

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18962

研究課題名（和文）セリウム含有MOFを光触媒として用いる低級アルカンの分子変換反応の開発

研究課題名（英文）Development of cerium-containing MOFs as photo-catalysts for transformation of light alkanes

研究代表者

劔 隼人（TSURUGI, HAYATO）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60432514

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：金属クラスター錯体はMOFの構成要素であることから、MOFの光触媒としての潜在的な可能性を示す上で、金属クラスターの光触媒作用の解明と新規分子変換反応の開発は重要な研究対象である。特に、カルボキシレート配位子により囲まれたセリウム、および鉄クラスターに着目し、青色LED光の照射による光還元反応を経るカルボキシルラジカルおよび脱炭酸反応に対する反応性の検討を行い、酸素分子やアゾ化合物、電子不足アルケン等との反応による炭素-炭素もしくはヘテロ元素結合形成による脱炭酸-官能基化反応を達成した。特に鉄クラスター触媒において、酸化されやすい官能基を有するカルボン酸も適用可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光エネルギーを反応駆動力とする有機合成反応は、従来の熱エネルギーを用いる反応よりも省エネルギーであり、反応の選択性が異なる可能性を秘めていることから、その反応を促進する光触媒の開発が盛んである。今回、複数の金属からなる金属クラスターが優れた光触媒として作用し、カルボン酸の脱炭酸-官能基化反応の触媒として作用することを明らかにした。特に鉄クラスターを用いると、天然から入手可能な様々なカルボン酸を光触媒反応に用いることが可能となり、使用できる基質の大幅な拡大につながる研究成果を得た。

研究成果の概要（英文）：Since metal clusters are the key building blocks of MOFs, elucidating the photocatalytic properties of metal clusters and developing new molecular transformation reactions are crucial research targets to demonstrate the potential of MOFs as photocatalysts. We focused on cerium and iron clusters surrounded by carboxylate ligands and explored their reactivity towards formation of carboxyl radicals as well as decarboxylative functionalization reactions via photo-reduction under blue LED light irradiation. We achieved formation of carbon-carbon and heteroelement bonds via reactions with oxygen molecules, azo compounds, and electron-deficient alkenes. Notably, we discovered that carboxylic acids with easily oxidizable functional groups are also applicable for the iron cluster catalysts.

研究分野：有機合成化学

キーワード：光触媒 カルボン酸 脱炭酸 金属クラスター

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

廃棄物を生じることなく高効率、高選択的な有機合成反応を促進する方法の一つとして、光エネルギーを活用する光触媒反応が注目を集めている。光触媒反応の多くは、光励起された金属錯体やある種の有機化合物をレドックスメディエータとして基質を酸化、もしくは還元し、反応性の高い有機ラジカル種を発生させることで様々な有機合成反応が達成されてきた。このような作用を示す光触媒の多くは単核の金属錯体や有機化合物であるが、その一方で金属酸化物等の固体材料も光触媒作用を示すものも知られている。さらに、分子状の光触媒と酸化物光触媒の間には、数ナノメートル程度のサイズの金属クラスター群があり、金属の核数や種類を自在にコントロールできることから、新たな光触媒としての応用に注目が集まっている。これら金属クラスターは分子設計が可能な有機-無機ハイブリッド材料として注目を集める MOF の構成単位でもあることから、金属クラスターの光触媒作用を明らかにすることは、MOF を光触媒として活用するための基盤的な知見となる。このような観点から、MOF の構成単位として活用される金属クラスターを用いる新規光触媒反応の開発に着手した。

