

ETHZとの国際共同研究



海外交流

真 島 和 志*

International Joint Research Promotion Program Supported
by Osaka University

Key Words : International Collaboration, Surface Organometallic Catalysts,
Olefin Metathesis

国際共同研究の必要性

日本の研究力の低下が指摘されているなかで、日本の国際共同研究とその結果として国際共著論文が質量ともに足りていない現状が指摘されています[1]。要因の一つとして、大学における研究体制の違いがあります。具体的には、日本の大学における研究グループは、主として修士課程（博士前期課程）の学生が研究の主体となっていますが、一方、海外の大学における研究グループは、博士課程学生に加えて博士研究員が研究の主体となっており、積極的に国際交流ならびに国際共同研究が実施されています。大阪大学は、海外に比べ国際的な交流の不足を解決し国際共同研究を推進するため、最先端の研究を行っている外国人研究者を招へいし国際共同研究を促進するためのプログラム「大阪大学国際共同研究促進プログラム」を平成25年からスタートさせました[2]。幸いにも、プログラム開始の平成25年度に「固体表面の精密官能基化によるシングルサイト不均一触媒の創出」の研究課題で応募し採択され、平成26年1月1日～平成28年12月31日の3年間、スイス連邦工科大学のChristophe Copéret教授と国際共同研究を行う国際ジョイントラボを立ち上げることができました。また、その後も大阪大学国際共同研究促進プログラム（タイプA+）により継続して支援を受けています。以下に研究の概要と成果について紹介します。

研究の動機、人の交流こそ重要

新触媒の開発を基盤とする物質変換反応の開発研究は、医薬品、機能性材料、高分子などの物質を創製するための基盤であり、経済的に見合うレベルで有用化合物を安定供給するだけでなく、利用可能な天然炭素資源をバランスよく活用できる産業基盤の確立や環境調和性に優れていることが強く求められています。特に、実用化の観点から回収再利用が容易な不均一系触媒が産業界において古くから用いられており、不均一系触媒のさらなる高機能化は最も重要な研究の一つとなっています。なかでも、触媒活性や化学選択性などの制御が分子レベルで可能な金属錯体触媒（均一系触媒）を、シリカなどの固体表面へ孤立的に担持した固体表面金属触媒系が大きな注目を集めています。選択性に優れた高活性な触媒反応を実現するためには、目的とする触媒機能にあわせて精密に分子設計した金属錯体を固体表面に担持した後、担持した金属錯体の優れた触媒機能を失わずに、温和な条件下で還元反応などにより分子変換を行い、高活性を示す固体表面金属触媒種を発生させることが求められています。

共同研究のパートナーであるCopéret教授は、固体表面における化学種を精密に制御して発生させる手法とそれらの化学種を測定するための手法进行研究しており、固体触媒の分野で顕著な業績を上げている研究者です。なかでも、シリカゲル表面の機能化に関する研究を精力的に行っており、減圧乾燥条件を様々に変えることにより、シリカゲル表面上の残存水酸基の数を制御するとともに、シリカ表面に孤立させた水酸基部位へ有機金属錯体を導入することにより得られるシリカゲル表面担持金属種を用いた触媒開発を行っています。

一方、我々のグループは、反応機構の解明を通じて、遷移金属錯体の分子設計を行うことにより新規触媒反応の開発を継続して研究しています。特に



* Kazushi MASHIMA

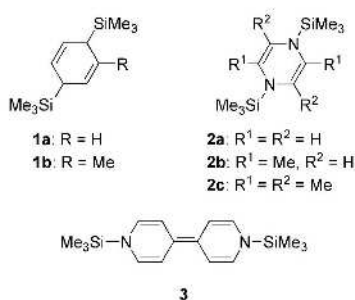
1957年1月生まれ
大阪大学大学院 理学研究科 高分子学
専攻博士後期課程中退（1983年）
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科
物質創成専攻 教授 理学博士
TEL : 06-6850-6245
E-mail : mashima@chem.es.osaka-u.ac.jp

最近、還元剤由来の塩の副生を伴わない有機ケイ素還元剤を用いることにより、貴金属に比べ還元することが難しい前周期遷移金属錯体を温和な条件下で還元することにより、低原子価前周期遷移金属錯体を合成し、それらを触媒とする新規触媒反応の開発に注力しています。このように、両研究グループの研究背景は、異なっているものの、相補的に協力して研究を進めることが出来るパートナーとして共同研究を開始しました。

