

平成22年 5月10日現在

研究種目：若手研究 (B)
研究期間：2007～2010
課題番号：19750128
研究課題名 (和文) グリーンケミストリーを指向したフルオラスおよび磁性触媒反応の
開発研究
研究課題名 (英文) Development of Fluorous and Magnetic Catalytic Reactions for
Green Chemistry
研究代表者
吉田 彰宏 (YOSHIDA AKIHIRO)
財団法人 野口研究所・研究部・研究員
研究者番号：10292301

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：フルオラス化学, ルイス酸触媒, 多相系反応, スルホンイミド, 磁性触媒, グリーンケミストリー, PFOS 問題, イオン液体

1. 研究計画の概要

本研究は、フルオラス二相系(FBS)反応を基盤として新しいフルオラス触媒反応を開発することと、比較的最近になって注目されてきた磁性触媒によるルイス酸触媒反応の開発を目的とする。いずれも触媒の回収・再使用が容易である点がグリーンケミストリーにマッチした反応系である。新しいフルオラス触媒反応としては、後周期遷移金属にフルオラススルホンイミド配位子を結合させた新触媒を合成してその触媒活性を調査することをまず計画した。また、フルオラス溶媒に替わる新しいフルオラス媒体を開発すること、環境に配慮して新しい非 PFOS 型配位子を設計・合成すること、磁石で触媒を回収できる磁性を持つルイス酸触媒を開発することを計画した。

2. 研究の進捗状況

新しいフルオラス触媒として、中心金属に後周期遷移金属であるパラジウム(II)やタングステン(VI)を用いた金属アミド触媒を合成に成功した。これらの触媒はカルボニル酸素を強く活性化し、本来後周期遷移金属に見られるオレフィンなどの活性化には適していない触媒であった。また、新しいフルオラス媒体の一つとして、フルオラスイオン液体を種々合成することに成功した。カチオン部をブチルメチルイミダゾリルとした際、特にアニオン部をフルオラススルホンイミドアニオンとすることで、非水溶性かつ高いフルオラス性を有することを見出し、種々のフルオラスルイス酸触媒反応へ応用可能であるこ

とを明らかにした。PFOS 問題対策として、まずスルホンイミド配位子中のペルフルオロアルキル基に含まれる炭素原子がいくつあればフルオラス相に固定されうる(フルオラス性がある)かを検討したところ、低極性溶媒でおおよそ 4、高極性溶媒でおおよそ 8 であることを見出した。炭素数 8 では PFOS 問題をクリアできないため、ペルフルオロアルキル基中に複数のエーテル酸素を導入した新規フルオラス配位子を設計・合成したところ、ペルフルオロオクチル基と比べて同等以上の高いフルオラス性を示し、新規配位子由来のルイス酸触媒も高い活性・リサイクル性を示した。磁性触媒に関しては酸化鉄(III)および(II,III)のナノパーティクルを調製に成功したので、これを用いた各種触媒反応を試みている。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

新規フルオラス触媒として、これまでの 3, 4, 13-15 族の元素を中心金属としてフルオラススルホンイミドやスルホナートを配位子とする触媒とは異なり、後周期遷移金属を中心金属とする触媒の合成に成功し、その触媒活性を明らかにした。また、PFOS 問題をクリアするべく、エーテル酸素を複数含む新規配位子を合成し、この配位子を有する触媒が従来の触媒と同等の活性およびフルオラス性を有することを明らかにした。新しい媒体として、フルオラスイオン液体を新たに合成した。磁性触媒反応に関しては、調製したナ

ノパーティクルを用いて各種反応を検討している。以上のようにフルオラス触媒反応に於いて、ほぼ計画通りに研究が進展しており、磁性触媒反応についてもまもなく成果を公表できると考えられることから、おおむね順調に研究が進展していると言えよう。

4. 今後の研究の推進方策

引き続き、フルオラス二相系反応の開発研究にあたる。フルオラス媒体として、フルオラス溶媒(ペルフルオロアルカンおよびヘテロ原子を含むそれに準ずる溶媒)やフルオラスイオン液体の他に、メソポーラスフルオラスシリカゲルの開発を計画している。新たに調製を予定しているメソポーラスフルオラスシリカゲルは、従来のフルオラスシリカゲルと比べて高いフルオラス化合物吸着能を有すると期待している。また最近になって、酸化鉄ナノパーティクルそれ自身が触媒として機能する系が見出されてきたので、それに基づいたルイス酸触媒反応の開発を計画している。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① X. Hao, A. Yoshida, N. Hoshi, "Recyclable Hafnium(IV) Bis(perfluorooctanesulfonyl)amide Complex for Catalytic Friedel-Crafts acylation and Prins Reaction in Fluorous Biphasic System", *J. Fluorine Chem.*, **128**, 1396-1401 (2007), 査読有.

[学会発表] (計8件)

① N. Hoshi, A. Yoshida, "Environmental Aspect in Fluorous Biphasic System (Our Approach)", *The 19th International Symposium on Fluorine Chemistry including ISoFT' 09 (19thISFC-ISOFT' 09)*; Jackson Hole, August 23-28, 2009; Abstr. No. 175.

② A. Yoshida, N. Hoshi, "Low-leaching Fluorous Biphasic Solvent System for Fluorous Lewis Acid Catalysis", *The 2nd International Symposium on Fluorous Technologies (ISoFT' 07)*; Yokohama, July 29-August 1, 2007; Abstr. p 135.

[図書] (計1件)

① 吉田彰宏, 錦戸條二, 「フルオラスLewis酸触媒」, 「固定化触媒のルネッサンス」内;

監修: 小林修, 小山田秀和; シーエムシー出版, 2007; 第15章, pp 192-206.

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

① 名称: 低リーチング性のフルオラス多相系反応方法

発明者: 星 信人, 吉田彰宏

権利者: 財団法人野口研究所, 旭化成株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2009-190116

出願年月日: 2009年8月19日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

① 名称: ルイス酸触媒含有組成物

発明者: 錦戸條二, 吉田彰宏, 池田正紀

権利者: 財団法人野口研究所, 旭化成株式会社

種類: 特許

番号: 4119371

取得年月日: 2008年5月2日

国内外の別: 国内

[その他]

特になし.