

# 平成 30 年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目： 新領域開拓 研究期間：平成30年10月～平成31年3月

研究課題名：担持型単一金属反応活性種の革新的発生法の開発

ラボ長

所属：基礎工学研究科物質創成専攻未来物質領域

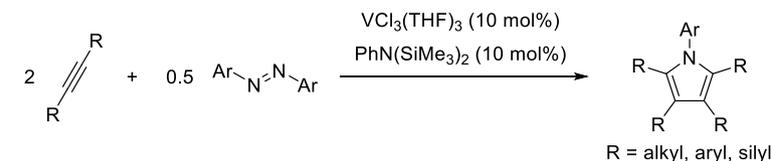
氏名： 剣 隼人

## 研究成果

有機合成化学は、現代の物質科学を供給面から支える基盤的な科学技術であり、社会の持続的成長が可能で、かつ経済的にも見合うレベルで新たな機能や生理活性を示す化合物を創製することが求められている。その直接的な解決手法は、高性能な触媒の開発にある。このような背景の下、本研究代表者はこれまでに、金属錯体を均一系触媒とした有機合成反応に関する研究を進めており、副生成物が少ない環境調和性の高い反応を実現してきた。また、触媒の回収再利用の観点から、金属錯体をシリカ等の担体に担持した不均一系触媒の合成と金属錯体に特有な反応への応用を検討している。

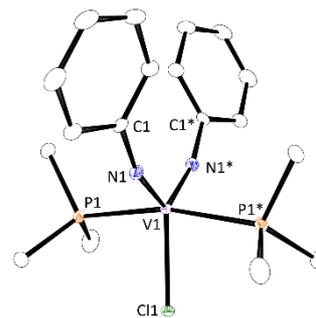
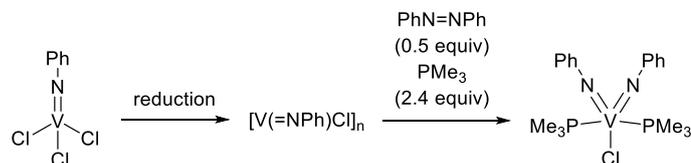
本年度はシリカ表面上に担持が可能な金属錯体の一つとして、金属-窒素間二重結合を有するイミド金属錯体に着目し、その錯体を用いた均一系触媒反応の開発に着手した。共同研究者である Tonks 教授らはこれまでに、イミド金属錯体の一つであるイミドチタン錯体を用いた環境調和性に優れた反応として、アゾベンゼンとアルキンを基質とした副生成物を伴わないピロール合成反応を報告している。さらに、本研究代表者らはこれまでに、5 族金属錯体を用いたアゾベンゼンの窒素間二重結合の切断に関する研究を行ってきた。そこで、5 族金属のイミド金属錯体を触媒としたピロール合成反応の検討を行ったところ、バナジウム金属錯体である  $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ 、ならびに、イミド配位子源として  $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$  を用いることで、高収率でピロールが得られることを明らかにした (スキーム 1) 【雑誌論文 1、国際共著論文】。

ピロール合成反応に最適な金属触媒を明らかとする目的で、種々の金属塩化物、ならびに  $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$  をイミド源とした触媒のスクリーニングを実施した。その結果、3 価の  $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$  が最も高い触媒活性を示すことが分かった。さらに、バナジウム錯体としては、イミド基を既に有する  $\text{V}(\text{=NPh})\text{Cl}_3$  や  $\text{V}(\text{=N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$  といった 5 価のバナジウム錯体も活性を示すことを見出した。一方、3 価、5 価のバナジウム錯体のいずれの場合にも、イミド源である  $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$  を添加しない場合には触媒活性を示さないことから、二つのイミド基の存在が触媒活性の発現に不可欠である。そこで、触媒活性種の単離を目的として種々検討を行ったところ、 $\text{V}(\text{=NPh})\text{Cl}_3$  を還元した後にアゾベンゼンとの反応を行い、さらに  $\text{PMe}_3$  を補助配位子として加えることで、イミド基を二つ有するバナジウム錯体の単離に成功した (スキーム 2)。この錯体の構造は、単結晶 X 線構造解析によっても明らかとしており、電子供与性に優れたイミド配位子がバナジウム中心上に二つ存在することによりイミド基部分が折れ曲がった構造をとり、その結果、さらなるアルキンとの反応



スキーム 1. バナジウム触媒による多置換ピロールの合成反応

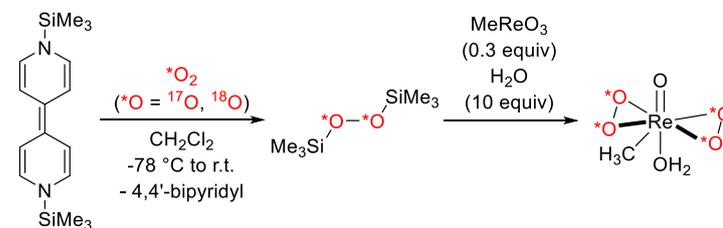
が速やかに進行することが分かった。また、単離したバナジウム錯体を触媒として触媒的なピロール合成反応が進行したこともよっても、この錯体が触媒活性種であることが確かめられた。



スキーム 2. 触媒活性種であるビス（イミド）バナジウム錯体の合成と構造

均一系・不均一系触媒のいずれにおいても、触媒反応の高性能化には、その構造の分析が必要不可欠であり、近年では分析装置の発展に伴い、核磁気共鳴装置を用いた触媒分析に関する研究が活発に行われている。金属酸化物は不均一系触媒の一つとして、酸化反応の触媒を始めとした様々な有機合成反応に応用されている。従って、触媒反応の進行に伴う金属酸化物の変化を追跡することは、触媒のさらなる高性能化につながることから重要な研究対象となる。

