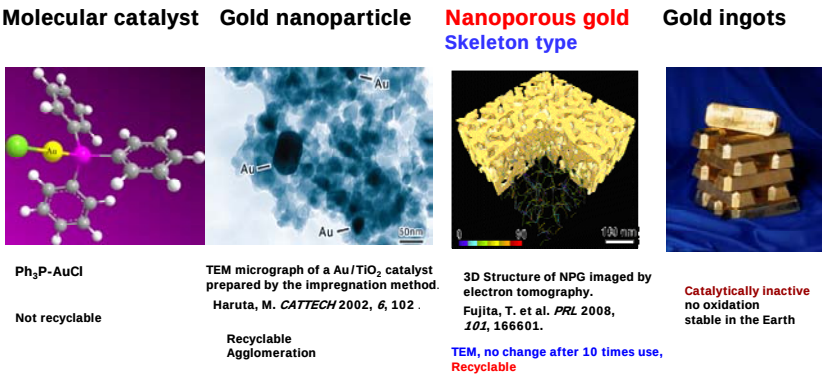
分子触媒からナノ構造マテリアル触媒へ

東北大学原子分子材料科学高等研究機構　山本嘉則

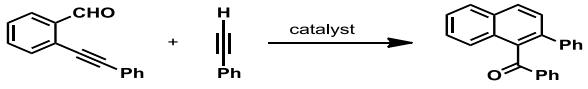
１．はじめに

遷移金属触媒としてよく知られている、$Pd(PPh_3)_4$ や Ph_3PAuCl は分子触媒で、１つの金属原子の周りに配位子があり安定な分子として存在し、有機溶媒に溶け反応性の高い遷移金属分子触媒として有機合成によく利用される。一方、金属原子がいくつか集まりナノ粒子となった金属ナノ粒子触媒は、溶媒に溶けにくく固体触媒として有機合成に利用され、触媒の再利用性をその特徴として挙げられている。金属原子の大規模な集合体はバルク金属として身の回りでよく見かける安定な物質である。原子や分子の以上の３つの形態は、今までに化学者や、金属材料研究者および物性研究者が頻繁に研究対象として取り扱ってきた物質群である。今回、我々は新しい形態の物質群、ナノポーラス金属、についてその触媒作用や化学反応性について興味ある知見を得たのでここで紹介したい。以下に、金の４つ形態と、その特徴をしめす。



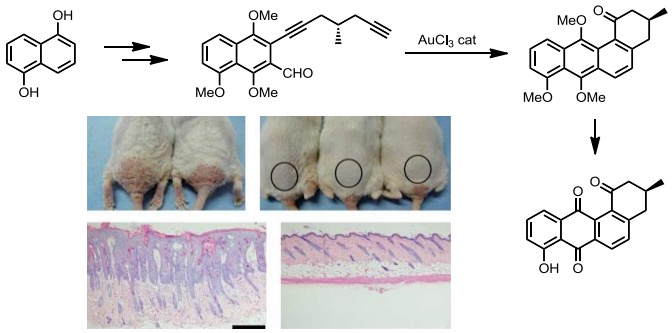
２．金ナノポーラス触媒（スケルトンタイプ）を用いる合成反応

我々の研究室では、金の分子触媒を用いる benzannulation 反応を数年前にみいだした。オルト位にアルキニル基を持つベンツカルボニル化合物が AuLn 分子触媒の存在下にアルキンと反応し、４＋２型の benzannulation を経て最終的に新規なナフタレン骨格を与える反応である。この反応を分子内反応に展開し、抗生物質(+)ochromycinone の合成に成功した。この抗生物質は皮膚の潰瘍の治癒効果が高く、ラットの潰瘍をもった皮膚が奇麗に治癒することが写真からわかる。



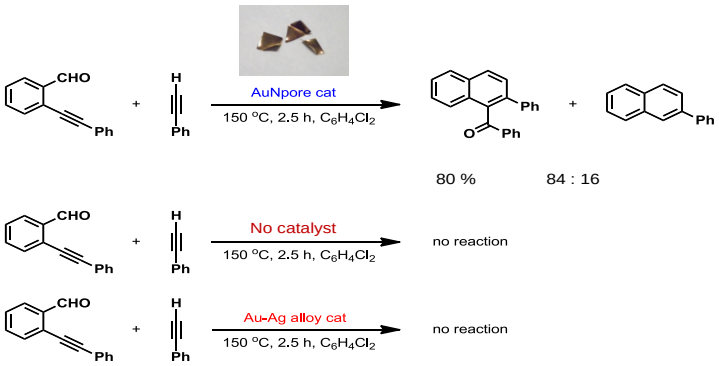
Ordinary Lewis acids 0 %
AuL_n cat 100 %

Asao, N.; Takahashi, K.; Lee, S.; Kasahara, T.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12650-12651.
Asao, N.; Aikawa, H.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7458-7459.



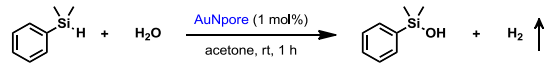
この benzannulation 反応を金ナノポーラス触媒でおこなった。同様に反応は進行し、触媒は回収可能であり、何度も再利用できる。触媒無しでは反応は進行しないし、ナノポーラスにする前の金ー銀合金触媒でも反応しない。ナノポーラス構造が触媒プロセスに重要であることを示している。

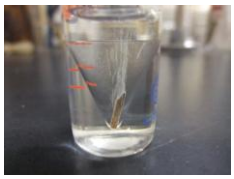
AuNpore-catalyzed Benzannulation



金ナノポーラス触媒は、Si-H 結合と H_2O との反応による Si-OH と H_2 との生成を効率的に触媒する[1]。反応は室温で速やかに進行し定量的に水素を発生し、触媒は何度も再利用可能である。Si-H と水のアセトン溶液に、金ナノポーラス触媒片をいれると、速やかに水素の発生が観測される。金薄膜では反応しないし、ポーラス化する前の Au-Ag 合金薄膜でも反応しない。やはり、ポーラス構造が触媒化プロセスに重要であることがわかる。

Aqueous Oxidation of Organosilanes

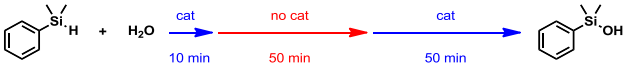


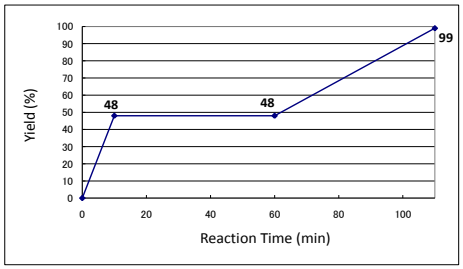


	100 %	100 %
Recycle 1	98 %	100 %
Recycle 2	100 %	100 %
Recycle 3	99 %	100 %
Recycle 4	100 %	100 %

溶媒中に溶けだした金元素が触媒種ではないか？　ナノポーラススケルトンが真の触媒種ではないのでは？ この疑問を解明するために leaching test を行った。反応１０分後に、金触媒を取り出した。この時点で収率は４８％であった。触媒無しでそのまま５０分反応溶液を撹拌した。この時点で収率は４８％のままであった。再び、触媒を反応液に入れ５０分反応させると、収率は９９％となり反応は終結した。このことは、金触媒は溶けだしておらず、ナノポーラス金スケルトン触媒が触媒種であることを示している。

Leaching Test



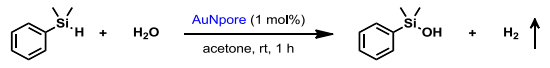


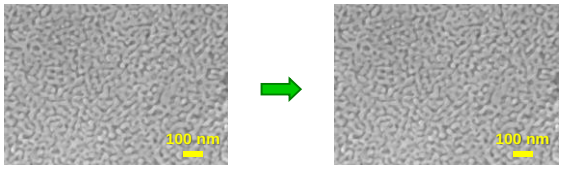
金ナノポーラス触媒の表面構造を SEM（透過型電顕）で見た図を次に示す。反応前のリガメント構造が、５回再利用した反応終了後も変化していないことが判る。このように、スケルトン触媒は、堅牢で再利用可能、反応操作もいたって簡単、坦持剤とかリガンドも不要という特徴を持っている。

反応の一般性について、いろいろな置換基について検討した。アルキル基、フェニル基、立体的に混み合った置換基、電子供与基、電子吸引基、等々いずれの場合も問題なく反応することがわかった。

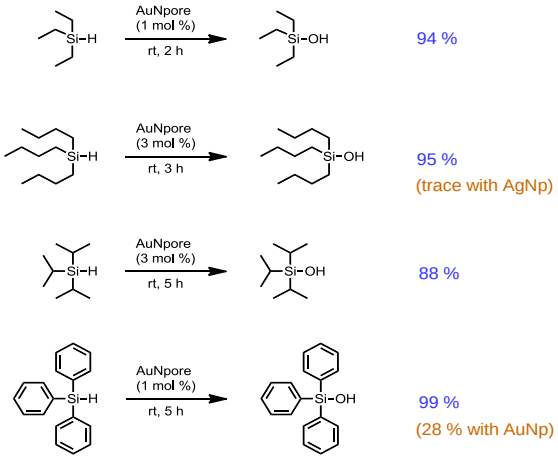
次に、アルコールの空気酸化反応を試みた。金の薄膜、金―銀合金（これはナノポーラス化する前の前駆体）の薄膜では、全く酸化されない。しかし、金ナノポーラス触媒を

Aqueous Oxidation of Organosilanes

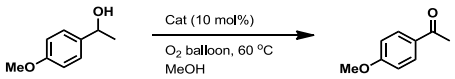




Before reaction **After 5th reaction**



Blank Test with Simple Gold Thin Film

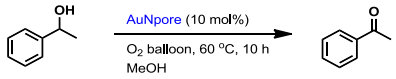


Cat	Time	Yield
Au thin film	24 h	0 %
Au-Ag alloy thin film	24 h	0 %
AuNpore	7 h	77 %

用いると７時間後には７７％収率でケトン体が得られた。反応は酸素のバルーンをフラスコに付け、メタノール中６０度で進行する。

触媒の再利用性を確かめた。５回反応を繰り返しても８６－８８％の収率でカルボニル化合物が得られた。また、再利用後の触媒の表面構造を SEM で調べたが、目立った変化はなく、ここでも触媒の堅牢さが観測された。

Reuse of AuNpore Catalyst

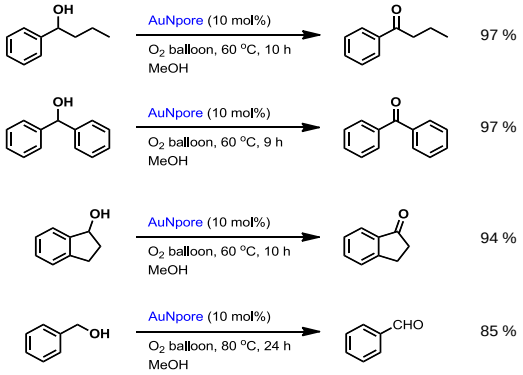


Use	Yield
1st	88 %
2nd	86 %
3rd	86 %
4th	86 %
5th	86 %

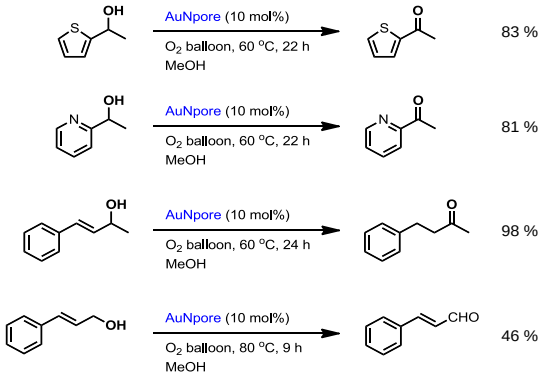
The recovered catalyst was washed with acetone, $NaHCO_3$, HNO_3, and H_2O, successively.

次に、反応の一般性を検討した。ベンジルアルコール、アリールアルコール、ヘテロ芳香環を持つアルコール、一部の脂肪族アルコール、などは比較的高収率で酸化される。

Oxidation of Benzylic Alcohols

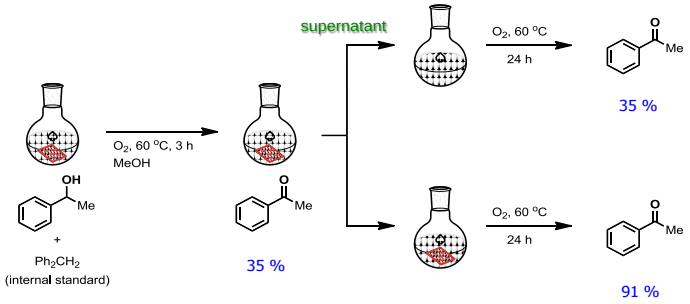


Heteroaromatic and Allylic Alcohols



酸化反応においても、金触媒の一部が溶けだし、溶媒に溶けた金元素が触媒活性種ではないのか？　スケルトン触媒が本当の触媒種か？　この疑問に答えるために leaching test

Leaching Test

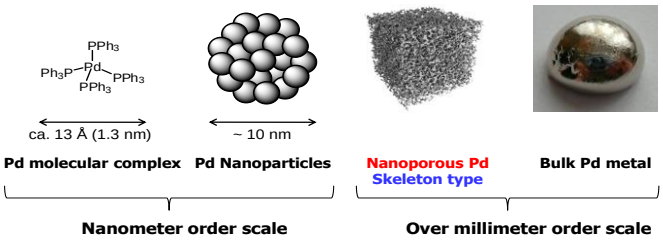


を行った。３５％反応が進行した時点で、上澄み溶液を取り出し酸素下６０度で２４時間反応させたが収率は３５％のままであった。一方、金ナノポーラスを残したフラスコは酸素下６０度２４時間後に９１％収率でカルボニル化合物を与えた。このことは、スケルトン触媒が真の活性種であることを明白に示している。

３．パラジウム　ナノポーラス触媒を用いるクロスカップリング反応

Ｐｄ分子触媒は言うまでもなく、クロスカップリングのキーとなる触媒である。金について上で述べたのと同様に、Ｐｄについても４つの形態が存在する。講演では、ナノポーラスＰｄについての反応について述べる。

Four Morphologies of Pd Materials



４．おわりに

金属ナノポーラス触媒は、今はじまったばかりである。他の金属でも同様にナノポーラスを作成することは可能である。また、$M_1M_2M_3$などのマルチコンポーネントを持つ合金から、特定の金属(例えば、M_3)のみを選択的に取り除き、M_1M_2から成るナノポーラスも可能であり、マルチメタリックな触媒効果を発現できるであろう。今後の展開が期待される。

文献 １）Asao, N.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Menggenbateer; Yamamoto, Y.; Chen, M.; Inoue, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10093 (2010).