

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 1日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360393

研究課題名（和文） 高度分子変換反応に有効な環境調和型
新規不均一系ルテニウム触媒の創成研究課題名（英文） Development of Novel Heterogeneous Ruthenium Catalysts for
Environmentally-benign Organic Transformations

研究代表者

和田 健司 (WADA KENJI)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10243049

研究成果の概要（和文）：原子効率に優れ、有害廃棄物を排出せず、かつ経済的な有機合成プロセスを可能にする固体触媒の開発が望まれる。本研究では、芳香族炭素—水素結合の直接アリール化・直接アルキル化反応、炭素—炭素結合の切断と再配列を伴うアリル基移動反応、アルキンへのカルボン酸の位置および立体選択的付加反応、アルキンあるいはアルケン等のホモおよびクロスカップリング反応、アミノアルコール類の脱水素環化によるインドール合成反応に対して、優れた活性を示すセリアおよびジルコニア担持ルテニウム触媒を開発した。これらの触媒からのルテニウムの溶出はほとんど無く、活性の低下を伴うことなく再生利用可能であった。また、EXAFSやFTIR等の分光学的手段によってセリア表面上に歪んだ構造を有するRu=O種が形成され、反応系中で低原子価活性Ru種に変換されると推察された。

研究成果の概要（英文）：The development of novel solid catalysts effective for environmentally benign, highly atom-efficient organic transformations is highly desired. In the present study, CeO₂- or ZrO₂-supported ruthenium catalysts which are quite effective for the direct arylation and alkylation of stable aromatic C-H bond activation, the allyl transfer reactions via the cleavage and reconstruction of stable C-C bonds, the regio- and stereoselective addition of carboxylic acids to alkynes, the selective cross-coupling of unsaturated hydrocarbons, and the synthesis of indole via the dehydrogenative cyclization of an amino alcohol have been developed. These catalysts are recyclable without loss of significant activities, and the leaching of Ru species into solution is negligible. The spectroscopic studies, e.g. XAFS and FTIR studies, have revealed the formation of distorted Ru=O species on the surface of ceria, which would be transformed to low-valent active Ru species *in situ*.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,230,000
総計	10,200,000	3,060,000	13,260,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：グリーンケミストリー・不均一系触媒

1. 研究開始当初の背景

合成化学は我々の生活に密接に関連しており、有害物質を使わずに、安全かつ経済的な有機合成プロセスを可能にする環境対

応型触媒の開発は重要な課題である¹⁾。特に近年、最重要かつ最難関課題の一つである不活性炭素—水素結合活性化を伴う分子変換反応に有効な不均一系ルテニウム錯体触媒等

が見出されている²⁾。一方、環境調和型触媒開発という観点から有機合成反応への固体触媒の適用が注目されている³⁾。しかし酸化物系固体触媒が適用可能な分子変換反応の領域は限られており、例えば不活性炭素—水素結合活性化を経る反応等には均一系金属錯体触媒の使用が不可欠と信じられていたというのが実情である。

2. 研究の目的

こうした背景から本研究では、不活性炭素—水素結合活性化を伴う反応をはじめとする。これまで酸化物系固体触媒が適用できなかった多様な高度分子変換反応に有効な、環境調和型の新規固体ルテニウム触媒を創成した^{4, 5)}。特に、以下の点を達成し、明らかにすることを目標として検討を行った。

- (1) 不活性炭素—水素結合活性化を伴う分子変換反応等に対する基質の適用範囲の拡大および収率・選択率の向上を検討した。
- (2) 触媒活性種、反応機構、および顕著な担体効果の原因の解明を試みた。
- (3) 環境対応触媒としての機能の向上を検討した。触媒調製法や担体の改良を検討し、環境対応型触媒としての機能の飛躍的向上を図った。
- (4) sp^3 あるいは sp^2 炭素—水素結合活性化を伴う反応など、多様な高度分子変換反応を対象として、固体ルテニウム触媒を適用範囲の拡大を検討した。

3. 研究の方法

担持ルテニウム触媒は、特に記載のない限り、種々の酸化物担体に $Ru(acac)_3$ (2.0 wt% as Ru) の THF 溶液を室温で含浸担持し、空气中、所定温度 (特に表記の無い場合は $400^\circ C$) で 30 min 焼成して調製した。触媒反応には還流冷却装置を装着したホットスターラーおよび 20 cm^3 Pyrex 製 Schlenk 管を使用し、生成物は GC-MS、NMR、FAB-MASS 等によって同定し、GLC 内部標準法で定量した。触媒は窒素吸着、XRD、FTIR、XPS および XAFS 等によって解析した。

