

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	8. 均一系錯体触媒
中項目	8-1. 錯体触媒設計
小項目	8-1-3. 多核金属触媒

概要（200字以内）

多核金属錯体は、複数の金属中心の共同効果を通じて単核錯体では実現困難なプロセスを達成することが可能で、そのような効果に基づいた新しい触媒機能が発現することが期待される。金属間あるいは金属-基質間の空間配置を精密に制御したり、配位元素やその置換基を変化させて電子状態を系統的に変化させて、合理的な多核錯体触媒開発に向けた系統的合成研究を展開することが必須で、現在その途上にある。

現状と最前線

多核金属錯体は、複数の金属中心の共同効果を通じて単核錯体では実現困難なプロセスを達成することが可能で、そのような効果に基づいた新しい触媒機能を開発することは重要な課題である。

共同効果には機能分担、基質個別活性化などいくつかの様式が可能である。例えば、前者は、一つの金属中心で基質を捕捉し、もう一方の金属中心で基質を活性化する手法で、C-H 結合や C-C 結合切断など比較的活性化エネルギーの高い反応について、基質を活性点近傍に保持してエントロピー的に有利に反応を進めようとするものである。この場合、特に結合切断に關与する反結合性軌道に対し金属中心から効果的に電子供与する反応場設計が必須となる。また物質に関連した機能のみならずエネルギー移動などを促進する金属フラグメントと効率的に組み合わせることにより、光合成類似反応やアップヒルの反応も実現可能となると期待される。後者では、複数の基質を個別の金属中心で活性化して結合形成を促進する手法である。

いずれの場合にも配位点・反応点を適切な配置でシス位に保持することが必須となる。錯体触媒現象を分子レベルで解析する有機金属化学の領域では、多核金属錯体といえば従来金属-金属結合を主要構造モチーフとする金属クラスター化合物に研究が集中してきたが、金属-金属結合の開裂や自由回転など共同効果発現のためには不利な要因を含んでいるのに対し、金属-金属結合を主要構造モチーフとしない非クラスター系は、架橋配位子を適切に設計することによってこの問題を克服できることから、両者は補完して新しい多核金属錯体の世界を構成

し、多様な新規触媒反応開発に繋がることが期待される。

特に非クラスター系では、金属間あるいは金属-基質間の空間配置を精密に制御したり、配位元素やその置換基を変化させて電子状態を系統的に変化させることが可能である。合理的な触媒設計に向けては、配位子設計が鍵となり、現在二核錯体系については研究が進展しているが、三核以上の錯体では様々な配置が可能であることから、要求される構造・配位原子を考慮して、合理的な多核錯体触媒開発に向けた系統的合成研究を展開する必要がある。

Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. *Metal Clusters in Chemistry* (3 vols.); Wiley-VCH: Weinheim, 1999. Shriver, D. F.; Kaesz, H. D.; Adams, R. D. *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*; VCH: New York, 1990. Mingos, M. A. P.; Crabtree, R. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Pergamon: Oxford, 2006. Bosnich, B. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2554.

#### 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
- ・ 非クラスター系構成のための多核化配位子の系統的合成法の開発
- ・ 多核錯体上での基質との相互作用の系統的解析
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ 多核金属錯体を用いた新規触媒的有機反応の実現
- ・ 単核種では実現困難な触媒反応の実現・開発

#### キーワード

錯体触媒反応 多核金属錯体 クラスター化合物 非クラスター化合物 共同効果

(執筆者： 穂田 宗隆 )