

金属クラスター／金属ポルフィリン錯体複合系による 酸化触媒反応に関する研究

学位論文内容の要旨

酸化反応は、有用な化学製品合成において必須の変換プロセスであり、効率的な触媒系の構築は、グリーンケミストリーの重要な課題の一つである。これまでに数多くの触媒系が考案されているが、その中でMnポルフィリン錯体は、PhIOなどの酸化剤を用いることで酸化触媒として機能し、酵素反応のモデル化合物として古くから研究されてきた。一方、近年、数nmのAuクラスターが、酸化触媒として働くことが明らかになりつつある。これら二つの触媒は、その作用機構を全く異にするが、両者を組み合わせることで互いに相互作用し、単独では実現できない特異な触媒活性が発現することが期待される。そこで、こうした考えを基に本論文では、Mnポルフィリン錯体とAuクラスターを組み合わせ、有機／無機複合系を作り、高効率の酸化触媒反応系を開発することを試みた。

実際に、Mnポルフィリン錯体が触媒するオレフィンのエポキシ化反応への金属クラスターの添加効果を検討した。酸化剤にPhIOを用いて、Mn(III)テトラフェニルポルフィリン錯体（Mn(TPP)Cl）が触媒するスチレンの酸化反応におけるAuクラスター（表面をドデカンチオレートで保護した1.4 nm程度のAuクラスター, Au:SC12）の添加効果を調べた。Mn(TPP)Clあたりの酸化生成物の量（=TON）を時間に対してプロットしたところ、Au:SC12を共存させた場合、Mn(TPP)Cl単独系に比べ、明らかに高い活性を示した。例えば、反応開始後7時間において、Mn(TPP)ClのみではTONは150程度であったのに対し、触媒量のAu:SC12の存在下では、TONは700に達し4倍以上にも向上した。一方で、同条件下、Pdクラスター（Pd:SC12）を共存させた場合には、Mn(TPP)Cl単独と同程度の活性しか観察されなかった。さらに、AgやPtクラスターでも検討したが、助触媒作用を示さなかった。また、この反応は、Auクラスター単独やAu単核錯体では触媒されなかった。従って、Mnポルフィリン錯体による触媒サイクルにおいて、Auクラスターが特異な助触媒作用を示すことを明らかにした。

次に、Auクラスターによる助触媒作用のメカニズムについて検討した。この酸化触

媒反応は、Mn(III)が酸化剤と反応することによりMn(V)になり、基質を酸化し、再びMn(III)に戻ることで進行する。しかし、Mn(V)がMn(III)を攻撃する副反応により、活性の低いMn(IV)を形成し、失活が起こる。Mn(TPP)Cl単独では、反応終了後、失活したMn(IV)が観察された。これに対して、Au:SC12を共存させた条件では、活性なMn(III)を維持していた。そこで、Mn(TPP)Cl単独で反応をおこない、反応が頭打ちになった時点で、Au:SC12を加える実験を行った。すると、添加後すぐに反応が急激に進行しはじめた。このことから、触媒サイクル中でAuクラスターが一度失活したMnポルフィリン錯体を再び活性化する効果があることを明らかにした。各種スペクトルによる検討から、Auクラスターの助触媒作用は、PhIOとの反応によって、一部の配位子が脱離し、露出したAuクラスター表面において、失活したMn(IV)ポルフィリン錯体の再活性化が起こるためにあらわれたことがわかった。さらに、速度論などの検討を行い、二分子のAuクラスターがMn(IV)の活性化に関与するメカニズムを提案した。

さらに検討を進めたところ、Mnポルフィリン錯体がAuクラスター上に結合し、そこで触媒反応が起こっていることがわかった。実際、反応系から複合体と考えられる成分がクロマトグラフィーで単離され、XPSやEDXなどから、複合体形成が支持された。これと関連して、AuクラスターとMnポルフィリン錯体の間に働いている相互作用を調べるため、吸収滴定実験を行った。Mn(TPP)Clに対して、PhIOと反応させたAu:SC12を添加したところ、等吸収点を通る変化を示した。この結果は、両者の相互作用により、単一の化学種（複合体）を形成したことを示している。

さらに、特殊構造効果による触媒活性向上を狙い、単に混ぜ合わせるだけでなく、既報の金属クラスターを内包した6個の金属ポルフィリン錯体からなるかご状の構造体を用いて、この酸化触媒反応を検討した。Auクラスターを内包したかご状Mnポルフィリン錯体は、上記結果で予想される通り、Mn(TPP)Cl単独よりも、高い触媒活性を示した。興味深いことに、単純に混合しただけでは助触媒作用を示さなかったPdクラスターを内包した類縁体も、高い触媒活性を与えた。この結果は、かご状になった複数のMnポルフィリン錯体の特異な触媒機構を有することを示すものである。

以上の検討から、Auクラスター特有のユニークな側面として、Mnポルフィリン錯体による酸化触媒反応を活性化し、助触媒として働くことを明らかにした。このように本論文では、酸化触媒のアクティベーターとして働く、Auクラスターのユニークな側面をはじめて明らかにし、他のレドックス触媒系へと応用することで、新しい高効率触媒系へと展開できる可能性を示すことに成功した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 西 克 明
副 査 教 授 嶋 津 克 明
副 査 教 授 中 村 貴 義
副 査 准教授 阿 部 竜

学 位 論 文 題 名

金属クラスター／金属ポルフィリン錯体複合系による 酸化触媒反応に関する研究

酸化反応は、有用な化学製品合成において必須の変換プロセスであり、効率的な触媒系の構築は、グリーンケミストリーの重要な課題の一つである。これまでに数多くの触媒系が考案されているが、その中でMnポルフィリン錯体は、PhIOなどの酸化剤を用いることで酸化触媒として機能し、酵素反応のモデル化合物として古くから研究されてきた。一方、近年、数nmのAuクラスターが、酸化触媒として働くことが明らかになりつつある。これら二つの触媒は、その作用機構を全く異にするが、両者を組み合わせることで互いに相互作用し、単独では実現できない特異な触媒活性が発現することが期待される。そこで本論文では、Mnポルフィリン錯体とAuクラスターを組み合わせた有機／無機複合系を用いて、高効率の酸化触媒反応系を開発することを試みた。

申請者は、Mnポルフィリン錯体が触媒するオレフィンのエポキシ化反応への金属クラスターの添加効果を検討した。PhIOを酸化剤とする、Mn(III)テトラフェニルポルフィリン錯体 (Mn(TPP)Cl) が触媒するスチレン酸化系に触媒量のAuクラスター（表面をドデカンチオレートで保護した1.4 nm程度のAuクラスター, Au:SC12）を共存させたところ、Mn(TPP)Cl単独系に比べ、4倍以上の高い活性を示した。一方で、同条件下、Pd, Ag, Ptクラスターをそれぞれ共存させた場合には、Mn(TPP)Cl単独と同程度の活性しか観察されなかった。また、Auクラスター単独やAu単核錯体では触媒されなかった。従って、Mnポルフィリン錯体による触媒サイクルにおいて、Auクラスターが特異な助触媒作用を示すことを明らかとなった。

次に申請者は、Auクラスターによる助触媒作用のメカニズムに関して検討した。この酸化触媒反応は、Mn(III)が酸化剤と反応することによりMn(V)になり、基質を酸化し、再びMn(III)に戻ることで進行する。しかし、Mn(V)がMn(III)を攻撃する副反応により、活性の低いMn(IV)を形成し、失活が起こる。Mn(TPP)Cl単独では、反応終了後、失活したMn(IV)

が観察された。これに対して、Au:SC12を共存させた条件では、活性なMn(III)を維持していた。そこで、Mn(TPP)Cl単独で反応をおこない、反応が頭打ちになった時点でAu:SC12を添加したところ、すぐに急激に進行しはじめた。この実験から、Auクラスターが一度失活したMnポルフィリン錯体を再び活性化する効果があることを明らかにした。各種スペクトルによる検討から、Auクラスターの助触媒作用は、PhIOとの反応によって一部の配位子が脱離し、露出したAuクラスター表面において、失活したMn(IV)ポルフィリン錯体の再活性化が起こるためにあらわれたことがわかった。さらに、速度論などの検討を行い、二分子のAuクラスターがMn(IV)の活性化に関与するメカニズムを提案した。

また、上記の検討過程でMnポルフィリン錯体がAuクラスター上に結合し、そこで触媒反応が起こっていることが示唆された。実際、反応系から複合体と考えられる成分がクロマトグラフィーで単離され、XPSやEDXなどから、複合体形成が支持された。これと関連して、AuクラスターとMnポルフィリン錯体の間に働いている相互作用を調べるため、吸収滴定実験を行った。Mn(TPP)Clに対して、PhIOと反応させたAu:SC12を添加したところ、等吸収点を通る変化を示したことから、両者の相互作用により、単一の化学種（複合体）が形成されることがわかった。

以上の検討から、Mnポルフィリン錯体による酸化触媒反応を活性化する、助触媒として働くことを明らかにした。このように本論文では、酸化触媒のアクティベーターとして働く、Auクラスターのユニークな側面をはじめて明らかにし、他のレドックス触媒系へと応用することで、新しい高効率触媒系へと展開できる可能性を示すことに成功した。このようなAuクラスターの助触媒作用は世界ではじめてであり、申請者の業績は高く評価される。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資質を有するものと判定した。