

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. 研究実施体制

(1) 真島グループ (大阪大学)

① 研究代表者: 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・コバルト錯体を用いたエステル-アミド交換反応、および、アミド結合切断反応の開発
- ・前周期遷移金属二核クラスター分子によるラジカル反応制御
- ・前周期遷移金属の低原子価錯体発生法の開発と触媒反応への展開
- ・白金四核クラスターを基本単位とする選択的超分子合成

(2) 大嶋グループ (九州大学)

① 主たる共同研究者: 大嶋 孝志 (九州大学薬学研究院、教授)

② 研究項目

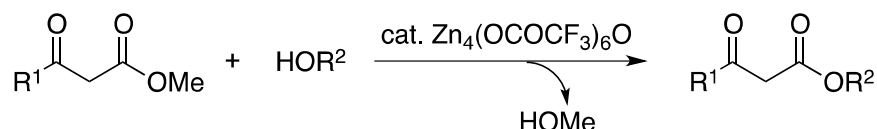
- ・トリフルオロアセテート架橋の第一遷移周期金属クラスター分子によるエステル-アミド交換反応やアセチル化-脱アセチル化反応、官能基選択的エステル化反応の開発
- ・同種・異種金属クラスター分子のライブラリー構築

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

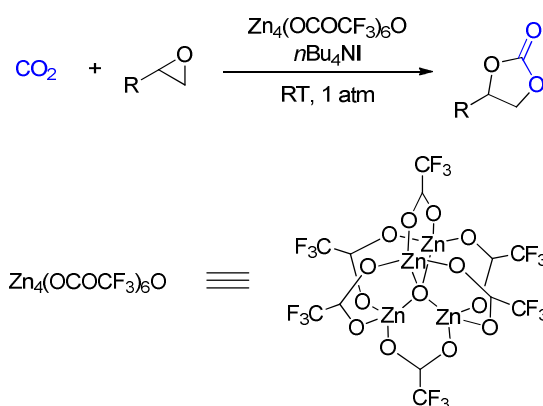
1. カルボキシレート架橋多核金属クラスター分子の合成と金属間相互作用を活かした触媒機能の開発 (真島・大嶋グループ)

トリフルオロ酢酸架橋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い、反応系中では亜鉛二核種と考えられる真の触媒活性種が生成していることを見出し、さらに、アミンおよび DMAP などの含窒素芳香族化合物の添加によって活性種の生成が促進することを見出した(*ACS Catal.* **2011**, *1*, 1178–1182)。その他、亜鉛四核クラスター触媒がアミノ酸エステル(*Synlett* **2012**, 137-141)およびβ-ケトエステル(投稿準備中)を基質に用いるエステル交換反応においても優れた触媒であることを見出した。



2. 多核金属クラスターを触媒とする二酸化炭素の効率的変換反応 (真島グループ)

化石燃料の枯渇が叫ばれる中、代替エネルギーに関する研究が盛んに行われている。その中で、安価、無毒かつ天然に豊富に存在する二酸化炭素を有用資源として利用する研究が注目を浴びている。一方われわれは、上述のように独自に開発した亜鉛四核クラスターが種々の反応に対して触媒活性を示すことを明らかとしている。これらの反応における亜鉛によるカルボン酸誘導体の活性化に着目し、類似構造を有する二酸化炭素の変換反応へと展開した。



スキーム 1. 亜鉛四核クラスターによる二酸化炭素からの環状カーボネート合成

その結果、二酸化炭素とエポキシドの反応による環状カーボネート合成に対して亜鉛四核クラスターが触媒活性を示すことを見出した³⁾。本反応の特長は、室温、二酸化炭素圧が1気圧という温和な条件で進行する点と一般に触媒毒となることが知られている酸素、一酸化炭素、窒素酸化物や硫黄酸化物が存在しても触媒の活性が損なわれないという点である。さらに、単純な蒸留操作により生成物を除くことで、触媒系の再利用も可能である。亜鉛四核クラスターにより二酸化炭素を活性化することが可能であるとの結果を受けて、亜鉛触媒を用いた効率的な二酸化炭素の変換反応の開発を今後進めていく予定である。

3. レドックス活性な前周期遷移金属二核クラスター分子を触媒とするラジカル反応（真島グループ）

複数の金属中心が、金属-金属結合、もしくは、ヘテロ元素との結合を介して複核化した金属クラスター分子は、単核錯体分子とは異なる電子的柔軟性を示すことが知られている。我々は前年度までに、6族金属二核クラスター分子が有機ハロゲン化物を容易に活性化し、触媒的なラジカル付加反応に利用可能であることを見出した⁷⁾。有機ハロゲン化物は一般に環境中において微生物による無害化が困難であり、また、焼却処分の際には環境汚染物質であるダイオキシン等の生成の原因となることから、われわれが見出した有機ハロゲン化物の触媒的な活性化反応を脱ハロゲン化反応へと展開した。その結果、スキーム2(a)に示すように、第三級アミンを添加剤とすることで脱ハロゲン化反応が速やかに進行することを明らかにした。このような有機物を水素源とする脱ハロゲン化反応においては今なお貴金属触媒（ルテニウム錯体等）を用いて光照射を利用した反応系が主流であることから、二核クラスター分子の利用による非貴金属触媒への代替が可能であることを見出すことができ、さらに触媒性能

