

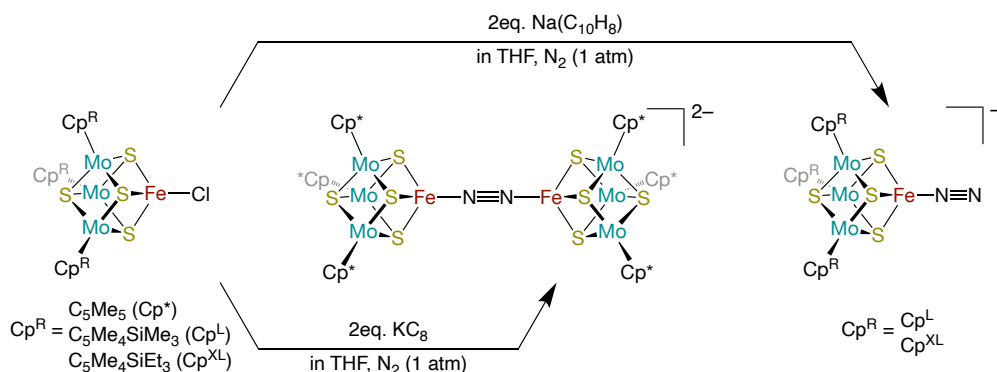
錯体触媒変換化学研究領域における最近の研究

錯体触媒変換化学

当研究室では有機遷移金属錯体を用いた物質変換に取り組んでおり、特に、後期遷移金属が示す特異な化学的性質を利用して、新奇な錯体の開発を行っている。現在の主なテーマは、(1) 複核金属錯体（クラスター）を用いた安定小分子の還元、(2) 錯体触媒を用いた機能性物質の構造制御合成、の2つである。また、最近では錯体合成とマテリアルを組み合わせた境界領域へも研究対象を広げ、新規テーマを立ち上げつつある。以下では特に、最近得られた2つの成果について紹介する。

1. 立方体型[Mo₃S₄Fe]クラスターのFeサイトを用いる触媒的N₂シリル化反応

自然界での分子窒素還元は、FeMoco と呼ばれる特異な金属-硫黄補酵素によって触媒される。これまで、FeMoco の小分子モデルとして様々な金属-硫黄クラスターが合成されてきたが、触媒的な窒素還元を実現するものは報告例がなかった。本研究では、FeMoco と同様に複核 Mo-Fe-S 骨格を有する立方体型[Mo₃S₄Fe]クラスターを合成し、これらが分子窒素を捕捉することを明らかにした。[Mo₃S₄Fe]の無機骨格は嵩高いシクロペンタジエニル (Cp^R) 配位子によって立体的・電子的に安定化されており、捕捉した窒素は強く活性化される。この窒素配位子がシリルクロライドとの反応によって化学量論的にシリル化されるため、これらのクラスターに N₂ 雰囲気下 (1 atm) で過剰量の Na、ClSiMe₃ を作用させたところ、触媒的に N₂ を還元して N(SiMe₃)₃ を生成することを見出した。



2. ポリ(チエニレンビニレン)のシス-トランス熱異性化：低環境負荷溶媒の使用を可能とする薄膜調製法

有機電界効果トランジスタ(OFET)の優れた半導体材料である *trans*-ポリ(チエニレンビニレン)(PTV)は溶解性が低く、均質な薄膜を作製するためには、通常、有毒なハロゲン系溶媒を用いる必要がある。本研究では、この問題の解消を目的として、溶解性が高いと期待される *cis*-PTV(*cis*-P1)について検討した。所望とする *cis*-P1 は、我々が開発した高選択的な直接的アリール化重合により合成された。*cis*-P1 は、低環境負荷溶媒である 2-MeTHF に対して極めて高い溶解性を示し、その溶解度は別途合成したトランス体 (*trans*-P1)の 830 倍以上であった。また、*cis*-P1 は、薄膜状態において 240 °C に加熱することにより、対応するトランス体(*trans*-P1_{iso})へと定量的に転化した。さらに、このように熱異性化を経て調製された *trans*-P1_{iso} の薄膜は、OFET において、*trans*-P1 の薄膜と同等の正孔移動度を示した。以上のように、*cis*-P1 が *trans*-P1 の優れた前駆体として機能することを見出した。

