

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

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、および、炭素-炭素結合形成反応の検討
- ・ 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
- ・ レドックス活性なセリウム多核クラスター錯体の合成と酸素分子活性化

(2)「大嶋」グループ

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

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)

触媒活性および選択性における金属イオン効果の検討と新規多核金属クラスター錯体の開発

エステル交換反応およびエステル-アミド交換反応における金属イオンの効果を調べるため、種々の第一周期遷移金属カルボキシレート塩を触媒としてアルコールとアミンの共存条件下におけるアシル化反応を検討した結果、7 族以降の後周期遷移金属を用いた場合に酸素選択的に反応しエステルを主生成物として与えた。一方で前周期遷移金属のカルボキシレート塩を触媒とした場合には低活性ながら窒素選択的に反応が進行した。選択性が切り替わる境界にある 7、8 族金属のマンガンおよび鉄では選択性は低く、マンガんにいたっては二価では水酸基選択的、三価ではアミノ基選択的となり、酸化数により選択性が異なるという結果が得られた。これらの実験結果より、エステルをアシル源としたアシル化反応において水酸基、アミノ基の選択性は用いる金属イオンのルイス酸性、ハード・ソフト性に影響されることが明らかとなった。これらの金属スクリーニングの結果、触媒活性・水酸基選択性の両方において亜鉛の他にコバルト (II) が優れた活性を示すことを見出した。また、興味深いことに水酸基選択性を示す後周期遷移金属において、アミンの存在が触媒活性を飛躍的に向上させていることが分かった。

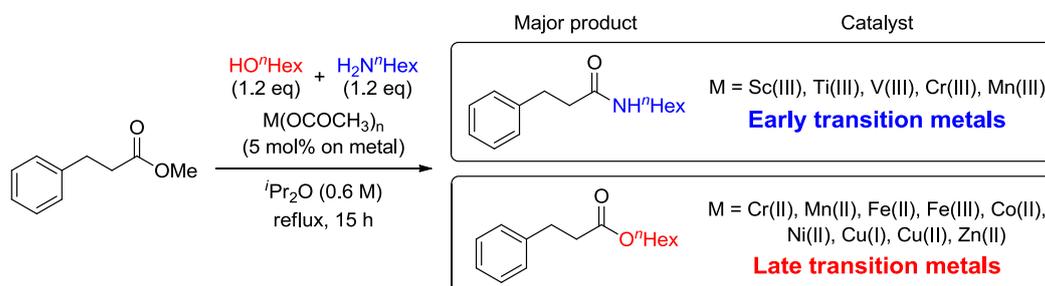


図 1-1. アミド形成/エステル交換反応における金属塩の影響

亜鉛(II)およびコバルト(II)の酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、ピバレート塩について上記競争的アシル化反応における触媒活性を調べたところ、電子吸引性の高い配位子を有するトリフルオロ酢酸塩を用いた場合に最も高活性を示すことが分かった。さらに、これらのカルボキシレート塩を加熱処理することで亜鉛四核クラスター **1a-c** およびコバルト八核クラスター **2a-c** を合成した。これらのクラスター化合物をエステル交換反応に用いたところ、全ての系で単純塩を上回る触媒活性を示した。

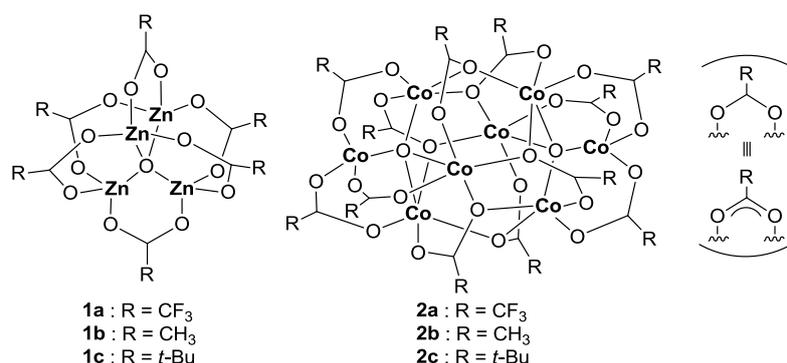


図1-2. 触媒活性を示す亜鉛、コバルト多核クラスター分子

続いて、最も高活性なクラスター化合物である **1a** および **2a** を触媒としたエステル交換反応に対して種々の窒素化合物の添加効果を調べた。アミンのみならず DMAP などの含窒素芳香族化合物を添加した場合にも **1a**, **2a** の双方で触媒活性の向上が見られ、さらにアルキルジアミンや 2,2'-ビピリジンなどの含窒素キレート型化合物を添加した場合に大きく触媒活性が向上した。これは、添加した窒素化合物は配位子として活性種を安定化する役割を担っており、キレート型配位子はキレート効果によりさらに強く活性種を安定化すると考えられる。

窒素配位子のスクリーニングより良好な添加効果を示し、かつ取り扱いの容易な 2,2'-ビピリジンを最適配位子とし、紫外可視吸光測定による **2c** への 2,2'-ビピリジンのタイトレーション実験を行った。結果、2,2'-ビピリジンの添加量が約 20 当量まではクラスターと平衡にあるコバルト種が形成することが分かり、さらにそこへアルコールを加えることでアルコキシ架橋二核錯体 **3** およびヒドロキシ架橋三核錯体 **4** を得た。一方、同条件でアルコールの代わりにエステルを加えた場合には反応は進行しなかった。

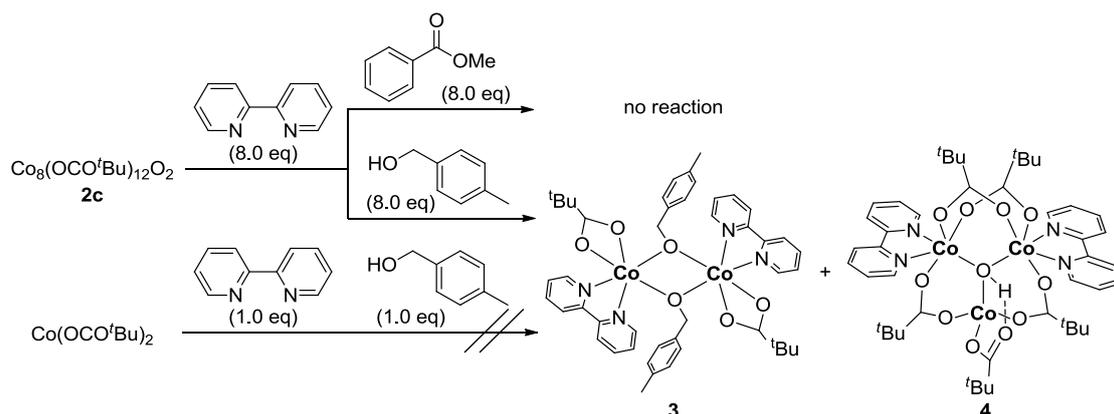


図1-3. コバルト八核クラスター分子と基質添加による構造変化

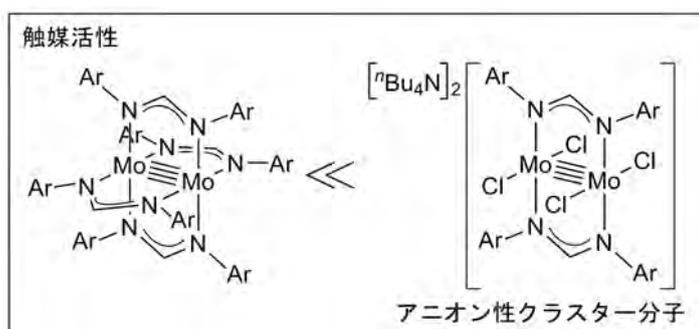
錯体 **3** を触媒とした安息香酸フェニルと 4-メチルベンジルアルコールとのエステル交換反応における速度論解析を行ったところ、反応速度はミカエリス・メンテン機構に従うことが明らかとなった。さらに、反応は触媒-アルコール-エステルの三複合体を経由して進行することが見出された。すなわち、クラスター **2c** と 2,2'-ビピリジンにより形成するコ

バルト種がアルコールと反応することで錯体 **3** と **4** を形成し、**3** へエステルが配位することで三複合体が形成しエステル交換反応が進行する。クラスターの反応系で錯体 **4** が形成すること、および単純塩 $\text{Co}(\text{OCO}^t\text{Bu})_2$ を原料とした場合には錯体 **3** および **4** は得られなかったことの二点から、クラスター化合物が有する塩基性架橋酸素によりアルコールの脱プロトン化が進行し、三複合体の前駆体であるアルコキシ架橋錯体 **3** を形成することが高活性を達成するためのキーステップと言える。このことから、クラスター化合物を用いる優位性が確認された。

2. 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)

金属-金属多重結合を有する 6 族金属二核クラスター分子は、その金属二核部位が 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。われわれは可逆的な 1 電子酸化還元がスムーズに進行する触媒候補として、ベンゾエート配位子、アミジネート配位子、もしくはグアニジネート配位子を有するモリブデン 2 核クラスター分子を用いたところ、配位子の電子供与性によりラジカル付加反応とラジカル重合反応の制御が可能であることを報告した。本年度はさらなる触媒反応開発として、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、水素源としてシクロヘキサジエン誘導体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見出した。従来の有機ハロゲン化物の脱ハロゲン化反応においては、有機スズ化合物などの有害試薬を用いることが多く、また、有機物を水素源とする脱ハロゲン化反応で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。本研究成果により、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が明らかとなった。

さらに、触媒反応において生成する活性種の構造に関する詳細な研究を進めた結果、二核クラスター分子としてその酸化還元電位が負に大きく、また、有機ハロゲン化物の活性化前後で構造が変化しないアニオン性クラスター分子が最も高活性を示すことが分かった (図 3-1、投稿準備中)。本研究にて得られた高活性な触媒種的设计に関する知見を



脱ハロゲン化の反応機構

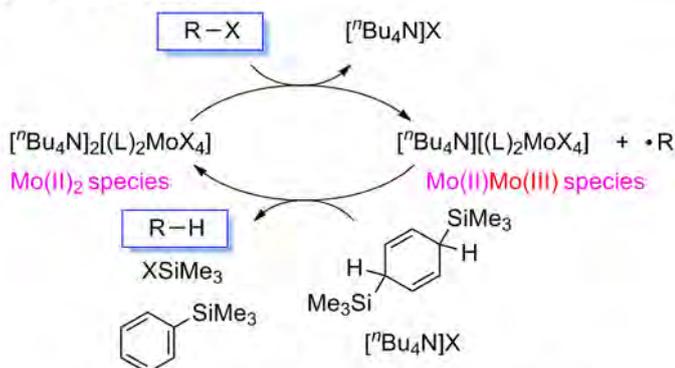
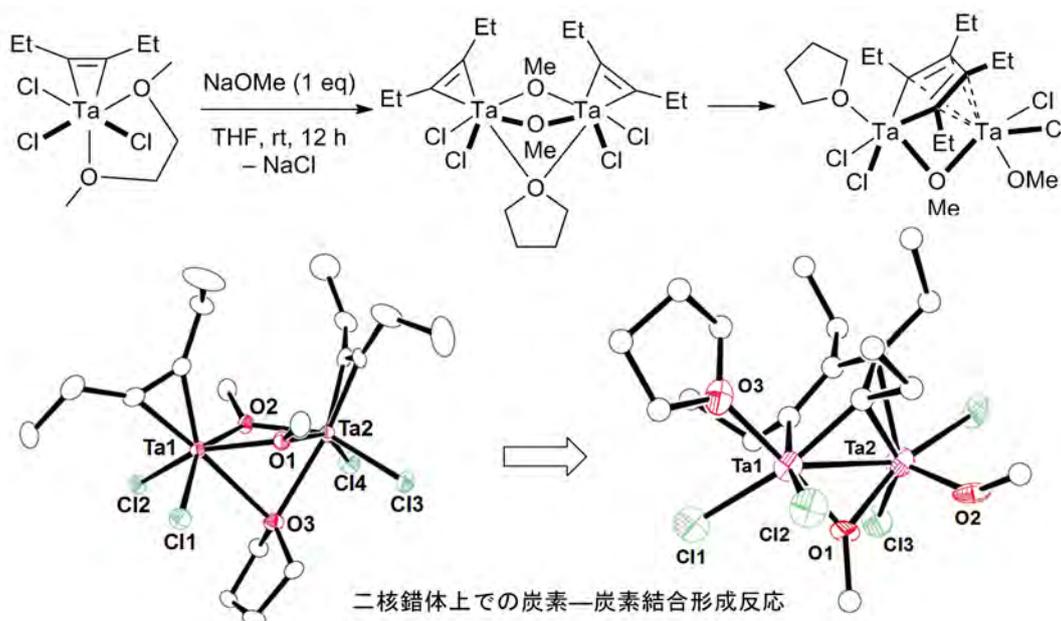


図 3-1.⁴ モリブデン二核クラスター分子を用いた触媒的な脱ハロゲン化反応

もとの、さらに広範囲なラジカル反応の開発に向けて研究を展開している。

3. ヘテロ元素架橋二核錯体による炭素—炭素結合形成反応の開発 (真島グループ)

金属中心に結合するメタラサイクルフラグメントは、様々な炭素—炭素結合形成反応における活性中間体であり、外部からの基質との反応によってメタラサイクルの拡大とともに炭素—炭素結合の形成が進行する。メタラサイクル拡大の新しい手法として、複数のメタラサイクル錯体を近傍に配置することで新たな複核メタラサイクル種の合成が可能になるのではないか、という着想のもと、内部アルキンを配位子として有する単核金属種の複核化反応の検討を行った。その結果、二つの金属中心を近接させる手法として立体的に小さなアルコキシ配位子 (メトキシ配位子) を導入することにより、二核錯体形成が進行すると同時に二核錯体上でのメタラサイクル拡大が進行してジメタラシクロペンタジエン構造を有する二核クラスター分子が生成することを見出した。本知見により、メタラサイクル錯体の接近によって単核錯体のみでは進行しない炭素—炭素形成反応が進行することが



明らかとなり、広範囲な単核メタラサイクル錯体に適用可能であると同時に、複核クラスター上におけるジメタラサイクル錯体の反応性の解明につながる研究成果である (図4-1、投稿準備中)。

図4-1. アルコキシド配位子によるアルキン錯体の二量化とメタラサイクルの環拡大

§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 Calciums”, *Organometallics*, 31, 3178-3184 (2012) (DOI: 10.1021/om300054h)
2. Takashi Oshima, Yukiko Hayashi, Kazushi Agura, Yuka Fujii, Asako Yoshiyama, Kazushi Mashima, “Sodium methoxide: a simple but highly efficient catalyst for the direct amidation of esters”, *Chem. Commun.*, 48, 5434-5436 (2012) (DOI: 10.1039/C2CC32153J)
3. Y. Shimizu, H. Morimoto, M. Zhang, T. Ohshima, “Microwave-Assisted Deacylation of Unactivated Amides to Amines Using Ammonium Salt-Accelerated Transamidation”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 8564–8567 (2012) (DOI: 10.1002/anie.201202354)
4. Yusuke Kita, Yuji Nishii, Takafumi Higuchi, Kazushi Mashima, “Zinc-Catalyzed Amide Cleavage and Esterification of β -Hydroxyethylamides”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 5723-5726 (2012) (DOI: 10.1002/anie.201201789)
5. Damien Cartigny, Farouk Berhal, Takuto Nagano, Phannarath Phansavath, Tahar Ayad, Jean-Pierre Genet, Takashi Ohshima, Kazushi Mashima, Virginie Ratovelomanana-Vidal, “General Asymmetric Hydrogenation of 2-Alkyl- and 2-Aryl-Substituted Quinoxaline Derivatives Catalyzed by Iridium-Difluorophos: Unusual Halide Effect and Synthetic Application”, *J. Org. Chem.*, 77, 4544-4556 (2012) (DOI: 10.1021/jo300455y)
6. Andreas Sauer, Jean-Charles Buffet, Thomas P. Spaniol, Haruki Nagae, Kazushi Mashima, Jun Okuda, “Synthesis, Characterization, and Lactide Polymerization Activity of Group 4 Metal Complexes Containing Two Bis(phenolate) Ligands”, *Inorg. Chem.*, 51, 5764-5770 (2012) (DOI: 10.1021/ic300271h)
7. Takuto Nagano, Atsuhiko Iimuro, Rino Schwenk, Yusuke Kita, Antonio Togni, Kazushi Mashima, “Additive Effects of Amines on Asymmetric Hydrogenation of Quinoxalines Catalyzed by Chiral Iridium Complexes”, *Chem, Eur. J.*, 18, 11578-11592 (2012) (DOI: 10.1002/chem201201366)
8. Takashi Ohshima, Junji Ipposhi, Yasuhito Nakahara, Ryoza Shibuya, Kazushi Mashima, “Aluminum Triflate as a Powerful Catalyst for Direct Amination of Alcohols, Including Electron-Withdrawing Group-Substituted Benzhydrols”, *Adv. Synth. Catal.*, 354, 2447-2452 (2012) (DOI: 10.1002/adsc.201200536)
9. Atsuhiko Iimuro, Kenta Yamaji, Sathaiyah Kandula, Takuto Nagano, Yusuke Kita,

- Kazushi Mashima, “Asymmetric Hydrogenation of Isoquinolinium Salts Catalyzed by Chiral Iridium Complexes: Direct Synthesis for Optically Active 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolines”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52(7), 2046-2050 (2013). (DOI: 10.1002/anie.201207748)
10. Shinji Tanaka, Kazushi Mashima, “Unique stepwise substitution reaction of a mono(guanidinate)tetraplatinum complex with amidines, giving mono(amidinate)tetraplatinum complexes through mixed-ligand intermediate complexes”, *Dalton Trans.* 42, 2831-2840 (2013). (DOI: 10.1039/C2DT32136J)
 11. Hiroshi Kaneko, Martin Dietrich, Christoph Schadle, Cacilia Maichle-Mossmer, Hayato Tsurugi, Karl W. Tornroos, Kazushi Mashima, Reiner Anwander, “Synthesis of Rare-Earth-Metal Iminopyrrolyl Complexes from Alkyl Precursors: Ln→Al N-Ancillary Ligand Transfer”, *Organometallics* 32(5), 1199-1208 (2013). (DOI: 10.1021/om301002n)
 12. Takahiro Yasumoto, Keishi Yamamoto, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, ” Isospecific Polymerization of 1-Hexene by C1-Symmetric Half-metallocene Dimethyl Complexes of Group 4 Metals with Bidentate N-Substituted Iminomethylpyrrolyl Ligands”, *Dalton Trans.*, *accepted* (DOI: 10.1039/C2DT32481D)
 13. Andreas Sauer, Jean-Charles Buffet, Thomas P. Spaniol, Haruki Nagae, Kazushi Mashima, Jun Okuda, “Switching the Lactide Polymerization Activity of a Cerium Complex by Redox Reactions”, *ChemCatChem*, *accepted* (DOI: 10.1002/cctc.201200705)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)