



## 分子活性化への道を拓く

## 川口 博之 研究室～化学専攻



川口 博之 教授

錯体とは、金属原子に配位子が配位結合した化合物である。錯体は配位する分子やイオンによって反応性が大きく変わり、特徴的な反応を起こす錯体も数多く存在する。

川口研究室では、通常環境では起こらない反応を実現させるための方法の探求を行っており、中でもヒドリド錯体を用いた不活性分子の活性化に注目している。本稿では川口先生が今まで行ってきたさまざまな研究の中でも、窒素分子と一酸化炭素分子の活性化にスポットを当てて紹介していく。



## フェノラートなどを用いた配位子設計

川口先生は錯体化学について研究している。錯体とは、中心金属と呼ばれる金属イオンに分子やイオンが配位した化合物であり、金属イオンに配位した分子やイオンを配位子という。先生は、さまざまな錯体を合成してその反応性を調べる研究を行っている。中心金属の種類は限られているものの、さまざまな種類の物質を配位子として用いることができるため、配位子を設計することが錯体の合成において重要となる。

まず、先生がどのように配位子の設計を行っているかについて紹介する。中心金属と一個所しか配位結合しない配位子を単座配位子といい、中心金属と複数個所で配位結合できる配位子を多座配位子という。先生は、いくつかの単座配位子を結合させて構成した多座配位子を研究に用いている。単座配位子を結合させるときには、単座配位子の性質や、単座配位子同士を何個結合させるか、どの部分で結合させるかなどが重要になる。

先生は、さまざまな誘導体への変換が容易なフェノラート(図1)を配位子の基本骨格として用いている。その理由は主に三つ挙げられる。一つ目は、フェノラート同士は、ホルムアルデヒドを加えることで結合させることだ。この反応は、フェノラート同士が結合する場所や、結合する個数を制御できるため、さまざまな配位子を容易に作り出すことができる。

二つ目は、フェノラートはプロトンが離脱したヒドロキシ基の部分のみで中心金属と配位することだ。一つのヒドロキシ基からは二つの電子しか中心金属に与えられないため、中心金属にとっては、反応させる物質から電子を受け取る余裕が確保できるといえる。また、配位子との結合に占める空間が少ないため、中心金属付近は大きなスペースが空いた状態になる。よって、反応させたい物質が容易に中心金属に近づくことができるので、反応しやすい状態を作り出せる。

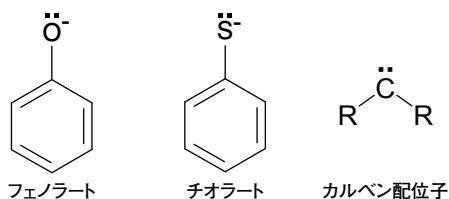


図1 よく使われる配位子

三つ目は、フェノラートは複数結合させることで金属に与える電子の個数を調整できることだ。一つのフェノラートは中心金属に配位結合するときに二つの電子を与える。例えば、フェノラートを三つ結合させる構造を考える。この構造は、最大六つの電子を中心金属に与えられる。このように、中心金属の電子状態を変えることで、錯体の反応性を制御することができる。

先生は、フェノラートの他にも図1に示したチオラートやカルベンという化合物も配位子の骨格として用いている。チオラートは、フェノラートの酸素原子が硫黄原子に置き換わった有機化合物である。一般的に、配位子としてフェノラートを使う場合、酸化数の大きい金属と配位結合させるのに用いる。それに対して、チオラートを配位子として使う場合は酸化数の小さい金属と配位結合させるのに用いる。

また、カルベン配位子もチオラートと同様に、酸化数の小さい金属と配位結合させるのに用いる。ここで用いるカルベン配位子は一重項カルベンといわれるものであり、カルベン配位子も中心金属に配位結合するときに電子を二つ与えることができる。チオラートは負の電荷をもつものに対して、カルベン配位子は電気的に中性なので、チオラートと結合させて分子全体の電荷を調整することで錯体の特性を調整することができる。

さらに、フェノラートやチオラート、カルベン配位子の組み合わせのように、性質の異なるさまざまな単座配位子を組み合わせた多座配位子をハイブリッド配位子という。違う種類の配位原子を

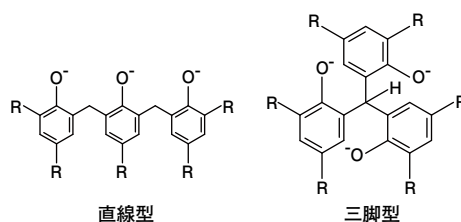


図2 フェノラートの配置

もつ配位子を組み合わせるにより、電子状態が多様に変化する中心金属を安定化でき、柔軟な配位子を作り出すことができる。その上、これらの配位子は置換基を付け加えることで、配位子の電子状態や中心金属周辺の立体環境を制御することができる。

配位子設計では、設計に用いる単座配位子の種類を変えるだけでなく、単座配位子の配置を変えることもある。例えば、フェノラートを三つ結合させる配置として、図2のような直線型と三脚型が考えられる。どちらも三つのフェノラートを結合した化合物なのだが、直線型は三脚型に比べて、配位子として用いたときに中心金属が還元されやすくなる。このことから、単座配位子の配置を変えることでも、反応性を制御できるといえる。

このようにして、先生は求める反応に合った配位子を何種類か作りだしている。さらに、それらの配位子と中心金属を組み合わせることで、新たな錯体も数多く生み出している。先生は、新たな錯体を作りだすことにより、新たな反応を発見しようとしているのだ。



## ヒドリド錯体を用いた窒素活性化

川口先生は、さまざまな錯体について研究しているが、特にヒドリド錯体の研究を重視している。ヒドリドとは、水素化物イオン  $H^-$  のことであり、ヒドリド錯体とは、ヒドリドが金属に配位結合している錯体を指す。また、ヒドリドを中心金属に配位結合させる際に用いる試薬のことをヒドリド試薬という。先生は、ヒドリド試薬として、 $MBHEt_3$  ( $M = Li, Na, K$ ) をよく用いている。

ヒドリド配位子を複数もつ金属錯体には、ヒドリド配位子同士が結合し、水素分子として中心金属から離れることが多いという特徴がある。ヒド

リド配位子が水素分子として脱離すると、中心金属に二個の電子を残すので中心金属は還元され、結合しているヒドリド配位子の数が二つ減ることになる。すなわち、反応する物質が中心金属に近づける場所を空けるのと同時に、反応に利用できる電子が供給される。これにより、中心金属の反応性が高まり、反応性に乏しい分子とも反応するようになる。

このように、本来反応しないはずの物質を何らかの手段によって反応させることを活性化といい、先生は反応性に乏しい分子を活性化させるこ

とで、新たな反応を見つけ出そうとしている。先生は、反応性に乏しい分子の中でも代表的である窒素分子の活性化について研究を行っている。

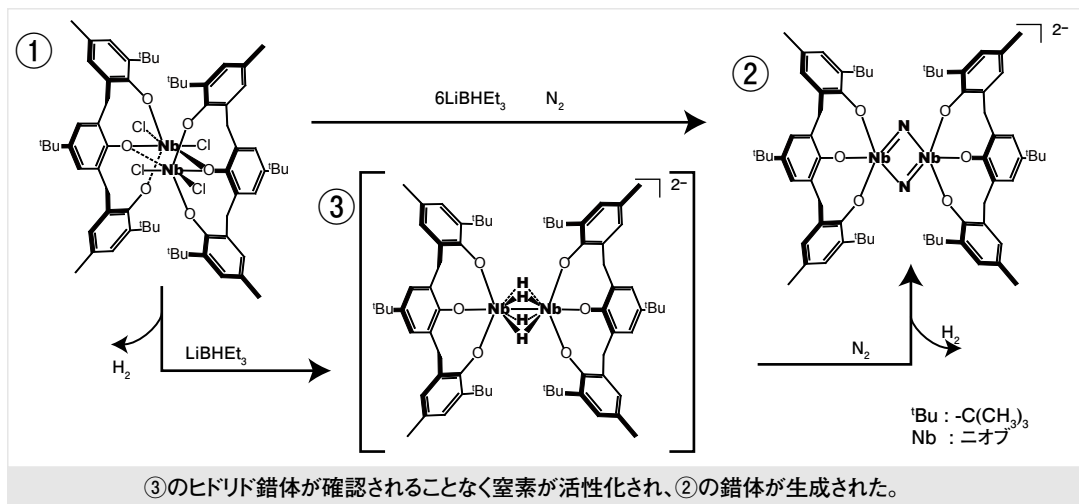
先生は、ヒドリド試薬と図3の①の錯体を用いることによって、窒素分子を活性化させることに成功した。まず、先生は①の錯体を合成した。それを用いて③のヒドリド錯体を合成しようと、①の錯体にヒドリド試薬と窒素を加えた。すると、③のヒドリド錯体は見つからず、その代わりに窒素分子が活性化された②の錯体が生成していることがわかった。

ただし、この結果からは、③のヒドリド錯体の生成を確認できなかったため、ヒドリド錯体が反応に関与していることは示せなかった。そこで先生は、窒素活性化にヒドリド錯体が関与するのか確かめるため、中心金属であるニオブを、ヒドリドが関与しない還元剤で還元することによって窒

素が活性化されるか実験を行った。

①の錯体に強力な還元剤と窒素を加えて反応させると窒素分子の活性化は進行せず、配位子が変形してしまった。単に電子を与えてニオブを還元させても反応が進行しないことから、先生は反応経路の途中にヒドリド錯体が何らかの形で関与していると予想した。

先生は、この予想が正しいことを確かめるために、再度③のようなヒドリド錯体の合成に取り組んだ。しかし、さまざまな方法を試してみても③にあたるヒドリド錯体が生成することは確認できなかった。先生は、③のヒドリド錯体が単離できない原因はヒドリド配位子が容易に中心金属から脱離するためであると考えた。そこで、フェノレート配位子の配置を変えることで中心金属が還元されにくい状態にすれば、ヒドリド配位子の脱離が抑制されるので、③のよ



配位子を直線型から三脚型へ変更

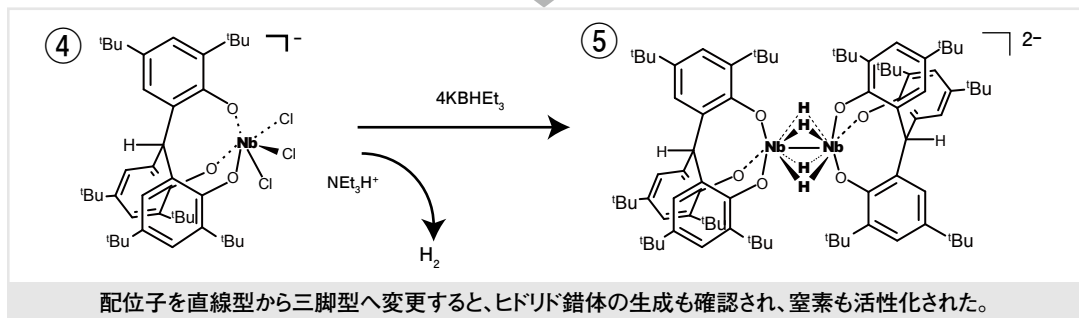


図3 ヒドリド錯体による窒素活性化

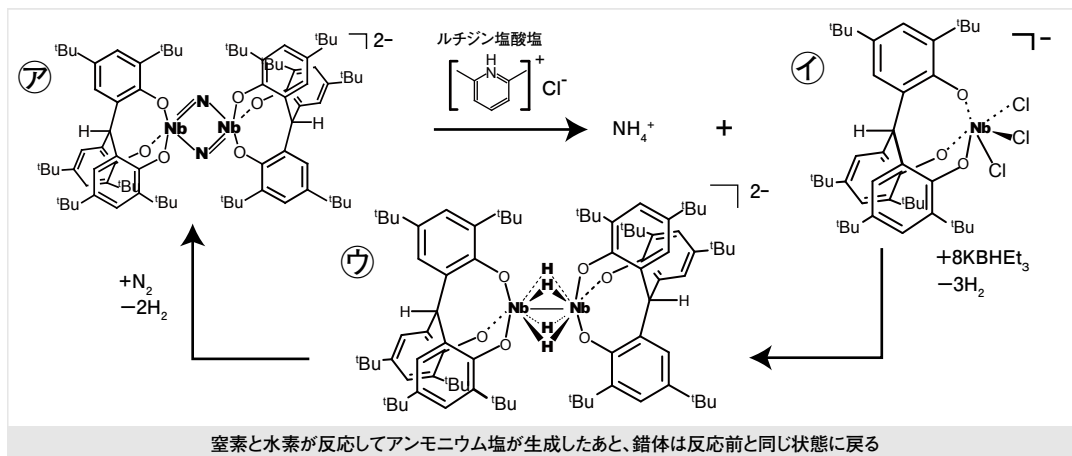


図4 ルチジンをを用いたアンモニアの合成

うなヒドリド錯体が単離できると考えた。

そこで、フェノラート配位子の配置を直線型から、より中心金属が還元されにくい三脚型へと変更した④の錯体にヒドリド試薬を加えると、⑤に示すようなヒドリド錯体の生成に成功した。また、⑤の錯体も窒素分子を活性化できることを確認することができた。こうして、先生は窒素分子の活性化にヒドリドが関与していることを示すことができたのだ。さらに、先生は窒素分子を活性化したことで、窒素原子を配位子とする錯体の生成に成功した。

次に、先生は得られた錯体から窒素原子を何らかの形で取り出すために、その反応を検討した。まず、先生はアンモニアとして窒素分子を取り出すことに成功した。アンモニアの生成の際には、図4の⑦の窒素部分にプロトンを反応させるために、ルチジン (2,6-ジメチルピリジン) を利用した。ルチジンの塩酸塩を⑦の錯体に反応させると、塩化アンモニウムが生成すると共に、①の錯体が二個得られた。メチル基をもつルチジンを用いることで、立体障害により、窒素にプロトンのみを反応させることができたのだ。

①の錯体にヒドリド試薬を加えて②の錯体を生成する反応と、②の錯体に窒素分子を加えて⑦の錯体を生成する反応を組み合わせることで、窒素分子をアンモニウム塩の形でアンモニアに変換するとともに、錯体を繰り返し利用することが可能になる。また、一連の反応は常温常圧で進行する。この結果は、温和な条件下で窒素分子を、他の反応しやすい分子への変換を実現するための手掛かりになると考えられる。

また、先生は尿素として窒素分子を取り出すことに成功した。まず、図5の反応式通りに錯体の窒素部分を順次メチル化して、図5の①にあたる錯体を合成した。その後、二核錯体である①にピリジンを反応させることで、単核錯体である②にした。二核錯体とは、中心金属が二つ存在する錯体であり、単核錯体とは中心金属が一つしか存在しない錯体である。①の錯体の場合、中心金属が三脚型のフェノラート配位子に覆われていることと、窒素が架橋していることにより、二酸化炭素に対する反応性が低い。そのため、より反応性を高めるために単核錯体にする必要があるのだ。

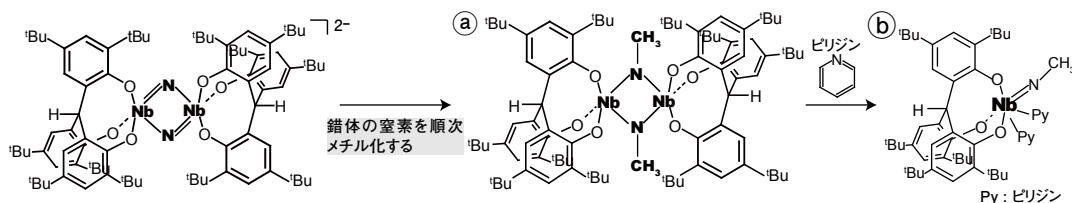


図5 二核錯体の単核化

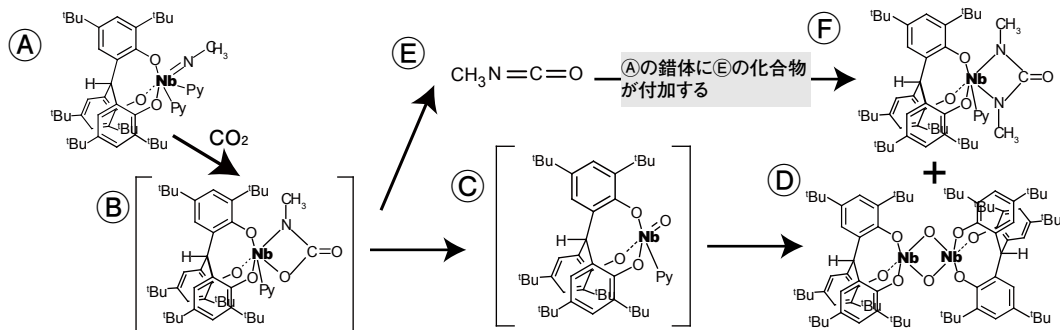


図6 尿素生成の反応

単核錯体にした後、この錯体に二酸化炭素を作用させると、図6に示すような反応を示した。まず、(A)の錯体に二酸化炭素を加えると、中間体として(B)の錯体を経て(C)の錯体と(E)の化合物が生成する。その後、(C)の錯体二個が結合して(D)の錯体

が生成する。さらに、(E)の化合物と(A)の錯体が反応することで、(F)の尿素が配位している錯体が生成する。この反応は単に窒素を活性化させただけでなく、尿素を作り出す新たな反応経路ともみることができる。



## ヒドリド錯体による一酸化炭素鎖生成

今までは窒素分子を活性化する反応について紹介してきた。この反応は、エネルギー的に安定である窒素分子の三重結合を切断する反応だと考えることもできる。このように、不活性な分子を活性化する反応には、安定な分子の分子間結合を切る反応が挙げられる。

しかし、不活性な分子を活性化する反応には、分子同士を結合させる反応も挙げられる。川口先生は、その中でも一酸化炭素の重合体の合成について研究している。

一酸化炭素同士を結合させた化合物を合成する反応として図7の反応が考えられる。この反応は、ある有機金属化合物を用いて一酸化炭素同士を結合させる反応で、この反応によって一分子の一酸化炭素と金属を反応させるのは容易である。しかし、同じ反応により、さらに一酸化炭素を反応させようとしてもエネルギー的に不利であるために反応が進行しない。

アルカリ金属元素やランタノイド元素、アクチノイド元素を中心金属とした錯体を用いることによって、一酸化炭素をいくつか連結した環状化合物へと変換できることはすでに知られていた。そこで先生は、一酸化炭素を用いた新しい合成法を見つけるために、一酸化炭素を環状に結合させるのではなく、鎖状に結合させようと試みた。先生

は、ヒドリド錯体自体が反応性が高いことから、ヒドリド錯体を用いることで一酸化炭素を活性化でき、一酸化炭素同士の結合反応が進行すると思った。

先生は、窒素分子活性化の反応経路を応用して一酸化炭素六分子を鎖状に結合させることに成功した。中心金属をニオブからタンタルへと変更して図8の①の錯体を作り、②のヒドリド錯体へと変化させた。このとき、中心金属のタンタルは反応性が低いため、反応性を高めるためにタンタルを電子過剰の状態にする必要がある。そこで、中心金属に配位結合しているヒドリドを脱離させ、配位子にプロトンとして付加させることで、②から③への反応によりタンタルの酸化数を+Vから+IIIにまで減らした。その後、一酸化炭素を反応させると、一酸化炭素がタンタルにより還元され鎖状になり、④のように配位結合した。こうして作られた一酸化炭素鎖は、2010年現在、最も長い一酸化炭素鎖である。

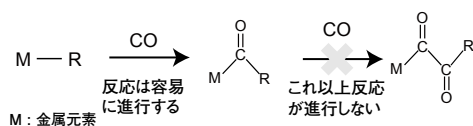


図7 一酸化炭素同士の結合反応

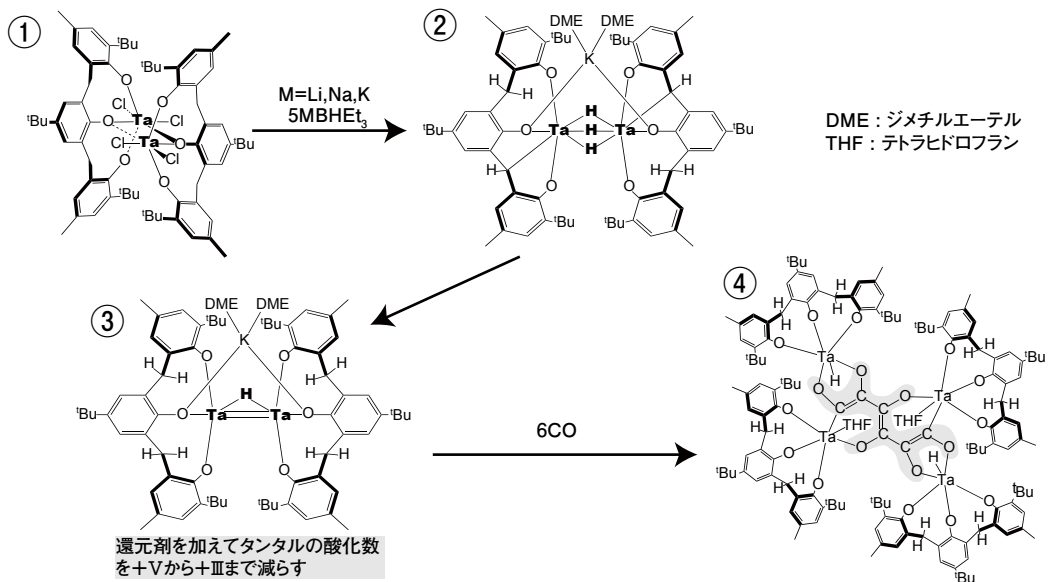


図8 一酸化炭素の六分子鎖生成

## 今後の研究について

現在、川口先生は今までに発見した反応の過程を調べている。反応過程を確認できれば、その反応がどのような化学的根拠に基づいて進行するのかを調べられる。このことから、先生は反応を見つけることと、反応過程を確認することに両方成功して、初めてその反応についての研究が終わると考えている。

例として、ヒドリド錯体による窒素活性化の反応について考える。この反応において、先生はヒドリド錯体が窒素活性化の反応中に何らかの形で関与していることを示すことはできたのだが、本当に窒素活性化にヒドリドが直接的な関与をしたかは示せていない。なお、理論計算では、窒素分子がヒドリドと結合した錯体が反応過程に存在している。もし、この錯体を取り出すことができ、なおかつ予想通りに反応することを確認でき

ば、窒素活性化にヒドリドが必要であることを示すことができる。

このことから、先生は配位子を設計することで、予想された反応過程に出てくる錯体を一つ一つ取り出そうとしている。もし、取り出した錯体が予想通り反応すれば、その錯体が反応過程に存在することが確かめられる。そうすれば、今まで発見した反応が進行するための化学的根拠を示すことができるのだ。

今までに紹介した、窒素分子や一酸化炭素分子の活性化による反応は、本来ならば、通常的环境下ではエネルギー的に不利なので実現しないはずの反応である。そのような反応の過程が明らかになれば、新たな研究のきっかけになる。先生は、ヒドリド錯体を通して、常に化学の新たな一面を発見しようとしているのだ。

本稿の執筆にあたって、川口先生には錯体化学についてお話を伺いました。記事で紹介した、ヒドリド錯体による窒素分子や一酸化炭素分子の活性化は、兼ねてより化学に興味のある私にとって、大変興味深いものでした。

末筆になりますが、大変お忙しい中、快く取材に応じてくださり、度重なる質問にも丁寧お答えくださった川口先生に、心より御礼申し上げます。今後の研究の発展を御祈り申し上げます。

(山田 駿太郎)