

令和元年6月10日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2014～2018

課題番号：26288051

研究課題名（和文）機能性分子合成を指向した金属ナノパーティクル触媒の開発

研究課題名（英文）Development of metal nano particle catalysis toward functional molecular synthesis

研究代表者

有澤 光弘（ARISAWA, Mitsuhiro）

大阪大学・薬学研究科・准教授

研究者番号：40312962

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：研究代表者等が開発したパラジウムナノ粒子触媒SAPdNpの構造解析に成功し、SAPdNpの優れた機能が構造的にも理の通ったものであることが分かった。また、希少元素削減型・代替型有機金属触媒として、新規ニッケルナノ粒子触媒SANiNpなどの開発に成功した。さらに、金属ナノ粒子触媒に適したマイクロウエーブ装置の開発にも成功した。これら研究成果の結果、金属ナノ粒子触媒と連続照射マイクロ波装置を用いた塩化アリールのリガンドフリー鈴木-宮浦カップリングを見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の触媒に比べ、金属ナノパーティクル（Np）は表面積が広く、より高活性であることから、より温和な環境調和的条件で反応が進行する特徴を有している。一方、研究代表者らが開発した硫黄修飾金担持型パラジウムナノ粒子触媒SAPdNpは各種カップリング反応などにリガンドフリーで機能する新触媒であり、産業界でも使用されているが、SAPdNpの構造が不明であることから、より活性の高い触媒や、別の金属ナノ粒子触媒の開発が困難な状況であった。今回、本触媒の構造解析に成功し、新規ニッケルNp触媒SANiNpなどの開発に成功した点で学術的意義がある。また、マイクロウエーブ装置の開発にも成功した点で社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：The structural analysis of the palladium nanoparticle catalyst SAPdNp developed by the research representatives succeeded, and it turned out that the excellent function of SAPdNp is structurally rational. We also succeeded in developing novel nickel nanoparticle catalysts such as SANiNp as rare element reduction type and alternative type organometallic catalysts. Furthermore, we succeeded in developing a microwave device suitable for metal nanoparticle catalyst. As a result of these research results, we succeeded in finding ligand-free Suzuki-Miyaura coupling of aryl chloride using metal nanoparticle catalyst and continuous irradiation microwave device.

研究分野：化学

キーワード：有機化学 薬学 ナノ材料 環境技術 合成化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

医薬品や機能性分子(農薬・有機EL・太陽電池・色素など)などを製造する上で、Pdなどの金属触媒は有用であり、日本のものづくり産業の共通基盤技術となっている。

従来の触媒に比べ、金属ナノパーティクル(Np)は表面積が広く、より高活性であることから、より温和な環境調和的条件で反応が進行する特徴を有している。リガンド添加が必須な0価/2価Pd触媒の伝統的な反応が、PdNpを用いると、リガンドフリーで進行することが可能になることが最近判明しつつあり、PdNpはコスト面だけでなく、後処理の面や生成物精製面でも利点が多く、特に医薬品や機能性分子の合成では今まで以上にその重要性が増すものと考えられる。一方、PdNpに代表される金属Np触媒の反応メカニズムは科学的に解明されてない部分があり未開拓な研究領域となっているが、今後の発展のためにも、詳細な反応機構解明は重要である。また、Ru・Niなどの金属NPsの合成例は数少なく、有機合成に実用的に使用できるものは報告例がない。

一方、研究代表者らが開発した硫黄修飾金担持型パラジウムナノ粒子触媒SAPdNp(Sulfur-modified Au-supported Pd Np)は鈴木-宮浦カップリング、Buchwald-Hartwig反応、炭素(sp²およびsp³)-水素結合活性化反応などにリガンドフリーで機能する新触媒であり、反応溶液中へのPd漏洩量が文献紙上最小レベル(最小1桁ppbレベル)で繰り返し利用が可能(最大数百回)であることから、産業界でも使用されている。しかし、SAPdNpの構造が不明であることから、より活性の高い触媒や、別の金属ナノ粒子触媒の開発が困難な状況であった。

2. 研究の目的

本研究では「機能性分子合成用金属ナノパーティクル(Np)触媒」を独自の方法で開発する。本金属Np触媒(約5nm)は金属触媒の活性を極限まで高めたものであり、従来の均一系触媒使用時には必須であったリガンドの添加が不要であるため、生成物の精製が簡便となり、多種類の機能性分子を迅速に合成することができる。また、これらNp触媒の特徴を活かした新反応の開発やこれを利用したマイクロウェーブ装置も開発する。

3. 研究の方法

- (1) SAPdNpの構造解析
- (2) 希少元素削減型・代替型有機金属触媒の開発
- (3) 金属ナノ粒子触媒に適したマイクロウェーブ装置の開発

4. 研究成果

(1) SAPdNpの構造解析

電子顕微鏡実験(TEM実験)及びSpring-8でのビームラインを横断したX線微細構造分析(XAFS実験、BL14B2硬X線: Pd-K殻、BL27SU軟X線: S-K殻、O-K殻)を駆使することによりSAPdNpの構造を解明することが出来た。即ち、SAPdNpは5nm程度のPdナノ粒子が多層状且つ自己組織的に集積したものであり、これら高活性Pdナノ粒子はPd定着時に使用した溶媒キシレンのポリマーに硫酸イオンが織り交ぜられたものであることが分かり、SAPdNpの優れた機能が構造的にも理の通ったものであることが分かった。

