

「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 教授)

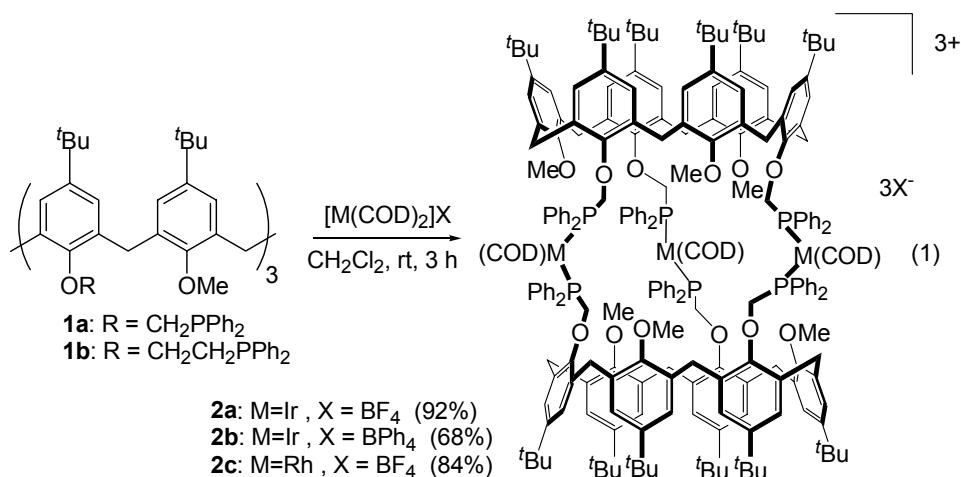
### 「ナノ制御空間を有する均一系分子触媒の創製」

#### 1. 研究実施の概要

本研究の目的は、ナノ制御された特徴ある空間を均一系分子触媒に導入し、従来では実現できない新規な反応性、選択性を達成し、地球環境保全に資する画期的な触媒反応を開発することにある。これまでの研究により、1ナノメートル以上離れた遠隔位にある立体効果を活かすことにより、高い触媒活性は維持しながら、分子触媒中心の会合を抑制し、従来克服すべきものとして問題になっていたパラジウム黒の析出による触媒の失活を防ぐことに成功した。この結果、副生成物は水のみという空気を酸化剤として用いるアルコールの選択的な酸化反応に成功した。本年度は、さらに高度に制御されたナノ空間として、2つのカリックス[6]アレーンと3つの遷移金属中心によって構築されるカプセル状ナノ空間による動的分子認識に研究を展開した。

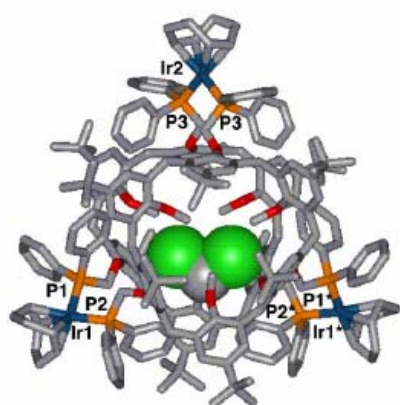
#### 2. 研究実施内容

ナノサイズで閉じた空間は基質となる物質を認識する場として、さらに触媒反応が進行する場としても極めて重要である。しかし、そのような触媒反応場としても機能するようなナノサイズを有する空間の構築は容易ではなかった。我々は6枚のフェノール環をメチレン架橋で結んだカリックス[6]アレーンの1,3,5-位にリン配位子を導入した**1a** および **1b**

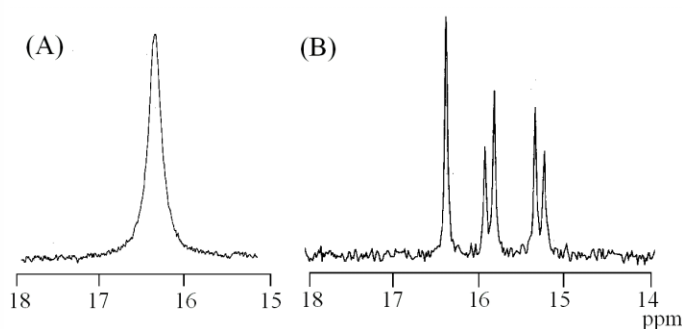


を合成し、イリジウムおよびロジウム錯体の合成を試みた。**1b** を用いたときは、非常に複雑な生成物の混合物が得られたのみであったが、**1a** を用いた場合には、**1a**が2分子、そして、シクロオクタジエン配位子を有するイリジウムあるいはロジウム部位を3つ有するナノサイズカプセル状の新規錯体 (**2a-c**) が良い収率で得られた (式1)。

イリジウム錯体 **2a** の良好な単結晶が得られX線結晶構造解析に成功した (図1)。錯体はナノサイズの内部空孔を有し、Ir⋯Ir 距離は1.5 nm程度であった。興味深いことに、そのナノ空孔内に塩化エチレン1分子が取り込まれていることが明らかになった。



**Figure 1.** X-ray structure of the cationic part of **2a**. The encapsulated  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molecule is denoted as a space-filling model.



**Figure 2.**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **2a** in (A)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  and (B)  $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$  model.

錯体**2a** の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを図2に示した。 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  中で測定した場合 (5 mM, 25  $^\circ\text{C}$ ) は、半値幅100 Hz のブロードな吸収が得られたのみであったが (図2(A)) , 同じ条件で $\text{Cl}_2\text{CDCDCl}_2$  を溶媒として測定すると、図1のX線結晶構造において見られたように3つのリン吸収は非等価となった (図2(B))。これらの結果は、錯体の動的挙動が用いる溶媒によって変化することを示している。図1のX線構造において、カプセル空孔内に塩化メチレン分子が取り込まれていることを考えると、空孔内への分子の取り込まれ方が重要であると考えられる。

そこで、錯体を重水素化クロホルムに溶解させ、体積比30%となるように種々の分子を共存させて、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトルを測定した (表1)。その結果、用いた15個の分子は、A, B, C の3つのグループに分けられることが明らかとなった。グループA の分子は小さすぎるため、空孔内にフィットせず動的挙動を制御できないため、半値幅は空孔内にある分子により変化した。これに対してグループBの分子は空孔にフィットし動的挙動を抑制し、3つのリンの吸収は非等価に現れた。さらにグループCの分子は大きすぎて空孔内には入れず、吸収の半値幅は空孔内にあると考えられるクロホルムの値とほぼ等しくなった。また、分子の大きさの尺度としては、その分子体積 ( $V$ ) ではなく、平面への最大投影面積 ( $A$ ) が重要であった。

Table 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR of **2a** with Various Molecules<sup>a</sup>

group	entry	molecule	$^{31}\text{P}$ resonance/ppm	$V^b/\text{\AA}^3$	$A^c/\text{\AA}^2$
A	1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	16.9 ( $\Delta\nu = 197$ Hz)	52.9	35.9
	2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	17.1 ( $\Delta\nu = 238$ Hz)	70.2	40.9
	3	$\text{CHCl}_3$	17.3 ( $\Delta\nu = 210$ Hz)	67.7	42.0
	4	$\text{CCl}_4$	17.0 ( $\Delta\nu = 315$ Hz)	80.5	42.2
B	5	$\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$	16.7 (d, $J = 17$ Hz), 17.2 (d), 17.8 (s)	100.3	49.5
	6	2,3-dimethyl-2-butene	16.7 (d, $J = 17$ Hz), 17.2 (s), 17.3 (d)	92.0	57.0
	7	$\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$	16.9 (d, $J = 17$ Hz), 17.2 (d), 18.2 (s)	(122.2)	57.0
	8	benzene	17.1 (d, $J = 17$ Hz), 17.6 (s), 17.8 (d)	(71.0)	60.4
	9	toluene	17.2 (d, $J = 17$ Hz), 18.0 (s), 18.1 (d)	87.6	62.1
	10	<i>o</i> -xylene	17.5 (d, $J = 18$ Hz), 18.1 (s), 18.2 (d)	103.9	66.7
	11	<i>m</i> -xylene	17.4 (d, $J = 18$ Hz), 18.1 (s), 18.2 (d)	104.2	67.2
C	12	cumene	17.7 ( $\Delta\nu = 216$ Hz)	123.1	68.1
	13	<i>p</i> -xylene	17.8 ( $\Delta\nu = 212$ Hz)	105.6	69.0
	14	mesitylene	17.2 ( $\Delta\nu = 218$ Hz)	122.0	78.1
	15	5- <i>tert</i> -butyl- <i>m</i> -xylene	17.4 ( $\Delta\nu = 214$ Hz)	176.3	83.1

<sup>a</sup> **2a** (5 mM) in the presence of the molecule (30% v/v) in  $\text{CDCl}_3$  at 25 °C. <sup>b</sup> Connolly solvent-excluded volume. <sup>c</sup> Maximum projection area of the solvent-accessible surface.

### 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：遷移金属多核構造を有するナノサイズ錯体の合成とその機能

#### 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：均一系分子触媒におけるナノサイズ効果発現の理論的研究

### 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

- T. Iwasawa, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji  
Homogeneous Palladium Catalyst Suppressing Pd Black Formation in Air Oxidation of Alcohols  
*J. Am. Chem. Soc.* 126, 6554-6555 (2004).
- K. Takenaka, Y. Obora, Y. Tsuji  
Synthesis and Complexation of Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)calix[4]arene Adopting the 1,3-Alternate Conformation  
*Inorg. Chim. Acta*, 357, 3895-3901 (2004)
- H. Aoyama, M. Tokunaga, S. Hiraiwa, Y. Shirogane, Y. Obora, Y. Tsuji  
Hydrolysis of Alkenyl Esters and Ethers Catalyzed by Metal Complexes

*Org. Lett.* 6, 509–512 (2004)

- Yeh, W.-Y.; Seino, H.; Amitsuka, T.; Ohba, S.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
Reactions of Hydrosulfido- and Hydroselenido-Bridged Dinuclear Ir, Rh, and Ru Complexes with  $\text{SbCl}_3$  and  $\text{BiCl}_3$  Affording Mixed-Metal Sulfido and Selenido Clusters Containing Both Noble Metals and Group 15 Metals  
*J. Organomet. Chem.* 689, 2338–2345 (2004).
- Seino, H.; Yoshikawa, T.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
Preparation of Mononuclear and Dinuclear Rh Hydrotris(pyrazolyl)borato Complexes Containing Arenethiolato Ligands and Conversion of the Mononuclear Complex into Dinuclear Rh–Rh and Rh–Ir Complexes with Bridging Arenethiolato Ligands,  
*Dalton Trans.* 3593–3600 (2004).
- Nagao, S.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
Synthesis and X-Ray Structure of the New Mo Diselenido Complex with Hydrotris(pyrazolyl)borate Coligand  $[\text{Et}_4\text{N}][\text{TpMo}(\text{CO})_2(\cdot 2\text{-Se}_2)]$ ,  
*Inorg. Chim. Acta* 357, 4618–4621 (2004).
- Takemoto, S.; Tanaka, S.; Mizobe, Y.; Hidai, M.  
Ti–Mo Heterobimetallic Thiacalix[4]arene Complex Containing an Unusual  $\alpha$ -Agostic  $\mu_2\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2$ -Cyclopentadienyl Ligand,  
*Chem. Commun.* 838–839 (2004).
- Kashiwagi, T.; Ohkoshi, S.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K.  
Manganese(II) Octacyanotungstate(V)-Based Magnet Containing a Noncoordinated Aromatic Molecule,  
*J. Am. Chem. Soc.* 126, 5024–5025 (2004).
- 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  
*Chem. Phys. Lett.*, 386, 38 (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  
*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3672 (2004).
- T. Tada and K. Yoshizawa  
Reverse Exponential Decay of Electrical Transmission in Nanosized Graphite Sheets  
*J. Phys. Chem. B*, 108, 7565 (2004).
- T. Yumura and K. Yoshizawa

- A Vibrational Analysis on Possible Peroxo Forms of Soluble Methane Monooxygenase  
*Bull. Chem. Soc. Jpn*, 77, 1305 (2004).
- T. Yumura, S. Bandow, K. Yoshizawa, and S. Iijima  
The Role of Fullerene Hemispheres in Determining Structural Features of Finite-Length Carbon Nanotubes  
*J. Phys. Chem. B*, 108, 11426 (2004).
- D. Nozaki and K. Yoshizawa  
Molecular Orbital Engineering of Single-Molecular Light Emission  
*Chem. Phys. Lett.*, 394, 194 (2004).
- Y. Shiota, M. Yasunaga, A. Naka, M. Ishikawa, and K. Yoshizawa  
Theoretical Study of Thermal Isomerization of Silacyclobutene to Cyclopropene  
*Organometallics*, 23, 4744 (2004).
- M. Kondo, T. Tada, and K. Yoshizawa  
Wire-Length Dependence of the Conductance of Oligo(p-phenylene) Dithiols: A Density Functional Theory Approach  
*J. Phys. Chem. A*, 108, 9143 (2004).
- T. Tada, M. Kondo, and K. Yoshizawa  
Green's Function Formalism Coupled with Gaussian Broadening of Discrete States for Quantum Transport  
*J. Chem. Phys.*, 121, 8050 (2004).
- Y. Shiota and K. Yoshizawa  
QM/MM Study of the Mononuclear Non-heme Iron Active Site of Phenylalanine Hydroxylase  
*J. Phys. Chem. B*, 108, 17226 (2004).
- A. Naka, I. Miyahara, K. Hirotsu, Y. Shiota, K. Yoshizawa, and M. Ishikawa  
Silicon-Carbon Unsaturated Compounds. 69. Reactions of Silenes Produced Thermally from Pivaloyl- and Adamantoyltris(trimethylsilyl)silane with Silyl-substituted Butadienes and Enynes  
*Organometallics*, 23, 4277 (2004).
- S. Yamago, B. Ray, K. Iida, J. Yoshida, T. Tada, K. Yoshizawa, Y. Kwak, A. Goto, and T. Fukuda, Highly Versatile Organostibine Mediators for Living Radical Polymerization  
*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13908 (2004).
- T. Tada, D. Nozaki, M. Kondo, S. Hamayama, and K. Yoshizawa  
Oscillation of Conductance in Molecular Junctions of Polyacene and Polyphenanthrene  
*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14182 (2004).

- T. Kamachi, T. Toraya, and K. Yoshizawa  
Catalytic Roles of the Active Site Aminoacid Residues of Coenzyme B<sub>12</sub>-Dependent Diol Dehydratase: A Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Study  
*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 16207 (2004).
- Y. Obora, Y. K. Liu, L. H. Jiang, K. Takenaka, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
Iridium(I) and Rhodium(I) Cationic Complexes with Triphosphinocalix[6]arene Ligands: Dynamic Motion with Size-selective Molecular Encapsulation  
*Organometallics*, 24, 4 (2005).
- Low-valent Nb(III)-mediated Synthesis of 1,1,2-Trisubstituted-1H-indenes from Alipatic Ketones and Aryl-substituted Alkynes  
Y. Obora, M. Kimura, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
*Chem. Commun.* 901 (2005)
- Preparation and Structure of the Cluster Consisting of Rh<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Single-Cubane Units Connected by Two Bidentate N-Donor Ligands,  
Fujimura, T.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
*Inorg. Chim. Acta* 358, 2449-2453 (2005).
- The C=O and C=S Bond Cleavage in Carbon Dioxide and Tollyl Isothiocyanate by Reactions with the Mo(0) Tetrphosphine Complex [Mo {meso-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (PPhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>} (Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]  
Ohnishi, T.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y.  
*J. Organomet. Chem.* 690, 1140-1146 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：3件（CREST研究期間累積件数：6件）