

金属クラスター反応場の構築とクラスター触媒反応の開発

鈴木 寛 治

東京工業大学大学院理工学研究科 教授

単核金属錯体を凌ぐ優れた機能を有することが期待されながら、これまで合成反応にほとんど用いられなかった金属クラスターを分子変換のツールとして用いることを目的とし、金属-基質間の多電子移動、基質の多点配位という金属クラスターに特有な機能を効率的に発揮し得る多核遷移金属錯体分子を設計・合成するとともにその反応挙動の解析を通じて、従来の有機合成反応では達成できなかった新規な分子変換法と触媒プロセスの開発に取り組んできた。本プロジェクトの研究主体である鈴木グループ(クラスター設計グループ)ではルテニウム 2-5 核ポリヒドリドクラスターの合成、さまざまな遷移金属の組み合わせによる異種金属クラスターの合成、アニオン性ポリヒドリドクラスターの合成、アルカンの活性化などを達成してきた。黒沢グループ(クラスター精密合成グループ)では共役ポリエンをサンドウィッチ配位子として用いることにより、一列に配向したパラジウム原子のサンドウィッチ化合物を合成し、その物性と反応性を検討してきた。また極めて置換活性の高い2核パラジウム錯体の合成に成功するとともにアセチレンのカップリング反応を達成した。永島グループ(クラスター触媒グループ)では多環芳香族化合物を架橋配位子に持つ3核ルテニウムクラスターを触媒とする重合反応を開発するとともにそのフォトクロミック現象に関する研究を進めてきた。また4族元素と10族元素の組み合わせによる異種金属2核クラスターの合成と触媒作用の研究にも取り組んできた。碓屋グループ(超臨界グループ)では超臨界流体中での高効率・高速触媒反応の開発を目指し、カルバミン酸nアルキンに対する付加反応、小員環アミン類の開環反応などを開発した。

三核ルテニウム反応場上の炭化水素配位子の骨格変換反応

東工大院・理工 ○高尾 俊郎・守谷 誠・稲垣 昭子・室谷 英介・今村 蕾・鈴木 寛治

これまでに三核ルテニウムペンタヒドリド錯体と種々のアルカンとの反応について検討し、様々な炭化水素骨格を有する新規クラスターを合成してきた。これらの一連の反応においては三つのルテニウム原子が基質を協奏的に活性化し、複数の C-H、C-C 結合を同時に切断しうることを明らかにしてきた。複数の金属中心を有するクラスターは基質と金属中心との間で効率的に電子の授受が行えるものと期待される。実際にクラスターの酸化還元反応に伴って炭化水素配位子の骨格は大きく変化する。とくにジルテナリル骨格を有するクラスターの場合には 2 段階の酸化に続く骨格変換反応によってシクロプロペニル錯体を生成する。触媒的なアルカンへの官能基導入を目指すためにも、反応場上の炭化水素配位子の骨格変換反応について調べることは重要である。

ルテニウムとイリジウムからなる二核ポリヒドリド錯体の合成と反応

CREST・東工大院理工 ○島 隆則・伊藤 淳一・杉村 ゆみ・加藤 剛史・鈴木 寛治

異なる金属を含む多核錯体は反応場が異方性を持つことによって基質の配位に方向性を与えることができ、位置選択的・化学選択的に基質を活性化することが可能と考えられる。本研究は多核ルテニウムポリヒドリド錯体を用いた基質の協奏的活性化の概念をさらに拡張・展開し、異種金属多核ポリヒドリド錯体の合成とその反応性を系統的に調査することを目的としている。今回はルテニウムとイリジウムからなる二核ポリヒドリド錯体の合成と不飽和炭化水素類との反応を中心に報告する。また、前周期-後周期遷移金属からなる多核ポリヒドリド錯体の合成法の開発についても検討した。

