

平成22年 4月 7日現在

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

研究成果の概要（和文）：

フェノキシド多座配位子、ヒドリド配位子、電子欠損性金属を組み合わせた前周期遷移金属相乗系錯体を合成した。合成した金属錯体の低原子価状態での高い還元力、金属中心の電子欠損性、あるいはこの2つの相乗効果に着目し、小分子の活性化に取り組んだ。その結果、前周期遷移金属相乗系錯体を用いて、(1)窒素分子の3重結合切断、(2)一酸化炭素の還元的6量化反応、(3)二酸化炭素炭素のメタンへの触媒的還元反応を見出した。

研究成果の概要（英文）：

We synthesized electron-deficient metal complexes, which consists of phenoxide-derived multidentate ligands, hydrides, and early transition metals. We have investigated activation of small molecules with this type of complexes by taking advantage of their strong reducing power, electron-deficient metal centers, and the synergetic effect of them. We have found (1) cleavage of the N≡N triple bond, (2) reductive coupling of carbon monoxide to give the CO hexamer, and (3) catalytic conversion of CO₂ into CH₄.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,900,000	0	8,900,000
2007年度	8,900,000	0	8,900,000
2008年度	8,900,000	0	8,900,000
2009年度	8,900,000	0	8,900,000
年度			
総計	35,600,000	0	35,600,000

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：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

1. 研究開始当初の背景

前周期遷移金属はd軌道準位が高いために、低原子価状態では極めて強い還元力を示す。この強い還元力と金属中心の欠電子性の相

乗効果により、低原子価前周期遷移金属錯体は特異な反応性を示すことが知られている。この様な低原子価前周期遷移金属錯体を用いた化学を展開するには、単離・同定した、

構造が明確な金属錯体を基盤に研究を行う必要がある。しかし、前周期遷移金属の低原子価錯体は取り扱いが難しく、合成が困難なため、研究例は限られている。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、低原子価の前周期遷移金属錯体の高い還元力と金属中心の欠電子性の相乗効果を用いた分子変換反応の開拓を行うことである。特に、反応性の乏しい小分子である窒素分子、一酸化炭素、二酸化炭素の活性化反応に取り組む。

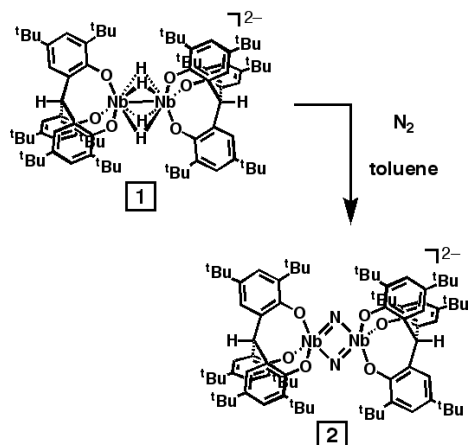
3. 研究の方法

低原子価の前周期遷移金属錯体は合成、単離、同定が困難な化学種である。一方、非常に高い反応性を示すために、様々な分子変換反応に用いられている。一般的には、発生させた低原子価前周期遷移金属錯体を単離せず、続けて反応に用いる。しかし、反応を理解し、新しい分子変換の開拓を進めるには構造が明確な化学種を用いて研究を進めることが必要不可欠である。以下の方法で高活性化学種である低原子価前周期遷移金属錯体の合成を計画した。

- (1) 金属間結合をもつ複核錯体の合成を行う。金属間結合に電子を蓄えることにより、相当する単核錯体より安定化し、取り扱いが容易になると期待できる。
- (2) 複数の金属に結合し、架橋配位子となる傾向のあるフェノキシド配位子とヒドリド配位子を用いて錯体合成を行う。
- (3) 配位子の再分配反応を抑制するためにフェノキシド多座配位子を用いる。
- (4) ヒドリド配位子は水素として容易に脱離し、配位不飽和な低原子価種を形成する。
- (5) 以上で合成した錯体を反応場として用い、小分子の変換反応を検討する。

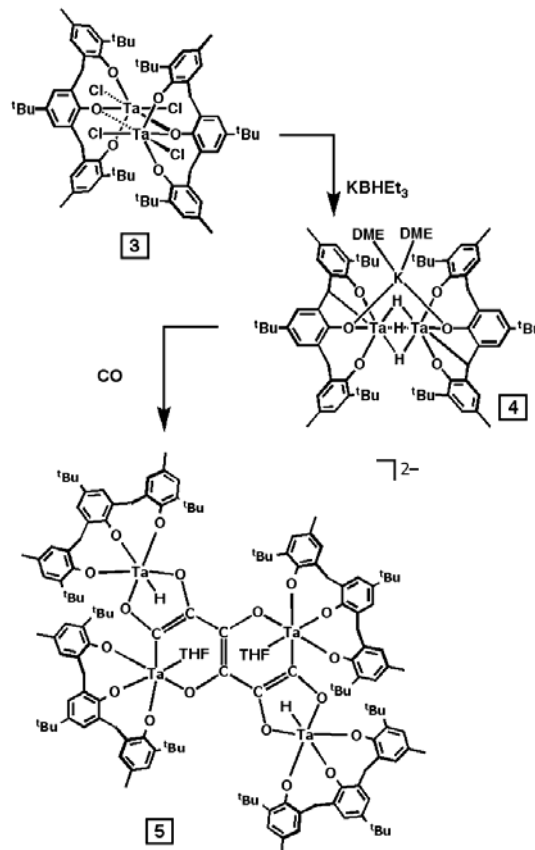
4. 研究成果

- (1) 3脚型にフェノキシド配位子を配列した3座配位子 $[\text{OOO}^{\text{tpd}}]$ をもつニオブのヒドリド

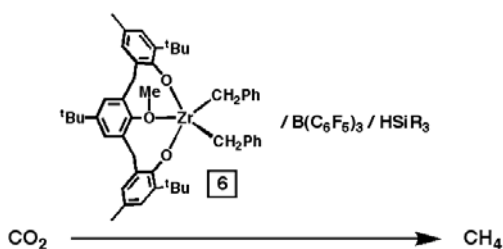


ド錯体 $[\text{K}(\text{DME})_2][\{(\text{OOO}^{\text{tpd}})\text{Nb}\}_2(\text{H})_4]$ (**1**)を合成した。錯体 **1** は IV 価の 2 核錯体であり、2つの金属間を4つのヒドリド配位子が架橋した構造をもつ。この錯体に N_2 を常温常圧で作用させると、 H_2 の脱離をとめないながら反応が進行し、ニトリド錯体 $[\text{K}(\text{THF})_2][\{(\text{OOO}^{\text{tpd}})\text{Nb}\}_2(\text{N})_2]$ (**2**)が得られた。反応過程で窒素分子の $\text{N}\equiv\text{N}$ 3 重結合切断反応が進行している。

(2) 3つのフェノキシド基を直線状に配置した直鎖型配位子 $[\text{OOO}^{\text{lin}}]$ をもつタンタル錯体 $[(\text{OOO}^{\text{lin}})\text{TaCl}_2]_2$ (**3**)に KBHET_3 を反応させると、反応過程で配位子のC-H活性化が起こり、ヒドリド錯体 $[\text{K}(\text{DME})_2][\{(\text{COO})\text{Ta}\}_2(\text{H})_3]$ (**4**)が得られた。錯体 **4** は V 価の d^0 錯体であるが、C-H 活性化反応は可逆的であり、低原子価錯体の前駆体として作用する。例えば、 CO を反応させると、 CO の還元的カップリング反応が進行し、6個の CO が8電子還元された $[\text{C}_6\text{O}_6]^{8-}$ を分子内に取り込んだ4核錯体 $[\text{K}(\text{DME})_2][\{(\text{OOO}^{\text{lin}})\text{Ta}\}_2\{(\text{OOO}^{\text{lin}})\text{TaH}\}_2(\text{C}_6\text{O}_6)]$ (**5**)が生成する。



(3) 直鎖型配位子 $[\text{OOO}^{\text{lin}}]$ の中心のフェノキシド基をメチル化した配位子 $[\text{O}_2\text{OMe}]$ をもつジルコニウムのベンジル錯体 $[(\text{O}_2\text{OMe})\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (**6**)を合成した。 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 共存下、錯体 **6** と HSiR_3 の混合溶液に CO_2 を作用させると、 CO_2 のメタンへの触媒的な還元反応が進行するのが観測された。



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 23 件)

- (1) Synthesis and Structures of Zirconium(IV) Complexes Supported by 2,6-di-Adamantylaryloxy Ligands and Formation of Arene-bridged Dizirconium Complexes with an Inverse Sandwich Structure; T. Watanabe, Y. Ishida, T. Matsuo, and H. Kawaguchi; *Dalton Trans.* **2010**, 484–491、査読有
- (2) 前周期遷移金属ヒドリド錯体による小分子活性化; 川口博之、石田豊、触媒、**2009**, 51, 607–612、査読有
- (3) Evidence for a Rapid Degenerate Hetero-Cope-Type Rearrangement in [Cp*W(S)S-CH-CH=CH]; F. Eweiner, S. Senda, K. Bergander, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, R. Fröhlich, M. Aoyama, H. Kawaguchi, Y. Ohki, T. Matsumoto, G. Kehr, K. Tatsumi and G. Erker, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1830–1833、査読有
- (4) DFT Study on N₂ Activation by a Hydride-Bridged Diniobium Complex. N≡N Bond Cleavage Accompanied by H₂ Evolution; H. Tanaka, Y. Shiota, T. Matsuo, H. Kawaguchi and K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3875–3881、査読有
- (5) Reductive Coupling of Six Carbon Monoxides by a Ditantalum Hydride Complex; T. Watanabe, Y. Ishida, T. Matsuo, and H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3474–3475、査読有
- (6) Self-assembling construction of a novel nanoscale heptacobalt complex with an S-shaped folding; M. Kondo, S. Sugahara, Y. Nakamura, M. Miyazawa, S. Yasue, K. Maeda, F. Uchida, G. Sakane, and H. Kawaguchi, *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, 10, 1516–1519、査読有
- (7) 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、査読有
- (8) 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、査読有
- (9) Anisole–Diphenoxide Ligands and Their Zirconium Dichloride and Dialkyl Complexes; T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8426–8434、査読有
- (10) Biicosahedral Gold Clusters [Au₂₅(PPh₃)₁₀(SC_nH_{2n+1})₅Cl₂]²⁺ (n = 2–18): A Stepping Stone to Cluster-Assembled Materials; Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N. K. Chaki, H. Kawaguchi, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7845–7847、査読有
- (11) Synthesis, crystal structure and photoluminescence property of zinc(II), cadmium(II), and lead(II) complexes with bidentate ligand: 1-(1-imidazolyl)-4-(imidazol-1-ylmethyl)benzene (IIMB); Q. Chu, L.-Y. Kong, T. Okamura, H. Kawaguchi, W.-L. Meng, W.-Y. Sun, and N. Ueyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 326–331、査読有
- (12) Unusual One-Dimensional Branched-Chain Structures Assembled by a Novel Imidazole-Containing Tripodal Ligand with Cadmium(II) Salts and Their Fluorescent Property; L.-Y. Kong, X.-H. Lu, Y.-Q. Huang, H. Kawaguchi, Q. Chu, H.-F. Zhu, W.-Y. Sun, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 331–338、査読有
- (13) Synthesis and Crystal Structure of Mn(II) and Zn(II) Complexes with 1,3,5-Tris(carboxymethoxyl)benzene Ligand; G. Wu, Y. Wang, X.-F. Wang, H. Kawaguchi, W.-Y. Sun, *J. Chem. Cryst.* **2007**, 37, 199–205、査読有

- (14) $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{3+}$ and $[\text{MoFe}_3\text{S}_4]^{2+}$ Cubane Clusters Containing a Pentamethylcyclopentadienyl Molybdenum Moiety; T. Komuro, H. Kawaguchi, J. Lang, T. Nagasawa and K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1–9、査読有
- (15) Synthesis and Structural Determination of New Multidimensional Coordination Polymers with 4,4'-Oxybis(benzoate) Building Ligands: Construction of Coordination Polymers with Heteroorganic Bridges; M. Kondo, Y. Irie, M. Miyazawa, H. Kawaguchi, S. Yasue, K. Maeda and F. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 136–141、査読有
- (16) 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、査読有
- (17) Mono{hydrotris(mercaptoimidazolyl)borato} Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Halides; S. Senda, Y. Ohki, T. Hirayama, D. Toda, J.-L. Chen, T. Matsumoto, H. Kawaguchi and K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9914–9925、査読有
- (18) Deprotonation Attempts on Imidazolium Salt Tethered by Substituted Phenol and Construction of Its Magnesium Complex by Transmetalation; D. Zhang and H. Kawaguchi, *Organometallics*, **2006**, 25, 5506–5509、査読有
- (19) Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of a Two-dimensional Herringbone-like Network with Praseodymium(III) Nitrate and 1-Bromo-3,5-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene (bib); W.-L. Meng, Z.-H. Zhang, Y. Lv, H. Kawaguchi and W.-Y. Sun, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 399–403、査読有
- (20) Molecular Cage, One-dimensional Tube and Two-dimensional Polycatenane Obtained from Reactions of Flexible Tripodal ligand 1,3,5-Tris(imidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzene with Copper Salts; W.-L. Meng, J. Fan, T.-a. Okamura, H. Kawaguchi, Y. Lv, W.-Y. Sun and N. Ueyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1890–1896、査読有
- (21) Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Novel Copper(II) Complexes with the Flexible Bidentate Ligand 1-Bromo-3,5-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene; W.-L. Meng, G.-X. Liu, T.-a. Okamura, H. Kawaguchi, Z.-H. Zhang, W.-Y. Sun and N. Ueyama, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2092–2102、査読有
- (22) 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、査読有
- (23) A Tantalum(V) Carbene Complex: Formation of a Carbene-Bis(phenoxide) Ligand by Sequential Proton and Hydride Abstraction; T. Watanabe, T. Matsuo and H. Kawaguchi, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6580–6582、査読有
- [学会発表] (計 12 件)
- (1) 川口博之、「前周期遷移金属フェノキシド錯体による小分子活性化」、理学研究流動機構シンポジウム「元素化学の可能性」、2009年12月4日、東京工業大学
- (2) 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」、シンポジウム「空中窒素固定を目指す前周期遷移金属化学」、2009年6月18日、名古屋工業大学
- (3) H. Kawaguchi, “Activation of Small Molecules by Niobium and Tantalum Complexes Bearing Phenoxide Ligands,” International Symposium on Chemistry of Reductases II, January 15–16 2009., Nagoya
- (4) 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
- (5) 川口博之、「遷移金属ヒドリド錯体による小分子活性化-配位子の効果-」、分子研研究会「配位子場制御に基づく機能性錯体の創成と応用-生体から触媒およびデバイスまで-」、2008年7月18日、岡崎

- (6) H. Kawaguchi, “Activation of Small Molecules by Niobium Complexes Having Triphenoxide Ligands,” Workshop on Bioinorganic and Organometallic Perspectives in Activation of Small Molecules, 2007年11月17-18日、岡崎
- (7) H. Kawaguchi, “Benzylidene-bridged Dzirirconium Complexes Supported by Anisole-diphenoxide Ligands,” The First Asian Conference on Coordination Chemistry, 2007年7月30-8月2日、岡崎
- (8) 川口博之、「還元系フェノキシド錯体による小分子活性化」、分子研研究会「金属と分子集合-新領域創成をめざして-」、2007年6月1日、岡崎
- (9) H. Kawaguchi, “Early Transition Metal Complexes Bearing Phenoxide Multidentate Ligands,” 2006 Workshop on Organometallic Chemistry, 2006年12月1-2日、宇治
- (10) H. Kawaguchi, “Early Transition Metal Complexes Supported by Multidentate Phenoxide Ligands,” The Sixth China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (CJSMCC-2006), 2006年10月21-27日, Huangshan (China)
- (11) 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98回触媒討論会、2006年9月26-29日、富山
- (12) 川口博之、「多座フェノキシド配位子をもつ前周期遷移金属錯体の化学：合成と反応性」、第39回有機金属若手の回夏の学校、2006年7月11-13日、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口 博之 (KAWAGUCHI HIROYUKI)
東京工業大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20262850

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし