

真島 和志

大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

多核金属クラスター分子の構造制御によるナノ触媒の創製

§1. 研究実施の概要

第1 遷移金属や前周期遷移金属などの非貴金属からなるナノスケール構造体、すなわち、ナノスケール多核金属クラスター分子を合成し、貴金属による触媒機能を凌駕する新しいナノ触媒を開発する。遷移金属の核種および核数の制御（分子設計）により多核金属クラスター分子を精密に合成する研究が中心であるが、本研究で独自に開発する多核金属クラスター分子自体が1ナノ程度の大きさを持つ新しいナノ触媒であることから、その集積化によるより大きなクラスター分子を合成し、その機能の開発を行う。平成22年度は以下の研究を行った。

1. これまでに見出している亜鉛クラスター分子による特徴的な選択性発現の成果を踏まえ、官能基選択的エステル化およびアミド化およびその逆反応やエポキシド開環反応などへと展開した。また、反応活性や選択性の向上を目的としてトリフルオロアセテート架橋の第一遷移周期金属クラスター分子の系統的な合成に着手するとともに、以前の亜鉛クラスター触媒反応のさらなる活性向上に関して検討を行った。
2. 金属間結合に基づくレドックスの高度制御を目的とした多核金属クラスター分子やヘテロ元素架橋前周期遷移金属クラスター分子を用いて、ラジカル反応、炭素-炭素結合形成反応の開発を進めた。また、金属クラスターの複合化による異種金属を導入した金属クラスター構造体の構築へと展開した。
3. 配位不飽和な前周期金属錯体とルイス酸由来のホウ酸アニオンの複合体を合成し、炭素-水素結合の活性化と内部アルキンとの組み合わせによるカップリング反応への展開に関して研究を進めた。その結果、酸化剤を必要としない脱水素カップリング反応が進行することを前周期遷移金属触媒反応において初めて見出した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 真島グループ

①. 研究分担グループ長：真島 和志（大阪大学大学院基礎工学研究科、教授）

②. 研究項目

- ・トリフルオロアセテート架橋の第一遷移周期金属による同種・異種金属クラスター分子のライブラリー構築
- ・亜鉛・コバルトクラスター分子を用いたエステル-アミド交換反応、および、アミド結合切断反応の開発
- ・6族遷移金属クラスター分子によるラジカル反応制御
- ・ヘテロ元素架橋前周期遷移金属クラスターの合成と炭素-炭素結合形成反応への応用
- ・前周期遷移金属錯体-嵩高いアニオン複合体を用いた触媒的カップリング反応の開発

(2) 大嶋グループ

①. 研究分担グループ長：大嶋 孝志（九州大学薬学研究院、教授）

②. 研究項目

- ・トリフルオロアセテート架橋の第一遷移周期金属クラスター分子によるエステル-アミド交換反応やアセチル化-脱アセチル化反応、官能基選択的エステル化反応の開発
- ・同種・異種金属クラスター分子のライブラリー構築

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(1) 亜鉛四核クラスター触媒反応の展開と反応機構解析

我々は先に、亜鉛四核クラスター $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}$ が、エステル交換反応の優れた触媒であることを見出し、様々な官能基共存下、目的とするエステルが高収率で得られてくることを報告した (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2944–2945; *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5147–5150)。また、本エステル交換反応を酢酸エチルを溶媒及びアセチル化剤として用いる環境調和型アセチル化反応へと展開することにも成功した (*Synlett* **2009**, 1659–1663)。さらに本年度、亜鉛四核クラスター触媒がアルコール溶媒中でも失活することなく高い触媒活性を維持できる特性を活用し、メタノールあるいはエタノールを溶媒および求核剤として用いることで、今度は上記のアセチル化反応の逆反応である脱アセチル化反応を効率的に進行させることに成功した⁶⁾。本触媒反応は中性条件で反応が進行するため、高い官能基共存性を示すだけでなく、一般的な塩基性条件下では脱離反応、異性化反応、エピメリ化反応が進行す

るような基質を用いても、それらの副反応を起こすことなく効率的に脱アセチル化反応が進行することを見出した。

本年度は、亜鉛四核クラスター触媒の高い触媒活性と特異な化学選択性発現の機構解明に向け、反応機構解析を行った。まず、亜鉛四核クラスター触媒の配位子効果の検討を行い、エステル交換反応においては触媒のルイス酸性とブレンステッド塩基性のバランスが高い触媒活性を発現するためには重要であることを見出した。これは、亜鉛四核クラスター触媒が“ルイス酸-ブレンステッド塩基”型の協奏機能触媒として機能し、触媒によるエステルとアルコールの同時活性化を経由して反応が進行するという我々の仮説を強く支持するものである*。

続いて、真の触媒活性種の解明に向け反応速度論解析を行った。その結果、触媒に対して0.5次の反応次数で反応が進行することが分かった。この結果は、小さな核数の錯体がより大きな核数の錯体に比べて顕著に高い触媒活性を示すものであり、下記に示す含窒素芳香族化合物の添加による加速効果を見出す端緒となった**。

上記以外の検討として、亜鉛四核クラスターの大量合成法の開発に成功し²⁾、触媒の市販化につなげることができた。

* 投稿準備中 ** 投稿中

(2) 6族金属2核クラスター分子を用いたラジカル反応の開発

金属-金属多重結合を有する6族金属2核クラスター分子は、その金属2核部位が4つの架橋配位子によって覆われており、配位子の電子供与性をわずかに変えることでクラスター分子としてその酸化還元電位を広範囲の電位幅で制御することが可能である。特にモリブデン2核クラスター分子については様々な置換基を有する $[\text{Mo}_2]^{4+}$ 錯体が報告され、さらにハロゲン化アルキルによって $[\text{Mo}_2]^{5+}$ へと酸化されることが報告されている。我々は前年度までに、触媒としてベンゾエート配位子を有するモリブデン2核クラスター分子 $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Pr}_3\text{-}2,4,6)_4$ を用いたところ四塩化炭素からの有機ラジカル生成と1-ヘキセンやシクロペンテンなどへの付加反応が進行することを明らかにした。本年度は反応メカニズム解明に向けた研究を進め、ハロゲン化アルキルの活性化過程が2核クラスター部位からの分子間電子移動により進行すること、また、ハロゲン化アルキル活性化後には有機ラジカルの発生とともに、イオン性モリブデン錯体が生成することが分かった*。さらに、ハロゲン化アルキルを活性化可能な条件で第3級アルキルアミンを添加すると、反応途中で生成する炭素ラジカルによりアミンからの水素引き抜き反応が触媒的に進行することを見出しており、今後引き続き検討を進めていく予定

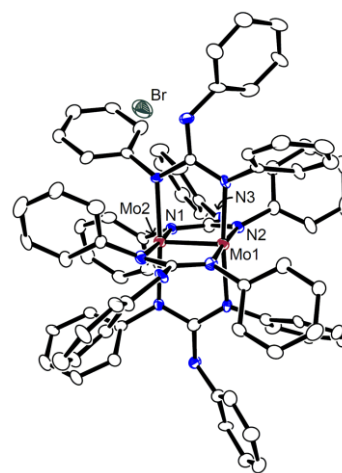


図1. イオン性2核モリブデン錯体の分子構造

である。

* 投稿中

(3) 前周期遷移金属-ボラン複合錯体による炭素-水素結合直接カップリング反応の開発

近年活発に研究が進められている炭素-水素結合の直接官能基化は、おもに後周期遷移金属触媒を用いて様々な反応が開発されている。我々は先に、前周期遷移金属アルキル、および、アミド錯体が配位子上の炭素-水素結合を容易に活性化し、場合によっては不飽和有機化合物の挿入反応も進行することを明らかにした⁵⁾。そこで今回、前周期遷移金属錯体による炭素-水素結合活性化を触媒的炭素-炭素結合形成反応へと展開する中で、ルイス酸性の高い前周期遷移金属アルキル錯体に対し、嵩高い有機ルイス酸であるトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを加えることで生成する前周期遷移金属-ボラン複合錯体が連続的な炭素-水素結合活性化を制御可能であり、容易に入手可能なアルキン、およびピリジン誘導体から5員環生成物を触媒的に与えることを見出した⁴⁾。このように水素の脱離を伴って炭素-炭素結合を形成するには、後周期遷移金属触媒を用いると酸化剤の添加が必須であり、酸化剤無添加条件での触媒的脱水素カップリング反応としては最初の例である。ピリジン誘導体以外の複素芳香環化合物の炭素-水素結合切断も可能であることから、さらなる脱水素カップリング反応の制御へと展開する予定である。

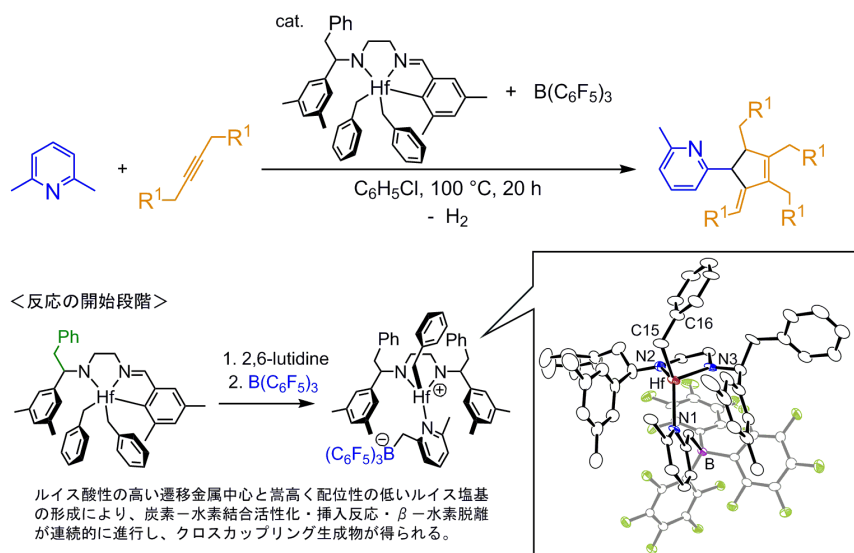


図2. 前周期金属-ボラン複合錯体による触媒的脱水素カップリング反応

(4) 白金四核クラスターを基本単位とする超分子錯体の自在合成

複数の金属原子が図形のような形を成して集合したものとして知られている金属クラスター錯体は、複数の金属の相互作用や、協同効果により、単核錯体ではなし得ない反応性、物性を示すことから近年注目を集めている。このような特殊な性質を持つ金属クラスター

を集積化することにより、全く新しい性質を示す新しい分子の創出が可能ではないかと考え、本研究を行なった。我々は、白金四核クラスター $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OCOCH}_3)_8]$ における白金平面内

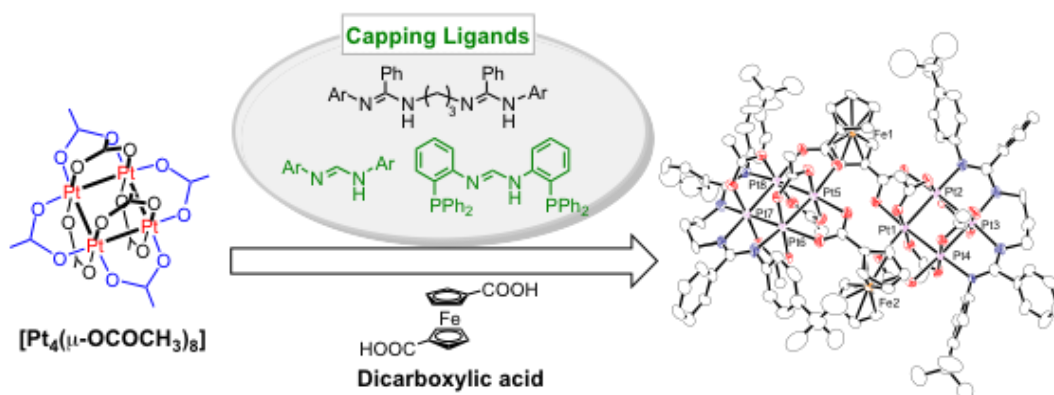


図3. ジカルボン酸を用いた白金四核クラスターの二量化反応

架橋アセテート配位子が選択的な置換活性を示す点に着目し、これとジカルボン酸との交換反応による集積化を目指した。まず、白金四核クラスターに対し、置換不活性なキャップとして機能する種々のアミジン配位子を導入することにより、mono キャップ型、trans キャップ型、cis キャップ型、tri キャップ型の4種類のキャップ型白金四核クラスターを新たに合成した。これらの錯体の電気化学測定を行なったところ、白金四核コアに由来する可逆的な一電子酸化波が観測され、アミジン配位子の導入によりレドックス活性な白金クラスターへと変化したことが明らかとなった。そして、cis キャップ型錯体とジカルボン酸との反応により環状の二量体、tri キャップ型錯体とジカルボン酸により直線上の二量体を得ることに成功した(図3)³⁾。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- ①. 発行済論文数(国内(和文) 0件、国際(欧文) 11件):
- ②. 未発行論文数(“accepted”、“in press”等)(国内(和文) 0件、国際(欧文)0件)

● 論文詳細情報

1. H. Tsurugi, H. Nagae, K. Mashima, “First Isolation of Fully Delocalized Mixed-valent Imido-bridged $[\text{Ti}_2]^{7+}$ Complexes by One-electron Reduction of $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{TiCl}]_2(\mu\text{-NAr})_2$ ”, *Chem. Commun.* **47**(19) 5620-5622 (2011).
2. Y. Hayashi, T. Ohshima, Y. Fujii, Y. Matsushima, K. Mashima, “A trifluoroacetic acid adduct of a trifluoroacetate-bridged μ^4 -oxo-tetranuclear zinc cluster, $\text{Zn}_4(\text{OCOCF}_3)_6\text{O}\cdot\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$: synthesis under mild conditions and catalytic transesterification and oxazoline formation”, *Catal. Sci. Technol.* **1**, 230-233 (2011).*
3. S. Tanaka, A. Yagyū, M. Kikugawa, M. Ohashi, T. Yamagata, K. Mashima, “Rational

- Synthesis of Supramolecular Assemblies Based on Tetraplatinum Units: Synthesis, Characterization, and Selective Substitution Reactions of Four Different Pt₄ Clusters”, *Chem. Eur. J.* **17**(13) 3693-3709 (2011).*
4. H. Tsurugi, K. Yamamoto, K. Mashima, “Oxidant-Free Direct Coupling of Internal Alkynes and 2-Alkylpyridine via Double C–H Activations by Alkylhafnium Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(4) 732-735 (2011).*
 5. K. Pal, K. Nakao, K. Mashima, “Solvent-Dependent *cis/trans* Isomerism at the Paddlewheel Mo₂ Core of Linear Tetranuclear Clusters of Mo^{II} and Cu^I Supported by 6-(Diphenylphosphanyl)pyridin-2-olate (pyphos)”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **36**, 5668-5674 (2010).
 6. T. Iwasaki, K. Agura, Y. Maegawa, Y. Hayashi, T. Ohshima, K. Mashima, “A Tetranuclear-Zinc-Cluster-Catalyzed Practical and Versatile Deprotection of Acetates and Benzoates”, *Chem. Eur. J.* **16**(38) 11567-11571 (2010).
 7. H. Tsurugi, S. Fujita, G. Choi, T. Yamagata, S. Ito, H. Miyasaka, K. Mashima, “Carboxylate Ligand-Induced Intramolecular C – H Bond Activation of Iridium Complexes with N-Phenylperimidine-Based Carbene Ligands”, *Organometallics* **29**(18) 4120-4129 (2010).
 8. D. Cartigny, T. Nagano, T. Ayad, J.-P. Genet, T. Ohshima, K. Mashima, V. Ratovelomanana-Vidal, “Iridium-Difluorophos-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of 2-Alkyl- and 2-Aryl-Substituted Quinoxalines: A General and Efficient Route into Tetrahydroquinoxalines”, *Adv. Synth. Catal.* **352**(11-12) 1886-1891 (2010).
 9. H. Kaneko, H. Tsurugi, T. K. Panda, K. Mashima, “Intramolecular Alkylation of α -Diimine Ligands Giving Amido–Imino and Diamido Scandium and Yttrium Complexes as Catalysts for Intramolecular Hydroamination/Cyclization”, *Organometallics* **29**(15) 3463-3466 (2010).
 10. T. K. Panda, H. Kaneko, K. Pal, H. Tsurugi, K. Mashima, “Salt Metathesis and Direct Reduction Reactions Leading to Group 3 Metal Complexes with a N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene Ligand and Their Solid-State Structures”, *Organometallics* **29**(11) 2610-2615 (2010).
 11. W. Fegler, T. Saito, K. Mashima, T. P. Spaniol, J. Okuda, “C-H bond activation of N-heterocyclic carbene IMes by rare-earth metal alkyl complexes”, *J. Organomet. Chem.* **695**(25-26), 2794-2797 (2010).