

平成 24 年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目： 若手個人研究

研究課題名：異種金属間の相乗効果を利用した新規触媒系の開発

ラボ長

所属：機能物質化学

氏名：喜多 祐介

研究成果（800 字程度、図表可）：

安価、無毒かつ天然に豊富に存在する二酸化炭素を有用資源として利用する研究は、再生可能な社会を実現するために特に活発に研究が行われている分野である。我々は昨年度までに、独自に開発した亜鉛 4 核クラスターが二酸化炭素とエポキシドとの交互共重合に対して、触媒活性を示すことを明らかとしている。亜鉛 4 核クラスターが単核錯体よりも高い触媒活性を示す理由として、近傍に存在する亜鉛間の共同効果

であると考えている。この共同効果に着目し、異種金属間での共同効果を用いることで更なる活性の向上が見込めると予測した。すなわち、異なる金属を用いることで、それぞれの金属の利点を活かせるだけでなく、種々の組み合わせを検討することができる。サレン構造を有する配位子を用いて異種金属錯体を合成し、二酸化炭素とエポキシドとの交互共重合に対して活性を示すか検討を行ったところ、マグネシウムとランタン、亜鉛とカルシウムの組み合わせで目的とする重合体が得られることが分かった。興味深いことに、2 種類の金属を組み合わ

せることで初めて触媒活性を示し、それぞれの金属錯体のみでは反応はまったく進行しなかった。さらに、本触媒系で生成するポリカーボネートは完璧な交互性を有していた。中心金属上の配位子を検討したところビストリメチルシリルアミド配位子が最も高い触媒活性を示すことを明らかとし、溶媒を用いることで高い選択性を保ったまま高収率でポリカーボネートが得られた。現在想定している異種多核錯体の構造を明らかとするため、種々の金属錯体を合成し検討を行ったところ、触媒前駆体が有するアセテート配位子が重要な役割を担っていることを明らかとした。

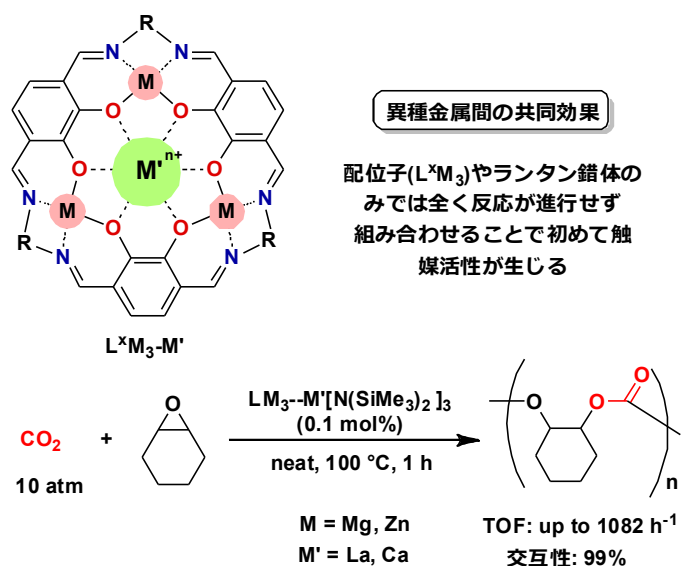


図 1. 異種金属錯体を用いた二酸化炭素とエポキシドとの交互共重合

キーワード：

異種多核錯体・二酸化炭素・交互共重合

研究経費（H23 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
28,140 円	524,780 円	147,080 円	0 円	0 円	700,000 円

共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

田川 莉紗・機能物質化学領域・学部4年

発表論文等（平成 24 年 3 月 31 日現在）

〔雑誌論文〕

- (1) Asymmetric Hydrogenation of Isoquinolinium Salts Catalyzed by Chiral Iridium Complexes: Direct Synthetic Protocol for Optically Active 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolines
A. Iimuro, K. Yamaji, S. Kandula, T. Nagano, Y. Kita, K. Mashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**(7), 2046-2050.
- (2) Rhodium-Catalyzed Carbon-Silicon Bond Activation for Synthesis of Benzosilole Derivatives
M. Onoe, K. Baba, Y. Kim, Y. Kita, M. Tobisu, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(47), 19477-19488 (2012).
- (3) 1,5-Migration of rhodium via C-H bond activation in catalytic decyanative silylation of nitriles
M. Tobisu, J. Hasegawa, Y. Kita, H. Kinuta, N. Chatani, *Chem. Commun.*, **48**(11), 11437-11439 (2012).
- (4) Additive Effects of Amines on Asymmetric Hydrogenation of Quinoxalines Catalyzed by Chiral Iridium Complexes
T. Nagano, A. Iimuro, R. Schwenk, T. Ohshima, Y. Kita, A. Togni, K. Mashima, *Chem. Eur. J.*, **18**(37), 11578-11592 (2012).
- (5) Novel Synthetic Approach to Arylboronates via Rhodium-Catalyzed Carbon-Cyano Bond Cleavage of Nitriles
H. Kinuta, Y. Kita, E. Rémond, N. Chatani, *Synthesis*, **44**(19), 2999-3002 (2012).
- (6) Zinc-Catalyzed Amide Cleavage and Esterification of β -Hydroxyethylamides
Y. Kita, Y. Nishii, T. Higuchi, K. Mashima, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**(10), 5723-5726 (2012).
- (7) Rhodium(I)-Catalyzed Borylation of Nitriles through the Cleavage of Carbon-Cyano Bonds
M. Tobisu, H. Kinuta, Y. Kita, E. Rémond, N. Chatani *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(1), 115-118 (2012).

〔著書〕

〔学会発表〕

発表者: ○Yusuke Kita・Yuji Nishii・Takafumi Higuchi・Kazushi Mashima

タイトル: Zinc catalyzed amide-cleaved esterification of β -hydroxyethylamides

学会名: 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis

場所: Toulouse (France)

月日: 2012 年 7 月 10 日

〔その他〕

参考となるHP等