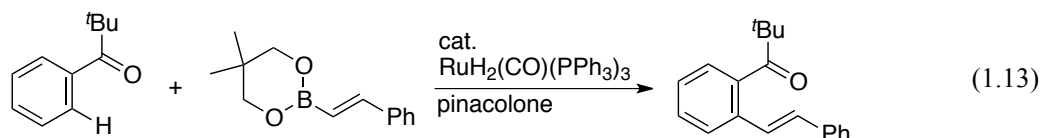
酸化剤を用いない脱水素型の反応(type 3)¹¹も数例報告されている。この反応は形式的に生成する水素受容体として、反応試薬であるアルケンや生成物が水素化される事でアルケニル化が進行する(1.11)^{11a}。



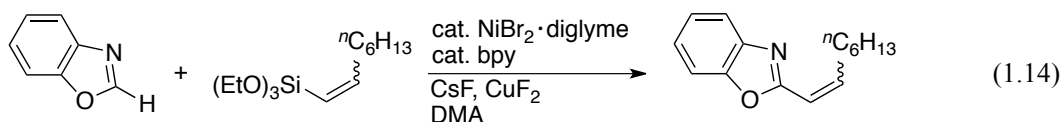
また、芳香族化合物の配向基が水素受容体として機能する例も知られている(1.12)^{11b}。



直接アルケニル化の手法として、有機金属試薬とのカップリング反応も知られている (type 4)¹²。この反応は遷移金属触媒による芳香族炭素-水素結合切断に続いて、有機金属試薬とのトランスメタル化を経ることで進行し、例えば我々の研究グループは、芳香族ケトンのオルト位選択的なアルケニルホウ素試薬とのカップリング反応を見出している(1.13)^{12a}。

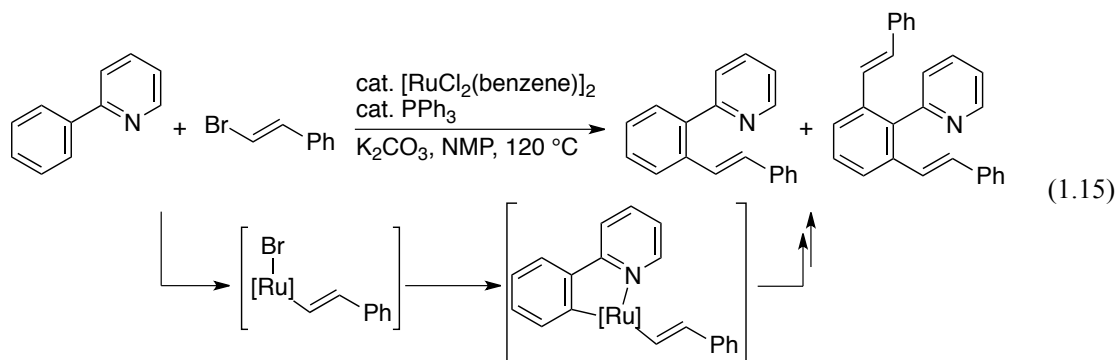


また三浦らは、アルケニルケイ素試薬をカップリング剤として用いたオキサゾール誘導体のアルケニル化を報告している^{12b}。

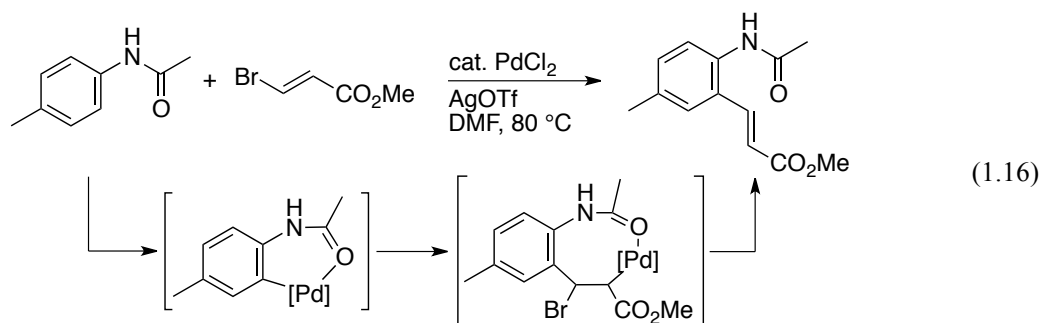


遷移金属触媒による芳香族化合物の直接アルケニル化反応のひとつとして、アルケニルハライドやアルケニル擬ハライドとのカップリング反応が知られている (type 5)^{8,13-18}。中でも配向基を用いることで、位置選択的にアルケニル化を進行させる方法は、現在でも広く研究が行われている^{8,15-18}。

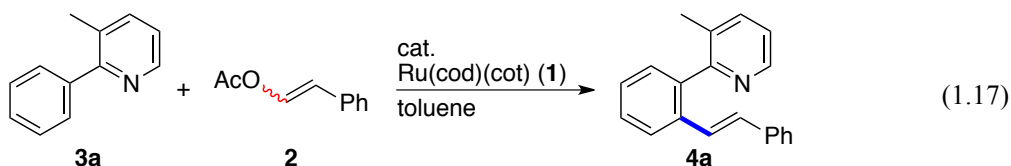
大井らのグループは、ルテニウム触媒による sp² 窒素配向基を有する芳香族化合物とアルケニルハライドとの位置選択的なカップリング反応を報告している¹⁶。この反応では、アルケニルハライドの炭素-ハロゲン結合はルテニウム錯体への酸化的付加によって切断され、芳香族炭素-水素結合は求電子的メタル化によって切断される機構が提唱されている(1.15)。



パラジウム触媒を用いた例として、Daugulis らは *N*-アシルアニリン誘導体を基質に用いた、アルケニル化反応を報告している^{17a}。この場合、芳香族化合物への求電子的なメタル化に続くオレフィンの挿入と、 β -ハロゲン脱離によって生成物を与える機構が考えられている(1.16)。

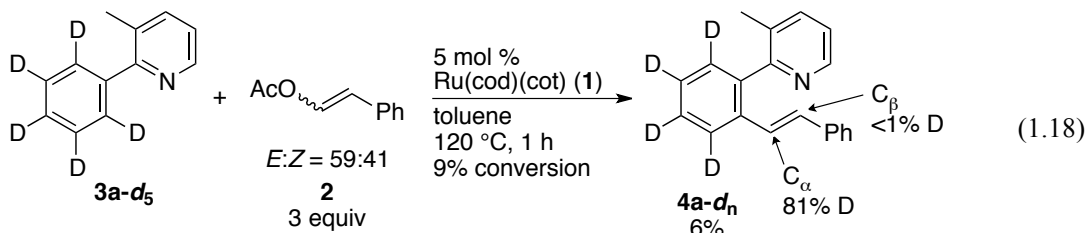


2007年、我々の研究グループは Ru(cod)(cot) (**1**) 触媒によるアルケニルアセテート **2** を用いた芳香族化合物 **3a** の位置選択的なアルケニル化反応を報告した^{8a}。この反応はアルケニル擬ハライドとしてアルケニルアセテートを用いた反応であり、上に示した 2 例と同じ範疇(type 5)に入るタイプの反応と言える(1.17)。



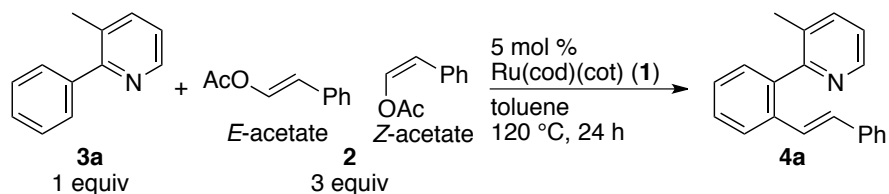
しかしながら、アルケニルアセテートの炭素-酸素結合を利用した直接的アルケニル化反応に関する報告例はこれまでに無く、触媒サイクルの中に新規な素過程反応を含んでいる可能性があった。従って本反応の機構解明は、新規反応開発の観点からも重要な知見が得られることが期待される。そのため、我々の研究グループは、これまでこの反応の機構解明を目的とした研究を行い、次のような結果を見出してきた^{8c}。

例えば、重水素化されたフェニルピリジン類 **3a-d₅** を基質として用いたアルケニル化反応を行うと、切断された重水素は反応初期段階において、アルケニル化生成物 **4a-d_n** のピリジルフェニル基の α 位の炭素(C_α)に優先して取り込まれることを明らかにしている(1.18)。



また、*E*:*Z*比の異なるアルケニルアセテート **2** の反応性を比較した結果、*Z* 体に対して *E* 体の反応性が低いということを見出している (Table 1.1)。

Table 1.1. Alkenylation of **3a** with various ratios of (*E*)- and (*Z*)-**2**.



entry	<i>E</i> : <i>Z</i> ratio	GC yield of 4a
1	59:41	88%
2	20:80	91%
3	97:3	43%

これらの結果に矛盾しない反応機構として、当初次のような触媒サイクルを推定した (Figure 1.1)。すなわち、ルテニウム触媒 **A** に対する **3a** の酸化的付加によって炭素-水素結合が切断されヒドリド錯体 **B** が生成する。続いて **2** のルテニウム-ヒドリドへの挿入によって中間体 **C** を与え、ここから β -アセトキシ脱離によって **2** の炭素-酸素結合が切断され、オレフィン錯体 **D** が生成する。続くオレフィンのルテニウム-炭素への挿入と β -水素脱離によって生成物 **4a** と酢酸を与え、触媒 **A** が再生するという機構である。

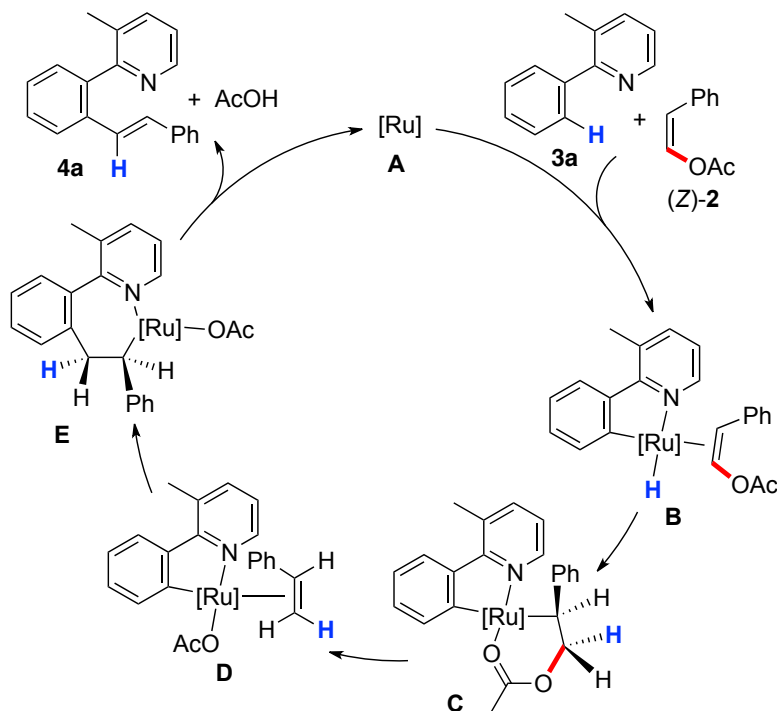
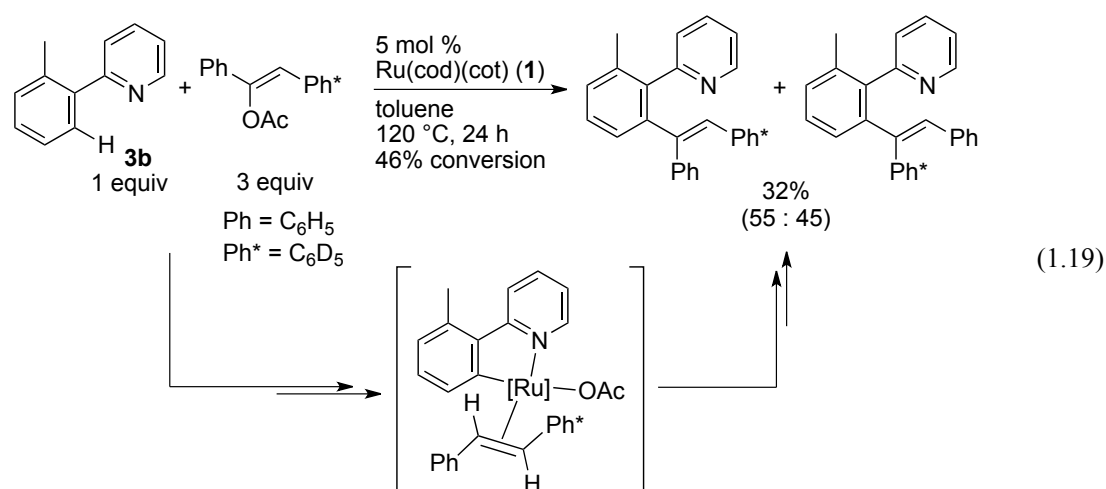


Figure 1.1. A proposed catalytic cycle of the C-H alkenylation of **3a** with (*Z*)-**2**.

また、一方のフェニル基を重水素で標識したアルケニルエステルを用いて反応を行うと、標識したフェニル基の位置の異なる 2 種類の生成物がおよそ 1:1 の比で得られ、その幾何異性は(*E*)-体であることが NOESY 測定により決定されている(1.19)。この結果は、アルケニルエステルのオレフィン炭素が一度等価な環境におかれたことを示唆しており、このサイクルにおけるオレフィン錯体 **D** の存在を支持する結果と言える。



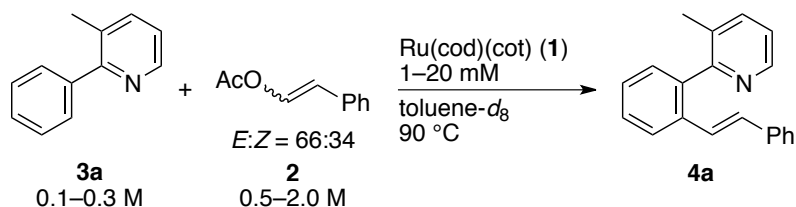
しかしながら、これまでの検討では反応速度論的な考察や、反応中間体の直接的な観測などがなされていなかった。そのため、本アルケニル化反応の機構が十分に理解されたとはいえない。そこで著者は、この反応の更なる詳細な機構解明を目的として検討を行った。第 1 節では反応速度の解析を行い、本反応における基質の濃度依存性などから律速段階に関する考察を行った。第 2 節ではこの反応の中間体の単離と構造決定、およびその反応性の検討を行った。第 3 節ではこれらすべての知見から最も矛盾のない触媒サイクルを考察した。

第1節 反応速度に関する検討

§ 1.1 反応速度の解析

反応速度の解析は、Ru(cod)(cot) (**1**)触媒を用いた **3a** と **2** との反応によるアルケニル化を、重トルエン中 90 °C で行い、アルケニル化生成物 **4a** の生成を ¹H NMR によって評価した。また **3a** の濃度([**3a**])に対して **2** の濃度([**2**])を大過剰にすることで、反応を通して[**2**]は変化しないとする擬一次条件下すべての反応を行った。本反応における生成物 **4a** の生成は、いずれの場合も反応の進行に伴う **3a** の減少に関わらず常に一定であった。従って、速度定数を $k_{\text{obs}} = d[\mathbf{4a}]/dt$ として考え、**1**、**2** および **3a** の初期濃度を変化させて、それぞれの速度定数を求めた(Table 1.2)。

Table 1.2. Kinetic data in the C–H alkenylation of **3a** with **2** using **1** as a catalyst.



entry	[3a] ₀ (M)	[2] ₀ (M)	[1] ₀ (mM)	$k_{\text{obs}} \times 10^7 \text{ (M} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
1	0.10	2.00	10	10.4
2	0.20	2.00	10	7.8
3	0.30	2.00	10	5.4
4	0.10	2.00	20	14.5
5	0.20	2.00	20	11.3
6	0.30	2.00	20	8.6
7	0.10	0.50	20	2.9
8	0.10	1.00	20	5.8
9	0.10	1.50	20	11.3
10	0.10	2.50	20	18.6
11	0.10	2.00	1	2.1
12	0.10	2.00	3	5.1
13	0.10	2.00	5	5.9

芳香族化合物 **3a** の初濃度($[3a]_0$)を 0.1 M–0.3 M の範囲で変化させ、**3a** の濃度依存性を調べた結果、触媒の初濃度($[1]_0$)が 10 mM (●) (Table 1.2, entries 1–3)、20 mM (■) (Table 1.2, entries 4–6)、いずれの場合においても、 $[3a]_0$ の増加とともに k_{obs} の値が小さくなる事が分かった (Figure 1.2)。一方、先に述べたようにアルケニル化体 **4a** の生成速度は、**3a** の濃度変化に関わらず常に一定であることが分かっている。これらの結果に対する合理的な説明として、 k_{obs} が $[3a]$ と $[4a]$ の和に依存するという解釈をする事ができる。すなわち、本反応における活性種が、芳香族化合物 **3a** またはアルケニル化生成物 **4a** を含む不活性種との平衡状態にある事を示唆している。

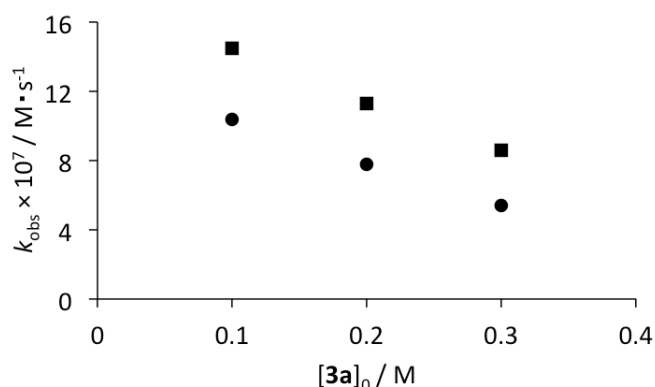


Figure 1.2. Dependence of $[3a]_0$ on the rate constant k_{obs} in the C–H alkenylation of **3a** with **2**. Reaction conditions: $[3a]_0 = 0.1\text{--}0.3 \text{ M}$, $[2]_0 = 2.0 \text{ M}$, $[1]_0 = 10 \text{ mM}$ (●) or 20 mM (■) in toluene- d_8 , at $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

アルケニルエステル **2** の初濃度($[2]_0$)についても 0.5 M–2.5 M の範囲で調べた (Table 1.2, entries 4 and 7–10)。この場合 **2** の濃度依存性はおよそ 1 次となり、アルケニルエステル **2** が律速段階に関与している事が示唆された (Figure 1.3)。

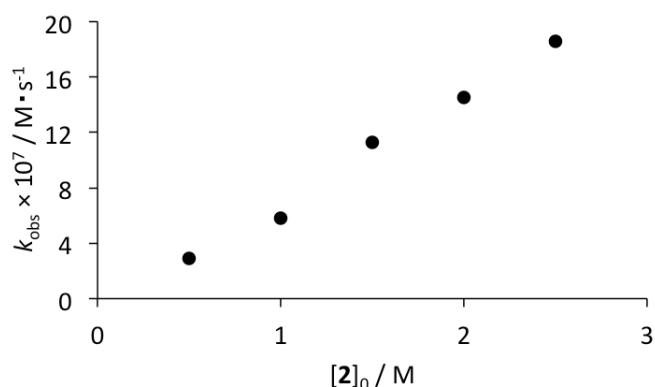


Figure 1.3. Dependence of $[2]_0$ on the rate constant k_{obs} in the C–H alkenylation of **3a** with **2**. Reaction conditions: $[3a]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[2]_0 = 0.5\text{--}2.5 \text{ M}$, $[1]_0 = 20 \text{ mM}$ in toluene- d_8 , at $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

次にルテニウム触媒 **1** の初濃度([**1**]₀)を 1 mM–20 mM の間で変化させ、**1** の濃度依存性を調べた(Table 1.2, entries 1, 4 and 11–13)。その結果、**1** の濃度は反応速度に影響を与えるものの、1 次よりは小さい値となった(Figure 1.4)。この結果は、錯体 **1** が何らかの前平衡を含んでいる事を示唆しており、先に示した **3a** または **4a** を含む不活性なルテニウム錯体の存在を支持している。

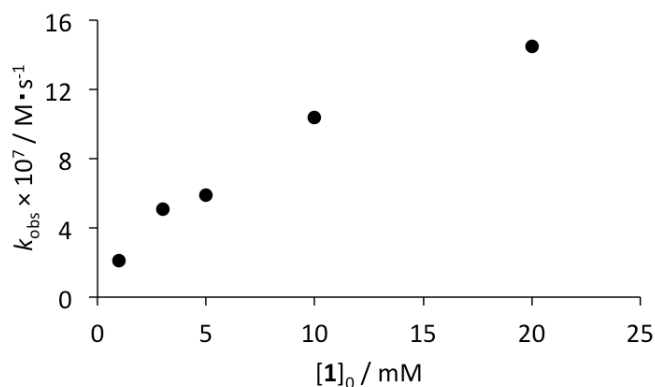
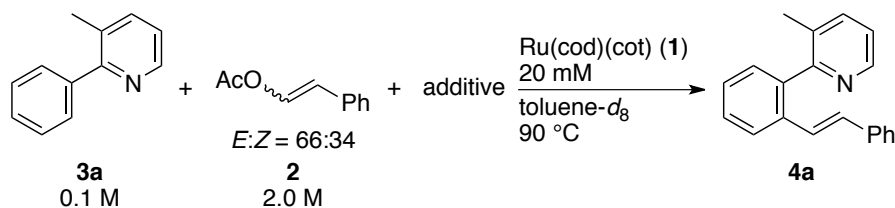


Figure 1.4. Dependence of [**1**]₀ on the rate constant k_{obs} in the C–H alkenylation of **3a** with **2**. Reaction conditions: [**3a**]₀ = 0.1 M, [**2**]₀ = 2.0 M, [**1**]₀ = 1–20 mM in toluene-*d*₈, at 90 °C.

また、アルケニル化によって生成すると考えられる酢酸、および Ru(cod)(cot) (**1**)由来の 1,5-COD について、その添加が反応速度に与える影響を調べた(Table 1.3)。まず酢酸を添加剤として用いた場合、目的のアルケニル化反応は進行しなかった(entry 2)。これは、酢酸が触媒活性種の生成を妨げたためと考え、反応の進行が確認された後に酢酸を加え、その後の反応の評価を行う事とした。その結果、添加する酢酸は触媒量、量論量いずれの場合においても反応が進行し、その速度にも大きな変化は見られなかった(entries 3 and 4)。一方で、1,5-COD を触媒量添加した場合には、反応速度が減少することが分かった(entry 5)。

Table 1.3. Effect of additives.



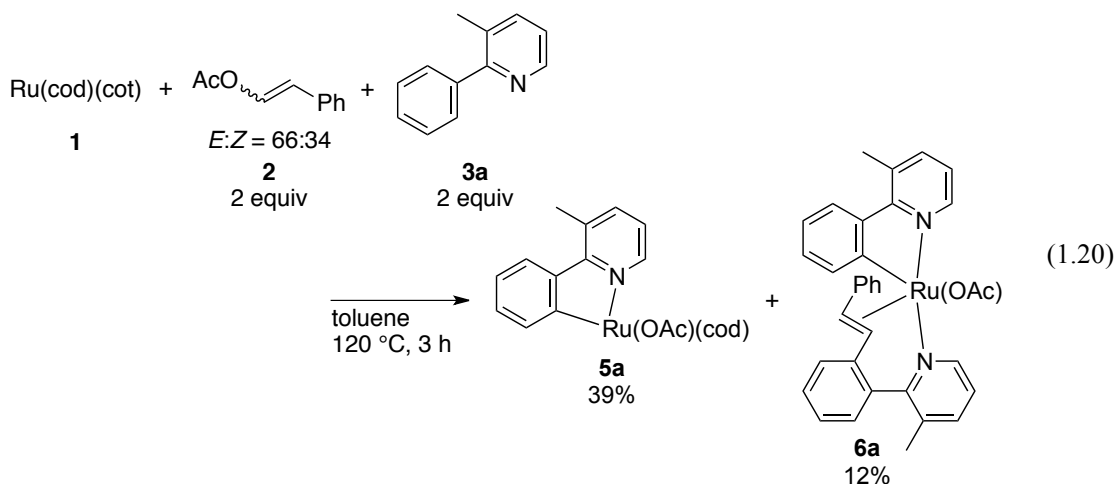
entry	additive	[additive] ₀	$k_{\text{obs}} \times 10^7 (\text{M} \cdot \text{s}^{-1})$
1	none	—	14.5
2	AcOH	35 mM or 0.1 M	— ^a
3 ^b	AcOH	35 mM	14.4
4 ^b	AcOH	0.1 M	15.0
5	1,5-COD	24 mM	12.2

^a **4a** was not detected. ^b AcOH was added at 200 min after the reaction was started.

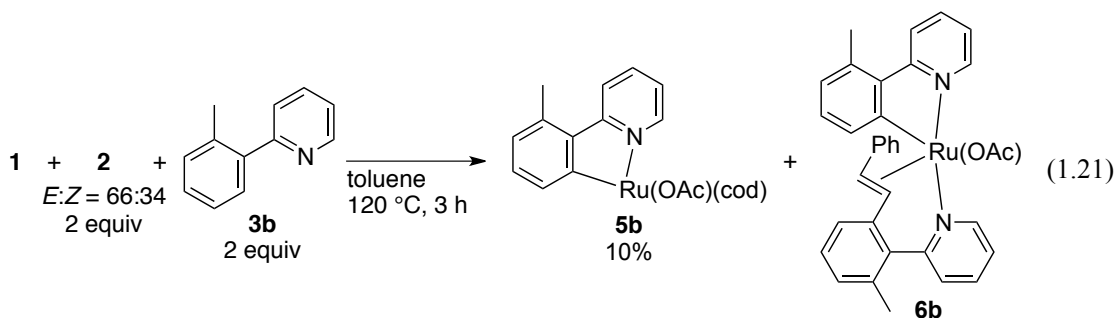
第2節 反応中間体の単離とその反応性

§ 2.1 ルテニウム錯体 **5** および **6** の生成と構造決定

本アルケニル化における反応中間体の構造決定を目的として、Ru(cod)(cot) (**1**)錯体を用いた量論反応を行った。ルテニウム錯体 **1** に対して2当量のアルケニルエステル **2** および芳香族化合物 **3a** を用い、トルエン中 120 °C で3時間反応させたところ、ルテニウム錯体 **5a** および **6a** がそれぞれ39%、12%の単離収率で得られた(1.20)。

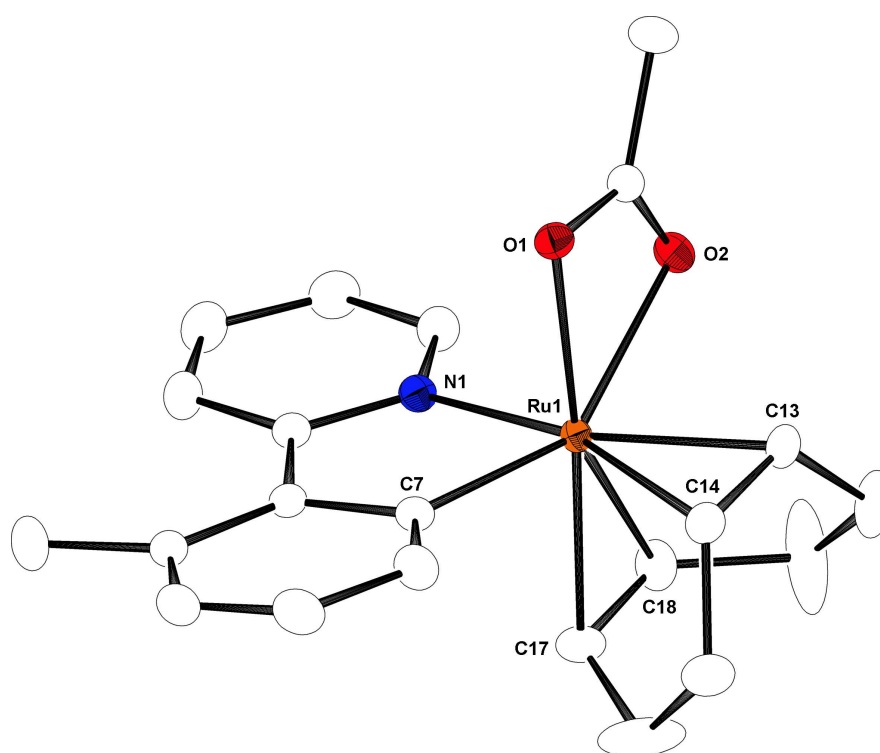


次に芳香族化合物 **3b** を用い、Ru(cod)(cot) (**1**)およびアルケニルエステル **2** と同様の反応を行ったところ、¹H NMR によって対応する錯体 **5b** および **6b** の生成が観測された。この反応においては、錯体 **5b** と **6b** の分離が困難であったため、単離収率は大きく低下したものの、単一の結晶として **5b** を10%得ることができた(1.21)。



錯体 **5a**、**5b** および **6a** はいずれも ^{13}C NMR スペクトルにおいて 180~185 ppm 付近に **3a** または **3b** 由来のシグナルが観測された事から、これらの錯体は芳香族炭素-水素結合切断による芳香族炭素-ルテニウム結合を有する事が示唆された。また、 ^{13}C NMR や IR スペクトルなどから、**2** 由来のアセタト基を含んでいる事が予想された。

錯体 **5a** および **5b** は ^1H NMR や各種二次元 NMR スペクトルなどから、 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ (**1**) 由来の 1,5-COD 配位子を二座配位子として有している事が分かった。また錯体 **5b** に関しては単結晶 X 線構造解析を用いてその構造を決定した(Figure 1.5)。**5b** は 6 配位八面体型構造の錯体であり、**3b** のオルト位(C7)で炭素-ルテニウム結合を形成し、ピリジル基の配位によって 5 員環キレートを有していることが明らかとなった。またアセタト基に加えて、二座配位の 1,5-COD も確認された。

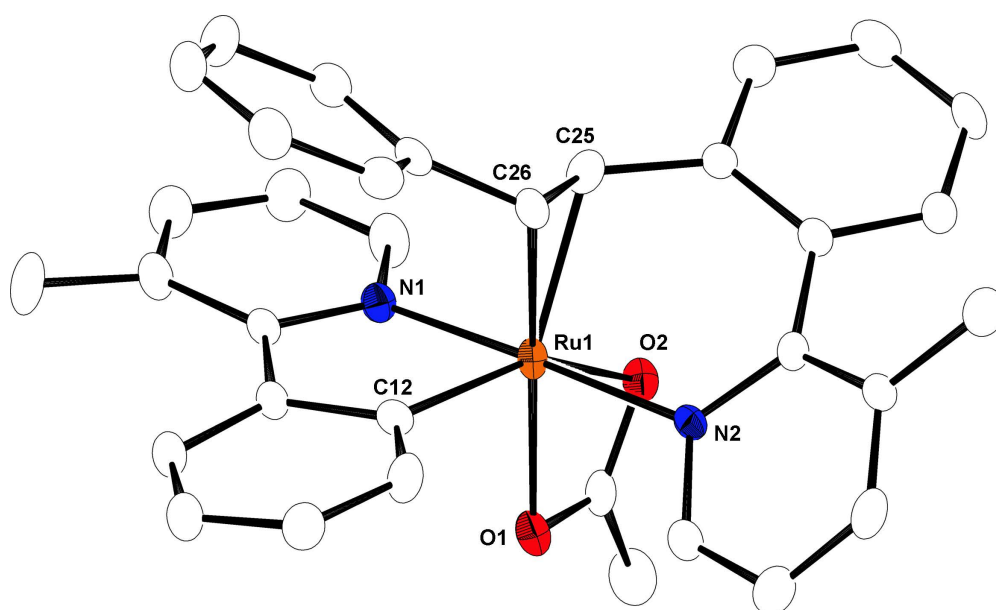


Triclinic, $P-1$
 $a = 9.3192(12) \text{ \AA}$
 $b = 10.6453(14) \text{ \AA}$
 $c = 10.8679(14) \text{ \AA}$
 $\alpha = 108.651(4)^\circ$
 $\beta = 111.833(3)^\circ$
 $\gamma = 99.462(4)^\circ$
 $V = 897.7(2) \text{ \AA}^3$
 $R = 0.0306, R_w = 0.0837$
 $GOF = 1.260$

Ru(1)-C(7) 2.073(3) \AA
 Ru(1)-N(1) 2.069(2) \AA
 Ru(1)-C(13) 2.196(3) \AA
 Ru(1)-C(14) 2.237(3) \AA
 Ru(1)-C(17) 2.170(3) \AA
 Ru(1)-C(18) 2.131(3) \AA
 C(13)-C(14) 1.393(4) \AA
 C(17)-C(18) 1.399(4) \AA

Figure 1.5. ORTEP drawing of complex **5b** (50% probability ellipsoids). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

錯体 **6a** は ^{13}C NMR スペクトルにおいて 70.3 および 72.7 ppm にアルケニル化生成物 **4a** のビニル炭素に由来するシグナルが観測された。また ^1H NMR スペクトルでも 3.46、4.82 ppm にオレフィン水素(d, $J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz)、および **4a** に対応するその他のシグナルがそれぞれ観測されたことから、**6a** はアルケニル化生成物 **4a** を配位子として有していることが示唆された。この錯体 **6a** の構造は単結晶 X 線構造解析によっても確認された(Figure 1.6)。**6a** も 6 配位八面体型構造の錯体であり、**3a** のオルト位(C12)とピリジル基の配位を含んだ 5 員環キレートを形成していることが明らかとなった。また、アセタト基に加えて、アルケニル化生成物 **4a** のピリジル基の窒素原子、およびオレフィン部位の配位によるキレート構造が確認された。



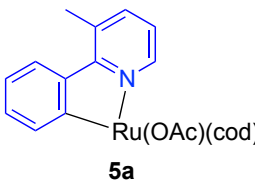
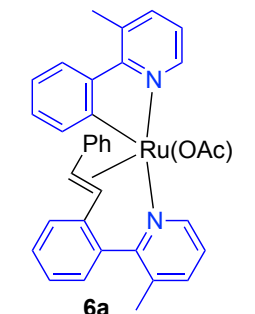
Triclinic, <i>P</i> -1	Ru(1)–C(12)	2.040(4) Å
$a = 9.3382(9)$ Å	Ru(1)–N(1)	2.039(3) Å
$b = 10.7006(11)$ Å	Ru(1)–N(2)	2.103(3) Å
$c = 16.4644(15)$ Å	Ru(1)–C(25)	2.098(4) Å
$\alpha = 74.606(2)^\circ$	Ru(1)–C(26)	2.188(4) Å
$\beta = 74.799(3)^\circ$	C(25)–C(26)	1.415(6) Å
$\gamma = 71.863(3)^\circ$		
$V = 1478.1(2)$ Å ³		
$R = 0.0419, R_w = 0.0871$		
$GOF = 1.118$		

Figure 1.6. ORTEP drawing of complex **6a** (50% probability ellipsoids). Hydrogen atoms and a toluene molecule contained in the unit cell are omitted for clarity.

§ 2.2 錯体 **5** および **6** の反応性

錯体 **5** および **6** は、触媒反応においても ^1H NMR によってその生成を確認している。そこで、これらのアリールルテニウム錯体が本アルケニル化反応に関与しているか調べるため、量論反応で得た 2 種類の錯体 **5a**、および **6a** を触媒として用い、**1b** のアルケニル化反応を行った (Table 1.4)。その結果、cod 錯体 **5a** は十分な触媒活性を示し、対応するアルケニル化生成物 **4b** を GC 収率 98% で与えた。このとき、錯体 **5a** 由来のアルケニル化生成物 **4a** も、触媒基準で 50% 生成した (entry 1)。一方、アルケニル化生成物 **4a** が配位した錯体 **6a** を触媒として用いた場合、触媒活性は示したものの、アルケニル化体 **4b** の収率は大きく低下した。また、この場合も触媒 **6a** 由来の生成物 **4a** が GC 収率 110% で得られた (entry 2)。この結果は、**6a** に配位しているアルケニル化生成物 **4a** に加え、オルトメタル化したフェニルピリジン部位も生成物に取り込まれている事を示唆している。

Table 1.4. Catalytic activities of **5a** and **6a** for the alkenylation.

		10 mol % 5a or 6a	
		toluene 120 °C, 24 h	
		4b	4a
entry	catalyst	GC yields	
		4b	4a
1	 5a	98% (based on 3b)	50% (based on 5a)
2	 6a	36% (based on 3b)	110% (based on 6a)

上記の検討において触媒活性の低かった **6a** は、1,5-COD と反応させる事で、高活性な **5a** へと変化することが考えられる。そこで **6a** の **5a** への転化を目的として、**6a** と 1,5-COD との反応を行った。まず、**6a** と 1,5-COD を重トルエン中で加熱し、 ^1H NMR による追跡を行ったが、**6a** のシグナルは変化せず、**5a** の生成も観測されなかった。しかし、 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ (**1**) を用いた触媒反応において副生する酢酸を添加して同様の反応を行うと、**6a** はアルケニル化体 **4a** の生成を伴いながら **5a** へと徐々に変化する事が分かった(Figure 1.7)。

これらの検討から、 $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ (**1**)を用いた触媒反応では、アルケニル化生成物が配位した錯体 **6a** は、**1** 由来の 1,5-COD、およびアルケニルエステル **2** 由来の酢酸と反応する事で、高活性な cod 錯体 **5a** へと変化していると考えられる。従って、著者が単離したルテニウム錯体 **5a** および **6a** はいずれも触媒サイクルに含まれる中間体である事が示唆された。

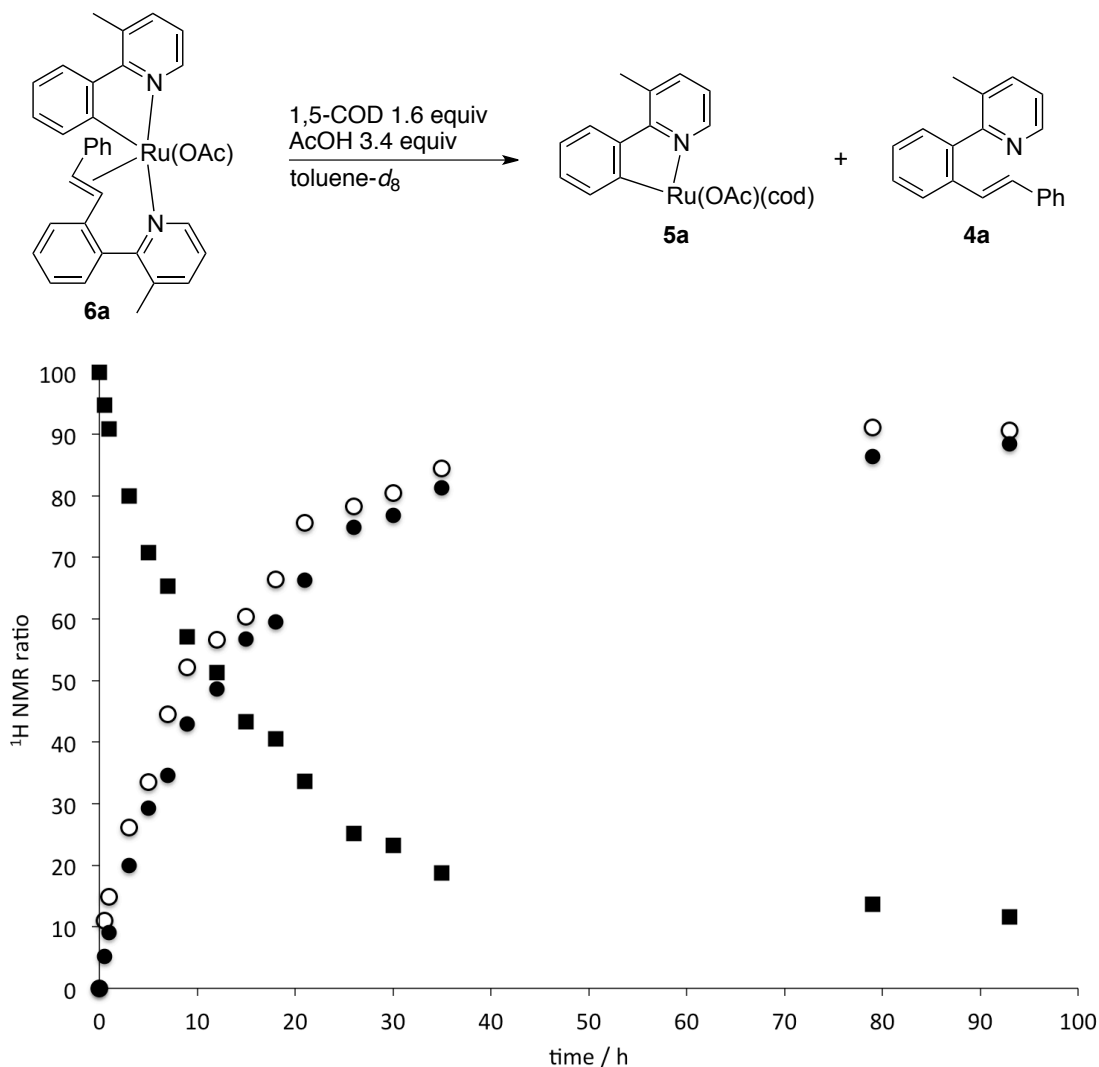
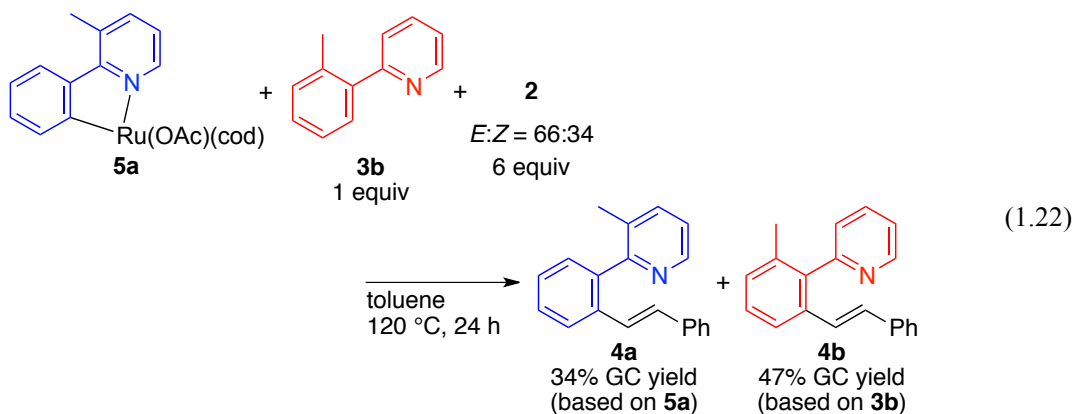
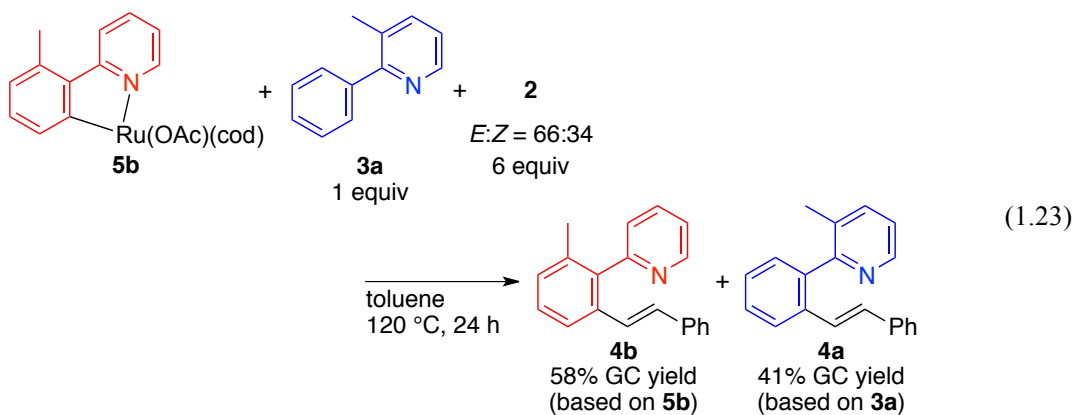


Figure 1.7. Time-dependent ratio of **4a** (○), **5a** (●), and **6a** (■).

錯体 **5a** および **6a** を触媒として用いた **3b** のアルケニル化反応において、錯体由来のアルケニル化生成物 **4a** が触媒量副生する事を述べた(Table 1.4)。これは錯体のオルトメタル化したフェニルピリジン部位が生成物に取り込まれている事を示唆する結果である。そこで、錯体 **5a** と等量の **3b** を用い、アルケニルエステル **2** との反応を行った。その結果、錯体 **5a** 由来のアルケニル化体 **4a**、および基質 **3b** 由来のアルケニル化体 **4b** がそれぞれ 34%、47% の GC 収率で得られた(1.22)。

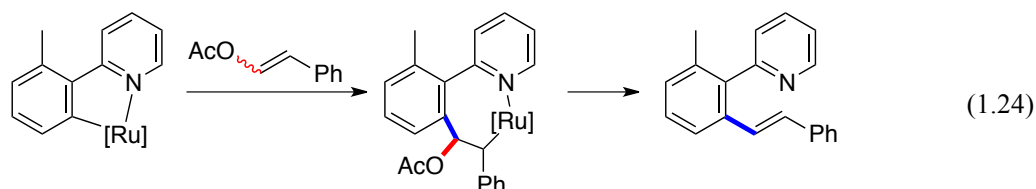


また同様に、**5b** と **3a** との反応を行った場合も、錯体 **5b** 由来のアルケニル化生成物 **4b** が GC 収率 58%で得られ、加えて基質由来の **4a** が 41%の GC 収率で生成した(1.23)。

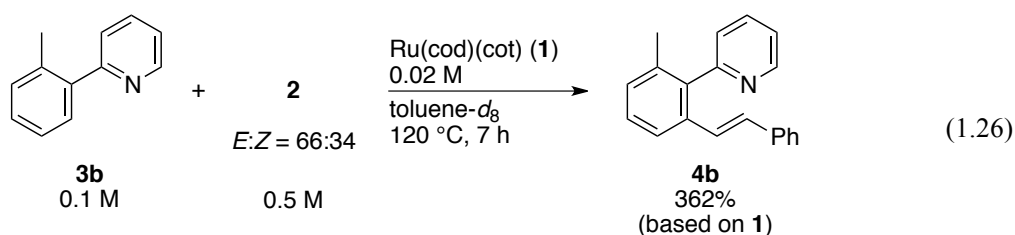
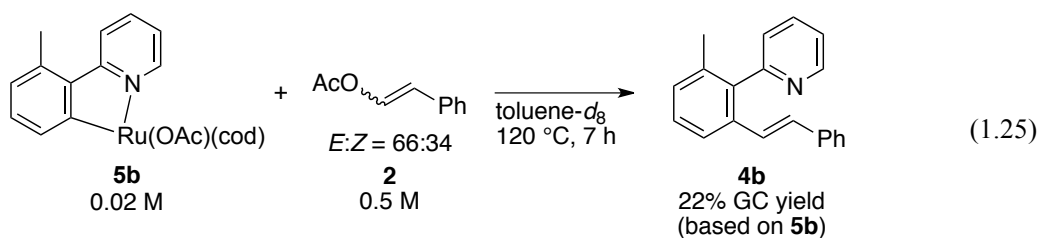


これらの結果より、cod 錯体 **5** は単独でアルケニル化生成物 **4** を与えるのではなく、基質 **3** とのキレート部位の交換を経て生成物に取り込まれていると考えられる。

緒言でも述べたように、本アルケニル化反応における炭素-炭素結合生成過程は、**2** の β -アセトキシ脱離によって生成したスチレンの挿入段階であると考えている。しかし、ルテニウム錯体 **5** が中間体であった場合、アリールルテニウム錯体 **5** のキレート部位に対する **2** の直接的な挿入と続く β -アセトキシ脱離によって同様にアルケニル化生成物を与える機構も考えられる(1.24)。



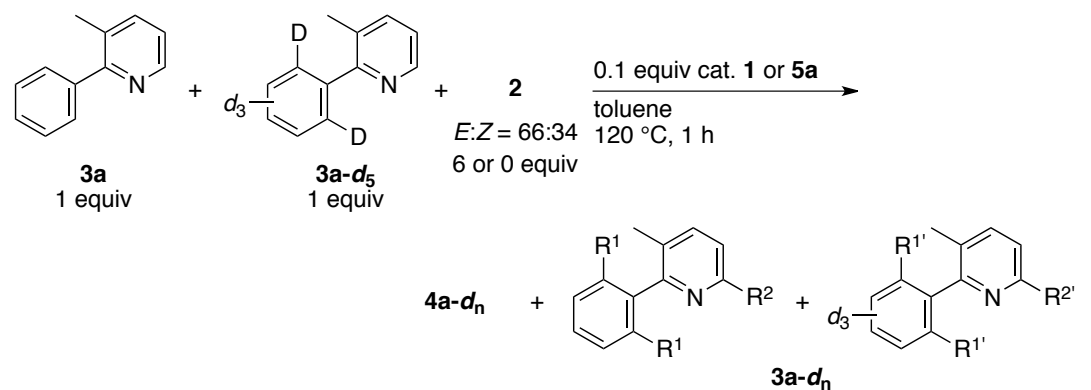
ルテニウム錯体 **5b** とアルケニルエステル **2** との反応を行ったところ、アルケニル化体 **4b** がルテニウム錯体に対して GC 収率 22% で生成する事が分かった(1.25)。一方、**5b** と同じ濃度の Ru(cod)(cot) (**1**)を用いた触媒反応の場合、アルケニル化生成物 **4b** はルテニウム錯体 **1** に対して 362% の GC 収率で得られた(1.26)。これらの結果より、炭素-水素結合切断を経て生成した錯体 **5b** とアルケニルエステル **2** との直接的な反応経路は、実際の触媒反応において優先的な過程では無いことが示唆された。



§ 2.3 重水素標識実験

芳香族化合物 **3** の炭素-水素結合切断過程に関する知見を得るため、**3a** および重水素化体 **3a-d₅** を用いた重水素標識実験を行った (Table 1.5)。等量の **3a** および **3a-d₅** を Ru(cod)(cot) (**1**) 触媒存在下、アルケニルエステル **2** と反応させ、反応初期段階で回収した **3a-d_n** における重水素の分布を調べた。¹H、²H NMR、および APCI MS スペクトルによる解析の結果、**3a-d_n** のオルト位で H/D 交換がほぼ完璧に進行していることが分かった (entry 1)。また、ルテニウム錯体 **5a** を触媒に用いた場合も、同様にオルト位での分子間 H/D 交換が観測された (entry 2)。更に、**1** を触媒に用い、**3a** の一方のオルト位のみが重水素化した基質 **3a-d₁** と **2** との反応を行った場合にも、分子内での H/D 交換が速やかに進行することが分かった。これらの結果は、**3** の炭素-水素結合切断段階が、アルケニル化生成物を与える過程に比べて非常に速いことを示唆している。次に、Ru(cod)(cot) (**1**) を触媒に用いた分子間 H/D 交換反応において、アルケニルエステル **2** を加えない条件で反応を行った。その結果、アルケニルエステル存在下で行った H/D 交換反応とは異なり、**1a-d_n** のオルト位だけでなく、ピリジル基の 6 位 (R²) でもわずかに重水素化が起こることが分かった (entry 3)。一方、**5a** を触媒に用いて同様の反応を行ったところ、アルケニルエステル存在下での反応と同様に基質のオルト位でのみ H/D 交換が進行し、ピリジル基上への重水素の取り込みは確認されなかった (entry 4)。従って、実際の触媒反応系における H/D 交換では、アセタト基を含む **5a** が触媒もしくはその前駆体である可能性が示唆された。

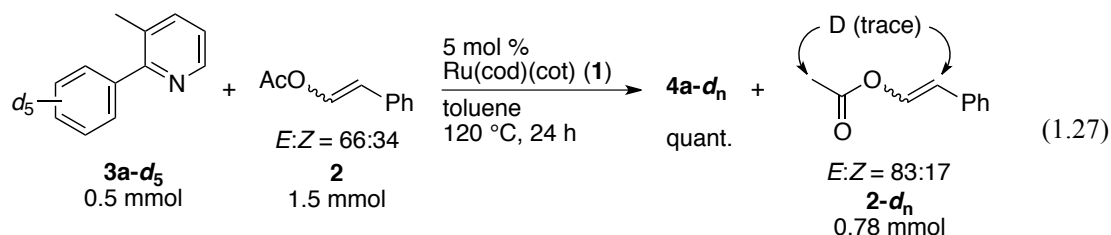
Table 1.5. Intermolecular H/D scrambling reaction catalyzed by ruthenium complex **1** or **5a**.



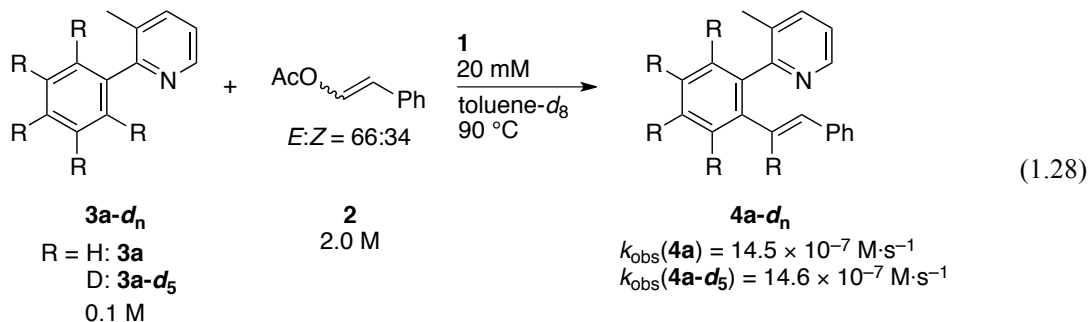
entry	catalyst	2	yield of 4a-d_n ^a	D content of 3a-d_n ^b		
				R ¹	R ^{1'}	R ² and R ^{2'}
1	1	6 equiv	2%	0.95 D	0.96 D	No D detected ^c
2	5a	6 equiv	< 1%	0.95 D	0.94 D	No D detected ^c
3	1	0 equiv	—	0.95 D ^c		0.13 D ^c
4	5a	0 equiv	—	0.89 D	0.90 D	No D detected ^c

^a GC yield. ^b Analyzed by APCI MS. ^c Analyzed by ¹H and ²H NMR.

アルケニルエステル **2** に対する重水素の取り込みを調べるため、重水素化した芳香族化合物 **3a-d₅** を基質として用い、Ru(cod)(cot) (**1**)触媒存在下、トルエン溶媒中アルケニルエステル **2** と反応させ、²H NMR による追跡を行った。その結果、重水素の **2** へ取り込みはほとんど確認できず、反応が終了しアルケニル化体 **4a-d_n** が定量的に生成した 24 時間後に単離回収したアルケニルエステル **2-d_n** に対しても、重水素はほとんど取り込まれていない事が分かった(1.27)。



次に **3a-d₅** のアルケニル化速度を測定し、第 1 節で調べた **3a** のアルケニル化の値と比較することで、重水素同位体効果($\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$)を評価した(1.28)。序論でも述べた通り、本反応において切断されたオルト位の水素(または重水素)はアルケニル化生成物のピリジルフェニル基の α 位の炭素(C_α)に優先して取り込まれることから(1.18)、**3a-d₅** を用いた検討においては、アルケニル化生成物を **4a-d₅** として評価した。反応速度を比較した結果、速度定数に大きな違いは見られず、本反応において **3a** の炭素-水素結合切断過程は律速段階ではないことが分かった。



第3節 反応機構に関する考察

§ 3.1 推定反応機構

これまでの反応機構に関する結果をまとめると、本反応の触媒サイクルは次のようなものであると考えられる(Figure 1.8)。まず、アリールピリジン **3a** やアルケニル化生成物 **4a** の濃度増加によって反応速度が遅くなるという結果、および反応速度のルテニウム触媒 **1** に対する濃度依存性が1次よりも小さい値であったことより、単離した cod 錯体 **5a** は、**3a** や **4a** が配位した錯体(**F** または **6a**)と一定の平衡状態にあり、**3a** や **4a** が解離したところから触媒反応は開始すると考えられる。続いて、反応速度がアルケニルエステル **2**、および 1,5-COD の濃度に依存し、且つ反応中の **3a** の濃度変化に依存しないことより、**2** の配位に続く 1,5-COD の解離が律速であると考えられる(**5a**→**G**)。また、反応速度および重水素標識実験の結果から、**3a** のオルト位での H/D 交換はこの過程の後に起こっていると推測される。二座配位の 1,5-COD 配位子が単座のオレフィン **2** へと置換されたことで配位不飽和になった **G** に対して、**3a** の炭素-水素結合の酸化的付加が起こることでヒドリド錯体 **H** が生成し(**G**→**H**)、これ以降の段階で2つのアリールピリジン骨格が、錯体 **5a** および基質 **3a** のどちらかに由来するかの情報が失われると考えている。ここからヒドロメタル化(**H**→**I**)と、 β -アセトキシ脱離を経てオレフィン錯体 **J** が生成する(**I**→**J**)。続いてオレフィンがどちらか一方のアリールルテニウム結合に対して挿入し(**J**→**K**)、 β -水素脱離を起こす事で酢酸の放出を伴いながら、**4a** が配位した錯体 **6a** を与えると考えられる(**K**→**6a**)。最後に **6a** の反応性の検討から、**6a** が 1,5-COD、および酢酸と反応することで、アルケニル化生成物 **4a** を与え、**5a** が再生して触媒サイクルが完結するという機構である(**6a**→**5a**)。

本反応において、添加剤として 4-メチルスチレンを加えても対応するアルケニル化体は得られなかった事から、スチレン錯体 **J** からのオレフィン挿入過程は(**J**→**K**)、外部のオレフィンとの交換よりも速いと考えられる。

もしアルケニル化生成物が配位した錯体 **6a** が、cod 錯体 **5a** を経ずにアルケニルエステル **2** と反応し、直接 **G** を与えて触媒サイクルを形成しているとする(**6a**→**G**)、**6a** を触媒として用いたアルケニル化反応において、その触媒活性が **5a** と比較して大きく低下したことに對する合理的な説明ができない。従って、本反応は錯体 **5a** を経る機構が最も主要な経路であると考えられる。また、この錯体 **6a** から **5a** を与える過程(**6a**→**5a**)における酢酸の効果としてはプロトン化を経る置換機構を想定すると矛盾が生じない。すなわちアルケニル化体のピリジル基窒素のプロトン化によって空配位座が生成することで、続く 1,5-COD のルテニウムへの配位とアルケニル化生成物の解離を容易にしていると考えられる(1.29)。プロトン化したピリジンの pK_a が 5 であるのに対して酢酸の pK_a が 4.7 であることから、このプロトン化を経る置換過程は合理的な解釈であるといえる。

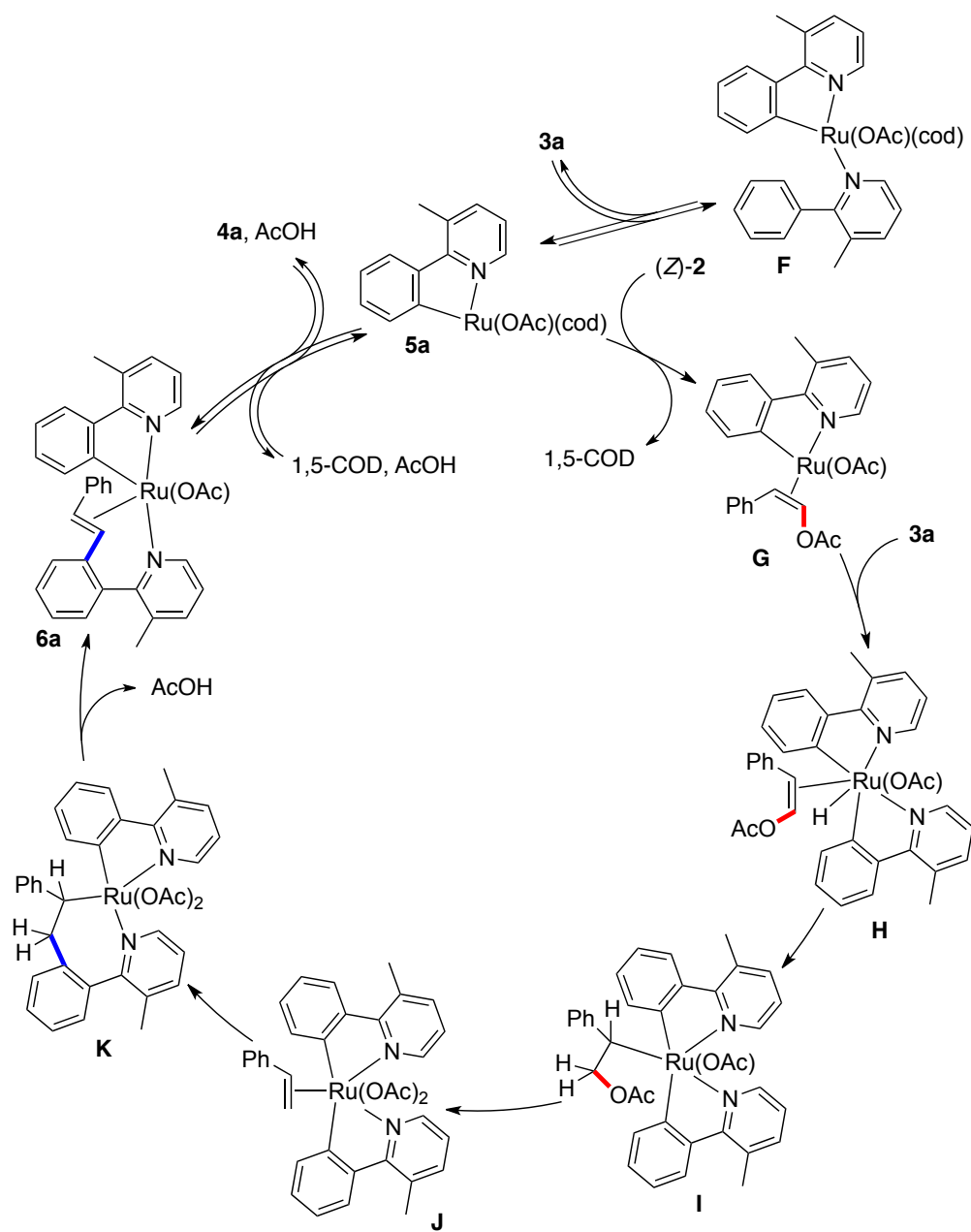
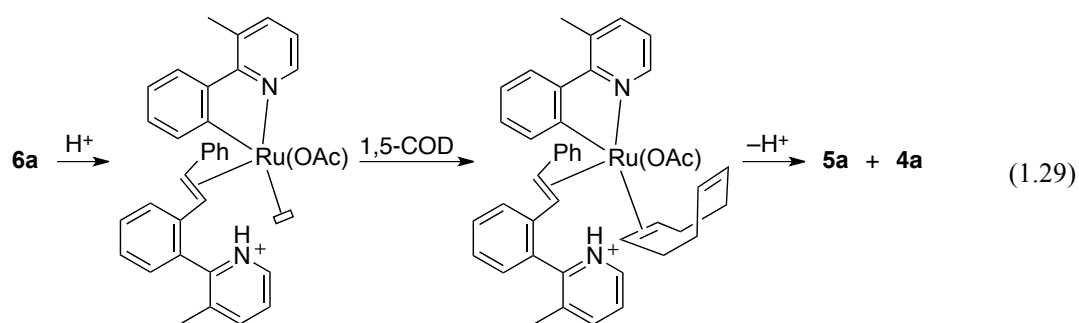


Figure 1.8. Proposed catalytic cycle of the C–H alkenylation of **3a** with (Z)-**2**.



結言

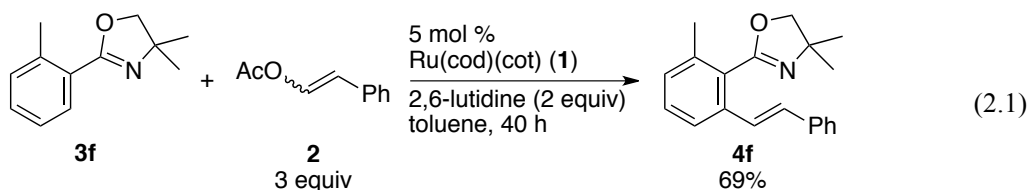
本章ではルテニウム触媒によるアルケニルエステルを用いた芳香族化合物の直接アルケニル化の反応機構に関する考察について述べた。

著者は、我々の研究グループがこれまでに見出した芳香族化合物 **3** の炭素-水素結合とアルケニルエステル **2** のアルケニル炭素-酸素結合の切断を経る Ru(cod)(cot) (**1**) 触媒による位置選択的 direct アルケニル化反応に関して、反応速度の解析や化学量論反応、および重水素標識実験を行う事で、その詳細な反応機構の解明を行った。その結果、本反応において **3** の炭素-水素結合切断は酸化的付加により進行する事を明らかとした。また、**2** のアルケニル炭素-酸素結合は β -アセトキシ脱離によって切断され、触媒サイクルにおける律速段階はルテニウム上での **2** と 1,5-COD の交換過程であることなどを見出した。更に、量論反応によって 2 種類のアリアルルテニウム錯体 **5** と **6** を単離し、これらの構造を明らかにした。得られた錯体の反応性を調べたところ、いずれも本アルケニル化反応において触媒サイクルに含まれていると考えられる中間体であることが示唆された。

第2章 ルテニウム触媒によるアルケニル炭酸エステルを用いた芳香族化合物の位置選択的 direct 官能基化反応の開発

緒言

第1章ではアルケニルエステルをアルケニル源として用いた、Ru(cod)(cot) (1) 触媒による芳香族化合物の位置選択的 direct アルケニル化の反応機構に関する考察について述べた。この反応においてアルケニルアセテート 2 の炭素-酸素結合切断は β -アセトキシ脱離によって進行し、副生成物として酢酸を与えると考えている。アルケニルハライドやアルケニル擬ハライドを用いた従来の direct アルケニル化反応では形式的にハロゲン化水素などの強い酸が副生するため、多くの場合で塩基などの添加剤が必要であり、弱酸である酢酸を副生する本反応は添加剤が不要な点で優れていると言える。しかしながら、塩基性の比較的高い官能基を持つ基質を用いた反応では、塩基の添加が必須であった。例えば、オキサゾリン配向基を持つ芳香族化合物 3f のアルケニルアセテート 2 を用いたアルケニル化では、生成物の分解が起こるため、塩基として 2 当量の 2,6-ルチジンの添加が必要であった(2.1)^{8b}。



もし副生成物を中性のアルコール類にする事ができれば、基質適応範囲の拡大が期待できる。その場合、第1章で述べた反応機構に関する知見に基づくと、アルケニルエーテルをアルケニル化試薬として用い、触媒サイクルに β -酸素脱離の過程を含む必要がある(Figure 2.1)。

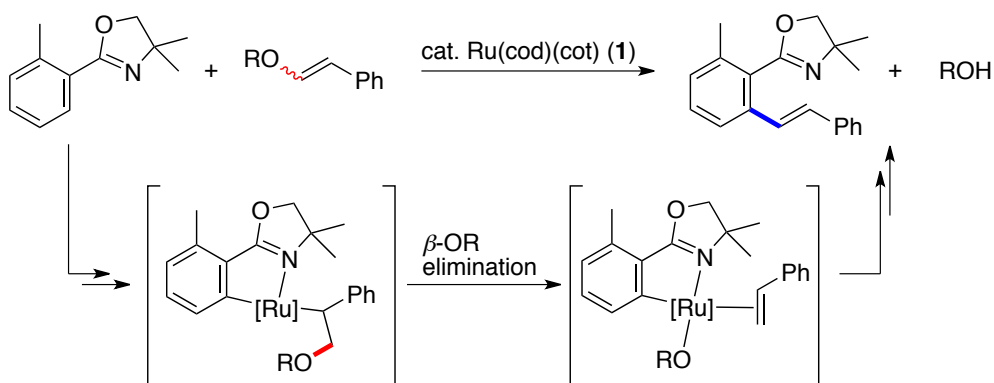
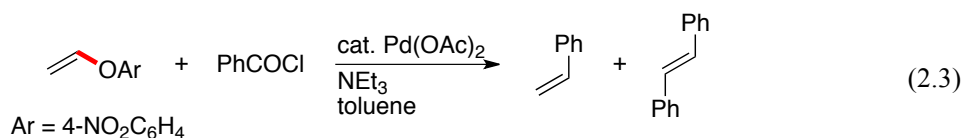
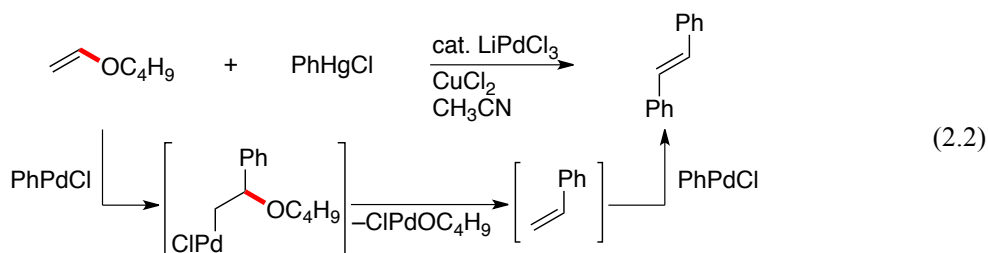


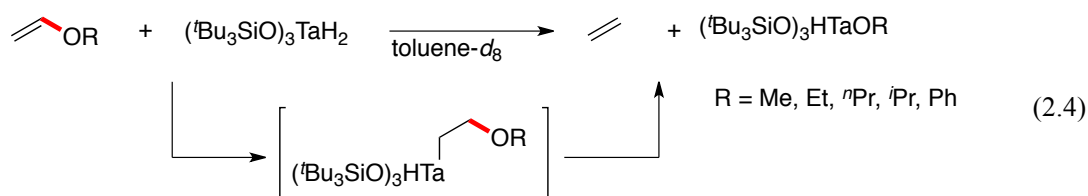
Figure 2.1. Working hypothesis.

酸素官能基の β -脱離は、この過程を含む触媒反応¹⁹ および量論反応²⁰ の例がこれまでに数例報告されている。例えば、Heck は β -アルコキシ脱離(2.2)^{19a}、Hallberg らは β -アリーロ

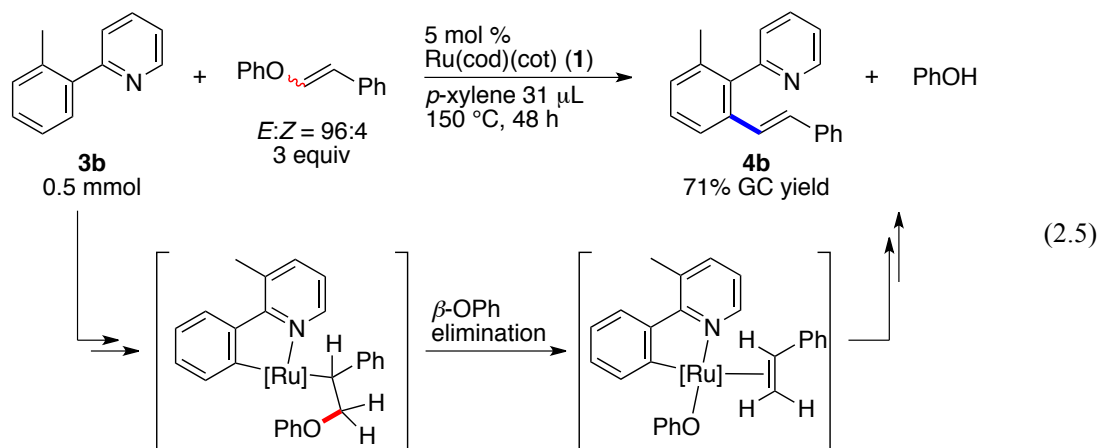
キシ脱離(2.3)^{1b}を含むパラジウム触媒を用いたスチレンの生成と、続く溝呂木-Heck 型の反応によるスチルベン生成反応を報告している。



また Wolczanski らは、タンタルジヒドリド錯体を用いた量論反応において、ビニルエーテルの β -酸素脱離を観測している(2.4)^{20a}。



これらの知見から、アルケニル化試薬としてアルケニルエーテルを用いた場合にも同様に β -アルコキシ脱離を経てアルケニル化反応が進行することが考えられる。実際、我々の研究グループは、アルケニルフェニルエーテルを基質として用いたアルケニル化反応が進行する事を見出してきた(2.5)^{8c}。



しかしながらこの反応は、芳香族化合物の基質一般性が極めて低い点や、再現性に乏しい点など、解決すべき課題が残されていた。

これらの背景のもと、著者はこれまでのアルケニルエステルやアルケニルエーテルに代わるアルケニル化試薬として、アルケニル炭酸エステルを用いる事で β -酸素脱離を経るアルケニル化が、より効率的に進行すると考えた。なぜなら、アルケニル炭酸エステルを用いた場合、予想される副生成物はアルコールと二酸化炭素であるため、酢酸やフェノールを副生する従来の方法と比べ、更に中性に近い条件でアルケニル化を行えることが期待できる。また β -酸素脱離の段階において、炭酸エステルのカルボニル酸素のルテニウム触媒への配位が足がかりとなり、この過程が円滑に進行すると予想したためである。

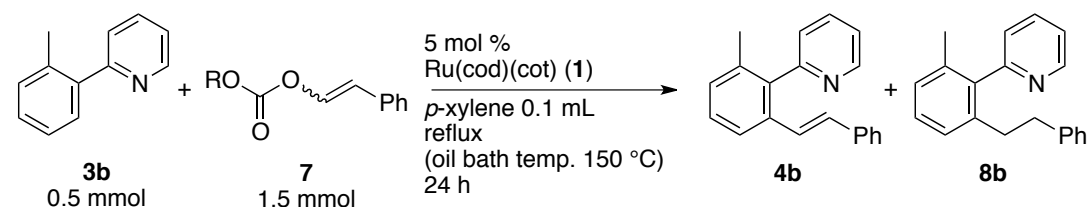
本章では、アルケニル炭酸エステル **7** をアルケニル化試薬として用いた Ru(cod)(cot) (**1**) 触媒による芳香族化合物の位置選択的アルケニル化反応についての検討を述べる。第 1 節ではアルケニル炭酸エステルを用いたアルケニル化に関する反応条件の検討を行った。第 2 節では反応に利用できる芳香族化合物の基質一般性について調べた。第 3 節では反応機構に関する考察を行った。

第1節 反応条件に関する検討

§ 1.1 アルケニル炭酸エステルの検討

まず Ru(cod)(cot) (**1**) 触媒存在下、**3b** のアルケニル化に対する各種スチリル炭酸エステル **7** の反応性を調べた (Table 2.1)。メチル炭酸エステル **7a** を用いた場合、**7a** の消失のみが確認され、対応する生成物 **4b** はほとんど観測されなかった (entry 1)。また反応温度を下げる事で **7a** の分解を防ぐ事を試みたが、同様によい結果を与えなかった。一方、エチル炭酸エステル **7b** をアルケニル化試薬として用いると、対応するアルケニル化生成物 **4b** が GC 収率 51% で得られる事が分かった (entry 2)。またこのとき、**3b** がアルキル化された化合物 **8b** の生成もわずかに観測された。更に反応条件の最適化を行った結果、5 当量の炭酸エステル **7b** と 10 mol % のルテニウム触媒 **1** を用いることで、アルケニル化生成物は GC 収率 71% まで向上した (entry 3)。*i*-プロピル炭酸エステル **7c** も良好に反応が進行し、GC 収率 70% で **4b** が得られ、**7b** のときと同様にアルキル化体 **8b** も観測された (entry 4)。この場合、**7c** を 5 当量用い、反応時間を 48 時間とする事で、**4b** の GC 収率は 90% にまで向上した (entry 5)。更に還流条件下、反応温度を 170 °C にまで上昇させたところ、アルケニル化生成物 **4b** に優先してアルキル化体 **8b** が得られる事が分かった (entry 6)。また、*t*-ブチル、およびフェニル炭酸エステル **7d** や **7e** の場合、このアルキル化体 **8b** の生成は観測されなかったが、目的のアルケニル化反応も低収率に留まった (entries 7 and 8)。

Table 2.1. Ru(cod)(cot)-catalyzed C–H alkenylation of **3b** using various alkenyl carbonates **7**.



entry	7		GC yields	
	R	<i>E:Z</i> ^a	4b	8b
1	Me (7a)	48:52	trace	nd ^b
2	Et (7b)	45:55	51%	2%
3 ^{c,d}		40:60	71%	2%
4	<i>i</i> Pr (7c)	30:70	70%	3%
5 ^{d,e}		30:70	90%	3%
6 ^f		40:60	11%	62% (45%) ^g
7	<i>t</i> Bu (7d)	48:52	23%	nd ^b
8	Ph (7e)	43:57	8%	nd ^b

^a Analyzed by ¹H NMR. ^b Not detected. ^c **1** (10 mol %). ^d **7** (2.5 mmol). ^e 48 h. ^f Oil bath temp. 170 °C. ^g Isolated yield.

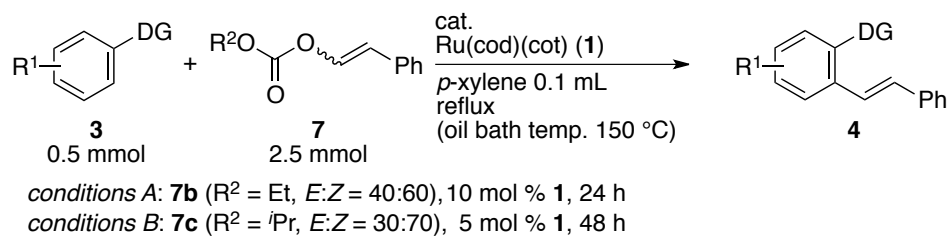
第2節 基質適用範囲に関する検討

§ 2.1 アルケニル炭酸エステルの検討

第1節で得られた最適条件下、エチル炭酸エステル **7b** (*conditions A*)および *i*-プロピル炭酸エステル **7c** (*conditions B*)をアルケニル化試薬として用いたアルケニル化反応に関する芳香族化合物 **3** の基質適用範囲を調べた(Table 2.2)。まずピリジル基の3位に置換基を有する **3a** を基質としてエチル炭酸エステル **7b** との反応を調べたところ、良好な収率でアルケニル化体 **4a** が得られた(entry 1)。一方、*i*-プロピル炭酸エステル **7c** との反応では中程度の収率に留まった(entry 2)。トリフルオロメチル基を2位に有するアリールピリジン **3c** の場合、いずれの条件においても反応は進行し、アルケニル化生成物 **4c** が GC 収率 80%、85%でそれぞれ得られた(entries 3 and 4)。メチル基を3位に有する基質を用いたアルケニル化では、いずれの場合も反応は立体的にすいている6位で起こり、中程度の GC 収率で **4d** が生成した(entries 5 and 6)。またトリフルオロメチル基を3位に持つ **3e** についても同様に6位でのアルケニル化が進行した(entries 7 and 8)。続いてオキサゾリンを配向基として持つ芳香族化合物 **3f** についても同様の検討を行ったところ、いずれの条件においても良好な収率でアルケニル化が進行し、**4f** が生成した(entries 9 and 10)。**3f** を基質に用いたアルケニル化反応の場合、アルケニルエステル **2** を用いた際には塩基の添加が必要である事が分かっている。従って、アルケニル炭酸エステルをアルケニル化剤とする事で、従来の方法では困難だった **3f** の効率的なアルケニル化が達成できたといえる。

また、いずれの反応においても対応するアルキル化生成物(**8a**, **8c-8f**)が少量ながら GC および GC-MS によって観測された。

Table 2.2. Ru-catalyzed C–H alkenylation of various aromatic compounds **3** using alkenyl alkyl carbonates **7**.

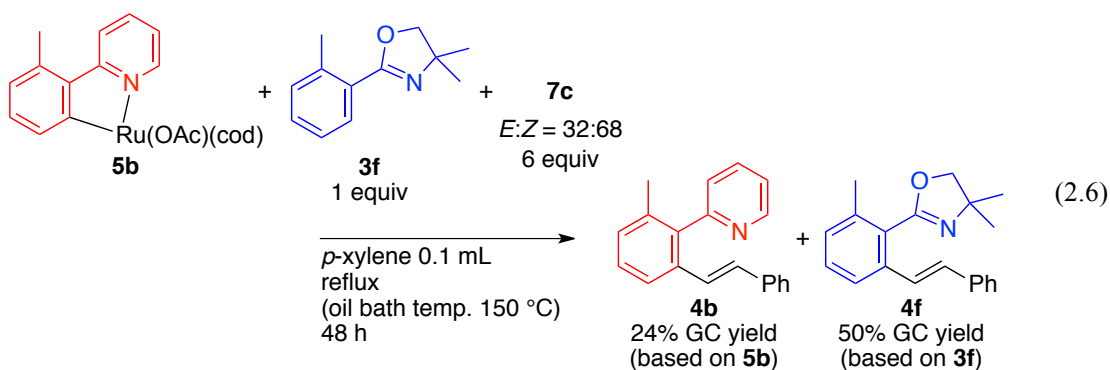


entry	3	<i>conditions</i>	4	GC yield
1		<i>A</i>		82%
2	3a	<i>B</i>	4a	43%
3		<i>A</i>		80%
4	3c	<i>B</i>	4c	85%
5		<i>A</i>		63%
6	3d	<i>B</i>	4d	54%
7		<i>A</i>		50%
8	3e	<i>B</i>	4e	25%
9		<i>A</i>		77%
10	3f	<i>B</i>	4f	77%

第3節 反応機構に関する考察

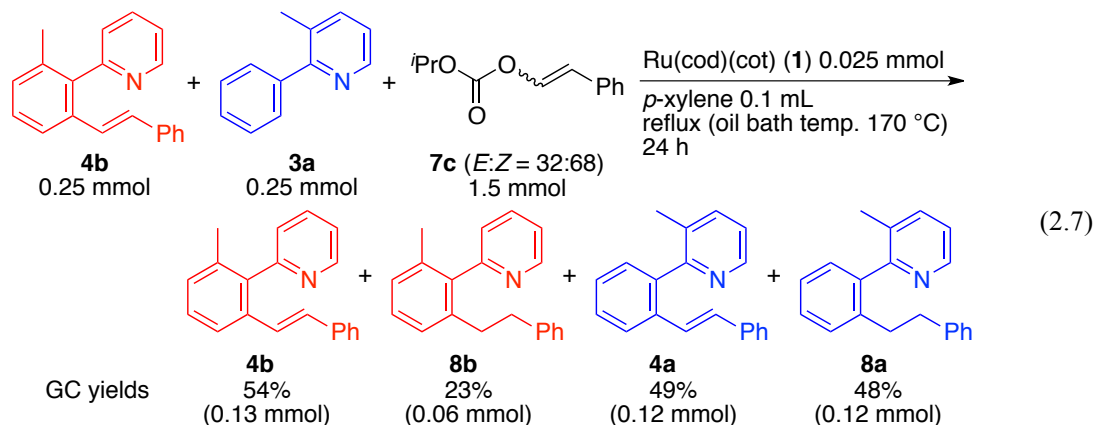
§ 3.1 反応中間体に関する考察

本反応は、第1章で検討を行ったアルケニルエステルを用いた反応と類似の経路を経て進行していると考えている。もしこれらが同様の機構であれば、触媒サイクルに含まれる中間体も同一である事が予想される。そこで、アルケニルエステルを用いた反応における中間体と考えているルテニウム錯体 **5b** を用い、当量の **3f** 存在下、*i*-プロピル炭酸エステル **7c** との反応を行った。その結果、芳香族化合物 **3f** 由来のアルケニル化生成物 **4f** に加え、錯体 **5b** 由来のアルケニル化生成物 **4b** がそれぞれ GC 収率 50%、24% で得られた(2.6)。この結果は、本アルケニル化反応が配位子交換を経ながら生成物を与えるという第1章で述べた結果と類似しており、アルケニル炭酸エステルをアルケニル化試薬として用いた本反応も、同様の機構を経て進行している事を示唆している。



§ 3.2 アルキル化反応に関する考察

第1節で述べた通り、**3b** と **7c** との反応を 170 °C 還流条件で行うと、アルケニル化体 **4b** に優先してアルキル化体 **8b** が優先して得られることが分かっている(Table 2.1, entry 6)。この反応に関する知見を得るため、アルケニル化体 **4b** 存在下、**3a** と **7c** との反応を 170 °C で行った。その結果、**3a** 由来のアルケニル化体 **4a**、アルキル化体 **8a** に加え、**4b** 由来のアルキル化体 **8b** も新たに生成した(2.7)。従って、アルキル化体の生成機構の一つとして、アルケニル化体 **3b** の生成に続く **3b** の還元が考えられる。



§ 3.3 推定反応機構

本アルケニル化/アルキル化反応に関する詳細な検討は行っていないが、第 1 章の知見などから著者は次のような過程を経て進行していると考えている(Figure 2.2)。まず、芳香族化合物 **3b** のルテニウム触媒への酸化的付加と、アルケニル炭酸エステル **7c** のヒドロメタル化、および β -酸素脱離を経てスチレン錯体 **L** が生成すると考えられる。第 1 章で述べたアルケニルエステルを用いた反応と同様に、ここからスチレンのカルボメタル化(**L**→**M**)と、 β -水素脱離(**M**→**4b**)が起こればアルケニル化体 **4b** が生成する。

一方、**L** からの脱炭酸(**L**→**N**)に続くカルボメタル化(**N**→**O**)、または **M** からの脱炭酸(**M**→**O**)によって **O** が生成し、ここから *i*-プロポキシル基側での β -水素脱離(**O**→**P**)と還元的脱離(**P**→**8b**)が起こればアルキル化体 **8b** が得られる。また、**N** の生成に続いて *i*-プロポキシル基側での β -水素脱離(**N**→**Q**)とカルボメタル化(**Q**→**P**)を経る機構や、ヒドロメタル化(**Q**→**R**)を経る機構も考えられる。アルコキシル基に β -水素を持たない *t*-ブチル、およびフェニル炭酸エステル **7d** や **7e** の場合にアルキル化体 **8b** の生成が観測されなかったことも、この機構を示唆している。また、第 3 節(2.7)式の結果から、アルケニル化体 **4b** の生成後に還元反応が進行し **8b** を与える経路も一部存在することが分かっている(**4b**→**8b**)。

反応温度を 170 °C に上昇させることで、アルキル化生成物 **8b** が優先して得られる理由については明らかになっていないが、激しい反応条件にさらす事で、脱炭酸の過程(**L**→**N**, **M**→**O**)が、アルケニル化生成物 **4b** を与える経路(**L**→**M**, **M**→**4b**)に対して速く進行することが考えられる。

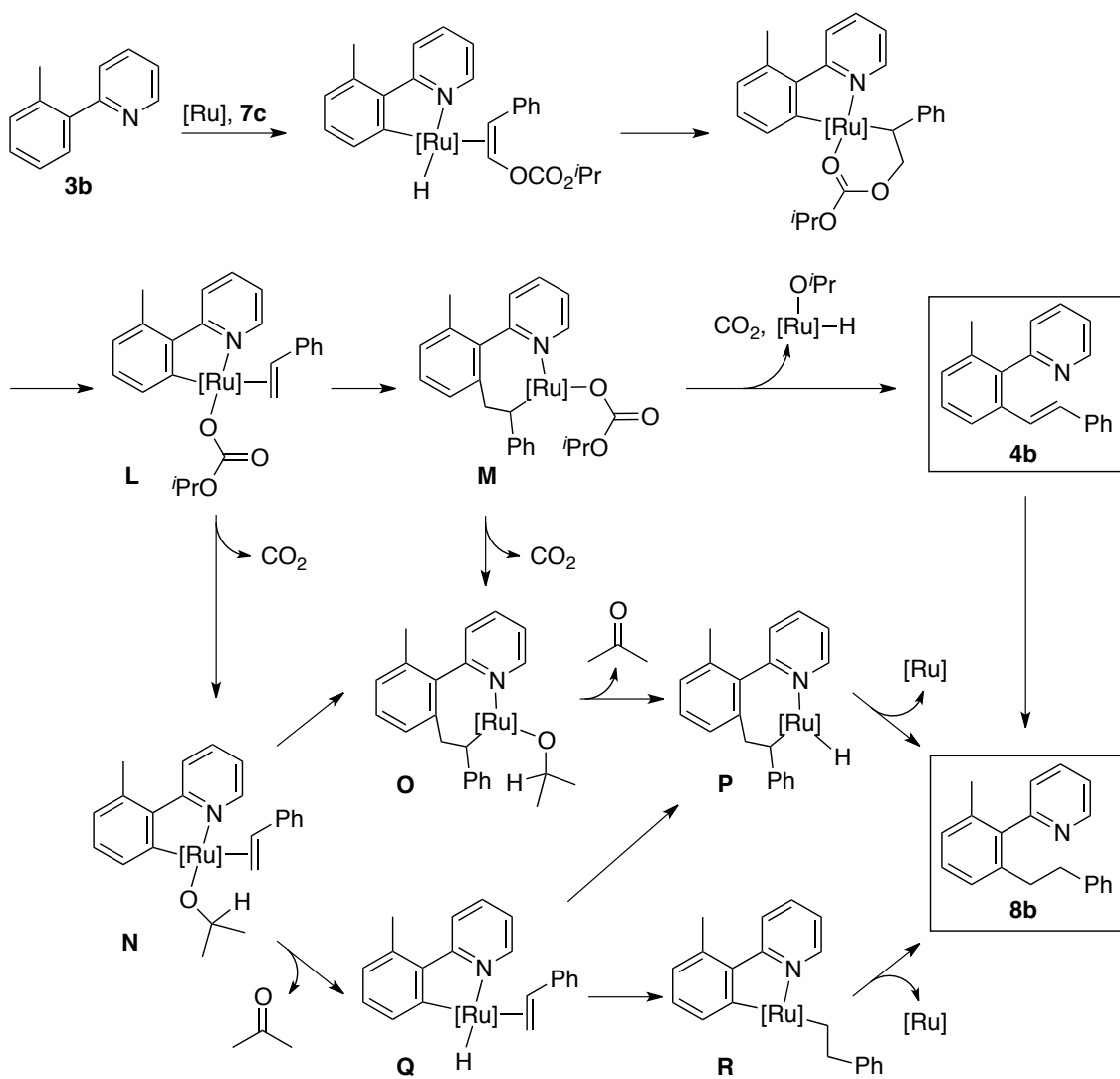


Figure 2.2. A plausible mechanism of the C–H alkenylation and alkylation of **3b**.

結言

本章ではアルケニル炭酸エステルを用いた、Ru(cod)(cot)触媒による芳香族化合物の位置選択的アルケニル化反応の開発について述べた。アルケニルエステルをアルケニル化試薬として用いた反応が β -アセトキシ脱離を経て進行しているという知見に基づき、より中性条件で反応を行うことが期待できるアルケニル炭酸エステルを用いて検討を行ったところ、エチルおよび *i*-プロピル炭酸エステルの場合に目的のアルケニル化反応が進行する事を見出した。これらの試薬を用いると、種々のフェニルピリジン誘導体の炭素-水素結合が位置選択的にアルケニル化され、良好な収率で生成物を与える事が分かった。また、アルケニルエステルを用いた反応において、塩基の添加が必須であったオキサゾリン配向基を持つ基質についても、添加剤を用いる事無く効率よくアルケニル化が進行した。これは本反応における副生成物が、理想的にはアルコールと二酸化炭素のみである事の利点を示した例と言える。また、*i*-プロピル炭酸エステルを用いて高温で反応を行った場合、アルキル化反応がアルケニル化反応に優先して起こる事が分かった。この反応はアルケニル化反応と同様に、 β -酸素脱離などを経て生成したルテニウム *i*-プロポキシド種からの β -水素脱離によってアルキル化が進行している経路と、アルケニル化に続く生成物の水素化反応が混在した機構であると考えている。

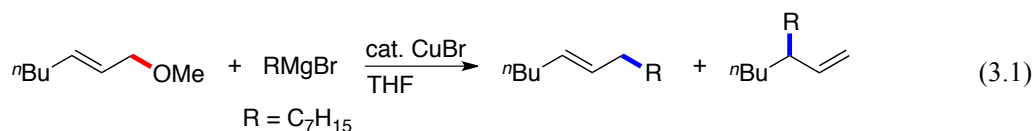
現段階では、本章におけるアルケニル炭酸エステルを用いた反応と、第 1 章で述べたアルケニルエステルを用いた反応との相関についての詳細な機構的検討は行っていない。しかし、いずれの反応もこれまであまり反応に利用されてこなかったアルケニル炭素-酸素結合を利用した、芳香族化合物の位置選択的な直接炭素-炭素結合生成の新手法と言える。

第3章 ピリジル基を持つアルキルエーテルの sp^3 炭素-酸素結合を利用したルテニウム触媒による有機ホウ素試薬とのカップリング反応の開発

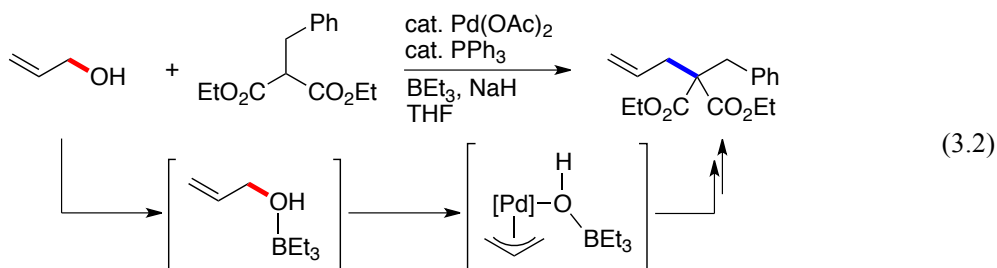
緒言

アルキルエーテルは有機分子中に数多く存在する炭素-酸素結合であり、通常不活性な結合のひとつである。序論でも述べた通り、このような不活性炭素-酸素結合を利用した触媒的分子変換反応の開発は、反応活性な結合の導入や官能基の保護、脱保護といった煩雑な合成ルートの解消につながり、合成化学上有用な反応となり得る。遷移金属触媒によるエーテルの炭素-酸素結合を利用した炭素-炭素結合生成反応に関する研究は現在でも盛んに研究が行われており、その報告例もいくつか知られている^{4-7,19a,19b,21}。しかしこれらの例は多くの場合、フェノール誘導体⁴⁻⁷やエノールエーテル類^{4,19a,19b,21}などの sp^2 炭素-酸素結合を反応点として利用した手法であった。これに対し、エーテルの sp^3 炭素-酸素結合を利用した炭素-炭素結合生成反応に関する報告例は、アリルエーテル²²やベンジルエーテル²³といった比較的活性な結合を利用した系に限られており、より不活性なアルキルエーテル中の炭素-酸素結合の遷移金属錯体による炭素-炭素結合への触媒的変換に関する反応はほとんど報告されていない^{24,25}。

アリルエーテルの反応の初期の例として、銅触媒を用いた Grignard 試薬との反応が知られている(3.1)^{22c}。このタイプの反応は、触媒による炭素-酸素結合切断によって、 π -アリル錯体を形成し、続く求核剤との反応によって炭素-炭素結合を生成していると考えられている。従って多くの場合、結合生成部位が異なった2種類の生成物を与える。



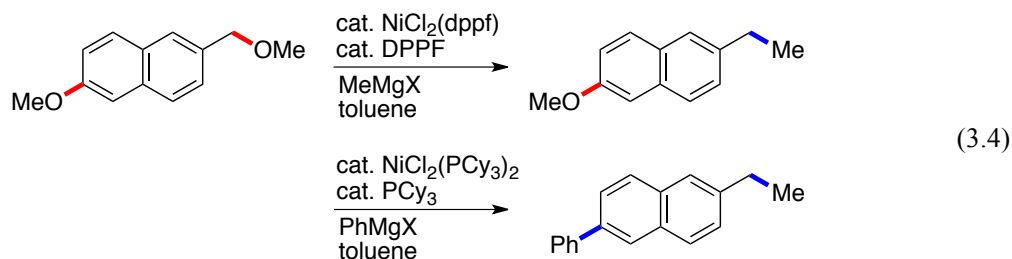
アリルアルコールを基質に用いた反応も知られている。田丸、木村らは、トリエチルボランを添加する事によってアリル位の水酸基が活性化され、続く π -アリルパラジウムの生成が促進されることを見出している(3.2)^{22j}。



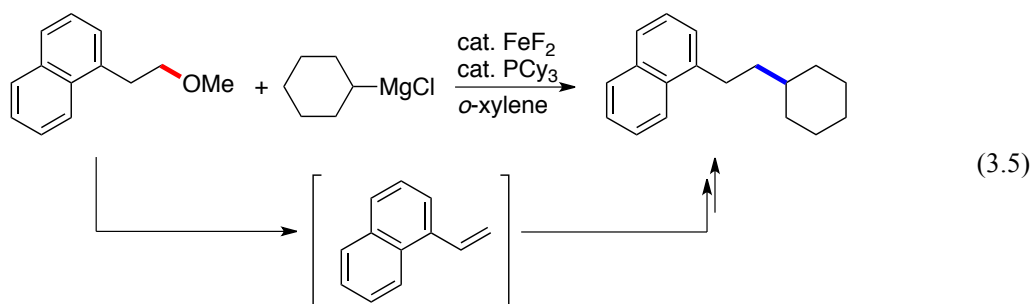
ベンジルエーテルの炭素-酸素結合を反応点として用いた反応は、2008年 Shi らによって報告された、ニッケル触媒による Grignard 試薬とのクロスカップリング反応が初めての例となる(3.3)^{23a}。



この報告の中で、彼らはベンジルメチルエーテルおよびアリアルメチルエーテル部位を有する分子を用いた化学選択的な炭素-炭素結合生成反応を達成している(3.4)。これは、環境の異なる不活性結合は互いに異なった触媒系でのみ反応点として機能し得るという、不活性結合を用いた分子変換の利点を示した例といえる。

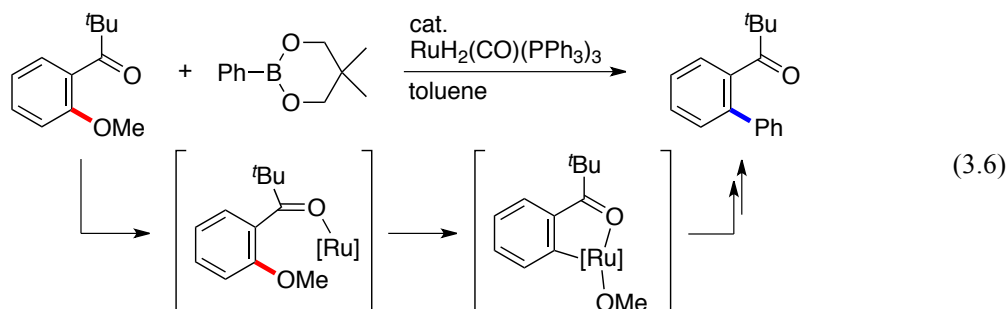


ごく最近、活性化されていないホモベンジルエーテルを用いた鉄触媒による Grignard 試薬とのカップリング反応が報告された(3.5)²⁵。この報告では反応機構に関する詳細については述べられていないが、エーテルからの脱アルコールによるスチレン誘導体の生成を経て進行する機構が提唱されている。このような脱アルコールによるオレフィン類の生成と、続く付加によって形式的に炭素-酸素結合を炭素-炭素結合へと変換する手法は、本章で述べる著者らの報告と類似点が多く、大変興味深い。

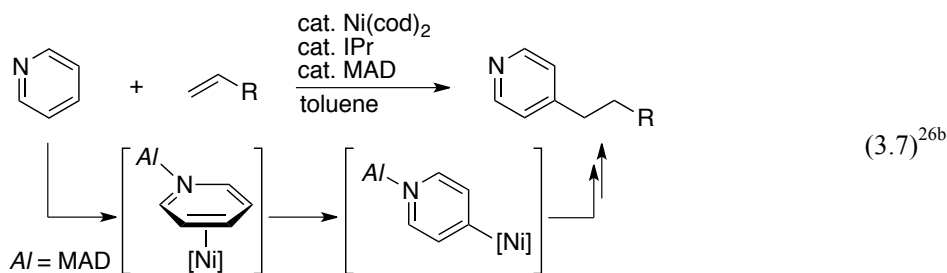


エーテルの炭素-酸素結合を利用した触媒的炭素-炭素結合生成反応の例として、我々の研究グループではルテニウム触媒を用いた、カルボニル配向基を有するフェノール誘導体の不活性芳香族炭素-酸素結合切断を経る有機ホウ素化合物とのカップリング反応を報告

している(3.6)⁷。この反応はカルボニル基の触媒への配位と、続く安定な五員環キレート形成を駆動力として通常不活性な芳香族炭素-酸素結合の切断を達成している。



配位性官能基の触媒への配位は、触媒を反応点近傍へと近づけるだけでなく、配位によって対象とする結合や分子自体を活性化する役割を担っていると考える事もできる。例えば、ニッケルとルイス酸を触媒として用いたピリジンの直接的な官能基化として、Ongらはアルケニル化^{26a}、中尾、檜山らはアルキル化反応を報告している(3.7)^{26b}。これらの反応では、ルイス酸触媒へのsp²窒素の配位によって活性化されたピリジン環に対してニッケル触媒が反応する事で、炭素-水素結合が切断され、反応が進行していると考えられている。



著者はこれらの知見に基づき、適切な位置に配位性官能基を持つ基質を用いることで、通常不活性なアルキルエーテルから高活性な中間体を生成させる事ができれば、アルキルエーテルの炭素-酸素結合を利用した分子変換反応へと展開できると考えた。

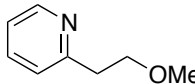
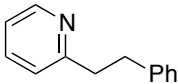
本章では、ピリジル基を持つアルキルエーテルと有機ホウ素試薬とのルテニウム触媒によるカップリング反応についてその詳細を述べる。第1節では触媒の探索や添加剤など、反応条件に関する検討を行った。第2節では反応に適用できるアルキルエーテルの検討ならびに導入可能な有機ホウ素試薬の一般性について調べた。第3節では¹H NMRや重水素標識実験などによって反応機構に関する検討を行った。第4節ではこれらの結果から反応機構を推定した。

第 1 節 反応条件に関する検討

§ 1.1 触媒系の探索

まず、2-ピリジル基を持つアルキルメチルエーテル **9a** を基質に用い、フェニルボロン酸との反応に関して触媒系の探索を行った (Table 3.1)。不活性結合に対する触媒活性が知られているルテニウム錯体である Ru(cod)(cot) や RuH₂(CO)(PPh₃)₃ の場合、目的のフェニル化生成物はほとんど観測されなかったが (entries 1 and 2)、[RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (**11**) と PPh₃ を用いた触媒系では、対応する生成物 **10aa** が 16% の GC 収率で得られる事が分かった (entry 3)。そこで **11** を触媒として、添加するリン配位子の検討を行ったところ、P(OMe)₃ の場合は低収率であったのに対し (entry 4)、P(OPh)₃ (**12**) を用いると収率が 25% まで向上した (entry 5)。一方、ニッケルやロジウムなどの遷移金属錯体を用いた反応では、いずれの場合も目的の反応はほとんど進行しなかった (entries 6 and 7)。

Table 3.1. Screening of catalysts.

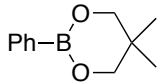
	+	PhB(OH) ₂	$\xrightarrow[120\text{ }^\circ\text{C}, 24\text{ h}]{20\text{ mol \% catalyst, toluene } 0.5\text{ mL}}$	
9a 0.5 mmol		1 mmol		10aa
entry	catalyst		GC yield	
1	Ru(cod)(cot)		<1%	
2	RuH ₂ (CO)(PPh ₃) ₃		<1%	
3 ^a	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cymene)] ₂ (11)/PPh ₃ (1:2)		16%	
4 ^a	11 /P(OMe) ₃ (1:2)		3%	
5 ^a	11 /P(OPh) ₃ (12) (1:2)		25%	
6	Ni(cod) ₂ /PCy ₃ (1:2)		nd ^b	
7	RhCl(PPh ₃) ₃		3%	

^a **11** 0.05 mmol, ligand 0.1 mmol. ^b Not detected.

§ 1.2 有機ホウ素試薬および添加剤の検討

先の検討で、**11/12** を用いた触媒系において、比較的良好な結果で **10aa** を与えたことから、次にこの条件における有機ホウ素試薬および添加剤の検討を行った (Table 3.2)。フェニルボロン酸を用いた反応では GC 収率 25%であったのに対し (entry 1)、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールエステルを用いると対応する反応は全く進行しなかった (entry 2)。フェニルボロン酸の脱水三量化体であるフェニルボロキシン (**13a**) を用いたところ、目的の **10aa** が GC 収率 47%まで向上した (entry 3)。この条件において添加剤として水を加えた場合では、ボロン酸を用いた場合と同程度の結果を与えたが (entries 1 and 4)、メタノールを用いると収率の向上が見られた (entry 5)。そこで各種アルコールの検討を行ったが、メタノールの場合と比べ、大きな変化は見られなかった (entries 6–8)。これらアルコールの効果は、ルテニウム触媒と有機ホウ素試薬とのトランスメタル化段階を促進しているためであると考えている (第4節)。

Table 3.2. Screening of phenylboron compounds and additives.

entry	PhB(OR) ₂	ROH	GC yield
1	PhB(OH) ₂	—	25%
2		—	nd ^a
3 ^b	(PhBO) ₃ (13a)	—	47%
4 ^b	13a	H ₂ O	24%
5 ^b	13a	MeOH	61%
6 ^b	13a	EtOH	54%
7 ^b	13a	ⁱ PrOH	56%
8 ^b	13a	^t BuOH	60%

^a Not detected. ^b **13a** 0.33 mmol.

第2節 基質適用範囲に関する検討

§ 2.1 基質の検討

第1節で見出した最適条件下、フェニルボロキシン(**13a**)との反応におけるアルキルメチルエーテル **9x** の一般性を調べた(Table 3.3)。まず第1節で用いた基質 **9a** の場合、対応する **10aa** は単離収率 60%で得られた(entry 1)。ピリジン環上の4位に置換基を有する基質 **9b** も同程度の結果を与えたが(entry 2)、6位に置換基を持つアルキルエーテル **9c** の場合、収率の低下が見られた(entry 3)。ピリジン窒素周りの立体が収率に影響を与えると考え、次に4-ピリジル基を有するアルキルメチルエーテルを基質として用いた検討を行った(entries 4-8)。まず、無置換のアルキルメチルエーテルを用いて反応を行ったが、対応する生成物は全く観測されなかった(entry 4)。そこで、ピリジン環上の2位にメチル基を有する **9d** を基質として反応を行ったところ、フェニル化生成物 **10da** は89%の収率で得られた。このとき、触媒量を更に減らしても(5 mol % **11**, 10 mol % **12**)問題なく反応は進行し、95%の単離収率で **10da** を得た(entry 5)。また、ピリジン環上の2位にフェニル基を有する **9e** や2,6位にメチル基を持つ **9f**、および縮環した4-キノリニル基を持つ **9g** についても中程度の収率で対応するフェニル化体が生成した(entries 6-8)。一方で、3-ピリジル基を有する基質やピリジル基を持たないアルキルメチルエーテルでは目的の反応は進行しなかった(entries 9 and 10)。これらの結果より、本反応は2-または4-ピリジル基の存在が必須であると考えられる。これは本反応の機構が、ピリジル基の窒素原子の金属錯体への配位と、それに続くビニルピリジン類の生成、およびビニルピリジン類に対する共役付加である事と矛盾しない結果と言える(後述：第3節、第4節)。

Table 3.3. Ruthenium-catalyzed coupling of various pyridylethyl ethers **9x** with **13a**.

entry	substrate	product	isolated yield
1			60%
2			54%
3			38%
4			nd ^a
5			89% (95%) ^b
6			52%
7			44%
8			43%
9 ^c			nd ^a
10			nd ^a

^a Not detected. ^b 5 mol % **11**, 10 mol % **12**. ^c 0.25 mmol scale.

§ 2.2 トリアリールボロキシンの一般性

先の検討で最も高収率で生成物を与えたアルキルエーテル **9d** を基質に用い、様々なトリアリールボロキシン **13x** との反応を行った (Table 3.4)。4 位にニトロ基やトリフルオロメチル基などの電子求引性置換基を持つアリール基はいずれも高い収率で導入が可能であった (entries 1 and 2)。本反応は塩基などの添加剤を用いていないため、アセチル基やメトキシカルボニル基のような塩基に敏感な官能基を持つ基質についても適用する事ができ、良好な収率で目的物を与えた (entries 3 and 4)。また、一般的なクロスカップリング反応における反応点として広く用いられている炭素-臭素結合を含む基質も、損なわれる事無く反応が進行した (entry 5)。4 位に電子供与性置換基を持つトリアリールボロキシンの場合、メチル基では問題なく生成物が得られたが (entry 6)、メトキシ基では収率の低下が見られた (entry 7)。このとき用いたボロキシン **13h** からの脱ホウ素化によって生成したと考えられるアニソールが GC によって検出されたため、**13h** の当量を増やすなどの検討を行ったが、収率の向上には至らなかった。3 位に置換基を持つトリアリールボロキシンではメチル基、メトキシ基いずれの場合も良好な収率で生成物を与えたが (entries 8 and 9)、2 位に置換基を持つボロキシンでは目的の反応は進行しなかった (entry 10)。本反応は 2-ナフチル基も導入する事ができ、91%の収率で生成物を与えた (entry 11)。

Table 3.4. Ruthenium-catalyzed coupling of ether **9d** with various triarylboroxines **13x**.

Reaction scheme: **9d** (0.5 mmol) + **13x** (0.33 mmol) $\xrightarrow[120\text{ }^\circ\text{C, 24 h}]{5\text{ mol \% } \mathbf{11}, 10\text{ mol \% } \mathbf{12}, 1\text{ equiv MeOH, toluene 0.5 mL}}$ **10dx**

entry	Ar	product	isolated yield
1	4-NO ₂ C ₆ H ₄	10db	88%
2	4-CF ₃ C ₆ H ₄	10dc	93%
3	4-AcC ₆ H ₄	10dd	95%
4 ^a	4-MeOC(O)C ₆ H ₄	10de	71%
5	4-BrC ₆ H ₄	10df	91%
6	4-MeC ₆ H ₄	10dg	97%
7	4-MeOC ₆ H ₄	10dh	51%
8	3-MeC ₆ H ₄	10di	96%
9	3-MeOC ₆ H ₄	10dj	87%
10	2-MeC ₆ H ₄	—	nd
11	2-naphthyl	10dk	91%

^a **13e** 0.5 mmol.

§ 2.3 脱離基検討

続いて脱離する酸素官能基に関する知見を得るための検討を行った(Table 3.5)。メチルエーテル **9d** に対し、エチルエーテル **14** では若干の収率低下が見られたものの、比較的良好的な収率で **10da** が生成し(entry 1)、アルコール **15** の場合も中程度の収率で生成物を与えた(entry 2)。次に、一般にメトキシ基よりも脱離能が高いとされるフェノキシ基や、アセトキシ基を持つ基質を用いて反応を行ったところ、フェニルエーテル **16** の場合は良好的な反応性を示したのに対し(entry 3)、エステル **17** ではほとんど目的物を与えなかった(entry 4)。これは、形式的に生成する酢酸アニオンの影響によって、ホウ素試薬の反応性が低下したことが、原因のひとつと考えられる。

Table 3.5. Ruthenium-catalyzed coupling of substrates bearing various leaving groups with **13a**.

$\text{Substrate (14-17, 0.5 mmol)} + \text{13a (0.33 mmol)} \xrightarrow[\text{120 } ^\circ\text{C, 24 h}]{\text{5 mol \% 11, 10 mol \% 12, 1 equiv MeOH, toluene 0.5 mL}}$ **10da**

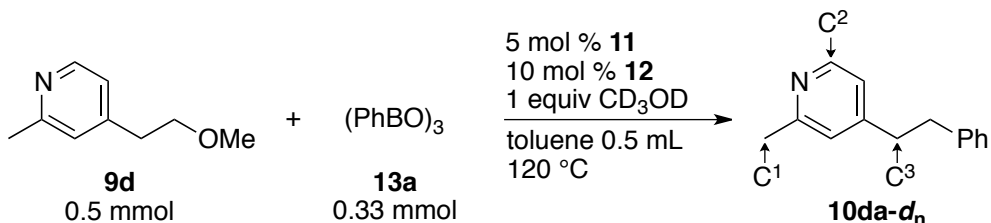
entry	substrate	-OZ	GC yield
1	14	-OEt	77%
2	15	-OH	40%
3	16	-OPh	78%
4	17	-OAc	3%

第3節 反応機構に関する検討

§ 3.1 重水素標識実験

反応機構に関する知見を得るため、重水素標識実験を行った。まず、添加剤として重メタノールを用い、生成物 **10da-d_n** への重水素の取り込みを調べた(Table 3.6)。基質の転化率が 37%の段階においては、**10da-d_n** のメチレン炭素(C³)にのみ重水素の取り込みが確認された(entry 1)。一方、反応が完全に終了した段階では、C³の重水素化率は低下し、メチル基(C¹)およびピリジル基のα位(C²)にもそれぞれ重水素が観測された(entry 2)。これらの結果はC¹およびC²の重水素化の段階は、**10da-d_n**生成後のH/D交換によるものであり、添加剤である重メタノール由来の重水素の直接の行き先はC³であることを示唆する結果である。またボロキシ **13a** に代えて、トリメトキシボランをLewis酸として用い、重トルエン中、同様の反応を行った。¹H NMRを用いて反応を追跡したがメチルエーテル **9d** は変化せず、重水素の取り込みも確認されなかった。従って、本反応における重水素化はLewis酸と重メタノールによるH/D交換ではなく、触媒反応に関与する過程であると考えられる。

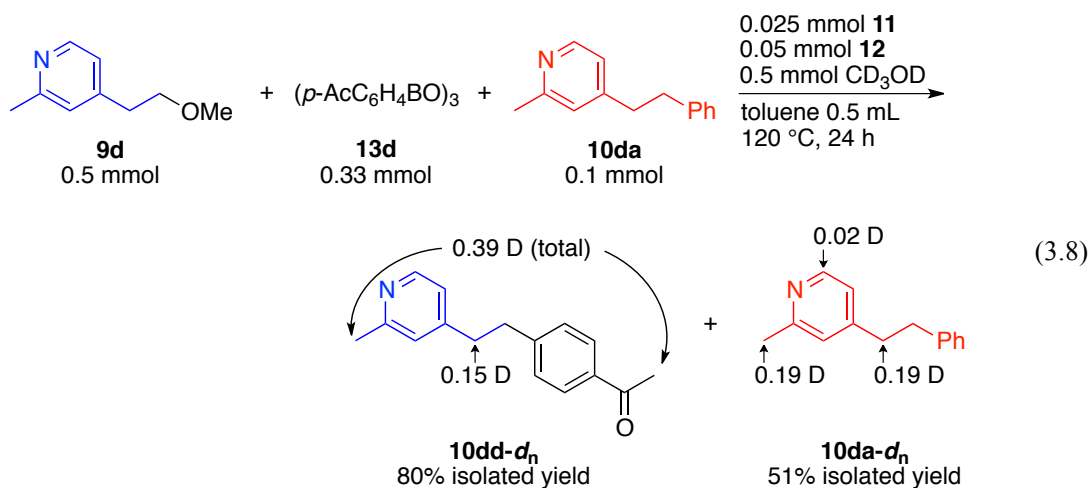
Table 3.6. Coupling of **9d** with **13a** in the presence of CD₃OD.



entry	time	conversion ^a	isolated yield	D content of 10da-d_n ^b		
				C ¹ (3 H)	C ² (1 H)	C ³ (2 H)
1	1 h	37%	13%	nd ^c	nd ^c	0.73 D
2	24 h	quant	quant	0.25 D	0.07 D	0.51 D

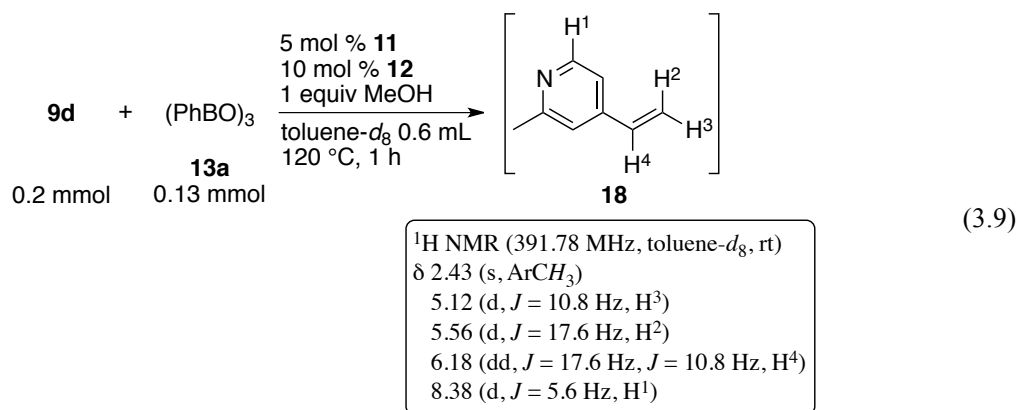
^aAnalyzed by ¹H NMR. ^bAnalyzed by ¹H and ²H NMR. ^cNot detected.

フェニル化生成物の H/D 交換を確認するため、アルキルエーテル **9d** とアリアルボロキシン **13d** との反応を、フェニル化生成物 **10da** 存在下行い、**10da** への重水素の取り込みを調べた。その結果、回収した **10da-d_n** の C¹、C²、C³ いずれの炭素においても H/D 交換による重水素の取り込みが観測された(3.8)。従って、上記の検討における C¹、C² の重水素化と、C³ の重水素化率の減少は(Table 3.6, entry 2)、**10da-d_n** 生成後にこれらの炭素上で H/D 交換が進行した結果であると考えられる。

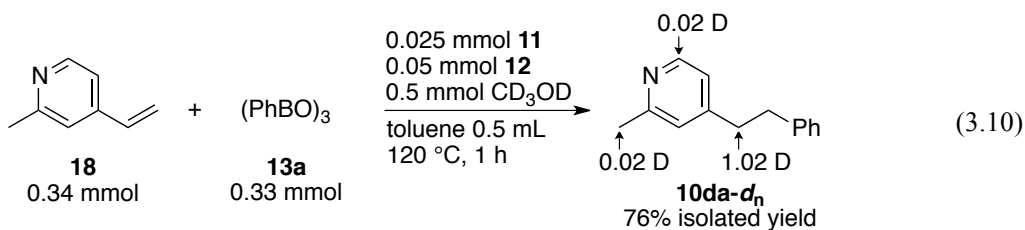


§ 3.2 反応中間体の観測

次に、メチルエーテル **9d** と **13a** との反応を重トルエン中で行い、 ^1H MMR によって反応の解析を行った。その結果、反応開始後 1 時間でビニルピリジン **18** と考えられるシグナルを観測し、別途合成した **18** と同じスペクトルの一致を示した(3.9)。一方で、ルテニウム触媒 **11** やボロキシン **13a** のいずれかを除いた条件では、**18** は全く観測されなかったことから、このビニルピリジン **18** の生成には **11** および **13a** の両方が必須である事が示唆された。



また、ビニルピリジン **18** を基質として用い、重メタノール存在下反応を行ったところ、対応するフェニル化生成物 **10da-d_n** が得られ、**9d** を用いた場合の反応と同様にメチレン炭素(C³)に優先的に重水素が取り込まれる事が分かった(3.10)。

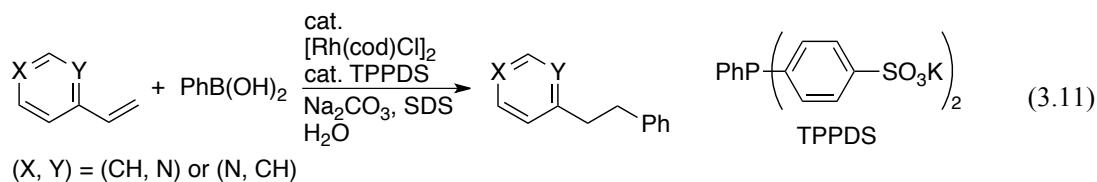


これらの結果より、本反応はビニルピリジン **18** を中間体として経る機構が妥当であると考えられる。

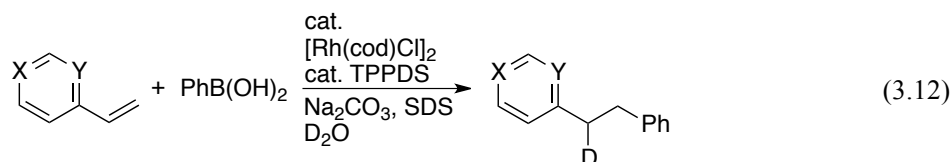
第4節 推定反応機構

§ 4.1 はじめに

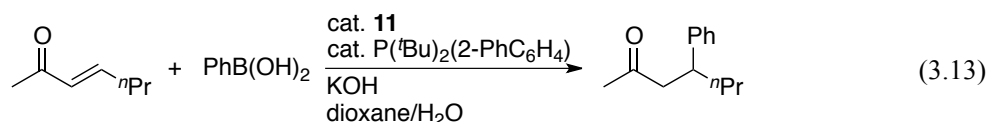
遷移金属触媒を用いたビニルピリジン類と有機ホウ素試薬との反応は、2001年に Lautens らによって初めて見出された(3.11)^{27a}。



この反応は、ロジウム触媒を用いた共役エノンに対する有機ホウ素試薬の1,4-付加反応と類似の機構を経て進行していると考えられており²⁸、重水を用いた反応では、ピリジル基側のメチレン炭素に重水素が定量的に取り込まれることを報告している(3.12)^{27a}。

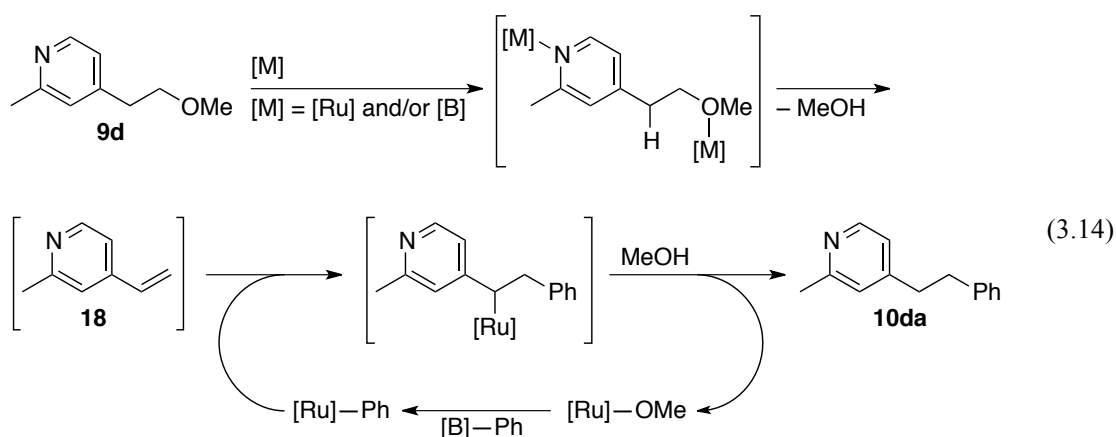


また、本反応で用いたルテニウム錯体[RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (**11**)は、リン配位子と組み合わせる事で、ロジウム触媒の場合と同様に共役エノンに対する有機ホウ素試薬の1,4-付加反応に対する触媒活性を示す事が新谷、林らのグループなどによって見出されている(3.13)^{29a}。

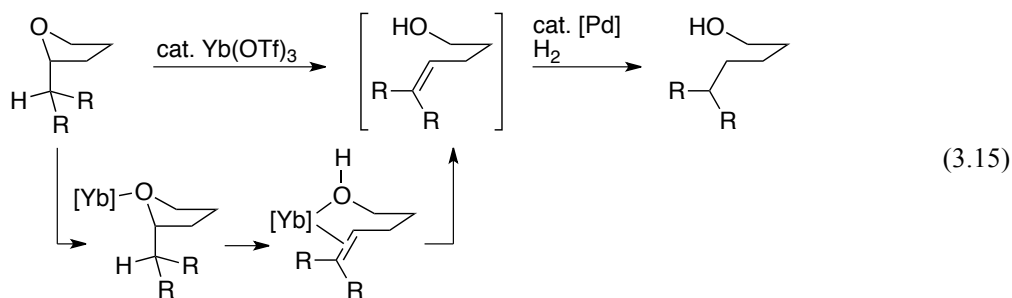


§ 4.2 推定反応機構

これまでに示した知見より、本反応は次のような機構を経て進行していると考えられる(3.14)。まずアルキルエーテル **9d** が、ピリジン窒素およびエーテル酸素のルテニウムおよびホウ素に対する配位によって活性化され、形式的なメタノール脱離が進行することでビニルピリジン **18** が生成する。この段階はルテニウム触媒 **11**、およびボロキシシ **13a** のいずれか一方のみでは進行しない事から、基質が双方と相互作用する機構を想定している。続いて、ルテニウム触媒と有機ホウ素試薬とのトランスメタル化で生成したフェニルルテニウムのビニルピリジン **18** への付加と、続くアルキルルテニウムのメタノールによるプロトン化によって生成物 **10da** を与える。この過程においてメタノールのプロトンがピリジル基側のメチレン炭素(C³)に取り込まれるため、重水素標識実験の結果とも矛盾しない。また、このとき生じたルテニウムメトキシドが有機ホウ素試薬とトランスメタル化することでフェニルルテニウムが再生すると考えられる。



上記の推定反応機構における **9d** の活性化に続くメタノール脱離に関連する反応として、類似した形式でのアルコール脱離を含む反応が数例報告されている^{25,30}。例えば、Marksらが報告したランタノイド/パラジウム触媒系でのアルキルエーテルの水素化反応では、アルキルエーテルの炭素-酸素結合はランタノイド触媒による脱アルコール型の形式で切断され、生じたオレフィンのパラジウム触媒による水素化によって生成物を与える機構が提唱されている(3.15)^{30a}。本反応におけるメタノール脱離の過程は不明な点が多いが、脱離する酸素原子と親和性の高いホウ素原子との間で強い結合を生成する事が駆動力となり、この過程を進行させている可能性が考えられる。



結言

本章ではルテニウム錯体とリン配位子を組み合わせた触媒系によるピリジル基を持つアルキルエーテルの炭素-酸素結合を利用した有機ホウ素試薬とのカップリング反応の開発について述べた。

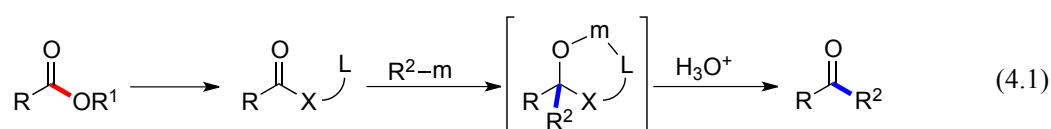
配位によって活性化し得るアルキルエーテルを基質として用い、 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ と $\text{P}(\text{OPh})_3$ を組み合わせた触媒系にメタノールを添加し、トリアリールボロキシンの存在下で反応させることで、エーテルの sp^3 炭素-酸素結合が炭素-炭素結合へと変換できることを見出した。本反応はメトキシ基が形式的な脱離基であるため、序論でも述べたようにハロゲンなどを用いる従来のクロスカップリング反応に必要な塩基の添加が不要である。従って、様々な置換基を有するトリアリールボロキシンの存在下で反応に用いる事ができ、特にケトンやエステルといった塩基に敏感な官能基を持つアリール基なども導入が可能であった。また基質としては、メチルエーテルやエチルエーテルなどのアルキルエーテル類だけでなく、アルコールやフェニルエーテルについても中程度の収率で変換することができた。

本反応は基質が金属種への配位によって活性化されることで、形式的にメタノールが脱離し、比較的反応性の高いビニルピリジン種を与える機構で進行していると考えている。ビニルピリジンなどの電子不足オレフィン類への有機ホウ素試薬の付加反応は比較的良く知られている機構であり、本手法はこれらの脱離反応と付加反応を組み合わせることで、これまで有機合成にほとんど利用されてこなかったアルキルメチルエーテルの不活性な sp^3 炭素-酸素結合の炭素-炭素結合への変換を達成した初めての例である。

第4章 様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体の合成とそれを用いたメチルエステルと有機ホウ素試薬とのカップリング反応によるケトン合成法の開発

緒言

カルボン酸誘導体のアシル炭素-酸素結合を利用しケトン合成する反応は、有機合成化学上極めて有用な反応である。しかし、一般に反応途中で生成するケトンのカルボニル基へのカルボアニオン等の過剰付加により第三級アルコールが生成するため、カルボニル基を生成物中に残す事ができない。この解決法として、これまでに Weinreb アミドに代表されるキレーション形成をし得る基質に変換する手法が開発されてきた(4.1)³¹。



これらの古典的なケトンの合成法に対して、遷移金属錯体触媒を用いたカルボン酸誘導体のアシル炭素-酸素結合を利用した有機金属試薬とのカップリング反応がいくつか知られている。これらの反応は一般的に、i) アシル炭素-酸素結合の酸化的付加、ii) 有機金属試薬とのトランスメタル化、iii) 還元的脱離を経て進行していると考えられている(Figure 4.1)。

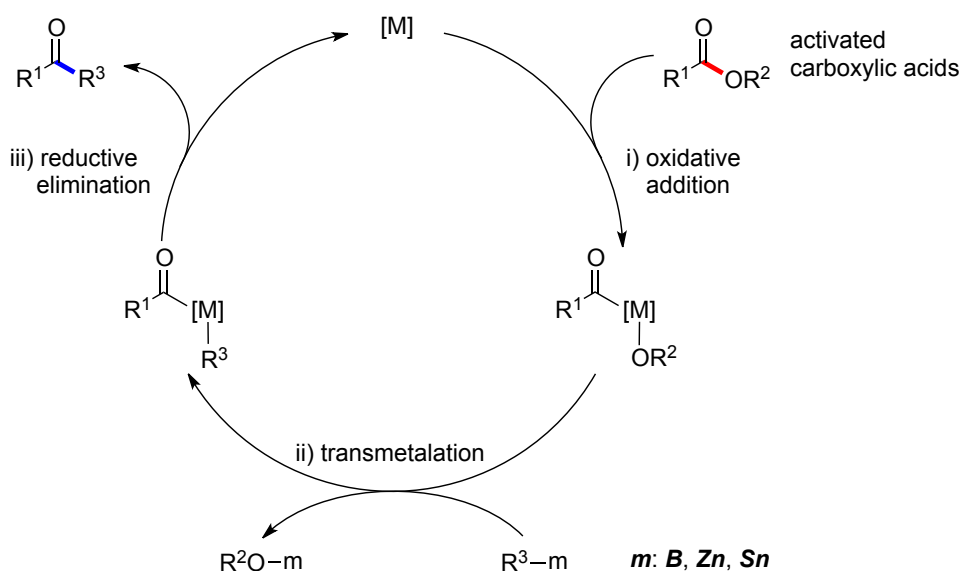
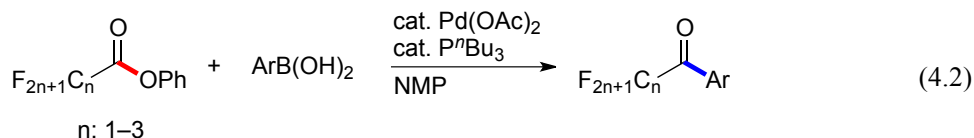


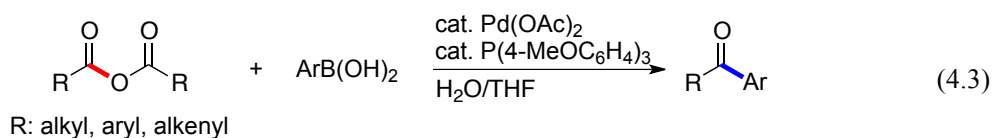
Figure 4.1. A general catalytic cycle of transformations of carboxylic acids to ketones.

しかし、このタイプの反応に適応可能なカルボン酸誘導体としては、電子求引性置換基を持つエステル³²や無水カルボン酸類³³、また脱離基³⁴やアシル基³⁵に配位点を持つエステルなど、比較的活性なカルボン酸誘導体に限られている³⁶。

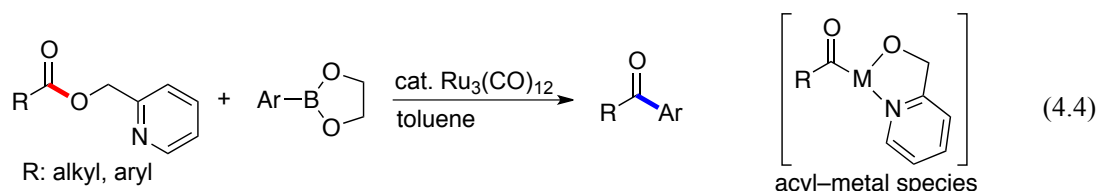
山本らは、電子不足なトリフルオロ酢酸類のフェニルエステルと、有機ボロン酸との反応がパラジウム触媒系で進行し、対応するケトンを与える事を報告している(4.2)³²。



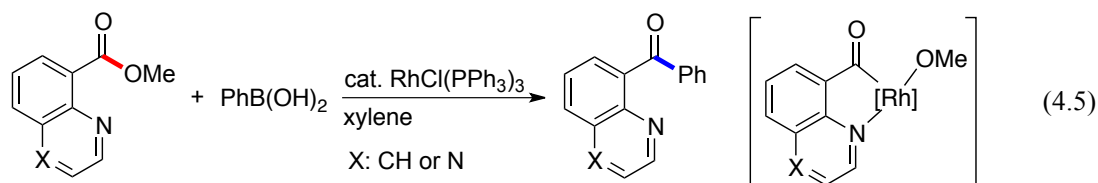
また、カルボン酸無水物を用いた反応も報告されている³³。例えば、Goopenらは様々な無水カルボン酸と有機ホウ素試薬とのパラジウム触媒によるカップリング反応を報告している(4.3)^{33a}。これらの反応は、脱離能の高いカルボキシラートを脱離基とすることで目的のカップリング反応を達成している。



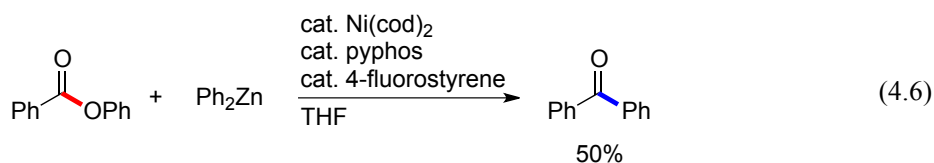
脱離能を上げるための工夫として、キレート形成を利用する方法も知られている³⁴。茶谷らは脱離基にピリジル基を持つエステルと有機ホウ素試薬とのルテニウム触媒によるカップリング反応を見出している(4.4)^{34a}。このタイプの反応は、ピリジル基の配位が触媒をアシル炭素-酸素結合の近傍に近づけ、結合切断によって生成するアシル炭素-金属種を安定化させていると考えられている。



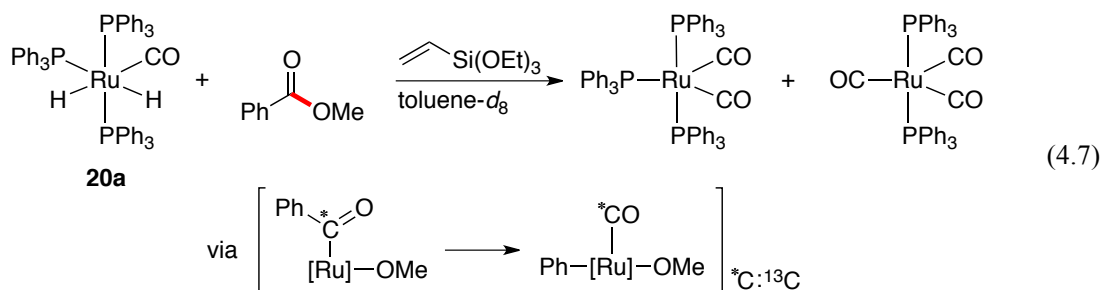
キレート形成による結合切断促進の例として、最近 Wang らは 8-キノリンおよび 5-キノキサリン骨格を有するメチルエステルのアシル炭素-メトキシ結合切断を経るロジウム触媒による有機ボロン酸とのカップリング反応を報告した(4.5)³⁵。この反応はアシル基の sp² 窒素を含むロダサイクル形成を駆動力として進行していると考えられている。



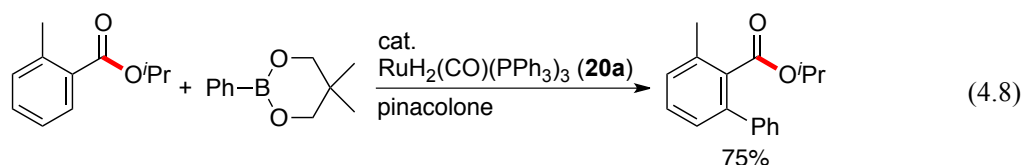
これらの例はいずれもアシル炭素-酸素結合切断を触媒反応に組み込んだ優れた反応であるが、この過程を促進させるため基質に工夫を施す必要があった。これに対し、より単純な安息香酸エステル類を用いた報告は、著者の知る限り Rovis らによって報告されたニッケル触媒系のみである(4.6)³⁷。この反応は安息香酸フェニルを基質とし、有機亜鉛試薬と反応させることでフェニルエステルのフェノキシ部位をフェニル化し、ベンゾフェノン^{50%}の収率で与える。しかしながら、この報告では基質がこの一例のみであることに加え、収率も中程度であり、メチルエステルなどの単純でより不活性なエステルを用いた触媒的なカップリング反応はこれまでに報告されていない。



一方、化学量論量における反応では、不活性エステルのアシル炭素-酸素結合切断例はいくつか知られている³⁸。例えば、平木らの研究グループは、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**) 錯体をピニルシラン存在下、安息香酸メチルと反応させる事で、 $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ 錯体と、 $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 錯体が生成することを報告している(4.7)^{38e}。この反応に関する ¹³C を用いた同位体標識実験より、生成した錯体のカルボニル基はエステル由来であることが示唆されており、この反応はメチルエステルのアシル炭素-メトキシ結合切断を含んでいると考えられている。

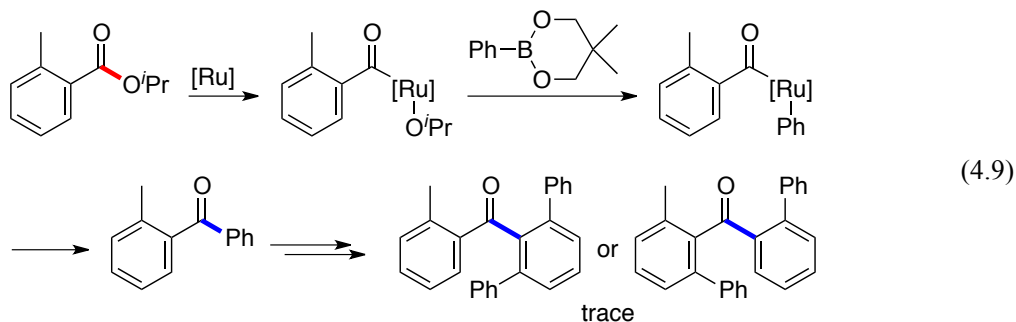


我々の研究グループは、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**) 触媒による、エステルを配向基とした芳香族炭素-水素結合のアリール化反応を報告している(4.8)^{39a}。

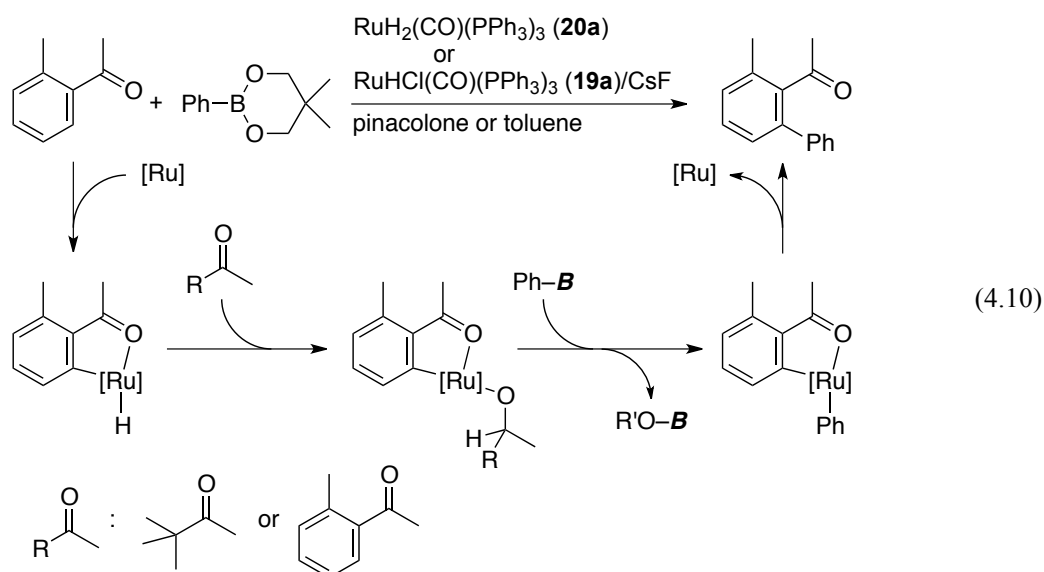


この反応はルテニウム触媒による炭素-水素結合の切断を経てビアリール骨格を形成していると考えられているが、この検討の中で、ベンゾフェノン誘導体の生成がわずかに観

測されている^{39b}。平木ら、および我々の研究グループが見出した知見から、このベンゾフェノン誘導体はエステルのアシル炭素-酸素結合のルテニウム錯体による切断と、有機ホウ素試薬とのトランスメタル化、続く還元的脱離などを経て生成していると考えられる(4.9)。従って、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**)は安息香酸エステルの炭素-酸素結合を利用したベンゾフェノン誘導体への変換において、わずかながら活性を有していると言える。



ルテニウム錯体 **20a**⁴⁰、およびこの錯体の一つのヒドリド配位子がクロロ配位子に置換した $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**19a**)⁴¹ は様々な分子変換反応における活性な触媒前駆体として広く用いられている。例えば、我々の研究グループは $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**)による芳香族ケトンの炭素-水素結合切断を経る触媒的なアリール化反応を報告している⁴²。また、炭素-水素結合を利用した有機ホウ素試薬とのカップリング反応においては、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**19a**)もフッ化セシウムを加える事で、同様の反応が進行する事を見出している(4.10)^{42b}。



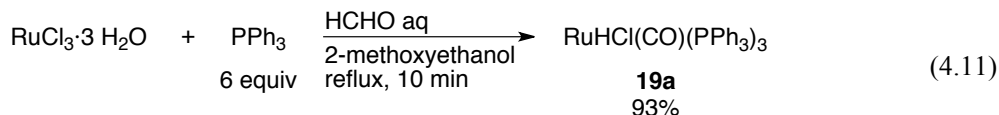
しかしながら、これらの錯体の潜在的な有用性にも関わらず、その多くはトリフェニルホスフィン配位子を持つものに限られており、リン配位子上の置換基が異なるルテニウム錯体 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ や $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ の報告例はそれほど多くはない^{43,44}。更に、リン上の置換基がすべてアリール基のホスフィン配位子に限った場合、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAr})_3$ (**19x**) 錯体では、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19b**)^{43e,1}、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{PPh}_2(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})\}_3$ ^{43ij}、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3\}_3$ ^{43j}、および $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{Py})_3$ ^{43o} の 4 例、また $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ (**20x**) 錯体では、 $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20g**)^{44a}、 $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{PPh}_2(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)\}_3$ ^{44b}、および $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3\}_3$ ^{44c} の 3 例に限られている。

著者は、ホスフィン配位子の立体や電子的効果に起因する錯体の反応性の変化に着目し、様々なトリアリールホスフィン配位子を有する錯体 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ (**19x**)、または $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ (**20x**) を用いる事で、安息香酸エステルの触媒的なケトンへの変換反応が行えると考えた。また、これらの錯体群が簡便に合成できれば、従来のトリフェニルホスフィン錯体では達成困難だった分子変換反応や、異なった選択性の発現を目的とした種々の反応のスクリーニングを容易に行う事が可能となる。第 1 節では、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ (**19x**)、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ (**20x**)、および **19x** を前駆体とする $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PAr}_3)_2$ (**21x**) の合成と、その構造的特性について述べる。第 2 節では、**19x** および **20x** を触媒として用いた安息香酸メチル誘導体と有機ホウ素試薬とのカップリングによるケトンの合成について述べる。第 3 節では、**19x** および **20x** を触媒として用いた、立体的に込み合った芳香族ケトンの炭素-水素結合切断を経る有機ホウ素試薬とのカップリング反応について述べる。

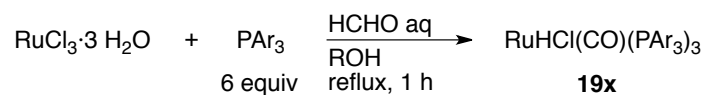
第1節 ヒドリドカルボニルルテニウム錯体の合成と構造的特徴

§ 1.1 ヒドリドクロロカルボニル錯体(**19x**)の合成

最初に RuHCl(CO)(PAr₃)₃ (**19x**)の合成を試みた(Table 4.1)。トリフェニルホスフィン錯体 RuHCl(CO)(PPh₃)₃ (**19a**)は塩化ルテニウムとトリフェニルホスフィンを、ホルムアルデヒド存在下 2-メトキシエタノール中反応させる事で錯体が析出し、容易に単離できることが知られている(4.11)^{41c}。



そこでまず P(4-MeC₆H₄)₃ を用いて同様の条件で反応を行い、RuHCl(CO){P(4-MeC₆H₄)₃}₃ (**19b**)の合成を試みたが、対応する錯体の生成と析出は観測されなかった(entry 1)。ホスフィン上のアリアル基に置換基を導入した事によって、錯体の溶解性が増加した事が原因のひとつと考え、用いる溶媒をエタノールおよびメタノールへと変更したところ、いずれの場合にも対応する錯体 **19b** が良好な収率で得られる事が分かった(entries 2 and 3)。また、アリアル基の 3 位に置換基を有する P(3-MeC₆H₄)₃ の場合、エタノール溶媒では低収率であったが、メタノールを用いることで錯体 **19c** の収率が 78%に向上した(entries 4 and 5)。一方、より立体的に嵩高い P(2-MeC₆H₄)₃ の場合はエタノールおよびメタノールいずれの溶媒においても対応する錯体は観測されず、未反応の配位子のみが回収された(entries 6 and 7)。また、4 および 3 位にメトキシ基を有する配位子を用いると、いずれもメタノール中で錯体 **19d** および **19e** が得られた(entries 8 and 9)。4 位にエチル基を持つホスフィンも問題なく錯体 **19f** へと誘導する事ができたが(entry 10)、置換基を 3-エチルおよび 4-*tert*-ブチル基にした場合では錯体の生成はほとんど観測できなかった(entries 11-14)。フッ素原子を持つ P(4-FC₆H₄)₃ は良好な収率で錯体 **19g** を与えたが(entry 15)、P(4-CF₃C₆H₄)₃ では目的の反応は進行しなかった(entries 16 and 17)。3,5 位にメチル基を持つホスフィン錯体 **19h** は 90%の単離収率で得られたが(entry 18)、置換基の位置が異なる P(3,4-Me₂C₆H₃)₃ の場合は目的の錯体は得られなかった(entries 19 and 20)。また P(4-MeO-3,5-Me₂C₆H₂)₃ も対応する **19i** を与えた(entry 21)。

Table 4.1. Synthesis of RuHCl(CO)(PAr₃)₃ (**19x**).

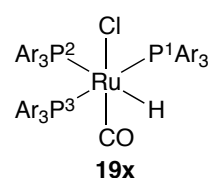
entry	PAr ₃	ROH	19x	isolated yield
1	P(4-MeC ₆ H ₄) ₃	2-methoxyethanol	19b	nd ^a
2		EtOH		83%
3		MeOH		73%
4	P(3-MeC ₆ H ₄) ₃	EtOH	19c	29%
5		MeOH		78%
6	P(2-MeC ₆ H ₄) ₃	EtOH	—	nd ^a
7		MeOH	—	nd ^a
8	P(4-MeOC ₆ H ₄) ₃	MeOH	19d	60%
9	P(3-MeOC ₆ H ₄) ₃	MeOH	19e	59% ^b
10	P(4-EtC ₆ H ₄) ₃	MeOH	19f	81%
11	P(3-EtC ₆ H ₄) ₃	EtOH	—	nd ^a
12		MeOH	—	nd ^a
13	P(4- ^t BuC ₆ H ₄) ₃	EtOH	—	nd ^a
14		MeOH	—	trace
15	P(4-FC ₆ H ₄) ₃	EtOH	19g	79%
16	P(4-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃	EtOH	—	nd ^a
17		MeOH	—	nd ^a
18	P(3,5-Me ₂ C ₆ H ₃) ₃	EtOH	19h	90%
19	P(3,4-Me ₂ C ₆ H ₃) ₃	EtOH	—	nd ^a
20		MeOH	—	nd ^a
21	P(4-MeO-3,5-Me ₂ C ₆ H ₂) ₃	MeOH	19i	65% ^b

^a Not detected. ^b 3 h.

§ 1.2 ヒドリドクロロカルボニル錯体(**19x**)の構造的特徴

得られた錯体 **19x** の ^1H , ^{31}P NMR、および IR スペクトルデータの内、特徴的なものを以下に示す(Table 4.2)。これらの錯体はいずれも ^1H NMR スペクトル(C_6D_6)において $-7.1 \sim -6.4$ ppm のヒドリド領域に dt のシグナルを与え、そのカップリング定数などからこのヒドリドはルテニウム中心を介して P^1 , P^3 と互いにシスに位置し、また P^2 とトランスに位置する事が示唆された。また IR スペクトルによって 1925 cm^{-1} 付近にカルボニルと考えられる強いシグナルを観測した。尚、トリフェニルホスフィン配位子を持つ錯体 **19a** は、単結晶 X 線構造解析によってもその構造が確認されている^{41d}。今回新たに合成した $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ (**19x**)の各種スペクトルデータは、**19a** の X 線構造解析の結果と一致するものであった。この事から、今回合成した錯体は、いずれも既知のトリフェニルホスフィン錯体 **19a** と同様の構造を有していると考えられる。

Table 4.2. Selected ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR^a and IR^b spectral data of $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ (**19x**).

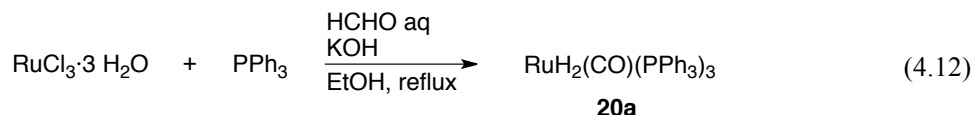


19x	Ar	δ (ppm)			IR (cm^{-1})
		H (dt)	P^1, P^3	P^2	CO
19i	4-MeO-3,5-Me ₂ C ₆ H ₂	-6.48 ($J = 107.0, 26.2$ Hz)	35.9	11.7	1921
19d	4-MeOC ₆ H ₄	-6.53 ($J = 107.0, 25.2$ Hz)	35.7	10.0	1922
19b	4-MeC ₆ H ₄	-6.57 ($J = 104.5, 23.2$ Hz)	38.0	11.5	1926
19f	4-EtC ₆ H ₄	-6.56 ($J = 104.6, 25.1$ Hz)	38.0	11.2	1933
19h	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃	-6.55 ($J = 105.9, 27.1$ Hz)	38.3	13.7	1927
19c	3-MeC ₆ H ₄	-6.50 ($J = 105.9, 25.3$ Hz)	39.4	13.4	1925
19a	C ₆ H ₅ (Ph)	-6.65 ($J = 104.2, 23.3$ Hz)	40.0	13.4	1925
19g	4-FC ₆ H ₄	-7.09 ($J = 107.1, 24.8$ Hz)	37.2	10.8	1923
19e	3-MeOC ₆ H ₄	-6.61 ($J = 106.2, 25.1$ Hz)	40.1	14.7	1928

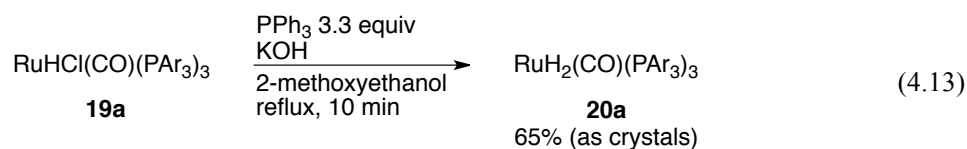
^a C_6D_6 , rt. ^b KBr.

§ 1.3 ジヒドリドカルボニル錯体(**20x**)の合成

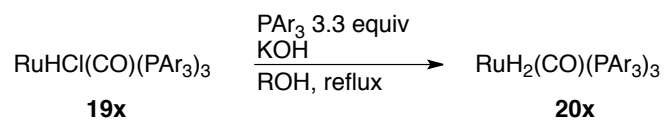
トリフェニルホスフィン配位子を持つジヒドリドカルボニル錯体 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**) は、塩化ルテニウムとトリフェニルホスフィンを、水酸化カリウムおよびホルムアルデヒド存在下、エタノール中還流させる事で合成できる事が広く知られている(4.12)^{40b, 41c}。



また、その他の合成法として、ヒドリドクロカルボニル錯体 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**19a**)を前駆体として用い 2-メトキシエタノール中、水酸化カリウムと反応させることで得られることも報告されている(4.13)^{40c}。



そこで、先の検討で得られた種々のヒドリドクロカルボニル錯体(**19x**)を錯体前駆体として、ジヒドリドカルボニル錯体 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ (**20x**)への変換を試みた(Table 4.3)。このとき、**19x** の合成によって得られた知見などから、溶媒はメタノールやエタノール、2-プロパノールを用いる事とした。まず、 $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ 配位子を持つヒドリドクロ錯体(**19b**)を用いて反応を行ったところ、メタノール中では目的の錯体は確認されなかったが、溶媒をエタノールや2-プロパノールとすることで、対応するジヒドリド錯体 **20b** が得られた(entries 1-3)。 $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20c**)への変換の場合、メタノール中では目的の錯体だけでなく未反応の **19c** も観測された(entry 4)。しかし溶媒にエタノールを用いる事で、62%収率で **20c** が単離された(entry 5)。また、適宜溶媒を選択することで、ホスフィン上のアリール基の4位にメトキシ基やエチル基、フルオロ基を有するジヒドリド錯体 **20d**、**20f**、**20g** を合成できた(entries 6-8)。しかし $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\}_3$ (**19h**)の反応では、エタノールや2-プロパノールいずれの溶媒を用いても対応するジヒドリド錯体は得られなかった(entries 9 and 10)。

Table 4.3. Synthesis of RuH₂(CO)(PAr₃)₃ (**20x**).

entry	PAr ₃	ROH	time	20x	isolated yield
1	P(4-MeC ₆ H ₄) ₃	MeOH	5 h	20b	nd ^a
2		EtOH	7 h		73%
3		ⁱ PrOH	6 h		72%
4	P(3-MeC ₆ H ₄) ₃	MeOH	5 h	20c	— ^b
5		EtOH	12 h		62%
6	P(4-MeOC ₆ H ₄) ₃	MeOH	5 h	20d	80%
7	P(4-EtC ₆ H ₄) ₃	ⁱ PrOH	12 h	20f	39%
8	P(4-FC ₆ H ₄) ₃	EtOH	5 h	20g	93%
9	P(3,5-Me ₂ C ₆ H ₃) ₃	EtOH	13 h	—	nd ^a
10		ⁱ PrOH	13 h	—	nd ^a

^aNot detected. ^b **19c:20c** = ca. 1:1.

§ 1.4 ジヒドリドカルボニル錯体(**20x**)の構造的特徴

得られた錯体 **20x** の ^1H , ^{31}P NMR、および IR スペクトルデータの内、特徴的なものを以下に示す(Table 4.4)。これらの錯体もヒドリドクロ錯体 **19x** 同様、IR スペクトルによってカルボニル配位子の存在が示唆された。また、いずれの錯体においても ^1H NMR スペクトル(C_6D_6)で2種類のヒドリド(H^1 , H^2)が観測され、 $-8.6\sim-8.1$ ppm および $-6.8\sim-6.2$ ppm 付近にそれぞれ dtd および tdd のシグナルを与えた。また、X線構造解析によっても構造が決定されている $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**)のスペクトルとの比較などから^{40c,d}、今回新たに合成した $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**)も、既知のトリフェニルホスフィン錯体 **20a** と同様の構造を有していると考えられる。

Table 4.4. Selected ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR^a and IR^b spectral data of $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**).

20x

20x	Ar	δ (ppm)				IR (cm^{-1})
		H^1 (dtd)	H^2 (tdd)	P^1, P^3	P^2	CO
20d	4-MeOC ₆ H ₄	-8.11 ($J = 75.2, 29.0,$ 6.3 Hz)	-6.22 ($J = 30.6, 16.3,$ 6.3 Hz)	53.2	41.9	1929
20b	4-MeC ₆ H ₄	-8.12 ($J = 73.9, 29.0,$ 6.3 Hz)	-6.27 ($J = 29.7, 17.0,$ 6.3 Hz)	56.0	44.5	1926
20f	4-EtC ₆ H ₄	-8.16 ($J = 74.4, 28.6,$ 6.3 Hz)	-6.29 ($J = 30.8, 15.5,$ 6.3 Hz)	55.6	43.5	1933
20c	3-MeC ₆ H ₄	-8.12 ($J = 73.8, 29.3,$ 6.3 Hz)	-6.21 ($J = 30.4, 16.2,$ 6.3 Hz)	57.6	46.1	1939
20a	C ₆ H ₅ (Ph)	-8.29 ($J = 74.2, 28.5,$ 6.4 Hz)	-6.46 ($J = 30.9, 15.0,$ 6.4 Hz)	58.1	45.9	1943
20g	4-FC ₆ H ₄	-8.62 ($J = 75.2, 28.8,$ 6.3 Hz)	-6.82 ($J = 30.1, 16.4,$ 6.3 Hz)	55.0	43.6	1929

^a C_6D_6 , rt. ^b KBr.

また、著者が合成したジヒドリド錯体 **20x** の内、 $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20b**)、 $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20d**)、および $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20g**)は、単結晶 X 線解析による構造決定が可能であった。以下にこれらの結晶の ORTEP 図(Figure 4.2)および代表的な結合長、結合角(Table 4.5)をまとめた。

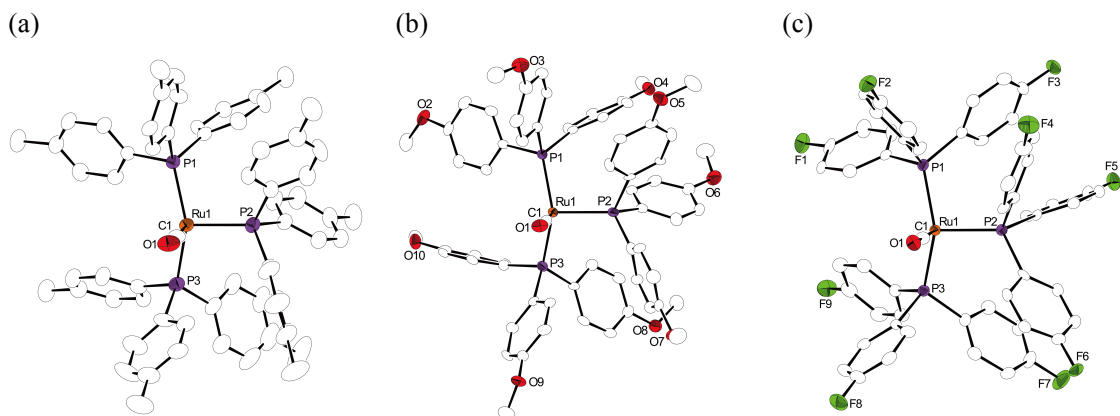
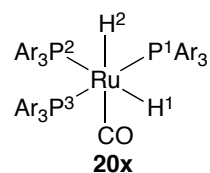


Figure 4.2. ORTEP drawings of $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**); (a) **20b**, (b) **20d** and (c) **20g**. Hydrogen atoms and solvent contained in the unit cell are omitted for clarity.

Table 4.5. Selected X-ray structural data of $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**).



Bond lengths (Å)

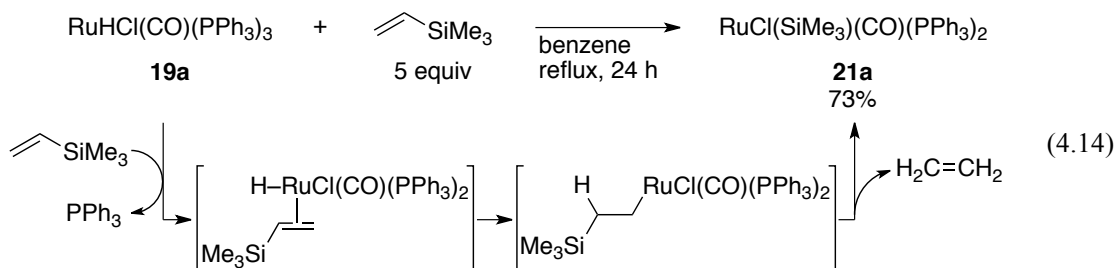
20x	Ar	Ru-H ¹	Ru-H ²	Ru-P ¹	Ru-P ²	Ru-P ³	Ru-C	C-O
20d	4-MeOC ₆ H ₄	1.73(5)	1.75(4)	2.338(2)	2.385(2)	2.318(2)	1.878(6)	1.173(7)
20b	4-MeC ₆ H ₄	1.67(5)	1.69(4)	2.328(2)	2.402(1)	2.320(1)	1.892(4)	1.158(5)
20a ^{40c}	C ₆ H ₅ (Ph)	1.59(3)	1.65(3)	2.3241(6)	2.4010(6)	2.3111(7)	1.893(3)	1.155(3)
20a ^{40d}	C ₆ H ₅ (Ph)	1.61(4)	1.66(3)	2.3227(6)	2.3983(8)	2.3124(6)	1.900(3)	1.157(4)
20g	4-FC ₆ H ₄	1.65(3)	1.72(4)	2.336(2)	2.377(1)	2.319(2)	1.891(6)	1.165(7)

Bond angles (°)

20x	H ¹ RuH ²	C ¹ RuP ¹	C ¹ RuP ²	C ¹ RuP ³	P ¹ RuP ²	P ¹ RuP ³	P ² RuP ³	RuCO
20d	91(2)	104.1(2)	93.0(2)	98.8(2)	100.85(6)	146.38(6)	102.15(6)	176.2(5)
20b	93(2)	103.3(2)	92.7(2)	96.7(2)	102.50(5)	147.55(5)	101.78(5)	175.9(4)
20a ^{40c}	87(2)	104.20(8)	91.21(8)	96.20(8)	101.35(2)	147.86(2)	102.78(2)	—
20a ^{40d}	87(2)	103.50(9)	90.51(9)	96.58(9)	103.56(2)	147.13(2)	101.99(2)	177.6(2)
20g	89(2)	99.7(2)	93.0(2)	100.3(2)	100.69(5)	147.33(5)	103.80(5)	176.9(5)

§ 1.5 クロロトリメチルシリルカルボニル錯体(**21x**)の合成

トリフェニルホスフィン配位子を有する $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**19a**)は、ジヒドリド錯体(**20a**)以外にも様々なルテニウム錯体の前駆体として用いる事ができる。例えば、**19a**をビニルシランと反応させる事でクロロトリメチルシリルカルボニル錯体 $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**21a**)が得られることが知られている(4.14)⁴⁵。



この錯体 **21a** は、オレフィンのシリル化反応などにおける触媒として知られているが、これまでに用いられてきたホスフィン配位子はトリフェニルホスフィンに限られており、異なったトリアリールホスフィンを持つ $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PAR}_3)_2$ (**21x**)の合成例は報告されていなかった。そこで、今回合成した幾つかのヒドリドクロロ錯体 **19x** を前駆体として用い、ビニルシランと反応させる事で、新規トリメチルシリル錯体 **21x** への変換を試みたところ、対応する錯体 $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PAR}_3)_2$ (**21x**)がいずれも中程度の収率で得られる事が分かった(Table 4.6)。これらの結果は、著者が合成した一連のルテニウム錯体が、様々なトリアリールホスフィン配位子を持つ新規ルテニウム錯体合成へと展開できる可能性を示していると言える。

Table 4.6. Synthesis of $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PAR}_3)_2$ (**21x**).

$$\begin{array}{ccc}
 \text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3 & + & \text{SiMe}_3 \\
 \mathbf{19x} & & \text{5 equiv} \\
 & \xrightarrow{\text{benzene reflux, 20 h}} & \text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PAR}_3)_2 \\
 & & \mathbf{21x}
 \end{array}$$

entry	PAR_3	21x	isolated yield
1	$\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	21b	66%
2	$\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$	21c	58%
3	$\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$	21h	66%

第2節 錯体の反応性

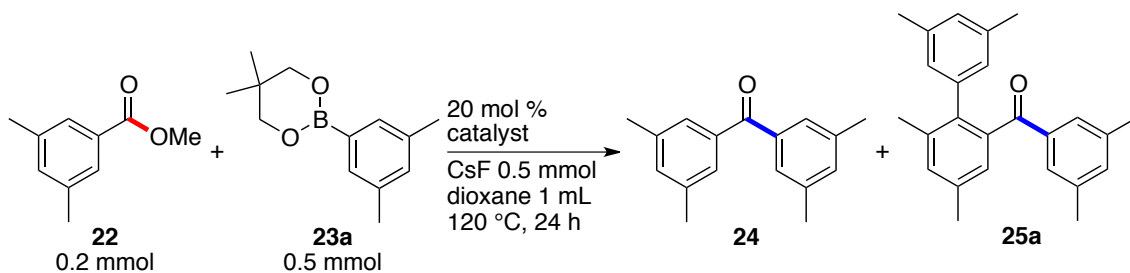
§ 2.1 安息香酸エステルと有機ホウ素試薬とのカップリング反応

緒言でも述べた通り、単純な安息香酸メチル誘導体を直接ベンゾフェノン類へと変換する触媒反応はこれまでに報告例が無かった。著者は、このような変換反応の達成を目的として、第1節で合成した様々なルテニウム錯体を触媒として用い、安息香酸メチル **22** と有機ホウ素試薬 **23a** とのカップリング反応をジオキサン溶媒中、120 °C で 24 時間加熱させて行った (Table 4.7)。

まず、トリフェニルホスフィンを配位子に持つ既知のルテニウムジヒドリド錯体 **20a** を用いて反応を行ったところ、GC 収率 26% で対応するベンゾフェノン **24** が得られた (entry 1)。またこのとき、生成した **24** の芳香族炭素-水素結合がアリール化された生成物 **25a** が収率 7% 生成していることが確認された。一方、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**19a**) を用いて同様の反応を行った場合、反応は全く進行しなかった (entry 2)。しかし添加剤としてフッ化セシウムを加え、再度 **19a** を用いた反応を行ったところ、**20a** を触媒として用いた場合よりも反応性は向上し、GC 収率 43% で **24** が生成する事が分かった (entry 3)。これらの検討より、トリフェニルホスフィン錯体の場合は **19a** にフッ化セシウムを添加した場合が良い結果を与えると考え、フッ化セシウム存在下、種々のヒドリドクロロ錯体 (**19x**) の反応性を調べた。まず $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ を持つ錯体 **19b** の場合、**24**、**25a** いずれの収率もわずかに向上するに留まった (entry 4)。 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**) を用いた場合に最も良い結果を与え、GC 収率 56% で **24** が得られた (entry 5)。またメトキシ基やエチル基を有する **19d**、**19e**、**19f** なども対応するベンゾフェノン **24** を与えたが、収率向上には至らなかった (entries 6-8)。フルオロ基を持つ **19g** の場合は著しく反応性が低下した (entry 9)。配位子として $\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ や $\text{P}(4\text{-MeO}-3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2)_3$ を持つ **19h** や **19i** も反応は進行するものの **24** の収率は中程度であった (entries 10 and 11)。また、いずれの反応においても、生成した **24** の芳香族炭素-水素結合がアリール化された生成物 **25a** の生成が確認された。

エステルの炭素-酸素結合の炭素-炭素結合への変換という観点から見ると、その反応性はベンゾフェノン誘導体 **24** と **25a** の収率の和で判断するのが妥当である。その場合、比較的高い収率で生成物を与える錯体は **19c**、**19h**、**19i** (entries 5, 10, and 11) であり、アリール基の 3 位にメチル基を有する錯体が、本反応を比較的効率的に進行させる傾向にあることが分かる。しかしながら、これらの配位子がどのような効果で錯体の活性を向上させているのかに関しては不明である。

Table 4.7. Ruthenium-catalyzed coupling of methylbenzoate **22** with arylboronate **23a**.

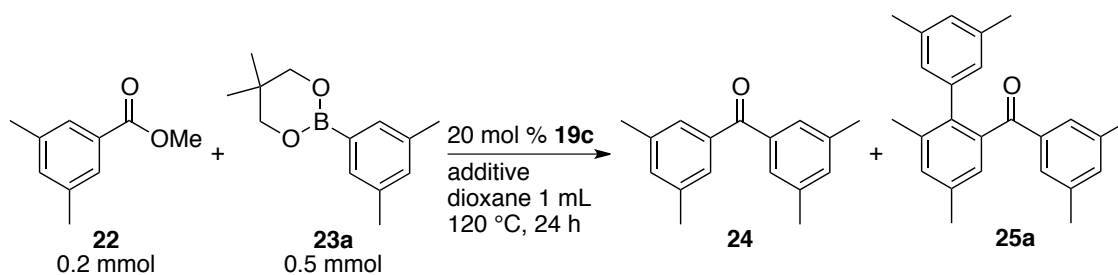


entry	catalyst	GC yields		
		24	25a	24+25a
1 ^a	RuH ₂ (CO)(PPh ₃) ₃ (20a)	26%	7%	33%
2 ^a	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃ (19a)	nd ^b	nd ^b	—
3	RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃ (19a)	43%	8%	51%
4	RuHCl(CO){P(4-MeC ₆ H ₄) ₃ } ₃ (19b)	46%	10%	56%
5	RuHCl(CO){P(3-MeC ₆ H ₄) ₃ } ₃ (19c)	56%	13%	69%
6	RuHCl(CO){P(4-MeOC ₆ H ₄) ₃ } ₃ (19d)	48%	12%	60%
7	RuHCl(CO){P(3-MeOC ₆ H ₄) ₃ } ₃ (19e)	44%	9%	53%
8	RuHCl(CO){P(4-EtC ₆ H ₄) ₃ } ₃ (19f)	48%	12%	60%
9	RuHCl(CO){P(4-FC ₆ H ₄) ₃ } ₃ (19g)	7%	3%	10%
10	RuHCl(CO){P(3,5-Me ₂ C ₆ H ₃) ₃ } ₃ (19h)	44%	17%	61%
11	RuHCl(CO){P(4-MeO-3,5-Me ₂ C ₆ H ₂) ₃ } ₃ (19i)	49%	26%	75%

^a CsF was not added. ^b Not detected.

§ 2.2 添加剤の検討

触媒検討において最も良い収率でベンゾフェノン **24** を与えた $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**) を触媒として用い、種々の添加剤を加えてその効果を調べた (Table 4.8)。まずフッ化セシウムに代えて種々のフッ化物塩を添加して検討を行ったが、目的の反応はほとんど、もしくは全く進行しなかった (entries 1–4)。次に様々なセシウム塩の検討を行ったところ、水酸化セシウム、炭酸セシウムおよび炭酸水素セシウムの場合に 20–35% 程度の収率で **24** を与えた (entries 5–11)。また、水酸化カリウムも同程度の結果を与え (entry 12)、いずれの添加剤もフッ化セシウムの結果を上回ることは無かった。そこで次にフッ化セシウムの最適な当量を調べた。フッ化セシウムを触媒量から基質と等量の範囲で添加した場合、反応は進行するものの、**24** の収率は 40% に満たなかった (entries 13–15)。先の触媒検討でも述べた通り、有機ホウ素試薬と等量のフッ化セシウム (0.5 mmol) を添加した場合には GC 収率 56% で **24** が生成したが (entry 16)、当量を更に増やしても効果は見られなかった (entries 17–18)。一方、フッ化セシウムを添加しない場合には反応は進行しなかった (entry 19)。

Table 4.8. Screening of additives.

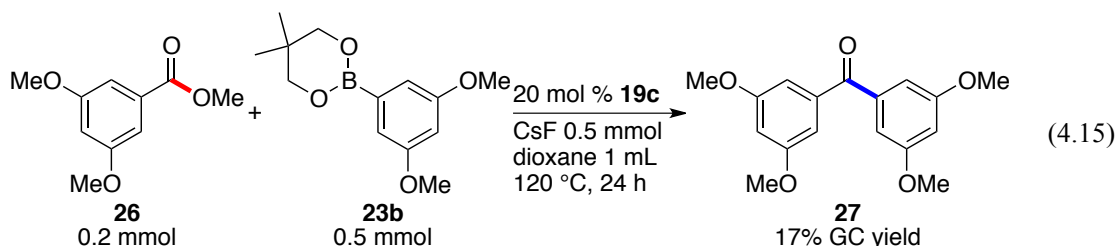
entry	additive	GC yields		
		24	25a	
1	LiF	0.5 mmol	nd ^a	nd ^a
2	NaF	0.5 mmol	nd ^a	nd ^a
3	KF	0.5 mmol	7%	1%
4	AgF	0.5 mmol	nd ^a	nd ^a
5	CsCl	0.5 mmol	nd ^a	nd ^a
6	CsBr	0.5 mmol	nd ^a	nd ^a
7	CsI	0.5 mmol	nd ^a	nd ^a
8	CsOH·H ₂ O	0.5 mmol	25%	2%
9	Cs ₂ CO ₃	0.5 mmol	35%	9%
10	CsHCO ₃	0.5 mmol	21%	3%
11	Cs ₂ SO ₄	0.5 mmol	nd ^a	nd ^a
12	KOH	0.5 mmol	34%	6%
13	CsF	0.04 mmol	32%	7%
14		0.12 mmol	38%	18%
15		0.2 mmol	36%	19%
16		0.5 mmol	56%	16%
17		0.6 mmol	47%	13%
18		1.0 mmol	47%	11%
19	none		nd ^a	nd ^a

^a Not detected.

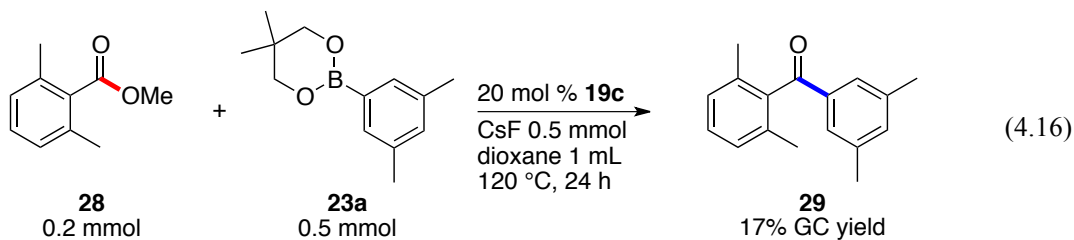
§ 2.3 その他の安息香酸エステルを用いた反応

上記の検討結果に基づき、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**) 触媒とフッ化セシウムを添加剤として用いた条件下、安息香酸エステルと有機ホウ素試薬との反応を行った。

まず安息香酸メチル **26** と有機ホウ素試薬 **23b** との反応を行ったところ、目的の反応が進行し、対応するベンゾフェノン誘導体 **27** の生成が GC 収率 17% で確認されたが、触媒的な分子変換には至らなかった(4.15)。



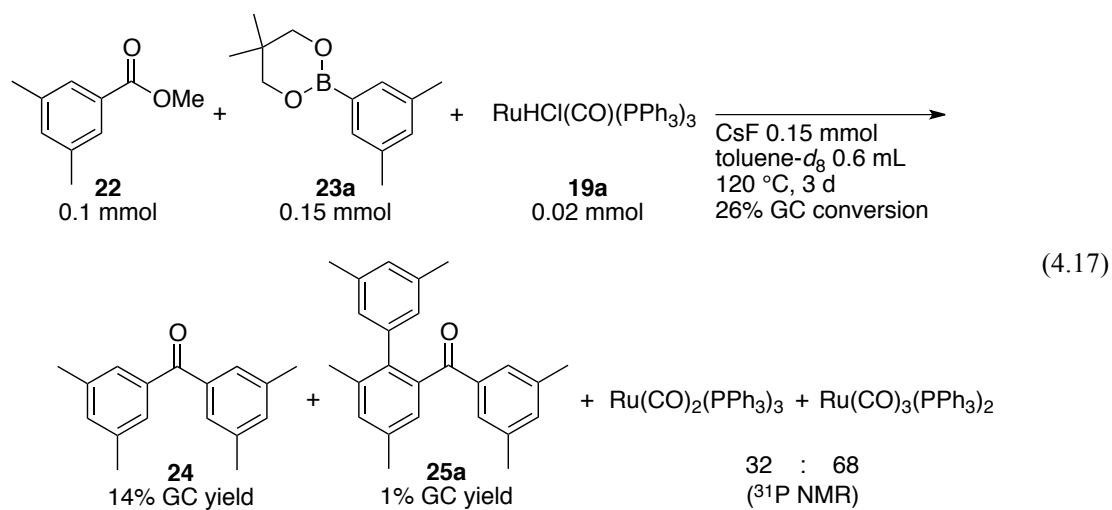
また、安息香酸メチル **28** と有機ホウ素試薬 **23a** との反応を行うと、非対称なベンゾフェノン **29** が得られたが、この場合も触媒量以上の生成物を与える事は無かった(4.16)。



これらの反応はいずれの場合についても、未反応の安息香酸エステルが多く回収され、ベンゾフェノン誘導体(**27** または **29**)の生成に続く、オルト位芳香族炭素-水素結合のアリール化は観測されなかった。

§ 2.4 触媒失活経路の推定

触媒としてトリフェニルホスフィン配位子を持つ **19a** を用い、重トルエン中で反応を行った。3日間加熱を続けたが **24** の生成は14%に留まり、このとき ^{31}P NMR スペクトルにおいて触媒 **19a** のシグナルの消失と $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ 、および $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ の生成が観測された(4.17)。これらの錯体は、平木らの報告したアシル炭素-メトキシ結合切断に続く脱カルボニルによって生成したと考えられる^{38e}。またこれらの錯体を本反応における触媒として用いたところ、その活性は低く、本反応における触媒失活の過程のひとつとして、 $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ 、および $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ の生成が考えられる。



§ 2.5 推定反応機構

本反応の推定反応機構を以下に示す(Figure 4.3)。本反応は安息香酸メチル誘導体 **22** のアシル炭素-酸素結合がルテニウム錯体に対して酸化的付加することで切断され、続く有機ホウ素試薬とのトランスメタル化と還元的脱離を経てベンゾフェノン **24** が生成していると考えられる。またこのルテニウム触媒は、芳香族炭素-水素結合に対する活性も有している事から、生成した **24** の一部が更に反応し、**25** を与えていると考えている。この反応はアシル炭素-ルテニウム種を経て進行しているため、この中間体がトランスメタル化よりも先に脱カルボニル化を起こすと、 $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PAr}_3)_3$ や $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PAr}_3)_2$ といった不活性な錯体となり、これが本反応における失活の経路であると推定している。

本反応におけるフッ化セシウムの効果は不明であるが、別途合成した $\text{RuHF}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ⁴⁶ を触媒とした場合にはほとんど反応が進行しなかった事から、フッ化物イオンとルテニウム中心との直接的な相互作用はあまり影響していないと考えている。しかし、ヒドリドクロロ錯体(**19x**)を用いた反応において、フッ化セシウムは触媒量以上の添加が必須であり、且つ有機ホウ素試薬と当量の場合に最も効果が見られた事から、フッ化セシウムは触媒活性種の生成段階と、トランスメタル化の促進に関与していると推測している。

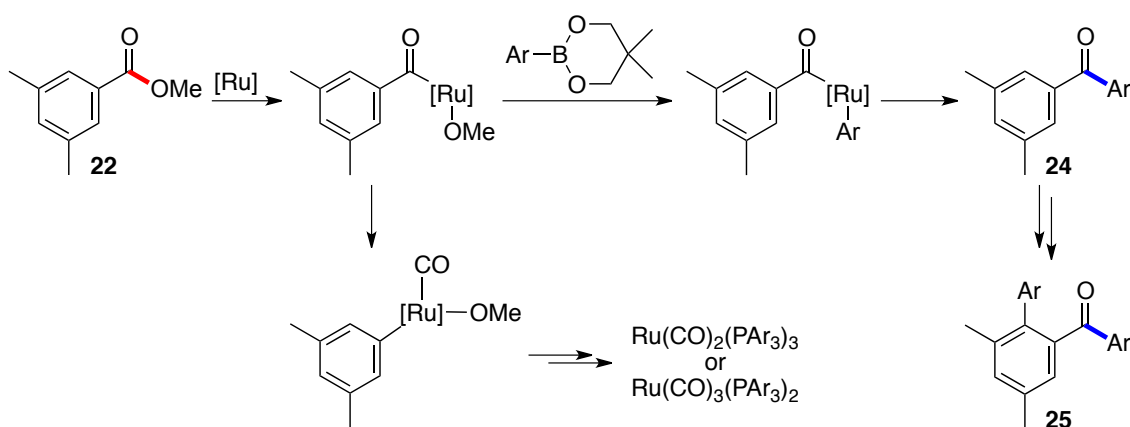


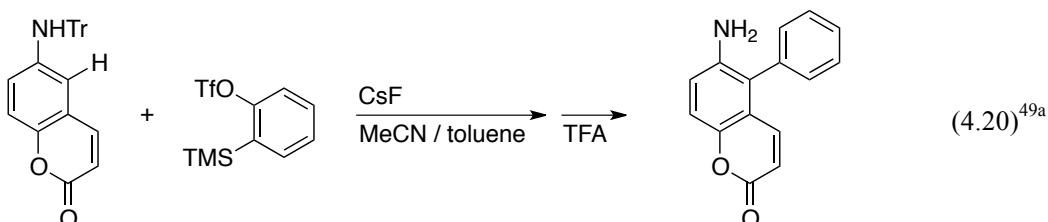
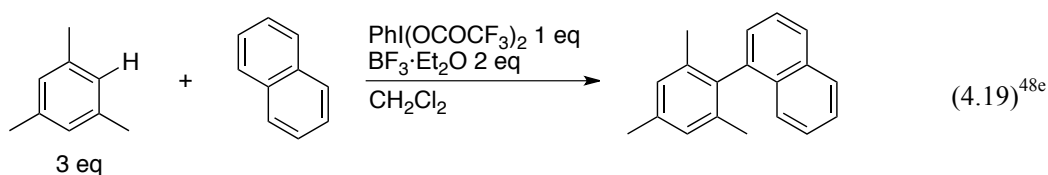
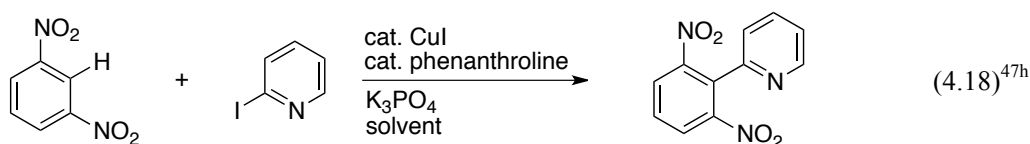
Figure 4.3. Proposed mechanism.

第3節 立体的に込み合った芳香族ケトンの炭素-水素結合のアリール化反応

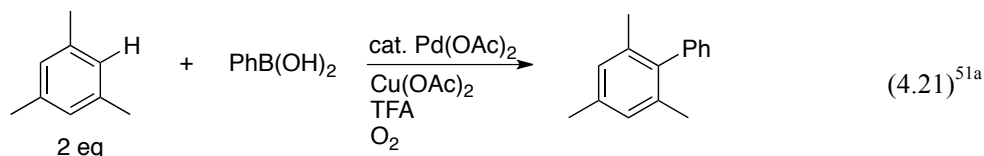
§ 3.1 はじめに

本章第1節、第2節において、様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体 **19x** および **20x** の合成と、それらの錯体を用いたエステルとの反応性について述べた。この中で、エステルから生成したベンゾフェノン誘導体 **24** のオルト位芳香族炭素-水素結合のアリール化による **25** の生成が避けられない副反応であった。

このような立体的に混雑した炭素-水素結合、特に2位および6位が置換された芳香族炭素-水素結合のアリール化反応の例としては、電子不足な芳香族化合物の脱プロトンを経る反応(4.18)⁴⁷、酸化剤やカチオンプール法などを利用した酸化的カップリング(4.19)⁴⁸、アニリン類とベンザインとの反応(4.20)⁴⁹などが知られている⁵⁰。



また、遷移金属触媒による不活性炭素-水素結合との直接的な反応によるメタル化を含む反応としてはこれまでに数例の報告がなされている(4.21)⁵¹。



しかし、いずれの場合もメシチレンなど、全て等価な炭素-水素結合を有する基質を用いた反応に限られており、遷移金属触媒を用いた配向基による選択的かつ高効率な芳香族炭素-水素結合のアリール化反応に関しては、未だその報告例は知られていない。従って、

第2節における副反応はこれまでに報告例の無い、立体的に込み合った芳香族炭素-水素結合の、配向基による位置選択的なアリール化反応になり得ると考えられる。

ここでは、立体的に込み合った芳香族ケトンの炭素-水素結合切断を経る有機ホウ素試薬とのカップリング反応について検討した結果を述べる。

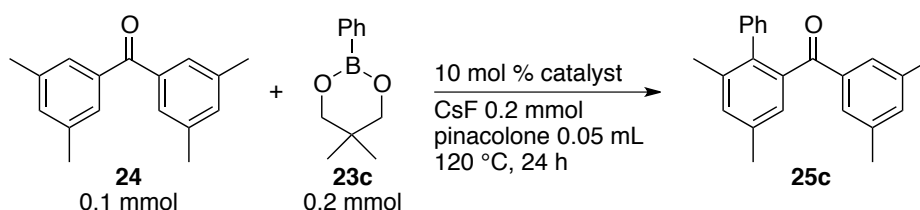
§ 3.2 触媒検討

ベンゾフェノン類 **24** と有機ホウ素試薬 **23c** を用いた炭素-水素結合のフェニル化反応に関して、ピナコロンを溶媒として用い、触媒の検討を行った(Table 4.9)。

まず、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**)を用いて反応を行ったところ、GC 収率 27%でフェニル化生成物 **25c** が得られた(entry 1)。また、**20a** の触媒系にフッ化セシウムを添加すると収率の向上が見られた(entry 2)。一方、ヒドリドクロロ錯体 **19a** に添加剤としてフッ化セシウムを用いると、**20a** を用いた触媒系よりも収率が向上する事が分かった(entry 3)。そこでフッ化セシウム存在下における各種ヒドリドクロロ錯体(**19x**)の検討を行った。まず $\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ を持つ錯体 **19b** の場合、**25c** の収率は向上し(entry 4)、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**)を用いると GC 収率 71%で **25c** が得られた(entry 5)。またメトキシ基やエチル基、フルオロ基を持つ **19d**、**19e**、**19f**、**19g** などを用いた反応では、対応する生成物は得られるものの、収率の向上には至らなかった(entries 6–9)。配位子として $\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ や $\text{P}(4\text{-MeO-}3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2)_3$ を持つ **19h** や **19i** では、比較的良好な収率で **25c** が得られることが分かった (entries 10 and 11)。

エステルの炭素-酸素結合を用いた反応と同様に、この反応の場合にもアリール基の3位にメチル基を有する錯体 **19c**、**19h**、**19i** (entries 5, 10, and 11)が比較的高活性であった。

Table 4.9. Ruthenium-catalyzed C–H arylation of **24** with phenylboronate **23c**.



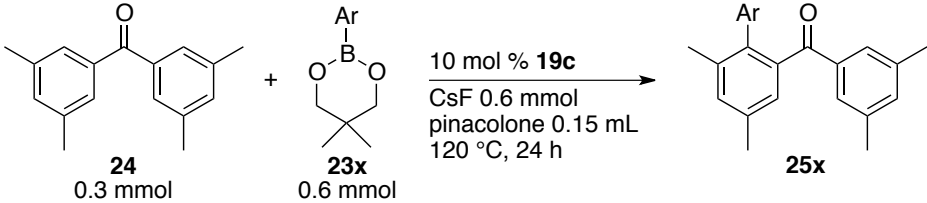
entry	catalyst	GC yield
1 ^a	$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (20a)	27%
2	$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (20a)	36%
3	$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (19a)	51%
4	$\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (19b)	62%
5	$\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (19c)	71%
6	$\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (19d)	43%
7	$\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (19e)	50%
8	$\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-EtC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (19f)	34%
9	$\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (19g)	19%
10	$\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\}_3$ (19h)	63%
11	$\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeO-}3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2)_3\}_3$ (19i)	66%

^a CsF was not added.

§ 3.3 有機ホウ素試薬の一般性

触媒として RuHCl(CO){P(3-MeC₆H₄)₃}₃ (**19c**)を用い、ベンゾフェノン **24** と様々なアリールホウ素試薬 **23x** との反応を行った(Table 4.10)。尚、これらの検討は単離による生成物の同定を行うため、3 倍のスケールで行った。4 位にメトキシ基を持つアリールホウ素試薬との反応の場合、生成物 **25d** の収率は中程度であったが、4 位や 3 位または 3,5 位にメチル基を持つ **25e**、**25f**、**25a** はいずれも比較的良好な収率で生成した(entries 2-4)。一方、2 位に置換基を持つ立体的に嵩高いアリール基の導入は痕跡量に留まった(entry 5)。単純なフェニル基を用いた反応に関しては、3 倍のスケールでも再現性よく生成物 **25c** を与え(entry 6)、フルオロ基を持つ基質では 72%の GC 収率で **25g** を得た(entry 7)。電子求引性置換基を持つ有機ホウ素試薬の反応性が高いと考え、3,4 位にフルオロ基を持つ基質を用いて反応を行ったところ生成物 **25h** は GC 収率 48%であったが(entry 8)、トリフルオロメチル基を 4 位に持つアリール基の導入は効率よく進行し、GC 収率 79%で **25i** が得られた(entry 9)。本反応は、電子求引性置換基を有するアリールホウ素試薬 **23x** を用いた場合、収率が向上する傾向にある。この理由のひとつとして、トランスメタル化の促進が挙げられる。すなわち、電子求引性置換基によってホウ素原子の Lewis 酸性が向上するため、本章 4.10 式におけるルテニウムアルコキシドと **23x** とのトランスメタル化の進行が有利になったと考えている。

Table 4.10. Ruthenium-catalyzed C-H arylation of **24** with various arylboronates **23x**.

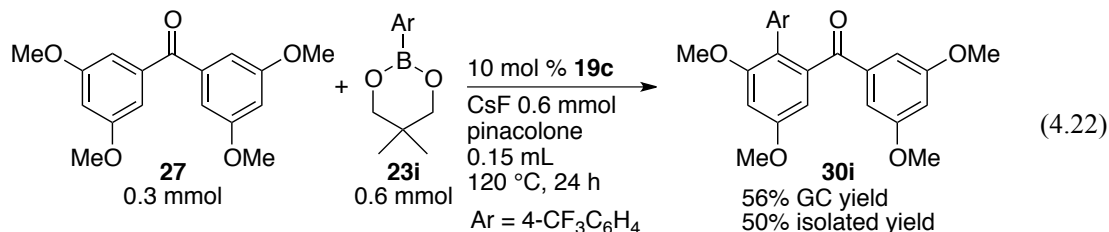


entry	Ar	25x	GC yield (isolated yield)
1	4-MeOC ₆ H ₄	25d	46% (45%)
2	4-MeC ₆ H ₄	25e	63% (60%)
3	3,5-Me ₂ C ₆ H ₃	25a	65% (48%)
4	3-MeC ₆ H ₄	25f	61% (50%)
5	2-MeC ₆ H ₄	—	trace
6	C ₆ H ₅ (Ph)	25c	69% (62%)
7	4-FC ₆ H ₄	25g	72% (59%)
8	3,4-F ₂ C ₆ H ₃	25h	48% (36%)
9	4-CF ₃ C ₆ H ₄	25i	79% (46%)

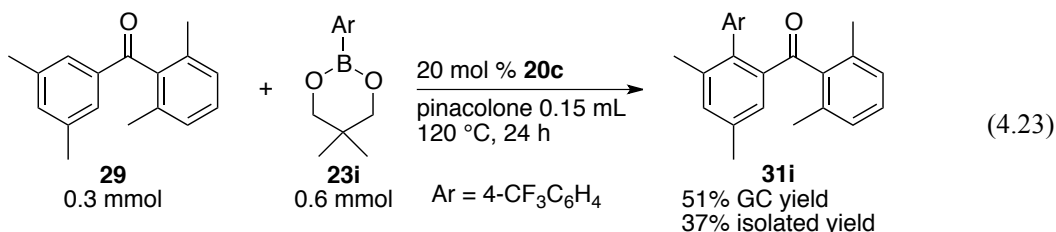
§ 3.4 芳香族ケトンの検討

上記の検討(Table 4.10)において、4位にトリフルオロメチル基を持つアリールホウ素試薬 **23i** が最も良い結果を与えたことから、これをカップリング剤として用い、立体的に込み合った芳香族ケトンの反応性を調べた。

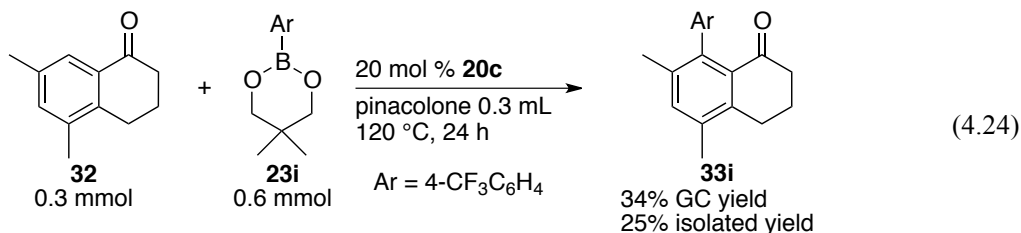
メトキシ基を有するベンゾフェノン **27** を用いた反応では、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**)を触媒として用いた最適条件下、目的の反応が進行し、中程度の収率で対応するアリール化生成物 **30i** が得られた(4.22)。



一方、2,3',5',6'位にメチル基を有するベンゾフェノン **29** の反応の場合、同様の条件では収率の大きな低下が見られ、対応する生成物 **31i** は GC 収率 23%に留まった。反応条件の検討を行ったところ、触媒として 20 mol %のジヒドリド錯体 $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20c**)を用い、フッ化セシウムを加えずに反応を行う事で、**31i** の GC 収率は 51%にまで向上した(4.23)。



次に、立体的に混雑した芳香族ケトンとして、5,7位に置換基を有する1-テトラロン誘導体 **32** を用いた反応の検討を行った。この基質の場合、副反応として脱水素を経る1-ナフトール類の生成が見られたため、収率は大きく低下したが、触媒として 20 mol %のジヒドリド錯体 $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20c**)を用い、溶媒量を 0.3 mL とする事で、目的のアリール化生成物 **33i** が GC 収率 34%で得られた(4.24)。



結言

本章では様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体の合成と、それらを触媒として用いた安息香酸メチル誘導体と有機ホウ素化合物とのカップリング反応によるベンゾフェノン類の合成、および立体的に込み合った芳香族ケトンの炭素-水素結合の直接アリール化反応について述べた。

様々な触媒的分子変換反応における高活性な触媒前駆体として知られている $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ (**19x**)型および $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**)型のルテニウム錯体の多くが、トリフェニルホスフィン配位子を持つ **19a** と **20a** に限られていることに着目し、様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**19x**)および $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**)の合成法の開発を行った。様々なトリアリールホスフィン(PAR_3)と塩化ルテニウムを、ホルムアルデヒド存在下、アルコール溶媒中反応させる事で、対応するルテニウム錯体 **19x** を簡便に合成できた。また、これらの錯体と水酸化カリウムを反応させることにより、**20x** へと変換できる事が分かった。この手法を用いることで、様々な置換基を有する新規トリアリールホスフィン錯体の合成を達成した。また、**19x** を前駆体として $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PAR}_3)_2$ (**21x**)への誘導も可能であった。

得られた錯体群を触媒として用い、安息香酸メチル誘導体と有機ホウ素試薬とのカップリング反応についての検討も行った。その結果、フッ化セシウム存在下、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**)を触媒として用いることで、対応するベンゾフェノンが良好な収率で生成することを見出した。このように活性化されていない安息香酸メチル誘導体の遷移金属触媒による直接的なケトンへの変換例は、本手法が初めてである。

更に、従来のトリフェニルホスフィン錯体では反応性の乏しかった立体的に込み合いが大きい芳香族ケトンの炭素-水素結合の直接的なアリール化反応に関して、**19c** が顕著な反応性の向上を示すことが分かった。立体的に込み合った芳香族炭素-水素結合に対し、配向基によって位置選択的かつ効率的にアリール基を導入する触媒的手法は例が無く、新規性の高いものである。

本研究での成果は、配位子の異なる多様な $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**19x**)型および $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**)型錯体を用いて、それらの反応性についての検討が可能になった事で達成された例と言える。今回著者が合成した一連のルテニウム錯体を用いることで、従来のトリフェニルホスフィン錯体 **19a** や **20a** では達成困難だった様々な触媒的分子変換反応を目的とした触媒のスクリーニングが可能になった。従って、今後これらの錯体を用いた多様な新規触媒反応開発への展開が期待される。

結論

本研究では、従来反応に用いられる事の無かった不活性な炭素-酸素結合を反応点として利用し、ルテニウム錯体触媒によって炭素-炭素結合へと変換する新手法の開発と、それらの機構解明を行った。

第 1 章ではルテニウム触媒によるアルケニルエステルを用いた芳香族化合物の直接アルケニル化の反応機構に関する考察について述べた。

著者は、我々の研究グループがこれまでに見出した、Ru(cod)(cot) (1) 触媒によるアリールピリジン類 **3** の炭素-水素結合とアルケニルエステル **2** のアルケニル炭素-酸素結合の切断を経る、位置選択的アルケニル化反応に関して、その反応速度の解析や化学量論反応、重水素標識実験などを行う事で、その詳細な反応機構の解明を行った。その結果、本反応において、**3** の炭素-水素結合は酸化的付加、**2** のアルケニル炭素-酸素結合は β -アセトキシ脱離によって切断されることを見出した。また、触媒サイクルにおける律速段階はルテニウム上での **2** と 1,5-COD の交換過程であることを見出した。加えて、量論反応において 2 種類のアリールルテニウム錯体を単離し、それらの溶液状態での構造を ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトルなどにより明らかにした。また、固体状態の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかとした。得られた錯体の反応性を調べたところ、いずれも本アルケニル化反応において触媒サイクルに含まれていると考えられる中間体であることが示唆された。

第 2 章ではアルケニル炭酸エステルを用いた、Ru(cod)(cot) (1) 触媒による芳香族化合物の位置選択的炭素-炭素結合生成反応の開発について述べた。

アルケニルエステルをアルケニル化剤として用いた反応が、 β -アセトキシ脱離を経て進行しているという第 1 章で得られた知見に基づき、より中性条件で反応を行えることが期待できるアルケニル炭酸エステルを用いて検討を行ったところ、エチルおよび *i*-プロピル炭酸エステルの場合に目的のアルケニル化反応が進行する事を見出した。これらの試薬を用いると、種々のフェニルピリジン誘導体の炭素-水素結合が位置選択的にアルケニル化され、良好な収率で生成物を与える事が分かった。また、アルケニルエステルを用いた反応において、塩基の添加が必須であったオキサゾリン配向基を持つ基質についても、添加剤を用いる事無く効率よくアルケニル化が進行した。これは本反応における副生成物が、アルコールである事の利点を示した例と言える。また、*i*-プロピル炭酸エステルを用いて高温で反応を行った場合、アルキル化反応がアルケニル化反応に優先して起こる事が分かった。

第 3 章ではルテニウム錯体とリン配位子を組み合わせた触媒系によるピリジル基を持つアルキルエーテルの炭素-酸素結合を利用した有機ホウ素試薬とのカップリング反応の開発について述べた。

金属錯体への配位によって活性化し得るアルキルエーテルを基質として用い、 $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ と $\text{P}(\text{OPh})_3$ を組み合わせた触媒系にメタノールを添加し、トリアリールボロキシシと反応させることで、エーテルの sp^3 炭素-酸素結合が炭素-炭素結合へと変換できることを見出した。本反応はメトキシ基が形式的な脱離基であるため、ハロゲンなどを用いる従来のクロスカップリング反応に必要な塩基の添加が不要である。従って、様々な置換基を有するトリアリールボロキシシを反応に用いる事ができ、特にケトンやエステルといった塩基に敏感な官能基を持つアリール基なども導入が可能であった。また基質としては、メチルエーテルやエチルエーテルなどのアルキルエーテル類だけでなく、アルコールやフェニルエーテルについても中程度の収率で変換できることが分かった。

本反応は基質の金属錯体への配位によって分子全体が活性化されることで、形式的にメタノールが脱離し、生成したビニルピリジン種に対するアリール基の付加反応によって進行していると考えている。ビニルピリジンなどの電子不足オレフィン類への有機ホウ素試薬の付加反応は比較的良く知られている機構である。本手法はこれらの脱離反応と付加反応を組み合わせることで、これまで有機合成にほとんど利用されてこなかったアルキルメチルエーテルの不活性な sp^3 炭素-酸素結合の炭素-炭素結合への変換を達成した初めての例である。

第4章では様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体の合成と、それらを触媒として用いた安息香酸メチル誘導体と有機ホウ素化合物とのカップリング反応によるベンゾフェノン類の合成、ならびに立体的に込み合った芳香族ケトンの炭素-水素結合の直接アリール化反応について述べた。

様々な触媒的分子変換反応における高活性な触媒前駆体として知られているルテニウム錯体 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**19a**)および $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**20a**)に関して、ホスフィン配位子の異なる様々なルテニウム錯体、 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**19x**)および $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAR}_3)_3$ (**20x**)の合成法の開発を行った。トリアリールホスフィンと塩化ルテニウムを、ホルムアルデヒド存在下、アルコール溶媒中反応させる事で、簡便に対応するルテニウム錯体**19x**が得られ、更に**19x**を水酸化カリウムと反応させることにより、**20x**へと変換できる事が分かった。この手法を用いることで、様々な置換基を有する新規トリアリールホスフィン錯体の合成を達成した。また、**19x**を前駆体として $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PAR}_3)_2$ (**21x**)への誘導も可能であった。

得られた錯体群を触媒として用い、安息香酸メチル誘導体と有機ホウ素試薬とのカップリング反応についての検討を行ったところ、フッ化セシウム存在下、 $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**)を触媒として用いることで、エステルのアシル炭素-酸素結合が切断され、対応するベンゾフェノンが生成することを見出した。

また、従来のトリフェニルホスフィン錯体では反応性の乏しかった立体的に込み合いが大きい芳香族ケトンの炭素-水素結合の直接的なアリール化反応に関して、**19c**が顕著な活性を示し、効率的にアリール基を導入できることが分かった。

本研究は、機構解明に基づいた反応設計、および様々な配位子を有する新規錯体の合成法開発とそれらを用いた反応のスクリーニングによって達成されたものである。従って本研究の成果は、様々な不活性炭素-酸素結合が反応に利用できることを示しただけでなく、反応機構の解明と新規錯体の合成が、反応開発の観点からも極めて強力な方法論である事を示したと言う事ができる。

今後、著者が合成した様々なトリアリールホスフィン配位子を有するルテニウム錯体の反応性に関する詳細な検討を行えば、活性に影響を与える要因を見出せる事が期待できる。また、得られた知見に基づき、更なる高活性触媒の創出が可能になれば、メチルエステルのケトンへの一般的な変換法の確立だけでなく、様々な不活性結合、カップリング剤、および配向基などを用いた多様な触媒的新規分子変換反応の達成が可能になると考えている。

実験項

General Information

^1H , $^2\text{H}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and 2D NMR spectra were recorded on a JEOL ECX-400 AL-400, or ALPHA-400 spectrometer. Chemical shifts in ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were reported in ppm relative to residual solvent peaks such as chloroform (δ 7.26 for ^1H , and δ 77.00 for ^{13}C), benzene (δ 7.16 for ^1H , and δ 128.00 for ^{13}C), and toluene (δ 2.09 for ^1H), and DMSO (δ 2.50 for ^1H , and δ 39.52 for ^{13}C), or the internal reference tetramethylsilane (δ 0.00 for both ^1H and ^{13}C). Chemical shifts in ^{19}F and ^{31}P NMR spectra were reported in ppm relative to an external reference, CFCl_3 and 85% H_3PO_4 (δ 0.00 for both ^{19}F and ^{31}P). IR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-410 infrared spectrometer. GC and GCMS analyses were performed using a Shimadzu GC-2010 and Shimadzu GCMS QP-5000, respectively, equipped with a CBP-10 capillary column (25 m \times 0.22 mm, film thickness 0.25 μm). The temperature for both GC and GCMS analyses was programmed from 70 to 250 $^\circ\text{C}$ at a 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ramp with a final hold time of 30 min or 45 min (injection temperature, 250 $^\circ\text{C}$; detector temperature, 250 $^\circ\text{C}$). ESI- and APCI-MS were performed on a JEOL JMS-T100LCS. Flash chromatography was carried out with Kanto silica gel 60N (40–50 μm) or Merck silica gel 60 (230–400 mesh ASTM). Benzene, toluene, 1,4-dioxane and hexane were distilled from Na/benzophenone ketyl. Dry CH_2Cl_2 was purchased from Kanto Chemical Co., Inc. and used without further purification.

第1章 実験項

1.1. Kinetic Studies of the C–H Alkenylation with Alkenyl Acetate

General Procedure for Determination of the Reaction Rate Constant of the Regioselective Alkenylation of 3-Methyl-2-phenylpyridine (**3a**) Using β -Styryl Acetate (**2**) Catalyzed by Ru(cod)(cot) (**1**).

In a glovebox, 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard and a catalytic amount of Ru(cod)(cot) (**1**) were placed in a NMR tube, and then toluene-*d*₈, 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**), and an excess amount of β -styryl acetate (**2**) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 90 °C. The reaction mixture was monitored by measuring the concentration of the alkenylation product (**4a**) by ¹H NMR. For all experiments, the concentration of **4a** was considered to be nearly proportional to the reaction time, which means these reactions follow zeroth-order kinetics. Thus, the rate constants k_{obs} were calculated from the slope of the change in the concentration of **4a** with time ($d[\mathbf{4a}]/dt$).

$$d[\mathbf{4a}]/dt = k [\mathbf{3a}]^0 [\mathbf{2}]^b [\mathbf{1}]^c = k_{\text{obs}} \quad (k_{\text{obs}} = k [\mathbf{2}]^b [\mathbf{1}]^c)$$

Determination of the Order of the Reaction in Aromatic Compound **3a** (Table 1.2, Entries 1–6).

In a glovebox, 1,3,5-trimethoxybenzene (16.8 mg, 0.1 mmol) as an internal standard and Ru(cod)(cot) (**1**) (3.2 mg, 10 μ mol, or 6.3 mg, 20 μ mol) were placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 , 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**), and β -styryl acetate (**2**) (309 μ L, 2.0 mmol, *E*:*Z* = 66:34) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 90 °C. The reaction mixture was monitored by measuring the concentration of the alkenylation product (**4a**) by ^1H NMR. The concentrations of **3a** were as follows; 0.1 M (16 μ L, 0.1 mmol, toluene- d_8 : 675 μ L), 0.2 M (32 μ L, 0.2 mmol, toluene- d_8 : 659 μ L), 0.3 M (48 μ L, 0.3 mmol, toluene- d_8 : 643 μ L).

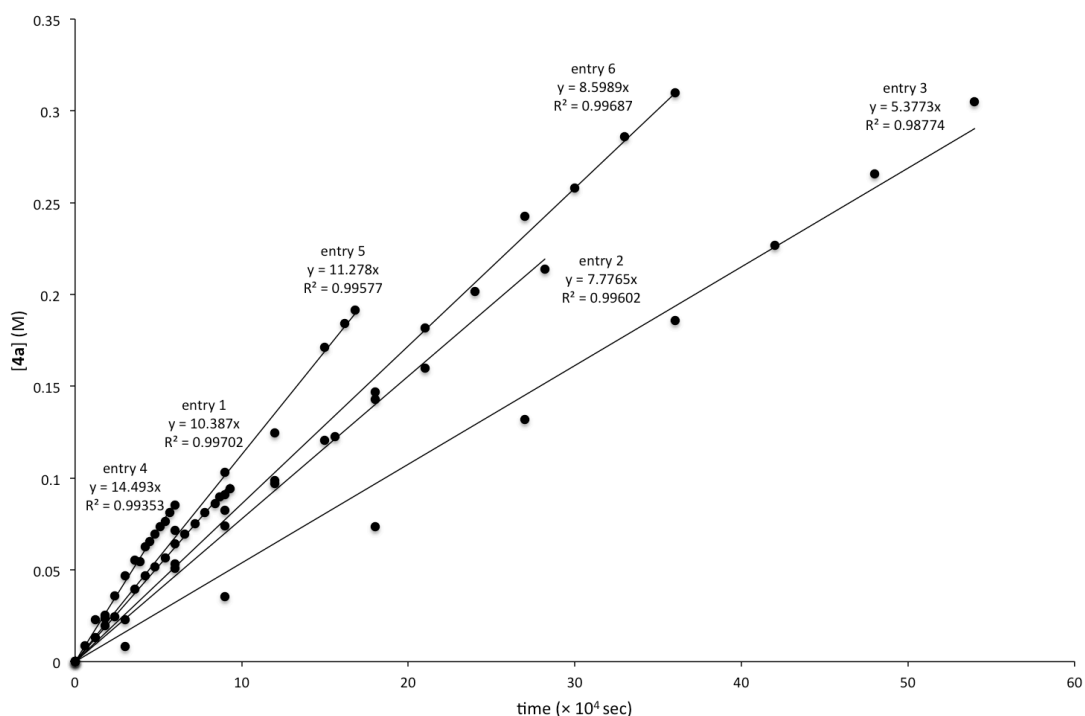


Figure S1.1. Time-concentration plots. Reaction conditions: $[\mathbf{3a}]_0 = 0.1\text{--}0.3$ M, $[\mathbf{2}]_0 = 2.0$ M, $[\mathbf{1}]_0 = 10\text{--}20$ mM in toluene- d_8 , at 90 °C.

