

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2006~2010

課題番号：18105002

研究課題名(和文) 金属クラスターの反応化学

研究課題名(英文) Reaction Chemistry of Transition Metal Clusters

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)：既存の「単核錯体の反応化学」を超越する新分野を開拓し、合成化学の分野を飛躍的に進化させるため、その基盤となる「金属クラスターの反応化学」分野を創製し、この五年間その体系化に取り組んできた。研究は順調に推移し、クラスターの合理的合成、クラスター反応場の電子状態制御、クラスター反応の開発と解析、クラスター触媒反応の開発といった主要課題を達成することができた。加えて、研究機関中に研究上の処女地ともいえる「ポリヒドリドクラスターの光化学」に取り組み、二核クラスターについてすでに二つの新反応を発見することができた。

研究成果の概要(英文)：We have systematically studied on the reaction chemistry of the transition metal polyhydride clusters for these five years in the quest to develop new and effective organic transformations achieved by the synergetic effect of the adjacent metal centers. And we have successfully achieved main subjects such as 1) synthesis of homo- and heterometallic clusters with higher nuclearity, 2) modification of the electronic and steric environment of the reaction site, 3) elucidation of the mechanism of the cluster reaction, and 4) development of new reactions catalyzed by the cluster complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	40,100,000	12,030,000	52,130,000
2007年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2008年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2009年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2010年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
総計	88,100,000	26,430,000	114,530,000

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：金属クラスター、多核クラスター、多電子移動、多点相互作用、小分子活性化

1. 研究開始当初の背景

「遷移金属錯体の反応化学」は有機合成化学、高分子化学、触媒化学と直結する非常に重要な分野であり、数多くの研究者により精力的に研究されてきた。しかし今や「単核遷移金属錯体の反応化学」は成熟の時を迎え、野依、Grubbsら数多くのノーベル賞学者を輩

出するまでになった。この分野でさらに新たな展開を図ろうとするならば今までにない新しい視点からの研究が必要な状況であった。

2. 研究の目的

「遷移金属錯体の反応化学」にブレークスルーをもたらし、合成化学の分野を飛躍的に

進化させるためには、21世紀の合成化学を担う学術基盤として、これまで脈々と受け継がれてきた「単核錯体の反応化学」を超越する新分野の開拓が必要であると考え、「金属クラスターの反応化学」を研究課題として提案した。本研究では、金属クラスターに期待される多点配位および多電子移動といった機能を実証するとともに、単核錯体の機能を超越する反応剤や触媒を生み出すために(1)クラスターの合理的合成法の開発、(2)クラスターの電子状態制御と評価、(3)クラスター反応の解析と速度論的評価、(4)クラスター触媒反応の開発を目標に掲げた。

本研究においては(1)に関するものとして(a)平面四角形構造を持つ四核クラスターの合成、(b)ピラミッド型五核クラスターの合成、(c)正八面体型六核クラスターの合成、(d)非シクロペンタジェニル型ポリヒドリドクラスターの合成、(e)混合金属ポリヒドリドクラスターの合成に取り組んだ。また(2)に関するものとして(f)多価カチオンおよびアニオン錯体の系統的合成と電子状態評価、(g)クラスター反応における異種金属効果の評価を行った。課題(3)、(4)に関するものとして(h)クラスター上での炭化水素配位子の骨格変換と官能基導入、(i)アンモニアの活性化、(j)クラスター触媒反応の開発、(k)ポリヒドリドクラスターの光化学に取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究を遂行するに当たっては、(1)クラスター錯体の合成、(2)新規クラスターの構造解析、(3)核磁気共鳴法によるヒドリド配位子の易動度(mobility)評価、(4)ヒドリド配位子あるいは基質とのH/D交換反応を通じたクラスターの活性評価、(5)電気化学的手法を用いたクラスターの電子密度評価、(6)金属クラスターの反応解析、(7)クラスター触媒反応の開発、などの項目について検討し、これらを有機的に結び付け体系化する必要がある。新たに合成したクラスターの分子構造を核磁気共鳴スペクトル、X線回折法、赤外線分光法などを用いて決定した後、炭化水素、二酸化炭素、アンモニアなどの基質と反応させ、その変化を核磁気共鳴スペクトルなどを用いて追跡する。低分子量の生成物についてはガスクロマトグラフ質量分析装置で分析する。幾つかのクラスターについては、活性化するために紫外光の照射を行なうこともある。

