

平成22年 4月 1日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20850035  
 研究課題名（和文） 遷移金属様の補助配位子を持つ前周期遷移金属錯体を用いた小分子活性化と分子変換  
 研究課題名（英文） Small molecule activation and molecular transformation by using early transition metal complexes bearing transition-metal-like supporting ligands  
 研究代表者 石田 豊（ISHIDA YUTAKA）  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
 研究者番号：00465931

研究成果の概要（和文）：アリーロキシド／カルベン配位子という2つの性格の異なる配位子を組み合わせた、新規な多座配位子の分子設計及び合成を検討した。これらの配位子を用いて、4族遷移金属を中心とする前周期遷移金属錯体の合成を目指した。またそれらの分子構造について実験、理論の両面から詳細に検討することで、配位子の特徴、金属の電子状態について理解を深めた。実験結果を踏まえ、合成が強く期待される錯体について計算による検討を先駆けて行った。

研究成果の概要（英文）：Synthesis and design of new multi-dentate ligands consisting of aryloxides and carbenes were examined. Early transition metal complexes bearing these aryloxides/carbenes hybrid ligands were synthesized and characterized by spectroscopic methods. Based on the results, theoretical studies on the metal complexes were also performed to get better insights on their electronic structures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

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：小分子活性化、前周期遷移金属錯体、アリーロキシド、カルベン、多座配位子

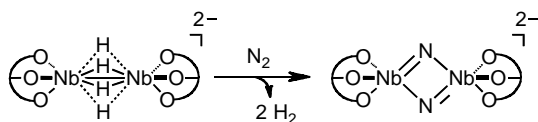
## 1. 研究開始当初の背景

水素、窒素、二酸化炭素等のガスを有用な化合物へと変換することは、エネルギー及び環境に対する負荷の軽減といった点でも有効であり、それらの研究に注目が集められている。窒素分子と水素分子からアンモニアを合成する Haber-Bosch 法を始めとし、これ

らの分子変換反応は金属上で進行する。2007年のノーベル賞が、固体金属表面上での反応の研究で顕著な業績を挙げた Gerhard Ertl 博士に贈られた。金属上の反応を理解する研究の重要性、注目度の高さがうかがえる。

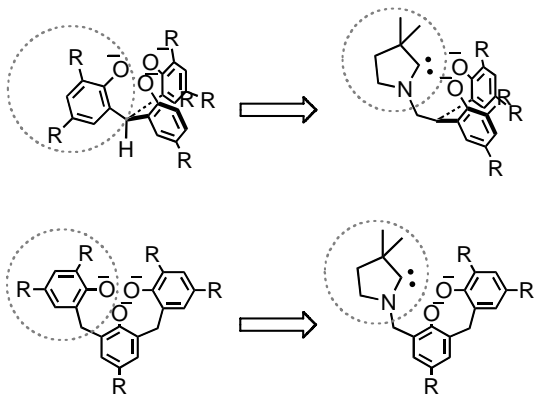
小分子の活性化の研究は世界的に行われているが、電子欠損型金属ヒドリド錯体を用

いた研究は、世界全体としても研究例は限られている。ごく最近、シリカゲル上に担持したタンタル上で水素と窒素ガスから N—H 結合が形成されるという研究成果が、フランスの Basset, Quaderelli らにより報告がなされた (*Science*, **2007**, *317*, 1056)。NH<sub>3</sub> への触媒的変換には成功していないが、比較的穏やかな条件下 (250 °C, 0.9 bar)、ガスのみで進行する点で重要である。我々の研究グループでは'ハード'な配位子を用い電子欠損型金属ヒドリド錯体を合成し、これを鍵化合物として穏和な条件下で窒素分子の活性化に成功している。

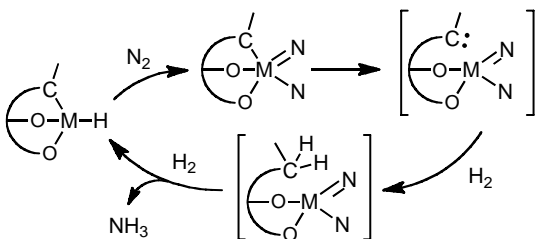


## 2. 研究の目的

先の研究成果をもとに、3座配位子のひとつをアリールオキシドからカルベン配位子に変えることで、アリールオキシドの配位子としての特徴を生かし、かつカルベン配位子を補助配位子として近傍に置くことで、特異な反応場の構築を試みた。



2つの全く性格の異なる配位子を組み合わせた多座配位子を設計、合成し、新規な遷移金属錯体を合成することを立案した。補助配位子として'ソフト'な配位子であり、それ自身が遷移金属様の反応活性を示す特異な配位子を選択する。金属上での反応性を理解するといった観点から、鍵となる金属錯体を単離し構造を明らかにする。この新規な多座配位子をもつ金属錯体を用いて小分子、特に窒素分子の活性化を目指す。さらに活性化した窒素原子上を修飾することによって、含窒素



化合物への誘導を達成する。最終的には触媒的な分子変換を目標としたい。

## 3. 研究の方法

研究を三段階、①配位子の合成、②金属ヒドリド錯体の合成と構造、③小分子活性化、に分け、順に進める。

**①配位子の合成** 鍵化合物となる電子欠損型前周期金属ヒドリド錯体の合成を達成するため、ハードなアリールオキシドとソフトなカルベンを補助配位子として組み合わせた多座配位子を設計し、合成する。多座配位子とすることで配位子の不均化を抑えるとともに、配位していない状態の配位子も金属近傍に置くことができる。ある程度の自由度と制限を持たせることで、金属近傍の立体環境を制御する。

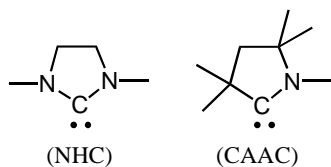
**②金属ヒドリド錯体の合成と構造** ①で合成した配位子を出発原料にし、前周期遷移金属元素、特に4-6族元素金属錯体を合成する。目的とする電子欠損型ヒドリド錯体の合成法として、(a) ヒドリド化試薬 [MHBE<sub>3</sub> (M = Li, Na, K) 等] を用いた反応、(b) アルキル錯体前駆体の水素ガスによる水素化反応、を検討する。

**③小分子活性化** ②で合成した金属ヒドリド錯体を用いて、小分子活性化を検討する。小分子として、窒素分子、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、メタンといった常温、常圧下においてガスである分子の活性化を、様々な条件 (温度、圧力等) 下において行う。窒素分子との反応では、遷移金属上の活性化された窒素分子の化学修飾を行う。特に水素ガスを添加することによって N—H 結合の形成を検討する。最終的には、穏やかな条件下において触媒的に含窒素化合物への変換反応を検討する。小分子の活性化の反応機構、中心金属及び配位子であるカルベンの働き、役割について、実験、理論計算の両面からの考察を通して、総合的に理解する。

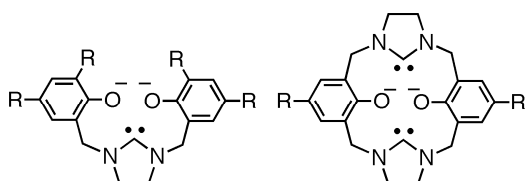
## 4. 研究成果

電気陰性なアリールオキシド配位子を金属の配位子とすることで、金属中心は電子欠損状態になる。一方、炭素2価化学種カルベンのうち特に N-ヘテロ環状カルベン (NHC) は、後周期遷移金属の配位子として用いられ、ホスフィンの代替配位子として、広く触媒反応に用いられている。酸素原子親和性の高い前周期遷移金属のカルベン錯体の例は、後周期金属錯体のそれに比べ圧倒的に少ない。前周期遷移金属とカルベン炭素との結合が比較的弱く、解離してしまうことが問題となっている。そこで、アリールオキシドとカルベンという性格の全く異なる配位子を組み合わせ、多座配位子として用いることで前周期遷移金属錯体の合成を試みた。

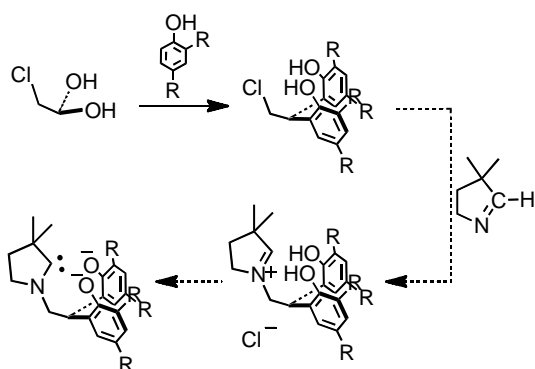
カルベン配位子として NHC と極最近になり報告された環状アルキル(アミノ)カルベン (CAAC) の二種類が選択出来る。本研究では、遷移金属様の特異な反応性を持つ CAAC を補助配位子として用いることが最終目的であるが、まず一般的な NHC 配位子を用いた配位子の合成を検討した。



配位子としてこれまでに合成が報告されている配位子を最初の選択とした。カルベン配位子を中心としアリーールオキシドを2つ持つ3座配位子と、カルベン、アリーールオキシド2つずつ持つ4座配位子の合成を検討した。3座配位子については、チタン及びジルコニウム錯体が安定な化合物として得られることを確認した。4座配位子については、配位子の合成を検討したが、錯体を合成するには至っていない。

