

平成23年5月15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） Synergetic effects of dual metal group interaction for 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

研究成果の概要（和文）：複数の遷移金属を含む化合物、複数のケイ素と遷移金属を含む化合物の合成、構造、反応性の解明を基盤に、元素と元素が相乗的に作用することにより初めて発現する特異な触媒作用の開発に成功した。とくに、Si-H 基の近接効果を利用したヒドロシランを用いたカルボニル化合物の還元は、ルテニウム、鉄、白金、イリジウム触媒で実用的なプロセスを提供した。応用として、繰り返し再使用可能なシリコーンゲル内包触媒の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：Studies on the multinuclear transition metal complexes and silicon-transition metal clusters revealed their unique structures and reactivity, leading to discovery of unique catalysis based on synergetic effects of the element and element in these complexes. Proximity effect of dual Si-H bonds in ruthenium, iron, platinum, and iridium catalyzed hydrosilane reduction of carbonyl compounds provides practical process to access amines, enamines, and other organic molecules. An intriguing discovery is metallic species encapsulated in silicone gel, which behaves reusable catalysts in organic synthesis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	43,900,000	0	43,900,000
2007年度	9,900,000	0	9,900,000
2008年度	9,900,000	0	9,900,000
2009年度	9,900,000	0	9,900,000
年度			
総計	73,600,000	0	73,600,000

研究分野：有機金属化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：分子触媒、クラスター、ヒドロシラン、シリコーンゲル、固定化触媒

## 1. 研究開始当初の背景

固有の元素は固有の性質を持ち、その特性の理解は新しい科学を創造する。様々な元素からなる原子は、結合を介して多様な構造をもつ分子を形成し、その分子の機能は、個々の元素の性質と個々の結合の形態により大きく変化する。元素と結合の深い知識を集積し、分子の機能を設計することができれば、

現在の科学技術を大きく進展させるイノベーション創出が期待できる。

本研究開始時点で、個々の元素の科学、元素と元素をつなぐインターエレメントの科学は、特定領域研究としてもとりあげられ、多くの知見が集積していた。その基礎科学を機能設計へつなぎ、新しい物質の科学を開拓するには、「元素と元素の相乗的な働き」、

すなわち、元素と元素が接近し、相互作用を起こすことにより初めて発現する機能の学理を究める必要がある。

本特定領域研究はこのような背景のもとに、「複数元素の相乗的な働きによって優れた機能を発現する分子性化合物やそれらの複合体を『元素相乗系化合物』と定義し、その学理と応用を追求することにより、真に独創的な機能性物質群を創造するための新たな基礎化学研究を推進する」ことを目指して発足した。

本研究は、この特定領域研究の中で、多くの元素が集合した「クラスター化合物」、あるいは、反応の中間体として存在する「クラスター活性種」の合成、構造、反応の研究を担当し、元素と元素の相乗効果による特異的な反応性の開発とその機構の解明、さらには、従来にない優れた触媒機能の開発をおこなった。

## 2. 研究の目的

- (1) 遷移金属クラスターにおける金属-金属の相乗効果による特異反応の開発
- (2) ケイ素と遷移金属のクラスターの元素相乗効果による高活性触媒反応の実現
- (3) 多数のケイ素と遷移金属の元素相乗効果の特性を活かした繰り返し再利用可能な触媒の開発

## 3. 研究の方法

- (1) 空気、水に不安定な元素相乗系化合物の合成・単離を、グローブボックス、高真空ライン等の設備でおこなう。
- (2) 得られた化合物の同定、解析を、X線結晶構造解析を用いる分子構造決定、質量分析による分子量決定、NMRを用いる溶液中の動的挙動解析によりおこなう。
- (3) 化合物を種々の反応剤と反応させ、その特異な反応性の解明をおこなう。その結果を基盤とした触媒反応設計を実施する。
- (4) 触媒に、元素相乗効果を活用して、容易な分離・回収と再利用可能な機能を付与し、実用的な触媒反応プロセスを実現する。

## 4. 研究成果

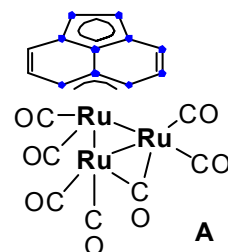
(1) はじめに： 遷移金属を複数含み、金属-金属結合を有する有機遷移金属クラスターは、複数の金属の集合効果により、単核錯体では達成できない反応性が期待されている。一方、遷移金属を典型金属と置き換えて得られる複数の遷移金属-典型金属結合を有する多核錯体の化学も注目されている。これらのクラスター錯体に期待される機能は、特異的な触媒反応であり、本特定領域研究における本グループの研究目的は、遷移金属、典型金属の多中心相互作用を創出する元素相乗系化合物の開発とその触媒作用に集約される。こ

の4年間の研究成果として、典型金属としてケイ素、遷移金属として鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金を用い、複数のSi-H基と単数および複数の遷移金属の相互作用を利用すると、元素と元素が相乗的に相互作用して反応に大きな加速効果を与える、あるいは、他にない特異的な反応性を創出する、等新しい触媒反応性が得られること、ならびに、これらの特異的な効果が、2つのケイ素と1つの遷移金属が結合したクラスター化合物である、ジシラメタラサイクルの関与によりもたらされることを明らかにし、「元素相乗系の化学」に明確な実験的な証拠を提供した。

(2) 研究成果1：近接した複数のSi-H基を有するヒドロシランを用いる特異的有機・高分子合成反応の開発

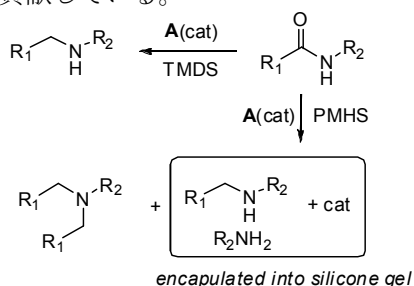
① 多核錯体と複数のSi-Hの相互作用を利用した合成反応

$(\mu_3, \eta^2, \eta^3, \eta^5\text{-acecaphtylene})\text{Ru}_3(\text{CO})_7$  (A) は、本申請者らにより開発された、Si-Hを触媒的に活性化する優れた錯体である。活性化されたSi-H基は炭素-炭素多重結合のヒドロシリル化、カルボニル基の還元、環状エーテル、ビニルエーテルの重合に触媒活性を示す。



これらの触媒反応では、多核Ru-単独Siの相互作用の結果、一般的に反応性が低いとされるカルボン酸、エステル、3級アミドもすみやかに還元されるという特徴がある。新しい知見としては、とくにEt<sub>3</sub>N等の添加物により、官能基選択的に反応の活性の制御が可能であることであり、これによりケトンやエステルを還元することなく、3級アミドの還元が可能となった。一方、多核Ru-単独Siの相互作用では達成できない2級アミドの還元が、Me<sub>2</sub>HSiO(SiMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiMe<sub>3</sub> (TMDS) に代表される2つのSi-H基を近接して有するヒドロシランを用いた多核Ru-複数のSiの相互作用を適用すると極めて容易に達成され、2級のアミンが選択的に得られることを見出した。一方、多数のSi-H基を分子内に有するポリメチルヒドロシロキサン [PMHS; Me<sub>3</sub>SiO(SiHMeO)<sub>n</sub>SiMe<sub>3</sub>; n = 20~25] を還元剤に用いると、3級アミドの還元は3級アミンの生成とともに、生じたシリコーンゲルにRu<sub>3</sub>クラスターが内包され、触媒の自動分離が達成される。このPMHSの反応を、2級アミドの還元に応用すると、2種類の反応、す

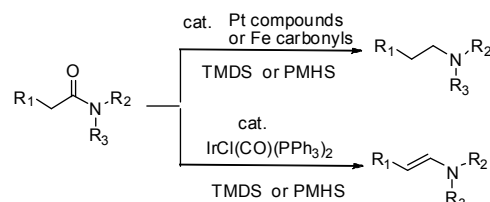
なわち通常の 2 級アミンへの還元と、2 モルのアミドが反応して 3 級アミンと 1 級アミンが得られる還元が進行する。これらのうち、2 級アミン、1 級アミンは、Ru<sub>3</sub> クラスタールとともに不溶性シリコンゲルに内包されるため、3 級アミンのみが選択的に得られる反応が達成される。研究の途上で、Si-H 基は常に還元剤として作用するのではなく、基質により脱水反応や脱保護反応が進行することを発見した。これらの反応においても、複数の Si-H 基の近接効果が反応の加速、生成物の収率の向上に貢献している。



## ② 単独の遷移金属と複数の Si-H の相互作用を利用した合成反応

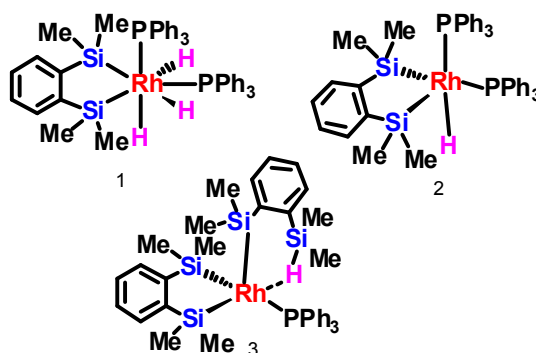
Ru<sub>3</sub> クラスタール A と近接した Si-H を複数持つヒドロシランの組み合わせでアミドを還元すると、反応の加速や触媒の自動分離が達成される。ヒドロシランとしては、TMDS や PMHS が有効である。TMDS や PMHS を用いると、他の遷移金属種でも、単核金属と複数の Si の相互作用により、アミド還元が容易に進行することが明らかとなった。白金触媒はアルケンのヒドロシリル化に高い活性を示すが、カルボニル化合物の還元はおこさないことがよく知られているが、TMDS を用いると、3 級アミド、2 級アミドともにすみやかに還元されて 3 級アミン、2 級アミンを与える。PMHS を用いた 3 級アミドの還元は、不溶性シリコンゲルへの白金内包により、触媒の自動分離もあわせて達成する。Ru<sub>3</sub> クラスタールや白金触媒よりも高温、または、光照射を要するが、Fe(CO)<sub>5</sub> や Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> も TMDS を還元剤に用いると 3 級アミドから 3 級アミンへの触媒的還元反応を起こす。興味深いことに、鉄触媒は Ru<sub>3</sub> クラスタールや白金触媒では達成できないニトロ基の還元を起こす。

触媒として IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、還元剤として TMDS を用いると、α 位にプロトンを持つ 3 級アミドがエナミンへと変換される。すなわちこの際、ヒドロシランは還元、脱水双方を引き起こしている。PMHS を用いると触媒の自動分離も達成される。IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の触媒活性は、通常のアミドの反応では極めて高いが共役系で立体的にも嵩高いアミドの還元に適用すると反応が遅い。しかし触媒設計の結果、PPh<sub>3</sub> の代わりに電子求引性リン配位子を導入することにより、収率よくエナミンが得られることが明らかとなった。



## (3) 研究成果 2 : Si-H 基の近接効果の反応機構の解明

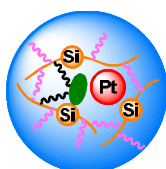
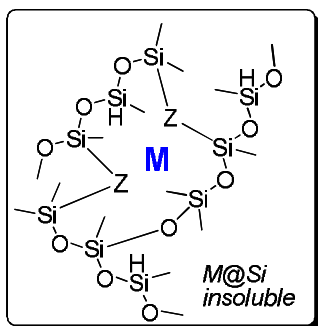
以上の触媒反応が達成された理由は、ヒドロシランに含まれる複数の近接した Si-H 基が金属と特異的な相互作用を起こし、単独の Si-H 基をもつヒドロシランには見られない高い触媒活性を発現したことにある。その反応機構の解明を、触媒反応の鍵と考えられる Rh、Ir、Pt、Fe 錯体への Si-H 基の二重酸化的付加反応を錯体化学的に検討することによりおこなった。複数の近接した Si-H 基をもつヒドロシランとしては、1,2-bis(dimethylsilyl)benzene (BDSB) が錯体合成、解析により結果を与える。例えば RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> との反応では、以下の 1, 2, 3 の錯体が NMR または X 線結晶構造解析で同定され、これらジシラメタラサイクル錯体が関与した触媒サイクルを提案した。Ir、Pt、Fe 錯体を用いる触媒反応でも、中間体としてジシラメタラサイクルが触媒反応の鍵となっていることが明らかになった。不安定であるため、酸化的付加体の単離には至っていないが、Ru<sub>3</sub> クラスタールと 2 つの Si-H 基をもつヒドロシランの反応は、複数の Ru と複数 Si の相互作用が関与すると考えられる。



