

平成22年5月28日現在

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19685009

研究課題名（和文）窒素分子をキーマノマーとする特異ポリマー合成方法の開発

研究課題名（英文）Synthesis of novel polymer complexes constructed with dinitrogen

研究代表者

塩月 雅士（SHIOTSUKI MASASHI）

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30362453

研究成果の概要（和文）：窒素分子(N<sub>2</sub>)を構成要素とする特異錯体ポリマー合成法を新たに開発するため、N<sub>2</sub>と金属錯体の反応性を検討し、それを基盤として対応する高分子を合成した。ビスピンサー型のイリジウムおよびロジウム錯体とN<sub>2</sub>との反応により得られたN<sub>2</sub>含有錯体ポリマーは、一般の溶媒に不溶であったが、赤外吸収スペクトルより生成物中にN<sub>2</sub>分子が導入されていることが確認された。

研究成果の概要（英文）：Novel synthetic methods for the polymer complexes constructed with dinitrogen were developed. The obtained polymer complexes constructed with dinitrogen and group 9 transition metals involving Ir and Rh were revealed to be insoluble in common organic solvents. IR spectra of the polymers indicated that dinitrogen is incorporated in the polymers' main chain.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
2008年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	19,400,000	5,820,000	25,220,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成

## 1. 研究開始当初の背景

窒素(N<sub>2</sub>)の化学的有効利用法の開発は、現代化学における重要課題のひとつである。N<sub>2</sub>は非常に安定な分子であり、特にその窒素-窒素原子間三重結合の反応性が乏しいため通常活性化は難しい。しかしながら、90年以上前より工業的に利用されてきたハーバー・ボッシュ法に見られるように、N<sub>2</sub>も特殊

な条件におくことによって活性化が可能となる。ハーバー・ボッシュ法では、実際にFe触媒を用いることによりN<sub>2</sub>の活性化を行っているが、これは高温高压条件においてN<sub>2</sub>が触媒のFe原子上に固定化されることにより反応性が向上するという原理に基づいている。近年ではこのFe触媒に代わりRuで構成される新規触媒が開発され、アンモニア

合成の反応条件は以前に比べ温和となった。一方、生物化学の分野では  $N_2$  を活性化する酵素、ニトロゲナーゼが見出され注目を集めている。この酵素の活性部位は、Fe および Mo 原子が硫黄原子により架橋された特異的なクラスター構造を有することが見出されている。

このような背景を踏まえ、最近では Well-Defined 錯体を用いた  $N_2$  の固定化および活性化に関する精密化学が注目されている。これまでに得られている知見によれば、 $N_2$  は 3 族から 9 族にわたるさまざまな金属に配位可能であり、実際に  $N_2$  が金属に配位することでその反応性は向上し、 $H_2$  による水素化や他の求電子剤と反応することも可能となる。 $N_2$  の金属原子への配位モードについても詳細な検討がなされており、金属の種類や支持配位子などの要因によりスキーム 1 に示すように数種の配位モードが存在することが明らかとなっている。これらの配位モードは、単核の金属中心への配位モードと複核の金属中心への架橋配位モードに大別されるが、後者のモードは多くの単離可能な  $N_2$  配位錯体に見られ、その配位  $N_2$  の活性化の度合いも比較的高いことが知られている。 $N_2$  錯体の精密化学の発展とともに、アンモニア合成以外の  $N_2$  を原料とする有機合成反応も徐々に開拓されてきてはいるが、その報告例は未だ数少なく、その反応効率も充分なものに達していない。同様に、高分子合成の観点から  $N_2$  の利用を検討した例も数が限られており、唯一、金属錯体部位を側鎖に導入したポリスチレンによる  $N_2$  固定化の例が知られている。一方、ポリマーの主鎖に  $N_2$  を導入したものに関してはこれまでに報告例はないが、それに関連して、Mo および  $N_2$  により構成されるモレキュラーワイヤー型反応中間体が提案されている。

$N_2$  を原料とする有機合成反応と同様に、 $N_2$  をユニットの一部とする高分子合成反応の開発も、豊富な資源を活用する新たな手段として大変興味深い研究課題であるが、これまでその例は知られていない。

## 2. 研究の目的

一般的に困難とされている  $N_2$  分子の活性化反応を高分子合成に利用することは、これまでに見出されている  $N_2$  を原料とする有機合成反応例の少なさや反応効率の低さからも難しいと判断される。 $N_2$  の三重結合を切断することなく、それを高分子の原料として利用するもう一つの手法としては、以下のスキーム 2 に示すように  $N_2$  が架橋モードで配位する金属錯体部位を二箇所有する二核錯体モノマー  $M-L-L-M$  ( $M$  = 遷移金属元素,  $L-L$  = 配位子) を合成し、 $N_2$  と反応させ重合体を得る方法が考えられる。その利点は、これま

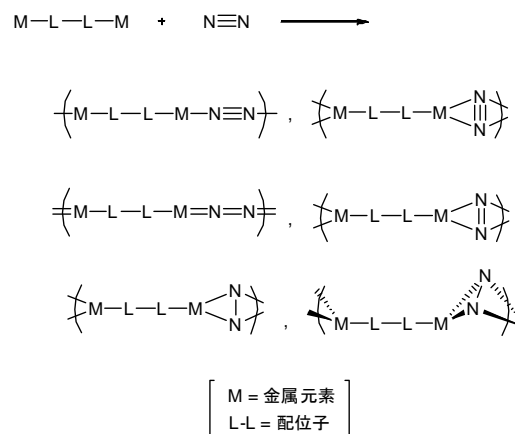
で見出されている  $N_2$  架橋錯体の類似構造を導入したモノマー  $M-L-L-M$  を合成することで比較的容易に高分子合成が達成できるだけでなく、支持配位子  $L-L$  のデザインにより、ポリマー主鎖構造、安定性の制御、ポリマーの溶解性、共役系の構築などが可能である。

## 3. 研究の方法

$N_2$  が架橋モードで配位する金属錯体部位を複数錯体に導入し、その錯体と  $N_2$  の双方をモノマーとする反応について検討を行った。 $N_2$  配位錯体については、まず対応する単核錯体の合成を行い、その反応性、特に  $N_2$  分子の配位モードの変化について詳細な検討を行った。

同様の構造を二箇所有する二核錯体モノマーを合成し、 $N_2$  と反応させ重合体を得る方法について検討した(スキーム 1)。

スキーム 1.  $N_2$  をユニットとする高分子錯体の合成



## 4. 研究成果

1) 窒素分子( $N_2$ )を効率的に取り込むことが報告されている Ir 錯体について、その二核錯体化を検討した。二核錯体として金属中心を二つ有する  $M-L-L-M$  ( $M$  = 遷移金属元素,  $L-L$  = 配位子)型錯体を合成することで、架橋配位性化合物との反応により金属錯体ポリマーが形成されるものと考えられる。架橋モードで配位可能な物質は、通常二組以上の非共有電子対を有している必要があり、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  はともにその該当物質である。背景でも述べたように、これらの物質を上記の二核錯体モノマーと反応させることは豊富な資源を化学的に活用する観点からも重要である。

目的の二核錯体モノマーの前駆体は、新規に合成されたホスフィン配位子に Ir を導入することにより収率良く得られ、その構造を種々のスペクトルにより明らかにした。得ら

れた錯体は、PCP ピンサー構造を二つ有するものであり、ビフェニルタイプの架橋構造を有している(図 1)。この前駆体は Ir 二核のヒドロクロライド錯体であり、対応するビスピンサー型ホスフィン配位子と  $[(1,5\text{-cyclooctadiene})\text{IrCl}]_2$  との反応により収率良く得られ、空気中でも短時間であれば取り扱えるほど安定であった。

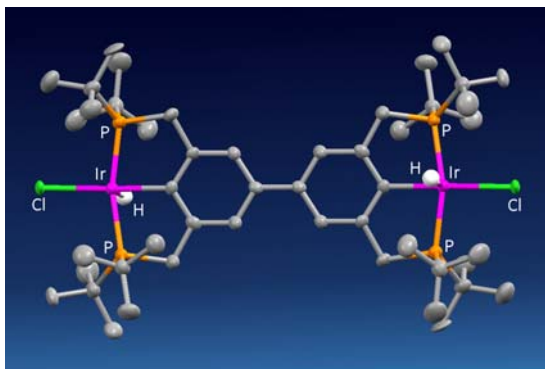


図 1.  $[\text{IrHCl-L-L-IrHCl}]$  錯体の X 線構造

この錯体を目的のモノマーとするためには、一部配位子を除去し不飽和錯体としたうえで、上記のガス状化合物を反応させる必要があるが、実際、そのヒドリド配位子およびクロライド配位子の脱離反応は強塩基を用いることで容易に進行することが明らかとなった。得られる不飽和二核錯体モノマーと種々のガス状化合物との反応を行ったところ  $\text{N}_2$  が固定化された新錯体を得られることが分かった。

2) 得られた錯体の安定性や、 $\text{N}_2$  との反応性について更なる検討を行うため、ビフェニルに二つのジブチルホスフィノメチル基を導入したピンサー型の Ir 単核錯体を合成した。この錯体の  $\text{N}_2$  に対する反応性を検討したところ、常圧の  $\text{N}_2$  下では  $\text{N}_2$  が架橋モードで配位せず、選択的に  $\text{Ir-N}_2$  の 1:1 錯体を形成することが明らかとなった。この錯体を減圧下におくことで、 $\text{N}_2$  の配位が架橋モードへと変化することを見出し、すなわち、 $\text{Ir-N}_2\text{-Ir}$  の結合を有する錯体成条件を決定することができた。二核錯体についても、同様の反応条件において類似の反応性を示すことを明らかにしており、これを応用することで  $\text{N}_2$  をキーマノマーとするポリマーの合成について更なる詳細が明らかとなった。

3) 前述のビスピンサー型配位子に  $[(\text{coe})\text{RhCl}]_2$  を反応させ、それぞれ対応する二核錯体  $[\text{RhHCl-L-L-RhHCl}]$  を得た。これらの錯体を強塩基により脱 HCl した後、*in situ* で配位性の化合物である、4,4'-bipyridyl, 1,4-bis(diphenylphosphino)butane, 及び

$\text{N}_2$ (窒素ガス)を与えると、それぞれの配位性化合物が導入された新規錯体を形成することが明らかとなった。

Scheme 2. 二核 Rh 錯体を構成要素とする錯体ポリマーの合成

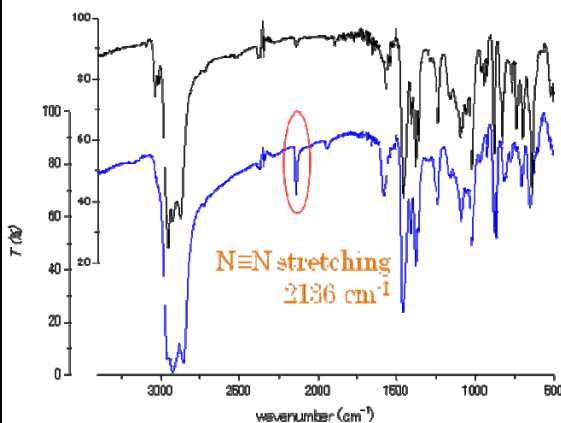
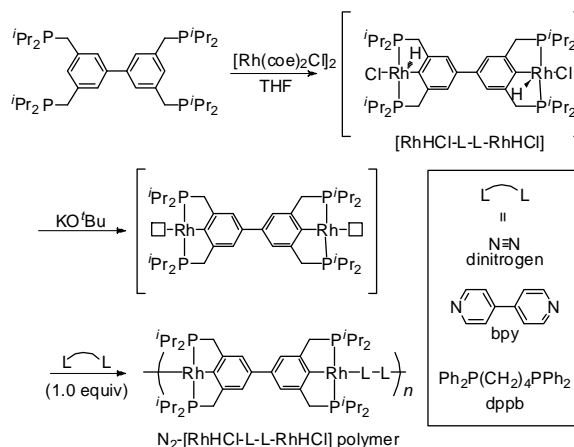


図 2.  $[\text{RhHCl-L-L-RhHCl}]$  (上)と  $\text{N}_2\text{-}[\text{RhHCl-L-L-RhHCl}]$  ポリマー(下)の IR スペクトル

