

令和二年度 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3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

社会において必要とされる様々な化学物質を供給面から支える基盤技術である有機合成化学には、新奇な機能を示す化合物や薬としての応用が可能な生理活性化合物を、社会の持続的成長が可能な方法で供給し続け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・高機能な触媒の開発にある。このような有機合成化学に対する社会的要請に対し、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、過去2年間の研究から引き続き、金属-窒素間二重結合を有する金属錯体を利用する新たながん窒素有機化合物の触媒的合成反応の開発と、それらの固定化触媒としてのさらなる応用、また、固体触媒として頻繁に用いられる金属酸化物の分子状も出る化合物として複合金属クラスターの合成と触媒的応用に関する研究成果を得た。特に、金属クラスターを用いる光触媒作用において、異なる金属が協同的に働くことで可能となる新たな知見を見出した。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を用いた触媒的ピロール合成

昨年度から引き続き、シリカ表面上に担持された金属種としてよく知られる金属-窒素間二重結合を有するイミド金属錯体の触媒反応への応用に着目し、6族金属であるタングステン錯体を用いたピロール合成反応を実施した。前年度までに、バナジウム錯体による触媒的なピロール合成反応、ニオブ、ならびにタンタルを用いたアゾベンゼン誘導体の窒素間二重結合の切断に関する成果を見出してきたが、今回、イミドタングステン錯体の反応性に着目し、アルキンとの環化付加反応を検討した。その結果、タングステンの酸化数によりイミド部分の反応性は大きく変化し、6価のイミドタングステン錯体は環化付加反応に不活性である一方、1電子還元により5価のイミドタングステン錯体としたのちには、アルキンとの環化付加が進行してピロール誘導体を与えることを見出した。さらに、5価イミドタングステン錯体はアゾベンゼンとアルキンを基質とするピロール合成反応の触媒として作用することも明らかにした(図1)。興味深いことに、類似の反応の触媒として作用するチタン触媒系、バナジウム触媒系ではジアルキルアルキンを基質とすると触媒反応効率は

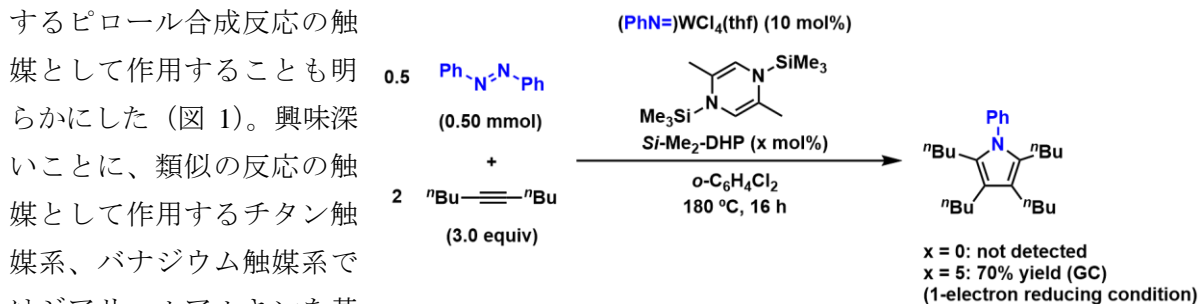


図1. タングステン触媒によるピロール合成反応

低い一方、タングステン触媒系ではジアリールアルキンとの反応によるアリール化ピロール合成に対し、高い触媒活性を示すことを見出した。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、現在、国際共著論文として発表する準備を進めている。

・同種・異種セリウムクラスター錯体の触媒機能の解明

架橋酸素を有する金属クラスターは、固体触媒として用いられる金属酸化物の一部を切り取った分子状モデル化合物であり、その触媒特性や物性に関する研究が活発に行われている。その構成要素である金属元素も、単一の金属からなるクラスターから、異なる金属からなる複合金属クラスターまで、様々な金属の核数や種類の組み合わせが可能であり、金属クラスターの合成の歴史は非常に長い。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、酸素架橋セリウムの周りにカルボキシラート配位子が配位した金属クラスター錯体を用いて、その触媒特性に関する検討を行った。その結果、6核セリウムカルボキシラートクラスター（図2）が青色光の照射下で光触媒として作用し、カルボン酸の脱炭酸－酸素化反応を進行させることを明らかにした（図3）。

