

## 金属クラスターの反応化学

Reaction Chemistry of Transition Metal Clusters

鈴木 寛治 (Suzuki Hiroharu)

東京工業大学・理工学研究科・教授



### 研究の概要

遷移金属ポリヒドリドクラスターの合理的な合成法を開発し、二核から六核に至る一連の同種金属および異種金属クラスターを合成した。さらに配位子を調整することにより、クラスター反応場の電子密度を制御し、その上でアルカンなど不活性分子の活性化を達成した。

研究分野：有機遷移金属化学・錯体化学

科研費の分科・細目：

キーワード：金属クラスター、ポリヒドリドクラスター、反応化学、ルテニウム

### 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。しかし今や成熟の時を迎え、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

将来、合成化学の分野を飛躍的に進化させるためには、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。「単核錯体の反応化学」に代わり錯体化学の新潮流となる「金属クラスターの反応化学」拓くため、クラスターの合成法の開発から反応の解析に至る体系化された研究を推進する。

### 3. 研究の方法

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。マイクロウェーブ反応装置を用いて原料錯体を合成することもある。

### 4. これまでの成果

- (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。さらに三方両錘型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—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

#### [4. これまでの成果 (続き)]

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) **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、八面体型の錯体(Cp\***Ru**)<sub>5</sub>MH<sub>6</sub> (M = Na, K)を得る事ができた。生成物を室温付近に保つと脱水素が起こり(Cp\***Ru**)<sub>5</sub>MH<sub>4</sub>が生成する。ヘキサヒドリド体とテトラヒドリド体の混合物をクラウンエーテルで処理すると頂点(Na)を共有する八面体融合型アニオン錯体が得られた。

(6) **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。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。

(7) **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こることを見出した。

(8) **クラスター触媒反応の開発**。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。

#### 5. 今後の計画

a) **架橋型四核クラスターの反応性をモノエンおよびジエンとの反応を通して検討し**、基質のサイズを変えながら、2つの二核ユニットの距離と反応性の相関を調べる。

b) **非シクロペンタジエニル系ポリヒドリドクラスターの合成**: Cp\*よりも電子供与性が高く、高原子価金属を安定化すると考えられるCn\* (Me<sub>3</sub>-tacn) 配位子を用いてヒドリドクラスターを合成し、反応性を検討する。

c) **ELHB型二核および三核クラスターの合成**: これまでに4族金属と9族のイリジウムを組み合わせたELHBクラスターを合成した。今後はイリジウムの変わりにさらに反応性に富むロジウムを用いてクラスターの合成に取り組む。また5族金属と8族金属、5族金属と9族金属の組み合わせを持つクラスターの合成にも取り組む。

d) **イオン性五核ポリヒドリドクラスター合成**: 三方両錐型五核ポリヒドリドクラス

ターとプロトン、ヒドリドとの反応を通じて、カチオンおよびアニオンクラスターを合成単離するとともに構造決定する。

e) **四角錐型五核クラスターおよび八面体型核クラスターの反応性の検討**: すでに平成20年度までに合成を達成し、構造を明らかにしている標記のクラスターについて反応性を検討する。クラスターに含まれる多数の反応場のうち、どの面、あるいはどの稜で反応が進行するのかを明らかにする。

f) **アンモニアの活性化**: すでにルテニウムとオスmiumを組み合わせた異種金属三核クラスターがN-H結合の切断に対して高い活性を有することが明らかにされており、反応場に電子的な偏りを持つ異種金属クラスターの優位性が伺われるところである。したがって今後は異種金属クラスターについて検討する。

g) **二酸化炭素の還元**: 多核クラスターの多電子供与能を利用して、不活性な小分子である二酸化炭素の還元に取り組む。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) (研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、 連携研究者は一重下線)

“Zirconocene-Iridium Hydrido Complexes: Arene Carbon-Hydrogen Bond Activation and Formation of a Planar Square Zr<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub> Complex”, M. Oishi and **H. Suzuki**, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2349-2351.

“Synthesis of Trinuclear Osmium Polyhydrido Clusters [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Os]<sub>3</sub>(μ-H)<sub>6</sub><sup>+</sup> and [(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Os]<sub>3</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-H)<sub>2</sub> and Comparison with the Ruthenium Analogues”, H. Kameo and **H. Suzuki**, *Organometallics* **2008**, *27*, 4248-4253.

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

“Ruthenium Polyhydrido Clusters Having a Bridging Alkylzinc Group, [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ru(μ-H)]<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-ZnR)<sub>n</sub>(μ<sub>3</sub>-H)<sub>2-n</sub> and [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ru]<sub>2</sub>(μ-ZnR)<sub>n</sub>(μ-H)<sub>4-n</sub> (R = Me and Et; n = 1 and 2)”, M. Ohashi, K. Matsubara, and **H. Suzuki**, *Organometallics* **2007**, *26*, 2330-2339.

“Redox-Induced Reversible Rearrangement of a Dimetallaallyl Ligand on the Trinuclear Cluster of Ruthenium. Mechanistic Aspects of Formation of the Face-Capping μ<sub>3</sub>-C<sub>3</sub> Ring on the Triruthenium Plane”, T. Takao, M. Moriya, and **H. Suzuki**, *Organometallics*, **2007** *26*, 1349-1360.

ホームページ等

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