

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05571

研究課題名(和文)パラジウム錯形成に駆動される自己組織化パラジウムナノ構造固体触媒の開発

研究課題名(英文)Development of self-assembled palladium nanostructured catalyst driven by palladium complex formation

研究代表者

貝掛 勝也 (Kaikake, Katsuya)

神奈川大学・公立大学の部局等・教務技術職員

研究者番号：20437940

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：鈴木-宮浦カップリング反応のPd触媒は、医薬品、先端材料の有機化合物合成の中心的なツールの一つである。高価なPdをリサイクルさせるために不均一系触媒が有効な手段であるが、それでも繰り返し利用するにともない触媒の失活は免れない。本研究では、塩化パラジウムとアルキルビステオフィリンから自己組織化して得られるナノサイズの花びらの集合体であるマイクロフラワー不均一系Pd触媒(PdBTC7)システムを確立した。PdBTC7存在下臭化アリールとアリールボロン酸の反応が水性媒体中、室温下、短時間で定量的に進行した。この反応系は塩化ナトリウムの添加により、触媒が失活することなく20回も繰り返し使用できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴重資源のPdを有効利用するために、回収が容易でPdも溶出しにくい不均一系触媒が有効で多くの研究報告があるが、リサイクルの度、微量のPdが溶出し、触媒失活を招くことから、不均一系触媒では10回程度のリサイクル例に留まる。本研究は、配位子にPdとの親和性が極めて高いテオフィリンを採用したことが特徴であり、自己組織化による独特なナノ構造が緻りな堅牢な構造のPd触媒を創生した。また、堅牢構造の維持添加剤として塩化ナトリウムが有効であることを見出し、触媒失活を防ぎ、リサイクル回数は倍増した。触媒の延命法を提案できたことは、工業的な生産性の向上と環境保全を両立できるため社会的意義が極めて高い。

研究成果の概要(英文)：Pd catalyst for Suzuki-Miyaura or the other C-C coupling reactions is one of the central tools in the synthesis of organic compounds applicable in medicine, agricultural chemicals and advanced materials. However, recycling palladium is a neck for developing the extreme potentials of Pd in chemistry. Herein, we established a new heterogeneous Pd catalytic system in which the catalyst is nanopetals-gathered flower-like microsphere self-assembled from PdCl<sub>2</sub> and alkyl-linked bis-theophyllines. The microflowers catalyzed quantitatively the reaction of aryl bromides and phenylboronic acid in the aqueous media at room temperature. It was found that the reaction proceeds well in air atmosphere than in nitrogen gas even though the Pd(II) species employed was lowered to 0.001 mol% to the substance. Very interestingly, the microflowers could be recycled 20 times without deactivation in the C-C coupling reaction between bromobenzene and phenylboronic acid in the presence of sodium chloride.

研究分野：グリーンサステナブルケミストリー

キーワード：テオフィリン 自己組織化 パラジウム触媒 ナノ構造 鈴木・宮浦カップリング反応 塩化ナトリウム 触媒リサイクル

### 1. 研究開始当初の背景

現代社会に欠くことのできない電子デバイス製品等に用いられる化学物質は、炭素-炭素カップリング反応により合成されることが多い。その代表例が、有機ホウ素化合物とハロゲン化アリールとの間で炭素-炭素結合を生成させる鈴木・宮浦カップリング反応である。しかし、その反応には反応性の高いパラジウム触媒が不可欠である。近年、電子製品は精密化・高性能化が求められており、カップリング反応により合成した生成物にも高純度化が必須となることから、生成物に影響を与えるパラジウム触媒の性能向上および耐久性が以前にも増して求められるようになった。触媒の性能向上にはパラジウムのナノ化が有効であるが、ナノサイズ化によってパラジウムの反応系内への溶出が促進され製品純度に悪影響をおよぼす他、高価なパラジウムを回収・再利用できなくなる問題点も浮上した。そこで本研究は、反応性に優れることはもちろんのこと、水系で繰り返し利用可能な耐久性のある不均一系固定化パラジウム触媒の開発を目指した。貴金属であるパラジウムの取引価格は兼ねてより上昇傾向にあり、パラジウム触媒をリサイクルすることは、資源枯渇問題に対応できる有効な手段であることを念頭に当初研究計画を立てた。ちなみに、本研究期間の3年の間にパラジウム価格は急騰し(図1)金価格をも上回る水準となった。パラジウムの安定供給や資源循環の観点からも、本研究の触媒性能の高性能化に求められる社会的意義は極めて大きい。

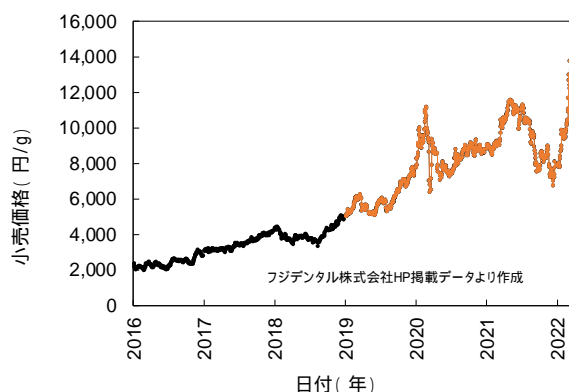


図1. 近年のパラジウム小売価格の推移.

### 2. 研究の目的

本研究のパラジウム触媒に求められる課題は、(1)生産性向上に直結する高い触媒活性、(2)グリーンケミストリーの観点から水系で利用できるパラジウム触媒、(3)環境負荷軽減および製品純度向上の観点からパラジウム溶出が抑制された堅牢な触媒、(4)貴金属資源の有効利用の観点から高度にリサイクル可能な触媒、の4項目があげられる。この課題を解決すべく、反応性に優れ高活性かつ、パラジウムが強固に固定され溶出の心配がほとんどなく、水系で高度に繰り返し利用可能な不均一系固定化パラジウム触媒の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

パラジウム溶出の問題解決には、強力な親和性によりパラジウムと錯形成できるテオフィリンを採用したことがキーポイントである。パラジウムをいずれかの支持母体に固定化するこれまでの手法に代わり、まず、配位子分子溶液にパラジウムイオンを存在させるだけで、パラジウム錯形成とともに、自発的にナノ構造集合体へと成長できる、分子内にふたつのテオフィリンを有するダブルキレート分子を設計した。担体にテオフィリンを導入する既存の手法と異なり、テオフィリンパラジウム錯体そのものが支持母体となり、堅牢な構造の触媒となることが本触媒の最大の特徴であり独自性である。パラジウムのナノサイズ化においては、パラジウムとテオフィリンとの錯形成を駆動力とした自己組織化によって、パラジウムをナノサイズで自己集合体内部に自発的に固定化できるため、堅牢構造内部にナノサイズのパラジウムとして強固に固定化することが可能となり、パラジウム溶出抑制を実現する。さらに、触媒を高度にリサイクルする場合、触媒構造の崩壊が触媒の失活を招き連続使用を妨げるため、堅牢構造を維持するため塩化ナトリウムを添加剤とし触媒構造を維持させ、高度リサイクルを可能とさせる。

### 4. 研究成果

ダブルキレート分子としてビステオフィリンアルカンを合成後、塩化パラジウムとの錯形成を駆動力とした自己組織化パラジウムナノ構造固体触媒 (PdBTC<sub>7</sub>) を合成した(図 2a)。EDX より触媒中には塩化パラジウムが均一に分布しており(図 2b, c)、SEM 写真より、触媒の構造は特徴的なナノ構造の花びらが集合した菊の花構造で、粒子サイズは 10 から 15 μm であった(図 2d)。また、TEM 写真からパラジウムが 20nm のドット状に分布していることが観察された(図 2e)。XPS 表面分析より、PdBTC<sub>7</sub> に含有されるパラジウムは II 価の化学種であり、塩化パラジウムがテオフィリンにより配位した錯体であることが示された(図 2f)。XRD より PdBTC<sub>7</sub> は結晶構造を有し、さらに 10° 以下の低角にピークがあることから長周期構造を有していることが明らかとなり(図 2g)、当初触媒設計の目論見通り、自己組織化による繰り返し構造が形成されたことを示唆している。言い換えると、テオフィリンとパラジウムの自己組織化による錯形成によって、マイクロ粒子内に II 価のパラジウムをナノスケールで内包した不均一系パラジウム固体触媒

(PdBTC<sub>7</sub>) が構築された。PdBTC<sub>7</sub> は、水・アルコール・DMF・DMSO・酢酸エチル・ジエチルエーテル・クロロホルムの溶媒に不溶であり堅牢な構造を維持した。

PdBTC<sub>7</sub> を鈴木-宮浦カップリング反応の不均一系触媒として用い、フェニルボロン酸とプロモベンゼンを用いたビフェニル合成により触媒性能を評価した。合成の最適条件は、触媒量 0.1mol%、反応時間 2 時間、反応温度 20 °C、反応溶媒を水：エタノール=1：1 混合溶媒で、塩基に炭酸カリウムを用いることで 98%以上の高転化率でビフェニルを合成できた。プロモベンゼン以外に、*o*-、*m*-、*p*-位で種々の置換基のあるプロモフェニル化合物を用いた場合においても良好な転化率を得ることが判明し、鈴木-宮浦カップリング反応において触媒活性が高いことが示された。

工業的利用を視野に入れた PdBTC<sub>7</sub> のリサイクル実験を行ったところ 95%以上の転化率で、7 回の繰り返し合成が可能であり、通常の担持体系触媒とほぼ同等の触媒耐久性がみられた。その後 10 回まで合成を続けると触媒は失活することに注目し、XPS 分析からその要因はパラジウムの価数変化と塩素の消失であることを突き止めるに至った。そこで触媒活性を維持する添加剤として、反応系内に塩化ナトリウムを加え同様に繰り返しビフェニル合成を行った結果、驚くべきことに、触媒は失活することなく 20 回のリサイクルに耐え、ビフェニルを合成することができた(図 3)。

このリサイクル性能向上の要因は、触媒サイクルにおいてパラジウムが II 価と 0 価を繰り返す際、塩素イオンが供給されることで II 価への変換が促され、0 価すなわち金属パラジウム粒子への変化を抑制でき、パラジウムナノ金属同士の融着生成を防止する点にある。加えて触媒構造維持も重要な要素であり II 価のパラジウムが存在している間は、触媒構造は維持されており、塩素イオンはパラジウムの価数変換および構造維持に必須なイオンであることを明らかにした。10 回繰り返し合成後の触媒は、SEM 写真から菊の花状構造が崩壊し表面が融着した塊状となっており(図 4c)、その XPS よりパラジウムが 0 価のみとなったことおよび、塩素が残存していないことから、パラジウムナノ金属が融着して塊状になることで触媒性能が失活したことが判明した(図 4f, g)。一方、塩化ナトリウムを添加した系で繰り返し合成した触媒は、20 回合成後においても元の菊の花状の形状を維持しており(図 4e)、XPS から 20 回のリサイクル後においても II 価のパラジウムおよび、塩素が残存していることから、触媒活性が失われていないことがわかった(図 4f, g)。

本研究成果から、パラジウム触媒の耐久性を維持する(触媒として失活しない)決定的な要素として、これまでにない「触媒構造の維持」が重要であることを見出したことが本研究の大きな研究成果である。この構造維持のための構造安定化添加剤として、パラジウムに直接配位している塩素の添加という工業的にもすぐに応用可能なシンプル手法によって、リサイクルしても失活しない触媒を提案できたことは社会的に意義深いと考えられる。

テオフィリンのパラジウムに対する強力な親和性にフォーカスし作製した、自己組織化パラジウムナノ構造固体触媒(PdBTC<sub>7</sub>)は、その堅牢さから、繰り返し合成に使用でき、連続反応への応用も期待される。さらに予察実験から、菌頭カップリング反応用のパラジウム触媒として助触媒の銅イオンを必要としない銅フリーの触媒としても機能することが判明し、さらなる触媒展開に期待できることが示唆された。

#### < 引用文献 >

1) K. Kaikake, Y. Baba, Selective Extraction of Palladium(II) with Theophylline Derivatives. Analytical sciences, 17, 2001, 411-415.

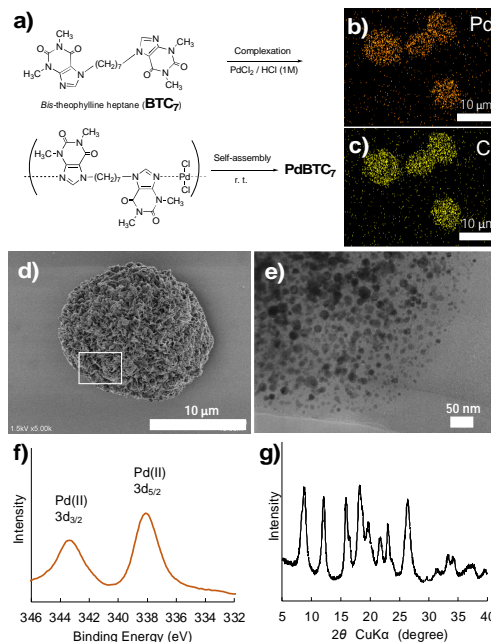


図2. a)ダブルキレート分子の合成・自己組織化法および、触媒のキャラクタリゼーション、b,c)EDX、d)SEM、e)TEM、f)XPS、g)XRD.

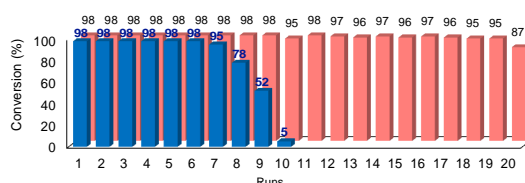


図3. PdBTC<sub>7</sub>を触媒に用いたビフェニル合成の繰り返し合成実験.

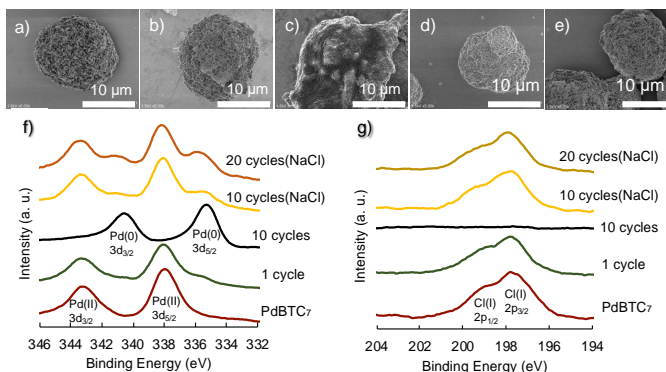


図4. 使用前後触媒のSEM比較、a)PdBTC<sub>7</sub>、b)1回使用後、c)10回使用後、d)NaCl添加系で10回使用後、e) NaCl添加系で20回使用後、f)XPS-Pd、g) XPS-Clの分析結果.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kaikake Katsuya, Jou Naoki, Shitara Go, Jin Ren-Hua	4. 巻 11
2. 論文標題 Microflowers formed by complexation-driven self-assembly between palladium(II) and bis-theophyllines: immortal catalyst for C-C cross-coupling reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 35311 ~ 35320
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1RA06177A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 貝掛勝也、高田将文、金仁華
2. 発表標題 テオフィリンを配位子としたマイクロ粒子型パラジウム吸着剤
3. 学会等名 第30回廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 貝掛 勝也・城 直生・金 仁華
2. 発表標題 テオフィリン配位由来のパラジウム系自己組織化ナノ構造体及び触媒機能
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 貝掛 勝也、酒井 優斗、金 仁華
2. 発表標題 界面活性剤型テオフィリンパラジウム触媒を埋め込んだカップリング反応リアクターの開発
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松尾 和樹・貝掛 勝也・金 仁華
2. 発表標題 ナノ構造化パラジウム触媒充填の流動式連続リアクターにおけるC-C カップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 貝掛 勝也、酒井 優斗、松尾 和樹、金 仁華
2. 発表標題 アルキルテオフィリンパラジウム錯体の自己組織体により促進される鈴木 - 宮浦カップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 貝掛 勝也・松尾 和樹・金 仁華
2. 発表標題 テオフィリンパラジウム触媒を充填した連続反応リアクターによる鈴木宮浦 C-C カップリング反応
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/jinlab/index.html">http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/jinlab/index.html</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	金 仁華  (Jin Ren-Hua)  (60271136)	神奈川大学・工学部・教授     (32702)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関