

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

「二金属ハイブリッド触媒の創製に基づく触媒反応開発」

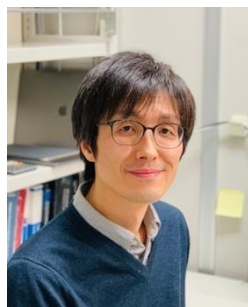
東京工業大学 理学院
准教授・鷹谷 絢

「Ni-Ir 合金触媒を用いたオレフィンの水素化」

大阪市立大学 人工光合成研究センター
准教授・田村正純

・トピックス

・業績・報道・活動などの紹介


 研究紹介


二金属ハイブリッド触媒の創製に基づく触媒反応開発

東京工業大学理学院・准教授

A01 鷹谷 純

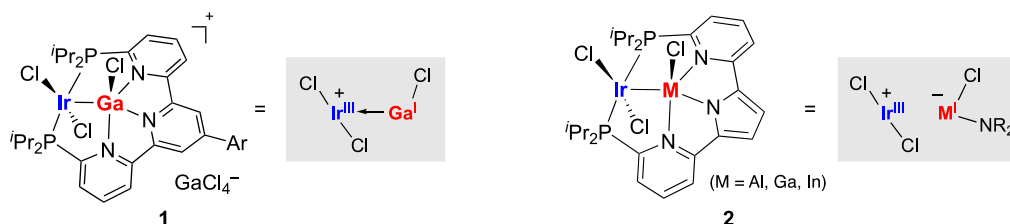
takayajun@chem.titech.ac.jp

1. はじめに

近年、金属元素化合物を遷移金属の「配位子」として利用することで、新たな触媒機能の開拓を目指す研究が注目されている。すなわち、金属-金属結合を持つ異種二核金属錯体を触媒として用いる合成反応開発である。このような二核金属錯体は、特異な電子状態や多様な酸化状態の発現、さらには金属間協働作用による結合活性化・結合形成などが期待できることから、従来の単核金属触媒にはない反応性や性質を持ちうる新触媒として魅力的である。これまでに我々は、独自に設計した *N,P*-多座配位子 6,6''-bis(phosphino)-2,2':6'2''-terpyridine を活用することで、2つの異種金属を組み合わせた「金属ハイブリッド触媒」の効率的合成法を開発してきた。また、13族金属-Pd ハイブリッド触媒が、二酸化炭素のヒドロシリル化反応において、従来の単核錯体触媒を凌駕する極めて高い触媒活性を示すことを明らかにした¹。本稿では、これらの二金属ハイブリッド触媒に関する最近の研究成果を紹介する。

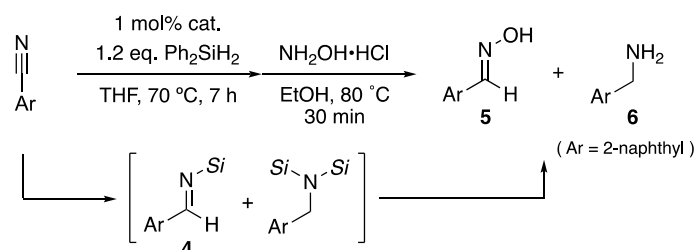
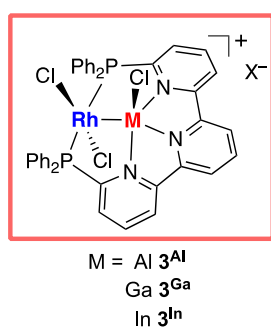
2. 13族金属-9族金属ハイブリッド触媒の合成と構造解析

6,6''-bis(phosphino)terpyridine 誘導体を鑄型配位子として用いることで、Ga-Ir ハイブリッド錯体 **1** の合成に成功した²。構造解析と理論計算、ならびに様々な錯体反応から、本錯体がこれまで例のない中性1価ガリウム（ガリレン）をピンサー型配位子とするイリジウム錯体であることを明らかにした。また、本錯体を2電子還元することで2つのガリウム配位子を持つ低原子価イリジウム錯体へと変換できることや、シランとの反応によりイリジウムヒドリド錯体が生成することなどを見出し、本ガリレン配位子が高い電子供与能と安定性を持つ有望なメタロリガンドとして機能することを明らかとした。さらに、5-bis(6-phosphino-2-pyridyl)pyrrolide 誘導体を新しい鑄型配位子として用いることで、アニオン性1価13族金属を配位子に持つハイブリッドIr錯体 **2** の合成と構造解析、錯体反応の開発にも成功した³。



3. 13族金属-9族金属ハイブリッド触媒によるニトリルの化学選択的ヒドロシリル化反応

本研究をロジウム錯体へと展開した結果、中性1価13族金属（13族メタリレン）を配位子として持つM-Rhハイブリッド錯体**3**（M=Al, Ga, In）の合成と構造解析に成功した。さらにこれらの触媒機能について検討した結果、Ga-Rhハイブリッド錯体**3^{Ga}**を触媒として用いるとニトリルの化学選択的ヒドロシリル化反応が円滑に進行することを見出し、オキシム誘導体の効率的合成法を開発することに成功した⁴。すなわち、2-ナフトニトリルに対して1 mol%の**3^{Ga}**と1.2倍モル量のジフェニルシランを加熱条件下で作用させると、モノヒドロシリル化体であるN-シリルアルジミン**4**が優先して生成する。この反応粗生成物に対して過剰量のヒドロキシルアミン塩酸塩を加熱条件下で作用させることで、**4**をオキシム**5**へ誘導化して単離することができる。本反応は一般的な遷移金属触媒反応とは異なり、低反応性分子であるニトリルに対して選択的に進行し、アルジミン**4**の過剰還元体であるアミン**6**はほとんど生成しない。また、二金属ハイブリッド錯体として**3^{Al}**や**3^{In}**、あるいは一般的なロジウム錯体を触媒として用いると、収率が低下したり、アミンの生成量が増加したことから、高い反応性と化学選択性を実現するためには**3^{Ga}**のガリレン配位子が必須であることが明らかとなった。また本反応は、臭素やエステル、アミド、ヘテロ芳香環を持つ基質にも適用可能であり、対応するオキシムを選択的に得ることができる。本反応は、ニトリルを原料とするオキシムの直接的合成法として有用性が高い。本結果はGa-Rhハイブリッド触媒の特異な触媒機能を実証したのものとして大きな意義を持つ。



Entry	Catalyst	Yield of 5	Yield of 6
1	3^{Al}	2%	0%
2	3^{Ga}	97%	2%
3	3^{In}	0%	0%
4	RhCl(PPh ₃) ₃	6%	9%

2. 参考文献

- (1) J. Takaya and N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6074.
- (2) N. Saito, J. Takaya, N. Iwasawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 9998.
- (3) J. Takaya, M. Hoshino, K. Ueki, N. Saito, N. Iwasawa, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14606.
- (4) J. Takaya, K. Ogawa, R. Nakaya, and N. Iwasawa, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12223.

🔬 研究紹介



Ni-Ir合金触媒を用いたオレフィンの水素化

大阪市立大学 人工光合成研究センター・准教授

A01 田村 正純

mtamura@osaka-cu.ac.jp

1. はじめに

水素を還元剤とした水素化反応は化学品合成における重要な素反応であり、高い水素化能を有する固体触媒の開発はコスト削減、プロセス効率化の観点から望まれる。今回、触媒設計指針として合金に着目した。合金触媒はその金属の組み合わせを変えることで、金属種の協奏的効果、電子的効果、立体的効果などにより、触媒特性を大きく変化させることができる。本研究では、オレフィンの水素化反応をモデルとして、高効率な合金触媒の開発を行った。その結果、Ir 金属に囲まれた孤立 Ni 金属を有する合金触媒である Ni-Ir/SiO₂ が、Ni と Ir 金属の協奏的効果により高活性を示すことを明らかにした[1,2]。

2. オレフィンの水素化に有効な Ni-Ir 合金触媒の活性種と反応メカニズム[1,2]

貴金属の中で比較的水素活性化能が低い Ir 金属に、ベース金属である Ni, Fe, Co, Cu を添加した触媒(M-Ir/SiO₂ 触媒、M=Ni, Fe, Co, Cu, Ir=4 wt%, M/Ir=1)を調製し、スチレンの水素化反応に対する活性を比較した。Ni と Ir、Co と Ir の組み合わせで、それぞれの単独金属触媒よりも高い活性を示し、特に Ni と Ir を組み合わせた Ni-Ir/SiO₂ 触媒が、単独金属触媒である Ir/SiO₂、Ni/SiO₂ の約 7 倍の活性を示した。Ni-Ir/SiO₂ 触媒はスチレン誘導体や直鎖オレフィンに対しても同様に高い活性を示した。

Ni-Ir/SiO₂-X(Ir=4 wt%, X=導入した Ni/Ir 比)触媒を用い、Ni 導入量の影響を検討した。Ni 導入量の増加につれて転化率は増加し、Ni-Ir/SiO₂-1 以上ではほぼ横ばいとなった。Ni と Ir の合金比率を導入 Ni 量と触媒還元温度でコントロールした触媒を調製し、合金組成と活性の関係について評価した。合金組成(Alloy composition,

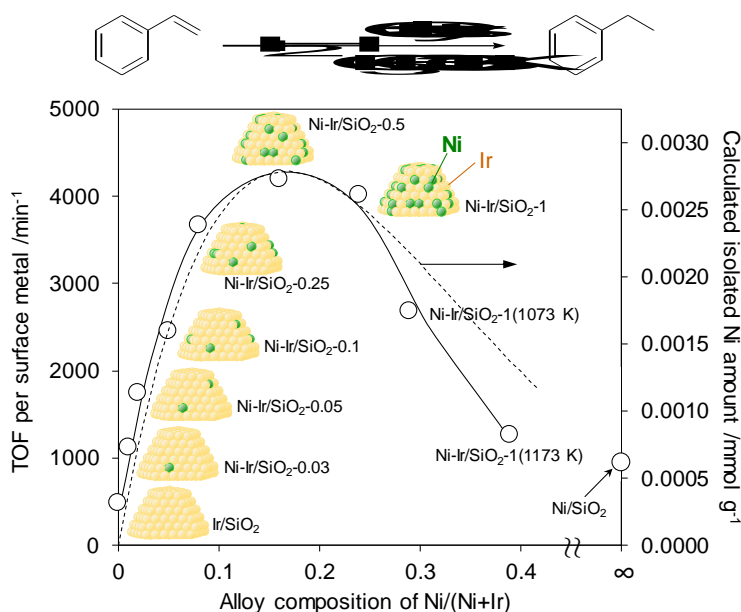


図 1. Ni-Ir/SiO₂ 触媒における合金組成と活性、孤立 Ni 金属量との関係

Ni/(Ni+Ir)と金属表面当たりの活性(TOFs/min⁻¹)を取ったグラフを図1に示す。合金組成(合金におけるNi量)の増加につれて活性は増加し、Ni/(Ni+Ir)=0.15 (Ni-Ir/SiO₂-0.5 触媒)で最大となり、さらに合金組成を増加させると活性は低下した。Ir金属をランダムにNi金属で置換した時の理論上の孤立Ni金属量を、合金組成に対してプロット(図1)すると、活性変化とほぼ同じ挙動を示し、活性種はIr金属に囲まれた孤立Ni金属であると推察された。

活性種であるIr原子に囲まれた孤立Ni金属上での触媒反応メカニズムを、分光学的解析、速度論解析およびDFT計算を基に提唱した(図2)。スチレンがNi-Ir金属に吸着し、Ir金属上で水素が乖離吸着することで水素種が生成する。スチレン吸着種に一つの水素原子が付加するで、半水素化されたスチレン種が生成する。半水素化されたスチレン種がNi原子上に移動し、二つ目の水素種が付加することで、水素化生成物が得られる。ここで、孤立したNi金属からIr金属に電子移動が起こることでIr金属の電子密度が向上し、高活性な水素種が生成すると考えられる。また、半水素化されたスチレン吸着種がNi原子上に移動することで、吸着種が活性され、水素付加が促進されることを明らかにした。

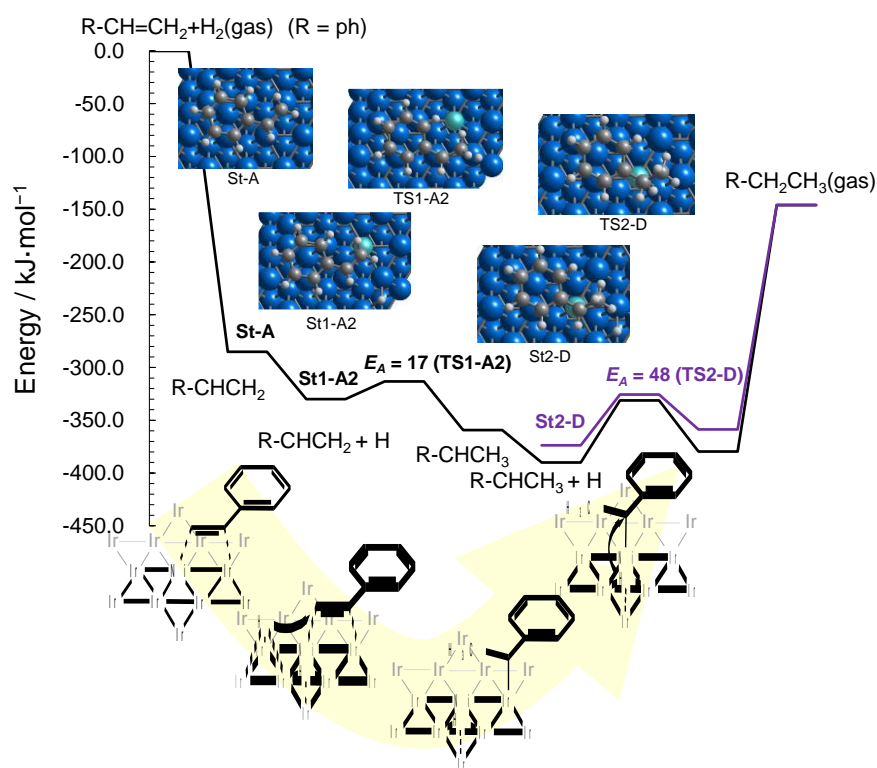


図2. Ni-Ir合金触媒によるオレフィン水素化推定反応メカニズム

今回紹介した触媒系は、NiとIr金属の

両方がオレフィン及び水素の活性化に作用することで高活性が実現されており、まさに異種金属のハイブリッド触媒と言える。合金化により、通常活性をほとんど示さない金属種が意外な活性を示すようになり、また、金属半径の違いやモルフォロジーを生かした立体的な効果を付与できれば、多彩な活性、選択性を発現できるだろう。金属を3成分、4成分と増やすことによる触媒機能の展開は計り知れない。更なる高機能合金触媒の開発が期待される。

2. 参考文献

- [1] J.-q. Bai, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 10519 - 10522.
- [2] J.-q. Bai, M. Tamura, A. Nakayama, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 3293-3309.

🔍 トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

【受賞・表彰】

岩井 智弘 講師 (東大総合文化・A01)が第35回日本化学会若い世代の特別講演賞を受賞
受賞題目「固相多点担持ホスフィン配位子の設計・合成・触媒機能」

若い世代の研究者を励まし、次代の化学および化学技術をさらに活性化するために日本化学会春季年会で実施される講演賞企画です。

<https://www.csj.jp/nenkai/standing/young.html>

【論文誌・二次媒体での紹介】

・ 金雄傑 助教 (東大院工・A01) および穴戸哲也 教授 (東京都立大・A01) らの共同研究成果 (*Nat. Catal.* **2021**, *4*, 312-321) が [Chem-Station](#) で紹介されました。



日本最大の化学ポータルサイト
Chem-Station

ホーム ブログ ニュース しごと インタビュー データベース

ホーム > スポットライトリサーチ, 化学者のつづやき > フェノール類を選択的に加水素分解する新触媒を開発：リグニンから芳香族炭化水素へ

スポットライトリサーチ [スポンサーリンク]

フェノール類を選択的に加水素分解する新触媒を開発：リグニンから芳香族炭化水素へ

2021/6/14 | スポットライトリサーチ, 化学者のつづやき | Nature Catalysis, リグニン, 固体触媒, 資源循環 | コメント: 0 | コメント | 投稿者: cosine

金属-担体協働触媒作用によるフェノール類の選択的加水素分解反応

第316回のスポットライトリサーチは、東京大学大学院工学系研究科 化学生命工学専攻 (野城研究室)・金雄傑 助教にお届けしました。

注目情報

ピックアップ記事

β,β-シフルオロホモアリルアルコールの合成

2013/11/1

アニオンUV硬化に有用な光増感剤生剤 (PBG)

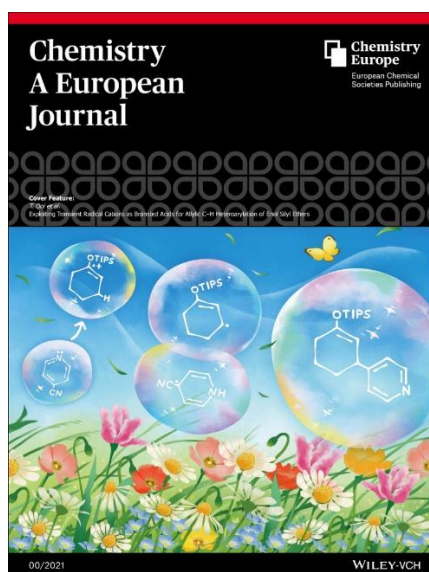
2013/5/15

カーボンナノチューブの分散とその応用【終了】

2009/8/27

ついに成功した人工光合成

・ 大井貴史 教授 (名大院工/ITbM・A02) らの研究成果 (*Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9253) が [Inside Cover](#) に採択されました。





ハイブリッド触媒
ニュースレター Vol. 43 (2021)

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)