

プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出
平成21年度採択研究代表者

H25 年度
実績報告

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
- ・亜鉛錯体-ホウ素化合物から形成する複合体を用いたアミド結合切断反応の開発
- ・ヘテロ元素架橋前周期遷移金属二核クラスター分子による炭素-炭素結合形成反応の開発
- ・前周期遷移金属の低原子価錯体発生の開発と触媒反応への展開
- ・可溶化セリアクラスター分子の合成と酸化反応を利用した構造変換

(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
- ・第一遷移周期金属錯体と強塩基から生成するクラスター分子を用いた化学選択的共役付加反応の開発

§ 2. 研究実施の概要

本研究では、第1遷移金属や前周期遷移金属などの非貴金属を利用したナノスケール多核金属クラスター分子を精密合成し、貴金属触媒や単核金属触媒では実現できないナノスケール多核金属錯体に特有な触媒機能の開発を目的としている。さらに、得られる研究成果は生体内の代謝を担っている金属酵素の活性部位に鉄、銅、亜鉛、マンガンといった第1遷移金属の多核金属種が利用されている化学的理由を解明することにもつながり、単に実用的な研究ではなく、基礎的にも重要な研究である。

これまでの、亜鉛およびコバルトクラスター触媒を用いたアミン共存化での水酸基選択的アシル化反応の開発に成功し、さらに、その化学選択性の発現の鍵が、クラスター触媒による水酸基選択的な脱プロトン化である成果に基づき、今回、この化学選択性発現機構の一般性拡張のため、共役付加反応への適応を検討した。アクリロニトリルをソフトな求核剤とし、アルコールとアミンの共存化で反応を行ったところ、通常はアミンが共役付加した化合物(N 生成物)が低収率で得られるのみであった。一方、活性な金属アルコキシド種を生成するため、ハードな強塩基を触媒量用いたところ、アルコール付加生成物も得られるようになったものの、その選択性は低く、また収率も低いものであった。そこで、ソフトなルイス酸とハードな塩基の組み合わせを様々検討したところ、銅触媒と強塩基を組み合わせたときに生成する触媒系が、極めて高いアルコール付加選択性を発現し(>20:1)、高収率で目的生成物が得られた。本触媒反応の基質一般性は高く、様々な官能基を有するアミノアルコールを求核剤に用いる事ができた。このように、第一遷移周期金属が示す特異な反応性の解明に成功した。

エステル交換反応において、金属クラスター分子が高い触媒活性、ならびに、求核性の高いアミン存在下にアルコール選択的にエステル交換反応が進行するという特異な化学選択性を示すという従来の研究成果に基づき、類似の性質を示す官能基で、さらに高い化学安定性を示すアミドを原料とした化学変換反応の開発に着手した。その結果、二種類の元素から形成される異種元素含有クラスターが第一級アミドのアルコール分解に高い活性を示し、対応するエステルを与えることを見出した。それぞれ単独の元素成分を触媒とした場合に比べて高い触媒活性を示すことから、反応溶液中で異種元素を含む多核クラスター分子が形成し、第一級アミドの加アルコール化分解を促進することが分かった。本研究成果は、遷移金属であるスカンジウムと典型元素であるホウ素の共同作用が官能基変換反応に極めて効果的であることを示した初めての例である。

反応活性な多核金属クラスターの合成において、純粋な金属活性種の自己集積挙動により目的とする多核クラスター分子を合成することは、高活性な触媒を合成するうえで非常に重要である。中でも、電子豊富な低酸化数化学種は様々な有機分子の活性化に重要な役割を果たすことから、温和な条件で低酸化数化学種を還元剤により発生させ、クラスター化する手法の開発が望まれてきた。そこで、有機化合物を還元剤として純粋な金属活性種を発生させることで低酸化数の多核クラスター分子を合成する手法に着手し、有機ケイ素官能基が置換したシクロヘキサジエン誘導体を用いることで、チタンやタンタル、タングステンといった金属の低酸化数化学種が会合した低酸化数クラスター分子をきわめて温和な条件下、かつ、無水条件下で合成可能であることを明らかにした。

以上のように、多核金属クラスター分子が従来の単核金属錯体分子の性能を超えて様々な触媒特性を示す可能性に着目し、本年度は化学的に安定なエステルやアミドといった官能基の選択的な変換反応の開発、ならびに、様々な有機分子の活性化に適用可能な低酸化数クラスター分子合成法の開発を行った。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報

