

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 2日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750044

研究課題名（和文） 金と担体が協同的に活性を発揮する酸化銅担持金ナノ粒子触媒の創生

研究課題名（英文） Cooperative catalysis between deposited gold nanoparticles and metal oxide support

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）：酸化銅上に金ナノ粒子を担持したものを触媒として、担持された金と担体の銅がそれぞれ反応に関与する新規分子変換反応の開発を目指した。具体的には、2-ヨードニトロベンゼンと末端アルキンを基質として、銅が活性種となる菌頭-萩原カップリング反応と、金が活性種となるニトロ基の官能基選択的還元および分子内環化を経るインドール誘導体の合成法について検討した。その結果、銅が働く菌頭-萩原カップリング反応が円滑に進行する条件においては、金の官能基選択的還元作用はうまく発現しないことが明らかとなり、両反応をスムーズに進行させる統一の反応条件の設定は困難であることがわかった。しかしながら、それぞれの反応段階単独では非常に円滑に反応が進行するため、酸化銅担持金ナノ粒子触媒の新たな有機合成反応への適用に道を示す結果と言える。

研究成果の概要（英文）：A development of novel catalytic system consisted of copper oxide and gold nanoparticles was attempted. In this system, a cooperative catalysis of deposited gold and copper support was expected. A synthesis of indole derivatives via copper-catalyzed Sonogashira-Hagihara coupling and subsequent gold-catalyzed hydrogenation-cyclization sequence was investigated with copper oxide supported gold nanoparticles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：金ナノ粒子、金属酸化物、ワンポット反応

1. 研究開始当初の背景

金を直径数ナノメートルのナノ粒子にすると、バルク状態とは全く異なる物性を示すことから、金ナノ粒子の触媒機能に関する研究が活発に展開されている。一般的な金ナノ粒子触媒では、活性は担持されている金ナノ粒子が担っており、担体の違いが触媒活性に与える影響は限定的であることが多い。そのため、金ナノ粒子触媒が様々な反応に適用されているとは言え、あくまでも金の触媒作用

の域を出ないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、金属酸化物担持金ナノ粒子触媒の新たな展開として、担持されている金ナノ粒子の触媒作用に加え、酸化銅担体も触媒活性に参加する反応系を構築することである。既存の金ナノ粒子触媒では、金の触媒作用のみが反応に関与していたのに対し、担体も触媒活性を示すことで金との相

乗効果による新たな分子変換や、同一容器内での連続反応など様々な反応への応用が考えられる。

3. 研究の方法

酸化銅担持金ナノ粒子を触媒とし、銅と金の両方が触媒活性を発揮する反応系の構築を目指した。触媒は、硝酸銅三水合物および塩化金酸四水和物を金属源として用い、両者を含む水溶液を塩基性とするこで生じた沈殿をろ過、洗浄、乾燥後、300度で4時間焼成して調製した。

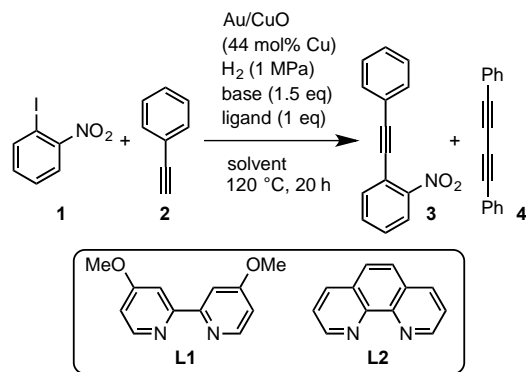
標的反応としては、2-ヨードニトロベンゼンと末端アルキンを基質として、銅が活性種となる菌頭-萩原カップリング反応と、それに引き続き金が活性種となる官能基選択的還元および分子内環化を経て、インドール誘導体を得る反応を検討した。ただし、銅と金の両方が働き、同一容器内で3種の反応が連続的に起こる反応系であるため、条件最適化の段階では各ステップ単独での検討も行い、最終的に全ての反応が円滑に進行する反応条件の設定を目指すこととした。

反応はスクリュバイアル、または加圧条件の場合にはステンレス製オートクレーブを用いて行った。

4. 研究成果

(1) 2-ヨードニトロベンゼンとフェニルアセチレンを基質とした検討

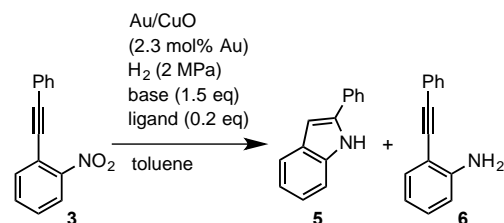
酸化銅担持金ナノ粒子を触媒とし、水素雰囲気下において2-ヨードニトロベンゼンとフェニルアセチレンの菌頭-萩原カップリング反応についての条件検討結果を以下に示す。溶媒としてピリジンを用いた場合や、L1, L2のようなビピリジン系配位子を添加した場合には、30%程度と低収率ながら菌頭-萩原カップリング体 **3** が得られた (エントリー1-3)。また、クロスカップリング体と合わせて、フェニルアセチレンのホモカップリング体 **4** も少量ながら生成した。ピリジンを溶媒として、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸セシウムなどの塩基を添加すると、クロスカップリング体の収率が向上した (エントリー4-6)。特に水酸化カリウムと炭酸セシウムを用いると、ホモカップリング体の生成が抑えられた。そこで、トルエン溶媒中、配位子 L2 および炭酸セシウムを添加して反応を行うと、副反応を効率よく抑え、目的生成物 **3** の収率が75%まで向上した (エントリー7)。このように、溶媒、配位子、塩基などの諸条件について検討することで、菌頭-萩原カップリング反応の効率を高めることに成功したが、水素加圧下で反応を行っているにもかかわらず、ニトロ基が還元された化合物やインドールへと環化した生成物はほとんど観察されなかった。



Entry	Solvent	Ligand	Base	3 (%)	4 (%)
1	pyridine	---	---	29	15
2	toluene	L1	---	20	28
3	toluene	L2	---	34	15
4	pyridine	---	K ₂ CO ₃	53	15
5	pyridine	---	KOH	44	8
6	pyridine	---	Cs ₂ CO ₃	45	6
7	toluene	L2	Cs ₂ CO ₃	75	2

(2) 2-アルキルニトロベンゼンからインドール誘導体合成の検討

先の検討で、菌頭-萩原カップリングは円滑に進行したものの、ニトロ基の還元と分子内環化がほとんど起こらなかったことから、カップリング成績体 **3** を基質として検討を行うこととした。



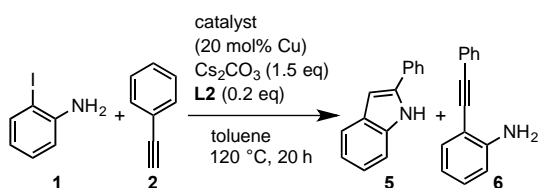
Entry	Temp. (°C)	Time (h)	Ligand	Base	5 (%)	6 (%)
1	120	5	---	---	20	17
2	140	1	---	---	12	0
3	120	5	L2	Cs ₂ CO ₃	0	0

配位子、塩基ともに添加せずに反応を行うと、低収率ながら目的生成物であるインドール誘導体 **5** が生成し、同時にニトロ基の還元のみが起こった化合物 **6** が得られた (エントリー1)。そこで、反応温度を140度とすることで効率よく反応が進行することに期待したが、環化反応よりも三重結合の還元が優先して起こり、目的化合物の収率向上にはつながらなかった (エントリー2)。さらに、配位子 L2 と炭酸セシウムを添加すると、化合物 **5**, **6** ともに全く観察されなかったことから、ニトロ基の還元が完全に抑制されたことが示唆された (エントリー3)。つまり、銅が触

媒となる菌頭-萩原カップリングの最適条件下では、金が触媒となるニトロ基の還元反応は進行しないことが明らかとなった。

(3) 2-ヨードアニリンとフェニルアセチレンのカップリングを経由するインドール誘導体の合成

菌頭-萩原カップリングの最適条件である塩基性条件下では、金が活性種となるニトロ基の還元がうまく進行しないことから、ニトロ基がすでに還元された状態の 2-ヨードアニリンを用いて、カップリング反応と環化反応について検討を行った。



Entry	Catalyst	5 (%)	6 (%)
1	Au/CuO	3	78
2	CuO	3	73

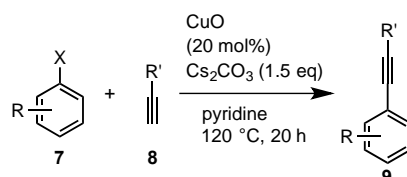
2-ヨードニトロベンゼンを基質とした場合と同様に、配位子 L2 と炭酸セシウムを添加すると菌頭-萩原カップリングは進行したが、インドールへと環化した生成物 5 はわずか3%しか得られなかった (エントリー1)。この結果は、塩基性条件下においてはニトロ基の還元のみならず、環化反応に関する金の触媒活性も抑制されていることを示し、菌頭-萩原カップリングとニトロ基の還元、さらに環化反応の全てが円滑に進行する反応条件の設定が難しいことを示唆している。ここで、金ナノ粒子を担持していない酸化銅を沈殿法により調製して同様の反応条件に付すと、金ナノ粒子を担持したものと同一結果を与えたことから、菌頭-萩原カップリング反応の段階は銅のみが活性を示しており、金は全く影響を及ぼさないことが明らかとなった (エントリー2)。

(4) 酸化銅を触媒とした菌頭-萩原カップリング反応

ここまでの検討により、菌頭-萩原カップリング反応に関しては金ナノ粒子の有無は触媒活性に影響せず、酸化銅のみでも反応が進行することがわかった。一般的に同反応はパラジウムと銅の共存下で行われるが、高価なパラジウムを必要とせず銅のみを利用し、しかも回収・再利用が容易な固体触媒として働く触媒系は、非常に価値の高いものと成り得る。そこで、沈殿法で調製した酸化銅を触媒とした菌頭-萩原カップリング反応について検討を行った。最適化した条件において、

様々なハロゲン化アリールおよび末端アルキンを基質として反応を行った結果を以下に示す。

ヨウ化ベンゼン誘導体を用いる場合には、置換基の電子的、立体的影響はそれほど大きくなく、良好な収率でカップリング体が得られた (エントリー1-4)。無置換のプロモベンゼンでは全く反応が進行せず、ニトロ基のような電子求引基で活性化されると低収率で目的物を与えた (エントリー5, 6)。また、末端アルキンとしては、フェニルアセチレン誘導体は問題なく利用できたが、脂肪族アルキンではほとんど反応が進行しなかった (エントリー7, 8)。



Entry	Aryl halide	Alkyne	Yield (%)
1			87
2			81
3			81
4			99
5			0
6			23
7			73
8			trace

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2件)

(1) Akiyuki Hamasaki, Hiroaki Nishikawa, Xiaohao Liu, Tamao Ishida, Makoto Tokunaga, Promotion Effects of Gold Nanoparticles on the Generation of Active Co(0) and Ni(0) Species, *Kyushu University Global-COE program Science for Future Molecular Systems Journal*, 査読なし, 2012, 5, 37-40

(2) Akiyuki Hamasaki, Akiko Muto, Shingo

Haraguchi, Xiaohao Liu, Takanori Sakakibara, Takushi Yokoyama, Makoto Tokunaga, Cobalt oxide supported gold nanoparticles as a stable and readily-prepared precursor for the in situ generation of cobalt carbonyl like species, Tetrahedron Letters, 査読有, 2011, 52, 6869-6872

DOI:10.1016/j.tetlet.2011.09.067

〔学会発表〕(計4件)

(1) 安武 裕太郎, 則尾 貴史, 濱崎 昭行, 石田 玉青, 大橋 弘範, 横山 拓史, 秋田 知樹, 本間 徹生, 徳永 信, パラジウムナノ粒子と酸化コバルト担体の協奏的触媒作用によるヨウ化アリールのホルミル化, 日本化学会西日本大会, 2012年11月10日, 佐賀市

(2) Akiyuki Hamasaki, Akiko Muto, Shingo Haraguchi, Xiaohao Liu, Tetsuo Honma, Tamao Ishida, Makoto Tokunaga, Carbonylation Reactions using Cobalt Oxide Supported Gold Nanoparticles as Alternative Catalyst for Dicobalt Octacarbonyl, The 6th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications (Gold2012), 2012年9月6日, 東京都

(3) 安武 裕太郎, 則尾 貴史, 濱崎 昭行, 石田 玉青, 大橋 弘範, 横山 拓史, 秋田 知樹, 本間 徹生, 徳永 信, 酸化コバルト担持パラジウム触媒によるヨウ化アリールのホルミル化, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月25日, 横浜市

(4) 安武 裕太郎, 濱崎 昭行, 石田 玉青, 徳永 信, 沈殿法により調製した銅固体触媒を用いた菌頭-萩原カップリング反応, 第48回化学関連支部合同九州大会, 2011年5月9日, 北九州市

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