



Designs of Novel Reactivity and Functionality Based on Specific Behaviors of the Sulfur Atom

杉江, 敦司

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2009-09-25

(Date of Publication)

2009-09-30

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4747

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004747>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名	杉江 敦司
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学 位 記 番 号	博い第 4747 号
学位授与の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の 日 付	平成 21 年 9 月 25 日

【 学位論文題目 】

Designs of Novel Reactivity and Functionality Based on Specific Behaviors of the Sulfur Atom (硫黄原子の特異的な相互作用に基づく反応設計と材料設計)

審 査 委 員

主 査	教 授	森 敦紀
	教 授	西野 孝
	教 授	林 昌彦

(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 杉江 敦司

専 攻 応用化学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Designs of Novel Reactivity and Functionality Based on Specific Behaviors of the Sulfur Atom

(硫黄原子の特異的な相互作用に基づく反応設計と材料設計)

指導教員 森 敦紀

有機硫黄化合物は機能性材料の合成において近年その重要性を増している。

含硫黄芳香族化合物であるチオフエンは導電性、液晶性などの物性を示す機能性材料への応用に注目が集まっている。チオフエン骨格へ官能基を簡便に導入する手法として遷移金属触媒による芳香族化合物の CH 結合置換反応がある。より効率に優れる反応の開発、及びその機構の解明は重要な研究課題である。

また、水素—硫黄結合を有する化合物であるチオールは金との強い親和性を有するため、金ナノ粒子合成において金表面に吸着することで粒子の凝集を防ぐ保護剤として用いられる。官能基を有するチオール誘導体の導入によって金ナノ粒子に安定性および機能性を付与し、触媒、機能性材料などへ応用することに注目が集まっているため、チオール誘導体の効率的な設計・合成法を開発すること、および、粒子表面のチオール類を修飾する手法を開発することは意義深い。金ナノ粒子の物性は表面のチオール以外にそのサイズ・形状にも大きく依存するため、均一な粒径・サイズの粒子を得られる合成法の開発もまた研究課題として重要である。

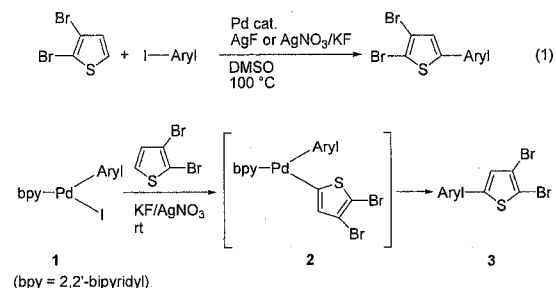
触媒反応の機構の解明は反応収率の向上や新規な反応への開発に繋がり得るものであるため、本論文で筆者らは以前報告したチオフエンの CH 結合置換反応の機構の解明を試みた。また、チオールで保護された金ナノ粒子は先端材料としての重要性が高まりつつあるため、効率的な合成・修飾が必要である。そこで、金ナノ粒子のより簡便な合

成法の開発と、金ナノ粒子の機能化に用いられた例の少ない遷移金属触媒反応による表面の修飾を試みた。

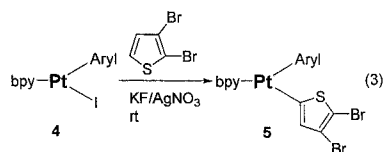
第一章では研究の背景を示した。これまでに報告されてきた遷移金属触媒による芳香族化合物の CH 結合置換反応の機構を例示するとともに、金ナノ粒子合成に用いる還元剤、金ナノ粒子表面上での遷移金属触媒反応の報告例も紹介した。

第二章では筆者らが以前報告したチオフエンの触媒的 CH 結合アリール化反応(式 1)について反応中間体と考えられるパラジウム錯体やその同族の白金錯体を調製し、それらを化学量論量用いた反応により反応機構の解明を試みた。