金属酸化物を核磁気共鳴装置を用いて分析するにあたり、構成要素である酸素を核磁気共鳴による分析において活性な同位体酸素へと置き換えることは、分析感度の向上に非常に重要となる。これまでに開発を行ってきた還元剤として作用する有機ケイ素化合物が酸素分子を活性化する点に着目し、有機ケイ素化合物と当量の同位体酸素の反応を追跡したところ、同位体酸素の還元により  $\text{Me}_3\text{Si}-^{18}\text{O}-^{18}\text{O}-\text{SiMe}_3$  が効率的に生成することを見出した。そこで、酸化反応に関して研究を行う共同研究者である田中博士らと共同で、酸素分子の活性化を利用した金属錯体の酸化反応を検討したところ、常圧、1 当量程度の同位体酸素を用いるのみで、酸素錯体が得られることを明らかにした（スキーム 3）【雑誌論文 2、国際共著論文】。この手法は金属表面の酸化反応にも有効であると考えており、同位体酸素を用いた金属酸化物の合成へ展開している。



スキーム 3. 同位体酸素を有する酸素錯体の効率的合成

キーワード：

触媒、環境調和型合成、金属錯体、ピロール環合成、酸素分子活性化

## 研究経費（H30年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0 円	507,785 円	0 円	447,215 円	0 円	955,000 円

### 共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

田中 真司・産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター・主任研究員

Ian A. Tonks・University of Minnesota・Assistant Professor

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

川北 健人・基礎工学研究科・博士後期課程 3 年

白瀬 賢・基礎工学研究科・博士後期課程 2 年

篠原 功一・基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

池田 優里・基礎工学研究科・博士前期課程 1 年

### 発表論文等（平成 31 年 3 月 31 日現在）

[雑誌論文]

- 1) Bis(imido)vanadium(V)-Catalyzed [2+2+1] Coupling of Alkynes and Azobenzenes Giving Multisubstituted Pyrroles, Kento Kawakita, Evan P. Beaumier, Yuya Kakiuchi, Hayato Tsurugi, Ian A. Tonks and Kazushi Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4194-4198.
- 2) Activation of O<sub>2</sub> by Organosilicon Reagents Yields Quantitative Amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for Efficient O - Transfer Reactions, Keishi Yamamoto, Shinji Tanaka, Hiromu Hosoya, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, and Christophe Copéret, *Helv. Chim. Acta* **2018**, *101*, e1800156.
- 3) In Situ Catalyst Generation and Benchtop-Compatible Entry Points for Ti<sup>II</sup>/Ti<sup>IV</sup> Redox Catalytic Reactions, Zachary W. Davis-Gilbert, Kento Kawakita, Daniel R. Blechschmidt, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, and Ian A. Tonks, *Organometallics* **2018**, *37* (23), 4439-4445.

[著書]

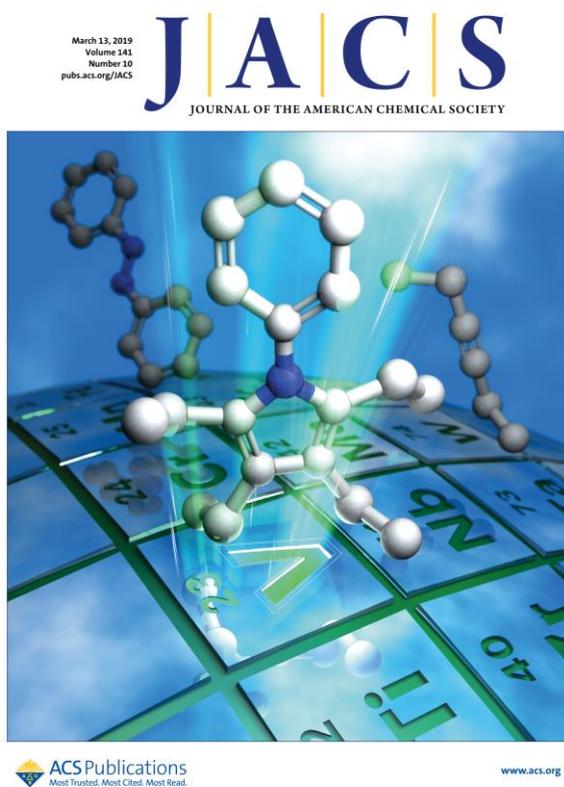
特になし

[学会発表]

- 1) バナジウム錯体を触媒としたアルキンとアゾベンゼンの [2+2+1]-環化付加反応による多置換ピロロール合成反応 (阪大院基礎工) ○垣内 勇哉・川北 健人・Evan P. Beaumier・Ian A. Tonks・劔 隼人・真島 和志、日本化学会第 99 春季年会
- 2) Mechanistic Study on Vanadium-catalyzed [2+2+1]-cycloaddition of Alkynes and Azobenzenes (Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ.) ○Kento Kawakita, Yuya Kakiuchi, Evan P. Beaumier, Ian A. Tonks, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima、日本化学会第 99 春季年会

[その他]

雑誌論文 1 が掲載された *J. Am. Chem. Soc.* において Supplementary Cover として紹介された。



外部資金獲得状況・申請状況（本研究課題に関連して、科研費、JST 等の競争的資金、受託研究、奨学寄付金を受給された場合、また、申請された場合はその状況を記入ください）

本年度研究期間においては、外部資金の獲得・申請等は特になし。

参考となるHP等

所属研究室 HP : <http://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/organomet/>