

Prof. Karsten Meyer 研究室での滞在研究

-小分子活性化を可能とする遷移金属錯体の創製-

工学研究科 物質科学部門 准教授 有川 康弘
(派遣期間：平成24年 3月28日～平成24年 6月26日)

私は、フリードリヒ・アレクサンダー大学エアランゲン=ニュルンベルク(ドイツ)Karsten Meyer 教授の研究室にて、「小分子活性化を可能とする遷移金属錯体の創製」という課題で研究を行いました。約3ヶ月と短い期間ではありましたが、海外での研究生活を体験することができ、非常に有意義でした。その概要について報告します。

1. 滞在研究機関の紹介

フリードリヒ・アレクサンダー大学エアランゲン=ニュルンベルクは、フランクフルトの南東またはミュンヘンの北、どちらも約200 km離れたエアランゲンとニュルンベルクに位置する州立大学です。創立約270年で、バイエルン州において2番目に大きな大学です。私の滞在した研究室は、エアランゲンにありました。エアランゲンは、ホワイトカラーと学生の街で、街のいたるところにキャンパスがあり、また世界的な電気総合メーカーである Siemens の関連工場や事務所があることで有名です。

私が訪問した Karsten Meyer 教授は新進気鋭の研究者で、小分子(二酸化炭素分子や窒素分子など)の活性化を目的に、遷移金属錯体の合成を行い、その反応性の研究を精力的に行っています。中でも、ウラン錯体の研究で先駆的な研究を行っています。



