

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620089

研究課題名(和文)多分岐高分子保護剤の構造・機能設計による特異的なノ金属粒子触媒反応場の構築

研究課題名(英文)Catalyst design of transition metal nanoparticle catalysts supported by ammonium salts of hyperbranched polymers

研究代表者

永島 英夫(Nagashima, Hideo)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号：50159076

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩を保護剤とする、後周期遷移金属ナノ粒子の合成と特異的な水素化活性を明らかにした。ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩は、アンモニウム塩上のアルキル基により、疎水性から親水性に至る性質を付与でき、反応速度や選択性の制御因子となりうるカウンターアニオンの変換も可能である。金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム触媒を用いて、アルケン、芳香族化合物、ケトン、ニトロアレンの水素化を行い、いずれも高い活性と共存する官能基への耐性を確認した。多くの反応で、特異的な水溶媒の効果が観察され、提案した反応機構モデルの妥当性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Transition metal nanoparticles supported by ammonium salts of hyperbranched polystyrene were prepared, which were subjected to studies on catalytic hydrogenation of alkenes, arenes, ketones, and nitroarenes. The ammonium salts of hyperbranched polystyrene are excellent supports for 1-2 nm size metal nanoparticles, which are uniformly dispersed in the polymer matrix. Hydrophobic and hydrophilic nature of the support is tunable by alkyl substituents of the ammonium salts. By virtue of this nature, water/organic solvent biphasic catalytic systems were constructed, where the catalyst is immobilized either in aqueous phase or in organic phase. The catalytic activity were examined, and high catalytic activity and possible applications to recyclable biphasic catalyst systems were confirmed. High selectivity was often observed in several reactions, in many of which water played an important role. A model scheme was proposed for the explanation of high catalytic activity and high selectivities.

研究分野：有機金属化学、均一系触媒

 キーワード：金属ナノ粒子 ハイパーブランチポリマー 保護剤 アンモニウム塩 水素化 触媒 水の上の反応
水・有機溶媒二相系触媒反応

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子の特異的な機能に世界的に注目が集まっているが、中でも、1~数ナノメートルサイズの貴金属ナノ粒子は、高活性触媒として、従来を凌駕する活性や特異な選択性を発現する可能性があり、多くの研究がおこなわれている。金属ナノ粒子は、それ自体が活性であるため、保護剤を用いて、その粒子径を保ち、かつ、保護剤中に高分散させて用いられる。保護剤として、極性有機分子や高分子が用いられるが、触媒に用いるには、適度な保護力で粒子径、分散度を制御しつつ、触媒表面の活性を維持する必要がある。

本申請者は、これら優れた金属ナノ粒子触媒に最適な保護剤である、ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩を開発し、アルケンの水素化を例に、水・有機溶媒二相系での回収再利用可能な水素化触媒としての機能を報告している。

下図に示すように、ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩は、高分岐構造のポリスチレンコアに、多数のアンモニウム塩が結合した構造を持っている。ポリスチレンは疎水性なのに対し、アンモニウム塩は電荷をもっており、親水性である。さらに、この親水性は、アンモニウム塩上の有機基で精密制御可能である。事実、アンモニウム塩上のアルキル基として長鎖アルキル基を用いると、ハイパーブランチポリマーアンモニウム塩は、ヘキサンのような非極性溶媒に分散する。一方、短鎖のアルキル基を用いると、アルコールや水に分散する。金属ナノ粒子表面は電荷をもっており、保護剤の極性基により安定化されるが、そのモデルとして、図1に示すようなアンモニウム塩の対アニオン（例えば塩素アニオン）が金属表面と相互作用する機構が提案されている。

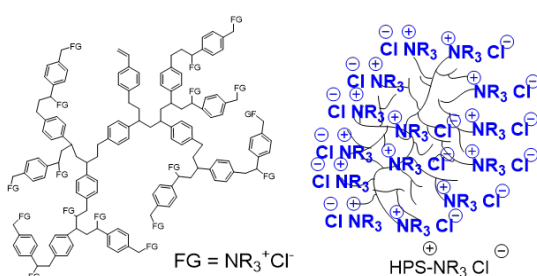


図1. ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩

本研究における挑戦的な課題設定は、想定される触媒反応機構モデルを基にした、高活性、高選択性触媒反応の開発である。図2に示すように、触媒活性点は金属表面上にあるが、1つの金属粒子あたり、同様な大きさの複数のハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩に覆われているため、反応基質は、ポリマーとポリマーの間に存在するチャンネルを移動して活性点へ接近する。原理的には、このチャンネルは、有機アンモニウム塩

