

学 位 論 文 題 名

Development of Molecular Catalysts with
Unique Spatial Environment

(特徴的な空間的広がりを持つ分子触媒の開発とその機能に関する研究)

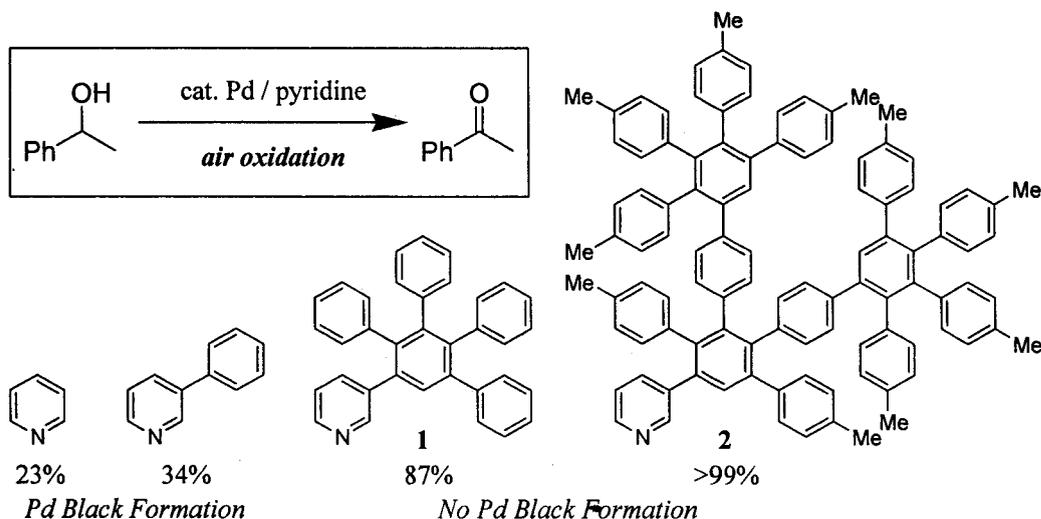
学位論文内容の要旨

社会の持続可能な発展に向けて有効な均一系触媒を開発することは、現代化学の最優先課題の一つである。今までに触媒中心近傍の置換基を最適化することによって、多くの優れた触媒が開発されてきた。これに対し近年、触媒中心近傍に置換基を配置するのではなく近傍から離れた位置に置換基を配置することによって新しい触媒機能を創出しようという試みが行われている。例えば dendrimer、clicks arene 等の超分子化合物を導入した錯体触媒である。これら化合物によって作り出される特徴的な空間に対する興味が高まっている。申請者は、dendrimer の基本骨格として材料科学の分野で注目されている tetraphenylbenzene 環が触媒反応において未だ活用されていないことに着目し、この基本骨格を導入した新規配位子の合成とその触媒的応用を立案し本研究に着手した。結果、tetraphenylbenzene 環が触媒反応において有効に機能する現象を初めて見出した。

1. アルコールの空気酸化反応において tetraphenylbenzene 環が発揮するパラジウム黒析出抑制効果

tetraphenylbenzene 環及びその高世代 dendrimer を pirazine に導入した **1** 及び **2** を新規に合成した。この **1** 及び **2** がパラジウム触媒によるアルコールの空気酸化反応においてパラジウム黒の析出を抑えることを見出し、均一系パラジウム触媒としては最高の触媒回転数 1480 回を記録した。例として 1-phenylethanol を基質に用いパラジウムと pirazine 配位子からなる錯体触媒を基質の 1000 分の 1 当量用いた場合の結果を Scheme 1 に示す。pirazine や 3-phenylpirazine を用いると 6 時間以内にパラジウム黒が析出して本反応は停止し、34% 以下の収率に終わる。これに対し **1** 及び **2** を用いた場合、反応は 72 時間後もパラジウム黒が析出することなく進行しそれぞれ 87%、99% 以上の収率に達した。配位子 **1** や **2** によって触媒寿命が延長される効果は 2-octanol を含むその他の基質でも認められた。

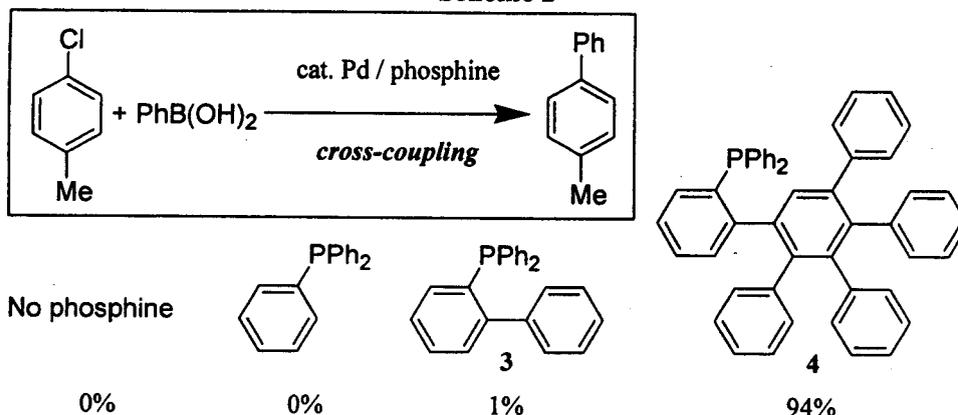
Scheme 1



2. アリール塩化物を使う鈴木-宮浦反応においてテトラフェニルベンゼン環が発揮する反応促進効果

テトラフェニルベンゼン環をトリフェニルホスフィンに導入した配位子 **4** を新規に合成した。この **4** がアリール塩化物を用いる鈴木-宮浦反応において高い触媒活性を示すことが見出された (Scheme 2)。例えば 4-クロロトルエンとフェニルボウ酸のカップリング反応において、トリフェニルホスフィンや配位子 **3** を用いても本反応系はほとんど活性化されない。これに対して **4** を用いた場合、94%もの収率で本反応系が活性化された。この反応促進効果は立体的及び電子的要請の厳しい様々なアリール塩化物を基質とした場合でも認められた。

Scheme 2

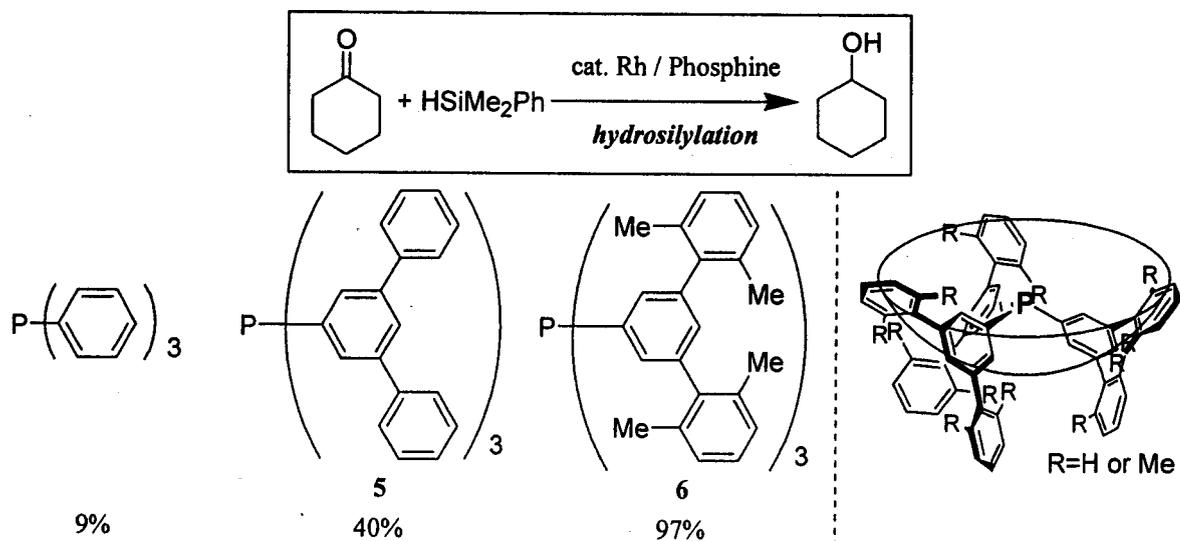


3. ロジウム触媒によるヒドロシリル化反応において半球型リン配位子が示す反応加速効果及び触媒中心への配位数制御能

テトラフェニルベンゼン環と構造的によく似たターフェニル基を有する半球型リン配位子 **6** がロジウム触媒によるヒドロシリル化反応を加速する機能を持つことを見出した (Scheme 3)。例えばロジウム触媒を使ってシクロヘキサノンを経ヒドロシリル化する反応において、**6** を用いた場合は3時間後97%収率で反応が進行した。これに対して **5** 及びトリフェニルホスフィンを用いた場合、本反応は3時間

で40%及び9%収率しか進行しない。NMR 実験やX線構造解析の結果から、この加速効果は6が反応系中でロジウムに対して一つしか配位しないことに起因するものであることが強く示唆された。

Scheme 3



学位論文審査の要旨

主 査 教 授 辻 康 之
副 査 教 授 宮 下 正 昭
副 査 教 授 澤 村 正 也
副 査 教 授 鈴 木 孝 紀
副 査 助 教 授 徳 永 信

学 位 論 文 題 名

Development of Molecular Catalysts with Unique Spatial Environment

(特徴的な空間的広がりをもつ分子触媒の開発とその機能に関する研究)

従来の分子触媒は触媒中心金属から数オングストロームの範囲内にある部分の構造修飾を行っている場合がほとんどである。申請者は触媒中心から数ナノメートルにおよぶ空間に対して、特徴的な広がりをもつ新規分子触媒の設計および合成を行った。そして、以下に示す3つの新規に得られた分子触媒系に対して、その触媒機能を検討した。1) ナノサイズ半球型ホスフィン-ロジウム触媒を用いるケトンのヒドロシリル化反応。2) トリフェニルホスフィンのひとつのフェニル基のオルト位に2,3,4,5-テトラフェニルフェニルを有するホスフィンとパラジウム触媒を用いるクロロベンゼンの交差カップリング反応。3) 3位に2,3,4,5-テトラフェニルフェニルを有するピリジン配位子-パラジウム触媒を用いるアルコールの空気酸化反応。

これらすべての分子触媒系において、申請者は、触媒中心周辺の空間を規制し、極めてユニークな触媒環境を構築することに成功した。その結果、1) においては、反応速度の加速効果、2) では不活性な反応基質の効率的な利用、さらに3) においては、触媒中心の会合ならびに中心金属黒の析出を抑制することに成功した。これらの成果は、分子触媒固有の問題点を解決する極めて画期的なものである。

よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。