

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21年度は以下の研究を行った。

(1) 亜鉛4核クラスター分子による触媒機能開発として官能基選択的アシル化反応、また、その逆反応である脱アシル化反応を開発に成功した。また、亜鉛4核クラスター分子と同様の構造を有するコバルト4核クラスター分子の合成を行い、官能基選択的エステル化およびアミド化の触媒となることを明らかにした。

(2) 金属-金属多重結合を含むクラスター分子であるモリブデン2核クラスター分子の電子移動特性に着目し、その基質への1電子移動による有機ラジカル発生を利用した触媒反応の開発に成功した。さらに、モリブデン2核クラスター分子をユニットとした集積体構築に向けて、2核クラスター分子の位置選択的な置換反応の開発に着手した。

(3) 前周期遷移金属塩化物の還元反応による反応活性な低原子価金属種の合成を行い、タンタル錯体においては塩素原子が架橋し、電子受容性を有するジイミン配位子が配位した2核クラスター分子が得られることを、またタングステンを用いた場合には塩素原子の架橋によりその構造が保持された3核錯体が生成することを見出した。

## § 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、教授)

### ② 研究項目

- ・ 亜鉛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
- ・ コバルトクラスター分子を用いたエステル-アミド交換反応の開発
- ・ 金属-金属結合含有 6 族金属クラスター分子を用いたラジカル付加反応、ラジカル重合反応の開発
- ・ 前周期金属低原子価クラスター錯体の合成と機能開発

## § 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・コバルト4核クラスター分子による官能基変換反応の開発

われわれは先に、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ていた(*J. Am. Chem. Soc.* **130**(10) 2944-2945 (2008); *J. Org. Chem.* **73**(13) 5147-5150 (2008))。

そこで今回われわれは、このエステル交換反応を環境調和型アセチル化反応及び脱アセチル化反応へと展開した。アセチル基は水酸基の保護基として用いられる最も汎用的な保護基の一つであるが、水酸基のアセチル化反応は、工業化されているプロセスですら、これまで塩化アセチルあるいは酢酸無水物を当モル量以上の塩基とともに用いて行われており、原理上当モル量以上の塩の副生を避けることができない。それに対し今回開発した方法は、亜鉛クラスター触媒存在下、アルコールを安価で安全な酢酸エチル溶媒中で加熱するだけで、高度に官能基化された様々なアセチル化体を高収率で得ることができ、共生成分はメタノールのみであるため、環境調和性に優れた反応である(*Synlett* (10) 1659-1663 (2009))。また、大過剰にアセチル化剤である酢酸エチルが存在する本条件においても、求核性の高いアミノ基存在下に水酸基選択的なアセチル化反応が進行することを見出した。さらに、亜鉛四核クラスターが配位性化合物であるアルコール溶媒中でも高い触媒活性を維持できることを利用し、メタノールを溶媒とすることで、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。本触媒反応は、反応性の低い三級アセテートをエステル交換反応で効率的に脱保護できる唯一の方法である。

亜鉛クラスター触媒によるエステル交換反応は、一方で、立体的に嵩高い基質を用いた時に反応性が大幅に低下するという問題を抱えていた。そこで今回、その問題の解決に取り組んだ。先にわれわれは、アミノアルコールの水酸基選択的なアシル化反応の検討を行う過程で、アミンが存

在するとアミンそのものはアシル化されない一方で、アルコールのアシル化が大幅に加速化されることを見出していた。そこで、アミンをアルコールのアシル化反応の添加剤として利用することができないかと考え検討を行った結果、(1)立体的に嵩高くない一級および二級アルキルアミン(シクロヘキシルアミン等)が優れた添加剤であること、(2)アミンの添加量は触媒量(20 mol%)で良いこと、そして(3)アミンの添加効果は触媒活性の向上および触媒の失活を抑えるものであることを見出した。このアミン添加条件下で立体的に嵩高い基質や電子的に反応性が低かった基質を用いたエステル交換反応を行ったところ、いずれの場合も収率を大幅に向上することができた(論文発表準備中)。さらに、いくつかの複素芳香環化合物がアミンよりもさらに大きな添加効果を有してい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である。

### (2) 金属-金属多重結合含有モリブデン2核クラスター分子による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おおわれているため、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。

そこでわれわれはこの $[\text{Mo}_2]^{4+}$ を還元剤としたハロゲン化アルキルからの有機ラジカル生成の制御と触媒反応への応用に関する研究に着手した。特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  $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{Pr}_{3-2,4,6})_4$  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。本反応は6族金属2核クラスター分子を用いた触媒反応として最初の例である。また、支持配位子をアミン型配位子とした  $\text{Mo}_2(\text{ArNCHNAr})_4$  ( $\text{Ar} = 4\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OC}_6\text{H}_4$ ) を用いたところ、 $[\text{Mo}_2]^{4+/5+}$ の酸化還元電位が負にシフトしたため、1:1ラジカル付加反応ではなくラジカル重合反応を制御可能となり、メタクリル酸メチルの重合においては分子量分布が 1.3 程度のポリマーを得ることに成功した(論文発表準備中)。次年度は2核コア部位をクロムやタングステンとした場合の触媒性能の違いを明らかにするとともに、モリブデン2核クラスター分子をユニットとした集積体合成について検討を進める予定である。

### (3) 前周期遷移金属の還元反応による低原子価金属クラスター分子の合成

われわれは新たな低原子価金属種の合成手法として、5塩化タンタルに対してビス(シリル)シクロヘキサジエン誘導体が還元剤として働き、副生成物として余分な還元剤由来の塩の副生を伴うことなく純粋な低原子価金属種が得られることを報告した(*J. Am. Chem. Soc.* **131**(15) 5370-5371 (2009))。

今回、生成するタンタルの低原子価金属種を錯体として補足する目的で電子受容性配位子である種々のジイミン配位子との反応を行い、配位子によって単核構造とハロゲンブリッジによる2核構造をとることを明らかにした(図1(a))。この錯形成反応の際に、金属中心の電子はジイミン配位子

へと流れ込み、配位子が中性からジアニオン性へと変化していることが分かった。

また、原料として6塩化タングステンを用いたところ、過剰量のビス(シリル)シクロヘキサジエンとの反応により低原子価のタングステン種が生成することが分かった。特に非極性溶媒中で還元反応を行うと黒色粉末が生成し、THFを溶媒として再結晶を行うことで塩素架橋によりその構造が保持された3核錯体が生成していることが、その単結晶 X線構造解析により明らかとなった(図1(b)) (論文発表準備中)。この種の3核錯体はこれまでに報告されているものの、その合成条件は高温・長時間を有するものであり、さらに全体としてのタングステン価数も異なるものである。本還元剤が前周期遷移金属の多彩なハロゲン架橋低原子価クラスター分子を与える可能性を示す結果である。

このように前周期金属ハロゲン化物の低原子価種を発生と適切な配位子との組み合わせにより、ハロゲン原子を架橋部位に持つ複核クラスター分子が生成することを見出した。次年度以降にはさらにその他の前周期金属低原子価クラスター分子の合成を行うとともに、これらクラスター分子の触媒機能開発を進める予定である。

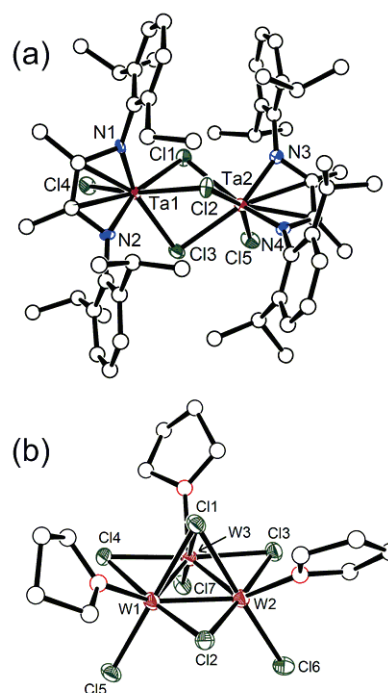


図1. (a) 塩素架橋タンタル2核錯体 (b) 塩素架橋タングステン3核錯体

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

・論文詳細情報

- 1 T. K. Panda, H. Tsurugi, K. Pal, H. Kaneko, K. Mashima Highly Reactive Metal–Nitrogen Bond Induced C–H Bond Activation and Azametallacycle Formation, *Organometallics*, 2010, 29 (1), pp 34-37 DOI: 10.1021/om901027v
- 2 K. Mashima, “Linearly Aligned Metal Clusters: Versatile Reactivity and Bonding Nature of Tetrametal M–Mo–Mo–M Complexes (M = Pt, Pd, Ir, and Rh) Supported by Diphenylphosphino-2-pyridonato Ligand”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press (doi: 10.1246/bcsj.20090281).