アニオン性クラスターの合成を指向した典型金属原子による多核錯体反応場の修飾

東工大院理工 ○大橋 理人・松原 公紀・鈴木 寛治

クラスター反応場の電子密度制御の研究の一環として、三核ルテニウムポリヒドリドクラスター $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_3(\mu_3\text{-H})_2$ (1) の金属中心の電子密度を高めたアニオン性ポリヒドリドクラスターの合成を検討した。錯体 1 に ZnEt_2 をはじめとする典型金属アルキル種を作用させると、 Ru_3 分子面の片側を電気陽性金属が架橋配位した錯体 $[\text{Cp}'\text{Ru}(\mu\text{-H})]_3(\mu_3\text{-MR}_x)(\mu_3\text{-H})$ ($\text{M} = \text{Zn, Mg, Li}$) を得ることができる。これらの錯体の Ru-M 結合は分極しており、Ru 上の電子密度は向上している。これら一連の錯体が提供する反応場の性質を、構造学的な知見や有機基質との反応性から比較・検討した。さらに、錯体 1 と KH/18-crown-6 との反応から、Ru-M 結合を持たずに、クラスター部位が完全なアニオンとなった錯体を得ることに成功した。

1次元有機金属サンドイッチ化合物の創製

阪大院・工 ○村橋 哲郎・山根 真理子・永井 智樹・黒澤 英夫

サンドイッチ構造は、最も基本的な有機金属分子デザインのひとつであり、現在では触媒や材料などの分子デザインとして多岐に渡って応用されている。サンドイッチ構造の利用は、これまで単核金属錯体に限定されており、これを金属クラスターに適用する一般的な手法はなかった。本研究では、1次元金属鎖のサンドイッチ化合物を創製し、その構造及び化学的性質を明らかにした。共役ポリエンをサンドイッチ配位子として用いることにより、一列に配向したパラジウム原子のサンドイッチ化合物を高選択的に合成する手法を開発した。合成した1次元分子は、新しいタイプの結合様式である連続 π 配位結合に基づいた網目状の結合ネットワークを持っていることをX線構造解析により明らかにした。また、その物性や反応性に対する基礎的知見を得た。

N-P 配位子をもつ Early-Late ヘテロバイメタリック錯体の合成と触媒作用

九大機能研 小田隆志、松原公紀、永島英夫

前周期遷移金属と後周期遷移金属を含むヘテロバイメタリック錯体 (EHLB 錯体) は、2つの異なる性質をもつ金属が反応基質を異なる様式で活性化する可能性があり、特異的な触媒作用が期待される。本発表では、Ti のような IV 属金属と、Ni, Pd, Pt のような X 属金属を、アミノホスフィンで架橋した EHLB 錯体を新たに合成し、その構造、性質、触媒作用を明らかにした。合成は、アミノホスフィン $\text{R}_2\text{PNHR}'$ と TiX_4 から新規化合物である $(\text{R}_2\text{PNR}')_2\text{TiX}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr; X} = \text{Cl, Br}$) を単離したのち、これを $\text{L}_2\text{M}'\text{X}_2$ (L : weakly coordinating ligand, $\text{M}' = \text{Ni, Pd, Pt}$) を反応させることにより、 $\text{X}_2\text{M}'(\text{PR}_2\text{NR}')_2\text{MX}_2$ の合成に成功した。これらの触媒作用についての検討結果もあわせて報告する。

超臨界二酸化炭素中におけるカルバミン酸類の変換反応

CREST・東工大院理工 ○榎木 啓人・森 尚子・鈴木 智之・碓屋 隆雄

これまで、われわれは超臨界二酸化炭素中におけるアミン類の挙動を超臨界流体核磁気共鳴装置を用いて検討した結果、ジアルキルアミン類は二酸化炭素と反応して 1:1 の付加体である N,N -ジアルキルカルバミン酸を与え、これが超臨界流体相に高濃度に溶解することを見い出している。この知見をもとに超臨界二酸化炭素中におけるカルバミン酸類の変換反応を試みた。アルキン類に対するカルバミン酸の付加反応はルテニウム触媒存在下で効率良く進行し、ウレタン(カルバミン酸エステル)を与えた。特にプロパルギルアミンからの分子内反応は、触媒を添加しなくても超臨界条件下で効率良く進行した。また、小員環アミン類の開環反応やアミノアルコールやジアミン類の脱水反応によるウレタン、ウレア合成の検討結果もあわせて報告する。