

平成22年 5月 24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

研究成果の概要（和文）：二核および三核のルテニウムとオスミウムからなる混合金属クラスターを新たに合成し、それらと三級リン化合物やアンモニアとの反応を詳細に検討することにより、異種金属クラスターを用いた場合には等核クラスターの反応に較べて顕著な異種金属効果、すなわち位置選択性の発現や顕著な加速効果が見られることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Significant heterometallic effects, such as marked regioselectivity and remarkable acceleration, were observed in the reactions of di- and trinuclear Ru-Os polyhydrido clusters with tertiary phosphorus compounds or ammonia.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	46,700,000	0	46,700,000
2007年度	9,800,000	0	9,800,000
2008年度	9,800,000	0	9,800,000
2009年度	9,800,000	0	9,800,000
総計	76,100,000	0	76,100,000

研究分野：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、相乗作用

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は単核種を中心に研究が進められ、幾多の高選択的均一系錯体触媒が開発されるようになってきた。今や分子設計した上で触媒分子を合成することすらできるようになっている。これに対し複数の金属中心が反応に関与する固体触媒や複数構造を有する金属酵素の機作は複雑であり、どのような仕組みで複数の金属が基質を活性化して

いるのか、など未解明な点が数多く残されていた。

2. 研究の目的

複数の元素が特定の位置に、ある様式で配置されるとき、それらが相互作用し「相乗的」に働くことによって単独の元素にはない新しい作用や機能が発現することがある。本特定領域研究は（1）相乗作用の発現機構の解

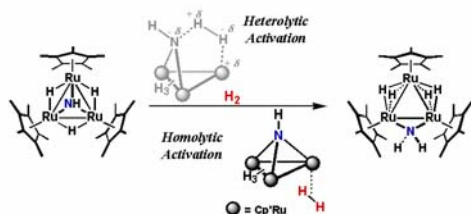
明と相乗作用の制御、(2) 相乗作用を活かした新反応の開発、(3) 相乗作用による新機能物質の創成、を主要なターゲットとして展開されたものである。特に、本申請研究は遷移金属クラスター錯体を対象として、以上の研究ターゲットのうち(1)と(2)に目的を絞って研究を進めた。

3. 研究の方法

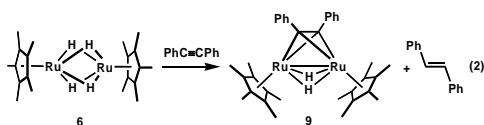
本特定領域研究を進める上で、遷移金属クラスターを研究対象とした最大の理由は、クラスターを用いれば複数の金属中心を同時に反応基質と相互作用させることが可能であり、しかも金属種、金属核数、配位子を変えることによって金属の配置を自由にえられるからである。本研究は、以上の3つのクラスター構成要素、すなわち**金属種、核数、配位子を系統的に変化させつつ、クラスターの電子的性質、反応性を精査**することで「**金属中心の相乗効果**」の本質を明らかにするとともに、さらに「**相乗効果**」を活かして不活性分子の活性化を素過程として含む新しい分子変換反応の開発をめざした。

4. 研究成果

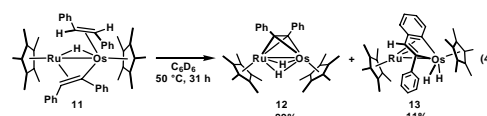
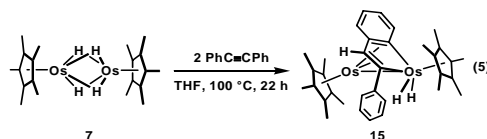
(1) 三重架橋イミド錯体 $(Cp^*Ru)_3(\mu-H)_3(\mu_3-NH)$ の水素化で、アンモニアの発生とともに三核ルテニウムペンタヒドリド錯体が再生する際、水素分子はどのような様式で活性化されるのかを重水素を用いた標識実験により検討した。その結果、ルテニウム中心への酸化的付加、すなわち水素のホモリティック開裂が起こることが明らかになった。



