

温室効果ガスの新たな活用法を拓く 異種二核金属錯体の創出

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻
分子創成化学コース 生越研究室 水取 宥敬

1. 緒言

亜酸化窒素 (N_2O) は二酸化炭素やメタンと同様に温室効果ガスであり、産業活動の拡大に伴って、その放出量は増加の一途を辿っている。また N_2O はオゾン層にも悪影響を及ぼす分子であり、その効率的な循環を実現する基盤技術の創出は重要である。¹ しかし、 N_2O は反応性が乏しい不活性ガスの一つであり、従来の N_2O 変換反応には高温・高圧条件が必要とされてきた。² ゆえに、 N_2O を有用有機化合物の合成へ効果的に活用する、温和かつ高効率な分子変換技術の開発が求められている。

本研究では、ニッケルとアルミニウム (Ni/Al と表記)、又はニッケルとホウ素 (Ni/B と表記) を含む新規な二核金属錯体を創出し、その反応性を精査した。その過程で、Ni/B 錯体が N_2O と反応して、医薬品や機能性化合物合成の鍵中間体となる金属ビアリアル種を与えることを世界に先駆けて見出した (図 1)。なお、以降では鍵となる配位子として、窒素上にホスフィンオキシドを導入した *N*-ヘテロ環状カルベン (SPoxIm) を **L** と表記している。

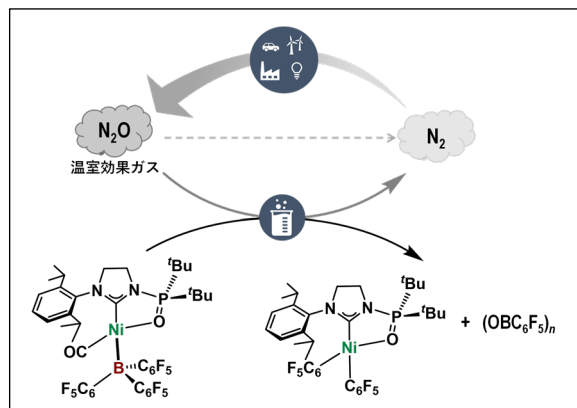


図 1: N_2O を利用した新規
二核錯体による新たな変換反応の開拓

2. Ni/Al 二核金属錯体の合成

ニッケルジカルボニル錯体 (*syn-κ-C,O*-**L**)Ni(CO)₂ (**1**)³ と $Al(C_6F_5)_3$ (ACF) を反応させることにより、Ni/Al 錯体 (**2**) が 90% の収率で得ることを見出した (図 2A)。^{4,5} ³¹P NMR 測定により、ホスフィノイル基 (P=O) に対応するケミカルシフトが、錯形成に伴い 67.8 ppm から 82.2 ppm へ高磁場シフトしており、ホスフィノイル基の Ni からの解離が示唆された。別途、単結晶 X 線構造解析により、錯体 **2** においてホスフィノイル基が Ni から解離し、Al に配位していることを確認した。続いて、錯体 **2** に対してルイス塩基である 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) を作用させたところ、DMAP- $Al(C_6F_5)_3$ 付加体と錯体 **1** の再生が確認された。以上より、 $Al(C_6F_5)_3$ の添加/除去によって、**1** と **2** の間で相互変換が進行することが示された。

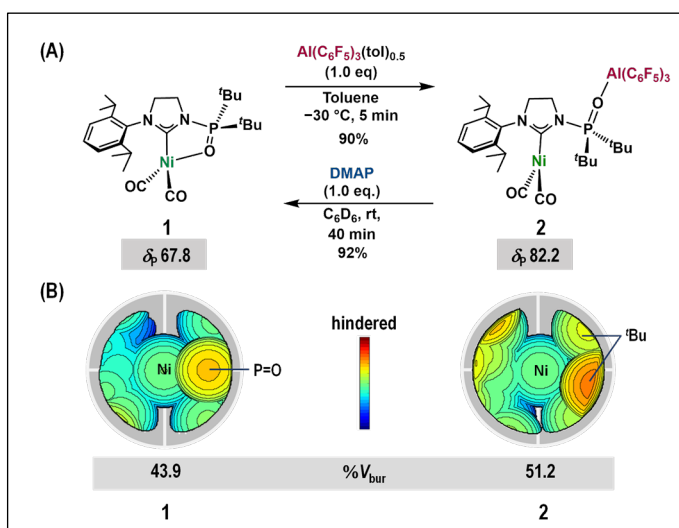


図 2: アルミニウムを介した錯体 **1** と錯体 **2** の相互変換

次に、Ni/Al 錯体の形成によるカルベン周辺の体積変化を定量的に評価するために、 $\%V_{\text{bur}}$ の計算を行った(図2B)。 $\%V_{\text{bur}}$ はNi中心周辺において配位子が占める体積を表しており、この値が大きいほどその配位子が嵩高いことを意味している。錯体2の形成に伴い、 $\%V_{\text{bur}}$ の値は43.9から51.2と大きくなっており、Ni周りの空間体積および形状が顕著に変化していることが分かった。

3. Ni/B 二核金属錯体の合成とその反応性

続いて、配位子Lを有する新たな二核金属錯体の合成を狙って $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (BCF)の利用を検討した。その結果、錯体2に対応するNi/B錯体の形成は確認されず、かわりに、ホウ素へNiが直接配位したNi/B錯体3が73%の収率で得られた(図3)。本錯体はトリアリールボランを単座の σ 受容性ボラン配位子として有する初めての報告例である。⁶ 加えて、合成した錯体3に対して N_2O を反応させたところ、トリアリールボラン中のアリール基がNiに移ったNiビアリール錯体4の形成を確認した。ここで、 N_2O はNi/B錯体3に対する酸化剤として作用し、無害な窒素(N_2)に変換された。今後は、生じたビアリール錯体4の有用有機化合物への変換を検討する。

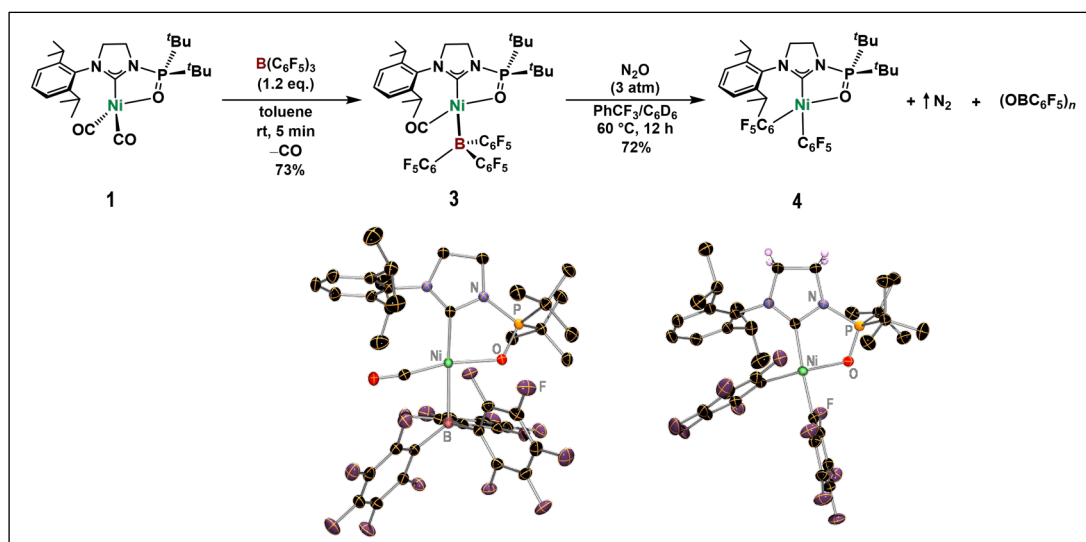


図3：Ni/B錯体3と N_2O の反応

4. まとめ

本研究では、ニッケルとルイス酸 (Al 又は B) を組み合わせた Ni/Al および Ni/B 二核金属錯体を合成し、その特異な反応性を明らかにした。これらの二核金属錯体は、これまでに報告例がない外部刺激感応性や結合様式を含んでおり、基礎研究としての重要性が高い。特に Ni/B 二核金属錯体は、 N_2O に対して興味深い反応性を呈し、医薬品や機能性化合物合成の鍵中間体であるビアリール金属種を効率的に発生させた。以上の観点から、本研究は、新たな分子の機能創出と地球温暖化ガスである N_2O の革新的利用法の開拓を結びつける重要な成果を見出した。

[参考文献]

- (a) A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann, *Science* **2009**, 32, 123. (b) S. -Y. Pan, K. -H. He, K. -T. Lin, C. Fan, C. -T. Chang, *npj Climate and Atmospheric Science* **2022**, 43, 5.
- K. Severin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6375.
- Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 8818
- Y. Yamauchi, Y. Mondori, Y. Uetake, Y. Takeichi, T. Kawakita, H. Sakurai, S. Ogoshi, Y. Hoshimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 16938.
- L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, 11, 872.
- G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883.