

## 「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」

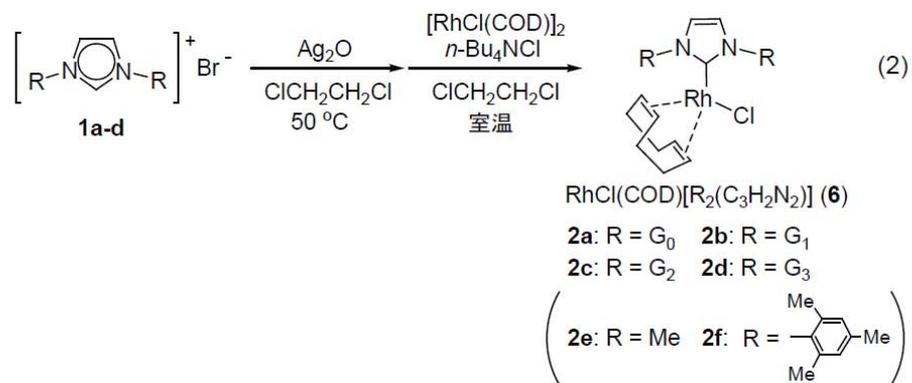
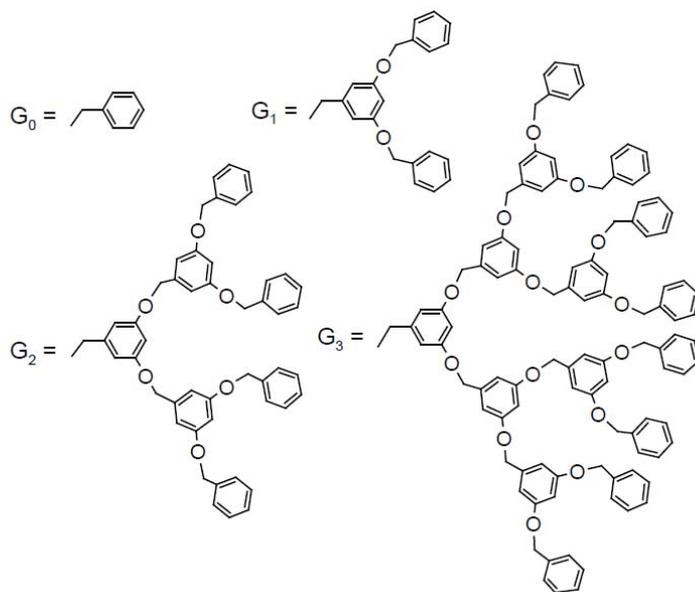
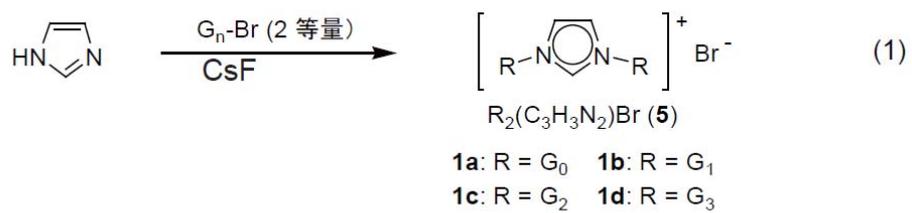
#### 1. 研究実施の概要

本研究チームにおいては、ナノサイズに制御した触媒空間を構築し、これまでにない画期的な触媒反応を実現することにより、地球環境への負荷を軽減し、地球環境を保全することを目的とする。これまでに、剛直な dendrimer 部位を有するパラジウム触媒を用いることにより、触媒中心の会合、凝集を防ぎ、触媒活性を飛躍的に向上させることに成功した。さらに、均一系における動的過程において分子認識能を有するイリジウムおよびロジウムナノサイズカプセル錯体の合成にも成功した。本年度は、柔軟な dendrimer 部位を有する  $N$  へテロ環カルベン錯体を新規に合成することに成功した。この錯体を触媒に用いることにより、dendrimer の世代が上がるにつれて、触媒活性が向上するという「正の dendrimer 効果」を見いだした。この現象は、ナノサイズ制御空間が触媒活性向上に有効であることを示すものであり、極めて波及効果が高い発見と考えられる。

#### 2. 研究実施内容

これまで報告したリンおよび窒素原子を供与中心として有する配位子は、せっかくナノサイズ配位子を合成し反応に用いても、配位子が触媒中心から解離し、ナノ分子触媒構造が壊れる可能性がある。これに対し、 $N$  へテロ環 (NHC) カルベン配位子は触媒中心への配位力が強く解離しにくいことが知られている。我々は柔軟な dendrimer として知られているベンジルエーテル型 dendrimer 部位 ( $G_0 \sim G_3$ ) を有する NHC 配位子前駆体を合成することに成功した (**1a** から **1d**: 式 1)。さらに、これらを配位子として用いることにより、対応するロジウム錯体 (**2a** から **2d**) の合成にも成功した (式 2)。

この錯体を触媒として用い、ケトンのヒドロシリル化反応を行ったところ、dendrimer 構造を有しない **2e** や **2f** を触媒に用いたとき、その触媒活性は低かったが、dendrimer 触媒はその世代が 0 次 ( $G_0$ ) から 3 次 ( $G_3$ ) へ大きくなるに従い、触媒活性が向上する、いわゆる「正の dendrimer 効果」を見いだした。本反応においては、図 1 に示した **1d** の最適化構造が示しているように、カルベン中心と dendrimer 中の芳香環との相互作用が重要であると考えられる。



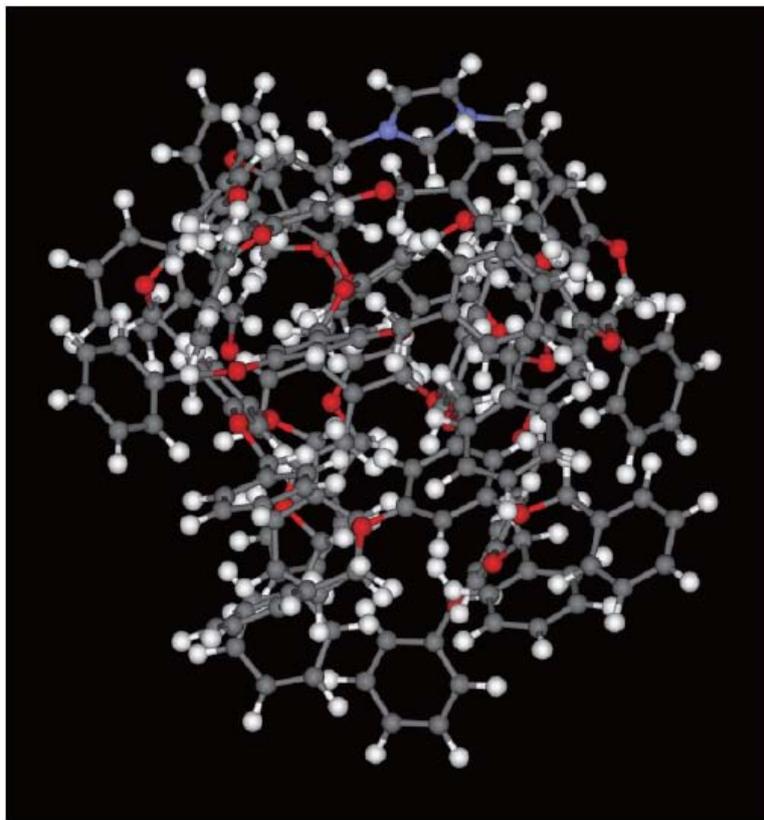


図2 1d の最適化構造 (CONFLEX5/MMFF94S による)

### 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. 剛直および柔軟な dendritic 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る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理的合成とその機能開発

#### 「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：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 (原著論文) 発表

- M. Tokunaga, Y. Shirogane, H. Aoyama, Y. Obora, Y. Tsuji  
Copper-catalyzed oxidative cleavage of carbon-carbon double bond of enol ethers with molecular oxygen.  
*J. Organomet. Chem.*, **690**, 5378-5382 (2005).
- O. Niyomura, T. Iwasawa, N. Sawada, M. Tokunaga, Y. Obora, and Y. Tsuji  
A Bowl-Shaped Phosphine as a Ligand in the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation. Rate Enhancement by a Mono-phosphine Rhodium Species  
*Organometallics*, **24**, 3468-3475 (2005).
- H. Aoyama, M. Tokunaga, J. Kiyosu, T. Iwasawa, Y. Obora, Y. Tsuji  
Kinetic Resolution of Axially Chiral 2,2'-Dihydroxy-1,1'-biaryls by Palladium Catalyzed Alcoholysis  
*J. Am. Chem. Soc.*, **127** 10474-10475 (2005).
- T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato and Y. Tsuji  
Dendrimer N-Heterocyclic Carbene Complexes with Rhodium(I) at the Core  
*Chem. Commun.* 4526-4528 (2005).
- T. Komano, T. Iwasawa, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji  
MALDI TOF Mass Study on Oligomerization of Pd(OAc)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> (L = Pyridine Derivatives): Relevance to Pd Black Formation in Pd-Catalyzed Air Oxidation of Alcohols  
*Org. Lett.* **7**, 4677-4679 (2005).
- Y. Obora, Y. Liu, S. Kubouchi, M. Tokunaga, Y. Tsuji  
Monophosphinocalix[6]arene Ligands: Synthesis, Characterization, Complexation, and Their Use in Catalysis  
*Eur. J. Inorg. Chem.* 222-230 (2006).
- S. Nagao, N. Saito, A. Kojima, H. Seino, Y. Mizobe  
Preparation of Rhodium Pentasulfido(2-) Complexes with Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borato Coligand  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1641-1643 (2005).
- S. Nagao, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe  
Preparation of Chalcogenolato-Bridged Dinuclear Tp\*Rh-Cp\*Ru Complexes (Tp\* = Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate, Cp\* = η<sup>5</sup>-Pentamethylcyclopentadienyl) and Binding of Dioxygen to Their Ru Sites  
*Dalton Trans.* 3166-3172 (2005).
- H. Kajitani, H. Seino, Y. Mizobe  
Synthesis of a Sulfido- and Thiolato-Bridged Trinuclear Bimetallic Cluster

- [ $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}\}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}\}\text{Cl}(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ ] and Its Reactions with CO, Isocyanide, and Alkyne  
*Organometallics* **24**, 6260–6267 (2005).
- K. Yoshizawa, N. Kihara, Y. Shiota, H. Seino, Y. Mizobe  
 DFT Calculations of the Cubane-Type  $\text{Mo}_2\text{Ru}_2\text{S}_4$  Clusters. Stability of the Possible Dinitrogen Cluster and the Isolable Acetonitrile Cluster  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 53–58 (2006).
  - M. Hidai, Y. Mizobe  
 Research Inspired by the Chemistry of Nitrogenase – Novel Metal Complexes and Their Reactivity toward Dinitrogen, Nitriles, and Alkynes  
*Can. J. Chem.* **83**, 358–374 (2005).
  - M. Kondo, D. Nozaki, M. Tachibana, T. Yumura, K. Yoshizawa  
 Electronic Structures and Band Gaps of Chains and Sheets Based on Phenylacetylene Units  
*Chem. Phys.* **312**, 289–297 (2005).
  - T. Kamachi, T. Kouno, K. Yoshizawa  
 Participation of Multioxidants in the pH Dependence of the Reactivity of Ferrate(VI)  
*J. Org. Chem.* **70**, 4380–4388 (2005).
  - T. Kamachi, N. Kihara, Y. Shiota, K. Yoshizawa  
 Computational Exploration of the Catalytic Mechanism of Dopamine  $\square$ -Monooxygenase: Modeling of Its Mononuclear Copper Active Sites  
*Inorg. Chem.* **44**, 4226–4236 (2005).
  - T. Tada, S. Hamayama, M. Kondo, K. Yoshizawa  
 Quantum Transport Effects in Copper(II) Phthalocyanine Sandwiched between Gold Nanoelectrodes  
*J. Phys. Chem. B*, **109**, 12443–12448 (2005).
  - Y. Shiota, K. Suzuki, K. Yoshizawa  
 Mechanism for the Direct Oxidation of Benzene to Phenol  
*Organometallics*, **24**, 3532–3538 (2005).
  - M. Kondo, T. Tada, K. Yoshizawa  
 A Theoretical Measurement of the Quantum Transport through an Optical Molecular Switch  
*Chem. Phys. Lett.* **412**, 55–59 (2005).
  - T. Kamachi, K. Yoshizawa  
 Water-Assisted Oxo Mechanism for Heme Metabolism  
*J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10686–10692 (2005).
  - T. Kojima, K. Hayashi, Y. Shiota, Y. Tachi, Y. Naruta, T. Suzuki, K. Uezu, K. Yoshizawa  
 Synthesis and Characterization of Ru(II)-Nitrile Complexes with Bisamide-TPA (TPA =

tris(2-pyridylmethyl)amine)

*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 2152-2158 (2005).

○ 吉澤一成

単一分子の量子輸送過程と分子デバイス—量子化学からの視点—  
応用物理, **74**, 1039-1044 (2005).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 6 件)