

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21245027

研究課題名（和文）

多核化金属錯体の特性を活かした新規ナノ触媒の創成と新触媒反応の開発

研究課題名（英文）

Multimetallic cluster complexes as well-defined nano-scale catalysts for novel organic transformations

研究代表者

真島 和志 (Mashima Kazushi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：70159143

研究成果の概要（和文）：

複数の金属が集まって形成される多核化金属錯体は単核錯体にはない特異な反応性を示すことから、触媒活性の向上や多核化金属錯体に独特な反応の開発に向けて研究を行った。亜鉛多核触媒を用いたエステル交換反応では、含窒素化合物等の添加剤を用いることで触媒活性が劇的に向上することを見出した。さらに、同様の手法をコバルト多核錯体に応用したところ、亜鉛多核触媒に比べてさらに高い触媒活性を示し、反応機構解析から添加剤の配位により構造変化を起こして生成する二核金属錯体が真の活性種となることを明らかにした。以上の知見より、添加剤等を用いて構造変化を誘発することが高活性の発現には重要であるという、多核化金属錯体の触媒的利用全般に共通する必須事項の解明につながった。

研究成果の概要（英文）：

Multimetallic cluster complexes have been extensively studied due to their applicability of proximal metal centers as a reactive site for unique organic transformations. We previously reported a tetranuclear zinc cluster catalyzed selective trans-esterification in the presence of amine functionalities, and the selectivity was opposite trend to the cluster catalyst free reaction condition. Based on the unique reactivity of the tetranuclear zinc cluster, we applied several multimetallic cluster complexes as catalysts for ester transformations. During our research, we found that the mixture of multimetallic clusters and nitrogen-based ligands led to the formation of highly reactive species after the coordination of the ligands to the cluster motif. Such enhancement effects were observed in zinc cluster catalyzed several ester transformations, and in addition, octanuclear cobalt clusters became an excellent catalyst for trans-esterification upon addition of 2,2'-bipyridine. Therefore, such cluster transformation during the catalytic reaction by using additional ligands is general strategy for showing high catalytic performance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	25,900,000	7,770,000	33,670,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2012年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
総計	37,300,000	11,190,000	48,490,000

研究分野：合成化学

科研費の分科・細目：

キーワード：クラスター、ナノ触媒、触媒反応、ナノ反応場、多核金属錯体

1. 研究開始当初の背景

第1遷移金属や前周期遷移金属などの非貴金属からなる多核化金属錯体分子を合成し、貴金属による触媒機能を凌駕する新しい触媒を開発する。遷移金属の核種および核数の制御により多核化金属錯体を精密に合成する研究をもとに、従来の単核金属錯体分子では困難であった様々な反応を可能とする「多核化金属錯体分子」触媒群を創出する。これらの着眼点は、「第1遷移金属（3d遷移金属）や前周期遷移金属の多核化金属錯体分子を形成することにより、優れた触媒機能を発現する可能性に富んだナノ触媒が開発できる」というこれまでの研究成果に基づいている。

2. 研究の目的

本研究で取り組む第1遷移金属や前周期遷移金属などの非貴金属の多核化金属錯体分子を触媒に用いる系統的な研究は、これまでほとんど行われてこなかった。その最大の理由は、第一遷移金属や前周期遷移金属が常磁性である場合が多く、第1遷移金属などの非貴金属の多核化金属錯体分子の構造決定が分光学的に非常に難しいことにある。また一電子酸化還元が主でありラジカル的な反応が進行するため選択的な触媒反応の開発が遅れていた。一方、生体内の金属酵素は、このような問題点を複数個の金属からなる多核化金属種を用いることにより解決している。そこで、多核金属活性部位を選ぶことにより、金属間で不対電子が互いに強く相互作用することにより閉殻電子様構造を取ることができるだけでなく、同種あるいは異種の複数の金属が協奏的に作用し、通常の有機合成反応では実現が難しい触媒反応や基質選択性に優れた触媒反応を実現できる、という作業仮説に基づき、多核化した錯体から成る新規触媒の開発を目指し、貴金属の単核錯体触媒を凌駕し、単核金属錯体では実現できない新しい触媒反応を開拓することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 亜鉛4核クラスター分子による触媒機能開発として官能基選択的アシル化反応、また、その逆反応である脱アシル化反応を開発した。また、亜鉛4核クラスター分子と同様の構造を有するコバルト4核クラスター分子の合成を行い、官能基選択的エステル化およびアミド化の触媒となることを明らかにした。さらに、コバルトクラスター分子が特

徴的なUV吸収を示す点に着目して、分光学的手法による反応機構解析を進めた。

(2) 配位不飽和な前周期金属錯体とルイス酸由来のホウ酸アニオンの複合体を合成し、炭素-水素結合の活性化と内部アルキンとの組み合わせによるカップリング反応への展開に関して研究を進めた。その結果、酸化剤を必要としない脱水素カップリング反応が進行することを前周期遷移金属触媒反応において初めて見出した。

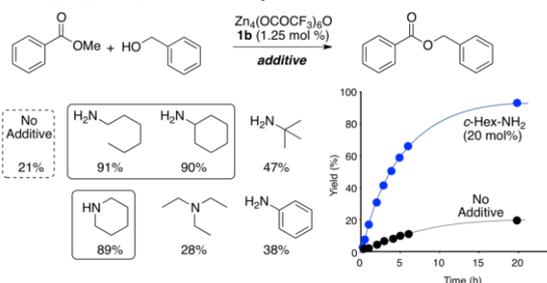
(3) 前周期遷移金属塩化物の還元反応による反応活性な低原子価金属種の合成を行い、タンタル錯体においては塩素原子が架橋した複核種の形成が、また、タングステンを用いた場合には塩素原子の架橋により3核錯体が生成することを見出した。

(4) 白金四核クラスター $[Pt_4(\mu-OCOCH_3)_8]$ における白金平面内架橋アセテート配位子が選択的な置換活性を示す点に着目し、これとジカルボン酸との交換反応により段階的な集積化法を確立した。

4. 研究成果

(1-1) クラスター触媒を用いたエステル類の官能基変換反応を開発するにあたり、エステル交換反応に対してアミンや含窒素複素環化合物が非常に良い添加物となり、触媒活性や官能基許容性を著しく向上させることが分かった。すなわち、以下の図に示すように、通常はアミド形成が混在するためエステル交換反応には不都合なアミン類を反応系中に加えることで、アミド形成を抑えたまま、エステル交換反応が速やかに進行する現象を見出した。

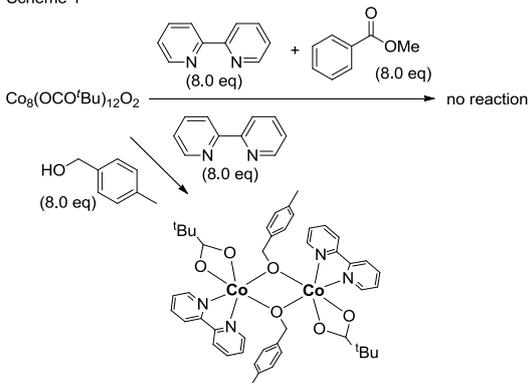
また、添加剤を用いた触媒系での活性種構造の解明に向けた研究の結果、用いているクラスター触媒が添加物存在下で構造変化を起こし、より高活性な化学種を生成していることを明らかにした。



(1-2) 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'-ビピリジンをもっとも最適配位子とし、紫外可視吸光測定によるコバルト八核錯体への

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が主生成物として得られることを見出した。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 (スキーム 1)。

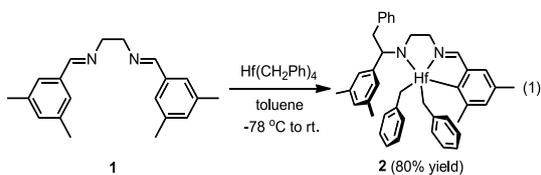
Scheme 1



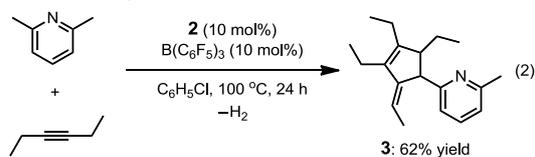
コバルト二核錯体を触媒とした安息香酸フェニルと 4-メチルベンジルアルコールとのエステル交換反応における速度論解析を行ったところ、反応速度はミカエリス・メンテン機構に従うことが明らかとなった。さらに、反応は触媒-アルコール-エステルの三複合体を経由して進行することが見出された。

以上の結果により、多核化金属錯体に対して配位子となる添加物を加えることで構造変化が誘起され、結果として非常に反応活性な化学種が形成して反応が進行することを見出した。

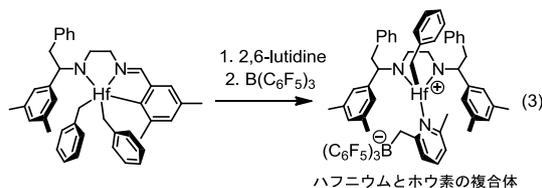
(2) ジイミン配位子 **1** とテトラベンジルハフニウムとを反応させることにより、イミン部位のアルキル化に加え、イミン炭素上の芳香環のオルトメタレーションが進行したジベンジル錯体 **2** を収率 80% で単離した (式 1)。



そこで、錯体 **2** を用いた触媒反応の検討として助触媒にトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを用いることにより、2,6-ジメチルピリジンと 3-ヘキシンの触媒的カップリング反応が進行し、化合物 **3** を収率 62% で得た (式 2)。

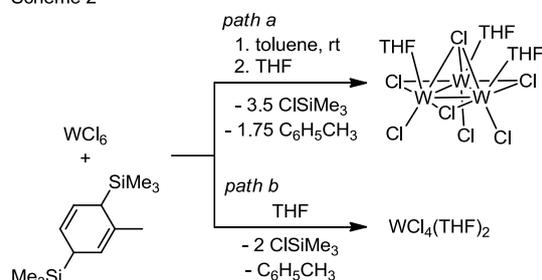


本触媒反応は、2,6-ジメチルピリジン 1 当量と 3-ヘキシン 2 当量による脱水素を伴った [2 + 2 + 1] 環化反応であり、酸化剤を必要としない脱水素カップリング反応の初めての例である。本触媒反応における中間体の単離や重水素化実験による詳細な反応機構の検討を行い、本触媒反応は基質の炭素-水素結合活性化、挿入反応、転移反応、β-水素脱離を経由して進行していることを明らかにした。また、反応機構に関する研究として、錯体 **2** に 2,6-ジメチルピリジンとトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを加えて反応を追跡したところ、ハフニウムとホウ素からなる多核化金属錯体が反応系中でいったん生成し、その後、本カップリング反応が進行していることを明らかにした (式 3)。



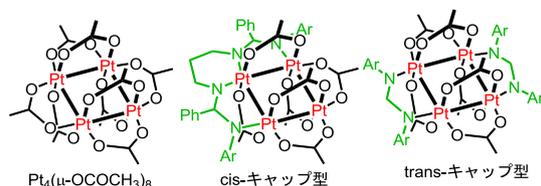
(3) 有機分子の還元力を有する新しい低酸化数の多核化金属錯体の合成法として、ビス(トリメチルシリル)シクロヘキサジエン誘導体を還元剤として用いて、副生成物として余分な還元剤由来の塩の副生を伴うことなく純粋な低原子価金属種が得られることを見出した。多核化金属錯体の選択的な形成は、六塩化タングステンを原料として過剰量のビス(トリメチルシリル)シクロヘキサジエンでの還元により明らかにした。この反応では、非極性溶媒中で還元反応を行うと黒色粉末が生成し、THF を溶媒として再結晶を行うことで塩素架橋によりその構造が保持された 3 核錯体が生成していることが、単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。一方で、同様の反応をはじめから溶媒として THF を用いると単核の低原子価錯体形成となることから、反応条件による単核・多核構造の選択的な合成を達成した (スキーム 2)。

