

令和 2 年 4 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2015～2019

課題番号：15KT0064

研究課題名(和文) 複数金属上での炭素-水素結合活性化の遷移状態制御によるクラスター分子触媒の創出

研究課題名(英文) Development of metal cluster catalysts by controlling the transition state for C-H bond activation on metal clusters

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) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属間の強い相互作用や活性中心の近接効果により、単核金属錯体ではなし得ない特異な反応性を示す可能性を秘める多核金属錯体に特有な反応開発に関する研究を行い、二つの金属に挟まれた有機配位子上の特異な位置での炭素-水素結合活性化が進行することを見出した。反応の進行の鍵となるのは二核錯体の柔軟性にあり、反応点となる炭素-水素結合が金属中心に接近するため、有機配位子が二つの金属間で様々に構造を変え、その結果、炭素-水素結合活性化の進行を観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、有機物の官能基化において重要な炭素-水素結合活性化が、従来の配向基を用いる方法ではなく、複数の金属からなる多核金属錯体を反応場とすることで配向基を用いることなく速やかに進行し、さらには単核金属錯体では成し得ない位置での反応が可能となることを見出した。多核金属錯体に特有な構造の柔軟性を用いる新たな反応開発の基盤的知見となる点で、学術的にも意義深い内容である。

研究成果の概要(英文)：The strong interaction between more than two metals as well as the proximal effect of the metal centers have attracted recent interest for the development of new reactions specifically proceeding by the multinuclear reactive center, which has the potential to exhibit a unique reactivity beyond that of a mononuclear metal complex. In this study, the key for the reaction progress is the flexibility of the bridging ligand in dinuclear complexes, in which the carbon-hydrogen bond in the bridging ligand approaches to the metal center, and further carbon-hydrogen bond activation and functionalization was successfully observed.

研究分野：有機金属化学

キーワード：炭素-水素結合活性化 金属クラスター 金属-炭素結合 シグマ結合メタセシス 前周期遷移金属

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、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高効率、高選択的な有機合成反応の達成には合理的な分子設計指針に基づく高性能触媒が必須である。触媒設計において、最近では計算化学的手法を用いた反応中間体の予測や反応の遷移状態の構造をもとに有機配位子の分子設計が進み、目的生成物の合成に必要な反応ステップ数の大幅な削減や廃棄物の低減につながる新しい均一系錯体触媒が開発されている。単核金属錯体よりもさらに複雑な中間体や遷移状態を取りうる多核金属錯体は、単核金属錯体ではなし得ない特異な反応性を示すことから注目を集めているが、その多様性のため、遷移状態の予測と制御が困難である。特に、金属-炭素結合を含む多核の有機金属錯体は合成例も少なく、その反応性も明らかとなっていないことから、様々な配位子系から成る有機金属の多核金属錯体を合成し、特に炭素-水素結合活性化を中心として反応性の検討に着手した。

2. 研究の目的

本研究では、複数の金属が近接する位置にあることで単核金属錯体では達成できない反応性の発現や反応中間体の捕捉が可能である多核金属錯体に着目し、各反応段階の多核金属錯体の単離と分光学的解析を通じた遷移状態の理解を目的とする。中でも、近年活発な研究開発が進む炭素-水素結合活性化反応において、複数の金属から構成される中間体を形成することで初めて進行する触媒反応や素反応の理解に向けて研究を推進する。

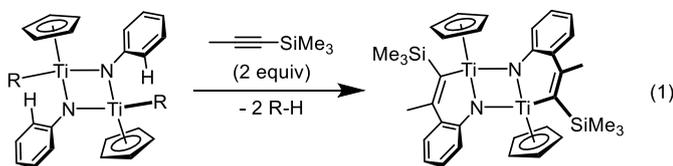
3. 研究の方法

金属-炭素結合を有する有機金属錯体からなる多核金属錯体を取り上げ、金属-炭素結合による炭素-水素結合活性化に対する反応性を明らかにする。中でも、前周期遷移金属の有機金属錯体を対象とし、その金属-炭素結合が示す σ 結合メタセシス反応などの特有の反応性を活かした新規反応開発、ならびに、炭素-水素結合を活性化する段階での中間体構造を分光学的手法、ならびに計算化学的手法を用いて解明することを中心に研究を展開する。

4. 研究成果

(1) イミド架橋 2 核チタン錯体による炭素-水素結合活性化-官能基化反応

アニリン誘導体のオルト位炭素-水素結合活性化により、多様な多置換アニリンを高効率で合成することが可能であり、様々な触媒反応が開発されている。その多くがアニリン窒素にアセチル基等を導入し、アセチル基の酸素原子を配向基として、金属触媒により炭素-水素結合を切断する方法であるが、反応後のアセチル基の除去などの過程を必要とする。今回、配向基を用いることなく炭素-水素結合の切断を進行させる方法として、アニリンのジアニオンであるフェニルイミド基を用いることを着想し、フェニルイミド基により架橋されたチタン二核錯体を用いたところ、式(1)に示す通り、アルキンの存在下、オルト位炭素-水素結合のアルケニル化が進行することを見出した。この反応は、フェニルイミド基を持つ単核錯体では進行せず、二核錯体に特有の反応である。



本反応の遷移状態を明らかにするため、計算化学的手法を用いて解析を行った結果、架橋イミド配位子が示す柔軟な配位形式の変化が、単核錯体には見られない反応性の発現に重要であることを見出した。すなわち、二つの架橋イミド配位子が対称的に配位する原料錯体に対し、加熱を行うことで一つの架橋イミド配位子がチタン間を非対称的に架橋し、チタン-窒素結合の一方が短く、もう一方が伸長した遷移状態が形成される。この際に、一つのチタン-窒素-炭素結合の結合角は直線型に近づくため、オルト位の炭素-水素結合がもう一方のチタン上のアルキル基と接近する(図1)。その結果、炭素-水素結合とチタン-炭素結合の間での σ 結合メタセシスが進行し、アルカンの脱離を経て、オルト位の炭素-水素結合がチタン-炭素結合へと変換される。対応するイミド配位子を有する単核チタン錯体においては、チタン-窒素-炭素結合角はほぼ直線的であるため、チタン上の配位子がオルト位の炭素-水素結合を切断することは非常に困難であり、実際に、単核錯体においてイミド配位子上の置換基の炭素-水素結合活性化の例は報告されていない。このように、二核錯体を用いることで、架橋配位子の非対称化が鍵となる炭素-水素結合活性化を見出すに至った。

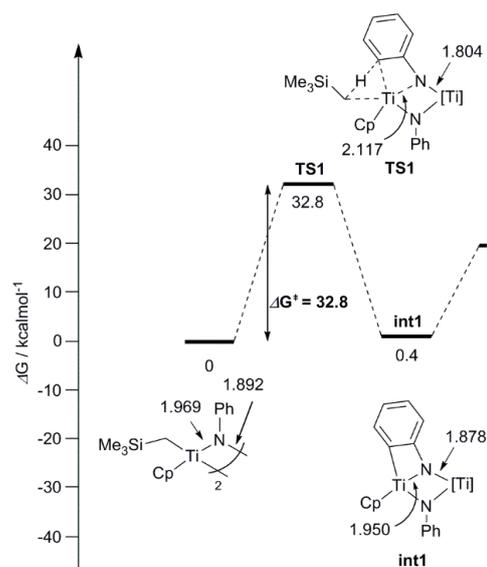


図1. 架橋イミド配位子上の炭素-水素結合活性化における遷移状態の構造

(2) メタラサイクル架橋 2 核タンタル錯体による炭素-水素結合活性化-官能基化反応

研究成果(1)で見出した知見が「複数の金属間に基質を捕捉し、続く分子内での構造変化により炭素-水素結合を活性化する遷移状態」を経て進行していると考えられることから、架橋配位子の炭素-水素結合活性化に関する検討をさらに行った。その結果、二つの金属間に有機分子としてジエン誘導体を取り込んだ 2 核タンタル錯体 **1** において、ジエン上のアルキル基の炭素-水素結合活性化が進行し、新たなメタラサイクル錯体 **2** が生成するとともに、続いて不飽和有機化合物を添加することで炭素-水素結合が直接官能基化された錯体 **5** や **6** が得られることを見出した(図 2)。本反応は対応する単核金属錯体(単核のアルキン錯体 **3** やメタラシクロペンタジエン錯体 **4**) においては全く進行しないことから、金属錯体の二核化によって、金属近傍の適切な位置に炭素-水素結合が配置され、その結果、炭素-水素結合が切断されたと考えられる。実際に炭素-水素結合活性化前後の二核錯体の単結晶 X 線構造解析の結果より、一方の金属により形成するメタラシクロペンタジエン構造に、もう一つの金属が配位することでメタラサイクル錯体の構造が折れ曲がり、炭素-水素結合活性化に対する遷移状態の活性化エネルギーが低下することでスムーズに反応が進行したと考えられる。本反応は、様々な有機合成反応の合成中間体であるメタラシクロペンタジエン錯体を基質とした官能基化反応、と捉えることができ、二核錯体形成によるメタラシクロペンタジエン錯体の官能基化を一般化することで有機合成に大きく貢献しうる研究成果へと展開可能であると考えられる。

