

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064016

研究課題名（和文） 前周期遷移金属相乗系錯体の創製と小分子活性化

研究課題名（英文） **Synthesis of Early Transition Metal Complexes and
Activation of Small Molecules**

研究代表者

川口 博之 (KAWAGUCHI HIROYUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20262850

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：前周期遷移金属・フェノキシド錯体・ヒドリド錯体・多座配位子・小分子活性化・多核錯体・金属間結合・低原子価

1. 研究計画の概要

本研究課題では、アリーロキシド基を配位子骨格に組み込んだ多座配位子を用いて、低原子価状態の前周期遷移金属多核錯体の創製とその化学特性を明らかにすることを目的とする。特に、この多核錯体の多中心機能および高い還元能力の相乗効果を利用した小分子活性化反応の開拓に焦点を当て研究を展開する。

2. 研究の進捗状況

(1) ヒドロシランを還元剤として、触媒的に二酸化炭素をメタンとシロキサンへと変換する反応を見出した。一つのアニソール基と二つのアリーロキシド基からなる3座配位子をもつジルコニウムのベンジル錯体と $B(C_6F_5)_3$ の反応から得られるカチオン錯体にヒドロシランを加えて二酸化炭素の雰囲気下で攪拌すると、発熱的に反応が進行し、メタンとシロキサンの生成が観測された。この反応は2段階で進行しており、1段階目では二酸化炭素がビスシリルアセタールへと変換される。この反応にはジルコニウムカチオン種とボランの共存が必須である。続く2段階目で、アセタールがメタンとシロキサンへと変換される。

(2) 3つのアリーロキシド基をオルト位でメチレン鎖により連結した鎖状型3座配位子をもつニオブ錯体とヒドリド試薬を窒素雰囲気下で反応させると窒素—窒素3重結合の切断が進行し、ニトリド錯体が生成することをこれまでに見出している。この反応

では、2つの金属間をヒドリド配位子が架橋した2核錯体が窒素分子の活性化に重要な化学種であると推定している。しかし、その2核錯体種の単離を試みたが現在のところ成功していない。その様な窒素分子と反応する前駆体の単離を目的に、ひとつのメチン炭素を通して3つのアリーロキシド基を連結した3脚型アリーロキシド配位子を設計した。この3脚型配位子をもつニオブ錯体とヒドリド試薬を同様に反応させると、鎖状型配位子を用いた場合には単離できなかった2核ヒドリド錯体を安定な化合物として得ることができた。この2核錯体と窒素分子を反応させると水素ガスの発生を伴いながら、2つの金属中心の多中心機能と低原子価前周期遷移金属の高い還元能力の相乗効果により、窒素分子の活性化、窒素—窒素3重結合の切断が進行し、ニトリド錯体が得られた。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

前周期遷移金属相乗系錯体の特異な性質を用いた無機小分子(N_2 , CO_2)の新しい反応を見出しており、当初に計画した研究目的はおおむね順調に達成されている。研究計画・方法に大きな支障はないが、低原子価金属錯体の発生活および配位子の設計に関する問題点が明らかになった。これらの問題点を考慮し、新しい合成法の開拓および次世代型配位子の設計を行い、研究を推進する。

4. 今後の研究の推進方策

- (1) これまでの研究で得られた多座アリアルオキシド配位子の知見を基にして、さらに優れた次世代型配位子を開発する。
- (2) (1)で合成した配位子を基に、前周期遷移金属多核錯体を合成し、低原子価前周期遷移金属と電子供与性の高いフェノキシド配位子の組み合わせにより生み出される特異な電子状態を利用し、無機小分子の活性化を行う。
- (3) (2)で得られた無機小分子の活性化反応を基に、新しい分子変換反応を探索する。
- (4) 異なる前周期遷移金属を組み合わせた異核金属多核錯体を合成し、同核金属多核錯体との構造および反応性を比較検討し、元素相乗系化合物の系統的な理解を図る。

5. 代表的な研究成果

(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 5 件)

- ① The Copper(II) Complex with Two Didentate Schiff Base Ligands. The Unique Rearrangement That Proceeds under Alcohol Vapor in The Solid State to Construct Noninclusion Structure; Y. Shibuya, K. Nabari, M. Kondo, S. Yasue, K. Maeda, F. Uchida, and H. Kawaguchi, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 78–79. (査読あり)
- ② Dinitrogen Cleavage by a Diniobium Tetrahydride Complex: Formation of a Nitride and Its Conversion to Imide Species; F. Akagi, T. Matsuo, and H. Kawaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8778–8781. (査読あり)
- ③ Anisole–Diphenoxide Ligands and Their Zirconium Dichloride and Dialkyl Complexes; T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8426–8434. (査読あり)
- ④ Zirconium Complexes of the Tridentate Bis(aryloxy)-*N*-Heterocyclic-Carbene Ligand: Chloride and Alkyl Functionalized Derivatives; D. Zhang, H. Aihara, T. Watanabe, T. Matsuo, and H. Kawaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 234–242. (査読あり)
- ⑤ From Carbon Dioxide to Methane: Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium-Borane Complexes; T. Matsuo and H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12362–12363. (査読あり)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 川口博之、「フェノキシド多座配位子を用いた多核錯体反応場の構築と反応」、第 58 回錯体化学討論会、シンポジウム「ヘテロ

元素架橋多核サイトでの特異な反応性」、2008 年 9 月 20 日、金沢

- ② 川口博之，“Benzylidene-bridged Dizirconium Complexes Supported by Anisole-diphenoxide Ligands,” The First Asian Conference on Coordination Chemistry, 2007 年 7 月 30 日、岡崎
- ③ 川口博之、「4 および 5 族遷移金属フェノキシド錯体による小分子活性化」、第 9 8 回触媒討論会、2006 年 9 月 28 日、富山

[その他]

ホームページ

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kawaguchi/index.htm>