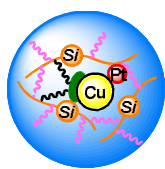
## (4) 研究成果 3 : シリコンゲル触媒の開発

Ru<sub>3</sub> クラスタール、IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、鉄カルボニル錯体や白金錯体を触媒として PMHS を用いて 3 級アミドを還元すると、PMHS がアミドカルボニルに由来する酸素原子で架橋され不溶性のシリコンゲルが生成する。このゲル内の物質移動速度は速く、溶媒や基質がゲル内外で迅速に交換する。触媒として用いた金属種は、ゲル内に内包されるが、内包された金属種は触媒活性を持っており、PMHS とアミドを単離した金属内包ゲルに加えると触媒反応が進行する。酸素架橋は構造的に強くなく、触媒としての機能は十分でないが、

PMHS をジオール (Ru<sub>3</sub>触媒=Ru<sub>3</sub>@Si)、 $\alpha,\omega$ -ジエン (Pt 触媒=Pt <sub>$\alpha,\omega$ -diene</sub>@Si) で架橋すると触媒活性、耐久性の高い金属種固定化触媒が得られる。Ru<sub>3</sub>@Si はオレフィンの異性化反応に、Pt 触媒=Pt <sub>$\alpha,\omega$ -diene</sub>@Si はニトロ基の水素化反応に有効である。特筆すべきことに、これらのゲル触媒は繰り返し再使用可能であり、金属種のリーチングはほとんどない。架橋剤の構造を変えると、ゲルの内部構造を制御することが可能であり、触媒の活性やリーチングの程度に影響を及ぼす。架橋剤の構造に金属の配位子としての性質をもつピリジンのような官能基を導入することも可能である。白金触媒でゲル化後、不溶性のゲルを溶媒で膨潤させて CuCl と接触させるとピリジン部に CuCl が配位する。この銅内包触媒は、原子移動型ラジカル環化反応に有効である。ゲルに内包された CuCl (bipy) 種は対応する溶液中の化学種より安定であり、短時間酸素に触れる後処理法を用いても繰り返し再使用が可能である。



“Ligands”



“Reusable Catalyst”

## 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 14 件) すべて査読あり。

- ① Catalytic atom-transfer radical cyclization by copper/bipyridine species encapsulated in polysiloxane gel, Motoyama, Y.; Kamo, K.; Yuasa, A.; Nagashima, H. *Chem. Commun.*, **2010**, 2256-2258.
- ② Practical access to amines by platinum-catalyzed reduction of carboxamides with hydrosilanes: Synergy of dual Si-H groups leads to high efficiency and selectivity.

- Hanada, S; Tsutsumi, E; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15032-15040.
- ③ Hydrosilane Reduction of Tertiary Carboxamides by Iron Carbonyl Catalysts. Sunada, Y.; Kawakami, H.; Imaoka, T; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9511-9514.
- ④ Hydrosilanes Are Not Always Reducing Agents for Carbonyl Compounds, II: Ruthenium-Catalyzed Deprotection of tert-Butyl Groups in Carbamates. Hanada, S; Yuasa, A; Kuroiwa, H; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 1021-1025.
- ⑤ Catalytic atom-transfer radical cyclization by copper/bipyridine species encapsulated in polysiloxane gel. Motoyama, Y.; Kamo, K.; Yuasa, A.; Nagashima, H. *Chem. Commun.*, **2010**, 2256-2258.
- ⑥ Catalytic reduction of amides using hydrosilanes having multiple Si-H groups. Synergistic effect of elements for chemistry of silicon and transition metals. Nagashima, H. *Organometallic News* **2008**, *1*, 14-19.
- ⑦ Hydrosilanes are not always reducing agents for carbonyl compounds but can also induce dehydration: a ruthenium-catalyzed conversion of primary amides to nitriles. Hanada, S.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4097-4100.
- ⑧ 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(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones with 1,2-Bis(dimethylsilyl)benzene. Sunada, Y.; Fujimura, Y.; Nagashima, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 3502-3513.
- ⑨ Encapsulated molecular catalysts in polysiloxane gels: ruthenium cluster-catalyzed isomerization of alkenes. Motoyama, Y.; Abe, M.; Kamo, K.; Kosako, Y.; Nagashima, H. *Chem. Commun.* **2008**, 5321-5323.
- ⑩ Catalysis in Polysiloxane Gels: Platinum-Catalyzed Hydrosilylation of Polymethylhydrosiloxane Leading to



Reusable Catalysts for Reduction of Nitroarenes. Motoyama, Y.; Kamo, K.; Nagashima, H. *Org. Lett.* **2008**, *11*, 1345 - 1348.

- ⑪ Highly efficient synthesis of aldenamines from carboxamides by iridium-catalyzed silane-reduction/dehydration under mild conditions. Motoyama, Y.; Aoki, M.; Takaoka, N.; Aoto, R.; Nagashima, H. *Chem. Commun.* **2008**, 1574 - 1576.
- ⑫ The Ruthenium-Catalyzed Reduction and Reductive N-Alkylation of Secondary Amides with Hydrosilanes: Practical Synthesis of Secondary and Tertiary Amines by Judicious Choice of Hydrosilanes. Hanada, S.; Ishida, T.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7551-7559.
- ⑬ Functional Group-Selective Poisoning of Molecular Catalysts: A Ruthenium Cluster-Catalyzed Highly Amide-Selective Silane Reduction That does not Affect Ketones or Esters. Sasakuma, H.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *Chem. Commun.* **2007**, 4916 - 4918.
- ⑭ Dual Si-H effects in platinum-catalyzed silane reduction of carboxamides leading to a practical synthetic process of tertiary amines involving self-encapsulation of the catalyst species into the insoluble silicone resin formed. Hanada, S.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6173-6177.

[学会発表] (計 64 件)

- ① H. Nagashima, Catalysts for green chemistry Carbon Saves the Earth 2007, Beppu, Japan, 2007.11.6
- ② 永島英夫、ケイ素と遷移金属の元素相乗系アミド還元反応、近畿化学協会 有機金属部会第3回例会、札幌、2007.11.22
- ③ H. Nagashima, Silane-induced polymerization reactions catalyzed by a triruthenium cluster, The Third International Symposium on Development of Silicon-based Functional Materials, Kiryu, Japan, 2007.11.30
- ④ H. Nagashima; H. Sasakuma; N. Harada; H. Tsutsumi; Y. Motoyama, Catalytic Reduction of Carboxamides by Hydrosilanes, The First International

Symposium on Process Chemistry [ISPC 08] **2008**.

- ⑤ 永島英夫、金属内包シリコーンゲルの有機合成、第26回有機合成化学セミナー、群馬、2009.9.17
- ⑥ 永島英夫、遷移金属とケイ素の相乗効果が開く新しい触媒的有機合成の化学、第19回万有福岡シンポジウム、福岡、2009.5.23

[図書] (計 1 件)

永島英夫、砂田祐輔、東京化学同人、有機金属化学の最前線 多様な元素を使いこなす、2011, 161-171

[産業財産権]

○出願状況 (計 5 件)

名称：鉄錯体の回収方法

発明者：永島英夫、砂田祐輔、甲斐英知  
権利者：九州大学、大日本インキ化学工業  
種類：特許  
番号：特願 2008-267387  
出願年月日：2008 年 10 月 16 日  
国内外の別：国内

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、甲斐英知、濱田茜、小池展行、早川均

権利者：九州大学、大日本インキ化学工業  
種類：特許  
番号：特願 2008-267386  
出願年月日：2008 年 10 月 16 日  
国内外の別：国内

名称：ピナフチル化合物の還元による H8-ピナフチル誘導体の合成法

発明者：本山幸弘、永島英夫、高崎幹大、越山智樹、岩村泰一郎、真見博司  
権利者：九州大学、新日本理化株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2007-214115  
出願年月日：2007 年 8 月 20 日  
国内外の別：国内

名称：脂環族系ポリマーの製造方法

発明者：本山幸弘、永島英夫、高崎幹大、越山智樹、岩村泰一郎、真見博司  
権利者：九州大学、新日本理化株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2007-174580  
出願年月日：2007 年 7 月 2 日  
国内外の別：国内

名称：金属ナノ微粒子担持炭素ナノ繊維の製造法

発明者：本山幸弘、永島英夫、高崎幹大、東賢志、尹聖昊、持田勲  
権利者：科学技術振興機構  
種類：特許  
番号：特願 2006-301076  
出願年月日：2006年11月7日  
国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/dv04/dv04j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

本山 幸弘 (MOTOYAMA YUKIHIRO)  
九州大学・先導物質化学研究所・准教授  
研究者番号：20283492

砂田 祐輔 (SUNADA YUSUKE)  
九州大学・先導物質化学研究所・助教  
研究者番号：70403988

### (3) 連携研究者