HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on Activation Mechanism of Unreactive Bonds by Metal Cluster Catalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	宮崎, 玲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14010号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78130
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ray_MIYAZAKI_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　宮崎　玲

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Activation Mechanism of Unreactive Bonds by Metal Cluster Catalysts
（金属クラスター触媒による不活性結合の活性化機構に関する理論的研究）

C-H 結合に代表される不活性結合の活性化を介した有用化成品合成は、反応のステップ数を低減化できるプロセスであり、高い原子効率を達成すると期待されている。また、工業的には生成物の単離や触媒の再利用が比較的容易である不均一系触媒を用いた反応プロセス開発が求められている。工業用触媒として幅広く用いられている担持金属触媒は不均一系触媒の一種であり、金属ナノ粒子が金属酸化物などに担持された構造を持ち、金属と担体の組合せによって様々な触媒活性を示すことが知られている。しかしながら、金属－担体間相互作用、金属ナノ粒子の表面構造、 触媒表面の欠陥サイト、溶媒や配位子の影響など、触媒活性に対して影響を与える因子が数多く存在する。不活性結合を効率的に活性化する担持金属触媒の設計には反応メカニズムの解析が不可欠であるが、先述のような複雑性から新規触媒設計の指針を得ることは容易ではない。

結合の切断・生成を主とする化学反応は電子の振る舞いによって記述されることから、電子状態計算に基づく反応機構の解析は触媒の設計指針を得るために有効な手段の一つである。近年では、密度汎関数理論 (DFT) に基づく電子状態計算が触媒の反応機構解析に数多く応用されている。例えば、触媒反応の各素過程を DFT 計算に基づき解析することで、活性点や反応機構を決定するための有用な情報が得られる。このような理論化学計算による触媒機構の解析により、目的の反応に対して支配的な役割を果たす因子を明らかにすることで、新規触媒設計への指針を得ることを本研究の目的とした。

本学位論文は 6 章で構成されており、第 1 章では上述のような研究背景の概説を行った。

第 2 章では担持 Pd ナノ粒子触媒によるアニリン合成反応において、スチレンが水素アクセプターとして果たす役割について述べる。第一級アニリンは種々の医薬品や化成品の合成中間体として幅広く用いられている。安価で豊富に存在するアンモニアを窒素源とするシクロヘキサノンの脱水素芳香環形成反応は原子効率や反応ステップ数の観点から、有効なアニリン合成法の 1 つである。本反応は担持 Pd ナノ粒子触媒上で進行するが、アニリンはアンモニアよりも反応性が高いため、生成したアニリンがシクロヘキサノンと縮合してイミンを生成し、Pd 表面上で不可逆的に水素化される。この副反応のために、アニリンの選択的な合成は困難であった。近年、スチレンを系中に導入することで担持 Pd ナノ粒子触媒により第一級アニリンが選択的に合成可能であることが、東大・山口グループにより報告された。スチレンはイミンよりも Pd 表面に強く吸着し、水素アクセプターとして働いていると考えられる。DFT 計算により Pd 表面における各分子の吸着エネルギーを比較したところ、スチレンの方がイミンよりも強く Pd 表面に吸着することが示唆された。この結果は、スチレンとイミンの競争水素化実験の結果と合わせて、スチレンが水素アクセプターとして機能する反応機構を裏付けた。

第 3 章ではシリカ担持白金触媒によるエチレンの完全酸化反応メカニズムについて述べる。エチレンは農作物の成長・腐敗を促進するため、輸送や貯蔵段階においてその除去が望まれる。近年、北大・福岡グループにより、メソポーラスシリカ担持白金触媒が 0 ℃付近の低温においても微量エチレンを完全酸化可能であることが報告された。しかしながら、その詳細な反応機構は未解明であり、特に低温における C-C 結合開裂反応機構に関心が持たれていた。モデル反応系を用いた DFT 計算により、白金クラスターのエッジ部分においてエチレンがアルコキシド中間体、エチレンジオキシド中間体を経て段階的にホルムアルデヒドへと酸化される経路が見出された。また、シリカ担体の効果によってエチレンジオキシド中間体の C-C σ結合開裂反応の障壁が 25 kcal/mol 以上低下することが見出された。これは、白金のδ結合を介したシリカ担体との軌道間相互作用により、C-C σ結合開裂反応の遷移状態が安定化されるためであると考えられる。加えて、ホルムアルデヒドから二酸化炭素と水が生成する反応経路の解析も行い、一酸化炭素の酸化過程を律速段階とする、エチレンの完全酸化反応

経路を提案した。これらの結果は赤外線吸収分光等を用いた実験結果と良い一致を示した。

第 4 章では、OMS-2 担持金ナノ粒子触媒による C-H 結合活性化機構について述べる。β-N 置換 α, β 不飽和ケトンは医薬品の合成中間体として重要な化合物である。近年、東大・水野－山口グループにより酸化マンガンを主骨格とする OMS-2 担体を用いた、担持金ナノ粒子触媒 (Au/OMS-2 触媒) が開発された。Au/OMS-2 触媒では、ピペリドン分子の α, β 脱水素反応による β-N 置換 α, β 不飽和ケトン合成が高効率に進行する。しかしながら、金ナノ粒子上におけるピペリドン分子の C-H 結合活性化機構は未解明であるため、DFT 計算による反応機構解析を行った。周期境界条件を課したスラブモデルを用いた計算結果から、OMS-2 担体上の金クラスターは担体からの電荷移動により負電荷を帯びることが示唆された。次に、金クラスターの荷電状態が反応に与える影響を明らかにするため、負電荷を与えた金クラスターモデルを用いてピペリドン分子の C-H 結合活性化機構の解析を行った。解析の結果、C-H 結合が金表面で直接開裂する機構は吸熱的かつ 40 kcal/mol 以上の高い活性化障壁を伴って進行することが見出された。一方、金表面に吸着した酸素分子が C-H 結合を活性化する機構は 30 kcal/mol 以下の比較的低い活性化障壁を伴って進行することが見出された。また、同機構はより負電荷の大きい金クラスターにおいて有利に進行するという結果が得られた。分子軌道や電荷の解析結果から、吸着酸素分子が負電荷の大きい金クラスターではより強く活性化されることにより、反応の障壁が低下したと考えられる。

第 5 章では、Pd ナノ粒子触媒によるベンゼン環の C-H 結合活性化機構とそれに対するアセテート配位子の影響に関する研究結果を述べる。N1 置換ベンゾトリアゾールは癌治療に対する重要な化合物として着目されている。近年、阪大・有澤グループにより、Pd ナノ粒子触媒による 1, 7-パラジウム転移反応を介した N1 置換ベンゾトリアゾール合成が報告された。本反応では、出発物であるフェニルトリアゼンの C-H 結合開裂が反応の重要なステップの 1 つであるが、その詳細な反応機構は未解明であった。また、$PhI(OAc)_2$ 由来の OAc 配位子存在下でのみ本反応は進行するため、OAc 配位子が反応に与える影響に興味が持たれている。Pd クラスターモデルを用いた DFT 計算により、OAc 配位子非存在下では出発物分子の C-H 結合開裂反応は吸熱的に進行することが見出された。一方、OAc 配位子存在下では C-H 結合開裂反応の活性化障壁が OAc 配位子非存在下のものと比較して 10 kcal/mol 程度低下し、発熱的に反応が進行することが見出された。軌道間相互作用に基づいた解析により、OAc 配位子存在下においては C-H 結合と Pd 原子との間に生じた agostic 相互作用により C-H 結合が活性化されることで、活性化障壁が低下するという機構を提案した。

第 6 章では、以上の結果をまとめた結言と今後の展望を述べた。