

平成 21 年 5 月 7 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064014

研究課題名（和文） 多核高周期元素化合物の多中心相乗型触媒機能

研究課題名（英文） Synergistic effects of dual elements in multinuclear heavy element compounds leading to novel molecular catalysis

研究代表者

永島 英夫 (NAGASHIMA HIDEO)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：50159076

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：459

キーワード：ヒドロシラン、遷移金属、触媒、還元反応、クラスター

1. 研究計画の概要

本研究は、「元素相乗系」をケイ素と遷移金属からなる多核元素相乗系化合物を、A. 複数の Si と単核金属種、B. 単独の Si と多核金属種、さらには、C. 複数の Si と多核金属種、の3つの多中心相互作用に注目して創製し、その原理の解明と触媒機能を開拓する。A においては、種々の単核遷移金属錯体と2つの Si-H 基を分子内に有するヒドロシランの相互作用、B においては3核ルテニウムクラスター触媒と2つの Si-H 基を分子内に有するヒドロシランの相互作用、C においては、単核、多核金属種と多数の Si-H 基を有するヒドロシランの相互作用に注目し、高速かつ高選択的なアミドの触媒的シラン還元を達成するとともに、その反応機構の解明をおこない、元素相乗系における多核多中心相乗効果を追求する。領域内共同研究として、鉄触媒反応の開発と反応機構、金属ナノ粒子複合体の合成と触媒機能に関する研究を実施する。

2. 研究の進捗状況

Fe, Ru, Rh, Ir, Pt の単核錯体、Fe, Ru の多核錯体を触媒に用い複数の Si-H 基を有するヒドロシランを用いてアミドの触媒的還元反応をおこない、Si-H 基の近接効果が反応を大きく加速することを見出した。金属により3級アミドからアミンの生成、または、エナミンの生成が選択的に進行する。ケトンやエステルのようなカルボニル基が分子内に存在するアミドの還元では、触媒や反応条件の選択により、アミドのみを還元することができる。多数のポリマー状のヒドロシランを用いると、いずれの金属でも良好な還元反応と

ともに生成するシリコーンゲルへの金属の内包により、触媒の自動分離が達成される。2級アミドの還元は、ルテニウム、白金により達成され、シランを変化させることにより、2種類のアミンの選択合成が可能である。1級アミドの反応では、還元ではなく脱水が進行してニトリルを生じる。これらの触媒反応は実用的に優れており、複数の Si-H 基の近接効果により初めて達成される。一方、これらの反応を理解する鍵として、反応中間体の捕捉、単離、素反応過程の解析をおこない、ジシラメタラサイクル中間体が関与した触媒サイクルを提案した。これらの、多核多中心元素相乗系の触媒機能、ならびに、複数元素が相互作用して得られる機能発現機構の提案は世界的に例がなく、独創的である。

領域内共同研究として、鉄アミン錯体を用いる高い反応性、制御性、触媒の分離再利用特性をもつ原子移動型ラジカル重合を達成した。また、鉄アミン触媒を用いるグリニャールカップリング反応の中間体を精密に解析し、新しい反応機構を提案した。新しいポリマーを分散剤とする金属ナノ粒子の発生法とその触媒機能を検討し、興味ある選択性を開発している。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している：多核多中心元素相乗系はこの研究の前には、ロジウムとルテニウムを用いた萌芽的な成果のみであったが、本研究により、多数の高い選択性と容易な触媒分離を含むアミドの化学変換法が新たに多数発見され、さらには、反応中間体の理解も大幅に進展した。領域内共同研究も、特定領域でグループを組むことにより

初めて達成された成果であり、しかも、鉄触媒を用いる重合は工業的にも有用である。またカップリング反応機構は、鉄触媒の機構論争に大きな示唆を与えている。

4. 今後の研究の推進方策

多核多中心元素相乗系により、これまでに達成できなかったヒドロシランが関与する触媒反応が多く達成できている。ジシラメタラサイクル機構も確立しており、元素相乗系の学理の確立に貢献している。応用面では、反応中間体設計による触媒設計、反応設計の研究へ大きく進展する。共同研究の質も高く、産学連携へも発展している。来年の領域終了後には、他の Grant の支援を得る努力をし、共同研究も含めて発展させていく予定である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 24 件)

Noda, D.; Sunada, Y.; Hatakeyama, T.; Nakamura, M.; Nagashima, H. Effect of TMEDA on Iron-Catalyzed Coupling Reaction of ArMgX with Alkyl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6078-6079.

Motoyama, Y.; Kamo, K.; Nagashima, H. Catalysis in Polysiloxane Gels: Platinum-Catalyzed Hydrosilylation of Polymethylhydrosiloxane (PMHS) Leading to Reusable Catalysts for Reduction of Nitroarenes. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1345-1348.

Sunada, Y.; Fujimura, Y.; Nagashima, H. The "synergistic effects of two Si-H groups and a metal center" in transition metal catalyzed hydrosilylation of unsaturated molecules: A mechanistic study of the RhCl(PPh₃)₃-catalyzed hydrosilylation of ketones with 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene. *Organometallics* **2008**, *27*, 3502-3513.

Sasakuma, H.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. Functional Group-Selective Poisoning of Molecular Catalysts: A Ruthenium Cluster-Catalyzed Highly Amide-Selective Silane Reduction That does not Affect Ketones or Esters. *Chem. Commun.* **2007**, 4916-4918.

[学会発表](計 55 件)

[産業財産権]

出願状況(計 13 件)

取得状況(計 13 件)

国際特許

名称: 鉄錯体及び該鉄錯体を触媒とする重合体の製造方法

発明者: 永島英夫、砂田祐輔、渡辺正敬、野田大輔、河村充展、甲斐英知、濱田茜、早川均、小池展行

権利者: 同上

番号: PCT/JP2008/055257

公開年月日: 2008 年 9 月 25 日

国内外の別: 国際

国際特許

名称: 鉄錯体を触媒とする重合体の製造方法
発明者: 永島英夫、新林昭太、金仁華、早川均

権利者: 同上

番号: PCT/JP2006/318083

公開年月日: 2007 年 3 月 22 日

国内外の別: 国際

[その他]

鉄触媒を用いた精密高分子合成に関する研究について、日本経済新聞(2008 年 12 月 22 日、12 面)に掲載