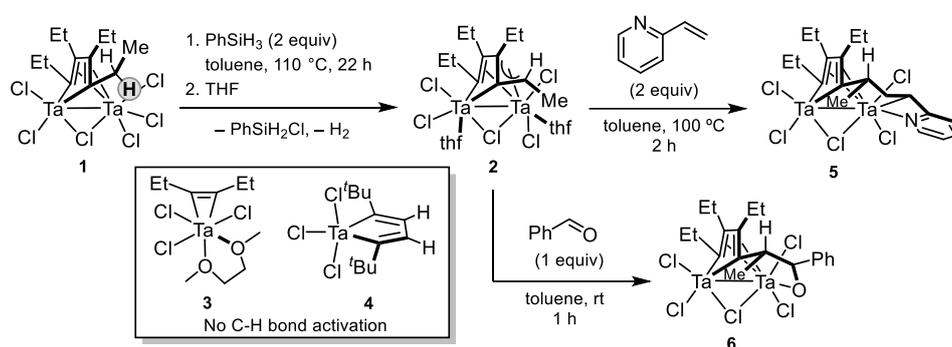


図 2. 架橋メタラサイクル上の炭素-水素結合活性化-官能基化反応

(3) メタラサイクル架橋 2 核タンタル錯体による炭素-水素結合活性化-官能基化反応

金属錯体の触媒反応への利用において、従来の触媒分子設計では金属周りに嵩高い配位子を導入し、多核化を防いで単核金属錯体とすることが基本的な配位子設計戦略であったが、配位子の一方を嵩高く、もう一方を立体的に空いた非対称な構造としたエタノールアミン誘導体からなる配位子とすることで、錯形成とともに錯体の二核化が進行した 2 核ハフニウム錯体が見出された。また、2 核ハフニウム錯体に対し、アルキル基の引き抜き試薬である $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を二当量作用させたところ、ジカチオン性二核錯体が見出された(図 3)。生成した錯体の単結晶 X 線構造解析の結果、ジカチオン性となることで求電子性の高い金属中心となり、その結果、配位子の一部である芳香環部分が金属中心に対して強く配位した構造をとることが分かった。この構造は、隣り合う金属中心のうち、一方の金属には芳香環などの π 電子が相互作用することで基質を捕捉し、もう一方の金属中心の結合する金属-炭素結合によって炭素-水素結合活性化を起こすためのモデルとなる二核錯体と考えられる。

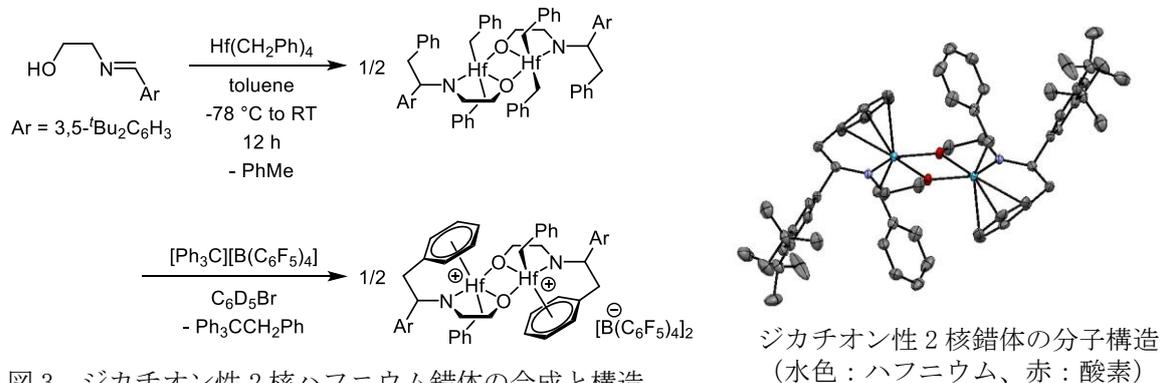


図 3. ジカチオン性 2 核ハフニウム錯体の合成と構造

ジカチオン性 2 核錯体の分子構造
(水色：ハフニウム、赤：炭素)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shirase Satoru, Shinohara Koichi, Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi	4. 巻 8
2. 論文標題 Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds Catalyzed by Oxo-Bridged Dinuclear Cerium Complexes with Pentadentate Schiff-Base Ligands under a Dioxygen Atmosphere	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 6939 ~ 6947
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b01718	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 -
1. 著者名 Laskar Payel, Yamamoto Keishi, Nishi Kohei, Ikeda Hideaki, Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi	4. 巻 38
2. 論文標題 C -C Bond Fission of Metallacyclopentadiene over a Low-Valent Ditantalum Scaffold	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 722 ~ 729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00914	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 -
1. 著者名 Nagae Haruki, Kundu Abhinanda, Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi	4. 巻 36
2. 論文標題 Propargylic C(sp ³)-H Bond Activation for Preparing 3-Propargyl/Allenyl Complexes of Yttrium	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3061 ~ 3067
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.7b00395	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 -
1. 著者名 Keishi Yamamoto, Haruki Nagae, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima	4. 巻 35
2. 論文標題 Synthesis and Reactions of Ditantalum-Allyl Complexes Derived from Intramolecular C-H Bond Activation of the Methylene of the Ethyl Group	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2384-2390
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.6b00402	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 -

1. 著者名 Michael J. Lopez, Ai Kondo, Haruki Nagae, Koji Yamamoto, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima	4. 巻 35
2. 論文標題 C(sp ³)-H Alkenylation Catalyzed by Cationic Alkylhafnium Complexes: Stereoselective Synthesis of Trisubstituted Alkenes from 2,6-Dimethylpyridines and Internal Alkynes	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3816-3827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.6b00655	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 -

1. 著者名 Haruki Nagae, Wataru Hato, Kento Kawakita, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima	4. 巻 23
2. 論文標題 Arylimido-bridged Dinuclear Ti(μ -NAr) ₂ Ti Scaffold for Alkyne Insertion into ortho-C-H Bond of Arylimido Ligands	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 586-596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201603580	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 -

1. 著者名 Mariko Inoue, Michael J. Lopez, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima	4. 巻 39
2. 論文標題 Synthesis, Structure, and Reactivity of Dicationic Bimetallic Tetrabenzylidihafnium Complexes Bearing a Chelating (2-Hydroxyethyl)amido Ligand	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 614-622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.9b008638	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 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Mariko Inoue, Michael J. Lopez, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Dinuclear Bezylhafnium Complexes derived from Benzylolation of (2-Hydroxyethyl)imine by Tetrabenzylhafnium
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上 まりこ、劔 隼人、真島 和志
2. 発表標題 ピロリルアルミネート配位子を有するチタン錯体を触媒としたアルケンのヒドロアミノアルキル化反応
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 鳥井 隆也、劔 隼人、真島 和志
2. 発表標題 酸素架橋マンガン三核クラスターの還元反応によるマンガン多核クラスターの合成
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 Satoru Shirase, Koichi Shinohara, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Catalytic Aerobic Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with in-situ Generated Oxo-bridged Dinuclear Cerium Complex
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoru Shirase, Koichi Shinohara, Yuri Ikeda, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Catalytic Oxidation of Alcohols to Aldehydes by Cerium Complexes with Pentadentate Schiff-base Ligands under O ₂ atmosphere
3. 学会等名 XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hayato Tsurugi, Mariko Inoue, Abhinanda Kundu, Haruki Nagae, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Ortho-C-H Bond Aminoalkylation of Pyridine Derivatives Catalyzed by Yttrium Complexes with N,N'-Diarylethylenediamido Ligands
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hayato Tsurugi, Mariko Inoue, Michael J. Lopez, Haruki Nagae, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Catalytic C(sp ³)-H Bond Alkenylation of α -Methylpyridine Derivatives
3. 学会等名 The 4th International Symposium on C-H Activation (ISCHA4) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Anga Srinivas, Payel Laskar, 山本 啓司、劔 隼人、真島 和志
2. 発表標題 Transformation of Metallacyclopentadiene to Metallacyclopentadiene Bimetallic Ditantalum Scaffold
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上 まりこ、Michael J. Lopez、劔 隼人、真島 和志
2. 発表標題 カチオン性アルキルハフニウム錯体を触媒としたsp ³ 炭素-水素結合のアルケニル化による三置換アルキンの立体選択的合成
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 井上 まりこ、Michael J. Lopez、劔 隼人、真島 和志
2. 発表標題 (2-アミド)エトキシド配位子を有するカチオン性ベンジルハフニウム二核錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Michael J. Lopez, Ai Kondo, Koji Yamamoto, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Catalytic C(sp ³)-H Hydroalkylation of Internal Alkynes using 2,6-Dimethyl-N-heterocycles Catalyzed by a Cationic Alkylhafnium Complex
3. 学会等名 Third International Symposium on C-H Activation (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hayato Tsurugi, Haruki Nagae, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Ortho-C-H Bond Vinylation of Arylimido Ligands Bridging Two Titanium Centers
3. 学会等名 Third International Symposium on C-H Activation (国際学会)
4. 発表年 2016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/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----