(2) Ru_2 , $RuOs$, Os_2 という3種の骨格を持つ二核テトラヒドリド錯体とジフェニルアセチレンの反応を調べた。反応の解析に当たっては最終生成物ばかりでなく反応中間体の構造を明らかにするとともに、反応機構については核磁気共鳴分光法を駆使して解析した。その結果、 $Cp^*RuH_4RuCp^*$ とジフェニルアセチレンとの反応では垂直配位型アセチレン錯体が選択的に生成し (**Type A**)、その類

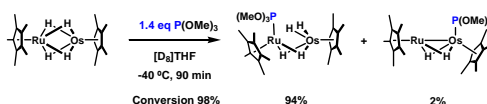


縁体である $Cp^*OsH_4OsCp^*$ との反応では、ルテニウムによって捕捉されたジフェニルアセチレンの芳香族性の炭素-水素結合がオスミウムによって切断され、選択的にオスマサイクル錯体が生成する (**Type B**) ことを明らかにした。これに対してルテニウムとオスミウムの両者を含む混合金属クラスター $Cp^*RuH_4OsCp^*$ とジフェニルアセチレンの

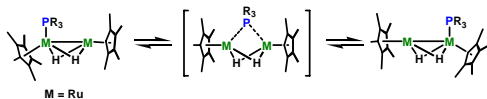


反応では **Type A** と **Type B** の両方の反応が併発することを見出した。

(3) クラスター骨格を構成する金属間の相乗作用を解明するために、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

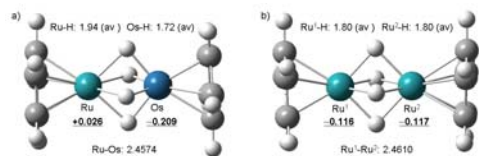


ン配位子は反応初期段階にルテニウム上に取り込まれ、その後オスミウム上に分子内移動することが明らかになった。リン配位子には逆方向の動きはなく、この過程は不可逆過程である。これにはリンに対するルテニウムとオスミウムの結合解離エネルギーの差が反映されており、新たに「**熱力学的異種金属効果**」を提案した。因みに二核ルテニウム錯

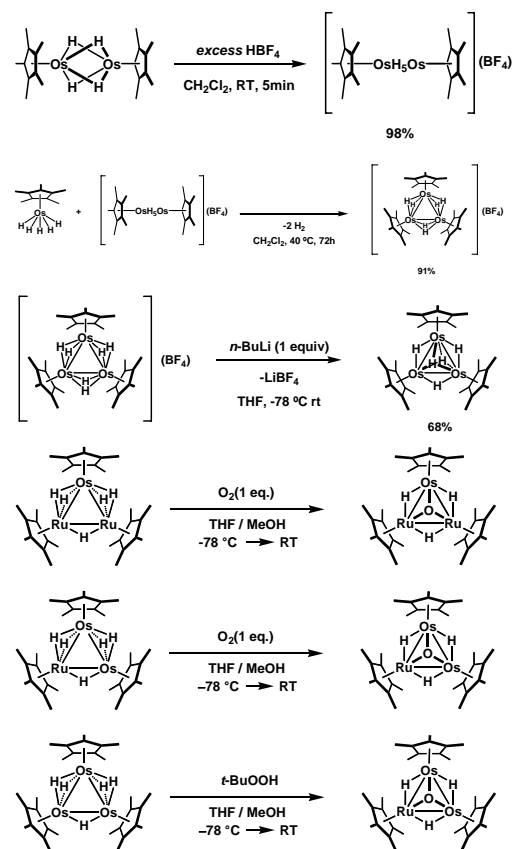


体に取り込まれたリン配位子は2つのルテニウム間を可逆的に移動し、二核オスミウム錯体に取り込まれたリン配位子はオスミウム間を移動しない。さらに異種金属クラスターにおいてはリン配位子の取り込み過程が2つ

の等核クラスターに比べ大幅に加速されることが明らかにした。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、また分子軌道に異方性が誘起されることをX線故造解析およびDFT計算により明らかにし、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。