Determination of the Order of the Reaction in Alkenyl Ester **2** (Table 1.2, Entries 4 and 7–10).

In a glovebox, 1,3,5-trimethoxybenzene (16.8 mg, 0.1 mmol) as an internal standard and Ru(cod)(cot) (**1**) (6.3 mg, 20 μmol) were placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 , 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (16 μL , 0.1 mmol), and β -styryl acetate (**2**) ($E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 90 $^\circ\text{C}$. The reaction mixture was monitored by measuring the concentration of the alkenylation product (**4a**) by ^1H NMR. The concentrations of **2** were as follows; 0.5 M (78 μL , 0.5 mmol, toluene- d_8 : 906 μL), 1.0 M (155 μL , 1.0 mmol, toluene- d_8 : 829 μL), 1.5 M (232 μL , 1.5 mmol, toluene- d_8 : 752 μL), 2.0 M (309 μL , 2.0 mmol, toluene- d_8 : 675 μL), 2.5 M (386 μL , 2.5 mmol, toluene- d_8 : 598 μL).

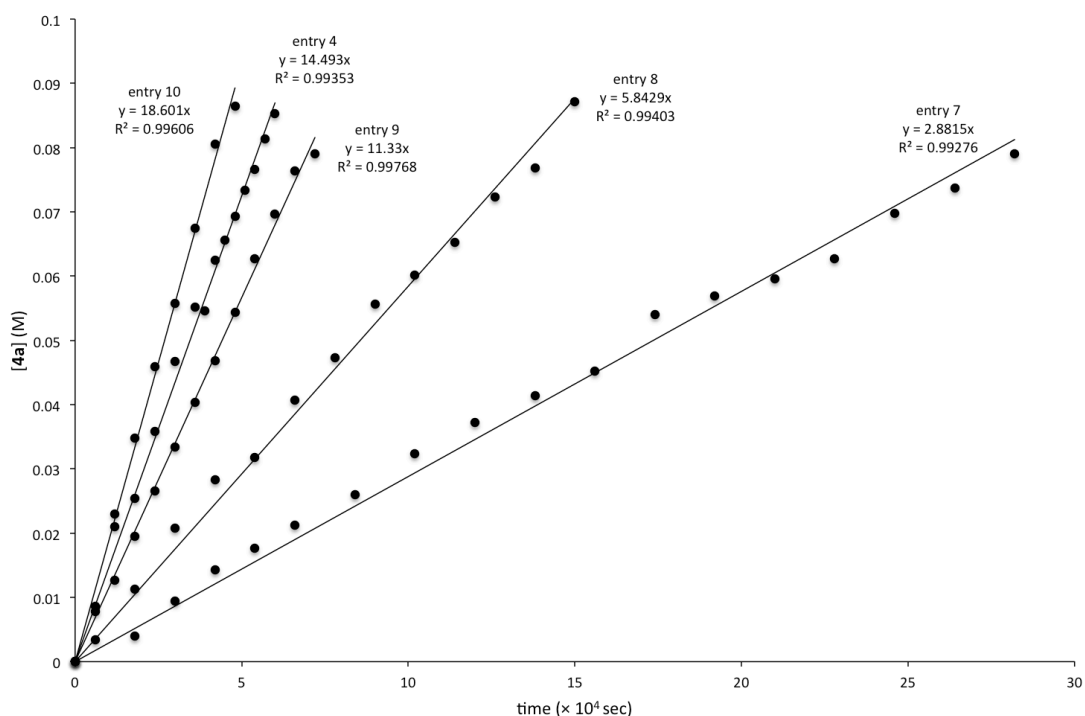


Figure S1.2. Time-concentration plots. Reaction conditions: $[\mathbf{3a}]_0 = 0.1$ M, $[\mathbf{2}]_0 = 0.5\text{--}2.5$ M, $[\mathbf{1}]_0 = 20$ mM in toluene- d_8 , at 90 $^\circ\text{C}$.

Determination of the Order of the Reaction in Catalyst **1** (Table 1.2, Entries 1, 4 and 11–13).

In a glovebox, 1,3,5-trimethoxybenzene (16.8 mg, 0.1 mmol) as an internal standard and Ru(cod)(cot) (**1**) were placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 (675 μL), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (16 μL , 0.1 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (309 μL , 2.0 mmol, $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 90 $^\circ\text{C}$. The reaction mixture was monitored by measuring the concentration of the alkenylation product (**25**) by ^1H NMR. The concentrations of **1** were as follows; 1 mM (0.3 mg, 1 μmol), 3 mM (1.0 mg, 3 μmol), 5 mM (1.6 mg, 5 μmol), 10 mM (3.2 mg, 10 μmol), 20 mM (6.3 mg, 20 μmol).

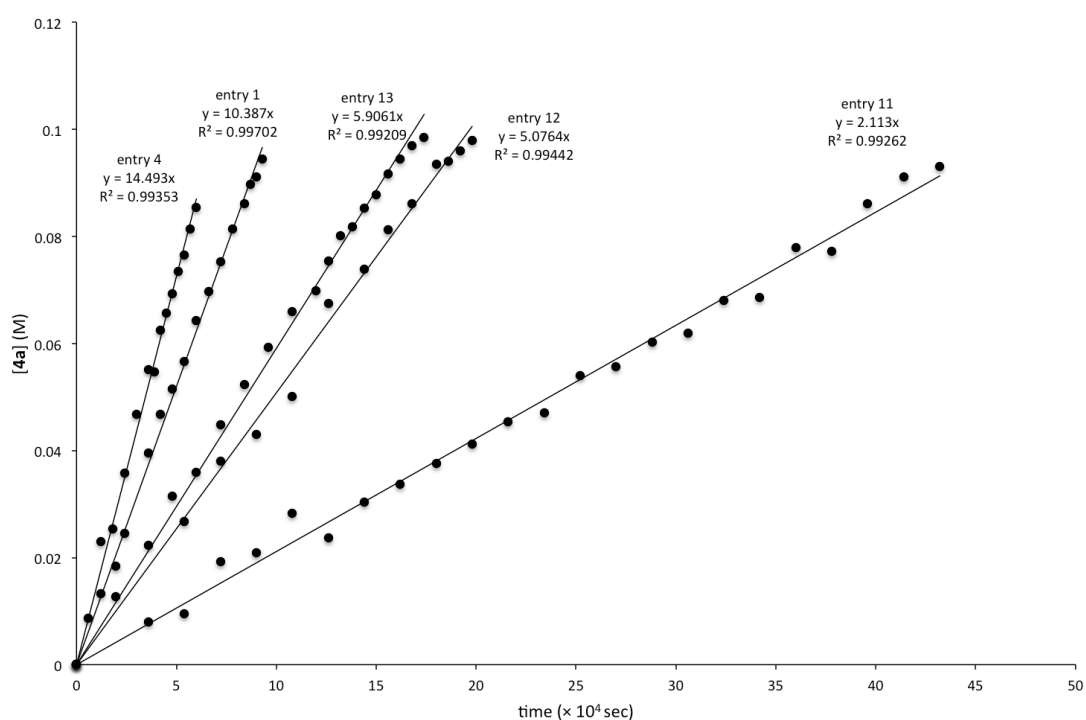


Figure S1.3. Time-concentration plots. Reaction conditions: $[\mathbf{3a}]_0 = 0.1$ M, $[\mathbf{2}]_0 = 2.0$ M, $[\mathbf{1}]_0 = 1$ –20 mM in toluene- d_8 , at 90 $^\circ\text{C}$.

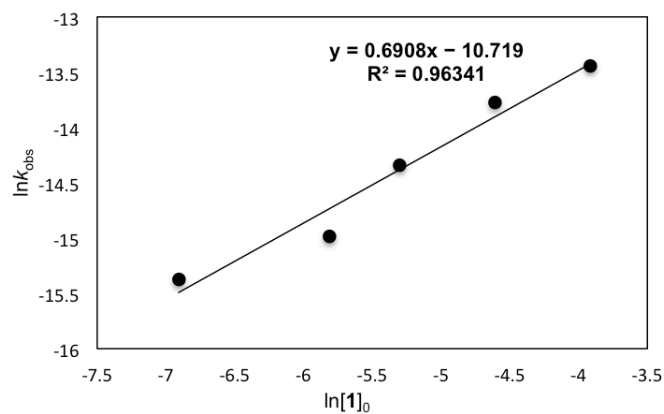


Figure S1.4. Plot of $\ln k_{\text{obs}}$ vs $\ln[1]_0$.

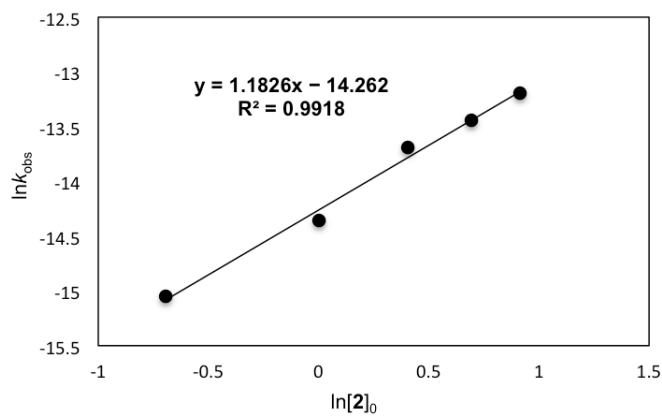


Figure S1.5. Plot of $\ln k_{\text{obs}}$ vs $\ln[2]_0$.

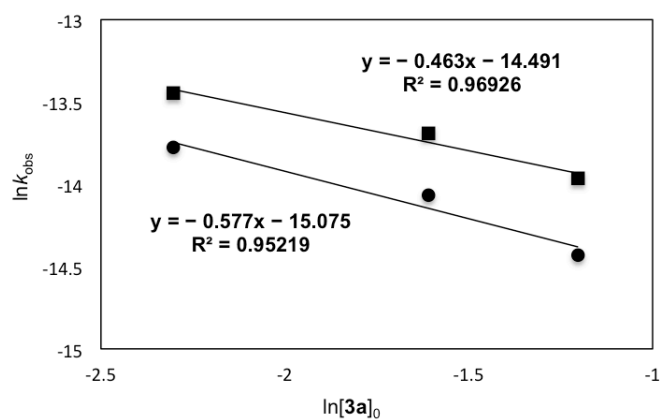


Figure S1.6. Plot of $\ln k_{\text{obs}}$ vs $\ln[3a]_0$ ($[1]_0 = 10 \text{ mM}$ (●) or 20 mM (■)).

Determination of the Effect of Acetic Acid (Table 1.3, Entries 3 and 4).

In a glovebox, 1,3,5-trimethoxybenzene (16.8 mg, 0.1 mmol) as an internal standard and Ru(cod)(cot) (**1**) (6.3 mg, 20 μmol) were placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 , 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (16 μL , 0.1 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (309 μL , 2.0 mmol, $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 90 °C for 200 min. Acetic acid was added, and the mixture was heated and monitored by measuring the concentration of the alkenylation product (**4a**) by ^1H NMR. The concentrations of acetic acid and the rates were as follows; 35 mM (2 μL , 35 μmol , toluene- d_8 : 673 μL , $k_{\text{obs}} = 14.4 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$), 0.1 M (6 μL , 0.1 mmol, toluene- d_8 : 669 μL , $k_{\text{obs}} = 15.0 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$).

Determination of the Effect of 1,5-COD (Table 1.3, Entry 5).

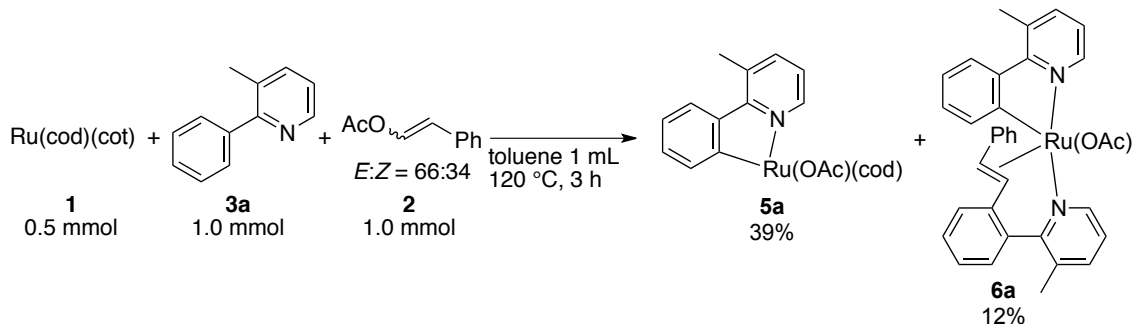
In a glovebox, 1,3,5-trimethoxybenzene (16.8 mg, 0.1 mmol) as an internal standard and Ru(cod)(cot) (**1**) (6.3 mg, 20 μmol) were placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 672 μL , 1,5-COD (3 μL , 24 μmol), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (16 μL , 0.1 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (309 μL , 2.0 mmol, $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 90 °C. The reaction mixture was monitored by measuring the concentration of the alkenylation product (**4a**) by ^1H NMR ($k_{\text{obs}} = 12.2 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$).

Determination of the Kinetic Isotope Effect (Eq 1.28).

In a glovebox, 1,3,5-trimethoxybenzene (16.8 mg, 0.1 mmol) as an internal standard and Ru(cod)(cot) (**1**) (6.3 mg, 20 μmol) were placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 (675 μL), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (16 μL , 0.1 mmol) or 2-(pentadeuteriophenyl)-3-picoline (**3a- d_5**) (16 μL , 0.1 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (309 μL , 2.0 mmol, $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 90 °C. The reaction mixture was monitored by measuring the concentration of the alkenylation product (**4a- d_n**) by ^1H NMR. ($k_{\text{obs}}(\mathbf{4a}) = 14.5 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$, $k_{\text{obs}}(\mathbf{4a-}d_5) = 14.6 \times 10^{-7} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$).

1.2. Isolation of Orthoruthenated Arylpyridines and Their Reactivities

Preparation of Orthoruthenated Arylpyridines **5a** and **6a** (Eq 1.20).



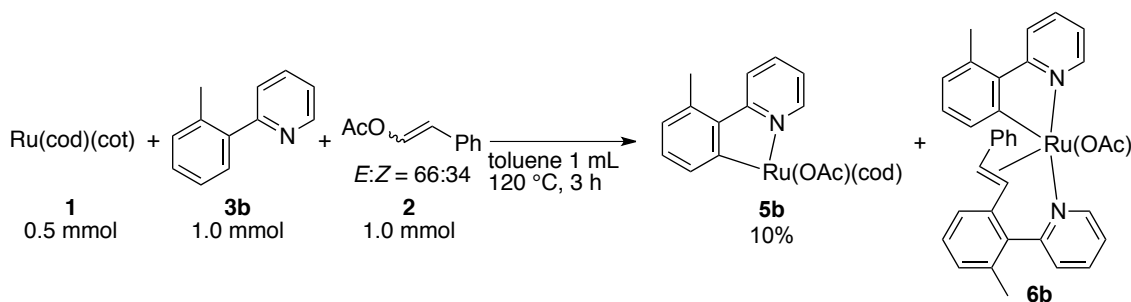
In a glovebox, Ru(cod)(cot) (**1**) (157.7 mg, 0.5 mmol), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (169.2 mg, 1.0 mmol), β -styryl acetate (**2**) (162.2 mg, 1.0 mmol, *E:Z* = 66:34) and toluene (1 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. The mixture was heated in an oil bath at 120 °C for 3 h. The reaction mixture was cooled to rt and hexane (20 mL) was added at -78 °C. A mixture of **5a** and **6a** as brown precipitate was collected by filtration and washed twice with hexane (10 mL, 5 mL) at -78 °C. To the **5a/6a** mixture, toluene (2 mL) was added at rt to obtain **6a** as a red precipitate, which was collected by filtration and washed three times with hexane (2 mL each) at rt. Further purification of filtrate **5a** was carried out as shown below. Red crystals of **6a** (36.5 mg, 12%) were obtained by recrystallization from toluene (2.8 mL) at 120 °C to rt. The filtrate of **5a** was concentrated in *vacuo*, and extracted with toluene (1 mL) and twice with hexane (2 mL each) at rt to remove the remaining **6a**. The filtrate was concentrated, and toluene (3 mL) and hexane (14 mL) were added to the residue and then cooled to -78 °C. Yellow powder **5a** (86.1 mg, 39%) was obtained by filtration at -78 °C.

5a: M.p. 174–175 °C (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ 1.50 (dd, $J = 7.2$ Hz, 7.2 Hz, 1 H, cod), 1.56–1.73 (m, 2 H, cod), 1.75 (s, 3 H, $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$), 2.05–2.13 (m, 1 H, cod), 2.16 (s, 3 H, ArCH_3), 2.20–2.19 (m, 2 H, cod), 2.30–2.41 (m, 2 H, cod), 3.01 (ddd, $J = 8.1$ Hz, 8.1 Hz, 5.4 Hz, 1 H, cod), 3.25 (dddd, $J = 14.4$ Hz, 10.1 Hz, 10.1 Hz, 6.5 Hz, 1 H, cod), 4.07 (dd, $J = 7.3$ Hz, 7.3 Hz, 1 H, cod), 4.59 (ddd, $J = 8.5$ Hz, 8.5 Hz, 5.2 Hz, 1 H, cod), 6.34 (dd, $J = 7.6$ Hz, 5.6 Hz, 1 H, *ArH*), 6.63 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, *ArH*), 7.23 (dd, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, 1 H, *ArH*), 7.39 (dd, $J = 7.5$ Hz, 7.5 Hz, 1 H, *ArH*), 7.85 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, *ArH*), 8.49 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, *ArH*), 8.92 (dd, $J = 5.6$ Hz, 1.1 Hz, 1 H, *ArH*); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 98.5 MHz) δ 23.0, 24.7, 28.7, 28.9, 29.0, 34.3, 72.8, 77.9, 88.8, 96.0, 119.5, 122.6, 127.9, 128.7, 130.2, 137.4, 139.5, 145.4, 148.1, 163.1, 181.0, 186.0; IR (KBr) 3036 w, 2972 w, 2909 w, 2871 w, 2829 w, 1574 w, 1525 m, 1456 s, 1422 s, 1380 w, 1252 w, 1122 w, 1011 w, 940 w, 877 w, 781 w, 738 m, 676 m, 503 w cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Ru}$: C, 60.53; H, 5.77; N, 3.21. Found: C, 60.36; H, 5.72; N, 3.11.

6a: M.p. 189–190 °C (decomp.). ^1H NMR (CDCl_3 , 391.8 MHz) δ 1.75 (s, 3 H, $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$), 2.36 (s, 1.5 H, toluene), 2.40 (s, 3 H, ArCH_3), 2.64 (s, 3 H, ArCH_3), 3.46 (d, $J = 10.5$ Hz, 1 H, vinyl)

H), 4.82 (d, $J = 10.5$ Hz, 1 H, vinyl *H*), 5.65 (s, 1 H, Ar*H*), 5.67 (s, 1 H, Ar*H*), 6.37 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, Ar*H*), 6.40 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, Ar*H*), 6.56–6.60 (m, 1 H, Ar*H*), 6.72–6.77 (m, 1 H, Ar*H*), 6.91 (ddd, $J = 7.3$ Hz, 7.3 Hz, 1.3 Hz, 1 H, Ar*H*), 6.95–6.99 (m, 2 H, Ar*H*), 7.03 (dd, $J = 7.6$ Hz, 5.6 Hz, 1 H, Ar*H*), 7.16–7.28 (m, 3 H, Ar*H*), 7.41 (ddd, $J = 7.3$ Hz, 7.3 Hz, 1.8 Hz, 1 H, Ar*H*), 7.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, Ar*H*), 7.65 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, Ar*H*), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, Ar*H*), 8.77 (dd, $J = 5.4$ Hz, 1.3 Hz, 1 H, Ar*H*), 8.84 (dd, $J = 5.4$ Hz, 1.3 Hz, 1 H, Ar*H*); ^{13}C NMR (CDCl₃, 98.5 MHz) δ 21.5 (toluene), 22.3 (Ar-CH₃), 23.1 (Ar-CH₃), 24.2 (C=OCH₃), 70.3 (C=C), 72.7 (C=C), 118.9, 119.2, 120.6, 123.3, 124.1, 124.3, 125.3 (toluene), 126.2, 126.4, 128.0, 128.2 (toluene), 129.0 (toluene), 129.2, 129.9, 130.6, 131.2, 131.8, 133.8, 134.6, 138.3, 139.1, 142.3, 142.8, 145.0, 149.5, 153.3, 160.8, 165.2, 184.1 (Ru-C), 185.8 (C=O); IR (KBr) 3045 w, 2980 w, 2925 w, 2869 w, 1917 w, 1727 w, 1594 w, 1575 m, 1537 m, 1448 s, 1416 s, 1379 w, 1344 w, 1302 w, 1259 w, 1232 w, 1160 w, 1119 w, 1077 w, 1028 w, 1001 w, 937 w, 790 m, 762 m, 736 s, 695 m, 675 m, 546 m cm⁻¹. Anal. Calcd for C₇₅H₆₈N₄O₄Ru₂ (**6a** × 2 and toluene): C, 69.75; H, 5.31; N, 4.34. Found: C, 69.87; H, 5.27; N, 4.23.

Preparation of Orthoruthenated Arylpyridines **5b** and **6b** (Eq 1.21).



In a glovebox, Ru(cod)(cot) (**1**) (157.7 mg, 0.5 mmol), 2-(2-methylphenyl)pyridine (**3b**) (169.2 mg, 1.0 mmol), β -styryl acetate (**2**) (162.2 mg, 1.0 mmol, *E:Z* = 66:34) and toluene (1 mL) were placed in a 50 mL Schlenk tube. The mixture was heated in an oil bath at 120 °C for 3 h. The reaction mixture was cooled to rt and hexane (40 mL) was added at -78 °C. A mixture of **5b** and **6b** as brown precipitate was collected by filtration and washed twice with hexane (10 mL each) at -78 °C. To the **5b** / **6b** mixture, CH₂Cl₂ (1 mL) and hexane (30 mL) were added at -78 °C. A brown precipitate containing **6b** was removed by filtration. The filtrate of **5b** was concentrated in *vacuo*, and recrystallization from toluene (4.5 mL) and hexane (50 mL) afforded **5b** (21.7 mg, 10%) as yellow crystals. M.p. 181–182 °C (decomp.). ^1H NMR (C₆D₆, 391.8 MHz) δ 1.44 (dd, $J = 6.7$ Hz, 6.7 Hz, 1 H, cod), 1.60–1.71 (m, 2 H, cod), 1.74 (s, 3 H, -C(=O)CH₃), 2.08–2.14 (m, 1 H, cod), 2.22–2.37 (m, 4 H, cod), 2.37 (s, 3 H, ArCH₃), 2.95 (ddd, $J = 7.9$ Hz, 7.9 Hz, 5.6 Hz, 1 H, cod), 3.27 (dddd, 14.4 Hz, 10.3 Hz, 10.3 Hz, 6.3 Hz, 1 H, cod), 4.10 (dd, $J = 7.6$ Hz, 7.6 Hz, 1 H, cod), 4.55–4.61 (m, 1 H, cod), 6.38 (ddd, $J = 7.3$ Hz, 5.8 Hz, 1.3 Hz, 1 H, Ar*H*), 6.80 (ddd, $J = 8.3$ Hz, 7.4

Hz, 1.8 Hz, 1 H, ArH), 7.01 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, ArH), 7.29 (dd, $J = 7.6$ Hz, 7.6 Hz, 1 H, ArH), 7.49 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, ArH), 8.34 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, ArH), 8.98 (dd, $J = 5.8$ Hz, 1.8 Hz, 1 H, ArH); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 98.5 MHz) δ 24.6, 24.7, 28.6, 28.9, 29.1, 34.5, 72.4, 77.3, 89.4, 97.1, 119.7, 122.1, 128.6, 134.5, 135.5, 135.7, 136.9, 142.5, 150.6, 165.2, 180.9, 186.1; IR (KBr) 3042 w, 2973 m, 2911 m, 2867 m, 2823 m, 1595 m, 1561 s, 1525 s, 1454 s, 1300 m, 1247 m, 1181 w, 1130 w, 1088 w, 1009 w, 940 m, 835 m, 763 s, 724 m, 676 s cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Ru}$: C, 60.53; H, 5.77; N, 3.21. Found: C, 60.56; H, 5.57; N, 3.22.

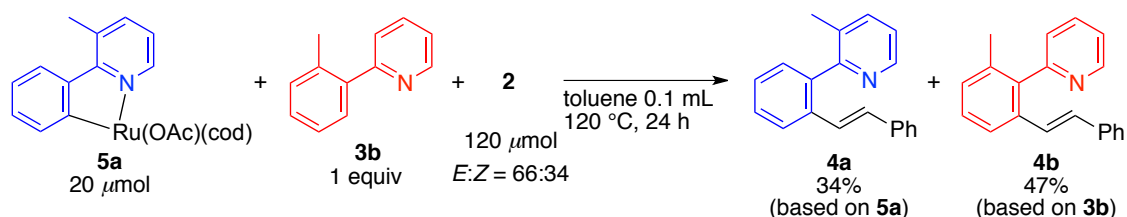
Catalytic Activities of **5a** and **6a** (Table 1.4, Entries 1 and 2).

In a glovebox, 1,5-COD coordinated complex **5a** (4.4 mg, 0.01 mmol) or alkenylation product coordinated complex **6a** (6.0 mg, 0.01 mmol) and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube, and then toluene (0.5 mL), 2-(2-methylphenyl)pyridine (**3b**) (16.9 mg, 0.1 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (48.7 mg, 0.3 mmol, $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 °C for 24 h. After it was cooled, the resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and triethylamine (ca. 0.1 mL) and *n*-tetracosane as an internal standard were added and analyzed by GC.

Formation of **5a** from **6a** (Figure 1.7).

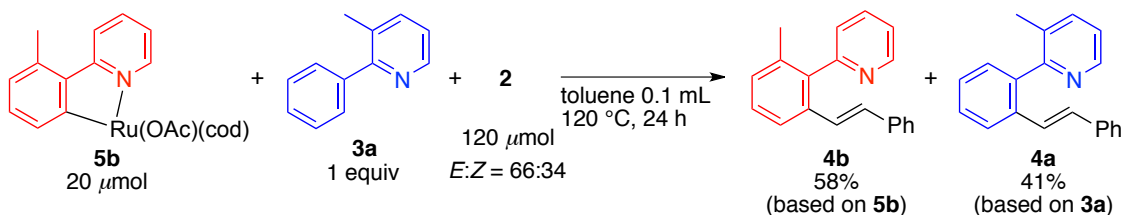
In a glovebox, alkenylation product coordinated complex **6a** (3.0 mg, 5 μmol) was placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 (0.6 mL) and 1,5-COD (1 μL , 8 μmol) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 100 °C for 1 h. Acetic acid (1 μL , 17 μmol) was added, and the mixture was heated at 100 °C. The progress of the reaction was monitored by ^1H NMR.

Stoichiometric Reaction of **5a** with **3b** and **2** (Eq 1.22).



In a glovebox, 1,5-COD coordinated complex **5a** (8.7 mg, 20 μmol) and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube, and then toluene (0.1 mL), 2-(2-methylphenyl)pyridine (**3b**) (3.4 mg, 20 μmol), and β -styryl acetate (**2**) (19.5 mg, 120 μmol , $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 °C for 24 h. After it was cooled, the resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and triethylamine (ca. 0.1 mL) and *n*-tetracosane as an internal standard were added and analyzed by GC.

Stoichiometric Reaction of **5b** with **3a** and **2** (Eq 1.23).



In a glovebox, 1,5-COD coordinated complex **5b** (8.7 mg, 20 μmol) and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube, and then toluene (0.1 mL), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (3.4 mg, 20 μmol), and β -styryl acetate (**2**) (19.5 mg, 120 μmol , $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h. After it was cooled, the resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and triethylamine (ca. 0.1 mL) and *n*-tetracosane as an internal standard were added and analyzed by GC.

Stoichiometric Reactions of **5b** with **2** (Eq 1.25).

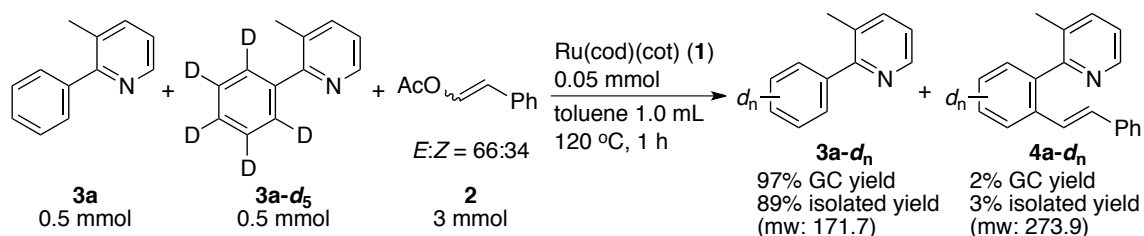
In a glovebox, 1,5-COD coordinated complex **5b** (8.7 mg, 0.02 mmol) was placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 (922 μL), β -styryl acetate (**2**) (78 μL , 0.5 mmol, $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 $^{\circ}\text{C}$. After cooling, the reaction mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and triethylamine (ca. 0.1 mL) and *n*-tetracosane as an internal standard were added. The resulting mixture was analyzed by GC.

Alkenylation of **3b** with **2** Catalyzed by **1** (Eq 1.26).

In a glovebox, Ru(cod)(cot) (**1**) (6.3 mg, 0.02 mmol) was placed in a NMR tube, and then toluene- d_8 (906 μL), 2-(2-methylphenyl)pyridine (**3b**) (16 μL , 0.1 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (78 μL , 0.5 mmol, $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 $^{\circ}\text{C}$. After it was cooled, the reaction mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and triethylamine (ca. 0.1 mL) and *n*-tetracosane as an internal standard were added. The resulting mixture was analyzed by GC.

1.3. Deuterium-Labeling Experiments

Observation of Intermolecular H/D Scrambling at the Ortho Positions of **3a** and **3a-d₅** with **2** Catalyzed by **1** (Table 1.5, Entry 1).



In a glovebox, Ru(cod)(cot) (**1**) (15.8 mg, 0.05 mmol) and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube. Then toluene (1.0 mL), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (84.6 mg, 0.5 mmol), 2-(pentadeuteriophenyl)-3-picoline (**3a-d₅**) (87.1 mg, 0.5 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (486.6 mg, 3.0 mmol, $E:Z = 66:34$) were added to the tube in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 °C for 1 h. After it was cooled, the resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and triethylamine (ca. 0.1 mL) and *n*-tetracosane as an internal standard were added. GC analysis of the reaction mixture revealed that **3a-d_n** and **4a-d_n** were obtained in 97% and 2% yields, respectively. After removal of the volatile materials by rotary evaporation, the starting material and alkenylation product were isolated by silica gel column chromatography (10:1 hexane/EtOAc), followed by Kugelrohr distillation to afford **3a-d_n** ($M_w = 171.7$) as a pale yellow oil (153.0 mg, 89%) and **4a-d_n** ($M_w = 273.9$) as a yellow oil (7.0 mg, 3%). ^1H and ^2H NMR analysis of the isolated **3a-d_n** showed 1.03 H (0.97 D) content at the ortho positions (δ 7.61 in C_6D_6 and C_6H_6), and APCI MS spectrometry indicated that the intermolecular H/D scrambling reaction at the ortho positions had completely occurred.

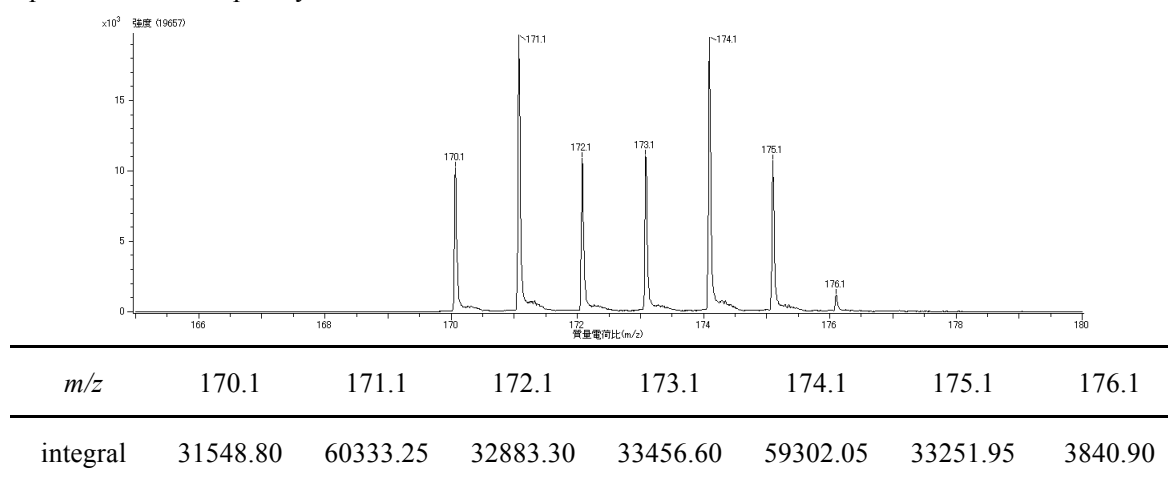
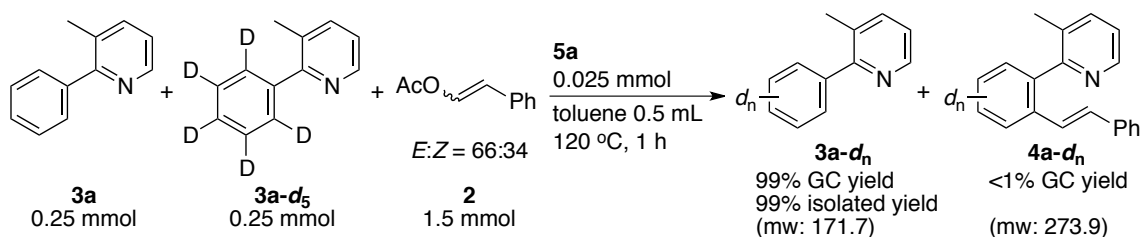


Figure S1.7. APCI MS spectrum of **3a-d_n**. Exact mass: 170.1 ($[\text{3a-d}_0+\text{H}]^+$), 171.1 ($[\text{3a-d}_1+\text{H}]^+$), 172.1 ($[\text{3a-d}_2+\text{H}]^+$), 173.1 ($[\text{3a-d}_3+\text{H}]^+$), 174.1 ($[\text{3a-d}_4+\text{H}]^+$), 175.1 ($[\text{3a-d}_5+\text{H}]^+$).

Observation of Intermolecular H/D Scrambling at the Ortho Positions of **3a and **3a-d₅** with **2** Catalyzed by **5a** (Table 1.5, Entry 2).**



In a glovebox, 1,5-COD coordinated complex **5a** (10.9 mg, 0.025 mmol) and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube, and then toluene (0.5 mL), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (42.3 mg, 0.25 mmol), 2-(pentadeuteriophenyl)-3-picoline (**3a-d₅**) (43.6 mg, 0.25 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (243.3 mg, 1.5 mmol, *E:Z* = 66:34) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 °C for 1 h. After it was cooled, the resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and triethylamine (ca. 0.1 mL) and *n*-tetracosane as an internal standard were added. GC analysis of the reaction mixture revealed that **3a-d_n** and **4a-d_n** were obtained in 99% and <1% yields, respectively. After removal of the volatile materials by rotary evaporation, the starting material and alkenylation product were isolated by silica gel column chromatography (9:1 hexane/EtOAc), followed by Kugelrohr distillation to afford **3a-d_n** (M_w = 171.7) as a pale yellow oil (84.8 mg, 99%). ¹H and ²H NMR analysis of the isolated **3a-d_n** showed 1.04 H (0.96 D) content at the ortho positions (δ 7.61 in C₆D₆ and C₆H₆), and APCI MS spectrometry indicated that the intermolecular H/D scrambling reaction at ortho positions had completely occurred.

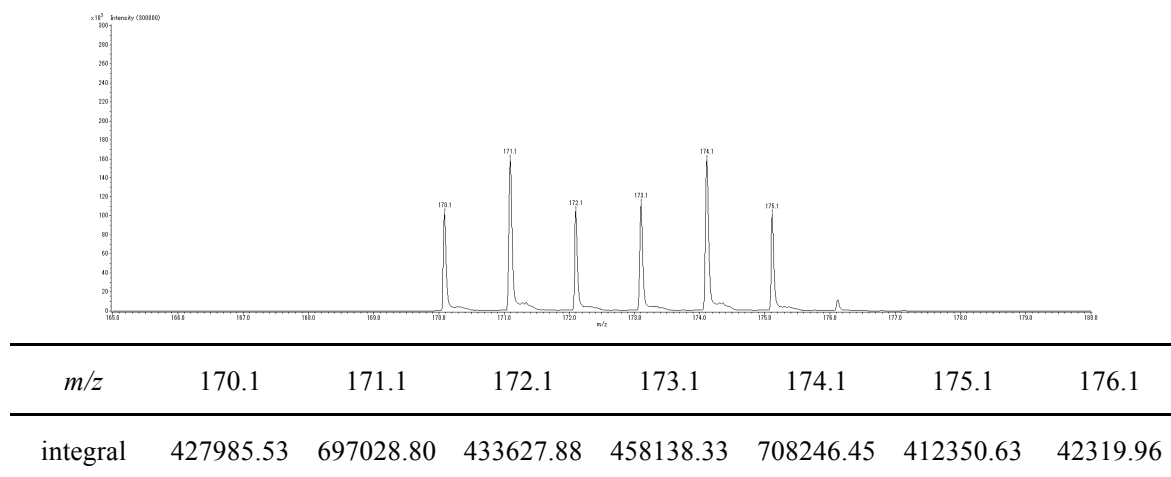
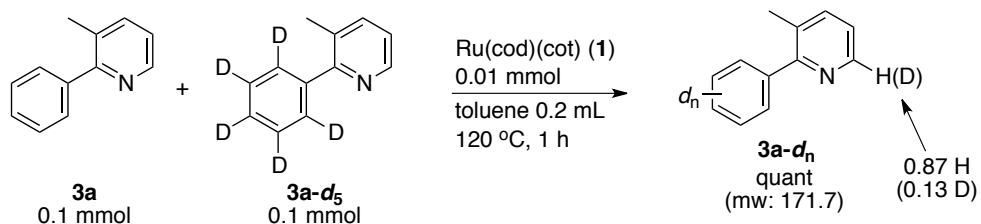


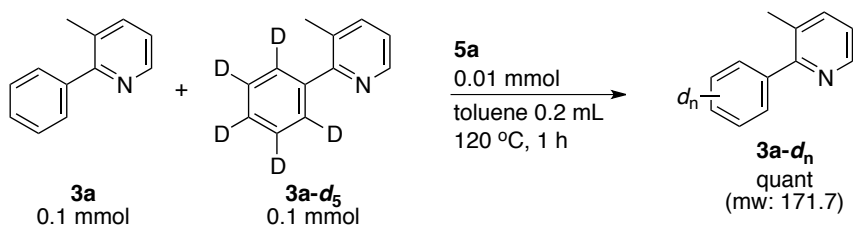
Figure S1.8. APCI MS spectrum of **3a-d_n**. Exact mass: 170.1 ([**3a-d₀**+H]⁺), 171.1 ([**3a-d₁**+H]⁺), 172.1 ([**3a-d₂**+H]⁺), 173.1 ([**3a-d₃**+H]⁺), 174.1 ([**3a-d₄**+H]⁺), 175.1 ([**3a-d₅**+H]⁺).

Observation of Intermolecular H/D Scrambling of 3a and 3a-d₅ Catalyzed by 1 (Table 1.5, Entry 3).



In a glovebox, Ru(cod)(cot) (**1**) (3.2 mg, 0.01 mmol) and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube, and then toluene (0.2 mL), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (16.9 mg, 0.1 mmol), and 2-(pentadeuteriophenyl)-3-picoline (**3a-d₅**) (17.4 mg, 0.1 mmol) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 °C for 1 h. After removal of the volatile materials by rotary evaporation, the resulting mixture was purified through silica gel column chromatography (hexane) to afford **3a-d_n** ($M_w = 171.7$) as a pale yellow oil (36.0 mg, quant). ¹H and ²H NMR analysis of the isolated **3a-d_n** showed 1.05 H (0.95 D) content at the ortho positions (δ 7.61 in C₆D₆ and C₆H₆), and 0.87 H (0.13 D) content at the 2- positions on the pyridine ring (δ 8.53 in C₆D₆ and 8.52 in C₆H₆).

Observation of Intermolecular H/D Scrambling at the Ortho Positions of **3a and **3a-d₅** Catalyzed by **5a** (Table 1.5, Entry 4).**



In a glovebox, 1,5-COD coordinated complex **5a** (4.4 mg, 0.01 mmol) and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube, and then toluene (0.2 mL), 3-methyl-2-phenylpyridine (**3a**) (16.9 mg, 0.1 mmol), and 2-(pentadeuteriophenyl)-3-picoline (**3a-d₅**) (17.4 mg, 0.1 mmol) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 °C for 1 h. After removal of the volatile materials by rotary evaporation, the resulting mixture was purified through silica gel column chromatography (hexane) to afford **3a-d_n** ($M_w = 171.7$) as a pale yellow oil (36.4 mg, quant). ^1H and ^2H NMR analysis of the isolated **3a-d_n** showed 1.07 H (0.93 D) content at the ortho positions (δ 7.61 in C_6D_6 and C_6H_6), and APCI MS spectrometry indicated that the intermolecular H/D scrambling reaction at ortho positions had completely occurred.

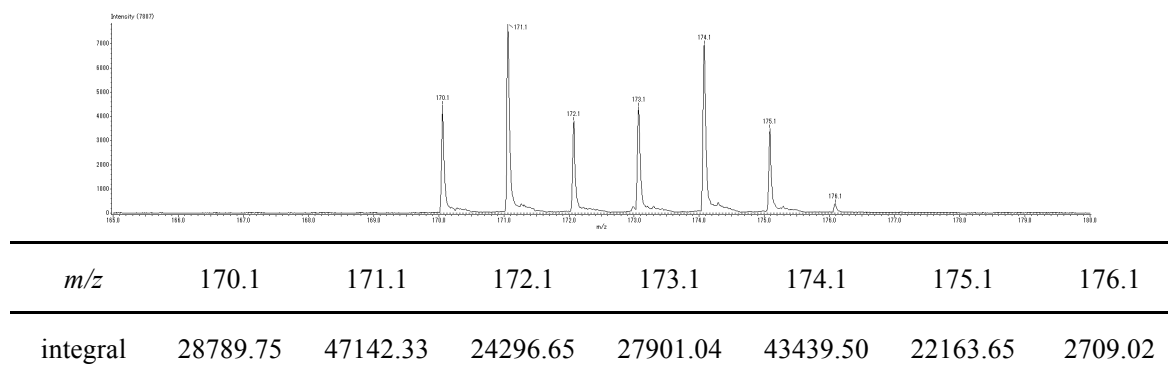
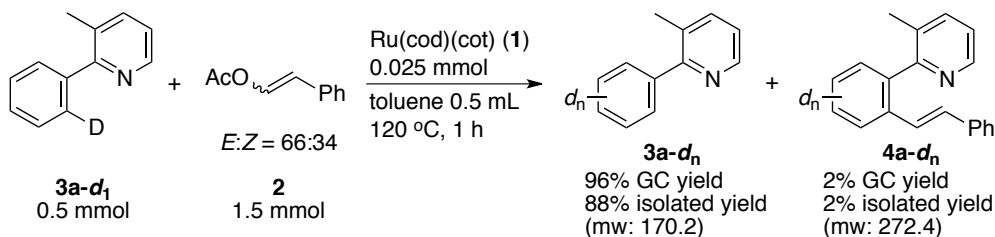


Figure S1.9. APCI MS spectrum of **3a-d_n**. Exact mass: 170.1 ($[\mathbf{3a-d}_0+\text{H}]^+$), 171.1 ($[\mathbf{3a-d}_1+\text{H}]^+$), 172.1 ($[\mathbf{3a-d}_2+\text{H}]^+$), 173.1 ($[\mathbf{3a-d}_3+\text{H}]^+$), 174.1 ($[\mathbf{3a-d}_4+\text{H}]^+$), 175.1 ($[\mathbf{3a-d}_5+\text{H}]^+$).

Observation of Intramolecular H/D Scrambling at the Ortho Positions of $3a-d_1$ with 2 Catalyzed by 1 .



In a glovebox, Ru(cod)(cot) (**1**) (7.9 mg, 0.025 mmol) and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube, and then toluene (0.5 mL), 2-(2-deuteriophenyl)-3-methylpyridine (**3a-d₁**) (85.1 mg, 0.5 mmol), and β -styryl acetate (**2**) (243.3 mg, 1.5 mmol, $E:Z = 66:34$) were added in that order. The tube was sealed and heated in an oil bath at 120 °C for 1 h. After it was cooled, the resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and triethylamine (ca. 0.1 mL) and *n*-tetracosane as an internal standard were added. GC analysis of the reaction mixture revealed that **3a-d_n** and **4a-d_n** were obtained in 96% and 2% yields, respectively. After removal of the volatile materials by rotary evaporation, the starting material and alkenylation product were isolated by silica gel column chromatography (10:1 hexane/EtOAc), followed by Kugelrohr distillation to afford **3a-d_n** ($M_w = 170.2$) as a pale yellow oil (75.0 mg, 88%) and **4a-d_n** ($M_w = 272.4$) as a yellow oil (2.4 mg, 2%). ^1H and ^2H NMR analysis of the isolated **3a-d_n** showed 0.95 H (1.05 D) content at the ortho positions (δ 7.61 in C_6D_6 and C_6H_6), and APCI MS spectrometry indicated that the intramolecular H/D scrambling reaction at ortho positions had completely occurred.

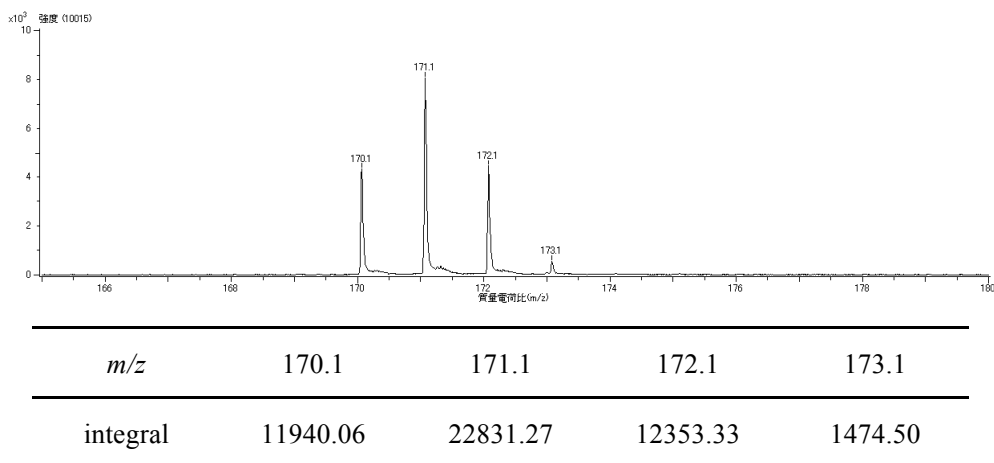


Figure S1.10. APCI MS spectrum of **3a-d_n**. Exact mass: 170.1 ($[\mathbf{3a-d}_0+\text{H}]^+$), 171.1 ($[\mathbf{3a-d}_1+\text{H}]^+$), 172.1 ($[\mathbf{3a-d}_2+\text{H}]^+$).

1.4. X-ray Crystallographic Data

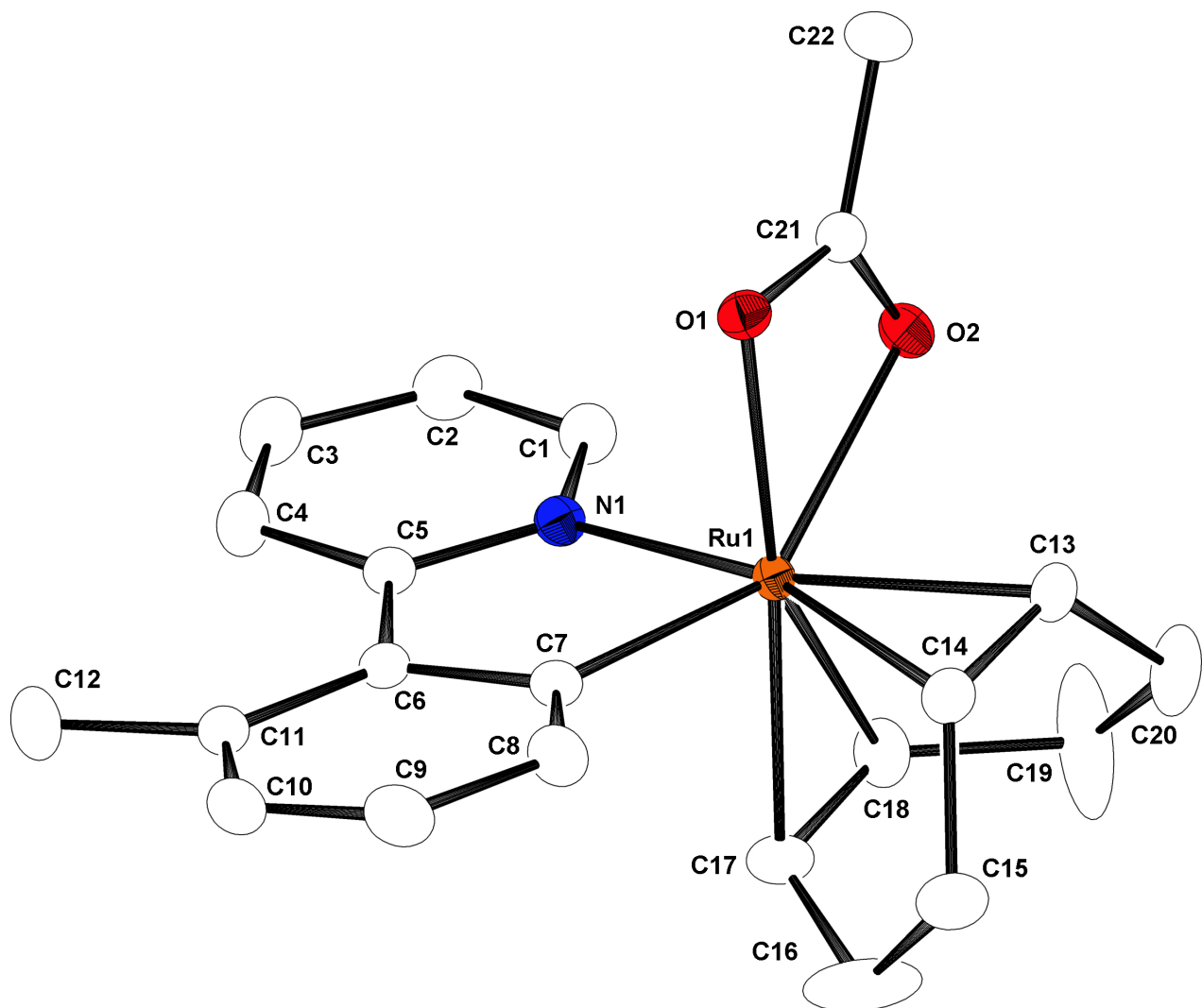


Figure S1.11. ORTEP drawing of complex **5b** (50% probability ellipsoids). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

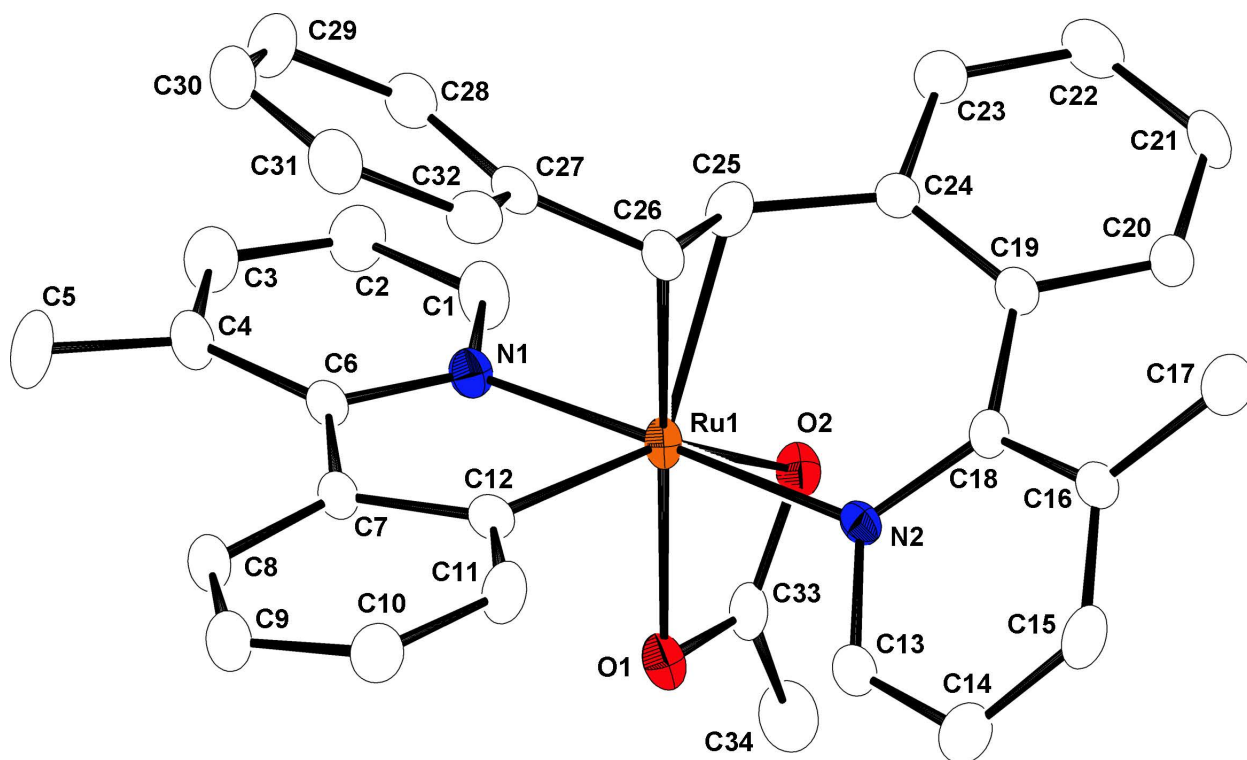


Figure S1.12. ORTEP drawing of complex **6a** (50% probability ellipsoids). Hydrogen atoms and a toluene molecule contained in the unit cell are omitted for clarity.

Table S1.1. Crystal data and structure refinement for **5b** and **6a**.

	5b	6a
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₅ NO ₂ Ru	C ₃₄ H ₃₀ N ₂ O ₂ Ru·0.5C ₇ H ₈
Formula weight	436.50	645.74
Temperature	93(2) K	123(2) K
Crystal color, habit	Yellow, Block	Red, Platelet
Crystal dimensions	0.50 x 0.40 x 0.20 mm	0.30 x 0.20 x 0.10 mm
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	9.3192(12)	9.3382(9)
<i>b</i> (Å)	10.6453(14)	10.7006(11)
<i>c</i> (Å)	10.8679(14)	16.4644(15)
α (°)	108.651(4)	74.606(2)
β (°)	111.833(3)	74.799(3)
γ (°)	99.462(4)	71.863(3)
<i>V</i> (Å ³)	897.7(2)	1478.1(2)
<i>Z</i>	2	2
Density (calculated)	1.615 mg/mm ³	1.451 mg/mm ³
<i>F</i> (000)	448	666
Absorption coefficient	0.890 mm ⁻¹	0.568 mm ⁻¹
Theta range for data collection	3.18 to 27.49°	3.08 to 25.00°
Reflections collected	8614	10726
Independent reflections	4045 [<i>R</i> (int) = 0.0211]	4995 [<i>R</i> (int) = 0.0450]
Number of parameters	237	372
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.260	1.118
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0306 w <i>R</i> 2 = 0.0837	<i>R</i> 1 = 0.0419 w <i>R</i> 2 = 0.0871
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0327 w <i>R</i> 2 = 0.0906	<i>R</i> 1 = 0.0582 w <i>R</i> 2 = 0.1010

^a Goodness of Fit = $\{S[w(|F_o| - |F_c|)^2] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{parameters}})\}^{1/2}$

^b *R* = $S \{ ||F_o| - |F_c| || / S |F_o|, R_w = \{S[w(|F_o| - |F_c|)^2] / S[wF_o^2]\}^{1/2}$

Table S1.2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **5b**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	8926(1)	7341(1)	7357(1)	11(1)
N(1)	8785(3)	5341(2)	7233(3)	15(1)
C(1)	7425(4)	4235(3)	6227(3)	18(1)
C(2)	7264(4)	2894(3)	6146(3)	22(1)
C(3)	8544(4)	2687(3)	7151(4)	25(1)
C(4)	9941(4)	3800(3)	8155(4)	23(1)
C(5)	10073(3)	5147(3)	8188(3)	15(1)
C(6)	11452(3)	6462(3)	9200(3)	15(1)
C(7)	11176(3)	7684(3)	9016(3)	15(1)
C(8)	12368(3)	8978(3)	10034(3)	20(1)
C(9)	13811(4)	9067(3)	11144(3)	23(1)
C(10)	14095(3)	7871(4)	11253(3)	22(1)
C(11)	12940(4)	6555(3)	10315(3)	20(1)
C(12)	13385(4)	5333(4)	10583(4)	30(1)
C(13)	8202(4)	9028(3)	6809(3)	16(1)
C(14)	9842(4)	9606(3)	7836(3)	17(1)
C(15)	11191(4)	9925(3)	7411(4)	25(1)
C(16)	11506(6)	8692(4)	6596(6)	46(1)
C(17)	10454(4)	7266(3)	6256(3)	20(1)
C(18)	8804(4)	6661(3)	5240(3)	22(1)
C(19)	7819(8)	7343(6)	4377(4)	71(2)
C(20)	7592(5)	8612(4)	5180(4)	31(1)
O(1)	7811(2)	7669(2)	8821(2)	15(1)
C(21)	6372(3)	7083(3)	7761(3)	15(1)
O(2)	6189(2)	6611(2)	6464(2)	17(1)
C(22)	4909(4)	6970(3)	8058(4)	24(1)

Table S1.3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **5b**.

Ru(1)–N(1)	2.069(2)	C(6)–C(7)	1.427(4)
Ru(1)–C(7)	2.073(3)	C(7)–C(8)	1.402(4)
Ru(1)–C(18)	2.131(3)	C(8)–C(9)	1.397(4)
Ru(1)–C(17)	2.170(3)	C(9)–C(10)	1.374(5)
Ru(1)–O(1)	2.1745(19)	C(10)–C(11)	1.391(5)
Ru(1)–C(13)	2.196(3)	C(11)–C(12)	1.509(4)
Ru(1)–C(14)	2.237(3)	C(13)–C(14)	1.393(4)
Ru(1)–O(2)	2.2533(19)	C(13)–C(20)	1.523(4)
Ru(1)–C(21)	2.565(3)	C(14)–C(15)	1.517(4)
N(1)–C(1)	1.357(4)	C(15)–C(16)	1.474(5)
N(1)–C(5)	1.361(4)	C(16)–C(17)	1.511(5)
C(1)–C(2)	1.382(4)	C(17)–C(18)	1.399(4)
C(2)–C(3)	1.391(5)	C(18)–C(19)	1.504(5)
C(3)–C(4)	1.378(5)	C(19)–C(20)	1.452(5)
C(4)–C(5)	1.407(4)	O(1)–C(21)	1.277(3)
C(5)–C(6)	1.481(4)	C(21)–O(2)	1.268(3)
C(6)–C(11)	1.425(4)	C(21)–C(22)	1.508(4)
N(1)–Ru(1)–C(7)	78.13(10)	C(4)–C(3)–C(2)	119.6(3)
N(1)–Ru(1)–C(18)	88.79(11)	C(3)–C(4)–C(5)	120.6(3)
C(7)–Ru(1)–C(18)	114.63(11)	N(1)–C(5)–C(4)	119.0(3)
N(1)–Ru(1)–C(17)	92.13(10)	N(1)–C(5)–C(6)	112.9(2)
C(7)–Ru(1)–C(17)	78.41(11)	C(4)–C(5)–C(6)	128.1(3)
C(18)–Ru(1)–C(17)	37.95(12)	C(11)–C(6)–C(7)	120.8(3)
N(1)–Ru(1)–O(1)	90.67(8)	C(11)–C(6)–C(5)	124.3(3)
C(7)–Ru(1)–O(1)	92.16(9)	C(7)–C(6)–C(5)	114.8(2)
C(18)–Ru(1)–O(1)	152.44(10)	C(8)–C(7)–C(6)	117.5(3)
C(17)–Ru(1)–O(1)	169.38(10)	C(8)–C(7)–Ru(1)	127.1(2)
N(1)–Ru(1)–C(13)	159.13(11)	C(6)–C(7)–Ru(1)	115.1(2)
C(7)–Ru(1)–C(13)	122.73(11)	C(9)–C(8)–C(7)	121.4(3)
C(18)–Ru(1)–C(13)	81.62(11)	C(10)–C(9)–C(8)	120.2(3)
C(17)–Ru(1)–C(13)	91.60(11)	C(9)–C(10)–C(11)	121.6(3)
O(1)–Ru(1)–C(13)	89.41(9)	C(10)–C(11)–C(6)	118.4(3)
N(1)–Ru(1)–C(14)	163.60(10)	C(10)–C(11)–C(12)	116.2(3)

C(7)–Ru(1)–C(14)	86.34(11)	C(6)–C(11)–C(12)	125.4(3)
C(18)–Ru(1)–C(14)	92.97(12)	C(14)–C(13)–C(20)	124.4(3)
C(17)–Ru(1)–C(14)	79.48(11)	C(14)–C(13)–Ru(1)	73.32(16)
O(1)–Ru(1)–C(14)	95.20(9)	C(20)–C(13)–Ru(1)	109.61(19)
C(13)–Ru(1)–C(14)	36.63(10)	C(13)–C(14)–C(15)	121.7(3)
N(1)–Ru(1)–O(2)	85.78(8)	C(13)–C(14)–Ru(1)	70.06(16)
C(7)–Ru(1)–O(2)	147.31(9)	C(15)–C(14)–Ru(1)	112.68(19)
C(18)–Ru(1)–O(2)	93.02(10)	C(16)–C(15)–C(14)	115.3(3)
C(17)–Ru(1)–O(2)	130.97(10)	C(15)–C(16)–C(17)	117.4(3)
O(1)–Ru(1)–O(2)	59.47(7)	C(18)–C(17)–C(16)	123.9(3)
C(13)–Ru(1)–O(2)	76.32(9)	C(18)–C(17)–Ru(1)	69.53(16)
C(14)–Ru(1)–O(2)	110.39(9)	C(16)–C(17)–Ru(1)	113.8(2)
N(1)–Ru(1)–C(21)	87.94(9)	C(17)–C(18)–C(19)	125.3(4)
C(7)–Ru(1)–C(21)	120.51(10)	C(17)–C(18)–Ru(1)	72.53(16)
C(18)–Ru(1)–C(21)	122.64(11)	C(19)–C(18)–Ru(1)	110.7(2)
C(17)–Ru(1)–C(21)	160.54(11)	C(20)–C(19)–C(18)	117.6(3)
O(1)–Ru(1)–C(21)	29.84(8)	C(19)–C(20)–C(13)	116.3(3)
C(13)–Ru(1)–C(21)	81.82(10)	C(21)–O(1)–Ru(1)	92.25(16)
C(14)–Ru(1)–C(21)	104.68(9)	O(2)–C(21)–O(1)	119.4(2)
O(2)–Ru(1)–C(21)	29.63(8)	O(2)–C(21)–C(22)	120.6(3)
C(1)–N(1)–C(5)	120.2(2)	O(1)–C(21)–C(22)	120.0(3)
C(1)–N(1)–Ru(1)	120.81(19)	O(2)–C(21)–Ru(1)	61.45(14)
C(5)–N(1)–Ru(1)	119.01(19)	O(1)–C(21)–Ru(1)	57.91(13)
N(1)–C(1)–C(2)	122.4(3)	C(22)–C(21)–Ru(1)	177.8(2)
C(1)–C(2)–C(3)	118.1(3)	C(21)–O(2)–Ru(1)	88.91(16)

Table S1.4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **5b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	11(1)	11(1)	10(1)	4(1)	4(1)	3(1)
N(1)	16(1)	13(1)	16(1)	6(1)	8(1)	6(1)
C(1)	19(1)	16(1)	15(1)	5(1)	6(1)	4(1)
C(2)	26(2)	15(1)	21(1)	3(1)	11(1)	3(1)
C(3)	32(2)	16(1)	32(2)	12(1)	17(1)	10(1)
C(4)	27(2)	22(2)	29(2)	16(1)	14(1)	13(1)
C(5)	18(1)	17(1)	15(1)	7(1)	10(1)	7(1)
C(6)	14(1)	20(1)	13(1)	8(1)	7(1)	5(1)
C(7)	13(1)	20(1)	12(1)	6(1)	6(1)	5(1)
C(8)	17(1)	19(1)	17(1)	4(1)	5(1)	4(1)
C(9)	15(1)	27(2)	16(1)	3(1)	3(1)	1(1)
C(10)	13(1)	35(2)	13(1)	11(1)	3(1)	7(1)
C(11)	17(1)	31(2)	21(1)	17(1)	11(1)	11(1)
C(12)	21(2)	38(2)	35(2)	25(2)	7(1)	13(1)
C(13)	21(1)	14(1)	16(1)	8(1)	8(1)	7(1)
C(14)	20(1)	12(1)	21(1)	7(1)	11(1)	6(1)
C(15)	24(2)	22(2)	33(2)	12(1)	17(1)	5(1)
C(16)	56(3)	24(2)	73(3)	11(2)	55(3)	5(2)
C(17)	24(1)	21(1)	21(1)	7(1)	16(1)	8(1)
C(18)	30(2)	27(2)	12(1)	7(1)	11(1)	17(1)
C(19)	122(5)	90(4)	14(2)	21(2)	21(2)	88(4)
C(20)	46(2)	32(2)	18(2)	14(1)	11(1)	21(2)
O(1)	16(1)	15(1)	14(1)	6(1)	7(1)	4(1)
C(21)	15(1)	13(1)	19(1)	8(1)	8(1)	4(1)
O(2)	13(1)	17(1)	16(1)	5(1)	5(1)	4(1)
C(22)	18(1)	28(2)	30(2)	14(1)	15(1)	8(1)

Table S1.5. Torsion angles [°] for **5b**.

C(7)–Ru(1)–N(1)–C(1)	179.8(2)	C(17)–Ru(1)–C(14)–C(15)	–9.7(2)
C(18)–Ru(1)–N(1)–C(1)	–64.8(2)	O(1)–Ru(1)–C(14)–C(15)	161.0(2)
C(17)–Ru(1)–N(1)–C(1)	–102.6(2)	C(13)–Ru(1)–C(14)–C(15)	–117.0(3)
O(1)–Ru(1)–N(1)–C(1)	87.7(2)	O(2)–Ru(1)–C(14)–C(15)	–139.7(2)
C(13)–Ru(1)–N(1)–C(1)	–2.4(4)	C(21)–Ru(1)–C(14)–C(15)	–170.2(2)
C(14)–Ru(1)–N(1)–C(1)	–161.2(3)	C(13)–C(14)–C(15)–C(16)	–72.1(4)
O(2)–Ru(1)–N(1)–C(1)	28.4(2)	Ru(1)–C(14)–C(15)–C(16)	7.7(4)
C(21)–Ru(1)–N(1)–C(1)	58.0(2)	C(14)–C(15)–C(16)–C(17)	0.9(6)
C(7)–Ru(1)–N(1)–C(5)	0.33(19)	C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	71.1(5)
C(18)–Ru(1)–N(1)–C(5)	115.8(2)	C(15)–C(16)–C(17)–Ru(1)	–9.4(5)
C(17)–Ru(1)–N(1)–C(5)	78.0(2)	N(1)–Ru(1)–C(17)–C(18)	85.30(19)
O(1)–Ru(1)–N(1)–C(5)	–91.7(2)	C(7)–Ru(1)–C(17)–C(18)	162.7(2)
C(13)–Ru(1)–N(1)–C(5)	178.2(2)	O(1)–Ru(1)–C(17)–C(18)	–169.5(4)
C(14)–Ru(1)–N(1)–C(5)	19.4(4)	C(13)–Ru(1)–C(17)–C(18)	–74.15(19)
O(2)–Ru(1)–N(1)–C(5)	–151.1(2)	C(14)–Ru(1)–C(17)–C(18)	–108.9(2)
C(21)–Ru(1)–N(1)–C(5)	–121.5(2)	O(2)–Ru(1)–C(17)–C(18)	–0.9(2)
C(5)–N(1)–C(1)–C(2)	1.8(4)	C(21)–Ru(1)–C(17)–C(18)	–4.5(4)
Ru(1)–N(1)–C(1)–C(2)	–177.6(2)	N(1)–Ru(1)–C(17)–C(16)	–155.6(3)
N(1)–C(1)–C(2)–C(3)	0.8(4)	C(7)–Ru(1)–C(17)–C(16)	–78.2(3)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–2.2(5)	C(18)–Ru(1)–C(17)–C(16)	119.1(4)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	1.1(5)	O(1)–Ru(1)–C(17)–C(16)	–50.5(7)
C(1)–N(1)–C(5)–C(4)	–2.9(4)	C(13)–Ru(1)–C(17)–C(16)	44.9(3)
Ru(1)–N(1)–C(5)–C(4)	176.6(2)	C(14)–Ru(1)–C(17)–C(16)	10.2(3)
C(1)–N(1)–C(5)–C(6)	179.7(2)	O(2)–Ru(1)–C(17)–C(16)	118.1(3)
Ru(1)–N(1)–C(5)–C(6)	–0.9(3)	C(21)–Ru(1)–C(17)–C(16)	114.6(4)
C(3)–C(4)–C(5)–N(1)	1.4(4)	C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	–2.1(5)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	178.5(3)	Ru(1)–C(17)–C(18)–C(19)	103.4(3)
N(1)–C(5)–C(6)–C(11)	179.3(2)	C(16)–C(17)–C(18)–Ru(1)	–105.5(3)
C(4)–C(5)–C(6)–C(11)	2.1(4)	N(1)–Ru(1)–C(18)–C(17)	–95.01(19)
N(1)–C(5)–C(6)–C(7)	1.1(3)	C(7)–Ru(1)–C(18)–C(17)	–18.7(2)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–176.0(3)	O(1)–Ru(1)–C(18)–C(17)	175.85(18)
C(11)–C(6)–C(7)–C(8)	–4.4(4)	C(13)–Ru(1)–C(18)–C(17)	103.59(19)
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	173.8(2)	C(14)–Ru(1)–C(18)–C(17)	68.67(19)
C(11)–C(6)–C(7)–Ru(1)	–179.1(2)	O(2)–Ru(1)–C(18)–C(17)	179.28(18)

C(5)–C(6)–C(7)–Ru(1)	–0.9(3)	C(21)–Ru(1)–C(18)–C(17)	178.21(16)
N(1)–Ru(1)–C(7)–C(8)	–173.8(3)	N(1)–Ru(1)–C(18)–C(19)	143.1(4)
C(18)–Ru(1)–C(7)–C(8)	103.1(3)	C(7)–Ru(1)–C(18)–C(19)	–140.6(4)
C(17)–Ru(1)–C(7)–C(8)	91.5(3)	C(17)–Ru(1)–C(18)–C(19)	–121.9(4)
O(1)–Ru(1)–C(7)–C(8)	–83.5(2)	O(1)–Ru(1)–C(18)–C(19)	53.9(5)
C(13)–Ru(1)–C(7)–C(8)	7.2(3)	C(13)–Ru(1)–C(18)–C(19)	–18.3(4)
C(14)–Ru(1)–C(7)–C(8)	11.5(3)	C(14)–Ru(1)–C(18)–C(19)	–53.2(4)
O(2)–Ru(1)–C(7)–C(8)	–111.6(3)	O(2)–Ru(1)–C(18)–C(19)	57.4(4)
C(21)–Ru(1)–C(7)–C(8)	–93.4(3)	C(21)–Ru(1)–C(18)–C(19)	56.3(4)
N(1)–Ru(1)–C(7)–C(6)	0.34(19)	C(17)–C(18)–C(19)–C(20)	–63.1(7)
C(18)–Ru(1)–C(7)–C(6)	–82.8(2)	Ru(1)–C(18)–C(19)–C(20)	19.7(7)
C(17)–Ru(1)–C(7)–C(6)	–94.4(2)	C(18)–C(19)–C(20)–C(13)	–7.2(8)
O(1)–Ru(1)–C(7)–C(6)	90.57(19)	C(14)–C(13)–C(20)–C(19)	74.4(5)
C(13)–Ru(1)–C(7)–C(6)	–178.74(18)	Ru(1)–C(13)–C(20)–C(19)	–8.4(5)
C(14)–Ru(1)–C(7)–C(6)	–174.4(2)	N(1)–Ru(1)–O(1)–C(21)	–84.67(17)
O(2)–Ru(1)–C(7)–C(6)	62.5(3)	C(7)–Ru(1)–O(1)–C(21)	–162.82(17)
C(21)–Ru(1)–C(7)–C(6)	80.7(2)	C(18)–Ru(1)–O(1)–C(21)	4.0(3)
C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	3.2(4)	C(17)–Ru(1)–O(1)–C(21)	170.0(5)
Ru(1)–C(7)–C(8)–C(9)	177.1(2)	C(13)–Ru(1)–O(1)–C(21)	74.45(17)
C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	0.4(5)	C(14)–Ru(1)–O(1)–C(21)	110.66(17)
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	–2.8(5)	O(2)–Ru(1)–O(1)–C(21)	0.03(15)
C(9)–C(10)–C(11)–C(6)	1.5(4)	Ru(1)–O(1)–C(21)–O(2)	0.0(3)
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	–178.2(3)	Ru(1)–O(1)–C(21)–C(22)	–179.4(2)
C(7)–C(6)–C(11)–C(10)	2.2(4)	N(1)–Ru(1)–C(21)–O(2)	–85.09(16)
C(5)–C(6)–C(11)–C(10)	–175.9(3)	C(7)–Ru(1)–C(21)–O(2)	–160.00(16)
C(7)–C(6)–C(11)–C(12)	–178.1(3)	C(18)–Ru(1)–C(21)–O(2)	2.2(2)
C(5)–C(6)–C(11)–C(12)	3.8(4)	C(17)–Ru(1)–C(21)–O(2)	5.5(4)
N(1)–Ru(1)–C(13)–C(14)	–170.1(2)	O(1)–Ru(1)–C(21)–O(2)	180.0(3)
C(7)–Ru(1)–C(13)–C(14)	7.3(2)	C(13)–Ru(1)–C(21)–O(2)	76.67(17)
C(18)–Ru(1)–C(13)–C(14)	–106.61(18)	C(14)–Ru(1)–C(21)–O(2)	105.53(17)
C(17)–Ru(1)–C(13)–C(14)	–69.89(18)	N(1)–Ru(1)–C(21)–O(1)	94.96(16)
O(1)–Ru(1)–C(13)–C(14)	99.53(17)	C(7)–Ru(1)–C(21)–O(1)	20.0(2)
O(2)–Ru(1)–C(13)–C(14)	158.18(18)	C(18)–Ru(1)–C(21)–O(1)	–177.80(16)
C(21)–Ru(1)–C(13)–C(14)	128.50(17)	C(17)–Ru(1)–C(21)–O(1)	–174.5(3)
N(1)–Ru(1)–C(13)–C(20)	–48.8(4)	C(13)–Ru(1)–C(21)–O(1)	–103.28(17)
C(7)–Ru(1)–C(13)–C(20)	128.7(2)	C(14)–Ru(1)–C(21)–O(1)	–74.43(17)

C(18)–Ru(1)–C(13)–C(20)	14.7(2)	O(2)–Ru(1)–C(21)–O(1)	–180.0(3)
C(17)–Ru(1)–C(13)–C(20)	51.4(2)	N(1)–Ru(1)–C(21)–C(22)	109(6)
O(1)–Ru(1)–C(13)–C(20)	–139.2(2)	C(7)–Ru(1)–C(21)–C(22)	34(6)
C(14)–Ru(1)–C(13)–C(20)	121.3(3)	C(18)–Ru(1)–C(21)–C(22)	–163(6)
O(2)–Ru(1)–C(13)–C(20)	–80.5(2)	C(17)–Ru(1)–C(21)–C(22)	–160(5)
C(21)–Ru(1)–C(13)–C(20)	–110.2(2)	O(1)–Ru(1)–C(21)–C(22)	14(5)
C(20)–C(13)–C(14)–C(15)	2.3(4)	C(13)–Ru(1)–C(21)–C(22)	–89(6)
Ru(1)–C(13)–C(14)–C(15)	104.9(3)	C(14)–Ru(1)–C(21)–C(22)	–60(6)
C(20)–C(13)–C(14)–Ru(1)	–102.7(3)	O(2)–Ru(1)–C(21)–C(22)	–166(6)
N(1)–Ru(1)–C(14)–C(13)	167.5(3)	O(1)–C(21)–O(2)–Ru(1)	0.0(3)
C(7)–Ru(1)–C(14)–C(13)	–173.82(18)	C(22)–C(21)–O(2)–Ru(1)	179.4(2)
C(18)–Ru(1)–C(14)–C(13)	71.67(18)	N(1)–Ru(1)–O(2)–C(21)	93.25(17)
C(17)–Ru(1)–C(14)–C(13)	107.31(18)	C(7)–Ru(1)–O(2)–C(21)	33.1(3)
O(1)–Ru(1)–C(14)–C(13)	–81.98(17)	C(18)–Ru(1)–O(2)–C(21)	–178.18(17)
O(2)–Ru(1)–C(14)–C(13)	–22.66(18)	C(17)–Ru(1)–O(2)–C(21)	–177.60(17)
C(21)–Ru(1)–C(14)–C(13)	–53.21(18)	O(1)–Ru(1)–O(2)–C(21)	–0.03(15)
N(1)–Ru(1)–C(14)–C(15)	50.4(4)	C(13)–Ru(1)–O(2)–C(21)	–97.57(17)
C(7)–Ru(1)–C(14)–C(15)	69.1(2)	C(14)–Ru(1)–O(2)–C(21)	–83.89(17)
C(18)–Ru(1)–C(14)–C(15)	–45.4(2)		

Table S1.6. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **6a**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	5478(1)	3942(1)	2453(1)	15(1)
N(1)	4047(4)	3409(3)	1938(2)	17(1)
C(1)	2660(5)	3266(5)	2394(3)	23(1)
C(2)	1719(5)	2827(5)	2084(3)	26(1)
C(3)	2245(5)	2494(5)	1280(3)	27(1)
C(4)	3645(5)	2641(4)	787(3)	22(1)
C(5)	4177(6)	2176(6)	-51(3)	39(1)
C(6)	4540(5)	3165(4)	1123(2)	16(1)
C(7)	6042(5)	3437(4)	726(2)	16(1)
C(8)	6726(5)	3467(4)	-148(3)	20(1)
C(9)	8179(5)	3663(4)	-461(3)	23(1)
C(10)	8978(5)	3835(4)	90(3)	24(1)
C(11)	8279(5)	3866(4)	938(3)	20(1)
C(12)	6812(5)	3709(4)	1277(3)	18(1)
N(2)	6935(4)	4558(3)	2959(2)	15(1)
C(13)	7591(5)	5516(4)	2438(3)	18(1)
C(14)	8715(5)	5905(5)	2634(3)	22(1)
C(15)	9237(5)	5232(4)	3384(3)	21(1)
C(16)	8569(5)	4258(4)	3950(3)	18(1)
C(17)	9249(5)	3522(5)	4745(3)	24(1)
C(18)	7306(5)	4011(4)	3754(2)	15(1)
C(19)	6269(5)	3265(4)	4413(2)	16(1)
C(20)	5947(5)	3477(4)	5257(3)	18(1)
C(21)	4896(5)	2929(4)	5902(3)	22(1)
C(22)	4094(5)	2198(5)	5718(3)	28(1)
C(23)	4349(5)	1997(4)	4901(3)	23(1)
C(24)	5433(5)	2496(4)	4230(3)	17(1)
C(25)	5610(5)	2168(4)	3391(3)	21(1)
C(26)	6990(5)	1934(4)	2775(3)	19(1)
C(27)	7374(5)	947(4)	2218(3)	20(1)
C(28)	6303(5)	341(4)	2122(3)	23(1)
C(29)	6728(6)	-559(5)	1576(3)	28(1)

C(30)	8235(6)	-885(5)	1111(3)	28(1)
C(31)	9290(6)	-319(5)	1217(3)	27(1)
C(32)	8871(5)	581(4)	1763(3)	23(1)
O(1)	4466(3)	6035(3)	1983(2)	21(1)
C(33)	3429(5)	6163(4)	2648(3)	19(1)
O(2)	3380(3)	5158(3)	3274(2)	21(1)
C(34)	2250(6)	7485(5)	2695(3)	31(1)
C(35)	-2390(14)	-180(13)	6166(8)	52(3)
C(36)	-992(6)	-63(8)	5480(4)	37(2)
C(37)	319(8)	-112(8)	5749(4)	36(3)
C(38)	1665(6)	-28(8)	5151(6)	50(3)
C(39)	1700(7)	104(9)	4284(5)	59(4)
C(40)	388(9)	152(8)	4014(3)	47(3)
C(41)	-958(7)	69(7)	4613(4)	20(2)

Table S1.7. Bond lengths [Å] and angles [°] for **6a**.

Ru(1)–N(1)	2.039(3)	C(13)–C(14)	1.379(6)
Ru(1)–C(12)	2.040(4)	C(14)–C(15)	1.380(6)
Ru(1)–C(25)	2.098(4)	C(15)–C(16)	1.389(6)
Ru(1)–N(2)	2.103(3)	C(16)–C(18)	1.416(6)
Ru(1)–O(1)	2.157(3)	C(16)–C(17)	1.521(6)
Ru(1)–C(26)	2.188(4)	C(18)–C(19)	1.491(6)
Ru(1)–O(2)	2.306(3)	C(19)–C(20)	1.406(6)
Ru(1)–C(33)	2.581(4)	C(19)–C(24)	1.425(6)
N(1)–C(1)	1.348(5)	C(20)–C(21)	1.384(6)
N(1)–C(6)	1.366(5)	C(21)–C(22)	1.370(6)
C(1)–C(2)	1.368(6)	C(22)–C(23)	1.366(6)
C(2)–C(3)	1.387(6)	C(23)–C(24)	1.403(6)
C(3)–C(4)	1.377(6)	C(24)–C(25)	1.470(6)
C(4)–C(6)	1.420(6)	C(25)–C(26)	1.415(6)
C(4)–C(5)	1.500(6)	C(26)–C(27)	1.481(6)
C(6)–C(7)	1.467(6)	C(27)–C(32)	1.390(6)
C(7)–C(8)	1.409(6)	C(27)–C(28)	1.409(6)
C(7)–C(12)	1.428(6)	C(28)–C(29)	1.388(6)
C(8)–C(9)	1.380(6)	C(29)–C(30)	1.400(7)
C(9)–C(10)	1.394(6)	C(30)–C(31)	1.374(7)
C(10)–C(11)	1.382(6)	C(31)–C(32)	1.389(6)
C(11)–C(12)	1.381(6)	O(1)–C(33)	1.264(5)
N(2)–C(13)	1.346(5)	C(33)–O(2)	1.280(5)
N(2)–C(18)	1.370(5)	C(33)–C(34)	1.505(6)
N(1)–Ru(1)–C(12)	79.58(15)	C(11)–C(12)–C(7)	117.4(4)
N(1)–Ru(1)–C(25)	89.97(15)	C(11)–C(12)–Ru(1)	129.1(3)
C(12)–Ru(1)–C(25)	114.78(16)	C(7)–C(12)–Ru(1)	113.4(3)
N(1)–Ru(1)–N(2)	178.06(14)	C(13)–N(2)–C(18)	118.9(3)
C(12)–Ru(1)–N(2)	100.01(15)	C(13)–N(2)–Ru(1)	116.4(3)
C(25)–Ru(1)–N(2)	91.92(15)	C(18)–N(2)–Ru(1)	124.7(3)
N(1)–Ru(1)–O(1)	90.33(12)	N(2)–C(13)–C(14)	123.2(4)
C(12)–Ru(1)–O(1)	92.16(13)	C(13)–C(14)–C(15)	118.0(4)
C(25)–Ru(1)–O(1)	152.63(14)	C(14)–C(15)–C(16)	120.7(4)

N(2)–Ru(1)–O(1)	87.80(12)	C(15)–C(16)–C(18)	118.3(4)
N(1)–Ru(1)–C(26)	97.27(15)	C(15)–C(16)–C(17)	117.5(4)
C(12)–Ru(1)–C(26)	79.01(15)	C(18)–C(16)–C(17)	124.2(4)
C(25)–Ru(1)–C(26)	38.47(16)	N(2)–C(18)–C(16)	119.8(3)
N(2)–Ru(1)–C(26)	84.49(15)	N(2)–C(18)–C(19)	118.1(3)
O(1)–Ru(1)–C(26)	167.06(13)	C(16)–C(18)–C(19)	121.8(3)
N(1)–Ru(1)–O(2)	89.97(12)	C(20)–C(19)–C(24)	117.7(4)
C(12)–Ru(1)–O(2)	149.36(13)	C(20)–C(19)–C(18)	117.2(4)
C(25)–Ru(1)–O(2)	93.74(14)	C(24)–C(19)–C(18)	124.6(4)
N(2)–Ru(1)–O(2)	89.47(12)	C(21)–C(20)–C(19)	122.0(4)
O(1)–Ru(1)–O(2)	58.90(10)	C(22)–C(21)–C(20)	119.8(4)
C(26)–Ru(1)–O(2)	131.21(13)	C(23)–C(22)–C(21)	119.9(4)
N(1)–Ru(1)–C(33)	89.86(13)	C(22)–C(23)–C(24)	122.5(4)
C(12)–Ru(1)–C(33)	120.75(15)	C(23)–C(24)–C(19)	118.1(4)
C(25)–Ru(1)–C(33)	123.42(15)	C(23)–C(24)–C(25)	116.3(4)
N(2)–Ru(1)–C(33)	88.74(13)	C(19)–C(24)–C(25)	125.6(4)
O(1)–Ru(1)–C(33)	29.22(12)	C(26)–C(25)–C(24)	126.0(4)
C(26)–Ru(1)–C(33)	160.03(14)	C(26)–C(25)–Ru(1)	74.2(2)
O(2)–Ru(1)–C(33)	29.69(11)	C(24)–C(25)–Ru(1)	108.6(3)
C(1)–N(1)–C(6)	120.4(4)	C(25)–C(26)–C(27)	123.1(4)
C(1)–N(1)–Ru(1)	121.1(3)	C(25)–C(26)–Ru(1)	67.3(2)
C(6)–N(1)–Ru(1)	118.4(3)	C(27)–C(26)–Ru(1)	121.0(3)
N(1)–C(1)–C(2)	122.3(4)	C(32)–C(27)–C(28)	117.4(4)
C(1)–C(2)–C(3)	117.9(4)	C(32)–C(27)–C(26)	118.9(4)
C(4)–C(3)–C(2)	121.7(4)	C(28)–C(27)–C(26)	123.6(4)
C(3)–C(4)–C(6)	117.9(4)	C(29)–C(28)–C(27)	120.8(4)
C(3)–C(4)–C(5)	118.4(4)	C(28)–C(29)–C(30)	120.5(4)
C(6)–C(4)–C(5)	123.6(4)	C(31)–C(30)–C(29)	118.8(4)
N(1)–C(6)–C(4)	119.5(4)	C(30)–C(31)–C(32)	120.9(5)
N(1)–C(6)–C(7)	111.8(3)	C(31)–C(32)–C(27)	121.5(4)
C(4)–C(6)–C(7)	128.6(4)	C(33)–O(1)–Ru(1)	94.4(2)
C(8)–C(7)–C(12)	119.7(4)	O(1)–C(33)–O(2)	119.6(4)
C(8)–C(7)–C(6)	124.2(4)	O(1)–C(33)–C(34)	120.0(4)
C(12)–C(7)–C(6)	116.1(3)	O(2)–C(33)–C(34)	120.4(4)
C(9)–C(8)–C(7)	120.5(4)	O(1)–C(33)–Ru(1)	56.4(2)
C(8)–C(9)–C(10)	119.9(4)	O(2)–C(33)–Ru(1)	63.2(2)

C(11)–C(10)–C(9)	119.5(4)	C(34)–C(33)–Ru(1)	176.1(3)
C(12)–C(11)–C(10)	122.8(4)	C(33)–O(2)–Ru(1)	87.1(2)

Table S1.8. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **6a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	13(1)	21(1)	13(1)	-7(1)	-2(1)	-4(1)
N(1)	16(2)	20(2)	15(2)	-4(2)	-3(1)	-4(2)
C(1)	12(2)	39(3)	18(2)	-11(2)	4(2)	-8(2)
C(2)	17(3)	37(3)	29(3)	-9(2)	-4(2)	-10(2)
C(3)	21(3)	37(3)	29(3)	-6(2)	-11(2)	-12(2)
C(4)	22(3)	29(2)	18(2)	-4(2)	-9(2)	-7(2)
C(5)	49(4)	63(4)	27(3)	-17(3)	-4(2)	-39(3)
C(6)	19(2)	17(2)	13(2)	-2(2)	-4(2)	-4(2)
C(7)	16(2)	18(2)	12(2)	-4(2)	-3(2)	-3(2)
C(8)	20(2)	26(2)	17(2)	-6(2)	-5(2)	-6(2)
C(9)	24(3)	30(3)	17(2)	-9(2)	-1(2)	-8(2)
C(10)	24(3)	27(3)	22(2)	-9(2)	1(2)	-7(2)
C(11)	12(2)	27(2)	23(2)	-12(2)	-4(2)	-4(2)
C(12)	21(2)	15(2)	16(2)	-1(2)	-7(2)	-3(2)
N(2)	17(2)	18(2)	10(2)	-2(1)	0(1)	-6(2)
C(13)	20(2)	20(2)	14(2)	-5(2)	-2(2)	-3(2)
C(14)	15(2)	28(2)	26(2)	-11(2)	0(2)	-7(2)
C(15)	13(2)	27(2)	27(2)	-13(2)	-7(2)	-4(2)
C(16)	23(3)	16(2)	14(2)	-3(2)	-5(2)	-2(2)
C(17)	21(3)	27(2)	28(2)	-7(2)	-10(2)	-6(2)
C(18)	15(2)	16(2)	14(2)	-6(2)	-2(2)	-2(2)
C(19)	16(2)	15(2)	14(2)	-3(2)	-5(2)	1(2)
C(20)	18(2)	16(2)	19(2)	-5(2)	-9(2)	2(2)
C(21)	28(3)	25(2)	11(2)	-5(2)	-3(2)	-1(2)
C(22)	25(3)	35(3)	19(2)	-1(2)	2(2)	-12(2)
C(23)	24(3)	27(2)	21(2)	-3(2)	-4(2)	-12(2)
C(24)	21(2)	14(2)	16(2)	-2(2)	-7(2)	-2(2)
C(25)	21(3)	23(2)	24(2)	-8(2)	-6(2)	-8(2)
C(26)	20(2)	23(2)	14(2)	-2(2)	-6(2)	-8(2)
C(27)	24(3)	20(2)	13(2)	1(2)	-6(2)	-5(2)
C(28)	26(3)	22(2)	19(2)	-5(2)	-4(2)	-3(2)
C(29)	33(3)	28(3)	29(3)	-11(2)	-12(2)	-7(2)

C(30)	40(3)	23(2)	21(2)	-10(2)	-10(2)	0(2)
C(31)	27(3)	27(3)	22(2)	-9(2)	-4(2)	2(2)
C(32)	23(3)	21(2)	23(2)	-3(2)	-5(2)	-4(2)
O(1)	22(2)	27(2)	14(2)	-5(1)	-4(1)	-6(1)
C(33)	19(2)	24(2)	18(2)	-7(2)	-9(2)	-5(2)
O(2)	23(2)	24(2)	18(2)	-7(1)	-5(1)	-5(1)
C(34)	28(3)	32(3)	30(3)	-10(2)	-9(2)	3(2)

Table S1.9. Torsion angles [°] for **6a**.

C(12)–Ru(1)–N(1)–C(1)	178.0(4)	C(18)–C(19)–C(20)–C(21)	174.3(4)
C(25)–Ru(1)–N(1)–C(1)	62.7(3)	C(19)–C(20)–C(21)–C(22)	–2.5(6)
N(2)–Ru(1)–N(1)–C(1)	–104(4)	C(20)–C(21)–C(22)–C(23)	0.9(7)
O(1)–Ru(1)–N(1)–C(1)	–89.9(3)	C(21)–C(22)–C(23)–C(24)	1.1(7)
C(26)–Ru(1)–N(1)–C(1)	100.6(3)	C(22)–C(23)–C(24)–C(19)	–1.4(7)
O(2)–Ru(1)–N(1)–C(1)	–31.0(3)	C(22)–C(23)–C(24)–C(25)	178.4(4)
C(33)–Ru(1)–N(1)–C(1)	–60.7(3)	C(20)–C(19)–C(24)–C(23)	–0.2(6)
C(12)–Ru(1)–N(1)–C(6)	–0.4(3)	C(18)–C(19)–C(24)–C(23)	–171.7(4)
C(25)–Ru(1)–N(1)–C(6)	–115.6(3)	C(20)–C(19)–C(24)–C(25)	–179.9(4)
N(2)–Ru(1)–N(1)–C(6)	77(4)	C(18)–C(19)–C(24)–C(25)	8.6(7)
O(1)–Ru(1)–N(1)–C(6)	91.8(3)	C(23)–C(24)–C(25)–C(26)	–146.3(4)
C(26)–Ru(1)–N(1)–C(6)	–77.7(3)	C(19)–C(24)–C(25)–C(26)	33.4(7)
O(2)–Ru(1)–N(1)–C(6)	150.7(3)	C(23)–C(24)–C(25)–Ru(1)	130.0(3)
C(33)–Ru(1)–N(1)–C(6)	121.0(3)	C(19)–C(24)–C(25)–Ru(1)	–50.3(5)
C(6)–N(1)–C(1)–C(2)	2.6(7)	N(1)–Ru(1)–C(25)–C(26)	101.8(3)
Ru(1)–N(1)–C(1)–C(2)	–175.7(3)	C(12)–Ru(1)–C(25)–C(26)	23.3(3)
N(1)–C(1)–C(2)–C(3)	1.5(7)	N(2)–Ru(1)–C(25)–C(26)	–78.7(3)
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–2.3(7)	O(1)–Ru(1)–C(25)–C(26)	–167.6(3)
C(2)–C(3)–C(4)–C(6)	–0.8(7)	O(2)–Ru(1)–C(25)–C(26)	–168.3(2)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	176.2(5)	C(33)–Ru(1)–C(25)–C(26)	–168.4(2)
C(1)–N(1)–C(6)–C(4)	–5.7(6)	N(1)–Ru(1)–C(25)–C(24)	–134.9(3)
Ru(1)–N(1)–C(6)–C(4)	172.6(3)	C(12)–Ru(1)–C(25)–C(24)	146.7(3)
C(1)–N(1)–C(6)–C(7)	177.4(4)	N(2)–Ru(1)–C(25)–C(24)	44.7(3)
Ru(1)–N(1)–C(6)–C(7)	–4.2(4)	O(1)–Ru(1)–C(25)–C(24)	–44.2(5)
C(3)–C(4)–C(6)–N(1)	4.8(6)	C(26)–Ru(1)–C(25)–C(24)	123.4(4)
C(5)–C(4)–C(6)–N(1)	–172.0(4)	O(2)–Ru(1)–C(25)–C(24)	–44.9(3)
C(3)–C(4)–C(6)–C(7)	–178.9(4)	C(33)–Ru(1)–C(25)–C(24)	–45.0(4)
C(5)–C(4)–C(6)–C(7)	4.3(7)	C(24)–C(25)–C(26)–C(27)	145.0(4)
N(1)–C(6)–C(7)–C(8)	–170.2(4)	Ru(1)–C(25)–C(26)–C(27)	–113.2(4)
C(4)–C(6)–C(7)–C(8)	13.4(7)	C(24)–C(25)–C(26)–Ru(1)	–101.8(4)
N(1)–C(6)–C(7)–C(12)	8.6(5)	N(1)–Ru(1)–C(26)–C(25)	–80.7(3)
C(4)–C(6)–C(7)–C(12)	–167.9(4)	C(12)–Ru(1)–C(26)–C(25)	–158.6(3)
C(12)–C(7)–C(8)–C(9)	4.6(6)	N(2)–Ru(1)–C(26)–C(25)	100.1(3)
C(6)–C(7)–C(8)–C(9)	–176.7(4)	O(1)–Ru(1)–C(26)–C(25)	153.8(5)

C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	–0.1(7)	O(2)–Ru(1)–C(26)–C(25)	15.7(3)
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	–2.8(7)	C(33)–Ru(1)–C(26)–C(25)	29.4(6)
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	1.1(7)	N(1)–Ru(1)–C(26)–C(27)	35.3(3)
C(10)–C(11)–C(12)–C(7)	3.3(6)	C(12)–Ru(1)–C(26)–C(27)	–42.5(3)
C(10)–C(11)–C(12)–Ru(1)	–171.8(3)	C(25)–Ru(1)–C(26)–C(27)	116.1(4)
C(8)–C(7)–C(12)–C(11)	–6.1(6)	N(2)–Ru(1)–C(26)–C(27)	–143.8(3)
C(6)–C(7)–C(12)–C(11)	175.1(4)	O(1)–Ru(1)–C(26)–C(27)	–90.1(7)
C(8)–C(7)–C(12)–Ru(1)	169.8(3)	O(2)–Ru(1)–C(26)–C(27)	131.7(3)
C(6)–C(7)–C(12)–Ru(1)	–9.0(5)	C(33)–Ru(1)–C(26)–C(27)	145.4(4)
N(1)–Ru(1)–C(12)–C(11)	–179.7(4)	C(25)–C(26)–C(27)–C(32)	–166.7(4)
C(25)–Ru(1)–C(12)–C(11)	–94.6(4)	Ru(1)–C(26)–C(27)–C(32)	111.6(4)
N(2)–Ru(1)–C(12)–C(11)	2.3(4)	C(25)–C(26)–C(27)–C(28)	12.9(6)
O(1)–Ru(1)–C(12)–C(11)	90.4(4)	Ru(1)–C(26)–C(27)–C(28)	–68.8(5)
C(26)–Ru(1)–C(12)–C(11)	–80.1(4)	C(32)–C(27)–C(28)–C(29)	–1.7(6)
O(2)–Ru(1)–C(12)–C(11)	108.5(4)	C(26)–C(27)–C(28)–C(29)	178.7(4)
C(33)–Ru(1)–C(12)–C(11)	96.8(4)	C(27)–C(28)–C(29)–C(30)	0.3(7)
N(1)–Ru(1)–C(12)–C(7)	5.1(3)	C(28)–C(29)–C(30)–C(31)	1.2(7)
C(25)–Ru(1)–C(12)–C(7)	90.2(3)	C(29)–C(30)–C(31)–C(32)	–1.2(7)
N(2)–Ru(1)–C(12)–C(7)	–173.0(3)	C(30)–C(31)–C(32)–C(27)	–0.3(7)
O(1)–Ru(1)–C(12)–C(7)	–84.9(3)	C(28)–C(27)–C(32)–C(31)	1.7(6)
C(26)–Ru(1)–C(12)–C(7)	104.7(3)	C(26)–C(27)–C(32)–C(31)	–178.7(4)
O(2)–Ru(1)–C(12)–C(7)	–66.8(4)	N(1)–Ru(1)–O(1)–C(33)	89.1(3)
C(33)–Ru(1)–C(12)–C(7)	–78.5(3)	C(12)–Ru(1)–O(1)–C(33)	168.7(3)
N(1)–Ru(1)–N(2)–C(13)	–31(4)	C(25)–Ru(1)–O(1)–C(33)	–1.4(4)
C(12)–Ru(1)–N(2)–C(13)	46.4(3)	N(2)–Ru(1)–O(1)–C(33)	–91.4(3)
C(25)–Ru(1)–N(2)–C(13)	162.0(3)	C(26)–Ru(1)–O(1)–C(33)	–144.7(6)
O(1)–Ru(1)–N(2)–C(13)	–45.4(3)	O(2)–Ru(1)–O(1)–C(33)	–0.6(2)
C(26)–Ru(1)–N(2)–C(13)	124.2(3)	Ru(1)–O(1)–C(33)–O(2)	1.1(4)
O(2)–Ru(1)–N(2)–C(13)	–104.3(3)	Ru(1)–O(1)–C(33)–C(34)	–178.1(4)
C(33)–Ru(1)–N(2)–C(13)	–74.6(3)	N(1)–Ru(1)–C(33)–O(1)	–90.9(2)
N(1)–Ru(1)–N(2)–C(18)	152(4)	C(12)–Ru(1)–C(33)–O(1)	–13.2(3)
C(12)–Ru(1)–N(2)–C(18)	–130.4(3)	C(25)–Ru(1)–C(33)–O(1)	179.2(2)
C(25)–Ru(1)–N(2)–C(18)	–14.8(3)	N(2)–Ru(1)–C(33)–O(1)	87.7(2)
O(1)–Ru(1)–N(2)–C(18)	137.8(3)	C(26)–Ru(1)–C(33)–O(1)	157.8(4)
C(26)–Ru(1)–N(2)–C(18)	–52.6(3)	O(2)–Ru(1)–C(33)–O(1)	178.9(4)
O(2)–Ru(1)–N(2)–C(18)	78.9(3)	N(1)–Ru(1)–C(33)–O(2)	90.2(2)

C(33)–Ru(1)–N(2)–C(18)	108.6(3)	C(12)–Ru(1)–C(33)–O(2)	167.9(2)
C(18)–N(2)–C(13)–C(14)	5.4(6)	C(25)–Ru(1)–C(33)–O(2)	0.3(3)
Ru(1)–N(2)–C(13)–C(14)	–171.7(3)	N(2)–Ru(1)–C(33)–O(2)	–91.2(2)
N(2)–C(13)–C(14)–C(15)	3.1(7)	O(1)–Ru(1)–C(33)–O(2)	–178.9(4)
C(13)–C(14)–C(15)–C(16)	–4.4(6)	C(26)–Ru(1)–C(33)–O(2)	–21.1(5)
C(14)–C(15)–C(16)–C(18)	–2.3(6)	N(1)–Ru(1)–C(33)–C(34)	–66(5)
C(14)–C(15)–C(16)–C(17)	177.6(4)	C(12)–Ru(1)–C(33)–C(34)	12(5)
C(13)–N(2)–C(18)–C(16)	–12.3(6)	C(25)–Ru(1)–C(33)–C(34)	–156(5)
Ru(1)–N(2)–C(18)–C(16)	164.5(3)	N(2)–Ru(1)–C(33)–C(34)	113(5)
C(13)–N(2)–C(18)–C(19)	162.5(4)	O(1)–Ru(1)–C(33)–C(34)	25(5)
Ru(1)–N(2)–C(18)–C(19)	–20.7(5)	C(26)–Ru(1)–C(33)–C(34)	–177(5)
C(15)–C(16)–C(18)–N(2)	10.8(6)	O(2)–Ru(1)–C(33)–C(34)	–156(5)
C(17)–C(16)–C(18)–N(2)	–169.1(4)	O(1)–C(33)–O(2)–Ru(1)	–1.1(4)
C(15)–C(16)–C(18)–C(19)	–163.8(4)	C(34)–C(33)–O(2)–Ru(1)	178.2(4)
C(17)–C(16)–C(18)–C(19)	16.3(6)	N(1)–Ru(1)–O(2)–C(33)	–89.8(2)
N(2)–C(18)–C(19)–C(20)	–138.4(4)	C(12)–Ru(1)–O(2)–C(33)	–20.6(4)
C(16)–C(18)–C(19)–C(20)	36.3(6)	C(25)–Ru(1)–O(2)–C(33)	–179.7(3)
N(2)–C(18)–C(19)–C(24)	33.1(6)	N(2)–Ru(1)–O(2)–C(33)	88.4(2)
C(16)–C(18)–C(19)–C(24)	–152.2(4)	O(1)–Ru(1)–O(2)–C(33)	0.6(2)
C(24)–C(19)–C(20)–C(21)	2.1(6)	C(26)–Ru(1)–O(2)–C(33)	170.6(2)

第2章 実験項

2.1. General Procedure for the Ru(cod)(cot)-Catalyzed Alkenylation of Aromatic Compounds with Alkenyl Carbonates (Table 2.2)

In a glovebox, Ru(cod)(cot) (**1**) (0.025 mmol or 0.05 mmol), *p*-xylene (0.1 mL), aromatic compound **3** (0.5 mmol) and alkenyl carbonate **7** (1.5 mmol or 2.5 mmol) were placed in a 10 mL Schlenk flask equipped with a reflux condenser in that order. The mixture was heated at 150 °C for 24 h or 48 h. The resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and analyzed by GC and GC-MS.

Spectroscopic data of **4a**, **4b**, **4c**, **4d**, **4e**, and **4f** are in good agreement with those reported in literature.^{8a}

2.2. Ru(cod)(cot)-Catalyzed Alkylation of **3b** Using **7c** (Table 2.1, Entry 6)

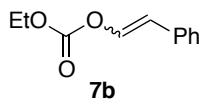
In a glovebox, Ru(cod)(cot) (0.025 mmol), *p*-xylene (0.1 mL), 2-(2-methylphenyl)pyridine **3b** (0.5 mmol) and isopropyl β -styryl carbonate **7c** (1.5 mmol) were placed in a 10 mL Schlenk flask equipped with a reflux condenser in that order. The mixture was heated at 170 °C for 24 h. The resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL), and analyzed by GC and GC-MS. After removal of the volatile materials by rotary evaporation. Silica gel column chromatography afforded the alkylation product **8b** as yellow oil (62% GC yield; 61.6 mg, 45% isolated yield).

Spectroscopic data of **8b** are in good agreement with those reported in literature.⁵²

2.3. General Procedure for Synthesis of Alkenyl Carbonates **7**

A THF solution of phenylacetaldehyde, DMAP and Et₃N in a three-necked flask was cooled to 0 °C, and a chloroformate derivative was added dropwise. After the completion of the addition, the mixture was stirred for 2–15 h at 50 °C. A saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added to the reaction mixture, which was then extracted three times with EtOAc. The combined organic layers were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of volatile materials by rotary evaporation, the crude material was purified by silica gel column chromatography and Kugelrohr distillation.

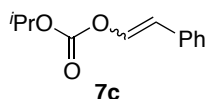
Ethyl β -styryl carbonate (**7b**)



General procedure was followed with ethyl chloroformate. Column chromatography (50:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **7b** as a colorless oil (50%, *E*:*Z* = 40:60). ¹H NMR (CDCl₃, 399.7 MHz) δ 1.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H, CH₃ (*E*-isomer)), 1.32 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H, CH₃

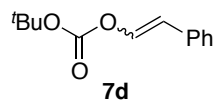
(*Z*-isomer)), 4.25 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2 (*E*-isomer)), 4.27 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2 (*E*-isomer)), 5.63 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*Z*-isomer)), 6.34 (d, $J = 12.8$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*E*-isomer)), 7.04 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*Z*-isomer)), 7.17–7.31 (m, 3 H, *ArH*), 7.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, *ArH*), 7.56 (d, $J = 12.8$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*E*-isomer)); ^{13}C NMR (*E*-, *Z*-mixture, CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 14.14, 14.17, 64.83, 64.88, 111.82, 115.25, 126.17, 127.33, 127.42, 128.38, 128.67, 129.12, 133.56, 133.76, 135.34, 137.66, 152.62, 152.75; IR (neat) 3090 w, 3059 w, 3027 w, 2985 w, 2939 w, 2911 w, 1762 s, 1664 m, 1495 w, 1467 w, 1448 w, 1391 w, 1369 m, 1258 s, 1143 w, 1093 w, 1016 m, 932 w, 876 w, 782 m, 752 w, 694 m cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 68.74; H, 6.29. Found: C, 68.72; H, 6.27.

Isopropyl β -styryl carbonate (**7c**)



General procedure was followed with isopropyl chloroformate. Column chromatography (50:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **7c** as a colorless oil (93%, *E*:*Z* = 30:70). ^1H NMR (CDCl_3 , 400.1 MHz) δ 1.35–1.38 (m, 6 H, CH_3 (*E*-, *Z*-isomer)), 4.98 (sep, $J = 6.0$ Hz, 1 H, CHMe_2 (*E*-isomer)), 5.00 (sep, $J = 6.0$ Hz, 1 H, CHMe_2 (*Z*-isomer)), 5.68 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*Z*-isomer)), 6.39 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*E*-isomer)), 7.10 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*Z*-isomer)), 7.23–7.37 (m, 3 H, *ArH*), 7.59 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H, *ArH*), 7.63 (d, $J = 12.0$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*E*-isomer)); ^{13}C NMR (*E*-, *Z*-mixture, CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 21.69 (*E*-, *Z*-isomer), 73.16, 73.20, 111.62, 115.10, 126.18, 127.29, 127.40, 128.39, 128.68, 129.13, 133.65, 133.88, 135.41, 137.69, 152.17 (*E*-, *Z*-isomer); IR (neat) 3090 w, 3059 w, 3027 w, 2985 m, 2941 w, 1760 s, 1663 m, 1494 w, 1468 w, 1449 w, 1389 m, 1377 m, 1351 m, 1265 s, 1184 m, 1146 w, 1096 m, 1009 w, 913 m, 841 w, 784 m, 753 w, 694 m cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$: C, 69.88; H, 6.84. Found: C, 69.68; H, 6.80.

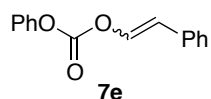
tert-Butyl β -styryl carbonate (**7d**)



General procedure was followed with Boc_2O . Column chromatography (50:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **7d** as a colorless oil (49%, *E*:*Z* = 48:52). ^1H NMR (CDCl_3 , 399.7 MHz) δ 1.55 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (*Z*-isomer)), 1.55 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (*E*-isomer)), 5.64 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*Z*-isomer)), 6.37 (d, $J = 12.8$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*E*-isomer)), 7.07 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (*Z*-isomer)), 7.20–7.38 (m, 3 H, *ArH*), 7.59–7.63 (m, 3 H, *ArH*, $\text{Ph}-$

CH=CH-OR (*E*-isomer)); ^{13}C NMR (*E*-, *Z*-mixture, CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 27.65, 27.66, 83.61, 83.68, 111.14, 114.64, 126.12, 127.15, 127.26, 128.35, 128.66, 129.09, 133.86, 134.08, 135.35, 137.59, 150.78, 150.89; IR (neat) 3087 w, 3060 w, 3027 w, 2982 m, 2936 w, 1755 s, 1663 m, 1494 w, 1474 w, 1449 w, 1395 w, 1371 m, 1274 s, 1256 s, 1153 s, 1129 s, 1096 m, 1031 w, 1004 w, 932 w, 858 m, 785 m, 754 m, 694 m cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$: C, 70.89; H, 7.32. Found: C, 70.03; H, 7.50.

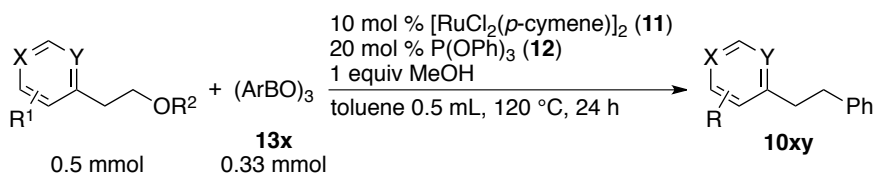
Phenyl β -styryl carbonate (**7e**)



General procedure was followed with phenyl chloroformate. Column chromatography (40:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **7e** as a colorless oil (54%, *E*:*Z* = 43:57). ^1H NMR (CDCl_3 , 400.1 MHz) δ 5.79 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, Ph-CH=CH-OR (*Z*-isomer)), 6.53 (d, $J = 12.8$ Hz, 1 H, Ph-CH=CH-OR (*E*-isomer)), 7.17 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, Ph-CH=CH-OR (*Z*-isomer)), 7.23–7.44 (m, 8 H, ArH), 7.93 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H, ArH), 7.68 (d, $J = 12.8$ Hz, 1 H, Ph-CH=CH-OR (*E*-isomer)); ^{13}C NMR (*E*-, *Z*-mixture, CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 112.79, 116.26, 120.83, 120.91, 126.27, 126.31, 126.40, 126.46, 127.62, 127.70, 128.46, 128.75, 129.23, 129.54, 129.60, 129.63, 133.21, 133.41, 135.06, 137.47, 150.77, 151.08; IR (neat) 3060 m, 3028 m, 1773 s, 1662 m, 1592 m, 1493 s, 1449 m, 1389 w, 1295 m, 1253 s, 1160 m, 1109 m, 1070 m, 1024 m, 1006 m, 932 m, 911 w, 841 w, 809 w, 768 m, 750 m, 720 w, 691 m cm^{-1} ; Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 74.99; H, 5.03. Found: C, 74.56; H, 4.97.

第3章 実験項

3.1. General Procedure A for the Ruthenium-Catalyzed Arylation

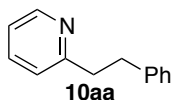


In a glovebox, $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ (**11**) (15.3 mg, 0.025 mmol), $(\text{ArBO})_3$ (**13x**) (0.33 mmol), and a magnetic stirring bar were placed in a 20 mL pressure tube, and then toluene (0.5 mL), P(OPh)_3 (**12**) (13.0 μL , 0.05 mmol), alkyl ether (0.5 mmol), and MeOH (20.2 μL , 0.5 mmol) were added in that order. The mixture was heated in an oil bath at 120 °C for 24 h. The resulting mixture was diluted with dichloromethane (2 mL) and methanol (2 mL), and analyzed by GC and GC-MS. After removal of the volatile materials by rotary evaporation, the arylation product was isolated by silica gel column chromatography, followed by Kugelrohr distillation in some cases.

General Procedure B for the Ruthenium-Catalyzed Arylation

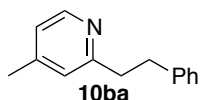
General Procedure B is the same as General Procedure A except that 0.05 mmol of $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ and 0.10 mmol of P(OPh)_3 were used for the reaction.

2-Methyl-4-(2-phenylethyl)pyridine (**10aa**)



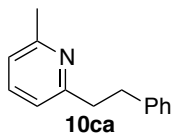
General procedure B was followed with 2-(2-methoxyethyl)pyridine (**9a**, 68.6 mg) and triphenylboroxine (**13a**, 103 mg). Column chromatography (4:1 hexane/EtOAc) afforded **10aa** as a pale yellow oil (55.0 mg, 60%). ^1H NMR spectroscopic data are in good agreement with those reported in literature.^{27a}

2-Methyl-4-(2-phenylethyl)pyridine (**10ba**)



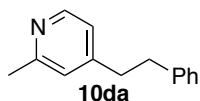
General procedure B was followed with 2-(2-methoxyethyl)-4-methylpyridine (**9b**, 75.6 mg) and triphenylboroxine (**13a**, 103 mg). Column chromatography (4:1 hexane/EtOAc) afforded **10ba** as a pale yellow oil (52.9 mg, 54%). ^1H NMR spectroscopic data are in good agreement with those reported in literature.⁵³

2-Methyl-4-(2-phenylethyl)pyridine (**10ca**)



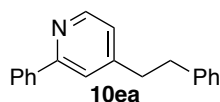
General procedure B was followed with 2-(2-methoxyethyl)-6-methylpyridine (**9c**, 75.6 mg) and triphenylboroxine (**13a**, 103 mg). Column chromatography (4:1 hexane/EtOAc) afforded **10ca** as a pale yellow oil (37.9 mg, 38%). ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic data are in good agreement with those reported in literature.⁵⁴

2-Methyl-4-(2-phenylethyl)pyridine (**10da**)



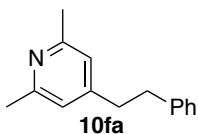
General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and triphenylboroxine (**13a**, 103 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) afforded **10da** as a colorless oil (93.5 mg, 95%): ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.49 (s, 3H, ArCH_3), 2.81–2.92 (m, 4H, ArCH_2), 6.86 (m, 1H, ArH), 6.93 (s, 1H, ArH), 7.12–7.28 (m, 5H, ArH), 8.34 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.3, 36.6, 37.1, 121.0, 123.4, 126.2, 128.4, 128.5, 140.9, 149.0, 150.8, 158.3; IR (neat) 3027 w, 2925 m, 2859, 1604 s, 1561 m, 1496 w, 1453 m, 1408 w, 819 w, 751 w, 699 m cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}$) m/z 198.12827. Found 198.12847.

2-Phenyl-4-(2-phenylethyl)pyridine (**10ea**)



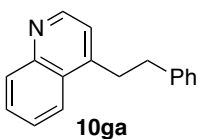
General procedure B was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-phenylpyridine (**9e**, 107 mg) and triphenylboroxine (**13a**, 103 mg). Column chromatography (9:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **10ea** as a pale yellow oil (68.3 mg, 52%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.99 (s, 4H, ArCH_2), 7.04 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, ArH), 7.16–7.33 (m, 5H, ArH), 7.38–7.51 (m, 4H, ArH), 7.92–7.96 (m, 2H, ArH), 8.57 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 36.7, 37.3, 120.9, 122.4, 126.3, 126.9, 128.5, 128.5, 128.7, 128.8, 139.5, 140.7, 149.6, 151.2, 157.5; IR (neat) 3085 w, 3061 m, 3027 m, 2927 m, 2859 w, 1599 s, 1555 s, 1494 m, 1475 m, 1446 s, 1405 m, 1300 w, 1188 m, 1162 w, 1075 w, 1028 w, 961 m, 839 w, 779 w, 752 m, 741 m, 697 s, 669 w, 637 w, 589 w cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}$) m/z 260.14392. Found 260.14317.

2,6-Dimethyl-4-(2-phenylethyl)pyridine (**10fa**)



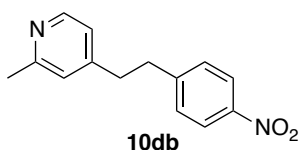
General procedure B was followed with 2,6-dimethyl-4-(2-methoxyethyl)pyridine (**9f**, 82.6 mg) and triphenylboroxine (**13a**, 103 mg). Column chromatography (4:1 hexane/EtOAc) afforded **10fa** as a pale yellow oil (46.7 mg, 44%). ¹H NMR spectroscopic data are in good agreement with those reported in literature.⁵⁴

4-(2-Phenylethyl)quinoline (**10ga**)



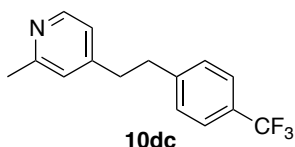
General procedure B was followed with 4-(2-methoxyethyl)quinoline (**9g**, 93.6 mg) and triphenylboroxine (**13a**, 103 mg). Column chromatography (4:1 hexane/EtOAc) afforded **10ga** as a colorless powder (49.9 mg, 43%). M.p. 96–97 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.05–3.12 (m, 2H, PhCH₂–), 3.36–3.44 (m, 2H, ArCH₂–), 7.18–7.33 (m, 6H, ArH), 7.56–7.74 (m, 2H, ArH), 8.07–8.15 (m, 2H, ArH), 8.79 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 34.1, 36.2, 120.9, 123.4, 126.3, 126.4, 127.4, 128.4, 128.5, 129.1, 130.3, 141.0, 147.4, 148.3, 150.2; IR (KBr) 3025 w, 2955 w, 2928 w, 1593 s, 1509 w, 1491 w, 1455 w, 1426 w, 1414 w, 1160 w, 865 w, 848 s, 772 m, 754 s, 742 s, 704 s cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [M+H]⁺ (C₁₇H₁₆N) *m/z* 234.12827. Found 234.12945.

2-Methyl-4-[2-(4-nitrophenyl)ethyl]pyridine (**10db**)



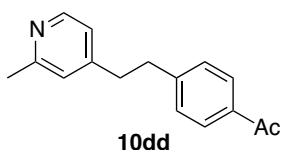
General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(4-nitrophenyl)boroxine (**13b**, 147 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) afforded **10db** as a yellow oil (107 mg, 88%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.52 (s, 3H, ArCH₃), 2.89–2.93 (m, 2H, ArCH₂–), 3.02–3.06 (m, 2H, ArCH₂–), 6.87 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, ArH), 6.94 (s, 1H, ArH), 7.30 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 8.14 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 8.39 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 24.4, 36.3, 36.4, 120.9, 123.3, 123.8, 129.3, 146.6, 148.5, 149.2, 149.6, 158.6; IR (neat) 3387 w br, 3077 m, 3055 m, 3012 m, 2928 m, 2859 m, 2451 w, 1926 w, 1605 s, 1562 s, 1514 s, 1450 m, 1407 m, 1345 s, 1180 w, 1110 s, 1038 w, 1016 m, 997 w, 929 w, 884 w, 856 s, 767 w, 750 m, 698 m, 658 w cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [M+H]⁺ (C₁₄H₁₅N₂O₂) *m/z* 243.11335. Found 243.11372.

2-Methyl-4-[2-{4-(trifluoromethyl)phenyl}ethyl]pyridine (**10dc**)



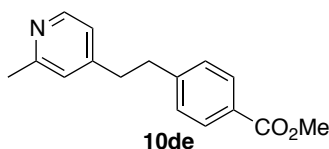
General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(4-trifluoromethylphenyl)boroxine (**13c**, 170 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) afforded **10dc** as a yellow oil (123 mg, 93%). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.52 (s, 3H, ArCH_3), 2.86–3.00 (m, 4H, ArCH_2), 6.87–6.89 (m, 1H, ArH), 6.94 (s, 1H, ArH), 7.25 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, ArH), 7.54 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, ArH), 8.38 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 24.4, 36.4, 36.6, 120.9, 123.4, 125.4, 125.4, 128.7, 144.9, 149.2, 150.1, 158.5; $^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3) δ -62.3; IR (neat) 2928 w, 1605 s, 1562 w, 1417 w, 1325 s, 1164 s, 1124 s, 1067 s, 1019 m, 836 m cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NF}_3$) m/z 266.11566. Found 266.11794.

4-[2-(4-Acetylphenyl)ethyl]-2-methylpyridine (**10dd**)



General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(4-acetylphenyl)boroxine (**13d**, 145 mg). Column chromatography (4:1 hexane/EtOAc) afforded **10dd** as a pale yellow oil (114 mg, 95%). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.52 (s, 3H, C(O)CH_3), 2.59 (s, 3H, ArCH_3), 2.87–3.03 (m, 4H, ArCH_2), 6.88 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, ArH), 6.95 (s, 1H, ArH), 7.24 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, ArH), 7.88 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, ArH), 8.38 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 24.3, 26.6, 36.5, 36.5, 120.9, 123.4, 128.6, 128.6, 135.4, 146.5, 149.1, 150.1, 158.4, 197.8; IR (neat) 3346 w br, 3006 m, 2926 m, 2862 w, 1677 s, 1605 s, 1562 s, 1480 w, 1412 s, 1358 s, 1302 m, 1269 s, 1183 s, 1114 w, 1018 m, 997 w, 957 m, 929 w, 883 w, 832 s, 694 w, 665 w, 614 m, 595 s, 567 m cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}$) m/z 240.13884. Found 240.13859.

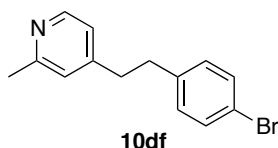
Methyl 4-[2-(2-methyl-4-pyridinyl)ethyl]benzoate (**10de**)



General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(4-methoxycarbonylphenyl)boroxine (**13e**, 242 mg, 0.5 mmol). Column chromatography (3:1

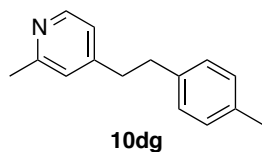
hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **10de** as a yellow solid (90.6 mg, 71%): M.p. 59–60 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.50 (s, 3H, ArCH_3), 2.85–2.98 (m, 4H, ArCH_2), 3.89 (s, 3H, C(=O)OCH_3), 6.86 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, ArH), 6.93 (s, 1H, ArH), 7.20 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, ArH), 7.94 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, ArH), 8.35 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 24.4, 36.6, 36.6, 52.1, 120.9, 123.4, 128.3, 128.5, 129.8, 146.2, 149.1, 150.2, 158.4, 167.0; IR (KBr) 3038 w, 3006 w, 2951 w, 2927 w, 2863 w, 1717 s, 1606 s, 1556 w, 1487 w, 1434 m, 1414 m, 1286 s, 1175 m, 1109 s, 1098 m, 1021 m, 995 w, 958 w, 928 w, 848 m, 830 m, 805 w, 767 m, 735 w, 702 m, 657 w, 584 w, 561 w, 543 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2$) m/z 256.13375. Found 256.13354.

4-[2-(4-Bromophenyl)ethyl]-2-methylpyridine (**10df**)



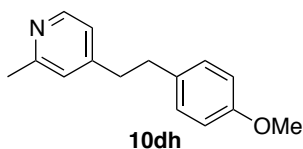
General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(4-bromophenyl)boroxine (**13f**, 181 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) afforded **10df** as a pale yellow oil (125 mg, 91%): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.52 (s, 3H, ArCH_3), 2.80–2.90 (m, 4H, ArCH_2), 6.87 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, ArH), 6.94 (s, 1H, ArH), 6.99–7.03 (m, 2H, ArH), 7.38–7.41 (m, 2H, ArH), 8.37 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 24.4, 36.0, 36.8, 120.0, 121.0, 123.4, 130.1, 131.5, 139.7, 149.1, 150.2, 158.4; IR (neat) 3011 w, 2925 m, 2861 w, 1605 s, 1562 m, 1488 s, 1452 m, 1444 m, 1403 m, 1296 w, 1190 w, 1098 w, 1072 m, 1011 s, 928 w, 881 w, 828 m, 770 w, 651 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NBr}$) m/z 276.03879. Found 276.03728.

2-Methyl-4-[2-(4-methylphenyl)ethyl]pyridine (**10dg**)



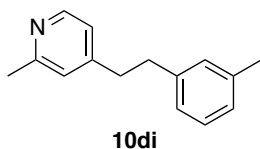
General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(4-methylphenyl)boroxine (**13g**, 117 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) afforded **10dg** as a colorless oil (102 mg, 97%). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.33 (s, 3H, ArCH_3), 2.52 (s, 3H, ArCH_3), 2.82–2.91 (m, 4H, ArCH_2), 6.89–6.91 (m, 1H, ArH), 6.97 (s, 1H, ArH), 7.04–7.11 (m, 4H, ArH), 8.37 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 21.0, 24.3, 36.2, 37.2, 121.0, 123.5, 128.3, 129.1, 135.7, 137.8, 149.0, 151.0, 158.2; IR (neat) 3048 w, 3009 w, 2923 m, 2859 w, 1604 s, 1562 w, 1515 m, 1450 w, 1444 w, 1408 w, 1296 w, 828 m, 808 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}$) m/z 212.14392. Found 212.14449.

4-[2-(4-Methoxyphenyl)ethyl]-2-methylpyridine (**10dh**)



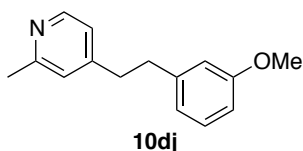
General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(4-methoxyphenyl)boroxine (**13h**, 133 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) afforded **10dh** as a pale yellow oil (58.3 mg, 51%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.51 (s, 3H, ArCH_3), 2.80–2.89 (m, 4H, ArCH_2), 3.79 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6.80–6.84 (m, 2H, ArH), 6.88 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H, ArH), 6.95 (s, 1H, ArH), 7.04–7.08 (m, 2H, ArH), 8.36 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.3, 35.8, 37.3, 55.3, 113.8, 121.1, 123.5, 129.3, 133.0, 149.0, 150.9, 158.0, 158.2; IR (neat) 3006 m, 2931 m, 2858 w, 2835 w, 1605 s, 1562 m, 1513 s, 1453 m, 1408 w, 1300 m, 1247 s, 1178 m, 1105 w, 1037 s, 997 w, 880 w, 831 s, 743 w, 697 w cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NO}$) m/z 228.13884. Found 228.13921.

2-Methyl-4-[2-(3-methylphenyl)ethyl]pyridine (**10di**)



General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(3-methylphenyl)boroxine (**13i**, 117 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) afforded **10di** as a colorless oil (101 mg, 96%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.33 (s, 3H, ArCH_3), 2.52 (s, 3H, ArCH_3), 2.87 (s, 4H, ArCH_2), 6.90–7.04 (m, 5H, ArH), 7.18 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, ArH), 8.37 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.4, 24.3, 36.6, 37.1, 121.0, 123.5, 125.3, 126.9, 128.3, 129.2, 138.0, 140.8, 148.9, 151.0, 168.2; IR (neat) 3012 m, 2923 n, 2860 m, 1606 s, 1562 m, 1485 m, 1452 m, 1408 m, 1296 w, 1038 w, 997 w, 883 w, 832 m, 792 m, 778 m, 699 m cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}$) m/z 212.14392. Found 212.14414.

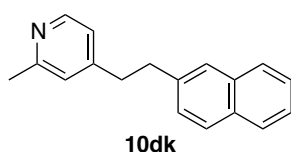
4-[2-(3-Methoxyphenyl)ethyl]-2-methylpyridine (**10dj**)



General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(3-methoxyphenyl)boroxine (**13j**, 133 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) and

Kugelrohr distillation afforded **10dj** as a pale yellow oil (98.9 mg, 87%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.52 (s, 3H, ArCH_3), 2.84–2.92 (m, 4H, ArCH_2), 3.78 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6.70–6.77 (m, 3H, ArH), 6.89–6.91 (m, 1H, ArH), 6.97 (s, 1H, ArH), 7.20 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, ArH), 8.37 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.4, 36.6, 36.9, 55.1, 111.4, 114.2, 120.8, 121.0, 123.4, 129.4, 142.5, 149.0, 150.7, 158.3, 159.7; IR (neat) 3388 w, 3006 m, 2938 m, 2860 w, 2835 m, 1604 s, 1585 s, 1561 m, 1490 s, 1454 s, 1440 s, 1408 m, 1260 s, 1190 w, 1153 s, 1152 m, 996 w, 920 w, 874 w, 833 w, 788 m, 696 m cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NO}$) m/z 228.13884. Found 228.13890.

2-Methyl-4-[2-(2-naphthyl)ethyl]pyridine (**10dk**)

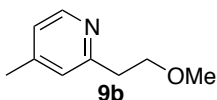


General procedure A was followed with 4-(2-methoxyethyl)-2-methylpyridine (**9d**, 75.6 mg) and tris(2-naphthyl)boroxine (**13k**, 152 mg). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) afforded **10dk** as a yellow solid (113 mg, 91%). M.p. 61–62 °C. ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.52 (s, 3H, ArCH_3), 2.94–2.98 (m, 2H, ArCH_2), 3.06–3.10 (m, 2H, ArCH_2), 6.91–6.93 (m, 1H, ArH), 6.99 (s, 1H, ArH), 7.31 (dd, 1H, $J = 8.4, 1.7$ Hz, ArH), 7.41–7.49 (m, 2H, ArH), 7.59 (s, 1H, ArH), 7.76–7.84 (m, 3H, ArH), 8.37 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.3, 36.8, 36.9, 121.0, 123.5, 125.4, 126.0, 126.5, 127.1, 127.4, 127.6, 128.0, 132.1, 133.5, 138.4, 149.0, 150.7, 158.3; IR (neat) 3386 w br, 3051 m, 3013 m, 2925 m, 2858 m, 1605 s, 1561 m, 1508 m, 1453 m, 1408 m, 1371 w, 1296 w, 1271 w, 1168 w, 1125 w, 1017 w, 997 w, 960 w, 928 w, 892 m, 855 m, 819 s, 747 s, 650 w, 625 w, cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}$) m/z 248.14392. Found 248.14442.

3.2. General Procedure C for Synthesis of 2-(2-Methoxyethyl)pyridines

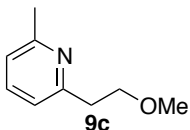
A THF solution of a pyridine derivative in a three-necked flask was cooled to -78 °C, and a hexane solution of 1.1 equiv of BuLi was added dropwise through a dropping funnel. After the completion of the addition, the mixture was stirred for 1 h at -78 °C. Then, a THF solution of 1.5 equiv of MOMCl was added dropwise to the resulting mixture through the dropping funnel. The mixture was gradually warmed to rt and stirred for 12 h. A saturated aqueous solution of NaHCO_3 was added to the reaction mixture, which was then extracted three times with Et_2O . The combined organic layers were washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After removal of volatile materials by rotary evaporation, the crude material was purified by silica gel column chromatography and Kugelrohr distillation.

2-(2-Methoxyethyl)-4-methylpyridine (9b)



General Procedure C was followed 2,4-dimethylpyridine (3.21 g). Column chromatography (1:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **9b** as a colorless oil (1.99 g, 44%): ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.32 (s, 3H, ArCH_3), 3.01 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, ArCH_2), 3.35 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.76 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, ArCH_2CH_2), 6.94 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, ArH), 7.02 (s, 1H, ArH), 8.39 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.0, 38.4, 58.7, 72.0, 122.4, 124.4, 147.4, 149.1, 158.9; IR (neat) 2925 m, 2876 w, 2824 w, 1606 s, 1563 w, 1480 w, 1449 w, 1379 w, 1191 w, 1118 s, 820 w cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}$) m/z 152.10754. Found 152.10752.

2-(2-Methoxyethyl)-6-methylpyridine (9c)

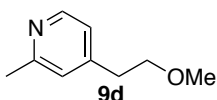


General Procedure C was followed with 2,6-dimethylpyridine (3.21 g). Silica gel column chromatography (4:1 hexane/EtOAc), and Kugelrohr distillation afforded **9c** as a colorless oil (903 mg, 20%): ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.53 (s, 3H, ArCH_3), 3.02 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, ArCH_2), 3.35 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.75 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, ArCH_2CH_2), 6.98 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.01 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, ArH), 7.48 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.5, 38.7, 58.7, 72.2, 120.3, 120.9, 136.5, 157.9, 158.5; IR (neat) 2925 m, 2875 m, 1592 s, 1579 s, 1459 s, 1376 w, 1190 w, 1154 w, 1117 s, 780 w cm^{-1} ; HRMS (APCI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}$) m/z 152.10754. Found 152.10730.

3.3. General Procedure D for Synthesis of 4-(2-Alkoxyethyl)pyridines

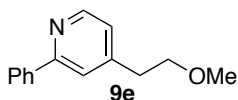
A THF solution of a pyridine derivative in a three-necked flask was cooled to -78 $^\circ\text{C}$, and a THF solution of 1.1 equiv of LDA, prepared separately, was added dropwise through a cannula. After the completion of the addition, the mixture was stirred for 1 h at -78 $^\circ\text{C}$. Then, the resulting mixture was added dropwise to a THF solution of 1.5 equiv of MOMCl (or ethoxymethyl chloride) at -78 $^\circ\text{C}$ through a cannula. The mixture was gradually warmed to rt and stirred for 3–24 h. A saturated aqueous solution of NaHCO_3 was added to the reaction mixture, which was then extracted three times with Et_2O . The combined organic layers were washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After removal of volatile materials by rotary evaporation, the crude material was purified by silica gel column chromatography and Kugelrohr distillation.

4-(2-Methoxyethyl)-2-methylpyridine (9d)



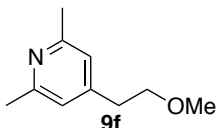
General Procedure D was followed with 2,4-dimethylpyridine (3.21 g). Column chromatography (2:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **9d** as a colorless oil (1.42 g, 31%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.52 (s, 3H, ArCH_3), 2.83 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, ArCH_2), 3.35 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.61 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, ArCH_2CH_2), 6.96 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, ArH), 7.02 (s, 1H, ArH), 8.38 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.4, 35.5, 58.8, 72.3, 121.3, 123.8, 148.4, 149.1, 158.3; IR (neat) 3395 m br, 2983 w, 2926 m, 2875 m, 2827 w, 1607 s, 1562 m, 1481 w, 1450 w, 1409 w, 1383 w, 1214 w, 1190 w, 1116 s, 999 w, 970 w, 841 w, 620 w cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}$) m/z 152.10754. Found 152.10708.

4-(2-Methoxyethyl)-2-phenylpyridine (9e)



General Procedure D was followed with 4-methyl-2-phenylpyridine (1.69 g). Column chromatography (9:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **9e** as a pale yellow oil (977 mg, 46%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, ArCH_2), 3.37 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.68 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, ArCH_2CH_2), 7.11–7.12 (m, 1H, ArH), 7.38–7.49 (m, 3H, ArH), 7.59–7.60 (m, 1H, ArH), 7.96–7.99 (m, 2H, ArH), 8.58–8.60 (m, ArH , 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 35.8, 58.8, 72.3, 121.2, 122.7, 127.0, 128.7, 128.9, 139.5, 148.9, 149.6, 157.6; IR (neat) 3051 w, 2984 w, 2925 m, 2873 m, 2826 m, 1603 s, 1581 m, 1556 s, 1476 s, 1446 s, 1405 s, 1382 m, 1214 w, 1192 w, 1115 s, 1074 w, 1028 w, 991 w, 970 w, 843 w, 777 s, 735 m, 696 s, 637 m cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}$) m/z 214.12319. Found 214.12344.

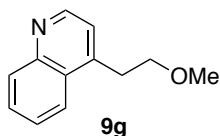
2,6-Dimethyl-4-(2-methoxyethyl)pyridine (9f)



General Procedure D was followed with 2,4,6-trimethylpyridine (3.64 g). Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **9f** as a colorless oil (187 mg, 4%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.49 (s, 6H, ArCH_3), 2.78 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, ArCH_2), 3.35 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.60 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, ArCH_2CH_2), 6.82 (s, 2H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 24.3, 35.4, 58.7, 72.3, 120.7, 148.5, 157.6; IR (neat) 3402 w br, 2986 w, 2925 m, 2873 m, 2827 w, 1610 s, 1569

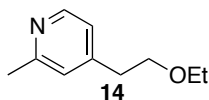
s, 1437 m, 1383 m, 1220 w, 1192 w, 1116 s, 1032 w, 1003 w, 969 w, 858 w cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}$) m/z 166.12319. Found 166.12351.

4-(2-Methoxyethyl)quinoline (9g)



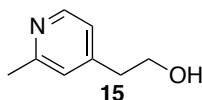
General Procedure D was followed with 4-methylquinoline (4.30 g). Column chromatography (2:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **9g** as a pale yellow oil (1.15 g, 20%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.36 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, ArCH_2-), 3.38 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.77 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$), 7.29 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, ArH), 7.57 (ddd, $J = 8.5, 6.7, 1.3$ Hz, 1H, ArH), 7.71 (ddd, $J = 8.5, 6.7, 1.3$ Hz, 1H, ArH), 8.04–8.07 (m, 1H, ArH), 8.10–8.13 (m, 1H, ArH), 8.82 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 32.3, 58.8, 71.8, 121.4, 123.4, 126.4, 127.7, 129.1, 130.3, 144.9, 148.3, 150.1; IR (neat) 3394 w br, 3035 w, 2980 m, 2927 m, 2875 m, 2827 m, 1615 w, 1593 s, 1570 m, 1510 s, 1463 m, 1425 w, 1393 w, 1310 w, 1240 w, 1191 w, 1114 s, 1069 w, 1019 w, 996 w, 965 w, 848 m, 814 m, 762 s, 604 w cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}$) m/z 188.10754. Found 188.10843.

4-(2-Ethoxyethyl)-2-methylpyridine (14)



General Procedure D was followed with 2,4-dimethylpyridine (1.07 g) and (chloromethoxy)ethane as an electrophile. Column chromatography (3:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **14** as a colorless oil (376 mg, 23%). ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.52 (s, 3H, ArCH_3), 2.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, ArCH_2-), 3.49 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3.64 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2-$), 6.96 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, ArH), 7.02 (s, 1H, ArH), 8.38 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 15.1, 24.3, 35.6, 66.4, 70.2, 121.3, 123.8, 148.5, 149.0, 158.2; IR (neat): 2976 m, 2935 m, 2866 m, 1606 s, 1561 w, 1483 w, 1445 w, 1406 w, 1377 w, 1354 w, 1110 s, 837 w, 620 w cm^{-1} ; HRMS (ESI): Calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}$) m/z 166.12319. Found 166.12306.

