

機能性分子合成用希少元素削減・代替型ナノパーティクル触媒の開発

研究代表者

有澤光弘 大阪大学大学院薬学研究科



1. 研究の背景と達成目標

筆者らは担持固体として使用された例の少ない半導体や金属板に注目し、硫黄修飾金に担持したパラジウム触媒SAPd (Sulfur-modified Au-supported Pd) の開発に成功している。SAPdを用いると、Pdクロスカップリングがリガンドフリーで進行する。また、SAPdは板状であることから、「ピンセットで取り扱うことが出来る操作上の利便性」や「原料や生成物を吸着しない特性」を有している。加えて、1枚のSAPdを用いて異なる生成物の連続的な合成に利用することが出来ることから、液層コンビナトリアル合成用Pdとしても有用である。本研究では、SAPdの構造を解明し、他の金属ナノ粒子や金以外の担持固体を開発することを狙う。達成目標を下に記す。

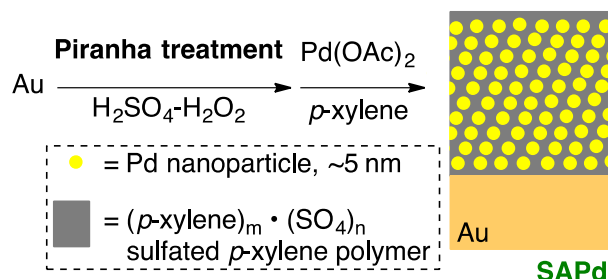
- ① 硫黄修飾金及びSAPdの構造解析：大型放射光施設SPring-8でのX線微細構造解析(XAFS)実験と物質・材料研究機構でのトンネル型走査顕微鏡(TEM)実験により、硫黄修飾金及びSAPdの構造解析を完了する。
- ② 卑金属(ニッケルNi・鉄Feなど)ナノ粒子触媒の開発：①の研究成果を基に卑金属(Ni・Feなど)ナノ粒子触媒を開発し、これらを用いたリガンドフリーカップリングを達成する。
- ③ 金代替担持固体の発見：SAPdの金以外の安価代替担持固体を見つける。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

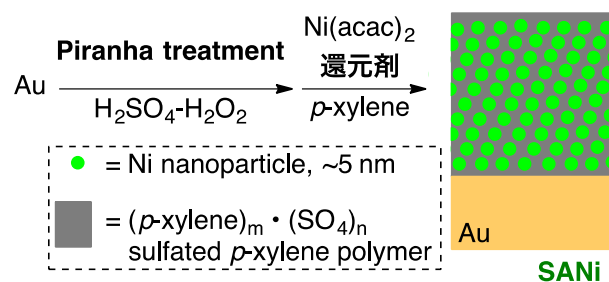
- ・ SAPdの断面図をトンネル型走査顕微鏡(TEM)で観察した結果、SAPdの表面には多層状のPdナノパーティクル(PdNPs, 約5nm)が存在することがわかった。X線吸収微細構造(XAFS)分析からもこの構造を指示するデータが得られた。また、反応前のSAPd、反応後のSAPd、反応粗生成物中のPd-K殻XANESスペクトルを測定した結果、これらPdNPsは0価Pdであることも判明した。これにより、他の金属ナノ粒子触媒も論理的に作製することが出来るようになった。
- ・ SAPdの構造が解明されたことを受け、卑金属Niナノ粒子触媒SANiの開発に着手した。種々検討の結果、リガンドフリーNiカップリングに用いることの出来るSANiの開発に成功した。本法は他の卑金属ナノ粒子触媒を作製する上でも鍵となる。
- ・ SAPdの金以外の代替担持固体をスクリーニングした結果、ガラスを見いだした。これにより、SAPdと等価な金属ナノ粒子触媒を廉価に作製することが可能になる。

3. 研究成果

SPring-8でのビームライン横断的なXAFS実験(BL14B2: Pd-K殻、BL27SU: S-K殻及びC-K殻)とNIMSでのTEM実験を総合的に解析することにより、SAPdの構造を解明した。即ち、SAPdは5nm程度の0価Pdナノ粒子がキシレンポリマー誘導体に包まれた自



己組織的多層状金属ナノ粒子集合体であることが分かった。この結果を受け、SANiの開発に着手した、種々検討した結果、Ni ナノ粒子製造時に、適切な還元剤・溶媒・温度の3拍子を整えることが重要であることを突き止め、リガンドフリーNiカップリングに用いることの出来る SANi の開発に成功した。さらに、SAPd の金以外の安価な代替担持固体をスクリーニングした。その結果、リュさんを保持することが出来且つ、キシレンポリマー誘導体の支持体としてガラスが適していることを見いだした。



Good for ligand-free Kumada coupling and Negishi coupling with low-leaching (< 1 ppm) and high recyclability (>10 times).

4. 今後の展開

鉄を始めとする他の卑金属ナノ粒子触媒を開発し、それを用いてリガンドフリーカップリング反応等機能性分子を合成する上で重要な反応への適応を達成する。

5. 発表実績

論文

1. Koji Takagi, Hayato Fukuda, Satoshi Shuto, Akira Otaka, Mitsuhiro Arisawa, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, in press.
2. Nozomi Saito, Takahisa Taniguchi, Naoyuki Hoshiya, Satoshi Shuto, Mitsuhiro Arisawa, Yoshihiro Sato, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2358-2361.
3. Mitsuhiro Arisawa, Mohammad Al-Amin, Tetsuo Honma, Yusuke Tamenori, Satoshi Arai, Naoyuki Hoshiya, Takatoshi Sato, Mami Yokoyama, Akira Ishii, Masaki Takeguchi, Tsuyoshi Miyazaki, Masashi Takeuchi, Tomohiro Maruko, Satoshi Shuto, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 676-683.
4. Koji Takagi, Mohammad Al-Amin, Naoyuki Hoshiya, Johan Wouters, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Hayato Fukuda, Satoshi Shuto, Mitsuhiro Arisawa, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6366-6371. **[Highlighted in SYNFACTS2014, 1144.]**
5. Mitsuhiro Arisawa, Takatoshi Sato, Naoyuki Hoshiya, Mohammad Al-Amin, Yuji Kogami and Satoshi Shuto, *ACS Combi. Sci.* **2014**, *16*, 215-220.
6. Mohammad Al-Amin, Mitsuhiro Arisawa, Satoshi Shuto, Yusuke Ano, Mamoru Tobisu, Naoto Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1631-1637.

講演

1. “硫黄修飾金に担持した有機合成用金属ナノ粒子触媒の開発” 第11回 Spring-8 産業利用報告会 (平成26年9月4日) 於：姫路商工会議所 (兵庫県姫路市)
2. “自己組織的多層状パラジウムナノパーティクルの開発” (社) 近畿化学協会フロー・マイクロ合成研究会 第60回研究会 (平成25年11月8日) 於：大阪科学技術センター (大阪市西区)
3. “自己組織的多層状金属ナノ粒子の開発：リガンドフリーカップリング反応” 「金属新機能場の開発を目指して」研究会 (平成26年2月4日) 於：大阪大学基礎工学部Σホール (大阪府豊中市)
4. “Development of Organometallic Catalysis on Metal Surface” 3rd International Symposium on Molecular Activation (平成25年7月26日) 於：Sheraton Steamboat Resort (米国・コロラド州)