

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05573

研究課題名(和文)ホルムアミド保護シングルナノ金属微粒子触媒による高度分子変換法の探求

研究課題名(英文)Formamide-protected single metal nanoparticles as highly efficient organic transformation catalyst

研究代表者

大洞 康嗣(OBORA, Yasushi)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：50312418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、担体ならびにイオン性保護剤を一切用いることなく触媒活性を維持したままナノ粒子に対して適切な配位力を有する、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を還元剤、保護剤、溶媒として用いた金属ナノ金属粒子の合成を行った。得られた金属ナノ粒子に対しては、種々の機器分析を用いた粒子サイズ、酸化数、電子状態等の解析を行うことにより触媒機能評価を行った。

さらに、得られた金属ナノ粒子は、フィードストックからの環境調和型有機合成反応において高い触媒活性を示すとともに、触媒金属の再利用(リサイクル)に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実用的な触媒プロセスの開発には、希少貴金属資源を極限まで低減させた高活性な金属ナノ粒子触媒の合成法の開発を行うとともに、取り扱いが容易な新規触媒の開発が必要不可欠である。本研究での成果は、前駆体金属イオンを汎用溶媒中で加熱、かくはんするのみという極めて簡便な方法で高活性金属として魅力的かつ潜在的な可能性を有するナノ金属微粒子を合成する斬新な触媒プロセス創出のための画期的な手法を提供する。加えて、レアメタル資源の極限までの低減化・有効利用という社会的な要求に合致するという目的を達成するものである。このため、本成果の社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, formamide-protected metal nanoparticles were prepared.

Formamide such as N, N-dimethylformamide (DMF) has strong coordination behavior with respect to metal nanoparticles while maintaining catalytic activity without using any support or ionic protective agent. The obtained metal nanoparticles were evaluated for catalytic activity by analyzing the particle size, oxidation status, and electronic state by using various instrumental analyzes.

Furthermore, the obtained metal nanoparticles showed high catalytic activity in the environment-friendly organic synthesis reaction from the feedstock, and succeeded in reusing (recycling) the catalyst.

研究分野：合成化学

キーワード：ナノ粒子触媒 ホルムアミド シングルナノサイズ 環境調和型触媒プロセス フィードストック

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

均一系遷移金属触媒を用いた物質生産プロセスは、グリーンケミストリーの観点から特に有効な手段であり、我が国のファインケミカルズ製造における重要な基幹生産技術に位置づけられる。しかしながら、これまでに開発されている触媒有機化学変換法の多くは、希少貴金属触媒を比較的大量に用いる必要があり、また出発原料は多段階プロセスを経て入手しなければならないなど、実用化を指向した研究開発には至っていないのが現状である。

このため、遷移金属をナノ粒子化し、それらを高活性触媒として有機合成プロセスに用いる試みが国内外の研究者によって行われている。これまでの研究における遷移金属の金属ナノ粒子の合成においては、ナノ粒子の凝集・会合による触媒失活が起こりやすいため、金属酸化物、高分子化合物(デンドリマー)等への担持、あるいはイオン性保護剤などの添加が必須であった。しかしながら、これら従来のナノ粒子触媒を用いた触媒反応においては、保護剤・担体が金属活性表面を被覆し、触媒作用に重要なクラスター表面を最大限に活かすことができているのが現状である。上記の研究背景に鑑み、実用的な触媒プロセスの開発には、希少貴金属資源を極限まで低減させた高活性な金属ナノ粒子触媒の合成法の開発を行うとともに、取り扱いが容易な新規触媒の開発が必要不可欠である。さらに、社会が要求する実用的な触媒プロセス開発のためには、安価かつ入手容易な「溶媒分子」のみを保護剤・還元剤として用いた金属ナノ粒子触媒の開発、市販されている大量入手容易な原料からの一段反応による分子変換反応、副生成物の生成を極限まで抑えた環境調和型合成触媒プロセス開発、という3つの観点での解決を図ることが必要不可欠である。

2. 研究の目的

遷移金属触媒を用いるフィードストックを用いた超高活性分子変換技術は、グリーンケミストリーの推進にとって欠かせない技術であり、医薬・液晶などの産業応用に有用な有機化合物や材料合成に広汎に用いられている。しかしながら、現在の触媒合成プロセスはパラジウム、白金、イリジウムなどの希少貴金属資源の使用に大きく依存している。そのため大量消費されるレアメタルの極限までの低減化および代替化等、金属資源の高度利用のための技術開発は、緊急課題である。遷移金属のシングルナノ粒子化は、クラスターの表面積が向上するため高活性触媒としての利用が期待され、これまでにクラスター表面で起こる化学反応が極めて効率的に進行することが報告されており、触媒低減化プロセス技術開発において大きな注目を集めている。そのため、シングルナノ金属微粒子の高難度有機変換反応への利用は、高騰を続けるレアメタル資源を有効利用するための技術開発において極めて有効である。本研究では簡便に金属を超微粒子化させる技術を提案するとともに、金属が有する表面を最大限に生かして従来にはない超高活性な触媒としての機能を発現するという革新的な原理を創出することを目的とする。

本研究では、溶媒分子のみの配位を利用した保護剤・還元剤フリーのシングルナノ金属粒子を調製し、溶媒分子のナノサイズを制御した、新規かつ高活性な触媒反応プロセスを創出する。このことによって、金属が有する表面を最大限に生かし、従来にはない、超高活性な触媒としての機能を発現するという革新的な原理を創出することも併せて目的としている。本研究での達成は、レアメタル資源の極限までの低減化・有効利用という社会的な要求に合致するだけでなく、前駆体金属イオンを汎用溶媒中で加熱、かくはんするのみという極めて簡便な方法で高活性金属として魅力的かつ潜在的な可能性を有するナノ金属微粒子を合成する斬新な触媒プロセスを提供するという目的を達成するものである。

3. 研究の方法

本研究では、担体ならびにイオン性保護剤を一切用いることなく触媒活性を維持したままナノ粒子に対して適切な配位力を有する、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を還元剤、保護剤、溶媒として用いたナノ金属粒子の合成手法を確立する。得られた金属ナノ粒子に対して、種々の機器分析を用いた粒子サイズ、酸化数、電子状態等の解析を行うことにより触媒機能評価を行う。また、これらを触媒として用いた、フィードストックからの環境調和型有機合成反応を行い、高活性触媒種としての金属ナノ微粒子の合成反応における特性(触媒回転数、収率、選択性、反応性)を評価するとともに、触媒金属の再利用(リサイクル)化を行う。

4. 研究成果

(1) 2019年度は、金属ナノ微粒子の合成条件（加熱方法、金属対イオン、溶媒）をスクリーニングし、サイズの揃ったシングルナノ金属微粒子の合成法の確立を目指すことを課題として研究を進めた。結果、パラジウム前駆体として酢酸パラジウムを選択して、DMF中140℃で10時間攪拌を行う方法によってナノ粒子化することにより、従来の塩化パラジウムを反応前駆体として得られたナノ粒子とは異なる優れた触媒活性を示すことを見出した。得られた新規パラジウムナノ粒子はSTEM観察により粒子径が3~5ナノメートルのナノ粒子が得られていることを確認した。また、FT-IR測定により、アミド基由来のC=O伸縮振動ピークが観測され、DMFがパラジウムナノ粒子に配位していることを明らかにした。また、XPS測定によるナノ粒子中のパラジウムの電子状態を観察した結果、ナノ粒子化により酢酸パラジウムが部分還元されていることがわかった。

続いて、得られた酢酸パラジウムを原料として合成したパラジウムナノ粒子を触媒として用いた鈴木-宮浦カップリング反応の検討を行った。結果、本触媒は極めて高い活性を示すことを見出し、触媒回転数は10万回以上の値を示した。さらに本触媒系は電子吸引基および電子供与基を有する種々の置換基を有する反応基質を用いた反応に適用可能であり、対応するクロスカップリング生成物が80%以上の高収率で得られた。さらに、本系では従来に比べて触媒量の大幅な低減化(0.0004 mol%)に成功した。さらに、本研究にて合成した酢酸パラジウムを前駆体として得たナノ粒子は、高い触媒リサイクル性を有することを見出し、最大5回までの再利用においても触媒活性の著しい低下は見られないという結果も得られた。

(2) 2020年度は、シングルナノ金属微粒子の触媒特性評価を中心に行った。すなわち、フィードストックからの環境調和型触媒反応に適用し、金属微粒子の触媒特性（収率、選択性、触媒回転数、反応基質適用範囲）を評価した。以下に示す二つの成果を得た。

第一に、塩化イリジウムを前駆体として得られるイリジウムナノ粒子を触媒とした脂肪族アルコール類とベンジルアルコール類のクロスアルキル化反応の検討を行った。結果、種々の反応基質を用いた交差アルキル化生成物が高収率かつ高選択的に得られた。本金属ナノ粒子触媒系を用いた反応においては、種々の電子求引基や電子供与基を持つアルコール、脂肪族アルコールなど様々な基質に適用することが可能であり、基質拡張性の極めて高い有用な有機合成手法を提供することができた。これらの反応の成功は有機化学、薬学、生化学などの分野において重要な化学変換プロセスの提供に寄与するものである。また本ナノ粒子触媒は、濾過と減圧蒸留のみで回収再利用可能であることが分かった。

第二に、DMF保護法により合成したパラジウムナノ粒子触媒が種々のアルコールを用いたエーテル交換反応に活性を示すことを見出した。具体的には、アルコール類とブチルビニルエーテルをパラジウムナノ粒子触媒を加えて反応させることにより、対応するビニル交換生成物が高収率で得られた。本反応においては、少量の酢酸銅とバトフェナントロリンを共触媒として加えることにより高収率で目的生成物が得られることが分かった。また、本研究では機器分析による金属ナノ粒子触媒の解析も行い、透過型電子顕微鏡および動的光散乱法を用いた測定において、反応前後において同様な粒子径を維持していることが確認され、回収リサイクル可能な触媒として用いることができることを実証した。また、ビニル交換反応においては、添加剤であるバトフェナントロリンと酢酸銅(II)を加えずに反応を行うとパラジウムナノ粒子が数百nm程度のサイズまで凝集することを確認した。この結果は、パラジウムナノ粒子触媒に適切な添加剤を加えることにより、触媒反応中におけるナノ粒子の凝集を防ぎ、粒子径を維持する効果を示すことができることを明らかにした。

また、触媒リサイクルの方法についても種々の検討の結果、反応後の溶液にヘキサンとDMFを加えた抽出分離の方法によって、ヘキサン層に未反応の原料や生成物を抽出し、DMF層に分散性の高い金属ナノ粒子を効率的に分離することができることが分かった。さらに、触媒を分取するための抽出溶媒として用いたDMFを留去した後に、新たに基質と添加剤を加え反応させることで、収率を大きく低下させることなく複数回のリサイクルに成功した。

(3) 2021年度はN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)とN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)の2つの異なるホルムアミド類を還元剤、保護剤、溶媒として用いた金属ナノ粒子の合成ならびにそれらを用いた触媒機能評価を行い以下に示す二つの成果を得た。

第一に、塩化ルテニウムを前駆体としてDMFを加えて加熱攪拌することにより、DMF保護ルテニウムナノ粒子を液相合成した。得られたナノ粒子は機器分析によって粒径、中心金属の酸化数等を評価した。本ナノ粒子はアルコールを用いた二量化反応(ゲルベ反応)の触媒として高い活性を示し、触媒のリサイクルが可能であることを明らかにした。また、本触媒系を

用いた反応条件スクリーニングならびに最適反応条件における基質拡張検討を行った。本法は工業的化成品の原料として有用なゲルベアルコールを得るための有用な触媒プロセスを提供するものである。本研究ではゲルベアルコールの合成する高活性触媒として、チタンに微量のパラジウムを加えた合金を用いることができることも併せて見出した。

第二に、塩化ルテニウムにDMAcを加えて加熱攪拌することによりDMAc保護ルテニウムナノ粒子を合成した。得られた金属ナノ粒子の反応前後における粒子径の 変化ならびに、ナノ粒子を構成する中心金属の酸化状態等を電子顕微鏡およびX線分光法等の機器分析を用いて解析した。本ナノ粒子はアルコールをアルキル化 剤として用いた、アミドの α -アルキル化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。本触媒系を用いた反応においても反応条件最適化、種々のアルコールやアミドを用いた基質拡張検討を行うとともに、副生成物の構造解析を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masayoshi Utsunomiya, Ryota Kondo, Toshinori Oshima, Masatoshi Safumi, Takeyuki Suzuki, Yasushi Obora	4. 巻 57
2. 論文標題 Cross b-arylmethylation of alcohols catalysed by recyclable Ti-Pd alloys not requiring pre-activation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5139-5142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc01388b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masaki Kobayashi, Hiroki Yamaguchi, Takeyuki Suzuki, Yasushi Obora	4. 巻 19
2. 論文標題 Cross b-alkylation of primary alcohols catalysed by DMF-stabilized iridium nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 1950-1954
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ob00045d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuki Tabaru, Masato Nakatsuji, Satoshi Itoh, Takeyuki Suzuki, Yasushi Obora	4. 巻 19
2. 論文標題 N,N-Dimethylformamide-stabilised palladium nanoparticles combined with bathophenanthroline as catalyst for transfer vinylation of alcohols from vinyl ether	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6. 最初と最後の頁 3384-3388
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ob00369k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Junya Ishida, Masato Nakatsuji, Tatsuki Nagata, Hideya Kawasaki, Takeyuki Suzuki, Yasushi Obora	4. 巻 5
2. 論文標題 Synthesis and characterization of N,N-dimethylformamide protected palladium nanoparticles and their use in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9598-9604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01006	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 -

1. 著者名 Tatsuki Nagata, Yasushi Obora	4. 巻 5
2. 論文標題 N,N-Dimethylformamide-protected single-sized metal nanoparticles and their use as catalysts for organic transformations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 98-103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b03828	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3件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 大洞康嗣
2. 発表標題 DMF保護シングルナノサイズ金属微粒子を用いた触媒有機変換反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasushi Obora
2. 発表標題 DMF-protected metal nanoparticles for their use as catalyst for organic transformations
3. 学会等名 258th National Meeting of the American Chemical Society (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大洞康嗣
2. 発表標題 DMF保護シングルナノサイズ金属微粒子を触媒として用いた有機変換反応
3. 学会等名 2019年度有機合成化学北陸セミナー
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------