

研究種目： 特定領域研究  
研究期間： 2006～2009  
課題番号： 18065009  
研究課題名（和文） 金属-金属結合を構造モチーフとしない非クラスター型多核金属錯体に関する研究  
研究課題名（英文） Study on polynuclear complexes not supported by meta-metal bonds

研究代表者  
穂田 宗隆 (AKITA MUNETAKA)  
東京工業大学・資源化学研究所・教授  
研究者番号：50167839

研究分野：有機金属化学・錯体化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：金属-金属結合・多核金属錯体・クラスター化合物・太陽光エネルギー・フタラジン・共同作用・触媒反応

### 1. 研究計画の概要

多核金属錯体は複数の金属中心の機能の共同効果により単核錯体では実現不可能な有機基質活性化・変換反応を実現することが可能である。有機金属化学の領域では、これまで金属-金属結合に基づいたクラスター系が多核金属錯体の中心的な研究対象となってきたが、本研究では、金属-金属結合を構造モチーフとしない非クラスター型・分散型多核有機金属錯体の合成・反応性・触媒機能について研究を行っている。このようなシステムはクラスター系に関して補完的であるとともに、あらたな反応様式・活性化様式を提供できる可能性があり、またそれに基づいた新しい触媒機能について研究を進める。一方、分散型多核金属錯体については分子ワイヤー機能をはじめとする物性調査に焦点を当てて研究を進めている。

### 2. 研究の進捗状況

#### (1) 非クラスター系

非クラスター型錯体系については、直線的・集散的に精密に配置できる架橋配位子を分子設計・合成・構造決定して、様々な配置の二、三核錯体のライブラリーを構築した。続いて金属の配置様式・金属種・金属の電荷が協奏的基質活性化並びに複数基質同時活性化に及ぼす影響を明らかにし、その結果を触媒的炭素-炭素結合生成反応へ展開して、単核種と異なる機構を経て反応が進行することを明らかにした。

#### (2) 分散型多核錯体系

太陽光捕集 Ru 部位と触媒機能発現 Pd 部位

をビピリミジン配位子(L)で架橋した二核錯体  $[(bipy)_2Ru(m-L)Pd(Me)(NCMe)]^{3+}$  を用いるとオレフィン類の光触媒的二量化反応が進行するので、この反応をプローブとして反応機構解明ならびに触媒活性のチューニングを行った。反応機構調査の結果、二番目の基質が挿入する段階が光照射によって促進されることを明らかにし、Ru 部分及び架橋配位子部分の置換基効果を詳細に調査した結果、Ru 部分から Pd 部分へ効率的なエネルギー移動が本反応の鍵となっていることを指摘すると共に、この結果を DFT 計算によって検討することにより合理的に説明することに成功した。

この他、分散型錯体系の機能面についても研究を進めた結果、p 共役系で架橋された多核金属錯体が分子ワイヤーなどの分子素子の性能を示すことを明らかにし、続いてスイッチ、抵抗などの機能を示す分子素子の開発に繋げた。

### 3. 現在までの達成度

#### ② おおむね順調に進んでいる

多核金属錯体の化学を、クラスター型、非クラスター型、分散型に大別して俯瞰することにより、それぞれの構造的特徴に基づいた反応性・触媒機能・物性を示すことが本研究を通じて明らかにされてきた。得られた結果は新規触媒反応開発の指針となり、これまで中心的に研究されてきた多核種であるクラスター系とは相補的な世界が存在することを示すとともに、多核錯体の化学の体系化を大

大きく進めることができた。

#### 4. 今後の研究の推進方策

平成21年度は最終年度にあたるので、新触媒反応開発に重点を置いて研究を進め、構造的特徴の異なる多核金属種の触媒反応特性に向けた研究を行って更に体系化を押し進めるのみならず、分子素子開発など材料科学的応用にも展開を図る。

#### 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19件)

① Munetaka Akita and Takashi Koike, “Organometallic Chemistry of Polycarbon Species: From Clusters to Molecular Devices”, *Dalton Trans.* **2008**, 3523-3530 (査読有).

② Akiko Inagaki, Shinichi Yatsuda, Shinichi Edure, Akiko Suzuki, Takeshi Takahashi, and Munetaka Akita, “Synthesis of Pd Complexes Combined with Photosensitizing Ruthenium(II) Polypyridyl Moiety through a Series Bipyrimidine Bridges. Substituent Effect of the Bridging Photocatalytic Dimerization of  $\alpha$ -Methylstyrene”, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2432 - 2445(査読有).

③ Christian Dubs, Toshiki Yamamoto, Akiko Inagaki and Munetaka Akita, “A New Method for the Conversion of Allyl Alcohol into *p*-Allyl Species Promoted by Nucleophilic Interaction with a CO Ligand”, *Chem. Commun* **2006**, 1962 - 1964(査読有).

[学会発表] (計68件)

① 穂田宗隆 「Carbon-rich Organometallic Species: From Clusters to Molecular Devices」第23回国際有機金属化学会議、2008年7月13-18日、レンヌ(フランス)

[図書] (計3件)

① Munetaka Akita, “Polynuclear Iron Compounds without Hydrocarbyl Ligands (Vol. 6.07)”, in “Comprehensive Organometallic Chemistry III”, Elsevier, 2006

[その他]

ホームページ

<http://www.res.titech.ac.jp/~smart/smartj.html>