

# 1 研究課題名:

遷移金属錯体触媒の精密組織化と応用

# 2 研究者氏名: 澤村 正也

研究員: 大塚 雄紀 (研究期間 H.15.4~H.16.9)

研究員: 山内 禎啓 (研究期間 H.16.10~H.18.3)

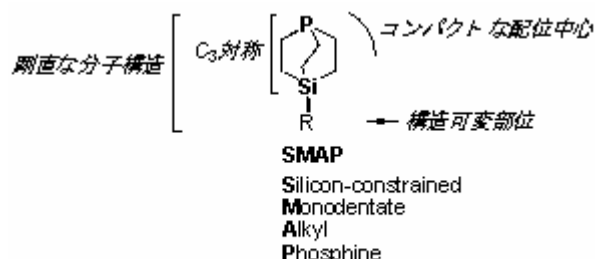
# 3 研究のねらい:

固体表面上での有機分子の自己組織化と単分子膜の形成は普遍性の高い自然現象である。この現象を利用した機能性表面の開発に関する研究は、現在様々な分野への広がりを見せている。遷移金属と有機配位子からなる分子触媒を固体表面上に組織化することにより、分子触媒の設計自在性・高選択性という特徴と固体触媒の高活性・回収利便性などの特徴を併せ持つ新形式の触媒を創製する新しい試みもすでに行われている。しかし、このような研究はまだ始まったばかりで、有効性、一般性は十分に実証されていない。本研究者は、自己組織化に適した分子構造を持つ有機配位子を設計・合成し、これを利用して遷移金属錯体を固体表面上に原子レベルの精密さで組織化することにより、この新しい研究分野にブレイクスルーを起こすことができる考えた。酸-塩基協同作用や分子認識などの機能を持つ高活性高選択的触媒を、自己組織化という普遍的な自然現象を利用して、思うがままに作り出す。これが本研究の最終目標である。

# 4 研究成果:

## (1) コンパクトで官能基化可能なホスフィン配位子の開発

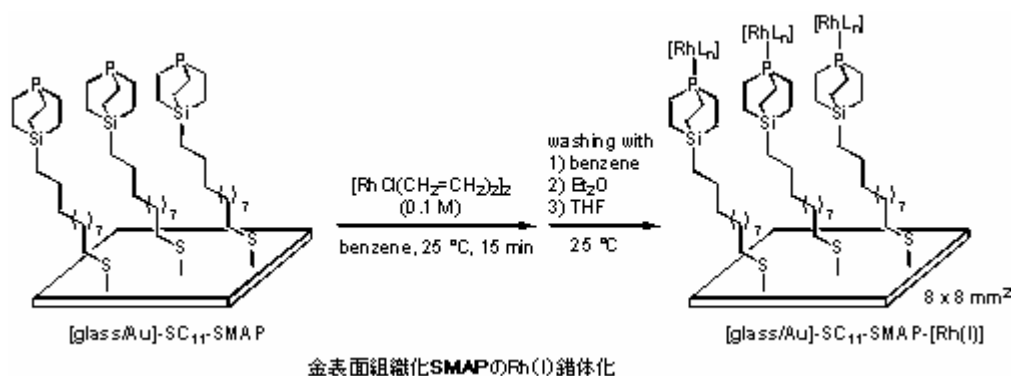
金属錯体の精密組織化には、官能基化可能でコンパクトなホスフィン配位子が有効と考え、ケイ素官能性かご型トリアルキルホスフィン **SMAP** (Silicon-constrained Monodentate Alkylphosphine) を設計し、その合成法と各種誘導体への変換法を確立した。シンプルなかご型骨格は、均質で対称性の良い ( $C_3$ ) 分子表面を提供するので、2次元の自己組織化に適している。



コンパクトで官能基化可能なホスフィン配位子 **SMAP**

## (2) 金表面での SMAP 自己組織化単分子膜の形成と触媒反応への応用

チオール末端を持つ長鎖アルキル基がケイ素原子上に置換した **SMAP** 誘導体 (**HSC<sub>11</sub>-SMAP**) は、金表面においてリン原子孤立電子対が高密度に集積した自己組織化単分子膜を形成した。その表面被覆率 (30%) は、単純な直鎖アルカンチオールによる被覆率 (33%) にほぼ匹敵する。原子レベルでの精密組織化が実現したと考えられる。この表面を  $[RhCl(CH_2=CH_2)_2]_2$  と反応させて得た表面は、ケトンのヒドロシリル化に非常に高い触媒活性を示した。例えば、対応する均一系の **SMAP** 配位子では 51 回しか触媒回転しない反応条件において、この表面触媒は 4800 の回転数の触媒作用を示した。ヘキサンを溶媒とすると触媒回転数は 9500 に向上し、無溶媒の条件では 50000 に達した。

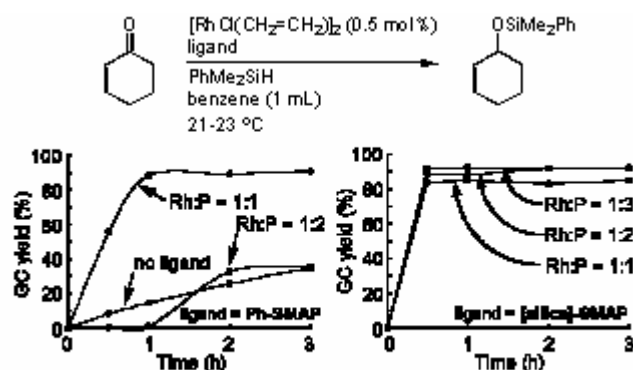
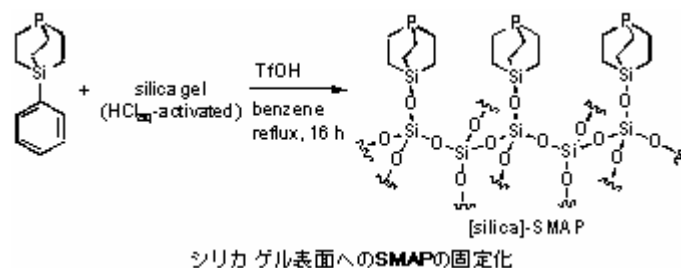


catalyst	solvent	TON
[glass/Au]-SC11r-SMAP-[Rh(I)]	hexane	9 500
[glass/Au]-SC11r-SMAP-[Rh(I)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4 800
[glass/Au]-SC11r-SMAP-[Rh(I)]	PhMe <sub>2</sub> SiH (0.3 mL)	50 000
Ph-SMAP + [RhCl(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (P:Rh = 1:1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0
Ph-SMAP + [RhCl(CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (P:Rh = 1:1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	51

Rh 触媒ヒドロシリル化における表面組織化の効果

### (3) シロキサン型 SMAP によるシリカゲル表面の修飾と触媒反応への応用

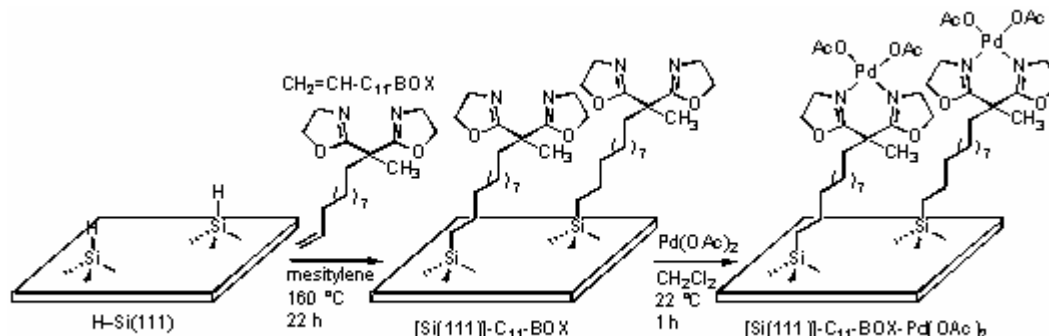
剛直な SMAP 骨格を直接シリカ表面に結合させ、表面構造の特徴を積極的に活かすことのできる固定化ホスフィン配位子を開発した。リン原子の孤立電子対の配向が固体表面に対しほぼ垂直方向に規定されるため、同一表面上の2つのリン原子が1つの金属中心に同時に配位することができない。Rh 錯体化した表面は、ケトンのヒドロシリル化に高い活性を示した。



Rh 触媒ヒドロシリル化におけるSMAP配位子のシリカゲル固定化効果

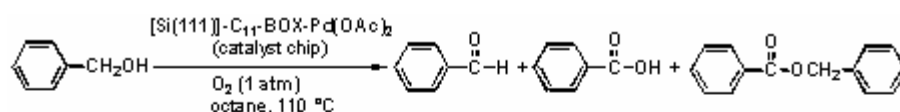
#### (4) 単結晶シリコン表面へのビスオキサゾリン配位子の組織化と触媒反応への応用

単結晶シリコンの表面は反応性に富み、多彩な化学修飾が可能である。特に、炭素—炭素二重結合に対する表面Si—Hのヒドロシリル化により、化学的に安定なSi—C(sp<sup>3</sup>)結合を介して有機分子を表面固定化できる点が、触媒反応場としての応用において優れていると考え、これを基盤とする遷移金属錯体の組織化を行った。具体的には、窒素系キレート配位子であるビスオキサゾリンを炭化水素鎖介してSi(111)表面に固定化し、これを酢酸パラジウム(II)の溶液で処理することによりパラジウム錯体組織化表面を作製した。



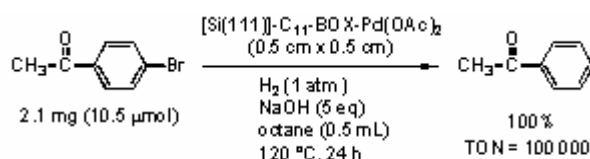
単結晶シリコン表面を基盤とするビスオキサゾリン単分子層の作製とその錯体化

シリコン表面上に組織化されたパラジウム錯体触媒は、アルコールの酸素酸化反応に対し非常に高い活性を示した。例えば、ベンジルアルコール 2.0 mmolの酸化反応では、100 °C、72 hで回転数 850 000 の触媒作用を示した。またこの表面触媒は、芳香族ハロゲン化物の加水素分解にも高い活性を示した。例えば、4-ブロモアセトフェンのアセトフェンへの変換反応は、オクタン中、120 °C、24 時間の条件下、触媒回転数 100 000 で定量的に進行した。



alcohol (mg, mmol)	octane (mL)	catalyst chip (cm x cm)	S/C	time (h)	conv. (%)	GC yield (%)			TON
						aldehyde	acid	ester	
5.4, 0.05	0.5	0.5 x 0.5	480 000	20	98	86	1.6	5.2	430 000
108.0, 1.0	7.0	2.0 x 2.0	600 000	20	91	84	0.6	2.2	520 000
216.0, 2.0	7.0	2.0 x 2.0	1 200 000	20	39	35	trace	1.7	430 000
216.0, 2.0	7.0	2.0 x 2.0	1 200 000	72	84	66	0.7	8.2	850 000

シリコン表面組織化 BOX-Pd 触媒によるベンジルアルコールの酸素酸化



シリコン表面組織化 BOX-Pd 触媒による芳香族ハロゲン化物の加水素分解

#### 5 自己評価:

金やシリコンなどの平滑な固体表面に遷移金属錯体を組織化し、いくつかの化学反応に対し、その触媒活性が均一系触媒と比較して著しく向上することを示した。今後は、なぜ高活性が得られたか、表面にどのような反応場が形成されるのかを明らかにする必要がある。また、活性を向上させるだけではなく、この触媒を用いなければ起こらない新反応を開発するという課題も残された。当初の目標として、表面構造の特性を活かして、異種作用点を持つ多成分系触媒表面を開発し、酸—塩基協同作用や分子認識などの機能を持つ高活性高選択的触媒を開発する

ことも掲げたが、これを試みる段階まで到達することはできなかった。

なお本研究の鍵化合物として新規ホスフィン配位子 SMAP を設計したが、その合成法を確立するための研究が難航し、本格的な研究の展開がやや遅れる結果となった。しかし、合成した **SMAP** 配位子は、金表面における原子レベルの精密組織化が実現するなど、設計どおりの機能を発揮し、研究期間終盤での本研究の大きな発展につながっている。

#### 6 研究総括の見解:

新しい立体的に小さく、反応性官能基を持つリン配位子を合成した。この配位子を金表面やシリカゲル表面に規則正しく配列することに成功した。こうして作った修飾触媒は、いくつかの反応で従来より高い活性を示した。触媒固定化と高活性化に新しい道を示したものとして、将来が大いに期待される研究である。

#### 7 主な論文等:

##### 論文(原著論文)発表

- (1) A. Ochida, K. Hara, H. Ito, M. Sawamura, Nonvolatile Me<sub>3</sub>P-like *P*-Donor Ligand: Synthesis and Properties of 4-Phenyl-1-phospha-4-silabicyclo[2.2.2]octane, *Org. Lett.*, **5**, 2671–2674 (2003).
- (2) H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, Versatile Dehydrogenative Alcohol Silylation Catalyzed by Cu(I)-Phosphine Complex, *Org. Lett.*, **7**, 1869–1871 (2005).
- (3) H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura, Gold(I)-Phosphine Catalyst for the Highly Chemoselective Dehydrogenative Silylation of Alcohols, *Org. Lett.*, **7**, 3001–3004 (2005).
- (4) H. Ito, C. Kawakami, M. Sawamura, Copper-Catalyzed  $\gamma$ -Selective and Stereospecific Substitution Reaction of Allylic Carbonates with Diboron: Efficient Route to Chiral Allylboron Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16034–16035 (2005).
- (5) K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, Strong Counteranion Effects on the Catalytic Activity of Cationic Silicon Lewis Acids in Mukaiyama Aldol and Diels–Alder Reactions, *Org. Lett.*, **7**, 5621–5623 (2005).
- (6) A. Ochida, S. Ito, T. Miyahara, H. Ito, M. Sawamura, Electronically Tunable Compact Trialkylphosphines: SMAPs Bridged Bicyclic Phosphines, *Chem. Lett.*, **35**, 294–295 (2006).

##### 特許出願

- (1) 発明者: 澤村正也、伊藤 肇、原 賢二、落田温子  
発明の名称: 新規なトリアルキルホスフィン誘導体  
出願人: 独立行政法人 科学技術振興機構  
出願日: 平成15年2月28日
- (2) 発明者: 澤村正也、原 賢二、田山 忍  
発明の名称: シリコン担体の表面に金属錯体を固定化した触媒を使用する有機化合物の製造法  
出願人: 独立行政法人 科学技術振興機構  
出願日: 平成16年3月9日
- (3) 発明者: 澤村正也、伊藤 肇  
発明の名称: 水酸基のシリル化方法  
出願人: 独立行政法人 科学技術振興機構  
出願日: 平成16年3月9日