Scheme 2



(4) 白金四核クラスター [Pt₄(μ-OCOCH₃)₈] は、正方形に配列した 4 つの白金(II)イオンを 8 つのアセテート配位子が架橋した構造をもつ金属クラスター錯体であり、これらの

アセテート配位子のうち、白金四核平面と同じ面に存在する4つのアセテート配位子のみが選択的に置換活性であることが知られている。我々はこの性質に着目し、ジカルボン酸のようなリンカー配位子を用いることで白金四核クラスターの集積化を目指した。単純にリンカー配位子としてジカルボン酸を反応させた場合、クラスターユニットが無限に連なったものと考えられる不溶沈殿が生成する。そこでクラスターの集積化を制御するために、置換不活性なキャップ配位子をあらかじめ導入した誘導体を合成する事を考案した。すなわち、白金四核クラスター $[\text{Pt}_4(\mu\text{-OCOCH}_3)_8]$ と種々のアミジン配位子を反応させる事により、平面内架橋アセテートの一部が選択的にアミジネートに置換された四種類の誘導体 (mono キャップ型、trans キャップ型、cis キャップ型、tri キャップ型) を合成した。また、これらを単位ユニットとすることで、多核化金属錯体の多量体を選択的に合成することに成功した。



$\text{Pt}_4(\mu\text{-OCOCH}_3)_8$ cis-キャップ型 trans-キャップ型
置換位置を制限した多様な構造の多核化金属錯体をユニットとしたナノ触媒前駆体となる集積体形成

5. 主な発表論文等

(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 48 件)

- ① 真島 和志 他 5 名, Asymmetric Hydrogenation of Isoquinolinium Salts Catalyzed by Chiral Iridium Complexes: Direct Synthesis for Optically Active 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolines, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 52 巻, 2046-2050 (2013). (DOI: 10.1002/anie.201207748)
- ② 真島 和志 他 5 名, Additive Effects of Amines on Asymmetric Hydrogenation of Quinoxalines Catalyzed by Chiral Iridium Complexes, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 18 巻, 11578-11592 (2012). (DOI: 10.1002/chem201201366)
- ③ 真島 和志 他 3 名, Zinc-Catalyzed Amide Cleavage and Esterification of β -Hydroxyethylamides, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 51 巻, 5723-5726 (2012). (DOI: 10.1002/anie.201201789)
- ④ 大嶋 孝志、真島 和志 他 4 名, Platinum-Catalyzed Direct Amination of Allylic Alcohols with Aqueous Ammonia: Selective Synthesis of Primary Allylamines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 51 巻, 150-154 (2012). (DOI: 10.1002/anie.201106737)
- ⑤ 真島 和志 他 3 名, End-functionalized Polymerization of 2-Vinylpyridine through Initial C-H Bond Activation of *N*-Heteroaromatics and Internal Alkynes by Yttrium Ene-diamido Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 133 巻, 19626-19629 (2011). (DOI: 10.1021/ja208293h)
- ⑥ 真島 和志 他 4 名, Carbon Radical Generation by d^0 Tantalum Complexes with α -Diimine Ligands through Ligand-Centered Redox Processes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 133 巻, 18673-18683 (2011). (DOI: 10.1021/ja204665s)
- ⑦ 大嶋 孝志、真島 和志 他 4 名, Additive Effect of *N*-Heteroaromatics on Transesterification Catalyzed by Tetranuclear Zinc Cluster, *ACS Catal.*, 査読有, 1 巻, 1178-1182 (2011). (DOI: 10.1021/cs200224b)
- ⑧ 大嶋 孝志、真島 和志 他 7 名, C1-Symmetric Rh/Phebox-Catalyzed Asymmetric Alkynylation of α -Ketoesters, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 査読有, 50 巻, 6296-6300 (2011). (DOI: 10.1002/anie.201100252)
- ⑨ 真島 和志 他 5 名, Rational Synthesis of Supramolecular Assemblies Based on Tetraplatinum Units: Synthesis, Characterization, and Selective Substitution Reactions of Four Different Pt_4 Clusters, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 17 巻, 3693-3709 (2011). (DOI: 10.1002/chem.201002808)
- ⑩ 真島 和志 他 2 名, Oxidant-Free Direct Coupling of Internal Alkynes and 2-Alkylpyridine via Double C-H Activations by Alkylhafnium Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 133 巻, 732-735 (2011). (DOI: 10.1021/ja1100118)
- ⑪ 大嶋 孝志、真島 和志 他 4 名, A Tetranuclear-Zinc-Cluster-Catalyzed Practical and Versatile Deprotection of Acetates and Benzoates, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 16 巻, 11567-11571 (2010). (DOI: 10.1002/chem.201000960)
- ⑫ 大嶋 孝志、真島 和志 他 4 名, Platinum-Catalyzed Direct Amination of Allylic Alcohols under Mild Conditions: Ligand and Microwave

Effects, Substrate Scope, and Mechanistic Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 131 巻, 14317-14328 (2009).
(DOI: 10.1021/ja9046075)

- ⑬ 真島 和志 他 5 名, New Tantalum Ligand-Free Catalyst System for Highly Selective Trimerization of Ethylene Affording 1-Hexene: New Evidence of a Metallacycle Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 131 巻, 5370-5371 (2009). (DOI: 10.1021/ja8100837)

[学会発表] (計 133 件)

- ① 真島和志, Enhanced Positive Feedback in Asymmetric Hydrogenation of 2-substituted Quinoxalines by Chiral Iridium Complexes: Amine-promoted Bifunctional Mechanism, 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis, 2012. 7. 13, Toulouse (France).
- ② 真島和志, Tetrazinc Clusters as Catalysts for Chemoselective Esterification, The 1st International Conference on Organometallics and Catalysis, 2012. 10. 19, Beijing (China).
- ③ 真島和志 他 4 名, Direct Amination of Allylic Alcohols by Amines and Ammonia Catalyzed by Platinum Complexes, 19th EuChemS International Conference on Organometallic Chemistry, 2011. 7. 5, Toulouse (France).
- ④ 真島和志 他 3 名, Salt-free Reduction of Group 5 and 6 Metal Halides for Generating Catalytically Active Species, 19th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, 2011. 7. 15, Rennes (France).
- ⑤ 真島和志 他 3 名, Salt-Free Methodology for Generating Low Valent Early Transition Metals As Catalysts for Selective Oligomerization and Polymerization, 3rd Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization, 2010. 6. 21, Sorrento (Italy).
- ⑥ 真島和志 他 4 名, Platinum-Catalyzed Direct Amination of Allylic Alcohols under Mild Conditions: Ligand and Microwave Effects, Substrate Scope, and Mechanistic Study, 17th International Symposium on Homogeneous Catalysis, 2010. 7. 6, Poznan (Poland).

- ⑦ 真島和志, 多核金属クラスター触媒による環境調和型直接変換反応の開発, 第 10 回グリーン・サステイナブルケミストリー シンポジウム, 2010. 3. 5, 東京.

[その他]

ホームページ等

<http://www.organomet.chem.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

真島 和志 (Mashima Kazushi)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号: 70159143

(2) 研究分担者

大嶋 孝志 (Ohshima Takashi)
大阪大学・基礎工学研究科・准教授
(現在 九州大学・薬学研究院・教授)
(2009 年度まで)
研究者番号: 10313123