C-H 結合アリール化反応の中間体の一つであると考えられるパラジウム錯体 1 に、2,3-ジプロモチオフエン、フッ化カリウム、硝酸銀を反応させた結果、室温で触媒反応と同じアリールチオフエン 3 が生成物として得られた。この反応により触媒反応において錯体 1 から生成物 3 が生じるステップを進行させるために添加剤が必要であることがわかった (式 2)。

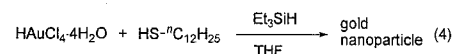


一方で白金錯体 4 を用いて同様の反応をおこなったところ、白金錯体 5 を得た(式 3)。これはパラジウムでは捕捉出来なかった C-H 結合アリール化反応における生成物前駆体 2 に対応する錯体であるため、親電子的置換反応により C-H 結合アリール化が進行する可能性を支持できる。なお、この、白金錯体に不飽和結合が親電子的に置換する反応は前例の無いものであり、白金錯体の新しい反応性を発見することができた。また、配位子上に C-Br 結合を有する白金錯体の報告例は珍しく、注目に値する。

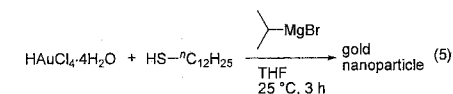


第三章では金ナノ粒子合成に用いる新規な還元剤についての検討をおこなった。金ナノ粒子の合成法として、相間移動触媒であるテトラオクチルアンモニウムブロミド (TOAB) 存在下、トルエン-水の混合溶媒中で塩化金酸と、粒子の凝集を防ぐ保護剤である長鎖アルカンチオールに還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを作用させる手法が広く用いられている。この手法は安定性の高い粒子が得られる反面、反応に超純水が必要である他、精製段階での TOAB の除去が困難である。そこで、有機溶媒のみを反応溶媒とし、より簡便に金ナノ粒子を合成しうる還元剤の開発を試みた。

筆者は、有機合成化学の分野で還元剤として広く用いられているシラン類に注目した。これは、水に対して安定である上に、環境への負荷が低いという特徴を持っているため、金ナノ粒子の合成に適用可能なればより簡便かつ環境調和型の合成法の開発が期待できる。塩化金酸四水和物とドデカンチオールのテトラヒドロフラン (THF) 溶液を調製し、シラン還元剤としてトリエチルシランを添加したところ、溶液は直ちに金ナノ粒子に特有な赤紫色を呈した (式 4)。反応終了後に得られた固体の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、粒径 8.6 ± 0.65 nm の球状単分散の粒子が得られたことがわかった。



次に筆者らは還元剤として Grignard 反応剤に注目した。Grignard 反応剤は有機合成化学において求核付加反応及び還元反応に用いられるが、還元剤として金ナノ粒子合成に用いられた例はない。Grignard 反応剤として 2-プロピルマグネシウムブロミドの THF 溶液を塩化金酸四水和物とドデカンチオールの THF 溶液に 25 °C で添加したところ、溶液は直ちに金ナノ粒子に特有な赤紫色を呈した (式 5)。反応終了後に得られた固体の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、粒径 5.5 ± 0.61 nm の球状粒子が得られたことがわかった。また、金属 β 位に水素を持つエチル基や *tert* ブチル基を有する Grignard 反応剤でも同様に金ナノ粒子が得られたものの、 β 水素を持たないメチル基やフェニル基を有する Grignard 反応剤では反応が進行しなかった。この結果から、金属 β 位の炭素に結合した水素原子が還元剤として作用していると考えられる。

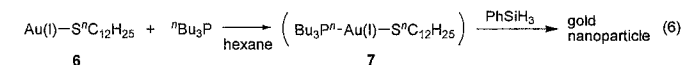


第四章では様々な有機溶媒中での金ナノ粒子合成と粒子表面に吸着させるチオール誘導体の効率的な合成法について検討した。

前章において有機溶媒中でおこなう金ナノ粒子合成のための新規な還元剤を報告したが、用いることのできる溶媒は原料である塩化金酸を溶解しうる一部のエーテル類に限られていた。そこで塩化金酸の代わりにチオールと塩化金酸から合成できる金チオラートに着目し、金ナノ粒子合成で利用可能な溶媒の多様性を検討した。

