

## 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23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

本研究では、資源枯渇問題と地球温暖化問題を解決する手段として、多金属反応場において、二酸化炭素など不活性 C1 化合物の資源化を試みる。資源の乏しい我が国の現状をふまえて、金属としては、できるだけクラーク数の大きい、容易に入手可能な鉄などの金属を用いることとする。本年度は二酸化炭素など不活性 C1 化合物の捕捉活性を行う上で、最適な反応場を見積り、構築することとした。また、不均一系金属触媒反応は、平坦な金属表面ではなく、段差のある面で進行するとされている。本研究では、段差のある金属反応場のモデルとして、バタフライ型および四面体型四鉄クラスターを取り上げ、C1 化合物である一酸化炭素の分子変換反応について検討した。

### 2. 研究の実施状況

#### ● 二酸化炭素など不活性 C1 化合物の捕捉と活性化のための多金属反応場の構築

当初の計画では、元素戦略的な観点から、クラーク数の大きい鉄あるいはチタンを用いて、反応場の構築に取り組む予定であったが、その取り扱いに必要不可欠な設備であるグローブボックスシステムの導入が遅れたため、予定を変更し、鉄と同族で取り扱いが容易なルテニウムを用いて研究をスタートした。その結果、置換活性なアレーン配位子とヒドリド配位子をもつ、三核および四核ルテニウムクラスターの合成に成功した。また、三核クラスターへ銀フラグメントの導入に成功し、これを原料に用いることで、脱塩反応により、異種金属四核クラスターの合成が可能となった。また、アレーン部位は酸化剤あるいは還元剤を添加することで、その置換活性が向上することが明らかとなった。現在、これらの多金属化合物と二酸化炭素など不活性 C1 化合物との反応および鉄系への拡張を検討している。

#### ● バタフライ型四鉄反応場における炭化水素化合物の変換反応

酸化還元に応答して動的挙動を示す四面体およびバタフライ型四鉄反応場において、一酸化炭素をアセチレンへ、アセチレンをブロモアセチレンを介してイソニトリルへ、イソニトリルをアセチレンへとそれぞれ変換することに成功した(図1)。これは、均一系金属錯体上において、一段階でイソニトリルを無置換アセチレンへと変換することに成功した初めての例である。二酸化炭素を還元し、一酸化炭素へと変換する反応は報告されていることから、これらの反応を用いることで、二酸化炭素の化学修飾反応の開発が期待できる。

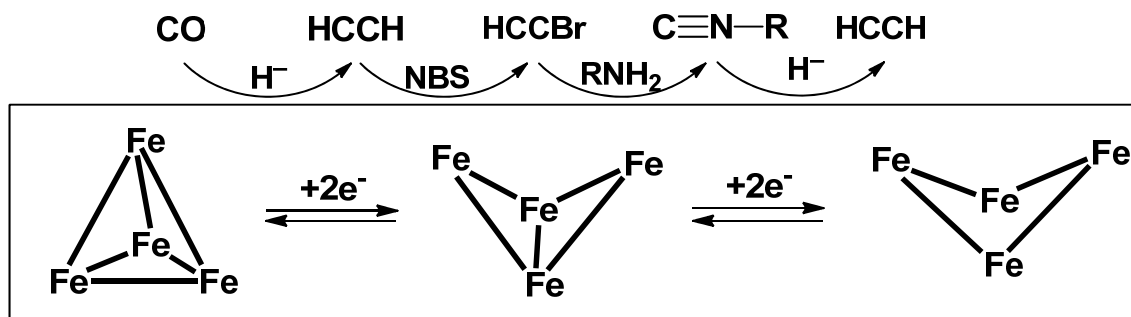


図1. 四鉄反応場におけるC1化合物の物質変換反応

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計3件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計1件 Reactions of Bromoacetylene with Primary Amine on Butterfly-type Tetrairon Core to Give Isonitrile and Methyne through Oxidation and Deprotonation, <u>M. Okazaki</u>, Takahiro Tsuchimoto, Yuki Nakazawa, Fumiyuki Ozawa, <i>Organometallics</i>, <b>2011</b>, 30, 3487-3489.</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計1件 Oxidative addition of Boron-Fluorine Bonds toward Transition Metals, <u>M. Okazaki</u>, <i>Organometallic News</i>, <b>2012</b>, 1, 27.</p> <p>(未掲載) 計1件 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, <u>M. Okazaki</u>, K. Suto, N. Kudo, M. Takano, F. Ozawa, <i>Organometallics</i>, <b>2012</b>, in press.</p>
<p>会議発表 計5件</p>	<p>専門家向け 計5件</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. アミノアセチレンを架橋配位子としてもつ四鉄クラスターの合成と反応性 中澤勇貴, <u>岡崎雅明</u>, 第61回錯体化学討論会, 岡山理科大学, 2011年9月17日~19日.</li> <li>2. ピラジンにより配位安定化されたエチニルカチオンを架橋配位子としてもつ四鉄クラスターの合成, 構造, 反応性 谷脇 旦, <u>岡崎雅明</u>, 第61回錯体化学討論会, 岡山理科大学, 2011年9月17日~19日.</li> <li>3. Transformation of Carbon monoxide to Isocyanide on the Redox-Responsive Tetrairon Core <u>Masaaki Okazaki</u>, Takahiro Tsuchimoto, Yuki Nakazawa, Masato Takano, Fumiyuki Ozawa, OMCOS 16, 24-28 July 2011, Shanghai (China).</li> <li>4. 四鉄に架橋配位した非平面形カルボカチオンによるアセトニトリルの活性化と生成物の構造 谷脇 旦, 西谷允一, 宮城一貴, 小澤文幸, <u>岡崎雅明</u>, 日本化学会第92春季年会, 慶応義塾大学, 2012年3月25日~28日.</li> <li>5. 四鉄骨格上でのアセチレン炭素の段階的塩素化および臭素化 松倉祐介, 後藤美沙子, 塚原侑平, <u>岡崎雅明</u>, 日本化学会第92春季年会, 慶応義塾大学, 2012年3月25日~28日.</li> </ol> <p>一般向け 計0件</p>

様式19 別紙1

図書 計0件	
産業財産権 出願・取得状 況 計0件	(取得済み) 計0件  (出願中) 計0件
Webページ (URL)	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>
国民との科 学・技術対話 の実施状況	2011年8月9日 弘前大学オープンキャンパスにおける模擬講義「有機と無機の中の化学」 2011年10月19日 秋田県立能代高等学校 模擬講義「有機と無機の間でのものづくり」 2011年10月23日 弘前大学総合文化祭におけるサイエンスの招待「X線により化合物の構造を見る」(体験学習)
新聞・一般雑 誌等掲載 計0件	
その他	

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

## 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	0	58,644,000	0
間接経費	34,800,000	17,206,800	0	17,593,200	0
合計	150,800,000	74,562,800	0	76,237,200	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	56,976,365	0	0	56,976,365	50,666,367	6,309,998	0
間接経費	16,996,800	0	0	16,996,800	11,797,773	5,199,027	0
合計	73,973,165	0	0	73,973,165	62,464,140	11,509,025	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	47,216,249	フーリエ変換赤外分光々度計、単結晶X線構造解析装置 等
旅費	552,310	研究成果発表旅費(中国上海)等
謝金・人件費等	2,493,691	研究員人件費、研究補助員謝金
その他	404,117	実験装置修理、宅配料 等
直接経費計	50,666,367	
間接経費計	11,797,773	
合計	62,464,140	

## 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
フーリエ変換赤外 分光々度計	日本分光FT/IR- 4100ST	1	1667400	1,667,400	2011/7/19	弘前大学
単結晶X線構造解 析装置	R-AXIS RAPID II /S-HUC	1	17,850,000	17,850,000	2011/11/10	弘前大学
ロータリーエバポ レーター	EYELA N-1200AV	1	518,574	518,574	2012/1/10	弘前大学
超低温フリーザー	三洋MDF-193	1	672,000	672,000	2012/1/20	弘前大学
グローブボックスシ ステム	UNILAV (1200/780)	1	8,190,000	8,190,000	2012/1/25	弘前大学
紫外可視分光光度 計	島津製作所 UV-1800	1	871,500	871,500	2012/2/14	弘前大学
水素ガス発生装置	OPGU-2199S	1	598,500	598,500	2012/2/27	弘前大学
ガスクロマトグラフ	島津製作所 GC-8AIF	1	885,150	885,150	2012/2/29	弘前大学