の両親媒性や構造を制御することにより、溶媒、反応基質、反応剤の活性点への接近の速度や、活性点上での基質の配位構造が制御できる。これにより、保護剤設計による高活性、高選択的反応の実現が可能である。

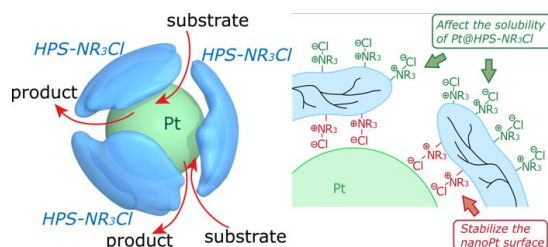


図2. ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩保護された金属ナノ粒子触媒

2. 研究の目的

本研究は、以上の仮説のもとに、まず、本研究開始時にまだ不十分であった研究基盤であるハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩の種々の誘導体合成法、ナノ粒子の金属種の拡大、を検討し、次に、これらを種々の反応に適用し、反応活性、反応選択性から仮説を検証し、アンモニウム塩設計による、活性、選択性に優れた、実用性のあるナノ粒子触媒の開発をおこなう。

3. 研究の方法

(1) ハイパーブランチポリマーアンモニウム塩の種々の誘導体合成法の確立：ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩は、我々がすでに報告した方法で、対応する塩化ベンジル構造を持つハイパーブランチポリスチレンと種々のアミンの反応で合成される。一方、そのカウンターアニオンの塩素基を種々の有機アニオンに変換する手法は開発されていなかったため、塩素とカルボン酸、スルホン酸への交換反応を可能にする反応開発を実施した。また、従来、パラジウム、白金、金へと拡張してきた金属種を、さらに後周期遷移金属全般に拡大する。

(2) ナノ粒子触媒反応の開発：反応として、水・有機溶媒二相系での水素化反応を選択し、反応基質として、アルケン、芳香族化合物、ケトン、ニトロアレンを用いて、金属種、ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩上のアルキル基とカウンターアニオンを変化させ、系統的な活性と選択性の検証をおこなった。とくに、仮説である、チャンネル内での基質移動への溶媒の効果を重点的に検討した。

4. 研究成果

(1) ハイパーブランチポリマーアンモニウム塩の種々の誘導体合成法の確立

カウンターアニオンの変換反応：有機4級アンモニウム塩は、一般的にハロゲンカウンターアニオンに持つが、そのカウンターアニオンの変換法として、カルボン酸、スルホン酸とハロゲン化水素酸の捕捉剤の存在下で、カルボン酸やスルホン酸のアルカリ塩

を用いる方法が知られている。これらをポリマーに適用した例はなく、反応条件の検討が必要であったが、最終的に、酢酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、パラトルエンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン、メチルオレンジ等、種々のアニオンへの交換反応が可能であることを明らかにした。

金属種の拡張：これまでの検討で、塩素をカウンターアニオンとするハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩に、1~4nmの粒子径が揃ったパラジウム、白金ナノ粒子が高分散することがわかっている。これらは有機金属化合物の分解反応で合成される。一方、1~2nm ナノサイズの金粒子は、金塩の還元反応で合成される。とくに、金属塩の還元反応を用いて、金属種を、ルテニウム、ロジウム、イリジウムに拡張した。いずれも、1~2nm のサイズの揃ったナノ粒子が高分散したポリマーが得られた。これらの第2~第3周期金属のナノ粒子は安定であるが、銅、鉄、コバルト、ニッケルのナノ粒子は空気に不安定である。低原子価状態を保ったナノ粒子をまず合成し、のち、空気に暴露したのちに、粒子径を測定したところ、いずれも、数nm以下のサイズの揃ったナノ粒子が高分散していることが明らかとなった。

(2) ナノ粒子触媒反応の開発

アルケンと芳香族化合物の水素化反応：アルケンの水素化反応は最も基本的な有機反応であり、分子触媒、固体担持触媒、ナノ粒子触媒等、多くの優れた触媒が開発されている。しかしながら、その中で4置換アルケンの水素化反応は難しいとされている。アルケンと比較して、芳香族化合物の水素化は、芳香族化合物が高い安定性を持つために、良い触媒は限られている。また限られた触媒の中でも、さらに、エポキシドに代表される反応性官能基を100%の選択性で残したまま、選択的に芳香環の水素化を達成した例は少ない。

ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩の窒素上の置換基がn-ブチル基である、 $\text{HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ と、n-オクチル基である $\text{HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ は、前者が水に高分散し、後者は、トルエンや酢酸エチルなどの有機溶媒に高い親和性を持つ。アルコールはその中間であり、 $\text{HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ 、 $\text{HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ 双方を分散することができる。白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムのナノ粒子を分散した $\text{M@HPS-N}^n\text{R}_3^+\text{Cl}^-$ (R = Bu, Oc, M = Pt, Pd, Rh, Ir, Ru)も同様な溶媒との親和性を示す。このため、水と有機溶媒の二相系での水素化反応は、水に溶解する基質については、 $\text{HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ を有機相に固定し、有機溶媒に可溶性基質については、 $\text{HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ を水相に固定することにより達成する。

今回合成した白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムナノ粒子触媒は、いずれも1置換

~4置換アルケンに活性を示す。金属毎の活性は、イリジウム触媒は低活性であるが、アルケンの置換度により異なる。エタノール中を溶媒として用いて、 $\text{M@HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ と $\text{M@HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ を比較すると、前者のほうが活性が低い傾向がある。シクロヘキセンを基質に用いた低触媒濃度での水素化反応は、エタノール中で、1時間あたりの触媒回転数(TOF/h)は、最高で8,300 (Rhおよび $\text{Pd@HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$)に達する。一般に難しいとされる4置換アルケンの例として、2,3-dimethyl-2-butene の水素化を検討したところ、最も活性がよかったのは、 $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ であり、常温常圧で3時間後に定量的に生成物を与えた(触媒回転数: TON = 500)。

芳香族化合物の水素化には、 $\text{Ru@HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ がよい活性を示した。興味深いことに、反応は水を溶媒としたほうがよく、水素を30気圧加圧することにより、トルエンの水素化を30~1時間で100%の転化率で達成した。メチルシクロヘキサンが単独生成物として得られ、TONは333である。官能基を持つ一連の芳香族化合物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$) の水素化を検討したところ、YとしてOH、OMe、エステル、アミドを有しても良好に反応が進行するが、シアノ基、ニトロ基、臭素は反応を阻害する。ケトンは芳香環と同様に水素化に敏感である。興味深い選択性が、ケトンを官能基に含む2つの芳香族化合物で見られた。すなわち、ピリジンを添加しない系では、ケトン、芳香環双方が水素化されるのに対し、ピリジンを少量添加することにより、芳香環の水素化が完全に抑制され、ケトンのみが水素化される。エポキシドは、酸、塩基の存在下でも、また、触媒存在下で加圧した水素でも開環する性質を持っているが、 $\text{Ru@HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ 触媒存在下で水中で反応を行うことにより、エポキシドを反応させずに芳香環の水素化が達成できる。また、水相に触媒を固定した系でも、有機相に触媒を固定した系でも、触媒の繰り返し再利用は良好な結果を与えた。

ケトンの水素化反応：(2)-の項で述べたように、アルケンや芳香族化合物と同様に、極性を持つ不飽和結合は結合である炭素-酸素二重結合の水素化は可能であるが、詳細に検討すると、水が溶媒として特異的な効果を持っていることが明らかとなった。触媒として、水に高分散する $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ と、水に不溶の $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ を用いて、4-t-butylcyclohexanone の水素化をおこなうと、EtOAc、THF、トルエンといった有機溶媒中では、双方の触媒で反応が起こらないが、水を溶媒とすることにより、双方ともに触媒作用を示す。水相に $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ を触媒として固定する二相系触媒反応により、触媒回収再利用が可能である。一方、現象として興味深いのは、有機溶媒に高分散するが、水に不溶性の $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ の

触媒活性が、水を溶媒にしたときのみ起こる現象で、反応系が不均一なのに反応が起こる興味深い結果である。

ニトロアレンの水素化反応：ニトロベンゼンおよびその誘導体の水素化による、アニリン化合物の合成は、古くから多くの研究が蓄積している。簡単で基本的な反応であるが、意外に反応機構は複雑である。工業的にも重要であることから、高い活性が求められるだけでなく、望ましい選択性としては、中間体であるヒドロキシアミンの選択的合成、ハロニトロベンゼンのハロゲンを残したままニトロ基をアミノ基へと転換する反応が、選択性の観点から活発に研究されている。

ケトンの水素化と同様に、水に高分散する $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ と、水に不溶の $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ の2つの触媒を用いて、種々のニトロベンゼンの水素化を行った結果、 $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ を触媒として用い、メタノール中で水素化を行うと、反応速度が攪拌速度に比例して増大する、いわゆる拡散律速反応が観察され、極めて高い活性が確認された。1600rpmの攪拌速度、常温常圧での検討で、これまで得られた最高TONは25,000、TOFは4,750(h)である。一方、水に高分散する $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Bu}_3^+\text{Cl}^-$ の触媒活性は、 $\text{Pt@HPS-N}^n\text{Oct}_3^+\text{Cl}^-$ よりも低いが、水相に触媒を固定化することにより、繰り返し再利用が可能である。

高い選択性の達成は、溶媒極性の制御を適切に行った場合の、クロロニトロベンゼンのニトロ基選択的水素化と、電子求引性置換基を持つニトロベンゼンのヒドロキシアミンへの選択化学変換の2つの反応で実現しており、活性だけでなく、高い選択性も実現している。

仮説の検証

ハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩は、今回の研究により、広範な後周期遷移金属ナノ粒子の優れた保護剤として働くことが明らかになった。得られた触媒は、3つの反応で高い活性や特異な選択性を発現しており、いずれも、実用性のある触媒である。当初の仮説である、金属ナノ粒子表面に存在するハイパーブランチポリマーアンモニウム塩のチャンネルを通して、基質や溶媒が活性点に到達するモデルは、これまで検討した反応の溶媒効果、とくに、水の特異的な加速効果を説明する。図3は、ケトンの水素化で提唱したモデルであるが、水が疎水性の化合物をチャンネルを通して活性点に押し付ける効果を持ち、両親媒性のアンモニウム塩がその手助けをしている、と考えられる。

このモデルをさらに進めると、アンモニウム塩の修飾により、窒素上に導入した立体的、あるいは、電子的な置換基効果が、特異的な反応性や選択性を生む可能性がある。これらについては、色素を含むカウンターアニオンを持つハイパーブランチポリスチレンアンモニウム塩ナノ粒子触媒による光反応や、不

斉なカウンターアニオンによる不斉水素化の可能性を追求したが、現在のところ、発表に値する結果は得られていない。この点については、さらなる検討が必要である。

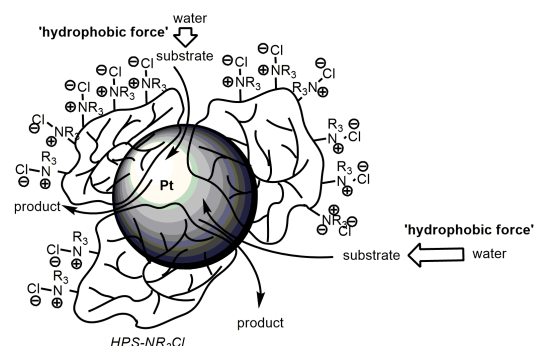


図3. 水溶媒による特異的な反応加速

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)

Lei Gao, Keisuke Kojima, Hideo Nagashima, Transition metal nanoparticles stabilized by ammonium salts of hyperbranched polystyrene: effect of metals on catalysis of the biphasic hydrogenation of alkenes and arenes, *Tetrahedron*, 査読有, Vol. 71, 2015, pp. 6414-6423. doi:10.1016/j.tet.2015.04.081

永島英夫、高分子保護剤を用いる名の金属粒子触媒、高分子、査読有、Vol. 63, 2014, pp. 163-165. URL: <http://main.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobu2014/kobu1403.html>

Arada Chaiyanurakkul, Lei Gao, Takashi Nishikata, Keisuke Kojima, Hideo Nagashima, Catalysis on Water: Hydrogenation of Ketones and Aldehydes by Platinum Nanoparticles Dispersed in Amphiphilic Hyperbranched Polystyrene, *Pt@HPS-NR₃⁺Cl⁻*, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 43, 2014, pp. 1233-1235. doi: 10.1246/cl.140334

[学会発表](計 3件)

山本勇磨、前田有貴、Lei Gao、Arada Chaiyanurakkul、永島英夫、Highly efficient and selective hydrogenation of nitroarenes catalyzed by platinum nanoparticle catalysts supported by ammonium salts of hyperbranched polystyrene、第97回日本化学会春季年会、2017年3月16日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川)

永島英夫、前田有貴、山本勇磨、Arada

Chaiyanurakkul、Lei Gao、ハイパーブラン
チポリスチレンアンモニウム塩で保護され
た白金ナノ粒子触媒による芳香族ニトロ化
化合物の水素化反応、第 96 回 日本化学会春
季年会、2016 年 3 月 26 日、同志社大学京田
辺キャンパス（京都）

永島英夫、多分岐構造を保護剤とする金属
ナノ粒子の科学 ～産学連携からの展開～、
有機合成夏期セミナー、招待講演、2014 年 8
月 28 日、大阪科学技術センター（大阪）

〔その他〕

ホームページ等

<http://nagashima-lab.cm.kyushu-u.ac.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

永島 英夫（NAGASHIMA, Hideo）

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：5 0 1 5 9 0 7 6

(2)研究分担者

高 磊（GAO, Lei）

九州大学・先導物質化学研究所・学術研究員

研究者番号：4 0 6 3 7 5 5 0

平成 2 7 年 3 月 3 1 日まで