

平成 16 年 3 月 / 日

氏名 上村 聡



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科

応用化学専攻、化学システム工学専攻、

化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

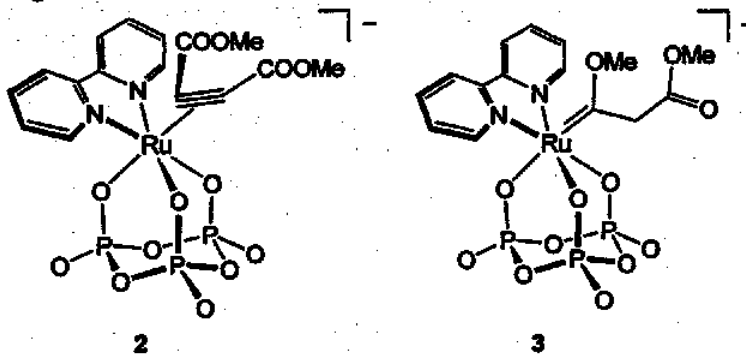
### 平成15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	かみむら そう 上村 聡	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 溝部研究室	
所在地	東京都目黒区駒場4丁目6番地1号	
申請時点での 学 年	博士課程3年	
研 究 題 目	シクロホスファトおよびシクロホスフィマト配位子 を有する有機金属錯体の研究	
指導教官の所属・氏名	東京大学生産技術研究所 溝部 裕司 教授	

## I 研究の成果 (1000 字程度)

様々な触媒活性を示し、また工業的にも広く使用されている固体酸化物触媒を、均一系分子としてモデル化しようという試みから、Si-O 結合を基本骨格として有するシルセスキオキサン、あるいはヘテロポリ酸をはじめとする多様な酸素ドナー性配位子が、近年、有機金属錯体の合成に利用されている。私は、そのような酸素ドナー性配位子の 1 つとして、これまであまり関心を払われていなかったシクロホスフェート ( $P_3O_9$ )<sup>3-</sup> に注目した。シクロホスフェートは四面体構造の  $PO_4$  ユニットが酸素原子を共有して環状に連結されたポリ酸の一つであり、ドナー性酸素原子が環状に配列しているという構造的な特徴から、酸化物固体触媒の酸素表面モデルとして適当であると考えた。本研究では特に、6 員環構造のシクトリホスフェート ( $P_3O_9$ )<sup>3-</sup> にルテニウムを導入した錯体  $[Ru(C_6H_5)(P_3O_9)]^-$  (1) を用い、このルテニウム上への有機基質の取り込みならびにその変換に焦点を当てて研究を展開した。まず、1 をピリジン溶液中で照射したところ、アレーン配位子が 3 つのピリジンに置換された錯体  $[Ru(py)_3(P_3O_9)]^-$  (py = pyridine) を得た。残念ながら、本錯体のピリジン配位子が強固にルテニウムに結合しているため、これと各種アルキンとは反応しなかった。しかし、照射によって容易にアレーン配位子が置換されるという知見は次の試みに繋がった。すなわち、1 をメタノール溶液中 2,2'-bipyridyl の存在下で照射したところ、系中でメタノール錯体  $[(2,2'-bipy)Ru(MeOH)(P_3O_9)]^-$  (2,2'-bipy = 2,2'-bipyridyl) (2) を形成した後、これがさらに酸素分子と反応して、最終的に Ru(III) のメトキシ錯体  $[(2,2'-bipy)Ru(OMe)(P_3O_9)]^-$  を与えた。本反応は分子状酸素によるアルコール酸化につながる結果として興味深いものである。一方、系中にメタノール錯体 2 を発生させた後、直ちにアルキンとの反応を行なったところ、内部アルキンとの反応からは  $\eta^2$  配位のアルキン錯体  $[(2,2'-bipy)Ru(\eta^2-MeOCOC\equiv CCOOMe)(P_3O_9)]^-$  (2) が、また末端アルキンとの反応からはメトキシカルベン錯体  $[(2,2'-bipy)Ru(=C(OMe)CH_2COOMe)(P_3O_9)]^-$  (3) が得られた。このようなルテニウム上へのアルキンの配位あるいはカルベンへの変換は、特に珍しいものではない。しかし、既報のアルキンあるいはカルベン錯体がカチオン性錯体であるのに対して、本研究ではアニオン性錯体を得られた点は特筆に値する。従来の有機金属化学は、カチオン性錯体を中心に発展してきたが、今回得られたシクロホスフェート錯体は、いまだ未開拓な「アニオン性錯体の反応性」の開発に貢献できるものと期待される。

Figure



II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

(1)

上村 聡・桑田 繁樹・岩崎 政和・石井洋一

「Synthesis, structures and solution behaviour of cyclotriphosphato complexes of Pd(II), Pt(II) and Pt(IV)」

Dalton Transactions

2003 年, 2666-2673 頁

(2)

上村 聡・桑田 繁樹・岩崎 政和・石井洋一

「Synthesis and Characterization of Cyclotetraphosphato Complexes of Rh(I), Ir(I), Ru(II), and Pd(II)」

Inorganic Chemistry

2004 年, 43 巻, 399-401 頁

氏 名 上村 聡

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

上村 聡・岡 秀幸・野川 千草・桑田 繁樹・岩崎 政和・石井 洋一

「Novel Transition Metal Complexes of Cyclotriphosphimato Ligand」

有機金属討論会 ポスター発表

大阪大学

2003 年 9 月