

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21850023

研究課題名(和文) 酸化コバルト担持金ナノ粒子の特性を利用した触媒的炭素骨格構築反応の開発

研究課題名(英文) Development of catalytic formation of molecular skeletons using cobalt oxide supported gold nanoparticles

研究代表者

濱崎 昭行 (HAMASAKI AKIYUKI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：00515174

研究成果の概要(和文)：酸化コバルト担持金ナノ粒子を一酸化炭素および水素から成る合成ガス雰囲気下加熱処理すると、各種有機反応に利用可能な活性種が効率よく発生する。この活性種は、コバルト金属に一酸化炭素が結合したコバルトカルボニルに類似した活性を有しており、その代替試薬として利用可能である。コバルトカルボニルでは一酸化炭素の解離による失活が問題となることが多々あるが、酸化物担持金ナノ粒子の場合には反応系中で継続的に活性種が発生するため、非常に効率よく反応が進行する。この活性種を用いて、ポーソン-カーン反応、アルコキシカルボニル化、アルキンのコバルト錯体形成反応などが進行することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Cobalt oxide supported gold nanoparticles have been revealed to effectively provide a cobalt active species under syngas (a mixture of carbon monoxide and hydrogen) atmosphere. This cobalt species could be used as an alternative reagent for the traditional cobalt carbonyls. The Pauson-Khand reaction, the alkoxycarbonylation, and the formation of cobalt complex with alkynes smoothly proceeded by using cobalt oxide supported gold nanoparticles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,060,000	318,000	1,378,000
2010年度	980,000	294,000	1,274,000
総計	2,040,000	612,000	2,652,000

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：有機化学

キーワード：酸化物担持金ナノ粒子、コバルトカルボニル、ニコラス反応、代替触媒

## 1. 研究開始当初の背景

金は非常に安定な金属であり、触媒としての利用は難しいと考えられていた。しかし、一度その活性が見いだされると俄かに注目を集め、現在では最も活発に研究されているものの一つとなっている。均一系金錯体を触媒とした研究はもちろんであるが、金を直径数ナノメートルのナノ粒子とすると、一酸化炭素の低温酸化など(Haruta, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301. など) 非常に興味深い活性を示すことから、金ナノ粒子触媒に関する研究が盛んである。このように金ナノ粒子は注目を集

めているが、その活性が触媒分野において見いだされたため、有機合成化学分野における利用は立ち遅れていた。

## 2. 研究の目的

有機合成化学分野において金ナノ粒子触媒を積極的に活用し、有用反応を見出すことを主目的とする。特に、酸化コバルト担持金ナノ粒子(Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を用い、炭素骨格を構築する反応を開発する。また、Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は反応系中において、コバルトカルボニル類似活

性種を効率よく提供するので、コバルトカルボニルの代替試薬としての利用についても検討を行う。

### 3. 研究の方法

研究代表者らは、酸化コバルト担持金ナノ粒子 ( $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ) を一酸化炭素および水素から成る合成ガス雰囲気下加熱処理すると、コバルトカルボニルに類似した活性種が発生することを見出している。そこで、このコバルト活性種を用いて、(1) ニコラス反応の触媒反応化および(2) カルボニル化による分子変換反応の開発を行うこととした。

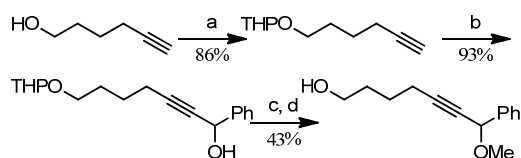
従来のニコラス反応は、アルキン基質とコバルトカルボニルからアルキン-コバルト複合体を形成させた後、求核置換反応を行うものであるが、アルキン-コバルト複合体の安定性が極めて高いため、反応後も解離することなく複合体のまま存在してしまう。このことがニコラス反応に化学量論量のコバルトカルボニルが必要な最大の原因であり、且つ、反応終了後に脱コバルト化操作も行う必要がある。そこで、干鯛らが報告したパラジウムおよびコバルト共触媒によるアルキンのヒドロホルミル化条件 (Hidai et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6448.) を使い、ワンポットでアルキン-コバルト複合体の形成、求核置換反応、そしてアルキンのヒドロホルミル化による脱コバルト化が行えるのではないかと考えた。

また、コバルトカルボニルが触媒することが知られている各種カルボニル化反応について、酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒による検討を行い、コバルトカルボニルの代替触媒としての評価も行うこととした。

### 4. 研究成果

#### (1) 触媒的ニコラス反応の開発

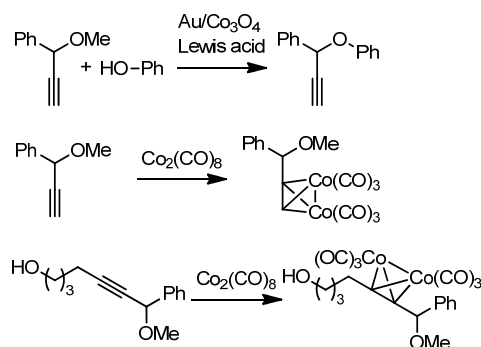
ニコラス反応の触媒反応化については、まず基質のデザインが重要なポイントであると考えた。Shea らの報告 (Shea et al., *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3680.) によると、アルキン部分を環内に取り込む形式の分子内ニコラス反応では、生成する環のサイズが7員環以上の場合に良好な収率で反応が進行する。そこで、8員環を形成できるアルキル鎖長を持ち、さらにプロパルギル位のカチオンをより安定化する効果を期待して、下図に示すようなフェニル基を有する化合物を基質として、検討を行った。基質は5-ヘキシン-1-オールを出発原料とし、アルコールの保護、ベンズアルデヒドへの求核付加、メチルエーテル化、そして脱保護の4段階を経て、容易に合成可能であった。



Reagents and Conditions: (a) dihydropyran, CSA; (b) *n*-BuLi; PhCHO; (c) MeI, NaH; (d) PPTS.

合成した基質と、化学量論量のコバルト活性種を発生させるのに十分と考えられる量の  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  を合成ガス雰囲気下加熱攪拌したところ、少量ながら暗赤色の生成物が得られた。この生成物は  $^{13}\text{C}$  NMR で 200 ppm 付近に一酸化炭素由来と考えられるピークを示し、アルキン-コバルト複合体の形成が示唆された。そこで、ルイス酸存在下で同様の操作を行い、ニコラス反応成績体を得ようと試みたが、残念ながら目的化合物は得られなかった。

上記の他に、フェノールを用いた分子間反応や、アルキン-コバルト複合体を単離してからの条件検討なども種々行ったが、円滑に反応が進行する条件を見出すには至らなかった。



触媒的ニコラス反応を達成するには至らなかったが、その検討過程において  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4$  がアルキン-コバルト複合体のコバルト源と成り得ることが見出された。また、ジコバルトオクタカルボニルを用いた検討では、市販品は分解による失活の程度がまちまちであり、再現性よく反応を行うためには使用直前に昇華や再結晶による精製を行った方が良かった。

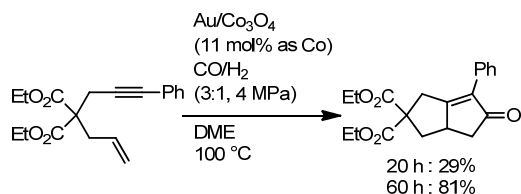
#### (2) 酸化コバルト担持金ナノ粒子のコバルトカルボニル代替触媒としての利用

前述した触媒的ニコラス反応の検討過程において、アルキン-コバルト複合体の形成効率がジコバルトオクタカルボニルの純度に大きく左右されることがわかった。また過去の文献を調査したところ、ポーソン-カーン反応を始めとしたいくつかの反応についても、コバルトカルボニルの純度が反応の成否に関わるとの記述が見られる (Livinghouse et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2285; Livinghouse et al., *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7637. など)。そこで、反応

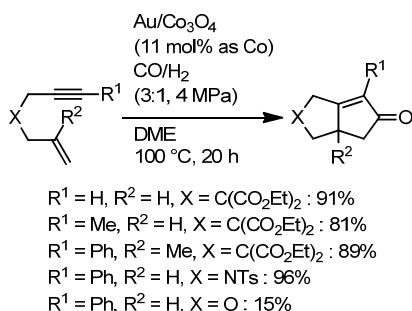
系中で継続的に新鮮なコバルトカルボニル類似活性種を供給できる Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は、コバルトカルボニルの純度に敏感な反応を進行させるのに理想的な触媒ではないかと考え、コバルトカルボニルの代替触媒としての利用を検討した。

① Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を触媒としたポーン-カーン反応

Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を触媒として、アルキン、アルケン、および一酸化炭素の [2+2+1] 環化反応であるポーン-カーン反応について検討を行った。反応温度 100 °C、反応時間 20 時間では基質が消失せず、目的とするシクロペンテン化合物の収率は 29%にとどまった。そこで反応温度を 160 °C に上昇させると、20 時間で基質は完全に消失したが、主生成物は二重結合が還元された化合物となった。反応時間を 100 °C で反応時間を 60 時間に延長すると、還元された副生成物は全く見られず、シクロペンテン化合物が 81%の収率で得られた。その他の条件として、一酸化炭素/水素の比率や分圧、反応溶媒なども結果に影響を与える因子であった。



上記の条件検討で得られた最適条件において、下に示すような種々の基質で良好に反応が進行した。



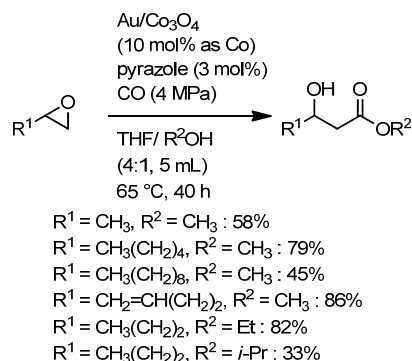
② Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を触媒とした、エポキシドのアルコキシカルボニル化

エポキシドをジコバルトオクタカルボニル、アルコールおよび一酸化炭素存在下で加熱処理すると、β-ヒドロキシエステルが生成する (Jacobsen et al., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2164 など)。本反応に関する文献中に特別の記載はないが、研究代表者らが市販のジコバルトオクタカルボニルを用いて検討したところ、昇華精製後不活性ガスを封入し 1 週間冷蔵保存したものの触媒活性は、精製直

後に比べ約 3 分の 1 程度まで低下しており、本反応も試薬純度に非常に敏感であることが示唆された。

触媒の前処理を水素圧 2 MPa、120 °C で 2 時間行い、メタノールのみを溶媒として反応を行うと、求核攻撃によりエポキシドが開裂した副生成物が大量に得られた。これは、メタノールの量が多すぎるため、反応系中でコバルト活性種が発生して目的反応が進行するよりも早く、求核攻撃が起きてしまうことが原因と考えられた。そこで、触媒の前処理を一酸化炭素および水素の合成ガス雰囲気で行うことで、事前に活性種が発生した状態とし、溶媒をメタノールと THF との混合溶媒とすることで、副反応を抑えることに成功した。

得られた最適反応条件において、様々な基質を用いて反応を行った結果は以下の通りである。



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 1 件)

① 濱崎昭行、山根義弘、原口慎吾、劉小浩、徳永信、金属酸化物担持金ナノ粒子を利用した有機合成反応、九州大学中央分析センター報告、査読無、2009、27 巻、1-6

[学会発表] (計 6 件)

① 濱崎昭行、武藤亜希子、原口慎吾、山根義弘、劉小浩、徳永信、酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒を利用したカルボニル化反応、第 107 回触媒討論会、2011 年 3 月 29 日、首都大学東京

② 武藤亜希子、濱崎昭行、劉小浩、徳永信、コバルト酸化物担持金触媒によるエポキシドのアルコキシカルボニル化反応、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学

③ A. Hamasaki, X. Liu, S. Haraguchi, Y.

Yamane, M. Tokunaga, Carbonylation reactions catalyzed by cobalt oxide supported gold nanoparticles under syngas atmosphere, 2010 環太平洋国際化学会議、2010年12月19日、米国ハワイ

④ 濱崎昭行、酸化コバルト担持金ナノ粒子より生じる活性種のコバルトカルボニル代替触媒としての利用、第3回万有若手交流合宿セミナー、2009年11月22日、唐津市

⑤ 濱崎昭行、原口慎吾、劉小浩、徳永信、酸化コバルト担持金ナノ粒子をコバルトカルボニルの代替触媒として利用したカルボニル化反応、第104回触媒討論会、2009年9月29日、宮崎大学

⑥ 原口慎吾、濱崎昭行、劉小浩、徳永信、酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒を用いたカルボニル化反応、第56回有機金属化学討論会、2009年9月10日、同志社大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

濱崎 昭行 (HAMASAKI AKIYUKI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：00515174