

平成21年3月31日現在

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：金属クラスター、ルテニウム、ヒドリド錯体、異種金属クラスター、多点配位、多電子移動、小分子活性化

1. 研究計画の概要

(1) 五核および六核ポリヒドリドクラスター (Ru_4M , Ru_5M) の合成と電子状態の評価

五核および六核クラスターを新たに合成し、プロトン化やヒドリド化を通じて電子状態を評価する。

(2) アルコールなどプロテック溶媒中でのクラスターの挙動解明と反応性評価

pK_a 値の異なる種々のアルコール中での各種のポリヒドリドクラスターの挙動を分光的手法を用いて解明するとともに、種々の基質との反応を検討する。

(3) 前周期金属と後周期金属を含む異種金属クラスターの合成とその反応性

4族金属である Zr, Hf と 9族金属の Ir を含むポリヒドリド錯体を合成し、炭化水素の C-H 結合の活性化に着いて検討する。

(4) クラスター触媒反応の開発

本申請研究ではピリジンの触媒的脱水素カップリング反応を開発することができた。反応効率の向上を目指して、反応機構を解明する。

2. 研究の進捗状況

(1) 平行四辺形型四核ルテニウムクラスターの合成に成功

シクロペンタジエニル配位子を炭素鎖で結んだ架橋型シクロペンタジエニル配位子を用い二核テトラヒドリド錯体の2量体である四核ルテニウムクラスターの合成を達成した。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

核反応場が得られることが明らかになった。

(2) ピラミッド型五核クラスターおよび正八面体型六核クラスターの合成

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六核クラスターの合成を達成した。

(3) 前一および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。

4族金属と9族金属を組み合わせたポリヒドリドクラスターの合成に初めて成功した。アニソールなど含ヘテロ原子芳香族化合物の炭素-水素結合の活性化と H/D 交換反応を見出した。

(4) 多価イオン性四面体型四核ルテニウムポリヒドリド錯体の電子的性質を初めて系統的に評価した

Cp と Cp* の様々な組み合わせを持つ四面体型四核錯体の合成に成功し、プロトンおよびヒドリド試剤との反応で多価イオン錯体を得た。酸化還元ポテンシャル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実証した。

(5) 金属ポリヒドリドクラスターとアルコールの水素結合を通しての相互作用

ヒドリドクラスターは水素結合を通してプロトン性溶媒と相互作用し、基質の求核的な反応に対する活性を向上させることを明らかにした。酸性度の高いフルオロアルコール類を溶媒に用いると、トルエン中では加熱を要する反応が低温下でも進行することが

明らかになった。溶媒によるクラスターの反応性の違いを反応場の電子状態変化に結びつける新しい概念である。

(6) アルカン由来の配位子への官能基導入

三核ルテニウムクラスター上に導入したアルカン由来の配位子をメトキシ化することに成功した。さらに三核ルテニウムクラスターを介して末端アルキンのメタセシスが起ることを見出した。

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)

金属クラスターの反応化学の研究は、大きく分け「クラスターの多核化」「異種金属クラスターの合成」「クラスター反応場の電子状態制御」「新反応開発」の4つの流れに沿って進めており、いずれをとっても世界的に見て他の追随を許さないレベルに達している。特に進捗状況の項目(6)に示したアルキンメタセシスは本クラスターを用いればアルカンメタセシスと等価であり、画期的な成果である。現在は化学量論的な反応であるが、触媒反応とすることができれば、そのインパクトは計り知れない。最近、専門誌に申請者の研究を理論的にトレースし、我々の提唱する「多核効果」「クラスター効果」を理論的に支持する研究が増えてきたのも、本申請研究が世界をリードするものであることを物語っている。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 多核クラスター反応場の構築

これまでの研究期間を通じておもにルテニウムを骨格構成原子とする四面体型四核、三方両錐型五核、四角錐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を達成してきた。本年度は、これらのうち四面体型四核および三方両錐型五核クラスターについて、電荷、ヒドリド配位子の数、電子数をさまざまに変化させ、それにつれ金属中心の電子状態がどのように変化し、反応性が以下に変化するのかを解明する。

(2) 架橋型シクロペンタジエニル配位子で結ばれたルテニウム中心の形成する四核反応場
架橋型シクロペンタジエニル配位子で結ばれたルテニウム二核ユニットを二量化することにより、平行四辺形型および四面体型四核クラスターを合成し、基質との反応を検討する。特に二核中心が接近した場合の相互作用について検討する。

(3) 前周期金属と後周期金属からなる異種金属クラスターの合成と反応

これまでに4族遷移金属と9族遷移金属を組み合わせた異種金属クラスターの合成を達成した。本年度は5族遷移金属と8, 9族遷移金属との組み合わせによる異種金属

クラスターの合成を目指し、さらに異種金属クラスターの特長を活かした、官能基化された炭化水素の活性化を検討する。

(4) 活性小分子の活性化

クラスターの多電子移動能を活かし、二酸化炭素、窒素などの不活性分子の活性化とその合成への応用について検討する。

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4件)

① 高尾俊郎、守谷 誠、鈴木寛治、Introduction of a Methoxy Group into a Hydrocarbyl Ligand Derived from a Linear Alkane on a Triruthenium Cluster via Chemical Oxidation, *Organometallics*, **27**, 18・20 (2008). (査読有)

② 高尾俊郎、守谷 誠、鈴木寛治、Insertion of Acetylene and Nitriles into a Ru-C Bond of a Dicationic Triruthenium Complex Having a $\mu_3-\eta^3-C_3$ Ring: Formation of Six-Membered Ruthenacycles on a Triruthenium Core, *Organometallics*, **27**, 1044・1054 (2008). (査読有)

③ 高尾俊郎、秋吉一憲、鈴木寛治、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). (査読有)

④ 大石理貴、加藤剛史、中川麻悠子、鈴木寛治、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, *Organometallics*, **27**, 6046・6049 (2008). (査読有)

[学会発表] (計15件)

① 大石理貴、塩谷泰介、鈴木寛治、C-H Activation of Arene Substrates Mediated by Coordinative Unsaturation of Group 4 Metallocene-Iridium ELHB Hydrides, 有機金属化学討論会、2008年9月30日、大阪

[その他]

ホームページ

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