

金表面上での混合単分子層の調製と協奏的酸塩基触媒機能の開発

Preparation of Mixed-monolayers of Isocyanide Molecules on Gold Surface and Development of Concerted Acid-Base Catalytic Function

川俣 隆充¹⁾

指導教員 原 賢二²⁾

1) 東京工科大学大学院 工学研究科 サステイナブル工学専攻 触媒化学研究室

2) 東京工科大学 工学部 応用化学科

キーワード：協奏機能, イソシアニド, 自己組織化単分子層, 金表面, Henry 反応

研究背景

アルドール反応などの炭素-炭素結合形成反応は、有機化合物の骨格形成において重要である。これらの反応には水酸化カリウムなどの均一系触媒がよく用いられるが、均一系触媒には分離、回収、再利用が困難という欠点がある。ここで、構造を規整しながら均一系触媒を固体表面に集積することができれば、均一系触媒の欠点が解消されるだけでなく、さまざまな触媒機能の発現が期待される。

本研究では、酵素の活性サイトで発現する酸点と塩基点との協奏的触媒機能に着目した^[1]。天然の酵素には活性温度などの制約があるものの、これを模倣した触媒の作製によって、反応温度などの適用範囲を拡大できると着想した。当研究室では、構造を規整しながら均一系触媒を固体表面に集積する方法として、自己組織化単分子層の形成を利用した触媒反応場の作製に挑んできた。これは、固体表面上に有機分子からなる単分子層が自発的に形成する現象を利用して反応場の構築を試みるものである。本研究では、塩基性官能基あるいは酸性官能基を有する 2 つの分子の混合単分子層を金表面上に形成し、酵素に類似した協奏的な触媒反応場の構築を試みた。

方法

遷移金属への強い配位性を持ち、 π 電子相互作用

によって高密度に集積した単分子層を形成可能である点を考慮して、金表面上における芳香族イソシアニド分子の単分子層の利用を選択した^{[2],[3]}。イソシアニド分子に導入する塩基性官能基としてジメチルアミノ基 (分子 1)、酸性官能基として CO_2H 基 (分子 2a, 2b) を選択した。塩基点と酸点を与える分子の間で、芳香環の数が異なる組み合わせ (1+2a) および同じ組み合わせ (1+2b) の 2 種を検討した。(Fig. 1)

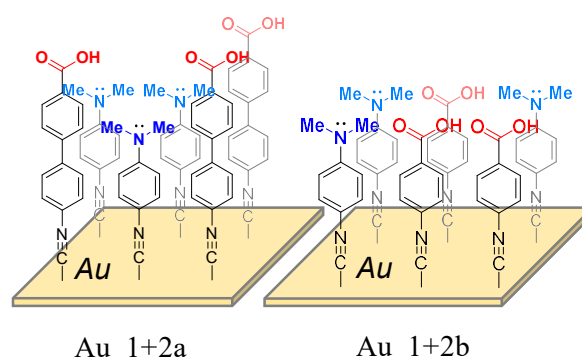


Fig. 1. 塩基性あるいは酸性官能基を有する 2 つのイソシアニド分子の混合単分子層

mol 比が 3 : 7, 5 : 5, 7 : 3 のいずれかになるように調製した分子 1 と 2a, もしくは分子 1 と 2b の各混合エタノール溶液 (1.1 mM) に金表面を 24°C, 17 時間浸漬し, 2 mL の EtOH (一部 MeOH) で 3

回洗浄した。金表面上に形成した混合単分子層（以下，Au_1+2a，および Au_1+2b）の構造を，X線光電子分光（XPS）を用いて解析した。混合単分子層の触媒活性を確かめるために，Henry 反応 (Fig.2) に応用した。

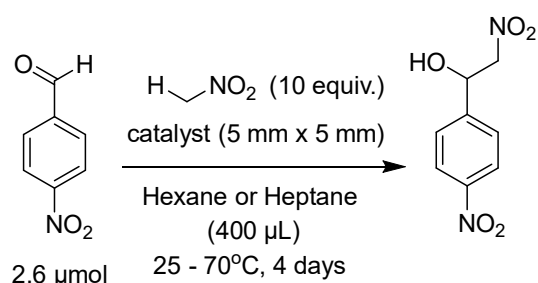


Fig. 2. 混合単分子層を触媒として用いた Henry 反応

結果と考察

イソシアニド分子 1 と 2a または 2b の混合溶液に浸漬した金表面上に各イソシアニド分子が固定化されていることを示す XPS 解析結果を得た。

塩基：酸 = 3：7 の溶液に浸漬して EtOH で洗浄して調製した Au_1+2b の分子密度は 4.8 - 7.0 分子/nm² と求められた。この値は，空間充填モデルによって算出した理論上最大の分子密度 (4.1 分子/nm²) や，構造が類似したベンゼンチオール単分子層の密度 (4.3 分子/nm²) [4] よりも高い。その原因として酸-塩基間の水素結合を介した多層構造の形成の可能性 (Fig. 3) を考えた。

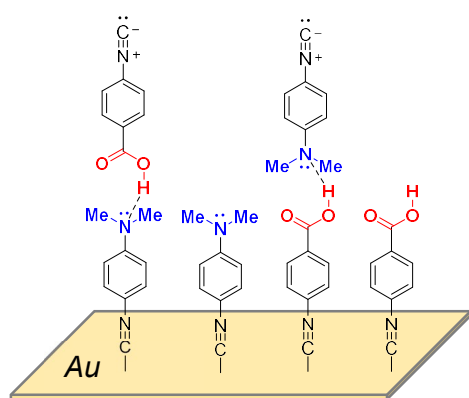


Fig. 3. 混合分子層上で形成する可能性のある酸-塩基間の水素結合を介した多層構造

これを踏まえ，EtOH よりも高極性である MeOH を浸漬後の洗浄溶媒として使用し，触媒調製を試みたところ，塩基：酸 = 3：7 の溶液に浸漬時間して調製した Au_1+2b の分子密度は，2.1-2.2 分子/nm² まで低下し，多層構造の解消が示唆された。

Au_1+2a, Au_1+2b の分子密度は，それぞれ 1 nm² あたり最大で 3.1 分子，3.8 分子と算出され，どちらも分子層形成のために調製した溶液中の混合比と概ね合致した組成でイソシアニド分子の金表面上への固定化が確認された。また，分子 1 のプロトン化率は，Au_1+2a, Au_1+2b でそれぞれ最大で 30%，46% と算出された。塩基性官能基の一部が，酸性官能基である CO₂H 基からプロトンを受け取ったと考えられる。

次に，調製した混合単分子層を Henry 反応の触媒として利用した。相対定量法を一部適用した ¹H NMR 測定により，最大約 11% の NMR 収率でニトロアルコールへの変換を確認した。金表面上の全ての分子が触媒活性点を与えると仮定して算出したところ，最大 3.4 × 10³ の触媒回転数が得られた。

さらに，一部の混合単分子層では，再利用させても触媒活性を維持したまま，同程度の触媒回転数でニトロアルコールへの変換を確認した。

参考文献

- [1] Ribeiro, S. M.; Serra, A. C.; Gonsalves, A. M. d'a. *R. Appl. Catal. A-Gen.* **2011**, *399*, 126.
- [2] Henderson, J. I.; Feng, S.; Bein, T.; Kubiak, C. P. *Langmuir* **2000**, *16*, 6183.
- [3] Hara, K.; Kaji, Y.; Fukuoka, A.; Jagtap, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5046.
- [4] Tao, Y.; Wu, C.; Eu, J.; Lin, W. *Langmuir* **1997**, *13*, 4018.