

令和 4 年 2 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2019

課題番号：15KK0186

研究課題名（和文）構造設計が自在な有機分子還元剤による還元反応の革新と機能開拓（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Development of flexibly designable organic reducing agents and their application (Fostering Joint International Research)

研究代表者

劔 隼人 (Tsurugi, Hayato)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60432514

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,000,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：均一系錯体触媒と不均一系触媒の双方の利点を持つ次世代型触媒である、均一な活性サイトを有する「シングルサイト性不均一系触媒」の温和な条件下における高活性化を、多様な金属錯体の還元に応用可能な有機ケイ素還元剤を用いることで達成した。その結果、不均一系触媒を用いる際に必要な熱エネルギーの大幅な削減に成功し、さらに様々な置換基を有するアルケンを用いたメタセシス反応にも適用可能であることを明らかにした。また、有機ケイ素還元剤により得られる低原子価種が窒素間二重結合の切断にも有効であり、環化付加反応を経て、アゾベンゼンを原料とする触媒的ピロール合成にも有用であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不均一系触媒の活性化、特に単一の活性中心が表面に存在する「シングルサイト性不均一系触媒」に対して、金属錯体の還元反応に利用可能な有機ケイ素還元剤を用いることにより、温和な条件で触媒活性化が可能であるとする、不均一系触媒の利用時のエネルギーコストの大幅な削減につながる研究成果を得た。有機反応剤により不均一系触媒の表面状態を劇的に変えることが可能である本還元剤の役割は、不均一系触媒の改質や失活後の再活性化につながる基盤的知見となる点で、学術的にも意義深い成果である。

研究成果の概要（英文）："Single-site heterogeneous catalyst" is a new type catalyst having advantages of both homogeneous and heterogeneous catalysts. Catalyst activation of such the heterogeneous catalyst is generally required high reaction temperature. By using an organosilicon reducing agent applicable to reduction of various metal complexes, activation of such the heterogeneous catalysts is accomplished under the mild reaction conditions, resulted in lowering the thermal energy required for the use of heterogeneous catalysts. Low catalyst activation temperature enabled us to apply the heterogeneous catalyst system for low-temperature metathesis reactions using functionalized alkenes. In addition, low-valent species generated by the organosilicon reducing agent was effective for the cleavage of a N=N bond of azobenzene and catalytic pyrrole formation with internal alkynes via metal-catalyzed cycloaddition reaction.

研究分野：有機金属化学

キーワード：有機ケイ素還元剤 低原子価錯体 還元的切断 メタセシス反応 前周期遷移金属 環化付加反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

高性能な均一系、ならびに、不均一系触媒は、産官学問わず盛んな研究開発が進み、機能の詳細な解明とともに、産業界においては化学製品の製造に不可欠である。均一系錯体触媒の分野では、有機配位子の分子設計による金属周辺の空間制御が、生成物の位置・立体選択性を決定する大きな要因となることが明らかにされ、触媒分子の設計により従来の有機合成反応を一変する数多くの発見がなされてきた。一方、不均一系固体触媒の研究は、活性金属粒子のサイズ制御や活性金属と担体の多様な組み合わせの協働効果を活かした触媒反応の高性能化を中心に発展している。さらに最近では、均一系錯体触媒を固体担体表面に直接的に導入することで、均一な活性サイトを有する次世代型固体触媒である「シングルサイト性不均一系触媒」の開発が急速に進む状況にある。

2. 研究の目的

近年では、均一系錯体触媒と不均一系触媒の双方の利点を持つ次世代型固体触媒として、スーパー配位子等を用いることなく固体担体表面に直接的に錯体を導入し、均一な活性サイトを有する「シングルサイト性不均一系触媒」を開発する研究が急速に進んでいる。本申請研究の目的は、「シングルサイト性不均一系触媒」の低温活性化を可能とする処理として、【基課題】において研究を進めてきた溶液系での金属錯体の有機分子還元剤による還元反応を、固体表面に担持した化学種に展開し、低温での触媒活性化を実現する点にある。特に、有機分子還元剤は還元反応後に蒸留除去が容易な有機化合物を副生成物として与えるのみであり、不均一系触媒表面での汚染が起こらず、効率的な表面化学種の変換が可能となることから、不均一系触媒における活性種構造の変化の追跡にも展開する。

