

研究課題名 金属クラスター触媒の組織化によるナノ分子触媒開発  
所属研究機関名 九州大学  
研究者氏名 松原 公紀

## 研究成果の概要

### 研究の趣旨・目的

触媒を用いて必要なものだけを少ないエネルギーで合成する反応は21世紀の課題であるグリーンケミストリーの解決手段の一つである。多数の金属中心を持つクラスターを用いる触媒反応は、従来の単核有機金属錯体とは異なる高い反応性、単核錯体では起こりえないような反応が期待されているが、これまで例が少ない。さらに、これらのクラスター分子を一ユニットとしてとらえ、これらのユニット間をスペーサーをはさんでつないでいくことにより、高次構造をもつナノ分子の構築が可能である。しかしながら、基質の分子認識機能、活性中心の保護と電子授受などを利用した高機能触媒開発の例は提案者の知る限りこれまでほとんどない。そこで本研究では、まず触媒活性をもつクラスターユニットの構築を、動的挙動をもつクラスターの概念を用いて設計、合成し、次に、これらのクラスターユニットをスペーサーで結合することにより、分子認識が可能であると共に関性な金属中心を保護できる高次組織化構造を持つナノサイズのクラスター触媒の創製とそれを用いた触媒反応を開発、ナノ分子触媒を用いたグリーンケミストリーの実現が本研究の最終目的である。

当該研究者が用いるクラスターユニットの基盤となる分子は、室温でフレキシブルに活性点を発生可能な動的な機構を発現するように設計されている。これらのクラスターでは予備的な成果であるが、従来困難であることが知られているカルボン酸誘導体の還元反応を容易に行うことから、カルボン酸、アミド、ハロアルカン、イミン等の極性化合物のヒドロシラン、さらには水素による還元反応は充分に実現可能であると考えられる。また異種金属を複数持つクラスターの合成にも成功しており、予備的な成果であるが、エチレンの配位重合によるポリエチレン合成の触媒となることを明らかにしている。本提案では、これらの触媒反応の達成を第1段階の目標とし、それらの結果を踏まえて組織化、ナノ分子触媒の合成、それらを用いた触媒反応の実現を目指す。

### 研究計画の概要

#### I. クラスターユニットの合成と動的挙動の解析

ルテニウム3核クラスターにケイ素を付加した Si-M クラスターユニットの設計と合成、反応を行う。基質との相互作用の際の動的挙動を調査することで触媒機能発現の機構を明らかにする。異種金属を分子内に持つ M-M' クラスターユニットの設計および合成を行い、動的挙動を明らかにする。

#### II. 基質活性化と触媒作用の発現の検証

クラスター上の Si の機能を活用した触媒反応、すなわち、ヒドロシラン類によるカルボン酸、アミド、ハロゲン化物、含窒素極性化合物の還元反応、ビニルエーテル等のカチオン重合類似反応の探索を行う。触媒的水素化還元反応への適用の可能性を探る。異種金属の機能を活用した不活性分子の水素化、極性分子の活性化など量論反応、配位重合反応の探索を行う。

#### III. クラスターユニット組織化によるナノ物質の設計と創製

クラスターユニットの配位上アンカー部位、スペーサーを導入し、高次組織化手法を確立する。生成物の構造決定を行い、同時に反応場の電子的、立体的環境、動的な分子挙動に関して系統的に評価する。組織化されたナノ分子への基質選択性を評価し、ナノ分子の特徴を明らかにする。

#### IV. ナノサイズの分子を用いた触媒反応の達成

組織化したナノ触媒材料を用いた高機能性触媒反応の開発を行う。触媒の回収、あるいは固体に担持するなどの手法を用いることでリサイクルを行いグリーンケミストリーを達成する。

所要経費一覧

(単位：百万円)

研究項目	所要経費					
	14年度	15年度	16年度	17年度	18年度	合計
1. クラスタユニットの合成と動的挙動の解析 ・グローブボックス設置他	← 9 →					9
2. 基質活性化と触媒作用の発現の検証 ・ガスクロマトグラフ設置 ・重合用高圧反応装置の設置	← →					
3. クラスタユニット組織化によるナノ物質の設計と創製 ・配位子合成用自動合成装置の設置			← →			0
4. ナノサイズの分子を用いた触媒反応の達成 ・ナノ分子解析用示差捜査熱量計の設置			← →			
(3) 試薬・ガラス器具の購入	6					6
(6) 旅費	0.2					0.2
(6) その他雑費(文献複写費、論文投稿費、情報通信費他)	0.1					0.1
合計	15					15

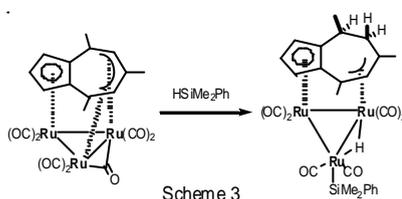
## 研究成果の概要

### 研究成果の概要

初年度は、1. クラスターユニットの合成と動的挙動の解析、2. 基質活性化と触媒作用の発現の検証、に関して重点的に研究を行った。その結果、特に ~ に示す成果を得た。

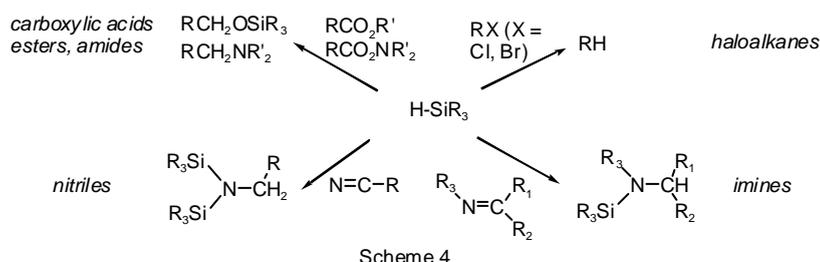
#### Si 基を持つ高触媒活性クラスターの合成

より高活性な触媒能を有するクラスターの開発と、クラスターユニット開発への展開研究の初期段階として、特に高い触媒活性を有する、Si 基を持つクラスターの合成に成功した。すなわち、アズレン誘導体を配位子として有する三核クラスターにヒドロシランを加えることで、配位不飽和な三核シリルクラスターが生成する(スキーム3)。このクラスターはこれまでの触媒的ヒドロシリル化反応を始めとする還元反応、重合反応の中間生成物として作用していることが明らかにされたため、今後の高活性中心を有するクラスターユニットの設計に対して重要な指針を示す結果となった。現在さらにこのクラスターにアンカー部位を導入する検討を行っている。



#### カルボン酸、エステル、アミド類の還元反応法の確立、還元が困難なハロアルカン、ニトリル、イミン類の還元反応

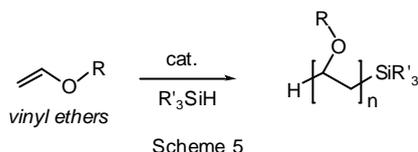
予備的な結果として、前述のようにクラスター触媒を用いることでヒドロシランによるカルボン酸誘導体の還元反応が見出されていたが、実際に還元が困難なカルボン酸、エステル、アミド類の還元を室温で容易に行うことができることを明らかにした(スキーム4)。この反応はスケールアップした実験でも効率的に行うことができ、 $\text{LiAlH}_4$  等の強力な還元剤を用いた反応に替わる、汎用性のある使える触媒反応としての可能性を提案することができた。同様に金属ヒドリド試薬を用いなければ還元が困難なハロアルカンの脱ハロゲン化反応、アルキルニトリル類、イミン類からのアミン合成を行うことに成功した。現在、基質の選択性を含めた詳細な検討を行っている。本反応は  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  とヒドロシランを用いる還元反応とは大きく異なり室温で行うことができることから、例えば光学活性体の立体を保持しながら還元反応を行うことができる等の点で有用性が高い。



#### 新しい重合反応の開発 ビニルエーテル類の重合

これまでに多環式芳香族を架橋配位子として有するルテニウム三核クラスターを用いることで、ヒド

ロシランにより誘導されるカチオン型配位重合反応が進行することを環状エーテル類の重合反応を行うことによって明らかにしてきた。加えて本反応は末端にアルキル、あるいはアリールケイ素基が導入されたポリマーを作ることができる点で興味深い。従ってさらに多様な新たな付加価値の付いた高分子化合物の合成が可能である。本研究では、始めにカチオン重合開始剤によって重合を起こすビニルエーテル類の重合反応を検討した。その結果、新たにケイ素基を末端に有するポリビニルエーテルの合成に成功した(スキーム5)。本重合反応はビニルエーテルの置換基やシラン、溶媒の種類、反応温度などによって種々のポリマーを合成することを可能にする。以上の結果は現在特許申請中である。



以上の ~ の成果は、クラスター触媒の有用性を示すと同時に、今後の発展研究の基盤となる重要な結果であると考えられる

波及効果、発展方向、改善点等

クラスターを用いた触媒反応において効率的に極性分子の還元反応を行うことは、有機合成上大きな意味を持つとともに、クラスター触媒の有用性を示す意味で重要である。またシロキサンの重合、ビニルエーテルの重合などの極性分子の重合反応、共重合は、工業的に新しいポリマー、エラストマーを提供する点で重要であると考えられる。またクラスターユニットの設計から段階的に高次構造を有し触媒機能をコントロールするためのナノ組織化を達成する意義は、新たな触媒設計の可能性を提案する意味で、大きな波及効果を持つと考えられる。組織化によるナノ触媒は、組織化による構造制御により、クラスターに高次構造が加わった触媒であり、窒素など不活性化合物の還元、形状選択的な極性分子の還元、立体規則性重合反応や高次構造を持つ精密重合が達成できれば、工業的にも大きな意味を持つ。さらにナノ分子触媒は活性中心が保護できるのでリサイクル可能であり、リーチングなしのグリーン触媒である。近年のグリーンケミストリーに対する社会の注目度は高く、これを解決することの意義は大きい。

## 研究成果の公表等の状況

### (1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	0件	0件	10件	10件
国際	6件	0件	1件	7件
合計	6件	0件	11件	17件

### (2) 特許等出願件数

合計 3件 (うち国内3件、国外0件)

### (3) 受賞等

0件 (うち国内0件、国外0件)

### (4) 主な原著論文による発表の内訳

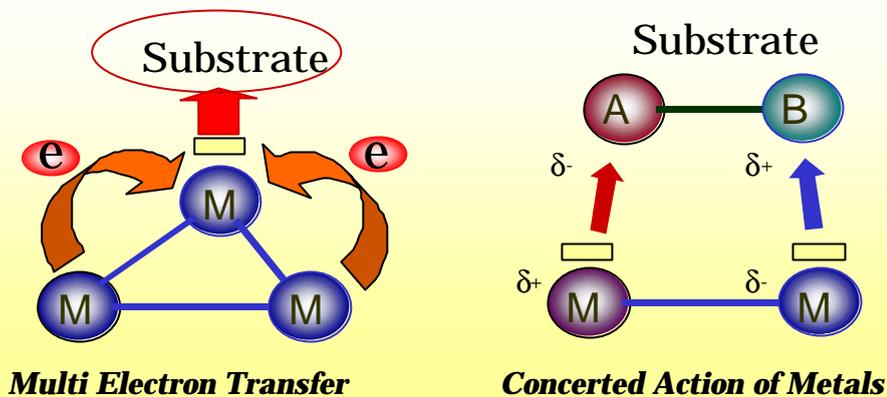
#### 国外誌

1. Kouki Matsubara, Takafumi Iura, Tomoyuki Maki, Hideo Nagashima : "A Triruthenium Carbonyl Cluster Bearing a Bridging Acenaphthylene Ligand: An Efficient Catalyst for Reduction of Esters, Carboxylic Acids, and Amides by Trialkylsilanes ", Journal of Organic Chemistry, 67, 4985-4988, (2002 )
2. Kouki Matsubara, Kazuhiro Ryu, Tomoyuki Maki, Takafumi Iura, Hideo Nagashima : "Oxidative Addition of H-SiR<sub>3</sub> to Di- and Triruthenium Carbonyl Complexes Bearing a Bridging Azulene Ligand: Isolation of New Silylruthenium Complexes and Their Roles in Catalytic Hydrosilylation of Ketones", Organometallics, 21, 3023-3032, (2002 )
3. Kouki Matsubara, Shota Niibayashi, Hideo Nagashima : "Thermally or Photochemically Induced Reductive Cleavage of Metal-Metal Bonds of Metal Carbonyl Dimers by a Ti<sup>III</sup> Complex: Novel Reversible Access to Heterobimetallic Complexes", Organometallics, 22, 1376-1382, (2003 )
4. Kouki Matsubara, Shoji Mima, Takashi Oda, Hideo Nagashima : "Preparation, Structures, and Haptotropic Rearrangement of Novel Dinuclear Ruthenium Complexes, ( $\mu_2, \eta^3: \eta^5$ -guaiazulene)Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(CNR)", Journal of Organometallic Chemistry, 650, 96-107, (2002 )
5. Kouki Matsubara, Jun-ichi Terasawa, and Hideo Nagashima : "Silane-Induced Ring-Opening Polymerization of 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilacyclopentane Catalyzed by a Triruthenium Cluster", Journal of Organometallic Chemistry, 660, 146-152, (2002 )
6. Satoshi Hamura, Takashi Oda, Yasuaki Shimizu, Kouki Matsubara, Hideo Nagashima : "Monodentate and "Tridentate" Sulfonamide Ligands for Titanium Complexes: Crystal Structures and Solution Dynamics Elucidating a  $\eta^1$  or  $\eta^2$ -Coordination Mode", Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 1521-1527, (2002)

### (5) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
Journal of Organic Chemistry × 1	3.280
Organometallics × 2	3.182
Journal of Chemical Society, Dalton Transactions × 1	2.820
Journal of Organometallic Chemistry × 2	1.803

クラスター上での基質の活性化様式の例



・有機化合物の触媒的還元反応

(RCOOH, RCl, RCN, RNCOR, etc    ROH, RH, RNH<sub>2</sub>, etc)

・不活性化化合物の還元反応

(N<sub>2</sub>    NH<sub>3</sub>)

・各種エーテル類のシラン誘導型重合反応

・各種オレフィン類の配位重合反応

(立体規則性重合、分子量制御、ブロック共重合)

高次組織化された触媒のモデル図



< 基質の形状選択的活性化、立体規則性制御、活性中心の保護 >