

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

辻 康之

(北海道大学触媒化学研究センター 教授)

「ナノ制御空間を有する均一系分子触媒の創製」

1. 研究実施の概要

本研究のねらいは、均一系分子触媒系にナノサイズで制御した空間を導入することにより、地球環境保全に寄与する高活性、高選択的な反応を創製することにある。本年度は剛直な dendrimer 部位を有するピリジン配位子をパラジウム触媒とともに用いた。このような遠隔位立体効果を有するナノサイズ配位子を用いることにより、分子触媒の会合を抑制できることを見出した。これにより、従来、高い触媒活性の達成が困難であったパラジウム分子触媒を用いるアルコールの空気酸化において、パラジウム黒の析出を完全に抑え、均一触媒におけるこれまで報告されているうちで、最も高い触媒活性 (TON) を達成することに成功した。

2. 研究実施内容

パラジウム錯体触媒反応は種々の有用物質の合成にとって、極めて重要な反応である。しかし、パラジウム錯体触媒は、しばしば触媒中心の会合、パラジウム黒の析出が起こりやすく、触媒の分解の原因となっている。我々は、特にパラジウム黒の析出が問題となっている、パラジウム触媒を用いるアルコールの空気酸化において、 dendrimer-pyridine 配位子が、パラジウム黒の析出抑制に極めて有効であることを見出した。これまで報告されているパラジウム錯体触媒を用いるアルコールの空気酸化においては、反応条件を適正に設定しないと、パラジウム黒が容易に析出した。反応をパラジウム黒の析出を伴

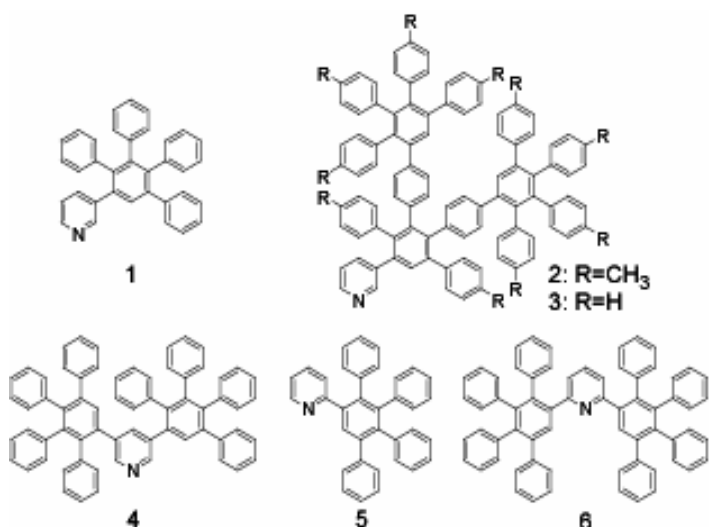


Figure 1. Novel pyridine ligands having 2,3,4,5-tetraphenylphenyl moiety.

わず進行させるためには、2つの条件が必須であった：① 触媒量を多くする（標準的S/C=20, 5 mol% の触媒量）。② 空気ではなく酸素を酸化剤として用いる。我々は、配位子として、2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基（**1**, **4**, **5**, **6**）ならびにその高世代 dendrimer 部位を有するピリジン配位子（**2**, **3**）を合成した（図1）。これらの置換基は剛直であり、また空間的な広がりが大きいため本反応の配位子として興味深い。実際、配位子**1**は酢酸パラジウムと容易に錯化し、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\mathbf{1})_2$  なる錯体を与えた。そのX線結晶構造解析の結果を図2に示した。2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基が空間的に大きくせり出し、中心金属から遠い位置まで広く空間を覆っていることがわかる。一方、対応するピリジン錯体のX線結晶構造解析の結果も報告されているが、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\mathbf{1})_2$  のパラジウム周辺の立体的な環境はピリジン錯体と同様であり、ピリジン錯体と同様の高い触媒活性が期待できると考えられる。

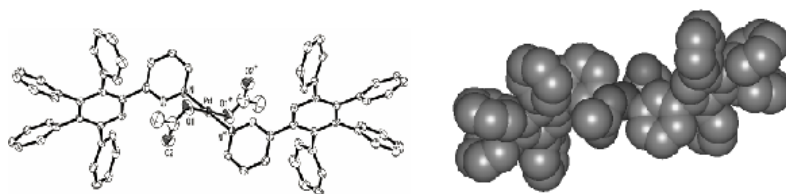


Figure 2. X-ray structure of  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\mathbf{1})_2$

反応は、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{ligand})_2$  なる錯体を触媒として用い、常圧の空気雰囲気下、トルエン中、 $80^\circ\text{C}$ で行った（表1）。基質と触媒のモル比は1000 とし（S/C = 1000）、添加剤として酢酸ナトリウムを用いた。反応においては、2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基がピリジン環の3位に結合した **1**, **2**, **4** が有効であり、パラジウム黒の析出を完全に抑え、対応する酸化生成物を高収率で与えた。第二世代 dendrimer を有する **3** はその溶解度が極めて低かったため、メチル化誘導体 **2** を合成した。**2** の溶解度はきわめて高く、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\mathbf{1})_2$  に比べて、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\mathbf{2})_2$  はより活性な触媒であり、アルコールの空気酸化としては最高のTON=1480 を達成した（run8）。このような dendrimer-pyridine 配位子のパラジウム黒析出抑止効果は、種々のアルコールの酸化反応においても顕著であった（表2）。

**Table 1.** Effect of Pyridine Ligands on Palladium-Catalyzed Air Oxidation of Alcohols<sup>a</sup>

run	alcohol	ligand <sup>b</sup>	time (h)	% yield <sup>c</sup>	Pd black formation <sup>d</sup>	
1	1-phenylethanol <sup>e</sup>	none	7	trace	+	
2		Py	24	trace	+	
			2	23	+	
			24	23	+	
3		3-PhPy	6	34	+	
4		3,5-diPhPy	6	32	+	
5		Bipy	24	3	-	
			72	6	-	
			24	57	-	
6	1		72	87	-	
7			2	24	78	-
				72	>99 (95)	-
8 <sup>f</sup>	4		96	74	-	
9			24	44	-	
			72	63	-	
10	2-octanol <sup>g</sup>	Py	2	21	+	
11 <sup>h</sup>		Py	5	23	+	
12		3-PhPy	3	21	+	
13		3,5-diPhPy	3	15	+	
14		1	96	69	-	
15		2	96	79 (75)	-	
16		4	96	67	-	

<sup>a</sup> At 80 °C with S/C = 1000 in toluene under air (balloon). <sup>b</sup> Ligand of the Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Determined by GC. Isolated yields in parentheses. <sup>d</sup> +: Complete Pd black formation. -: No Pd black formation. <sup>e</sup> 1-Phenylethanol (2 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub> (0.002 mmol), NaOAc (0.2 mmol), and toluene (1 mL). <sup>f</sup> S/C = 2000, Pd(OAc)<sub>2</sub>(2)<sub>2</sub> (0.001 mmol). <sup>g</sup> 2-Octanol (2.5 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub> (0.0025 mmol), NaOAc (0.25 mmol), and toluene (0.8 mL). <sup>h</sup> With additional pyridine (0.02 mmol).

**Table 2.** Palladium-Catalyzed Air Oxidation of Various Alcohols<sup>a</sup>

run	alcohol	S/C	ligand <sup>b</sup>	time (h)	% yield <sup>c</sup>	Pd black formation
1	benzyl alcohol	1000	2	48	78 <sup>d</sup>	-
2			1	48	74 <sup>d</sup>	-
3			Py	2	23 <sup>d</sup>	+
4	2-heptanol	1000	2	72	72	-
5			1	72	52	-
6			Py	8	27	+
7	3-octanol <sup>e</sup>	1250	2	96	63	-
8			1	96	65	-
9			Py	4	18	+
10	3,3-dimethyl-2-butanol	1000	1	96	89	-
11			Py	4	32	+
12	1-(4-methylphenyl)ethanol	750	1	44	81	-
13			Py	3	32	+
14			1	45	74 <sup>d</sup>	+
15	4-isopropylbenzyl alcohol	720	Py	1	24 <sup>d</sup>	-
16			1	96	72	-
17	trans-2-methylcyclohexanol	1300	Py	2	24	+
18			1	74	65	-
19			Py	3	17	+

<sup>a</sup> At 80 °C with Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub> (0.002 mmol) and NaOAc (0.1 equiv to the alcohol) in toluene (1 mL) under air (balloon). <sup>b</sup> Ligand of the Pd(OAc)<sub>2</sub>(ligand)<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Determined by GC. <sup>d</sup> Corresponding aldehyde. <sup>e</sup> Toluene (0.8 mL).

