

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01992

研究課題名(和文) アルカリ金属と遷移金属を併せもつ二官能性錯体反応場の構築と機能化

研究課題名(英文) Synthesis of bifunctional complexes consisting of alkali and transition metals

研究代表者

川口 博之 (Kawaguchi, Hiroyuki)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：20262850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、遷移元素とアルカリ金属元素を併せもつ多核錯体の合成と機能化に取り組んだ。この様な多核錯体は、遷移金属元素は電子豊富な酸化還元特性をもつ活性中心として、アルカリ金属元素はルイス酸中心として分子内に共存することで二官能性反応場として機能することを明らかにした。例えば、チタンとカリウムを含む多核錯体に窒素分子と二酸化炭素を作用させることにより、N-C結合形成が進行し、ヒドラジン化合物が生成することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多様な酸化状態をとることができる遷移金属イオンとルイス酸として作用するアルカリ金属イオンを分子内で近傍に配置した多核金属錯体が、窒素分子のような反応性の低い物質の活性化に効果的に働くことを本研究で明らかにした。アルカリ金属イオンや溶媒を適切に選択することにより、そのルイス酸としての性質を系統的に変化させることができる。これにより、多核錯体の化学特性を制御することが可能であり、多様な分子変換を実現することが期待でき、学術的に興味深い。

研究成果の概要(英文)：Here we studied the synthesis of multinuclear complexes consisting of both transition metal ions as an electron-rich redox-active center and alkali metal ions as a Lewis acid. Such complexes can act as a bifunctional system capable of strongly polarizing substrates, thereby achieving activation small molecules such as dinitrogen and carbon dioxide. For example, the Ti-K complex prepared by the reaction of the titanium precursor with a potassium reagent is found to promote the coupling of dinitrogen and carbon dioxide via N-C bond formation, yielding hydrazide derivatives.

研究分野：錯体化学

キーワード：多核錯体 遷移元素 アルカリ金属

1. 研究開始当初の背景

二つ以上の金属イオンが隣接して存在する多核錯体は、金属イオンの相互作用や共同効果により、興味深い特性を示す。分子変換を行う反応場として多核錯体を考えたとき、期待される機能が二つある。一つは、電子プールとしての多電子移動能である。酸化還元活性な複数の金属原子から構成される多核錯体では、多数の電子の出し入れを円滑に行える。もう一つの特徴は多点配位能である。複数の金属中心を通して基質分子を効果的かつ特異的に認識し、捕捉できる。多核錯体では、これら二つの機能が相乗的に作用し、単核錯体にはない興味深い反応化学の世界を展開できる。

以上の考え方に基づき、多核錯体の反応研究が推進されてきた。これら研究の大半は、遷移元素のみで構成される多核錯体を対象としている。一方、典型金属元素と遷移元素が共存する多核錯体の反応研究は限られている。特に、典型金属元素であるアルカリ金属は1価の陽イオンとして錯体内に存在し、錯体の物性、反応には直接関与しない単なる対イオンとみなされがちである。しかし、アルカリ金属の陽イオンは大きな分極力をもつ。このような金属イオンを分子内に組み込んだ多核錯体に基質分子が結合すると、アルカリ金属イオンにより基質分子は大きく分極される。その結果、近傍に存在する電子豊富な遷移金属イオンとの共同効果により、多核錯体上で特異な反応が促進される。本研究では、この二官能性に着目し、アルカリ金属(AM)と遷移金属(M)を併せもつ多核錯体(以降、AM/M多核錯体と略す)の反応研究に取り組む。

2. 研究の目的

本研究の目的は、アルカリ金属元素と遷移元素を併せもつ多核錯体の合成と機能理解である。分極力の大きなアルカリ金属イオンを分子内に組み込んだ多核錯体に基質分子が結合すると、アルカリ金属イオンにより基質分子は大きく分極される。さらに、近傍に存在する電子豊富な遷移金属イオンとの共同効果により、多核錯体上で特異な反応が促進される。本研究では、①アルカリ金属(AM)と遷移金属(M)を併せもつ多核錯体の系統的合成、②反応活性な金属-配位子多重結合をもつAM/M多核錯体の開拓、③AM/M多核錯体を反応場とした分子変換の探索(特に、窒素分子およびメタンの活性化)、に取り組む。二官能性反応場であるAM/M多核錯体の特性を十二分に引き出し、新しい分子変換を実現する。その反応挙動の解析を通して、AM/M多核錯体を用いた反応場設計の基本原理を確立する。

