

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～令和 3 年度

# 分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

## 目次

### ・研究紹介

「担体表面と固定化分子触媒との協働による不活性結合の活性化」

東京工業大学物質理工学院応用化学系  
准教授・本倉 健

「複合酸化物と有機配位子のハイブリッド化による表面不斉反応場の創製」

名古屋大学大学院理学研究科  
講師・邨次 智

### ・トピックス

業績・報道・活動などの紹介

 研究紹介



## 担体表面と固定化分子触媒との協働による 不活性結合の活性化

東京工業大学物質理工学院応用化学系・准教授

A01 本倉 健

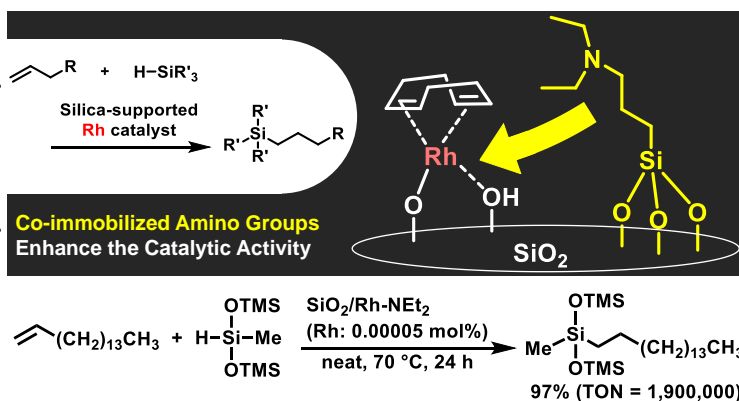
[motokura.k.ab@m.titech.ac.jp](mailto:motokura.k.ab@m.titech.ac.jp)

### 1. はじめに

固体表面への複数活性点の固定化により、ユニークな反応場を開発することが可能となる。例えば、金属錯体と有機官能基を同時に固定することも可能であり、このような触媒では、不均一系触媒でありながら均一系の金属錯体触媒と同様に、反応場の分子スケールでの精密なチューニングが可能だけでなく、担体表面が独自にもつ特長を触媒反応へ関与させることができる。本稿では、シリカ固定化金属錯体の第一配位圏外を含む表面設計による高効率触媒反応の開発について紹介する。

### 2. これまでの研究成果

固体表面に導入された複数の活性点が協働的に働くことにより、触媒反応が促進される「協同触媒作用」が発現することが期待される。我々は、Rh 錯体と第三級アミンを同一表面へ固定した触媒について報告した(SiO<sub>2</sub>/Rh-NEt<sub>2</sub>)<sup>[1]</sup>。この触媒は、オレフィンのヒドロシリル化反応において、Rh 錯体のみ固定した触媒と比較しても高活性を示した。例えば、Rh あたりの触媒回転数 (TON) は最高で 1,900,000 回転に達した。低温 XAFS、DNP-NMR、および in-situ FT-IR 測定の結果より、第三級アミンは Rh 錯体の金属中心とは相互作用せず、錯体中のシクロオクタジエン配位子の微細構造に影響し、触媒反応を促進していることが確認された<sup>[2]</sup>。

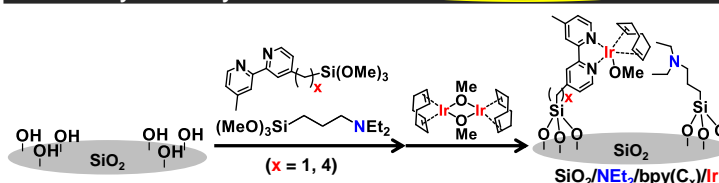
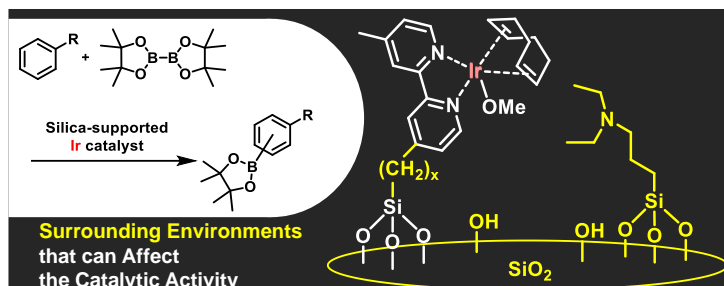


芳香族 C-H ホウ素化反応に活性を示す不均一系触媒として、シリカやメソポーラス有機シリカに金属錯体を固定した触媒が報告されている<sup>[3]-[5]</sup>。これらの触媒ではリンカー配位子や担体表面のグラフトサイトのチューニングが主に行われているが、固定された金属錯体の触

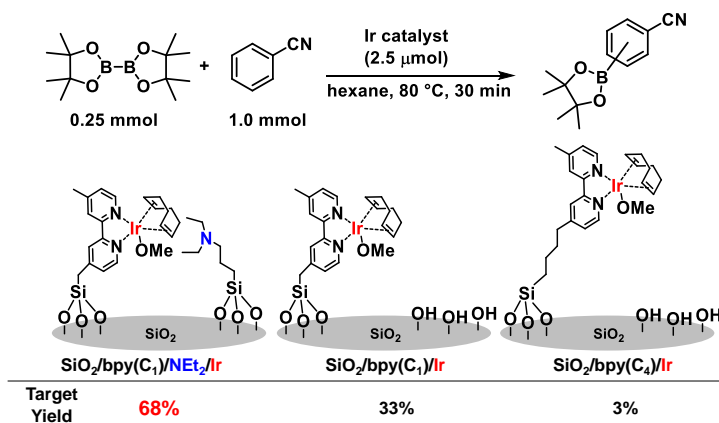
媒活性は、同一表面に存在する有機官能基や担体表面の官能基など、中心金属と直接結合をもたない第一配位圏外からも影響を受けること考えられる。しかし、これらの活性に影響する因子について検討を行った例は未だ報告されていない。

我々は、Ir 錯体の局所構造を統一し、固定化に用いるピペリジン配位子のリンカーの長さの変更および第三級アミンの導入により、錯体の第一配位圏外の環境を変化させた数種類の触媒を調製し、触媒活性の比較を行った(Scheme 2)<sup>[6]</sup>。芳香族 C-H ほう素化反応において、Ir 錯体を固定する際に用いるピペリジン配位子のリンカー長さがより短く、担体の同一表面に第三級アミンを固定化した触媒が最も高活性を示した(Scheme 3)。最高活性を示した SiO<sub>2</sub>/bpy(C<sub>1</sub>)/NEt<sub>2</sub>/Ir 触媒の TON は最高で 405 (6 h)まで向上した。また、既報の固定化ピペリジン Ir 触媒と同等の再利用性を示した (1<sup>st</sup> recycle: 98% (2 h), 2<sup>nd</sup> recycle: 92% (3 h), 3<sup>rd</sup> recycle: 86% (5 h))。

XAFS 測定、In-situ FT-IR 測定およびコントロール実験の結果より、触媒表面に存在するシラノール基が反応を促進しており、より炭素鎖の短いリンカー配位子を用いることによって、より効率的に反応の促進が可能となることが確認された。また、同一表面に存在する第三級アミンの働きに関して、未だ詳細は不明であるが、Ir 錯体と直接の相互作用を持たず、何らかの形で間接的に反応を促進していると考えられる。



**Scheme 2** Preparation of SiO<sub>2</sub>-supported Ir catalysts



**Scheme 3** C-H borylation using supported Ir catalyst

### 3. 参考文献

- [1] Motokura, K.; Maeda, K.; Chun, W.-J. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4637. [2] Maeda, K.; Uemura, Y.; Kim, M.; Nakajima, K.; Tanaka, S.; Chun, W.-J.; Motokura, K. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 14556. [3] Maegawa, Y.; Inagaki, S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13007. [4] Kawamorita, S.; Ohmiya, H.; Hara, K.; Fukuoka, A.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5058. [5] Wu, F.; Feng, Y.; Jones, C. W. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1365. [6] Maeda, K.; Uemura, Y.; Chun, W.-J.; Scatter, S. S.; Nakajima, K.; Manaka, Y.; Motokura, K. *ACS Catal.* **2020**, *7*, 4637.

 研究紹介複合酸化物と有機配位子のハイブリッド化による  
表面不斉反応場の創製

名古屋大学大学院理学研究科・講師

A01 邨次 智

smuratsugu@chem.nagoya-u.ac.jp

## 1. はじめに

本研究では、複数の触媒活性点を一度に創出可能な複合酸化物と、表面に設けた金属ナノクラスターに効果的に配位する有機配位子をハイブリッド化し、目的の多段階物質変換反応を志向した「表面不斉反応場」を創出することを最終目的としている。本稿では、現在進めている、シクロヘキサノンの 1,4-アリアル付加反応活性を生み出した、N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) 配位子を固定化した複合酸化物 ( $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.07}\text{CeO}_z$ ) 触媒について、最新の研究結果を紹介する。

## 2. これまでの研究概要

我々は、 $\text{CeO}_2$  に低温での酸化還元能を示す Rh を微量に添加し、さらに酸化還元量の大きい 3d 金属である Cr を添加した複合酸化物  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  が、その表面において含有 3 金属種の全てが関与する、 $<373\text{ K}$  での可逆的な酸化還元能を示すことを見出している<sup>[1]</sup>。XAFS、雰囲気制御 AP-XPS を始めとした *in situ* 構造解析により、この酸化還元特性に伴う表面構造変化を調べた結果、Cr が 6 価の酸化物 ( $\text{CrO}_{3-x}$ ) ナノドメイン ( $\sim 1\text{ nm}$ ) を形成し、 $\text{Rh}^{3+}$  イオンは  $\text{CeO}_2$  表面と強く相互作用した状態で分散した初期構造に対し、 $<373\text{ K}$  での水素還元を施すことで、Rh-Rh 配位数が 3 程度の Rh ナノクラスターと 3 価の Cr 水酸化物 ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) が同時に酸化物表面に形成する特異な材料であることを明らかにしてきた<sup>[1]</sup>。

この  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  の水素還元体に対し、我々が開発した手法<sup>[2]</sup>を用いて、NHC 配位子を修飾する (図 1) ことで、シクロヘキサノンの 1,4-アリアル付加反応活性が発現することを新たに見出した。まず、NHC の構造を検討したところ、側鎖が脂肪族系である 1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidene (ICy), 1,3-diisopropylimidazol-2-ylidene (IiPr) が対応する生成物を高い収率で与えたのに対し (それぞれ 91%, 86%)、側鎖が芳香族系である 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene (IMes) ではその収率は低かった。次に、NHC を ICy に固定し、種々の水素還元複合酸化物へと修飾し、その活性を評価したところ、ICy 修飾  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.17}\text{CeO}_z$  ( $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  から Rh を除いた酸化物) では反応は進行せず、ICy 修飾  $\text{Rh}_{0.04}\text{CeO}_z$  ( $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  から Cr を除いた酸化物) の収率は 51%であった。ICy 未修飾  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  は本触媒活性を全く示さなかった (収率 0%) ことから、本反応の発現には NHC (ICy) と Rh が必要であり、且つ

$\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  表面で形成される Rh ナノクラスターに NHC 配位子が相互作用することで、触媒活性が大幅に向上したことが示唆された。ICy の前駆体であるイミダゾリウム塩 (ICy-HBF<sub>4</sub>) を同様の方法で固定化した触媒の活性は低かったことから、ICy は「カルベン」として水素還元  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  の表面に存在 (配位) していることも強く示唆された。ICy- $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  の Rh K 端 EXAFS では、Rh-Rh 結合に帰属されるピーク強度が ICy 未修飾  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  のそれと同程度であったことから、ICy 修飾後も Rh ナノクラスターはほぼ同程度の大きさを保って複合酸化物の表面に存在していることを確認した。

現在、表面に存在している ICy の構造、配位している金属サイトについて同定をするべく、XPS<sup>[3]</sup>等を駆使した表面構造解析を進めているとともに、更なる触媒反応特性評価を進めている。また、不斉 NHC 配位子 (一部ドイツ Münster 大学 Frank Glorius 教授より提供いただいた) の修飾と触媒特性評価も進めている。さらに、側鎖に不斉点と表面との相互作用サイトを同時に設けた NHC 配位子の合成にも目途が立ち、こちらの配位子を単離した後、 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  に修飾し触媒活性とエナンチオ選択性を評価していく予定である。

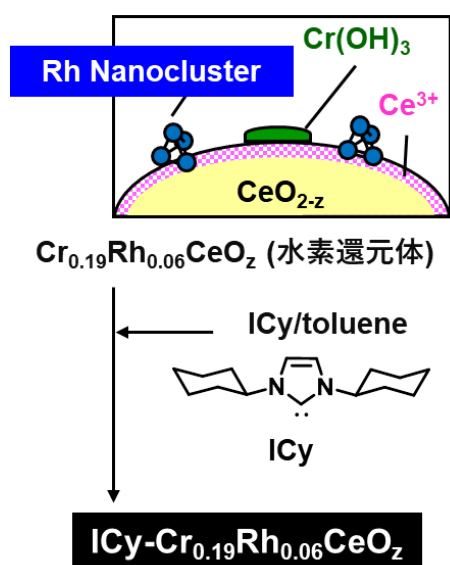
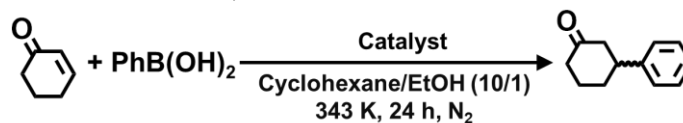


図 1. 複合酸化物  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  (水素還元体) 表面上への NHC 修飾スキーム図 (ICy を例として)。

表 1. NHC 修飾  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$  (水素還元体) の、シクロヘキサノンの 1,4-アリアル付加反応活性。



Catalyst	Yield %
ICy-Cr <sub>0.19</sub> Rh <sub>0.06</sub> CeO <sub>z</sub>	91
ICy-HBF <sub>4</sub> -Cr <sub>0.19</sub> Rh <sub>0.06</sub> CeO <sub>z</sub>	5
H <sub>2</sub> -reduced Cr <sub>0.19</sub> Rh <sub>0.06</sub> CeO <sub>z</sub>	0
ICy-Rh <sub>0.04</sub> CeO <sub>z</sub>	51
ICy-Cr <sub>0.17</sub> CeO <sub>2</sub>	0
ICy-CeO <sub>2</sub>	0
IPr-Cr <sub>0.19</sub> Rh <sub>0.06</sub> CeO <sub>z</sub>	86
IMes-Cr <sub>0.19</sub> Rh <sub>0.06</sub> CeO <sub>z</sub>	9
(Blank)	0

Reaction conditions: Rh: 5 mol% for  $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ , cyclohexenone 0.2 mmol, PhB(OH)<sub>2</sub> 0.3 mmol, cyclohexane 2.0 mL, EtOH 0.2 mL, 343 K, 24 h, N<sub>2</sub>.

### 3. 参考文献

- [1] Ikemoto, S.; Huang, X.; S. Muratsugu, S.; Nagase, S.; Koitaya, T.; Matsui, H.; Yokota, G.; Sudoh, T.; Hashimoto, A.; Tan, Y.; Yamamoto, S.; Tang, J.; Matsuda, I.; Yoshinobu, J.; Yokoyama, T.; Kusaka, S.; Matsuda, R.; Tada, M. *Phys. Chem., Chem. Phys.* **2019**, *21*, 20868. [2] Ernst, J. B.; Muratsugu, S.; Wang, F.; Tada, M.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10718. [3] Mook, D.; Wiesenfeldt, M. P.; Freitag, M.; Muratsugu, S.; Ikemoto, S.; Knitsch, R.; Schneidewind, J.; Baumann, W.; Schäfer, A. H.; Timmer, A.; Tada, M.; Hansen, M. R. Glorius, F. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6309.