4. 研究成果

前記の研究目的を達成するために設定した、(1)から(4)の具体的な研究目標に沿って、研究成果を紹介する。(1)と(2)については分類の困難なものもあるため、ともに項目(1)とした。

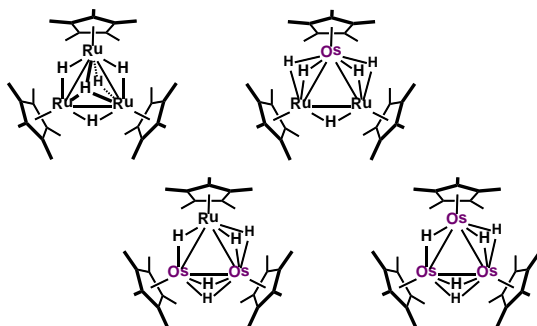
(1-1) 異種金属ポリヒドリドクラスター

の合成:

電子的性質の異なる金属を組み合わせてクラスターを合成すれば、クラスター反応場に電子的な偏りを誘起することができる。これまでの研究でルテニウムとイリジウムを含む二核および三核のポリヒドリドクラスターを合成してきた。本研究では金属の組み合わせをさらに拡張し、8族金属と6族金属からなる三核ポリヒドリドクラスターの合成を達成した。先に合成を報告している6族金属と8族金属を組み合わせた二核錯体 $Cp^*M(H)_3(m-H)_3RuCp^*$ ($M = Mo, W$) とルテニウムメトキソ錯体の反応により、混合金属三核クラスター $Cp^*M(Cp^*Ru)_2(m-H)_5$ の新規合成を達成した。同時に、タングステン二つとルテニウムからなる三核錯体 $(Cp^*W)_2(Cp^*Ru)(H)_2(m-H)_5$ の合成にも成功し、これらの錯体の特異な構造を明らかにするとともに溶液中における動的過程を精査した。(成果 A)

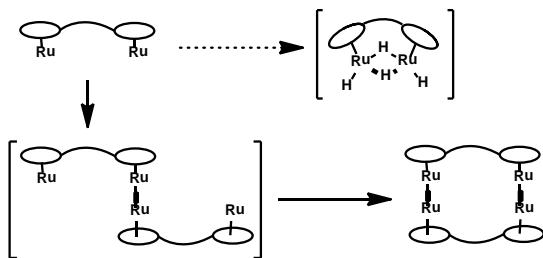
(1-2) 8族金属を組み合わせた異種金属クラスターの合成と電子的偏りの評価:

これまでにルテニウムのみからなる三核クラスター $(Cp^*Ru)_3(m-H)_3(m_3-H)_2$ を合成し、その反応性を詳細に調査し、クラスター反応場における基質の活性化様式、いわゆるクラスター効果について検討してきた。本研究ではルテニウム原子を一つずつオスmium原子で置換し、その結果生ずる構造的変化、電子状態変化、ならびに反応性の変化を理論科学計算も含めて評価した。このような系統的な研究はこれまでに先例がなく、本研究の成果はクラスター研究の分野では、世界的にも高く評価された。研究に先立ち、カチオン性の二核オスmiumペンタヒドリド錯体を合成し、単核ヒドリド錯体と反応させることにより、カチオンおよびアニオンの三核オスmiumヒドリドクラスターを得た。(成果 B) 次いで Ru_2Os 、 $RuOs_2$ 骨格を有する新規ペンタヒドリドクラスターの合成を達成した。8族金属からなる四種の三核クラスター Ru_3 、 Ru_2Os 、 $RuOs_2$ および Os_3 の分子構造をX線回折法とDFT計算に基づいて明らかにし、ヒドリド配位子の位置がクラスターを構成する金属原子の組成によって変化することを見出した。(成果 C)



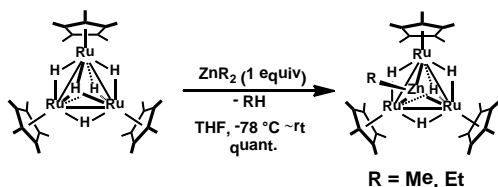
(1-3) 平行四辺形型ルテニウム四核クラスターの合成:

二つの置換シクロペンタジエニルを様々な長さの炭化水素で結んだ架橋型シクロペンタジエニル基を合成したのち、ルテニウムの導入と水素化を経て、二核テトラヒドリド錯体の二量体である四核ルテニウムヒドリド錯体と三量体である六核ヒドリド錯体の合成を達成した。四核錯体は予想通り結晶状態では平行四辺形の骨格を有している。二核ユニットを結ぶ炭素鎖の長さを変えることにより、二核ユニット同士が相互作用するようになり、様式の異なる新たな四核反応場を与えることを明らかにした。さらにベンゾキノンとの反応を通じ二つの二核錯体反応場は配位キノン分子の立体電子効果を介して連動することを明らかにした。(成果 D)



(1-4) アルキル亜鉛基を架橋配位子にもつ二核および三核ルテニウムポリヒドリドクラスターの合成:

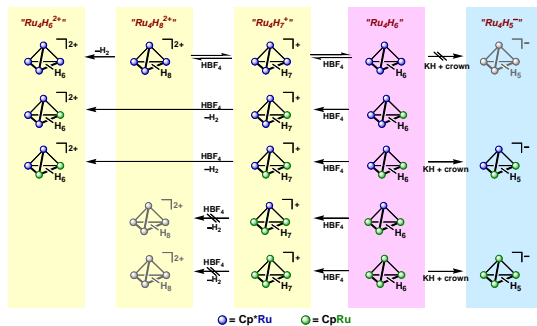
二核および三核クラスター反応場の電子密度制御の一環として、ポリヒドリドクラスターに電気陽性なアルキル亜鉛基を導入することにより、中心金属の電子密度を向上させることができることを示した。三核クラスターに対しては、反応場となる Ru3 平面の上下に段階的に二つのアルキル亜鉛基を導入することができるが、クラスター反応場の電子状態制御という観点からは少なくとも一方の面を反応基質のために空けておく必要がある。本法では反応条件を制御することで、アルキル亜鉛を分子面の一方だけに定量的に導入できる。(成果 E)



(1-5) 多価イオン性四面体型四核ルテニウムポリヒドリドクラスター [(CpRu)_n(Cp*Ru)_{4-n}H₄]⁽ⁿ⁻⁶⁾⁺ (m = 6, 7, 8) の合成と電子的評価:

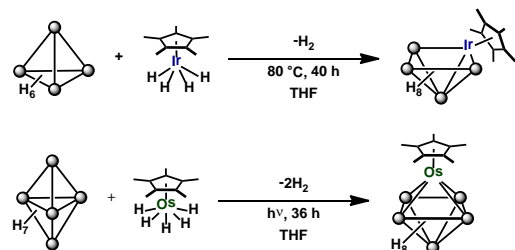
Cp と Cp* の様々な組み合わせを持つ四面体型四核ルテニウムポリヒドリド錯体の合成に成功し、プロトンおよびヒドリド剤との

反応で多価イオン錯体を合成した。それらの提供する反応場の立体効果を評価するとともに、酸化還元電位を測定することにより、多核クラスターの多電子供与能を評価した。本研究で展開したクラスター錯体の電子状態評価は、クラスター化学における世界初の系統的评价であり、2009年3月に開催された日本化学会春季年会で報告し高い評価を受けた。



(1-6) ピラミッド型五核および正八面体型六核ポリヒドリドクラスターの合成:

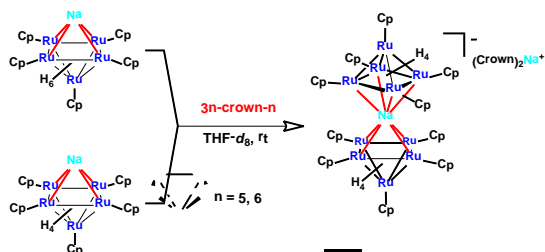
四核ルテニウムヘキサヒドリド錯体と単核遷移金属ポリヒドリド錯体との反応で異種金属五核ヒドリドクラスターの合成を達成した。さらに *tbp* 構造を有する五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体と単核ポリヒドリド錯体との反応で八面体型 Ru₅M (M = Os, Ir) クラスターの合成を達成した。このような多核ポリヒドリド錯体の合成を達成したのは世界初のことである。この結果については2008年9月の錯体討論会で報告した。この方法で六核ルテニウムクラスターを合成することもでき、これまでの結果と合わせ、二核、三核、平行四辺形四核、四面体型四核、三方両錐型五核、四角錐型五核、正八面体型六核ポリヒドリドクラスターの合理的合成法を開発することができた。これらはクラスター錯体研究の分野で世界をリードする結果であると自負している。



(1-7) 五核ルテニウムクラスターのアニオン化:

五核ルテニウムヘプタヒドリド錯体をナトリウムナフタレニドあるいは KH で処理することにより、八面体型の (CpRu)₅MH₆ (M = Na, K) を得ることができた。生成物を 40 °C に保つと引き続いて脱水素が起こり (CpRu)₅NaH₄

が生成した。さらにヘキサヒドリド体とテトラヒドリド体の等量混合物をクラウンエーテルで処理すると、頂点 (Na 原子) を共有する八面体融合型アニオン錯体がえられた。構造は X 線回折法で解析した。2007 年の日本化学会で発表し、大きな反響を呼んだ。



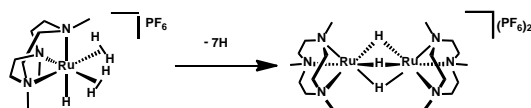
(1-8) 前遷移金属-後遷移金属を組み合わせた異種金属ポリヒドリドクラスターの合成:

チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウム (4 族金属) と d 電子豊富なイリジウム (9 族金属) からなる異種金属二核ヒドリド錯体を初めて合成し、アニソールなどの含ヘテロ原子芳香族化合物の炭素-水素結合の切断反応と H/D 交換反応を見出した。周期表の両端に位置する遷移金属を含む異種金属クラスターは ELHB (Early-Late Heterobimetallics) と呼ばれ、極性基質との相互作用が期待される化合物群であるが、これまでその電子的な特徴を活かした基質活性化の報告はなかった。本研究での成果は、HLHB 錯体上での基質活性化の例を示したものである。(成果 F)(成果 G)

(1-9) トリアザシクロノナン (Cn; tacn, Cn*; Me₃-tacn) 類を支持配位子とするヒドリドクラスターの合成:

これまでシクロペンタジエニル系支持配位子を持つクラスターについて、金属核数、金属核種、ヒドリド配位子数、電荷、総電子数を様々に変化させながら、クラスターの酸化還元電位やヒドリド配位子のモビリティなどの物性と反応性との間に横たわる関係について検討してきた。クラスターの電子密度をさらに高めるため、パイ受容性を持たない環状トリアミンを支持配位子とするポリヒドリドクラスターの合成に取り組んだ。クラスター合成のビルディングブロックとなる単核のポリヒドリド錯体 CnRuH₅ および Cn*RuH₅ の合成に取り組み、これを達成するとともに、これらが二つの分子状水素と一つの末端ヒドリドを持つペンタヒドリド錯体であることを明らかにした。引き続き Cn、Cn* 基を支持配位子とする二核および四面体型四核ポリヒドリドクラスターの合成を達成するとともに、ポリヒドリドクラスターの反応場に電子的な異方性を導入するために、電

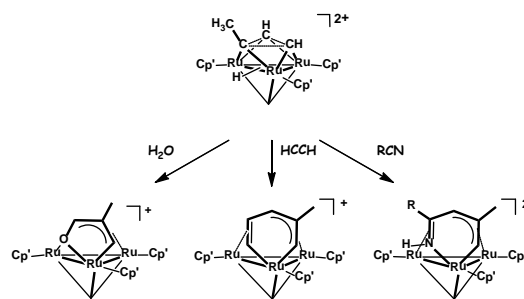
子的性質が大きく異なる Cp* と Cn* を支持配位子とする同種金属および異種金属混合配位子クラスターの合成に成功した。(成果 H)(成果 I) Cp* と Cn* を支持配位子に持つ混合配位子二核ルテニウムクラスターは常温常圧の二酸化炭素と速やかに反応し、二酸化炭素還元のための重要な中間体であるビスホルマート錯体を生成することを明らかにした。



項目 (3)、(4) についても内容を分ち難いのでまとめて記載する。

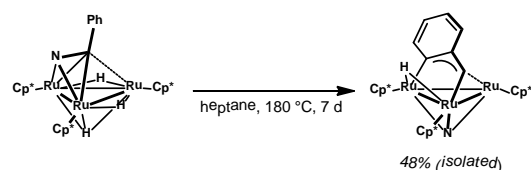
(3-1) アルカンへの官能基導入:

この課題に関連して多くの成果が得られている。三核ルテニウムコアに配位した 3 員環化合物 (トリスカルベン) は 2 金属中心への酸化的付加と 2 金属中心からの還元的脱離を介してジルテナアリル錯体と平衡にあり、酸化によりジカチオン化することにより、アセチレンやニトリルとの間で付加反応が進行することを見出した。また水との反応を経て炭素-酸素結合が形成されることも見出した。(成果 J, K)



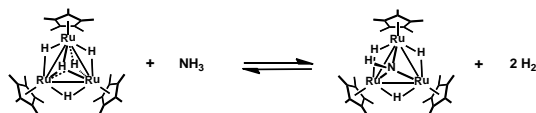
(3-2) 三核ルテニウムクラスターによるニトリルの CN 三重結合の切断:

三核ルテニウムポリヒドリドクラスターとニトリルの反応においては、垂直配位型ニトリル錯体を形成したのち、分子内ヒドリド移動による三重架橋イミノアシル錯体の生成を経て炭素-窒素三重結合の切断が起こり、ニトリド-ジルテナアリル錯体が生成するという興味ある結果を見出した。(成果 L)



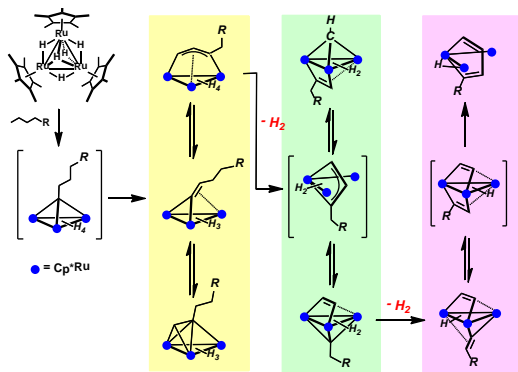
(3-3) 三核ルテニウムポリヒドリドクラスターによるアンモニアのNH結合切断：

アンモニアのNH結合は化学的に安定で不活性な結合である。遷移金属錯体を用いての結合活性の例は非常に少ない。アンモニア分子が金属に不対電子を通して配位するためである。しかしながら基質の多点配位が可能なクラスターを用いることにより、きわめて穏和な反応条件下でアンモニアのNH結合が切断されることを示した貴重な例であり、高く評価され、その結果 *Angew. Chem* のVIP (Very Important Paper) 論文に選ばれた。(成果 M)



(3-4) 三核ルテニウムポリヒドリドクラスター上における炭化水素の不均化反応：

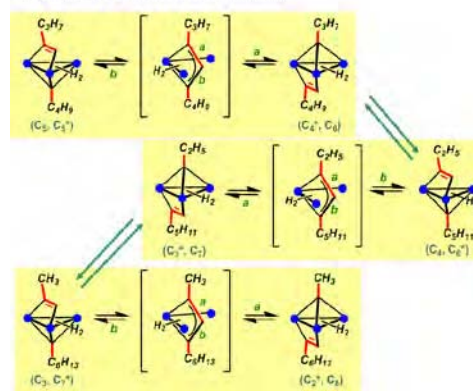
三核ルテニウムペンタヒドリド錯体は加熱条件下で直鎖アルカンと反応し、複数の炭素-水素結合、炭素-炭素結合の切断と、炭素-炭素結合の形成を繰り返し、最終生成物としてcloso型のルテナシクロペンタジエンを与えることを明らかにしてきた。中間体を単離する等して反応を解析した結果、反応は下図に示すように三段階の平衡過程から成り立っており、水素の脱離を契機として次段階へ移行することを明らかにした。



このうち緑枠で示した過程に着想を得て、これを連続過程として組み合わせることにより、長鎖炭化水素の選択的不均化反応を開発した。三核クラスター平面の上部に炭素鎖数5の平行配位型アルキン配位子を持ち、分子面の下面に炭素鎖数5の三重架橋アルキリジン配位子を持つ錯体を(C₅, C₅^{*})と記述することにする。(C₅, C₅^{*})を140 °Cに加熱すると、ルテニウム-ルテニウム結合の開裂と再結合を繰り返しながら炭素鎖の選択的な移動が起こり、最終生成物として(C₂^{*}, C₃)生成するという反応を見出した。反応経路を詳細に解析し、その結果、closo-シクロペンタジエン

中間体を経て反応が進行することを明らかにした。この炭素鎖不均化反応は出発物質の炭素鎖数に関わりなく進行し、例えば(C₈, C₈^{*})から出発しても最終生成物は炭素鎖数は2と14に不均化され(C₂^{*}, C₁₄)になる。これは末端アルキンのメタセシス反応に相当するもので、クラスターでは世界最初の例である。(成果 N)

A plausible reaction mechanism



(3-5) ピリジンの触媒的脱水素2量化反応：

4位に置換基を有するピリジンの選択的な触媒的カップリング反応を開発した。蛍光材料、色素増感太陽電池材料への応用が期待される。速度論的研究や中間体の構造解析により、クラスターが真の活性種であることを実証したもので、クラスター触媒の最初の例である。本研究の成果で「2008年度 手島記念研究論文賞」を受賞した。(成果 O)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計28件)

(1) “Rational Construction of Oligomeric Polymetallic Ensembles Consisting of Ru₂H₄ Subunits Interconnected by Flexible Carbon Chains”, T. Yanagi and H. Suzuki, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2357-2366. (成果 D)

(2) “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”, T. Shima, K. Namura, H. Kameo, S. Kakuta, and H. Suzuki, *Organometallics*, **2010**, *29*, 337-346. (成果 H)

(3) “Synthesis of Ruthenium Polyhydride Clusters with 1,4,7-Triazacyclononane-Type Ligands: Stereo and Electronic Effects of Ancillary Ligands”, K. Namura, S. Kakuta, and H. Suzuki, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4305-4311. (成果 I)

(4) “Metathesis Reaction of Hydrocarbyl

Ligands across the Triruthenium Plane”, A. Tahara, m. Kajigaya, M. Moriya, T. Takao, and H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 5898-5901. (成果 N)

(5) “Synthesis of Heterometallic Trinuclear Polyhydrido Clusters Containing Ruthenium and Osmium and Their Electronic and Structural Deviation from Homometallic Systems”, H. Kameo, T. Shima, Y. Nakajima, and H. Suzuki, *Organometallics*, 2009, 28, 2535-2545. (成果 C)

