

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05510

研究課題名(和文) 高活性不溶性触媒開発の普遍的方法論の探求

研究課題名(英文) Exploration of universal methodology for high activity and insoluble catalyst development

研究代表者

山田 陽一 (Yamada, Yoichi M. A.)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・副チームリーダー

研究者番号：50317723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：新しい高活性な不溶性超分子型の高分子-パラジウム触媒の開発を行うために、親水性の高い～親油性の高い鎖状ポリピリミジンの調製を検討した。主鎖高分子にペンチル基、メチル基、プロトンが導入された高分子ピリミジン調製した。この高分子と塩化パラジウム酸アンモニウムとの分子もつれを検討した結果、水にも有機溶媒にも不溶の超分子高分子ピリミジン-パラジウム触媒の創製に成功した。この触媒は、反応性の低い様々な塩化アリアルを基質したフェニルボロン酸との鈴木-宮浦反応に有効で、水中、触媒量 400 mol ppm Pd で効率的に反応を進行させ、対応するカップリング生成物を高い収率で与えた。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a novel highly active insoluble supramolecular polymer-palladium catalyst, preparation of highly hydrophilic-lipophilic chain polypyrimidine was investigated. A polymer pyrimidine having a pentyl group, a methyl group, and a proton introduced into the main chain polymer was prepared. As a result of examining the molecular convolution of this polymer and ammonium palladate, we succeeded in the creation of a supramolecular polymer pyrimidine-palladium catalyst which is insoluble in both water and organic solvent. This catalyst is effective for the Suzuki-Miyaura reaction with phenyl boronic acid based on a variety of aryl chlorides having low reactivity. The reaction proceeds efficiently in water with a catalytic amount of 400 mol ppm Pd.

研究分野：有機合成化学

キーワード：高分子金属触媒 高分子触媒 高活性 再利用性 クロスカップリング 鈴木-宮浦反応 パラジウム触媒

### 1. 研究開始当初の背景

有機合成化学における有機変換触媒開発は、環境調和の観点による「地球にやさしい化学」を志向する時代になり始め、その目的のために不溶性触媒の開発が現在精力的に行われてきている。申請者は、活性が高く、再利用可能な自己組織化高分子金属触媒開発の方法論「分子もつれ法」を考案し、数々の固相触媒の開発を行ってきた (Angew. Chem. 2011, J. Am. Chem. Soc. 2012, J. Am. Chem. Soc. 2012 など)。

反応触媒の開発だけでなく、反応空間を設計し、従来のフラスコケミストリーでは実現できない反応システムを開発した。マイクロフロー反応器は数～数十マイクロメートルオーダーで制御された空間のフロー型化学反応容器である。申請者は、配位子を持つリニア型高分子と Pd 塩との自己集合により、層流界面であるマイクロ空間中央に不溶性の金属架橋型高分子膜を世界に先駆けて導入し、本触媒膜を用いたクロスカップリングなどが数秒で定量的に進行するシステム開発を行ってきた (J. Am. Chem. Soc. 2006, Chem. Commun. 2009, Chem. Eur. J. 2010, ChemSusChem. 2012 など)。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、「安全かつ超高速有機変換反応を実現する再利用可能な反応システム創製」である。申請者は、地球にやさしい化学を目指し、再利用可能な不溶性高分子金属触媒の開発を進めてきた。本申請では、高分子・シリコンと多種の金属との超分子化により、高活性・高再利用性不溶性触媒の開発を目的するとともに、高活性・高再利用性触媒開発の一般的方法論確立を目指す。触媒開発を実用的な方向へ展開すべくフロー・マイクロフローリアクター化を目指し、触媒導入フローシステム開発を実施する。

### 3. 研究の方法

「自己組織化高分子金属錯体有機変換触媒システム創製」の一般性確立のため、普遍元素金属を含めた様々な金属を用いることが可能な一般性の高い、高活性・高再利用性不溶性金属触媒の開発を実施する。高分子と種々の金属からなる超分子金属錯体との自己組織化を行い、触媒システムを構築し、超高速反応システム、究極的には超高速反応プロセスを実現する。