(4) アンモニア活性化反応における異種金属効果について検討するため、 Ru_2Os , RuOs_2 , および Os_3 型ペンタヒドリド錯体を合成し、錯体とその構造、電子状態を比較し、異種金属の導入によってもたらされる変化を明らかにした。さらに、それぞれの錯体への三重架橋オキソ配位子の導入を試み、それに成功した。引き続きそれぞれのオキソ錯体とアンモニアとの反応における速度論的パラメータを求めて比較し、顕著な異種金属効果が発現されることを明らかにした。



5. 主な発表論文

[発表論文] (計 13 件) いずれも査読あり。

① Synthesis and Structure of a Novel Ruthenium Hydrido Bis(dihydrogen) Complex with 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane Ligand: A Useful Precursor for Synthesis of Heterometallic Complexes, Shima, T.; Namura, K.; Kameo, H.; Suzuki, H. *Organometallics* **2010**, *29*, 337-346.

② Arylation of a Hydrocarbyl Ligand Formed from *n*-Alkane via C-H Bond Activation of Benzene using a Triruthenium Cluster, Moriya, M.; Tahara, A.; Takao, T.; Suzuki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3393-3397.

③ Synthesis of Heterometallic Trinuclear Polyhydrido Clusters Containing Ruthenium and Osmium and Their Electronic and Structural Deviation from Homometallic Systems, Kameo, H.; Shima, T.; Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 2535-2545.

④ Heterometallic Trinuclear Polyhydrido Complexes Containing Ruthenium and a Group 9 Metal, $[\text{Cp}_3\text{Ru}_2\text{M}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})_3]$ (M = Ir or Rh; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$): Synthesis, Structure, and Site Selectivity in Reactions with Phosphines, Shima, T.; Sugimura, Y.; Suzuki, H. *Organometallics* **2009**, *28*, 871-881.

⑤ Drastic acceleration of phosphine/phosphite incorporation into a tetrahydrido ruthenium/osmium complex, and one-way ruthenium to osmium migration of a phosphorus ligand, Kameo, H.; Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10159-10162.

⑥ Synthesis of Trinuclear Osmium Polyhydrido Clusters $[(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Os})_3(\mu\text{-H})_6]^+$ and $(\text{C}_5\text{Me}_5\text{Os})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_2$ and Comparison with the Ruthenium Analogues, Kameo, H.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 4248-4253.

⑦ Insertion of Acetylene and Nitriles into a Ru-C Bond of a Dicationic Triruthenium Complex Having a $\mu_3\text{-}\eta^3\text{-C}_3$ Ring: Formation of Six-Membered Ruthenacycles on a Triruthenium Core, Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 1044-1054.

⑧ Introduction of a Methoxy Group into a Hydrocarbyl Ligand Derived from a Linear Alkane on a Triruthenium Cluster via Chemical Oxidation, Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 18-20.

⑨ Reaction of a Heterobimetallic Polyhydrido Cluster, $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-H})_4\text{OsCp}^*]$ (Cp* = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), with Diphenylacetylene. Regioselective C-H Bond Activation at the Osmium Center, Shima, T.; Ichikawa, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 6329-6337.

⑩ Hydrogenation of a Trinuclear μ_3 -Imido Complex of Ruthenium: Homolytic or Heterolytic H-H Bond Cleavage?, Kameo, H.; Nakajima, Y.; Suzuki, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1793-1798.

⑪ Ruthenium Polyhydrido Clusters Having a Bridging Alkylzinc Group, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\mu\text{-H})]_3(\mu_3\text{-ZnR})_n(\mu_3\text{-H})_{2-n}$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}]_2(\mu\text{-ZnR})_n(\mu\text{-H})_{4-n}$ (R = Me and Et; $n = 1$ and 2), Ohashi, M.; Matsubara, K.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 2330-2339.

⑫ Synthesis and Structure of Cationic Triruthenium Complexes Containing an Oxametallacycle; Reversible Carbon-Oxygen Bond Formation and Scission on an Electron-Deficient Triruthenium Plane, Moriya, M.; Takao, T.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 1650-1657.

⑬ Redox-induced Reversible Rearrangement of a Dimetallocyl Ligand on the Trinuclear Cluster of Ruthenium. Mechanistic Aspects of Formation of the Face-capping $\mu_3\text{-C}_3$ Ring on the Triruthenium Plane, Takao, T.; Moriya, M.; Suzuki, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 1349-1360.

[学会発表] (計 38 件)

① 遷移金属クラスター反応場の構築とクラスター反応の開発, 鈴木寛治, 第 104 回触媒討論会 (2009.9.30, 4G09, 宮崎大学, 招待講演)

② トリアザシクロノナンを支持配位子とするルテニウムポリヒドリド錯体の合成と反応, 名村響, 亀尾肇, 鈴木寛治, 第 59 回錯体化学討論会 (2009.9.26, 2Da-08, 長崎大学)

③ Synthesis and Properties of Ruthenium Polyhydrido Complexes Having Two Ru_2H_4 Moieties Linked by Flexible Carbon Chains, Yanagi, T.; Oishi, M.; Suzuki, H. 第 56 回有機金属化学討論会 (2009.9.10, P2B13, 同志社大学)

④ 四核ルテニウムポリヒドリド錯体 $(\text{CpRu})_n(\text{Cp}^*\text{Ru})_{(4-n)}\text{H}_{(6-m)}$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$; $m = 1, 0, 1, 2$) の電子的性質の評価, 亀尾肇, 望月信介, 伊藤大, 上原直樹, 藤本順子, 鈴木寛治, 日本化学会 第 89 回春季年会 (2009.3.29, 3K4-02, 日本大学)

⑤ 架橋型ビステトラメチルシクロペンタジエニル配位子を有する四核ルテニウム架橋ベンゾキノン錯体の合成, 柳貴子, 大石理貴, 鈴木寛治, 日本化学会 第 89 回春季年会 (2009.3.29, 3K4-04, 日本大学)

⑥ Reaction of Ru-Os Heterobimetallic Complex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\mu\text{-H})_4\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ with *tert*-Phosphine, Kameo, H.; Suzuki, H., The 23th International Conference on Organometallic Chemistry (2008.7.17, P614, Rennes)

⑦ Activation of Nitrogen-Hydrogen Bonds of Ammonia Induced by Trinuclear Polyhydrido Clusters Containing Ruthenium and Osmium, Kameo, H.; Nakajima, Y.; Suzuki, H., 第 55 回有機金属化学討論会 (2009.9.29, O2-13, 大阪府立大学)

⑧ Ru_5M 骨格を有する六核ポリヒドリドクラスターの合成と構造, 望月信介, 高尾俊郎, 鈴木寛治, 日本化学会 第 88 回春季年会 (2008.3.28, 3E8-08, 立教大学)

⑨ ルテニウムとオスミウムを含む二核テトラヒドリド錯体と産休ホスフィンとの反応における異種金属効果, 亀尾肇, 鈴木寛治, 日本化学会 第 88 回春季年会 (2008.3.27, 2E8-49, 立教大学)

⑩ Cleavage of N-H Bonds of Ammonia Induced by Polyhydrido Clusters, Kameo, H.; Nakajima, Y.; Suzuki, H., The 14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (2007.8.3, P103, 奈良)

⑪ 6 族遷移金属とルテニウムを含む異種金属クラスター上での炭化水素への官能基導入, 市川利明, 伊藤淳一, 鈴木寛治, 第 100 回触媒討論会 (2007.9.19, 3J31, 北海道大学)

⑫ Reaction of Tetra-nuclear Polyhydrido Complexes of Ruthenium with Molecular Oxygen: Mono- or Dioxygenation?, Kameo, H.; Ohki, Y.; Suzuki, H., 第 54 回有機金属化学討論会 (2007.10.28, PA234, 広島大学)

(ほか 26 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 寛治 (SUZUKI HIROHARU)
東京工業大学・大学院理工学研究所・教授
研究者番号：30106629

(2) 研究分担者

高尾 俊郎 (TAKAO TOSHIRO)
東京工業大学・大学院・理工学研究所・准教授
研究者番号：00313346

(3) 連携研究者

なし