

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)  
実施状況報告書(平成24年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	多金属反応場での二酸化炭素をC1炭素源とする物質エネルギー創成化学
研究機関・ 部局・職名	弘前大学・大学院理工学研究科・教授
氏名	岡崎 雅明

### 1. 当該年度の研究目的

資源枯渇問題と地球温暖化問題に資する手段として、二酸化炭素の資源化を挙げることができ、その鍵となるプロセスは、化学的に不活性な二酸化炭素の捕捉と還元段階にある。本年度は、多元素間協同効果に基づく活性反応場①～④の構築に取り組み、二酸化炭素など不活性小分子との反応を行う。

- ① 四鉄上で準安定化したエチニルカチオン反応場
- ② 置換活性なアレーン配位子とヒドリドを有するルテニウム三核錯体反応場
- ③ オキシド架橋チタンーロジウム多核クラスター反応場
- ④ チタン, ケイ素, 窒素からなる三元素錯体反応場

### 2. 研究の実施状況

上記の各項目に対する実施状況は下記の通りである。

#### ① 四鉄上で準安定化したエチニルカチオン反応場の構築

四鉄上に架橋配位したブロモアセチレンから臭化物イオンを銀塩で引きぬくことで、エチニルカチオン  $[CCH]^+$  の発生を行った。陽イオン性炭素中心のルイス酸性は極めて高く、アセトニトリル、イソニトリル、一酸化炭素、三級アミンの捕捉活性化に成功した。二酸化炭素との反応では、 $[CCH]^+$  が  $[CH]$  と  $[CO]$  へと変換された。また、強塩基である DBU 存在下で行うと、反応は促進され定量的に進行した。

#### ② 置換活性なアレーン配位子とヒドリドを有するルテニウム三核錯体反応場の構築

cymene を支持配位子としてもつ陽イオン性ルニウム三核錯体  $[Ru_3(\eta^6\text{-cymene})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})](PF_6)$  (1) をアセトニトリル中、加熱還流することで、 $[Ru_3(\eta^6\text{-cymene})_2(CH_3CN)_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})](PF_6)$  (2) を合成することに成功した。この錯体は極めて置換活性なアセトニトリル配位子と適度に置換活性な cymene 配位子を有することから、不活性小分子の活性化に適していると考えられる。実際、この熱反応の過程で、アセトニトリルの C-N 三重結合が活性化された生成物  $[Ru_3(\eta^6\text{-cymene})_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-CMe})(\mu_3\text{-NH})](PF_6)$  (3) が単離され、その構造を X 線構造解析により明らかにした。これまでのところ、二酸化炭素の捕捉活性化には至っていないが、1 および 2 を還元するなどして活性化し、二酸化炭素の捕捉および還元を試みていく。

#### ③ オキシド架橋チタンーロジウム多核クラスター反応場

オキシド架橋チタンーロジウム多核クラスター  $[Cp^*Ti(\mu\text{-O})_3(Rh(\text{cod}))_3]$  (4) を合成した。4 は不完全キューバン形構造をとり、かつ新酸素性の高いチタンを含むことから、酸素を含む小分子の活性化に適して

様式19 別紙1

いる。4 と一酸化炭素との反応では、不均化し、 $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\mu\text{-O})_2(\text{Rh}_2(\text{CO})_4)]_2(\mu\text{-O})$  (5)が得られ、その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。5 は2つのチタン、4つのロジウムおよび5つのオキシド酸素からなる特異な配位空間を形成し、今後、様々な条件下で二酸化炭素との反応を検討していく。4 と二酸化炭素との反応は、室温で速やかに進行し、いくつかの生成物を含む混合物を与えた。赤外吸収スペクトルでは、架橋 CO に特徴的な領域に吸収が観測され、カルボニル錯体の生成が示唆された。

④ チタン、ケイ素、窒素からなる三元素錯体反応場

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_2\{\text{NPh}(\text{SiHMe}_2)\}]$  (6)を合成し構造解析を行ったところ、Si-H 結合が  $\sigma$  配位した錯体であることがわかった。シライミン錯体への誘導の試みとして、 $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  および  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  との反応を行った。生成物については単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにし、シライミン錯体の発生が示唆された。現在、チタン、ケイ素および窒素からなる三元素錯体反応場において、元素間協同効果による二酸化炭素の可逆的捕捉と還元に取り組んでいる。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計3件
計4件	<p>Synthesis and Structure of Cubane-Type Tetrairon Clusters Possessing <math>\mu_3</math>-Isonitrile Ligands. Reductive Coupling of Two Isonitriles on Redox-Responsive Tetrairon Reaction Sites M. Okazaki, K. Suto, N. Kudo, M. Takano, F. Ozawa, <i>Organometallics</i>, <b>31</b>, 4110-4113 (2012).</p> <p>Synthesis and application of head-to-head-type styrene dimers bearing two fluoroalkyl end-groups Mari Iizuka, Shoju Fukushima, Yuki Goto, <u>Masaaki Okazaki</u>, Hideo Sawada, Masato Yoshida, <i>Colloid Polym Sci.</i>, <b>291</b>, 595-601 (2013).</p> <p>Lewis Acid Chemistry of a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster <u>Masaaki Okazaki</u>, Wataru Taniwaki, Kazuki Miyagi, Masato Takano, Satoshi Kaneko, Fumiyouki Ozawa, <i>Organometallics</i>, <b>32</b>, 1951-1957 (2013).</p>
	(掲載済み一査読無し) 計0件
	(未掲載) 計1件
	<p><math>\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}(\text{sp})</math> Bond Cleavage of Isocyanides at a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster Wataru Taniwaki, <u>Masaaki Okazaki</u>, <i>Chem. Lett.</i>, in press.</p>

様式19 別紙1

<p>会議発表 計 13 件</p>	<p>専門家向け 計 13 件 平成 24 年度 4 校学術交流会 弘前大学 (2012 年 6 月 29 日) 「四鉄に架橋配位した陽イオン性炭素種の化学」谷脇 旦、<u>岡崎雅明</u></p> <p>第 59 回有機金属化学討論会 大阪大学吹田キャンパス (2012 年 9 月 13 日～15 日) 「イソニトリルとメチンを架橋配位子としてもつキュバン型四鉄クラスターの合成と構造. イソニトリルの還元的カップリングによるアセチレンの生成」工藤 尚嗣・須藤 光世・高野 正人・小澤 文幸・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>平成 24 年度化学系学協会東北大会 秋田大学手形キャンパス (2012 年 9 月 15 日～16 日) 四鉄骨格への架橋配位によるエチニルカチオンの安定化とその性質 谷脇 旦・<u>岡崎雅明</u></p> <p>錯体化学会第 6 2 回討論会ミニシンポジウム 富山大学五福キャンパス (2012 年 9 月 21 日) 「Transformation of C1 Resources to Valuable Compounds on Redox-Responsive Tetrairon Cores」<u>Masaaki Okazaki</u> (招待講演)</p> <p>錯体化学会第 6 2 回討論会 富山大学五福キャンパス (2012 年 9 月 21 日～23 日) 「ヒドリド配位子を有する三核ルテニウムアレーン錯体の合成と反応性」塚原 侑平、<u>岡崎 雅明</u></p> <p>錯体化学会第 6 2 回討論会 富山大学五福キャンパス (2012 年 9 月 21 日～23 日) 「四鉄に架橋配位したハロアセチレンから誘導されるエチニルカチオンの反応性」西谷 允一・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>第 2 回 GSJ 化学フェスタ 2012 東京工業大学 大岡山キャンパス (2012 年 10 月 14 日～17 日) 「四鉄に架橋配位したハロアセチレンから誘導されるエチニルカチオンの反応性」西谷 允一・宮城 一貴・小澤 文幸・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>第 2 回 GSJ 化学フェスタ 2012 東京工業大学 大岡山キャンパス (2012 年 10 月 14 日～17 日) 「四鉄への架橋配位により安定化された高活性化学種エチニルカチオンの発生と反応性」谷脇 旦・宮城 一貴・小澤 文幸・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>第 2 回 GSJ 化学フェスタ 2012 東京工業大学 大岡山キャンパス (2012 年 10 月 14 日～17 日) 「イソニトリルを架橋配位子としてもつ四鉄クラスターの合成とイソニトリルの還元的カップリング」工藤 尚嗣・須藤 光世・高野 正人・小澤 文幸・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>日本化学会第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013 年 3 月 22 日～25 日) 「四鉄に架橋配位したエチニルカチオンによる三級アミンの炭素-水素結合活性</p>
------------------------	--

様式19 別紙1

	<p>化」西谷 允一・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>日本化学会第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013 年 3 月 22 日～25 日)「四鉄に架橋配位したエチニルカチオンによるイソシアニドの活性化」谷脇 旦・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>日本化学会第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013 年 3 月 22 日～25 日)「アセチレンとイソニトリルを架橋配位子としてもつバタフライ型四鉄クラスターの物性と反応性」工藤 尚嗣・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>日本化学会第 93 春季年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013 年 3 月 22 日～25 日)「三核ルテニウムアレーン錯体と二電子供与配位子との配位子置換反応」塚原 侑平・<u>岡崎 雅明</u></p> <p>一般向け 計 0 件</p>
<p>図 書</p> <p>計 0 件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Web ページ (URL)</p>	<p>弘前大学大学院理工学研究科岡崎研究室ホームページ <a href="http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/okazaki/index.html">http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/okazaki/index.html</a> 最先端次世代研究開発支援プログラム専用ホームページ <a href="http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/index.html">http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~inorglab/index.html</a></p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>2012 年 8 月 8 日弘前大学オープンキャンパスにおける模擬講義 「未来を拓く有機金属化学～最近のノーベル化学賞の話題を中心に～」 2012 年 10 月 28 日弘前大学総合文化祭サイエンスの招待 「X 線を使って分子の形を見てみよう」 2012 年 11 月 9 日弘前大学ドリーム講座(青森県立青森南高等学校) 「有機化学と無機化学の間でのもの創り</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載 計 0 件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	116,000,000	57,356,000	34,128,000	24,516,000	0
間接経費	34,800,000	17,206,800	10,238,400	7,354,800	0
合計	150,800,000	74,562,800	44,366,400	31,870,800	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	6,309,998	34,128,000	0	40,437,998	33,662,223	6,775,775	0
間接経費	5,199,027	10,238,400	0	15,437,427	8,725,802	6,711,625	0
合計	11,509,025	44,366,400	0	55,875,425	42,388,025	13,487,400	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	26,007,847	グローブボックスシステム, 実験用試薬等
旅費	903,870	国内旅費(錯体化学会第62回討論会参加等)
謝金・人件費等	5,078,237	研究機関研究員(非常勤職員)人件費
その他	1,672,269	機器修理費, 学内共同利用機器使用料等
直接経費計	33,662,223	
間接経費計	8,725,802	
合計	42,388,025	

## 4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
ガラスチューブオー ブン	柴田 回転加熱 型	1	747,600	747,600	2012/7/10	弘前大学
グローブボックスシ ステム	MBRAUN社製 UNILAB(1200/78	1	8,190,000	8,190,000	2012/11/16	弘前大学
直接導入プローブ	日本電子(株) MS-62050DIP	1	1,400,000	1,400,000	2012/12/26	弘前大学
リサイクル分取クロ マトグラフィー	日本分析工業(株) LC-9130NEXT	1	5,074,650	5,074,650	2013/3/27	弘前大学