

金属超微粒子の有機合成への応用

平井英史*・小宮山 真*

Application of Ultrafine Metal Particles to Organic Syntheses.

Hidefumi HIRAI* and Makoto KOMIYAMA*

Application of ultrafine metal particles, 10–1000 Å in diameter, to organic syntheses are reviewed as reagents and catalysts. Ultrafine magnesium particles are effectively reactive to organic compounds with rather poor reactivities such as fluorobenzenes and bromobenzenes, yielding the Grignard reagents. Ultrafine zinc particles also react with less reactive bromobenzenes under mild conditions. Ultrafine particles of palladium, platinum, rhodium, ruthenium, copper, and others show high catalytic activity and selectivity in various organic syntheses. The selective catalytic reactions involve

1) hydrogenation of C–C double bonds, nitro groups, and aromatic rings, 2) hydrogenation of dienes to the corresponding monoenes, 3) hydrogenolysis of cystine to cysteine, 4) hydration of acrylonitrile to acrylamide, and 5) hydration of C–C double bond, followed by dehydrogenation of the resulting alcohol. The features of ultrafine metal particles used in organic syntheses are discussed.

1. はじめに

有機合成において金属は、触媒あるいは反応試薬として重要な役割をはたしている。通常、これらの金属は、金属粉または固定化金属粒子の形で使用されている。

近年、粒径の非常に小さい金属粒子(粒径 10~1000 Å 程度)、すなわち金属超微粒子が、金属塊や金属粉には見られない優れた反応性¹⁾ならびに触媒特性²⁻⁴⁾を有することが次第に明らかになり、金属超微粒子の有機合成への活用が盛んになってきた。これは、金属超微粒子を用いることにより、従来不可能であった反応を円滑に進行させ、あるいはこれまで達成できなかった高選択性を実現しようとするものである。

本総説では、金属超微粒子の有機合成への応用について、反応試薬としての利用と触媒としての利用を中心に述べる。

2. 金属超微粒子の調製

形状的に、金属超微粒子は、超微粒子粉体、超微粒子の分散液、および担体に固定化された超微粒子に大別される。以下に、各々の調製法の概略を述べる。

2.1. 金属超微粒子粉体

2.1.1. ガス蒸発法 金属を低圧(0.1~数十 mmHg)下の不活性ガス中で加熱蒸発させ、ガス中で冷却させると粒径 100~500 Å 程度の金属微粉末が得られる⁵⁾。また、水素雰囲気でアーク溶解した金属から金属超微粒子を調製する方法も知られている⁶⁾。

2.1.2. 気相共凝縮法 高真空(10^{-4} mmHg 以下)下で金属を加熱して蒸発させ、適当な溶媒の蒸気とともに凝縮させると、金属原子またはクラスターを含む凝縮固体が得られる。この凝縮固体を徐々に昇温して融解すると、金属超微粒子が調製される^{7,8)}。金属超微粒子の粒径は、使用する溶媒と希釈度に依存し、80 Å から 15,000 Å である。

2.1.3. 液相還元法 テトラヒドロフランなどの溶媒中で、金属塩を金属カリウムとともに加熱還流して還元すると、150 Å 程度の粒径の金属超微粒子が調製され

* 東京大学工学部工業化学科 ()

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo ()

る^{1,9-11)}。

2.2. 金属超微粒子分散液 一般に、金属粒子は疎液性であり、溶液中では速やかに凝集してしまう。しかしながら、保護作用をもつ親液性高分子、すなわち“保護コロイド”を加えることにより、金属超微粒子の安定なコロイド分散液が調製される。

2.2.1. アルコール還元法¹²⁻¹⁵⁾ 種々の貴金属の塩を保護コロイドの存在下にアルコール中で加熱還元すると、対応する貴金属超微粒子の分散液が得られる。粒径は、貴金属の種類、アルコールの種類、および添加物に依存するが、10~60 Åであり、粒径分布も狭い。

2.2.2. テトラヒドロホウ酸塩還元法 金属塩を、保護コロイドの存在下に、テトラヒドロホウ酸塩で還元すると、金属超微粒子の分散液が調製される^{16,17)}。金属が、コバルト、鉄およびニッケルの場合には、各金属のホウ化物の超微粒子分散液が得られる^{16,18-20)}。

2.3. 固定化金属超微粒子

2.3.1. 表面担持法 高分子または無機固体を金属塩の溶液に浸して金属イオンを固体に保持させ、しかる後に、水素、ヒドラジンなどで還元して金属超微粒子とする²¹⁾。

2.3.2. ゲル包括法 高分子を、その膨潤性溶媒中で金属イオンとともにかくはんし、金属イオンを高分子ゲル中に分散させる。その後、金属イオンを適当な還元剤で還元する²²⁾。

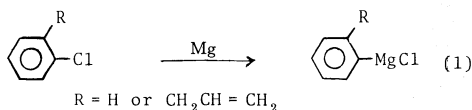
2.3.3. キレート樹脂固定法 イオン交換樹脂に金属イオンを固定し、これを還元凝縮する²³⁻²⁶⁾。

2.3.4. ポリマーコンプレックス法 高分子・金属コロイド分散液に、保護コロイドとポリマーコンプレックスを形成する第2のポリマーを加え、沈澱するポリマーコンプレックス中に金属超微粒子を固定する²⁷⁾。

3. 金属超微粒子を用いる有機金属化合物の合成

金属超微粒子は高い反応性を有し、通常の方法では困難な有機金属化合物の合成に有効である。

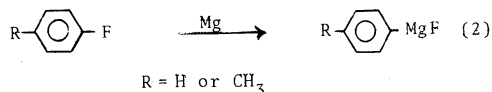
テトラヒドロフランを溶媒とする気相共凝縮法(2.1.2)で調製したマグネシウム金属超微粒子は室温で速やかにクロロベンゼンおよびアリルクロロベンゼンと反応し、Grignard 試薬を80%以上の収率で与える(式1)。



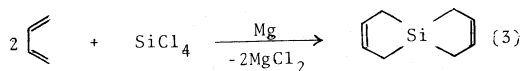
同一条件で、通常の方法で金属マグネシウム片および金属マグネシウム粉末を用いると、反応は全く起こらない²⁸⁾。

液相還元法(2.1.3)で金属カリウムを還元剤として

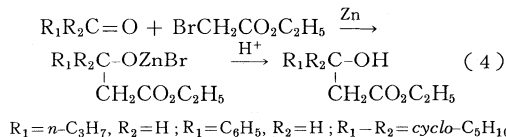
調製されたマグネシウム金属超微粒子(平均粒径 150 Å)を用いると、これまで合成できなかったフルオロアールの Grignard 試薬が合成できる(式2)¹¹⁾。



また、このマグネシウム金属超微粒子を用いると、(3)式の反応を、1 atm のブタジエン雰囲気、室温で容易に進行させることができる。通常の方法で金属マグネシウムを使用した場合には、加圧下、96 °C に昇温することが必要である²⁹⁾。



液相還元法で調製した亜鉛金属超微粒子(平均粒径 170 Å)は、アルキルおよびアリールブロミドと容易に反応して、相当する有機金属化合物を与える⁹⁾。また、この亜鉛金属超微粒子を用いると、Reformatsky 反応(式4)を、室温で、95%程度の収率で行える³⁰⁾。



同様に、液相還元法によりインジウム、タリウム、ニッケル、パラジウム、白金、クロミニウム、アルミニウムの金属超微粒子が調製され、有機金属化合物の合成に利用されている¹⁾。

4. 金属超微粒子の触媒作用

4.1. オレフィンの水素化 アルコール還元法(2.2.1)により調製した貴金属超微粒子分散液を触媒として用いると、種々のオレフィンを常温常圧で水素化することができる。

これらの貴金属超微粒子触媒は、特に、立体障害のために通常は水素化されにくい内部オレフィンの水素化に有効である。たとえば、メチルオキシドの水素化において、ポリビニルピロリドンを保護コロイドとする分散液中のロジウム金属超微粒子(平均粒径 8.8 Å)のロジウム原子当りの活性¹⁵⁾は、活性炭担持ロジウムの対応する活性の約130倍である。

ロジウム金属超微粒子(ポリビニルアルコールを保護コロイドとする分散液)は、オレフィンの水素化に対しては高活性であるが、他の官能基の水素化には活性が小

Table 1 Selective hydrogenation of C-C double bonds by rhodium ultrafine particles.

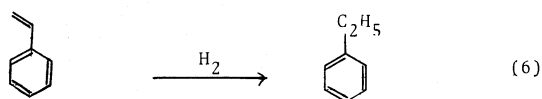
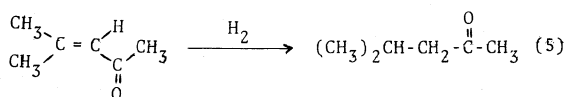
Substrate	Catalyst	Products	Selectivity (%)
mesityl oxide	Rh particles ^{a)}	methyl isobutyl ketone	100
	Rh/C (5%) ^{b)}	{ methyl isobutyl ketone 4-methyl-2-pentanol	{ 36 61
styrene	Rh particles ^{a)}	ethylbenzene	100
	Rh/C (5%) ^{b)}	{ ethylbenzene ethylcyclohexane	{ 38 62

a) Colloidal dispersion in methanol, prepared by using methanol-sodium hydroxide as reducing agent and poly(vinylpyrrolidone) as protective colloid.

Hydrogenation conditions: temperature 30 °C, total pressure 1 atm, [Rh]=0.1 mM, [Substrate]₀=25 mM, solvent=methanol; ref. 15.

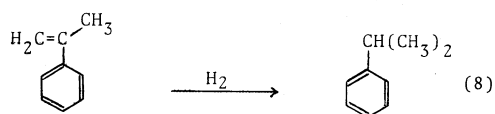
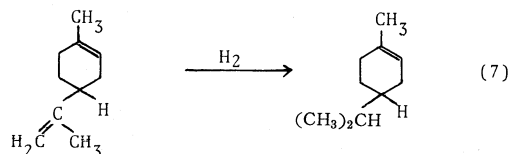
b) Commercial catalyst, rhodium supported on active carbon. Hydrogenation conditions: temperature 30 °C, total pressure 30 atm, Rh 0.2 mmol, substrate 5 g, solvent=methanol (50 g); ref. 26.

さい。従って、これを触媒として用いると、ベンゼン環、カルボニル基、ニトロ基およびC-C三重結合などとC-C二重結合とが共存する化合物において、C-C二重結合のみを選択的に水素化することができる。たとえば、表1に示すようにメシチルオキシドおよびスチレンをロジウム金属超微粒子を触媒として常温常圧で水素化すると、生成物はそれぞれメチルイソブチルケトンおよびエチルベンゼンのみである(式5, 6)¹⁵⁾。それに対して、活性炭担持ロジウムを触媒とする反応では、これらの生成物に加え、4-メチル-2-ペンタノールおよびエチルシクロヘキサンが多量に副生する²⁶⁾。



ポリビニルピロリドン、可溶性ナイロン、およびポリメチルビニルエーテルを保護コロイドとして調製されるホウ化ニッケル金属超微粒子の分散液も、オレフィンを常温常圧で水素化する触媒活性を有する¹⁸⁻²⁰⁾。この分散液は、末端メチレン基を選択的に水素化するのに有効である。すなわち、この触媒により30 °C、1 atmの水素雰囲気中でD-リモネンおよび α -メチルスチレンを水素化すると、いずれの場合もイソプロペニル基のみを水素化することができる(式7, 8)³¹⁾。

ホウ化ニッケル超微粒子を水酸化マグネシウムなどの無機担体に固定した触媒も調製されている³²⁾。触媒は、無機担体を入れた塩化ニッケルのエタノール溶液に、水素化ホウ素ナトリウムのエタノール溶液を加えることに



より調製される懸濁液である。この懸濁液のオレフィン水素化に対する触媒活性は、ポリビニルピロリドン保護コロイドとするホウ化ニッケル分散液よりも、2~3倍大きい。

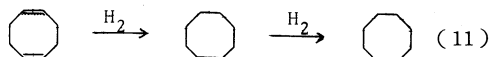
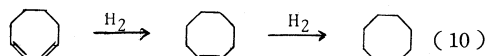
最近、環状オリゴ糖であるシクロデキストリンを保護コロイドとして、ロジウム金属超微粒子の分散液が調製された³³⁾。ロジウム金属超微粒子(平均粒径28 Å)を触媒として、極性基に共役したC-C二重結合を水素化する際には、C-C二重結合の α 位をアルキル化すると水素化が阻害され、 β 位をアルキル化すると逆に水素化が促進される(表2)。これは、金属粒子の表面がシクロデキストリンでおおわれており、このシクロデキストリンと基質との包接化合物形成のために、金属粒子と基質との相互配向が制御されるためと説明されている。

4.2 環状ジエンの水素化 ポリビニルピロリドン保護コロイドとして塩化パラジウムをアルコールで還元することにより調製されるパラジウム金属超微粒子(平均粒径25 Å)分散液は、シクロペンタジエン、1,3-シクロオクタジエン、および1,5-シクロオクタジエンの2個のC-C二重結合のうち1個のみを水素化して対応するモノエン化合物を選択的に合成するのに有効である(式9~11)^{34,35)}。

Table 2 Catalytic activities of rhodium ultrafine particles dispersion protected with β -cyclodextrin in the hydrogenation of olefins^{a)}

Substrate	Initial rate of hydrogenation (mol/Rh g-atom·s)
3-buten-2-one	0.24
3-methyl-3-buten-2-one	0.07
3,4-dimethyl-3-penten-2-one	0.32
acrylonitrile	0.22
methacrylonitrile	0.06

a) Hydrogenation conditions: temperature, 30 °C; total pressure, 1 atm; [Rh]=[β -cyclodextrin]= 4×10^{-9} mol·dm⁻³; [substrate]₀= 2.5×10^{-2} mol·dm⁻³; solvent, 19.5:0.5 (V/V) water-ethanol; ref. 33.



パラジウム金属超微粒子を触媒として水素化を行うと、ジエンと等モルの水素を吸収した時点で、水素吸収速度は急激に小となり、この時のモノエン化合物のモル分率は97~100%である(表3)。これに対して、市販の活性炭担持パラジウムを触媒とすると、パラジウム金属超微粒子の場合と異なり、ジエンと等モルの水素を吸収した後も水素吸収速度の顕著な減少は見られない。すなわち、この時点で、すでにモノエン化合物の水素化も並行して進行しており、最高条件でも、モノエン化合物のモル分率は86%程度にとどまる。さらに、パラジウム原子当りの触媒活性に関しても、パラジウム金属超微粒子

Table 3 Selective hydrogenation of dienes to monoenes (eqs.9-11) by palladium ultrafine particles dispersion^{a)}.

Substrate	Catalyst	Initial rate of hydrogenation (mol/Pd g-atom·s)	Selectivity for monoene (%) ^{b)}
cyclopentadiene	Pd particle ^{c)}	8.8	97
	Pd/C (5%) ^{d)}	3.6	86
1,3-cyclooctadiene	Pd particle ^{c)}	35	100
1,5-cyclooctadiene	Pd particle ^{c)}	1.8	99

a) Hydrogenation conditions: temperature 30 °C, total pressure 1 atm, [Pd]=0.01 mM, [substrate]₀=25 mM, solvent=methanol: ref. 34, 35.

b) Mole fraction of monoene at the point that hydrogen equimolar to the charged diene is absorbed.

c) Colloidal dispersion in methanol, prepared by using methanol-sodium hydroxide as reducing agent and poly(vinylpyrrolidone) as protective colloid.

d) Commercial catalyst, palladium supported on active carbon.

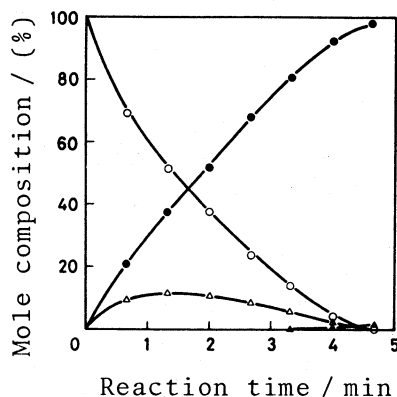


Fig. 1 Time course for the mole fractions of the reactant and the products in the hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene by palladium ultrafine particles dispersion in methanol. The dispersion was prepared using methanol-sodium hydroxide as reducing agent and poly(vinylpyrrolidone) as protective colloid. Hydrogenation conditions: temperature 30 °C, total pressure 1 atm, [Pd]=0.01 mM, [1,5-cyclooctadiene]₀=25 mM, solvent=methanol (20 ml); ○, 1,5-cyclooctadiene; ●, cyclooctene; △, 1,4-cyclooctadiene; ▲, cyclooctane; ref. 34.

は活性炭担持パラジウム触媒の約3倍である。

図1に、パラジウム金属超微粒子(ポリビニルピロリドン保護コロイドとするコロイド分散液)を触媒とする1,5-シクロオクタジエンの水素化における生成物および基質の濃度の時間変化を示す。反応の進行につれて、1,5-シクロオクタジエンの濃度が減少し、シクロオクテンの濃度が増加する。このジエンからモノエンへの水素化に並行して、1,5-シクロオクタジエンの1,4-シク

金属超微粒子の化学反応性や触媒活性には、表面積の大きいことが、直接、有効に作用しているが、さらに、金属格子の step や kink の密度が増加しており、表面原子の配位不飽和度が高められていることも考えられる。これらは、金属原子と基質分子との相互作用および金属原子と担体との相互作用を強めることにより、化学反応性や触媒活性を増加するほか、触媒の選択性を高めることになる。20 Å 以下の粒子になると、その表面に反応試薬を吸着する空孔がなくなり、逐次反応に対する選択性が高まると提案⁶¹⁾されている。

超微粒子となることにより、触媒活性点が均質化され、反応熱の局在化が防がれることも、選択性に有利にはたらくであろう。

金属超微粒子の化学反応や触媒作用の研究は緒についたばかりであり、金属超微粒子の構造や保護コロイドあるいは担体との相互作用が及ぼす効果など不明の点が多い。金属超微粒子の有機合成への応用は興味深い分野であり、今後の発展が期待できよう。

(昭和58年9月20日受理)

文 献

- 1) R. D. Rieke, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 301 (1977)
- 2) 平井英史, 野口研究所時報, **23**, 15 (1980)
- 3) 中尾幸道, 平井英史, 表面, **17**, 279 (1979)
- 4) 平井英史, 小宮山真, "高分子触媒の工業化", シェムシー, 1981年5月, 第5章
- 5) 八谷繁樹, 上田良二, 応用物理, **42**, 1067 (1973)
- 6) 宇田雅廣, 日本金属学会会報, **22**, 412 (1983)
- 7) K. J. Klabunde, H. F. Efnor, T. O. Murdock, R. Ropple, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1021 (1976)
- 8) K. J. Klabunde, S. C. Davis, H. Hattori, Y. Tanaka, *J. Catal.*, **54**, 254 (1978)
- 9) R. D. Rieke, S. J. Uhm, P. M. Hudnall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 269
- 10) R. D. Rieke, S. E. Bales, *ibid.*, **1973**, 879
- 11) R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1775 (1974)
- 12) H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, K. Adachi, *Chem. Lett.*, **1976**, 905
- 13) H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 12**, 1117 (1978)
- 14) H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *ibid.*, **A 13**, 727 (1979)
- 15) H. Hirai, *ibid.*, **A 13**, 633 (1979)
- 16) K. N. Machalov, A. T. Groisberg, N. A. Palikhov, *Tr. Kazan. Khim.-Tekhnol. Inst.*, **1969**, No. 40 (Pt.1) 150; *Chem. Abstr.*, **75**, 40844 h (1971)
- 17) H. Hirai, H. Wakabayashi, M. Komiyama, *Chem. Lett.*, **1983**, 1047
- 18) Y. Nakao, S. Fujishige, *ibid.*, **1979**, 995
- 19) Y. Nakao, S. Fujishige, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1267 (1980)
- 20) Y. Nakao, S. Fujishige, *Chem. Lett.*, **1980**, 673
- 21) D. P. Harrison, H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 161 (1967)
- 22) L. Hines, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel, *J. Catal.*, **38**, 435 (1975)
- 23) Y. Nakamura, H. Hirai, *Chem. Lett.*, **1975**, 823
- 24) H. Hirai, S. Komatsuzaki, N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, in press.
- 25) Y. Nakamura, H. Hirai, *Chem. Lett.*, **1976**, 165
- 26) Y. Nakamura, H. Hirai, *ibid.*, **1974**, 809
- 27) Y. Nakamura, H. Hirai, *ibid.*, **1976**, 1197
- 28) K. J. Klabunde, H. F. Efnor, L. Satek, W. Donley, *J. Organomet. Chem.*, **71**, 309 (1974)
- 29) R. G. Salomon, *J. Org. Chem.*, **39**, 3602 (1974)
- 30) R. D. Rieke, S. J. Uhm, *Synthesis*, **1975**, 452
- 31) 中尾幸道, 藤重昇永, 日特公 昭 57-14537 (1982)
- 32) Y. Nakao, *Chem. Lett.*, **1982**, 997
- 33) M. Komiyama, H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2833 (1983)
- 34) H. Hirai, H. Chawanya, N. Toshima, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 99 (1981)
- 35) 平井英史, 茶碗谷仁, 戸嶋直樹, 第28回高分子討論会, 1979年11月, 大阪, G 1 D 15
- 36) H. Hirai, S. Komatsuzaki, N. Toshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 37) A. Skita, W. A. Meyer, *Chem. Ber.*, **45**, 3579 (1912)
- 38) W. P. Dunworth, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4197 (1950)
- 39) L. D. Rampino, F. F. Nord, *ibid.*, **63**, 3268 (1941)
- 40) S. B. Tong, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel, *Can. J. Chem. Eng.*, **56**, 340 (1978)
- 41) K. Matsuo, K. J. Klabunde, *J. Catal.*, **73**, 216 (1982)
- 42) K. E. Kavanagh, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 2126 (1944)
- 43) L. D. Rampino, F. F. Nord, *ibid.*, **65**, 429 (1943)
- 44) K. E. Kavanagh, *ibid.*, **64**, 2721 (1942)
- 45) 平井英史, 若林秀彦, 小宮山真, 第32回高分子年次大会春季年会, 1983年5月, 京都, 2 G 08
- 46) H. Hayashi, H. Nishi, Y. Watanabe, T. Okazaki, *J. Catal.*, **69**, 44 (1981)
- 47) H. Miura, T. Hattori, K. Keitoku, K. Sugiyama, T. Matsuda, 日化, **1982**, 692
- 48) J. M. Tibbitt, B. C. Gates, J. R. Katzer, *J. Catal.*, **38**, 505 (1975)
- 49) R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 975 (1962)
- 50) G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr, A. Thomson, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 165 (1979)
- 51) P. B. Wells, *J. Catal.*, **52**, 498 (1978)