

論文の内容の要旨

論文題目 高分子固定化金属ナノクラスター触媒を用いる酸素酸化反応の開発

氏名 宮村 浩之

近年環境問題、エネルギー問題の深刻化から、合成化学の分野でも持続可能なエネルギー効率、**E factor** に優れた反応系、触媒系の開発が強く求められている。本論文は四章にわたり、新規に設計、開発した高分子固定化貴金属ナノクラスター触媒による様々な酸素酸化反応について述べてきた。本研究によって開発された種々の触媒によって、室温、大気圧条件下酸素を効率的に活性化することができ、簡便な操作のみで回収、再使用可能で、エネルギー効率や **E factor** に優れ、環境負荷も少なく、汎用性のある酸素酸化反応系が実現された。

まず、第一章では、新規に開発した高分子カルセランド型金ナノクラスター触媒によるアルコールのカルボニル化合物への酸素酸化反応をはじめ、種々の酸素酸化反応について論じた。これまで、金ナノクラスターは酸素を吸着活性化することが知られており、種々の酸素酸化反応に応用されてきたが、ほとんどの場合無機担体に担持された金ナノクラスターを用いていた。無機担体への金ナノクラスターの担持には、クラスターの形成、安定化のための安定化剤の必要性、無機担体へのクラスターの移植、安定化剤の除去といった煩雑な作業が必要であり、しばしばその過程におけるクラスターの凝集などによる活性低下も問題となっていた。

一方、筆者は金ナノクラスターとベンゼン環との弱い相互作用に着目し、 AuClPPh_3 から還元的に調製した金ナノクラスターがポリスチレンで安定化されることを初めて明らかにした。また、内部に架橋部位を持つポリスチレンを基盤とした高分子に、還元的に調製した数 nm 台の金ナノクラスターをマイクロカプセル化により直接取り込ませ、続く加熱架橋で、クラスターサイズを維持したまま金ナノクラスターを安定に内包させることに成功した。この新規高分子固定化金ナノクラスター触媒(**PI Au**)は、弱塩基性条件下、室温、大気圧条件下におけるアルコールの酸素酸化反応を円滑に触媒した。反応終了後金属の流出も観測されず、活性を維持したまま回収、再使用可能で、複数回の再利用後も金ナノクラスターのサイズに変化はなかった。これは、ポリスチレンを基盤とした高分子を用い、金ナノクラスターを固定化し触媒として用いた初めての例である(**Figure 1**)。

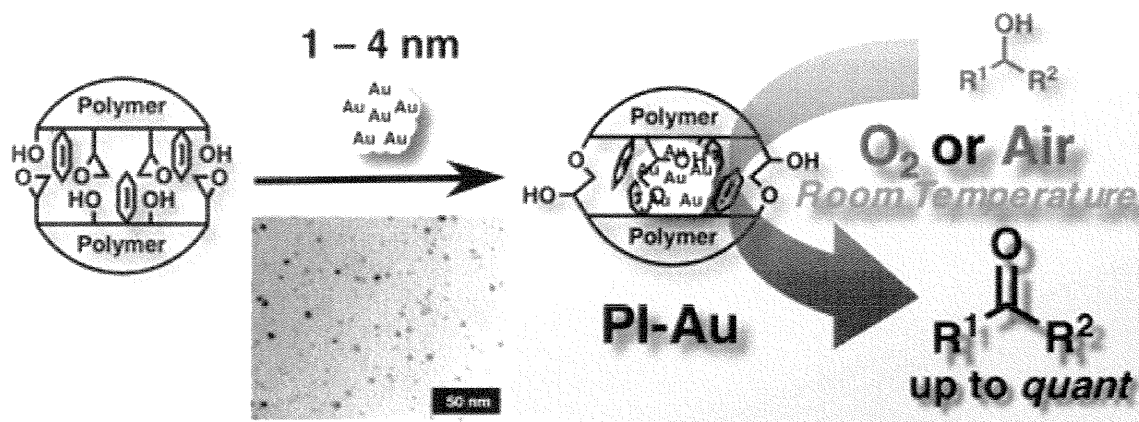
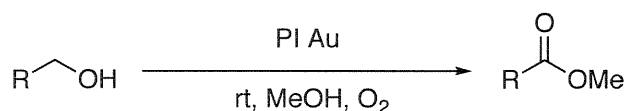


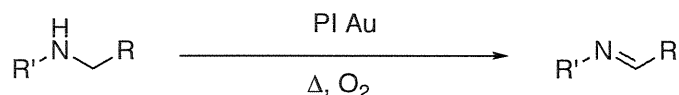
Figure 1

また、PI Au はメタノール中で一級アルコールのメチルエステルへの酸素酸化反応も効率的に触媒し、加温条件下アミンのイミンへの酸素酸化反応にも有効に機能することがわかった (Schemes 1 and 2)。様々な置換基を有するベンジルアミンにおいて、その反応性に違いが生じることから、ベンジル基保護されたアミンの選択的な脱保護にも応用可能であった。

Scheme 1



Scheme 2



一般的に、金ナノクラスターはその粒径が小さいほど活性が高いことが知られており、10 nm を越えるとほとんど活性を示さなくなると言う報告もある。しかしながら、PI Au を用いるアミンの酸化においては金ナノクラスターの粒径が大きくなるほど高い活性を持つことが明らかとなった。このように、金ナノクラスターにおいてその粒径の増大と共に反応性の向上が見られるという例はこれが初めてである。

最近、筆者の所属する研究室において、PI Au の触媒調製の段階で活性炭を添加することで得られる PI/CB-Au が、PI Au に比べ高い活性、広い基質一般性を有することが明らかとなった。その活性向上のメカニズム等は現在解明中ではあるが、このように添加剤等、わずかな調製条件の変更でその活性や選択性を変化させることができるのも PI Au の特徴の一つである。

第二章では、アルコールの酸素酸化反応におけるさらなる E factor の改善、究極的に穏和な反応系の実現のために、クラスターの金属種の二元化を行った。種々、金属種、調製手法の検討を行った結果、金塩、白金塩を同時に還元することで調製したナノクラスターをマイクロカプセル化、加熱架橋することで調製した高分子カルセランド型金/白金ナノクラスター触媒 (PI Pt/Au) が、中性条件下、アルコールの室温酸素酸化反応に最も高い活性を示した (Figure 2)。本触媒は中性で高い活性を示すため、一級アルコールの酸化におけるアルデヒドへの選択性が大幅に向上した。また、触媒は簡便な作業のみで回収、再使用可能で金属の流出も観測されなかった。

また、本反応系では水が必須であるということも明らかとなり、本触媒は室温、空気雰囲気下、完全水中という非常に穏和な条件下でもアルコールの酸素酸化反応に有効に機能した。このような条件下アルコールの酸素酸化反応が進行したのは、これが初めての例であ

る。

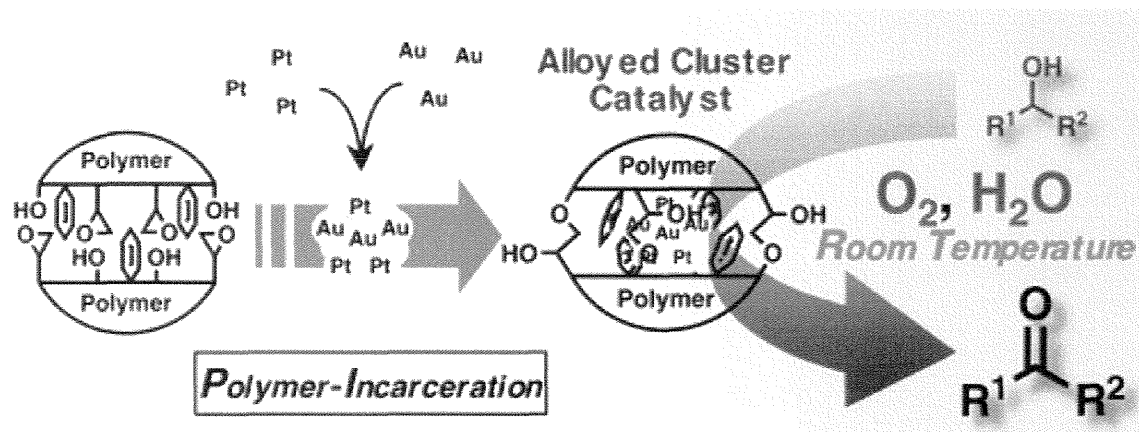


Figure 2

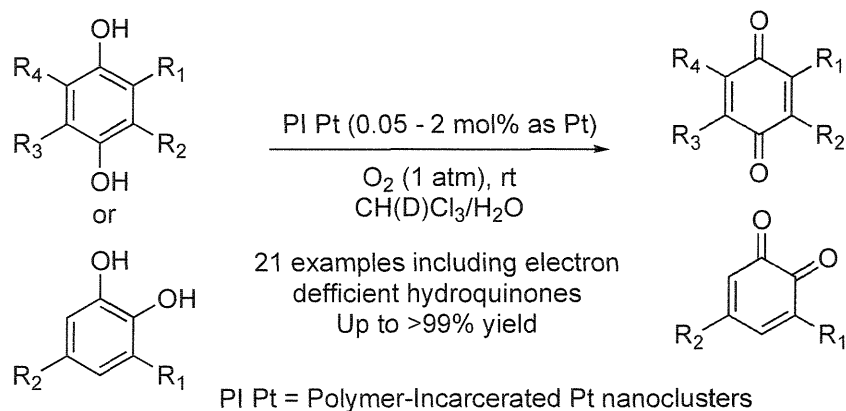
第三章では、高分子固定化金ナノクラスター触媒(PI Au)および白金ナノクラスター触媒(PI Pt)によるヒドロキノン類の酸化反応について論じた。第一章、第二章における金属ナノクラスター触媒によるアルコールの酸素酸化反応の検討から、本反応メカニズムがPP機構、すなわち基質であるアルコール中の二つの水素がプロトンとして溶媒中を、二つの電子が金属クラスター中を酸素に移動しているのではないかと推定した。もし、そのメカニズムが正しいのであれば、ヒドロキノンはより容易にこれらの金属クラスター触媒によって酸化されるのではないかと考え検討を開始した。

PI Au を触媒として用いた際予想通り、中性条件下というアルコールの酸素酸化反応の時と比べ穏和な条件下、電子供与基をもつヒドロキノンが速やかにキノンへ酸化された。アルコールの酸素酸化反応の時と同様、水の存在が触媒の高い反応性には重要であったが、キノンはオリゴマー形成などの副反応を起こしやすいという性質上、高い収率を得るためには溶媒中の水の割合が鍵となった。種々検討の結果、わずかに水を含む有機溶媒がもつとも良好な結果を与えた。

しかし、PI Au は電子吸引基を有するヒドロキノンや、カテコールの酸化においては高い活性を示さず、弱塩基の添加等が必要であった。

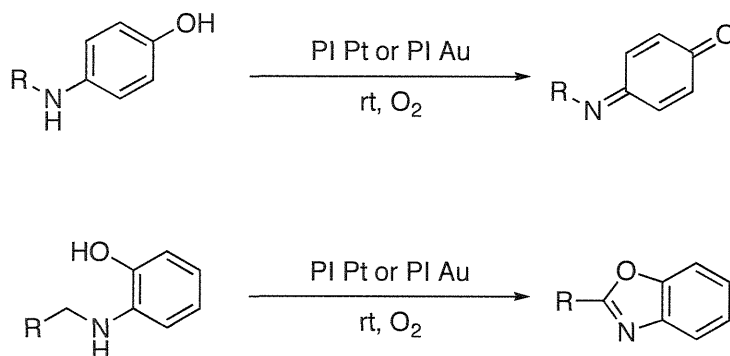
そこで、金属種の検討を行った結果、PI Au と同様の条件下調製した PI Pt が、電子吸引基を有する酸化還元電位の高いヒドロキノンの酸素酸化反応においても非常に高い活性を有することがわかった。PI Pt は極めて広い基質一般性を有し、テトラクロロヒドロキノンをはじめとする種々のヒドロキノン、カテコールが高い収率でキノンに変換された(Scheme 3)。このように、ヒドロキノン類の酸素酸化反応において、電子吸引基を有する酸化還元電位の高い基質において広い基質一般性が観測されたのはこれが初めての例である。

Scheme 3



また、アミノフェノール誘導体を基質として用いた際、*N*-アルキル置換の *p*-アミノフェノールはイミノキノンに、*o*-アミノフェノールはベンゾオキサゾールに変換された(Scheme 4)。イミノキノンはその不安定性から、これまでに合成例の報告は少なく、このように純粋な形でイミノキノンを得ることができたのは非常に珍しいことである。今後、イミノキノンの物性、反応性などの解明、イミノキノンを原料とした合成などさまざまな展開が期待される。

Scheme 4



第四章では、より汎用性の高い酸素酸化反応の開発について論じた。第三章において、高分子固定化白金ナノクラスター触媒を用いることで、穏和な条件下、酸化還元電位の高いヒドロキノンの酸素酸化が実現した。そこで、より強力で汎用される酸化剤である DDQ や *o*-chloranil を反応系中で酸素の酸化力でもって再生できれば、より汎用性の高い酸素酸化反応が実現できる。

まず、酸化耐性に優れた高分子を用いる必要性から、筆者の所属する研究室で開発されたシロキサン結合による架橋構造を有する高分子を担体として用いることとした。本高分子を担体として、マイクロカプセル化、架橋処理を行うことで、還元的に調製した白金ナノクラスターを含有する有機-無機ハイブリッド高分子固定化白金ナノクラスター触媒(HB Pt)を開発した。本触媒は PI Pt 同様電子吸引基を有する酸化還元電位の高いヒドロキノンの酸素酸化反応に有効に機能した。

インドリンのインドールへの酸化反応、ジヒドロピリジンのピリジンへの酸化反応をモデル反応として、HB Pt 触媒、触媒量の *o*-chloranil を用いその酸素酸化反応の検討を行った。その結果、穏和な条件下、高い収率で目的物が得られ、Figure 3 に示すように、三重項の酸素の酸化力を酸化還元電位の高い一重項の酸化剤である *o*-chloranil に受け渡し、その酸化力で種々の酸化反応を行う、酸素を末端酸化剤とした汎用性の高い酸素酸化反応系が実現した。

**Molecular Oxygen: Versatile Oxidant under Ambient Conditions
-Goal of This Project-**

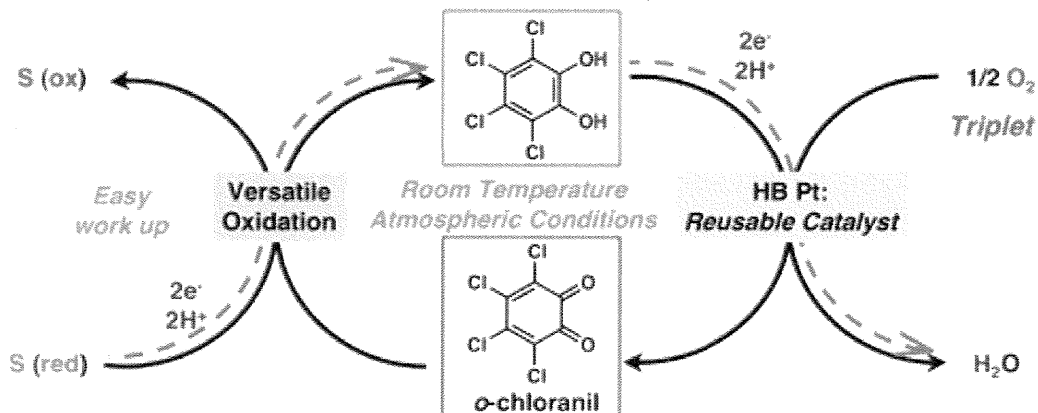


Figure 3

以上のように、筆者は穏和な条件下、いかに酸素を活性化し、その酸化力を有機合成に活用するかについての研究を行ってきた。その背景には、生体内において非常に効率的な酸素酸化反応系、エネルギー獲得系を模倣、もしくは越えるという考えがあり、エネルギー問題、環境問題が深刻化する今日、エネルギー効率、**E factor**に優れ、持続可能な有機合成の実現を目指すということを強く意識して研究を進めてきた。今後、本反応系は有機合成のみならず、天然に豊富に存在する有機物、例えば、グルコース、アミノ酸、セルロースなどの酸化によってエネルギーを生産する系などへの応用も考えられる。

また、本研究によって、種々の金属ナノクラスターの調製法、安定化法、担持法についての数多くの知見を得ることができた。現在、科学技術はナノオーダーで物質を制御し利用するナノテクノロジーの時代にある。なかでも金属ナノクラスターの科学はその中心であるといっても過言でなく、触媒のみならず、生化学、材料科学、分析科学等、幅広い分野でさまざまな応用研究、実用化が行われており、すでに今日の科学技術産業において非常に重要な分野となっている。依然として、金属ナノクラスターはその調製法、物性など未解明な部分も多く、基礎研究においても今後大きな発展が予想される。そのような中、本研究で開発された金属ナノクラスターの調製法、担持法は有機化学にとどまらず、さまざまな分野において応用されることが期待される。