

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655048

研究課題名(和文) ボウル型 “ 9 配位子 ” を持つ低原子価錯体触媒の創出と窒素固定への応用

研究課題名(英文) Creation of low-valent complex catalyst with bowl-shaped "eta9 ligand" and its application to nitrogen fixation

研究代表者

雨夜 徹 (Amaya, Toru)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20397615

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000 円、(間接経費) 960,000 円

研究成果の概要(和文)：スマネンを用いる 9配位錯体合成およびそれを用いる窒素固定を目指した。4族の 5メタロセン錯体を還元すれば、スマネンが湾曲したインデン構造を持つため 9配位錯体が得られると考えた。スマネニルアニオンを用いて 5配位の単核および3核スマネニルメタロセン錯体を合成した。得られた単核ジルコノセン錯体の還元と窒素固定を検討した。生成物は同定できなかったが、9配位錯体形成と窒素固定のための知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to synthesize the eta9-coordinated complex using sumanene and its application to nitrogen fixation. The curved indene structure of sumanene is considered to have an advantage to form the eta9-coordinated complex when the eta5-coordinated metallocene of 4-group metals is reduced. The mononuclear and trinuclear sumanenyl metallocene complexes were synthesized from the corresponding sumanenyl anions. The obtained mononuclear zirconocene complex was treated with reductant, and nitrogen fixation was investigated. Although the products were not identified, this work is considered to contribute to the eta9-coordinated complex formation and its application to nitrogen fixation.

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：スマネン ボウル型 共役系分子 ボウル ジルコノセン 窒素固定

1. 研究開始当初の背景

ハーバー・ボッシュ法に代わる穏和な条件下での窒素固定化法の開発は 100 年近くに渡る課題となっているが、未だ確立されていない。近年になり、遷移金属錯体を用いた均一系反応による窒素の水素化の報告が何例かあるものの、依然として決定的な方法はない。

窒素固定化錯体触媒の特異な例として、図 1 に示す η^9 配位インデニル Zr(II) 錯体がある。この錯体は、インデニル配位子が湾曲したユニークな η^9 配位構造を有する。この η^9 配位インデニル Zr(II) 錯体は高い反応性を有し、還元剤存在下、窒素を還元できる (Chirik et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6047.)。しかしながら、本来平面のインデニル構造を曲げる必要があるため、合成法は限定されている。



図 1 η^9 配位インデニル Zr(II) 錯体

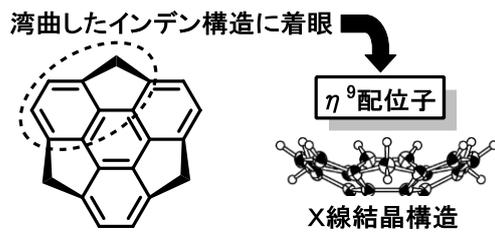
一方、筆者らはボウル型 π 共役系分子「スマネン 1」(図 2) の錯形成に取り組んできた。その結果、ボウル型 π 共役系分子の錯体として初めて、内側から選択的に錯形成させることに成功するとともに、その不斉錯体合成や動的錯体を明らかにしてきた (図 2)。筆者は、スマネンが湾曲したインデン構造を有することに着眼し、これを配位子として用いれば、容易に η^9 錯体化が進行すると着想した (図 2)。

2. 研究の目的

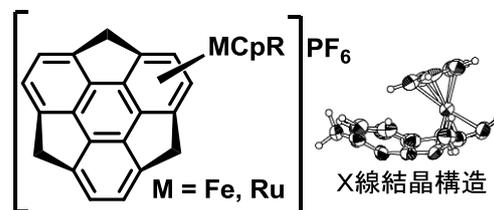
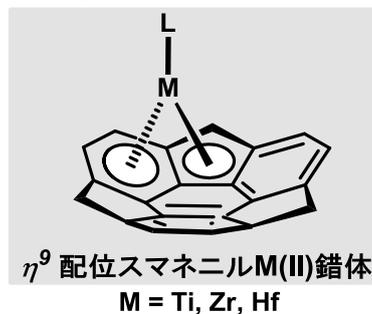
本研究では、スマネンを配位子として活用する η^9 錯体合成法の開発およびそれを用いる窒素固定化触媒としての応用を目指した。

3. 研究の方法

スマネンを強塩基で処理することで、シクロペンタジエニル様のベンジルアニオンを発生させる。それを ML_nX ($M = Ti, Zr, \text{ or } Hf$) と反応させることで η^5 配位のスマネニルメタロセン錯体を合成する。得られた錯体を還元剤で処理することにより η^9 配位錯体を合成する。得られた η^9 配位錯体を用いて窒素固



スマネン 1



- ・内側からの¹⁾ Amaya, T.; Sakane, H.; Hirao, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 8376, 選択的
- 錯形成¹⁾ ²⁾ Sakane, H.; Amaya, T.; Moriuchi, T.; Hirao, T.
- ・不斉錯体²⁾ *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 1640.
- ・動的錯体³⁾ ³⁾ Amaya, T.; Wang, W.-Z.; Sakane, H.; Moriuchi, T.; Hirao, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 403.

図 2 η^9 配位スマネニル錯体およびスマネンのコンケーブ配位錯体

定の検討を行う。

4. 研究成果

スマネニル配位子を有する η^5 配位メタロセンの合成を行った。

まず、金属として Zr を選択した。合成スキームを図 3 に示す。スマネンを重テトラヒドロフラン溶液中、 $n\text{-BuLi}$ で処理することによりスマネンのモノベンジルアニオンを発生させた。この反応を $^1\text{H NMR}$ により慎重に追跡しながら $n\text{-BuLi}$ を加え、スマネンのモノベンジルアニオンを完全に発生させた。得られたスマネンのモノベンジルアニオンを CpZrCl_3 ($\text{Cp} =$ シクロペンタジエニル) で捕捉することで、対応するスマネニル配位子を有するジルコノセンジクロリド錯体 **2a** を合成した。 $^1\text{H NMR}$ の積分比から求めた収率は 90% であった。 $^1\text{H NMR}$ から Cp 環が室温では、NMR の時間スケールに比べて速く回転していることがわかった。また、錯体の C_5 対称性が

示された。対応するフルオレニル錯体に比べ Cp 環のプロトンがわずかに低磁場にシフトしていた。これは、ボウル構造に由来する環電流の反遮蔽効果を考えるなら、ボウルの外側から CpZrCl₂ 部位が配位していることを示唆している。配位しているベンジル位の ¹³C NMR の化学シフトを測定すると 88.8 ppm であった。この値から文献 (Alt et al. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323.) にしたがって、ハプト数を見積もると η³ と η⁵ 配位の間程度となる。

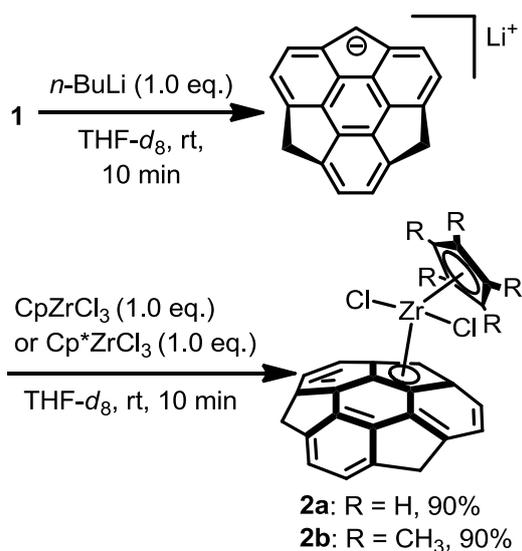


図3 スマネニルジルコノセン錯体 **2** の合成

X 線結晶構造解析より、錯体 **2a** において、CpZrCl₂ 部位がボウル型のスマネンの外側より歪んだ η⁵ 配位していることが明らかになった (図4)。構造に対称性は見られなかった。ボウル構造は、スマネンに比べるとやや深くなっていた。

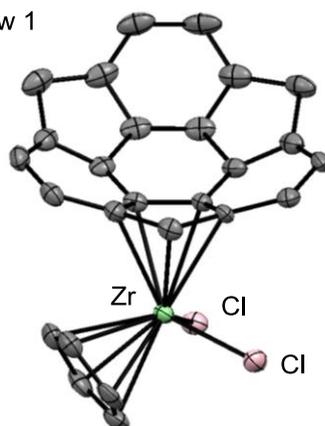
同様の反応を CpZrCl₃ の代わりに Cp*ZrCl₃ (Cp* = ペンタメチルシクロペンタジエニル) で行うと、対応する Cp*錯体 **2b** が 90% の収率で得られた (図3)。配位しているベンジル位の ¹³C NMR の化学シフトを測定すると 90.7 ppm であった。この値から **2a** と同様にハプト数を見積もると、η³ と η⁵ 配位の間程度となる。X 線結晶構造解析より、Cp 錯体と同様に、ボウル型のスマネンの外側より Cp*ZrCl₂ 部位が歪んだ η⁵ 配位していることが明らかになった (図4)。対称性は C_s 対称であった。

