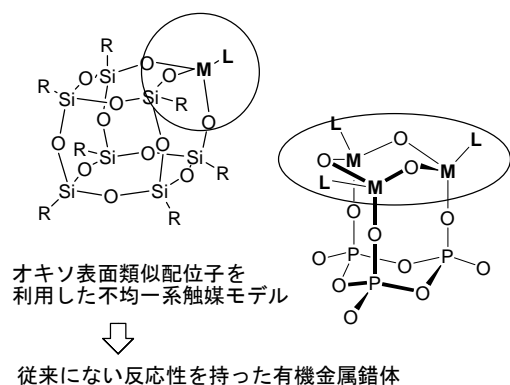


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

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	2-2-3. 表面担持金属種の均一系モデル

概要（200字以内）

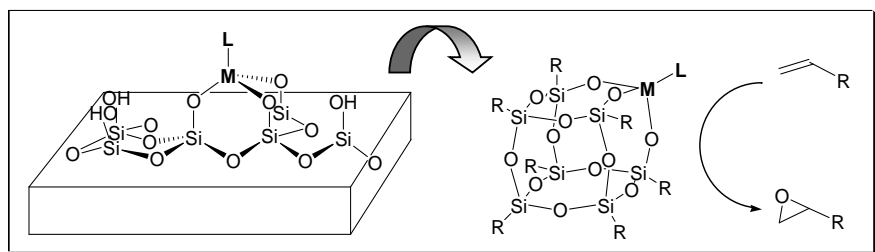
オキシ表面に担持された金属種の構造モデル錯体は、不均一系触媒の作用を明らかにする上で重要なだけでなく、新しい反応性を持つ有機金属錯体としても期待できる。不完全縮合シルセスキオキサンやシクロリン酸類はそのような目的で興味深い配位子群である。特に、酸素親和性が低いために検討が遅れていた後周期遷移金属元素をこれらの配位子に組み合わせた有機金属錯体・クラスター錯体の化学の発展が待たれる。



現状と最前線

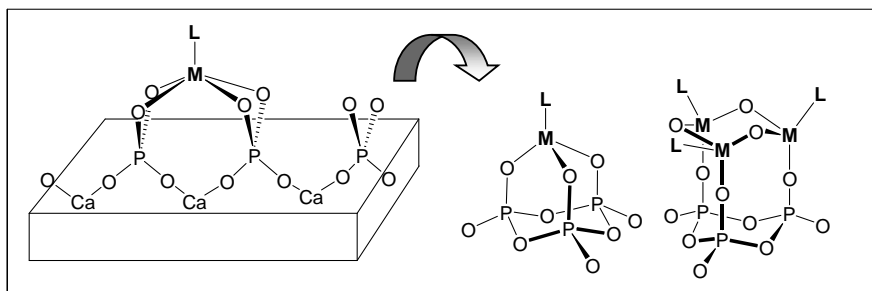
不均一系金属担持触媒の多くは、アルミナやシリカなどの酸化物、あるいはゼオライトやヒドロキシアパタイトなどの酸素酸塩のいわゆるオキシ表面に、金属原子もしくは金属クラスターを担持した構造を持っている。このような不均一系の金属種の構造モデルを均一系錯体で構築することは、不均一系触媒の高い反応活性の根源を明らかにして、より活性や選択性に優れた触媒を開発するための重要な手段となる。とりわけ、後周期遷移金属元素（特に貴金属元素）は酸素親和性が低く、これまで酸素ドナー性支持配位子と組み合わせた有機金属錯体の化学はあまり検討が進んでいなかった。近年、オキシ表面の部分構造をかなりよく再現していると考えられる酸素ドナー性配位子が開発されてその有機金属化学の進展の下地はできつつあり、後周期遷移金属を用いたモデル錯体開発も進み始めている。

シリカ表面のシラノール基は、不完全縮合シルセスキオキサンによりモデル化することができる。たとえば、代表的な不完全縮合シルセスキオキサンであるヘプタマー（トリシラノール）はβ-



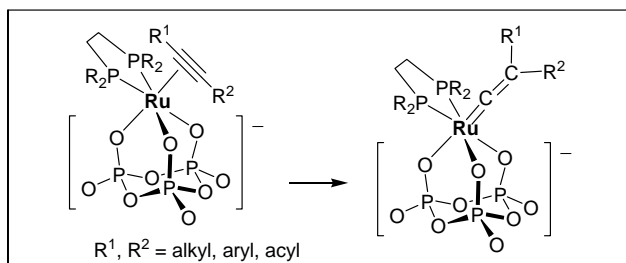
クリストバライト表面の部分構造をよく再現している。このシラノール基部分に遷移金属を結合させた錯体はシリカ表面担持金属種の優れたモデルとなると考えられ、4族金属を中心に検討が進められてきた。実際、そのような錯体がアルケンのエポキシ化などの反応に対し高い触媒活性を示すことが明らかとなっている。さらに最近では白金、オスmiumなどの後周期金属錯体の合成と反応性も検討が進められている。

一方、シクロリン酸イオンを配位子とする錯体は、ヒドロキシアパタイト表面に担持された金属種の構造と極め



て類似しており、その均一系モデルとして興味深い。シクロリン酸錯体については、前周期金属のみならず7~10族金属のさまざまな金属で単核~四核錯体も合成可能であることが判明してきており、今後その反応性や触媒活性について、不均一系触媒と関連した新しい知見が得られるものと期待される。

また、これらのオキソ表面類似配位子を用いると、従来の錯体系では見られない特徴ある反応も進行することが判明しつつある。たとえば、シクロトリホスファトルテニウム錯体ではさまざまな内部アルキンからアルキル、アリール、アシル基の転位によりビニリデンが生成する。これらのオキソ表面モデル錯体系は新しい有機金属化学を拓く可能性を秘めているといえるだろう。



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

後周期遷移金属元素、貴金属元素とオキソ表面類似配位子の錯体合成法の確立
オキソ表面類似配位子に特徴的な有機金属種の反応および均一系触媒反応の開発

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

オキソ表面モデル錯体の反応性に基づく不均一系金属担持触媒の活性予測と触媒設計
オキソ表面モデル錯体の計算機化学と不均一系触媒の理論化学の融合

キーワード

不均一系触媒のモデル、オキソ表面類似配位子、不完全縮合シルセスキオキサン、シクロリン酸

(執筆者： 石井 洋一)