図1 筆者と Karsten Meyer 教授

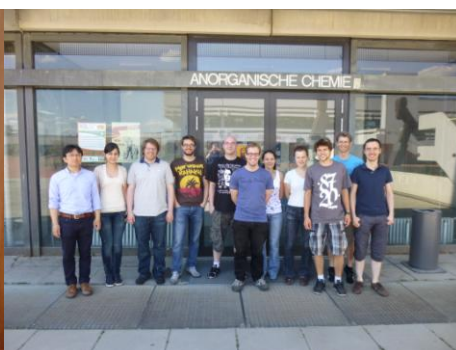


図2 研究室の学生達



図3 無機化学棟

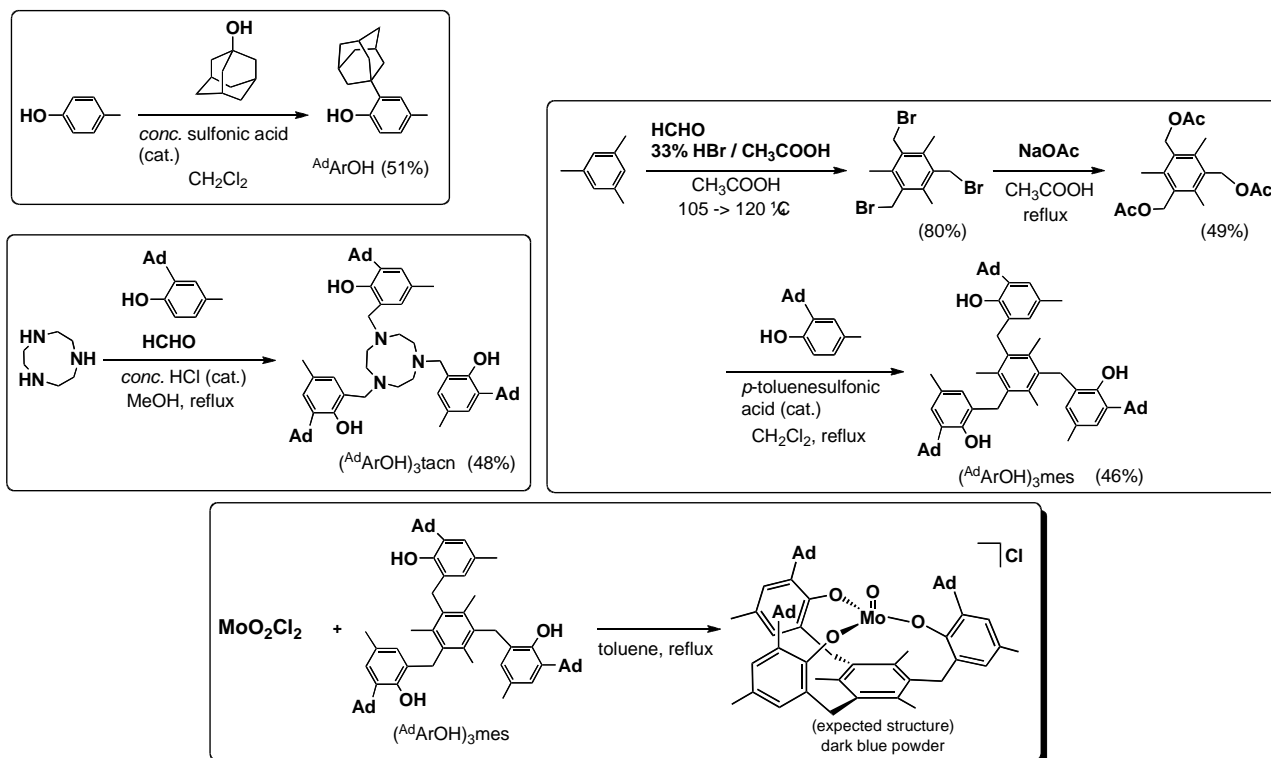
2. 研究内容と成果

・安定な小分子を活性化させる錯体合成において重要なことは、金属イオンに結合している配位子と呼ばれる有機物のデザインです。私は、Meyer 研究室で錯体合成に成功している、トリアザシクロノナン(tacn)またはメシチレン(mes)を骨格に有するフェノール型三座配位子の合成に取り組みました。金属周りの立体を制御することを期待し、フェノール部位の置換基に嵩高いアダマンチル(Ad)基を導入しました。目的とする2種類の配位子($(^{\text{Ad}}\text{ArOH})_3\text{tacn}$, $(^{\text{Ad}}\text{ArOH})_3\text{mes}$)の合成に成功しました。

その後、これらの配位子を用いてモリブデン(Mo)錯体の合成に取り組みました。いくつかの低原子価のモリブデン(Mo)錯体は、不活性分子である窒素分子を活性化することが知られています。しかし、これらのモリブデン(Mo)錯体は、空気や水に対して不安定であることが多いため、不活性ガス雰囲気下で合成が行えるグローブボックスを使って実験を行いました。

クロリドモリブデン錯体($\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$, $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$)、ニトリドモリブデン(VI)錯体($\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, $\text{N}\equiv\text{MoCl}_3$)、アミドモリブデン(IV)錯体($\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$)やジオキシドモリブデン(VI)錯体($\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dmf})_2$, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$)を出発原料とし、合成した配位子との反応を行いました。いずれの反応も、未反応または同定できない生成物が得られるのみでしたが、 MoO_2Cl_2 との反応では、目的錯体と思われる濃青色粉末が得られました。 ^1H NMR スペクトルを測定したところ、フェノールの OH プロトンが消失しており、配位子のシグナルのシフトも観測されました。単結晶 X 線構造解析による構造の決定を試みましたが、生成物の溶解性が悪く、構造決定には至りませんでした。

また、鉄(III)錯体($\text{Fe}(\text{acac})_3$)やジルコニウム(IV)錯体($\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$)との反応も行いましたが、未反応あるいは不溶性の生成物が得られるのみでした。



• Design of ligands, which mean ions or molecules that binds to metal atoms, is essential for the syntheses of metal complexes capable of activating stable small molecules. The tridentate phenol ligands based on a triazacyclononane (tacn) or a mesitylene (mes) framework, which have been prepared by Meyer's group, were selected. Adamantyl (Ad) groups on the phenol ligands were introduced to control the coordination sites around the metal center sterically, and I succeeded in synthesizing two phenol-type ligands ($(^{\text{Ad}}\text{ArOH})_3\text{tacn}$, $(^{\text{Ad}}\text{ArOH})_3\text{mes}$).

Then, I tried to prepare molybdenum (Mo) complexes having one of the phenol-type ligands. A number of the low valent molybdenum complexes have reported to be able to activate stable dinitrogen molecule. However, since these molybdenum complexes are often sensitive to air and water, for the syntheses I used the glovebox which allow one to manipulate under inert dry atmosphere.

Reactions of both phenol-type ligands with chlorido molybdenum ($\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$, $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$), nitrido molybdenum(VI) ($\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{O}^t\text{Bu})_3$, $\text{N}\equiv\text{MoCl}_3$), amido molybdenum(IV) ($\text{Mo}(\text{NMe}_2)_4$), and dioxido molybdenum(VI) ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dmf})_2$, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) were carried out to afford unreacted or uncharacterized products. But treatment of MoO_2Cl_2 with the $(^{\text{Ad}}\text{ArOH})_3\text{mes}$ ligand resulted in a dark blue powder. The ^1H NMR spectrum shows that the disappearance of the OH proton signals and the shift of other signals in the phenol-type ligand. Unfortunately, the low solubility of the product made it difficult to determine the structure by single-crystal X-ray diffraction analysis.

Moreover, reactions with an iron(III) complex ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) and a zirconium(VI) complex ($\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$) gave rise to unreacted or undissolved products.

3. 今後の展望と感想

単結晶 X 線構造解析による構造決定には至りませんでした。目的とするモリブデン錯体を単離することに成功しました。小分子を活性化させるには、さらに還元などを行うことが必要だと思われます。約3ヶ月と短い期間でしたが、グローブボックスを用いた合成テクニックを学べたことは、非常に有意義でした。また、海外（ドイツ）での合成実験に対する考え方や進め方を学ぶことができたと思います。さらに、博士論文の公聴会や著名な先生のセミナーなどを聞くことができ、貴重な体験をすることができました。