

研究課題名 三重結合を鍵とする多元素分子科学の創成
所属研究機関名 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所
研究者氏名 松尾 司

・研究計画の概要

研究の趣旨・目的

近年、機能性、耐久性、加工性など材料科学に要求される性能はますます高度化し、多様化している。従来型の材料の改良や修飾でこれらの厳しい要求に応えることには限界がある。特に、資源の乏しい我が国においては、新しい科学技術の創成が不可欠であり、分子科学は材料科学や物質科学の基礎として極めて重要である。

本研究では、周期表にある全ての元素を活用して新しい配位子を有する優れた金属錯体分子を創出し、新規な錯体分子と窒素などの三重結合性小分子との反応により、従来にはない高機能性材料への変換、合成開発することを目指す。窒素などを鍵分子として活用するという観点から、無尽蔵の天然資源によるコストパフォーマンスに非常に優れた環境に対してクリーンで低負荷な高機能性材料の創出を目指す。また、通常不活性な気体分子を活性化し優れた金属錯体分子を創出する上での新しい設計指針・設計理論・設計技術を開発し、多元素分子科学の開拓・創成・確立を目指す。本研究は、分子科学の立場から新しい物質科学及び材料科学分野の開拓に寄与するものであり、これまで全く未知であった融合研究領域の創成を目指すものである。

研究計画の概要

本研究では、典型元素と遷移元素の化学を強力に融合することにより、新規な配位子を有する優れた金属錯体分子を創出し、さらに合成した錯体分子と窒素などの三重結合を有する小分子との反応により、従来にはない高機能性材料への変換、合成開発を行う。「一つの配位子が錯体の歴史を変える」という言葉があるように、独創的な配位子を有する新しい金属錯体分子を設計合成することが、本研究計画の核心であり最も特徴的な点である。

具体的には、カリックスアレーンの部分構造を基本骨格とする三座配位子に着目して研究を展開する。カリックスアレーンはゲスト分子を取り込むホスト分子として大変重要であり、ホスト-ゲスト化学における最も基本的な化合物の一つであるが、本研究ではカリックスアレーンの部分骨格を配位子とする金属錯体分子を新規に創出することにより、窒素分子などの三重結合を有する小分子をゲスト分子として容易に取り込み、さらに取り込んだ小分子を金属中心上で効率良く活性化して反応に応用するという独創的な研究戦略を展開する。すなわち、既存の錯体化学だけではなく、ホスト-ゲスト化学や分子認識の手法を巧みに組み合わせることにより、従来にはない反応性や機能性を有する金属錯体分子を創出することが、本研究のねらいであり最大の特色である。合成した金属錯体分子は、構造をX線結晶構造解析及び各種NMRの手法により決定するとともに、金属に由来する酸化還元特性や磁氣的挙動について解明する。また、窒素など通常不活性な気体分子を金属中心上で活性化する際の反応機構について明らかにする。フェノキシド配位子を有する前周期遷移金属錯体を機軸として、得られた研究成果に基づきさらに優れた金属錯体分子を設計合成する。

新規な金属錯体分子を用いて、ポリアセチレン類縁体である窒素の同素体高分子やポリニトリル化合物、三重結合と遷移元素との交互共重合体、三重結合性分子が配位した遷移元素と典型元素との交互共重合体など、従来にはない高分子材料を開発出来る可能性がある。特に、空気中に無尽蔵に存在する窒素分子を反応試剤として活用することが本研究計画における独創的な点であり、環境に対して優しい低負荷型材料を低価格で実現し供給できる可能性がある。周期表の中には種々の性質を有する多数の元素が存在するが、現在のところ我々が有効利用している元素間の結合はごく限られたものにすぎない。本研究では、三重結合を鍵としてあらゆる元素間結合(インターエレメント結合)を新たに構築し、従来にはない機能性物質・新材料の開発に貢献する。