金チオラート **6** は THF やトルエンなどほとんどの有機溶媒に対して難溶であった。そこで金チオラートにトリブチルホスフィンを加えることで金チオラートのホスフィン錯体 **7** に変換した。その結果、得られた金チオラートホスフィン錯体はヘキサン、トルエン、ジエチルエーテルなどの有機溶媒に溶解することが分かった。

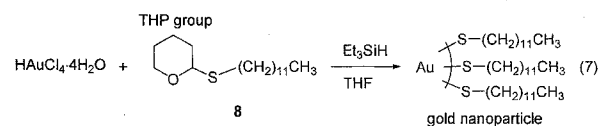
ヘキサン溶媒中で金チオラート **6** にトリブチルホスフィンを加えて溶解させ、さらに還元剤としてフェニルシランを加えたところ、金ナノ粒子が得られた (式 6)。TEM 観察の結果、粒子は、 4.8 ± 0.48 nm の単分散性のある球状粒子であることが分かった。同様の反応をトルエン、ジエチルエーテル、THF でもおこない、金ナノ粒子を得ることに成功した。



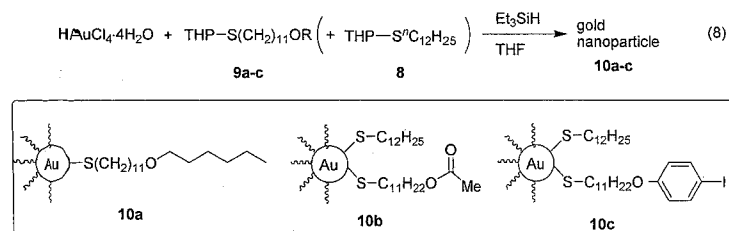
また、機能性の金ナノ粒子を合成するためには、官能基を有するチオール類の合成が必要である。チオール誘導体の合成法の一つとして、チオール基に保護基を導入した後、目的の官能基を導入し、脱保護をおこなう手法がある。これに対してチオール基を保護した化合物から、脱保護することなく直接金ナノ粒子を合成することができれば、単に合成工程を簡略化することができるのみならず、化学的に不安定なチオール分子の取り扱いを回避することが可能となる。すなわち、機能分子を導入した金ナノ粒子のより簡便な合成法に繋がるかと期待できる。そこで、筆者はチオールの保護基の一つであるテトラヒドロピラニル (THP) 基が高い化学的安定性を示すものの金属により脱保護されるという性質に着目し、THP 基で保護したチオール基から脱保護を経ることなく、金ナノ粒子の直接合成を可能とする手法の開発をおこなった。

ドデカンチオールに THP 基を導入した化合物 **8** と塩化金酸の THF 溶液に還元剤としてトリエチルシランを加えることで、**8** の脱保護プロセスを経ることなくチオール保護された金ナノ粒子が得られた (式 7)。得られた金ナノ粒子は TEM 観察の結果、粒径

分布 7.7 ± 0.52 nm の単分散性に優れた球状粒子であることがわかった。

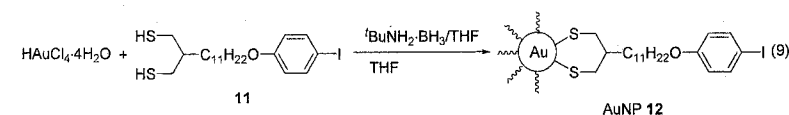


この手法を利用して、THP 保護されたチオール誘導体 **9a-c** から表面にエーテル、エステル、ヨードフェノキシ基を有する金ナノ粒子 **10a-c** の合成をおこなった(式 8)。THP 基を用いることで官能基をもつ長鎖アルカンチオール合成法の多様性が拡がり機能分子による金ナノ粒子表面修飾のための分子設計が有利になることが期待できる。

