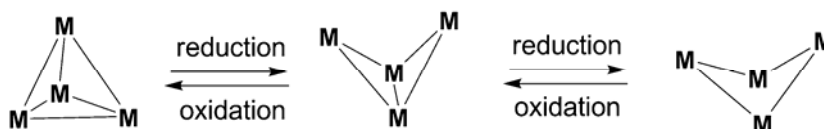


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	2. 有機金属化学
中項目	2-2. 有機金属クラスター
小項目	2-2-1. 機能性有機金属クラスターの化学

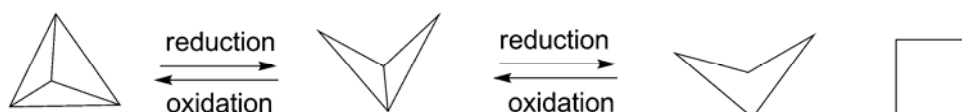
概要（200字以内）

最近、酸化還元活性な四鉄カルボニルクラスターを用いて、先駆的な研究が報告されている。岡崎、荻野らは柔軟な骨格構造変化を利用し水素化剤との反応により、四鉄上で一酸化炭素をアセチレンへと変換し、骨格部位への官能基導入に成功している。Astrucらは、クラスター集積化により、酸化還元に応答した陰イオン認識に成功している。今後はレドックスに応答した物性変化を利用した機能性分子構築への発展が期待される。

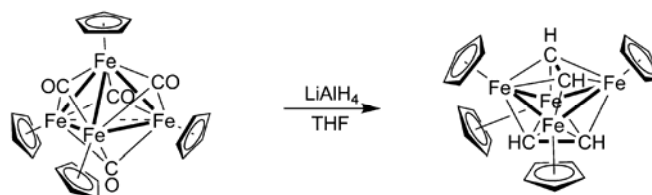


現状と最前線

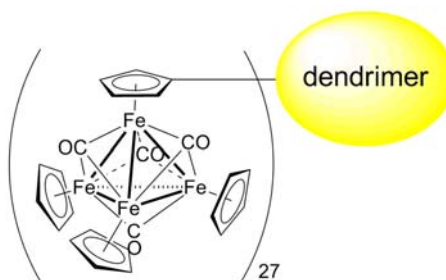
遷移金属クラスターの特筆すべき性質は、複数の遷移金属中心に起因して、多段階酸化還元過程を示すことである。四核クラスターでは電子の授受に応じて、四面体型(M-M結合6本)から平面四角形型あるいは”hinge”部位に結合をもたないバタフライ型(M-M結合4本)までとることが可能であり、このような動的骨格構造変化を利用した分子変換反応あるいは機能性分子構築が期待される。



岡崎、荻野らは、キューバン型四鉄カルボニルクラスターと水素化アルミニウムリチウムとの反応により、アセチレンクラスターが生成することを報告している。この反応では、還元過程において、四鉄骨格は四面体型から”hinge”部位に結合をもたないバタフライ型へと変換され、前例のない“一酸化炭素の還元的カップリングによるアセチレンへの変換”を達成している。

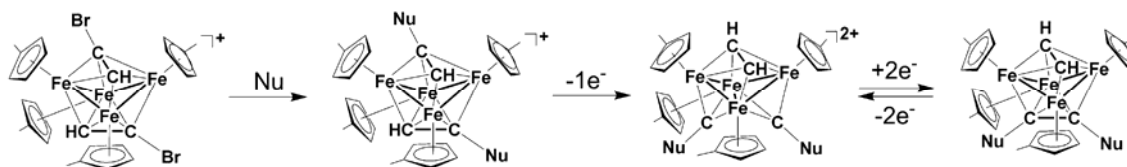


Astrucらは遷移金属クラスターの多段階酸化還元能に着目し、キューバン型四鉄カルボニルクラスターをユニットとする機能性分子構築に関する研究を報告している。クラスターを複合化したデンドリマーは、レドックスにより ATP²⁻など陰イオン認識に対して活性を示す¹⁾。このように遷移金属クラスターをユニットとして機能性分子を構築していく上



で、酸化還元を示す骨格の近接部位へ官能基を導入することが重要である。しかしながら、可逆な酸化還元過程を示す多くの遷移金属クラスターは閉じた多面体型構造をとることから、従来単核錯体で用いられてきた官能基導入法をそのまま適用することはできない。この点が足かせとなり、遷移金属クラスターを含有した機能性分子に関する研究は大きく立ち後れてきた。

最近、岡崎らはこの解決策として、骨格を形成する架橋炭素フラグメントへのハロ基導入および求核置換反応を経由した、遷移金属クラスターへの官能基導入法を提案している。この手法ではハロ基導入後、既に確立されている有機化学的手法を用いることが可能であり、様々な官能基を導入することができる。さらに、2つの官能基を導入したクラスターはレドックスに応答して、鉄-鉄結合および炭素-炭素結合の組み換えを伴った、骨格構造変化を示すことが明らかとなっており、遷移金属クラスターを核とするレドックス応答型機能性分子構築への応用が期待される。



1) J. R. Aranzaes, C. Belin, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 132–136.

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

遷移金属クラスターへの官能基導入法の確立

遷移金属クラスターを反応場とする分子変換反応の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

遷移金属クラスター化学を基盤とするレドックス応答型機能性分子の構築

レドックス応答型クラスター配位子の開発と触媒反応への応用

機能性遷移金属クラスターを組み込んだ人工タンパク質の創製

キーワード

遷移金属クラスター, 鉄, 酸化還元, 官能基導入, 結合生成

(執筆者: 岡崎雅明)