研究計画の詳細報告

(単位：百万円)

| 研究項目 | 所要経費 | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 13年度 | 14年度 | 15年度 | 16年度 | 17年度 | 合計 |
| 1. 新規な配位子を有する金属錯体分子の創出 | 10.0 | 5.0 | 5.0 | | | 20.0 |
| (1) 配位子の合成開発 | 1.5 | 0.5 | 0.5 | | | 2.5 |
| (2) 4族錯体の合成と構造 | 3.0 | 1.5 | 1.5 | | | 6.0 |
| (3) 5族錯体の合成と構造 | 3.0 | 1.5 | 1.5 | | | 6.0 |
| (4) 6族錯体の合成と構想 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | | | 3.0 |
| (5) その他の金属錯体の合成 | 0.8 | 0.3 | 0.3 | | | 1.4 |
| (6) その他の配位子の開発 | 0.7 | 0.2 | 0.2 | | | 1.1 |
| 2. 新規な金属錯体分子と三重結合性小分子との反応及び機能性材料への変換 | 4.8 | 9.0 | 8.0 | | | 21.8 |
| (1) 4族錯体と小分子の反応 | 1.5 | 2.0 | 1.5 | | | 5.0 |
| (2) 5族錯体の小分子の反応 | 1.5 | 3.0 | 3.5 | | | 8.0 |
| (3) 6族錯体の小分子の反応 | 1.5 | 2.0 | 1.5 | | | 5.0 |
| (4) その他の金属錯体の反応 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | | | 1.3 |
| (5) 反応機構の解明 | 0.0 | 0.5 | 0.5 | | | 1.0 |
| (6) 高分子材料への変換 | 0.0 | 1.0 | 0.5 | | | 1.5 |
| 3. 新規な機能性材料の物性及び機能性の評価 | | 1.2 | 1.8 | | | 3.0 |
| (1) 化学的物性的性質の評価 | | 1.0 | 0.5 | | | 1.5 |
| (2) 光物性、電子物性の評価 | | 0.0 | 0.5 | | | 0.5 |
| (3) 磁氣的性質の評価 | | 0.0 | 0.5 | | | 0.5 |
| (4) 熱物性の評価 | | 0.2 | 0.3 | | | 0.5 |
| (5) 安全性、耐久性、加工性の評価 | | 0.0 | 0.0 | | | 0.0 |
| ※ 間接経費 | 4.5 | 4.5 | 4.4 | | | 13.4 |
| 所要経費(合計) (間接経費を含む) | 19.3 | 19.7 | 19.2 | | | 58.2 |

研究成果の概要

研究成果の概要

まず、目的とするカリックスアレーンの部分構造を基本骨格とする新規な架橋型三座フェノキシド配位子(フェノール三量体)を、従来のカリックスアレーンの合成法を改良・工夫することにより高収率で大量合成した。また、種々の置換基を有する一連のフェノール三量体を系統的に合成開発した。これらは結晶中において、ヒドロキシル基が互いに水素結合しており、特異な二量体構造を形成することを明らかにした。

次に、フェノール三量体又はそのリチウム塩と金属ハロゲン化物との反応により、架橋型三座フェノキシド配位子を有する種々の前周期遷移金属錯体を合成・単離した。4族ではチタン及びジルコニウム錯体、5族ではバナジウム、ニオブ及びタンタル錯体、6族ではモリブデン及びタングステン錯体の合成に成功した。さらに、後周期遷移金属錯体として8族の鉄錯体を合成した。合成した一連の金属錯体の分子構造をX線結晶構造解析により明らかにした。三座フェノキシド配位子は直鎖状で柔軟性に優れており、S型とU型の2種類のコンホメーションを取り得る。特にU型のコンホメーションは擬似的な空孔を有しており、結晶中ではその中に結晶溶媒が取り込まれる。また、三座フェノキシド配位子の両端のオルト位の置換基の高さの違いによって、擬似的な空孔の大きさを調節出来ることがわかった。計画したように三座フェノキシド配位子を用いることにより、ホスト-ゲスト化学と錯体化学の融合が可能であることを実証した。配位子の置換基は、その立体効果によって金属周りの配位様式・配位環境を決定するだけでなく、錯体の溶解性や結晶性など物理的性質にも大きな影響を与えることを明らかにした。また、3つのフェノキシドを架橋したキレート効果によって、分解したり不均化することなく錯体の反応性について研究出来ることを明らかにした。次に、主な金属錯体の反応性に関する研究成果の概要を記す。

[チタン錯体]三座フェノキシド配位子を有する4族チタン錯体とヒドリド試薬との反応により、チタン間に3つのヒドリドが架橋したチタン3価二核錯体の合成に初めて成功した。チタン間には金属間結合が存在しており反磁性である。溶液中におけるヒドリド配位子の動的挙動をNMR研究により明らかにした。ポリヒドリド錯体は、ヒドリドが水素として還元的脱離すると低原子価錯体となるため反応性の観点から大変興味深い。実際にフェニルアセチレンとの反応では高い立体規則性をともなったポリ(フェニルアセチレン)が生成した。また、エチレン重合反応では、助触媒(MAO)存在下、チタン錯体が高い活性を示すことを明らかにした。なお、ジルコニウム錯体の場合には、ヒドリド試薬との反応によりヒドリドが三重架橋した4価二核錯体が生成した。チタンとジルコニウムでは価数の異なるヒドリド錯体が生成するという興味深い知見を得た。

[ニオブ錯体]三座フェノキシド配位子を有する5族ニオブ錯体とヒドリド試薬との反応を窒素雰囲気下で行うことにより、窒素分子が六電子還元されて窒素-窒素三重結合が一挙に切断されたニトリド錯体が生成することを見出した。通常不活性な窒素分子を比較的穏やかな反応条件下で活性化し、さらに、その三重結合をニオブ金属上で完全に切断することに成功したことは特筆に値する研究成果と言える。

[タンタル錯体]三座フェノキシド配位子を有する5族タンタル錯体とヒドリド試薬との反応により、3つのヒドリドが架橋したタンタル5価二核錯体を合成した。この錯体では配位子の一部のメチレン鎖(C-H結合)がタンタルに酸化的付加している。

[モリブデン錯体]三座フェノキシド配位子を6族モリブデン錯体に適用することにより、金属間に三重結合を有する一連のモリブデン錯体を系統的に合成した。6配位型、8配位型の二核錯体に加えて、従来にはない7配位型二核錯体を合成し、熱による配位子の転位反応、還元による金属間四重結合の生成などについて明らかにした。なお、タングステン錯体についても同様の金属間多重結合を有する化学種を合成した。

波及効果、発展方向、改善点等

典型元素と遷移元素の組み合わせは無限であり、優れた錯体分子を創出することは化学の発展のみならず科学技術全体ひいては社会活動、社会経済にまで多大な影響を及ぼす可能性がある。例えば、我々の身の回りにはたくさんの合成高分子(ポリエチレンなど)であふれているが、その中には優れた錯体分子の力によって生み出されたものも少なくない。炭素-炭素三重結合を有する最も単純な化合物であるアセチレンは化学反応性に富んだ小分子であり、比較的穏和な条件で触媒的に活性化されて分子間の炭素-炭素結合が形成されることから、有機合成化学的に極めて重要な反応基質である。また、その重合高分子であるポリアセチレンは、導電性高分子の先駆けとして非常に広大な研究領域を開拓した。しかし、窒素-窒素三重結合(窒素分子)や炭素-窒素三重結合の金属錯体による反応活性化に関しては、これまでにほとんど研究が行われていなかった。特に、窒素分子は不活性な気体であり、積極的に反応試剤や合成試剤に応用された研究例は皆無に近い。

窒素は空気中の主成分であり、無尽蔵に存在するクリーンな天然資源である。本研究は、窒素分子など三重結合性小分子を材料化学や物質科学における鍵分子として積極的に活用しようとするものであり、学術的な波及効果が顕著なことはもちろん、我々が生活している物質世界における常識を打ち破る非常に大きな社会変化まで起こる可能性がある。窒素を基本構成元素とする合成材料は、おそらく環境に対して負荷が小さく容易にリサイクル可能であると考えられる。また、社会経済的な視野からは低価格で高性能の材料を大量供給できる可能性があり、科学技術全体に対する波及効果は計り知れないほど大きいと予想される。そのような新材料の実現に向けて、通常不活性な気体分子を金属中心で活性化するための優れた金属錯体分子を創出する新しい設計指針・設計理論・設計技術を早期に確立することが肝心であり、そのための基礎的研究を可及的速やかに始動しなくてはならない。そのような新しい錯体化学に関する基礎データの集積が、世界の材料科学の水準を飛躍的に向上させるための原動力・波及効果につながるものと考えられる。

本研究では実際に、三座フェノキシド配位子を有する5族ニオブ錯体とヒドリド試薬との反応により、不活性な窒素分子を反応活性化することに成功した。金属上に電子を充填して低原子価状態を実現し、その電子で窒素分子を一挙に六電子還元して、窒素-窒素三重結合を完全に切断したことは極めて重要な研究成果である。関連分野に及ぼす波及効果は非常に大きい。今後は、活性化した窒素を反応試剤として如何に活用するかが課題となる。生成したニトリド錯体の反応性について解明し、さらに有用な化合物、物質への変換を目指して研究を進める。なお、本研究成果はすでに学術誌に発表済みであり、国内外から大変大きな反響を呼んでいる。

窒素分子の活性化の反応機構を考察する上で、4族チタンヒドリド錯体の合成は非常に意味のある研究成果と言える。ヒドリドが水素として還元的脱離すると金属に電子が充填されて低原子価状態となる。ニオブ錯体では反応活性種の単離には至っていないが、おそらくチタンと同様のヒドリド錯体が鍵中間体であると考えられる。ノンメタロセン系ヒドリド錯体は種々の基質の反応性を調べる上で極めて重要な化学種であり、大きく発展することが期待される。現在のところ、チタン錯体と窒素分子との反応性は観測されていないが、フェニル基が置換したアセチレンとの反応ではポリ(フェニルアセチレン)が高収率で生成することを明らかにしている。今後、反応条件等の改善により、窒素を含めた小分子の活性化、反応性についてさらに明らかにする必要がある。

全体として、4族、5族の錯体では概ね順調に研究は進展しており、不活性気体分子の活性化については予想を上回る研究成果を得たと思われる。活性化した基質の更なる反応性、有用物質への変換に向けて着手しており、今後より一層の研究の発展が期待出来る。一方、6族の錯体に関しては、従来にない金属間三重結合化学種の合成には成功したものの、小分子の活性化という観点ではまだ十分な成果が出ているとはいえず、不明な点、改善すべき点が多く残されている。三座フェノキシド配位子だけでなく、カルベン配位子を組み合わせた新しいフェノキシド配位子についてもすでに研究を始動しており、今後積極的に展開する予定である。

. 研究成果発表等の状況

(1) 研究発表件数

| | 原著論文による発表 | 左記以外の誌上発表 | 口頭発表 | 合 計 |
|-----|-----------|-----------|------|------|
| 国 内 | 0 件 | 1 件 | 15 件 | 16 件 |
| 国 際 | 15 件 | 0 件 | 1 件 | 16 件 |
| 合 計 | 15 件 | 1 件 | 16 件 | 32 件 |

(2) 特許等出願件数

合計 2 件 (うち国内 2 件、国外 0 件)

(3) 受賞等

1 件 (うち国内 1 件、国外 0 件)

1. 日本化学会平成 14 年度進歩賞

(4) 主な原著論文による発表の内訳

* 発表者氏名, 「発表題目」, 文献名, 巻(号), 頁, (掲載年) の順

国内誌 (国内英文誌を含む)

なし

国外誌

1. 松尾 司、田中正信、関口 章: 「Isolation and Characterization of the Monomeric and Dimeric Structures of Tetrakis(trimethylsilyl)butatriene Dianion Dilithium」, *Chem. Commun.*, (5), 503-504, (2001).
2. 石井和之、小林長夫、松尾 司、田中正信、関口 章: 「Observation of the Predicted Negative Faraday A MCD Term in a Cyclobutadiene Dianion」, *J. Am. Chem. Soc.*, 123(22), 5356-5357, (2001).
3. 関口 章、田中正信、松尾 司、渡邊秀俊: 「From a Cyclobutadiene Dianion to a Cyclobutadiene: Synthesis and Structural Characterization of Tetrasilyl-Substituted Cyclobutadiene」, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(9), 1675-1677, (2001).
4. 関口 章、松尾 司、渡邊秀俊: 「Cyclobutadiene Dianion Dilithium: a New Aromatic Ring System」, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 168-169, 51-58, (2001).
5. 関口 章、松尾 司、田中正信: 「Aromaticity of the Cyclobutadiene Dianion: Structural Characteristics and Magnetic Properties」, *Organometallics*, 21(6), 1072-1076, (2002).
6. 川口博之、松尾 司: 「Binuclear Iron(II) Complex from a Linked-bis(amidinate) Ligand: Synthesis and Its Reaction with Carbon Monoxide」, *Chem. Commun.*, (9), 958-959, (2002).
7. 小室貴士、松尾 司、川口博之、巽 和行: 「Palladium Dimethylsilanedithiolato Complex: a Precursor

- for Ti-Pd and Ti-Pd₂ Heterometallic Complexes», *Chem. Commun.*, (9), 988-989, (2002).
8. 松尾 司、川口博之:「Synthesis and Structures of Ti(III) and Ti(IV) Complexes Supported by a Tridentate Aryloxy Ligand», *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, (12), 2536-2540, (2002).
 9. 川口博之、松尾 司:「Dinitrogen-Bond Cleavage in a Niobium Complex Supported by a Tridentate Aryloxy Ligand», *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(15), 2792-2794, (2002).
 10. 松尾 司、川口博之:「Synthesis and Structures of Niobium(V) Complexes Stabilized by the Linear Linked Aryloxy Trimers», *Inorg. Chem.*, 41(23), 6090-6098 (2002).
 11. G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, D. Pappusch, 関口 章、田中正信、松尾 司:「Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedrane», *J. Am. Chem. Soc.*, 124(46), 13819-13826 (2002).
 12. 小室貴士、松尾 司、川口博之、巽 和行:「Unusual Coordination Modes of Arylthiolates in Mo{⁵-SC₆H₃-2,6-(SiMe₃)₂}{⁷-SC₆H₃-2,6-(SiMe₃)₂}, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(8), 2070-2071, (2003).
 13. 小室貴士、松尾 司、川口博之、巽 和行:「Copper and Silver Complexes Containing a Novel S(SiMe₂S)₂²⁻ Ligand: Efficient Entries into Heterometallic Sulfido Clusters», *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(4), (2003).
 14. 相原秀典、松尾 司、川口博之:「Titanium N-Heterocyclic Carbene Complexes Incorporating an Imidazolium-Linked Bis(phenol) », *Chem. Commun.*, in press.
 15. 小室貴士、松尾 司、川口博之、巽 和行:「Coordination Chemistry of Silanedithiolato Ligands Derived from Cyclotrisilathiane: Synthesis and Structures of Complexes of Iron(II), Cobalt(II), Paradium(II), Copper(I), and Silver(I) », *Inorg. Chem.*, in press.

(5) 主要雑誌への研究成果発表

| Journal | Impact Factor (ISI 1999 年より) | 合計 |
|--|---------------------------------|--------|
| Angew. Chem. Int. Ed. (3報) | 7.169 | 21.507 |
| J. Am. Chem. Soc. (3報) | 5.537 | 16.611 |
| Chem. Commun. (4報) | 3.479 | 13.916 |
| Organometallics (1報) | 3.215 | 3.215 |
| Inorg. Chem. (2報) | 2.843 | 5.186 |
| J. Chem. Soc., Dalton. Trans. (1報) | 2.310 | 2.310 |
| Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements (1報) | 不明 | |
| | | 62.745 |

(ポンチ絵)