ところで、実際に共同研究を行う場合、測定や計算の依頼が主であり、研究データやサンプルの交換にとどまり、双方向の人的な交流(派遣と受入)が伴わない場合がほとんどです。しかしながら、連携を強め、共同研究を推進するためには人的交流が必須と考えています。幸いなことに、大阪大学のプログラムに採択され、教員にとどまらず、大学院学生を3ヶ月程度の期間チューリッヒに派遣し実験をおこなうことにより、研究を促進することができたことが大きな成果に繋がったと考えています。

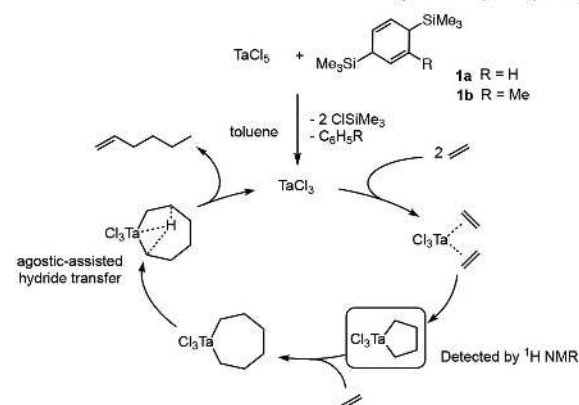
協力は強力

前項で説明したように、我々は、低原子価前周期遷移金属錯体を用いた触媒反応の開発を行っています。一般に、還元剤の難しい前周期遷移金属を還元するためには、アルカリ金属やアルカリ土類金属およびそれらの有機金属化合物や亜鉛沫などの強い還元剤が用いられています。そのため、低原子価金属中心が還元剤由来の塩と錯形成することによる触媒活性の低下や触媒の失活が問題となっていました。そこで、我々は、理想的な還元反応として、還元剤由来の塩の副生を伴わない有機ケイ素還元剤 **1-3** を用いることにより、前周期遷移金属錯体を温和な条件下で還元することにより、目的とする低原子価前周期遷移金属錯体を合成出来ることを見出しました[3-6]。

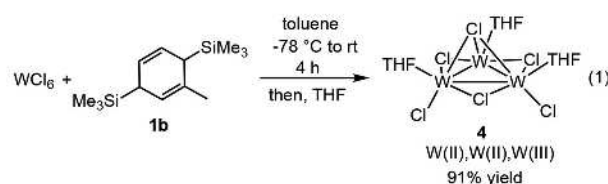


還元剤由来の塩の副生を伴わない特徴を活かした触媒系として、TaCl₅と有機ケイ素還元剤 **1a** または **1b** との反応により発生させた3価のタンタル種、“TaCl₃”種が、エチレンの選択的な3量化により1-ヘキセンを与えることを見出しました。さらに、5員環メタラサイクルが中間体として生成することをNMR測定により同定することに成功し、選択的3量化反応の反応機構が、スキーム1に示すようなメタラサイクル機構であることを明らかにしました[4]。

Scheme 1: Mechanism for linear trimerization of ethylene catalyzed by TaCl₃



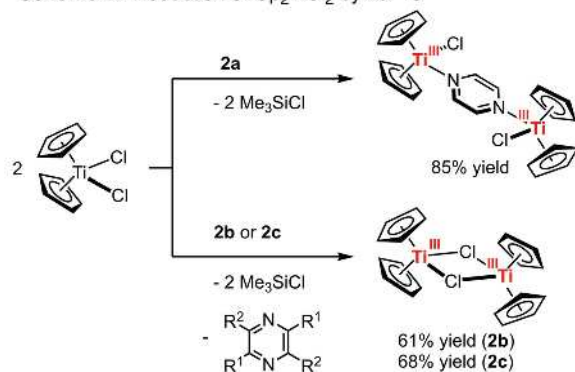
さらに、有機ケイ素還元剤 **1a** または **1b** を用いることにより、塩化タンゲステン WCl₆が還元できることを見出しました[5]。塩化タンゲステンをトルエン中の過剰量の **1b** と混合すると、4電子還元が進行し、続いてTHFで抽出すると1つのW(III)と2つのW(II)からなる三核タンゲステンクラスター W₃Cl₇(THF)₃ (**4**) が得られました(式1)。