**トピックス**

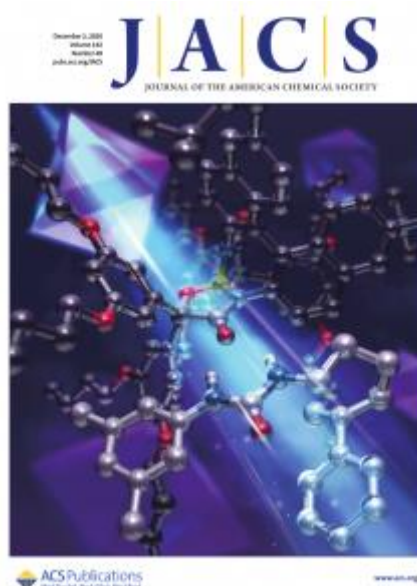
**業績・報道・活動などの紹介**

**【受賞・表彰】**

- ・伊藤寛晃 助教（東大院薬・A03協力）が2021年度日本薬学会奨励賞を受賞  
受賞題目 「ペプチド系複雑天然物の全合成を基盤とした機能解明・新機能分子創出」  
本賞は薬学の基礎および応用に関し、独創的な研究業績をあげつつあり、薬学の将来を担うことが期待される37歳以下の若手研究者に日本薬学会が授与する賞です。
- ・岩井智弘 講師（東大総合文化・A01）が第39回有機合成化学奨励賞を受賞  
受賞題目 「固体および分子の空間特性を活かした遷移金属錯体触媒の設計」  
本賞は有機合成化学または有機合成化学関連産業の分野で優れた研究または発明を行った40歳以下の若手研究者を表彰する賞で、有機合成化学協会によって授与されます。
- ・武藤慶 講師（早大理工・A02）、長尾一哲 助教（金大医薬保・A02協力）、西川剛 助教（京大院工・A03協力）が2020年有機合成化学協会 研究企画賞を受賞  
武藤 受賞題目 「ベンジルパラジウム錯体を中間体とするハロアレーンのカルボアミノ化反応の開発」（中外製薬）  
長尾 受賞題目 「有機硫黄光触媒によるカルボカチオン転位反応の開発」（大正製薬）  
西川 受賞題目 「アルケニルボロン酸エステルモノマーの分子設計を鍵とするラジカル連鎖成長の立体制御」（日本触媒）  
有機合成化学分野における斬新な研究・独創的な発想に基づく研究企画を公募し、賛同企業名（冠）をつけた助成金を贈呈する賞です。

**【学術誌・メディア・二次媒体での紹介】**

- ・大井貴史 教授（名大院工/ITbM・A02）らの成果 (*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19462) が Front Cover に採択されました。



- ・岩井智弘 講師（東大総合文化・A01）らによる研究成果 (*Chem. Eur. J.* doi:[10.1002/chem.202004053](https://doi.org/10.1002/chem.202004053)) が Cover Picture に採択されました。



・上垣外正己 教授 (名大院工・A03)らの成果 (*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18955) が [Chem-Station](#)、「化学」1月号で紹介されました。



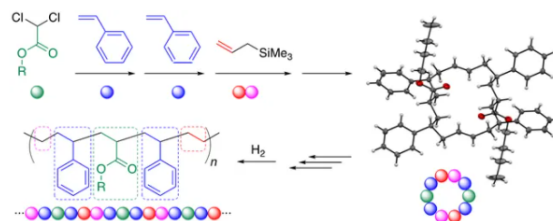
ホーム > スポットライトリサーチ, 化学者のつぶやき > ビニルモノマーの超精密合成法の開発: モノマー配列, 分子量, 立

[スポンサーリンク]

スポットライトリサーチ

### ビニルモノマーの超精密合成法の開発: モノマー配列, 分子量, 立体構造の多重制御

2020/12/17 | スポットライトリサーチ, 化学者のつぶやき | JACS, 配列制御, 高分子化学 | コメント: 0 コメント | 投稿者: cosine



第287回のスポットライトリサーチは、名古屋大学大学院 工学研究科 (上垣外研究室)・宮島 雅斗さんにお願いました。

発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」 <http://hybridcatalysis.jp/>  
連絡先 領域代表 金井 求 ([hybrid\\_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp](mailto:hybrid_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp))