

平成21年3月31日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064007

研究課題名（和文） 多核金属錯体の精密設計と相乗的触媒機能

研究課題名（英文） Precision Designing of Multinuclear Transition Metal Complexes

研究代表者

鈴木 寛治 (SUZUKI HIROHARU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：30106629

研究分野：錯体化学、有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：異種金属クラスター、異種金属効果、ポリヒドリド錯体、ルテニウム、オスミウム、速度論的異種金属効果、熱力学的異種金属効果

1. 研究計画の概要

(1) ルテニウムとオスミウムを含む等核および異核の二核ポリヒドリドクラスターと三級リン配位子との反応

申請者はこれまでに二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 $(Cp^*Ru)_2(\mu-H)_4$ と三級リン配位子の反応について検討し、1:1-リン付加体 $Cp^*Ru(PR_3)(\mu-H)_2RuCp^*$ が生成することを明らかにするとともに、溶液中ではリン配位子が2つのルテニウム間を速やかに移動することを見出しその機構を解明してきた。本年度は $RuOs$ および Os_2 の金属コアを有する類縁体とリン配位子の反応を精査し、中心金属の種類によって反応生成物と反応機構がどのように変化するかを実験および理論的側面から明らかにする。

(2) ルテニウムとオスミウムを含む三核ポリヒドリドクラスターの酸塩基性評価

ポリヒドリドクラスターの反応性はヒドリド配位子の酸塩基性の影響を強く受ける。金属中心が同族の4種の三核クラスター Ru_3 , Ru_2Os , $RuOs_2$, Os_3 のヒドリド配位子の塩基性を実験的に評価するとともに計算化学的手法を用いて塩基度の差を生ずる要因を明らかにする。

2. 研究の進捗状況

上記の研究計画を通じて、クラスター骨格を構成する金属間の相乗作用とその起源を解明するために、クラスターを異種金属によって組み立て、その結果発現すると考えられる「異種金属効果」に注目した。ともに8族

金属であるルテニウムとオスミウムからなる二核テトラヒドリド錯体 $Cp^*Ru(\mu-H)_4OsCp^*$ と三級リン配位子の反応を二核ルテニウムおよび二核オスミウムテトラヒドリド錯体の反応と比較した結果、リン配位子は反応初期段階にルテニウム上に取り込まれ、その後オスミウム上に分子内移動することが明らかになった。リン配位子には逆方向の動きはなく、この過程は不可逆過程である。これにはリンに対するルテニウムとオスミウムの結合解離エネルギーの差が反映されており、新たに「熱力学的異種金属効果」を提案した。さらに異種金属クラスターにおいてはリン配位子の取り込み過程が2つの等核クラスターに比べ大幅に加速されることを明らかにした。異種金属クラスターとすることで分子構造が非対称になり、同時に分子軌道に異方性が誘起されることをX線構造解析およびDFT計算により明らかにした。その結果、大幅な加速が起こることを明らかにし「速度論的異種金属効果」を提案した。ルテニウム、オスミウムからなる一連の三核クラスターについても、X線構造解析とDFT計算によって分子構造とヒドリド配位子の位置を特定し、さらにヒドリド配位子の塩基性度を評価することにより「異種金属効果」を解明した

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

特定領域研究の目的である「元素の相乗作用」を解明するのに異種金属クラスターを用

いて等核クラスターとの違いを明らかにし、新たに「異種金属効果」を提案することができた。このようなアプローチによる「元素相乗作用」の解明は世界的に見ても独創的であり、現在、研究は他の追従を許さない水準にある。

4. 今後の研究の推進方策

ルテニウムとオスミウムを含む三核ポリヒドリドクラスターによるアンモニアの窒素-水素結合切断に取り組む。

これまでルテニウムとオスミウムを含む三核クラスター $(Cp^*Ru)_3H_5$, $(Cp^*Ru)_2(Cp^*Os)H_5$, $(Cp^*Os)_3H_5$, $(Cp^*Ru)(Cp^*Os)_2H_5$, および $(Cp^*Os)_3H_5$ の間の構造と電子状態の違いについて明らかにしてきた。

本年度はこれらの知見に基づき、これら一連の三核クラスターと非常に強固な窒素-水素結合を有するアンモニアとの反応を行い、窒素-水素結合切断による三核・ μ_3 -イミド錯体生成の反応速度を定量的に評価するなどし、三核クラスターにおける異種金属効果を明らかにする。またこれまでの研究を通じて得られてきた成果を併せ、複数の金属原子による相乗効果の何たるかを解明し、本特定領域研究の目的を達する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① 島 隆則、杉村ゆみ、鈴木寛治、Heterometallic Trinuclear Poluhydrido Complexes Containing Ruthenium and a Group 9 Metals, $[Cp^*Ru_2M(\mu_3-H)(\mu-H)_3]$ ($M = Ir$ or Rh ; $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$): Synthesis, Structure, and Site Selectivity in Reactions with Phosphines, *Organometallics*, **28**, 871–881 (2009). (査読有)

② 亀尾 肇、鈴木寛治、Synthesis of Trinuclear Osmium Polyhydrido Clusters $[(C_5Me_5)Os]_3(\mu-H)_6^+$ and $\{(C_5Me_5)Os\}_3(\mu-H)_3(\mu_3-H)_2$ and Comparison with the Ruthenium Analogues, *Organometallics*, **27**, 4248–4253 (2008). (査読有)

③ 亀尾 肇、中島裕美子、鈴木寛治、Drastic acceleration of phosphine/phosphate incorporation into a tetrahydride ruthenium/osmium complex, and one-way ruthenium to osmium migration of a phosphorus ligand, *Angew. Chem. Int Ed.*, **47**, 10159–10162 (2008). (査読有)

[学会発表] (計3件)

① 亀尾 肇、望月信介、伊藤 大、上原直樹、藤本順子、鈴木寛治、四核ルテニウムポリヒドリド錯体 $(CpRu)_n(Cp^*Ru)_{4-n}H_{6m}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$; $m = 1, 0, 1, 2$) の電子的性質の評

価、日本化学会春季年会、2009年3月29日、千葉

② 亀尾 肇、中島裕美子、鈴木寛治、Activation of Nitrogen-Hydrogen Bonds of Ammonia Induced by Trinuclear Polyhydrido Clusters Containing Ruthenium and Osmium, 有機金属化学討論会、2008年9月29日、大阪

③ 亀尾 肇、鈴木寛治、Reaction of Ru-Os Heterobimetallic Complex $(C_5Me_5)Os(\cdot-H)_4Ru(C_5Me_5)$ with tert-Phosphine, *International Conferens on Organometallic Chemistry*, June 13–18, 2008, Rennes.

[その他]

ホームページ

<http://www.apc.titech.ac.jp/~hsuzuki/index.html>