3. 研究の方法

本研究では、AM/M多核錯体の二官能性反応場としての機能の理解を目指し、以下の三つの課題に取り組む。

- ① アルカリ金属と遷移金属を併せもつAM/M多核錯体の系統的合成
- ② 反応活性な金属-配位子多重結合を導入したAM/M多核錯体の開拓
- ③ AM/M多核錯体を反応場とした分子変換の探索

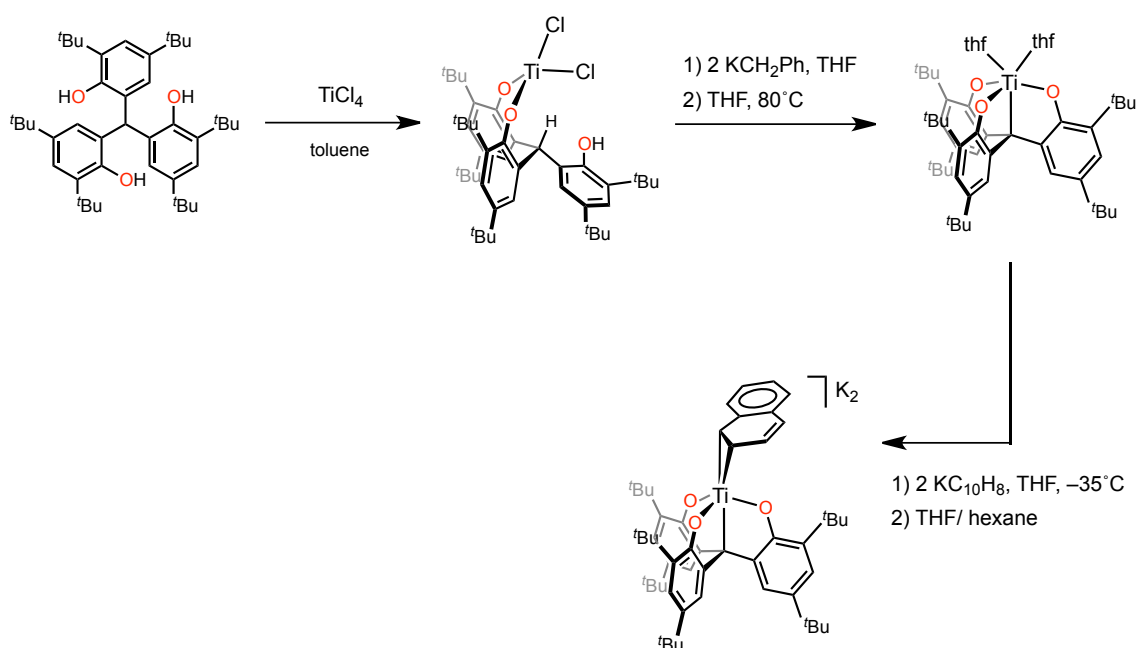
4. 研究成果

(1) アリールオキシド基を組み込んだ多座配位子に着目し、アルカリ金属と遷移金属を併せもつ多核金属錯体の構築単位となる金属錯体の合成に取り組んだ。多座配位子のキ

レート効果により、構築単位としての金属錯体を安定化できる。さらに、アリールオキシド基の酸素部位およびベンゼン環部位との相互作用を介して、アルカリ金属イオンを遷移金属フラグメントに取り込むことが可能である。これにより、アルカリ金属と遷移金属が近傍に集積した多核骨格を構築できると期待される。

3つのアリールオキシド基 ArOH を1つのメチン炭素で連結した $(\text{HOAr})_3\text{CH}$ ($\text{H}_3[\text{O}_3\text{CH}]$) と TiCl_4 を 1:1 の割合で反応させたのち、1当量ベンジルカリウムを作用させると、シクロメタル化が進行し、 $[\text{O}_3\text{C}]$ 配位子が結合したチタンのアトラン型錯体が得られた。

続いて、このチタン錯体へのアルカリ金属の導入を目的に、様々なアルカリ金属試薬との反応を検討した。その結果、カリウムナフタレニドと反応させることにより、カリウムとチタンを 1:2 の割合で併せもつナフタレン錯体を得た。カリウムは $[\text{O}_3\text{C}]$ 配位子の酸素部位およびベンゼン環部位との相互作用を介して、錯体内に取り込まれた接触型イオン対を形成している。



(2) 上記(1)で得られた Ti-K 錯体の反応を検討した。 Ti-K 錯体に有機アジドを加えると、 N_2 が発生しながら反応が進行し、イミド錯体を得られた。チタン金属とイミド配位子の結合は短く、多重結合を形成している。さらに、イミド結合には対イオンであるカリウムが配位しており、接触イオン対型の構造をとることを X 線構造解析により、明らかにした。

Ti-K 錯体と有機アジドとの反応では、反応過程でナフタレンが脱離するとともに、有機アジドは有機イミド配位子へと変換されている。生成したイミド錯体におけるチタンの形式酸化数は $4+$ である。この結果は、この Ti-K 錯体は低原子価種の前駆体として作用していることを示している。

(3) Ti-K 錯体が低原子価種として作用することに着目し、 Ti-K 錯体を還元剤として用いた反応を検討した。

(a) 有機アジド、白リン(P_4)、二酸化炭素との反応

有機アジドとの反応では、窒素ガスの発生を伴いながら反応が進行し、相当するイミド錯体を得られた。 Ti-N 結合の強い極性を反映し、イミド配位子の Ti-N 結合には対

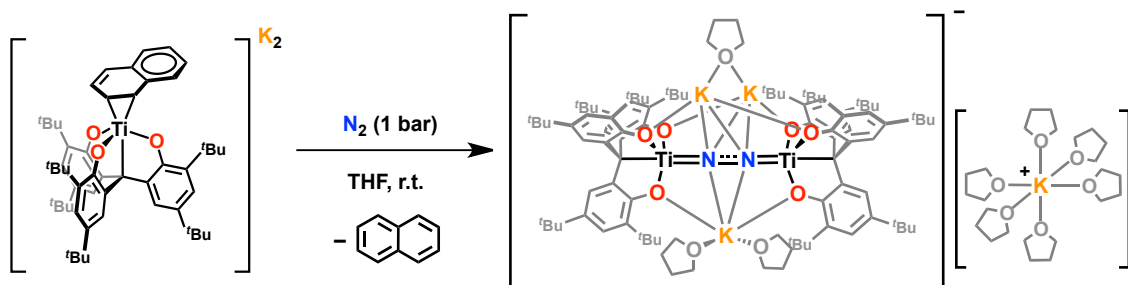
イオンであるカリウムが相互作用し、接触型イオン対を形成している。このイミド配位子は求核性が大きく、アジドとしてシリルアジド Me_3SiN_3 を用いた場合、反応過程でシリル基の転移が起こり、ビス(トリメチルシリル)イミド配位子が結合した錯体が得られた。

つぎに、 P_4 との反応を行った。反応は円滑に進行し、環状 P_3 配位子が架橋した二核チタン錯体が得られた。環状 P_3 配位子が2つのチタン錯体フラグメントに対称的に挟まれる形で結合した逆サンドイッチ型構造をもつことを X 線構造解析により明らかにした。対イオンであるカリウムは P_3 配位子と相互作用し、接触型イオン対を形成している。

