

遷移金属錯体触媒の精密組織化と応用

澤村正也

要旨

固体表面上で有機分子が互いを認識して2次元的に集まり単分子の層を形成する現象は、普遍性の高い自然現象で、これを利用する研究が、現在様々な分野への広がりを見せています。本プロジェクトでは、遷移金属と有機配位子からなる金属錯体分子触媒を固体表面上に組織化することで、分子触媒の設計自在性・高選択性という特徴と固体触媒の高活性・回収利便性などの特徴を併せ持つ新形式の触媒を創製することを試みました。多金属中心が協同的に働く触媒作用や多点相互作用による分子認識などの表面効果によって高活性・高選択性を実現することがねらいです。自己組織化に適した分子構造を持つ新しい有機配位子を設計・合成するところから研究を開始し、その遷移金属錯体を金やシリコンなどの固体表面上に組織化して、いくつかの触媒活性表面を作りました。これらの「表面分子触媒」は、分子状酸素によるアルコールの酸化反応、分子状水素による有機ハロゲン化物の還元、ヒドロシランによるケトンの還元などに非常に高い活性を示しました。

1. 研究のねらい

固体表面上での有機分子の自己組織化と単分子膜の形成は普遍性の高い自然現象である。この現象を利用した機能性表面の開発に関する研究は、現在様々な分野への広がりを見せている。遷移金属と有機配位子からなる分子触媒を固体表面上に組織化することにより、分子触媒の設計自在性・高選択性という特徴と固体触媒の高活性・回収利便性などの特徴を併せ持つ新形式の触媒を創製する新しい試みもすでに行われている。多金属中心による協同的触媒作用や分子認識などの表面効果による高選択性・高活性の発現に大きな期待が持たれる。しかし、このような研究はまだ始まったばかりで、有効性・一般性は、まだ十分に実証されていない。本研究者は、自己組織化に適した分子構造を持つ有機配位子を設計・合成し、これを利用して遷移金属錯体を固体表面上に原子レベルの精密さで組織化することにより、この新しい研究分野にブレイクスルーを起こすことができる考え、本研究プロジェクトを立案、実行した。

2. 研究成果

2. 1. コンパクトで官能基化可能なホスフィン配位子の開発

金属錯体の精密組織化には、官能基化可能でコンパクトなホスフィン配位子が有効と考え、ケイ素官能性かご型トリアルキルホスフィン SMAP (Silicon-constrained Monodentate Alkylphosphine) を設計した [図 1]。橋頭位ケイ素原子上の置換基は、固体表面との連結基を導入するための構造可変部位である。SMAP のシンプルなかご型骨格は、均質で対称性の良い (C_3) 分子表面を提供するので、2次元の自己組織化に適している。またかご型骨格のため分子の立体構造に自由度が少なく、自己組織化単分子膜の構造の設計が容易である。

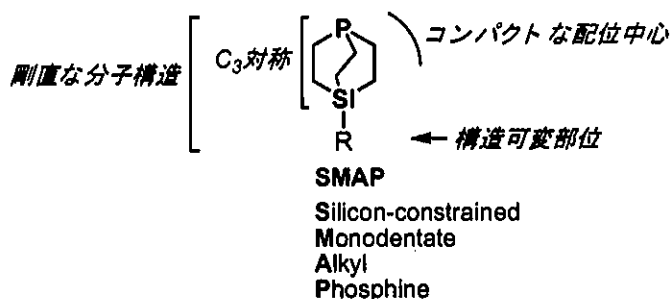


図1. コンパクトで官能基化可能なホスフィン配位子SMAP

数多くのルートを検討した結果、[図 2] のルートで、橋頭位ケイ素原子上にフェニル置換基を持つ誘導体 Ph-SMAP の合成を達成することができた。その後改良を加え、現在は [図 3] の方法で合成している。SMAP はアルキルホスフィンであるにもかかわらず空気酸化に対して比較的安定で取り扱いが容易である。また通常のアリルホスフィンよりも結晶性が高い。高密度に充填された結晶構造 [図 4] は、この化合物の分子構造が設計どおりに 2次元組織化に適したものであることを示唆している。