同様の単核錯体を Cp*ZrCl₃ の代わりに Cp*HfCl₃ で行った (図5)。目的とする Hf 錯体 **3** が 90% の収率で得られた。X 線結晶構造解析より、Zr 錯体と同様に、ボウル型のスマネンの外側より Cp*HfCl₂ 部位が歪んだ η⁵ 配位していることが明らかになった (図5)。対称性は C_s 対称であった。

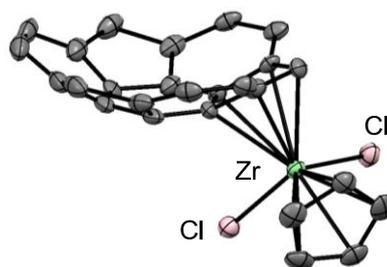
次に単核のチタノセン錯体の合成を検討した。Zr や Hf のような (Cp or

Cp(sumanenyl)ZrCl₂ (**2a**)

View 1

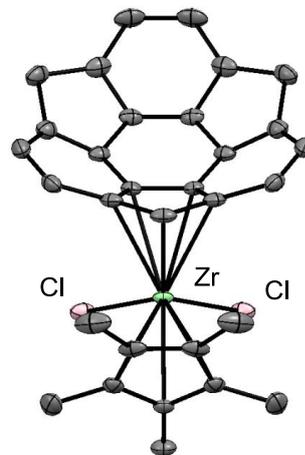


View 2



Cp*(sumanenyl)ZrCl₂ (**2b**)

View 1



View 2

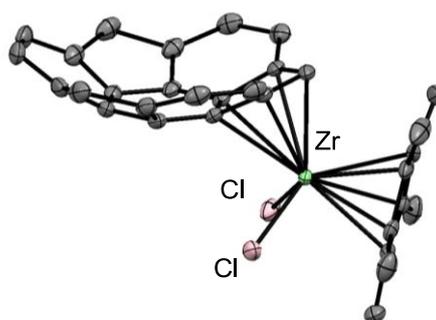


図4 スマネニルジルコノセン錯体 **2** の X 線結晶構造解析による構造

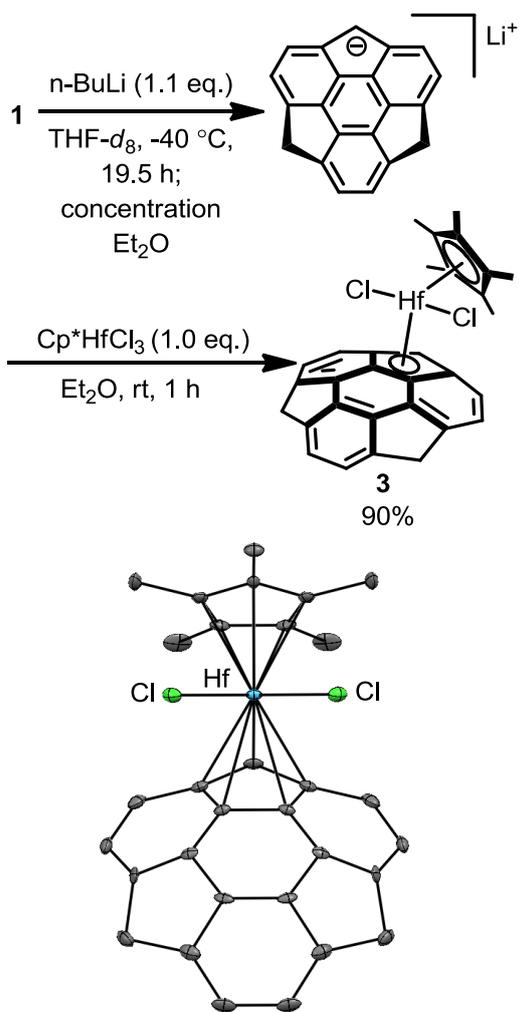


図5 スマネニルハフノセン錯体 **3** の合成と X 線結晶構造解析による構造

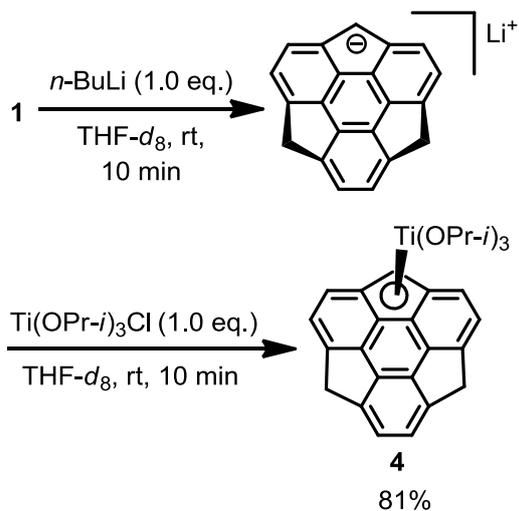


図6 スマネニルチタン錯体 **4** の合成

Cp* (sumanenyl)MCl₂ 錯体は合成できなかったが、スマネニルモノアニオンを Ti(OPr-*i*)₃Cl で捕捉することで、対応するスマネニル錯体 **4** を合成した。収率は 81% であ

った (図6)。

スマネンのトリベンジルアニオンを発生させ、Cp*ZrCl₃ で捕捉した (図7)。収率は定量的であった。¹H NMR にて 3 核錯体に対応するプロトン比と C₃ 対称性が示されたことから、3 核錯体 **5** の生成が示唆された。ベンジル位の ¹³C NMR の化学シフトは 98.2 ppm であった。この値から **2a** と同様にハプト数を見積もると η⁵ 配位が示唆された。Cp* 配位子の嵩高さと C₃ 対称性を考えるとボウルの外側からの配位が妥当な構造であると考えられる。その密度汎関数法を用いた最適化構造を図7に示す。

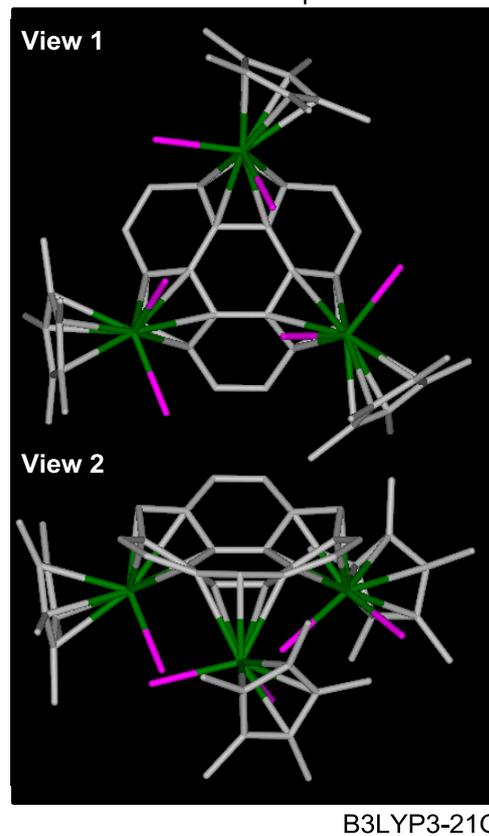
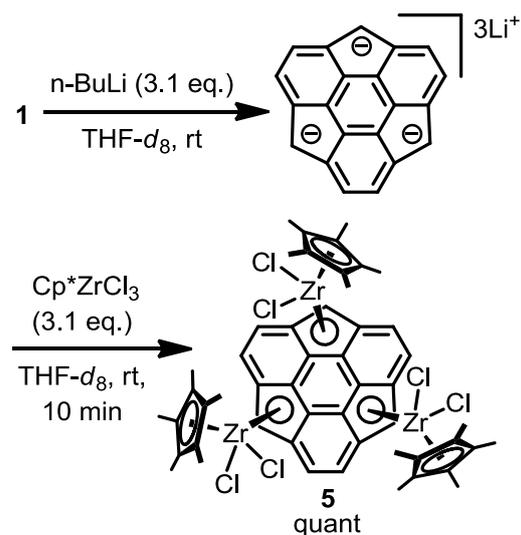


図7 スマネニルジルコノセン錯体 **5** の合成と密度汎関数法を用いた最適化構造

錯体のオレフィン重合における触媒活性を調査した。スマネニルジルコノセン錯体 **2a** を触媒として、メチルアルミノキサン (MAO) を助触媒として1-ヘキセンの重合反応を行った (図8)。その結果、ポリ(1-ヘキセン)が得られた。分散比 (M_w/M_n) は1.14と比較的小さかった。特異な立体選択性は見られなかった。

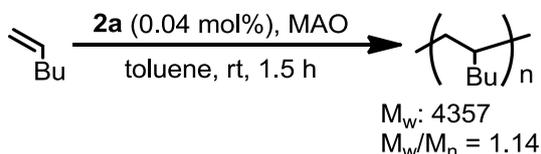


図8 スマネニルジルコノセン錯体 **2a** を用いた1-ヘキセンの重合

η^9 配位錯体合成に取り組んだ。錯体 **2b** をトルエン中、過剰量のナトリウムアマルガムで処理したところ溶液の色が黒茶色へ変化した。しかしながら、X線結晶構造解析に適した結晶は得られておらず、 η^9 配位錯体が生成しているかは、判明していない。また、窒素固定を行うために、この反応を窒素雰囲気で行ったが、生成物は同定できていない。