NMR を測定すると、低分子量化合物中の配位  $\text{N}_2$  分子が架橋モードで配位していることを示唆するスペクトルが得られた。これはすなわちポリマー(オリゴマー)の形成を示すものである。また同反応の確認のため、 $[\text{RhHCl-L-L-RhHCl}]$  の単核モデル錯体を合成し、 $\text{N}_2$  と反応させたところ、過剰の  $\text{N}_2$  存在下では  $\text{N}_2$  分子が 2 つの Rh 原子間を架橋するような錯体が生成せず、 $\text{N}_2$  の一方の窒素原子のみが Rh に配位した  $\text{Rh:N}_2=1:1$  の錯体が生成した。また、この錯体を減圧下におき  $\text{N}_2$  を除去すると目的とする  $\text{N}_2$  架橋錯体 ( $\text{Rh:N}_2=2:1$ ) が生成することが明らかになった。また窒素分子がポリマー中に導入されたことについて更なる検討を行うため、得られた沈殿の IR スペクトルの測定を行った(図 2)。スペクトル上段にモデル錯体  $[\text{L-RhHCl}]$

を、スペクトル下段に得られた生成物を記す。両者は類似したスペクトルを示したが、モデル錯体[L-RhHCl]でIR不活性であった、N≡N三重結合の伸縮振動が、得られたポリマーでは2136 cm<sup>-1</sup>に顕著なピークとして観測されました。これは分子の対称性を反映しており、すなわち非対称性を有する生成物の場合のみIR活性となる。以上の結果により、目的の錯体ポリマーが得られていることが示唆された。この[RhHCl-L-L-RhHCl]をモノマー前駆体として用いた場合のポリマーと考えられる生成物を完全に同定するためには更なる検討が必要と考えられるが、本研究によりN<sub>2</sub>分子を構成要素とする錯体ポリマーの合成反応に関して基本的な知見を得ることに成功した。

4) 上記成果を得る中で、一部のRh錯体が、N<sub>2</sub>とではないが、空気中のO<sub>2</sub>と効率よく反応し、新たな架橋錯体を形成することを明らかにした。具体的には、トリフェニルビニル基を有するRh(I)ホスフィン錯体を新たに合成し、これに酸素を反応させたところ、錯体が酸素分子を効率的に取り込むことが明らかとなった。得られた錯体の詳細な構造は、単結晶X線構造解析(下図)により示され、2つのRh原子が導入したO<sub>2</sub>により架橋構造をとることが明らかとなった。

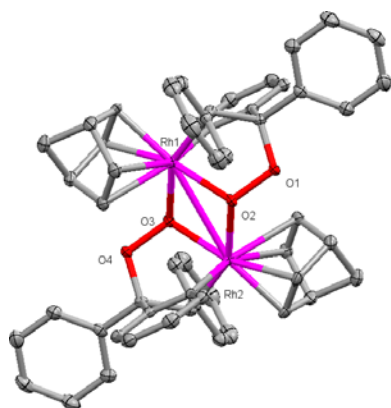


図. 酸素分子を取り込んだ二核Rh錯体のX線構造

また、酸素分子は反応後も酸素-酸素原子間の結合を保持しており、導入したO<sub>2</sub>の一方の酸素原子のみがRh原子に対する架橋部位として働いていることが示された。反応後も保持される酸素-酸素原子間結合は、約1.496 Åと単結合に相当する距離となっており、今回用いたRhビニル錯体とO<sub>2</sub>が反応する際、O<sub>2</sub>の酸素-酸素間の二重結合がRh-ビニルβ炭素の間へ付加的に反応していることが示唆された。また、反応前は1価であったRh原子は、反応後3価へと電子状態が変化していた。生成した二核錯体は空気中でも非常に安定であるが、その理由としては、O<sub>2</sub>

の酸化付加により配位が安定な三座配位子が形成され、Rh 3 価の比較的多数の配位場を占有することが重要な要素となっていると考えられる。得られた錯体を基盤とする高分子錯体合成に関しては、今回の研究では至らなかったが、類似骨格を有するRhの2核錯体を合成することにより、O<sub>2</sub>をキーマーとする高分子錯体の合成は十分可能であることが示された。

#### 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0件)

〔学会発表〕(計2件)

① 鈴木 健一郎, 塩月 雅士, 三田 文雄, 増田 俊夫, 窒素分子をキーマーとする特異ポリマーの合成方法の開発, 第57回高分子討論会, 2008年9月25日, 大阪市立大学杉本キャンパス

② 鈴木 健一郎, 塩月 雅士, 三田 文雄, 増田 俊夫, 窒素分子を構成部位とする高分子の合成方法の開発, 第58回高分子学会年次大会, 2009年5月27日(水), 神戸国際会議場

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://adv.polym.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩月 雅士 (SHIOTSUKI MASASHI)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：30362453

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし