

群馬大学大学院理工学府

分子科学部門 上野・村岡研究室

URL: <http://inorg.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/index.html>

■研究テーマ

- 高周期典型元素不飽和結合や不安定化学種を含む遷移金属錯体の合成、構造、反応性の開拓
- 遷移金属触媒を用いた有機合成反応の開発

■キーワード

有機金属化学 高周期元素 不飽和化合物 有機合成化学

■産業界の相談に対応できる技術分野

不安定化合物の取扱い 遷移金属触媒を用いる新規反応の開拓 不安定化合物のX線結晶構造解析

■主な設備

窒素循環型グローブボックス 赤外分光光度計 ガスクロマトグラフィー

連絡先
理工学府分子科学部門 上野圭司 TEL&FAX 0277-30-1260 e-mail ueno@gunma-u.ac.jp



上野圭司 教授



村岡貴子 准教授

研究概要

これまでに多くの遷移金属錯体が合成され、様々な機能開拓が行われてきました。特に、触媒的不斉合成反応、オレフィンメタセシス反応、およびカップリング反応への応用は、ノーベル化学賞の受賞対象研究としてよく知られています。このような応用研究に利用される遷移金属錯体中には、炭素や窒素などの低周期典型元素を配位原子とする配位子が導入されていることがほとんどです。当研究室では、研究例のあまりない、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ガリウムのような14族および13族高周期典型元素を配位子中に含む新規遷移金属錯体の合成法を開拓し、構造や反応性を明らかにする



昨年の有機金属化学討論会にて

研究に取り組んでいます。特に、高周期典型元素を含んだ不飽和化合物を配位子として安定化する事にも注目しています。高周期元素や不飽和化合物を遷移金属上に導入することで、従来にはない反応性や機能性の開拓につながると期待してのことです。ここでは、14族元素のケイ素、および13族元素のガリウムを配位子中に含む遷移金属錯体の研究について紹介します。

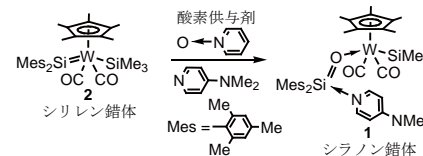
シラノンが配位した遷移金属錯体の合成

ケイ素-酸素間に二重結合を持つシラノン $R_2Si=O$ は、ケイ素-酸素間の分極が大きいため、常温常圧下ではシロキサンとして知られるオリゴマー $(R_2SiO)_n$ になってしまいます。シラノンのような不安定化学種の性質を解明するには、何らかの安定化を施してオリゴマー化を抑制し、単量体として取り扱うことが重要です。我々はシラノンを配位子として遷移金属錯体中に組み込んで安定化した、シラノン錯体1を単離することに成功しました。この時用いた反



窒素循環型グローブボックス

応は、遷移金属-ケイ素間に二重結合を持つシラノン錯体2のSi=W結合への酸素原子付加反応です。得られた成果は、権威ある国際学術論文誌であるJournal of the American Chemical Societyに掲載されました。現在、シラノン錯体の性質についての研究を進めています。



シラレン錯体2とシラノン錯体1

Ga-H結合が配位した遷移金属錯体の合成

13族元素のガリウムは青色発光ダイオードの材料などに用いられていますが、配位子にガリウムを含む遷移金属錯体の研究例はあまりありません。我々は、ガリウムを配位子中に含む遷移金属錯体の研究に取り組んでいます。最近、鉄-ガリウム-水素間で三中心二電子結合を形成した、初めてのガランシグマ錯体3の合成に成功しました。錯体3と不飽和エステル4との反応を検討したところ、予想外の反応、すなわち4がビニル基(青)、カルボニル基(赤)およ



錯体3と4との反応



小型赤外分光光度計と制御用ラップトップ

びOMe基(紫)に切断される反応が進行し、5と6が得られました。

特徴と強み

不安定錯体の取扱い、反応開拓

紹介した例以外にも、当研究グループでは様々な錯体の研究に取り組んでいます。また、得られた錯体の構造や反応性を明らかにする基礎研究にとどまらず、有機合成反応の触媒として応用する研究も行っています。

我々の扱う化合物は水や酸素で分解しやすいことが多いため、市販の溶媒を脱水脱酸素処理して反応に用いています。また、当研究室のメンバーは不安定化学種を取り扱う高い実験技術を習得しています。

今後の展開

高周期典型元素-金属間に新しい結合を持つ遷移金属錯体を求めて

周期表には多くの元素が存在しますので、合成ターゲットになりうる化合物は数多く想定できます。未知の結合を持つ化合物を合成その性質を明らかにしていくことは、新しい物性開拓や材料開発を行う重要な基礎研究の第一歩と位置付けられます。高周期典型元素が配位した錯体は、これまで研究されてきた錯体とは全く異なる性質を持つ可能性があります。今後も新しい結合を持つ遷移金属錯体の研究を通じて、未踏領域の開拓を目指していきます。