

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550183

研究課題名(和文) リサイクル可能な新規均一系金属錯体触媒の開発

研究課題名(英文) Development of novel recyclable homogeneous metal complex catalysts

研究代表者

藤田 賢一 (Fujita, Ken-ichi)

独立行政法人産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター・主任研究員

研究者番号：10242934

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、コア部中心に三級窒素を有する dendrimer 支持体を基に dendrimer 固定化酸化オスmium 触媒を合成し、これを用いてオレフィンのジヒドロキシル化反応を行い、新規均一系酸化オスmium 触媒の有効性を明らかにした。このものを用いた場合、コア部中心に三級窒素を持たない触媒を用いた場合よりも、ジヒドロキシル化反応におけるオスmium の溶出が抑えられ、また、反応終了後は再沈殿により触媒は回収され、再利用も可能であった。

研究成果の概要(英文)：OsO<sub>4</sub> immobilized on a poly(benzyl ether) dendrimer with a tertiary nitrogen at its core position efficiently catalyzed the homogeneous dihydroxylation of olefins with a low level of osmium leaching. The dendritic osmium catalyst could be applied to the wide range of olefins. Furthermore, the dendritic osmium catalyst was recovered by reprecipitation and then reused up to five times. Also, in the case of the recycling of the dendritic osmium catalyst, the dihydroxylation proceeded smoothly with low levels of osmium leaching.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学 環境関連化学

キーワード： dendrimer オスmium ジヒドロキシル化反応

### 1. 研究開始当初の背景

デンドリマー固定化触媒として知られる Fan らによって報告されている固定化酸化オスmium触媒は、不均一系の固相固定化触媒とは異なり、有機溶媒に溶解する。さらに反応終了後は抽出により、触媒層と生成物層を分離できるため、触媒のリサイクルが可能である。しかし、この触媒を用いたオレフィンのジヒドロキシル化反応における触媒活性は高くなく、均一系触媒でありながら固相固定化触媒とあまり変わらない。

最近当研究室では、酸化オスmiumをデンドリマーに固定化することにより、有機溶媒に溶解可能な均一系の固定化酸化オスmium触媒を開発し報告している。この触媒を 1 mol% 用いたジヒドロキシル化反応では、30 分で高収率のジオール体が得られ、またデンドリマーの世代伸長に伴い、反応中におけるオスmium種の溶出がいくらか抑制される。さらに第三世代のデンドリマー固定化触媒を用いた場合、再沈殿により触媒を回収でき、再利用も可能であることが明らかになっているが、ジヒドロキシル化反応中のオスmiumの溶出率の抑止が希求される。

### 2. 研究の目的

本研究では、オレフィンのジヒドロキシル化反応においてオスmium金属の溶出をさらに抑えることを目的に、デンドリマーコア部の中心に配位性の置換基を導入したデンドリマー固定化酸化オスmium錯体を新規に合成した。また、本錯体を触媒として用い、ジヒドロキシル化反応の触媒反応中のオスmiumの溶出率や触媒活性、触媒の再利用等について検討、検証した。

### 3. 研究の方法

当研究室では最近、酸化オスmium触媒をデンドリマーコア部に固定化したデンドリマー固定化酸化オスmium錯体 **1** を開発している (Figure 1)。錯体 **1** の前駆体にはデンドリマー固定化ビス (四級アンモニウム塩) を用いており、イオン交換によりオスmium酸イオンの二座固定化が可能となる。

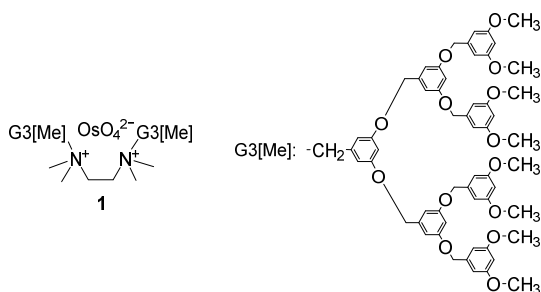


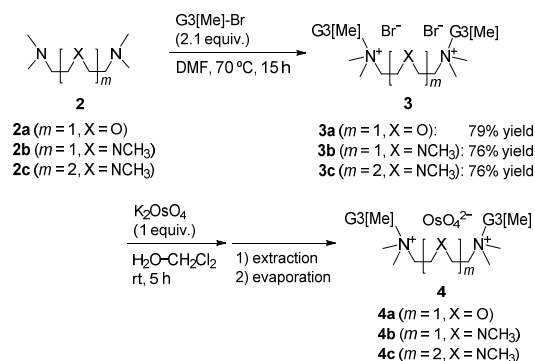
Figure 1. Dendritic OsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Core Catalyst 1.

本研究では Table 1 に示すように錯体を合成するに当たり、まず原料として、コアユニット中心部に配位性の置換基を有するジアミン **2a**、トリアミン **2b**、テトラミン **2c**

それぞれと、ポリベンジルエーテル型のデンドロン骨格を有する G3[Me]-Br とを反応させることにより、一段階でビス (四級アンモニウム塩) **3** を新規に合成した。単離精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより行った。

次に、**3** を水-ジクロロメタン混合溶媒中で 5 時間攪拌し、イオン交換により OsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> をデンドリマーのコア部に固定化し、新規デンドリマー固定化酸化オスmium錯体 **4** を調製した。**4** のオスmiumの含有量は、蛍光 X 線分析 (XRF) により定量した。本研究では、**4** を用い、オレフィンのジヒドロキシル化反応中にオスmiumの溶出率の抑止について検証した。

Table 1. Preparation of OsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Core Dendrimers **4**.



Entry	Catalyst	Os content <sup>a</sup> of <b>4</b> (mmol/g)	
		Found	Calcd <sup>b</sup>
1	<b>4a</b>	0.14	0.43
2	<b>4b</b>	0.09	0.42
3	<b>4c</b>	0.11	0.41

<sup>a</sup> Determined by XRF. <sup>b</sup> Os content of an ideal catalytic composition containing a bis(ammonium cation) and an osmate ion in 1:1 molar ratio, as shown in **4**.

### 4. 研究成果

#### (1) デンドリマーコア部の検討

前項で合成したデンドリマー固定化酸化オスmium錯体 **4** を触媒として用い、*trans*- $\beta$ -メチルスチレンのジヒドロキシル化反応を行い、それぞれの触媒の反応性や、触媒反応中のオスmiumの溶出率について検証した (Table 2)。 *trans*- $\beta$ -メチルスチレンに対し、1 mol% のデンドリマー固定化酸化オスmium触媒 **4** 存在下、再酸化剤として NMO 1.3 当量を用いてアセトニトリル : 水 (4:1, v/v) 混合溶媒中室温で反応を行った。反応終了後は反応溶液を濃縮し、この濃縮液を水中に滴下し触媒を沈殿させ、遠心分離により触媒 **4** を除いた溶液部分からジオール体の収率およびオスmiumの溶出率を算出した。

その結果、コア部の中心に酸素原子を有するデンドリマー固定化酸化オスmium触媒 **4a** を用いた場合、配位性の置換基を有しないデンドリマー固定化触媒 **1** を用いた場合と同様の反応性およびオスmiumの溶出率を示した (Entries 1 and 2)。一方、コア部の中心に三級窒素を有する触媒 **4b** を用いた場

合、触媒 **1** および **4a** を用いた場合と同様に 30 分で反応は終了し、かつオスミウムの溶出率は抑制された (Entry 3)。これは、分子内三級窒素のオスミウムへの配位により、触媒反応中のオスミウムの溶出が抑制されたためと思われる。また、コア部の中心に三級窒素を二つ有する dendritic 固定化触媒 **4c** を用いてジヒドロキシル化反応を試みたが、この場合 24 時間反応を行っても、目的生成物であるジオール体は殆ど得られなかった (Entry 4)。この結果を受け、触媒 **1** を用い、三級窒素を一分子中に二つ有する *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) を 1 mol% 加えて反応を試みたところ、24 時間反応を行っても、ジヒドロキシル化反応は全く進行しなかった (Entry 5)。また、窒素原子を一分子中に一つ有するトリエチルアミンを 2 mol% 添加して反応を試みたところ、反応は円滑に進行した (Entry 6)。以上より、同一分子内に三級窒素を二つ有するアミンは、酸化オスミウムによるオレフィンのジヒドロキシル化反応を阻害する傾向があると考えられる。このことが、触媒 **4c** を用いた場合にジヒドロキシル化反応が進行しなかった原因と思われる。

Table 2. Dihydroxylation of *trans*- $\beta$ -Methylstyrene Catalyzed by **1** or **4**.<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	<i>m</i>	X	Time (h)	Yield (%) <sup>b</sup>	Os leaching (%) <sup>c</sup>
1	<b>1</b>	0	-	0.5	93	2.2
2	<b>4a</b>	1	O	0.5	92	2.4
3	<b>4b</b>	1	NMe	0.5	92	1.4
4	<b>4c</b>	2	NMe	24	<1	-
5 <sup>d</sup>	<b>1</b>	0	-	24	<1	-
6 <sup>e</sup>	<b>1</b>	0	-	0.5	92	-

<sup>a</sup> Reaction conditions: **1** or **4** (1 mol%), olefin (1 mmol), NMO (1.3 mmol), CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O (4:1, v/v, 0.25 M based on olefin), carried out at room temperature for indicated time. <sup>b</sup> Determined by integrations of <sup>1</sup>H NMR absorptions referring to an internal standard. <sup>c</sup> Determined by ICP-AES. <sup>d</sup> TMEDA (1 mol%) was added. <sup>e</sup> Et<sub>3</sub>N (2 mol%) was added.

## (2) 基質適用範囲の検討

ジヒドロキシル化反応中のオスミウムの溶出率が最も小さい触媒である、 dendritic コア部の中心に三級窒素を一つ有する **4b** を用いて、種々のオレフィンのジヒドロキシル化反応を行った (Table 3)。

その結果、スチレン類縁体 (Entries 1-6)、鎖状オレフィン (Entries 7-11) および環状オレフィン (Entries 12-13) といったいずれのオレフィンの場合でも、対応するジオール体が収率よく得られ、またこれまでに報告された不均一系酸化オスミウム触媒と比較して反応が速いことがわかった。また、電子求引基を有するオレフィン (Entry 5) や内部オレフィン (Entry 11) といった比較的反応性の低いオレフィンを用いた場合でも、反

応時間を延ばすことで、収率よく対応するジオール体が得られた。

Table 3. Dihydroxylation of Various Olefins Catalyzed by **4b**.<sup>a</sup>

Entry	Olefin	Time (h)	Yield (%) <sup>b</sup>	Entry	Olefin	Time (h)	Yield (%) <sup>b</sup>
1	Ph-CH=CH-CH <sub>3</sub>	0.5	91	8	Ph-O-CH=CH <sub>2</sub>	2	85
2	Ph-CH=CH <sub>2</sub>	0.5	92	9	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	3	92
3	Ph-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	1	95	10	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	3	97
4	Ph-C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>3</sub>	1	84	11	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH=CH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	7	88
5	Ph-CH=CH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8	86	12	Cyclohexene	1	87
6	Ph-Cyclohexene	1	96	13	Indane	1	85
7	Ph-CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1	95				

## (3) 触媒のリサイクル

次に dendritic コア部の中心に三級窒素を一つ有する触媒 **4b** を用いた *trans*- $\beta$ -メチルスチレンのジヒドロキシル化反応における触媒のリサイクルを試みた (Table 4)。触媒のリサイクル方法は、以下の通りである。反応終了後に反応液を濃縮し、その濃縮液を水中に滴下し、遠心分離により沈殿した触媒を回収し、再利用した。その結果、1 回目から 6 回目まで収率よく対応するジオール体を得ることができた。また、オスミウムの溶出率は、触媒をリサイクルしていくにつれ、抑制されていく傾向が見られた。このように円滑な触媒のリサイクルが達成されたのは、酸化オスミウム触媒を dendritic コア部に固定化したことに加え、 dendritic コア部の中心に存在する三級窒素がオスミウムに配位することにより、オスミウムの溶出が抑えられ、触媒の活性低下が抑制されたためと考えられる。

Table 4. Catalyst Recycling in Dihydroxylation by Use of **4b**.<sup>a</sup>

	First	Second	Third	Fourth	Fifth	Sixth
Yield (%) <sup>b</sup>	92	98	99	96	93	99
Time (h)	0.5	0.5	1	2	3	4
Os leaching (%) <sup>c</sup>	1.4	1.3	0.9	0.7	0.7	0.4

<sup>a</sup> The reaction conditions were the same as in Table 2. <sup>b</sup> Determined by integrations of <sup>1</sup>H NMR absorptions referring to an internal standard.

<sup>c</sup> Determined by ICP-AES.

#### (4) 不斉ジヒドロキシル化反応

さらに、 dendritic 固定化酸化オスミウム触媒 **4b** と光学活性配位子として (DHQ)<sub>2</sub>PHAL をそれぞれ 1 mol% 用い *trans*-β-メチルスチレンの不斉ジヒドロキシル化反応を試みた (Table 5)。反応終了後再沈殿により、触媒 **4b** と光学活性配位子 (DHQ)<sub>2</sub>PHAL 両者を回収でき、光学活性配位子を再び添加することなく繰り返し不斉ジヒドロキシル化反応を行うことができた。その結果、1 回目から 5 回目まで不斉収率に若干の低下は見られたものの、反応は円滑に進行することがわかった。

Table 5. Catalyst Recycling in Asymmetric Dihydroxylations by Use of **4b**.<sup>a</sup>

	First	Second	Third	Fourth	Fifth
Yield (%) <sup>b</sup>	85	93	91	88	91
Time (h)	0.5	0.5	1	2	3
ee (%) <sup>c</sup>	88	79	83	79	81

<sup>a</sup> Reaction conditions: **4b** (0.01 mmol), olefin (1 mmol), NMO (1.3 mmol), (DHQ)<sub>2</sub>PHAL (0.01 mmol), CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O (4:1, v/v, 0.25 M based on olefin), carried out at room temperature for indicated time. <sup>b</sup> Isolated yield. <sup>c</sup> Determined by HPLC.

以上 dendritic 固定化酸化オスミウム錯体を触媒として用いたオレフィンのジヒドロキシル化反応では、均一系触媒でありながら、再沈殿により dendritic 固定化触媒の回収、再利用ができ、また不斉反応にも適用することができた。さらに、 dendritic コア部の中心に、オスミウムに配位可能な三級窒素を導入することにより、触媒の活性を低下させることなく、ジヒドロキシル化反応におけるオスミウムの溶出を抑えることができた。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

K. Fujita,\* K. Inoue, T. Tsuchimoto, H. Yasuda, "Homogeneous Dihydroxylation of Olefins Catalyzed by OsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Immobilized on a Dendritic Backbone with a Tertiary Nitrogen at its Core Position" *Chem. Pharm. Bull.* **2012**, *60*, 1594–1598.  
<http://dx.doi.org/10.1248/cpb.c12-00682>

〔学会発表〕(計 1 件)

藤田賢一・井上賢亮・土本晃久・安田弘之 “ dendritic 固定型オスミウム触媒を用いたオレフィンのジヒドロキシル化反応 ” 日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日 (横浜)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

〔その他〕  
 ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 賢一 (FUJITA, Ken-ichi)  
 独立行政法人産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター・主任研究員  
 研究者番号：10242934

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：