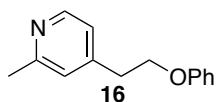
2-(2-Methyl-4-pyridinyl)ethanol (15)



A 500 mL three-necked flask equipped with a reflux condenser and a dropping funnel was

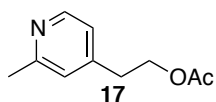
charged with LiAlH₄ (0.95g, 25 mmol) and Et₂O (150 mL). A solution of methyl (2-methyl-4-pyridinyl)acetate (4.13 g, 25 mmol) in Et₂O (50 mL) was added dropwise through the dropping funnel at 0 °C. The mixture was warmed to rt and stirred for 3 h. Water (100 mL) was poured into the reaction mixture, and the resulting mixture was filtered through a pad of Celite[®]. The filtrate was extracted three times with Et₂O and three times with CH₂Cl₂. The combined organic layers were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of volatile materials by rotary evaporation, the crude material was purified by Kugelrohr distillation to afford **15** as an orange oil (2.36 g, 69%): ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.47 (s, 3H, ArCH₃), 2.79 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, ArCH₂-), 3.87 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, ArCH₂CH₂-), 6.93–6.95 (m, 1H, ArH), 7.00 (s, 1H, ArH), 8.26 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 24.1, 38.6, 62.3, 121.5, 124.1, 148.7, 148.8, 158.1; IR (neat) 3238 s br, 2925 s, 2870 s, 1610 s, 1561 m, 1444 m, 1410 m, 1297 w, 1168 w, 1056 s, 1006 m, 831 m, 621 w cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [M+H]⁺ (C₈H₁₂NO) *m/z* 138.09189. Found 138.09213.

2-Methyl-4-(2-phenoxyethyl)pyridine (**16**)



A 100 mL Schlenk flask was charged with 2-(2-methyl-4-pyridinyl)ethanol (**15**, 0.69 g, 5 mmol), phenol (0.52 g, 5.5 mmol), PPh₃ (1.57 g, 6 mmol), and THF (15 mL). A toluene solution of DEAD (*ca.* 2.2 mol/L, 2.95 mL, 6.5 mmol) was added at 0 °C and stirred for 3 h at rt. The resulting mixture was concentrated and purified by silica gel column chromatography (9:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation to afford **16** as a colorless oil (469 mg, 44%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.54 (s, 3H, ArCH₃), 3.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, ArCH₂-), 4.19 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, ArCH₂CH₂-), 6.87–7.30 (m, 7H, ArH), 8.41 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 24.4, 35.0, 67.2, 114.5, 121.0, 121.4, 123.8, 129.5, 147.6, 149.2, 158.4, 158.5; IR (neat) 3063 w, 3040 w, 3013 w, 2951 w, 2926 w, 2873 w, 1599 s, 1587 m, 1562 w, 1498 s, 1474 m, 1410 w, 1388 w, 1292 w, 1244 s, 1173 w, 1080 w, 1039 m, 837 w, 757 s, 692 m cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [M+H]⁺ (C₁₄H₁₆NO) *m/z* 214.12319. Found 214.12273.

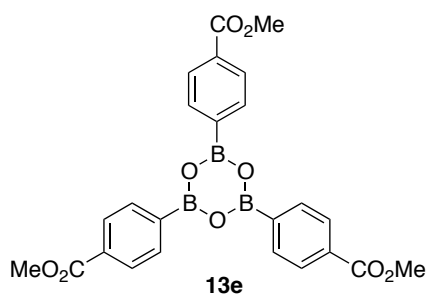
2-(2-Methyl-4-pyridinyl)ethyl acetate (**17**)



To a CH₂Cl₂ (30 mL) solution of 2-(2-methyl-4-pyridinyl)ethanol (**15**, 0.69 g, 5 mmol) in a 100 mL round bottom flask was added Ac₂O (0.94 mL, 10 mmol), Et₃N (2.08 mL, 15 mmol), and DMAP (61.1 mg, 0.5 mmol) at 0 °C, and the mixture was stirred for 1 h. A saturated aqueous solution of

NaHCO₃ was poured into the resulting mixture, and extracted three times with EtOAc. The combined organic layers were washed with brine and dried over Na₂SO₄. After removal of volatile materials by rotary evaporation, the crude material was purified by silica gel column chromatography (1:1 hexane/EtOAc), and Kugelrohr distillation to afford **17** as a colorless oil (372 mg, 41%). ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.04 (s, 3H, -C(=O)CH₃), 2.54 (s, 3H, ArCH₃), 2.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, ArCH₂-), 4.29 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, ArCH₂CH₂-), 6.94–6.96 (m, 1H, ArH), 7.01 (s, 1H, ArH), 8.41 (d, *J* = 5.16 Hz, 1H, ArH); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 20.9, 24.4, 34.3, 63.6, 121.2, 123.6, 147.1, 149.2, 158.5, 170.9; IR (neat) 2960 w, 1738 s, 1607 s, 1563 w, 1441 w, 1410 w, 1384 m, 1365 m, 1235 s, 1038 s, 836 w, 669 w, 606 w cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [M+H]⁺ (C₁₀H₁₄NO₂) *m/z* 180.10245. Found 180.10280.

3.4. Tris(4-carbomethoxyphenyl)boroxine (**13e**)

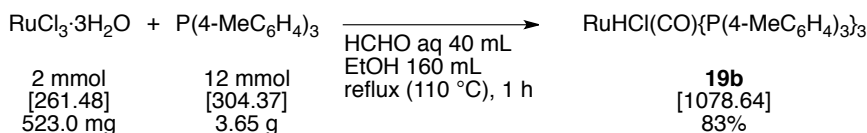


A 100 mL Schlenk flask connected to a trap filled with conc. H₂SO₄ (10 mL) was charged with (4-carbomethoxyphenyl)boronic acid (3.0 g, 16.7 mmol) and heated under vacuum (0.5 mmHg) at 100 °C for 10 h to afford **13e** as a colorless powder (2.3 g, 85%). ¹H NMR ((CD₃)₂SO) δ 3.86 (s, 9H, C(O)OCH₃), 7.97–8.03 (m, 12H, ArH); ¹³C NMR ((CD₃)₂SO) δ 52.1, 128.2, 130.5, 133.7, 143.8, 166.6.

第 4 章 実験項

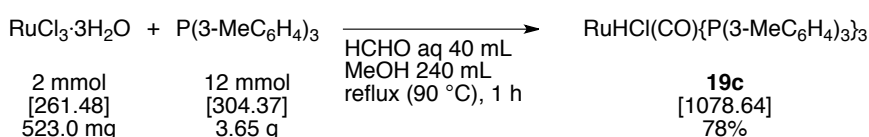
4.1. Synthesis of RuHCl(CO)(PAr₃)₃ (19)

RuHCl(CO){P(4-MeC₆H₄)₃}₃ (19b) (Table 4.1, Entry 2)



To the boiling solution of tri(4-methylphenyl)phosphine (3.65 g, 12 mmol) in 120 mL of ethanol were rapidly added solutions of hydrated ruthenium trichloride (523 mg, 2 mmol) in 40 mL of ethanol and aqueous formaldehyde (40 mL, 40% w/v solution). The mixture was heated under reflux for 1 hour and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with ethanol (20 mL), deionized water (30 mL), ethanol (50 mL), and hexane (50 mL) and dried *in vacuo* afforded RuHCl(CO){P(4-MeC₆H₄)₃}₃ (**19b**) (1.79 g, 83%) as cream powder. M.p. 145–146 °C (decomp.). ¹H NMR (C₆D₆, 391.8 MHz) δ -6.57 (dt, *J* = 104.5 Hz, 23.2 Hz, 1 H, Ru-H), 2.03 (s, 18 H, ArCH₃), 2.06 (s, 9 H, ArCH₃), 6.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 6 H, ArH), 6.89 (d, *J* = 7.8 Hz, 12 H, ArH), 7.54 (dd, *J* = 7.8 Hz, 7.8 Hz, 6 H, ArH) 7.68 (ddd, *J* = 7.8 Hz, 5.0 Hz, 5.0 Hz, 12 H, ArH); ³¹P NMR (C₆D₆, 158.6 MHz) δ 11.5, 38.0; IR (KBr) 3020 w, 2919 w, 2865 w, 2361 s, 2341 s, 1926 m, 1869 w, 1844 w, 1829 w, 1793 w, 1772 w, 1749 w, 1734 w, 1717 m, 1700 m, 1684 m, 1671 w, 1652 m, 1636 m, 1617 w, 1600 m, 1558 m, 1541 m, 1521 m, 1499 m, 1473 m, 1457 m, 1437 m, 1419 m, 1397 m, 1311 w, 1264 w, 1190 m, 1117 s, 1091 s, 1020 m, 806 s, 712 w, 667 s, 628 m, 608 w, 520 s cm⁻¹. Anal. Calcd for C₆₄H₆₄ClOP₃Ru: C, 71.26; H, 5.98. Found: C, 70.86; H, 6.02.

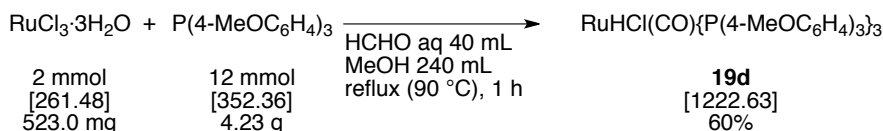
RuHCl(CO){P(3-MeC₆H₄)₃}₃ (19c) (Table 4.1, Entry 5)



To the boiling solution of tri(3-methylphenyl)phosphine (3.65 g, 12 mmol) in 200 mL of methanol were rapidly added solutions of hydrated ruthenium trichloride (523 mg, 2 mmol) in 40 mL of methanol and aqueous formaldehyde (40 mL, 40% w/v solution). The mixture was heated under reflux for 1 hour and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with methanol (20 mL), deionized water (30 mL), methanol (50 mL), and hexane (50 mL) and dried *in vacuo* afforded RuHCl(CO){P(3-MeC₆H₄)₃}₃ (**19c**) (1.68 g, 78%) as ash gray powder. M.p. 142–143 °C (decomp.). ¹H NMR (C₆D₆, 391.8 MHz) δ -6.50 (dt, *J* = 105.9 Hz, 25.3 Hz, 1 H, Ru-H), 1.92 (s, 27 H, ArCH₃), 6.85–6.95 (m, 9 H, ArH), 6.97 (dd, *J* = 7.8 Hz, 7.8 Hz, 6 H, ArH), 7.31 (dd, *J* = 7.8 Hz, 7.8 Hz, 3 H, ArH), 7.41–7.46 (m, 6 H, ArH), 7.49 (d, *J* = 9.8 Hz, 3 H, ArH), 7.66 (dd, *J* = 5.5 Hz, 5.5 Hz, 6 H, ArH); ³¹P NMR (C₆D₆, 158.6 MHz) δ 13.4, 39.4;

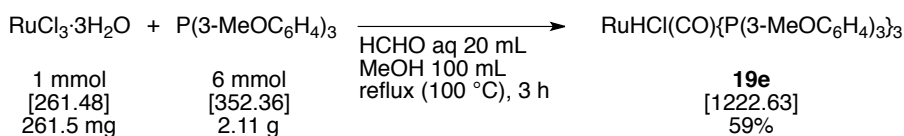
IR (KBr) 3050 w, 2919 w, 2360 s, 2341 s, 1925 s, 1869 w, 1844 w, 1829 w, 1793 w, 1772 w, 1749 w, 1734 w, 1717 w, 1700 m, 1684 m, 1672 w, 1652 m, 1636 w, 1617 w, 1592 w, 1576 w, 1558 m, 1541 m, 1521 m, 1507 m, 1476 m, 1457 m, 1437 m, 1419 m, 1399 m, 1339 w, 1313 w, 1175 w, 1107 s, 855 w, 779 m, 696 s, 669 m, 592 w, 553 m cm⁻¹. Anal. Calcd for C₆₄H₆₄ClOP₃Ru: C, 71.26; H, 5.98. Found: C, 71.18; H, 6.00.

RuHCl(CO){P(4-MeOC₆H₄)₃}₃ (**19d**) (Table 4.1, Entry 8)



To the boiling solution of tri(4-methoxyphenyl)phosphine (4.23 g, 12 mmol) in 200 mL of methanol were rapidly added solutions of hydrated ruthenium trichloride (523 mg, 2 mmol) in 40 mL of methanol and aqueous formaldehyde (40 mL, 40% w/v solution). The mixture was heated under reflux for 1 hour and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with methanol (20 mL), deionized water (30 mL), methanol (50 mL), and hexane (50 mL) and dried *in vacuo* afforded RuHCl(CO){P(4-MeOC₆H₄)₃}₃ (**19d**) (1.46 g, 60%) as cream powder. M.p. 126–127 °C (decomp.). ¹H NMR (C₆D₆, 391.8 MHz) δ -6.53 (dt, *J* = 107.0 Hz, 25.2 Hz, 1 H, Ru-*H*), 3.25 (s, 18 H, ArOCH₃), 3.27 (s, 9 H, ArOCH₃), 6.63 (d, *J* = 7.8 Hz, 6 H, Ar*H*), 6.70 (d, *J* = 8.6 Hz, 12 H, Ar*H*), 7.56 (dd, *J* = 7.8 Hz, 7.8 Hz, 6 H, Ar*H*), 7.66–7.71 (m, 12 H, Ar*H*); ³¹P NMR (C₆D₆, 158.6 MHz) δ 10.0, 35.7; IR (KBr) 3066 w, 3003 w, 2944 w, 2904 w, 2835 m, 2537 w, 2046 w, 1985 w, 1922 s, 1595 s, 1568 s, 1500 s, 1461 m, 1442 m, 1402 w, 1286 s, 1253 s, 1181 s, 1093 s, 1030 s, 827 s, 799 s, 719 w, 644 w, 625 w, 613 w, 589 w, 537 s, 504 m cm⁻¹. Anal. Calcd for C₆₄H₆₄ClO₁₀P₃Ru: C, 62.87; H, 5.28. Found: C, 62.74; H, 5.27.

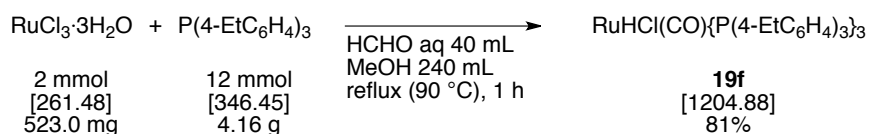
RuHCl(CO){P(3-MeOC₆H₄)₃}₃ (**19e**) (Table 4.1, Entry 9)



To the boiling solution of tri(3-methoxyphenyl)phosphine (2.11 g, 6 mmol) in 80 mL of methanol were rapidly added solutions of hydrated ruthenium trichloride (261.5 mg, 1 mmol) in 20 mL of methanol and aqueous formaldehyde (20 mL, 40% w/v solution). The mixture was heated under reflux for 3 hours and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with methanol (10 mL), deionized water (30 mL), methanol (20 mL), and hexane (30 mL) and dried *in vacuo* afforded RuHCl(CO){P(3-MeOC₆H₄)₃}₃ (**19e**) (718.0 mg, 59%) as cream powder. M.p. 85–86 °C (decomp.). ¹H NMR (C₆D₆, 391.8 MHz) δ -6.61 (dt, *J* = 106.2 Hz, 25.1 Hz, 1 H, Ru-*H*), 3.19 (s, 18 H, ArOCH₃), 3.32 (s, 9 H, ArOCH₃), 6.72–6.77 (m, 12 H, Ar*H*), 6.81–6.85

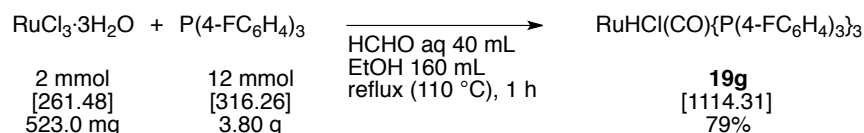
(m, 3 H, ArH), 6.94 (dd, $J = 8.2$ Hz, 8.2 Hz, 6 H, ArH), 7.02 (dd, $J = 8.2$ Hz, 8.2 Hz, 3 H, ArH), 7.16–7.21 (overlapped with signal of residual benzene, 3 H, ArH), 7.48–7.59 (m, 9 H, ArH); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 158.6 MHz) δ 14.7, 40.1; IR (KBr) 3060 m, 2999 m, 2936 s, 2833 s, 2514 w, 2069 w, 1928 s, 1724 w, 1590 s, 1480 s, 1415 s, 1315 m, 1286 s, 1246 s, 1182 s, 1104 s, 1077 w, 1043 s, 994 m, 880 m, 859 m, 840 m, 781 s, 692 s, 593 s, 567 m, 472 s, 424 w cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{ClO}_{10}\text{P}_3\text{Ru}$: C, 62.87; H, 5.28. Found: C, 62.63; H, 5.27.

RuHCl(CO){P(4-EtC₆H₄)₃}₃ (19f) (Table 4.1, Entry 10)



To the boiling solution of tri(4-ethylphenyl)phosphine (4.16 g, 12 mmol) in 200 mL of methanol were rapidly added solutions of hydrated ruthenium trichloride (523.0 mg, 2 mmol) in 40 mL of methanol and aqueous formaldehyde (40 mL, 40% w/v solution). The mixture was heated under reflux for 1 hour and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with methanol (20 mL), deionized water (50 mL), methanol (50 mL), and hexane (50 mL) and dried *in vacuo* afforded RuHCl(CO){P(4-EtC₆H₄)₃}₃ (**19f**) (1.96 g, 81%) as cream powder. M.p. 125–126 °C (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ -6.56 (dt, $J = 104.6$ Hz, 25.1 Hz, 1 H, Ru-H), 1.03–1.10 (m, 27 H, ArCH₂CH₃), 2.37–2.45 (m, 18 H, ArCH₂CH₃), 6.84–6.86 (m, 6 H, ArH), 6.92 (d, $J = 7.8$ Hz, 12 H, ArH), 7.51 (dd, $J = 7.8$ Hz, 7.8 Hz, 6 H, ArH), 7.66–7.71 (m, 12 H, ArH); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz) δ 11.2, 38.0; IR (KBr) 3018 m, 2964 s, 2930 s, 2872 m, 1977 w, 1933 s, 1599 m, 1558 w, 1498 m, 1457 m, 1401 s, 1307 w, 1277 w, 1190 m, 1092 m, 1060 m, 1018 w, 969 w, 825 s, 781 m, 642 m, 625 s, 609 m, 587 w, 542 s, 473 m cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{ClOP}_3\text{Ru}$: C, 72.77; H, 6.86. Found: C, 72.57; H, 6.81.

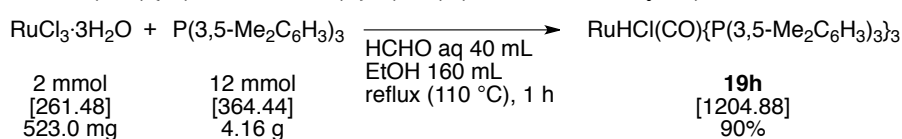
RuHCl(CO){P(4-FC₆H₄)₃}₃ (19g) (Table 4.1, Entry 15)



To the boiling solution of tri(4-fluorophenyl)phosphine (3.80 g, 12 mmol) in 120 mL of ethanol were rapidly added solutions of hydrated ruthenium trichloride (523 mg, 2 mmol) in 40 mL of ethanol and aqueous formaldehyde (40 mL, 40% w/v solution). The mixture was heated under reflux for 1 hour and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with ethanol (20 mL), deionized water (30 mL), ethanol (50 mL), and hexane (50 mL) and dried *in vacuo* afforded RuHCl(CO){P(4-FC₆H₄)₃}₃ (**19g**) (1.75 g, 79%) as cream powder. M.p. 145–146 °C (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ -7.09 (dt, $J = 107.1$ Hz, 24.8 Hz, 1 H,

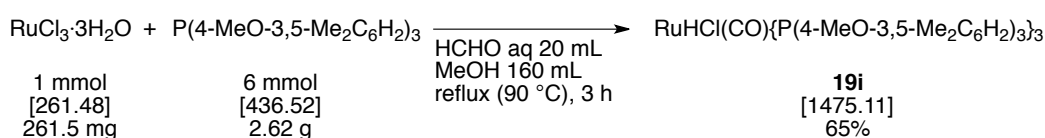
Ru–H), 6.54 (dd, $J = 8.6$ Hz, 8.6 Hz, 6 H, ArH), 6.64 (dd, $J = 8.6$ Hz, 8.6 Hz, 12 H, ArH), 7.09 (ddd, $J = 8.6$ Hz, 8.6 Hz, 5.9 Hz, 6 H, ArH), 7.20–7.27 (m, 12 H, ArH); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 158.6 MHz) δ 10.8, 37.2; ^{19}F NMR (C_6D_6 , 368.6 MHz) δ –109.8, –109.7; IR (KBr) 3062 s, 2974 w, 2885 w, 2553 w, 2462 w, 2404 w, 2360 s, 2340 s, 1970 s, 1923 s, 1844 w, 1829 w, 1792 w, 1772 m, 1749 w, 1734 w, 1717 w, 1700 m, 1684 w, 1671 w, 1652 m, 1636 m, 1591 s, 1559 s, 1541 m, 1499 s, 1437 m, 1419 w, 1394 s, 1303 m, 1243 s, 1166 s, 1087 s, 1014 s, 944 m, 833 s, 752 m, 711 s, 669 w, 637 m, 608 m, 588 m, 563 m, 523 s cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{37}\text{ClF}_9\text{OP}_3\text{Ru}$: C, 59.28; H, 3.35. Found: C, 59.27; H, 3.39.

RuHCl(CO){P(3,5-Me₂C₆H₃)₃}₃ (19h) (Table 4.1, Entry 18)



To the boiling solution of tri(3,5-dimethylphenyl)phosphine (4.16 g, 12 mmol) in 120 mL of ethanol were rapidly added solutions of hydrated ruthenium trichloride (523 mg, 2 mmol) in 40 mL of ethanol and aqueous formaldehyde (40 mL, 40% w/v solution). The mixture was heated under reflux for 1 hour and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with ethanol (50 mL), deionized water (50 mL), ethanol (50 mL), and hexane (50 mL) and dried *in vacuo* afforded RuHCl(CO){P(3,5-Me₂C₆H₃)₃}₃ (**19h**) (2.16 g, 90%) as cream powder. M.p. 161–162 °C (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ –6.55 (dt, $J = 105.9$ Hz, 27.1 Hz, 1 H, Ru–H), 1.96 (s, 54 H, ArCH₃), 6.74–6.77 (m, 12 H, ArH), 7.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 6 H, ArH), 7.46 (t, $J = 4.5$ Hz, 6 H, ArH), 7.70–7.74 (m, 3 H, ArH); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 158.6 MHz) δ 13.7, 38.3; IR (KBr) 3021 m, 2991 s, 2916 s, 2858 m, 2361 s, 2341 s, 1927 s, 1869 w, 1844 w, 1829 w, 1792 w, 1772 w, 1734 m, 1717 w, 1700 m, 1684 m, 1672 w, 1652 m, 1636 w, 1617 w, 1598 m, 1581 s, 1558 w, 1541 m, 1521 m, 1507 m, 1457 s, 1415 s, 1375 m, 1309 w, 1266 w, 1168 m, 1129 s, 1038 m, 994 w, 943 w, 918 w, 847 s, 792 w, 762 w, 693 s, 669 m, 593 m, 565 s, 541 w, 517 w cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{73}\text{H}_{82}\text{ClOP}_3\text{Ru}$: C, 72.77; H, 6.86. Found: C, 72.49; H, 6.83.

RuHCl(CO){P(4-MeO-3,5-Me₂C₆H₂)₃}₃ (19i) (Table 4.1, Entry 21)

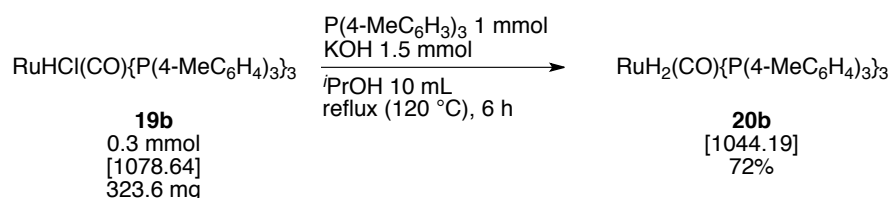


To the boiling solution of tri(4-methoxy-3,5-dimethylphenyl)phosphine (2.62 g, 6 mmol) in 120 mL of methanol were rapidly added solutions of hydrated ruthenium trichloride (261.5 mg, 1 mmol) in 20 mL of methanol and aqueous formaldehyde (20 mL, 40% w/v solution). The mixture was heated under reflux for 3 hours and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by

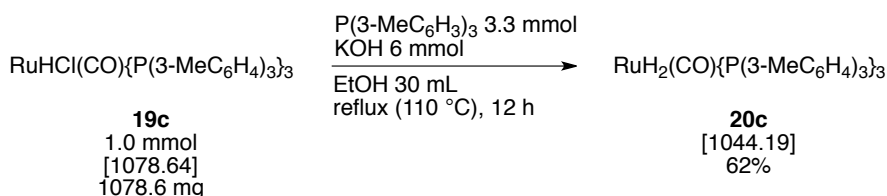
filtration and washed successively with methanol (30 mL), deionized water (30 mL), methanol (30 mL), and hexane (50 mL) and dried *in vacuo* afforded RuHCl(CO){P(4-MeO-3,5-Me₂C₆H₂)₃}₃ (**19i**) (952.7 mg, 65%) as colorless powder. M.p. 151–152 °C (decomp.). ¹H NMR (C₆D₆, 391.8 MHz) δ –6.48 (dt, *J* = 107.0 Hz, 26.2 Hz, 1 H, Ru–*H*), 2.04–2.05 (m, 54 H, ArCH₃), 3.23–3.39 (m, 27 H, ArOCH₃), 7.37–7.42 (m, 6 H, Ar*H*), 7.55 (dd, *J* = 4.5 Hz, 4.5 Hz, 9 H, Ar*H*), 7.82 (d, *J* = 11.8 Hz, 3 H, Ar*H*); ³¹P NMR (C₆D₆, 158.6 MHz) δ 11.7, 35.9; IR (KBr) 3029 s, 2937 s, 2862 s, 2825 s, 2730 w, 2562 w, 2437 w, 2322 w, 2175 w, 1980 m, 1921 s, 1759 w, 1585 m, 1480 s, 1418 s, 1392 s, 1279 s, 1219 s, 1176 m, 1116 s, 1014 s, 874 s, 791 w, 762 m, 700 w, 614 s, 593 m, 559 w, 537 m, 512 m cm⁻¹. Anal. Calcd for C₈₂H₁₀₀ClO₁₀P₃Ru: C, 66.77; H, 6.83. Found: C, 66.64; H, 6.81.

4.2. Synthesis of RuH₂(CO)(PAr₃)₃ (**20**)

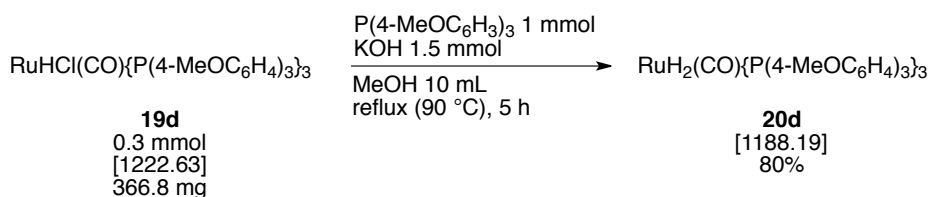
RuH₂(CO){P(4-MeC₆H₄)₃}₃ (**20b**) (Table 4.3, Entry 3)



To the solution of RuHCl(CO){P(4-MeC₆H₄)₃}₃ (**19b**) (323.6 mg, 0.3 mmol) and tri(4-methylphenyl)phosphine (304.4 mg, 1 mmol) in 10 mL of 2-propanol was added a pellet of potassium hydroxide (85% content, 98 mg, 1.5 mmol). The mixture was heated under reflux for 6 hours and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with methanol (10 mL), deionized water (10 mL), methanol (20 mL), and hexane (40 mL) and dried *in vacuo* afforded RuH₂(CO){P(4-MeC₆H₄)₃}₃ (**20b**) (225.5 mg, 72%) as colorless powder, which was recrystallized from dichloromethane/ethanol to form single crystals suitable for X-ray diffraction analysis. M.p. 164–165 °C (decomp.). ¹H NMR (C₆D₆, 391.8 MHz) δ –8.12 (dtd, *J* = 73.9 Hz, 29.0 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru–*H*), –6.27 (tdd, *J* = 29.7 Hz, 17.0 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru–*H*), 2.03 (s, 18 H, ArCH₃), 2.05 (s, 9 H, ArCH₃), 6.77 (d, *J* = 8.2 Hz, 6 H, Ar*H*), 6.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 12 H, Ar*H*), 7.44 (dd, *J* = 9.4 Hz, 8.2 Hz, 6 H, Ar*H*), 7.61 (ddd, *J* = 7.8 Hz, 5.1 Hz, 5.1 Hz, 12 H, Ar*H*); ³¹P NMR (C₆D₆, 158.6 MHz) δ 44.5, 56.0; IR (KBr) 3015 m, 2919 m, 2864 m, 2730 w, 2361 s, 2341 s, 1992 w, 1926 s, 1844 w, 1829 w, 1793 w, 1772 w, 1749 w, 1734 w, 1717 w, 1700 w, 1684 w, 1653 m, 1637 w, 1617 w, 1597 m, 1576 w, 1558 m, 1541 m, 1521 w, 1496 s, 1437 m, 1456 m, 1420 m, 1395 s, 1307 m, 1265 w, 1211 w, 1186 s, 1116 m, 1089 s, 1037 m, 1019 m, 845 w, 808 s, 755 w, 710 m, 668 m, 644 m, 624 s, 607 s, 518 s cm⁻¹. Anal. Calcd for C₆₄H₆₅OP₃Ru: C, 73.62; H, 6.27. Found: C, 73.43; H, 6.27.

RuH₂(CO){P(3-MeC₆H₄)₃}₃ (20c) (Table 4.3, Entry 5)

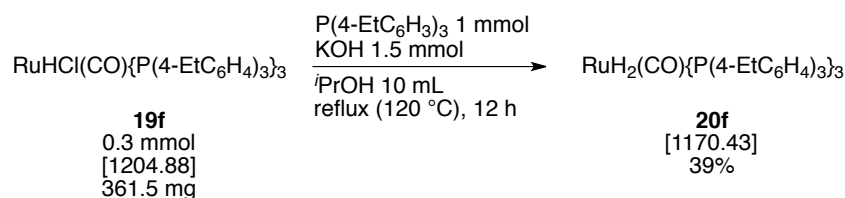
To the solution of RuHCl(CO){P(3-MeC₆H₄)₃}₃ (**19c**) (1078.6 mg, 1.0 mmol) and tri(3-methylphenyl)phosphine (1004.4 mg, 3.3 mmol) in 30 mL of ethanol was added four pellets of potassium hydroxide (85% content, 392 mg, 6 mmol). The mixture was heated under reflux for 12 hours and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with methanol (30 mL), deionized water (30 mL), methanol (30 mL), and hexane (50 mL) and dried *in vacuo* afforded RuH₂(CO){P(3-MeC₆H₄)₃}₃ (**20c**) (652.0 mg, 62%) as colorless powder. M.p. 137–138 °C (decomp.). ¹H NMR (C₆D₆, 391.8 MHz) δ -8.12 (dtd, *J* = 73.8 Hz, 29.3 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru-*H*), -6.21 (tdd, *J* = 30.4 Hz, 16.2 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru-*H*), 1.88 (s, 9 H, ArCH₃), 1.90 (s, 18 H, ArCH₃), 6.82–6.87 (m, 12 H, Ar*H*), 6.92 (dd, *J* = 7.4 Hz, 7.4 Hz, 6 H, Ar*H*), 7.21–7.25 (m, 3 H, Ar*H*), 7.36 (ddd, *J* = 5.9 Hz, 5.9 Hz, 5.9 Hz, 6 H, Ar*H*), 7.52 (d, *J* = 10.2 Hz, 3 H, Ar*H*), 7.56 (dd, *J* = 5.9 Hz, 5.9 Hz, 6 H, Ar*H*); ³¹P NMR (C₆D₆, 158.6 MHz) δ 46.1, 57.6; IR (KBr) 3048 w, 2917 m, 2361 s, 2341 s, 1939 s, 1869 w, 1844 w, 1829 w, 1793 w, 1772 w, 1749 w, 1734 m, 1717 m, 1700 m, 1684 m, 1672 w, 1652 m, 1636 w, 1617 w, 1591 m, 1576 w, 1558 m, 1541 m, 1521 w, 1507 m, 1476 s, 1457 m, 1437 m, 1419 m, 1398 m, 1339 w, 1307 w, 1267 w, 1172 w, 1105 s, 852 w, 777 s, 721 w, 696 s, 669 m, 553 s cm⁻¹. Anal. Calcd for C₆₄H₆₅OP₃Ru: C, 73.62; H, 6.27. Found: C, 73.61; H, 6.27.

RuH₂(CO){P(4-MeOC₆H₄)₃}₃ (20d) (Table 4.3, Entry 6)

To the solution of RuHCl(CO){P(4-MeOC₆H₄)₃}₃ (**19d**) (366.8 mg, 0.3 mmol) and tri(4-methoxyphenyl)phosphine (352.4 mg, 1 mmol) in 10 mL of methanol was added a pellet of potassium hydroxide (85% content, 98 mg, 1.5 mmol). The mixture was heated under reflux for 5 hours and allowed to cool at rt. The precipitate was collected by filtration and washed successively with methanol (10 mL), deionized water (20 mL), methanol (20 mL), and hot hexane (80 mL) and dried *in vacuo* afforded RuH₂(CO){P(4-MeOC₆H₄)₃}₃ (**20d**) (285.6 mg, 80%) as cream powder, which was recrystallized from dichloromethane/ethanol to form single crystals suitable for X-ray

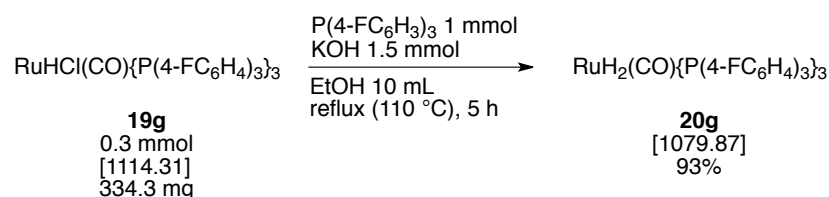
diffraction analysis. M.p. 159–160 °C (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ -8.11 (dtd, $J = 75.2$ Hz, 29.0 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru- H), -6.22 (tdd, $J = 30.6$ Hz, 16.3 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru- H), 3.25 (s, 18 H, ArOCH₃), 3.29 (s, 9 H, ArOCH₃), 6.56 (dd, $J = 9.0$ Hz, 1.2 Hz, 6 H, Ar H), 6.65 (d, $J = 9.0$ Hz, 12 H, Ar H), 7.44 (dd, $J = 9.0$ Hz, 9.0 Hz, 6 H, Ar H), 7.60 (ddd, $J = 9.0$ Hz, 4.7 Hz, 4.7 Hz, 12 H, Ar H); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 158.6 MHz) δ 41.9, 53.2; IR (KBr) 3064 w, 3000 m, 2942 m, 2903 m, 2834 s, 2532 w, 2389 w, 2046 w, 1929 s, 1594 s, 1568 s, 1498 s, 1461 s, 1441 s, 1401 m, 1284 s, 1251 s, 1179 s, 1092 s, 1031 s, 827 s, 798 s, 717 m, 675 w, 641 m, 613 m, 537 s, 504 s cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{65}\text{O}_{10}\text{P}_3\text{Ru}$: C, 64.69; H, 5.51. Found: C, 64.57; H, 5.51.

$\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-EtC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20f**) (Table 4.3, Entry 7)



To the solution of $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-EtC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19f**) (361.5 mg, 0.3 mmol) and tri(4-ethylphenyl)phosphine (346.5 mg, 1 mmol) in 10 mL of 2-propanol was added a pellet of potassium hydroxide (85% content, 98 mg, 1.5 mmol). The mixture was heated under reflux for 12 hours and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with methanol (10 mL), deionized water (10 mL), and methanol (20 mL) and dried *in vacuo* afforded $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-EtC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20f**) (137.1 mg, 39%) as colorless powder. M.p. 130–131 °C (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ -8.16 (dtd, $J = 74.4$ Hz, 28.6 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru- H), -6.29 (tdd, $J = 30.8$ Hz, 15.5 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru- H), 1.05 (t, $J = 7.8$ Hz, 18 H, ArCH₂CH₃), 1.11 (t, $J = 7.8$ Hz, 9 H, ArCH₂CH₃), 2.36–2.46 (m, 18 H, ArCH₂CH₃), 6.79 (d, $J = 7.8$ Hz, 6 H, Ar H), 6.86 (d, $J = 7.8$ Hz, 12 H, Ar H), 7.38 (dd, $J = 7.8$ Hz, 7.8 Hz, 6 H, Ar H), 7.54–7.59 (m, 12 H, Ar H); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 158.6 MHz) δ 43.5, 55.6; IR (KBr) 3017 w, 2964 s, 2930 m, 2871 m, 1933 s, 1599 w, 1557 w, 1497 m, 1456 m, 1401 m, 1276 w, 1189 m, 1090 m, 1061 m, 1018 m, 966 w, 824 s, 779 m, 706 w, 641 m, 624 m, 610 m, 541 s, 474 m cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{73}\text{H}_{83}\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$: C, 74.91; H, 7.15. Found: C, 74.79; H, 7.05.

$\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20g**) (Table 4.3, Entry 8)

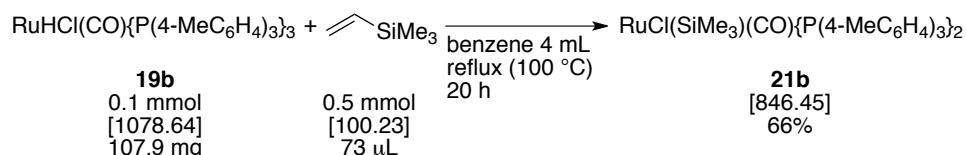


To the solution of $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19g**) (334.3 mg, 0.3 mmol) and tri(4-fluorophenyl)phosphine (316.3 mg, 1 mmol) in 10 mL of ethanol was added a pellet of potassium hydroxide (85% content, 98 mg, 1.5 mmol). The mixture was heated under reflux for 5 hours and allowed to cool at 0 °C. The precipitate was collected by filtration and washed successively with ethanol (10 mL), deionized water (10 mL), ethanol (20 mL), and hexane (40 mL) and dried *in vacuo* afforded $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20g**) (302.6 mg, 93%) as colorless powder, which was recrystallized from dichloromethane/ethanol to form single crystals suitable for X-ray diffraction analysis. M.p. 174–175 °C (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ -8.62 (dtd, $J = 75.2$ Hz, 28.8 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru- H), -6.82 (tdd, $J = 30.1$ Hz, 16.4 Hz, 6.3 Hz, 1 H, Ru- H), 6.51 (ddd, $J = 8.8$ Hz, 8.8 Hz, 0.8 Hz, 6 H, Ar H), 6.61 (dd, $J = 8.6$ Hz, 8.6 Hz, 12 H, Ar H), 6.99 (ddd, $J = 8.8$ Hz, 8.8 Hz, 5.5 Hz, 6 H, Ar H), 7.12–7.20 (overlapped with signal of residual benzene, 12 H, Ar H); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 158.6 MHz) δ 43.6, 55.0; ^{19}F NMR (C_6D_6 , 368.6 MHz) δ -111.7, -110.9; IR (KBr) 3067 m, 2553 w, 2360 s, 2341 s, 1929 s, 1899 s, 1844 w, 1829 w, 1792 w, 1772 w, 1749 w, 1734 w, 1717 w, 1700 m, 1684 w, 1671 w, 1652 m, 1636 w, 1617 w, 1588 s, 1559 m, 1541 m, 1494 s, 1436 w, 1419 w, 1393 s, 1363 w, 1301 m, 1270 m, 1236 s, 1162 s, 1087 s, 1015 s, 941 w, 829 s, 775 m, 747 m, 711 s, 669 m, 636 m, 607 m, 525 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{38}\text{F}_9\text{OP}_3\text{Ru}$: C, 61.17; H, 3.55. Found: C, 61.32; H, 3.59.

Spectroscopic data of **20g** are in good agreement with those reported in literature.^{44a}

4.3. Synthesis of $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})(\text{PAr}_3)_2$ (**21**)

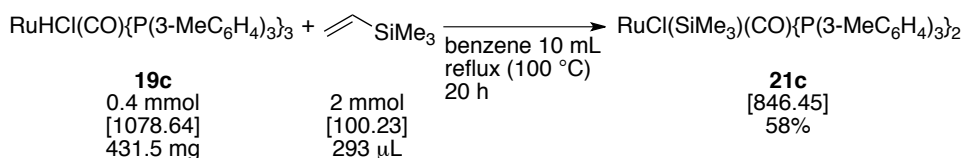
$\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_2$ (**21b**) (Table 4.6, Entry 1)



To the boiling suspension of $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19b**) (107.9 mg, 0.1 mmol) in 4 mL of benzene were added vinyltrimethylsilane (73 μL , 0.5 mmol), and the mixture was heated under reflux for 20 hours to give a yellow solution. Evaporation of the excess solvent under reduced pressure, followed by addition of hexane (5 mL), gave a yellow precipitate. The precipitate was collected by filtration and washed with hexane (5 mL) and dried *in vacuo* afforded $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_2$ (**21b**) (55.6 mg, 66%) as yellow powder. M.p. 169–170 °C (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ 0.76 (s, 9 H, SiMe_3), 2.00 (s, 18 H, ArMe), 6.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 12 H, Ar H), 7.90 (ddd, $J = 7.8$ Hz, 5.1 Hz, 5.1 Hz, 12 H, Ar H); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 158.6 MHz) δ 34.1; IR (KBr) 3021 w, 2947 w, 2920 w, 2869 w, 1906 s, 1599 w, 1562 w, 1499 m, 1447 w, 1396 w, 1310 w, 1233 w, 1191 m, 1093 m, 1038 w, 1020 w, 830 m, 805 m, 736 w, 709 w, 662 w, 645 w,

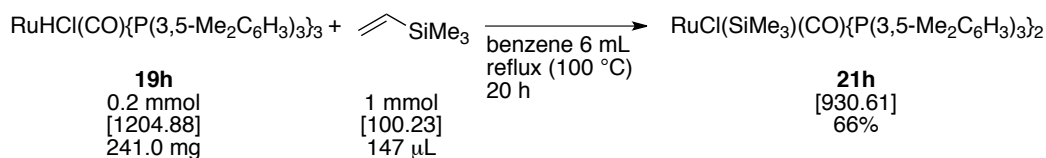
630 m, 609 w, 517 m cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{ClOP}_2\text{RuSi}$: C, 65.27; H, 6.07. Found: C, 63.94; H, 6.02.

$\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_2$ (21c**) (Table 4.6, Entry 2)**



To the boiling suspension of $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**) (431.5 mg, 0.4 mmol) in 10 mL of benzene were added vinyltrimethylsilane (293 μL , 2 mmol), and the mixture was heated under reflux for 20 hours to give a yellow solution. Evaporation of the excess solvent under reduced pressure, followed by addition of hexane (10 mL) at -78°C , gave a yellow precipitate. The precipitate was collected by filtration and washed with hexane (10 mL) and dried *in vacuo* afforded $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_2$ (**21c**) (196.6 mg, 58%) as yellow powder. M.p. $68\text{--}69^\circ\text{C}$ (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 400.1 MHz) δ 0.73 (s, 9 H, SiMe_3), 2.02 (s, 18 H, ArMe), 6.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 6 H, ArH), 7.06 (dd, $J = 7.6$ Hz, 7.6 Hz, 6 H, ArH), 7.75 (dd, $J = 11.6$ Hz, 5.2 Hz, 6 H, ArH), 7.94 (dd, $J = 5.2$ Hz, 5.2 Hz, 6 H, ArH); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 161.9 MHz) δ 35.5; IR (KBr) 3048 m, 2963 m, 2919 m, 1909 s, 1694 w, 1591 m, 1520 w, 1477 m, 1448 m, 1402 m, 1308 w, 1261 m, 1231 m, 1191 w, 1174 m, 1106 s, 1037 m, 998 m, 885 w, 830 s, 779 s, 735 w, 695 s, 662 w, 620 w, 600 w, 550 m cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{ClOP}_2\text{RuSi}$: C, 65.27; H, 6.07. Found: C, 65.91; H, 6.20.

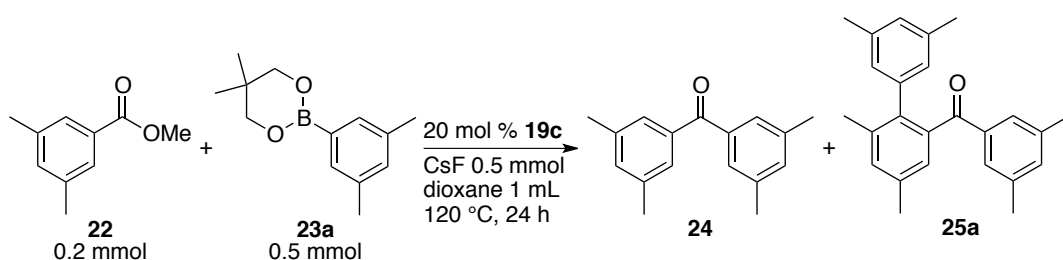
$\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})\{\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\}_2$ (21h**) (Table 4.6, Entry 3)**



To the boiling suspension of $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\}_3$ (**19h**) (241.0 mg, 0.2 mmol) in 6 mL of benzene were added vinyltrimethylsilane (147 μL , 1 mmol), and the mixture was heated under reflux for 20 hours to give a yellow solution. Evaporation of the excess solvent under reduced pressure, followed by addition of hexane (6 mL) at -78°C , gave a yellow precipitate. The precipitate was collected by filtration and washed with hexane (4 mL) and dried *in vacuo* afforded $\text{RuCl}(\text{SiMe}_3)(\text{CO})\{\text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\}_2$ (**21h**) (122.9 mg, 66%) as yellow powder. M.p. $168\text{--}169^\circ\text{C}$ (decomp.). ^1H NMR (C_6D_6 , 391.8 MHz) δ 0.87 (s, 9 H, SiMe_3), 2.04 (s, 36 H, ArMe), 6.76 (s, 6 H, ArH), 7.79 (dd, $J = 5.1$ Hz, 5.1 Hz, 12 H, ArH); ^{31}P NMR (C_6D_6 , 158.6 MHz) δ 35.7; IR (KBr) 3024 m, 2948 m, 2918 m, 2860 m, 2730 w, 2360 w, 2049 w, 1913 s, 1893 s, 1787 w, 1747 w, 1599 m, 1583 m, 1466 m, 1414m, 1377 w, 1265 w, 1233 w, 1169 w, 1129 m, 1038 w, 994 w, 833 s, 736 w,

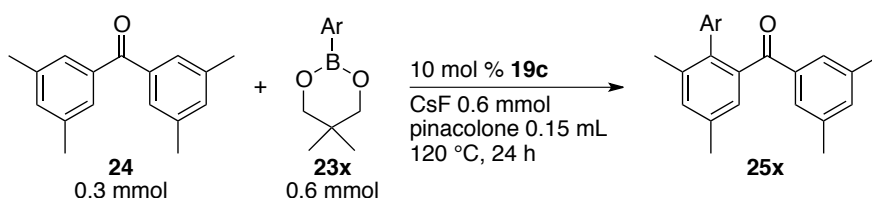
692 s, 670 w, 621 w, 603 w, 563 s, 541 w, 517 w cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{ClOP}_2\text{RuSi}$: C, 67.11; H, 6.82. Found: C, 67.39; H, 6.97.

4.4. General Procedure for Ruthenium-Catalyzed Coupling of Methylbenzoate **22** with Arylboronates



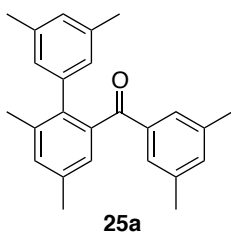
In a glovebox, methyl 3,5-dimethylbenzoate (**22**) (32.8 mg, 0.2 mmol), arylboronate **23a** (109.1 mg, 0.5 mmol), and $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**) (43.1 mg, 0.04 mmol) were placed in a 6 mL screw cap tube, and then CsF (76.0 mg, 0.5 mmol) and 1,4-dioxane (1 mL) were added in that order. The mixture was heated at 120 °C for 24 h. The resulting mixture was diluted with methanol (2 mL) and dichloromethane (2 mL), and analyzed by GC and GC-MS.

4.5. General Procedure A for Ruthenium-Catalyzed C–H Arylation with Arylboronates



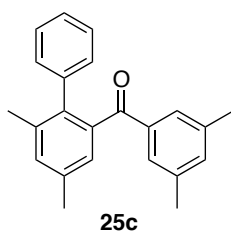
In a glovebox, 3,3',5,5'-tetramethylbenzophenone (**24**) (71.5 mg, 0.3 mmol), arylboronate **23x** (0.6 mmol), and $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**) (32.4 mg, 0.03 mmol) were placed in a 6 mL screw cap tube, and then CsF (91.1 mg, 0.6 mmol) and pinacolone (0.15 mL) were added in that order. The mixture was heated at 120 °C for 24 h. The resulting mixture was diluted with methanol (2 mL) and dichloromethane (2 mL), and analyzed by GC and GC-MS. After removal of the volatile materials by rotary evaporation, the arylation product **25x** was isolated by silica gel column chromatography, followed by Kugelrohr distillation in some cases.

3, 3', 5, 5'-Tetramethyl-2-(3,5-dimethylphenyl)benzophenone (25a)



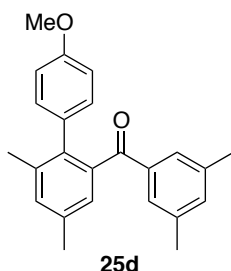
General procedure A was followed with **23a** (130.9 mg). Column chromatography (200:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **25a** as yellow oil (65% GC yield; 49.2 mg, 48% isolated yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 391.8 MHz) δ 2.15 (s, 6 H, ArCH_3), 2.18 (s, 3 H, ArCH_3), 2.24 (s, 6 H, ArCH_3), 2.40 (s, 3 H, ArCH_3), 6.64 (s, 2 H, ArH), 6.71 (s, 1 H, ArH), 7.01 (s, 1 H, ArH), 7.10 (s, 1 H, ArH), 7.15 (s, 2 H, ArH), 7.22 (s, 1 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 98.5 MHz) δ 20.40, 20.41, 21.00, 21.10, 126.02, 127.43, 127.82, 128.21, 132.53, 133.81, 136.26, 136.28, 136.90, 137.18, 137.54, 138.04, 138.72, 140.44, 199.74; IR (NaCl) 2918 s, 2862 s, 2734 w, 2247 w, 1781 w, 1667 s, 1603 s, 1448 s, 1380 m, 1319 s, 1269 w, 1238 w, 1205 w, 1179 s, 1145 m, 1066 m, 1038 m, 976 w, 945 w, 911 m, 852 s, 781 s, 729 s, 708 s, 680 m cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NaO}$) m/z 365.1881. Found 365.1872.

3, 3', 5, 5'-Tetramethyl-2-phenylbenzophenone (25c)



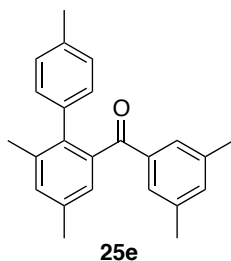
General procedure A was followed with **23c** (114.0 mg). Column chromatography (200:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **25c** as colorless powder (69% GC yield; 58.8 mg, 62% isolated yield). M.p. 105–106 °C. ^1H NMR (CDCl_3 , 391.8 MHz) δ 2.22 (s, 3 H, ArCH_3), 2.30 (s, 6 H, ArCH_3), 2.46 (s, 3 H, ArCH_3), 7.09–7.31 (m, 10 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 20.37, 21.01, 21.03, 125.90, 126.71, 127.61, 127.66, 129.83, 132.47, 134.24, 136.41, 136.46, 137.21, 137.41, 137.81, 138.90, 140.42, 199.35; IR (KBr) 2972 m, 2951 s, 2916 s, 2859 m, 2732 w, 2002 w, 1939 w, 1811 w, 1782 w, 1652 s, 1602 s, 1578 m, 1563 m, 1496 m, 1466 s, 1442 s, 1403 m, 1379 m, 1320 s, 1283 m, 1240 s, 1180 s, 1149 s, 1069 m, 1039 m, 1008 m, 978 m, 945 m, 922 m, 913 m, 874 s, 853 m, 788 m, 774 s, 754 s cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NaO}$) m/z 337.1568. Found 337.1553.

3, 3', 5, 5'-Tetramethyl-2-(4-methoxyphenyl)benzophenone (25d)



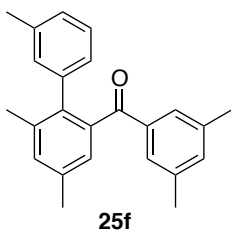
General procedure A was followed with **23d** (132.0 mg). Column chromatography (30:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **25d** as yellow oil (46% GC yield; 46.5 mg, 45% isolated yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 400.1 MHz) δ 2.17 (s, 3 H, ArCH₃), 2.25 (s, 6 H, ArCH₃), 2.39 (s, 3 H, ArCH₃), 3.72 (s, 3 H, ArOCH₃), 6.71 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H, ArH), 6.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H, ArH), 7.05–7.07 (m, 2 H, ArH), 7.21–7.23 (m, 3 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 20.36, 20.97, 21.02, 55.04, 113.16, 125.76, 127.56, 130.90, 131.17, 132.38, 134.25, 136.25, 136.72, 136.79, 137.42, 137.83, 140.66, 158.25, 199.55; IR (NaCl) 3006 m, 2954 m, 2920 m, 2862 w, 2835 w, 1666 s, 1607 s, 1517 s, 1466 s, 1441 m, 1381 w, 1320 s, 1292 m, 1245 s, 1179 s, 1146 m, 1108 w, 1039 m, 864 w, 833 m, 782 m, 760 m, 733 m cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2$) m/z 345.1855. Found 345.1856.

3, 3', 5, 5'-Tetramethyl-2-(4-methylphenyl)benzophenone (25e)



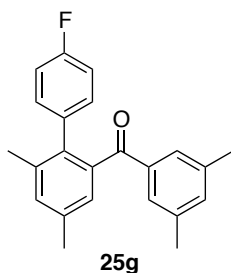
General procedure A was followed with **23e** (122.4 mg). Column chromatography (200:1 hexane/EtOAc) afforded **25e** as colorless oil (63% GC yield; 59.0 mg, 60% isolated yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 400.1 MHz) δ 2.17 (s, 3 H, ArCH₃), 2.25 (s, 3 H, ArCH₃), 2.26 (s, 6 H, ArCH₃), 2.39 (s, 3 H, ArCH₃), 6.93–7.00 (m, 4 H, ArH), 7.06 (s, 2 H, ArH), 7.22 (s, 3 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 20.39, 20.99, 21.05, 21.09, 125.81, 127.64, 128.43, 129.63, 132.39, 134.20, 135.88, 136.19, 136.21, 136.59, 137.30, 137.43, 137.91, 140.47, 199.41; IR (NaCl) 3016 s, 2951 s, 2920 s, 2864 w, 2734 m, 1667 s, 1604 s, 1514 w, 1467 s, 1445 s, 1381 m, 1320 s, 1236 m, 1181 s, 1146 s, 1110 w, 1069 w, 1039 w, 1006 w, 976 w, 863 s, 820 s, 781 s, 758 s, 730 s cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NaO}$) m/z 351.1725. Found 351.1722.

3, 3', 5, 5'-Tetramethyl-2-(3-methylphenyl)benzophenone (25f)



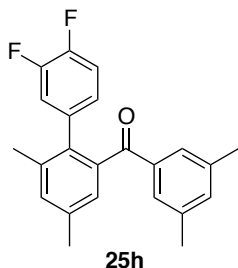
General procedure A was followed with **23f** (122.4 mg). Column chromatography (200:1 hexane/EtOAc) afforded **25f** as colorless oil (61% GC yield; 48.9 mg, 50% isolated yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 400.1 MHz) δ 2.17 (s, 3 H, ArCH_3), 2.20 (s, 3 H, ArCH_3), 2.24 (s, 6 H, ArCH_3), 2.40 (s, 3 H, ArCH_3), 6.83–6.92 (m, 3 H, ArH), 7.01–7.05 (m, 2 H, ArH), 7.09 (s, 1 H, ArH), 7.18 (s, 2 H, ArH), 7.23 (s, 1 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 20.37, 20.99, 21.00, 21.23, 125.94, 126.89, 127.39, 127.52, 130.68, 132.48, 134.03, 136.34, 136.36, 137.04, 137.30, 137.37, 137.93, 138.792, 138.794, 140.43, 199.52; IR (NaCl) 3014 w, 2954 w, 2919 m, 2863 w, 1667 s, 1604 m, 1457 w, 1380 w, 1319 s, 1238 w, 1178 m, 1145 w, 1038 w, 864 w, 778 m, 759 w, 728 w, 707 m, 668 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NaO}$) m/z 351.1725. Found 351.1706.

3, 3', 5, 5'-Tetramethyl-2-(4-fluorophenyl)benzophenone (25g)



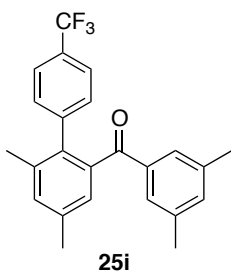
General procedure A was followed with **23g** (124.8 mg). Column chromatography (200:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **25g** as colorless oil (72% GC yield; 58.8 mg, 59% isolated yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 391.8 MHz) δ 2.15 (s, 3 H, ArCH_3), 2.26 (s, 6 H, ArCH_3), 2.40 (s, 3 H, ArCH_3), 6.84–6.89 (m, 2 H, ArH), 7.01–7.04 (m, 2 H, ArH), 7.07–7.08 (m, 2 H, ArH), 7.19 (s, 2 H, ArH), 7.23 (s, 1 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 98.5 MHz) δ 20.34, 21.02, 21.04, 114.68 (d, $J_{\text{C-F}} = 20.6$ Hz), 125.93, 127.55, 131.39 (d, $J_{\text{C-F}} = 7.5$ Hz), 132.52, 134.44, 134.77, 136.11, 136.55, 136.73, 137.58, 137.75, 140.50, 161.69 (d, $J_{\text{C-F}} = 246.2$ Hz), 199.27; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 368.6 MHz) δ -115.68; IR (NaCl) 2921 w, 1667 s, 1603 m, 1510 m, 1469 w, 1383 w, 1320 s, 1222 m, 1180 m, 1158 w, 1146 w, 1093 w, 1069 w, 1007 w, 864 w, 837 m, 815 w, 782 m, 763 w, 731 w, 680 cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{FNaO}$) m/z 355.1474. Found 355.1480.

3, 3', 5, 5'-Tetramethyl-2-(3,4-difluorophenyl)benzophenone (25h)



General procedure A was followed with **23h** (135.6 mg). Column chromatography (200:1 hexane/EtOAc) afforded **25h** as colorless oil (48% GC yield; 37.8 mg, 36% isolated yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 400.1 MHz) δ 2.15 (s, 3 H, ArCH₃), 2.27 (s, 6 H, ArCH₃), 2.40 (s, 3 H, ArCH₃), 6.76–6.80 (m, 1 H, ArH), 6.86–6.91 (m, 1 H, ArH), 6.93–7.00 (m, 1 H, ArH), 7.08 (s, 1 H, ArH), 7.10 (s, 1 H, ArH), 7.20 (s, 2 H, ArH), 7.23 (s, 1 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 20.26, 21.01, 21.04, 116.62 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 16.6 Hz), 118.86 (d, $J_{\text{C-F}}$ = 17.3 Hz), 126.06 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 6.5 Hz, 4.1 Hz), 126.12, 127.55, 132.67, 134.62, 135.12, 135.86 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 5.7 Hz, 4.1 Hz), 136.42, 137.18, 137.65, 137.74, 140.29, 149.29 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 246.9 Hz, 12.4 Hz), 149.56 (dd, $J_{\text{C-F}}$ = 248.6 Hz, 12.4 Hz), 198.86; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 368.6 MHz) δ -140.62, -138.76; IR (NaCl) 2922 w, 1666 s, 1604 s, 1520 s, 1471 m, 1444 m, 1414 w, 1382 w, 1320 s, 1302 m, 1263 m, 1222 w, 1190 m, 1175 m, 1142 w, 1117 m, 1069 w, 1039 w, 977 w, 899 w, 865 m, 822 w, 786 m, 770 m, 729 m, 711 w, 681 w, 642 w cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{NaO}$) m/z 373.1380. Found 373.1383.

3, 3', 5, 5'-Tetramethyl-2-{4-(trifluoromethyl)phenyl}benzophenone (25i)



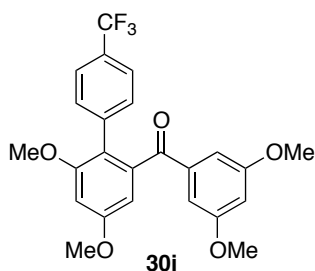
General procedure A was followed with **23i** (154.8 mg). Column chromatography (200:1 hexane/EtOAc) afforded **25i** as yellow oil (79% GC yield; 53.2 mg, 46% isolated yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 400.1 MHz) δ 2.13 (s, 3 H, ArCH₃), 2.25 (s, 6 H, ArCH₃), 2.41 (s, 3 H, ArCH₃), 7.07 (s, 1 H, ArH), 7.12 (s, 1 H, ArH), 7.16 (s, 2 H, ArH), 7.18 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, ArH), 7.25 (s, 1 H, ArH), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz) δ 20.27, 20.97, 21.01, 119.97 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 272.5 Hz), 124.64 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 3.9 Hz), 126.19, 127.44, 128.85 (q, $J_{\text{C-F}}$ = 32.5 Hz), 130.15, 132.74, 134.46, 136.03, 136.24, 137.14, 137.69, 137.96, 140.17, 142.92, 198.98; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 368.6 MHz) δ -62.43; IR (NaCl) 3011 w, 2954 w, 2922 m, 2865 w, 1667 s, 1616 m, 1604 m, 1444 w,

1405 w, 1382 w, 1324 s, 1237 w, 1165 s, 1126 s, 1107 s, 1069 s, 1022 w, 1006 w, 977 w, 864 m, 843 m, 783 m, 760 m, 729 m, 704 w cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{NaO}$) m/z 405.1442. Found 405.1425.

4.6. General Procedure B for Ruthenium-Catalyzed C–H Arylation with Arylboronates

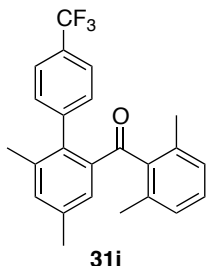
In a glovebox, aromatic ketone (0.3 mmol), arylboronate **23i** (154.8 mg, 0.6 mmol), ruthenium catalyst, and pinacolone were placed in a 6 mL screw cap tube. The mixture was heated at 120 °C for 24 h. The resulting mixture was diluted with methanol (2 mL) and dichloromethane (2 mL), and analyzed by GC and GC-MS. After removal of the volatile materials by rotary evaporation, the arylation product was isolated by silica gel column chromatography and Kugelrohr distillation, followed by GPC in some cases.

3, 3', 5, 5'-Tetramethoxy-2-{4-(trifluoromethyl)phenyl}benzophenone (**30i**)



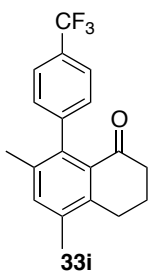
General procedure B was followed with 3,3',5,5'-tetramethoxybenzophenone (**27**) (90.7 mg), $\text{RuHCl}(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**19c**) (32.4 mg, 0.03 mmol) and pinacolone (0.15 mL), except that CsF (91.1 mg, 0.6 mmol) was used as an additive. Column chromatography (10:1 hexane/EtOAc), Kugelrohr distillation, and GPC afforded **30i** as colorless powder (56% GC yield; 68.1 mg, 50% isolated yield). M.p. 111–112 °C. ^1H NMR (CDCl_3 , 391.8 MHz) δ 3.73 (s, 6 H, ArOCH_3), 3.78 (s, 3 H, ArOCH_3), 3.86 (s, 3 H, ArOCH_3), 6.53 (t, $J = 2.4$ Hz, 1 H, ArH), 6.59 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, ArH), 6.67 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, ArH), 6.75 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.28 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.42 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 98.5 MHz) δ 55.51, 55.62, 55.87, 100.53, 104.06, 105.33, 107.71, 120.95, 124.16 (q, $J_{\text{C-F}} = 271.9$ Hz), 124.49 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.7$ Hz), 128.75 (q, $J_{\text{C-F}} = 32.3$ Hz), 131.05, 139.09, 139.42, 141.65, 157.53, 160.12, 160.40, 197.48; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 368.6 MHz) δ -62.45; IR (NaCl) 3006 w, 2941 w, 2841 w, 1671 m, 1601 s, 1460 m, 1427 m, 1404 w, 1325 s, 1298 m, 1206 s, 1158 s, 1123 m, 1064 m, 1009 m, 928 w, 845 m, 779 w, 745 w, 708 w cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{NaO}_5$) m/z 469.1239. Found 469.1209.

2, 3', 5', 6-Tetramethyl-2'-{4-(trifluoromethyl)phenyl}benzophenone (31i)



General procedure B was followed with 2,3',5',6-tetramethylbenzophenone (**29**) (71.5 mg), $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20c**) (62.7 mg, 0.06 mmol) and pinacolone (0.15 mL). Column chromatography (200:1 hexane/EtOAc), GPC, and Kugelrohr distillation afforded **31i** as yellow oil (51% GC yield; 42.4 mg, 37% isolated yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 391.8 MHz) δ 1.99 (s, 3 H, ArCH₃), 2.05 (s, 6 H, ArCH₃), 2.36 (s, 3 H, ArCH₃), 6.87 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, ArH), 7.08 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H, ArH), 7.15 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.28–7.29 (m, 2 H, ArH), 7.51 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 98.5 MHz) δ 20.12, 20.45, 20.98, 124.24 (q, $J_{\text{C-F}} = 272.1$ Hz), 124.68 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.7$ Hz), 127.79, 128.65 (q, $J_{\text{C-F}} = 32.9$ Hz), 128.89, 128.92, 132.51, 132.64, 134.48, 134.95, 137.33, 137.60, 137.84, 140.36, 143.89, 201.06; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 368.6 MHz) δ -62.40; IR (NaCl) 2959 m, 2925 m, 2863 w, 1671 s, 1617 m, 1465 m, 1406 m, 1381 w, 1325 s, 1300 s, 1238 m, 1212 m, 1164 s, 1125 s, 1107 s, 1068 s, 1024 m, 1005 w, 974 w, 869 w, 843 m, 821 m, 771 m, 703 m cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{NaO}$) m/z 405.1442. Found 405.1398.

5,7-Dimethyl-8-{4-(trifluoromethyl)phenyl}-1-tetralone (33i)



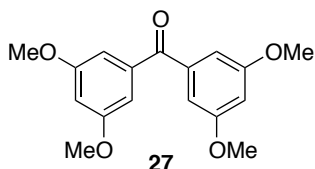
General procedure B was followed with 5,7-dimethyl-1-tetralone (**32**) (52.3 mg), $\text{RuH}_2(\text{CO})\{\text{P}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\}_3$ (**20c**) (62.7 mg, 0.06 mmol) and pinacolone (0.3 mL). Column chromatography (100:1 hexane/EtOAc) and Kugelrohr distillation afforded **33i** as colorless powder (34% GC yield; 23.7 mg, 25% isolated yield). M.p. 112–113 °C. ^1H NMR (CDCl_3 , 399.7 MHz) δ 1.93 (s, 3 H, ArCH₃), 2.13 (tt, $J = 6.4$ Hz, 6.4 Hz, 2 H, CH₂), 2.35 (s, 3 H, ArCH₃), 2.53 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H, C(O)CH₂), 2.90 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H, ArCH₂), 7.16 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, ArH), 7.29 (s, 1 H, ArH), 7.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 98.5 MHz) δ 19.69, 20.20, 22.46, 27.00, 40.19, 124.50 (q, $J_{\text{C-F}} = 272.5$ Hz), 125.00 (q, $J_{\text{C-F}} = 3.7$ Hz), 128.10 (q, $J_{\text{C-F}} = 32.0$ Hz), 128.25, 131.18, 134.84, 135.96, 135.98, 138.95, 141.17, 146.46, 199.18; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 368.6 MHz) δ

-62.02; IR (NaCl) 2946 w, 2866 w, 2363 w, 1686 m, 1616 w, 1558 w, 1466 w, 1406 w, 1382 w, 1324 s, 1284 w, 1161 m, 1121 s, 1066 m, 018 w, 932 w, 887 w, 840 w, 795 w, 742 w, 689 w, 668 w, 614 w cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{NaO}$) m/z 341.1129. Found 341.1126.

4.7. General Procedure for Synthesis of Banzophenones

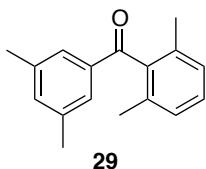
To the mixture of arylboronic acid (1 equiv), Cs_2CO_3 (2.5 equiv), and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.05 equiv) in toluene, benzoyl chloride (2 equiv) was added dropwise. After the completion of addition, the mixture was heated under reflux for 12 h. A saturated aqueous solution of K_2CO_3 was added to the reaction mixture, which was then extracted three times with EtOAc. The combined organic layers were washed with brine and dried over Na_2SO_4 . After removal of volatile materials by rotary evaporation, the crude materials was purified by silica gel column chromatography and recrystallization.

3, 3', 5, 5'-tetramethoxybenzophenone (27)



General procedure was followed with 3,5-dimethoxyphenylboronic acid (2.2 g, 12 mmol) and 3,5-dimethoxybenzoyl chloride (4.8 g, 24 mmol). Column chromatography (10:1 hexane/EtOAc) and recrystallization from hexane/EtOAc afforded **27** as colorless crystals (2.72 g, 75%). ^1H NMR (CDCl_3 , 399.7 MHz) δ 3.82 (s, 12 H, ArCH_3), 6.67 (t, $J = 2.4$ Hz, 2 H, ArH), 6.93 (d, $J = 2.4$ Hz, 4 H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz) δ 55.60, 104.87, 107.82, 139.35, 160.50, 195.97; IR (KBr) 2961 m, 2934 m, 2831 m, 1661 s, 1599 s, 1458 s, 1416 s, 1345 s, 1307 s, 1202 s, 1154 s, 1067 s, 1049 s, 1006 s, 927 m, 874 m, 859 w, 830 s, 754 s, 667 w, 646 w, 539 w cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Na}_1\text{O}_5$) m/z 325.1052. Found 325.1030.