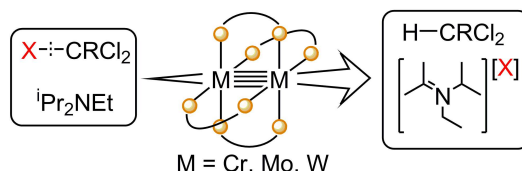
の向上に向けて研究を展開している*。（*投稿準備中）

また、低原子価の金属種がその強い還元力により窒素や一酸化炭素等の小分子活性化に有効であることに着目し、二核クラスター分子の還元反応に関して研究を進めている。前年度までに窒素架橋チタン二核クラスター分子が、還元反応により混合原子価状態を安定に形成可能であることを見出し報告してきた

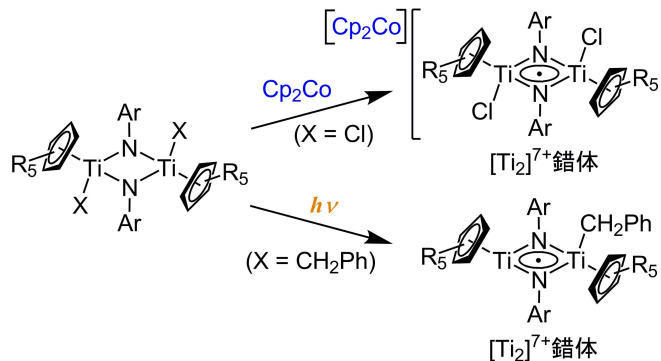
(*Chem. Commun.* **2011**, *47*, スキーム2. 複核錯体の酸化還元を用いた反応開発 5620-5622)。我々はさらに、よ

り温和な低原子価種発生法を検討した結果、二核クラスター分子のアルキル化により、比較的弱い金属-炭素結合を導入することで光照射による還元反応を制御可能であることを見出した（スキーム2(b)）。このように二核クラスター分子のアルキル錯体を用いることで容易に低原子価種を発生可能なことから、得られる低原子価種の反応への利用を進めている。

(a) 触媒的な有機ハロゲン化物の分解反応



(b) 二核クラスター分子を用いた混合原子価錯体の合成



§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Tarun K. Panda, Hiroshi Kaneko, Olaf Michel, Kuntal Pal, Hayato Tsurugi, Karl W. Tornroos, Reiner Anwander, Kazushi Mashima, “Dianion and Monoanion Ligation of 1,4-Diaza-1,3-butadiene to Barium, Strontium, and Calcium”, *Organometallics*, *31*(8), 3178-3184 (2012) (DOI: 10.1021/om300054h).
2. Kalpataru Das, Ryoza Shibuya, Yasuhito Nakahara, Nicolas Germain, Takashi Ohshima, Kazushi Mashima, “Platinum-Catalyzed Direct Amination of Allylic Alcohols with Aqueous Ammonia: Selective Synthesis of Primary Allylamines”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *51*(1), 150-154 (2012). (DOI: 10.1002/anie.201106737)
3. Tarun K. Panda, Keishi Yamamoto, Koji Yamamoto, Hiroshi Kaneko, Yi Yang, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, “Preparation and Structure of Iminopyrrolyl and Amidopyrrolyl Complexes of Group 2 Metals”, *Organometallics*, *31*(6), 2268-2274 (2012). (DOI: 10.1021/om201210y)
4. Olaf Michel, Hiroshi Kaneko, Hayato Tsurugi, Koji Yamamoto, Karl W. Tornroos, Reiner Anwander, Kazushi Mashima, “Diene Dissolution of the Heavier Alkaline Earth Metals”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *6*, 998-1003 (2012). (DOI: 10.1002/ejic.201101342)
5. Takanori Iwasaki, Yusuke Maegawa, Takashi Ohshima, Kazushi Mashima, “Esterification”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 1-33 (2012). (DOI: 10.1002/0471238961.0519200501191201.a01.pub2)
6. Keisuke Nakao, Gyeongshin Choi, Yuki Konishi, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, “Synthesis of Ir[μ^2 -(N-N)]M (M = Ir and Ru) Homo- and Heterobimetallic Complexes through a Condensation Reaction of N-Amino and Formyl Groups Bound to Mononuclear (η^n -C_nMe_n)M Units (n = 5 for M = Ir; n = 6 for M = Ru)”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *9*, 1469-1476 (2012). (DOI: 10.1002/ejic.201100925)
7. Yi Yang, Yukiko Hayashi, Yuka Fujii, Takuto Nagano, Yusuke Kita, Takashi Ohshima, Jun Okuda, Kazushi Mashima, “Efficient cyclic carbonate synthesis catalyzed by zinc cluster systems under mild conditions”, *Catal. Sci. Technol.*, *2*, 509-513 (2012). (DOI: 10.1039/C1CY00404B)
8. Kuntal Pal, Satoshi Takamizawa, and Kazushi Mashima, “Synthesis, structure and DFT calculation of a hexanuclear mixed-valence copper cluster supported by 2,3-disulfidobenzoate and 3-carboxybenzene-1,2-bis(thiolate)”, *Inorg. Chim. Acta.*, *373*(1), 68-72 (2011) (DOI: 10.1016/j.ica.2011.03.055)
9. Takashi Ohshima, Takahito Kawabata, Yosuke Takeuchi, Takahiro Kakinuma,

- Takanori Iwasaki, Takayuki Yonezawa, Hajime Murakami, Hisao Nishiyama, Kazushi Mashima, "C1-Symmetric Rh/Phebox-Catalyzed Asymmetric Alkynylation of α -Ketoesters", *Angew. Chem., Int. Ed.*, *50*(28), 6296-6300 (2011) (DOI: 10.1002/anie.201100252)
10. Takashi Ohshima, Yasuhito Nakahara, Junji Ipposhi, Yoshiki Miyamoto, Kazushi Mashima, "Direct substitution of the hydroxy group with highly functionalized nitrogen nucleophiles catalyzed by Au(III)", *Chem. Commun.*, *47*, 8322-8324 (2011) (DOI: 10.1039/C1CC12760H)
 11. Hayato Tsurugi, Kohei Yamada, Moumita Majumdar, Yoshitaka Sugino, Akio Hayakawa, Kazushi Mashima, "Dinuclear Molybdenum Cluster-Catalyzed Radical Addition and Polymerization Reactions by Tuning the Redox Potential of a Quadruple Bonded Mo₂ Core", *Dalton Trans.*, *40*, 9358-9361 (2011) (DOI: 10.1039/C1DT11129A)
 12. Yusuke Maegawa, Takashi Ohshima, Yukiko Hayashi, Kazushi Agura, Takanori Iwasaki, Kazushi Mahima, "Additive Effect of *N*-Heteroaromatics on Transesterification Catalyzed by Tetranuclear Zinc Cluster", *ACS Catal.* *1*(10), 1178-1182 (2011) (DOI: 10.1021/cs200224b)
 13. Hayato Tsurugi, Zaozao Qiu, Koji Yamamoto, Rocio Arteaga-Müller, Kazushi Mashima, Zuwei Xie, "Synthesis and Reaction of Neutral and Cationic Alkyltantalum Complexes with a Linked Cyclopentadienyl-Carboranyl Ligand", *Organometallics*, *30*(14), 5960-5964 (2011) (DOI: 10.1021/om200773m)
 14. Shinji Tanaka, Kazushi Mashima, "Interaction of Ferrocene Moieties Across a Square Pt₄ Unit: Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Carboxylate-Bridged Bimetallic Pt₄Fe_n (n = 2, 3, and 4) Complexes", *Inorg. Chem.*, *50*(22), 11384-11393 (2011) (DOI: 10.1021/ic201012m)
 15. Hayato Tsurugi, Teruhiko Saito, Hiromasa Tanahashi, John Arnold, Kazushi Mashima, "Carbon Radical Generation by d⁰ Tantalum Complexes with α -Diimine Ligands through Ligand-Centered Redox Processes", *J. Am. Chem. Soc.*, *133*(46), 18673-18683 (2011) (DOI: 10.1021/ja204665s)
 16. Hiroshi Kaneko, Haruki Nagae, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, "End-functionalized Polymerization of 2-Vinylpyridine through Initial C-H Bond Activation of *N*-Heteroaromatics and Internal Alkynes by Yttrium Ene-diamido Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, *133*(49), 19626-19629 (2011) (DOI: 10.1021/ja208293h)
 17. Yusuke Maegawa, Kazushi Agura, Yukiko Hayashi, Takashi Oshima, Kazushi Mashima, "Transesterification of α -Amino Esters Catalyzed by a Tetranuclear Zinc

Cluster, $Zn_4(OCOCF_3)_6O$ ", *Synlett*, 1, 137-141 (2012) (DOI:
10.1055/s-0031-1290096).