

令和 2 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14209

研究課題名（和文）電子材料が切り拓く触媒反応の新たな可能性

研究課題名（英文）pi-electron materials open up a new horizon for catalytic reactions

研究代表者

北之園 拓 (Kitanosono, Taku)

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・助教

研究者番号：50755981

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）：単層カーボンナノチューブ(SWNT)の疎水的な表面環境、またその特異な電子特性を反応場に組み込むことで、不斉触媒の高機能化を実現した。SWNTはチューブ間の相互作用によって束状になる性質のため、相互作用の弱いカチオン性ルイス酸触媒と組み合わせることは難しい。そこでルイス酸-界面活性剤一体型触媒を用い、高度分散状態を作り出す新規複合触媒の設計を試みた。SWNT表面に吸着されたルイス酸-界面活性剤一体型触媒分子が特異な反応場を形成し、高収率、高選択性を以てニトロン類の触媒的不斉合成が達成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、近年水中で展開されてきた有機化学に新たな領域を切り拓くと同時に、カーボンナノチューブの新たな活用法を提示するものである。また反応媒体として水を活用することで、均一系触媒や有機溶媒中では達成できない精密な触媒的不斉合成発展へ繋がることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) were demonstrated to render simple nickel catalysts effective in water. Integration of the nickel ions with chiral ligands and surfactants at the nanotube surface produces a highly enantioselective catalyst for nitrone formation from aldoximes and unsaturated ketones with long-term stability. Spectroscopy suggested that SWNTs enhanced electron density at the nickel center as well as provided a hydrophobic milieu.

研究分野：有機化学

キーワード：電子材料 Lewis酸 水中反応 界面活性剤 不斉反応場

1. 研究開始当初の背景


環境調和型生産技術の核となる「触媒」に対する社会的期待は大きい。高活性な不斉触媒への冀求は様々な立体選択的結合形成反応の触媒的不斉合成への応用を齎し、また無触媒反応では見られない反応性や選択性を見出すこともできることも大きな魅力である。代表的な触媒として Lewis 酸が挙げられる。炭素-炭素結合形成反応に代表される有機化学反応の大半は Lewis 酸触媒によって進行し、また Lewis 酸周りの不斉空間は光学活性配位子を組み合わせることによって容易に制御できる利点がある。しかしながら不斉 Lewis 酸触媒として万能ではなく、(1)金属イオン周りに多数のヘテロ原子が配位することによる Lewis 酸性低下の問題、(2)配位性基質と不斉配位子との競争的配位の問題、(3)水分子など配位性分子存在下では活性な配位不飽和錯体を形成できず、また pH によっては加水分解を引き起こすなど低い化学的安定性の問題、が根源的に存在する。配位子と金属の組み合わせや反応条件の選択次第でこれらは問題にならないこともある一方、その条件が必ずしも反応性や選択性にとってベストであるとは限らない。これら制約のために見過ごされてきた反応条件を活かすことが可能になれば、未知の新反応開拓やより効率的な触媒開発に貢献できると期待される。

2. 研究の目的

より効率的な触媒反応や新規反応の実現を達成するには、活性や選択性の低い不斉触媒に対して高機能改変を図る方法の開発が求められる。そこで本研究課題では π 電子構造体のもつ優れた性質に着目し、Lewis 酸触媒への応用可能性を模索した。殊にカーボンナノチューブは高比表面積、優れた導電性、比較的強い酸化耐性など特異な物理的性質を多々有しており、また表面の疎水性は反応基質集積の場としても活用できることが期待される。カチオン性 Lewis 酸触媒の反応性を担うのは d 電子であり、 π 電子構造体が有する豊富な電子との電子的カップリングによって、金属カチオン触媒の反応性をコントロールすることができないかという点から触媒設計に取り組むことになった。ナノチューブなど π 電子材料は触媒分野での用途として、表面への物理吸着によって金属ナノ粒子や金属酸化物を固定化する担体としての利用が広く研究されている。