3. 研究の方法

シリカ表面に様々な5族金属、ならびに、6族金属錯体を導入し、有機分子還元剤を用いる錯体種の還元反応について、溶液系でのモデルとして様々な酸化状態の金属錯体を合成・表面担持し、分光学的測定（核磁気共鳴等）を通して実際の表面化学種の同定を行う。また、シリカ表面上での変化を直接、各種分光学的測定により追跡し、還元剤との反応後の化学種、基質との反応後の化学種をそれぞれ明らかにする。一部の金属についてはオレフィンメタセシス反応に対する触媒活性を示すことから、反応混合物の分光学的手法による解析を元に、シングルサイト性不均一系触媒の反応追跡法の確立に向けて研究を展開する。

4. 研究成果

(1) シリカ担持モリブデン種の還元とメタセシス反応への応用

固体表面上の化学種の還元には、金属塩を副生することなく温和な条件で使用可能な還元剤の利用が重要であり、以前の検討において、シリカ表面上に担持したタングステン錯体を用いて調製した酸化タングステン種が、還元作用を示す有機ケイ素化合物（図1、総説：Acc. Chem. Res. **2019**, 52(3), 769-779）と反応し、低酸化数の化学種がシリカ表面上に形成することを見出している。さらに、アルケン存在下で還元反応を行った場合には、アルケンメタセシス反応の高活性な触媒となることを見出し、報告している（ACS Cent. Sci. **2016**, 2(8), 569-576）。そこで、本手法をさらにモリブデン錯体に適用したところ、錯体の担持と焼成処理により、シリカ表面にはモリブデンジオキソ種が生成することが分かった。この酸化モリブデン担持シリカに対し有機ケイ素化合物を加えたところ、還元反応の進行に伴い、一つのオキソ配位子が遊離することで4価のモリブデン種が生じることを見出した。さらに、タングステン種と同様に、得られたモリブデンの低原子価の化学種はアルケンメタセシス反応に対して活性を示すことが分かった。酸化モリブデン担持種、ならびに有機ケイ素化合物により生成した還元種の各種X線分光測定による解析から、シリカ表面には6価のモリブデンが担持され、続いて有機ケイ素化合物を反応させることで、主に2電子還元反応が進行した4価の化学種が生じることを明らかにした。一般に、低原子価のモリブデン化学種は容易に会合して沈殿し、触媒活性を示すことが無いが、シリカ表面上に単一分子レベルで高分散に担持することで、高い触媒活性を維持する化学種が得られることを見出した（図2）。

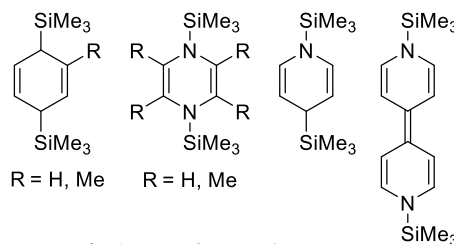


図1. 有機ケイ素還元剤

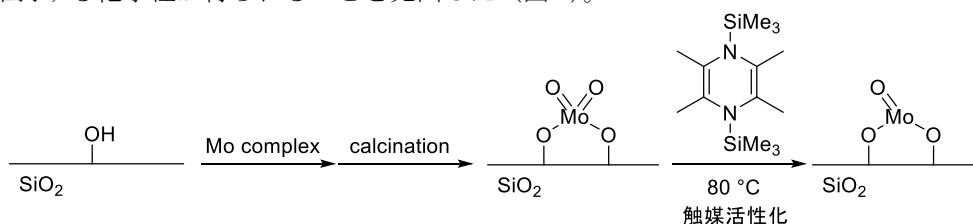


図2. シリカ表面へのモリブデン錯体の担持と還元反応

(2) 同位体酸素を含む過酸化合物合成

均一系・不均一系触媒のいずれの場合においても、触媒反応の高性能化に関する知見は、触媒の構造や活性種の分析が必要不可欠であり、近年では分析装置の発展に伴い、核磁気共鳴装置を用いた触媒分析に関する研究が活発に行われている。中でも、金属酸化物は不均一系触媒の構成要素の一つとして、触媒の担体や酸化反応の触媒を始めとした様々な有機合成反応に応用されている。従って、金属酸化物の変化を追跡することは、触媒のさらなる高性能化につながることから重要な研究対象となる。

核磁気共鳴装置を用いた金属酸化物の分析において、酸素原子を同位体酸素 (^{17}O) へと置き換えることは、分析感度の向上に非常において重要となる。これまでに開発を行ってきた還元剤として作用する有機ケイ素化合物が、酸素分子を二電子還元する点に着目し、有機ケイ素化合物と当量の同位体酸素の反応を追跡したところ、同位体酸素の還元により HO-OH や $\text{Me}_3\text{Si-O-O-SiMe}_3$ が効率的に生成することを見出した。そこで、酸素分子の活性化を利用した金属錯体の酸化反応へ応用したところ、常圧、1当量程度の同位体酸素を用いるのみで、酸素錯体が得られることを明らかにした (図3)。

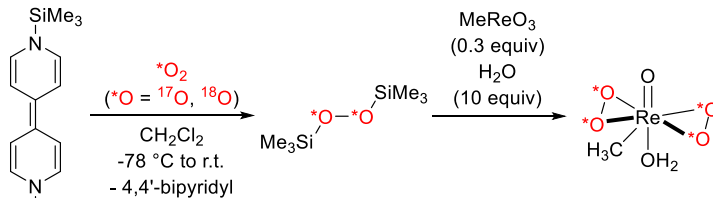


図3. 同位体酸素を有する酸素錯体の効率的合成

(3) イミド金属種を用いるピロール合成反応

シリカ表面に担持した化学種を用いた触媒反応として、金属-炭素二重結合を有するカルベン錯体を触媒とするメタセシス反応に関する研究に加え、シリカ表面上に対して、金属-窒素二重結合を有するイミド配位子を有する金属錯体の担持検討も実施してきた。従来は、金属周りの支持配位子としての役割が中心であったイミド配位子であるが、この5年ほどの間に金属触媒反応における反応中心として利用できることが報告されている。そこで、(1) や (2) といった不均一系触媒に関わる研究内容に加え、イミド配位子を有する金属錯体を用いた反応開発にも研究を展開した。

共同研究者である Tonks 教授らはこれまでに、イミド金属錯体の一つであるイミドチタン錯体を用いた環境調和性に優れた反応として、アズベンゼンとアルキンを経質とした副生成物を伴わないピロール合成反応を報告している。一方、われわれはこれまでに、5族金属錯体を用いたアズベンゼンの窒素間二重結合の切断に関する研究を行ってきた。そこで、5族金属のイミド金属錯体を触媒としたピロール合成反応の検討を行ったところ、バナジウム金属錯体である $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ 、ならびに、イミド配位子源として $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ を用いることで、高収率でピロールが得られることを明らかにした (図4)。

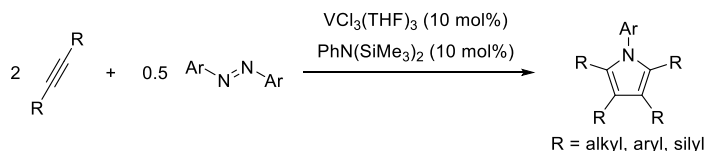


図4. バナジウム触媒を用いたピロール合成反応

ピロール合成反応に最適な金属触媒を明らかとする目的で、種々の金属塩化物、ならびに $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ をイミド源とした触媒のスクリーニングを実施した結果、3価の $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ が最も高い触媒活性を示すことが分かった。さらに、バナジウム錯体としては、イミド基を既に有する $\text{V}(\text{=NPh})\text{Cl}_3$ や $\text{V}(\text{=N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$ といった5価のバナジウム錯体も活性を示すことを見出した。一方、3価、5価のバナジウム錯体のいずれの場合にも、イミド源である $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ を添加しない場合には触媒活性を示さないことから、二つのイミド基の存在がピロール形成反応に対する触媒活性の発現に不可欠である。さらに、触媒活性種の単離として、 $\text{V}(\text{=NPh})\text{Cl}_3$ を還元した後アズベンゼンとの反応を行い、さらに PMe_3 を補助配位子として加えることで、イミド基を二つ有するバナジウム錯体の単離に成功した (図5)。この錯体の構造は、単結晶X線構造解析によっても明らかとしており、電子供与性に優れたイミド配位子がバナジウム中心上に二つ存在することによりイミド基部分が折れ曲がった構造をとり、その結果、さらなるアルキンとの反応が速やかに進行することが分かった。イミド配位子を有する錯体は、シリカ表面に容易に担持できることから、本知見を元に、5族、6族金属イミド錯体の担持と触媒活性検討へと研究をさらに展開している。

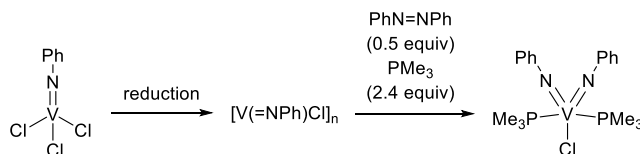


図5. 触媒活性種であるビス(イミド)バナジウム錯体の合成と構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Keishi Yamamoto, Shinji Tanaka, Hiromu Hosoya, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, Christophe Coperet	4. 巻 101
2. 論文標題 Activation of O ₂ by Organosilicon Reagents Yields Quantitative Amounts of H ₂ O ₂ or (Me ₃ Si) ₂ O ₂ for Efficient O ₂ Transfer Reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Helvetica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 e1800156
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/hlca.201800156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kento Kawakita, Evan P. Beaumier, Yuya Kakiuchi, Hayato Tsurugi, Ian A. Tonks, Kazushi Mashima	4. 巻 141
2. 論文標題 Bis(imido)vanadium(V)-Catalyzed [2+2+1] Coupling of Alkynes and Azobenzenes Giving Multisubstituted Pyrroles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4194-4198
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.8b13390	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Keishi Yamamoto, Ka Wing Chan, Victor Mougel, Haruki Nagae, Hayato Tsurugi, Olga V. Safonova, Kazushi Mashima, and Christophe Coperet	4. 巻 54
2. 論文標題 Silica-Supported Isolated Molybdenum Di-oxo Species: Formation and Activation with Organosilicon Agent for Olefin Metathesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 3989-3992
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8CC01876F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kawakita Kento, Kakiuchi Yuya, Beaumier Evan P., Tonks Ian A., Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of Pyridylimido Complexes of Tantalum and Niobium by Reductive Cleavage of the N ² N Bond of 2,2'-Azopyridine: Precursors for Early/Late Heterobimetallic Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15155 ~ 15165
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.9b02043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kawakita Kento, Parker Bernard F., Kakiuchi Yuya, Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi, Arnold John, Tonks Ian A.	4. 巻 407
2. 論文標題 Reactivity of terminal imido complexes of group 4?6 metals: Stoichiometric and catalytic reactions involving cycloaddition with unsaturated organic molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 213118 ~ 213118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2019.213118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 垣内 勇哉・川北 健人・BEAUMIER Evan・TONKS Ian・劔 隼人・真島 和志
2. 発表標題 バナジウム錯体を触媒としたアルキンとアゾベンゼンの [2+2+1]-環化付加反応による多置換ピロール合成反応
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 KAWAKITA, Kento; KAKIUCHI, Yuya; BEAUMIER, Evan; TONKS, Ian; TSURUGI, Hayato; MASHIMA, Kazushi
2. 発表標題 Mechanistic Study on Vanadium-catalyzed [2+2+1]-cycloaddition of Alkynes and Azobenzenes
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 垣内 勇哉・川北 健人・Evan Beaumier・秋山 拓弥・Ian A. Tonks・劔 隼人・真島 和志
2. 発表標題 1)2,2'-アゾピリジンの窒素-窒素二重結合の還元的切断を経たタンタル及びニオブのピリジリミド錯体の合成とロジウム錯体との複核錯体形成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院基礎工学研究科真島研究室HP
<http://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/organomet/>
Coperet研究室HP
<http://www.coperetgroup.ethz.ch/>
Tonks研究室HP
<http://tonks.chem.umn.edu/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	コペレット クリstoff (Coperet Christophe)	スイス連邦工科大学チューリッヒ校・Inorganic Chemistry・Professor	
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	トンクス イアン (Tonks Ian)	ミネソタ大学・Department of Chemistry・Associate Professor	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	ETH Zurich			
米国	University of Minnesota			