

学位論文題名

Development of Metal-Phosphine Complex Monolayer Catalyst on Gold Surface

(遷移金属-ホスフィン錯体金表面単分子層触媒の開発)

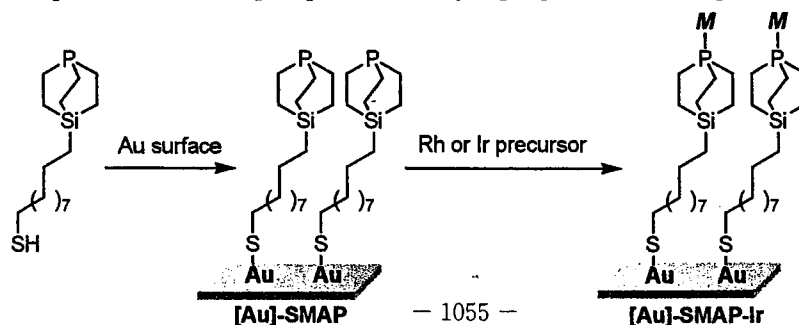
学位論文内容の要旨

高い活性と選択性を併せ持つ触媒の開発は、高効率な化学プロセスを実現するために重要である。近年、分子触媒を固体表面上へ固定化するという手法が、触媒の回収再利用を容易にする手法としてだけでなく、表面の形状や固定化した官能基を積極的に利用した新しい触媒反応場の設計手法として注目されている。このような固相担持触媒において、触媒分子を表面上に望みどおりに修飾することは反応の効率や選択性を高める上で重要である。しかしながら、よく用いられる担体であるポリマーや酸化物表面を用いた系では精密な分子修飾は一般的に困難である。一方で報告例は少ないが、原子レベルで平滑な表面上での自己組織化単分子層 (SAM) 形成を利用した分子触媒の固定化が試みられている。SAM 形成を利用することで規整された触媒分子の集合体が簡便に得られ、精密に分子修飾された固相担持触媒の構築が期待されるが、均一系を超える機能性を発揮した触媒は現在のところ数例報告されるにとどまっている。

申請者は SAM 形成の特長を活かして表面に触媒分子を精密に配列させるためには、表面上での二次元配列に適した分子を用いることが重要であると考えた。そこでコンパクトで対称性の高いかご型トリアルキルホスフィン (SMAP) を鍵とした単分子層触媒の開発を行った。

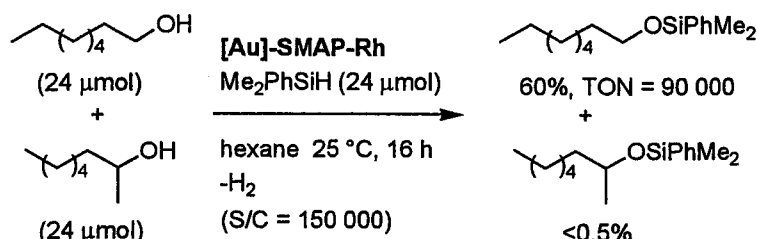
そこで SMAP 骨格の Si 上にアルカンチオール部位を導入し、金表面上に SMAP 部位を末端とする単分子層 [Au]-SMAP を形成した (Scheme 1)。X 線光電子分光法 (XPS)、高感度反射赤外分光法 (IRAS) および電気化学的測定から SMAP 誘導体を末端に有するアルカンチオールは金表面上で高密度 (表面 1 nm^2 あたり 4.2 分子) かつ配向性の高い単分子層構造を有することが明らかになった。その後ホスフィン上を遷移金属 (Rh、Ir) と錯体化することで遷移金属ホスフィン単分子層触媒 [Au]-SMAP-M とし、種々の有機変換反応へと適用した。 (Scheme 1)

Scheme 1. Preparation of metal-phosphine monolayer [Au]-SMAP-M on gold surface.



$[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ と $[\text{Au}]\text{-SMAP}$ の反応により形成される Rh-モノホスフィン錯体単分子層 $[\text{Au}]\text{-SMAP-Rh}$ を 1 級 2 級アルコール共存条件下での脱水素シリル化反応に適用した。室温 24 時間で触媒回転数は (TON) 90 000 であり、ほぼ完全な 1 級アルコール選択性を示した (Scheme 2)。この結果は従来の均一系触媒を上回る触媒機能を本手法により発現できたことを意味する。また、本触媒は触媒活性がほとんど低下することなく回収再利用を繰り返すことが可能であった。

Scheme 2. Competitive dehydrogenative silylation of primary and secondary alcohols catalyzed by $[\text{Au}]\text{-SMAP-Rh}$.



Rh 錯体を含む高密度な混合 SAM を形成することで、触媒活性点である Rh-ホスフィン錯体近傍に異なる分子を導入し、触媒機能の制御を試みた (Figure 1)。長いアルカンチオール分子を混合した場合 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$) は上記のアルコールのシリル化反応において、高い 1 級アルコール選択性 (>99.5%) が保持されるのに対して、短いアルカンチオール ($\text{R} = \text{H}$) を混合すると選択性は低下した (87%)。混合 SAM を用いた触媒機能の制御はこれまでに提唱されているが、本触媒系が初めての実現例である。

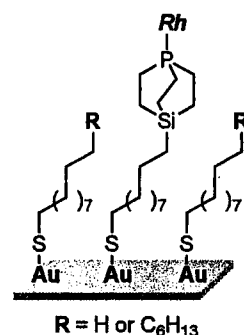
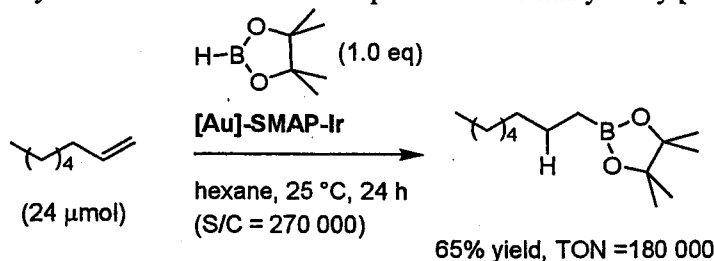


Figure 1. Multi-component alkanethiolate monolayers comprising Rh catalyst.

$[\text{Au}]\text{-SMAP}$ は Ir 錯体化することでアルケンのヒドロホウ素化に対しても従来の触媒を超える高い触媒活性 (室温 24 時間, TON = 180 000) と回収再利用性を示した (Scheme 3)。

Scheme 3. Hydroboration of 1-octene with pinacolborane catalyzed by $[\text{Au}]\text{-SMAP-Ir}$.



本論文においてはコンパクトホスフィンをアンカー部位とした金表面上での新規な単分子層形成法についても述べている。

以上、申請者はコンパクトなホスフィンと金表面上での SAM 形成を基軸とした設計により遷移金属-ホスフィン単分子層触媒の開発を行った。Rh、Ir 錯体を導入した単分子層触媒が種々の有機変換反応に対して非常に高い活性、回収再利用性を示すことを明らかにした。アルコール脱水素シリル化においては 2 級アルコール存在下、非常に高い 1 級アルコール選択性で反応を促進することを見出した。また、異なる分子との混合 SAM を形成することで触媒機能を制御することに成功した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	澤村正也
副査	教授	谷野圭持
副査	教授	魚崎浩平
副査	准教授	原賢二

学位論文題名

Development of Metal-Phosphine Complex Monolayer Catalyst on Gold Surface

(遷移金属－ホスフィン錯体金表面単分子層触媒の開発)

環境調和型有機合成を目指した金属触媒による新反応の開発が近年盛んである。今後の大きな発展のためには、高度で新規な機能を持った触媒を開発することが必要であり、その鍵を握るのは斬新な設計コンセプトに基づく新しい配位子の開発である。

本論文は、コンパクトな配位中心と構造可変部位を合わせ持つかご型トリアルキルホスフィン（略称 SMAP）の自己組織化単分子層（SAM）を金表面上に形成する方法の開発と遷移金属触媒反応への応用に関する著者の研究成果をまとめたものである。

著者は、かご型トリアルキルホスフィン SMAP の特徴を利用する巧妙な分子設計により、金表面自己組織化ホスフィン [Au]-SMAP を考案し、その作成法を開発した。X 線光電子分光法（XPS）、高感度反射赤外分光法（IRAS）および電気化学的測定から SMAP 誘導体が金表面上で高密度かつ配向性の高い単分子層構造を有することを明らかにしている。

さらにホスフィン上を遷移金属（Rh、Ir）と錯体化することで遷移金属ホスフィン単分子層触媒とし、ケトンのヒドロシリル化、アルコールの脱水素シリル化、アルキンのヒドロシリル化、アルケンのヒドロホウ素化など種々の有機変換反応へと適用し、非常に高い活性、回収再利用性を示すことを明らかにしている。また、異なる分子との混合 SAM を形成することで触媒機能を制御できることも示すとともに、均一系触媒では困難な選択的反応を実現している。

これを要するに、分子触媒と固体表面の機能融合によって得られたこれらの成果は、遷移金属触媒の新しい設計指針を提供するものであり、有機合成化学、有機金属化学のみならず錯体化学、物理化学を含む広い分野に対し貢献するところ大なるものがある。

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。