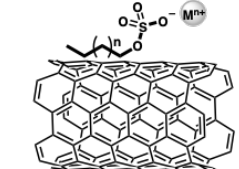
一方、本研究課題で模索するカチオンの担持となると、表面の酸化処理によってアニオン性官能基を導入するしか方法がなかった。この化学修飾法では官能基の導入によって溶解性が担保できるようになるものの、化学的な結合開裂を基盤とするため修飾の制御が難しく、構造のダメージによって特異で魅力的な性質が失われてしまうばかりか、修飾位置を制御できないため、カチオン周りの精密な高立体選択的反應場設計には不向きであった。そして電子特性が極めて特異的な単層カーボンナノチューブ(SWNT)を活かそうとすると、SWNT はチューブ間の相互作用によって束状になる性質のため、化学修飾を施したとしても、相互作用の弱いカチオン性 Lewis 酸触媒と組み合わせることは難しかった。界面活性剤によって SWNT を孤立分散させることが可能であることに着想を得

<従来の化学修飾型Lewis酸触媒> <本課題による新規設計>



化学修飾法

- ✓ 溶解性向上
- ✗ 修飾制御が難しい
- ✗ 構造のダメージ大と短尺化
- ✗ 特異な性質の喪失
- ✗ カチオン周りの環境再現性が低い (不斉反応への応用は困難)



- ✓ ダメージフリー (特異な性質の維持)
- ✓ 化学修飾法より操作が簡便
- ✓ 不斉反応場を制御し易い
- ✓ 金属- π 電子相互作用が期待できる
- ✗ 不溶性 (孤立分散状態をいかに維持するか)

図 2. カチオンをナノチューブと組み合わせるための化学修飾法と本研究課題による設計概念

て、本研究課題では、研究室で独自に開発したドデシル硫酸塩 $M(DS)_2 [DS = -OSO_3C_{12}H_{25}]$ である Lewis 酸-界面活性剤一体型触媒を用い、カチオン(Lewis 酸)の SWNT への孤立吸着と高度分散化を試みることにした。自己組織化によって多層カーボンナノチューブ(MWNT)に二核金属触媒を固相担持した不均一系触媒の例⁽¹⁾はあるものの、多層(MWNT)や二層(DWNT)にはない特異な電子特性を有する SWNT を基盤としてその疎水性表面を反応場として活用するのみならずカチオン性 Lewis 酸触媒の電子的なチューニングを行う本研究課題の概念とは一線を画すものである。

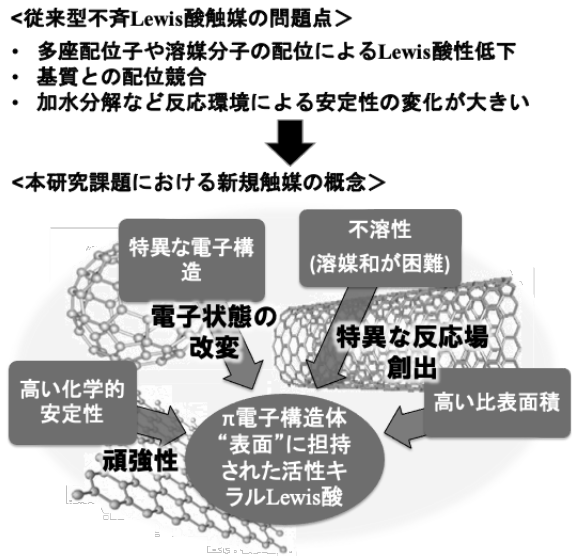


図 1. π 電子材料とキラル Lewis 酸触媒との複合化概念

<従来型不斉Lewis酸触媒の問題点>

- 多座配位子や溶媒分子の配位によるLewis酸性低下
- 基質との配位競合
- 加水分解など反応環境による安定性の変化が大きい

<本研究課題における新規触媒の概念>

3. 研究の方法

評価系として、アルドキシムと電子不足オレフィンとの1,4-付加型反応を試みた。本反応は生理活性を有する光学活性ニトロン化合物を与える最も有効な手法の一つであるが、これまでに殆ど成功例がなく、唯一の例⁽²⁾においても立体選択性がさほど高くないこと(up to 65% ee)、構造的な制約が頗る大きいこと、などが課題であった。

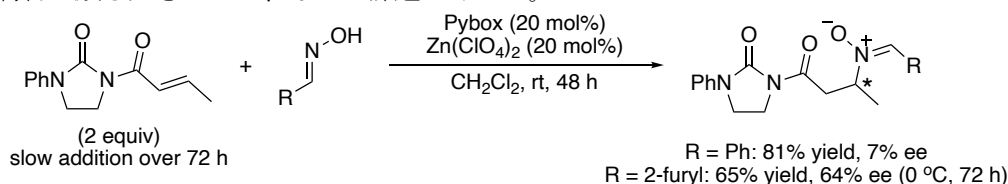


図 3. これまでに報告されているニトロン化合物の触媒的不斉合成⁽²⁾

触媒溶液は、超音波処理によって SWNT(平均直径 1.5 nm)を LASC 水溶液中にて分散することで調製し、分散状況は、動的光散乱 (DLS)法と走査型透過電子顕微鏡(STEM)分析法によって定性的に評価が可能である。各種スクリーニングの結果、ニッケルイオン(Ni²⁺)との複合触媒が最も高い収率と選択性を与えることを見出した。SWNT と組み合わせなかった場合、すなわち Ni(DS)₂ 単体では触媒活性が著しく乏しい上に、選択性も殆ど発現しない。Ni²⁺は Lewis 酸性の指標の一つである内圏の配位子交換速度定数が 2.7×10^4 と、代表的な Lewis 酸である Sc³⁺(4.8×10^7)などより低い⁽³⁾。通常このような場合、配位子による電子供与力や配位傾角の調整を通じて活性の向上を図るが、本反応においては基質として用いているアルドキシムと金属イオンとの相互作用が強いために不斉環境を維持できないという問題がある。SWNT 分散触媒の安定的に維持できるという期待通り、SWNT との高度分散状態では反応が進行し高い選択性が得られる一方、分散性が低い場合には良好な結果は得られなかった。Ni(DS)₂ 分子による高度な分散状態を作り出すことで、剥離されたナノチューブ表面の疎水環境に脂溶性の不斉配位子や原料が濃縮され、効率的な触媒的不斉反応場が構築されたと考えられる。更に有機溶媒(メタノール、エタノール、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル)中では分散性が低いこともあり、選択性は全く発現しない。また、電子特性が SWNT より劣る DWNT や MWNT を用いた場合には選択性が有意に低下し、半導体ではないグラフェンでは複合化の効果が全く見られなかった。一方でフラーレンはある程度の選択性を示すものの、球状ゆえに吸着が弱く触媒活性は低い。

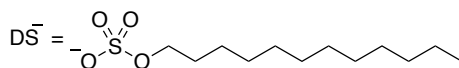
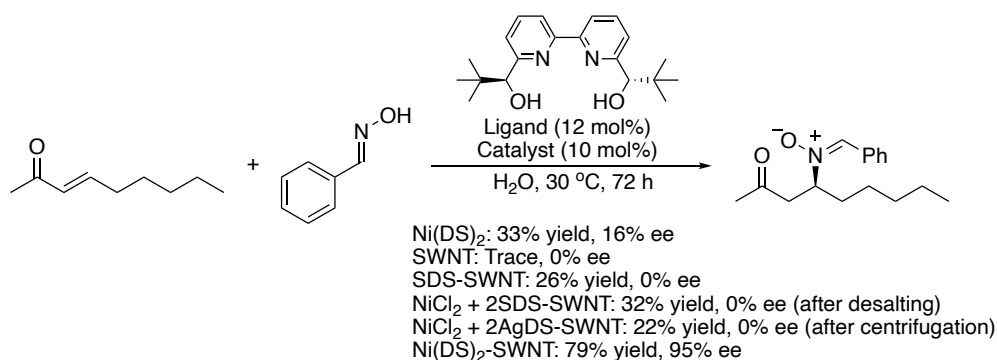


図 4. LASC-SWNT 複合触媒による光学活性ニトロン合成反応

4. 研究成果

(1) LASC-SWNT 複合触媒による光学活性ニトロン合成

本研究において初めてカーボンナノチューブを担体以外の目的で有機化学反応に応用することに成功し、また予期した通り反応媒体として水を使用したときのみ高い活性と選択性が得られた。従来は不斉制御が困難だった新しい光学活性ニトロン化合物の合成手段の開発に繋がっており、反応系可溶化のために一般的に使用される有機溶媒を用いることなく水の利点を存分に活かした結果である。環状、非環状を問わず不飽和ケトン、脂肪族アルドキシムでも反応は進行し、90% ee を超える高い選択性が発現する。また α 位に置換基を有する不飽和ケトンを用いることで、水中というプロトン豊富な環境中での不斉プロトン化にも成功した。更に、求電子性の低い不飽和エステルでも反応が進行し、高い選択性を与えることを見出した。

(2) 想定される触媒系モデル

SWNT を添加しない $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 単体では良好な結果が得られなかったが、これは SWNT に吸着した $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 分子が特異な反応場を形成していることを強く示唆している。原理上全ての $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 分子がナノチューブ表面を被覆しているわけではなく、被覆ナノチューブを更に取り囲む第二層、第三層の分子がより大きなミセルを形成することで安定性を得ていると想定される(図 5 参照)。 NiCl_2 と SDS 若しくは AgDS を用いて脱塩や銀塩とのアニオン交換により $\text{Ni}(\text{DS})_2$ を系中調製した場合には選択性が全く得られておらず(図 4 参照)、SWNT 表面への強い吸着を実現するには単離された $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 分子でなければならない。このことから、表面近傍の分子は表面吸着により外圍分子との交換が遅く、ミセル外に溶解している NiCl_2 分子にとっては SWNT 表面近傍分子とのアニオン交換を起こす余地がないため、活性・選択性の上昇が見られなかったと考えられる。

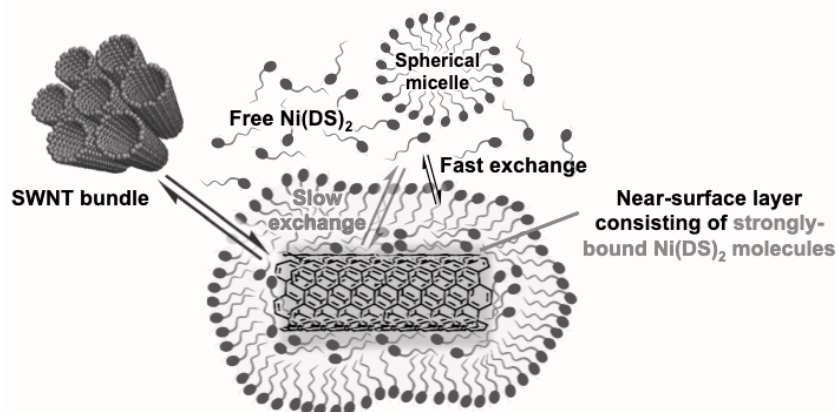


図 5. 複合触媒の全体的な概念モデル：SWNT の分散性が高いほど表面吸着された活性な $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 分子数が増えることになる

また、光学顕微鏡によってミセル形状の安定性を観察したところ、SWNT なしでは反応直後にはミセルの凝集が観察されるのに対し、 $\text{Ni}(\text{DS})_2$ -SWNT 複合触媒においては、30 日後でもある程度サイズの小さいミセルが安定的に維持されていた。実際、SWNT なしでは反応が 40 時間後には完全に停止するのに対し、 $\text{Ni}(\text{DS})_2$ -SWNT 複合触媒においては反応速度の上昇が見られるのみならず、40 時間後も反応が継続していることから、SWNT 表面での反応場の安定性改善を強く示唆している。また、エナンチオ選択性に関しても SWNT なしでは反応の進行に伴って漸減傾向を示す一方、 $\text{Ni}(\text{DS})_2$ -SWNT 複合触媒においてはほぼ一定であることも、不斉反応場の安定性を示す証左である。

(3) ナノチューブ-金属相互作用の検証

特性 X 線によるエネルギー分散(EDS)マッピングやラマン分光、核磁気共鳴(NMR)測定結果は、 $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 分子が SWNT 表面に比較的強く吸着していることを示唆している。一方、水中における $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 分子とキラル 2,2'-ビピリジン配位子との錯体は、紫外可視吸収スペクトル、NMR などの測定データから高スピン八面体構造であることが判明している。SWNT の錯体に及ぼした影響を調べるべく、紫外可視吸収スペクトルを詳細に解析したところ、錯体構造に劇的な変化はないものの SWNT 存在下では結晶場分裂パラメーターは増大しており、またビピリジン由来の π - π^* 遷移も赤方偏移していることが明らかになった。すなわち、 e_g 軌道が不安定化される一方で錯形成自体は促進されていることが示唆される。このような e_g 軌道の不安定化は中心イオンへの電子供与を意味している。更にナノチューブ側の情報を得るべく可視光から近赤外領域までの吸収スペクトルを観測したところ、半導体ナノチューブ由来のスペクトルのみには有意な変化が観察された。バンドギャップを持たない金属ナノチューブ由来のスペクトルでは変化が起きず、半導体ナノチューブとニッケルイオン間の電子カップリングが示唆される。更に励起光波長と発光波長の関数として発光強度を図示した励起発光法(PLE)において、SDS 存在下で観測される SWNT のカイラリティのうち、直径が 1 nm 以上のカイラリティの発光強度が $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 存在下の場合には軒並み著しく低下してしまうことが明らかになった。吸収スペクトルが検出されていることなどから、本測定結果は $\text{Ni}(\text{DS})_2$ 分子と直径 1 nm 以上の半導体 SWNT との間の電子カップリングの可能性を示唆するものである。近赤外スペクトル及び PLE 測定に関しては国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST)の齋藤毅先生、丹下将克博士に何度もお時間を割いていただき、この場を借りて厚く御礼申し上げる次第である。また、様々な先生方に貴重な分析装置をお貸しいただき測定データを蓄積できた点は追記しておかなければならない。

参考文献

- (1) T. Ogawa, N. Kumagai, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6196-6201 (2013).
- (2) K. Nakama, S. Seki, S. Kanemasa, *Tetrahedron Lett.* **43**, 829-832 (2002).
- (3) S. Kobayashi, S. Nagayama, T. Busujima, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8287-8288 (1998).

5. 主な発表論文等

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

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Kitanosono Taku, Kobayashi Shu | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Reactions in Water Involving the “On Water” Mechanism | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chem. Eur. J. | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.201905482 | 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 T. Kitano, P. Xu, S. Kobayashi | 4. 巻 362 |
| 2. 論文標題 Chiral Lewis acids integrated with single-walled carbon nanotubes for asymmetric catalysis in water | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Science | 6. 最初と最後の頁 311-315 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/science.aap7883 | 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 - |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Taku Kitano, Pengyu Xu, Shu Kobayashi |
| 2. 発表標題 Chiral Lewis Acids integrated with Single-Walled Carbon Nanotubes in Water |
| 3. 学会等名 20th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 20) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 北之園拓 |
| 2. 発表標題 水が拓く金属-カーボンナノチューブ触媒のニューワールド |
| 3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019 (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Taku Kitanoosono, Shu Kobayashi |
| 2. 発表標題 Application of Chiral Lewis Acids Integrated with Single-Walled Carbon Nanotubes in Water |
| 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 北之園拓・徐鵬宇・小林修 |
| 2. 発表標題 水中で効果的に機能するキラルルイス酸-単層カーボンナノチューブ複合触媒の開発 |
| 3. 学会等名 第113回有機合成シンポジウム |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Kitanoosono, P. Xu, S. Kobayashi |
| 2. 発表標題 Chiral Lewis Acids Integrated with Single-Walled Carbon Nanotubes for Asymmetric Catalysis in Water |
| 3. 学会等名 Young Generation Meeting with Professor Nicolaou-Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 北之園拓・小林修 |
| 2. 発表標題 水中で効果的に機能するキラルルイス酸-単層カーボンナノチューブ複合触媒の開発 |
| 3. 学会等名 創造機能化学第116委員会 合同分科会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 T. Kitanosono, P. Xu, S. Kobayashi |
| 2. 発表標題 Chiral Lewis Acids integrated with Single-Walled Carbon Nanotubes in Water |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 J. Bahri, T. Kitanosono, S. Kobayashi |
| 2. 発表標題 Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes for Integration with Chiral Lewis acid-surfactant-combined Catalysts |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計2件

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Science Japan Customer Service Office編輯 | 4. 発行年 2019年 |
| 2. 出版社 American Association for the Advancement of Science (AAAS) | 5. 総ページ数 71 |
| 3. 書名 Japanese Scientists in Science 2018 - サイエンス誌に載った日本人研究者 - | |

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Taku Kitanosono, Shu Kobayashi | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 Thieme Chemistry | 5. 総ページ数 574 |
| 3. 書名 Science of Synthesis: Advances in Organoboron Chemistry towards Organic Synthesis | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

カーボンナノチューブの新展開：水中で働く不斉触媒の高機能化を実現
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2018/6097/>

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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|