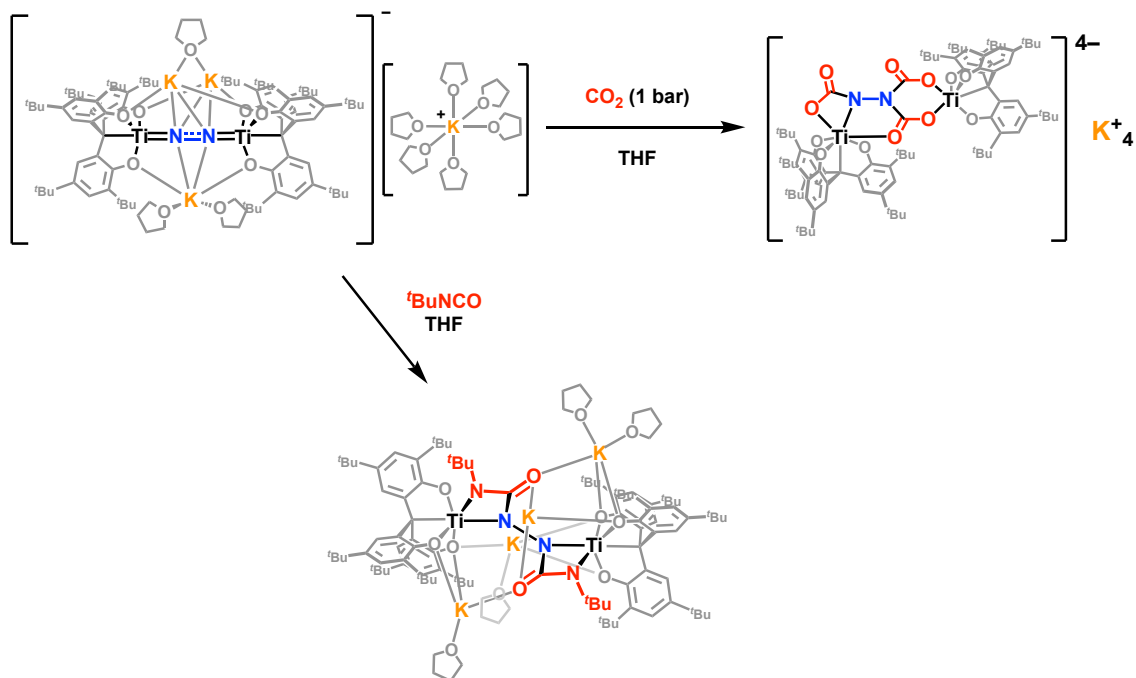
二酸化炭素との反応では、 CO_2 の C-O 結合切断により、オキソ錯体と CO が最初に生成する。続いて、オキソ錯体が CO_2 と反応することで、カルボネート錯体を与えることが観測された。

(b) N_2 の活性化

常圧、室温で窒素雰囲気下において Ti-K 錯体の溶液を攪拌すると、溶液の色が徐々に変化するのが観測された。ナフタレン配位子の N_2 分子による置換が進行し、 Ti-K-N_2 錯体が得られた。生成物はチタンの二核錯体であり、 N_2 分子が end-on 型で2つのチタンを架橋している。さらに、 N_2 配位子には対イオンであるカリウムが2つ side-on 型で結合している。低原子価チタン金属中心からの π 逆供与とカリウム金属による分極により、 N_2 分子は強く還元されており、N-N 結合は単結合近くまで新調している。したがって、 Ti-K-N_2 錯体における N_2 配位子は高い求核性を示し、求電子剤との反応過程での脱離、置換反応が抑制されると期待できる。そこで、 Ti-K-N_2 錯体と二酸化炭素、有機イソシアナート、アレンとの反応を行った。

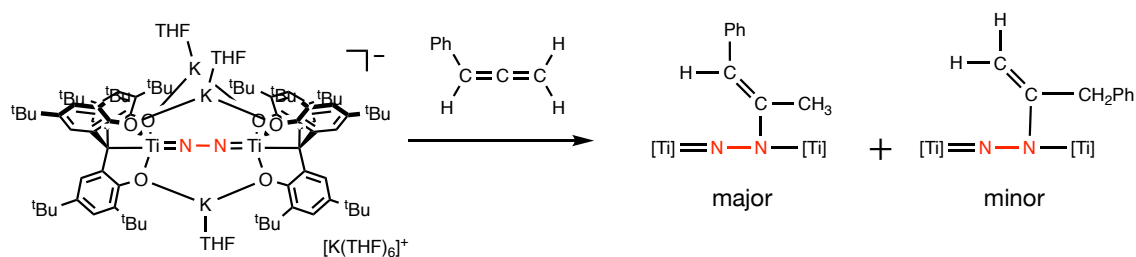


Ti-K-N_2 錯体に二酸化炭素を常温、常圧で作用させると、反応は円滑に進行し、2つの Ti-N 結合に1分子および2分子の CO_2 が非対称に挿入するのが観測された。得られた生成物に Me_3SiCl を反応させると、 N_2 と CO_2 がカップリングしたヒドラジン ($\text{Me}_3\text{SiOCO})_2\text{NNH}(\text{CO}_2\text{SiMe}_3)$ が得られるとともに、出発原料であるアトラン型チタン錯体が回収された。



イソシアナート $t\text{BuNCO}$ との反応では、同様に Ti-N_2 結合への挿入が進行する。この反応では、1分子の $t\text{BuNCO}$ が Ti-N_2 結合にそれぞれ挿入し、対称的なヒドラジド配位子が架橋した二核錯体を得られた。

一方、フェニルアレンと反応させると、 Ti-N_2 結合の1つに1分子の挿入が進行し、アレンの中央炭素で N-C 結合の形成が観測された。



チタンとカリウムを含む多核錯体を二官能性反応場として用いることにより、 N_2 と種々の求核試剤との反応で N-C 結合形成を達成できた。興味深いことに、対イオンであるカリウムを他のアルカリ金属に変えた錯体 (Ti-Na 錯体など) では窒素錯体の生成が観測されなかった。対イオンの反応や構造に及ぼす効果を系統的に調査することで、二官能性反応場としての機能を制御できると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hasegawa Sui, Ishida Yutaka, Kawaguchi Hiroyuki	4. 巻 57
2. 論文標題 Systematic reductive oligomerization of isocyanides with a vanadium($\text{V}(\text{N})_2$) complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8296 ~ 8299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC03463D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suzuki Shoi, Ishida Yutaka, Kameo Hajime, Sakaki Shigeyoshi, Kawaguchi Hiroyuki	4. 巻 59
2. 論文標題 Counterion Dependence of Dinitrogen Activation and Functionalization by a Dinioabium Hydride Anion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13444 ~ 13450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202006039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yusuke Nakanishi, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi	4. 巻 49
2. 論文標題 Synthesis and structures of titanium complexes bearing tetradentate tripodal [O ₂ XC] ligands (X = C, P)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 27-30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT03969D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsubasa Hatanaka, Hinano Kusunose, Hiroyuki Kawaguchi, Yasuhiro Funahashi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Dinitrogen Activation by a Heterometallic VFe Complex Derived from 1,1'-Bis(arylamido)vanadocene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Eur. J. Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 1449-1455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201901120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nakanishi Yusuke, Ishida Yutaka, Kawaguchi Hiroyuki	4. 巻 47
2. 論文標題 An anionic 2-naphthalene complex of titanium supported by a tripodal [O3C] ligand and its reactions with dinitrogen, anthracene and THF	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 6903 ~ 6907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8dt01161c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 保坂 圭祐、石田 豊、川口 博之
2. 発表標題 フェノキシド配位子を持つ4族金属アレーン錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 直史、石田 豊、川口 博之
2. 発表標題 架橋side-on end-on型窒素配位子を持つアニオン性ニオブ二核錯体の反応
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 楠瀬 ひなの、畑中 翼、川口 博之、船橋 靖博
2. 発表標題 バナドセンおよびクロモセンビスアミド配位子を有する低原子価鉄およびコバルト錯体
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 楠瀬 ひなの、畑中 翼、川口 博之、船橋 靖博
2. 発表標題 メタロセン部位と金属間相互作用を持つビスアミド鉄およびコバルト錯体の合成と還元反応
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 貞金 輝久、中西 勇介、川口 博之、石田 豊
2. 発表標題 アニオン性チタン窒素錯体とハロゲン化アルキルの反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島 拓、大口 真慧、石田 豊、川口 博之
2. 発表標題 キレート型ビス(フェノキシド)配位子を用いたジルコニウムおよびハフニウム錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 楠瀬 ひなの、畑中 翼、川口 博之、船橋 靖博
2. 発表標題 バナドセンおよびクロモセンビスアミド部位を有する低原子価鉄およびコバルト錯体
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田 豊, 中西 勇介, 長谷川 慧、川口博之
2. 発表標題 アリールオキシド基を有するチタン窒素錯体の反応
3. 学会等名 錯体化学討論会第69回
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 楠瀬 ひなの, 畑中 翼, 川口 博之, 船橋 靖博
2. 発表標題 バナドセンピスアミド配位子を有する鉄およびコバルト錯体の合成と還元反応
3. 学会等名 錯体化学討論会第69回
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田 豊・長谷川 慧・川口 博之
2. 発表標題 (ONO)型配位子を持つチタン錯体による窒素分子 活性化と官能基化反応
3. 学会等名 第66回有機金属化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Kawaguchi
2. 発表標題 Nitrogen-carbon bond formation by end-on bridging dinitrogen complexes of titanium
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi
2. 発表標題 P4 Activation by Early Transition Metal Hydride or Arene Complexes Bearing Aryloxiide-Based Ligands
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石田豊・長谷川慧・川口博之
2. 発表標題 (ONO)型配位子を持つチタン錯体による窒素分子活性化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大口真慧・川口博之・石田豊
2. 発表標題 三座[OC0]型配位子を有するジルコニウム錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------