

論文の内容の要旨

論文題目

Advanced Catalyst Design by Metal-Complex Attachment and Molecular Imprinting at Surfaces
(金属錯体固定化とモレキュラーインプリンティングによる触媒表面設計)

氏名 唯 美津木

1. 緒言

有用物質の効率的合成には触媒が多用され、高活性、高選択性を持つ触媒設計は重要課題の一つである。効率的な触媒作用には、高活性、高選択性、安定性が必要であるが、これらの特性を兼ね備えた活性構造の設計は依然として難しい。特に、工業的な化学プロセスに必須である不均一系触媒では、目的分子に応じた形状選択性、位置選択性、不斉選択性などの立体形状選択性を制御するための一般的調製法がない。私は、構造の規定された金属錯体を触媒前駆体として用い、表面固定化と Molecular Imprinting を組み合わせた新規触媒設計法を提案し、立体形状選択的、不斉選択的な新規触媒表面の分子レベル設計を行った。具体的には、Pd, Rh, V 錯体を用い、アルケンヒドロアミネーション、アルケン水素化反応、2-ナフトール不斉カップリングに高活性を持つ新規固定化金属錯体を設計し、その触媒特性を検討した。固定化 Rh 錯体の Molecular Imprinting 触媒設計では、Rh ダイマー、Rh モノマーを表面に選択的に作り分け、 $P(OCH_3)_3$ 配位子を鑄型とした表面 Molecular Imprinting 触媒を調製し、アルケン水素化反応の形状選択性を制御することに成功した。また、Schiff 塩基-V 錯体を SiO_2 に固定化すると、表面上で V 錯体の不斉自己二量化が誘起され、2-ナフトールカップリングに 90% の高い不斉選択性を有する新規不斉会合体が形成されることを見出した。

2. 実験

前駆体錯体を表面酸化物に固定化・配位子変換を行い、固定化 Pd モノマー、Rh モノマー、Rh ダイマー、V ダイマー触媒を調製した。調製した触媒は、FT-IR, NMR, UV/VIS, XRF, XPS, ESR, ICP, BET, GC, 水素吸着, XAFS により構造解析を行った。アルケンのヒドロアミネーション反応、アルケン水素化反応、2-ナフトールカップリング反応を行い、GC, HPLC で生成物を分析した。

3. 結果と考察

3.1 アルケンヒドロアミネーション活性を有する固定化 Pd 錯体の調製

ヒドロアミネーションは、C-C 結合の生成による有用な新規アミン合成法であるが、アルケンに比べて活性化が難しく、アルケンのヒドロアミネーション活性を有する不均一系触媒はなかった。私は、メチル基を有する Pd-N, Pd-P 単核錯体を合成し、SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ 表面に Pd 錯体を定量的に固定化することに成功した。XRF, GC, XPS, XAFS を用い、固定化 Pd 錯体が Cl 一つを配位し、二つの N/P 配位子を配位した単核構造であることを明らかにした。

3-アミノ-プロパノールビニルエーテルのヒドロアミネーションでは、前駆体 Pd 単核錯体は不活性であったが、表面固定化により高活性が発現し、再利用可能な優れた触媒特性を示した。

3.2 アルケン水素化活性 Molecular Imprinting Rh-P モノマー触媒の設計

生体酵素システムは、反応分子を認識して高効率的に触媒反応を進めているが、反応条件や使用雰囲気により制約が多く、様々な合成反応に直接適用することは困難である。私は、生体酵素触媒のような分子認識能と高活性を同時に発現可能な触媒システムの人工合成を目的として、表面の固定化錯体触媒の配位子を鑄型分子とした表面 Molecular Imprinting 法を初めて提案した。

Rh(P(OCH₃)₃)₃Cl を合成し、SiO₂ 固定化 Rh モノマーを調製した(図 1(A))。この表面に Si(OCH₃)₄ を積層・加水分解させ、表面 SiO₂ マトリクスを作成した。最後に加熱排気により、固定化 Rh 錯体から鑄型 P(OCH₃)₃ を一つ脱離させ、配位不飽和活性 Rh とその近傍の鑄型分子形状の反応空間 cavity を作成した(B)。

(A), (B)を用い、形状の異なる 8 種のアルケンの水素化特性を検討した。Rh(P(OCH₃)₃)₃Cl は活性を示さなかったが、(A)は活性を示し、配位不飽和種(B)は更に 11 倍高活性であった。各基質についての(A), (B)の触媒活性比は、アルケンのサイズ、形状に応じて大きな差があり、顕著な選択性が発現していることがわかった。鑄型分子 P(OCH₃)₃ は、3-エチル-2-ペンテンの半水素化種と同型であり、これよりも大きな分子では Imprinting による活性増加割合が低かった。2-ヘキセン、4-メチル-2-ヘキセンの活性増加度の違いから、(B)が、アルケン水素化反応に対しメチル基一つを識別できる高い形状選択性を有することを明らかにした。

3.3 Molecular Imprinting Rh ダイマー触媒の設計と形状選択的水素化反応制御

Rh₂Cl₂(CO)₄ を SiO₂ に固定化し、P(OCH₃)₃(鑄型分子)を配位させ、表面

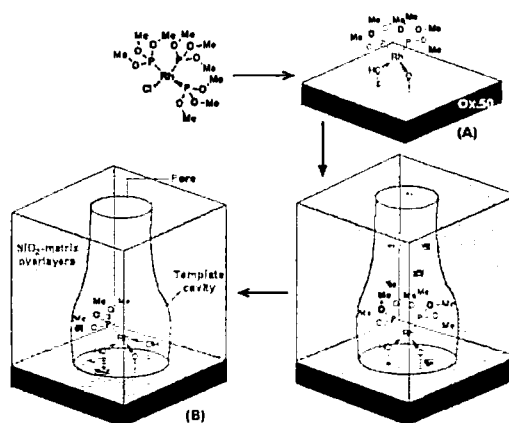


図 1 Molecular Imprinting Rh-P モノマー触媒の設計と構造。

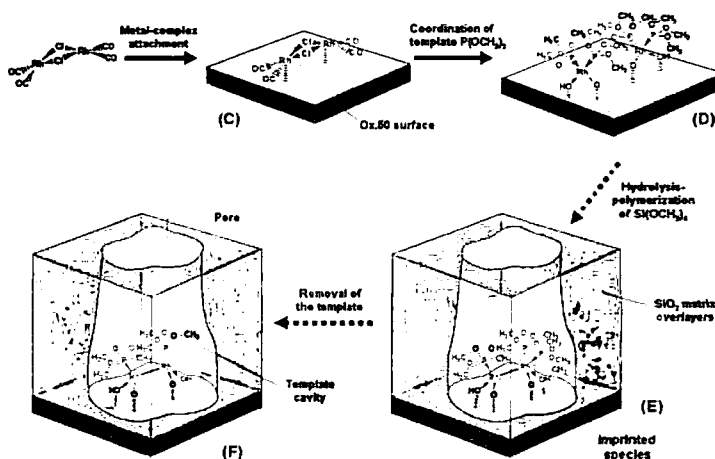


図 2 Molecular Imprinting Rh ダイマー触媒の調製。

Molecular Imprinting を行い、Imprinting Rh ダイマー触媒(F)を設計した(図 2)。前駆体は、ダイマーのまま表面に固定化されることを FT-IR により明らかにした。表面 SiO₂ マトリクスを形成させ、363 K での加熱排気により鋳型配位子を脱離させると、0.268 nm に Rh-Rh 結合を有する配位不飽和 Rh ダイマー(F)が形成された。(D)から(F)への構造変化過程を DFT により検討し、SiO₂ マトリクス形成過程において、P(OCH₃)₃ 間の立体反発が増加して一つの P(OCH₃)₃ が脱離した中間体構造(E)が存在し、この構造が Imprint されたことを明らかにした。

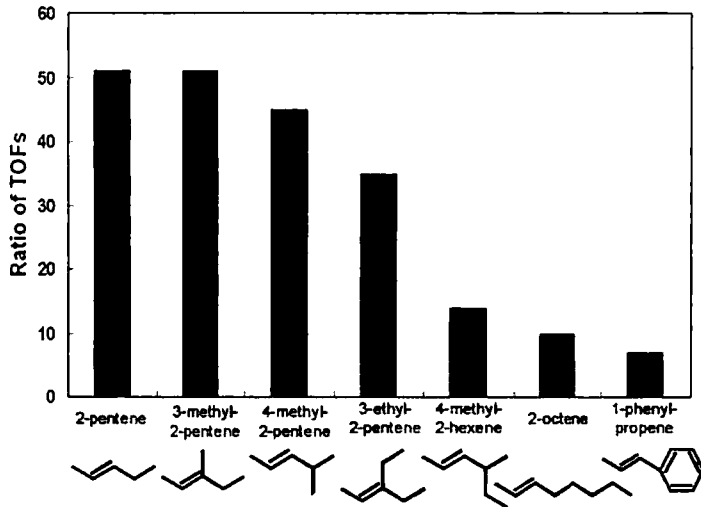


図 3 Imprinting 触媒(F)と固定化触媒(D)の触媒活性比。

の低下に加えて、反応の活性化エネルギーが 10 kJmol⁻¹ に低下し、活性化エントロピーも大きく低下した。鋳型分子と形状の異なる基質の律速段階を変化させる程、Rh への基質配位が制限されていることが示唆された。金属錯体の配位の方向性、鋳型形状の cavity、SiO₂ マトリクス内壁により、アルケンの Rh への配位が立体選択的に制限され、表面で高い形状選択性が発現したものと考えられる。

3.4 アミンを鋳型分子とした Molecular Imprinting Rh モノマー触媒の設計

異なる形状の基質に多用できる触媒調製法の確立のために、様々な形状の分子が入手可能であるアミンを鋳型分子とした Molecular Imprinting 触媒を設計した(図 4)。Rh(C₃H₅)₃ から SiO₂ 固定化 Rh(C₃H₅) を作成し、鋳型分子 α-メチルベンジルアミンを配位させた (I)。表面 SiO₂ マトリクスを形成と鋳型分子の脱離を行い、(K)を得た。

α-メチルスチレン水素化反応では、配位不飽和 (K) のみが高活性を示した。形状の異なるアミンを反応阻害剤として添加すると、アミン形状に応じた反応阻害効果が見られ、Imprinting サイトがメチル基一つの有無、フェニル基の位置の違いを認識できることを明らかにした。

3.5 Schiff 塩基-V 錯体の SiO₂ 表面での不斉自己組織化と 2-ナフトール不斉カップリング反応

図 3 の 7 種のアルケンの水素化反応を行ったところ、顕著な形状選択性が得られた。(F) の水素化活性は、(D) に比べて 51 倍も高く、Rh ダイマー(F) は非常に高活性であった。また、再利用でも触媒活性は低下せず、配位不飽和にも関わらず、安定な活性種であることがわかった。半水素化状態が P(OCH₃)₃ と同型である 3-エチル-2-ペンテンを境として、(F)/(D) の触媒活性比は大きく異なっており、(F) が鋳型形状の反応空間を有していることがわかった。官能基を持たないアルケンのメチル基一つの有無及びエチル基の位置を識別できた。鋳型分子と形状の異なるアルケンでは、活性増加度

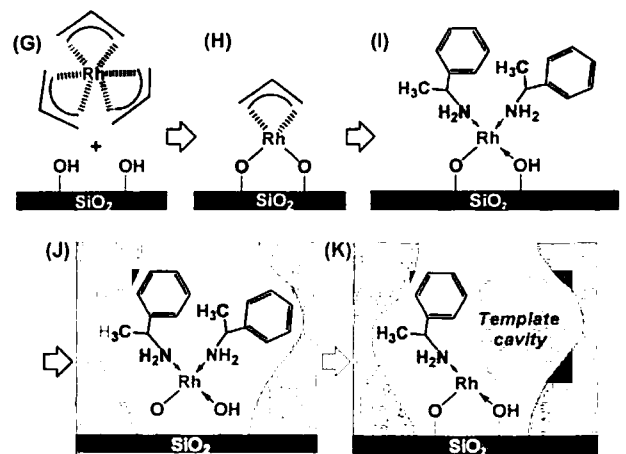


図 4 Molecular Imprinting Rh-N モノマーの調製。

BINOL は不斉合成に汎用される配位子であり、2-ナフトールの酸化的カップリングによって合成される。私は、不斉 Schiff 塩基-V 単核錯体を SiO₂ に固定化すると、Si-OH と V 錯体の反応により、表面で V 錯体の不斉自己組織化が誘起され、BINOL 生成に高活性を有する不斉 V ダイマーが形成されることを見出した。前駆体は触媒活性を示さないが、固定化錯体は転化率 96%、選択性 100% で BINOL を生成した。表面被覆率が最大となるよう V 錯体を固定化すると、飛躍的な不斉選択性の向上が見られ、90 ee% の不斉選択性を得ることに成功した。

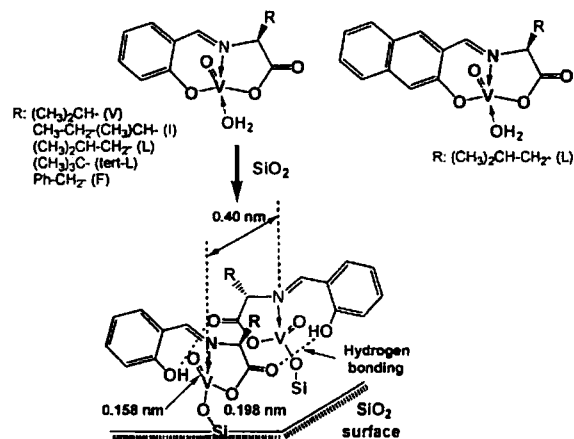


図 5. V 錯体の表面不斉自己二量化。

4. 結論

金属錯体の固定化法、固定化金属錯体の配位子を鑄型分子とした Molecular Imprinting を利用し、高活性、安定性、形状選択性や不斉選択性を有する新規触媒を設計した。固定化触媒の構造、触媒活性構造を明らかにした。また、SiO₂ 表面上での V 錯体の不斉二量化誘起を見出し、形成された新規不斉 V ダイマーが 2-ナフトールの不斉カップリング反応に高い不斉選択性を示すことを見出した。これらの結果は、表面に特異的な高活性構造と高選択的反応場の設計が可能であることを示しており、選択的不均一系触媒の効率設計への新規指針を与えたと考える。