以上のように、現時点では η^9 配位錯体の単離およびそれを用いた窒素固定には至っていない。しかしながら、ボウル型配位子を用いた4族金属のメタロセン型 η^5 配位錯体の合成法を確立することができた。このような錯体は π ボウルを配位子とするメタロセン錯体として、コラヌレンを水素化して得たフルオレニル型配位子を用いる少し例外的な報告 (Chin et al. *Organometallics* **2002**, *21*, 2027; Chin et al. *Eur. Pol. J.* **2007**, *43*, 2165.) を除けば、初めての合成例となる。さらに、3核ジルコノセン錯体 **5** の合成で例証したように、スマネンのベンジルアニオン種が多核メタロセンの配位子として有用であることを明らかにした。メタロセン化学における新しい展望を示したものとして、意義深い結果であると考えている。今後、本研究で得られた知見を活かし、ボウル型の配位子を用いることで、 η^9 配位錯体が可能になると考えている。そのようにして得られる η^9 配位錯体は新しい窒素固定のための錯体触媒として機能することが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① Toru Amaya, Toshikazu Hirao, Bowl-to-bowl Inversion of Sumanene Derivatives, *Pure and Applied Chemistry*, **84**, 1089-1100 (2012) (査読有)

[学会発表] (計11件)

- ① ボウル型のスマネニル配位子を有するハフノセン錯体の合成
雨夜 徹・○加藤俊・平尾 俊一
日本化学会第94春季年会、2014年3月30日、愛知県 名古屋大学
- ② A Molecular Bowl Sumanene
○Toru Amaya
International Kick-Off Symposium for ISMCBC, 2013/8/1, Kumamoto University (招待講演)
- ③ Sumanenyl Metallocenes: Synthesis and Structure
○Toru Amaya, Yuki Takahashi, Maiko Hifumi, Toshiyuki Moriuchi, Toshikazu Hirao
International Symposium on Organic Reactions-11, 2013/11/21, Taipei, Taiwan (Poster Award 受賞)
- ④ Synthesis of Sumanenyl Metallocenes
○Toru Amaya, Yuki Takahashi, Maiko Hifumi, Toshiyuki Moriuchi, Toshikazu Hirao
15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA15), 2013/8/1, Taipei, Taiwan
- ⑤ π ボウル型スマネニル配位子を有するメタロセンの合成
雨夜 徹・○高橋佑来・森内敏之・平尾 俊一
日本化学会第93春季年会、2013年3月25日、滋賀県 立命館大学びわこ・くさつキャンパス
- ⑥ スマネニルメタロセンの合成
雨夜 徹・○高橋佑来・一二三舞子・森内敏之・平尾 俊一
第23回基礎有機化学討論会、2012年9月19日、京都府 京都テルサ
- ⑦ Synthesis of Metallocene-type Sumanenyl Complexes
○高橋佑来・雨夜 徹・森内敏之・平尾 俊一
第59回有機金属化学討論会、2012年9月15日、大阪府 大阪大学
- ⑧ スマネニル配位子を有するメタロセン錯体の合成
雨夜 徹・○高橋佑来・森内敏之・平尾 俊一
日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、神奈川県 慶應義塾大学
- ⑨ ボウル型 π 共役系分子スマネンの動的挙動・機能化・錯形成
○雨夜 徹

日本化学会第 92 春季年会、2012 年 328 日、神奈川県 慶應義塾大学 (招待講演)

- ⑩ スマネニル配位子を有するメタロセン錯体の合成
雨夜 徹・○高橋佑来・一二三舞子・森内敏之・平尾 俊一
第 22 回基礎有機化学討論会、2011 年 9 月 21 日、茨城県 つくば国際会議場
- ⑪ Synthesis and Bowl-to-bowl Inversion of CpRuSumanene
○Toru Amaya, Wen-Zhen Wang, Hiroyuki Sakane, Toshiyuki Moriuchi, Toshikazu Hirao
14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA14), 2011/7/25, Oregon University, USA

[図書] (計 2 件)

- ① Toru Amaya, Toshikazu Hirao
John Wiley & Sons, Inc., Advances in Organometallic Chemistry, 2014, 736 (187-203).
- ② Toshikazu Hirao, Toru Amaya
John Wiley & Sons, Inc., Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry, 2011, 413 (187-203).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

雨夜 徹 (AMAYA TORU)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：20397615

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし