

研究種目	■奨励研究助成金	□研究成果刊行助成金
	□21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	□21世紀教育開発奨励金 (教育推進研究助成金)
研究課題名	キラル分子保護金属ナノクラスターを用いた高エナンチオ選択的超臨界不斉反応場の開拓	
研究者所属・氏名	研究代表者：理工学部 応用化学科 講師 仲程 司 共同研究者：	

### 1. 研究目的・内容

(S)-BINAP を基本骨格とし、含フッ素置換基を導入したキラル有機分子保護金属ナノクラスターを合成した。合成したキラル有機分子保護金属ナノクラスターを用い、超臨界二酸化炭素の臨界点近傍での不斉触媒反応を行うことで、超臨界流体が持つ高い基質拡散性と、クラスターリングの相乗効果を利用した高効率かつ高エナンチオ選択的な不斉触媒反応の開拓を目指し研究を行った。

### 2. 研究経過及び成果

当研究室では、優れた金属配位能を持つ(R,S)-2,2'-bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl ((R,S)-BINAP)を保護基に用いたパラジウムナノ粒子(BINAP-Pd) を合成しており、BINAP-Pd が不斉Suzuki-Miyaura cross coupling反応において、室温という穏和な条件にもかかわらず、高いエナンチオ選択性(69% ee)と高い反応収率(96%)を示す優れた不斉ナノ触媒であることを初めて報告した。しかしながら、このBINAP-Pdの不斉触媒反応にはまだ、エナンチオ選択性や反応速度に向上の余地があると考えられる。今回、さらに高選択的で高効率な反応を実現させる為の新しい手法として、超臨界二酸化炭素を反応場として用いることを考案した。超臨界二酸化炭素は、固体や液体の持つ溶解性や凝集性と、気体の持つ拡散性を併せ持っている。この特性は、溶質分子のまわりに溶媒分子が多く集まる、クラスターリング効果によるもので、これにより、臨界点近傍で不斉触媒反応を行うと、通常の有機溶媒中よりも、よりコンパクトな遷移状態を経由して反応が進行し、エナンチオ選択性や反応速度の向上に繋がるのではないかと考えられる。しかしながら、超臨界二酸化炭素は、BINAP-Pdのような極性の高い化合物への溶解性が乏しく、他の化合物の添付や、基質に二酸化炭素分子との親和性が高い含フッ素置換基の導入等が必要とされる。そこで本研究では、BINAPの4,4'位に含フッ素置換基を導入した(S)-4,4'-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-BINAPの合成を行い、その後、これらを保護基とするキラル有機分子保護パラジウムナノクラスター((S)-4,4'-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-BINAP-Pd)を合成した。得られた(S)-4,4'-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-BINAP-Pdの粒子径は1.3 nm と非常に小さく、分散性に優れたナノ粒子が合成できた。また、円偏光二色性(CD)スペクトル測定を行ったところ、コットン効果を示したことから、パラジウムナノクラスター界面上においても光学活性が失われていないことが確認できた。その後、得られた(S)-4,4'-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-BINAP-Pdを用い、超臨界二酸化炭素の臨界点近傍で、1-bromo-2-methoxynaphthaleneと1-naphthaleneboronic acidの不斉鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行った。その際、比較の為にを行った(S)-BINAP-Pdでは反応が進行せず、(S)-4,4'-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-BINAP-Pdでのみ進行していることを確認した。これは、二酸化炭素との親和性の高いフッ化アルキル基を導入したことで触媒自体の溶解性が向上したためだと考えられる。さらに、(S)-4,4'-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-BINAP-Pdを用いたエナンチオマー過剰率(ee 72%)は高い値を示しており、反応が選択的に進んだことが分かった。このような、キラルナノクラスターを触媒に用いた超臨界流体中での不斉鈴木-宮浦クロスカップリング反応については、今まで報告例はなく大変興味深い知見が得られた。また、同一塩基において溶媒がDMEの場合(ee 46%)と超臨界二酸化炭素の場合を比較すると、エナンチオマー過剰率は、明らかに超臨界二酸化炭素の方が高いことが確認できた。これは、超臨界二酸化炭素のクラスターリング効果により、触媒表面で起こる反応の遷移状態がよりコンパクトに進行したためだと考えられる。

### 3. 本研究と関連した今後の研究計画

CD スペクトルの測定データから、(S)-4,4'-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-BINAP-Pd を保護基として用いた金属ナノ粒子は、含フッ素置換基を持たない BINAP を保護基に用いたクラスター類と比較して、これまでとは異なった挙動が観察されていることから、その構造や機能面でも非常に興味もたれる物質である。今後は、未解明な有機分子保護パラジウムナノ粒子の構造に関するデータ収集を行っていきたいと考えている。さらに、超臨界二酸化炭素中における金属ナノクラスター触媒反応を、未だ報告例の乏しい不斉環境を導入したフラーレン類の選択的合成反応や、不斉 **Stille cross coupling** 反応にも応用し、通常の有機溶媒中の触媒反応と比較することで、新たな不斉触媒反応場として超臨界流体の可能性を見出し、有機工業分野の発展に寄与していきたいと考えている。

### 4. 成果の発表等

発表機関名	種類(著書・雑誌・口頭)	発表年月日(予定を含む)
第37回有機典型元素化学討論会	口頭(1件)	2010年11月25日
<i>Chemical Communications</i>	雑誌	2011年 2月16日
日本化学会第91春季年会(2011)	口頭(5件)	2011年 3月26日