

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2010

課題番号：19550058

研究課題名(和文) アルコールとの「微弱な相互作用」を利用したポリヒドリドクラスターの反応性の制御

研究課題名(英文) Control over the Reactivity of a Polyhydrido Cluster via Subtle Interaction with Alcohol

研究代表者

高尾 俊郎 (TAKAO TOSHIRO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00313346

研究成果の概要(和文)：

三核ポリヒドリド錯体とフルオロアルコールとの相互作用について定量的に評価した。三核錯体の場合には溶液中では5分子のアルコールとのアダクトが形成され、金属の種類によって平衡定数には大きな差が表れることを明らかにした。アダクトの形成によってクラスター上からの脱水素反応が促進されるなどアルコールアダクトはプロトン化によって生じるカチオン性錯体と類似の性質を示すが、その他にもアルコールの配位によって不安定な中間体が安定化されうること明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Interaction between trimetallic polyhydrido clusters and fluoroalcohol was studied by means of various spectroscopic analyses. For a trimetallic cluster, it was shown that an adduct was formed in solution with five molecules of alcohol and equilibrium constant was shown to be varied between Ru_3 and Ru_2Ir clusters. Formation of an alcohol-adduct facilitates elimination of dihydrogen from the metal center similar to the reactivity of cationic polyhydrido cluster. It was also shown that the labile intermediate can be stabilized by the interaction of alcohol molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

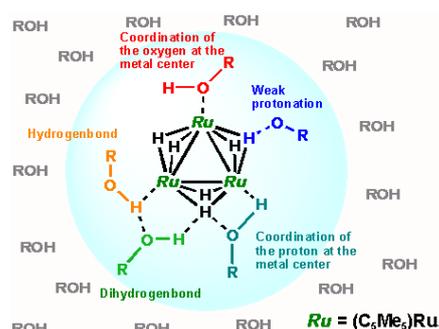
キーワード：金属錯体化学・ポリヒドリドクラスター・水素錯体・異種金属クラスター

1. 研究開始当初の背景

生体酵素における基質の認識や配向性の制御に見られるように、水素結合などの弱い相互作用であっても、それが複合的に反応に関与することによって高度に制御された分子変換反応が可能となる。水素結合はアルコールの水酸基や窒素上の水素など分

極した結合に関与する水素原子によって形成される。一方、遷移金属に結合した水素原子、いわゆるヒドリド配位子は金属中心の電子状態によってヒドリド性からプロトン性までの幅広い性質を示すことが知られており、アルコールや水などのプロトン性化合物と様々な形で静電的な相互作用を持

ることが期待される。特に、分子内に複数の金属中心とヒドリド配位子を有するポリ



Scheme 1 アルコール溶媒中でのポリヒドリドクラスターとアルコール分子との相互作用の模式図

ヒドリドクラスターにおいては極性分子を介したヒドリド配位子間のネットワークの形成など特徴ある構造の構築が期待される (Scheme 1)。クラスターに弱く配位した極性分子によって金属上への基質の配位は立体的に規制されることとなり、また極性分子の配位による電子的な影響を受けて金属中心の酸化還元特性およびヒドリド配位子の性質は劇的に変化するものと期待される。従って、極性分子の存在下ではポリヒドリドクラスターの物理的・化学的性質は非極性溶媒中とは大きく異なり、さらにプロテックな分子の酸解離定数、濃度、温度などによって連続的にその性質を変化させることができる。すなわち、クラスター近傍における溶媒などの極性分子との“微弱な相互作用”は基質との反応をも支配する重要な因子と考えられる。

近年、水を溶媒として用いる有機合成反応が多数報告されているが、有機溶媒を用いないことによる環境への負荷の低減といった観点での研究が多く、極性分子と金属中心との“微弱な相互作用”に基づいて有機溶媒中と極性分子存在下での反応性の違いについて言及した例は限られている。また、多核ポリヒドリド錯体の合成例が少ないこともあり、ポリヒドリドクラスターとプロテックな溶媒との相互作用について系統的に調査し、さらに反応の制御へと応用した例は非常に少ない。

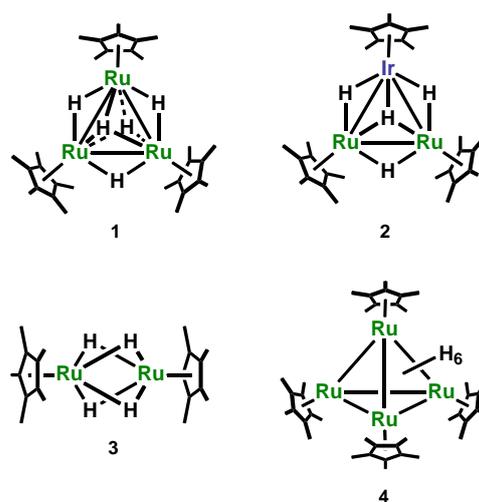
2. 研究の目的

本研究ではポリヒドリドクラスターとアルコールなどのプロテックな分子との“微弱な相互作用”について様々な分光学的手法を用いて解析し、ポリヒドリドクラスターの反応性への“微弱な相互作用”の影響について明らかにすることを目的とした。さらには、水和あるいはアルコールの付加といった形で炭化水素分子への極性分

子の付加、すなわち官能基導入反応の開発につなげることを目的とした。三核ルテニウムペンタヒドリド錯体を中心に様々な核数ならびに様々な種類の金属を用いた異種金属クラスターについても同様に調査し、プロトン性分子との相互作用の強弱からクラスターを構成する元素の数・種類が及ぼす反応性への影響についても明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

(1) ポリヒドリドクラスターとアルコールとの相互作用について



重水素化ベンゼン中に三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** あるいはイリジウムとルテニウムからなる異種金属ヒドリド錯体 **2** をそれぞれ溶解させ、そこにトリフルオロエタノール (TFE)、ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP)、フェノールを添加したのちに ^1H NMR を測定し、ヒドリド配位子の積分強度比からアルコールアダクトの生成比を見積もった。クラスターに対するアルコールの添加量とアダクトの生成比をプロットし、平衡定数 K と平衡に関与するアルコール分子のモル数を算出した。また、溶液の温度を 70°C に昇温したのちに室温に戻し、平衡に達するまでの経時変化を測定することで熱力学的パラメータを算出した。

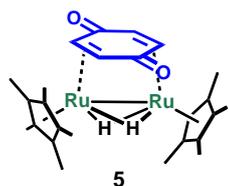
錯体 **1** に関しては溶液中で赤外吸収測定を行いアルコールの添加に伴う吸収の変化を観察した。

錯体 **1** と **2** 以外にも二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **3**、四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体 **4** についてアルコールの添加効果を調べた。

(2) 架橋ベンゾキノン錯体とアルコールとの相互作用について

二つのルテニウム原子間に *p*-ベンゾキノンが $\mu-\eta^2:\eta^2$ -配位をしたベンゾキノン錯

体 **5** を合成し、キノン部位とアルコールとの水素結合について紫外可視分光器およびサイクリックボルタモグラムを用いて調べた。また、アセチレンとの反応からアルコールの有無による反応性の変化を調べた。

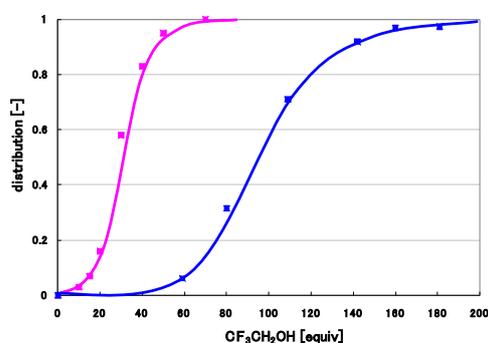


(3) アルコール存在下でのイリジウム-ルテニウム異種金属クラスターの反応

トリフルオロエタノールの存在下、錯体 **2** とアルキン類、酸素との反応について検討し、非極性溶媒中での反応と比較した。また、酸素との反応ではトリフェニルホスフィンの酸化反応についても併せて検討した。

4. 研究成果

(1) 三核ルテニウムペンタヒドリド錯体 **1** へのアルコール分子の配位について検討し、アルコールの酸強度が平衡定数に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。三核ルテニウムペンタヒドリドクラスターは5分子のアルコールとアダクトを形成するが、pKa が 12.4 の TFE を用いた場合には平衡定数 K は 110 M^{-1} であったが、pKa が 9.95 のフェノールを用いた場合には K の値は 2100 M^{-1} と、酸性度が高まることでアダクトが形成されやすくなることが明らかになった (Scheme 2)。

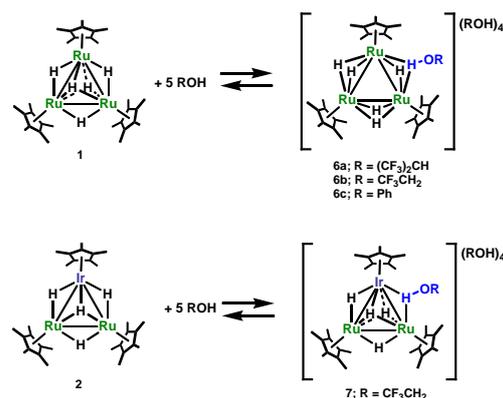


Scheme 2 ヒドリドクラスターと TFE アダクトとの平衡 (pink; **1**, blue; **2**)

また、イリジウムとルテニウムからなる異種金属ヒドリド錯体 **2** と TFE との平衡には **1** の場合と同様に5分子のアルコールが関与するが、平衡定数は 0.5 M^{-1} と劇的に小さくなることが明らかとなった。この差はヒドリドクラスターの塩基性度の違いを表わすものであり、本手法を用いることでクラスターの塩基性度を定量的に求めることが可能であることが示された。

また、アダクトの ^1H NMR スペクトルから1分子のアルコールの水酸基が金属に配位し、残りの4分子のアルコールが溶媒和した構造

であることを明らかにした (Scheme 2)。アダクトの溶解性ならびに溶液の電気伝導度



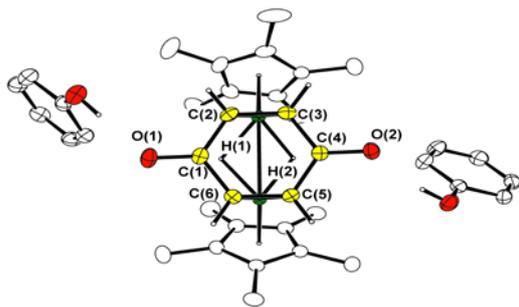
Scheme 3 アルコールアダクトの生成

から中性の錯体であることは確認できたが、**1** と **2** をプロトン化して得られるカチオン性錯体と類似の構造をしているものと推定される。錯体 **1** と TFE のアダクトの赤外吸収スペクトルでは水素結合に基づくと考えられるブロードな吸収が 3200 cm^{-1} に観察された。ポリヒドリドクラスター上で複数のアルコール分子が水素結合のネットワークを形成し、安定化しているものと考えられる。

平衡に達した溶液を 70°C に昇温することでアルコールは解離し、瞬時にヒドリド錯体が再生される。室温に戻すことで再び平衡に達するが、このときのアダクトの濃度変化から錯体 **1** からアダクトが生成する場合にはエントロピーが -87.9 eu 、**2** の場合には -63.3 eu と大きく減少していることが明らかとなった。また、エンタルピーの変化は **1, 2** でそれぞれ -28.1 kcal/mol 、 -19.1 kcal/mol と複数の水素結合によって系が安定化されていることが明らかとなった。

一方で二核ルテニウムテトラヒドリド錯体 **3** とアルコール分子との相互作用は弱く、相互作用に関する情報を得ることは出来なかった。また、生成物の構造は不明であるが、四核ルテニウム錯体 **4** と TFE との反応では常磁性化合物の生成が確認された。アルコールを除去することで元の反磁性の化合物に戻ることからアルコールの配位によるスピン状態の変化が起こったものと考えられる。

(2) 二核錯体上に塩基部位として p-ベンゾキノンを導入することで二核錯体への水素結合の影響を定量的に評価することに成功した。二核ルテニウムテトラヒドリド錯体はベンゾキノンを定量的に反応し、ベンゾキノンを2つのルテニウム間で $\mu-\eta^2:\eta^2$ -配位した架橋ベンゾキノンを錯体生成する。このキノン配位子へのアルコールの水素結合の強度ならびに金属中心へ及ぼす電子的な影響

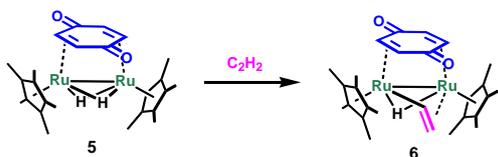


Scheme 4 ベンゾキノン錯体 **5** とフェノールとの水素結合

について UV-vis スペクトル、IR、NMR、サイクリックボルタモグラムによって定量的に評価した。アルコールがカルボニル部位に配位することで金属上の電子密度は低下し、それに伴い酸化電位が 0.1V 低下し、また MLCT に基づく吸収極大も 25 nm 程度 blue-shift することが確認された。

アルコールとしてフェノールを用いた場合にはアダクトの単結晶を得ることができ、単結晶 X 線構造解析から水素結合の存在を確認することができた (Scheme 4)。

さらに水素結合によって錯体の反応性が大きく向上することも明らかにした。二核の



Scheme 5 ベンゾキノン錯体 **5** とアセチレンとの反応による架橋ビニル錯体 **6** の生成

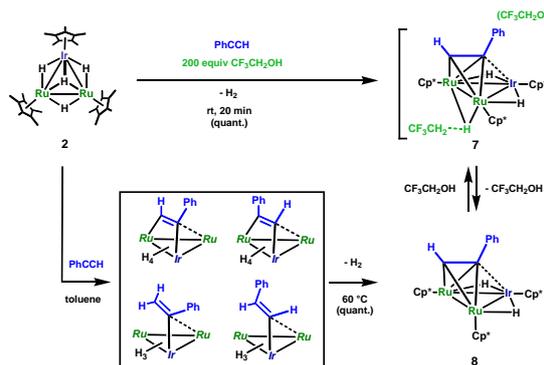
架橋ベンゾキノン錯体とアセチレンとの反応では、アセチレンが金属-ヒドライド結合に挿入し架橋ビニル錯体 **6** が得られる (Scheme 5)。ベンゼン中での反応に比べメタノール中では反応速度が 3 倍になることを明らかにした。アルコールとの相互作用で金属中心の電子密度が低下したことによって、ヒドライド配位子のヒドライド性が増加したためと考えられる。

本成果は論文として *Organometallics* 誌に掲載された。昨年、本論文に記載された錯体 **5** の DFT 計算に関する論文が *Journal of Organometallic Chemistry* 誌に掲載されるなど計算科学者の興味を集めている (Yuan, X.; Bi, S.; Ding, Y.; Liu, L.; Sun, M.; Dong, D. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 552-557.)。

(3) 三核ルテニウム錯体 **1** のアダクトは他の基質とは全く反応せず、安定であった。これは対応するカチオン性錯体の性質に非常に

似ている。錯体 **1** は溶液中では空気に対して非常に敏感であるが、TFE の存在下では空気中でも酸化されることなく存在する。アルコールの除去によって再び活性を発現することから、アルコールを用いることで **1** のハンドリングを向上することができる。

一方で、錯体 **2** をプロトン化して得られるカチオン性錯体は反応性が高く、アルコールを添加することで反応性の向上が期待できた。フェニルアセチレンとの反応では非極性溶媒中では加熱が必要であったアルキン錯体の形成も室温で進行することを明らかにした (Scheme 6)。



Scheme 6 錯体 **2** とアルキンとの反応

酸素との反応ではアルコール存在下での酸素錯体の生成を確認することができた。アルコールアダクトが生成した溶液中に酸素を導入したところ新たなヒドライド配位子の生成が ¹H NMR スペクトルから確認することができた。まだ酸素が配位した錯体の単離には至っていないが、この錯体はトリフェニルホスフィンを酸化する能力を有することを明らかにした。ホスフィンの酸化反応は触媒的に進行し、アルコール存在下、空気雰囲気下で 50 倍モルのホスフィンを酸化する。

アルコールが存在しない場合には瞬時にビス三重架橋オキソ錯体が生成し、失活することから、配位した酸素に対してプロトンが付加することで中間体を安定化し、ビスオキソ錯体の生成が阻止されたのではないかと考えている。この結果はアルコールとの相互作用を用いることで、熱力学的に安定な生成物を与える反応経路を変化させたことに相当するものであり、アルコールとの相互作用を利用することでポリヒドライドクラスターの反応性が制御できたことを示す結果である。

5. 主な発表論文等

(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 6 件)

① Toshiro Takao, Makoto Moriya, Mana Kajigaya, Hiroharu Suzuki, “Direct Arylation of a Cluster-Bound Alkyne Ligand with Benzene”, *Organometallics*, **29**, 4770-4773 (2010).

② 高尾俊郎、鈴木寛治、”三核ルテニウムクラスター上での炭化水素配位子の骨格転位”、有機合成化学協会誌、**67**, 475-485 (2009) (査読あり)

③ Toshiro Takao, Kazunori Akiyoshi, Hiroharu Suzuki, “Preparation and Properties of Diruthenium Hydrido Complexes Having a Bridging Benzoquinone Ligand: Formation of an Alcohol Adduct of a $\mu-\eta^2:\eta^2$ -Benzoquinone Complex through Hydrogen Bonding”, *Organometallics*, **27**, 4199-4206 (2008) (査読あり)

[学会発表] (計 25 件)

① Toshiro Takao, Nozomi Obayashi, Hideki Omori, Bo Zhao, Hiroharu Suzuki, “Synthesis and Properties of a Diruthenium Complex having a $\mu-\eta^2:\eta^2$ -Cyclic Diene Ligand”, 第57回 有機金属化学討論会, 2010.9.16, 中央大学

② Toshiro Takao, “Control over the Reactivity of a Polyhydrido Cluster via Interaction with Alcohol”, The 14th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2009.10.9, 名古屋大学

③ ウ貞貞、高尾俊郎、鈴木寛治、“ルテニウムとイリジウムを含む異種金属ポリヒドリドクラスターとフルオロアルコールとの微弱な相互作用”, 日本化学会 第 89 回春季年会, 2009.3.29, 日本大学

④ Toshiro Takao, Tomomi Suzuki, Kazunori Akiyoshi, Hiroharu Suzuki, “Control over the Reactivity of a Polyhydrido Cluster via Subtle Interaction with Alcohol”, 第 54 回 有機金属化学討論会, 2007.10.28, 広島大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.titech.ac.jp/whoswho/Profiles/0026/0000377/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高尾 俊郎 (TAKAO TOSHIRO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00313346