(2) 希少元素削減型・代替型有機金属触媒の開発

パラジウムナノ粒子をニッケルナノ粒子に置き換えた新規触媒SANiNpおよび、金をガラスに置き換えた、新規Pdナノ粒子触媒SG1PdNpの開発に成功した。さらに、リガンドフリー鈴木-宮浦カップリングに繰り返し利用できる、ルテニウム(0)ナノ粒子触媒SARuNpの開発にも成功した。

(3) 金属ナノ粒子触媒に適したマイクロウェーブ装置の開発

SAPdNpを用いたフロー合成装置試作機を作製した。また、固体担持型金属ナノ粒子触媒に適したマイクロウェーブシステムを開発した。さらに、固体担持型金属ナノ粒子触媒と連続照射マイクロ波装置を用いた塩化アリールのリガンドフリー鈴木-宮浦カップリングを見出すことに成功した。本合成法は従来リガンドに頼っていた本反応に大きな革新を与えるものと考えられる。さらに、本反応系にアルミ箔など金属片を添加すると、反応系中へのマイクロ波吸収量が増大し、より温和な反応条件で生成物を得ることも見出した。本合成法は、未だ人類が有効に利用しきれてないマイクロ波を化学反応に大きく活用するものであり、有用な合成方法といえる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計35件)

- (1) Akiyama Toshiki, Wada Yuki, Jenkinson Kellie, Honma Tetsuo, Tsuruta Kazuki, Tamenori Yusuke, Haneoka Hitoshi, Takehara Tsunayoshi, Suzuki Takeyuki, Murai Kenichi, Fujioka Hiromichi, Sato Yoshihiro, Wheatley Andrew E. H., Arisawa Mitsuhiro, Reusable Immobilized Iron(II) Nanoparticle Precatalysts for Ligand-Free Kumada Coupling, *ACS Applied Nano Materials*, **2018**, *1*, 6950-6958, DOI:10.1021/acsanm.8b01742, 査読有

- (2) Hoshiya Naoyuki, Fujiki Katsumasa, Taniguchi Takahisa, Honma Tetsuo, Tamenori Yusuke, Xiao Mincen, Saito Nozomi, Yokoyama Mami, Ishii Akira, Fujioka Hiromichi, Shuto Satoshi, Sato Yoshihiro, Arisawa Mitsuhiro, Self-Assembled Multilayer-Stabilized Nickel Nanoparticle Catalyst for Ligand-Free Cross-Coupling Reactions: *in situ* Metal Nanoparticle and Nanospace Simultaneous Organization, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, 358, 2449-2559. DOI: 10.1002/adsc.201600024, 査読有

〔学会発表〕 (計 78 件)

- ① Akiyama, T.; Honma, T.; Tamenori, Y.; Fujioka, H.; Sato, Y.; Arisawa, M., Iron Nanoparticles-catalyzed Ligand-free Kumada Coupling, XXVIII International Conference on Organometallic Chemistry, 2018 年 7 月 19 日, フィレンツェ (イタリア)
- ② Arisawa, M., Development of Highly Efficient Metal Nano-particle Catalyst toward Drug Discovery, 日本薬学会第 137 年会, 2017 年 3 月 24 日, 仙台

〔図書〕 (計 2 件)

- (1) 中川昌子・有澤光弘、共立出版、化学の要点シリーズ 26 天然有機分子の構築：全合成の魅力、2018、135.
- (2) 中川昌子・有澤光弘、東京化学同人、ヘテロ環の化学：基礎と応用、2016、256.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 5 件)

名称：Composite containing catalytic metal nanoparticles, and use for same
発明者：有澤光弘、周東智、星谷尚亨
権利者：科学技術振興機構
種類：特許
番号：JP 2016215200
取得年月日：2016 年 12 月 22 日
国内外の別： 国内

名称：Composite containing catalytic metal nanoparticles, and use for same
発明者：有澤光弘、周東智、星谷尚亨
権利者：科学技術振興機構
種類：特許
番号：US 20160152583
取得年月日：2016 年 6 月 2 日
国内外の別： 国外 (米国)

名称：Composite containing catalytic metal nanoparticles, and use for same
発明者：有澤光弘、周東智、星谷尚亨
権利者：科学技術振興機構
種類：特許
番号：CN 105408021
取得年月日：2016 年 3 月 16 日
国内外の別： 国外 (中国)

名称：Composite containing catalytic metal nanoparticles, and use for same
発明者：有澤光弘、周東智、星谷尚亨
権利者：科学技術振興機構
種類：特許
番号：2985078
取得年月日：2016 年 2 月 17 日
国内外の別： 国外 (欧州)

名称：Composite containing catalytic metal nanoparticles, and use for same
発明者：有澤光弘、周東智、星谷尚亨
権利者：科学技術振興機構
種類：特許
番号：KR 2016013008
取得年月日：2016 年 2 月 13 日
国内外の別： 国外 (韓国)

[その他]
ホームページ等 <http://gosei.sakura.ne.jp/gosei/>

6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。