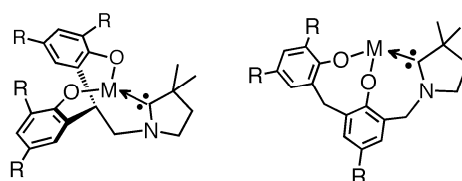


本研究の最終目的である、NHC に比べてよりσ供与性が強く、遷移金属様の反応性を持つ特異なカルベンである環状アルキル(アミノ)カルベン(CAAC)と、アリーールオキシドを組み合わせた配位子の合成を試みたが、現在のところ良好な結果は得られていない。置換基の選択等を含めて、合成法には検討課題が残った。



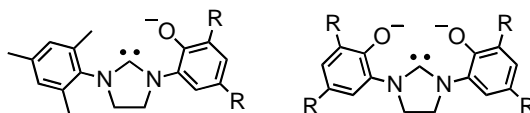
新しく設計した3座配位子を持つ前周期遷移金属錯体について、理論計算による検討を行った。構造最適化を行った結果、期待する3配位金属錯体構造が安定配座として得られた。結合長、結合角等の詳細について考察を行った結果、金属-酸素結合だけでなく、金属-カルベン炭素間にも強い結合が生成し得

ることが示唆された。また、イオン半径の小さい金属の場合においても、構造に大きな歪みも見られず、金属に大きく依存しない、配位子の柔軟性が見て取れた。

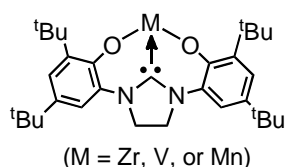


これらの配位子は、前周期遷移金属だけにとどまらず、鉄などの後周期遷移金属の配位子としても適応可能であることが、理論計算の結果から強く示唆された。前周期の場合とは逆に、ソフトなカルベン配位子が金属に結合することで、近傍にくるアリーールオキシド配位子も金属と強い結合を形成しうる。

アリーールオキシドとカルベン配位子が直接結合した、2座及び3座配位子についても、配位子の合成を視野に入れて検討を行った。



本研究と同時期にフランスの Dagorne のグループにより3座配位子を用いた、前周期遷移金属であるバナジウム、モリブデン、さらにジルコニウム錯体が合成、単離された。またそれらの錯体の結晶構造解析の結果が2008年(JOMC)、2010年(Angew. Chem. Int. Ed.)に相次いで報告された。特異な反応性が見出され、その詳細について報告された。



本研究はその途上にあるが、他グループの研究結果からも示唆されるように、今後更なる化学の展開が期待される。本研究で行った理論計算結果からもサポートされたように、合成が強く期待される金属錯体の研究について、継続して研究を進めたい。

## 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3件)

- ① 渡邊孝仁、石田豊、松尾司、川口博之、Syntheses and Structures of Zirconium(IV) Complexes Supported by 2,6-Di-adamantylaryloxy Ligands and Formation of Arene-Bridged

ged Dizirconium Complexes with an Inverse Sandwich Structure. *Dalton Trans.*, **39**, 484—491 (2010). (査読有)

②渡邊孝仁、石田豊、松尾司、川口博之、Reductive Coupling of Six Carbon Monoxides by a Ditantalum Hydride Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3474—3475 (2009). (査読有)

③金城玲、石田豊、Bruno Donnadieu, Guy Bertrand, Isolation of Bicyclopropenylienes: Derivatives of the Smallest Member of the Fulvalene Family, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 517—520 (2009). (査読有)

[学会発表] (計4件)

①石田豊、川口博之、フェノキシド／ア  
ニリド混合型3座配位子の合成と錯形成、日  
本化学会第90春季年会(2010)、2010年3月  
29日、近畿大学本部キャンパス

②石田豊、川口博之、嵩高いアリアルオ  
キシド多座配位子をもつジルコニウム及び  
ハフニウム錯体の合成、構造及び反応、第59  
回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎  
大学本文教キャンパス

③石田豊、川口博之、三脚型アリアルオ  
キシド配位子を有するジルコニウムボレー  
ト錯体の合成、構造及び異性化反応、日本化  
学会第89春季年会(2009)、2009年3月27日、  
日本大学船橋キャンパス

④石田豊、川口博之、三脚型アリアルオ  
キシド配位子を有するジルコニウムジエチ  
ルジヒドロボレート錯体の合成と構造、第58  
回錯体化学討論会、2008年9月20日、金沢  
大学角間キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石田 豊 (ISHIDA YUTAKA)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：00465931

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし