

**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25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対する手段として、二酸化炭素など未活用分子の資源化を挙げる事ができる。本研究では、二酸化炭素など未活用分子の捕捉活性化および還元に至る反応場の開発に取り組む。本年度は、昨年度までの研究成果を踏まえて、遷移金属および高周期典型元素を中心として構成され多元素間協同効果に基づく新規反応場の構築に取り組み、不活性な未活用炭素資源の捕捉活性化および化学修飾反応に取り組む。

- ① 四鉄上で淮安定化されたエチニルカチオン反応場の構築と小分子活性化
- ② 前周期遷移金属を構成元素とする元素相乗系反応場の構築と小分子活性化
- ③ 置換活性なアレーン配位子を有する複核8族錯体の構築と小分子活性化

### 2. 研究の実施状況

① 昨年度に引き続き、四鉄へ配位したエチニルカチオンを用いて、CO<sub>2</sub> 雰囲気下、アセトニトリル中、DBU との反応を検討した。反応混合物を分析したところ、エチニルカチオン部位が CH と CO へと変換された化合物と、溶媒のアセトニトリルがアミドへと変換され四鉄骨格に導入された化合物が得られた。CO<sub>2</sub> は脱水・脱酸素カラムを通してのもの、酸素源が二酸化炭素であるという明確な実験結果は得られていない。ケイ素化合物との反応では、Si-E (E = H, Cl, O)結合の切断に成功した。ジシロキサンについては、Si-O 結合の切断を伴い、触媒的にフルオロシランへと変換することに成功した。アルキンとの反応では、アルキン三重結合への *sp*<sup>3</sup> C-H 結合付加生成物の構造解析に成功した。いずれの反応も、基質がエチニルカチオンに配位することで、開始すると理解される。

② シライミンを配位子としてもつ電子欠損型(14e)チタン錯体の合成に初めて成功し、その構造を X 線解析により明らかにした。この錯体は、ケトン、ニトリル、CO、アルキン、CO<sub>2</sub> および硫黄と室温で瞬時に反応することがわかった。CO<sub>2</sub> との反応では、チタン、酸素、ケイ素およびチタンからなる四員環が生成した。発生する CO の触媒反応への取り込みなど、更なる発展が期待できる。

③ 昨年度の研究をさらに発展させ、[Ru<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-cymene)<sub>2</sub>(μ-H)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>) (1)の熱反応において、アセトニトリルの炭素-窒素三重結合が活性化された錯体[Ru<sub>3</sub>(η<sup>6</sup>-cymene)<sub>3</sub>(μ-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CMe)(μ<sub>3</sub>-NH)](PF<sub>6</sub>) (2)が生成することを見出した。この反応は不均化プロセスを含み収率が低いことから、機構解明と条件の再検討により、今後、2 の収率向上に取り組む、CO<sub>2</sub> の活性化に最適な反応場を構築につなげていく。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計2件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計1件 C(sp<sup>3</sup>)-N(sp) 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>, <b>42</b>, 807-809 (2013). (Editor's Choice)</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計0件</p> <p>(未掲載) 計1件 Synthesis and Structure of an <math>\eta^2</math>-Silanimine-Coordinated Half-Sandwich-Type Titanium Complex <u>Masaaki Okazaki</u>, Shoya Ebina, <i>Chem. Lett.</i>, in press.</p>
<p>会議発表 計18件</p>	<p>専門家向け 計17件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Lewis Acid Chemistry of an Ethynyl Cation Semi-Stabilized by a Tetrairon Core, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan) (Invited Lecture).</li> <li>2. Semi-Stabilized [CCH]<sup>+</sup> subunit on the tetrairon core. Its reactivity toward acetonitrile and isonitriles as Lewis acid, Wataru Taniwaki, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</li> <li>3. Synthesis, structure, and reactivity of (<math>\eta^5</math>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)TiCl<sub>2</sub>(NRSiMe<sub>2</sub>H) (R = CMe<sub>3</sub>, Ph). Transient formation of silanimine-coordinated complexes, Shoya Ebina, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</li> <li>4. Synthesis, structure, and reactivity of oxido-bridged titanium-rhodium polynuclear clusters, Tetsuaki Oguro, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</li> <li>5. Thermolysis of [Ru<sub>3</sub>(cymene)<sub>3</sub>(<math>\mu</math>-H)<sub>3</sub>(<math>\mu_3</math>-O)](PF<sub>6</sub>) in acetonitrile. Characterization of the products, Satoshi Kaneko, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</li> <li>6. Synthesis and property of tetranuclear mixed-metal clusters [Ru<sub>3</sub>(cymene)<sub>3</sub>Ag(L)(<math>\mu</math>-H)<sub>3</sub>(<math>\mu_3</math>-O)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (L = two-electron donor), Yukiko Kato, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</li> <li>7. Structural changes of tetrairon cores possessing two isonitriles as bridging ligands. Reactivity of these clusters, Naotsugu Kudo, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</li> <li>8. Activation of tertiary amines and dialkyl ether at a cationic [CCH] subunit on the tetrairon core, Masakazu Nishiya, <u>Masaaki Okazaki</u>, International Symposium for the 70<sup>th</sup> Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 28<sup>th</sup>-30<sup>th</sup>, September 2013, Tohoku University, Sendai (Japan).</li> <li>9. Lewis acid chemistry of the cationic [CCH] subunit on the butterfly-type tetrairon core. Activation of small molecules, <u>Masaaki Okazaki</u>, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>-7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</li> <li>10. Activation of organic silicon compounds using semi-stabilized [CCH]<sup>+</sup> subunit on the tetrairon core, Wataru Taniwaki, <u>Masaaki Okazaki</u>, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>-7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</li> <li>11. Reactivities of the tetrairon cluster possessing two isonitrile ligands. Crystal structure of the products, Naotsugu Kudo, <u>Masaaki Okazaki</u>, Masaaki Okazaki, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>-7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</li> <li>12. Synthesis, property, and structure of the four-membered-ring Ti-N-Si-Cl complex, Shoya Ebina, <u>Masaaki Okazaki</u>, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>-7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</li> <li>13. Carbon-oxygen bond activation of dialkyl ether by a cationic [CCH] subunit on the tetrairon core, Masakazu Nishiya, <u>Masaaki Okazaki</u>, 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), 4<sup>th</sup>-7<sup>th</sup>, November 2013, International Convention Center, Jeju, Korea.</li> </ol>

様式19 別紙1

	<p>14. Synthesis, Structure, and Property of Half-Sandwich-Type Silanimine Titanium Complex. Activation of Small Molecules Such as Carbon Dioxide, <u>Masaaki Okazaki</u>, Institute for Chemical Research International Symposium 2014 (ICRIS'14), March 10-12, 2014, Kyoto University, Uji (Japan).</p> <p>15. 電子欠損型シラミン配位チタン錯体の合成、構造および反応性、蝦名祥哉、<u>岡崎雅明</u>、日本化学会第94春年会、名古屋大学東山キャンパス、2014年3月27日～3月30日</p> <p>16. 四鉄に架橋配位した陽イオン性[CCH]部位によるSi-E結合(E = H, Cl, O)の活性化、谷脇旦、<u>岡崎雅明</u>、日本化学会第94春年会、名古屋大学東山キャンパス、2014年3月27日～3月30日</p> <p>17. 四鉄に準安定化された陽イオン性[CCH]ユニットによる1-ヘキシンの活性化、野宮一志、<u>岡崎雅明</u>、日本化学会第94春年会、名古屋大学東山キャンパス、2014年3月27日～3月30日</p> <p>一般向け 計1件 多金属反応場での二酸化炭素をC1炭素資源とする物質エネルギー創成化学、<u>岡崎雅明</u> 最先端研究開発支援プログラム FIRST シンポジウム「科学技術が拓く2030年」へのシナリオ、2014年2月28日～3月1日)、ベルサール新宿グランド</p>
<p>図書 計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状況 計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (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></p> <p>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>1. 弘前大学ドリーム講座、有機化学と無機化学の間のものでづくり、平成25年8月2日、高校生37名 2. 弘前大学総合文化祭「楽しい科学・サイエンスへの招待」、X線を使って分子の形を見よう、平成25年10月27日、小学生、中学生、高校生、大学生、教員、一般の方、計30名</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

下記論文が、日本化学会速報誌、*Chemistry Letters*にて Editor' s Choice に選出。

C(sp<sup>3</sup>)-N(sp) Bond Cleavage of Isocyanides at a Cationic [CCH] Subunit in a Bisdisphenoidal Eight-Atom Tetrairon-Tetracarbon Cluster, Wataru Taniwaki, Masaaki Okazaki, *Chem. Lett.*, **42**, 807-809 (2013).

## 実施状況報告書(平成25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	91,484,000	24,516,000	0	0
間接経費	34,800,000	27,445,200	7,354,800	0	0
合計	150,800,000	118,929,200	31,870,800	0	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	6,775,775	24,516,000	0	31,291,775	31,291,775	0	0
間接経費	6,711,625	7,354,800	0	14,066,425	14,066,425	0	0
合計	13,487,400	31,870,800	0	45,358,200	45,358,200	0	0

## 3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	28,236,066	シングル四重極型質量分析計、試薬等
旅費	1,156,090	研究成果発表旅費(韓国济州)等
謝金・人件費等	182,125	研究補助員謝金
その他	1,717,494	実験装置修理、英文校正等
直接経費計	31,291,775	
間接経費計	14,066,425	
合計	45,358,200	

## 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
窒素ガス発生装置	N2SUPPLIER Model 30F	1	1,848,000	1,848,000	2013/10/30	弘前大学
シングル四重極型 質量分析計	米国Waters社製 SQD2	1	9,240,000	9,240,000	2013/10/31	弘前大学
ハンドヘルド電気化 学アナライザー	ALSモデル1200B	1	652,050	652,050	2014/2/6	弘前大学