

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：15K18267

研究課題名(和文) クラスタ錯体の金属原子上の活性点を利用した新規触媒反応の開発

研究課題名(英文) Development of new catalytic reactions over active sites on metal atoms of cluster complexes

研究代表者

長島 佐代子 (NAGASHIMA, Sayoko)

埼玉大学・理工学研究科・その他

研究者番号：20442999

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：外部配位子がヒドロキシ配位子であるレニウムスルフィドクラスターを水素気流下加熱処理すると、2つのヒドロキシ配位子から1つの水分子が脱離し配位不飽和点が生じルイス酸として働く。これを触媒として用いることでFriedel-Craftsアシル化反応が進行することを見出した。一方、レニウムスルフィドクラスターは外部配位子の違いによって活性化機構が異なることが予想される。新たに外部配位子がフェノキシド類であるレニウムスルフィドクラスターを合成し、その構造について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Friedel-Craftsアシル化は芳香族ケトンの工業的製造法として重要な反応の1つであるが、従来使用されている塩化アルミニウムを触媒として用いると化学両論量以上必要とする。クラスター錯体を触媒として用いることで不均一系での反応が可能となり、省エネルギー、低コスト化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：When a silica gel-supported rhenium sulfide cluster whose external ligand are hydroxo ligand is treated in a hydrogen stream in the temperature range 250-500 °C, catalytic activity for the Friedel-Crafts acylation reaction of anisole and benzoyl chloride develops. The catalytically active site of the cluster is a hydroxo ligand is an uncoordinated metal site (Lewis acid site) developed by the loss of a water molecule from two hydroxo ligands. The activation mechanism of the rhenium sulfide clusters is expected to differ depending on the external ligand. The rhenium sulfide clusters having phenoxide ligands were obtained by the direct substitution of terminal chloride ligands by reaction with silver p-cyanophenolate and p-nitrophenolate. The structure of the clusters exhibits a quasiperfect octahedral Re<sub>6</sub> cluster geometry, as shown by the similar values of the interatomic Re-Re distances as well as by Re-Re-Re angles close to 60° and 90°.

研究分野：触媒化学

キーワード：不均一系触媒 クラスタ錯体 無機材料 固体酸

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

クラスター錯体は金属 - 金属結合をもち、単核金属錯体とバルク金属の中間に位置する化合物である。多中心多電子系であり、かつ錯体設計が可能なため、新しい反応性を示す触媒として期待されている。これまで CO を配位子とするカルボニルクラスターを触媒として用いる試みが多くなされてきた。しかし金属 - 金属結合が弱く 200 °C 以下でクラスター骨格が崩壊するため、真の触媒種はクラスターが分解して生じた単核金属錯体であり、クラスターそのものが触媒として働いた例は殆どない。

それに対し、ハロゲンや硫黄を配位子とするハライドクラスターやスルフィドクラスターのよう無機金属クラスターは 650 °C 以上の加熱により合成されることから予想されるように、金属骨格が熱に強くそれら金属間の結合を保ちつつ働く触媒として利用できると考えられる。

これまで私は触媒としての利用例が皆無であったハライドクラスターを触媒として利用する研究を行ってきた。既知の反応をスクリーニングすることで、ハライドクラスターの触媒としての特徴を明らかにしてきた。350 °C でクラスターの加熱処理を行うと、金属骨格を保持したまま配位水と配位ハロゲンが反応し、ヒドロキソ配位子が生成する。これがプロトン酸性を発現し反応が進行する。プロトン酸が行う反応に焦点を絞り反応を探索した結果、水素化分解による C - F 結合の切断やフェノールとケトンからのベンゾフラン類の一段階合成といった新規触媒反応を見出すに至った。

今回ハライドクラスターと同様、高温下でクラスター骨格が保たれるが触媒としての利用例がないスルフィドクラスターを用いる。外部配位子がヒドロキソであるクラスターにおいて水素気流下加熱処理を行うと、2 つのヒドロキソ配位子から脱水が起こり配位不飽和な金属原子が生じることが熱重量測定・示差熱分析から予測されている。本研究ではこの金属原子を活性点とする反応について開発を行った。

### 2. 研究の目的

クラスター錯体は金属 - 金属結合をもつため、新しい反応性を示す触媒として期待されてきた。しかし配位子が CO であるカルボニルクラスターでは金属間での結合が弱いため、高温下でクラスター骨格を保持したまま触媒として働いた例はほとんどなかった。我々は配位子として硫黄原子を用いたスルフィドクラスターを用いることで、クラスター骨格が安定に保たれたまま、配位不飽和な金属原子が生じることを見出した。本研究ではこの金属原子を活性点とする反応、特にルイス酸触媒としての反応について、利用の可能性を探った。

### 3. 研究の方法

クラスター錯体を水素気流下加熱により活性化後、種々の有機化合物を反応させた。進行した反応について、温度依存性や基質適用性等を詳細に調べ、従来の触媒が示す反応性との比較検討を行った。また様々な手法を用いて触媒を分析し、触媒活性点や反応機構について詳細に調べた。

### 4. 研究成果

シリカゲルに担持した外部配位子がヒドロキソ配位子であるレニウムスルフィドクラスターを水素気流下加熱処理することで活性化後、反応探索を行った。その結果、アニソールと塩化ベンゾイルによる Friedel - Crafts アシル化反応が選択的に進行し、アニソールの *p*-位への置換である 4-メトキシベンゾフェノンと *o*-位への置換である 2-メトキシベンゾフェノンが生成することを見出した。これは、クラスターの 2 つのヒドロキソ配位子から 1 つの水分子が脱離し配位不飽和点が生じ、この配位不飽和点が高温でも安定なルイス酸として働くことで起こった反応であると考えられる。

この外部配位子がヒドロキソ配位子であるレニウムスルフィドクラスターを触媒として、原料を変えてアシル化反応を行った結果、アニソールと塩化アセチル、*m*-キシレンと塩化ベンゾイルの組み合わせで反応を行った時反応が進行した。これらのことからアニソールや *m*-キシレンのような電子密度の高い芳香環化合物については、アシル化反応が進行することがわかった。

一方、レニウムスルフィドクラスターは外部配位子の違いによって活性化機構が異なることが予想される。例えば、これまで既存の外部配位子がアクア配位子であるレニウムスルフィドクラスターにおいてその活性化機構についての検討を行い、水素気流下加熱処理を行うと、不均化反応が起きアクア配位子からプロトンが放出され、ブレンステッド酸として作用することがわかっている。そこで新たな活性化機構の発現を期待し、外部配位子がフェノキシド類であるレニウムスルフィドクラスターを新規に合成し、その構造について明らかにした。

フェノキシド類を外部配位子にもつレニウムスルフィドクラスターは、外部配位子に塩素をもつレニウムスルフィドクラスターとフェノキシド銀塩を反応させ、不溶性の塩化銀を生成させることで合成した。*p*-位にシアノ基、ニトロ基を有する *p*-シアノフェノキシド、*p*-ニトロフェノキシドについて、単結晶 X 線構造解析を行ったところ、いずれのクラスターも 8 個の内部配位子である硫黄原子の立方体の内部に、正八面体骨格をもった 6 個のレニウム原子が存在しており、既知のクラスターの構造との違いはほとんどみられなかった。それぞれのレニウム原子に外部配位子が配位しており、6 個の外部配位子のすべてがフェノキシド類であった。

触媒化学でもっとも魅力的なテーマのひとつに「新触媒」「新反応」がある。本研究では従来触媒としての利用例がないレニウムスルフィドクラスターを用い、新しい反応開発を行った独創的な研究である。今後、本研究で得られた知見を活かし、さらに付加価値の高い新たな反応の開発を行いたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Nagashima S, Kawada S, Kobayashi H.	4. 巻 60
2. 論文標題 Crystal structure of the octahedral rhenium cluster complex (Bu <sub>4</sub> N) <sub>4</sub> [Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> (OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Structural Chemistry	6. 最初と最後の頁 299-301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1134/S0022476619020173">https://doi.org/10.1134/S0022476619020173</a>	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 Kamiguchi S, Nagashima S, Chihara T.	4. 巻 59
2. 論文標題 Application of solid-state early-transition metal clusters as catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 1337-1342
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.02.062">https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.02.062</a>	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 Nagashima, Sayoko; Takahashi, Toru; Nasrin, Noor; Kamiguchi, Satoshi; Chihara, Teiji	4. 巻 45
2. 論文標題 Synthesis of chromenes by cyclizative condensation of phenols with , -unsaturated carbonyl compounds over halide cluster catalysts	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1321-1323
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="http://dx.doi.org/10.1246/cl.160681">http://dx.doi.org/10.1246/cl.160681</a>	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川田壮志・長島佐代子・小林秀彦
2. 発表標題 フェノキシド類を外部配位子にもつ新規レニウムスルフィドクラスター錯体の合成と構造
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 本郷 倭・長島佐代子・柳瀬郁夫
2. 発表標題 窒素供与体配位子を有する八面体モリブデンクラスター錯体の合成
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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