

令和元年度 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～令和2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

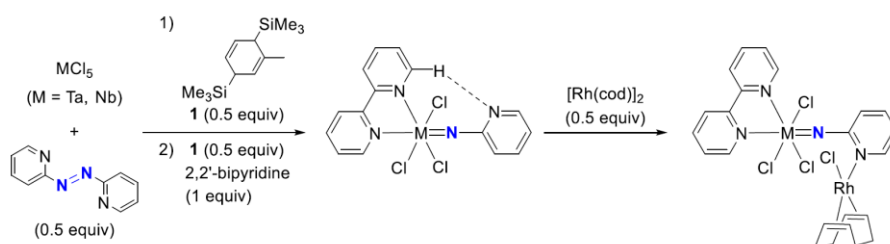
氏名： 劔 隼人

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、金属錯体を均一系触媒とした有機合成反応の開発、ならびに高機能な固定化触媒の開発に向けて研究を進めている。本年度は、昨年度から引き続き、金属-窒素間二重結合を有する金属錯体の合成、および固定化触媒としてのさらなる応用が期待される複合金属クラスターの合成に関する研究成果を得た。また、金属クラスターを用いる光触媒作用に関しても新たな知見が得られ、複数の金属の集合による新しい触媒作用を見出すに至った。以下、それぞれの研究内容に関する説明を以下に記載する。

・金属-窒素間二重結合を有する金属錯体の合成

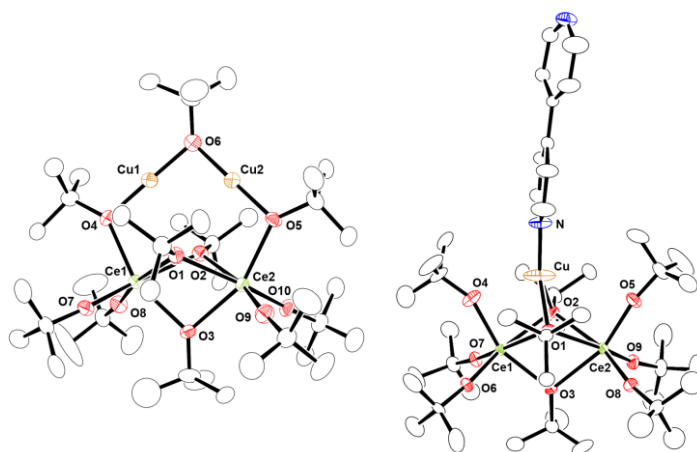
昨年度から引き続き、シリカ表面上に担持が可能な金属錯体の一つとして、金属-窒素間二重結合を有するイミド金属錯体に着目し、5 族金属錯体を用いたアゾベンゼンの窒素間二重結合の切断に関する研究をこれまでにやってきた。前年度のバナジウム錯体による触媒的なピロール合成反応に引き続き、同じく 5 族金属であるニオブ、ならびにタンタルを用いた窒素間二重結合の切断に関する検討を行った。今回、2,2'-アゾピリジン存在下、五塩化タンタル及びニオブと還元剤として作用する有機ケイ素化合物の反応により、窒素-窒素二重結合の還元的切断が進行し、さらに 2,2'-ビピリジンを添加することで単核ピリジルイミド錯体が見出された。さらに、イミド配位子上のピリジル基は他の金属元素に対して配位可能なメタロリガンドとして作用し、ロジウムなどの後周期遷移金属を添加することで、前周期-後周期異種二核金属錯体が見出されたことが分かった。本知見は共同研究者である Tonks 教授との共同研究の実施により得られた内容であり、国際共著論文として発表するに至った（論文 3）。



・同種・異種セリウムクラスター錯体の合成と電気化学特性や触媒特性の解明

アルコキシド配位子は金属中心に対して四電子、もしくは六電子供与配位子として配位して単核金属錯体を形成するとともに、酸素原子の孤立電子対が他の金属に配位し、架橋構造を形成す

ることが知られている。単一の金属からなる単核や多核のアルコキシド錯体に加え、異なる金属のアルコキシド錯体を任意の比で混合することにより、様々な金属の核数や種類の組み合わせからなるアルコキシド架橋異種金属多核錯体が得られる。これらの金属アルコキシド錯体は固体触媒として作用する金属酸化物を始めとした様々な機能性無機材料の前駆体となることから、精密な合成法の開発が活発に行われている。中でも、希土類金属であるセリウムの酸化物であるセリアが、触媒・無機材料の分野で広範囲に研究されていることから、今回、セリウムと遷移金属である銅のアルコキシド錯体の反応により、アルコキシド架橋異種金属クラスター錯体の合成を行った。その結果、クラスター錯体を合成する際の二種類の金属の両論比や立体的な性質の異なる配位子を添加することにより、セリウムと銅をそれぞれ二つずつ含む四核クラスター錯体 **2**、二つのセリウムと一つの銅からなる三核クラスター錯体 **3**、ならびに、一つのセリウムと二つの銅からなる三核クラスター錯体の選択的な合成を達成した。



クラスター錯体 **2, 3** の分子構造

さらに、得られた各種クラスター錯体のうち、二つのセリウムと一つの銅からなる三核錯体の電気化学測定を行ったところ、ジクロロメタン中では銅の酸化還元由来する一組の酸化還元波が現れた一方、THF 中では、酸化電位と還元電位が大きく離れた波形が観測された。これは、銅中心の酸化還元に伴う架橋 *tert*-ブトキシド配位子の大きな構造変化に由来することを明らかにした。本知見は、銅ナノ粒子をセリア表面上に担持した固体触媒においても、銅中心の酸化還元により、その構造を柔軟に変化させることを示す結果であり、固体触媒における触媒活性中心の挙動を理解する一助となる内容であり、共同研究者である田中氏との共著として雑誌論文（論文 4）に発表するに至った。

さらに、セリアを分子状に切り出したモデル化合物として、周囲がカルボン酸により囲まれた酸素架橋 6 核セリウムクラスターの合成を行い、クラスターに対して青色 LED 光を照射することで光還元反応が進行してカルボキシルラジカルを与え、その後の脱炭酸-酸素化反応によりカルボニル化合物を与える光触媒作用を示すことを見出した（論文 1）。また、オルト位にアルキル基を有する安息香酸誘導体を基質とした場合には、ラクトンやペルオキシラクトンが得られることを明らかにした。一部の固体酸化物は光触媒として作用することが知られており、今回の研究成果により、固体酸化物の分子モデルである金属クラスターも同様の反応性を示すことを実証した。

キーワード：

触媒、環境調和型合成、金属錯体、金属クラスター、小分子活性化

研究経費（R1 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0 円	0 円	0 円	501, 701 円	488, 299 円	円

＊「その他」として、測定装置利用料、装置メンテナンス費用を含む。

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・Associate 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 3 年

篠原 功一・基礎工学研究科・博士後期課程 1 年

池田 優里・基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

垣内 勇哉・基礎工学研究科・博士前期課程 1 年

玉木 颯太・基礎工学部・化学応用科学科 4 年

発表論文等（令和 2 年 3 月 31 日現在）

研究代表者および主な共同研究者の研究業績のうち、本研究課題に関連するもののみを、現在から順に発表年次を過去に遡って記入してください。

〔雑誌論文〕

- 1) Cerium(IV) Carboxylate Photocatalyst for Catalytic Radical Formation from Carboxylic Acids: Decarboxylative Oxygenation of Aliphatic Carboxylic Acids and Lactonization of Aromatic Carboxylic Acids, Satoru Shirase, Sota Tamaki, Koichi Shinohara, Keishi Hirose, Hayato Tsurugi, Tetsuya Satoh, and Kazushi Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, in press.
- 2) Reactivity of terminal imido complexes of group 4–6 metals: Stoichiometric and catalytic reactions involving cycloaddition with unsaturated organic molecules, Kento Kawakita, Bernard, F. Parker, Yuya Kakiuchi, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, John Arnold, and Ian A. Tonks, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, Early View.
- 3) Synthesis of Pyridylimido Complexes of Tantalum and Niobium by Reductive Cleavage of the N=N Bond of 2,2'-Azopyridine: Precursors for Early–Late Heterobimetallic Complexes, Kento Kawakita, Yuya Kakiuchi, Evan P. Beaumier, Ian A. Tonks, Hayato Tsurugi, and Kazushi Mashima, *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (22), 15155-15165.
- 4) Synthesis and Characterization of Alkoxide-Bridged Heterometallic Clusters of Cerium and Copper, Hayato Tsurugi, Yuri Ikeda, Koichi Shinohara, Satoru Shirase, Nozomi Toya, Shinji Tanaka, and Kazushi Mashima, *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (19), 12565-12572.

- 5) 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.
- 6) Activation of O₂ by Organosilicon Reagents Yields Quantitative Amounts of H₂O₂ or (Me₃Si)₂O₂ for Efficient O - Transfer Reactions, Keishi Yamamoto, Shinji Tanaka, Hiromu Hosoya, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima, and Christophe Copéret, *Helv. Chim. Acta* **2018**, *101*, e1800156.
- 7) In Situ Catalyst Generation and Benchtop-Compatible Entry Points for Ti^{II}/Ti^{IV} 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〕

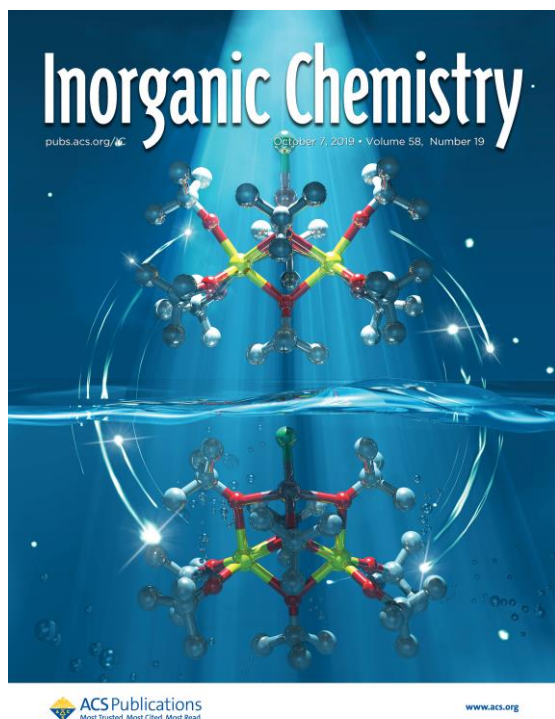
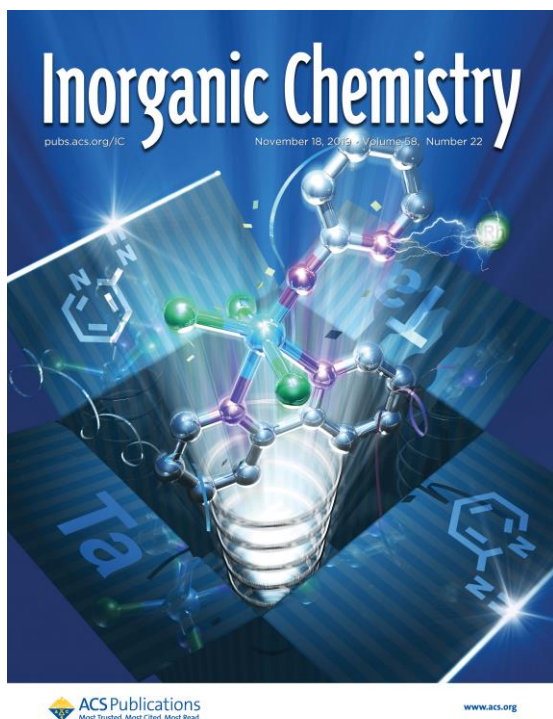
- 1) 2,2'-アゾピリジンの窒素－窒素二重結合の還元的切断を経たタンタル及びニオブのピリジルイミド錯体の合成とロジウム錯体との複核錯体形成 (阪大院基礎工・ミネソタ大) 垣内 勇哉・川北 健人・Evan Beaumier・秋山 拓弥・Ian A. Tonks・劔 隼人・真島 和志
- 2) セリウムと銅からなる異種多核アルコキシド架橋錯体の合成と電気化学特性 (阪大院基礎工) ○池田 優里・篠原 功一・白瀬 賢・劔 隼人・真島 和志、錯体化学会第 69 回討論会
- 3) Bis(imido)vanadium(V)-catalyzed Multi-substituted Pyrrole Synthesis from Alkynes and Azobenzene via N=N Double Bond Cleavage (Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., Univ. of Minnesota) Yuya Kakiuchi, Kento Kawakita, Evan Beaumier, Hayato Tsurugi, Ian A. Tonks, Kazushi Mashima, 第 66 回有機金属化学討論会
- 4) Bis(imido)vanadium-catalyzed [2+2+1]-Coupling of Alkynes and Azobenzene for Environmentally Benign Synthesis of Multi-Substituted Pyrroles (Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., Univ. of Minnesota) Hayato Tsurugi, Kento Kawakita, Yuya Kakiuchi, Evan Beaumier, Ian A. Tonks, Kazushi Mashima, 20th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis
- 5) アルコキシド架橋セリウム－銅多核金属錯体の合成と配位子置換反応による構造変化 (阪大院基礎工) ○劔 隼人・池田 優里・篠原 功一・白瀬 賢・真島 和志、第 35 回希土類討論会
- 6) 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ール合成反応 (阪大院基礎工・ミネソタ大) ○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
- 7) Mechanistic Study on Vanadium-catalyzed [2+2+1]-cycloaddition of Alkynes and Azobenzenes (Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., Univ. of Minnesota) ○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 2, 3 が掲載された *Inorg. Chem.* 誌において Supplementary Cover として紹介された。

論文 2

論文 3



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/>