### 3. 研究実施体制

#### 辻グループ

- ① 研究分担グループ長：辻 康之（北海道大学触媒化学研究センター，教授）
- ② 研究項目：
  1. デンドリマー部位を有するナノサイズ分子触媒の開発
  2. 半球型ナノサイズホスフィンを用いた分子触媒反応の開発
  3. カリックスアレーン部位を有するナノサイズ分子触媒の開発

#### 溝部グループ

- ① 研究分担グループ長：溝部裕司（東京大学生産技術研究所，教授）
- ② 研究項目：ナノクラスター錯体の合成と新規触媒反応の開発

#### 吉澤グループ

- ① 研究分担グループ長：吉澤一成（九州大学先導物質化学研究所，教授）
- ② 研究項目：ナノサイズ効果の理論的研究

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文発表

- Niyomura, O., Tokunaga, M., Obora, Y., Iwasawa, T., Tusji, Y.: “Rate Enhancement with a Bowl-Shaped Phosphane in the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**: 1287–1289 (2003)
- Obora, Y., Moriya, H., Tokunaga, M., Tusji, Y.: “Cross-coupling Reaction of

- Thermally Stable Titanium(II)-alkyne Complexes with Aryl Halides Catalysed by a Nickel Complex” , *ChemComm.*, 2820-2821 (2003)
- Wakatsuki, Y.; Hou, Z.; Tokunaga, M.: “New Reactions of 1-Alkynes Catalyzed by Transition Metal Complexes” , *The Chemical Record*, 3: 144-157 (2003)
  - T. Tada and K. Yoshizawa, “Quantum Transport Effects in Nanosized Graphite Sheets. II. Enhanced Transport Effects by Heteroatoms”  
*Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8789-8793 (2003).
  - M. Engeser, M. Schlangen, D. Schröer, H. Schwarz, T. Yumura, and K. Yoshizawa, “Alkane Oxidation by  $\text{VO}^{2+}$  in the Gas Phase: A Unique Dependence of Reactivity on the Chain Length”  
*Organometallics*, **22**, 3933-3943 (2003).
  - K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Kamachi, “Mechanistic Proposals for Direct Benzene Hydroxylation over Fe-ZSM-5 Zeolite”  
*Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 11404-11410 (2003).
  - T. Tada, M. Kondo, and K. Yoshizawa, “Theoretical Measurements of Conductance in a DNA Molecule”  
*European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry (ChemPhysChem)*, **4**, 1256-1260 (2003).
  - A. Ogawa, M. Tachibana, M. Kondo, K. Yoshizawa, H. Fujimoto, and R. Hoffmann, “Orbital Interactions between a  $\text{C}_{60}$  Molecule and Cu(111) Surface”  
*Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 12672-12679 (2003).
  - T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, and K. Yoshizawa, “Molecular Orbital Interactions in the Nanostar Dendrimer”  
*Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 14204-14210 (2003).
  - T. Yumura, K. Harihara, S. Bandow, K. Yoshizawa, and S. Iijima, “A Theoretical Study on Geometrical Features of Finite-Length Carbon Nanotubes Capped with Fullerene Hemisphere”  
*Chemical Physics Letters*, **386**, 38-43 (2004).
  - T. Kamachi, A. F. Shestakov, and K. Yoshizawa, “How Heme Metabolism Occurs in Heme Oxygenase: Computational Study of Oxygen Donation Ability of the Oxo and Hydroperoxo Species”  
*Journal of the American Chemical Society*, **126**, 3672-3673 (2004).
  - T. Yumura and K. Yoshizawa, “A Vibrational Analysis on Possible Peroxo Forms of Soluble Methane Monooxygenase”  
*Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **77**, in press (2004).
  - T. Tada and K. Yoshizawa, “Reverse Exponential Decay of Electrical

Transmission in Nanosized Graphite Sheets”

*Journal of Physical Chemistry B*, in press (2004).

- Seino, H.; Kaneko, T.; Fujii, S.; Hidai, M.; Mizobe, Y., “Cubane-Type Heterometallic Sulfido Clusters: Incorporation of Two Metal Fragments into a Dinuclear  $\text{ReS}(\mu\text{-S})_2\text{ReS}$  Core Affording Bimetallic  $\text{M}_2\text{Re}_2(\mu_3\text{-S})_4$  Clusters (M = Ru, Pt, Cu) or Trimetallic  $\text{MM}'\text{Re}_2(\mu_3\text{-S})_4$  Clusters via Incomplete Cubane-Type  $\text{MRe}_2(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3$  Intermediates (M = Ru, Rh, Ir; M' = Mo, W, Pd, Ru, Rh).”  
*Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4585–4596.
- Seino, H.; Masumori, T.; Hidai, M.; Mizobe, Y., “Synthesis of Bimetallic Cubane-Type  $\text{Mo}_2\text{M}_2\text{S}_4$  Clusters (M = Ir, Rh, Ru) and Reductive Cleavage of N–N Bond in 1,1-Methylphenylhydrazine Affording *N*-Methylaniline Using  $\text{Mo}_2\text{Ir}_2\text{S}_4$  and  $\text{Mo}_2\text{Rh}_2\text{S}_4$  Clusters as Catalyst Precursors”  
*Organometallics* **2003**, *22*, 3424–3431.
- Seino, H.; Iwata, N.; Kawarai, N.; Hidai, M.; Mizobe, Y., “A Series of Dinuclear Homo- and Heterometallic Complexes with Two or Three Bridging Sulfido Ligands Derived from the Tungsten Tris(sulfido) Complex  $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{Me}_2\text{Tp})\text{WS}_3]$  ( $\text{Me}_2\text{Tp}$  = hydridotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate)”  
*Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7387–7395.
- Shinozaki, A.; Seino, S.; Hidai, M.; Mizobe, Y., “Transformations of the Incomplete Cubane-Type  $\text{Ir}_3\text{S}(\text{SH})_3$  Cluster into the Single Cubane-Type  $\text{Ir}_3\text{SbS}_4$ , Corner-Shared Double Cubane-Type  $\text{Ir}_6\text{BiS}_8$ , and Cuboidal  $\text{Ir}_3\text{PdS}_3(\text{SH})$  Heterometallic Clusters”  
*Organometallics* **2003**, *22*, 4636–4638.
- Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M., “Synthesis of Cubane-Type  $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$  Clusters and Their Catalytic Activity for the Cyclization of Alkynoic Acids to Enol Lactones”  
*Organometallics* **2003**, *22*, 4639–4641.
- Takei, I.; Nishibayashi, Y.; Ishii, Y.; Mizobe, Y.; Uemura, S.; Hidai, M., “Novel Catalytic Hydrogenolysis of Silyl Enol Ethers by the Use of Acidic Ruthenium Dihydrogen Complexes”  
*J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 32–42.
- Arimoto, Y.; Ohkoshi, S.; Zhong, Z. J.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K., “Photoinduced Magnetization in a Two-Dimensional Cobalt Octacyanotungsten”  
*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9240–9241.
- Ohkoshi, S.; Arimoto, Y.; Hozumi, T.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K.,

“Two-Dimensional Metamagnet Composed of Cyano-Bridged Cu<sup>II</sup>-W<sup>V</sup> Bimetallic Assembly”

*Chem. Commun.* **2003**, 2772-2773.

- Hozumi, T.; Ohkoshi, S.; Arimoto, Y.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K.,  
“Cooling-Rate Dependent Ferromagnetism in a Two-Dimensional Cyano-Bridged Sm(III)-W(V) Complex”

*J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11571-11574.

- Fujimura, T.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y., “One- or Two-Dimensional Organometallic Arrays Containing PdIr<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-S)<sub>2</sub> Mixed-Metal Sulfido Cluster Units Connected via the Nicotinamide or Isonicotinamide Ligands on their Pd Sites through Hydrogen-Bonding Interactions”

*J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 738-743.

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：3件）