

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：15401
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22550061
 研究課題名（和文） 2つの金属を内包したリンマクロサイクルを利用する二酸化炭素の還元反応
 研究課題名（英文） Reduction of CO₂ with two metal centers incorporated in a phosphamacrocycle
 研究代表者
 水田 勉 (MIZUTA TSUTOMU)
 広島大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号 70221603

研究成果の概要（和文）：2つのフェロセンユニットが2つのリンを2重に架橋したジホスフィンユニットに対して、ビスフェノールAを2：2の環化反応により連結し大環状配位子を得た。この内部に PtH₂ および CuH を各々2ユニットずつ内包させた錯体を合成し、CO₂の還元を行ったところ、白金の系では、BH₃により (MeOBO)₃ が得られ、銅の系では、加えた HSi(OEt)₃ により、HCOOSi(OEt)₃ および、痕跡量の MeO Si(OEt)₃ が得られ、CO₂ をメトキシ基へ誘導することに成功した。

研究成果の概要（英文）：A tetraphosphamacrocycle was synthesized by a 2:2 cyclization reaction between bisphenolA and the diphosphine in which two phosphorus centers were doubly linked with two ferrocene units. The ligand could incorporate two metal-hydride fragments such as PtH₂ or CuH. These macrocyclic (PtH₂)₂ and (CuH)₂ complexes were used for the reduction of CO₂ in the presence of BH₃ or HSi(OEt)₃, respectively, and were found to give compounds having a methoxy group.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：二酸化炭素還元、金属錯体、大環状配位子、白金錯体、銅錯体、ボラン、ヒドロシラン、トリメトキシボロキシン

1. 研究開始当初の背景

大気中へのCO₂の排出削減は、人類にとって
 危急の課題であり、化学分野の担う役割が大
 大きい。CO₂を化学的変換反応により有用な物質
 へ変換できれば、大気中へのCO₂の放出量を削

減できるだけでなく。新たな資源として、再
 生可能な炭素源とすることが出来る。

2. 研究の目的

本研究では、CO₂を炭素資源として化学変換
 する方法としてポリヒドリド金属錯体を使っ

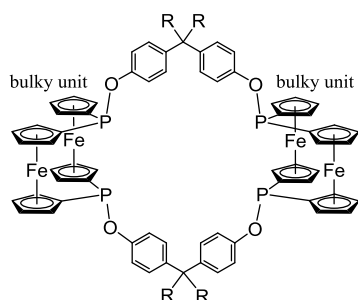
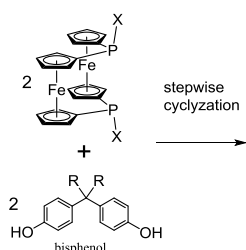
てCO₂をメタノールに変換することを目指した。

3. 研究の方法

本課題においては、新規に開発した大環状2核錯体を用いて、金属上への水素の導入反応条件の検討、および生じるポリヒドリド錯体を用いたCO₂との反応を調べることを第一の目標とした。第2にこの結果を踏まえて、触媒反応化のための条件検討を行った。第3に、これら基礎的データを基に配位子骨格の改良を行った。

4. 研究成果

大環状配位子の合成では、まず、2つのフェロセンユニットが2つのリンを2重に架橋したジホスフィンユニットを合成した。次に、このジホスフィンユニットどうしをビスフェノールAで2:2の環化反応により連結する方法で大環状配位子を得た。後に述べるように、金属を導入すると生成する錯体の溶解度が極めて低かったので、溶解度向上を期待して、ビスフェノールユニットのアルキル基を長鎖アルキルとしたものも、新たに合成した。また、合成に関してもビスフェノールユニットの保護と脱保護が煩雑だったので、より簡便な合成ルートを新たに開発した。この方法では、アミノホスフィンを経てビスフェノールと反応



させる。全収率は若干低下したが、ビスフェノールを基準とした収率は、向上した。

得られた大環状4座リン配位子に導入する金属としてまず白金を試した。大環状配位子に2当量のPtCl₂(cod)を反応させ、続いて水素雰囲気下でNaBH₄との反応を行い2核白金ヒドリド錯体を合成した。さらに、同一の錯体を水素との反応で合成するため、2つのPt(PPh₃)ユニットを内包した錯体に水素気流下でPPh₃の引抜剤としてBH₃を加えた。反応溶液の³¹P{¹H}NMRの測定からPPh₃-BH₃の付加体と共に期待した2核白金ヒドリド錯体の生成を確認した。

このヒドリド種の単離を試みたが、分解反応が進行することが判ったため、単離することなくCO₂との反応に用いた。H₂気流下で、同位体ラベルした¹³CO₂を加え、反応を¹³C NMRで追跡すると、¹³CO₂の主な還元生成物としてメトキシ基の生成を示すquartetが51.3ppmに観測された。ここで得られたメトキシ化合物は、各種スペクトルよりトリメトキシボロキシンであるとわかった。ここで、共存する過剰分のBH₃を減らすとトリメトキシボロキシンに代わってホルメートに帰属できる¹³C NMRシグナルが164.0ppmに観測された。このことは、大環状4座ホスフィン白金錯体は、ギ酸生成のみを担っており、生じたギ酸をBH₃がトリメトキシボロキシンに変換していることを示している。種々反応条件を変えた結果、金属錯体に対して、10当量のメトキシ基が得られた。

白金に加えて金属を11族としたものも検討した。Cu(I)とAg(I)を用いて錯体合成を行ったところ、どちらの金属でも2核錯体の合成に成功した。これらの金属のイオン半径は、白金よりも小さいことから、大環状内空間が白金の場合よりも大きくなっており、CO₂の還元に適さない可能性もある。そこで、ビピリミ

ジンを基質に用いて、大環状内に内包された2つの金属によって取り込み可能かどうか調べた。その結果、Ag(I)では、理想的な四面体配位環境を形成しながら、ビピリミジンが取り込まれた。一方、よりイオン半径の小さいCu(I)では、環が捻じれるように歪むことで取り込みを可能としていた。このことより、両金属は協働的に基質と相互作用できることが判ったのでこれらの金属のヒドリド種を合成しCO₂の還元を検討した。

Cu(I)を導入する方法として、Striker試薬(Ph₃PCuH)による配位子交換反応と酢酸銅(II)を環内に導入後、HSi(OEt)₃で還元する方法を試したところ、後者の方が簡便で効率よく銅ヒドリドへ誘導できることが判った。そこで、この錯体を触媒として用い、ヒドリド源としてHSi(OEt)₃を利用してCO₂の還元を行った。触媒を0.5mol%用いた結果、¹H NMR及びGC-MS測定によりHSi(OEt)₃に対して収率66%でHCOOSi(OEt)₃が還元生成物として得られた。主生成物は、ギ酸誘導体であったが、期待したメトキシ化合物は、こん跡量ながら生成していることも確認された。

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4件)

- ① Kazuyuki Kubo, Tomohiro Kawanaka, Masao Tomioka, Tsutomu Mizuta, Synthesis and Crystal Structures of P-Iron-Substituted Phosphinoborane Monomers, *Organometallics*, 査読有, **2012**, *31*, 2026-2034.
 - ② Yoshikazu Tanimoto, Yuko Ishizu, Kazuyuki Kubo, Katsuhiko Miyoshi, Tsutomu Mizuta, Synthesis of [2]ferrocenophanes containing trivalent diphosphine units, *J. Organomet. Chem.* 査読有, **2012**, *713*, 80-88.
 - ③ Yuichi Teramoto, Kazuyuki Kubo, Tsutomu Mizuta
- PhP-PPh group bound to 1,8-positions of naphthalene: Preparation of cis isomer and synthesis of binuclear complex *J. Organomet. Chem.* 査読有, **2011**, *696*, 3402-3407
 - ④ Tsutomu Mizuta, Syntheses, Structures, and Properties of Cyclic Ferrocenophosphine Mono-, Di-, and Trimer((C₅H₄FeC₅H₄PR)_n, n = 1-3), *Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry*, 査読有, **2010**, *56*, 2-13.
[学会発表] (計8件)
 - ① 水田 勉, 大環状リン配位子に内包された2つの金属の協働効果による基質の取り込み反応, 第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2012年5月26日, 札幌
 - ② 水田 勉, PhP—PPh Group Bound to 1,8-Positions of Naphthalene: Preparation of Cis Isomer and Synthesis of Binuclear Complex, The XXV International Conference on Organometallic Chemistry, 2012年9月2日, Lisbon, ポルトガル
 - ③ 水田 勉, 1,1'-フェロセニレンジホスフィド架橋鉄2核錯体の合成とプロトン還元活性, 錯体化学会第62回討論会, 2012年9月21日, 富山
 - ④ 水田 勉, Synthesis of tetrahydridoplatinum complex bound in enlarged tetraphosphamacrocyclic and its reaction with CO₂, The 9th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2012年12月8日, 広島
 - ⑤ 水田 勉, BH₃ とホスフィンとの付加体形成を利用した白金ヒドリド錯体の合成, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月26日, 横浜
 - ⑥ 水田 勉,

大環状4座ホスフィン配位子に内包された2つの金属の協働効果による基質の取り込み反応,

第61回錯体化学討論会, 2011年9月17日, 岡山

⑦ 水田 勉,

二つのナフタレンで強固に固定したP-P結合: 配位子およびその二核金錯体の合成,

第61回錯体化学討論会, 2011年9月17日, 岡山

⑧ 水田 勉,

Synthesis of Tetrahydridodiplatinum Complex Bound in Enlarged Tetraphosphamacrocycle: Two Diphosphine Platinum Units Linked in Front to Front Style,

24th International Conference on Organometallic Chemistry, 2010年7月18日, 台湾

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/sakutai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水田 勉 (MIZUTA TSUTOMU)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 7 0 2 2 1 6 0 3

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: