

# メソポーラス有機シリカ上での金属錯体の固定化と触媒への応用

東京工科大学工学部応用化学科 原 賢二

E-mail: haraknj@stf.teu.ac.jp

触媒調製の新しいアプローチとして、金属錯体を構造が規整された固体表面上に精密に固定化するとともに固体表面の特性を生かした周辺反応空間の緻密な分子設計を施すことにより、従来にない高機能な触媒反応場を構築する手法の開発を行っている。これまでに、構造が規整された固体表面の上に緻密に設計した分子の高密度な集積体を利用することを着想し、種々の高密度金属錯体単分子層の形成およびそれらの触媒反応への応用を行ってきた。その過程で、金属錯体触媒を構造が規整された表面上に精密に固定化することを実現し、従来の範疇を超える触媒活性や基質選択性を示す触媒系を見出してきた<sup>1,2</sup>。特に近年は、構造が規整された表面としてメソポーラス有機シリカ (PMO) の細孔表面の活用に注力している。

規則性メソポーラス有機シリカ(PMO)は規整された結晶状構造からなるメソ孔を有する特異な材料である。PMO上の有機基を介して金属種を固定すれば、固定化した金属種の周辺構造も規定した触媒反応場を構築できると期待される。しかしながら、PMOの有機骨格上に金属種を固定化した触媒系の開発はまだまだ限られており<sup>3,4</sup>、そのさらなる開発が必要である。

そこで、有機配位子としてビピリジン基を導入したPMO上にルテニウム錯体を固定化し、アルカンの3級C-H結合の選択酸化反応へ適用した(図1)<sup>5</sup>。

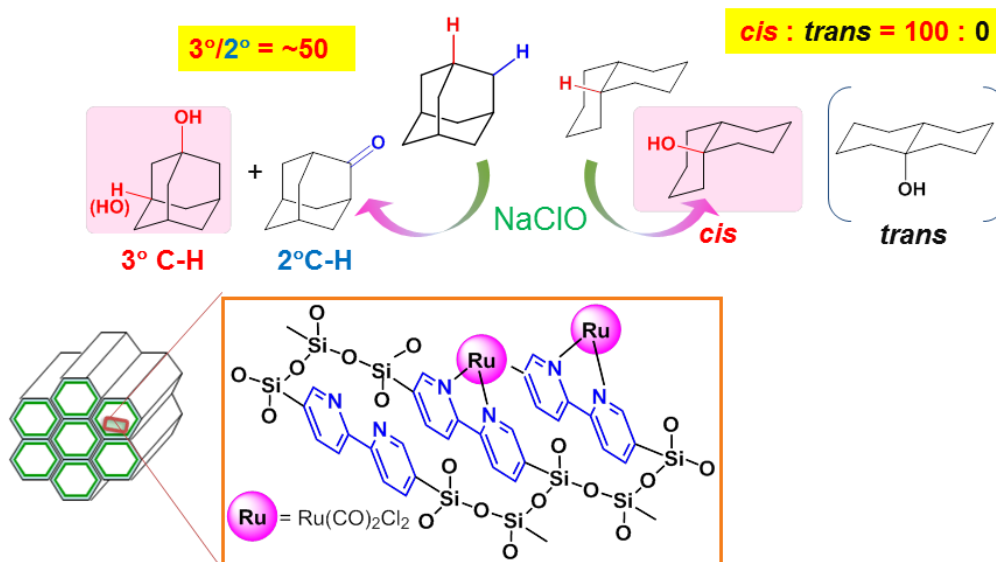
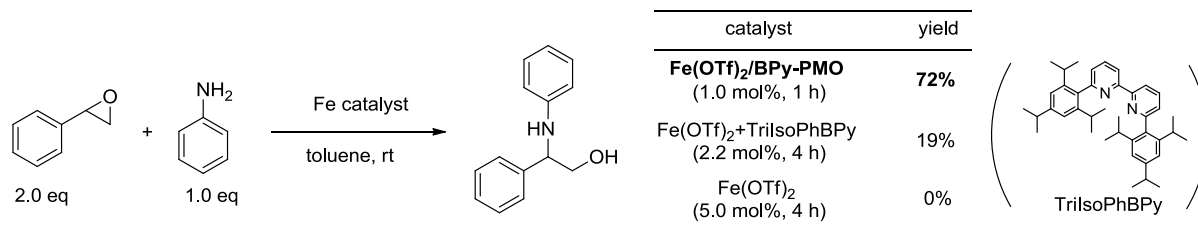


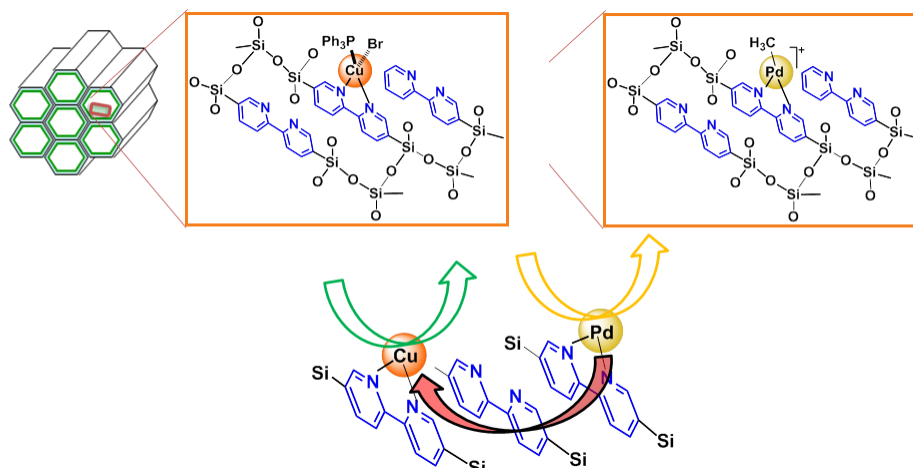
Figure 1. Selective C-H oxidation with Ru-immobilized periodic mesoporous organosilica via bipyridine moiety

また、ビピリジン基を導入したPMO (BPy-PMO)の細孔表面上に固定化した鉄錯体(Fe(OTf)<sub>2</sub>/BPy-PMO)が芳香族アミンによるエポキシドの開環反応に特異な基質選択性と繰り返し利用可能性を兼ね備えた触媒機能を有することを見出した(図2)。特異な基質選択性の発現には、PMOのメソ細孔および高密度なピリジン部位の配列が関与していると考えている。



**Figure 2.** Fe-catalyzed ring opening reaction of styrene oxide with aniline

適用する触媒反応系を広げるために、領域内の研究者が取り組む触媒系を PMO 上に固定化する共同研究も進めている。固定化構造の確認を行った上で、本固定化系に特異な触媒機能の発現を目指した検討を行っている。例えば、パラジウム錯体、銅錯体を PMO 表面のビピリジン基を介して固定化した(図 3)。固定化したパラジウム種に関しては、表面上での引き続き処理によりカチオン化できることも確認した。さらに、パラジウムと銅が協同的に機能する触媒系を構築するために、パラジウム種と銅種を同時に固定化した PMO を得た。



**Figure 3.** Immobilization of various metal complexes on PMO via surface bipyridine moiety

本研究は、北海道大学触媒科学研究所福岡淳教授および株式会社豊田中央研究所稲垣伸二博士の研究グループとの共同研究で実施された。研究の遂行に必要な XAFS 測定は、JASRI 本間徹生博士の御協力のもと SPring-8 BL14B2 (一般課題(産業利用分野) 2013B1833, 2014A1584, 2014B1661, 2015A1728, 2016A1552, 2016A1774, 2016B1582, 2017B1635, 2017B1916, 2018A1791) にて行った。また、一部の XAFS 測定は九州シンクロtron光研究センター-BL07 および BL11 (1310111SU, 1601150S, 1612128S, 1702006S) で実施した。

### 参考文献

- (1) Hara, K.; Sawamura, M.; Fukuoka, A. *Chem. Rec.*, **2014**, *14*, 869.
- (2) Jagtap, S.; Fukuoka, A.; Hara, K. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 5046.
- (3) Waki, M.; Maegawa, Y.; Hara, K.; Goto, Y.; Shirai, S.; Yamada, Y.; Mizoshita, N.; Tani, T.; Chun, W.-J.; Muratsugu, S.; Tada, M.; Fukuoka, A.; Inagaki, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4003.
- (4) Liu, X.; Maegawa, Y.; Goto, Y.; Hara, K.; Inagaki, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7943.
- (5) Ishito, N.; Kobayashi, H.; Nakajima, K.; Maegawa, Y.; Inagaki, S.; Hara, K.; Fukuoka, A. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 15564.