

触媒応用を指向した塩基性官能基を有するイソシアニド単分子層の作製

Preparation of Isocyanide Monolayers with Basic Functional Group on Gold Surface

Aiming for Catalytic Application

市井 智裕
指導教員 原 賢二

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(原)研究室

キーワード：触媒, 金表面, ナノテクノロジー, 自己組織化単分子層

1. 諸言

サステイナブル社会を支える化学製品や医薬品の合成には、少ないエネルギーで効率的な物質生産を可能とする触媒の存在は重要である。触媒のなかでも均一系触媒は触媒分子を精密に設計できる利点を活かして、立体選択性^[1]や酸と塩基による協奏機能^[2]などの特異な触媒活性を実現してきた。しかし、均一系触媒は反応後の分離・回収と再利用が困難である欠点がある。一方で、不均一系触媒は分離・回収と再利用が容易である。そこで、均一系触媒を固体に固定化する研究がなされてきた^[3,4]。有機分子を固体へ固定化させる方法の一つに、有機分子が溶液中で単分子層を形成する自己組織化単分子層形成の現象^[5]を利用した手法がある。金表面上に形成するチオレートの自己組織化単分子層は最も広く研究された単分子層であり、バイオセンサーやフォト・電子デバイスなど多くの用途に応用されてきた^[6,7]。一方で、金表面上に形成するイソシアニド単分子層は、チオレート単分子層よりも高い電気伝導性や熱安定性を持つことが、近年報告された^[8]。

そこで本研究では、塩基性官能基を有するイソシアニド分子の自己組織化単分子層を金表面上で作製し、触媒として反応に適用することとした。塩基性分子触媒は、有用な医薬品やその中間体の合成において鍵となる炭素-炭素結合形成反応を促進する。触媒分子を単分子層として高密度に固体表面上に固定化させることで、近接効果による特異な協働機能の発現を期待する。

担体にはガラス基板上に金を蒸着させた金表面を利用した。金の高い導電性は電極触媒としての応用の可能性を持つ。本研究で作製する単分子層の構造を図1に示す。単分子層を形成したときに触媒活性点が分子層上部に位置するように、芳香環上の触媒活性点となる官能基がイソシアノ基の

パラ位に置換した分子設計を行った。塩基性の触媒活性点としてアミノ基を選択した。芳香環の π 電子相互作用は、高配向な単分子層の形成を促進する^[9]。

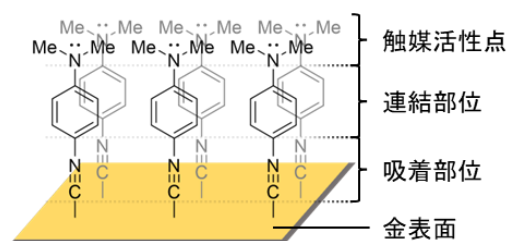


図1. イソシアニド単分子層の構造

2. 手法

・イソシアニド分子の合成

本研究では、塩基性官能基を有するイソシアニド分子として、4-イソシアノ-N,N-ジメチルアニリン(**1**)、4-イソシアノ-N-メチルアニリン(**2**)を選択した(図2)。分子**1**、**2**は、第一級アミノ基をイソシアノ基に変換するカルビラミン反応によって合成した。

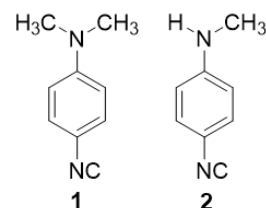


図2. 本研究で使用したイソシアニド分子

・単分子層の作製

ガラス板上に真空蒸着した金表面(5 mm×5 mm)を、イソシアニド分子のエタノール溶液(0.50 mM or 5.0 mM)に一定温度と一定時間、浸漬させることで、金表面上に単分子層を作製した。作製した単分子層の構造解析には X 線光電子分光法(XPS)を使用した。

3. 結果・考察

分子 **1** の単分子層を作製した条件と XPS 測定により算出した分子密度を表 1 に示す。

表 1. 分子 **1** の単分子層の作製条件と分子密度

Entry	濃度 (mM)	温度 (°C)	時間 (h)	分子密度 (分子/nm ²)
1	0.50	25	15	1.6
2	0.50	25	135	1.7
3	5.0	60	15	1.7
4	5.0	60	90	2.6

0.50 mM の溶液に金表面を 25°C、15 時間浸漬して作製した分子 **1** の単分子層の分子密度は、1.6 分子/nm² であった。高密度な単分子層を形成する 4-ピフェニルチオール^[10] の分子密度が 3.1 分子/nm² であることから、得られた単分子層は低密度であると判断された。そこで、浸漬させる溶液の濃度、温度、浸漬時間を変更し、単分子層の高密度化を試みた。その結果、5.0 mM の溶液に 60°C の温度で 90 時間浸漬させることで、2.6 分子/nm² の単分子層が作製された。

分子 **2** の単分子層を作製した条件と分子密度を表 2 に示す。

表 2. 分子 **2** の単分子層の作製条件と分子密度

Entry	濃度 (mM)	温度 (°C)	時間 (h)	分子密度 (分子/nm ²)
1	0.5	25	15	2.5
2	5.0	60	90	5.4 (2.7*)

*二層構造を考慮した値

0.50 mM の分子 **2** の溶液に 25°C、15 時間浸漬して作製した単分子層の分子密度は 2.5 分子/nm² であった。同条件で作製した分子 **1** の密度 (1.6 分子/nm²) よりも高密度であったのは、アミノ基の立体障害がより小さいためと考える。また、分子 **2** でも分子 **1** で高密度化を達成した条件で単分子層の作製を試みた結果、分子密度は 5.4 分子/nm² となった。この値は、4-ピフェニルチオール^[10] の分子密度 3.1 分子/nm² より大きいことから、アミノ基同士の水素結合による二層構造を形成していると仮説を立てた。この仮説をもとに算出すると、金表面上には 2.7 分子/nm² の密度で二層構造の分子層が形成されていることが考えられた。

4. 結論

塩基性分子触媒の表面固定化を目的として、アミノ基を有する芳香族イソシアニド分子の単分子層を金表面に作製した。分子 **1** の単分子層は、濃

度を 0.50 mM から 5.0 mM に、温度を 25°C から 60°C に、浸漬時間を 15 時間から 90 時間に変更したことで高密度化を達成した。また、分子 **2** の単分子層の作製では、分子 **1** において低密度な条件で単分子層を与える調製条件を適用したところ、分子 **1** よりも高密度な単分子層が得られた。さらに、分子 **1** で単分子層の高密度化を実現した条件で作製したところ、二層構造を示唆する結果が得られた。

5. 今後の研究計画と展望

金表面上に作製した塩基性官能基を有するイソシアニド単分子層は、クネーフェナーゲル縮合反応など塩基によって反応が促進される反応の触媒として適用する。また、芳香環に直接アミノ基を結合させたアニリン構造だけではなく、より塩基性を高めたベンジルアミンの構造や、強塩基として知られているグアニジン構造を導入することで、触媒としての適用範囲の拡大を考えている。

参考文献

- [1] List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9336.
- [2] Han, J.; Xu, Y.; Su, Y.; Pan, X. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2077.
- [3] Matsui, K.; Maegawa, Y.; Waki, M.; Inagaki, S.; Yamamoto, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 534.
- [4] Liu, D.; Nie, Q.; Zhang, R.; Cai, M. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3940.
- [5] Love, C. J.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- [6] Waleed, A.; Eric, S.; Awad, A. A.; Najd, A.; Michael, R.; Asif, B.; Michael, Z. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4308.
- [7] Jagtap, S.; Kaji, Y.; Fukuoka, A.; Hara, K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5046.
- [8] Tsunoi, A.; Lkhamsuren, G.; Angelo, E.; Mondarte, Q.; Asatyas, S.; Oguchi, M.; Noh, J.; Hayashi, T. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13681.
- [9] Lee, E. C.; Kim, D.; Jurecka, P.; Tarakeshwar, P.; Hobza, P.; Kim, K. S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3446.
- [10] Tao, Y. T.; Wu, C. C.; Eu, J. Y.; Lin, W. L. *Langmuir* **1997**, *13*, 4018.