

金表面上へのルイス酸およびブレンステッド塩基の固定化による 協奏機能触媒の調製

Preparation of Concerted Catalysts by Immobilization of Lewis Acid and
Brønsted Base on Gold Surface

二藤部 陽太
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 触媒化学研究室

ルイス酸およびブレンステッド塩基点を持つ分子を金表面上に固定化し、協奏的に機能する触媒の調製を試みた。ブレンステッド塩基点を有する分子の合成、混合単分子層の調製、ルイス酸性の金錯体の固定化を行った。金錯体は積層構造として固定化され、エノン間の縮合反応での触媒機能は発現しなかった。

キーワード：協奏機能触媒, 金, イソシアニド, 自己組織化単分子層, カチオン性金錯体

1. 研究背景・目的

協奏機能触媒は、複数の触媒活性点が協奏的に機能することで反応を促進させる。酸性分子と塩基性分子を均一系で用いる場合、分子どうしで中和して触媒機能が発現しない可能性がある。また分子性の触媒は使用後の分離・回収が困難である。この課題を解決するために、本研究では酸点、塩基点を有する分子を自己組織化単分子層(SAM)として金表面上に固定化することにより、酸点および塩基点の機能を保ちつつ、協奏的に機能する触媒を調製する。また、本研究では分離・再利用可能な触媒を調製して利用することからサステイナブル工学の実現に貢献できると考えられる。

2. 調製する分子層の構造

酸点を有する分子としてルイス酸触媒として有用なカチオン性の金錯体を選択した。ブレンステッド塩基として機能する官能基として、積層構造^[1]や立体障害を考慮してメチルアミノ基を選択した。表面への固定化は遷移金属への強い結合性、様々な金属錯体の配位が可能であり、SAMの形成も可能なイソシアニドを活用することにした。2つの基質の協奏的活性化を可能にする適切な距離に活性点を配置するために、2つの分子の間で芳香環の数の差が1つある設計を施した。また、芳香環同

士の π - π 相互作用による分子層の高密度化を期待した。

3. ブレンステッド塩基点を有する分子の合成

化合物 1 と 2 のクロスカップリング反応^[2]、ニトロ基の還元^[3]、カルビラミン反応^[4]、加水分解によるホルミル基の除去^[5]によってブレンステッド塩基点を有する分子 3 を合成した(図 1)。

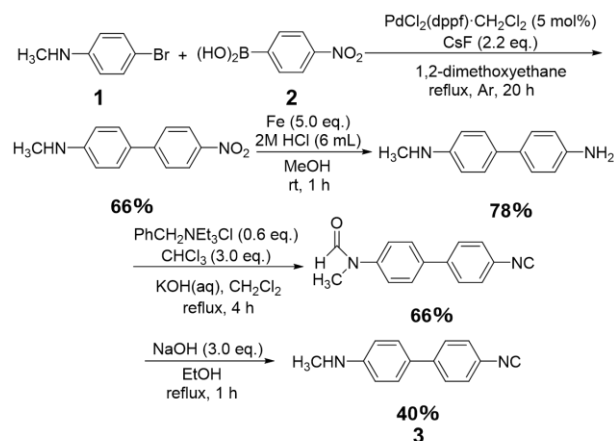


図 1 ブレンステッド塩基点を有する分子の合成

4. 混合単分子層の調製と構造解析

図 2 に示すように金表面を 2 段階で浸漬、洗浄し、カチオン性金錯体を固定化した混合分子層を調製した。

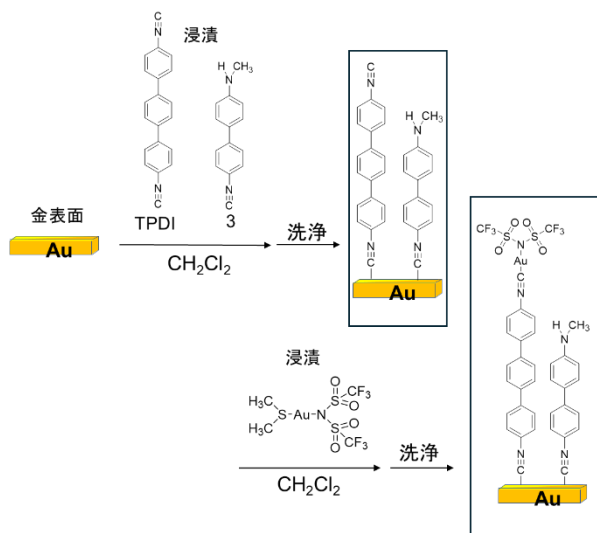


図2 混合単分子層の調製手順

混合単分子層の調製では、調製するために、理論的な最大密度を求めた。その結果 2.3 分子/nm² と算出された。TPDI および分子 3 の各濃度 0.50 mM の混合溶液に、18 h 浸漬して調製した混合単分子層の密度は図 3 に示す XPS スペクトルの解析により 2.0 分子/nm² と求められた。なお、理論的な最大密度は 2.3 分子/nm² と見積もられるので、高密度な混合単分子層が調製できたと判断できる。

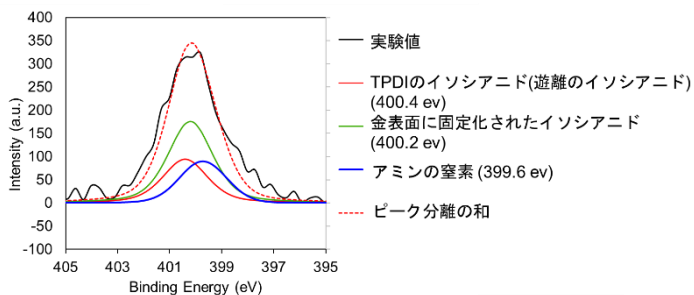


図3 混合単分子層の XPS スペクトル(N1s 領域)

混合単分子層上へのカチオン性金錯体の固定化では、金錯体が積層構造として固定化された。最初の固定化条件では 6 層の積層構造となったため、洗浄溶媒、洗浄方法の変更、固定化時の濃度の変更を行った(表 1)。図 4 に示す XPS スペクトルの解析より、2 層の積層まで低減することはできたが、積層を解消する条件は見いだせていない。

表 1 カチオン性金錯体固定化時の実験条件の変更

	変更前	変更後
洗浄方法	ジクロロメタンによる振盪	ジクロロメタンによる浸漬
洗浄溶媒	ジクロロメタン	アセトニトリル、エタノール
濃度(mM)	2.5	2.0、1.0、0.5、0.1

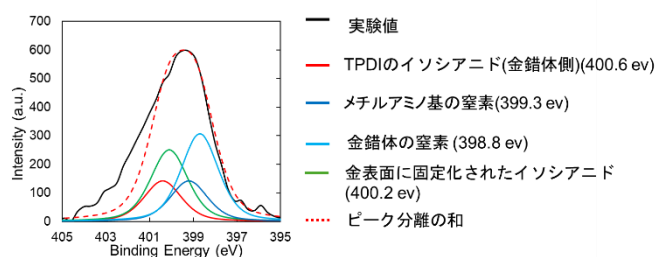


図4 金錯体配位後の分子層の XPS スペクトル (N1s 領域)

5. エノン間の縮合反応への触媒反応

調製した金錯体を固定化した混合単分子層をエノン間の縮合反応に触媒として応用した(図 5)。均一系触媒を用いる論文記載の条件^[6]では反応が進行したが、調製した金錯体を固定化した混合単分子層では進行しなかった。金錯体を単層として固定化することが必要だと思われる。

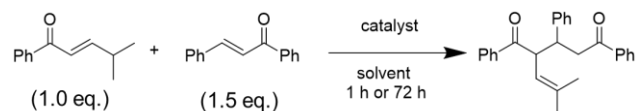


図5 エノン間の縮合反応

6. 参考文献

- [1] 中桐知哉, 東京工科大学大学院バイオ情報メディア研究科バイオニクス専攻修士論文 2019.
- [2] Roy, P. P. *et al. Eur. J. Med. Chem.* 2016, 118, 290.
- [3] Chen, X. *et al. Tetrahedron Lett.* 2017, 58, 3646.
- [4] 市井智裕, 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修士論文 2022.
- [5] Rajesh, K.; Branko, S. J. *Tetrahedron Lett.* 2014, 55, 1523.
- [6] Cheng, D. *et al. J. Chem. Res.* 2015, 39, 307.