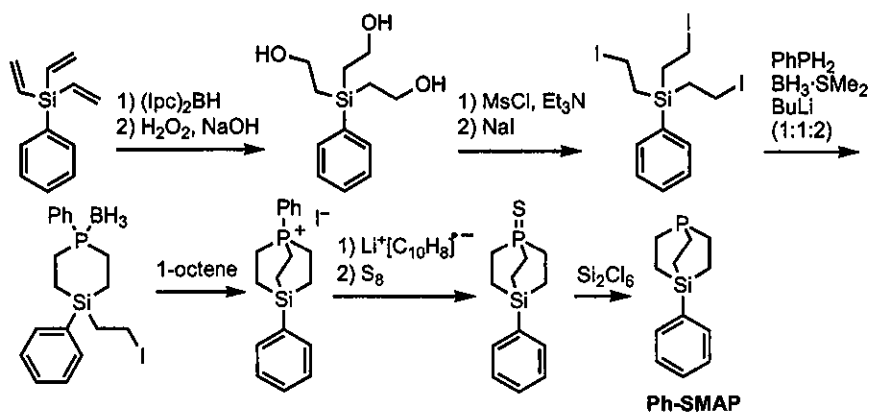


図2. Ph-SMAPの合成

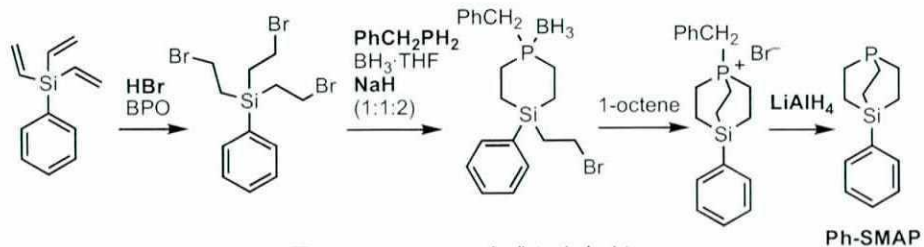


図3. Ph-SMAPの合成(改良法)

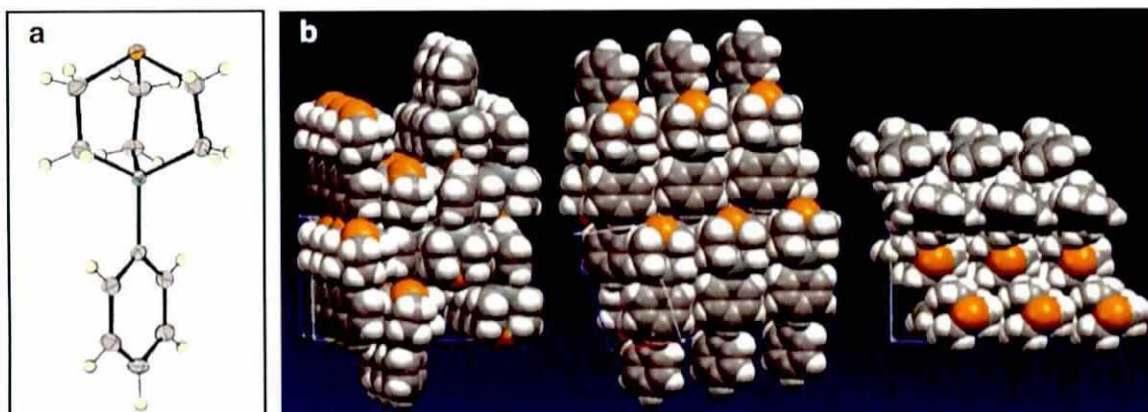


図4. Ph-SMAPの分子構造 (a) と高密度に充填された結晶構造 (b)

Ph-SMAP のホスフィンスルフィド型誘導体の橋頭位ケイ素原子とフェニル基の結合は、芳香環の脱シリルプロトン化により切断できる [図5]。生成するシリルカチオン種を LiAlH_4 と反応させることによりヒドロシラン型誘導体 H-SMAP=S が得られた。H-SMAP=S のヒドロシランとしての反応性を利用して、ケイ素原子上に異なる置換基を持つ様々な誘導体が合成できる。

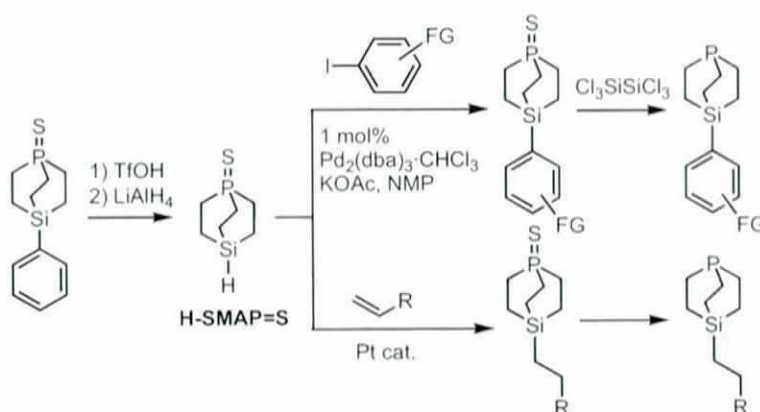
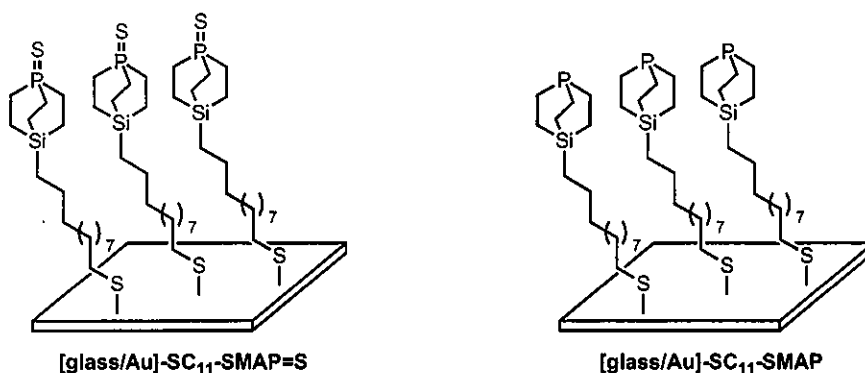
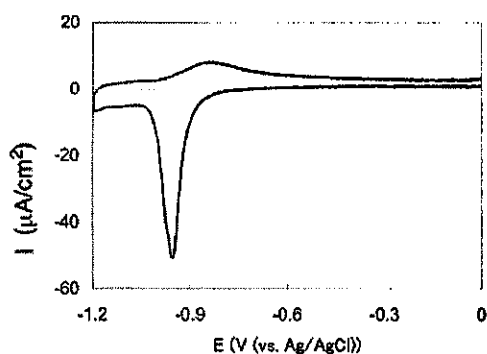


図5. SMAP橋頭位ケイ素原子上での置換基変換

SMAP のリン原子の電子供与性はケイ素原子上の置換基により幅広く変化する。これら SMAP 誘導体の電子供与性を密度汎関数法計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) で求めたリン原子孤立電子対の静電ポテンシャル極小値により評価し、一般的なトリアルキルホスフィンの値と比較した [図6]。親化合物の Ph-SMAP は Me_3P とほぼ同等の供与性である。4-Me₂N-Ph-SMAP



次に、Au(111)面を HSC₁₁-SMAP=S で修飾して作製した [Au(111)]-SC₁₁-SMAP=S を電極とし、CV法により表面における SC₁₁-SMAP=S の担持量を測定した [図8]。修飾分子による表面被覆率 (%、表面金原子の数に対する修飾分子の割合)を、電極還元により金電極表面から脱離するチオール分子の単位面積あたりの数量として、要した電気量 (μC/cm²) から直接決定する方法である。[図8] に示した測定結果から、表面被覆率として 28% という値が算出される。この被覆率は、単純な直鎖アルカンチオールの自己組織化単分子膜の被覆率に対し 87% の値である。SMAP の表面占有面積を考慮すると、SMAP のかご型骨格が 2 次元状にほぼ最密充填状態となった理想的な自己組織化単分子膜が形成されていると結論できる。フリーホスフィン型の SC₁₁-SMAP でも同様の自己組織化が起こり、リン孤立電子対が高密度で集積した表面が形成しているものと想像される。



electrode	desorption peak potential (V)	desorption peak electric charge (μC/cm ²)
[Au(111)]-SC ₁₁ -SMAP=S	-0.95	66
[Au(111)]-SC ₆ H ₁₃	-0.93	76
[Au(111)]-SC ₁₁ H ₂₃	-1.06	76

図8. CV法による [Au(111)]-SC₁₁-SMAP=S の表面被覆率の測定

フリーホスフィン表面 [glass/Au]-SC₁₁-SMAP (チップ状、8 mm x 8 mm) を ロジウム錯体 [RhCl(CH₂=CH₂)₂]₂ の 0.1M ベンゼン溶液に 25 °C で 15 分間浸析した後、ベンゼン、Et₂O、THF で順次洗浄することにより Rh(I)錯体表面 [glass/Au]-SC₁₁-SMAP-[Rh(I)] を作製した [図9]。P 原子と Rh 原子の比を 1 : 1 と仮定すると、1 辺 8 mm のチップ上に 0.44 nmol の Rh(I) 中心

が存在することになる。この表面を触媒として、シクロヘキサノン (0.03 mmol) の PhMe_2SiH (0.033 mmol) によるヒドロシリル化を、 CH_2Cl_2 溶媒 (0.3 mL) 中、25 °C の条件で行ったところ、30 時間後に 11% の収率でシリルエーテルが得られた [図 10]。基質/触媒比 S/C = 68,000 であり、触媒回転数 (TON) は 7,500 と算出される。この実験で示される表面触媒の活性は同様の条件下での類似の均一系触媒のそれに比べて著しく高い。P:Rh = 1:1 の比で $[\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2]_2$ と PPh_3 を混合して得られる均一系錯体を同量用いた場合には、反応の進行がまったく認められず、S/C = 100 まで触媒量を増加させても、収率 31%、TON は 31 にとどまった。

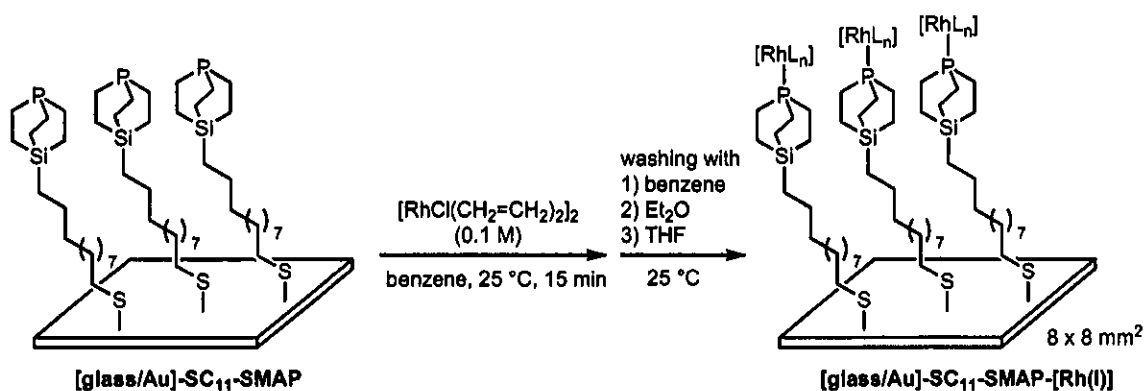


図9. 金表面組織化SMAPのRh(I)錯体化

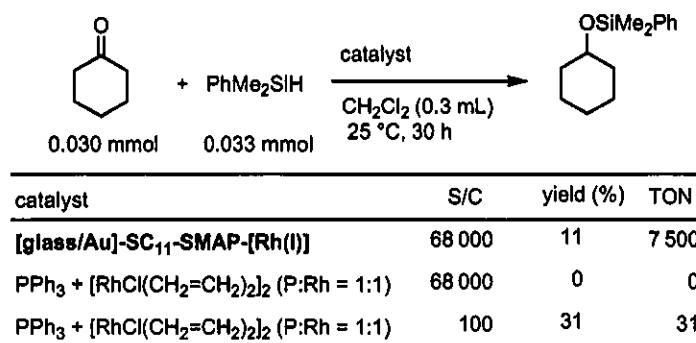


図10. Rh 触媒ヒドロシリル化における表面組織化の効果

2. 3. シロキサン型 SMAP によるシリカゲル表面の修飾と触媒反応への応用

ホスフィン配位子をシリカゲルに固定化した例は多い。しかし、そのほとんどはホスフィン部位とシリカ表面の間にオリゴメチレン鎖などの柔軟なスペーサーを介したものであり、表面構造の特徴を配位子およびその金属錯体の性質に結びつけることが困難である。したがって固定化のメリットが回収再利用という点に限られていた。これに対し本プロジェクトでは、剛直な SMAP 骨格を直接シリカ表面に結合させ、表面構造の特徴を積極的に活かした触

媒反応場を開発することをねらった。

活性化シリカゲルの存在化、Ph-SMAP の脱シリルプロトン化を行うと、SMAP 骨格がシリカゲル表面に高密度で固定化される [図 1 1]。SMAP 橋頭位のシリルカチオン中心がシリカゲル表面のシラノール残基の求核攻撃を受けてシロキサン結合が生成したと考えられる。元素分析 (C, H) の結果、修飾シリカゲル総重量に対する SMAP の固定化率として 0.27 mmol/g というかなり高い値が算出された。以下こうして得られたシリカ固定化 SMAP を [silica]-SMAP と表す。

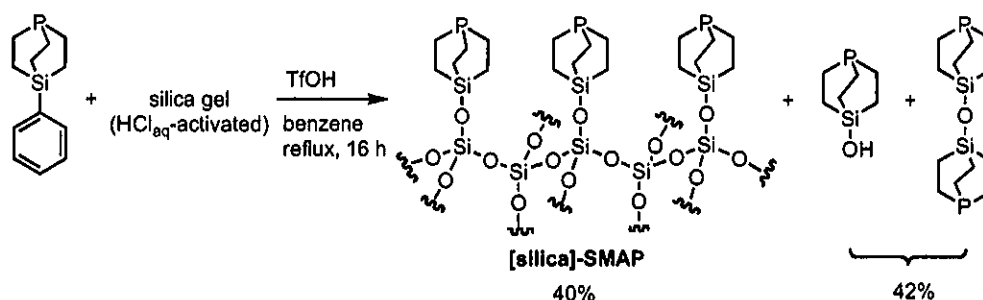


図1 1. シリカゲル表面へのSMAPの固定化

Rh 触媒によるケトンのヒドロシリル化において、[silica]-SMAP の興味深い特性が明らかとなった。[RhCl(CH₂=CH₂)₂]₂ (0.5 mol%) を触媒前駆体とし、シクロヘキサノン (1 mmol) と PhMe₂SiH (1.2 mmol) の反応をベンゼン (1ml) 中、室温で行ない、ホスフィン配位子による加速効果を検討した [図 1 2]。配位子としてシリカゲルに固定化していない Ph-SMAP を Rh:P = 1:1 の比で用いる場合、配位子が存在しない場合に比べて反応が速く、1 時間で完結する。しかし、配位子の量を Rh:P = 1:2 まで増加させると、反応速度が著しく低下する。シリカ担持ホスフィン [silica]-SMAP による反応加速効果は Rh:P = 1:1 の場合 Ph-SMAP よりも大きく、0.5 時間で反応が完結する。さらに興味深いことに、[silica]-SMAP の場合には、Rh:P の比を、1:2, 1:3 と増大させても反応速度は変化しない。1 つの Rh 中心に 1 つのホスフィンが配位した状態が高活性で、Ph-SMAP を用いた場合、ホスフィンの過剰配位が Rh の触媒作用を妨げていると考えられる。PPh₃ などの他の多くのホスフィン配位子の場合にも同様の現象が観測される。これに対し、[silica]-SMAP の場合には、リン原子の孤立電子対の配向が固体表面に対しほぼ垂直方向に規定され、互いに平行であるため、同一表面上の 2 つのリン原子が 1 つの Rh 中心に同時に配位することができない。また、シリカゲルの多孔質な表面特性から、異なる表面上のリン中心による同時配位も困難であると考えられる。

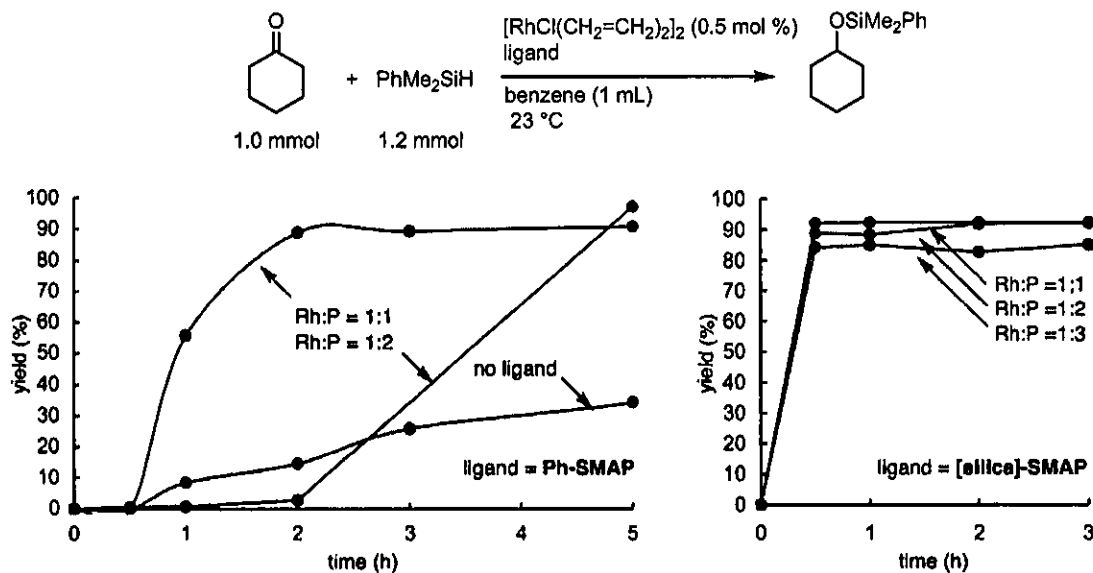


図12. Rh 触媒ヒドロシリル化におけるSMAP配位子のシリカゲル固定化効果

アセトフェノンやジエチルケトンのヒドロシリル化においても、[silica]-SMAPの方がPh-SMAPよりも大きな反応加速効果を示した。また[silica]-SMAPを用いる場合はいずれも、触媒反応の間、反応溶液の色は常に完全な無色透明で、[silica]-SMAPの固相のみがRh由来する赤褐色を呈している。このことからRhは表面から解離せず、触媒反応は表面のみで進行していることがわかる。

2. 4. 単結晶シリコン表面へのビスオキサゾリン配位子の組織化と触媒反応への応用

遷移金属錯体組織化の基盤として単結晶シリコンの表面に着目した研究も行った。原子レベルで平滑な表面が容易に入手できることと、水素終端化表面が反応性に富み、これを利用した多彩な化学修飾が可能であることが主な理由である。後者に関しては特に、炭素-炭素二重結合に対する表面Si-Hのヒドロシリル化により、化学的に安定なSi-C(sp³)結合を介して有機分子を表面固定化できる点が、触媒反応場として応用する場合に大きなメリットになると考えた。有機配位子として、まずは窒素系キレート配位子であるビスオキサゾリンを選択した。合成が容易で、化学的安定性が高く、C=N結合に由来する特徴的な赤外吸収をATR-IRによる単分子膜の構造解析に利用できるなどのメリットがあると考えたからである。

ビニル末端を持つ炭化水素鎖で置換したビスオキサゾリン CH₂=CH-C₉-BOX を合成し、そのメシチレン溶液に水素終端化処理したシリコン(111)表面 [H-Si(111)] のチップを加え、160 °C で22時間加熱することにより、シリコン表面に固定化したビスオキサゾリン単分子膜 [Si(111)]-C₁₁-BOX を作製した[図13]。次にこの表面をPd(OAc)₂のCH₂Cl₂溶液に浸して

Pd 錯体化し、 $[\text{Si}(111)]\text{-C}_{11}\text{-BOX-Pd}(\text{OAc})_2$ を得た。ATR-IR により、 $\text{CH}_2=\text{CH-C}_9\text{-BOX}$ との反応で $\text{Si}(111)$ 上にビスオキサゾリンが固定化されたこと、炭化水素鎖のパッキングは比較的緩やかであることなどを確認した。Pd(OAc)₂ との反応後、OAc 基の吸収が観測された。XPS 測定により各元素の組成分析、存在位置の分析を行い、BOX の単分子膜に Pd(OAc)₂ が BOX: Pd = 1:1 に近い組成で配位していることが示された[図 14]。Pd 錯体化したチップ

$[\text{Si}(111)]\text{-C}_{11}\text{-BOX-Pd}(\text{OAc})_2$ を基盤ごと硝酸-フッ酸混合液に溶解して ICP-MS 分析を行い、シリコンチップ表面単位面積あたりの Pd 量を 0.2 nmol/cm² と決定した。BOX と Pd の比を 1:1 と仮定すると、この値は、 $\text{Si}(111)$ 表面最上層の Si 原子の 16% に $\text{C}_{11}\text{-BOX-Pd}(\text{OAc})_2$ が結合していることになる（表面被覆率 16%）。以後述べる触媒反応における触媒添加量と触媒回転数 (TON) は、このような ICP-MS 分析により求めた Pd 量に基づいて算出したものである。

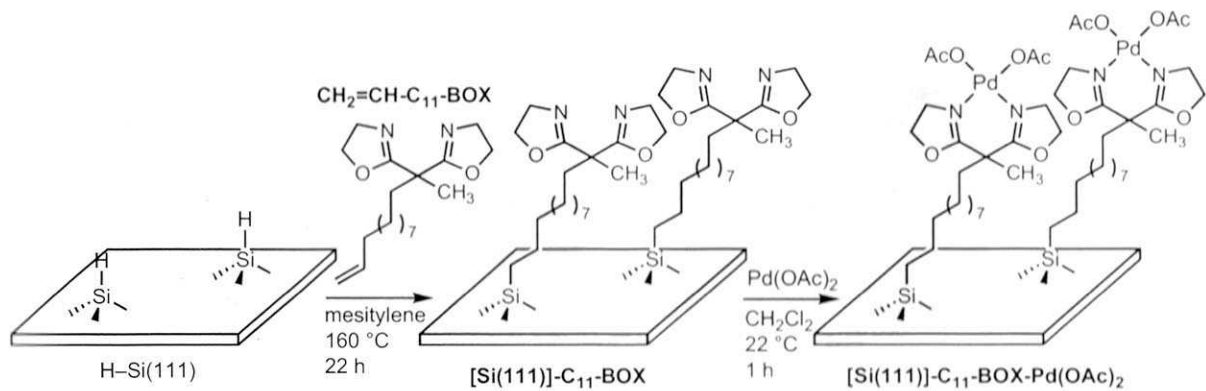


図13. 単結晶シリコン表面を基盤とするビスオキサゾリン単分子層の作製とその錯体化

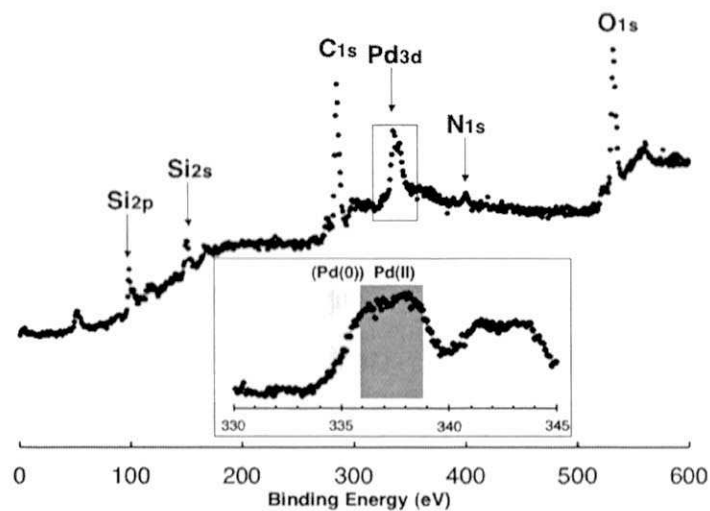
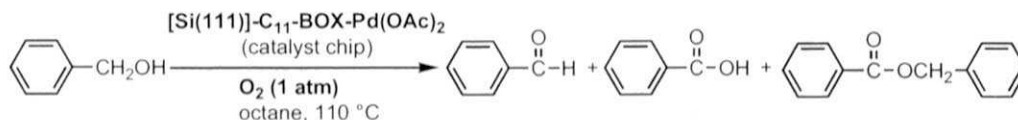


図14. $[\text{Si}(111)]\text{-C}_{11}\text{-BOX-Pd}(\text{OAc})_2$ のXPS

表面組織化錯体触媒 $[\text{Si}(111)]\text{-C}_{11}\text{-BOX-Pd}(\text{OAc})_2$ はベンジルアルコール類の酸素酸化に非

常に高い触媒活性を示した[図 1 5]。窒素配位子を含む Pd(II)錯体や Pd ナノ粒子がアルコールの酸素酸化の触媒になることが知られているが、これらと比べて[Si(111)]-C₁₁-BOX-Pd(OAc)₂の活性の高さは著しい。



alcohol (mg, mmol)	octane (mL)	catalyst chip (cm x cm)	S/C	time (h)	conv. (%)	GC yield (%)			TON
						aldehyde	acid	ester	
5.4, 0.05	0.5	0.5 x 0.5	480 000	20	98	86	1.6	5.2	430 000
108.0, 1.0	7.0	2.0 x 2.0	600 000	20	91	84	0.6	2.2	520 000
216.0, 2.0	7.0	2.0 x 2.0	1 200 000	20	39	35	trace	1.7	430 000
216.0, 2.0	7.0	2.0 x 2.0	1 200 000	72	84	66	0.7	8.2	850 000

図15. シリコン表面組織化 BOX-Pd 触媒によるベンジルアルコールの酸素酸化

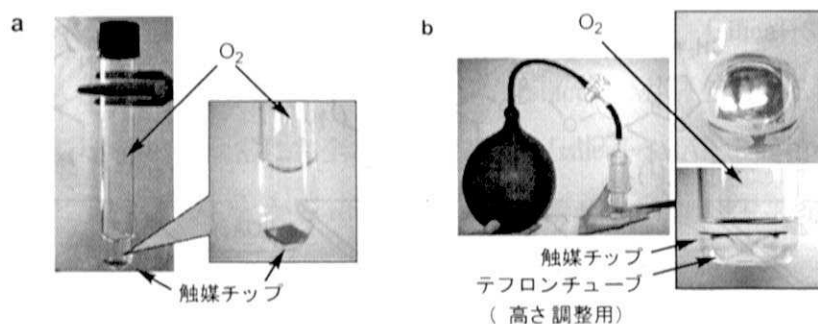


図16. シリコン表面組織化 BOX-Pd 触媒によるアルコール酸素酸化の反応装置。
(a) 0.5 cm x 0.5 cm 触媒チップ使用時。(b) 2.0 cm x 2.0 cm 触媒チップ使用時。

表面触媒による酸化反応は、チップ状の[Si(111)]-C₁₁-BOX-Pd(OAc)₂ (5 mm x 5 mm, 両面で 0.5 cm²) を、ねじ口試験管中のベンジルアルコール (5.4 mg, 0.05 mmol) のオクタン溶液 (0.5 mL) に浸し、反応容器を酸素で満たし、溶液を攪拌せず 110 °C の油浴中で静置して行った[図 1 6 a]。この条件で、Pd 中心の添加量は基質に対し 1/480,000 と極微量であるが、20 時間の反応時間でベンジルアルコールはほぼ消失し、酸化反応生成物ベンズアルデヒド、安息香酸、安息香酸ベンジルがそれぞれ 86%, 1.6%, 5.2% の収率 (GC) で得られた [図 1 5]。酸化反応生成物から触媒回転数(TON)を算出するとは 430,000 となる。同種の反応でこれほど大きな触媒回転数はこれまで報告されていない。本反応は、気-液-固の三相系であるため、触媒表面と気-液界面の距離を短くして、酸素を触媒表面へ効果的に供給しなければならない。ベンジルアルコールを 108 mg (1 mmol) および 216 mg (2 mmol) 用いるさらに大きなスケールの実験でも、[図 1 6 b]のような装置で 2 cm x 2 cm の触媒チップを用いることにより、小スケール実験とほぼ同程度の結果を得ることができた (TON = 430,000-850,000)。

4. 謝辞

本研究を行うにあたり様々な形で多大なるご支援を頂きました村井真二領域統括、領域アドバイザーの先生方、領域事務所スタッフの皆様に深く感謝いたします。また協同努力してきました北海道大学大学院理学研究科化学専攻有機金属化学研究室の原賢二助手、伊藤肇助教授、学生諸君ならびにグループメンバーの大塚雄紀博士、山内禎啓博士に心より感謝します。

5. 研究成果リスト

5-1. 論文（原著論文）発表

- (1) A. Ochida, K. Hara, H. Ito, M. Sawamura, Nonvolatile Me₃P-like P-Donor Ligand: Synthesis and Properties of 4-Phenyl-1-phospha-4-silabicyclo[2.2.2]octane, *Org. Lett.*, **5**, 2671-2674 (2003).
- (2) H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, Versatile Dehydrogenative Alcohol Silylation Catalyzed by Cu(I)-Phosphine Complex, *Org. Lett.*, **7**, 1869-1871 (2005).
- (3) H. Ito, K. Takagi, T. Miyahara, M. Sawamura, Gold(I)-Phosphine Catalyst for the Highly Chemoselective Dehydrogenative Silylation of Alcohols, *Org. Lett.*, **7**, 3001-3004 (2005).
- (4) H. Ito, C. Kawakami, M. Sawamura, Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Substitution Reaction of Allylic Carbonates with Diboron: Efficient Route to Chiral Allylboron Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16034-16035 (2005).
- (5) K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, Strong Counteranion Effects on the Catalytic Activity of Cationic Silicon Lewis Acids in Mukaiyama Aldol and Diels-Alder Reactions, *Org. Lett.*, **7**, 5621-5623 (2005).
- (6) A. Ochida, S. Ito, T. Miyahara, H. Ito, M. Sawamura, Electronically Tunable Compact Trialkylphosphines: SMAPs Bridged Bicyclic Phosphines, *Chem. Lett.*, in press.

5-2. 特許出願

(1)発明者： 澤村正也、伊藤 肇、原 賢二、落田温子

発明の名称： 新規なトリアルキルホスフィン誘導體

出願人： 独立行政法人 科学技術振興機構

出願日： 平成15年2月28日

(2)発明者： 澤村正也、原 賢二、田山 忍

発明の名称： シリコン担体の表面に金属錯体を固定化した触媒を使用する有機化合

物の製造法

出願人： 独立行政法人 科学技術振興機構

出願日： 平成16年3月9日

(3)発明者： 澤村正也、伊藤 肇

発明の名称： 水酸基のシリル化方法

出願人： 独立行政法人 科学技術振興機構

出願日： 平成16年3月9日

5-3. 招待講演・依頼講演

- (1) 未来型分子触媒の創製、名古屋大学21世紀COE 第2回有機化学若手研究会(招待講演)、2004年11月26-27日、名古屋
- (2) シリコン表面への遷移金属錯体の組織化と触媒反応への応用、SORST ジョイントシンポジウム(2) 進化する有機合成化学(招待講演)、2005年1月17-18日、東京
- (3) シリコン表面へのビスオキサゾリン-パラジウム錯体の組織化とアルコール酸化反応への応用、ナノ超分子触媒の将来展望(招待講演)、2005年2月7-8日、大阪
- (4) 銅および金による触媒反応の配位子制御、第38回 有機金属若手の会 夏の学校(依頼講演)、2005年7月11-13日、山梨
- (5) Monolayer of Palladium Complex on Silicon Surface: Efficient Catalyst for Aerobic Oxidation of Benzylic Alcohols (原 賢二)、Symposium on Nanostructure Control at Solid Surfaces for the Construction of Nano-molecular/Bio Devices (依頼講演)、2005年3月9-10日、札幌
- (6) 単結晶シリコン表面を基盤とする単分子層触媒の開発(原 賢二)、分子研研究会 未来型分子触媒の創製(招待講演)、2005年12月6-7日、岡崎

澤村正也 (さわむらまさや)



北海道大学・大学院理学研究科・化学専攻 教授

[経歴] 昭和59年 京都大学工学部合成化学科卒業、平成元年
京都大学大学院工学研究科合成化学専攻博士後期課程 単位取得
認定退学、平成元年 京都大学工学部合成化学科 助手、平成5-
6年 米国ハーバード大学化学科 博士研究員、平成7年 東京工
業大学理学部化学科 助手、平成7年 東京大学大学院理学系研究
科化学専攻 助手、平成8年 同講師、平成9年 同助教授、平成
13年 北海道大学大学院理学研究科化学専攻 教授、現在に至
る [受賞] 平成8年 日本化学会進歩賞 [専門] 有機金属化学、
表面触媒化学

[連絡先] 〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目 (勤務先)

E-mail: sawamura@sci.hokudai.ac.jp

Preparation of Transition Metal Complex Monolayer on Solid Surface for Use in Catalysis

Masaya SAWAMURA

Self-assembly of organic molecules into a monolayer on a solid surface is a universal natural phenomenon. Researches to make use of this phenomenon are now rapidly extending their fields in various directions. We planned to develop a method to assemble metal complex molecular catalysts into a structurally well-defined monolayer on a solid surface and to apply it to create a new type of catalyst that possesses beneficial characters of both molecular catalyst and solid catalyst. The former is superior in design flexibility and hence in selectivity, and the latter has benefits of high activity and recyclability. It is our ultimate goal to establish an efficient and versatile methodology to create a catalyst that can achieve high activity and selectivity through surface effects such as cooperative multi-metal-center catalysis and molecular recognition. We started this project from the design and synthesis of metal-complexing new organic ligands with a molecular structure suitable for two-dimensional self-assembly, and then assembled their transition metal complexes on gold and silicon surfaces to prepare catalytically active surfaces. These "surface molecular catalysts" showed remarkably high activities in the oxidation of benzylic alcohols by molecular oxygen, the hydrogenolysis of haloarenes by molecular hydrogen, and the reduction of ketones by a hydrosilane.