高触媒回転数を有し、工業的応用も視野に入れた、不溶性触媒導入型フロー反応システムならびにマイクロフローシステムを構築し、ナノ空間反応場とマクロ・マイクロフロー反応場とが融合した触媒システムを開発する。

### 4. 研究成果

新しい高活性な不溶性超分子型の高分子-パラジウム触媒の開発を行うために、親水性

の高い～親油性の高い鎖状ポリピリミジンの調製を検討した。主鎖高分子にペンチル基、メチル基、プロトンが導入された高分子ピリミジンを調製した。この高分子と塩化パラジウム酸アンモニウムとの分子もつれを検討した結果、水にも有機溶媒にも不溶の超分子高分子ピリミジン-パラジウム触媒の創製に成功した。TEMにて観察の結果、平均粒径が 3 nm 程度のパラジウムナノ粒子が均一に高分子マトリックスに分散していた。

ペンチル基、メチル基、プロトンが導入された高分子ピリミジンとパラジウムから調製された超分子触媒を用いて 1 気圧水素雰囲気下、スチレンの水素化反応を、40、12 時間で行ったところ、水中ではペンチル基が導入された高分子ピリミジン-パラジウム触媒を用いたときに、収率 90%以上でフェニルエタンが得られた。対照的にメチルが導入された高分子ピリミジン-パラジウム触媒ではその収率は 60%程度、プロトンが導入されたものでは収率が 50%程度であった。

一方、シクロヘキサン中での水素化反応では、プロトンならびにメチル基が導入された高分子ピリミジン-パラジウム触媒により収率 90%以上でフェニルエタンが得られた。ペンチル基が導入された高分子ピリミジン-パラジウム触媒ではその収率は 40%程度であった。このように、高分子の親水性・親油性の導入により、水中反応、有機溶媒中反応での反応性制御に成功した。

またこの触媒は、反応性の低い様々な塩化アリールを基質したフェニルボロン酸との鈴木-宮浦反応に有効で、水中、触媒量 400 mol ppm Pd で効率的に反応を進行させ、対応するカップリング生成物を高い収率で与えた。基質をヨウ化トルエンとした場合、触媒量 400 mol ppb で機能し、対応するカップリング生成物を高い収率で与えた。

### 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 12 件)(すべて査読あり)

1. T. Sato, A. Ohno, S. M. Sarkar, Y. Uozumi,\* and Y. M. A. Yamada\*

A Convolutated Polymeric Imidazole Palladium Catalyst: Structural Elucidation and Investigation of Driving Force for Efficient Mizoroki-Heck Reaction

*ChemCatChem* **7**, 2141-2148 (2015) (DOI: 10.1002/cctc.20150024)

2. Y. M. A. Yamada,\* A. Ohno, T. Sato, and Y. Uozumi\*

Instantaneous Click Chemistry by a Copper-Containing Polymeric-Membrane-Installed Microflow Catalytic Reactor

*Chem. Eur. J.* **21**, 17269-17273 (2015) (DOI:

10.1002/chem.201503178). [Highlighted in *ChemistryViews* on November 1, 2015. ([http://www.chemistryviews.org/details/ezone/8488721/Quick\\_as\\_a\\_Click.html](http://www.chemistryviews.org/details/ezone/8488721/Quick_as_a_Click.html))

3. Y. -H. Kim, J. Han, B. Y. Jung, H. Baek, Y. M. A. Yamada, Y. Uozumi, and Y. -S. Lee\*  
Production of Valuable Esters from Oleic Acid with a Porous Polymeric Acid Catalyst without Water Removal  
*Synlett* **27**, 29-32 (2016) (DOI: 10.1055/s-0035-1560584).

4. H. Baek, M. Minakawa, Y. M. A. Yamada,\* J. Han and Y. Uozumi\*  
In-Water and Neat Batch and Continuous-Flow Direct Esterification and Transesterification by a Porous Polymeric Acid Catalyst  
*Sci. Rep.* **6**, 25925 (2016) (DOI: 10.1038/srep25925).

5. T. Osako, Y. M. A. Yamada and Y. Uozumi  
Application of Heterogeneous Polymer-Supported Catalysts to Continuous Flow Systems  
*J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **74**, 621-630 (2016) (10.5059/yukigoseikyokaisi.74.621)

6. F. K.-C. Leung, F. Ishiwari, T. Kajitani, Y. Shoji, T. Hikima, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, Y. M. A. Yamada, and T. Fukushima  
Supramolecular Scaffold for Tailoring the Two-Dimensional Assembly of Functional Molecular Units into Organic Thin Films  
*J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11727-11733 (2016). (DOI: 10.1021/jacs.6b05513)

7. Y. Uozumi,\* Y. Matsuura, T. Suzuka, T. Arakawa, and Y. M. A. Yamada  
Palladium-Catalyzed Asymmetric Suzuki-Miyaura Cross Coupling with Homochiral Phosphine Ligands Having Tetrahydro-1H-imidazo[1,5-a]indole Backbone  
*Synthesis*, **49**, 59-68 (2017) (DOI: 10.1055/s-0036-1589407) for Special Issue in honor of Professor Dr. Dieter Enders on 70th Birthday

8. Y. M. A. Yamada,\* H. Yoshida, A. Ohno, T. Sato, T. Mase, and Yasuhiro Uozumi\*  
Huisgen Cycloaddition with Acetylene Gas by Using an Amphiphilic Self-Assembled Polymeric Copper Catalyst  
*Heterocycles*, **95**, 715-721 (2017), for Special Issue in honor of Professor Dr. Masakatsu Shibasaki on 70th Birthday (DOI: 10.3987/COM-16-S(S)57)

9. F. K.-C. Leung, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Nishikawa, R. Takeda, Y. Nagata, M. Sugimoto,

Y. Uozumi, Y. M. A. Yamada,\* and T. Fukushima\*

Synthesis and Catalytic Applications of a Triptycene-Based Monophosphine Ligand for Palladium-Mediated Organic Transformations  
*ACS Omega*, **2**, 1930-1937 (2017) (DOI: 10.1021/acsomega.7b00200)

10. Yoichi M. A. Yamada\*  
Development of Batch and Flow Immobilized Catalytic Systems with High Catalytic Activity and Reusability  
*Chem. Pharm. Bull.* **65**, 805-821 (2017) (DOI: 10.1248/cpb.c17-00349) (日本薬学会学術振興賞記念総説)

11. T. S. Symeonidis, A. Athanasoulis, R. Ishii, Y. Uozumi, Y. M. A. Yamada,\* and I. N. Lykakis\*  
Photocatalytic Aerobic Oxidation of Alkenes into Epoxides or Chlorohydrins Promoted by a Polymer-Supported Decatungstate Catalyst  
*ChemPhotoChem*. **1**, 479-484 (2017) (DOI: 10.1002/ptc.201700079)

12. R. Hudson,\* H. R. Zhang, A. LoTempio, G. Benedetto, G. Hamasaka, Y. M. A. Yamada,\* J. L. Katz,\* and Y. Uozumi,\*  
Tunable poly(meta-phenylene oxides) for the design of an efficient, reusable, metalloribozyme-mimetic catalytic platform  
*Chem. Commun.* **54**, 2878-2881 (2018) (DOI: 10.1039/C8CC00774H)

〔学会発表〕(計 26 件)

【招待講演・国内】

1. 山田陽一, 「固定化触媒高活性化のための方法論開拓を目指して」大阪府立大学白鷺セミナー, 大阪府立大学(大阪), 2015 年 6 月 19 日

2. 山田陽一, 「シリコンナノワイヤーアレイ担持パラジウム触媒の開発」, 日本化学会年会企画講演会「天然資源としてのケイ素が鍵を握る機能性材料」, 同志社大学(大阪), 2016 年 3 月 25 日

3. 山田陽一, 「医薬品合成を志向した高活性・高再利用性バッチ・フロー型固定化触媒システムの開発」, 日本薬学会学術振興賞受賞講演, パシフィコ横浜(横浜), 2016 年 3 月 27 日

4. 山田陽一, 金沢大学薬学部機能性分子合成学セミナー「医薬品合成を志向した高活性・高再利用性バッチ・フロー型固定化触媒システムの開発」, 金沢大学(金沢市), 2016 年 5 月 13 日

5. 山田陽一, 第 32 回若手化学者のための

化学道場(松山 2016)「高活性な固定化触媒システムの開発」,にぎたつ会館(松山市), 2016年8月25日

6. 山田陽一,「高活性・再利用性バッチ・フロー型固定化触媒システムの開発」,富士フローケミストリーフォーラム 2017 Spring, 静岡県産業経済会館, 2017年4月10日

【招待講演・国際】

1. Yoichi M. A. Yamada, "Supported Catalysts in Batch & Flow", ACP Lectureship Award in Taiwan (国立中興大学), 国立中興大学(台中, 台湾), 2015年9月30日

2. Yoichi M. A. Yamada, "A Silicon Nanowire Array-Stabilized Palladium Nanoparticle Catalyst", Asian International Symposium - Organic Green Chemistry in 95th Japan Chemical Society Annual Meeting, 日本大学(船橋市), 2015年3月27日

3. Yoichi M. A. Yamada, "Supported Catalysts in Batch & Flow", ACP Lectureship Award in Taiwan (国立清華大学), 国立清華大学(新竹, 台湾), 2015年10月7日

4. Yoichi M. A. Yamada, "Supported Catalysts in Batch & Flow", ACP Lectureship Award in Taiwan (中央研究所), 中央研究所(台北, 台湾), 2015年10月8日

5. Yoichi M. A. Yamada, Chemistry Seminar at Justus-Liebig-Universität Giessen, "Supported Catalysts in Batch & Flow", ギーゼン大学(ギーゼン, ドイツ), 2016年9月9日

6. Yoichi M. A. Yamada, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ISPAC) 2016, "Highly Active and Reusable Supported Catalytic Systems: Batch & Flow", Convention Centre Kuching, Kuching, Malaysia, 2016年8月17日

7. Yoichi M. A. Yamada, C&FC 2016 (International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016), "Silicon Nanostructure-Stabilized Palladium Nanoparticle Catalysts for Organic Transformations", Howard Civil Service International House, Taipei, Taiwan, 2016年11月12日

【一般口頭発表・国内】

1. 山田陽一, 湯山喜也, 佐藤太久真, 藤川茂紀, 魚住泰広, シリコンナノ構造体担持パラジウムナノ粒子触媒の開発と有機変換反応への応用, 第118回触媒討論会, 岩手大学, 2016年9月23日

2. 山田陽一, Heeyoel BAEK, 皆川真規,

Jin Wook HAN, 魚住泰広, ポーラス高分子酸触媒による直接的エステル化・トランスエステル化反応 ~バッチ反応からフロー合成まで~, 反応と合成の進歩シンポジウム, 静岡市清水文化会館マリナート, 2016年11月8日

3. 佐藤太久真, 中尾愛子, 魚住泰広, 山田陽一, シリコンナノ構造安定化パラジウムナノ粒子: 水素を用いた還元的アミノ化およびフロー合成への応用, 日本化学会第97回春季年会(2017), 2017年3月17日, 日吉(慶応大学)

4. 大野 綾・吉田 兆志・佐藤 太久真・間瀬 俊明・魚住 泰広・山田 陽一 自己組織化高分子イミダゾール銅触媒によるアセチレンガスを使用したヒュスゲン環化付加, 第98回日本化学会年会, 日本大学(船橋市), 2018年3月22日

5. BAEK, Heeyoel; YAMADA, Yoichi M. A.; UOZUMI, Yasuhiro  
Production of Bio Hydrofined Diesel by Hydrogenative Decarboxylation of Carboxylic Acids with Silicon Nanowire Array-Supported Rhodium Nanoparticles, 第98回日本化学会年会, 日本大学(船橋市), 2018年3月22日

【一般口頭発表・国際】

1. Yoichi M. A. Yamada, Yoshinari Yuyama, Takuma Sato, Shigenori Fujikawa and Yasuhiro Uozumi, Development of a silicon nanowire array-stabilized, PACIFICHEM2015, ヒルトンワイキキ(米国ハワイ州ホノルル), 2015年12月15日

2. Y. M. A. Yamada, H. Yoshida, A. Ohno, T. Sato, S. M. Sarkar, T. Mase, Y. Uozumi  
Self-Assembled Polymeric Copper Catalyst - Promoted Huisgen Cycloaddition, IRCCS-JST CREST Joint Symposium "Chemical sciences facing difficult challenges", Fukuoka, 2018年1月25日

【ポスター・国内】

1. Takuma Sato, Aya Ohno, Shaheen M. Sarkar, Yasuhiro Uozumi, Yoichi M. A. Yamada, A Polymeric Imidazole Palladium Catalyst: Mizoroki-Heck Reaction and Structure Elucidation, 有機金属化学討論会, 関西大学(吹田市), 2015年9月7日

【ポスター・国際】

1. Yoichi M. A. Yamada, Development of a silicon nanowire array-supported palladium nanoparticle catalyst for organic reactions, OMCOS18, シッチェス(スペイン), 2015年6月29日

2. T. Sato, Y. Uozumi, and Y. M. A. Yamada ,  
Silicon Nanostructure-Stabilized Palladium  
Nanoparticles: Reductive Amination Using H<sub>2</sub>  
and Its Application to Flow Synthesis, The 10th  
International Symposium on Integrated Synthesis,  
Awajishima, 2016 年 11 月 18 日

3. Yoichi M. A. Yamada, Takuma Sato, Aiko  
Nakao, Yasuhiro Uozumi, Silicon  
Nanostructure-Stabilized Palladium  
Nanoparticles (SiNS-Pd): Reductive Alkylation  
of Amines with Hydrogen and Its Application to  
Flow Synthesis, 19th INTERNATIONAL  
SYMPOSIA ON ORGANOMETALLIC  
CHEMISTRY DIRECTED TOWARDS  
ORGANIC SYNTHESIS (OMCOS19), 濟  
州島 (韓国), 2017 年 6 月 29 日

4. Heeyoel Baek, Yoichi M. A. Yamada, Yasuhiro  
Uozumi, Development of Highly Reusable  
Silicon Nanowire Array-Stabilized Metal  
Nanoparticle Catalysts for Hydrogenation, 19th  
INTERNATIONAL SYMPOSIA ON  
ORGANOMETALLIC CHEMISTRY  
DIRECTED TOWARDS ORGANIC  
SYNTHESIS (OMCOS19), 濟州島(韓国),  
2017 年 6 月 27 日

5. Aya Ohno, Yoichi M. A. Yamada, Takuma Sato,  
Yasuhiro Uozumi, Development of Highly  
Reusable Silicon Nanowire Array-Stabilized  
Metal Nanoparticle Catalysts for Hydrogenation,  
19th INTERNATIONAL SYMPOSIA ON  
ORGANOMETALLIC CHEMISTRY  
DIRECTED TOWARDS ORGANIC  
SYNTHESIS (OMCOS19), 濟州島(韓国),  
2017 年 6 月 29 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

特願 2017-111492、山田陽一、ベクヒヨル、  
魚住泰広「脂肪族炭化水素及び一酸化炭素  
の製造方法」、理研、平成 29 年 6 月 6 日

App # 62556875, Reuben H. Hudson, Jeffrey L.  
Katz, Yasuhiro Uozumi, Yoichi Yamada,  
POLYARYLENE OXIDE CATALYSTS,  
Colby College (USA) and RIKEN, 平成 29 年  
9 月 11 日

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.riken.jp/research/labs/csrs/green\\_nanocatal/](http://www.riken.jp/research/labs/csrs/green_nanocatal/)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 陽一 (YAMADA, Yoichi M. A.)  
国立研究開発法人理化学研究所・環境資源  
科学研究センター・副チームリーダー  
研究者番号：50317723