1. 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.*, 42(25), 9120-9128, 2013 (DOI: 10.1039/C2DT32481D)
2. 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*, 5(5), 1088-1091, 2013 (DOI: 10.1002/cctc.201200705)
3. Yukiko Hayashi, Stefano Santoro, Yuki Azuma, Fahmi Himo, Takashi Ohshima, Kazushi Mashima, “Enzyme-like Catalysis via Ternary-Complex Mechanism: Alkoxy-bridged Dinuclear Cobalt Complex Mediates Chemoselective”, *J. Am. Chem. Soc.*, 135(16), 6192-6199, 2013 (DOI: 10.1021/ja400367h)
4. Koji Yamamoto, Yu Shibata, Yuki Kashiwa, Ai Kondo, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, “C-H Metalation Reaction of Diarylamine and Carbazole by Alkylaluminium Complexes at the Heteroatom-Bridged Dimeric Aluminum Core”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3821-3825, 2013 (DOI: 10.1002/ejic.201300210)
5. Hayato Tsurugi, Hiromasa Tanahashi, Haruka Nishiyama, Waldemar Fegler, Teruhiko Saito, Andreas Sauer, Jun Okuda, Kazushi Mashima, “Salt-free Reducing Reagent of Bis(trimethylsilyl)cyclohexadiene Mediates Multi-electron Reduction of Chloride Complexes of W(VI) and W(IV)”, 135(16), 5986-5989, 2013 (DOI: 10.1021/ja401589a)
6. Shinji Tanaka, Naoto Nagata, Naoki Tagawa, Hirohito Hirata, Shin-ichi Matumoto, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, “Tetraplatinum cluster complexes bearing hydrophilic anchors as precursors for γ -Al₂O₃-supported platinum nanoparticles”, *Dalton Trans.*, 42(35), 12662-12666, 2013 (DOI: 10.1039/c3dt50670c)
7. Kazuhiro Morisaki, Masanao Sawa, Jun-ya Nomaguchi, Hiroyuki Morimoto, Yosuke Takeuchi, Kazushi Mashima, Takashi Ohshima, “Rh-Catalyzed Direct Enantioselective Alkynylation of α -Ketiminoesters”, *Chem. Eur. J.*, 19(26), 8417-8420, 2013 (DOI: 10.1002/chem.201301237) * This paper was highlighted

by Synfacts 2013, 9, 976.

8. Takuto Nagano, Atsuhiko Iimuro, Kenta Yamaji, Yusuke Kita, Kazushi Mashima, "Additive Effects on Asymmetric Hydrogenation of *N*-Heteroaromatics", *Heterocycles, J. Am. Chem. Soc.*, 88(1), 103-127 (2014) (DOI: 10.3987/REV-13-SR(S)2)
9. Gyeongshin Choi, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, "Hemilabile *N*-Xylyl-*N'*-methylperimidinium Carbene Iridium Complexes as Catalysts for C-H Activation and Dehydrogenative Silylation: Dual Role of *N*-Xylyl Moiety for ortho-C-H Bond Activation and Reductive Bond Cleavage", *J. Am. Chem. Soc.*, 135(35), 13149-13161, 2013 (DOI: 10.1021/ja406519u)
10. Li Xiang, Kazushi Mashima, Zuowei Xie, "Reaction of $[\eta^1: \eta^5\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]\text{TaMe}_3$ with aryl isonitriles: tantalacborane-mediated facile cleavage of C-N multiple bonds", *Chem. Commun.*, 49, 9039-9041, 2013 (DOI: 10.1039/c3cc44446e)
11. Yusuke Kita, Yuji Nishii, Akihiro Onoue, Kazushi Mashima, "Combined Catalytic System of Scandium Triflate and Boronic Ester for Amide Bond Cleavage", *Adv. Synth. Catal.*, 355(17), 3391-3395, 2013 (DOI: 10.1002/adsc.201300819)
12. Yusuke Kita, Atsuhiko Iimuro, Shoji Hida, Kazushi Mashima, "Iridium-catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Pyridinium Salts for Constructing Multiple Stereogenic Centers on Piperidines", *Chem. Lett.*, 2014, 43, 284-286 (DOI: 10.1246/cl.130943)
13. Hayato Tsurugi, Koji Yamamoto, Haruki Nagae, Hiroshi Kaneko, Kazushi Mashima, "Direct Functionalization of Unactivated C-H Bonds Catalyzed by Group 3-5 metal Alkyl Complexes", *Dalton Trans.*, 2014, 43, 2331-2343 (DOI: 10.1039/C3DT5278A)
14. Shinji Tanaka, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, "Supramolecular Assemblies of Multi-nuclear Transition Metal Complexes: Synthesis and Redox Properties", *Coord. Chem. Rev.* 2014, 265, 38-51 (DOI: 10.1016/j.ccr.2014.01.012)
15. Shuhei Uesugi, Zhao Li, Ryo Yazaki, and Takashi Ohshima, "Chemoselective Catalytic Conjugate Addition of Alcohols over Amines", *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (DOI: 10.1002/anie.201309755)
16. Ryoza Shibuya, Lu Lin, Yasuhito Nakahara, Kazushi Mashima, Takashi Ohshima, "Dual Platinum and Pyrrolidine Catalysis in the Direct Alkylation of Allylic Alcohols: Selective Synthesis of Monoallylation Products", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, in press (DOI: 10.1002/anie.201311200)
17. Teruhiko Saito, Haruka Nishiyama, Hiromasa Tanahashi, Kento Kawakita,

Hayato Tsurugi, and Kazushi Mashima, “1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadienes as Strong Salt-free Reductants for Generating Low-valent Early Transition Metals with Electron-donating Ligands”, *J. Am. Chem. Soc.* asap (DOI: 10.1021/ja501313s).

18. Hiroyuki Morimoto, Risa Fujiwara, Yuhei Shimizu, Kazuhiro Morisaki, Takashi Ohshima, “Lanthanum(III) Triflate Catalyzed Direct Amidation of Esters”, *Org. Lett.* ASAP (DOI: 10.1021/ol500593v).

(3-2) 知財出願

平成 25 年度特許出願件数(国内 1 件)

合計	国内	1	件
----	----	---	---

CREST 研究期間累積件数

合計	国内	3	件
----	----	---	---