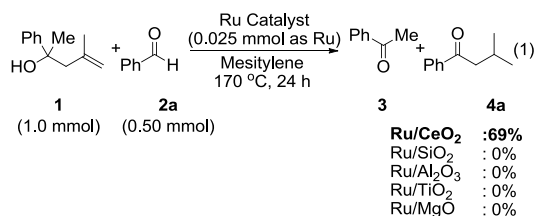
4. 研究成果

(1) 第三級ホモアリルアルコールからアルデヒドへのアリル基移動反応に有効な固体触媒の開発⁶⁾

第三級ホモアリルアルコールからアルデヒド類へのアリル基移動反応は、歪のない C-C 結合の切断を経る触媒的炭素骨格構築反応であり、Ru や Rh 錯体触媒を用いた例が報告されているが、厳しい反応条件や有害な添加剤等を要する等、改善の余地が大きい⁷⁾。一方、Ru/CeO₂ 触媒存在下、 $170^\circ C$ において第三級ホモアリルアルコール(1)とベンズア

ルデヒド (2a)間の反応が円滑に進行し、脱アリル化によって生成するアセトフェノン(3)とともに、アリル基移動反応とそれに引き続く異性化による生成物である飽和ケトン(4a)が収率 69%で得られた。なお、添加剤は一切必要としない。一方、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、あるいは MgO 担持 Ru 触媒は本反応に全く活性を示さなかった。本反応には種々の芳香族アルデヒドが適用可能であり、対応するケトンが中～高収率で得られた。

さらに、熱時濾過によって触媒を除去し、さらに濾液の加熱を継続したが、さらなる反応は進行せず、本反応は固体触媒表面上で進行していると考えられる。また、反応終了後に回収した触媒を $400^\circ C$ で 30 分間焼成後に再び反応に使用したところ、一回目と同等の活性を示し、本触媒が再生利用できることが示された。



(2) 芳香族 C-H 結合の直接アリール化反応⁸⁾

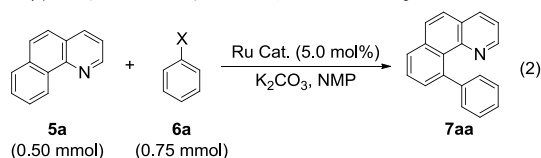
芳香族 C-H 結合活性化を伴う位置選択的 C-C 結合生成反応の中でも、Ru 触媒などを用いたアシル基等を配向基とする芳香族 C-H 結合の位置選択的 direct アリール化反応は、非対称ビアリール骨格を形成できる原子効率の高い方法である⁹⁾。しかし、本反応に有効かつ再生利用可能な固体触媒は見出されていなかった。本研究では、Ru/CeO₂ および Ru/ZrO₂ 触媒が本反応に極めて有効であり、芳香族塩化物を用いた場合も高収率でビアリール生成物が得られることを見出した。

例えば、Ru/CeO₂ 触媒およびトリフェニルホスフィン(PPh₃)存在下、ベンゾ[h]キノリン(5a)とクロロベンゼンの反応を NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) 中、 $170^\circ C$ で行なったところ、5a の 10 位の芳香族 C-H 結合が位置選択的にアリール化された生成物 7aa が定量的に得られた (式 2)。また、PPh₃ を加えずに反応を行なった場合も 7aa が高収率で得られた。

さらに、PPh₃ 共存下で Ru/CeO₂ を水素雰囲気下、 $100^\circ C$ で 20 分間加熱処理することにより、活性が著しく向上することを見出した。前処理を施した触媒 (以下、xPPh₃-Ru/CeO₂ (x : P/Ru のモル比)と表記)を用いたところ、反応はより温和な条件で速やかに進行した。本反応には種々の官能基を有する芳香族塩化物が適用可能であり、対応する生成物がそれぞれ高収率で得られた。また複素環を有する塩化物を用いた場合も対応するビアリール化合物が中程度から高い収率で得られた。

