

「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

(京都大学 教授)

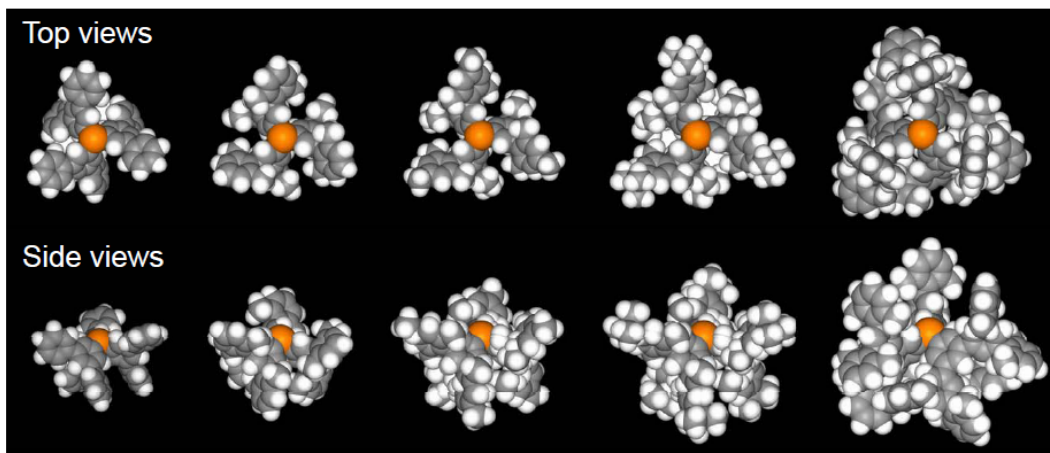
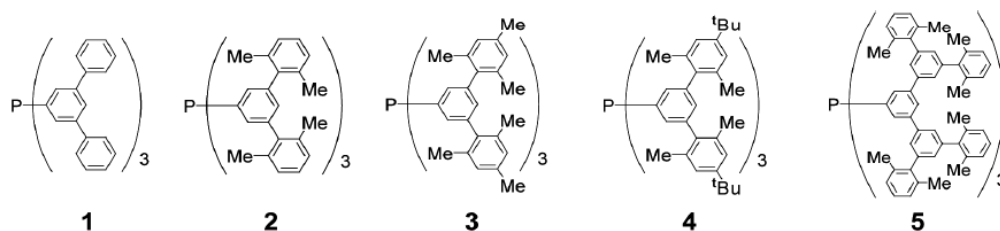
「ナノ制御空間を有する均一系分子触媒の創製」

1. 研究実施の概要

本研究チームにおいては、ナノサイズ dendrimer 分子触媒、半球型ナノサイズホスフィンを含む分子触媒系、ナノサイズカプセル型分子触媒などの高度に制御されたナノサイズ触媒環境を有する触媒系を用いて、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。特に、環境負荷を軽減するために、温和な条件で高活性、高選択的に生成物を与える触媒反応、従来は多段階反応を必要としていた反応をより短い工程で可能とする反応、環境に有害な副生成物をほとんど排出しない触媒反応などの開発を行う。さらに、ナノサイズ効果を実験的に検証し、また最新の理論計算によりナノサイズ効果の本質を明らかにする。

2. 研究実施内容

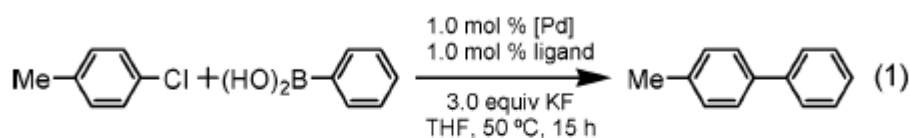
半球型ナノサイズホスフィンには、触媒中心金属が配位するリン元素周りは立体的に空いているものの、触媒中心から 1 ナノメートル以上離れた位置に極めて大きな立体障害を有するとい



う特徴的な構造を有している。今回、下に示す **1**~**5** の半球型ナノサイズホスフィンを合成した。これらは直径 1.95 nm から 2.63 nm の大きさを有する巨大な配位子である。

一方、鈴木-宮浦カップリング反応は、環境に対する負荷の小さいホウ素化合物を用いる極めて効率のよい炭素-炭素結合生成反応であり、工業的にも重要な反応である。しかし、用いるハロゲン化アリーの反応性が低いと反応がうまく進行しないという大きな問題点があった。このため、ヨウ化アリーおよび臭化アリーの反応性は高く生成物を高収率で与えるものの、安価でより入手の容易な塩化物を反応に用いることが出来なかった。本研究においては、ナノサイズ半球型ホスフィン配位子を用いることにより、穏和な条件下、塩化アリー類から対応するカップリング生成物が効率的に得られることを見いだした。反応の結果を表1にまとめた。

Table 1. Effect of Phosphine Ligands on the Suzuki–Miyaura Coupling of 4-Chlorotoluene with Phenylboronic Acid^a



entry	ligand	basicity		cone angle (deg) ^b	yield (%) ^d
		V_{\min} ^b	$^1J_{\text{P-Se}}$		
1	1	-41.6	766	193	1
2	2	-41.0	770	205	50
3	3	-42.8	741	210	74
4	4	-42.5	743	221	86
5	5	-39.8	770	268	89 (88 ^e)
6	PPh ₃	-42.2	735	168	0
7	P(<i>o</i> -tol) ₃	-44.4	732	218	1
8	P(Mes) ₃	-44.6	— ^c	243	0
9	P(<i>t</i> -Bu) ₃	-54.4	686	181	0 (5 ^f)
10	PCy ₃	-54.4	674	188	13 (46 ^f)

^a Reaction conditions: 4-chlorotoluene (1.0 mmol), phenylboronic acid (1.5 mmol), KF (3.0 mmol), THF (1 mL), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (0.005 mmol), ligand (0.010 mmol), P/Pd = 1, 50 °C, 15 h. ^b HF/6-31G(d). ^c Corresponding phosphine selenide is not available. ^d GC yield. ^e Isolated yield. ^f Reaction under reflux.

触媒の活性は用いる半球型ホスフィンの直径ではなく、深さに依存することが明らかになった。すなわち、半球型ホスフィンの深さが深くなるほど、生成物の収率が高くなった。これは、

深い半球型ホスフィンを用いることにより、一つのパラジウム中心金属に 2 個のホスフィンが配位できず、触媒反応のための広い空間を有する、極めて活性の高いモノホスフィン触媒種が効率的に発生したためと考えられる。

3. 研究実施体制

(1)「辻」グループ

①研究者名

辻 康之(京都大学 教授)

②研究項目

- ・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
- ・ dendrimer ナノサイズホスフィンの開発
- ・カリックスアレーン部位を有する新規分子触媒の開発

(2)「溝部」グループ

①研究者名

溝部 裕司(東京大学 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

(3)「吉澤」グループ

①研究者名

吉澤 一成(九州大学 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. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- M. Tokunaga, J. Kiyosu, Y. Obora, Y. Tsuji

Kinetic Resolution Displaying Zeroth Order Dependence on Substrate Consumption: Copper-catalyzed Asymmetric Alcoholysis of Azlactones, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** 4481-4486 (2006).

- T. Iwasawa, T. Komano, A. Tajima, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Fujihara, Y. Tsuji

Phosphines Having a 2,3,4,5-Tetraphenylphenyl Moiety: Effective Ligands in Palladium-catalyzed Transformations of Aryl Chlorides, *Organometallics*, **25**, 4665-4669 (2006).

- T. Murai, S. Inaji, K. Morishita, F. Shibahara, M. Tokunaga, Y. Obora, Y. Tsuji

Synthesis of 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl Phosphoroselenoic Amides and Their Conversion to Optically Pure Phosphoramidites.

Chem. Lett., **35**, 1424-1425 (2006).

- T. Iwasawa, T. Komano, A. Tajima, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Fujihara, Y. Tsuji
Phosphines Having a 2,3,4,5-Tetraphenylphenyl Moiety: Effective Ligands in Palladium-catalyzed Transformations of Aryl Chlorides, *Organometallics*, **25**, 4665-4669 (2006).
- M. Tokunaga, H. Aoyama, Y. Shirogane, Y. Obora, Y. Tsuji
Oxidative cleavage of C-C bond of 2-phenylpropionaldehyde using molecular oxygen, *Catal. Today*, **117**, 138-140 (2006).
- K. Yoshizawa, N. Kihara, Y. Shiota, H. Seino, and 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).
- K. Yoshizawa, N. Kihara, T. Kamachi, and Y. Shiota
Catalytic Mechanism of Dopamine β -Monooxygenase Mediated by Cu(III)-Oxo, *Inorg. Chem.*, **45**, 4034-3041 (2006).
- T. Kamachi, T. Kouno, W. Nam, and K. Yoshizawa
How Axial Ligands Control the Reactivity of High-Valent Iron(IV)-Oxo Porphyrin π -Cation Radicals in Alkane Hydroxylation: A Computational Study, *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 751-754 (2006).
- Y. Shiota, K. Suzuki, and K. Yoshizawa
QM/MM Study on the Catalytic Mechanism of Benzene Hydroxylation over Fe-ZSM-5, *Organometallics*, **25**, 3118-3123 (2006).
- K. Yoshizawa
Non-Radical Mechanism for Methane Hydroxylation by Iron-Oxo Complexes, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 375-382 (2006).
- K. Yoshizawa and Y. Shiota
Conversion of Methane to Methanol at the Mononuclear and Dinuclear Copper Sites of Particulate Methane Monooxygenase (pMMO): A DFT and QM/MM Study, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9873-9881 (2006).
- Y. Girard, M. Kondo, and K. Yoshizawa
Theoretical Study of a Neutral, Doubly Protonated, and Doubly Deprotonated Porphyrin Dithiolate used as a Molecular Switch, *Chem. Phys.*, **327**, 77-84 (2006).
- T. Yumura, D. Nozaki, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, and K. Yoshizawa
Quantum Size Effect of Finite-Length Carbon Nanotubes, *Roy. Soc. Chem., Ann. Rep. Prog. Chem., Sec. C*, **102**, 71-91 (2006).

- Y. Misumi, H. Seino, and Y. Mizobe
Addition of Benzenethiol to Terminal Alkynes Catalyzed by Hydrotris (3,5-dimethylpyrazolyl)borate-Rh(III) Bis(thiolate) Complex: Mechanistic Studies with Characterization of the Key Intermediate, *J. Organomet. Chem.* **691**, 3157–3164 (2006).
- T. Amitsuka, H. Seino, M. Hidai, and Y. Mizobe
Mixed-Metal Sulfido Clusters Containing Noble Metals and Group 15 Metals. Stepwise Construction of Bimetallic and Trimetallic Ru₂MS₂ (M = Sb, Bi), Ru₂PdSbS₂, and Ru₂Pd₂SbS₂ Cores, *Organometallics* **25**, 3034–3039 (2006).
- T. Nakagawa, H. Seino, S. Nagao, and Y. Mizobe
Synthesis of Tellurido-Bridged IrPt₂, IrPd₂, and IrPtPd Clusters by Inserting Zero-Valent Pt and Pd Centers into Te–C Bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7758–7762 (2006); *Angew. Chem.* **108**, 7922–7926 (2006).
- A. Saito, H. Seino, H. Kajitani, F. Takagi, A. Yashiro, T. Ohnishi and Y. Mizobe
Synthesis of Sulfido- and Thiolato-Bridged Ir₃ Cluster and Its Reactions with Alkyne and Isocyanide Including Highly Regioselective Cyclotrimerization of Methyl Propiolate, *J. Organomet. Chem.* **691**, 5758–5764 (2006).
- K. Oya, T. Amitsuka, H. Seino, and Y. Mizobe
Synthesis and X-Ray Structures of Heptanuclear and Decanuclear Mixed-Metal Sulfido Clusters Containing Noble Metals and Group 15 Metals, *J. Organomet. Chem.* **692**, 20–25 (2007).
- I. Takei, K. Kobayashi, K. Dohki, S. Nagao, Y. Mizobe, and M. Hidai
Synthesis and Characterization of Hydride and Carbonyl RuMo₃S₄ Cubane Clusters, *Chem. Lett.* **36**, 546–547 (2007).
- P. M. Kozlowski, T. Kamachi, T. Toraya, and K. Yoshizawa,
Does Cob(II)alamin Act as a Conductor in Coenzyme B₁₂ Dependent Mutases?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 980-983 (2007).
- K. Yoshizawa, T. Nakayama, T. Kamachi, and P. M. Kozlowski
Vibronic Interaction in Metalloporphyrin π -Anion Radicals, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 852-857 (2007).
- A. Staykov, D. Nozaki, and K. Yoshizawa
Photoswitching of Conductivity through a Diarylperfluorocyclopentene Nanowire, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3517-3521 (2007).
- M. S. Seo, T. Kamachi, T. Kouno, K. Murata, M. J. Park, K. Yoshizawa, and W. Nam
Combined Experimental and Theoretical Evidence for Nonheme Iron(III)-Alkylperoxo Species as a Sluggish Oxidant in Oxygenation Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2291-2294 (2007).
- Y. Tsuji, T. Fujihara
Homogeneous Nanosize Palladium Catalysts (Forum Article), *Inorg. Chem.*, **46**, 1895-1902

(2007).

- H. Sato, T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, J. Kiyosu, Y. Tsuji
Rhodium(I) Complexes with *N*-Heterocyclic Carbenes Bearing a 2,3,4,5-Tetraphenylphenyl and Its Higher Dendritic Frameworks, *Chem. Commun.*, 269-271 (2007).
- H. Ohta, M. Tokunaga, Y. Obora, T. Iwai, T. Iwasawa, T. Fujihara, Y. Tsuji
A Bowl-Shaped Phosphine as a Ligand in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Chlorides: Effect of a Depth of the Bowl, *Org. Lett.*, **9**, 89-92 (2007).
- T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, Y. Tsuji
Rhodium(III) Complexes with a Bidentate *N*-Heterocyclic Carbene Ligand Bearing Flexible Dendritic Frameworks, *Dalton Trans.*, 1567-1569 (2007).
- M. Tokunaga, H. Aoyama, J. Kiyosu, Y. Shirogane, T. Iwasawa, Y. Obora, Y. Tsuji
Metal Complexes-catalyzed Hydrolysis and Alcoholysis of Organic Substrates and its Application to Kinetic Resolution, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 472-480 (2007).

(2) 特許出願

平成18年度特許出願:0件(CREST 研究期間累積件数:6件)