例示したタンタルとタンゲステンの塩化物の還元反応は、有機ケイ素還元剤 **1a** または **1b** により進行したのですが、配位子を有する金属錯体を還元することが出来ませんでした。そこで、より電子豊富な有機ケイ素化合物 **2a-c** および **3** を用いて、4価チタン錯体 Cp₂TiCl₂の還元を行ったところ、一電子還元により3価チタン錯体 Cp₂TiCl が得られました(スキーム2)[6]。 **2a** および **3** を使用した場合、Ti(III)をピラジン架橋および4,4'-ビピリジルで架橋した二量体錯体が良好な収率で得られ、

2b および **2c** を用いると、遊離したピラジン誘導体のかさ高さのために、塩素架橋二量体 Ti(III) 種 ($\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})_2$) が得られました。

Scheme 2. Reduction of Cp_2TiCl_2 by **2a–c**



さて、シリカに担持された酸化タングステンおよび関連する触媒は、プロペンの工業生産のための最大のアルケンメタセシスプロセスであるオレフィン変換技術に関連して集中的に研究されてきました。担持された酸化タングステン触媒は通常、厳しい条件（アルケン、不活性ガス、空気、 H_2 下での 400°C 以上の高温での熱処理）によってはじめて触媒活性が得られます。しかしながら、触媒活性種を生成するための効率は低いことが指摘されていました。固体表面で前周期遷移金属錯体を還元出来る有効な反応剤として、有機ケイ素化合物 **1–3** を利用することにしました。最終的に、シリカ表面にグラフトされた 6 価のタングステン種、 $(\equiv\text{SiO})_2\text{WO}_2$ 、に 70°C で **2c** を添加することにより、高いオレフィンメタ

Table 1. Metathesis catalyst system for various substrates at 70°C .

substrate	cat. (mol%)	TOF _{max} (min ⁻¹) ^a	time to final conv.
cis-4-nonene	0.1	8 (10 min)	3 h (500)
1-nonene	1	3 (360 min)	2 h (84)
ethyl oleate	1	4 (3 min)	24 h (48)
cyclooctene	1	10 (5 min)	20 min (100)

^a Maximum TOF value measured during the reaction, at the time indicated in parentheses. ^b TON are given in parentheses.

セシス触媒活性を達成しました (表 1) [7]。この成果は、大阪大学と ETHZ の共願により特許権利化され、現在スイスの会社にライセンスされ実用化研究が進んでいます [8]。同様に、シリカ表面にグラフトされたオキソモリブデンも **2c** により還元され、オレフィンメタセシス触媒反応に活性を示す低原子価モリブデン種の生成に成功しました [9]。

有朋自遠方來、不亦樂乎

新しい科学的発見のためには、異文化、異分野のディスカッションが重要であると実感しています。なにより、必要なタイミングで、最適な研究者との国際共同研究が、大阪大学のプログラムで実施出来たことに感謝します。また、これらの研究成果は、両研究グループのメンバーおよび大学院生の努力の結果であり、深謝します。

参考文献

- [1] 伊神正貫、阪彩香、長岡貞男、*研究 技術 計画*, **31** (2), 145–158 (2016).
- [2] https://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/researcher_sp/international_joint
- [3] Tsurugi, H.; Mashima, K., *Acc. Chem. Res., Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (3), 769–779.
- [4] Arteaga-Müller, R.; Tsurugi, H.; Saito, T.; Yanagawa, M.; Oda, S.; Mashima, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5370–5371.
- [5] Tsurugi, H.; Tanahashi, H.; Nishiyama, H.; Fegler, W.; Saito, T.; Sauer, A.; Okuda, J.; Mashima, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5986–5989.
- [6] Saito, T.; Nishiyama, H.; Tanahashi, H.; Kawakita, K.; Tsurugi, H.; Mashima, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *134*, 5161–5170.
- [7] Mougél, V.; Chan, K.-W.; Siddiqi, G.; Kawakita, K.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K.; Safonova, O.; Coperet, C., *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 569–576.
- [8] Copéret, C.; Mougél, V.; Mashima, K.; Tsurugi, H.; Nagae, H., EP3233274(A1)WO2016095061 (A1) (15.12.2015).
- [9] Yamamoto, K.; Chan, K.-C.; Mougél, V.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Safonova, O. V.; Mashima, K.; Copéret, C., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3989–3992.