金表面上に高密度形成したホスフィン金属錯体単分子層の

触媒機能と構造解析

原 賢二¹、秋山 龍人²、田 旺帝³、朝倉 清高¹、魚崎 浩平²、福岡 淳¹、澤村 正也² ¹北海道大学触媒化学研究センター, ¹北海道大学理学研究院, ³国際基督教大学教養学部

従来の触媒化学は、触媒分子を設計・合成して溶液中で用いる均一系触媒(分子触媒)と 金属や酸化物表面の特性を利用する不均一系触媒に大きく二分されてそれぞれが発展してき た。従来の学問分野の枠組みを超えた新しい触媒設計手法として金属錯体の単分子層を利用 する触媒系の研究が報告されているが[1]、大きな進展を果たしていないのが現状である。そ こで我々は、この単分子層触媒系に適した分子を設計して用いることにより有用かつ特徴あ る触媒反応場の構築を目指した。これまでに種々の金属錯体の自己組織化単分子層を高密度 に形成する手法を開発した[2]。今回、独自に開発したコンパクトなかご型ホスフィン[3]を 末端とするチオール分子の自己組織化単分子層(SAM)を金表面上に形成して金属の固定化 (図1)と触媒反応への応用を検討した。その結果、Rhを固定化した系([Au]-SMAP-Rh)で 均一系触媒の触媒活性、触媒寿命、基質選択性を大きく超える触媒系を見いだした(図2) [4]。発表では、この触媒系の詳細と全反射蛍光XAFS法による構造決定について報告する。

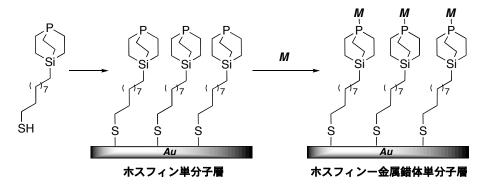


図1 金表面上のホスフィン-金属錯体単分子層の形成.

selectivity 2a : 2b = >99.5 : 0.5 catalyst turnover number = 90 000

図 2 金表面上のホスフィン-ロジウム錯体単分子層を触媒とする 1 級アルコール選択 的脱水素ヒドロシリル化.

References

- [1] K. Tollner, R. Popovitz-Biro, M. Lahav and D. Milstein, Science, 278, 2100 (1997)
- [2] K. Hara, S. Tayama, H. Kano, T. Masuda, S. Takakusagi, T. Kondo, K. Uosaki and M. Sawamura, *Chem. Commun.*, 4280 (2007)
- [3] A. Ochida, K. Hara, H. Ito and M. Sawamura, Org. Lett., 5, 2671 (2003)
- [4] K. Hara, R. Akiyama, S. Takakusagi, K. Uosaki, T. Yoshino, H. Kagi and M. Sawamura, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 5627 (2008)