様式 C-7-2

自己評価報告書

平成２２年　４月　１日現在

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

研究代表者の専門分野：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．研究計画の概要

ポリヒドリドクラスターとアルコールとの“**微弱な相互作用**”について各種分光装置を用いて定量的に解析し、プロトン性分子の配位による金属中心の電子状態の変化およびヒドリド配位子の性質の変化について明らかにしていく。さらに、このような相互作用を用いることでポリヒドリドクラスターの反応性を連続的に変化させ、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する。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していく。

２．研究の進捗状況

当初の目的として以下の５点を掲げていた: (1)アルコールの配位に関するダイナミクス、(2)アルコールが反応に及ぼす影響について、(3)異種金属ポリヒドリドクラスターとアルコールとの相互作用、(4)二核および四核ポリヒドリド錯体とアルコールとの相互作用、(5)塩基部位を有するクラスターとアルコールとの相互作用。(1)と(3)に関してはRu$_3$錯体だけでなくIrを含む異種金属クラスターも同様にアルコールアダクトを形成することを明らかにした。また、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平衡定数を求め、アダクトの形成しやすさにはアルコールのpKaに影響を及ぼすことを明らかにした。これは平衡定数がヒドリドクラスターの塩基性を測る尺度となることを示すものである。Ru$_2$Ir錯体の場合には対応するRu$_3$錯体に比べて、アルコールの配位数には変化はないが、平衡定数が３桁程度小さなを示すことを明らかにした。(2)に関してはヒドリドクラスターとプロトンとの相互作用による、脱水素の促進による反応の加速効果、および不安定中間体の安定化による反応経路の変化の２種類の効果を確認した。Ru$_2$Ir錯体と酸素との反応ではプロトンの関与がない場合にはオキソ錯体が生じて瞬時に失活するが、アルコール中ではホスフィンの触媒的な酸化反応が進行することを明らかにした。(4)と(5)に関しては二核錯体の場合には錯体の塩基性が低いためにアルコールとの相互作用自体を確認することはできなかったが、塩基部位としてベンゾキノンを導入した場合にはカルボニル基とアルコールとの間で水素結合が形成されることをX線構造解析を用いて明らかにした。また、アルコールがケトン部位と相互作用することで金属中心の電荷密度が低下することをUV-visスペクトル、CVによって確認し、アセチレンとの反応速度に顕著な差が表れることを明らかにした。

３．現在までの達成度

②おおむね順調に推移している

（理由）当初の目的として挙げた５点に関しては、それぞれ一定の成果を上げることができたものと考えている。異種金属クラスターとしては、現時点ではRu$_2$Ir錯体のみについて調べただけであり、この点では

他の遷移金属を用いた異種金属クラスターとの系統的な比較の達成には至っていない。しかしながら、Ru_3錯体との比較では興味深い結果を得ることができた。これはアルコールとの相互作用がポリヒドリドクラスターの性質を評価する新たな指針となることを示唆するものである。また、Ru_2Ir錯体と酸素との反応では、プロトンの関与による中間体の安定化を用いることで、従来困難であったヒドリドクラスターを用いた酸化反応への展開を期待させる結果を得ることができた。

４．今後の研究の推進方策

非プロトン性溶媒中ではヒドリドクラスターは酸素との反応によって瞬時に失活するが、プロトン性溶媒中では失活過程の中間単位を安定化し、さらに配位した酸素を他の有機分子へ移動させることができること明らかにすることができた。残りの研究機関においては、特にこの点に注目し、酸素の配位におけるプロトンの関与の仕方を明らかにしていきたい。酸素が配位した化学種の単離にはまだ成功していないが、カチオン性錯体を用いることで同様の化学種が合成できることを明らかにしており、X線構造解析、赤外分光法などを用いて酸素の配位様式ならびに反応性について知見を得ることとする。

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５件）

① 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）

② 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 μ-η^2:η^2-Benzoquinone Complex through Hydrogen Bonding”, *Organometallics*, 27, 4199-4206 (2008) （査読あり）

〔学会発表〕（計 19 件）

① 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

② 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

③ 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

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