2. 研究の目的

従来不可能と考えられていた分子変換を実現する新触媒の開発は、新しい「有機合成化学」の開拓へとつながることから、産官学の垣根を超えて精力的な研究が進められている。さらに、加熱などによる熱エネルギー大量消費型の反応を、光励起を用いたエネルギー低消費型の反応へと変換することは、エネルギーの効率的利用の観点からも物質合成における重要な研究対象である。今回、光触媒として多用されている貴金属単核錯体や固体酸化物を数個の金属元素からなる金属クラスターで置き換え、従来と異なる、数ナノメートルの分子設計された粒子であるクラスター光触媒とすることに着目した。これらの物質群は MOF を形作る構成要素であることから、MOF の光触媒としての潜在的な可能性を示す上でも重要である。そこで、金属クラスターの光触媒作用の解明と新規分子変換反応の開発、を目的として本研究を行った。

3. 研究の方法

カルボキシレート配位子により囲まれた金属クラスターを取り上げ、青色 LED 光の照射による光還元反応を経るカルボキシルラジカルおよび脱炭酸反応に対する反応性を明らかにする。光応答性を有する金属としてセリウム、および鉄に着目し、光照射により生成するカルボキシルラジカルの脱炭酸反応による有機ラジカル生成と酸素分子やアゾ化合物、電子不足アルケン等との反応による炭素-炭素もしくはヘテロ元素結合形成による脱炭酸-官能基化反応を検討する。また、光触媒作用を示すセリウムや鉄のクラスター以外にも、MOF の構成要素である様々な金属クラスターの合成とその特徴を錯体学的な観点や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) カルボキシレート配位子を有する酸素架橋 6 核セリウム錯体の合成と性質の解明¹⁾

カルボキシレート配位子を有する酸素架橋 6 核セリウム錯体の合成と構造解析、紫外可視吸収スペクトル、電子状態の解析、光照射により進行する金属-配位子間結合の均等開裂反応に関して、オルト位にメチル基を有する安息香酸誘導体を用いて検討した。原料錯体として $\text{Ce}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ を用い、少量の水およびカルボン酸を添加することで、 $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ を中心部位に有し、その周囲に 12 個の置換ベンゾエート配位子を持つ酸素架橋 6 核セリウム錯体 **1** を合成した(図 1)。コア上の架橋酸素はオキソ架橋とヒドロキソ架橋がディスオーダーして確認されたが、オキソ架橋とセリウムの距離はヒドロキソ架橋に対して十分に短く、3 つのセリウムから作る面と架橋酸素の距離も異なることが分かった。また、紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、弱いながらも可視光領域に大きく広がる吸収が確認された。同じカルボキシレート配位子を有する酸素架橋 6 核ジルコニウム錯体 **2** においては同様の吸収は確認されず、セリウムクラスターに特有のものである。実際にセリウムおよびジルコニウムクラスターの DFT 計算により、錯体 **1** は 500 nm 程度の領域にカルボキシレート酸素や架橋酸素から 4 価セリウム中心への LMCT に対応する吸収帯を持つことを明らかにした。一方、ジルコニウムクラスターではジルコニウムの空の 5d 軌道が高エネルギーに位置しており、可視光による遷移が困難である。このことは、それぞれのクラスターの光応答性の有無とも関連する。実際に錯体 **1** の溶液に青色光を照射すると、カルボキシレート配位子が解離したのちに環化反応が進行し、ラクトンである isobenzofuran-

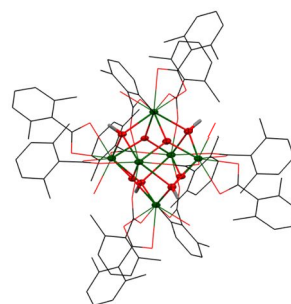
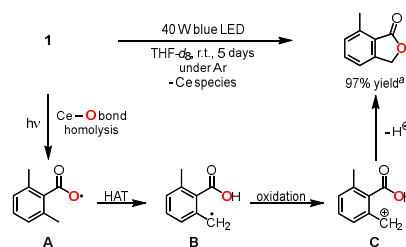


図 1. 錯体 **1** の ORTEP 図

Scheme 1. Mechanism for lactone formation



¹⁾ Full conversion corresponds to the transformation for two of twelve carboxylate ligands.

1(3H)-one が生成することが分かった。この反応では、**1** のセリウム - カルボキシレート酸素間の結合が開裂してラジカル **A** を与え、続く芳香環オルト位の水素原子を引き抜くことで分子内水素原子移動が進行し、ベンジルラジカル **B** を与える。その後、ベンジルラジカルが酸化されてベンジルカチオン **C** が生じ、閉環することで最終生成物に至る (Scheme 1)。この反応の第一段階では光照射により錯体 **1** が 1 電子還元されることになるが、還元体は錯体 **1** を Cp^*_2Co によって化学還元することで得られ、その構造解析の結果から、中心の酸素架橋 6 核構造 $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{11+}$ が分解することなく、3 価のセリウムを含む 6 核錯体が得られることを見出した。

(2) 酸素架橋 6 核セリウムジルコニウムクラスターの合成と触媒特性の解明^[2]

われわれは以前に、 $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ と脂肪族カルボン酸の反応により生成する 6 核セリウム錯体 $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OCOR})_{12}$ (**3**) が、青色光、空気、過剰量の脂肪族カルボン酸の存在下で、カルボキシルラジカルの脱炭酸 - 酸素酸化を起こし、カルボニル化合物を与えることを報告している [3]。この触媒系の活性向上を目指してセリウムに対する他の金属種の添加効果を検証したところ、特に 4 族遷移金属アルコキシドの添加による大きな促進効果が確認された。最適条件検討の結果、 $\text{Ce}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ と $\text{M}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) を 1:5 の比で混合し、さらに過剰量の脂肪族カルボン酸を加えた反応系が最も高い触媒活性を示すことが分かった。実際に当該条件にて錯体合成を行った結果、セリウムと 4 族遷移金属からなる 6 核クラスター錯体 $\text{Ce}_5\text{M}_1\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OCOR})_{12}$ (**4**) が得られ (図 2)、その錯体を用いると脂肪族カルボン酸の脱炭酸 - 酸素酸化反応に対し、セリウムのみからなるクラスター錯体 **3** を用いた場合と比較して、同一条件下、約 10 倍の触媒活性を示すことを明らかにした。一方、ジルコニウムのみから成る 6 核錯体 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OCOR})_{12}$ (**5**) は光触媒反応に対し不活性であることから、触媒活性を示すセリウムを不活性な 4 族遷移金属で取り囲む構造を形成することが、セリウム 1 原子当たりの触媒活性の大幅な向上に必須であることが分かった。

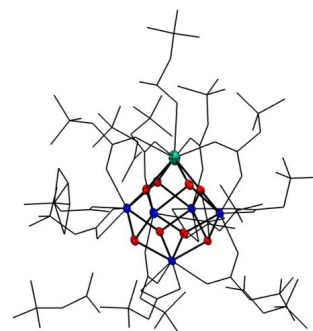
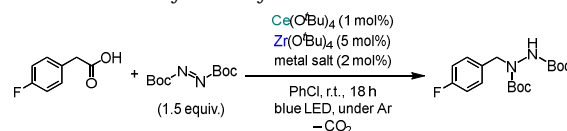


図 2. 錯体 **4** の ORTEP 図 ($\text{M} = \text{Zr}$)

上記の錯体 **4** は、含まれる金属元素のうち、青色光の照射下において一つのセリウムのみが光還元を受ける。セリウムのみからなる 6 核錯体 **3** では、青色光を照射するとカルボン酸から生じる有機ラジカルがセリウムにつき一つずつ生じ、合計 3 当量のラジカルカップリング体を得られる。一方、セリウムを一つのみ有する錯体 **4** の場合にはセリウムのみからラジカルが生じるため、6 核錯体に対して 0.5 当量分のラジカルが生成する。この際、異種金属クラスターのコア構造は変化することなく、 $\text{Ce}_5\text{M}_1\text{O}_4(\text{OH})_4$ 構造を維持している。

