

層状 Ni-Zn 複塩基性塩の層間内での[Rh(OH)₆]³⁻錯体の構築と 炭素—炭素結合形成反応への応用

(千葉大院工) 原孝佳・藤田希未・一國伸之・島津省吾

アニオン交換性の層状無機水酸化物は、吸着材料やイオン交換体としてだけでなく、触媒材料としても幅広く利用されています。なかでも、一般式 $M^{2+}_{1-x}M'^{2+}_{2x}(\text{OH})_2A^{n-}_{2x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (M^{2+} , M'^{2+} : 金属カチオン, A^{n-} : アニオン, $0.15 < x < 0.25$) で表される層状複塩基性塩は、高いアニオン交換容量を有するユニークな機能性材料です。私たちは、基本層が Ni^{2+} および Zn^{2+} で構成される層状複塩基性塩(NiZn)を触媒担体として利用した新しいタイプの不均一系触媒設計を行ってきました。例えば、触媒活性のある[(D-valine)Pd(OH)₂]⁺種だけでなく、Brønsted 塩基としての PO_4^{3-} を同時に導入すると、反応基質の活性化能をも付与した機能集積型 "**Intercalation Catalyst**" が調製でき、酸素分子を酸化剤とするアルコール酸化反応が高活性かつ効率良く進行することを報告しています。

本研究では、NiZnを用いることで強塩基性水溶液中でのみ生成する不安定な $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ 種をイオン交換により層間内に安定に保持することができ、高機能な Rh/NiZn触媒が調製できたことを報告します。この触媒は、フェニルホウ酸と α,β -不飽和ケトンとの炭素—炭素結合形成反応に高い触媒活性を示しました。例えば、Rh/NiZn触媒 (Rh: 3.4×10^{-3} mmol)を用い、トルエン-水混合溶媒中、触媒量の1,5-シクロオクタジエン存在下で2-シクロヘキセン-1-オン (0.96 g)とフェニルホウ酸 (1.21 g)のとを反応させると、4時間で反応は完結し1.62 gの生成物が単離できました。この際のRh基準のTONは3,200に達しました。この反応は、市販のRh⁰/CarbonやRh₂O₃, Rh(OH)₃触媒では全く進行しません。NiZn層間内に構築した新規な $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ 錯体が触媒活性種として有効に機能し、高価なRh種の使用量を削減できる高活性な不均一系Rh触媒が開発できたといえます。Rh/NiZn触媒の層間内には、Rh種とフェニルホウ酸とのトランスメタル化を促進させるOHも同時に導入されており、反応基質活性化能を付与した機能集積型の不均一系触媒となることも見出しました。