一方、PPh₃ 非共存下で還元前処理を施したところ、反応系中に PPh₃ を添加した場合も反応は全く進行しない。すなわち、水素還元処理段階において Ru 種と PPh₃ が共存していることが、高活性を示す低原子価 Ru 種を発現させるために必須であると推察される。なお、PPh₃ で前処理した Ru/ZrO₂ 触媒も高活性を示したが、他の酸化物担体の場合には本反応に対し高い活性を示したが、PPh₃ 存在下で前処理しても全く活性を示さなかった。

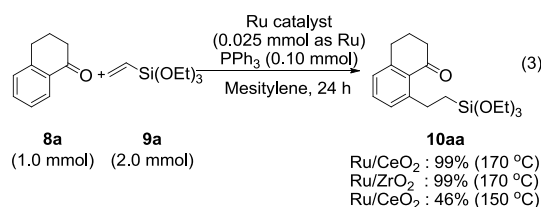
さらに、反応終了後の固体触媒は、遠心分離および 400 °C、30 分間の焼成によって Ru/CeO₂ として回収できる。その後、PPh₃ 共存下で前処理することによって、活性の低下を伴わずに再生利用可能であった。



Ru/CeO₂ : 89% (X = Cl, 170 °C, 18 h)
 Ru/CeO₂ + 2PPh₃ : 94% (X = Cl, 170 °C, 18 h)
 Ru/CeO₂ + 4PPh₃ : 94% (X = Br, 170 °C, 6 h)
 3PPh₃-Ru/CeO₂ : 94% (X = Cl, 140 °C, 6 h)
 3PPh₃-Ru/CeO₂ : 99% (X = Br, 120 °C, 2 h)
 Ru/CeO₂(Reduced) + 3PPh₃ : 0% (X = Br, 120 °C, 2 h)

(3) 芳香族 C-H 結合のアルケンへの付加反応^{1) 0)}

Ru/CeO₂ 触媒は芳香族 C-H 結合のアルケンへの付加反応²⁾ にも有効であることが、検討の結果明らかとなった。式 3 に示したように、Ru/CeO₂ あるいは Ru/ZrO₂ 触媒および PPh₃ 存在下で、 α -テトラロン(8a)とトリエトキシビニルシラン(9a)間の反応が 170 °C で良好に進行し、芳香族 C-H 結合が位置選択的にアルキル化された生成物 10aa が定量的に得られた。やはり、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、MgO 担持 Ru 触媒を用いた場合には、本反応は全く進行しなかった。本触媒は、様々な芳香族ケトンおよび複素芳香族ケトンが適用可能であったが、アルケン側の基質適応範囲は狭く、アルコキシビニルシラン類のみが適用可能であった。なお、Ru/CeO₂ あるいは Ru/ZrO₂ 触媒に前処理を施すことで、スチレン等が適用できるようになることを見出している^{1) 1)}。



Ru/CeO₂ : 99% (170 °C)
 Ru/ZrO₂ : 99% (170 °C)
 Ru/CeO₂ : 46% (150 °C)

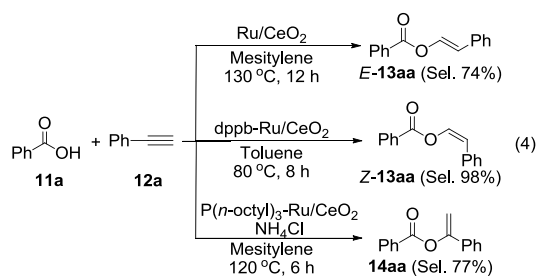
(4) カルボン酸のアルキンへの位置および立体選択的付加反応^{1) 2)}

カルボン酸のアルキンへの付加反応は、化学工業における重要な基幹原料であるエノールエステルの最も原子効率の高い合成法の一つである。我々は、本反応に対して

Ru/CeO₂ 触媒が有効であり、触媒の前処理法の工夫によって位置および立体選択性を制御可能であることを明らかにした。フェニルアセチレン(12a)への安息香酸(11a)の付加反応に対して Ru/CeO₂ および Ru/ZrO₂ 触媒が特に有効であり、主生成物として anti-Markovnikov 付加した E 体(E-13aa)が良好な収率で得られた(式 4 上段)。本触媒は電子吸引性・供与性置換基を有する芳香族カルボン酸のいずれに対しても適用可能であり、対応するビニルエステルがそれぞれ高収率で得られた。他の酸化物に担持した触媒は活性を示さなかった。本反応においても反応終了後に触媒を再度焼成することによって複数回使用できることが確認されている。

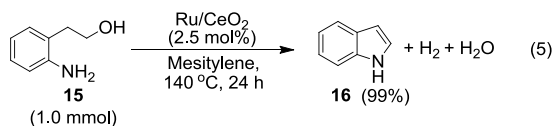
一方、種々のホスフィンで修飾した Ru/CeO₂ 触媒を用いることで、反応の位置および立体選択性が制御可能であることを見出した。Ru に対して 2 等量の 1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン (dppb) で修飾した Ru/CeO₂ 触媒存在下、11a と 12a との反応をトルエン溶媒中、反応温度 80 °C で検討したところ、反応開始 8 時間後にエノールエステルの総収率が 99% 以上に達し、Z-13aa が選択率 98% で得られた。

また、トリ-n-オクチルホスフィン (P(ⁿOct)₃) で修飾した Ru/CeO₂ 触媒を用いたところ、選択性が顕著に変化し、Markovnikov 付加体 14aa が選択率 68% で得られた(総収率 71%)。さらに反応系に塩化アンモニウム (0.10 mmol) を添加し、メシチレン溶媒中で 120 °C で反応を行ったところ、反応開始 6 時間後にエノールエステルの総収率が 99% 以上に達し、14aa が選択率 77% で得られた。



(5) 脱水素環化反応によるインドール合成反応の検討、および調製段階の Ru/CeO₂ における表面 Ru 種の構造の解明^{1) 3)}

2-(2-アミノフェニル)エタノール (15) の分子内脱水素環化は、医薬品原料等として重要なインドール (16) 類の効率的な合成法の一つである。本反応にはこれまで Ru 錯体触媒等の有効性が報告されているが^{1) 4)}、本研究では、本反応に対して Ru/CeO₂ 触媒が特異的に有効であることを見出した(式 5)。なお、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、MgO 担持ルテニウム触媒は低活性であった。



こうした顕著な担体効果の原因を明らかにするため X 線吸収スペクトル等による解析を行った。400 °C で焼成した種々の担持 Ru 触媒の Ru K-edge X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定 (図 1) において、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂ 担持 Ru 触媒は RuO₂ と同様のスペクトルを示し、これらの担体上において Ru 種は RuO₂ と類似した構造を有していると推察された。一方、Ru/CeO₂ 触媒の XANES スペクトルは他とは大きく異なり、22110 eV 付近に顕著な pre-edge ピークが認められ、RuO₂ とは異なる歪んだ配位構造を有していることが明らかとなった。また、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 振動スペクトルから、CeO₂ 上の Ru 種は高分散して存在していると考えられる (図 2)。さらに、Ru/CeO₂ 触媒の FTIR スペクトルには、980 cm⁻¹ 付近に Ru^{IV}=O に帰属されるピークが認められた。このピークは反応後の触媒では消失し、触媒を再焼成すると再び現れた。これらの結果から、セリア表面上にスキーム 1 に示したような歪んだ Ru^{IV}=O 種が形成され、これが反応系中で構造の異なる活性種に変換されて触媒として機能し、反応後に再度焼成することで Ru^{IV}=O 種が再生すると推察される。現在もさらに詳細に検討中である。

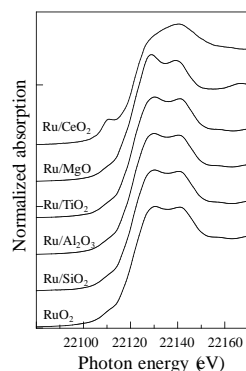
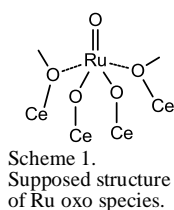


Figure 1. Ru K-edge XANES spectra of supported Ru catalysts

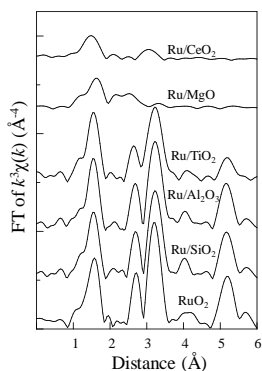


Figure 2. Fourier transforms of Ru K-edge EXAFS spectra of supported Ru catalysts

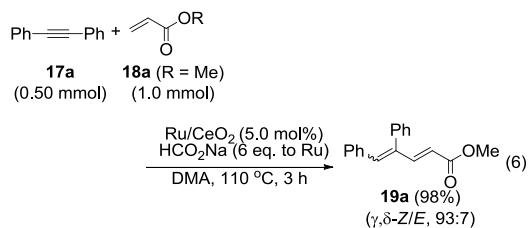
また、本反応に対する Ru/CeO₂ 触媒の活性は触媒焼成温度に依存し、特に 200 °C と比較的低温で焼成した触媒が高い活性を示した。H₂-TPR (昇温還元法) による検討の結果、焼成温度が上がるにつれて表面 Ru 種の還元温度が上昇する傾向が認められた。本反応はル

テニウム種の酸化・還元を伴って進行すると考えられるが、Ru 種の還元特性の変化が触媒活性に影響を及ぼしたと推察される。

熱時ろ過によって反応途中で固体触媒を除去すると反応の進行が停止したことから、本反応は Ru/CeO₂ 触媒表面上で進行していると考えられる。さらに、触媒からのルテニウムの溶出はほとんど認められず、活性の低下を伴うことなく繰り返し利用可能であり、優れた環境対応性能を示した。

(6) 異種不飽和炭化水素の位置および立体選択的クロスカップリング反応^{1,5)}

アルキンとアルケンのカップリング反応は、最も原子効率の高い 1,3-ジエンを合成法の一つであり、これまで種々の遷移金属錯体触媒の有効性が報告されている^{1,6)}。本研究では、Ru/CeO₂ 触媒が、ギ酸ナトリウム共存下において、本反応を効率的に進行させることを見出した。例えばジフェニルアセチレン (17a) とアクリル酸メチル (18a) 間の反応を 110 °C で 3 時間行ったところ、対応する 1,3-ジエン 19aa が位置および立体選択的に 98% の収率で得られた (式 6)。添加剤を加えなかった場合には全く反応は進行しない。また、ギ酸ナトリウムに替えて酢酸ナトリウムを添加した場合も全く反応が進行しなかったことから、ギ酸ナトリウムは塩基としてのみ機能しているのではなく、本反応の鍵となる Ru-H 種の発生を促進していると推察される。また、水素化ホウ素ナトリウム、アルコール、酸塩化物を添加した場合、あるいは水素雰囲気下で反応を行った場合は、いずれも反応は効率的には進行しなかった。さらに、少量の PPh₃ を添加すると反応の進行が完全に抑制された。



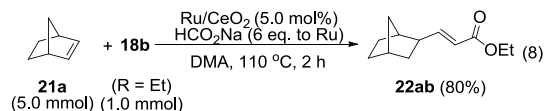
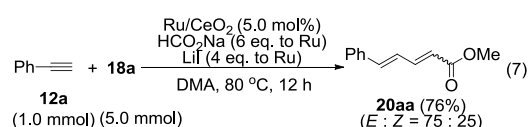
種々の酸化物に担持した Ru 触媒の活性を検討したところ、Ru/ZrO₂ 触媒が Ru/CeO₂ 触媒と同等の活性を示したが、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、および MgO 担持触媒は全く活性を示さなかった。さらに、Ru/CeO₂ 触媒調製時の焼成温度の影響について検討したところ、焼成温度を上げるにつれて pre-edge ピークの強度が増加しており、焼成温度につれて表面 Ru=O 種の歪みが大きくなったと推察される。一方、焼成温度の上昇とともにクロスカップリング反応に対する活性が向上し、600 °C 焼成触媒が最も高い活性を示した。このように、先に示したインドール合成反応の場合とは異

なる挙動が認められたが、対象とする反応によって最適なルテニウム種の状態が異なることを示す結果である。

式6に示した反応については、低原子価 Ru 錯体触媒の有効性が報告されていることから¹⁶⁾、本触媒においても系中で低原子価 Ru 種が発生している可能性が考えられる。そこで、600 °C で焼成した Ru/CeO₂ 触媒を HCO₂Na 共存下、DMA 溶媒中 110 °C で 15 分間加熱処理し、XAFS 測定を行ったところ、加熱処理後の試料の XANES スペクトルの吸収端が処理前と比較して低エネルギー側にシフトしており、反応初期段階において Ru^{IV}=O 種から低原子価 Ru 種に変化し、触媒として機能したと考えられる。

式6に示した反応終了後の溶液中の Ru 量を ICP 発光分析によって定量したところ、溶出量は Ru 全量の 2.1%にとどまった。また、本触媒は少なくとも3回は活性低下を伴うことなく再生利用が可能である。しかし、触媒の熱時ろ過によって反応の進行は完全には停止しなかったことから、少量の溶出した Ru 種が触媒活性を示している可能性が考えられる。この結果は触媒表面で反応が進行するインドール合成の場合とは対照的であり、同一の Ru/CeO₂ 触媒であっても反応や条件によって触媒が機能する相が異なる場合があることが示された。

本触媒系は、少量のヨウ化カリウム共存下で末端アルキンとアクリル酸エステル類間の反応に有効であり、対応するジエノン (20aa) が収率よく得られた (式7)。さらに、式8に示した 2-ノルボルネン (21a) とアクリル酸エステルとのクロスカップリング反応にも有効であり、位置および立体選択的に目的生成物 (22ab) が得られた。



以上に示したように、本研究では、種々の炭素-炭素結合あるいは炭素-窒素結合形成反応に対して優れた活性を有するセリアおよびジルコニア担持ルテニウム触媒を開発した。単純な担持触媒であるにもかかわらず、高度な選択的反応を可能にする点が特徴的であるが、触媒調製時に形成される表面 Ru^{IV}=O 種が、反応の初期段階あるいは前処理段階で最適な低原子価 Ru 種に変換されることが鍵となっていると推察される。もし様々なタイプの活性種への変換を自在に制御で

きる方法論を確立できれば、広範な高度分子変換反応に有効な環境対応型固体触媒の開発を一気に加速できることから、活性種の自在制御法の開拓と、より広範なケミカルズ合成反応への展開について、継続して検討している。

[引用文献]

- 1) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York **1998**.
- 2) 例えば Kakiuchi, F.; Murai, S. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826–834.
- 3) 例えば Kaneda, K. *Synlett* **2007**, 999–1015.
- 4) Wada, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M. *Catal. Surveys Asia* **2011**, *15*, 1–11.
- 5) 三浦大樹; 和田健司, *機能材料*, **2011**, *31*, 27–34.
- 6) Miura, H.; Wada, K.; Hosokawa, S.; Sai, M.; Kondo, T.; Inoue, M. *Chem. Commun.* **2009**, 4112–4114.
- 7) Kondo, T.; Kodoi, K.; Nishinaga, E.; Okada, T.; Morisaki, Y.; Watanabe, Y.; Mitsudo, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5587–5588.
- 8) Miura, H.; Wada, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4186–4189.
- 9) Oi, S.; Fukita, S.; Hirata, N.; Watanuki, N.; Miyano, S.; Inoue, Y. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2579–2581.
- 10) Miura, H.; Wada, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1223–1225.
- 11) 和田健司; 三浦大樹; 長尾将弘; 細川三郎; 井上正志, 特願 2012-02102.
- 12) Nishiumi, M.; Miura, H.; Wada, K.; Hosokawa, S.; Inoue, M. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3045–3052.
- 13) Shimura, S.; Miura, H.; Wada, K.; Hosokawa, S.; Yamazoe, S.; Inoue, M. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1340–1346.
- 14) Tsuji, Y.; Huh, K.-T.; Yokoyama, Y.; Watanabe, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1575–1576.
- 15) Miura, H.; Shimura, S.; Hosokawa, S.; Yamazoe, S.; Wada, K.; Inoue, M. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2837–2843.
- 16) Mitsudo, T.; Zhang, S. W.; Nagao, M.; Watanabe, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 598–599.

5. 主な発表論文等

(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9件)

- 1) Effect of Supports on Pd–Cu Bimetallic Catalysts for Nitrate and Nitrite Reduction in Water, K. Wada, T. Hirata, S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, *Catal. Today*. 査読有,

- 2012, 185, 81–87. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.07.021.
- 2) Intermolecular Coupling of Alkynes with Acrylates by Recyclable Oxide-supported Ruthenium Catalysts: Formation of Distorted Ruthenium(IV)-oxo Species on Ceria as a Key Precursor of Active Species, H. Miura, S. Hosokawa, S. Yamazoe, K. Wada, M. Inoue, *Adv. Synth. Catal.* 査読有, **2011**, 353, 2837–2843. DOI: 10.1002/adsc.201100415
 - 3) Ceria-supported Ruthenium Catalysts for the Synthesis of Indole via Dehydrogenative *N*-Heterocyclization, S. Shimura, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, S. Yamazoe, M. Inoue, *Catal. Sci. Technol.* 査読有, **2011**, 1, 1340–1346. DOI: 10.1039/c1cy00235j
 - 4) Isomerization of *n*-Hexadecane over Pt–WO₃ Catalysts Supported on TiO₂–SiO₂ Mixed Oxides Synthesized by a Glycothermal Method, S. Hosokawa, S. Kamishima, K. Kubo, H. Kanai, H.; K. Wada, M. Inoue, *Jpn. Petro. Inst.* 査読有, **2011**, 54, 361–365.
 - 5) ケミカルズのグリーン合成に有効な酸化物担持 Ru 触媒, 三浦大樹; 和田健司, *機能材料*, 査読無, **2011**, 31, 27–34.
http://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=3749
 - 6) A heterogeneous Ru/CeO₂ catalyst effective for transfer-allylation from homoallyl alcohols to aldehydes, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Sai, T. Kondo, M. Inoue, *Chem. Commun.* 査読有, **2009**, 4112–4114. DOI: 10.1039/b901830a
 - 7) Recyclable Solid Ruthenium Catalysts for the Direct Arylation of Aromatic C-H Bonds, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *Chem. Eur. J.* 査読有, **2010**, 16, 4186–4189. DOI: 10.1002/chem.200903564
 - 8) Recyclable Solid Ruthenium Catalysts Supported on Metal Oxides for the Addition of Carboxylic Acids to Terminal Alkynes, M. Nishiumi, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *Adv. Synth. Catal.* 査読有, **2010**, 352, 3045–3052. DOI: 10.1002/adsc.201000431
 - 9) Catalytic Addition of Aromatic C-H Bonds to Vinylsilanes in the Presence of Ru/CeO₂ H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *ChemCatChem* 査読有, **2010**, 2, 1223–1225. 【Wiley-VCH, the Hottest Article in Catalysis】 DOI: 10.1002/cctc.201000144

〔学会発表〕(計44件、以下招待講演のみ記載)

- 1) Development of Ceria-Supported Transition Metal Catalysts for Synthetic Reactions, K. Wada, The 11th Youngnam-Kinki Joint

Symposium on Organometallic Chemistry, 平成24年1月31日、京都大学桂キャンパス(京都市)

- 2) Development of Ceria-Supported Ruthenium Catalysts Effective for Various Synthetic Reactions, K. Wada, International Meeting on Recent Progress of Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for Fine Chemicals Synthesis (Pre-symposium of C&FC2011), 平成23年12月2日、龍谷大学アバンティ響都ホール(京都市)
- 3) ケミカルズ合成を指向した酸化物担持触媒の開発, 和田健司, 第8回触媒相模セミナー, 平成23年11月17日、東ソー東京センター(綾瀬市)
- 4) グリーン分子変換プロセスを指向した酸化物担持ルテニウム触媒の開発, 和田健司, 平成23年度触媒学会ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー「ファインケミカルズの精密合成技術」, 平成23年5月28日、首都大学東京 秋葉原サテライトキャンパス(東京都)
- 5) ケミカルズ合成を指向した酸化物担持触媒の開発, 和田健司, 首都大学東京理学部特別講義, 平成23年5月27日、首都大学東京 南大沢キャンパス(八王子市)
- 6) Metal Oxide-supported Ruthenium Catalysts Effective for C-H and C-C Bond Cleavage Reactions, K. Wada, H. Miura, M. Nishiumi, S. Hosokawa, M. Inoue, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals (C&FC2009), 平成21年12月14日、高麗大学ソウルキャンパス(韓国・ソウル市)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: ルテニウム触媒の製造方法及びルテニウム触媒を用いたアルキル基又はアルケニル基置換化合物の製造方法
発明者: 和田健司; 三浦大樹; 長尾将弘; 細川三郎; 井上正志 権利者: 同上 種類: 特許
番号: 特願 2012-02102 出願年月日: 22年2月2日 国内外の別: 国内

〔その他〕

計7件の優秀研究賞等を受賞した。

6. 研究組織

(1)研究代表者

和田 健司 (WADA KENJI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10243049

(2)研究分担者

細川 三郎 (HOSOKAWA SABURO)

京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 90456806