錯体 **4** が高い触媒活性を示す点に着目して、脱炭酸 - 官能基化反応としてアゾ化合物を用いるヒドラジン化反応を検討した。セリウムのみである **3** では痕跡量のヒドラジン化生成物が確認される一方、セリウムとジルコニウムの混合系では中程度の収率でヒドラジン化体を得られた。そこで、第 3 成分としてさらなる添加剤検討を行ったところ、マンガンを添加した際に高い収率でヒドラジン化体を得られることを見出した (Table 1)。セリウムとマンガンのみ、もしくはジルコニウムとマンガンのみでは活性が低いことから、三成分が複合化した化学種が触媒として作用していることが分かる。過去には 6 核ジルコニウム錯体の架橋酸素が第一遷移周期の金属に配位した異種金属錯体が合成されており^[4]、今回、錯体 **4** の架橋酸素がマンガンに配位して三成分の複合錯体が生成しているものと考えられる。

Table 1. Decarboxylative hydrazination



entry	metal salt	yield [%] ^a	entry	metal salt	yield [%] ^a
1	$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93	7	$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
2	$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	78	8	$\text{Mn}(\text{acac})_3$	87
3	$\text{Fe}(\text{OAc})_2$	72	9	Cs_2CO_3	5
4	$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70	10	CsF	21
5	$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	52	11	none	45
6	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	76	12 ^b	none	n.d. ^c

^a Determined by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard.

^b Without $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$. ^c Not detected.

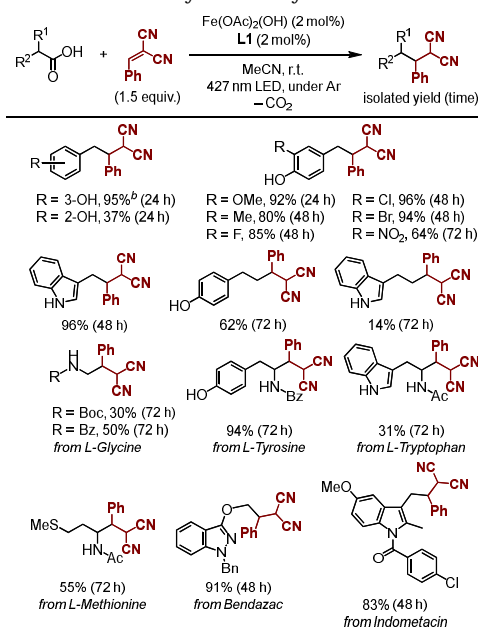
(3) 酸素架橋 3 核鉄クラスターを光触媒とする易酸化性官能基を有するカルボン酸の脱炭酸アルキル化反応^[5]

これまでに検討してきたセリウム触媒系による脱炭酸変換に加え、他の金属触媒を用いる光触媒脱炭酸に関する検討を進めた。その結果、塩基性酢酸鉄 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{OH})$ を触媒として種々の脂肪族カルボン酸、および電子求引性置換基を有するアルケン (例えば次頁の二つのシアノ基を有するアルケン) との反応を行うと、脱炭酸アルキル化体が高収率で得られることを見出した。特筆すべきは、適用することが可能な基質の種類にあり、一般には酸化分解を起こしがちであるフェノールやインドールといった官能基を使用可能であることが分かった。さらに本触媒系は、アミノ基を保護したアミノ酸誘導体や生理活性化合物として知られる天然カルボン酸も活用す

ることができる点で、非常に広範囲の基質に利用可能な反応系であることが明らかとなった (Table 2)。なお、表中に記載のカルボン酸に加え、アルケン側にフェノール基やインドール基を含む場合にも、それらの置換基を損なうことなくアルキル化反応が進行することを見出している。