2, 3', 5', 6-tetramethylbenzophenone (29)



General procedure was followed with 2,6-dimethylphenylboronic acid (1.5 g, 10 mmol) and 3,5-dimethylbenzoyl chloride (3.4 g, 20 mmol). Column chromatography (100:1 hexane/EtOAc) and recrystallization from hexane afforded **29** as colorless solid (1.25 g, 52%). ^1H NMR (CDCl_3 , 391.8 MHz) δ 2.12 (s, 6 H, ArCH_3), 2.33 (s, 6 H, ArCH_3), 7.08 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H, ArH), 7.22-7.26 (m, 2

H, *ArH*), 7.41 (s, 2 H, *ArH*); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 98.5 MHz) δ 19.40, 21.18, 127.10, 127.49, 128.55, 134.12, 135.48, 137.10, 138.55, 139.99, 200.92; IR (KBr) 2919 w, 2863 w, 1665 s, 1596 m, 1460 m, 1382 w, 1309 s, 1227 m, 1164 w, 1132 m, 1032 w, 967 w, 945 w, 868 w, 823 w, 776 m, 757 w, 720 m, 677 w, 563 w cm^{-1} . HRMS (ESI) calcd for $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Na}_1\text{O}_1$) m/z 261.1255. Found 261.1258.

4.8. X-ray Crystallographic Data⁵⁵

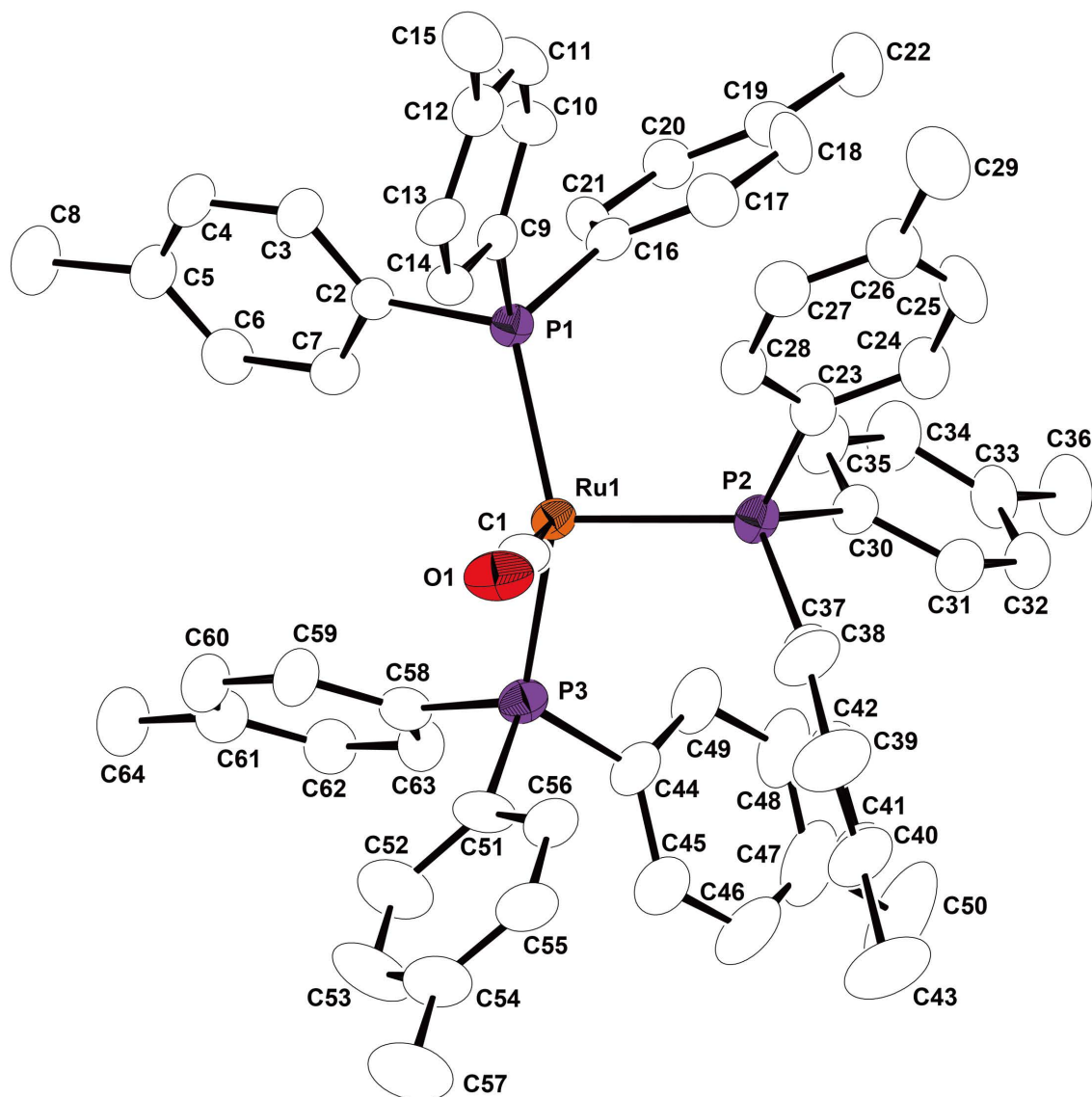


Figure S4.1. ORTEP drawing of complex **20b** (50% probability ellipsoids). Hydrogen atoms and a ethanol molecule contained in the unit cell are omitted for clarity.

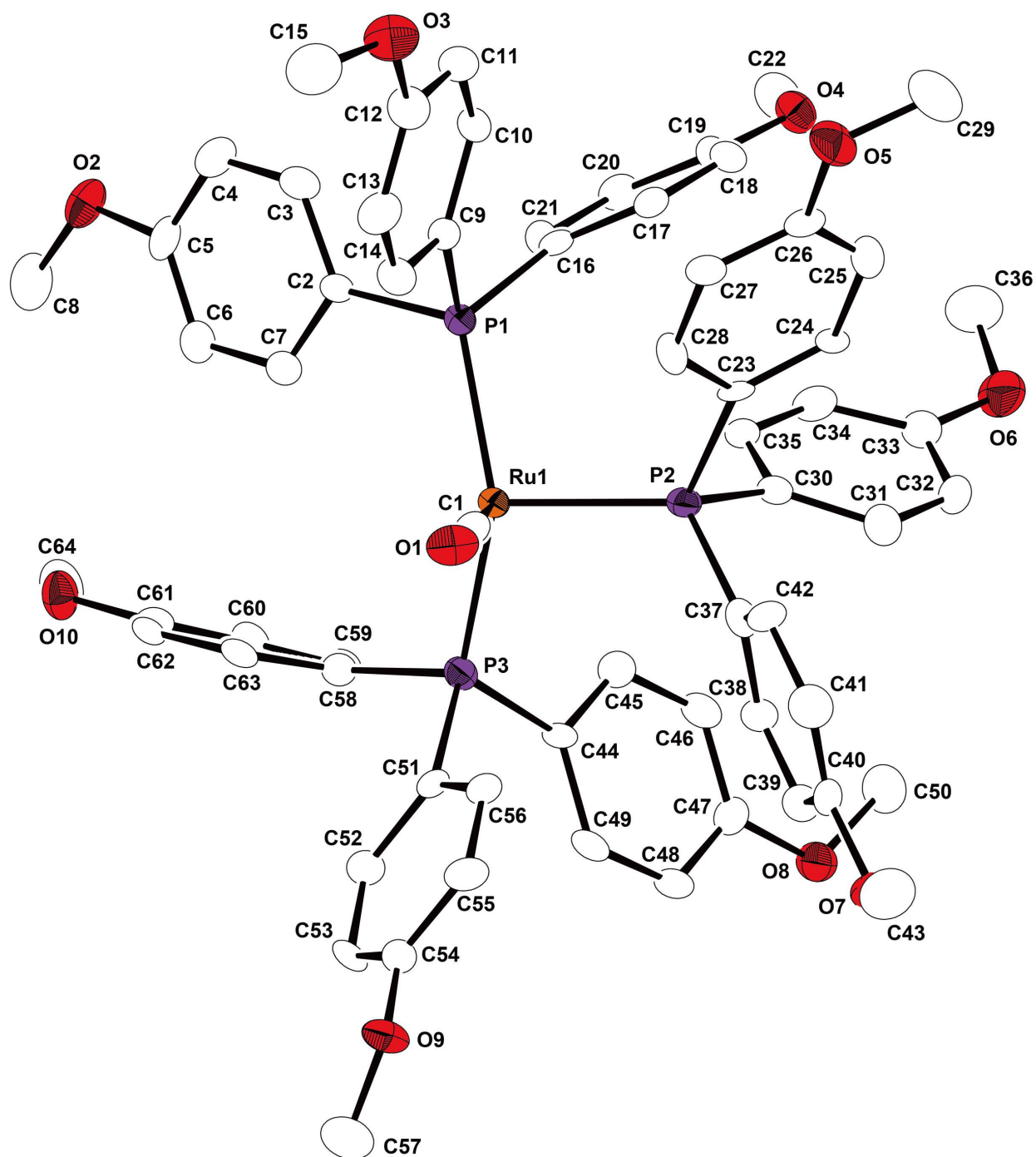


Figure S4.2. ORTEP drawing of complex **20d** (50% probability ellipsoids). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

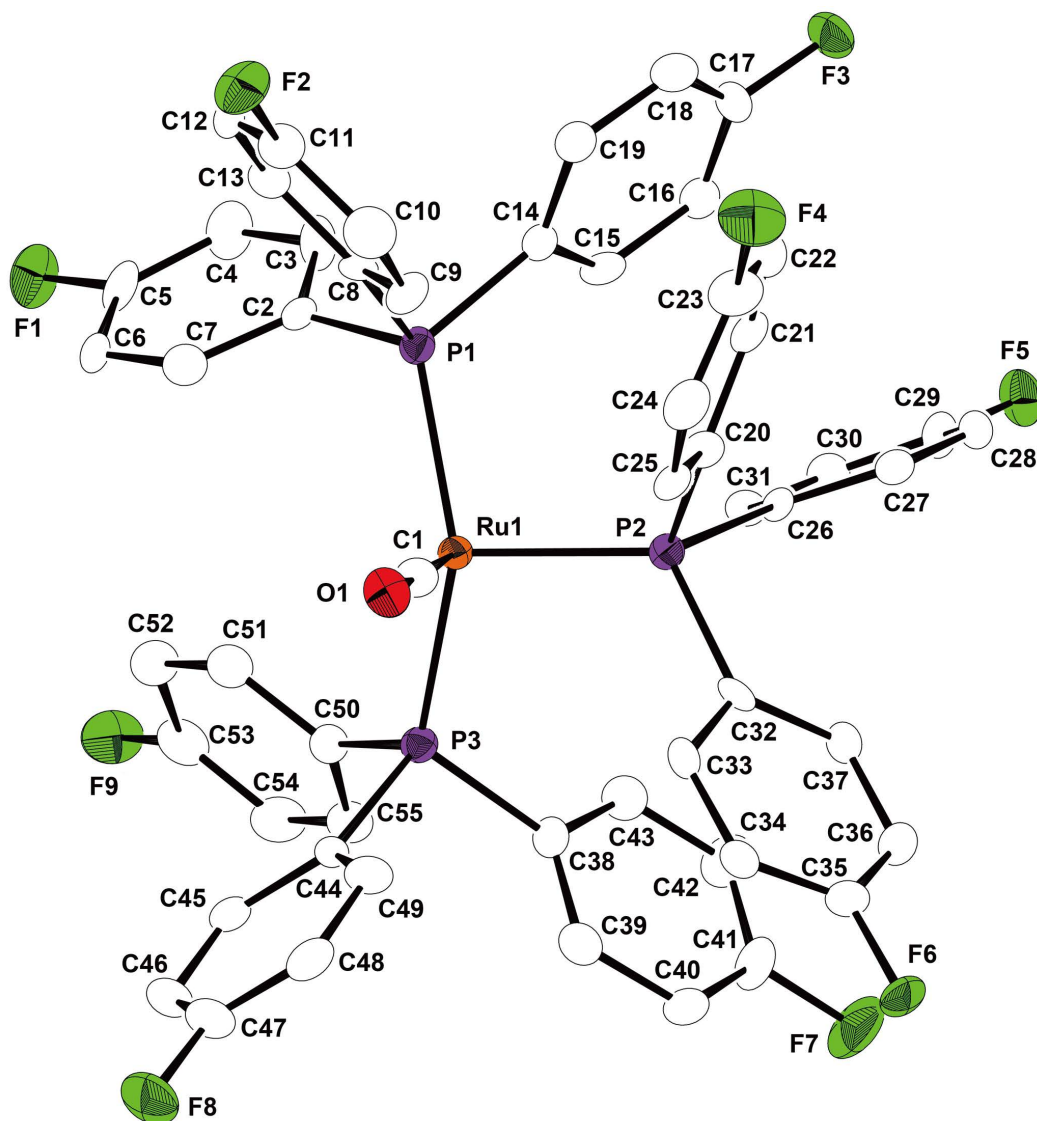


Figure S4.3. ORTEP drawing of complex **20g** (50% probability ellipsoids). Hydrogen atoms are omitted for clarity.

Table S4.1. Crystal data and structure refinement for **20b**, **20d**, and **20g**.

	20b	20d	20g
Empirical formula	C ₆₄ H ₆₅ OP ₃ Ru ·0.5 C ₂ H ₆ O	C ₆₄ H ₆₅ O ₁₀ P ₃ Ru	C ₅₅ H ₃₈ F ₉ OP ₃ Ru
Formula weight	1067.17	1188.14	1079.83
Temperature	103(2) K	103(2) K	103(2) K
Crystal color, habit	Colorless, Platelet	Colorless, Platelet	Colorless, Platelet
Crystal dimensions	0.40 × 0.20 × 0.10 mm	0.20 × 0.20 × 0.10 mm	0.30 × 0.10 × 0.10 mm
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	43.406(2)	12.5915(16)	18.3564(15)
<i>b</i> (Å)	13.9274(6)	14.542(2)	10.4578(8)
<i>c</i> (Å)	20.4289(8)	16.172(2)	25.427(2)
α (°)	90	86.893(4)	90
β (°)	109.5734(13)	73.638(4)	110.8694(17)
γ (°)	90	84.811(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	11636.2(9)	2828.4(7)	4561.0(7)
<i>Z</i>	8	2	4
Density (calculated)	1.218 mg/mm ³	1.395 mg/mm ³	1.573 mg/mm ³
<i>F</i> (000)	4472	1236	2184
Absorption coefficient	0.392 mm ⁻¹	0.422 mm ⁻¹	0.528 mm ⁻¹
Theta range for data collection	3.029 to 25.000°	3.017 to 24.999°	3.072 to 24.997°
Reflections collected	43666	21321	34608
Independent reflections	10218 [<i>R</i> (int) = 0.0892]	9766 [<i>R</i> (int) = 0.0874]	8011 [<i>R</i> (int) = 0.1601]
Number of parameters	653	720	630
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.076	1.004	1.004
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0553 <i>wR</i> 2 = 0.1153	<i>R</i> 1 = 0.0680 <i>wR</i> 2 = 0.1365	<i>R</i> 1 = 0.0604 <i>wR</i> 2 = 0.1062
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0856 <i>wR</i> 2 = 0.1393	<i>R</i> 1 = 0.1161 <i>wR</i> 2 = 0.1703	<i>R</i> 1 = 0.1116 <i>wR</i> 2 = 0.1231

^a Goodness of Fit = $\{S[w(|F_o| - |F_c|)^2] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{parameters}})\}^{1/2}$

^b $R = S \||F_o| - |F_c|\| / S |F_o|$, $R_w = \{S[w(|F_o| - |F_c|)^2] / S[wF_o^2]\}^{1/2}$

Table S4.2. Atomic coordinates ($\times 10^3$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **20b**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	874.29(2)	133.03(3)	149.74(2)	25.3(1)
C(1)	914.70(12)	122.4(4)	223.0(2)	33.7(11)
O(1)	938.85(8)	110.5(3)	268.68(16)	45.5(9)
H(1)	838.5(11)	13.0(3)	8.3(2)	41(13)
P(1)	838.23(3)	180.66(9)	206.06(6)	24.8(3)
C(2)	812.10(10)	80.6(3)	215.8(2)	25.4(10)
C(3)	803.53(11)	69.5(4)	274.7(2)	33.8(11)
C(4)	785.55(11)	-11.1(4)	282.4(2)	38.0(12)
C(5)	775.70(11)	-81.7(4)	232.1(3)	37.6(12)
C(6)	783.91(11)	-69.1(4)	172.4(3)	38.8(12)
C(7)	801.97(11)	9.4(3)	164.0(2)	33.0(11)
C(8)	757.86(14)	-169.1(4)	242.5(3)	55.7(16)
C(9)	853.19(10)	227.2(3)	295.2(2)	25.4(10)
C(10)	837.04(11)	297.7(3)	319.8(2)	33.0(11)
C(11)	850.05(12)	333.3(4)	386.8(2)	37.5(12)
C(12)	879.24(12)	298.4(4)	432.7(2)	35.2(11)
C(13)	894.30(11)	224.8(3)	409.7(2)	30.8(11)
C(14)	881.82(11)	189.7(3)	342.6(2)	29.5(10)
C(15)	893.17(14)	339.9(4)	504.4(2)	48.4(14)
C(16)	807.95(10)	271.5(3)	161.5(2)	28.0(10)
C(17)	816.21(11)	369.1(4)	166.4(2)	37.4(12)
C(18)	794.26(12)	437.5(4)	128.3(3)	41.1(13)
C(19)	763.61(11)	411.8(4)	83.1(2)	32.7(11)
C(20)	755.65(11)	315.2(4)	77.7(2)	32.3(11)
C(21)	777.29(10)	246.1(3)	116.5(2)	28.2(10)
C(22)	740.03(12)	486.6(4)	39.8(3)	47.0(14)
P(2)	889.29(3)	283.18(9)	110.95(6)	29.1(3)
C(23)	896.76(10)	384.7(3)	173.0(2)	32.1(11)
C(24)	893.26(13)	480.2(4)	152.4(3)	45.2(13)
C(25)	900.21(15)	553.1(4)	200.9(3)	53.2(15)
C(26)	910.95(13)	534.5(4)	271.7(3)	47.7(14)
C(27)	913.99(12)	438.7(4)	292.0(3)	41.5(13)

C(28)	907.13(11)	366.1(4)	243.8(2)	33.0(11)
C(29)	919.16(18)	615.3(4)	325.0(3)	69.6(19)
C(30)	863.55(11)	338.2(3)	29.2(2)	31.3(11)
C(31)	875.73(11)	389.4(3)	-15.3(2)	33.6(11)
C(32)	855.20(12)	423.9(4)	-78.6(2)	37.8(12)
C(33)	821.48(12)	411.1(4)	-98.6(2)	39.1(12)
C(34)	809.28(12)	365.5(4)	-52.6(3)	46.6(14)
C(35)	829.61(12)	327.2(4)	9.5(3)	41.5(13)
C(36)	798.93(14)	445.7(4)	-168.9(3)	56.8(16)
C(37)	929.14(10)	277.2(4)	98.0(2)	32.3(11)
C(38)	958.01(11)	292.8(4)	152.6(2)	45.4(14)
C(39)	988.35(12)	277.4(5)	145.3(3)	56.2(17)
C(40)	991.10(12)	248.3(5)	83.1(3)	50.4(15)
C(41)	962.63(11)	233.1(4)	28.4(2)	39.3(12)
C(42)	931.91(11)	246.0(4)	34.9(2)	34.8(11)
C(43)	1024.17(13)	232.0(6)	75.5(3)	68(2)
P(3)	886.20(3)	24.88(9)	75.23(6)	30.5(3)
C(44)	882.69(12)	64.4(4)	-11.5(2)	35.4(12)
C(45)	904.72(14)	36.8(4)	-45.4(3)	49.5(15)
C(46)	899.85(18)	69.0(5)	-112.4(3)	66(2)
C(47)	873.79(19)	128.1(5)	-147.0(3)	66(2)
C(48)	852.03(16)	155.7(4)	-113.9(3)	55.5(17)
C(49)	856.40(13)	123.6(4)	-46.2(2)	42.9(13)
C(50)	868.7(2)	159.9(6)	-221.1(3)	103(3)
C(51)	926.61(12)	-31.7(4)	106.0(2)	38.8(12)
C(52)	932.11(14)	-129.5(4)	101.4(3)	59.1(17)
C(53)	963.56(14)	-167.0(5)	125.0(4)	67.9(19)
C(54)	990.53(13)	-108.2(4)	152.7(3)	51.8(15)
C(55)	985.39(12)	-11.0(4)	156.0(3)	42.5(13)
C(56)	954.11(11)	27.5(4)	133.5(2)	37.3(12)
C(57)	1024.89(14)	-150.0(5)	179.1(4)	73(2)
C(58)	858.37(11)	-79.6(3)	53.4(2)	33.0(11)
C(59)	856.50(13)	-139.6(4)	106.3(2)	41.4(12)
C(60)	835.99(14)	-219.1(4)	91.4(3)	47.1(14)
C(61)	816.20(12)	-239.1(4)	24.8(3)	42.2(13)
C(62)	817.84(12)	-179.2(4)	-27.6(3)	38.6(12)

C(63)	838.94(11)	-101.2(3)	-14.1(2)	33.6(11)
C(64)	793.81(15)	-325.4(4)	9.0(3)	57.5(16)
O(2)	10025(7)	605.7(9)	262.8(12)	148(6)
C(65)	1007.9(7)	529.6(17)	311.9(8)	199(12)
C(66)	1017.9(4)	537.8(12)	390.7(7)	92(5)
H(72)	868.4(12)	24(4)	178(2)	51(15)

Table S4.3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **20b**.

Ru(1)–C(1)	1.892(5)	C(30)–C(31)	1.391(6)
Ru(1)–P(3)	2.3193(13)	C(30)–C(35)	1.399(6)
Ru(1)–P(1)	2.3284(12)	C(31)–C(32)	1.387(6)
Ru(1)–P(2)	2.4021(13)	C(32)–C(33)	1.393(7)
Ru(1)–H(1)	1.69(4)	C(33)–C(34)	1.378(7)
Ru(1)–H(72)	1.67(5)	C(33)–C(36)	1.521(6)
C(1)–O(1)	1.158(5)	C(34)–C(35)	1.386(6)
P(1)–C(16)	1.832(4)	C(37)–C(38)	1.387(6)
P(1)–C(9)	1.834(4)	C(37)–C(42)	1.404(6)
P(1)–C(2)	1.849(5)	C(38)–C(39)	1.391(7)
C(2)–C(3)	1.383(6)	C(39)–C(40)	1.377(7)
C(2)–C(7)	1.409(6)	C(40)–C(41)	1.376(7)
C(3)–C(4)	1.405(7)	C(40)–C(43)	1.511(7)
C(4)–C(5)	1.381(7)	C(41)–C(42)	1.395(7)
C(5)–C(6)	1.391(7)	P(3)–C(44)	1.812(5)
C(5)–C(8)	1.495(7)	P(3)–C(51)	1.832(5)
C(6)–C(7)	1.389(7)	P(3)–C(58)	1.848(5)
C(9)–C(10)	1.394(6)	C(44)–C(49)	1.394(7)
C(9)–C(14)	1.396(6)	C(44)–C(45)	1.410(7)
C(10)–C(11)	1.386(6)	C(45)–C(46)	1.386(8)
C(11)–C(12)	1.387(6)	C(46)–C(47)	1.386(10)
C(12)–C(13)	1.380(7)	C(47)–C(48)	1.387(9)
C(12)–C(15)	1.501(6)	C(47)–C(50)	1.521(8)
C(13)–C(14)	1.383(6)	C(48)–C(49)	1.404(7)
C(16)–C(21)	1.386(6)	C(51)–C(52)	1.392(8)
C(16)–C(17)	1.401(7)	C(51)–C(56)	1.403(7)
C(17)–C(18)	1.387(6)	C(52)–C(53)	1.388(8)
C(18)–C(19)	1.389(6)	C(53)–C(54)	1.384(8)
C(19)–C(20)	1.383(7)	C(54)–C(55)	1.377(8)
C(19)–C(22)	1.520(6)	C(54)–C(57)	1.521(7)
C(20)–C(21)	1.392(6)	C(55)–C(56)	1.387(7)
P(2)–C(30)	1.837(4)	C(58)–C(63)	1.388(6)
P(2)–C(37)	1.837(5)	C(58)–C(59)	1.389(7)
P(2)–C(23)	1.854(5)	C(59)–C(60)	1.389(7)

C(23)–C(28)	1.388(6)	C(60)–C(61)	1.373(7)
C(23)–C(24)	1.389(7)	C(61)–C(62)	1.378(7)
C(24)–C(25)	1.380(7)	C(61)–C(64)	1.511(7)
C(25)–C(26)	1.388(7)	C(62)–C(63)	1.387(7)
C(26)–C(27)	1.390(7)	O(2)–C(65)	1.424(10)
C(26)–C(29)	1.523(8)	C(65)–C(66)	1.524(10)
C(27)–C(28)	1.373(7)		
C(1)–Ru(1)–P(3)	96.71(14)	C(25)–C(26)–C(27)	117.1(5)
C(1)–Ru(1)–P(1)	103.30(14)	C(25)–C(26)–C(29)	121.5(5)
P(3)–Ru(1)–P(1)	147.54(4)	C(27)–C(26)–C(29)	121.3(5)
C(1)–Ru(1)–P(2)	92.71(15)	C(28)–C(27)–C(26)	121.1(5)
P(3)–Ru(1)–P(2)	101.80(5)	C(27)–C(28)–C(23)	121.8(5)
P(1)–Ru(1)–P(2)	102.49(4)	C(31)–C(30)–C(35)	117.5(4)
C(1)–Ru(1)–H(1)	174.0(16)	C(31)–C(30)–P(2)	124.0(3)
P(3)–Ru(1)–H(1)	78.7(15)	C(35)–C(30)–P(2)	118.5(4)
P(1)–Ru(1)–H(1)	79.2(15)	C(32)–C(31)–C(30)	121.4(4)
P(2)–Ru(1)–H(1)	92.0(15)	C(31)–C(32)–C(33)	120.8(5)
C(1)–Ru(1)–H(72)	82.1(16)	C(34)–C(33)–C(32)	117.7(4)
P(3)–Ru(1)–H(72)	74.4(17)	C(34)–C(33)–C(36)	121.2(5)
P(1)–Ru(1)–H(72)	83.2(17)	C(32)–C(33)–C(36)	121.1(5)
P(2)–Ru(1)–H(72)	173.1(17)	C(33)–C(34)–C(35)	121.9(5)
H(1)–Ru(1)–H(72)	93(2)	C(34)–C(35)–C(30)	120.5(5)
O(1)–C(1)–Ru(1)	175.9(5)	C(38)–C(37)–C(42)	117.1(4)
C(16)–P(1)–C(9)	101.9(2)	C(38)–C(37)–P(2)	121.2(4)
C(16)–P(1)–C(2)	102.1(2)	C(42)–C(37)–P(2)	121.4(3)
C(9)–P(1)–C(2)	100.70(19)	C(37)–C(38)–C(39)	121.5(5)
C(16)–P(1)–Ru(1)	116.11(14)	C(40)–C(39)–C(38)	121.5(5)
C(9)–P(1)–Ru(1)	121.21(14)	C(41)–C(40)–C(39)	117.6(5)
C(2)–P(1)–Ru(1)	112.13(15)	C(41)–C(40)–C(43)	121.3(5)
C(3)–C(2)–C(7)	117.9(4)	C(39)–C(40)–C(43)	121.2(5)
C(3)–C(2)–P(1)	122.1(3)	C(40)–C(41)–C(42)	122.0(5)
C(7)–C(2)–P(1)	119.9(3)	C(41)–C(42)–C(37)	120.4(4)
C(2)–C(3)–C(4)	120.5(5)	C(44)–P(3)–C(51)	102.9(2)
C(5)–C(4)–C(3)	122.0(5)	C(44)–P(3)–C(58)	99.7(2)
C(4)–C(5)–C(6)	117.1(5)	C(51)–P(3)–C(58)	102.6(2)

C(4)–C(5)–C(8)	121.3(5)	C(44)–P(3)–Ru(1)	118.68(18)
C(6)–C(5)–C(8)	121.6(5)	C(51)–P(3)–Ru(1)	116.91(15)
C(7)–C(6)–C(5)	121.9(5)	C(58)–P(3)–Ru(1)	113.50(15)
C(6)–C(7)–C(2)	120.5(4)	C(49)–C(44)–C(45)	119.1(5)
C(10)–C(9)–C(14)	116.9(4)	C(49)–C(44)–P(3)	117.6(4)
C(10)–C(9)–P(1)	123.6(3)	C(45)–C(44)–P(3)	123.3(4)
C(14)–C(9)–P(1)	119.5(3)	C(46)–C(45)–C(44)	119.5(6)
C(11)–C(10)–C(9)	121.3(4)	C(45)–C(46)–C(47)	121.6(6)
C(10)–C(11)–C(12)	121.3(5)	C(46)–C(47)–C(48)	119.2(6)
C(13)–C(12)–C(11)	117.3(4)	C(46)–C(47)–C(50)	120.1(7)
C(13)–C(12)–C(15)	122.5(4)	C(48)–C(47)–C(50)	120.7(7)
C(11)–C(12)–C(15)	120.2(5)	C(47)–C(48)–C(49)	120.2(6)
C(12)–C(13)–C(14)	121.8(4)	C(44)–C(49)–C(48)	120.4(5)
C(13)–C(14)–C(9)	121.2(4)	C(52)–C(51)–C(56)	117.4(5)
C(21)–C(16)–C(17)	117.5(4)	C(52)–C(51)–P(3)	124.3(4)
C(21)–C(16)–P(1)	121.5(4)	C(56)–C(51)–P(3)	118.3(4)
C(17)–C(16)–P(1)	120.7(3)	C(53)–C(52)–C(51)	121.0(5)
C(18)–C(17)–C(16)	121.0(4)	C(54)–C(53)–C(52)	121.2(6)
C(17)–C(18)–C(19)	121.4(5)	C(55)–C(54)–C(53)	118.2(5)
C(20)–C(19)–C(18)	117.5(4)	C(55)–C(54)–C(57)	120.9(5)
C(20)–C(19)–C(22)	121.3(4)	C(53)–C(54)–C(57)	120.9(6)
C(18)–C(19)–C(22)	121.2(5)	C(54)–C(55)–C(56)	121.4(5)
C(19)–C(20)–C(21)	121.6(4)	C(55)–C(56)–C(51)	120.8(5)
C(16)–C(21)–C(20)	121.0(4)	C(63)–C(58)–C(59)	117.9(5)
C(30)–P(2)–C(37)	101.7(2)	C(63)–C(58)–P(3)	122.8(4)
C(30)–P(2)–C(23)	102.6(2)	C(59)–C(58)–P(3)	119.3(3)
C(37)–P(2)–C(23)	100.1(2)	C(60)–C(59)–C(58)	120.6(5)
C(30)–P(2)–Ru(1)	120.89(15)	C(61)–C(60)–C(59)	121.4(5)
C(37)–P(2)–Ru(1)	112.34(16)	C(60)–C(61)–C(62)	118.0(5)
C(23)–P(2)–Ru(1)	116.29(15)	C(60)–C(61)–C(64)	121.2(5)
C(28)–C(23)–C(24)	117.4(5)	C(62)–C(61)–C(64)	120.8(5)
C(28)–C(23)–P(2)	119.5(4)	C(61)–C(62)–C(63)	121.5(5)
C(24)–C(23)–P(2)	123.1(4)	C(62)–C(63)–C(58)	120.5(5)
C(25)–C(24)–C(23)	120.7(5)	O(2)–C(65)–C(66)	128(2)
C(24)–C(25)–C(26)	121.8(5)		

Table S4.4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **20b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	18.29(19)	30.6(2)	26.45(19)	0.31(16)	6.64(14)	-0.07(16)
C(1)	30(3)	35(3)	38(3)	-2(2)	16(2)	6(2)
O(1)	27.8(19)	69(3)	34.3(18)	-1.8(17)	3.5(15)	13.4(18)
P(1)	17.4(6)	28.7(7)	27.0(6)	0.5(5)	5.6(4)	-1.2(5)
C(2)	17(2)	27(3)	31(2)	4.3(19)	6.6(18)	3.4(19)
C(3)	26(3)	38(3)	38(3)	6(2)	12(2)	-1(2)
C(4)	30(3)	46(3)	41(3)	12(2)	16(2)	0(2)
C(5)	24(3)	41(3)	49(3)	12(2)	13(2)	1(2)
C(6)	28(3)	33(3)	52(3)	-6(2)	10(2)	-10(2)
C(7)	26(3)	36(3)	37(3)	0(2)	12(2)	0(2)
C(8)	40(3)	49(4)	81(4)	14(3)	25(3)	-13(3)
C(9)	20(2)	26(3)	29(2)	1.1(19)	7.5(18)	-5.5(19)
C(10)	20(2)	37(3)	38(3)	-6(2)	4.7(19)	2(2)
C(11)	39(3)	32(3)	39(3)	-6(2)	9(2)	5(2)
C(12)	31(3)	41(3)	32(2)	-3(2)	8(2)	-6(2)
C(13)	22(2)	42(3)	27(2)	3(2)	7.3(18)	-1(2)
C(14)	25(2)	32(3)	32(2)	4(2)	11.4(19)	6(2)
C(15)	59(4)	44(3)	35(3)	-8(2)	6(2)	0(3)
C(16)	21(2)	36(3)	28(2)	4(2)	9.7(18)	2(2)
C(17)	21(2)	39(3)	48(3)	5(2)	6(2)	2(2)
C(18)	35(3)	25(3)	58(3)	9(2)	9(2)	-2(2)
C(19)	22(2)	40(3)	35(3)	6(2)	7.6(19)	9(2)
C(20)	25(2)	36(3)	31(2)	1(2)	3.9(19)	1(2)
C(21)	24(2)	25(3)	33(2)	0.0(19)	6.0(19)	0.6(19)
C(22)	31(3)	45(3)	60(3)	16(3)	8(2)	3(2)
P(2)	18.5(6)	35.9(7)	30.8(6)	4.3(5)	5.5(5)	-2.1(5)
C(23)	18(2)	34(3)	41(3)	2(2)	6.2(19)	-6(2)
C(24)	53(3)	41(3)	39(3)	4(2)	11(2)	-4(3)
C(25)	71(4)	25(3)	60(4)	1(3)	17(3)	-4(3)
C(26)	48(3)	43(4)	52(3)	-6(3)	17(3)	-11(3)
C(27)	39(3)	43(3)	40(3)	-5(2)	11(2)	-7(2)
C(28)	32(3)	35(3)	29(2)	4(2)	5.6(19)	-3(2)

C(29)	87(5)	45(4)	76(4)	-14(3)	26(4)	-15(3)
C(30)	24(2)	35(3)	34(2)	2(2)	8.2(19)	-4(2)
C(31)	22(2)	41(3)	34(3)	5(2)	4.7(19)	-1(2)
C(32)	34(3)	39(3)	38(3)	11(2)	9(2)	1(2)
C(33)	37(3)	37(3)	34(3)	9(2)	-1(2)	-1(2)
C(34)	21(3)	56(4)	50(3)	14(3)	-5(2)	-5(2)
C(35)	28(3)	52(3)	42(3)	8(2)	8(2)	-9(2)
C(36)	48(3)	59(4)	46(3)	20(3)	-7(3)	-7(3)
C(37)	18(2)	44(3)	33(2)	8(2)	53.(18)	1(2)
C(38)	25(3)	78(4)	33(3)	2(3)	9(2)	-4(3)
C(39)	22(3)	101(5)	39(3)	-2(3)	1(2)	-2(3)
C(40)	28(3)	78(4)	47(3)	6(3)	15(2)	-5(3)
C(41)	29(3)	52(4)	36(3)	4(2)	10(2)	-2(2)
C(42)	25(3)	40(3)	36(3)	3(2)	6(2)	-3(2)
C(43)	28(3)	126(6)	51(3)	-5(4)	14(3)	-1(3)
P(3)	24.8(6)	36.2(7)	30.7(6)	-3.3(5)	9.7(5)	-3.0(5)
C(44)	37(3)	42(3)	29(2)	-11(2)	14(2)	-21(2)
C(45)	60(4)	46(4)	52(3)	-15(3)	30(3)	-23(3)
C(46)	86(5)	75(5)	55(4)	-28(3)	47(4)	-49(4)
C(47)	91(5)	70(5)	33(3)	-14(3)	15(3)	-54(4)
C(48)	69(4)	60(4)	31(3)	-3(3)	8(3)	-35(3)
C(49)	44(3)	51(3)	30(3)	0(2)	7(2)	-20(3)
C(50)	133(7)	145(8)	27(3)	-2(4)	19(4)	-81(6)
C(51)	33(3)	43(3)	40(3)	-13(2)	11(2)	6(2)
C(52)	37(3)	55(4)	77(4)	-22(3)	8(3)	0(3)
C(53)	42(4)	48(4)	106(5)	-21(4)	15(3)	13(3)
C(54)	31(3)	57(4)	68(4)	-10(3)	17(3)	4(3)
C(55)	26(3)	56(4)	47(3)	-8(3)	15(2)	-4(2)
C(56)	27(3)	47(3)	39(3)	-1(2)	12(2)	-2(2)
C(57)	38(3)	76(5)	100(5)	-15(4)	17(3)	17(3)
C(58)	33(3)	33(3)	32(2)	-6(2)	10(2)	2(2)
C(59)	52(3)	40(3)	34(3)	5(2)	18(2)	-6(3)
C(60)	64(4)	39(3)	45(3)	-2(2)	28(3)	-11(3)
C(61)	37(3)	39(3)	52(3)	-3(2)	18(2)	-6(2)
C(62)	30(3)	41(3)	41(3)	0(2)	7(2)	-3(2)
C(63)	24(2)	33(3)	42(3)	1(2)	8(2)	-6(2)

C(64) 61(4) 45(4) 71(4) -1(3) 28(3) -20(3)

Table S4.5. Torsion angles [°] for **20b**.

C(16)–P(1)–C(2)–C(3)	–92.9(4)	C(30)–C(31)–C(32)–C(33)	2.3(8)
C(9)–P(1)–C(2)–C(3)	11.9(4)	C(31)–C(32)–C(33)–C(34)	1.7(8)
Ru(1)–P(1)–C(2)–C(3)	142.2(3)	C(31)–C(32)–C(33)–C(36)	–178.0(5)
C(16)–P(1)–C(2)–C(7)	91.1(4)	C(32)–C(33)–C(34)–C(35)	–4.4(8)
C(9)–P(1)–C(2)–C(7)	–164.1(3)	C(36)–C(33)–C(34)–C(35)	175.2(5)
Ru(1)–P(1)–C(2)–C(7)	–33.9(4)	C(33)–C(34)–C(35)–C(30)	3.2(9)
C(7)–C(2)–C(3)–C(4)	0.6(6)	C(31)–C(30)–C(35)–C(34)	0.8(8)
P(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–175.5(3)	P(2)–C(30)–C(35)–C(34)	–178.4(4)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–0.2(7)	C(30)–P(2)–C(37)–C(38)	143.2(4)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	–0.9(7)	C(23)–P(2)–C(37)–C(38)	37.9(5)
C(3)–C(4)–C(5)–C(8)	177.3(5)	Ru(1)–P(2)–C(37)–C(38)	–86.1(4)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	1.7(7)	C(30)–P(2)–C(37)–C(42)	–44.2(5)
C(8)–C(5)–C(6)–C(7)	–176.5(5)	C(23)–P(2)–C(37)–C(42)	–149.5(4)
C(5)–C(6)–C(7)–C(2)	–1.3(7)	Ru(1)–P(2)–C(37)–C(42)	86.5(4)
C(3)–C(2)–C(7)–C(6)	0.1(7)	C(42)–C(37)–C(38)–C(39)	–0.6(8)
P(1)–C(2)–C(7)–C(6)	176.3(4)	P(2)–C(37)–C(38)–C(39)	172.3(5)
C(16)–P(1)–C(9)–C(10)	15.8(4)	C(37)–C(38)–C(39)–C(40)	1.7(10)
C(2)–P(1)–C(9)–C(10)	–89.2(4)	C(38)–C(39)–C(40)–C(41)	–1.3(10)
Ru(1)–P(1)–C(9)–C(10)	146.5(3)	C(38)–C(39)–C(40)–C(43)	179.8(6)
C(16)–P(1)–C(9)–C(14)	–165.9(4)	C(39)–C(40)–C(41)–C(42)	–0.2(9)
C(2)–P(1)–C(9)–C(14)	89.2(4)	C(43)–C(40)–C(41)–C(42)	178.7(6)
Ru(1)–P(1)–C(9)–C(14)	–35.1(4)	C(40)–C(41)–C(42)–C(37)	1.3(8)
C(14)–C(9)–C(10)–C(11)	4.2(7)	C(38)–C(37)–C(42)–C(41)	–0.9(7)
P(1)–C(9)–C(10)–C(11)	–177.4(4)	P(2)–C(37)–C(42)–C(41)	–173.7(4)
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	–1.7(8)	C(51)–P(3)–C(44)–C(49)	–170.7(4)
C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	–2.0(7)	C(58)–P(3)–C(44)–C(49)	83.9(4)
C(10)–C(11)–C(12)–C(15)	178.4(5)	Ru(1)–P(3)–C(44)–C(49)	–39.8(4)
C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	3.0(7)	C(51)–P(3)–C(44)–C(45)	10.6(5)
C(15)–C(12)–C(13)–C(14)	–177.4(5)	C(58)–P(3)–C(44)–C(45)	–94.8(4)
C(12)–C(13)–C(14)–C(9)	–0.4(7)	Ru(1)–P(3)–C(44)–C(45)	141.4(4)
C(10)–C(9)–C(14)–C(13)	–3.2(7)	C(49)–C(44)–C(45)–C(46)	0.0(7)
P(1)–C(9)–C(14)–C(13)	178.3(3)	P(3)–C(44)–C(45)–C(46)	178.8(4)
C(9)–P(1)–C(16)–C(21)	–134.3(4)	C(44)–C(45)–C(46)–C(47)	0.2(8)
C(2)–P(1)–C(16)–C(21)	–30.5(4)	C(45)–C(46)–C(47)–C(48)	–0.1(9)

Ru(1)–P(1)–C(16)–C(21)	91.8(4)	C(45)–C(46)–C(47)–C(50)	–178.4(5)
C(9)–P(1)–C(16)–C(17)	52.1(4)	C(46)–C(47)–C(48)–C(49)	–0.2(8)
C(2)–P(1)–C(16)–C(17)	155.9(4)	C(50)–C(47)–C(48)–C(49)	178.1(5)
Ru(1)–P(1)–C(16)–C(17)	–81.8(4)	C(45)–C(44)–C(49)–C(48)	–0.3(7)
C(21)–C(16)–C(17)–C(18)	0.8(7)	P(3)–C(44)–C(49)–C(48)	–179.1(4)
P(1)–C(16)–C(17)–C(18)	174.7(4)	C(47)–C(48)–C(49)–C(44)	0.4(8)
C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	–1.1(8)	C(44)–P(3)–C(51)–C(52)	–94.7(5)
C(17)–C(18)–C(19)–C(20)	0.4(8)	C(58)–P(3)–C(51)–C(52)	8.5(5)
C(17)–C(18)–C(19)–C(22)	–178.1(5)	Ru(1)–P(3)–C(51)–C(52)	133.4(5)
C(18)–C(19)–C(20)–C(21)	0.5(7)	C(44)–P(3)–C(51)–C(56)	82.5(4)
C(22)–C(19)–C(20)–C(21)	179.1(5)	C(58)–P(3)–C(51)–C(56)	–174.2(4)
C(17)–C(16)–C(21)–C(20)	0.1(7)	Ru(1)–P(3)–C(51)–C(56)	–49.4(4)
P(1)–C(16)–C(21)–C(20)	–173.7(3)	C(56)–C(51)–C(52)–C(53)	1.8(9)
C(19)–C(20)–C(21)–C(16)	–0.8(7)	P(3)–C(51)–C(52)–C(53)	179.1(5)
C(30)–P(2)–C(23)–C(28)	161.2(4)	C(51)–C(52)–C(53)–C(54)	–1.2(11)
C(37)–P(2)–C(23)–C(28)	–94.2(4)	C(52)–C(53)–C(54)–C(55)	–0.3(10)
Ru(1)–P(2)–C(23)–C(28)	27.1(4)	C(52)–C(53)–C(54)–C(57)	179.4(6)
C(30)–P(2)–C(23)–C(24)	–20.4(5)	C(53)–C(54)–C(55)–C(56)	1.1(9)
C(37)–P(2)–C(23)–C(24)	84.2(4)	C(57)–C(54)–C(55)–C(56)	–178.6(5)
Ru(1)–P(2)–C(23)–C(24)	–154.6(4)	C(54)–C(55)–C(56)–C(51)	–0.4(8)
C(28)–C(23)–C(24)–C(25)	0.6(8)	C(52)–C(51)–C(56)–C(55)	–1.0(8)
P(2)–C(23)–C(24)–C(25)	–177.8(4)	P(3)–C(51)–C(56)–C(55)	–178.5(4)
C(23)–C(24)–C(25)–C(26)	0.2(9)	C(44)–P(3)–C(58)–C(63)	–7.5(5)
C(24)–C(25)–C(26)–C(27)	–1.0(9)	C(51)–P(3)–C(58)–C(63)	–113.2(4)
C(24)–C(25)–C(26)–C(29)	178.9(6)	Ru(1)–P(3)–C(58)–C(63)	119.8(4)
C(25)–C(26)–C(27)–C(28)	1.1(8)	C(44)–P(3)–C(58)–C(59)	172.7(4)
C(29)–C(26)–C(27)–C(28)	–178.8(5)	C(51)–P(3)–C(58)–C(59)	67.0(4)
C(26)–C(27)–C(28)–C(23)	–0.4(8)	Ru(1)–P(3)–C(58)–C(59)	–60.1(4)
C(24)–C(23)–C(28)–C(27)	–0.5(7)	C(63)–C(58)–C(59)–C(60)	0.7(8)
P(2)–C(23)–C(28)–C(27)	178.0(4)	P(3)–C(58)–C(59)–C(60)	–179.5(4)
C(37)–P(2)–C(30)–C(31)	–19.3(5)	C(58)–C(59)–C(60)–C(61)	–2.3(9)
C(23)–P(2)–C(30)–C(31)	84.0(4)	C(59)–C(60)–C(61)–C(62)	1.7(8)
Ru(1)–P(2)–C(30)–C(31)	–144.5(4)	C(59)–C(60)–C(61)–C(64)	–179.7(5)
C(37)–P(2)–C(30)–C(35)	159.9(4)	C(60)–C(61)–C(62)–C(63)	0.5(8)
C(23)–P(2)–C(30)–C(35)	–96.8(4)	C(64)–C(61)–C(62)–C(63)	–178.1(5)
Ru(1)–P(2)–C(30)–C(35)	34.7(5)	C(61)–C(62)–C(63)–C(58)	–2.1(8)

C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	-3.5(7)	C(59)-C(58)-C(63)-C(62)	1.5(7)
P(2)-C(30)-C(31)-C(32)	175.7(4)	P(3)-C(58)-C(63)-C(62)	-178.3(4)

Table S4.6. Atomic coordinates ($\times 10^3$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **20d**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	-5.40(4)	294.94(3)	721.92(3)	17.35(16)
H(1)	-71(4)	384(3)	791(3)	15(14)
H(2)	-27(4)	359(3)	634(3)	17(14)
C(1)	60.9(5)	207.6(4)	637.5(4)	20.8(14)
O(1)	102.3(3)	157.0(3)	581.3(3)	32.9(11)
P(1)	-194.25(12)	301.30(10)	730.03(10)	17.1(4)
C(2)	-249.1(4)	411.4(4)	688.7(4)	15.7(13)
C(3)	-357.1(5)	422.8(4)	681.0(4)	24.4(15)
C(4)	-403.0(5)	507.6(4)	660.1(4)	27.1(15)
C(5)	-339.5(5)	584.7(4)	645.1(4)	21.0(14)
C(6)	-232.6(5)	574.9(4)	649.8(4)	25.9(15)
C(7)	-186.1(5)	488.7(4)	671.8(4)	21.2(14)
O(2)	-394.3(4)	666.3(3)	628.5(3)	30.0(11)
C(8)	-334.1(6)	745.8(4)	612.3(5)	39.2(18)
C(9)	-247.4(5)	216.6(4)	675.8(4)	18.5(13)
C(10)	-354.8(5)	184.4(4)	705.9(4)	23.2(14)
C(11)	-391.2(5)	122.6(4)	662.1(4)	28.4(15)
C(12)	-323.5(6)	91.3(4)	583.6(4)	30.9(16)
C(13)	-218.3(5)	118.7(4)	551.8(4)	26.9(15)
C(14)	-180.4(5)	181.9(4)	597.7(4)	26.3(15)
O(3)	-370.4(4)	32.6(3)	541.9(3)	37.3(12)
C(15)	-318.4(6)	20.2(5)	451.4(4)	40.4(19)
C(16)	-291.9(4)	299.6(4)	838.8(4)	17.7(13)
C(17)	-318.9(5)	217.9(4)	885.9(4)	19.6(13)
C(18)	-381.1(5)	218.5(4)	971.1(4)	21.6(14)
C(19)	-415.4(5)	303.1(4)	1012.8(4)	22.9(14)
C(20)	-391.0(5)	385.5(4)	967.0(4)	21.5(14)
C(21)	-327.8(5)	383.4(4)	881.1(4)	21.0(14)
O(4)	-471.9(3)	296.9(3)	1098.3(3)	25.7(10)
C(22)	-519.0(6)	381.5(4)	1140.1(4)	33.7(17)
P(2)	2.47(12)	188.02(10)	837.56(10)	19.4(4)
C(23)	-84.2(4)	89.3(4)	845.6(4)	17.3(13)

C(24)	-137.7(5)	46.7(4)	922.0(4)	20.4(13)
C(25)	-203.4(5)	-25.2(4)	925.7(4)	28.6(16)
C(26)	-215.4(5)	-57.2(4)	850.0(4)	22.5(14)
C(27)	-164.6(5)	-13.9(4)	772.3(4)	22.1(14)
C(28)	-99.5(5)	58.2(4)	769.8(4)	23.8(15)
O(5)	-274.3(4)	-131.0(3)	844.9(3)	35.7(11)
C(29)	-325.1(7)	-175.7(5)	925.1(5)	52(2)
C(30)	-40.1(5)	220.6(4)	950.9(4)	20.2(14)
C(31)	-2.6(5)	169.7(4)	1015.6(4)	26.9(15)
C(32)	-53.2(5)	183.8(4)	1101.6(4)	27.7(15)
C(33)	-142.5(5)	250.1(5)	1126.4(4)	27.1(15)
C(34)	-172.9(5)	307.0(4)	1064.5(4)	26.2(15)
C(35)	-122.5(5)	292.1(4)	977.7(4)	21.7(14)
O(6)	-195.1(4)	252.1(3)	1213.2(3)	39.1(12)
C(36)	-300.6(6)	305.1(6)	1238.5(5)	48(2)
C(37)	138.2(5)	126.6(4)	829.8(4)	23.3(14)
C(38)	220.6(5)	168.2(4)	855.1(4)	23.0(14)
C(39)	323.2(5)	123.9(4)	848.8(4)	25.9(15)
C(40)	348.2(5)	33.9(4)	816.4(4)	26.6(15)
C(41)	272.6(5)	-7.7(4)	790.6(4)	30.3(16)
C(42)	167.3(5)	38.3(4)	796.1(4)	26.2(15)
O(7)	453.6(3)	-3.8(3)	817.1(3)	33.5(11)
C(43)	488.6(6)	-89.9(5)	773.2(5)	48(2)
P(3)	146.92(12)	378.22(10)	710.16(10)	18.7(4)
C(44)	186.1(4)	398.8(4)	808.3(4)	17.8(13)
C(45)	297.4(5)	395.4(4)	813.7(4)	24.5(14)
C(46)	320.6(5)	399.5(4)	890.6(4)	24.4(14)
C(47)	235.2(5)	409.5(4)	967.0(4)	24.1(14)
C(48)	126.5(5)	417.5(4)	964.3(4)	23.8(14)
C(49)	101.3(5)	410.5(4)	885.3(4)	22.9(14)
O(8)	267.6(3)	409.8(3)	1041.6(3)	29.7(10)
C(50)	179.6(6)	407.3(5)	1121.0(4)	35.5(17)
C(51)	282.2(5)	342.5(4)	636.8(4)	19.7(14)
C(52)	357.6(5)	406.0(4)	596.0(4)	22.3(14)
C(53)	463.8(5)	378.8(4)	544.7(4)	20.9(14)
C(54)	492.9(5)	285.4(4)	530.8(4)	21.7(14)

C(55)	420.0(5)	221.1(4)	570.9(4)	25.2(15)
C(56)	315.9(5)	249.1(4)	623.8(4)	21.7(14)
O(9)	593.2(3)	251.1(3)	478.6(3)	27.9(11)
C(57)	682.8(5)	311.8(5)	460.6(5)	36.3(18)
C(58)	118.4(5)	495.1(4)	669.0(4)	20.6(14)
C(59)	84.4(5)	570.9(4)	722.3(4)	22.8(14)
C(60)	41.8(5)	654.2(4)	693.5(4)	23.2(14)
C(61)	35.1(5)	662.7(4)	609.2(4)	22.8(14)
C(62)	74.4(4)	590.1(4)	553.4(4)	19.1(13)
C(63)	114.3(5)	507.4(4)	582.8(4)	18.9(13)
O(10)	-7.4(3)	740.6(3)	573.6(3)	29.5(11)
C(64)	-47.1(6)	817.9(4)	627.7(4)	36.3(18)

Table S4.7. Bond lengths [Å] and angles [°] for **20d**.

Ru(1)–C(1)	1.879(6)	O(5)–C(29)	1.425(9)
Ru(1)–P(3)	2.3176(17)	C(30)–C(35)	1.395(8)
Ru(1)–P(1)	2.3379(16)	C(30)–C(31)	1.413(8)
Ru(1)–P(2)	2.3846(17)	C(31)–C(32)	1.376(8)
Ru(1)–H(1)	1.74(5)	C(32)–C(33)	1.395(8)
Ru(1)–H(2)	1.72(5)	C(33)–O(6)	1.374(7)
C(1)–O(1)	1.172(6)	C(33)–C(34)	1.379(9)
P(1)–C(9)	1.826(6)	C(34)–C(35)	1.388(8)
P(1)–C(16)	1.842(6)	O(6)–C(36)	1.438(8)
P(1)–C(2)	1.852(6)	C(37)–C(42)	1.399(8)
C(2)–C(3)	1.395(8)	C(37)–C(38)	1.410(9)
C(2)–C(7)	1.405(8)	C(38)–C(39)	1.371(8)
C(3)–C(4)	1.381(8)	C(39)–C(40)	1.412(8)
C(4)–C(5)	1.406(9)	C(40)–C(41)	1.343(9)
C(5)–C(6)	1.364(8)	C(40)–O(7)	1.392(7)
C(5)–O(2)	1.370(7)	C(41)–C(42)	1.411(8)
C(6)–C(7)	1.406(8)	O(7)–C(43)	1.444(8)
O(2)–C(8)	1.413(8)	P(3)–C(51)	1.830(6)
C(9)–C(14)	1.398(8)	P(3)–C(58)	1.834(6)
C(9)–C(10)	1.415(8)	P(3)–C(44)	1.836(6)
C(10)–C(11)	1.359(8)	C(44)–C(49)	1.399(8)
C(11)–C(12)	1.389(9)	C(44)–C(45)	1.425(8)
C(12)–C(13)	1.366(9)	C(45)–C(46)	1.360(8)
C(12)–O(3)	1.381(8)	C(46)–C(47)	1.395(8)
C(13)–C(14)	1.406(8)	C(47)–C(48)	1.376(8)
O(3)–C(15)	1.439(8)	C(47)–O(8)	1.380(7)
C(16)–C(17)	1.391(8)	C(48)–C(49)	1.411(8)
C(16)–C(21)	1.404(8)	O(8)–C(50)	1.442(7)
C(17)–C(18)	1.380(8)	C(51)–C(52)	1.389(8)
C(18)–C(19)	1.408(8)	C(51)–C(56)	1.394(8)
C(19)–O(4)	1.368(7)	C(52)–C(53)	1.396(8)
C(19)–C(20)	1.386(8)	C(53)–C(54)	1.387(8)
C(20)–C(21)	1.394(8)	C(54)–O(9)	1.374(7)
O(4)–C(22)	1.433(7)	C(54)–C(55)	1.376(9)

P(2)–C(37)	1.830(6)	C(55)–C(56)	1.388(8)
P(2)–C(30)	1.834(6)	O(9)–C(57)	1.450(8)
P(2)–C(23)	1.859(6)	C(58)–C(59)	1.397(8)
C(23)–C(24)	1.373(8)	C(58)–C(63)	1.410(8)
C(23)–C(28)	1.397(8)	C(59)–C(60)	1.392(8)
C(24)–C(25)	1.380(8)	C(60)–C(61)	1.386(8)
C(25)–C(26)	1.385(9)	C(61)–O(10)	1.378(7)
C(26)–O(5)	1.376(7)	C(61)–C(62)	1.390(8)
C(26)–C(27)	1.385(9)	C(62)–C(63)	1.374(8)
C(27)–C(28)	1.380(8)	O(10)–C(64)	1.428(7)
C(1)–Ru(1)–P(3)	98.79(19)	O(5)–C(26)–C(25)	124.8(6)
C(1)–Ru(1)–P(1)	104.14(18)	C(27)–C(26)–C(25)	119.2(6)
P(3)–Ru(1)–P(1)	146.38(6)	C(28)–C(27)–C(26)	120.6(6)
C(1)–Ru(1)–P(2)	93.02(19)	C(27)–C(28)–C(23)	120.7(6)
P(3)–Ru(1)–P(2)	102.15(6)	C(26)–O(5)–C(29)	115.4(5)
P(1)–Ru(1)–P(2)	100.85(6)	C(35)–C(30)–C(31)	117.1(6)
C(1)–Ru(1)–H(1)	173.4(17)	C(35)–C(30)–P(2)	119.6(5)
P(3)–Ru(1)–H(1)	81.3(17)	C(31)–C(30)–P(2)	122.9(4)
P(1)–Ru(1)–H(1)	73.1(17)	C(32)–C(31)–C(30)	121.2(5)
P(2)–Ru(1)–H(1)	93.4(17)	C(31)–C(32)–C(33)	120.0(6)
C(1)–Ru(1)–H(2)	82.3(16)	O(6)–C(33)–C(34)	124.8(5)
P(3)–Ru(1)–H(2)	87.8(18)	O(6)–C(33)–C(32)	115.6(6)
P(1)–Ru(1)–H(2)	71.5(17)	C(34)–C(33)–C(32)	119.6(6)
P(2)–Ru(1)–H(2)	169.6(18)	C(33)–C(34)–C(35)	120.0(5)
H(1)–Ru(1)–H(2)	91(2)	C(34)–C(35)–C(30)	121.4(6)
O(1)–C(1)–Ru(1)	176.2(5)	C(33)–O(6)–C(36)	116.6(5)
C(9)–P(1)–C(16)	101.9(3)	C(42)–C(37)–C(38)	116.6(5)
C(9)–P(1)–C(2)	101.6(3)	C(42)–C(37)–P(2)	122.5(5)
C(16)–P(1)–C(2)	98.4(2)	C(38)–C(37)–P(2)	120.9(4)
C(9)–P(1)–Ru(1)	120.59(18)	C(39)–C(38)–C(37)	121.9(6)
C(16)–P(1)–Ru(1)	116.66(19)	C(38)–C(39)–C(40)	119.6(6)
C(2)–P(1)–Ru(1)	114.29(19)	C(41)–C(40)–O(7)	126.4(6)
C(3)–C(2)–C(7)	117.9(5)	C(41)–C(40)–C(39)	120.4(5)
C(3)–C(2)–P(1)	121.3(4)	O(7)–C(40)–C(39)	113.2(6)
C(7)–C(2)–P(1)	120.5(4)	C(40)–C(41)–C(42)	120.0(6)

C(4)–C(3)–C(2)	121.6(6)	C(37)–C(42)–C(41)	121.5(6)
C(3)–C(4)–C(5)	119.7(6)	C(40)–O(7)–C(43)	114.9(5)
C(6)–C(5)–O(2)	125.1(6)	C(51)–P(3)–C(58)	102.3(3)
C(6)–C(5)–C(4)	119.8(6)	C(51)–P(3)–C(44)	101.0(3)
O(2)–C(5)–C(4)	115.0(5)	C(58)–P(3)–C(44)	103.3(3)
C(5)–C(6)–C(7)	120.5(6)	C(51)–P(3)–Ru(1)	120.6(2)
C(2)–C(7)–C(6)	120.4(5)	C(58)–P(3)–Ru(1)	108.5(2)
C(5)–O(2)–C(8)	117.3(5)	C(44)–P(3)–Ru(1)	118.73(19)
C(14)–C(9)–C(10)	116.4(6)	C(49)–C(44)–C(45)	117.0(5)
C(14)–C(9)–P(1)	119.0(5)	C(49)–C(44)–P(3)	118.1(4)
C(10)–C(9)–P(1)	124.5(4)	C(45)–C(44)–P(3)	124.6(4)
C(11)–C(10)–C(9)	122.2(6)	C(46)–C(45)–C(44)	121.7(6)
C(10)–C(11)–C(12)	120.0(6)	C(45)–C(46)–C(47)	120.6(6)
C(13)–C(12)–O(3)	124.0(6)	C(48)–C(47)–O(8)	124.3(5)
C(13)–C(12)–C(11)	120.5(6)	C(48)–C(47)–C(46)	119.7(6)
O(3)–C(12)–C(11)	115.5(6)	O(8)–C(47)–C(46)	116.0(5)
C(12)–C(13)–C(14)	119.4(6)	C(47)–C(48)–C(49)	120.1(6)
C(9)–C(14)–C(13)	121.4(6)	C(44)–C(49)–C(48)	120.8(6)
C(12)–O(3)–C(15)	117.2(5)	C(47)–O(8)–C(50)	115.7(5)
C(17)–C(16)–C(21)	118.1(5)	C(52)–C(51)–C(56)	117.4(5)
C(17)–C(16)–P(1)	122.4(4)	C(52)–C(51)–P(3)	121.9(4)
C(21)–C(16)–P(1)	118.8(5)	C(56)–C(51)–P(3)	120.6(5)
C(18)–C(17)–C(16)	121.3(5)	C(51)–C(52)–C(53)	122.2(5)
C(17)–C(18)–C(19)	119.9(6)	C(54)–C(53)–C(52)	118.8(6)
O(4)–C(19)–C(20)	124.3(5)	O(9)–C(54)–C(55)	116.1(5)
O(4)–C(19)–C(18)	115.8(5)	O(9)–C(54)–C(53)	123.8(5)
C(20)–C(19)–C(18)	119.9(5)	C(55)–C(54)–C(53)	120.2(5)
C(19)–C(20)–C(21)	119.3(5)	C(54)–C(55)–C(56)	120.3(6)
C(20)–C(21)–C(16)	121.4(6)	C(55)–C(56)–C(51)	121.1(6)
C(19)–O(4)–C(22)	117.1(5)	C(54)–O(9)–C(57)	116.1(4)
C(37)–P(2)–C(30)	101.0(3)	C(59)–C(58)–C(63)	117.6(5)
C(37)–P(2)–C(23)	100.6(3)	C(59)–C(58)–P(3)	122.7(5)
C(30)–P(2)–C(23)	99.4(3)	C(63)–C(58)–P(3)	119.0(4)
C(37)–P(2)–Ru(1)	115.7(2)	C(60)–C(59)–C(58)	121.6(6)
C(30)–P(2)–Ru(1)	122.96(19)	C(61)–C(60)–C(59)	119.1(5)
C(23)–P(2)–Ru(1)	113.70(19)	O(10)–C(61)–C(60)	124.7(5)

C(24)–C(23)–C(28)	117.6(5)	O(10)–C(61)–C(62)	114.9(6)
C(24)–C(23)–P(2)	124.0(4)	C(60)–C(61)–C(62)	120.5(5)
C(28)–C(23)–P(2)	118.3(5)	C(63)–C(62)–C(61)	120.1(6)
C(23)–C(24)–C(25)	122.5(6)	C(62)–C(63)–C(58)	121.1(5)
C(24)–C(25)–C(26)	119.4(6)	C(61)–O(10)–C(64)	117.2(5)
O(5)–C(26)–C(27)	116.0(5)		

Table S4.8. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **20d**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2a^2U^{11} + \dots + 2hkab^*U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	15.1(3)	17.4(3)	19.3(3)	2.8(2)	-4.6(2)	-2.74(19)
C(1)	17(3)	21(3)	24(3)	0(3)	-7(3)	3(3)
O(1)	27(3)	32(3)	41(3)	-9(2)	-10(2)	-1(2)
P(1)	16.2(8)	17.2(8)	17.5(8)	1.0(6)	-3.9(7)	-2.2(6)
C(2)	12(3)	17(3)	16(3)	-2(2)	-1(2)	-1(2)
C(3)	17(3)	27(3)	26(4)	0(3)	-2(3)	-3(3)
C(4)	25(3)	30(4)	28(4)	-3(3)	-12(3)	4(3)
C(5)	28(4)	24(3)	11(3)	-5(3)	-8(3)	7(3)
C(6)	30(4)	25(3)	23(4)	3(3)	-8(3)	-4(3)
C(7)	14(3)	30(4)	15(3)	-1(3)	2(3)	2(3)
O(2)	37(3)	24(2)	32(3)	-4(2)	-18(2)	8(2)
C(8)	52(5)	22(4)	44(5)	5(3)	-17(4)	5(3)
C(9)	18(3)	21(3)	18(3)	1(3)	-6(3)	-3(3)
C(10)	24(3)	27(3)	21(3)	5(3)	-8(3)	-10(3)
C(11)	24(3)	35(4)	29(4)	4(3)	-11(3)	-10(3)
C(12)	36(4)	18(3)	43(4)	5(3)	-16(3)	-8(3)
C(13)	33(4)	27(4)	26(4)	-9(3)	-14(3)	-3(3)
C(14)	22(3)	29(4)	25(4)	2(3)	-3(3)	-2(3)
O(3)	41(3)	34(3)	43(3)	-12(2)	-17(2)	-9(2)
C(15)	46(4)	36(4)	44(5)	-14(4)	-16(4)	-4(3)
C(16)	12(3)	25(3)	19(3)	-1(3)	-8(3)	-2(3)
C(17)	18(3)	23(3)	21(3)	0(3)	-10(3)	-4(3)
C(18)	19(3)	21(3)	26(4)	4(3)	-7(3)	-8(3)
C(19)	19(3)	32(4)	16(3)	3(3)	-2(3)	-3(3)
C(20)	18(3)	18(3)	27(4)	-5(3)	-7(3)	5(3)
C(21)	16(3)	22(3)	21(3)	4(3)	-1(3)	4(3)
O(4)	28(2)	28(2)	18(2)	-4.1(19)	-0.8(19)	-3.6(19)
C(22)	35(4)	39(4)	22(4)	-6(3)	1(3)	-4(3)
P(2)	15.7(8)	18.8(8)	24.4(9)	2.1(7)	-6.4(7)	-4.1(7)
C(23)	10(3)	18(3)	27(3)	-1(3)	-10(3)	-5(2)
C(24)	18(3)	23(3)	27(4)	6(3)	-14(3)	-15(3)
C(25)	26(3)	25(3)	31(4)	11(3)	-6(3)	2(3)

C(26)	19(3)	17(3)	37(4)	0(3)	-16(3)	-6(3)
C(27)	18(3)	24(3)	27(4)	-2(3)	-10(3)	-7(3)
C(28)	22(3)	14(3)	27(4)	8(3)	1(3)	6(3)
O(5)	39(3)	26(2)	42(3)	4(2)	-10(2)	-14(2)
C(29)	51(5)	43(5)	61(6)	14(4)	-10(4)	-23(4)
C(30)	18(3)	18(3)	27(4)	4(3)	-9(3)	-10(3)
C(31)	29(4)	20(3)	32(4)	4(3)	-9(3)	-3(3)
C(32)	28(4)	36(4)	23(4)	8(3)	-13(3)	-8(3)
C(33)	27(4)	41(4)	16(3)	-2(3)	-8(3)	-11(3)
C(34)	21(3)	31(4)	29(4)	-6(3)	-9(3)	-1(3)
C(35)	18(3)	24(3)	27(4)	5(3)	-10(3)	-8(3)
O(6)	36(3)	59(3)	25(3)	-3(2)	-11(2)	-4(2)
C(36)	33(4)	69(6)	38(5)	-8(4)	-6(4)	-3(4)
C(37)	24(3)	21(3)	22(3)	6(3)	-3(3)	-2(3)
C(38)	20(3)	24(3)	26(4)	3(3)	-9(3)	-6(3)
C(39)	22(3)	23(3)	32(4)	6(3)	-7(3)	-1(3)
C(40)	18(3)	32(4)	27(4)	14(3)	-6(3)	2(3)
C(41)	29(4)	25(4)	34(4)	-2(3)	-5(3)	2(3)
C(42)	18(3)	30(4)	34(4)	5(3)	-13(3)	-5(3)
O(7)	19(2)	36(3)	44(3)	5(2)	-8(2)	4(2)
C(43)	36(4)	41(5)	62(5)	1(4)	-12(4)	10(4)
P(3)	17.3(8)	17.9(8)	19.2(8)	1.0(7)	-2.6(7)	-1.3(7)
C(44)	14(3)	19(3)	22(3)	1(3)	-6(3)	-8(2)
C(45)	17(3)	27(3)	26(4)	6(3)	-1(3)	-8(3)
C(46)	19(3)	29(4)	27(4)	3(3)	-8(3)	-12(3)
C(47)	29(4)	24(3)	25(4)	3(3)	-16(3)	-9(3)
C(48)	21(3)	23(3)	25(4)	-1(3)	-2(3)	-6(3)
C(49)	24(3)	20(3)	27(4)	0(3)	-9(3)	-4(3)
O(8)	28(2)	42(3)	21(2)	0(2)	-7(2)	-8(2)
C(50)	38(4)	47(4)	20(4)	-3(3)	-6(3)	-5(3)
C(51)	14(3)	29(3)	18(3)	3(3)	-8(3)	-1(3)
C(52)	22(3)	21(3)	25(3)	-1(3)	-8(3)	-5(3)
C(53)	17(3)	20(3)	23(3)	5(3)	0(3)	-8(3)
C(54)	20(3)	25(3)	21(3)	2(3)	-6(3)	-5(3)
C(55)	19(3)	27(4)	31(4)	-5(3)	-9(3)	-1(3)
C(56)	17(3)	20(3)	30(4)	4(3)	-11(3)	-2(3)

O(9)	18(2)	27(2)	35(3)	-2(2)	0(2)	-4.8(19)
C(57)	25(4)	39(4)	38(4)	-6(3)	4(3)	0(3)
C(58)	17(3)	21(3)	23(3)	2(3)	-5(3)	-1(3)
C(59)	24(3)	24(3)	23(3)	-2(3)	-7(3)	-8(3)
C(60)	24(3)	19(3)	22(3)	-1(3)	0(3)	-1(3)
C(61)	15(3)	22(3)	31(4)	4(3)	-5(3)	-3(3)
C(62)	17(3)	21(3)	20(3)	5(3)	-5(3)	-12(3)
C(63)	17(3)	20(3)	20(3)	-1(3)	-3(3)	-11(3)
O(10)	35(3)	23(2)	26(3)	3(2)	-4(2)	5(2)
C(64)	46(4)	22(4)	35(4)	1(3)	-3(3)	3(3)

Table S4.9. Torsion angles [°] for **20d**.

C(9)–P(1)–C(2)–C(3)	42.0(5)	C(31)–C(32)–C(33)–O(6)	173.1(6)
C(16)–P(1)–C(2)–C(3)	–62.1(5)	C(31)–C(32)–C(33)–C(34)	–6.0(10)
Ru(1)–P(1)–C(2)–C(3)	173.5(4)	O(6)–C(33)–C(34)–C(35)	–172.3(6)
C(9)–P(1)–C(2)–C(7)	–143.9(4)	C(32)–C(33)–C(34)–C(35)	6.7(10)
C(16)–P(1)–C(2)–C(7)	112.0(5)	C(33)–C(34)–C(35)–C(30)	–0.6(9)
Ru(1)–P(1)–C(2)–C(7)	–12.4(5)	C(31)–C(30)–C(35)–C(34)	–5.9(9)
C(7)–C(2)–C(3)–C(4)	–2.1(9)	P(2)–C(30)–C(35)–C(34)	166.9(5)
P(1)–C(2)–C(3)–C(4)	172.2(5)	C(34)–C(33)–O(6)–C(36)	12.0(9)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	0.8(9)	C(32)–C(33)–O(6)–C(36)	–167.0(6)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	1.1(9)	C(30)–P(2)–C(37)–C(42)	128.8(5)
C(3)–C(4)–C(5)–O(2)	–177.4(5)	C(23)–P(2)–C(37)–C(42)	26.9(6)
O(2)–C(5)–C(6)–C(7)	176.6(5)	Ru(1)–P(2)–C(37)–C(42)	–96.1(5)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–1.7(9)	C(30)–P(2)–C(37)–C(38)	–53.5(6)
C(3)–C(2)–C(7)–C(6)	1.5(8)	C(23)–P(2)–C(37)–C(38)	–155.4(5)
P(1)–C(2)–C(7)–C(6)	–172.8(4)	Ru(1)–P(2)–C(37)–C(38)	81.6(5)
C(5)–C(6)–C(7)–C(2)	0.4(9)	C(42)–C(37)–C(38)–C(39)	–1.4(9)
C(6)–C(5)–O(2)–C(8)	2.0(8)	P(2)–C(37)–C(38)–C(39)	–179.2(5)
C(4)–C(5)–O(2)–C(8)	–179.6(5)	C(37)–C(38)–C(39)–C(40)	–0.1(9)
C(16)–P(1)–C(9)–C(14)	–165.0(5)	C(38)–C(39)–C(40)–C(41)	0.9(9)
C(2)–P(1)–C(9)–C(14)	93.7(5)	C(38)–C(39)–C(40)–O(7)	–177.5(5)
Ru(1)–P(1)–C(9)–C(14)	–33.8(6)	O(7)–C(40)–C(41)–C(42)	178.0(6)
C(16)–P(1)–C(9)–C(10)	17.0(6)	C(39)–C(40)–C(41)–C(42)	–0.2(10)
C(2)–P(1)–C(9)–C(10)	–84.3(5)	C(38)–C(37)–C(42)–C(41)	2.1(9)
Ru(1)–P(1)–C(9)–C(10)	148.1(4)	P(2)–C(37)–C(42)–C(41)	179.9(5)
C(14)–C(9)–C(10)–C(11)	0.5(9)	C(40)–C(41)–C(42)–C(37)	–1.3(10)
P(1)–C(9)–C(10)–C(11)	178.6(5)	C(41)–C(40)–O(7)–C(43)	10.2(9)
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	–2.1(9)	C(39)–C(40)–O(7)–C(43)	–171.5(6)
C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	3.1(10)	C(51)–P(3)–C(44)–C(49)	–167.8(5)
C(10)–C(11)–C(12)–O(3)	–176.6(6)	C(58)–P(3)–C(44)–C(49)	86.5(5)
O(3)–C(12)–C(13)–C(14)	177.1(6)	Ru(1)–P(3)–C(44)–C(49)	–33.6(5)
C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	–2.5(10)	C(51)–P(3)–C(44)–C(45)	6.0(6)
C(10)–C(9)–C(14)–C(13)	0.1(9)	C(58)–P(3)–C(44)–C(45)	–99.7(5)
P(1)–C(9)–C(14)–C(13)	–178.1(5)	Ru(1)–P(3)–C(44)–C(45)	140.2(4)
C(12)–C(13)–C(14)–C(9)	0.9(9)	C(49)–C(44)–C(45)–C(46)	2.5(9)

C(13)–C(12)–O(3)–C(15)	–17.4(9)	P(3)–C(44)–C(45)–C(46)	–171.4(5)
C(11)–C(12)–O(3)–C(15)	162.2(6)	C(44)–C(45)–C(46)–C(47)	–1.4(9)
C(9)–P(1)–C(16)–C(17)	49.5(5)	C(45)–C(46)–C(47)–C(48)	–1.6(9)
C(2)–P(1)–C(16)–C(17)	153.4(5)	C(45)–C(46)–C(47)–O(8)	177.9(5)
Ru(1)–P(1)–C(16)–C(17)	–83.9(5)	O(8)–C(47)–C(48)–C(49)	–176.0(5)
C(9)–P(1)–C(16)–C(21)	–140.1(5)	C(46)–C(47)–C(48)–C(49)	3.5(9)
C(2)–P(1)–C(16)–C(21)	–36.3(5)	C(45)–C(44)–C(49)–C(48)	–0.6(8)
Ru(1)–P(1)–C(16)–C(21)	86.4(5)	P(3)–C(44)–C(49)–C(48)	173.7(4)
C(21)–C(16)–C(17)–C(18)	1.4(8)	C(47)–C(48)–C(49)–C(44)	–2.3(9)
P(1)–C(16)–C(17)–C(18)	171.8(4)	C(48)–C(47)–O(8)–C(50)	7.7(8)
C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	–2.1(9)	C(46)–C(47)–O(8)–C(50)	–171.8(5)
C(17)–C(18)–C(19)–O(4)	–176.8(5)	C(58)–P(3)–C(51)–C(52)	27.9(6)
C(17)–C(18)–C(19)–C(20)	3.1(9)	C(44)–P(3)–C(51)–C(52)	–78.5(5)
O(4)–C(19)–C(20)–C(21)	176.6(5)	Ru(1)–P(3)–C(51)–C(52)	148.3(4)
C(18)–C(19)–C(20)–C(21)	–3.3(9)	C(58)–P(3)–C(51)–C(56)	–155.8(5)
C(19)–C(20)–C(21)–C(16)	2.6(9)	C(44)–P(3)–C(51)–C(56)	97.8(5)
C(17)–C(16)–C(21)–C(20)	–1.6(8)	Ru(1)–P(3)–C(51)–C(56)	–35.4(5)
P(1)–C(16)–C(21)–C(20)	–172.3(5)	C(56)–C(51)–C(52)–C(53)	–0.9(9)
C(20)–C(19)–O(4)–C(22)	7.2(8)	P(3)–C(51)–C(52)–C(53)	175.5(5)
C(18)–C(19)–O(4)–C(22)	–172.9(5)	C(51)–C(52)–C(53)–C(54)	3.1(9)
C(37)–P(2)–C(23)–C(24)	89.2(5)	C(52)–C(53)–C(54)–O(9)	177.1(5)
C(30)–P(2)–C(23)–C(24)	–14.0(5)	C(52)–C(53)–C(54)–C(55)	–3.4(9)
Ru(1)–P(2)–C(23)–C(24)	–146.4(4)	O(9)–C(54)–C(55)–C(56)	–179.0(5)
C(37)–P(2)–C(23)–C(28)	–93.2(5)	C(53)–C(54)–C(55)–C(56)	1.5(9)
C(30)–P(2)–C(23)–C(28)	163.6(4)	C(54)–C(55)–C(56)–C(51)	0.8(9)
Ru(1)–P(2)–C(23)–C(28)	31.1(5)	C(52)–C(51)–C(56)–C(55)	–1.1(9)
C(28)–C(23)–C(24)–C(25)	1.0(8)	P(3)–C(51)–C(56)–C(55)	–177.6(5)
P(2)–C(23)–C(24)–C(25)	178.6(4)	C(55)–C(54)–O(9)–C(57)	–159.3(6)
C(23)–C(24)–C(25)–C(26)	0.8(9)	C(53)–C(54)–O(9)–C(57)	20.2(8)
C(24)–C(25)–C(26)–O(5)	176.9(5)	C(51)–P(3)–C(58)–C(59)	–131.0(5)
C(24)–C(25)–C(26)–C(27)	–2.4(8)	C(44)–P(3)–C(58)–C(59)	–26.3(6)
O(5)–C(26)–C(27)–C(28)	–177.1(5)	Ru(1)–P(3)–C(58)–C(59)	100.6(5)
C(25)–C(26)–C(27)–C(28)	2.2(8)	C(51)–P(3)–C(58)–C(63)	58.7(5)
C(26)–C(27)–C(28)–C(23)	–0.4(8)	C(44)–P(3)–C(58)–C(63)	163.3(5)
C(24)–C(23)–C(28)–C(27)	–1.2(8)	Ru(1)–P(3)–C(58)–C(63)	–69.8(5)
P(2)–C(23)–C(28)–C(27)	–178.9(4)	C(63)–C(58)–C(59)–C(60)	3.7(9)

C(27)–C(26)–O(5)–C(29)	179.2(6)	P(3)–C(58)–C(59)–C(60)	–166.7(5)
C(25)–C(26)–O(5)–C(29)	–0.1(8)	C(58)–C(59)–C(60)–C(61)	–1.4(9)
C(37)–P(2)–C(30)–C(35)	160.4(5)	C(59)–C(60)–C(61)–O(10)	178.6(5)
C(23)–P(2)–C(30)–C(35)	–96.7(5)	C(59)–C(60)–C(61)–C(62)	–2.4(9)
Ru(1)–P(2)–C(30)–C(35)	29.6(6)	O(10)–C(61)–C(62)–C(63)	–177.2(5)
C(37)–P(2)–C(30)–C(31)	–27.2(6)	C(60)–C(61)–C(62)–C(63)	3.7(9)
C(23)–P(2)–C(30)–C(31)	75.7(5)	C(61)–C(62)–C(63)–C(58)	–1.2(9)
Ru(1)–P(2)–C(30)–C(31)	–158.0(4)	C(59)–C(58)–C(63)–C(62)	–2.4(8)
C(35)–C(30)–C(31)–C(32)	6.5(9)	P(3)–C(58)–C(63)–C(62)	168.4(4)
P(2)–C(30)–C(31)–C(32)	–166.1(5)	C(60)–C(61)–O(10)–C(64)	0.2(9)
C(30)–C(31)–C(32)–C(33)	–0.7(10)	C(62)–C(61)–O(10)–C(64)	–178.9(5)

Table S4.10. Atomic coordinates ($\times 10^3$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **20g**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	710.33(3)	141.99(4)	85.63(2)	15.51(13)
H(1)	625(2)	84(4)	46.1(15)	-1(11)
H(2)	681(3)	289(4)	54.9(17)	14(13)
C(1)	725.9(3)	-29.4(6)	110.9(2)	20.4(13)
O(1)	732.1(2)	-136.3(4)	124.72(14)	28.3(10)
P(1)	629.76(8)	211.98(14)	133.16(5)	17.4(3)
C(2)	534.5(3)	267.4(5)	83.3(2)	18.9(13)
C(3)	507.1(3)	391.2(5)	82.8(2)	26.9(15)
C(4)	438.0(3)	433.0(6)	40.9(2)	32.9(16)
C(5)	396.8(3)	344.2(6)	1.9(2)	25.3(14)
C(6)	419.6(3)	218.9(6)	2.2(2)	21.6(14)
C(7)	488.3(3)	181.9(5)	43.4(2)	20.9(13)
F(1)	329.74(18)	385.2(3)	-39.76(12)	35.7(9)
C(8)	600.6(3)	95.3(5)	175.56(19)	14.4(12)
C(9)	655.4(3)	10.3(5)	209.5(2)	23.0(14)
C(10)	637.3(4)	-76.8(6)	244.7(2)	28.4(15)
C(11)	562.3(4)	-75.7(6)	244.5(2)	25.7(14)
C(12)	505.9(3)	4.5(6)	211.4(2)	23.0(14)
C(13)	525.6(3)	91.5(5)	177.5(2)	22.5(14)
F(2)	543.23(19)	-161.4(3)	277.76(12)	35.2(9)
C(14)	660.8(3)	348.1(5)	182.3(2)	19.6(13)
C(15)	683.4(3)	460.7(5)	163.5(2)	21.0(13)
C(16)	710.7(3)	565.6(5)	198.6(2)	22.8(14)
C(17)	716.6(3)	552.3(6)	254.3(2)	23.8(14)
C(18)	694.7(3)	444.4(6)	274.6(2)	25.5(14)
C(19)	665.6(3)	342.0(5)	238.3(2)	20.0(13)
F(3)	745.63(18)	653.6(3)	289.38(12)	30.8(8)
P(2)	834.26(8)	208.13(14)	149.26(5)	16.0(3)
C(20)	850.2(3)	150.6(5)	221.4(2)	17.9(12)
C(21)	840.2(3)	229.6(6)	263.0(2)	22.2(13)
C(22)	845.6(3)	182.0(6)	315.1(2)	31.3(16)
C(23)	860.6(4)	53.3(7)	325.4(2)	32.6(16)

C(24)	868.3(3)	-30.2(6)	285.9(2)	26.4(14)
C(25)	863.4(3)	21.3(6)	234.3(2)	21.1(13)
F(4)	866.9(2)	3.5(4)	376.39(12)	46.2(11)
C(26)	861.8(3)	377.0(5)	161.9(2)	15.6(12)
C(27)	922.0(3)	418.5(5)	210.4(2)	19.3(13)
C(28)	940.6(3)	546.4(5)	219.4(2)	19.7(13)
C(29)	900.2(3)	631.4(5)	178.2(2)	22.1(13)
C(30)	842.7(3)	596.2(5)	129.6(2)	21.5(13)
C(31)	822.5(3)	468.3(5)	121.2(2)	18.2(13)
F(5)	919.46(19)	758.6(3)	187.66(12)	30.1(8)
C(32)	921.5(3)	144.4(5)	138.32(18)	16.3(12)
C(33)	927.4(3)	12.7(5)	130.74(19)	18.8(13)
C(34)	995.1(3)	-41.4(5)	127.89(19)	19.2(13)
C(35)	1056.3(3)	38.8(6)	130.7(2)	24.5(14)
C(36)	1051.0(3)	168.9(5)	134.0(2)	24.0(14)
C(37)	984.8(3)	221.5(5)	138.1(2)	19.2(13)
F(6)	1122.98(18)	-15.0(3)	128.91(13)	31.6(8)
P(3)	728.86(8)	122.29(14)	0.42(5)	17.6(3)
C(38)	819.1(3)	188.7(6)	-4.7(2)	21.1(14)
C(39)	875.9(3)	111.2(6)	-13.0(2)	23.3(14)
C(40)	945.6(3)	166.4(6)	-13.1(2)	26.1(15)
C(41)	955.1(4)	294.6(6)	-6.6(2)	31.8(15)
C(42)	899.9(4)	374.4(6)	0.1(2)	33.6(16)
C(43)	831.9(4)	319.8(6)	1.3(2)	27.6(15)
F(7)	1022.9(2)	345.7(4)	-7.72(16)	52.4(11)
C(44)	726.9(3)	-39.1(5)	-29.32(19)	16.5(12)
C(45)	679.5(3)	-70.5(6)	-84.7(2)	23.3(14)
C(46)	682.0(3)	-191.1(6)	-106.3(2)	28.7(15)
C(47)	731.4(4)	-280.7(6)	-72.5(2)	28.4(15)
C(48)	779.2(3)	-253.8(6)	-17.7(2)	28.1(15)
C(49)	775.5(3)	-133.7(6)	3.7(2)	24.2(14)
F(8)	732.8(2)	-400.2(3)	-92.92(14)	42.9(10)
C(50)	652.9(3)	203.0(6)	-58.3(2)	22.3(14)
C(51)	575.0(3)	192.6(6)	-62.8(2)	23.5(14)
C(52)	513.9(3)	246.7(6)	-106.9(2)	28.8(15)
C(53)	534.1(4)	313.1(6)	-146.9(2)	26.4(15)

C(54)	608.8(4)	326.9(6)	-144.7(2)	31.1(16)
C(55)	668.0(3)	268.6(5)	-100.7(2)	24.6(14)
F(9)	475.00(19)	370.1(3)	-189.30(12)	38.3(9)

Table S4.11. Bond lengths [Å] and angles [°] for **20g**.

Ru(1)–C(1)	1.891(6)	C(24)–C(25)	1.390(7)
Ru(1)–P(3)	2.3189(14)	C(26)–C(27)	1.400(7)
Ru(1)–P(1)	2.3361(15)	C(26)–C(31)	1.404(7)
Ru(1)–P(2)	2.3766(15)	C(27)–C(28)	1.379(7)
Ru(1)–H(1)	1.65(4)	C(28)–C(29)	1.373(7)
Ru(1)–H(2)	1.72(5)	C(29)–C(30)	1.360(7)
C(1)–O(1)	1.166(6)	C(29)–F(5)	1.374(6)
P(1)–C(8)	1.830(5)	C(30)–C(31)	1.384(7)
P(1)–C(14)	1.845(5)	C(32)–C(33)	1.400(7)
P(1)–C(2)	1.849(5)	C(32)–C(37)	1.416(7)
C(2)–C(3)	1.387(8)	C(33)–C(34)	1.390(7)
C(2)–C(7)	1.391(7)	C(34)–C(35)	1.384(8)
C(3)–C(4)	1.404(7)	C(35)–F(6)	1.362(6)
C(4)–C(5)	1.372(8)	C(35)–C(36)	1.368(8)
C(5)–C(6)	1.375(8)	C(36)–C(7)	1.371(7)
C(5)–F(1)	1.376(6)	P(3)–C(38)	1.844(6)
C(6)–C(7)	1.378(7)	P(3)–C(50)	1.845(6)
C(8)–C(9)	1.388(7)	P(3)–C(44)	1.845(5)
C(8)–C(13)	1.396(7)	C(38)–C(43)	1.390(8)
C(9)–C(10)	1.399(7)	C(38)–C(39)	1.395(8)
C(10)–C(11)	1.374(8)	C(39)–C(40)	1.405(7)
C(11)–F(2)	1.360(6)	C(40)–C(41)	1.354(8)
C(11)–C(12)	1.366(8)	C(41)–F(7)	1.366(6)
C(12)–C(13)	1.387(7)	C(41)–C(42)	1.370(8)
C(14)–C(15)	1.390(7)	C(42)–C(43)	1.382(8)
C(14)–C(19)	1.397(7)	C(44)–C(49)	1.395(7)
C(15)–C(16)	1.391(7)	C(44)–C(45)	1.406(7)
C(16)–C(17)	1.388(7)	C(45)–C(46)	1.383(8)
C(17)–C(18)	1.360(8)	C(46)–C(47)	1.373(8)
C(17)–F(3)	1.364(6)	C(47)–F(8)	1.357(6)
C(18)–C(19)	1.390(7)	C(47)–C(48)	1.384(7)
P(2)–C(26)	1.833(5)	C(48)–C(49)	1.380(8)
P(2)–C(32)	1.845(5)	C(50)–C(55)	1.388(7)
P(2)–C(20)	1.853(5)	C(50)–C(51)	1.396(7)

C(20)–C(25)	1.393(7)	C(51)–C(52)	1.393(7)
C(20)–C(21)	1.404(7)	C(52)–C(53)	1.387(8)
C(21)–C(22)	1.385(7)	C(53)–C(54)	1.360(8)
C(22)–C(23)	1.380(8)	C(53)–F(9)	1.363(6)
C(23)–F(4)	1.363(6)	C(54)–C(55)	1.392(7)
C(23)–C(24)	1.375(8)		
C(1)–Ru(1)–P(3)	100.25(16)	C(23)–C(22)–C(21)	118.4(5)
C(1)–Ru(1)–P(1)	99.71(17)	F(4)–C(23)–C(24)	117.1(6)
P(3)–Ru(1)–P(1)	147.33(5)	F(4)–C(23)–C(22)	119.9(5)
C(1)–Ru(1)–P(2)	93.00(17)	C(24)–C(23)–C(22)	123.0(5)
P(3)–Ru(1)–P(2)	103.80(5)	C(23)–C(24)–C(25)	117.0(6)
P(1)–Ru(1)–P(2)	100.69(5)	C(24)–C(25)–C(20)	123.0(5)
C(1)–Ru(1)–H(1)	81.5(14)	C(27)–C(26)–C(31)	118.4(5)
P(3)–Ru(1)–H(1)	79.7(13)	C(27)–C(26)–P(2)	122.3(4)
P(1)–Ru(1)–H(1)	78.0(13)	C(31)–C(26)–P(2)	119.3(4)
P(2)–Ru(1)–H(1)	174.0(13)	C(28)–C(27)–C(26)	121.2(5)
C(1)–Ru(1)–H(2)	170.4(15)	C(29)–C(28)–C(27)	117.8(5)
P(3)–Ru(1)–H(2)	77.3(14)	C(30)–C(29)–C(28)	123.5(5)
P(1)–Ru(1)–H(2)	78.7(14)	C(30)–C(29)–F(5)	119.3(5)
P(2)–Ru(1)–H(2)	96.6(15)	C(28)–C(29)–F(5)	117.2(5)
H(1)–Ru(1)–H(2)	89(2)	C(29)–C(30)–C(31)	118.7(5)
O(1)–C(1)–Ru(1)	176.9(5)	C(30)–C(31)–C(26)	120.3(5)
C(8)–P(1)–C(14)	101.5(2)	C(33)–C(32)–C(37)	117.1(5)
C(8)–P(1)–C(2)	102.1(2)	C(33)–C(32)–P(2)	119.3(4)
C(14)–P(1)–C(2)	102.1(2)	C(37)–C(32)–P(2)	123.5(4)
C(8)–P(1)–Ru(1)	117.91(18)	C(34)–C(33)–C(32)	121.5(5)
C(14)–P(1)–Ru(1)	119.51(18)	C(35)–C(34)–C(33)	118.3(5)
C(2)–P(1)–Ru(1)	111.23(16)	F(6)–C(35)–C(36)	119.8(5)
C(3)–C(2)–C(7)	117.9(5)	F(6)–C(35)–C(34)	118.0(5)
C(3)–C(2)–P(1)	123.4(4)	C(36)–C(35)–C(34)	122.1(5)
C(7)–C(2)–P(1)	118.7(4)	C(35)–C(36)–C(37)	119.2(5)
C(2)–C(3)–C(4)	121.7(5)	C(36)–C(37)–C(32)	121.5(5)
C(5)–C(4)–C(3)	116.9(6)	C(38)–P(3)–C(50)	102.1(2)
C(4)–C(5)–C(6)	123.6(5)	C(38)–P(3)–C(44)	101.7(3)
C(4)–C(5)–F(1)	117.2(5)	C(50)–P(3)–C(44)	100.8(2)

C(6)–C(5)–F(1)	119.2(5)	C(38)–P(3)–Ru(1)	117.87(16)
C(5)–C(6)–C(7)	117.8(5)	C(50)–P(3)–Ru(1)	113.29(18)
C(6)–C(7)–C(2)	121.9(5)	C(44)–P(3)–Ru(1)	118.45(17)
C(9)–C(8)–C(13)	117.7(5)	C(43)–C(38)–C(39)	118.9(5)
C(9)–C(8)–P(1)	119.5(4)	C(43)–C(38)–P(3)	119.0(5)
C(13)–C(8)–P(1)	122.7(4)	C(39)–C(38)–P(3)	122.1(4)
C(8)–C(9)–C(10)	122.0(5)	C(38)–C(39)–C(40)	119.4(5)
C(11)–C(10)–C(9)	117.3(5)	C(41)–C(40)–C(39)	119.0(6)
F(2)–C(11)–C(12)	118.7(5)	C(40)–C(41)–F(7)	117.6(6)
F(2)–C(11)–C(10)	118.1(5)	C(40)–C(41)–C(42)	123.4(6)
C(12)–C(11)–C(10)	123.1(5)	F(7)–C(41)–C(42)	119.0(6)
C(11)–C(12)–C(13)	118.5(5)	C(41)–C(42)–C(43)	117.7(6)
C(12)–C(13)–C(8)	121.3(5)	C(42)–C(43)–C(38)	121.6(6)
C(15)–C(14)–C(19)	118.2(5)	C(49)–C(44)–C(45)	118.2(5)
C(15)–C(14)–P(1)	118.6(4)	C(49)–C(44)–P(3)	119.2(4)
C(19)–C(14)–P(1)	123.2(4)	C(45)–C(44)–P(3)	122.6(4)
C(14)–C(15)–C(16)	122.0(5)	C(46)–C(45)–C(44)	121.0(5)
C(17)–C(16)–C(15)	117.2(5)	C(47)–C(46)–C(45)	118.7(5)
C(18)–C(17)–F(3)	119.7(5)	F(8)–C(47)–C(46)	119.1(5)
C(18)–C(17)–C(16)	122.9(5)	F(8)–C(47)–C(48)	118.7(5)
F(3)–C(17)–C(16)	117.4(5)	C(46)–C(47)–C(48)	122.2(6)
C(17)–C(18)–C(19)	118.9(5)	C(49)–C(48)–C(47)	118.6(6)
C(18)–C(19)–C(14)	120.8(5)	C(48)–C(49)–C(44)	121.2(5)
C(26)–P(2)–C(32)	100.0(2)	C(55)–C(50)–C(51)	117.2(5)
C(26)–P(2)–C(20)	101.7(2)	C(55)–C(50)–P(3)	123.5(4)
C(32)–P(2)–C(20)	101.1(2)	C(51)–C(50)–P(3)	119.2(4)
C(26)–P(2)–Ru(1)	122.46(18)	C(52)–C(51)–C(50)	122.8(5)
C(32)–P(2)–Ru(1)	117.65(16)	C(53)–C(52)–C(51)	116.4(6)
C(20)–P(2)–Ru(1)	110.77(18)	C(54)–C(53)–F(9)	119.5(5)
C(25)–C(20)–C(21)	116.9(5)	C(54)–C(53)–C(52)	123.5(5)
C(25)–C(20)–P(2)	120.1(4)	F(9)–C(53)–C(52)	117.0(5)
C(21)–C(20)–P(2)	122.5(4)	C(53)–C(54)–C(55)	118.3(5)
C(22)–C(21)–C(20)	121.6(6)	C(50)–C(55)–C(54)	121.7(6)

Table S4.12. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **20g**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2p^2[h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	15.8(2)	15.5(3)	16.1(2)	-0.52(19)	6.76(17)	-0.6(2)
C(1)	20(3)	19(4)	21(3)	2(3)	6(2)	6(3)
O(1)	32(2)	26(3)	26(2)	1.3(19)	8.3(18)	-2(2)
P(1)	16.5(8)	18.1(9)	17.8(7)	0.2(6)	6.2(6)	-1.5(7)
C(2)	15(3)	26(4)	19(3)	-2(2)	10(2)	-5(3)
C(3)	19(3)	18(4)	36(3)	-3(2)	0(3)	0(3)
C(4)	26(4)	19(4)	48(4)	0(3)	7(3)	4(3)
C(5)	11(3)	31(4)	31(3)	7(3)	4(3)	-2(3)
C(6)	13(3)	32(4)	20(3)	-4(3)	6(2)	-8(3)
C(7)	26(3)	18(3)	21(3)	5(2)	10(3)	1(3)
F(19)	23.1(19)	42(2)	30.7(18)	14.0(16)	-3.7(15)	5.9(17)
C(8)	20(3)	14(3)	13(3)	0(2)	11(2)	1(2)
C(9)	19(3)	22(4)	31(3)	2(3)	12(3)	0(3)
C(10)	33(4)	27(4)	22(3)	11(3)	5(3)	8(3)
C(11)	33(4)	22(4)	26(3)	2(3)	15(3)	-5(3)
C(12)	19(3)	33(4)	20(3)	-6(3)	10(3)	-13(3)
C(13)	26(4)	23(4)	20(3)	-2(2)	9(3)	-2(3)
F(2)	37(2)	38(2)	37.1(19)	11.5(16)	21.3(16)	-6.0(18)
C(14)	14(3)	23(3)	22(3)	-3(2)	7(2)	0(3)
C(15)	21(3)	22(4)	25(3)	1(2)	14(3)	4(3)
C(16)	23(3)	16(3)	33(3)	-5(3)	14(3)	-4(3)
C(17)	18(3)	23(4)	27(3)	-12(3)	4(3)	2(3)
C(18)	22(3)	33(4)	22(3)	1(3)	9(3)	7(3)
C(19)	20(3)	16(3)	24(3)	3(2)	9(2)	1(3)
F(3)	32(2)	25(2)	33.3(18)	-12.1(15)	10.1(15)	-0.3(17)
P(2)	16.6(8)	13.0(8)	18.9(7)	-0.1(6)	7.0(6)	-0.3(6)
C(20)	19(3)	14(3)	22(3)	3(2)	9(2)	4(3)
C(21)	15(3)	24(4)	29(3)	0(3)	10(3)	-3(3)
C(22)	27(4)	42(5)	5(3)	-6(3)	9(3)	-9(3)
C(23)	36(4)	44(5)	22(3)	9(3)	16(3)	-1(3)
C(24)	21(3)	25(4)	32(3)	10(3)	8(3)	4(3)
C(25)	15(3)	30(4)	21(3)	-1(3)	10(2)	-3(3)

F(4)	61(3)	58(3)	23.9(18)	12.7(17)	19.6(18)	-2(2)
C(26)	17(3)	12(3)	23(3)	-2(2)	13(2)	-9(2)
C(27)	14(3)	24(4)	19(3)	0(2)	6(2)	5(3)
C(28)	17(3)	21(4)	20(3)	-5(2)	6(2)	-3(3)
C(29)	18(3)	15(3)	32(3)	-2(3)	7(3)	-3(3)
C(30)	24(3)	20(3)	22(3)	2(2)	10(3)	-1(3)
C(31)	22(3)	14(3)	20(3)	0(2)	10(2)	1(3)
F(5)	33(2)	15(2)	37.3(19)	-2.1(14)	6.3(15)	-3.2(16)
C(32)	22(3)	19(3)	6(2)	-2(2)	2(2)	2(3)
C(33)	19(3)	18(3)	17(3)	-3(2)	4(2)	-5(3)
C(34)	24(3)	18(3)	16(3)	-1(2)	7(2)	-1(3)
C(35)	21(3)	31(4)	22(3)	-4(3)	9(3)	5(3)
C(36)	22(3)	26(4)	26(3)	-1(2)	11(3)	-6(3)
C(37)	20(3)	15(3)	22(3)	-2(2)	6(2)	-3(3)
F(6)	18.5(19)	33(2)	47(2)	-11.9(16)	16.5(16)	2.9(16)
P(3)	181(8)	17.0(9)	18.9(7)	-0.2(6)	8.2(6)	-1.0(7)
C(38)	20(3)	28(4)	16(3)	1(2)	7(2)	-7(3)
C(39)	28(4)	22(4)	20(3)	0(2)	9(3)	-2(3)
C(40)	26(4)	28(4)	31(3)	-5(3)	18(3)	-3(3)
C(41)	26(4)	32(4)	41(4)	0(3)	17(3)	-15(3)
C(42)	38(4)	21(4)	49(4)	3(3)	25(3)	-7(3)
C(43)	32(4)	24(4)	30(3)	-3(3)	16(3)	-7(3)
F(7)	39(2)	40(3)	93(3)	-8(2)	41(2)	-17(2)
C(44)	16(3)	20(3)	15(3)	-4(2)	8(2)	-2(3)
C(45)	20(3)	33(4)	22(3)	-2(3)	14(3)	-4(3)
C(46)	31(4)	33(4)	24(3)	-9(3)	12(3)	-2(3)
C(47)	33(4)	24(4)	30(3)	-8(3)	14(3)	3(3)
C(48)	22(3)	28(4)	40(4)	0(3)	17(3)	1(3)
C(49)	28(3)	22(4)	25(3)	-1(3)	13(3)	5(3)
F(8)	48(2)	31(2)	50(2)	-18.0(17)	17.2(19)	3.1(19)
C(50)	22(3)	28(4)	18(3)	-2(2)	8(2)	-5(3)
C(51)	25(4)	29(4)	14(3)	5(2)	5(3)	4(3)
C(52)	24(4)	34(4)	26(3)	1(3)	7(3)	6(3)
C(53)	32(4)	24(4)	18(3)	4(2)	3(3)	12(3)
C(54)	39(4)	37(4)	21(3)	8(3)	16(3)	1(3)
C(55)	27(4)	24(4)	24(3)	0(3)	11(3)	2(3)

F(9)	37(2)	49(3)	25.7(18)	12.5(16)	7.4(16)	16.6(19)
------	-------	-------	----------	----------	---------	----------

Table S4.13. Torsion angles [°] for **20g**.

C(8)–P(1)–C(2)–C(3)	114.0(5)	C(26)–C(27)–C(28)–C(29)	–2.5(8)
C(14)–P(1)–C(2)–C(3)	9.2(5)	C(27)–C(28)–C(29)–C(30)	0.6(8)
Ru(1)–P(1)–C(2)–C(3)	–119.4(4)	C(27)–C(28)–C(29)–F(5)	–179.8(5)
C(8)–P(1)–C(2)–C(7)	–67.4(4)	C(28)–C(29)–C(30)–C(31)	1.2(9)
C(14)–P(1)–C(2)–C(7)	–172.2(4)	F(5)–C(29)–C(30)–C(31)	–178.4(5)
Ru(1)–P(1)–C(2)–C(7)	59.2(4)	C(29)–C(30)–C(31)–C(26)	–1.1(8)
C(7)–C(2)–C(3)–C(4)	–4.9(8)	C(27)–C(26)–C(31)–C(30)	–0.8(8)
P(1)–C(2)–C(3)–C(4)	173.8(4)	P(2)–C(26)–C(31)–C(30)	–179.5(4)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	2.9(9)	C(26)–P(2)–C(32)–C(33)	175.8(4)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	0.4(9)	C(20)–P(2)–C(32)–C(33)	71.6(4)
C(3)–C(4)–C(5)–F(1)	–178.9(5)	Ru(1)–P(2)–C(32)–C(33)	–49.1(4)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	–1.4(9)	C(26)–P(2)–C(32)–C(37)	–3.0(4)
F(1)–C(5)–C(6)–C(7)	177.9(4)	C(20)–P(2)–C(32)–C(37)	–107.2(4)
C(5)–C(6)–C(7)–C(2)	–0.8(8)	Ru(1)–P(2)–C(32)–C(37)	132.0(3)
C(3)–C(2)–C(7)–C(6)	3.8(8)	C(37)–C(32)–C(33)–C(34)	5.3(7)
P(1)–C(2)–C(7)–C(6)	–174.9(4)	P(2)–C(32)–C(33)–C(34)	–173.6(3)
C(14)–P(1)–C(8)–C(9)	–89.6(4)	C(32)–C(33)–C(34)–C(35)	–2.3(7)
C(2)–P(1)–C(8)–C(9)	165.1(4)	C(33)–C(34)–C(35)–F(6)	178.8(4)
Ru(1)–P(1)–C(8)–C(9)	43.0(5)	C(33)–C(34)–C(35)–C(36)	–2.4(8)
C(14)–P(1)–C(8)–C(13)	87.2(5)	F(6)–C(35)–C(36)–C(37)	–177.3(4)
C(2)–P(1)–C(8)–C(13)	–18.0(5)	C(34)–C(35)–C(36)–C(37)	3.9(8)
Ru(1)–P(1)–C(8)–C(13)	–140.2(4)	C(35)–C(36)–C(37)–C(32)	–0.7(7)
C(13)–C(8)–C(9)–C(10)	–0.1(8)	C(33)–C(32)–C(37)–C(36)	–3.8(7)
P(1)–C(8)–C(9)–C(10)	176.9(4)	P(2)–C(32)–C(37)–C(36)	175.0(4)
C(8)–C(9)–C(10)–C(11)	0.3(8)	C(50)–P(3)–C(38)–C(43)	61.0(5)
C(9)–C(10)–C(11)–F(2)	178.8(5)	C(44)–P(3)–C(38)–C(43)	165.0(4)
C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	0.7(9)	Ru(1)–P(3)–C(38)–C(43)	–63.8(4)
F(2)–C(11)–C(12)–C(13)	–179.8(5)	C(50)–P(3)–C(38)–C(39)	–120.6(4)
C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	–1.8(9)	C(44)–P(3)–C(38)–C(39)	–16.7(5)
C(11)–C(12)–C(13)–C(8)	2.0(8)	Ru(1)–P(3)–C(38)–C(39)	114.6(4)
C(9)–C(8)–C(13)–C(12)	–1.0(8)	C(43)–C(38)–C(39)–C(40)	2.3(7)
P(1)–C(8)–C(13)–C(12)	–177.9(4)	P(3)–C(38)–C(39)–C(40)	–176.1(4)
C(8)–P(1)–C(14)–C(15)	–176.4(4)	C(38)–C(39)–C(40)–C(41)	–1.7(8)
C(2)–P(1)–C(14)–C(15)	–71.2(5)	C(39)–C(40)–C(41)–F(7)	–179.0(5)

Ru(1)–P(1)–C(14)–C(15)	52.0(5)	C(39)–C(40)–C(41)–C(42)	0.0(9)
C(8)–P(1)–C(14)–C(19)	6.3(5)	C(40)–C(41)–C(42)–C(43)	1.2(9)
C(2)–P(1)–C(14)–C(19)	111.5(5)	F(7)–C(41)–C(42)–C(43)	–179.8(5)
Ru(1)–P(1)–C(14)–C(19)	–125.4(4)	C(41)–C(42)–C(43)–C(38)	–0.6(8)
C(19)–C(14)–C(15)–C(16)	0.2(8)	C(39)–C(38)–C(43)–C(42)	–1.1(8)
P(1)–C(14)–C(15)–C(16)	–177.2(4)	P(3)–C(38)–C(43)–C(42)	177.3(4)
C(14)–C(15)–C(16)–C(17)	1.8(8)	C(38)–P(3)–C(44)–C(49)	77.4(5)
C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	–2.3(8)	C(50)–P(3)–C(44)–C(49)	–177.7(4)
C(15)–C(16)–C(17)–F(3)	178.0(5)	Ru(1)–P(3)–C(44)–C(49)	–53.5(5)
F(3)–C(17)–C(18)–C(19)	–179.7(5)	C(38)–P(3)–C(44)–C(45)	–101.1(5)
C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	0.6(9)	C(50)–P(3)–C(44)–C(45)	3.8(5)
C(17)–C(18)–C(19)–C(14)	1.6(8)	Ru(1)–P(3)–C(44)–C(45)	128.0(4)
C(15)–C(14)–C(19)–C(18)	–2.0(8)	C(49)–C(44)–C(45)–C(46)	–1.1(8)
P(1)–C(14)–C(19)–C(18)	175.3(4)	P(3)–C(44)–C(45)–C(46)	177.3(4)
C(26)–P(2)–C(20)–C(25)	–156.7(4)	C(44)–C(45)–C(46)–C(47)	0.4(8)
C(32)–P(2)–C(20)–C(25)	–53.9(5)	C(45)–C(46)–C(47)–F(8)	178.5(5)
Ru(1)–P(2)–C(20)–C(25)	71.6(5)	C(45)–C(46)–C(47)–C(48)	–0.5(9)
C(26)–P(2)–C(20)–C(21)	31.2(5)	F(8)–C(47)–C(48)–C(49)	–177.6(5)
C(32)–P(2)–C(20)–C(21)	134.1(5)	C(46)–C(47)–C(48)–C(49)	1.4(9)
Ru(1)–P(2)–C(20)–C(21)	–100.5(4)	C(47)–C(48)–C(49)–C(44)	–2.2(9)
C(25)–C(20)–C(21)–C(22)	1.9(8)	C(45)–C(44)–C(49)–C(48)	2.1(8)
P(2)–C(20)–C(21)–C(22)	174.2(4)	P(3)–C(44)–C(49)–C(48)	–176.5(4)
C(20)–C(21)–C(22)–C(23)	–0.5(9)	C(38)–P(3)–C(50)–C(55)	13.9(6)
C(21)–C(22)–C(23)–F(4)	179.5(5)	C(44)–P(3)–C(50)–C(55)	–90.7(5)
C(21)–C(22)–C(23)–C(24)	–1.8(9)	Ru(1)–P(3)–C(50)–C(55)	141.7(4)
F(4)–C(23)–C(24)–C(25)	–178.8(5)	C(38)–P(3)–C(50)–C(51)	–169.9(5)
C(22)–C(23)–C(24)–C(25)	2.5(9)	C(44)–P(3)–C(50)–C(51)	85.5(5)
C(23)–C(24)–C(25)–C(20)	–0.9(8)	Ru(1)–P(3)–C(50)–C(51)	–42.1(5)
C(21)–C(20)–C(25)–C(24)	–1.2(8)	C(55)–C(50)–C(51)–C(52)	–1.2(9)
P(2)–C(20)–C(25)–C(24)	–173.6(4)	P(3)–C(50)–C(51)–C(52)	–177.7(4)
C(32)–P(2)–C(26)–C(27)	–68.6(4)	C(50)–C(51)–C(52)–C(53)	–0.1(9)
C(20)–P(2)–C(26)–C(27)	35.1(5)	C(51)–C(52)–C(53)–C(54)	–0.2(9)
Ru(1)–P(2)–C(26)–C(27)	159.3(4)	C(51)–C(52)–C(53)–F(9)	–177.9(5)
C(32)–P(2)–C(26)–C(31)	110.1(4)	F(9)–C(53)–C(54)–C(55)	179.5(5)
C(20)–P(2)–C(26)–C(31)	–146.2(4)	C(52)–C(53)–C(54)–C(55)	1.8(9)
Ru(1)–P(2)–C(26)–C(31)	–22.1(5)	C(51)–C(50)–C(55)–C(54)	2.9(9)

C(31)–C(26)–C(27)–C(28)	2.6(8)	P(3)–C(50)–C(55)–C(54)	179.2(4)
P(2)–C(26)–C(27)–C(28)	-178.7(4)	C(53)–C(54)–C(55)–C(50)	-3.2(9)

引用文献

- (1) Recent reviews for transition-metal-catalyzed cross-coupling reactions using C–H bonds: (a) Ackermann, L. *Acc. Chem. Res.* **2013**, DOI: 10.1021/ar3002798. (b) Arockiam, P. B.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5879–5918. (c) Wencel-Delord, J.; Dröge, T.; Liu, F.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740–4761. (d) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1215–1292. (e) Satoh, T.; Miura, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212–11222. (f) Messaoudi, S.; Brion, J.-D.; Alami, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6495–6516. (g) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169. (h) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624–655. (i) Chen, X.; Engle, K. M.; Wang, D.-H.; Yu, J.-Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094–5115. (j) Kitamura, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1111–1125. (k) Vasil'ev, A. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1–17. (l) Kakiuchi, F.; Kochi, T. *Synthesis* **2008**, 3013–3039. (m) Godula, K.; Sames, D. *Science* **2006**, *312*, 67–72.
- (2) Recent reviews for transition-metal-catalyzed cross-coupling reactions using C–O bonds: (a) Protti, S.; Fagnoni, M. *Chem. Commun.* **2008**, 3611–3621. (b) Rosen, B. M.; Quasdorf, K. W.; Wilson, D. A.; Zhang, N.; Resmerita, A.-M.; Garg, N. K.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1346–1416. (c) Li, B.-J.; Yu, D.-G.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1728–1759.
- (3) Nobel Reviews: (a) Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722–6737. (b) Negishi, E.-i. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738–6764.
- (4) (a) Wenkert, E.; Michelotti, E. L.; Swindell, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2246–2247. (b) Wenkert, E.; Michelotti, E. L.; Swindell, C. S.; Tingoli, M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4894–4899.
- (5) Dankwardt, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2428–2432.
- (6) Tobisu, M.; Shimasaki, T.; Chatani, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4866–4869.
- (7) (a) Kakiuchi, F.; Usui, M.; Ueno, S.; Chatani, N.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2706–2707. (b) Ueno, S.; Mizushima, E.; Chatani, N.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16516–16517.
- (8) (a) Matsuura, Y.; Tamura, M.; Kochi, T.; Sato, M.; Chatani, N.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9858–9859. (b) 松浦友輔 修士論文 2006年3月(大阪大学). (c) 田村賢 修士論文 2009年3月(慶應義塾大学).
- (9) (a) Hong, P.; Cho, B.-R.; Yamazaki, H. *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 339–342. (b) Kakiuchi, F.; Yamamoto, Y.; Chatani, N.; Murai, S. *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 681–682. (c) Cheng, K.; Yao, B.; Zhao, J.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5309–5312.
- (10) (a) Fujiwara, Y.; Moritani, I.; Danno, S.; Asano, R.; Teranishi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7166–7169. (b) Miura, M.; Tsuda, T.; Satoh, T.; Nomura, M. *Chem. Lett.* **1997**, *26*,

1103–1104.

- (11) (a) Kakiuchi, F.; Sato, T.; Yamauchi, M.; Chatani, N.; Murai, S. *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 19–20. (b) Kuninobu, Y.; Nakahara, T.; Yu, P.; Takai, K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 348–351.
- (12) (a) Ueno, S.; Chatani, N.; Kakiuchi, F. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3600–3602. (b) Hachiya, H.; Hirano, K.; Satoh, T. Miura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2202–2205.
- (13) Pd: (a) Hughes, C. C.; Trauner, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1569–1572. (b) Hughes, C. C.; Trauner, D. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9675–9686. (c) Cruz, A. C. F.; Miller, N. D.; Willis, M. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4391–4393. (d) Gottumukkala, A. L.; Derridj, F.; Djebbar, S.; Doucet, H. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2926–2930. (e) Koubachi, J.; Kazzouli, S. E.; Berteina-Raboin, S.; Mouaddib, A.; Guillaumet, G. *Synthesis* **2008**, 2537–2542. (f) Ackermann, L.; Althammer, A.; Fenner, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 201–204. (g) Verrier, C.; Hoarau, C.; Marsais, F. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 647–650. (h) Geary, L. M.; Hultin, P. G. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5478–5481. (i) Ackermann, L.; Barfüsser, S.; Pospesch, J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 724–726. (j) Ackermann, L.; Fenner, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 430–432. (k) Schneider, C.; Masi, D.; Couve-Bonnaire, S.; Pannecoucke, X.; Hoarau, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3246–3249.
- (14) Cu: (a) Do, H.-Q.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1128–1129. (b) Besselièvre, F.; Piguel, S.; Mahuteau-Betzer, F.; Grierson, D. S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4029–4032.
- (15) The C–H alkenylation using allyl halides or pseudo-halides through olefin isomerization have also been reported: (a) Oi, S.; Tanaka, Y.; Inoue, Y. *Organometallics* **2006**, *25*, 4773–4778. (b) Cheng, K.; Yao, B.; Zhao, J.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5309–5312. (c) Goriya, Y.; Ramana, C. V. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13288–13292. (d) Feng, C.; Feng, D.; Loh, T.-P. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3670–3673.
- (16) Ru: (a) Oi, S.; Fukita, S.; Hirata, N.; Watanuki, N.; Miyano, S.; Inoue, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2579–2581. (b) Oi, S.; Ogino, Y.; Fukita, S.; Inoue, Y. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1783–1785. (c) Oi, S.; Aizawa, E.; Ogino, Y.; Inoue, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3113–3119.
- (17) Pd: (a) Zaitsev, V. G.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4156–4157. (b) Ackermann, L.; Althammer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1627–1629. (c) Ackermann, L.; Althammer, A.; Mayer, P. *Synthesis* **2009**, 3493–3503. (d) Mousseau, J. J.; Fortier, A.; Charette, A. B. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 516–519. (e) Takeda, D.; Yamashita, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1015–1017. (f) Zhao, Y.; He, G.; Nack, W. A.; Chen, G. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2948–2951.
- (18) Rh: (a) Zhao, X.; Yu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8136–8137. (b) Jin, W.; Yu, Z.; He, W.; Ye, W.; Xiao, W.-J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1317–1320. (c) Ye, W.; Luo, N.; Yu, Z. *Organometallics* **2010**, *29*, 1049–1052.
- (19) (a) Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5535–5538. (b) Andersson, C.-M.; Hallberg, A. *J.*

- Org. Chem.* **1988**, *53*, 235–239. (c) Nguiefack, J.-F.; Bolitt, V.; Sinou, D. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1341–1347. (d) Ohashi, M.; Taniguchi, T.; Ogishi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14900–14903.
- (20) (a) Strazisar, S. A.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4728–4740. (b) Luo, S.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12072–12073. (c) Chen, C.; Luo, S.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5273–5284.
- (21) (a) Hayashi, T.; Katsuro, Y.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3915–3918. (b) Shimasaki, T.; Konno, Y.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4890–4892.
- (22) (a) Takahashi, K.; Miyake, A.; Hata, G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 230–236. (b) Onoue, H.; Moritani, I.; Murahashi, S.-I. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 121–124. (c) Commercon, A.; Eourgain, M.; Delaumeny, M.; Normant, J. F.; Villieras, J. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3837–3840. (d) Hayashi, T.; Konishi, M.; Yokota, K.-I.; Kumada, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 313–314. (e) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suginome, H.; Suzuki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 972–980. (f) Lu, X.; Jiang, X. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 139–142. (g) Didiuk, M. T.; Morken, J. P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7273–7274. (h) Nomura, N.; RajanBabu, T. V. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1713–1716. (i) Chung, K.-G.; Miyake, Y.; Uemura, S. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1* **2000**, 15–18. (j) Tamaru, Y.; Horino, Y.; Araki, M.; Tanaka, S.; Kimura, M. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5705–5709. (k) Manabe, K.; Nakada, K.; Aoyama, N.; Kobayashi, S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1499–1503. (l) Yasui, H.; Mizutani, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1410–1415. (m) Nishikata, T.; Lipshutz, B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12103–12105. (n) Asako, S.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17755–17757.
- (23) (a) Guan, B.-T.; Xiang, S.-K.; Wang, B.-Q.; Sun, Z.-P.; Wang, Y.; Zhao, K.-Q.; Shi, Z.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3268–3269. (b) Wang, B.-Q.; Xiang, S.-K.; Sun, Z.-P.; Guan, B.-T.; Hu, P.; Zhao, K.-Q.; Shi, Z.-J. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4310–4312. (c) Taylor, B. L. H.; Swift, E. C.; Waetzig, J. D.; Jarvo, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 389–391.
- (24) sp³ C–O to C–Z (a) Gevorgyan, V.; Liu, J.-X.; Rubin, M.; Benson, S.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8919–8922. (b) Gevorgyan, V.; Rubin, M.; Benson, S.; Liu, J.-X.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179–6186. (c) Yang, J.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17509–17518. (d) Nichols, J. M.; Bishop, L. M.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12554–12555. (e) Yeung, C. S.; Hsieh, T. H. H.; Dong, V. M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 544–551.
- (25) Luo, S.; Yu, D.-G.; Zhu, R.-Y.; Wang, X.; Wang, L.; Shi, Z.-J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7794–7796.
- (26) (a) Tsai, C.-C.; Shih, W.-C.; Fang, C.-H.; Li, C.-Y.; Ong, T.-G.; Yap, G. P. A. *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2010**, *132*, 11887–11889. (b) Nakao, Y.; Yamada, Y.; Kashihara, N.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13666–13668. (c) Andou, T.; Saga, Y.; Komai, H.; Matsunaga, S.; Kanai, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3213–3216.
- (27) (a) Lautens, M.; Roy, A.; Fukuoka, K.; Fagnou, K.; Martín-Matute, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5358–5359. (b) Amengual, R.; Michelet, V.; Genêt, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5905–5908. (c) Pattison, G.; Piraux, G.; Lam, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14373–14375.
- (28) (a) Hayashi, T. *Synlett* **2001**, 879–887. (b) Fagnou, K.; Lautens, M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 169–196. (c) Hayashi, T.; Yamasaki, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829–2844. (d) Edwards, H. J.; Hargrave, J. D.; Penrose, S. D.; Frost, C. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2093–2105.
- (29) (a) Shintani, R.; Hayashi, T. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 724–725. (b) Zhang, L.; Xie, X.; Fu, L.; Zhang, Z. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3434–3437.
- (30) (a) Atesin, A. C.; Ray, N. A.; Stair, P. C.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14682–14685. (b) Crestani, M. G.; Olasz, A.; Pinter, B.; Bailey, B. C.; Fortier, S.; Gao, X.; Chen, C.-H.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2543–2550.
- (31) (a) O’neill, B. T. In *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds; Addition to C–X π -Bonds, Vol. 1, Part 1; Pergamon Press: Oxford, 1991; p 397–458. (b) Figadère, B.; Franck, X. In *Science of Synthesis*; Cossy, J., Ed; Synthesis from Carboxylic Acids and Derivatives by Substitution with a Carbon Nucleophile, Vol. 26; Georg Thieme Verlag Stuttgart: New York, 2005; p 243–291.
- (32) Kakino, R.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 371–376.
- (33) Pd: (a) Gooßen, L. J.; Ghosh, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3458–3460. (b) Kakino, R.; Narahashi, H.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Chem. Lett.* **2001**, 1242–1243. (c) Gooßen, L. J.; Winkel, L.; Döhring, A.; Ghosh, K.; Paetzold, J. *Synlett* **2002**, 1237–1240. (d) Kakino, R.; Yasumi, S.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 137–148. (e) Gooßen, L. J.; Ghosh, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3254–3267. (f) Kakino, R.; Narahashi, H.; Shimizu, I.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1333–1345. Rh: (g) Frost, C. G.; Wadsworth, K. J. *Chem. Commun.* **2001**, 2316–2317.
- (34) Ru: (a) Tatamidani, H.; Yokota, K.; Kakiuchi, F.; Chatani, N. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5615–5621. Pd: (b) Tatamidani, H.; Kakiuchi, F.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3597–3599.
- (35) Wang, J.; Zuo, S.; Chen, W.; Zhang, X.; Tan, K.; Tian, Y.; Wang, J. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8217–8231.
- (36) Other examples using activated carboxylic acid derivatives: (a) Gooßen, L. J.; Ghosh, K. *Chem. Commun.* **2001**, 2084–2085. (b) Lim, K.-C.; Hong, Y.-T.; Kim, S. *Synlett* **2006**, 1851–1854.
- (37) Zhang, Y.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15964–15965.

- (38) Ni: (a) Yamamoto, T.; Ishizu, J.; Kohara, T.; Komiya, S.; Yamamoto, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3758–3764. Mo: (b) Tatsumi, T.; Tominaga, H.; Hidai, M.; Uchida, Y. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 177–184. Rh: (c) Yamamoto, T.; Miyashita, S.; Naito, Y.; Komiya, S.; Ito, T.; Yamamoto, A. *Organometallics*. **1982**, *1*, 808–812. (d) Yamamoto, Y.; Han, X.-H.; Ma, J.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1965–1968. Ru: (e) Hiraki, K.; Kira, S.; Kawano, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1583–1592. Fe: (f) Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Bouwkamp, M. W.; Chirik, P. J. *Organometallics*. **2008**, *27*, 6264–6278.
- (39) (a) Kitazawa, K.; Kotani, M.; Kochi, T.; Langeloth, M.; Kakiuchi, F. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *695*, 1163–1167. (b) Kitazawa, K.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. unpublished result.
- (40) (a) Hallman, P. S.; McCarvey, B. R.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., A* **1968**, 3143–3150. (b) Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N.; Murai, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 62–83. (c) Junk, P. C.; Steed, J. W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 191–194. (d) Samouei, H.; Grushin, V. V. *Organometallics* **2013**, *32*, 4440–4443.
- (41) (a) Chatt, J.; Shaw, B. L. *Chem. Ind.* **1961**, 290. (b) Vaska, L.; DiLuzio, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1262–1263. (c) Ahmad, N.; Levison, J. J.; Robinson, S. D.; Uttley, M. F. *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 45–64. (d) Seetharaman, S. K.; Chung, M.-C.; Englich, U.; Ruhlandt-Senge, K.; Sponsler, M. B. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 561–567.
- (42) (a) Kakiuchi, F.; Kan, S.; Igi, K.; Chatani, N.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1698–1699. (b) Kakiuchi, F.; Matsuura, Y.; Kan, S.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5936–5945.
- (43) RuHCl(CO)(PEt₂Ph)₃: (a) Chett, J.; Shaw, B. L.; Field, A. E. *J. Chem. Soc.* **1964**, 3466–3475. RuHCl(CO)(PCy₃)₃: (b) Graser, B.; Steigerwald, H. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, C67–C70. RuHCl(CO)(PⁱPr₃)₂(PMe₃): (c) Esteruelas, M. A.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 221–231. RuHCl(CO)(PMePh₂)₃: (d) Motevalli, M.; Hursthouse, M. B.; Barron, A. R.; Wilkinson, G. *Acta Crystallogr.: Sect. C* **1987**, *43*, 214–216. RuHCl(CO)(PMePh₂)₃, RuHCl(CO){P(4-MeC₆H₄)₃}₃: (e) Romero, A.; Vegas, A.; Santos, A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 103–111. RuHCl(CO)(PMe₂Ph)₃: (f) Bray, J. M.; Mawby, R. *J. J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2989–2993. RuHCl(CO)(PEtPh₂)₃: (g) Itagaki, H.; Shinoda, S.; Saito, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2291–2294. RuHCl(CO)(PPh₃)₂(dppm), RuHCl(CO)(PPh₃)₂(dppe), RuHCl(CO)(PPh₃)₂(dppp), RuHCl(CO)(PPh₃)(dppm), RuHCl(CO)(PPh₃)(dppe), RuHCl(CO)(PPh₃)(dppp), RuHCl(CO)(PPh₃)(dppb): (h) Santos, A.; López, J.; Montoya, J.; Noheda, P.; Romero, A.; Echavarren, A. M. *Organometallics* **1994**, *13*, 3605–3615. RuHCl(CO){PPh₂(3-C₆H₄SO₃Na)}₃: (i) Andriollo, A.; Bolívar, A.; López, F. A.; Páez, D. E. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *238*, 187–192. RuHCl(CO){PPh₂(3-C₆H₄SO₃Na)}₃, RuHCl(CO){P(3-C₆H₄SO₃Na)}₃: (j) Andriollo, A.; Carrasquel, J.; Mariño, J.; López, F. A.; Páez, D. E. Rojas, I.; Valencia, N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 157–165.

- RuHCl(CO){PPh(CH₂CH₂PPh₂)₂}, RuHCl(CO){MeC(CH₂PPh₂)₃},
 RuHCl(CO){P(CH₂CH₂PPh₂)₃}: (k) Sung, K.-M.; Huh, S.; Jun, M.-J. *Polyhedron* **1999**, *18*,
 469–479. RuHCl(CO){P(4-MeC₆H₄)₃}: (l) Huh, S.; Park, Y. J.; Lough, A. J.; Jun, M.-J.
Acta Crystallogr.: Sect. C **2000**, *56*, 416–417. RuHCl(CO)(PⁱPr₂Me)₃: (m) Marchenko, A. V.;
 Huffman, J. C.; Valerga, P.; Tenorio, M. J.; Puerta, M. C.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **2001**,
40, 6444–6450. RuHCl(CO){PPh₂(CH₂OH)₃}: (n) Kayaki, Y.; Shimokawatoko, Y.; Ikariya, T.
Inorg. Chem. **2007**, *46*, 5791–5797. RuHCl(CO)(PPh₂Py)₃: (o) Kumar, P.; Singh, A. K.;
 Yadav, M.; Li, P.-z.; Singh, S. K.; Xu, Q.; Pandey, D. S. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *368*,
 124–131.
- (44) RuH₂(CO){P(4-FC₆H₄)₃}: (a) Mitsudo, T.; Kokuryo, K.; Shinsugi, T.; Nakagawa, Y.;
 Watanabe, Y.; Takegami, Y. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4492–4496.
 RuH₂(CO){PPh₂(4-MeC₆H₄)₃}: (b) Arliguie, T.; Chaudret, B.; Morris, R. H. *Polyhedron* **1988**,
7, 2031–2033. RuH₂(CO){P(3-C₆H₄SO₃Na)₃}: (c) Hernandez, M.; Kalck, P. *J. Mol. Catal.*
A: Chem. **1997**, *116*, 117–130. RuH₂(CO)(PCyPh₂)₃, RuH₂(CO)(PCy₂Ph)₃,
 RuH₂(CO)(PCy₃)₃: (d) Sezen, B.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5284–5285. (This
 paper was retracted on March 1, 2006. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3102.)
 RuH₂(CO){MeC(CH₂PPh₂)₃}: (e) Geilen, F. M. A.; Engendahl, B.; Harwardt, A.; Marquardt,
 W.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5510–5514. (f) Geilen, F.
 M. A.; Engendahl, B.; Hölscher, M.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**,
133, 14349–14358.
- (45) (a) Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Nakano, M.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*
1991, 703–704. (b) Marciniak, B.; Pietraszuk, C. *Organometallics* **1997**, *16*, 4320–4326.
- (46) Reade, S. P.; Nama, D.; Mahon, M. F.; Pregosin, P. S.; Whittlesey, M. K. *Organometallics*
2007, *26*, 3484–3491.
- (47) (a) Forrest, J. *J. Chem. Soc.* **1960**, 574–580. (b) Ehrhart, G. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2042–2046.
 (c) Cornforth, J.; Sierakowski, A. F.; Wallace, T. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**,
 294–295. (d) Cornforth, J.; Sierakowski, A. F.; Wallace, T. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*
1982, 2299–2315. (e) Gissot, A.; Becht, J.-M.; Desmurs, J. R.; Pévère, V.; Wagner, A.;
 Mioskowski, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 340–343. (f) Becht, J.-M.; Gissot, A.;
 Wagner, A.; Mioskowski, C. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3209–3215. (g) Becht, J.-M.; Gissot, A.;
 Wagner, A.; Mioskowski, C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9331–9333. (h) Do, H.-Q.; Khan, R.
 M. K.; Daugulis, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15185–15192. (i) Truong, T.; Daugulis, O.
J. Am. Chem. Soc. **2011**, *133*, 4243–4245.
- (48) (a) Nishino, H.; Itoh, N.; Nagashima, M.; Kurosawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*,
 620–622. (b) Galán, A.; Sutherland, A. J.; Ballester, P.; Rebek, J., Jr. *Tetrahedron Lett.* **1994**,
35, 5359–5362. (c) Iyer, V. S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Keegstra, M. A.; Müllen, K.

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1604–1607. (d) Tohma, H.; Iwata, M.; Maegawa, T.; Kita, Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9241–9244. (e) Dohi, T.; Ito, M.; Morimoto, K.; Iwata, M.; Kita, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1301–1304. (f) Faggi, E.; Sebastián, R. M.; Pleixats, R.; Vallribera, A.; Shafir, A.; Rodríguez-Gimeno, A.; Ramírez de Arellano, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17980–17982. (g) Tatsuya, K.; Fukuda, T.; Ishimori, T.; Yachi, R.; Yoshida, S.; Hashimoto, H.; Hosokawa, S. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 422–425. (h) Samanta, R.; Lategahn, J.; Antonchick, A. P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3194–3196. (i) Morofuji, T.; Shimizu, A.; Yoshida, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7259–7262.
- (49) (a) Pirali, T.; Zhang, F.; Miller, A. H.; Head, J. L.; McAusland, D.; Greaney, M. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1006–1009. (b) Truong, T.; Daugulis, O. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5964–5967.
- (50) Radical reactions using diazonium salts: (a) Kobayashi, M.; Minato, H.; Kobori, N.; Yamada, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1131–1135. Nucleophilic addition of phenol derivatives to cyclohexadienones: (b) Omura, K. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10031–10034. Enzymatic reactions: (c) Ciecholewski, S.; Hammer, E.; Manda, K.; Bose, G.; Nguyen, V. T. H.; Langer, P.; Schauer, F. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4615–4619.
- (51) (a) Yang, S.-D.; Sun, C.-L.; Fang, Z.; Li, B.-J.; Li, Y.-Z.; Shi, Z.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1473–1476. (b) Ball, L. T.; Lloyd-Jones, G. C.; Russell, C. A. *Science* **2012**, *337*, 1644–1648. (c) Storr, T. E.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1410–1413.
- (52) Gao, K.; Yoshikai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 400–402.
- (53) Kawasuji, T.; Yoshinaga, T.; Sato, A.; Yodo, M.; Fujiwara, T.; Kiyama, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 8430–8445.
- (54) Compagnon, P.-L.; Kimny, T.; Gasquez, F. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1981**, *90*, 803–815.
- (55) The positions of the hydrides were determined by difference Fourier synthesis and refined isotropically.

参考論文

- (1) Yohei Ogiwara, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, Ruthenium-Catalyzed Conversion of sp^3 C–O Bonds in Ethers to C–C Bonds Using Triarylboroxines. *Organic Letters* **2011**, *13*, 3254–3257. (第3章)
- (2) Yohei Ogiwara, Masaru Tamura, Takuya Kochi, Yusuke Matsuura, Naoto Chatani, and Fumitoshi Kakiuchi, Ruthenium-Catalyzed Ortho-Selective C–H Alkenylation of Aromatic Compounds with Alkenyl Esters and Ethers. *Organometallics* **2014**, *33*, 402–420. (第1章)
- (3) Yohei Ogiwara, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, Ruthenium-Catalyzed Ortho-Selective Aromatic C–H Alkenylation with Alkenyl Carbonates. *Chemistry Letters*, accepted. (第2章)

謝辞

本研究の遂行および本論文執筆にあたり、多大なる御指導、ご鞭撻を賜りました慶應義塾大学理工学部教授 垣内史敏先生に深く感謝申し上げます。

本論文執筆にあたり、有益な御助言を賜りました慶應義塾大学理工学部教授 山田徹先生、慶應義塾大学理工学部教授 吉岡直樹先生、東京農工大学大学院工学研究院准教授 平野雅文先生、慶應義塾大学理工学部准教授 羽曾部卓先生に深く感謝致します。

本研究に関連する様々な御指導や御支援を賜りました慶應義塾大学理工学部教授 西山繁先生、慶應義塾大学理工学部教授 千田憲孝先生、慶應義塾大学理工学部准教授 末永聖武先生に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、実験や研究について多大な御指導、ご鞭撻を賜りました慶應義塾大学理工学部専任講師 河内卓彌先生に深く感謝申し上げます。

本研究の一部は、慶應義塾先端科学技術センター(KLL)後期博士課程研究助成金、慶應義塾大学博士課程学生研究支援プログラム、ならびに独立行政法人日本学術振興会特別研究員奨励費(4259)からの助成により遂行されました。大変感謝しております。

公益財団法人旭硝子奨学会、慶應義塾大学理工学部・大学院理工学研究科藤原奨学基金、独立行政法人日本学生支援機構、ならびに独立行政法人日本学術振興会特別研究員制度から御支援を頂戴し、研究活動に専念する事ができました。深く感謝申し上げます。

研究生を送る上で、多くの方々から御支援を頂きました。全員の名前を挙げる事はできませんが、特に慶應義塾大学理工学部化学科の皆様には大変お世話になりました。有機金属化学研究室で、実験の基礎や研究の進め方などを御指導頂きました北澤謙太郎博士、近藤雅貴博士、浦野誠也氏、田村賢氏、是枝徹郎博士、酒井一憲博士、廣嶋俊氏、睦谷仁志氏に深く感謝致します。研究室で大変お世話になりました相磯紘子氏、青木芳文氏、青山由果氏、田澤葵氏、Langeloth Michael 氏、寺井誠弥氏、濱崎太郎氏、本田一起氏、小関裕太氏、齋藤文登氏、望月克史氏、秋葉奈々氏、泉本明子氏、市瀬和也氏、土田和也氏、原悠介氏、近藤晃氏、鈴木悠輔氏、鷹野祥太郎氏、山崎裕也氏に深く感謝します。研究員として多くの有益な情報を提供して下さった義久久美子氏、伊藤宗之氏、また研究室の様々なお世話をして下さった横山知里氏、仁尾祐子氏にも深く御礼申し上げます。

研究室の同期として様々な面で多大な御支援と御協力を頂きました河崎純一氏、松村大植氏に深く感謝致します。化学科の同期として博士課程進学を応援して下さい下さった大久保哲史氏、加藤大輝氏、坂根範子氏、徳住啓太氏、矢崎由佳氏、渡邊敦氏、渡邊浩太郎氏にも大変感謝しております。学会や論文などで多くの刺激を与えて下さった有機金属化学分野の同期の皆様、また高校から博士課程までの長い友人として様々な相談に乗って下さった森田真布氏に深く感謝致します。

最後に、博士課程進学之机をを与えて下さり、惜しめない支援と協力をして下さった、父 健志、母 あつみ、弟 圭介をはじめとする家族に深く感謝致します。