(6) “Zirconocene-Iridium Hydrido Complexes: Arene Carbon-Hydrogen Bond Activation and Formation of a Planar Square Zr2Ir2 Complex”, M. Oishi and H. Suzuki, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 2349-2351. (成果 G)

(7) “Synthesis of Trinuclear Osmium Polyhydrido Clusters [$\{(C_5Me_5)Os\}_3(\mu-H)_6$] and [$\{(C_5Me_5)Os\}_3(\mu-H)_5$] and Comparison with the Ruthenium Analogues”, H. Kameo and H. Suzuki, *Organometallics*, 2008, 27, 4248-4253. (成果 B)

(8) “Synthesis and Reactivity of Early-Late Heterobimetallic Hydrides of Group 4 Metals and Iridium Supported by Mono($\eta^5-C_5Me_5$) Ancillary Ligands: Bimetallic Carbon-Hydrogen Bond Activation”, M. Oishi, T. Kato, M. Nakagawa, and H. Suzuki, *Organometallics*, 2008, 27, 6046-6049. (成果 F)

(9) “Ruthenium Polyhydrido Clusters Having a Bridging Alkylzinc Group”, M. Ohashi, K. Matsubara, and H. Suzuki, *Organometallics*, 2007, 26, 2330-2339. (成果 E)

(10) “Redox-Induced Reversible Rearrangement of a Dimetallaaryl Ligand on the Trinuclear Cluster of Ruthenium. Mechanistic Aspects of Formation of the Face-Capping μ^3-C_3 Ring on the Triruthenium Plane”, T. Takao, M. Moriya, and H. Suzuki, *Organometallics*, 2007, 26, 1349-1360. (成果 J)

(11) “Synthesis and Structure of Cationic Triruthenium Complexes Containing an Oxametallacycle: Reversible Carbon-Carbon Bond Formation and Scission on an Electron-Deficient Triruthenium Plane”, M. Moriya, T. Takao, and H. Suzuki, *Organometallics*, 2007, 26, 1650-1657. (成果 K)

(12) “Dehydrogenative Coupling of 4-Substituted Pyridines Catalyzed by Diruthenium Complexes”, T. Kawashima, T. Takao, and H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 11006-11007. (成果 O)

(13) “Synthesis of Group 8-Group 6 Heterotrimetallic Polyhydrido Complexes Having Only a C_5Me_5 Group as Auxiliary Ligand”, J. Ito, T. Shima and H. Suzuki, *Organometallics*, 2006, 25, 1333-1336. (成果 A)

(14) “Cleavage of the CN Triple Bond on a Triruthenium Cluster: Synthesis and Structure of a Triruthenium Complex Containing a μ^3 -Nitrido Ligand”, T. Kawashima, T. Takao, and H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 485-488. (成果 L)

(15) “Cleavage of Nitrogen-Hydrogen Bonds of Ammonia Induced by Triruthenium Polyhydrido Clusters”, Y. Nakajima, H. Kameo, and H. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 950-952. (成果 M)

[学会発表] (計 87 件)

(1) “Simplest Atom but Complicated Chemistry of Transition Metal Polyhydrido Clusters”, H. Suzuki, 24th International Conference on Organometallic Chemistry, Taipei, July 19, 2010. (Plenary Lecture)

[図書] (計 1 件)

(1) “Trinuclear Ruthenium Clusters with Cyclopentadienyl Ligands” H. Suzuki and T. Takao in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, 2007, pp797-821, D. M. P. Mingos and R. H. Crabtree, Eds, Elsevier (Amsterdam).

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 寛治

(東京工業大学・大学院理工学研究科・教授)
研究者番号：30106629

(3) 連携研究者

・高尾 俊郎

(東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授)

研究者番号：00313346

・大石 理貴 (東京工業大学・大学院理工学研究科・助教)

研究者番号：20376940