

平成23年 5月31日現在

機関番号： 82401
 研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2008～2010
 課題番号： 20350031
 研究課題名(和文)
 カチオン性遷移金属錯体の合成と二酸化炭素の分子変換
 研究課題名(英文) Synthesis of Cationic Transition Metal Complexes and Their Application to Transformation of Carbon Dioxide
 研究代表者
 松尾 司 (MATSUO TSUKASA)
 独立行政法人理化学研究所・機能性有機元素化学特別研究ユニット・副ユニットリーダー
 研究者番号： 90312800

研究成果の概要(和文)：五員環と六員環が縮環したヒドロインダセン骨格を有するかさ高いアリーロキシド単座配位子などを新たに開発し、ジルコニウムなどの遷移金属錯体を合成して、分子構造を決定した。カチオン性ジルコニウム錯体を触媒として、ヒドロシランを用いた二酸化炭素の化学的還元反応を調査し、従来のキレート型配位子と比べて触媒活性が向上することを見いだした。理論計算により反応機構を調査した。また、オレフィン重合反応を調査した。

研究成果の概要(英文)：Transition metal complexes have been synthesized by using a newly developed bulky monodentate aryloxy ligand based on a rigid fused-ring *s*-hydrindacenylyl skeleton. Their molecular structures have been confirmed by X-ray crystallography. The new cationic zirconium complexes showed an improved catalytic ability for hydrosilylation of carbon dioxide, comparing with those of the previously reported catalysts having multidentate ligands. Theoretical calculations were performed to examine the reaction mechanism for the chemical reduction of carbon dioxide. Also olefin polymerization reactions have been studied with the use of cationic transition complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：二酸化炭素、メタン、ヒドロシラン、シロキサン、均一系触媒、ジルコニウム、カチオン性錯体、アリーロキシド配位子

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の回収と有効利用が活発に研究されている。二酸化炭素の化学的利用は、化学工業における水性ガスシフト反応、メタ

ンリフォーミング反応など、合成ガス製造のC1化学として重要である。これらは不均一系反応であり、高温・高圧の過酷な条件が必要である。均一系反応としては、ルテニウム触媒を用いた超臨

界二酸化炭素の水素化によるギ酸の合成が有名である。また、様々な遷移金属錯体を用いた二酸化炭素の電気化学的・光化学的還元反応が研究されてきた。主生成物はギ酸や一酸化炭素であり、さらに還元された化学種にはほとんど変換されないのが現状である。

研究代表者は、フェノキシドを基本骨格とする多座配位子に着目し、前周期遷移金属錯体の化学を研究してきた。窒素分子や一酸化炭素などの小分子活性化に関する研究成果を発表してきた。研究の途上で、ジルコニウムアルキル錯体とトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランから調製したカチオン性ジルコニウム錯体が、触媒として機能する反応系を発見し、二酸化炭素とヒドロシランからメタンとシロキサンに変換する新しい均一系反応を開発した。反応は常温・常圧の穏和な条件で定量的に進行する。有機化学と無機化学の垣根を越えた学術的にも価値の高い原子効率に優れた分子変換反応である。

2. 研究の目的

本研究では、新規なカチオン性遷移金属錯体を合成し、二酸化炭素の分子変換に関する先駆的な研究成果を高度に発展させることを目的とする。かさ高いアリーロキシド配位子など新規な補助配位子を有する遷移金属アルキル錯体を合成し、トリアリールボランとの反応により、高性能のカチオン性遷移金属錯体を創出する。穏和な条件において、二酸化炭素などの小分子を金属中心上で活性化し、メタンやメタノール、シリコンなどの有用物質へと変換する均一系触媒反応を開拓することを目的とする。二酸化炭素の分子変換に関する反応機構の解明を目指す。

3. 研究の方法

(1) 新規なカチオン性遷移金属錯体の合成

かさ高いアリーロキシド単座配位子などを開発する。これらを補助配位子とするチタンやジルコニウムなどルイス酸性の高い前周期遷移金属錯体を合成し、配位不飽和で反応活性なカチオン性錯体を実現する。

(2) カチオン性遷移金属錯体を触媒とする二酸化炭素の還元反応

モノヒドロシランを還元剤として、二酸化炭素のダブルヒドロシリル化反応を調査する。触媒能を系統的に調査し、ビス（シリルアセタール）の生成条件を探索する。ボラン触媒との組み合わせによるメタンとシロキサンへの高効率的な変換について調査する。

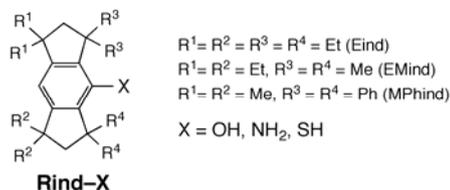
(3) 合成高分子の開発

種々のヒドロシランを用いて、二酸化炭素の分子変換による合成高分子の開発を行う。シロキサン結合が直鎖状につながったシリコンや、3次元的にひろがったシルセスキオキサンなどを合成する。

4. 研究成果

(1) かさ高い単座配位子の開発

五員環と六員環が縮環したヒドロインダセン骨格を有するかさ高い単座配位子（Rind 配位子）を系統的に開発した。ベンジル位に多様な構造修飾（側鎖 $R^1 \sim R^4$ ）を施すことができる。内側の側鎖（ R^3, R^4 ）によって配位子のかさ高さを調節可能である。また、外側の側鎖（ R^1, R^2 ）によって化合物の溶解性や結晶性を制御できる。

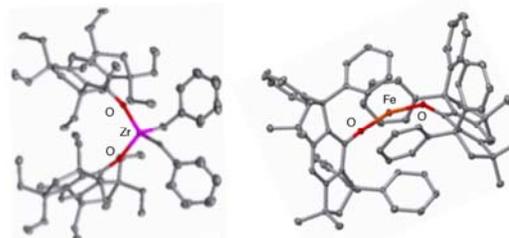
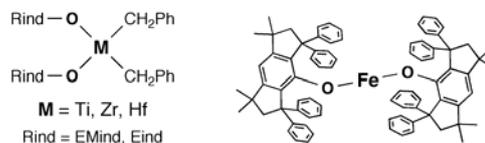


アリールリチウム（Rind-Li）とニトロベンゼンとの反応、あるいは、クプラート（Rind-CuBr）と酸素分子との反応により、かさ高いフェノール（Rind-OH）を合成した。ニトロ体（Rind-NO₂）やアジド体（Rind-N₃）の還元反応により、かさ高いアニリン（Rind-NH₂）を得た。また、アリールリチウム（Rind-Li）と元素硫黄との反応により、かさ高いチオール（Rind-SH）を合成した。一連のかさ高いRind化合物の分子構造をX線結晶構造解析によって決定した。

また、かさ高いパラフェニレン型の二座配位子を開発した。ヒドロキノン、メルカプトフェノール、ジチオールを系統的に合成した。

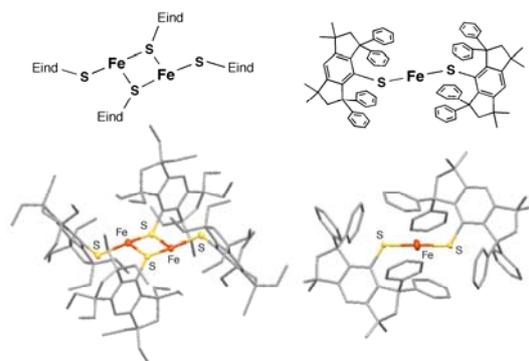
(2) 遷移金属錯体の合成

ジルコニウムテトラベンジル錯体と Rind-OH（Rind = Eind, EMind）との反応により、かさ高いアリーロキシド配位子を金属上に2つ有するポストメタロセン型のジベンジル錯体を合成し、分子構造をX線結晶構造解析により決定した。金属周りは四面体型構造であり、2つのベンジル基は η^1 型に配位している。チタンとハフニウムのジベンジル錯体も同様の反応で合成した。



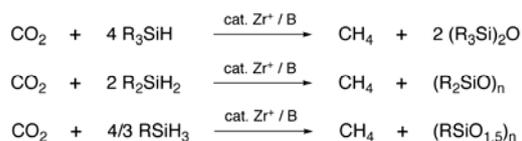
内側の側鎖（ R^3, R^4 ）をフェニル基とした非常にかさ高い MPhind-OH と鉄アミド錯体との反応により、鉄二価アリーロキシド錯体を合成した。結晶中において特異な直線型二配位構造を有することを明らかにした。

また、Eind-SH と鉄アミド錯体との反応により、三配位構造の鉄二核錯体を得た。非常にかさ高いMPhind-SHを用いて、直線型二配位構造の鉄二価錯体を合成した。Rind 配位子のかさ高さの違いによって、金属周りの配位数や配位構造を制御可能である。



(3) 二酸化炭素の化学的還元反応

ジルコニウムジベンジル錯体とトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとの反応により、カチオン性ジルコニウム錯体を調製した。このカチオン種を均一系触媒として、二酸化炭素とヒドロシランからメタンとシロキサンに変換する反応を調査したところ、従来のキレート型配位子と比べて触媒活性が向上することを見いだした。ヒドロシランのケイ素上の置換基に依存するが、単位時間あたりの触媒回転数（TOF）は、従来と比べて5倍から10倍近く増加した。かさ高いRind配位子の優れた立体効果により、配位不飽和で高活性な金属中心を実現できることを明らかにした。モノヒドロシランを用いて還元反応条件を詳細に検討するとともに、ジヒドロシランやトリヒドロシランを用いて、機能性有機ケイ素ポリマーであるシリコンやシルセスキオキサンに変換した。

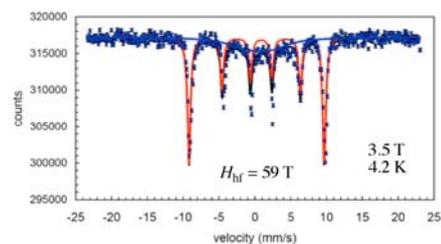


反応機構に関する理論計算では、金属中心に対する二酸化炭素およびヒドロシランの配位様式に関する知見を得た。ルイス酸であるトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとジルコニウム中心の役割について調査し、モデル系とリアル系での計算結果を比較することにより、配位子のかさ高さが中間体の安定性に重要であるとの結果を得た。

(4) 直線型二配位構造の鉄二価錯体

配位数の少ない鉄錯体は物性や反応性に興味を持たれる。直線型二配位構造の鉄錯体は極めて珍しいことから、その磁気特性につ

いて調査した。配位数の低下により結晶場が消失し、スピン角運動量だけでなく軌道角運動量が発現することをメスbauer分光法により明らかにした。



(5) オレフィン重合

ポストメタロセン型のカチオン性ジルコニウム錯体を用いて、オレフィン類の重合反応について調査した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計9件）

- ① Akihiko Ishii, Tomoyuki Toda, Norio Nakata, Tsukasa Matsuo, Coordination Chemistry and Organic Synthesis Utilizing Cycloalkane-1,2-dithiol, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, in press. 2011 査読有
- ② Makoto Hachiya, Mikinao Ito, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Fueno, Kazuyoshi Tanaka, Kohei Tamao, Air- and Moisture-Stable *p*-Monothiobenzoquinones Incorporated in an Octaalkyl-*s*-hydrindacene Skeleton, *Org. Lett.*, **13**, 2666-2669, 2011, 査読有
- ③ Tomoyuki Toda, Norio Nakata, Tsukasa Matsuo, Akihiko Ishii, Synthesis and structures of dialkyl zirconium complexes with an [OSSO]-type bis(phenolate) ligand bearing a *trans*-1,2-cyclooctanediybis(thio) unit, *J. Organomet. Chem.*, **696**, 1258-1261, 2011, 査読有
- ④ Fumio Akagi, Yutaka Ishida, Tsukasa Matsuo, Hiroyuki Kawaguchi, Synthesis and reactivity of niobium complexes having a tripodal triaryloxy ligand in bidentate, tridentate, and tetradentate coordination modes, *Dalton Trans.*, **40**, 2375-2382, 2011, 査読有
- ⑤ Takahito Watanabe, Yutaka Ishida, Tsukasa Matsuo, Hiroyuki Kawaguchi, Syntheses and structures of zirconium(IV) complexes supported by 2,6-di-adamantyl-aryloxy ligands and formation of arene-bridged dizirconium complexes with an inverse sandwich structure, *Dalton Trans.*, **39**, 484-491, 2010, 査読有

- ⑥ Mikinao Ito, Daisuke Hashizume, Takeo Fukunaga, Tsukasa Matsuo, Kohei Tamao, Isolated Monomeric and Dimeric Mixed Diorganocuprates Based on the Size-Controllable Bulky "Rind" Ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18024-18025, 2009, 査読有
- ⑦ Akihiko Ishii, Tomoyuki Toda, Norio Nakata, Tsukasa Matsuo, Zirconium Complex of an [OSSO]-Type Diphenolate Ligand Bearing *trans*-1,2-Cyclooctanediybis(thio) Core: Synthesis, Structure, and Isospecific 1-Hexene Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13566-13567, 2009, 査読有
- ⑧ Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Tsukasa Matsuo, Hiroyuki Kawaguchi, Kazunari Yoshizawa, DFT Study on N₂ Activation by a Hydride-Bridged Dinobium Complex. N≡N Bond Cleavage Accompanied by H₂ Evolution, *Inorg. Chem.*, **48**, 3875-3881, 2009, 査読有
- ⑨ Takahito Watanabe, Yutaka Ishida, Tsukasa Matsuo, Hiroyuki Kawaguchi, Reductive Coupling of Six Carbon Monoxides by a Ditantalum Hydride Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3474-3475, 2009, 査読有

[学会発表] (計 24 件)

- ① 戸田智之、松尾司、他 3 名、シクロオクタン環を有する [OSSO] 型ビス (フェノラト) 4 族金属錯体を触媒とするオレフィン重合反応、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 29 日、神奈川大学 (横浜)
- ② 小林義男、松尾司、他 4 名、直線二配位 Fe 錯体の巨大内部磁場、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 27 日、神奈川大学 (横浜)
- ③ 石井康之、松尾司、他 5 名、 μ SR Study of Linear Two-Coordinate Fe Complexes with Bulky Arylthiol Ligands, *Pacificchem 2010*, 2010 年 12 月 18 日、ホノルル (ハワイ)
- ④ 小林義男、松尾司、他 6 名、Mössbauer Studies of Linear Two-Coordinate Fe Complexes with Bulky Arylthiol Ligands, *Pacificchem 2010*, 2010 年 12 月 18 日、ホノルル (ハワイ)
- ⑤ 伊藤幹直、松尾司、他 2 名、Isolation of Monomeric and Dimeric Organobromocuprates and Mixed Diorganocuprates Based on the Size-Controllable "Rind" Ligands and Their Oxidation Reactions, *Pacificchem 2010*, 2010 年 12 月 16 日、ホノルル (ハワイ)
- ⑥ 蜂屋誠、松尾司、他 5 名、Synthesis of Bulky Para-Phenylene Type Di-functional Compounds Based on an *s*-Hydrindacene Skeleton, *Pacificchem 2010*, 2010 年 12 月 16 日、ホノルル (ハワイ)
- ⑦ 伊藤幹直、松尾司、他 5 名、ヒドロインダセン骨格を用いたかさ高い単座配位子を有する直線型二配位鉄錯体の合成と性質、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪国際交流センター (大阪)
- ⑧ 戸田智之、松尾司、他 3 名、シクロオクタン環を有する [OSSO] 型配位子を用いた 5 族金属錯体の合成、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪国際交流センター (大阪)
- ⑨ 中田憲男、松尾司、他 3 名、新規な四座 [OSSO] 型配位子を有する 4 族金属錯体の合成とイソ選択的 α -オレフィン重合、第 57 回有機金属化学討論会、2010 年 9 月 28 日、中央大学多摩キャンパス (八王子)
- ⑩ 中田憲男、松尾司、他 3 名、Synthesis and α -Olefin Polymerization Activity of Zirconium Complex Incorporating A New Tetradentate [OSSO]-Type Ligand、24th International Conference on Organometallic Chemistry、2010 年 7 月 22 日、台北 (台湾)
- ⑪ 戸田智之、松尾司、他 3 名、Hafnium Complex with an [OSSO]-Type Diphenolate Ligand Bearing a *Trans*-1,2-cyclooctane Ring: Synthesis and Isospecific α -Olefin Polymerization、24th International Conference on Organometallic Chemistry、2010 年 7 月 19 日、台北 (台湾)
- ⑫ 蜂屋誠、松尾司、他 5 名、ヒドロインダセン骨格から成るかさ高いパラフェニレン型二官能性化合物の合成、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学 (東大阪)
- ⑬ 戸田智之、松尾司、他 3 名、*trans*-シクロオクタン環を有する [OSSO] 型ビス (フェノラト) ハフニウム錯体: 合成とアルケン重合、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学 (東大阪)
- ⑭ 伊藤幹直、松尾司、他 2 名、有機銅化合物の酸化によるかさ高いフェノール誘導体 Rind-OH とその金属錯体の合成、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 26 日、近畿大学 (東大阪)
- ⑮ 松尾司、他 4 名、Synthesis and Structural Characterization of Mixed Diorganocuprates Bearing Bulky "Rind" Groups、新学術領域研究「高次 π 空間の創発と機能開発」第 1 回国際シンポジウム、2009 年 12 月 18 日、ホテル阪急エキスポパーク (吹田)
- ⑯ 伊藤幹直、松尾司、他 3 名、Synthesis and Structural Characterization of Mixed Diorganocuprates Bearing Bulky "Rind" Groups、北海道大学触媒化学研究センター 20 周年記念国際シンポジウム、2009 年 12 月 7 日、北海道大学 (札幌)
- ⑰ 伊藤幹直、松尾司、他 3 名、かさ高い縮環型立体保護基を有する遷移金属チオラート錯体の合成と性質、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 26 日、長崎大学 (長崎)

- ⑱ 戸田智之、松尾司、他3名、シクロオクタン縮環[OSSO]型配位子を有する4族金属錯体の合成とオレフィン重合反応への展開、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日、長崎大学（長崎）
- ⑲ 伊藤幹直、松尾司、他2名、かさ高いRind基を有する有機銅化合物の合成とその性質、第56回有機金属化学討論会、2009年9月11日、同志社大学（京都）
- ⑳ 松尾司、均一系触媒を用いた二酸化炭素の還元、第44回有機反応若手の会、2009年7月9日、埼玉県立スポーツ研修センター（上尾）
- 21 松尾司、均一系触媒を用いた二酸化炭素からメタンへの変換、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、日本大学（船橋）
- 22 伊藤幹直、松尾司、他2名、縮環構造を有するかさ高いアリールオキシドおよびアリールチオラート配位子の開発と金属錯体の合成、第58回錯体化学討論会、2008年9月21日、金沢大学（金沢）
- 23 松尾司、他2名、Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium-Borane Complexes、15th International Symposium on Silicon Chemistry Post Symposium、2008年6月10日、ホテルメトロポリタン高崎（高崎）
- 24 松尾司、他2名、Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium-Borane Complexes、15th International Symposium on Silicon Chemistry、2008年6月3日、済州島（韓国）

[図書] (計1件)

- ① 松尾司、(株)サイエンス&テクノロジー、二酸化炭素の有効利用技術、2010年発行、255-268

[その他]

ホームページ等

<http://www.asi.riken.jp/jp/laboratories/srunits/feoc/index.html>

(1) 研究代表者

松尾 司 (MATSUO TSUKASA)

独立行政法人理化学研究所・機能性有機元素化学特別研究ユニット・副ユニットリーダー
90312800