

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 8 月 1 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550218

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を反応場とする高選択的金属ナノ粒子触媒反応の開拓

研究課題名(英文) Development of highly selective metal nanoparticle catalytic reaction in supercritical carbon dioxide

研究代表者

仲程 司 (NAKAHODO, Tsukasa)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：10375371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超臨界二酸化炭素と高い親和性を有する光学活性パラジウムナノ粒子を触媒に用い、超臨界二酸化炭素中において不斉Suzuki-Miyaura cross coupling反応を検討した。さまざまな溶解補助剤と助触媒の組み合わせを検討した結果、エチレングリコールを溶解補助剤とし、酸化銀を助触媒として用いることで、有機溶媒中での反応と比べても、より高い反応性と反応選択性の両方が発現することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, asymmetric Suzuki-Miyaura cross coupling reaction was discussed in supercritical carbon dioxide with optically-active Pd nanoparticles as a catalyst possessing specific affinity for supercritical carbon dioxide. Examination for various combinations of solubilization agent and co-catalyst resulted in both higher reactivity and higher selectivity comparing to the reaction in organic solvent when ethylene glycol and silver oxide were used as a solubilization agent and a co-catalyst respectively.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：超臨界二酸化炭素 金属ナノ粒子 触媒 キラリティ フッ化アルキル基 BINAP

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、その微細構造からバルク金属では想像できないさまざまな性質を有している。時には、金のようにバルク状態では触媒効果を示さない金属までもが、微粒子化することで触媒能を発現するなど、様々な量子サイズ効果が知られている。金属ナノ粒子は非常に活性が高いことに起因して、一般的には不安定であるが、その表面を有機分子で保護安定化することにより、空気中で安定に取り扱え、また有機溶媒へ再分散性を持たせることが可能になる。本研究では、金属ナノ粒子の保護基の基本骨格として、BINAP に着目した。BINAP は、これを配位子とした BINAP 遷移金属錯体が不斉水素化反応や不斉異性化反応など様々な不斉反応において高いエナンチオ選択性を示すことから、優れた不斉誘起能をもつ不斉配位子として注目を集めている。連携研究者の藤原らは、光学活性な BINAP を保護基に用いたパラジウムナノ粒子(BINAP-Pd) を合成しており、BINAP-Pd が不斉 Suzuki-Miyaura cross coupling 反応において、室温という穏やかな条件にもかかわらず、高いエナンチオ選択性(69% ee)と高い反応収率(96%)を示す優れた不斉ナノ触媒であることを初めて報告している。しかしながら、この BINAP-Pd の不斉触媒反応にはまだエナンチオ選択性や反応速度に向上の余地があると考えられているが、現段階においては、有機分子保護金属ナノ粒子を触媒として用いた不斉合成の例は未だほとんど報告されておらず、未解明な部分も多い。研究代表者は、金属ナノ粒子を用い、より高効率かつ高選択的な反応を実現させる為の新しい方法として、超臨界流体を新たな反応場として用いることに着目した。超臨界流体とは、気体と液体が共存できる限界の温度と圧力、つまり臨界点を越えた条件下で存在する流体で、固体や液体の持つ溶解性や凝集性と、気体の持つ拡散性を併せ持つ特性がある。この特性は、溶質分子のまわりに溶媒分子が多く集まるクラスタリング効果によるもので、この効果によって流体中の密度が不均一になり、分子密度の高いところでは凝集、分子密度の低いところでは拡散がそれぞれ起こることが知られている。さらにこのクラスタリング効果は、超臨界状態の中でも特に臨界点近傍で最も顕著にあらわれる事が報告されており、これにより臨界点近傍で不斉触媒反応を行うことで、クラスタリング効果の発現に伴い、よりコンパクトな遷移状態を経由して反応が進行し、エナンチオ選択性や反応速度の向上が期待できる。また超臨界流体においては、その媒体として二酸化炭素が注目されている。二酸化炭素は、他の物質よりも臨界点、特に臨界圧力が低いことから、取り扱いが容易であるとされており、さらに二酸化炭素は常温常圧で気体であるため除去が容易であることから、有機溶媒にかわる代替溶媒として期待されている。

### 2. 研究の目的

(1) 「超臨界二酸化炭素との親和性を有する新規金属ナノ粒子の創生」

超臨界二酸化炭素は、BINAP-Pd のような極性の高い化合物への溶解性が乏しく、他の化合物の添付や、基質に二酸化炭素分子との親和性が高い含フッ素置換基の導入等が必要とされている。そこで本研究では、BINAP の 4,4' 位に含フッ素置換基を導入した(S)-4,4'-C6F6-BINAP の合成を行い、その後、これらを保護基とするキラル有機分子保護パラジウムナノ粒子((S)-4,4'-C6F6-BINAP-Pd) を合成し、粒子径サイズ分布の解析や、ナノ粒子表面に配位している保護分子の配位数・配位状態を、透過型電子顕微鏡、熱重量分析、ESCA 等のスペクトル測定により確認する。上記した 4,4'-C6F6-BINAP は既知物質であり、その金属錯体は報告されているものの、これらを保護基に用いた有機分子保護金属ナノ粒子作成の報告例はない。

(2) 「超臨界二酸化炭素中における高効率不斉触媒反応場の開拓」

得られたパラジウムナノ粒子を用い、超臨界二酸化炭素の臨界点近傍で、不斉 Suzuki-Miyaura cross coupling 反応を行う。超臨界流体が持つ高い基質拡散効果とクラスタリング効果を活用したエナンチオ選択性の発現効果や、反応速度向上の検討を行う。通常の有機溶媒中の触媒反応と比較することで、新たな不斉触媒反応場として超臨界流体の可能性を見出し、有機工業分野の発展に寄与することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、以下のような研究計画の基実験を遂行した。はじめに、超臨界二酸化炭素への分散性の向上を目指し、超臨界二酸化炭素との高い親和性の確認されている長鎖含フッ素置換基を BINAP に導入した、含フッ化アルキル BINAP 誘導体の合成を行った。続いて、これを保護基とする新規なパラジウムナノ粒子(S)-4,4'-C6F6-BINAP-Pd を合成し、その後得られたパラジウムナノ粒子の超臨界二酸化炭素への親和性の確認試験を行った。さらに、これを触媒とする超臨界二酸化炭素の臨界点近傍での不斉合成反応の検討を行い、通常の有機溶媒中で行った場合との比較を交え、各反応におけるエナンチオ選択性、反応速度の違いを比較・検討した。

(1) 「超臨界二酸化炭素との親和性を有する新規金属ナノ粒子の創生」

超臨界二酸化炭素中で効果的に触媒能を発現する触媒合成に主眼を置き実験を行った。研究代表者の所属する研究室で開発された光学活性な BINAP を保護基に用いたパラジウムナノ粒子(BINAP-Pd)は、空気中においても比較的安定に取り扱える上、粒子径サ

イズが揃っており、不斉 Suzuki-Miyaura cross coupling 反応において有機金属錯体よりも遙かに穏和な条件の下、室温以下で反応が進行しカップリング生成物を高収率かつ高選択的に与えることを報告している。さらに、BINAP の6位に長鎖アルキル基を導入した BINAP 誘導体を保護基としたパラジウムナノ粒子では、ナノ粒子の安定性が増し、一度反応に使用したクラスターを再度触媒として用いた場合でも、触媒活性を損なうことなく反応が進行することを確認している。こうしたことから、BINAP は、それ自身が金属錯体や金属ナノ粒子の優れた保護基となるばかりでなく、官能基を導入する事により幅広い機能化と機能性のチューニングが可能である。一方、超臨界二酸化炭素は極性が高い化合物の溶解性が低く、溶解性を向上させるためには、他の化合物の添付や基質に含フッ素置換基の導入等が必要とされている。実際、反応系へのメタノールの添付や錯体触媒の配位子に含フッ素置換基を導入することで、触媒の溶解性が向上することが報告されている。そこで本研究においては、まず定法に従い BINAP の 4,4'位に含フッ素置換基を導入した(S)-4,4'-C6F6-BINAP の合成を行った。その後、これらを保護基とするキラル有機分子保護パラジウムナノ粒子((S)-4,4'-C6F6-BINAP-Pd) を合成し、得られたクラスターに関して、その粒子径サイズの分布やパラジウムナノ粒子表面に配位している保護分子の配位数・配位状態を、透過型電子顕微鏡、熱重量分析、ESCA 等のスペクトル測定などにより確認した。

#### (2)「超臨界二酸化炭素中における高効率不斉触媒反応場の開拓」

得られたパラジウムナノ粒子を用い、超臨界二酸化炭素に対する親和性(溶解・分散性)の試験を行った。親和性試験の結果から、必要に応じて溶解補助剤(事前に文献報告例のある有機溶媒)を加えた試験も合わせて行った。その後、超臨界二酸化炭素の臨界点近傍において、既知の原料を用いた不斉 Suzuki-Miyaura cross coupling 反応を行った。通常、金属錯体においては、二酸化炭素の臨界温度(31 °C)付近で Suzuki-Miyaura cross coupling 反応は進行しないが、(S)-4,4'-C6F6-BINAP においては BINAP-Pd 同様、高い反応活性が期待できることから問題無く反応が進行するものと予想した。さらに、反応に用いる塩基の種類等の条件を検討し、高収率かつ高エナンチオ選択的な反応場の開拓を目指し、汎用性の高い不斉触媒反応場としての超臨界流体の可能性を見出すことを主眼において研究を行った。

#### 4. 研究成果

合成した(S)-4,4'-C6F13-BINAP-Pd は、茶褐色の固体粉末であり、ジクロロメタンに分散させると茶褐色の溶液となった。これにより、

有機溶媒に対しても親和性と再分散性を示すナノ粒子であることが確認できた。また、(S)-4,4'-C6F13-BINAP-Pd の透過型電子顕微鏡観察を行ったところ、その平均粒子径が  $1.2 \pm 0.2$  nm であり、非常に小さく、粒子径の整った粒子であることを確認した。また、凝集した粒子がほとんど見られなかったことから、分散性に優れた粒子であることも確認できた。さらに、EDX スペクトルの測定から、C、P、Pd の各元素の存在が確認でき、これにより、得られた Pd ナノ粒子が、確かに(S)-4,4'-C6F13-BINAP を保護基とした Pd ナノ粒子であることが確かめられた。さらに、その熱重量分析の結果から、粒子全体に占める有機保護基の割合は 87% であることも確認した。溶液の円偏光二色性(CD)スペクトル測定結果から、金属ナノ粒子特有のコットン効果も確認できた。これにより、(S)-4,4'-C6F13-BINAP-Pd がキラリティーを有していることを確認した。以上の研究成果により、超臨界二酸化炭素と高い親和性を持つとされるフッ化アルキル基を導入した有機溶媒に対しても、高い分散性を示す光学活性な Pd ナノ粒子の合成手法が確立された。

次に、光学活性な(S)-BINAP で保護されたパラジウムナノ粒子((S)-BINAP-Pd)触媒を用い、超臨界二酸化炭素を反応場とした不斉 Suzuki-Miyaura cross coupling 反応を検討した。4-bromotoluene と phenylboronic acid を基質に用い、超臨界二酸化炭素を反応場とする不斉 Suzuki-Miyaura cross coupling 反応を行った。最終的に、溶解補助剤としてエチレングリコールと助触媒として酸化銀(Ag<sub>2</sub>O)を反応体積の 5%以下になるように加え反応を行った結果、有機溶媒中での反応に匹敵する高いエナンチオ選択性と高い反応収率が得られることを確認した。

(S)-4,4'-C6F13-BINAP-Pd を用い(S)-BINAP-Pd の場合と同様に反応を行ったところ、有機溶媒中での反応(69% ee)を超える高いエナンチオ選択性(74% ee)を発現することが明らかになった。これは、BINAP 配位子の 4,4'位に導入したフルオロアルキル基が、超臨界二酸化炭素と高い親和性を持つ事が一つの要因であると考えている。さらに反応基質である 4-bromotoluene を 4-iodotoluene へ、phenylboronic acid をそのピナコールエステル体へ変更して反応を行ったところ、溶解補助剤であるエチレングリコールと塩基の添加無し(すなわち超臨界二酸化炭素以外の反応溶媒を使用しない条件)で、高収率で反応が進行することを明らかにした。以上、本研究では金属ナノ粒子の特徴的な性質を活かしつつ、超臨界二酸化炭素の有するクラスターリング効果や高拡散性を活用し、高速かつ高選択的な反応場の創生を目指して研究を行った。有機分子保護金属ナノ粒子を超臨界二酸化炭素中で新たな金属触媒として用いるアイディアは、独創的かつ斬新であり、様々な有機分子を保護基に用いることのできる

金属ナノ粒子を用いた、有機溶媒を使用しない新規な高選択的な有機合成反応場の登場は、今後のグリーンケミストリーの展開においても重要な役割を担うことが期待できる。将来、工業的、社会的にますます重要となるナノテクノロジーの発展と応用を加速する意味でも、本研究の意義は非常に大きいと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

Shinya Nambu, Tsukasa Nakahodo, Hisashi Fujihara, Synthesis and properties of conducting polymer nanotubes with redox-active tetrathiafulvalene, *Heterocycles*, 88, 2014, 1633-1638  
DOI: 10.3987/COM-13-S(S)117, 査読有

仲程 司、藤原 尚、金属ナノ粒子-ポリチオフェンハイブリッドナノチューブの創製と機能化：ハイブリッドナノインターフェイス、*有機合成化学協会誌*、第71巻、2013, 39-50  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/yukigoseikyokaishi/71/1/71\\_39/\\_article/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/article/yukigoseikyokaishi/71/1/71_39/_article/-char/ja/), 査読有

Nobuyuki Fujimoto, Tsukasa Nakahodo, Hisashi Fujihara, Synthesis of anionic sulfonate-functionalized conducting polymer nanotubes and selective confinement of cationic gold nanoparticles in their inner cavities via electrostatic interaction, *Chemistry Letters*, 42, 2013, 1394-1396  
DOI: 10.1246/cl.130692, 査読有

Toshiaki Shiomi, Tsukasa Nakahodo, Hisashi Fujihara, Enhanced catalytic activity in suzuki-miyaura couplings by shell crosslinked Pd nanoparticles from alkene-terminated phosphine dendron-stabilized Pd nanoparticles, *Chemistry Letters*, 41, 2012, 1700-1702  
DOI: 10.1246/cl.2012.1700, 査読有

Tsukasa Nakahodo, Katsuya Yamamoto, Hisashi Fujihara, A new magnetic nanopeapod: encapsulation of magnetite nanoparticles in polythiophene nanotubes, *Heterocycles*, 86, 2012, 973-977  
DOI: 10.3987/com-12-s(n)100, 査読有

Masashi Mitsumori, Tsukasa Nakahodo, Hisashi Fujihara, Synthesis of

chiral hybrid nanotubes of magnetite nanoparticles and conducting polymers, Mitsumori, M.; Nakahodo, T.; Fujihara, H., *Nanoscale*, 4, 2012, 117-119  
DOI: 10.1039/c1nr11312g, 査読有

[学会発表](計12件)

大杉 健太、キラル金属ナノクラスターの合成およびナノ界面におけるクリック反応、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学東山キャンパス

大杉 健太、超臨界反応場における金属ナノ粒子触媒を用いた不斉鈴木-宮浦クロスカップリング反応、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学東山キャンパス

吉村 仁志、キラル金属ナノクラスターの合成とナノ界面におけるクリック機能化、第40回有機典型元素化学討論会、2013年12月6日、近畿大学東大阪キャンパス

植木 優斗、チオフェンポリセレニド保護金属ナノ粒子の合成と性質、日本化学会第93春季年会、2013年3月24日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

安武 良、マルチホスフィン機能化キラル金属ナノクラスターの合成と特性、日本化学会第93春季年会、2013年3月24日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

原口 悠、キラルポリピロリドン保護金属ナノクラスターの合成と特性、日本化学会第93春季年会、2013年3月24日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

垣内啓貴、超臨界二酸化炭素を反応場とする金属ナノ粒子触媒反応の開拓、第39回有機典型元素化学討論会、2012年12月7日、いわて県民情報交流センター

安武 良、光学活性ポリホスフィン保護金属ナノクラスターの合成とキラルナノ触媒、第39回有機典型元素化学討論会、2012年12月7日、いわて県民情報交流センター

安武 良、キラルホスフィンキャビタンド修飾金属ナノクラスターの合成と触媒能、第22回基礎有機化学討論会、2012年9月21日、京都テルサ

安武 良、光学活性ホスフィンキャビタンド修飾金属ナノ粒子の合成と触媒反応、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス

安武 良、光学活性ホスフィンキャ  
ビタンド機能化金属ナノクラスターの合成と  
界面挙動、第 38 回有機典型元素化学討論  
会、2011 年 12 月 8 日、石川県立音楽堂邦楽  
ホール

山田 翔太、キラルホスフィンキャ  
ビタンド保護金属ナノクラスターの合成と  
特性、第 63 回コロイドおよび界面化学討論  
会、2011 年 9 月 21 日、京都大学吉田キャン  
パス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仲程 司 (NAKAHODO, Tsukasa)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：10375371

(2) 連携研究者

藤原 尚 (FUJIHARA, Hisashi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：30190101