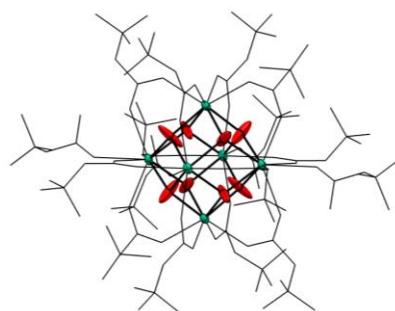


図2. 光触媒機能を示す6核セリウムクラスター

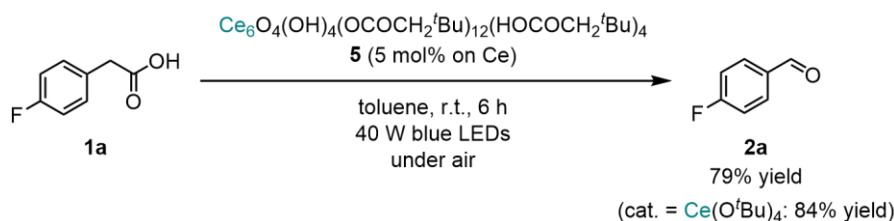


図3. 6核セリウムクラスターを用いたカルボン酸の脱炭酸－酸素化反応

さらに、2-イソプロピル安息香酸を基質に用いた反応に展開したところ、上記の脱炭酸－酸素化生成物ではなく、新たにラクトンが得られることが分かった。この反応では、セリウムクラスターの前駆体である $\text{Ce}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ を触媒として使い、室温・酸素雰囲気下 (1 atm) で青色 LED 光を照射することで、6員環ペルオキシラクトンを98%収率で与えることを見出した（図4）。ラクトン形成において、カルボキシル基のオルト位に位置するアルキル基のベンジル位 C-H 結合切断を経て反応が進行しており、また、ペルオキシラクトンが生成するのはセリウムのみに見られる特徴的な反応である。

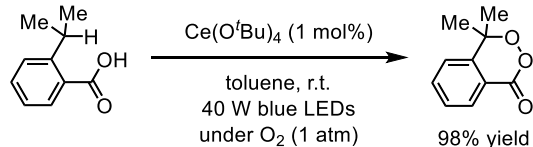


図4. セリウム光触媒によるペルオキシラクトン形成

さらに、この反応においても触媒前駆体と基質であるカルボン酸の反応により多核セリウムクラスターが生じていることを、触媒反応溶液の質量分析測定により明らかにした。

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、光触媒

研究経費（R2 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
242,000 円	84,940 円	0 円	931,250 円	236,810 円	1,495,000 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））

篠原 功一・基礎工学研究科・博士後期課程 2 年

川上 友美・基礎工学研究科・博士後期課程 1 年

垣内 勇哉・基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

秋山 拓弥・基礎工学研究科・博士前期課程 1 年

玉木 颯太・基礎工学研究科・博士前期課程 1 年

発表論文等（令和 3 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) Trivalent Rare-earth Metal Amide Complexes as Catalysts for Hydrosilylation of Benzophenone Derivatives with $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ via Amine Exchange Reaction, Koichi Shinohara, Hayato Tsurugi, Reiner Anwender, Kazushi Mashima, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26 (62), 14130-14136.
- 2) 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**, 142 (12), 5668-5675.
- 3) 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.
- 4) Synthesis of Pyridylimido Complexes of Tantalum and Niobium by Reductive Cleavage of the $\text{N}=\text{N}$ 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.
- 5) 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.

- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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) 塩化タングステン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（阪大院基礎工・ミネソタ大）○秋山 拓弥・垣内 勇哉・Ian A. Tonks・劔 隼人・真島 和志、日本化学会第 101 春季年会（オンライン開催）
- 2) セリウムを含有する異種金属クラスター錯体を光触媒とするカルボン酸の変換反応（阪大院基礎工）○玉木 颯太・千賀 大輔・劔 隼人・真島 和志、日本化学会第 101 春季年会（オンライン開催）
- 3) Redox Characterization of Oxo-bridged Hexanuclear Cerium Clusters (Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ.) Tomomi Kawakami, Sota Tamaki, Hayato Tsurugi, Kazushi Mashima、日本化学会第 101 春季年会（オンライン開催）
- 4) ピリジリイミド配位子を有するタンタル・ニオブ錯体の合成とロジウム錯体との複核化（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、錯体化学会第 70 回討論会（オンライン開催）
- 5) 4 価セリウムカルボキシレート錯体を光触媒とするカルボン酸の酸化反応（阪大院基礎工）○玉木 颯太・白瀬 賢・劔 隼人・真島 和志、錯体化学会第 70 回討論会（オンライン開催）
- 6) 4 価セリウム錯体を光触媒とするカルボン酸の酸化反応（阪大院基礎工）○玉木 颯太・白瀬 賢・劔 隼人・真島 和志、第 36 回希土類討論会（講演成立・未開催）
- 7) 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リ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、日本化学会第 100 春季年会（講演成立・未開催）
- 8) 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
- 9) 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

- 10) 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
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 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〕

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、本研究課題に関連した外部資金の獲得・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/>