カチオン性ジルコニウム錯体および $B(C_6F_5)_3$ の相乗効果を利用したシランによる二酸化炭素からメタンへの還元反応

（埼玉大院理工）○前田 翔海・石井 昭彦・中田 憲男

Reduction of carbon dioxide to methane with silanes by using the synergistic effect of cationic zirconium complexes and $B(C_6F_5)_3$

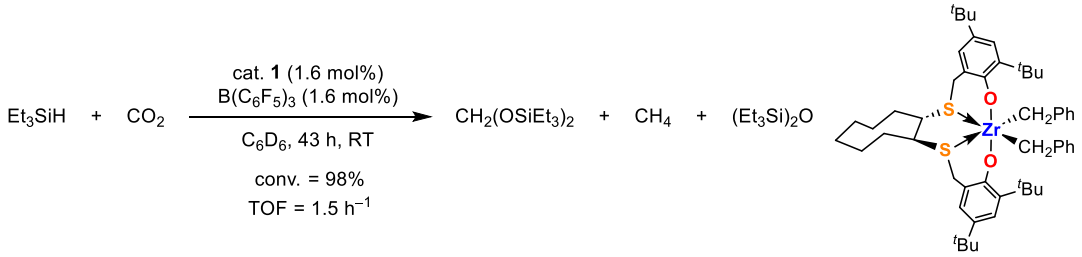
(*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Kakeru Maeda, Akihiko Ishii, Norio Nakata

Carbon dioxide, known as a greenhouse gas, is an abundant and stable C1 carbon source, and has been expected to be used as a raw material for various chemical products. Although catalytic reduction of carbon dioxide by hydroboration and hydrosilylation reactions have been reported so far, there are few examples of the reduction of carbon dioxide up to methane. In this presentation, we describe the reduction of carbon dioxide with silanes catalyzed by cationic zirconium(IV) complexes supported by [OSSO]-type ligands and $B(C_6F_5)_3$ as a catalyst. The reduction of carbon dioxide (1 atm) with Et_3SiH in the presence of 1.6 mol% dibenzyl zirconium(IV) complex **1** and $B(C_6F_5)_3$ proceeded in C_6D_6, and after 43 h, the formation of bis(siloxy)methane, methane, and siloxane were confirmed by NMR spectroscopies (98% conversion).

Keywords : zirconium, carbon dioxide, hydrosilylation, borane, methane

温室効果ガスとして知られる二酸化炭素は，豊富に存在する安定な C1 炭素源であり，様々な化成品の原料としての利用が期待されている．これまでに，触媒的に二酸化炭素を還元するヒドロホウ素化反応やヒドロシリル化反応が報告されているが，メタンまで還元する例は限定的である [1,2]．当研究室では，硫黄・酸素混合ドナー四座配位子を導入したジルコニウム錯体を合成しており，これらが様々なα–オレフィン類の精密重合における前触媒として作用することを明らかにしている [3]．本研究では，一連の[OSSO]型四座配位子を有するカチオン性ジルコニウム錯体と $B(C_6F_5)_3$ を触媒とするシランを用いた二酸化炭素の還元反応を検討したので報告する．

1.6 mol%のジルコニウム錯体 **1** および $B(C_6F_5)_3$ 存在下，1 気圧の二酸化炭素と Et_3SiH を重ベンゼン中で作用させたところ，43–時間で反応が 98%進行し，ビス(シロキシ)メタン，メタン及びシロキサンの生成を各種 NMR スペクトルにより確認した．



1

1) Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362–12363.
2) Wehmschulte, J. R.; Saleh, M.; Powell, R. D. *Organometallics* **2013**, *32*, 6812–6819.
3) Nakata, N.; Toda, T.; Ishii A. *Polym. Chem.* **2011**, ***2***, 1597–1610.

© The Chemical Society of Japan