

金表面上に単分子層を介して固定化したロジウム錯体を触媒とする環化反応

Cyclization reaction catalyzed by rhodium complex immobilized on gold surface monolayer

陳威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(原)研究室
2) 東京工科大学 工学部 応用化学科

金表面上に形成した4,4''-*p*-terphenyldiisocyanide (TPDI) の単分子層を介してロジウム錯体を固定化して、2-アルキニル安息香酸の環化反応の触媒として応用した。固定化したロジウム錯体は、5員環生成物に対する高い選択性を示すとともに、その再利用性も確認された。

キーワード：ロジウム錯体、固定化、金、環化反応

1. 緒言

持続可能な社会を支える化合物や医薬品を合成するために、触媒には省エネルギー性に加えて、環境負荷の小さな反応経路を提供することが期待されている。触媒の中で均一系触媒は、触媒分子を精密に設計できる特長をもち、高い立体選択性などの特異な触媒機能を実現することが可能である。しかし、均一系触媒は、生成物との分離、回収・再利用が困難である。そこで、分子性の触媒を固体表面上に固定化させることによって、均一系触媒の欠点を克服できると考えられる。本研究では、金表面上に形成させた芳香族ジイソシアニド分子の単分子層を介して、ロジウム錯体を固定化し、2-アルキニル安息香酸の環化反応への応用を試みた。

2. 単分子層を介したロジウム錯体の固定化と触媒応用

既報^[1]に従って、4,4''-*p*-terphenyldiisocyanide (TPDI)を合成し、金表面上での単分子層 (**Au-TPDI**) の形成に用いた。次に、ロジウム錯体の溶液に浸漬することにより、単分子層を介してロジウム錯体を固定化した (図 1)。続いて、XPS 測定により、金表面上に形成した構造を解析した。

単分子層を介して固定化したロジウム錯体 (**Au-TPDI-Rh**) を下記の 2-(2-Phenylethynyl)benzoic acid の環化反応^[2]の触媒として適用した (図 2)。

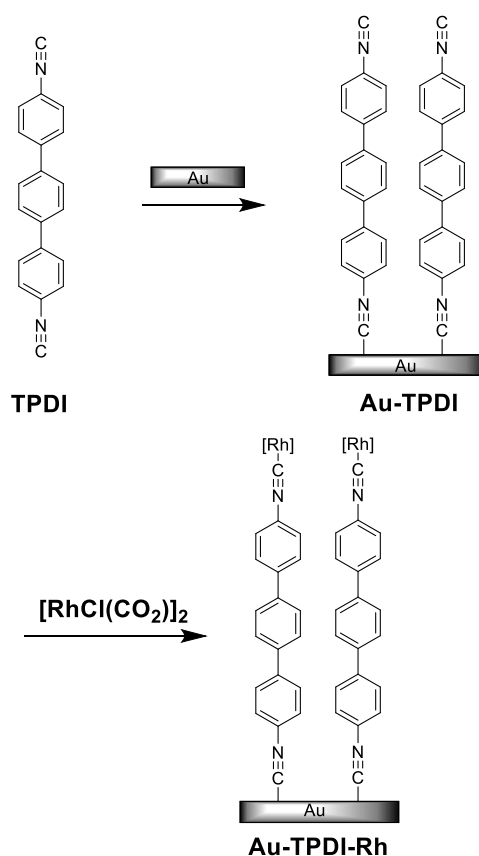


図 1 金表面上の単分子層を介したロジウム錯体の固定化

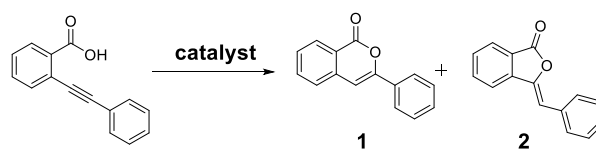


図 2 2-(2-Phenylethynyl)benzoic acid の環化反応

均一系触媒の場合では、6員環と5員環の両方の環化生成物が得られる(図3)。

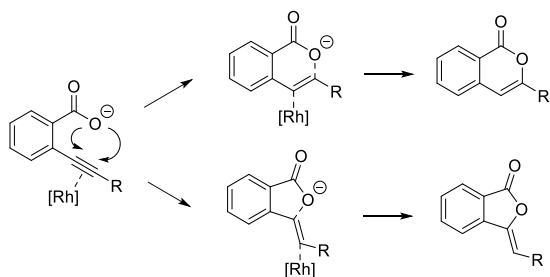


図3 均一系触媒を用いた環化反応

一方で、本研究で用いる金表面上の高密度な単分子層を介して分子性の金属錯体を固定化すると、 $R \neq H$ の場合には、 R 基と分子層の間の立体障害によって、5員環選択的な環化反応が進行すると期待される(図4)。一方で、 $R = H$ の場合には、6員環生成物が選択的に得られると想定される。

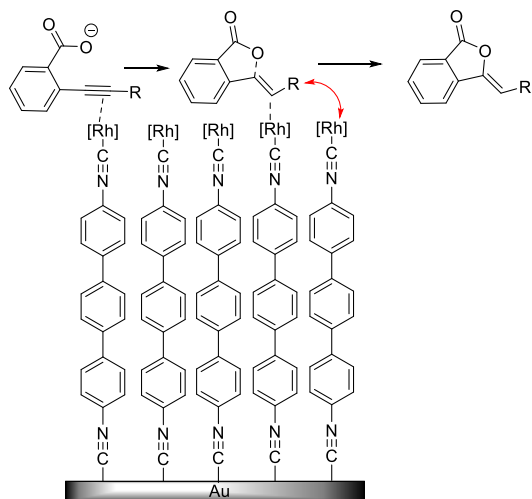


図4 単分子層上に固定化した錯体触媒を用いた環化反応

3. 結果

金表面上での単分子層形成に用いる TPDI を収率 20%で合成した。金表面上に形成させた TPDI 単分子層 **Au-TPDI** を XPS 測定により解析したところ、TPDI の密度は 1.6 分子/nm² の密度と算出された。また、ロジウム錯体を固定化した **Au-TPDI-Rh** の密度は 4.0 分子/nm²、錯体化率は 267%と求められた。錯体化率が 100%を超えたことから、ロ

ジウム錯体は単分子層上で多層吸着していると推測される。

単分子層を介して固定化したロジウム錯体 **Au-TPDI-Rh** を触媒として用いて 2-(2-Phenylethynyl)benzoic acid の環化反応を行った(表1)。反応時間 24 h では収率が 1%未満と非常に低かった。反応時間を 72 h にすると、収率が約 5%まで増加して、5員環生成物 **2** が、6員環生成物 **1** に対して選択的に生成した。この際の触媒回転数(TON)は、7,350であった。反応時間を 168 h にすると、さらに収率が増加した一方で、選択性が著しく低下した。また、反応時間 72 h で再利用を行ったところ、触媒活性が顕著に低下した。

表1 固体化したロジウム錯体による環化反応

Catalyst	Time/h	Yield 1 (%)	Yield 2 (%)	TON
Au-TPDI-Rh	24	<0.1	0.5	750
Au-TPDI-Rh (1st)	72	0.8	4.1	7,350
Au-TPDI-Rh (2nd)	72	-	2.2	3,300
Au-TPDI-Rh (3rd)	72	-	< 0.1	-
Au-TPDI-Rh	168	4.0	7.2	16,720
None	24	-	-	-
Au	24	-	-	-
Au-TPDI	24	-	-	-
Rh(CO) ₂ Cl ₂	24	10.7	12.4	-

-: GC での検出限界未満

4. 今後の展望

TPDI 単分子層作製の条件を検討し、より高い分子密度の単分子層 **Au-TPDI** を作製する必要がある。また、ロジウム錯体を単層構造で固定化するために、固定化条件(濃度、温度、溶媒)の最適化が必要である。

5. 参考文献

- [1] S. Jagtap. ;Y. Kaji. ;A. Fukuoka. ;K. Hara. *ChemCommun.*, **2014**, *50*, 5046.
- [2] Bradley Y.;W. Man. *et al. Polyhedron* **2013**, *61*, 18.