

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：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750098

研究課題名（和文）ナノポーラス金属材料の触媒的分子変換反応への展開

研究課題名（英文）Development of the nanoporous metal materials as the catalyst in the molecular transformation

研究代表者

田中 信也 (TANAKA SHINYA)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80570142

研究成果の概要（和文）：

Ni-Pd-P系の金属ガラス合金の脱合金化により調製したナノポーラス Pd (PdNPore)を触媒とする鈴木カップリングおよび Heck 反応を開発した。本触媒はモノリス状のバルク金属であるため担体・安定化剤・配位子を添加することなく繰り返し使用できる。また、金銀合金から調製したナノポーラス Au (AuNPore)を触媒とするメタノールの酸素酸化による一段階ホルムアミド合成法を開発した。反応は常圧下で進行し、アルキルアミンが系中に存在してもメタノールが選択的に酸化される。

研究成果の概要（英文）：

In this work, Suzuki-coupling and Heck reaction catalyzed by nanoporous Pd (PdNPore) which was fabricated by dealloying of the metallic glass alloy consists of Ni-Pd-P system were developed. This material can be used repeatedly without support, stabilizer, and ligand, because the morphology is the monolithic bulk metal. Furthermore, the one step synthetic method of formamides via aerobic oxidation in the presence of nanoporous Au (AuNPore) as a catalyst was developed. This reaction proceeds under ambient pressure, and methanol is preferentially-oxidized in the coexistence of alkylamine.

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	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ナノポーラス金属，固体金属触媒，脱合金，パラジウム，カップリング反応，金，酸素酸化，化学選択性

1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒による骨格構築反応は、機能性素子、電子材料、医薬品中間体などあらゆる機能性分子を合成する場面で活用される現代有機合成化学における中心的な反応である。このような反応は均一系で行い、配位子や添加剤などを巧妙に設計することで従来は困難とされた反応系の構築が次々となされてきた。一方で、均一系触媒には 1) 高価な遷移金属触媒が使い捨てになる、2) 反応生成物中の遷移金属を除去する必要がある、

という点で環境・経済的な課題が残る。

これらを克服できる不均一系触媒はグリーンケミストリーに優れた触媒である。そのような不均一系触媒の代表的形態としてナノパーティクルが挙げられる。しかしながら、ナノパーティクル触媒は反応条件下で容易に互いに凝集して不活性化してしまうという難点があり、反応には関係ない担持剤や安定化剤を大量に加えることによって凝集を抑制しなければならない。従って、これらを解決できる新しい概念の不均一系触媒の開発はブレークスルーになり得る。

一方、先端金属材料の一種にナノ多孔質構造をもつバルク状金属であるナノポーラス金属がある。この材料は二元あるいは多元合金からの脱合金により卑金属を溶出させることで形成される。これまでにセンサーやアクチュエータとしての機能開発がなされているが、分子変換反応における触媒特性はほとんど調べられていない。本材料を不均一系反応の触媒へと展開できれば、凝集劣化の懸念がない革新的な遷移金属触媒の創製への道が拓かれると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は「ナノポーラス金属を固体金属触媒とする革新的分子変換法の開拓」である。研究開始当初はナノポーラス Pd に焦点を当て、1) ナノポーラス Pd の各種カップリング反応への適用と限界を調査し、反応機構について検討すること、および2) 含 Pd ナノポーラス合金を作製し、バイメタル触媒としての活性を調査することを掲げた。

3. 研究の方法

Ni₅₀Pd₃₀P₂₀ から成る金属ガラス合金を電気分解により脱合金化すると、Ni および P の溶出を伴って、ナノポーラス Pd (PdNPore) が得られる。そこで、これを固体触媒として鈴木カップリングおよび Heck 反応を検討した。

また、Au₃₀Ag₇₀ から成る合金を 70% 濃硝酸に浸漬して脱合金化すると、Ag の溶出を伴ってナノポーラス Au (AuNPore) が得られる。研究の後半は、本材料を触媒として化学選択的な酸素酸化反応によるメタノールとアミンからのホルムアミド誘導体の一段階合成法を検討した。

4. 研究成果

主な研究成果は以下の通りである。

(1) PdNPore を触媒とする鈴木カップリング反応

まず、PdNPore 触媒存在下、ヨードベンゼンと *p*-トルイルボロン酸の鈴木カップリングを検討した(Eq. 1)。その結果、定量的にビフェニル成績体を得られた。本触媒はモノリス状であることから濾過や遠心分離せずとも簡単に回収できる。そこでこの特長を活かし、反応終了後に触媒をメタノールで洗浄処理のみを行い再利用したところ、3 回繰り返し使用しても毎回高収率で目的物を得ることができ、かつ触媒表面のナノポーラス構造は保持されていた(Figure 1)。また、本触媒は電子求引基や電子供与基を有する種々のヨウ化アリールを用いた場合にも利用でき、収率良く反応が進行した(Eq. 2)。

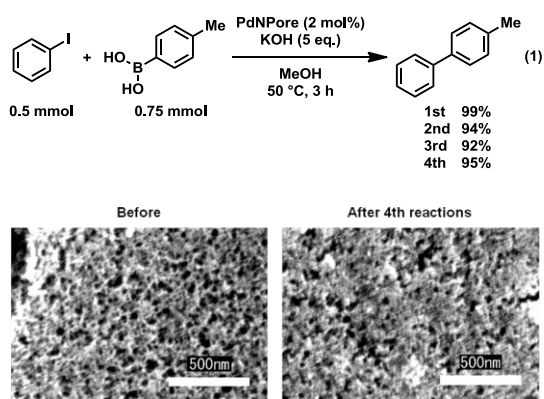
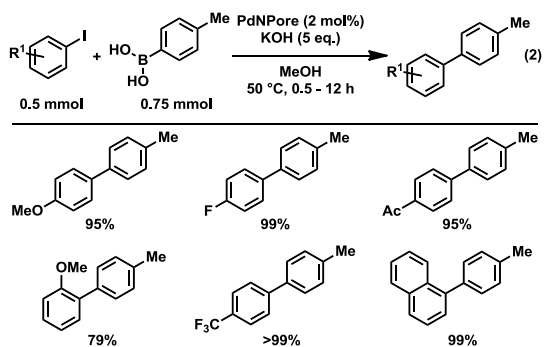
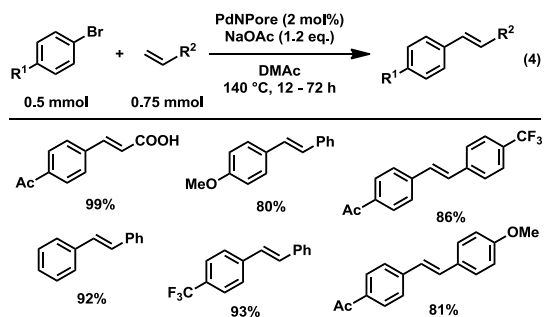
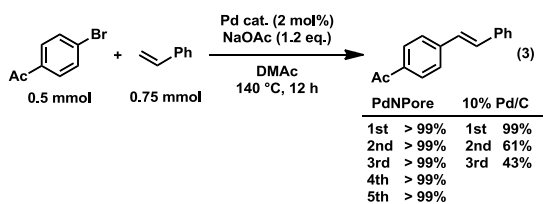


Figure 1. SEM before/after 4 times Suzuki-coupling.



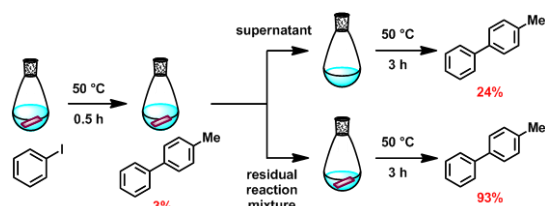
(2) PdNPore を触媒とする Heck 反応

次に、種々の臭化アリールの Heck 反応における PdNPore の触媒活性を検討した。例えば、*p*-プロモアセトフェノンをスチレンと反応させた場合はスチルベン成績体が定量的に得られた(Eq. 3)。この反応において、PdNPore は繰り返し使用しても毎回定量的に反応が進行したが、市販の Pd/C を触媒とした場合は 2 回目以降大きな活性低下が見られ、PdNPore が耐久性に優れた触媒であることを示すことができた。本反応も、種々の臭化アリールとアクリル酸、スチレン類の組み合わせに適用できた(Eq. 4)。



(3) カップリング反応における溶出 Pd 種の測定と評価

鈴木カップリングにおいて溶出 Pd 種の反応性について評価した。評価方法には、反応の途中段階で触媒と反応溶液を分離してその後の反応の進行具合から溶出種の活性の有無を評価する“スプリットテスト”を採用した。標準条件下で 0.5 時間反応させたところで一部の反応溶液を別容器に移し、PdNPore 非存在下でさらに 3 時間反応させた。その結果、ピフェニルは 3% から 24% に増加していた (Scheme 1)。このことは、PdNPore から均一系 Pd 種が発生し、それにより反応が進行していることを示している。これは、Heck 反応の場合も同様であった。



Scheme 1. Leaching test of Suzuki coupling.

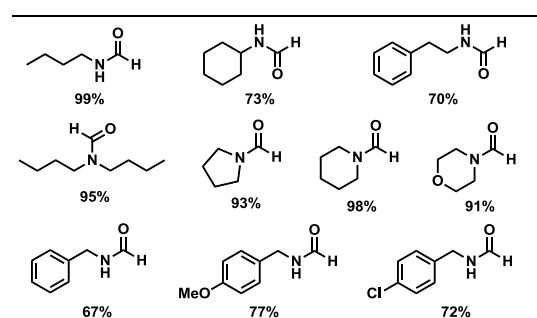
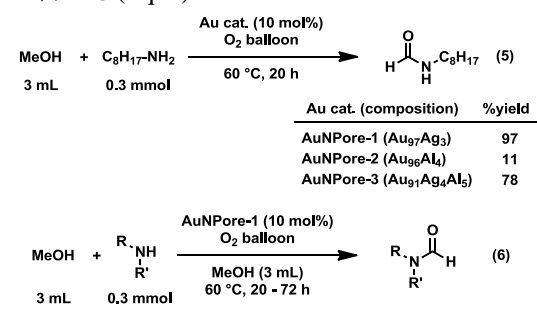
続いて、Eq. 3 の Heck 反応における反応後の溶存 Pd 濃度を ICP-MS により測定したところ、溶出した Pd は 1.14 ppm であった。一方、10% Pd/C を用いて反応を行った場合の溶存 Pd 濃度は 96.4 ppm であった。このことから PdNPore は溶出量の少ない耐久性に優れた触媒であることが分かった。

その後も、遷移金属種の溶出の抑制に焦点を当てて研究を行なったが、有機 Pd(II) 種の発生が宿命であるカップリング反応においては Pd 種の溶出は不可避であった。そこで、研究期間の後半は AuNPore による選択的酸化反応へとエフォートをシフトした。

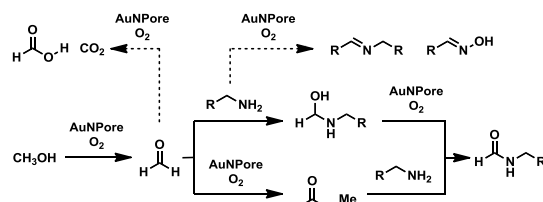
(4) AuNPore を触媒とするメタノールとアミンからのホルムアミド誘導体の一段階合成

我々の研究グループでは AuNPore の触媒特性についても研究を進めており、その一環として AuNPore が種々の 2 級アルコールの酸素酸化において良好な触媒となることを見出していた (*Chem. Commun.* **2012**, 48, 4540)。本研究ではこれを発展させるべく種々反応を検討したところ、メタノールとアルキルアミンを同時に酸素酸化すると、選択的にメタノールが酸化され、一段階で *N*-アルキルホルムアミドへと変換できることを見出した (Eq. 5)。本反応は 1 気圧の酸素雰囲気下 60 °C で進行し、既存の手法 (5 気圧 100 °C) より遥かに穏やかで扱いやすい。興味深いことに、この反応は AuAg 合金から作製した AuNPore-1 では進行するが、AuAl 合金から作製した AuNPore-2 ではほとんど進行しない。さらに、AuAgAl の三元合金から作製した

AuNPore-3 では進行することから、AuNPore 中の残存 Ag 原子が重要な役割を果たしていることが分かった。次にアミンの影響を調べるため、アミン浸漬前後の AuNPore 表面原子の電子状態を XPS で測定したところ、Au、Ag どちらも電子状態に変化がなかった。このことから、AuNPore はアミンとの親和性が低いために、メタノールが選択的に酸化されたと考えられる。本反応は、幅広い 1 級、2 級のアルキルアミンに適用できたことから、ホルムアミド類の合成法として有用であると言える (Eq. 5)。



反応経路を考察するために、Eq. 5 の反応を用いて種々の対照実験を行った。まず、パラホルムアルデヒドをホルミル化剤として反応したところ、雑多な生成物を与えた。また、ギ酸をホルミル化剤とした場合は反応が進行しなかった。一方、ギ酸メチルをホルミル化剤とした場合は 97% で *N*-オクチルホルムアミドが得られた。このことから、メタノールがギ酸メチルまで酸化された後にアミンと反応する経路が最も妥当と考えられるが、ヘミアミナルを中間体とする経路も否定できない (Scheme 2)。



Scheme 2. Plausible reaction pathway for the *N*-formylation of amine with methanol.

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 3 件)

(1) N. Asao, T. Jin, S. Tanaka, Y. Yamamoto, "From molecular catalysts to nanostructured materials skeleton catalysts," *Pure Appl. Chem.*, **2012**, 84, 1771-1784. (査読有)

DOI : 10.1351/PAC-CON-11-10-28

(2) T. Kaneko, S. Tanaka, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, "Reusable and Sustainable Nanostructured Skeleton Catalyst: Heck Reaction with Nanoporous Metallic Glass Pd (PdNPore) as a Support, Stabilizer and Ligand Free Catalyst," *Adv. Syn. Catal.* **2011**, 353, 2927-2932. (査読有) (highlighted in *Synfacts* **2012**, 0230)

DOI : 10.1002/adcs.201100358

(3) S. Tanaka, T. Kaneko, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, "A nanostructured skeleton catalyst: Suzuki-coupling with a reusable and sustainable nanoporous metallic glass Pd-catalyst," *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5985-5987. (査読有) (highlighted in *Synfacts* **2011**, 0921)

DOI : 10.1039/c1cc10710k

〔学会発表〕 (計 7 件)

(1) 田中信也, "ナノポーラス Pd を非担持型固体金属触媒とするカップリング反応の開発", 第 109 回触媒討論会, 2P62, 平成 24 年 3 月 28-29 日, 東京工業大学 (東京).

(2) 田中信也, "ナノポーラス Pd を非担持型固体金属触媒とする分子変換反応の開発", 日本化学会第 92 春季年会, 1K8-44, 平成 24 年 3 月 25-28 日, 慶應義塾大学 (東京).

(3) 陳強, "ナノポーラス構造を有するバイメタリック Pd-Au 触媒を用いた環状共役エノンの 1,4-ヒドロシリル化", 日本化学会第 92 春季年会, 1K8-46, 平成 24 年 3 月 25-28 日, 慶應義塾大学 (東京).

(4) 田中信也, "ナノポーラス Pd を固体金属触媒とするカップリング反応の開発", 第 22 回万有仙台シンポジウム, P-14, 平成 23 年 12 月 19 日, 仙台国際センター (宮城).

(5) 田中信也, "ナノ多孔質骨格触媒: ナノポーラス Pd を非担持型金属触媒とする鈴木カップリングおよび Heck 反応", 第 58 回有機金属化学討論会, P3A-11, 平成 23 年 9 月 7-9 日, 名古屋大学 (愛知).

(6) Shinya Tanaka, "Nanostructured Skeleton

Catalyst: Suzuki-coupling and Heck Reaction with Nanoporous Pd-catalyst as a Non-supported Catalyst," OMCOS 16, P-435, July 24-28, 2011, Shanghai International Convention Center (China).

(7) 田中信也, "ナノポーラス Pd を触媒とする鈴木カップリング反応の開発", 日本化学会第 91 春季年会, 3C9-30, 平成 23 年 3 月 26-29 日, 神奈川大学 (神奈川).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/~yamamoto/index.html>

http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/asao_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 信也 (TANAKA SHINYA)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号 : 8 0 5 7 0 1 4 2

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし