

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 9 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810054

研究課題名(和文)メタロミセルの化学環境の理解と高効率水中触媒反応への応用

研究課題名(英文)Evaluation of chemical properties of metallomicelle and its application to aqueous catalytic reaction

研究代表者

平 敏彰(Taira, Toshiaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・研究員

研究者番号：40711974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：界面活性を有するN-ヘテロサイクリックカルベン及び、これを配位子とするパラジウム触媒(メタロサーファクタント)を合成した。これらは水中において、難溶性の有機物を可溶化・分散化させ、コロイド状の化学反応場を与えた。その結果、水中での溝呂木-HECK反応が効率的に進行し、界面活性剤化していない一般的なNHC配位子を用いて反応を行う場合よりも、高収率で目的生成物を与えた。

研究成果の概要(英文)：A surface-active N-heterocyclic carbene (NHC) ligand having a hydrophilic and hydrophobic parts was synthesized. The NHC and its Pd complex behaved as a general surfactant, and hydrophobic oily substrates were emulsified in water, resulting in the acceleration of the Mizoroki-Heck reaction under heterogeneous conditions. Our results demonstrated that the reactive emulsion interface rendered by the surface-active NHC is effective for the aqueous Mizoroki-Heck reaction.

研究分野：化学

キーワード：触媒 界面活性剤 パラジウム 水 反応場

### 1. 研究開始当初の背景

有機溶媒を使用しない高効率な水中触媒反応は、低環境負荷で安全面などの点で優れた、グリーン・サステナブルケミストリーに貢献する化学プロセスである。金属触媒と界面活性剤が一体化したメタロサーファクタントは、水中で基質と触媒活性点が自発的に近接するコロイド状の化学反応場を与えるため、新しい水中触媒として注目されている(図 1)。その内部空間においては基質と触媒が近接するため、通常の溶液反応に比べて反応速度の向上が期待できる。しかしながら、メタロサーファクタントの合成は一般的に多段階を要するため、構造のさらなる拡張は容易ではなく、コロイド反応場の化学環境の解析までは十分行われていない。

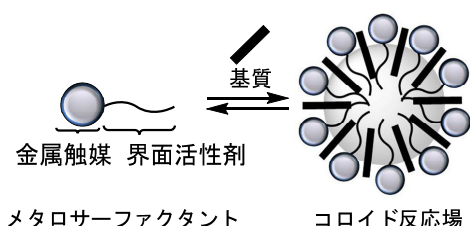


図 1. メタロサーファクタントが水中で形成するコロイド反応場の概念図

一方、本研究代表者らは以前、パラジウム(及び白金)とアルキルピピリジニウム配位子からなるメタロサーファクタントを設計することで、金属部位が界面に配向したミセルを構築した。支持配位子によって錯構造を維持しつつ、配位結合の可逆性を利用することにより、球状や棒状など様々な構造のコロイド反応場を構築することにも成功した(*Chem. Asian J.*, 2008, 3, 895.)。しかし、その触媒活性は低く、分子設計のさらなる改良が必要であった。

### 2. 研究の目的

このような背景の下、本研究代表者は、メタロサーファクタントの新たな鍵骨格として、触媒の拡張・量産化が可能で、かつ水中で高い触媒活性を示す *N*-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)配位子に着目した。すなわち本研究では、界面活性を付与した NHC 配位子を短工程で合成し、これを起点として、水中で金属触媒が集積したコロイド反応場を構築し、その化学環境を界面化学的手法により明らかにすること、およびこれらの知見に基づいた高効率な水中触媒反応の開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

水中での安定性と高い触媒活性が期待できる界面活性剤型 NHC 及び、これを配位子とするメタロサーファクタントを合成し、その表面張力低下能や臨界ミセル濃度、基質の

可溶化量などを評価した。次にコロイド反応場の化学環境に関する知見を参考にして反応条件の最適化を行い、これを水中溝呂木-ヘック反応に応用した。本研究では、有機化学と界面化学の双方向からのアプローチにより、低環境負荷な高効率水中触媒反応の実現を目指した。

### 4. 研究成果

#### (1) 新規メタロサーファクタントの合成

界面活性剤型 NHC 配位子(1)は、イミダゾールを原料に、オクタエチレングリコール及びドデカメチレンを段階的に導入することにより、4 段階・総収率 26%で合成した(図 2)。また、1 は水溶性を示すとともに、クロロホルムや塩化メチレン、アセトンなどの有機溶媒にも可溶であったことから、このものが両親媒性であることがわかった。

次に 1 を用いてメタロサーファクタントの合成を検討した。1 と 0.5 等量の酢酸パラジウムを水中で加熱混合すると、定量的に錯形成が進行し、目的とするメタロサーファクタントが複数の異性体の混合物として得られることを核磁気共鳴吸収スペクトル及び質量分析測定により明らかにした。

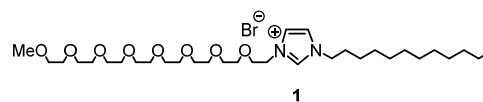


図 2. 界面活性剤型 NHC (1)

#### (2) 界面活性の評価

合成した 1 の水の表面張力低下能を評価した(図 3)。その結果、1 は水の表面張力を 27.6 mN/m まで低下させ、このものが界面活性を有することを明らかにした。また、水の表面張力が一定となる濃度以上において、1 は自

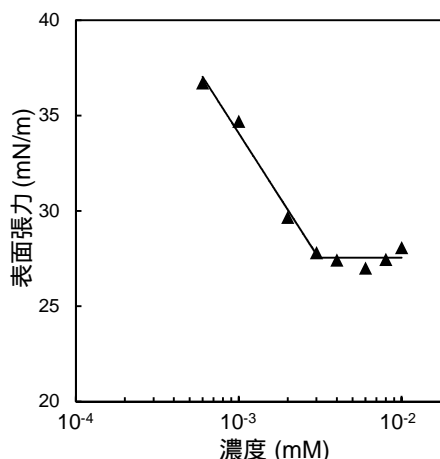


図 3. 界面活性剤型 NHC (1)の界面活性能

己集合により約 2.5 nm 程度のミセルを形成することを動的散乱測定より明らかにした。このことより、**1** が水中でミセルを形成し始める最少濃度（臨界ミセル濃度）を 3.9 mM とした。

なお、**1** は酢酸パラジウムとの反応によりメタロサーファクタントを形成した後においても界面活性を保持しており、水の表面張力を 33.2 mN/m まで低下させた。興味深いことに、メタロサーファクタントは **1** に比べてより大きなミセル(約 31.9 nm)を形成し、その臨界ミセル濃度も 1.2 mM となり、**1** に比べてより少量でミセルを形成するがわかった。

### (3) コロイド反応場の化学環境の理解

**1** は界面活性を有するため、水に溶けない有機物を可溶化・分散化させることが可能となる。各種触媒反応の基質となるヨードベンゼンやスチレンなどの油状物質は水中、室温でほとんど溶解しない。一方、ここに **1** を臨界ミセル濃度以上(30 mM)で加えると、これらが水への飽和溶解度を超過して 5.4 及び 7.0 mM まで溶けるようになった。<sup>1</sup>H 及び二次元 NMR 測定により、これらの有機物は **1** が形成するミセルの内部に可溶化されていることを明らかにした。

ヨードベンゼン及びスチレンを、ミセルの可溶化限界以上に加えると、透明なミセル溶液から不均一なエマルジョンへと変化した。光学顕微鏡による観察より、エマルジョン溶液中では、数ミクロン程度の油状基質の液滴が分散していることを確認した。このような微細な液滴は、**1** がその界面に配向するために安定化されている。実際、水とヨードベンゼン及びスチレンの界面張力測定を行ったところ、**1** がこれらの界面張力を低下させることを明らかにした。

### (4) 水中溝呂木ヘック反応の高効率化

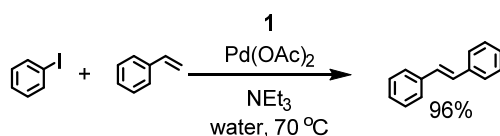


図 4. 水中溝呂木ヘック反応

**1** は酢酸パラジウムとの反応によりメタロサーファクタントを与えることがわかったので、これを水中触媒反応に応用した。本研究では、各種電子部材などの機能性化学品の基盤骨格の合成プロセスに用いられる溝呂木ヘック反応を検討した。多検体を同時にセットアップ可能な有機合成装置を利用するなどして研究のスループットを上げ、特殊なコロイド反応場の最適化を進めた。その結果、**1** の水溶液(30 mM)に油性基質のヨードベンゼンとスチレンを加えて室温で攪拌してエマルジョンを得、ここに酢酸パラジウムを加えて系中でメタロサーファクタントを調

整し、さらにトリエチルアミンを加え 70 °C で 24 時間反応を行った。その結果、スチルベンを転化率>99%、単離収率 96%で得ることに成功した(図 4)。

本触媒系は、界面活性剤化していない一般的な NHC 配位子を用いて反応を行う場合よりも、高収率で目的生成物を与えた。すなわち、1-ドデシル-3 イミダゾリウムプロミドや 1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリウムクロリドを用いた場合、同様の反応条件下においてスチルベンの収率はそれぞれ 15%と 85%に留まった。すなわち、Pd がエマルジョンの界面に配向した特異なコロイド反応場の構築が、水中溝呂木ヘック反応の効率化にとって重要であることを明らかにした。

以上のとおり、本研究では界面活性剤型 NHC 配位子の合成に成功し、このものが水中で形成するコロイド反応場の化学環境を界面化学的手法により明らかにした。コロイド反応場を利用した水中での高効率な溝呂木ヘック反応の開発に至り、当初の研究の目的を達成することができた。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

Toshiaki Taira, Takaya Yanagimoto, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Akira Endo, Tomohiro Imura, “Synthesis of surface-active *N*-heterocyclic carbene ligand and its Pd-catalyzed aqueous Mizoroki-Heck reaction”, *Tetrahedron, in press* (査読有), DOI : 10.1016/j.tet.2016.05.053.

平 敏彰, “メタロサーファクタント(金属界面活性剤)の合成と機能”, *ペトロテック*, Vol. 38, 2015, pp. 29-33 (査読無).

### 〔学会発表〕(計 10 件)

柳本 貴哉、平 敏彰、酒井 健一、酒井 秀樹、遠藤 明、井村 知弘、“*N*-ヘテロサイクリックカルベン骨格を持つメタロサーファクタントの合成と界面物性”、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 24 日、同志社大学(京都府・京田辺)

平 敏彰、柳本 貴哉、酒井 健一、酒井 秀樹、遠藤 明、井村 知弘、“界面活性型カルベン錯体の合成と水系触媒反応への応用”、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 03 月 25 日、同志社大学(京都府・京田辺)

Takaya Yanagimoto, Toshiaki Taira, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Akira Endo, Tomohiro Imura, “Synthesis of an amphiphilic *N*-heterocyclic carbene ligand applicable to the aqueous cross coupling reaction”,

Pacificchem 2015, 2015 年 12 月 18 日, Hawaii (U.S.A).

Toshiaki Taira, Takaya Yanagimoto, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Akira Endo, Tomohiro Imura, "Synthesis of *N*-heterocyclic carbene-based surfactants and their catalytic activities in aqueous solution", Pacificchem 2015, 2015 年 12 月 18 日, Hawaii (U.S.A).

柳本 貴哉、平 敏彰、酒井 健一、酒井 秀樹、井村 知弘、“界面活性型パラジウム触媒の設計と合成”、日本油化学会第 54 年会、2015 年 09 月 10 日、名城大学(愛知県・名古屋市)

平 敏彰、柳本 貴哉、酒井 健一、酒井 秀樹、井村 知弘、“界面活性を有する有機金属触媒(メタロサーファクタント): 界面制御に基づく水系触媒反応の効率化”、日本油化学会 第 54 年会、2015 年 09 月 10 日、名城大学(愛知県・名古屋市)

Toshiaki Taira, Dai Kitamoto, Tomohiro Imura, "Synthesis of surfactant-like NHC ligands and its application for aqueous Mizoroki-Heck reaction", 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 2015 年 07 月 08 日, 一橋大学(東京都・竹橋)

平 敏彰、柳本 貴哉、酒井 健一、酒井 秀樹、北本 大、井村 知弘、“両親媒性 NHC-Pd 触媒を用いる水中クロスカップリング反応”、日本化学会 第 95 春季年会、2015 年 03 月 27 日、日本大学(千葉県・船橋市)

柳本 貴哉、平 敏彰、酒井 健一、酒井 秀樹、北本 大、井村 知弘、“両親媒性 *N*-ヘテロサイクリックカルベン配位子の合成とメタロミセル反応場の構築”、日本化学会 第 95 春季年会、2015 年 03 月 27 日、日本大学(千葉県・船橋市)

平 敏彰、柳本 貴哉、甲村 長利、井村 知弘、“メタロサーファクタントをもちいた水系触媒反応”、平成 26 年度産総研 環境・エネルギーシンポジウムシリーズ、2015 年 02 月 12 日、つくば国際会議場(茨城県・つくば市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 錯体化合物

発明者: 平 敏彰、井村 知弘、甲村 長利、

北本 大

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2014-235436

出願年月日: 2014 年 11 月 20 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等:

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平 敏彰(TAIRA TOSHIAKI)

産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・研究員

研究者番号: 40711974