従来、塩基性酢酸鉄は中央に酸素架橋を有する 3 核構造をとるとされている。実際に、塩基性酢酸鉄とカルボン酸、ならびに触媒反応を促進する配位子であるベンズイミダゾール(L)を加えて ESI-MS 分析を行ったところ、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOR})_6(\text{L})_n]^+$ ($n = 1, 2$) に対応するシグナルが確認された。酸素架橋 3 核鉄錯体は鉄錯体を用いる酸素酸化反応の活性種として作用することが知られており、さらに最近では MOF を合成する際の 1 成分としても使われている。このように様々な用途が知られる 3 核鉄錯体が、光触媒として非常に優れていることを明らかにした。

Table 2. Decarboxylative Alkylation



参考文献

- [1] Kawakami, T.; Tamaki, S.; Shirase, S.; Tsurugi, H.*; Mashima, K.* *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (50), 20461-20471.
- [2] Our work, manuscript in preparation.
- [3] Shirase, S.; Tamaki, S.; Shinohara, K.; Hirose, K.; Tsurugi, H.*; Satoh, T.*; Mashima, K.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (12), 5668-5675.
- [4] Malaestean, I. L.; Speldrich, M.; Ellern, A.; Bacac, S. G.; Kögerler, P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 331.
- [5] Our work, manuscript in preparation.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Kawakami Tomomi, Tamaki Sota, Shirase Satoru, Tsurugi Hayato, Mashima Kazushi	4. 巻 61
2. 論文標題 Syntheses and Redox Properties of Carboxylate-Ligated Hexanuclear Ce(IV) Clusters and Their Photoinduced Homolysis of the Ce(IV)-Ligand Covalent Bond	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 20461 ~ 20471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c03163	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 Tsurugi Hayato, Mori Hiroki, Mori Haruna, Nakamoto Masami, Tanaka Shinji, Mashima Kazushi	4. 巻 53
2. 論文標題 Effect of distal metal species on lewis basicity of a μ 3-oxo ligand in a doubly oxo-bridged (μ 3-0)[Rh(cod)] ₃ (μ 4-0)M core	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 8546 ~ 8549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4DT00932K	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7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 川上 友美、玉木 颯太、劔 隼人、真島 和志
2. 発表標題 Blue-light Induced Reduction of Oxo-bridged Hexanuclear Cerium(IV) Clusters via Homolysis of a Cerium-Ligand Covalent Bond
3. 学会等名 第72回錯体化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 玉木颯太、千賀大輔、劔隼人、真島和志
2. 発表標題 セリウムと4族遷移金属からなる酸素架橋6核クラスター錯体を光触媒とするカルボン酸の変換反応
3. 学会等名 第71回錯体化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森 裕樹、田中 真司、真島 和志、草本 哲郎、劔 隼人
2. 発表標題 ロジウムと 4 価金属からなるオキソ架橋異種多核金属錯体の合成と反応性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Sota Tamaki, Tetsuro Kusamoto, Hayato Tsurugi
2. 発表標題 Decarboxylative Functionalization of Carboxylic Acids with Easily Oxidizable Functional Groups Catalyzed by Iron Complexes under Photo-irradiation
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 森 裕樹、真島 和志、劔 隼人
2. 発表標題 セリウムとロジウムからなるオキソ架橋14核金属錯体の合成と反応性
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sota Tamaki, Kazushi Mashima, Hayato Tsurugi
2. 発表標題 Decarboxylative Functionalization of Carboxylic Acids Catalyzed by Heterometallic CeZr5 and CeHf5 Clusters under Photo-irradiation
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sota Tamaki, Tomomi Kawakami, Satoru Shirase, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima
2. 発表標題 Homolysis of Cerium(IV)-Carboxylate Covalent Bonds under Photo-irradiation for Decarboxylative Oxygenation of Carboxylic Acids
3. 学会等名 The 7th Gratama Workshop (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科劔研究室HP https://htosakaeng.wixsite.com/my-site-1

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------