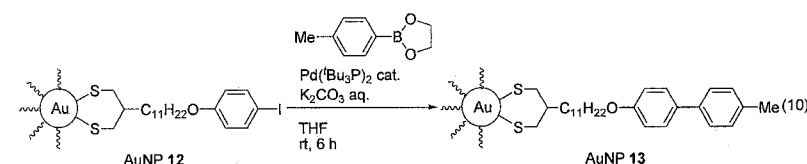


一方で、金ナノ粒子表面に導入された有機分子を基質として有機反応をおこなうことで、効率的に機能性の金ナノ粒子を合成する手法の開発に注目が集まっている。しかし、求核付加反応などの有機反応とは異なり、遷移金属触媒反応をおこなった例は少ない。そこで第五章では、有機合成化学の分野で広く用いられているパラジウム触媒を用いたカップリング反応の一つである鈴木・宮浦カップリング反応を金ナノ粒子表面上のヨードフェノキシ基でおこなうことを試みた。

まず前章においてトリエチルシランを還元剤として合成した、ヨードフェノキシ基を有する金ナノ粒子 **10c** を基質として鈴木・宮浦カップリング反応を試みたが、反応中に粒子の一部が凝集した。そこで、より強固な粒子が必要であると考え、より強く粒子に吸着することが知られているジチオールにより安定化された粒子の合成を試みた。検討の結果、還元剤としてボランのアミン錯体を用いることでヨードフェノキシ基をアルキル末端に有するジチオール **11** が吸着した安定な金ナノ粒子 **12** の合成に成功した(式 9)。



この粒子 **12** を用いて鈴木・宮浦カップリング反応を検討した結果、THF 溶媒中、触媒として $\text{Pd}(\text{tBu}_3\text{P})_2$ を、塩基として K_2CO_3 水溶液を用いることで 4-メチルフェニルボロン酸エステルと粒子表面上のヨードフェノキシ基とのカップリング反応が進行し、金ナノ粒子 **13** を得ることに成功した(式 10)。同条件でのカップリング反応を粒子 **10c** で試みたものの、粒子が部分的に凝集した上に反応の進行が確認できなかったことからジチオールで保護された粒子がより高い安定性を有していることが支持できる。



第六章では研究を総括した。化学量論量のパラジウム及び白金錯体を用いた反応により、筆者らが報告したチオフェンの CH 結合アリール化反応は親電子置換反応で進行することを強く支持できる結果を得た。また、有機合成化学の知見を基に、チオール保護された金ナノ粒子の新規な合成法を開発するとともに、金ナノ粒子表面上での遷移金属触媒反応を進行させることに成功した。

氏名	杉江敦司		
論文 題目	Designs of Novel Reactivity and Functionality Based on Specific Behaviors of the Sulfur Atom (硫黄原子の特異的な相互作用に基づく反応設計と材料設計)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	森 敦 紀
	副 査	教 授	西 野 孝
	副 査	教 授	松 山 秀 人
	副 査	教 授	林 昌 彦
要 旨			
本研究は、Designs of Novel Reactivity and functionality Based on Specific Behaviors of the Sulfur Atom (硫黄原子の特異的な相互作用に基づく反応設計と材料設計)と題し、英文で書かれており、序章、本論4章、および総括の計6章から構成され、有機硫黄化合物と遷移金属化合物の相互作用を利用した触媒反応機構の考察、およびその相互作用により得られる有機硫黄化合物の吸着した金ナノ粒子の合成・触媒反応による修飾法の開発について論じられている。 含硫黄ヘテロ芳香族化合物であるチオフェンは導電性、液晶性などの物性を示す機能性材料への応用に注目が集まっている化合物であり、触媒反応はその骨格に官能基を導入する有力な手段である。申請者の研究グループではこのチオフェンを基質としたパラジウム触媒によるCH結合置換反応を報告している。申請者は反応収率の向上や新規な反応の発見を目標にこの反応の機構の解明を試みた。 一方、水素-硫黄結合を有するチオールは金との強い親和性を有する化合物であり、金ナノ粒子合成において金表面に吸着することで粒子の凝集を防ぎ、かつ機能性を付与する保護剤として用いられる。機能化されたナノ粒子は先端材料としての重要性が高まりつつあるため、効率的な合成・修飾法の開発は重要である。申請者はチオール保護された金ナノ粒子の新規合成法の開発および、これまでに報告例の少ない遷移金属触媒反応による金ナノ粒子の表面修飾をおこなった。 第一章では研究の背景を示した。遷移金属触媒による芳香族化合物のCH結合置換反応の機構を例示するとともに、金ナノ粒子合成に用いる還元剤、金ナノ粒子表面上での遷移金属触媒反応の報告例も紹介した。 第二章では以前に報告された、パラジウム触媒存在下、硝酸銀・フッ化カリウムを添加剤とするチオフェン誘導体のCH結合アリール化反応について反応中間体と考えられるパラジウム錯体やその同族の白金錯体を調製し、それらを化学量論量用いた反応により反応機構の解明を試みた。C-H結合アリール化反応の中間体の一つであると考えられるパラジウム錯体に、2,3-ジプロモチオフェン、フッ化カリウム、硝酸銀を反応させた結果、室温で触媒反応と同じアリールチオフェンが生成物として得られた。この反応により触媒反応において反応中間体の錯体から生成物が生じるステップを進行させるために添加剤が必要であることがわかった。一方で白金錯体を用いて同様の反応をおこなったところ、パラジウムでは捕捉出来なかったC-H結合アリール化反応における生成物前駆体と対応する構造の白金錯体を得た。この結果は親電子的置換反応によりC-H結合アリール化が進行する可能性を支持するものである。なお、この、白金錯体に不飽和結合が親電子的に置換する反応は前例の無いものであり、白金錯体の新しい反応性を発見した。また、配位子上にC-Br結合を有する白金錯体の報告例は珍しいものである。 第三章では、有機溶媒中でより簡便にチオール保護された金ナノ粒子を合成しうる新規な還元剤について検討した。まず、有機合成化学の分野で還元剤として広く用いられているシラン類に注目した。これは、水に対して安定である上に、環境への負荷が低いという特徴を持っているため、金ナノ粒子の合成に適用可能ならばより簡便かつ環境調和型の合成法の開発が期待できる。塩化金酸四水和物とドデカンチオールのテトラヒドロフラン(THF)溶液を調製し、シラン還元剤としてトリエチルシランを添加したところ、溶液は直ちに金ナノ粒子に特有な赤紫色を呈した。反応終了後に得られた固体の透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、粒径8.6±0.65 nmの球状単分散の粒子が得られたことがわかった。 次に有機合成化学において求核付加反応や還元反応に用いられるGrignard反応剤を還元剤として金ナノ粒子の合成を検討した。Grignard反応剤として2-プロピルマグネシウムブロミドのTHF溶液を塩化金酸			

氏名	杉江敦司
四水和物とドデカンチオールのTHF溶液に添加したところ、溶液は直ちに金ナノ粒子に特有な赤紫色を呈した。反応終了後に得られた固体の透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、粒径5.5±0.61 nmの球状粒子が得られたことを明らかにした。また、金属β位に水素を持つエチル基やtertブチル基を有するGrignard反応剤でも同様に金ナノ粒子が得られたものの、水素を持たないメチル基やフェニル基を有するGrignard反応剤では反応が進行しなかった。この結果は金属β位の炭素に結合した水素原子が還元剤として作用している可能性を支持するものである。第四章では様々な有機溶媒中での金ナノ粒子合成と粒子表面に吸着させるチオール誘導体の効率的な合成法について検討した。第三章で見出された還元剤による金ナノ粒子合成において用いることのできる溶媒は原料である塩化金酸を溶解しうる一部のエーテル類に限られていた。そこで塩化金酸の代わりにチオールと塩化金酸から合成できる金チオラートに着目し、金ナノ粒子合成で利用可能な溶媒の多様性を検討した。金チオラートはほとんどの有機溶媒に対して難溶であったが、トリブチルホスフィンを加えることでヘキサン、トルエン、ジエチルエーテルなどの有機溶媒に可溶な錯体が得られることが分かった。この錯体に還元剤としてフェニルシランを用いることで、トルエン、ヘキサン、THF、ジエチルエーテル中での金ナノ粒子の合成に成功した。 また、機能性の金ナノ粒子を合成するためには、官能基を有するチオール類の合成が必要である。チオール誘導体の合成法の一つとして、チオール基に保護基を導入した後、目的の官能基を導入し、脱保護をおこなう手法がある。これに対してチオール基を保護した化合物から脱保護することなく直接金ナノ粒子を合成することができれば、単に合成工程を簡略化することができるとのみならず、化学的に不安定なチオール分子の取り扱いを回避することが可能となる。すなわち、機能分子を導入した金ナノ粒子のより簡便な合成法に繋がるかと期待できる。そこで、チオールの保護基の一つであるテトラヒドロピラニル(THP)基が高い化学的安定性を示すものの金属により脱保護されるという性質に着目し、THP基で保護したチオール基から脱保護を経ることなく、金ナノ粒子の直接合成を可能とする手法の開発をおこなった。ドデカンチオールにTHP基を導入した化合物と塩化金酸のTHF溶液に還元剤としてトリエチルシランを加えることで、THP基の脱保護プロセスを経ることなくチオール保護された球状で単分散性の高い金ナノ粒子が得られた。さらに、この手法を利用して、THP保護されたチオール誘導体から表面にエーテル、アセトキシ、ヨードフェノキシ部位が導入された金ナノ粒子の合成に成功した。 第五章では有機合成化学の分野で広く用いられているが、金ナノ粒子の表面修飾に用いられた例のないパラジウム触媒を用いたカップリング反応の一つである鈴木・宮浦カップリング反応を金ナノ粒子表面上のヨードフェノキシ基でおこなうことを試みた。まず第四章においてトリエチルシランを還元剤として合成した、ヨードフェノキシ基を有するチオールで保護された金ナノ粒子を基質として鈴木・宮浦カップリング反応を試みたが、反応中に粒子の一部が凝集した。そこで、より強く粒子に吸着することが知られているジチオールにより安定化されたより強固な粒子の合成を試みた。検討の結果、還元剤としてボランのアミン錯体を用いることでヨードフェノキシ基をアルキル末端に有するジチオールが吸着した安定な金ナノ粒子の合成に成功した。この粒子を用いてカップリング反応を検討した結果、THF溶媒中、触媒としてPd(Bu₃P)₂を、塩基として炭酸カリウム水溶液を用いることで4-メチルフェニルボロン酸エステルと粒子表面上のヨードフェノキシ基とのカップリング反応が進行した金ナノ粒子を得ることに成功した。同条件でのカップリング反応を第四章のチオールで保護された粒子で試みたものの、粒子が部分的に凝集した上に反応の進行が確認できなかったことからジチオールで保護された粒子がより高い安定性を有していることが支持できる。 第六章では本研究を総括した。化学量論量のパラジウム及び白金錯体を用いた反応により、以前報告されたチオフェンのCH結合アリール化反応は親電子置換反応で進行することを強く支持できる結果を得た。また、チオール保護された金ナノ粒子の有機溶媒中でおこなう新規な合成法を開発するとともに、ジチオールで強く安定化された金ナノ粒子表面上での遷移金属触媒反応を進行させることに成功した。 本研究は硫黄原子と遷移金属化合物の特徴を活かした有機化学について言及、得られた新規な知見をもとに有機材料科学的な応用の可能性へと研究を展開したものであり触媒的有機化学反応や金ナノ粒子の合成・機能について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の杉江敦司は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。	