

平成 21 年 4 月 14 日現在

研究種目：特定領域研究
研究期間：2006～2009
課題番号：18065019
研究課題名（和文） 理想化学変換プロセスを実現する新しい水中機能性固体触媒の開発
研究課題名（英文） Development of Heterogeneous Aquacatalysts toward Ideal Chemical Processes
研究代表者
魚住 泰広 (UOZUMI YASUHIRO)
分子科学研究所・生命・錯体分子科学研究領域・教授
研究者番号：90201954

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：マイクロリアクタ・水中機能性触媒・固定化触媒・遷移金属・ナノ触媒

1. 研究計画の概要

申請者は「反応場と触媒種の協調による新機能発現」を眼目とし、なかでも水中で機能する固定化触媒（不均一触媒）を創製し安全かつ高度な環境調和性を担保した精密化学工程（理想化学プロセス）を実現することを目的とし、以下の項目に関する研究計画を立案した。

(1) 両親媒性有機-無機ハイブリッド反応場への遷移金属錯体触媒種の導入とそれによる新機能性固定化触媒の創製

(2) 有機高分子マトリクス内でのナノ遷移金属粒子の発生～固定化を経る高機能触媒の創製

(3) これら新機能性固定化触媒のマイクロリアクタへの適用展開

2. 研究の進捗状況

(1) 両親媒性高分子反応場、あるいは両親媒性有機-無機ハイブリッド反応場への遷移金属錯体触媒種の導入について以下の成果を上げつつある。

① 嵩高く塩基性の高いアルキルホスフィン配位子の導入固定化、同配位子のパラジウム

錯体の合成を完了し、通常不活性な芳香族クロリドを含む種々のハライド基質へのカップリング反応を水中で実施した。特に芳香族アミノ化反応に成果を上げつつある。

② 同様にルテニウム錯体の固定化をおこない、水中でのルテニウム触媒反応を実施した。

③ カルボン酸残基を有するビピリジルパラジウム錯体に 2 価銅塩を反応させて銅架橋による自己固定化錯体を調製し、水中触媒反応に利用した。

④ 光学活性配位子を設計、合成、固定化し水中不均一での触媒的不斉クロスカップリングを達成した。

(2) 両親媒性高分子内でパラジウム、白金の錯体を形成後、還元的に分解することで高分子マトリクス内でのナノ遷移金属粒子の発生～固定化を達成した。これらナノ触媒はアルコール類の酸素酸化やアルコールによるケトン α 位のアルキル化を水中で触媒することを見いだした。

(3) マイクロリアクタ流路内での「分子もつれ (molecular convolution)」による触媒膜の ship-in-a-bottle 合成に成功し、秒速で完遂

する炭素-炭素結合形成触媒反応を実現する連続（フロー）系マイクロ反応デバイスを構築した。

3. 現在までの達成度

項目(1)：①当初の計画以上に進展している。

[理由] 上記(1)に述べたように、多くの学術成果が上がっており、中でも水中機能性不斉触媒は国際的に見ても先導的な成果である

(Angew. Chem. Int. Ed. 2009 にて Hot Paper に選出；Chemical and Engineering News, March 23, 2009（アメリカ化学会刊行）にて報道）。またアミノ化反応については化学系企業からの実用化展開研究へと発展しており、これら水中触媒の実践性は顕著である。

項目(2)：①当初の計画以上に進展している。

[理由] 多くの学術成果が上がっており、中でも固定化白金触媒による水中でのアルコール酸素酸化 (Angew. Chem. Int. Ed. 2007) は国際的に見ても先導的な成果である。その実用化検討は、すでに NEDO-GSC プロジェクト課題として採択され民間化学企業との協力の下で研究展開していることから、産業化学プロセスの視点からも評価は高い。

項目(3)：②おおむね順調に進展している。

[理由] 本項目の成果は国際的に見ても先導的基礎研究である (J. Am. Chem. Soc. 2006)。その先進性ゆえに理化学研究所フロンティア研究に選ばれ、理研（和光）にて新規ラボ（理研・魚住チーム）の立ち上げに至っている。新規ラボ立ち上げのため、半年以上研究が滞った時期があり、それゆえ最高評価は避けたものの、基礎的学術価値は高く極めて順調に展開している。

4. 今後の研究の推進方策

(1)項目(1)で見いだした水中機能性高機能触媒の適用範囲を拡張する。具体的には不斉 Sonogashira 反応や電子デバイスに利用可能

なアリールアミン類の超高純度合成を推進する。

(2)項目(2)で見いだした水中酸素酸化活性に立脚し、工業的にも重要なアニオン性界面活性剤の超高純度合成を実施する。

(3)項目(3)で見いだした新手法の適用範囲を拡張し、不斉触媒膜の創製やナノ粒子触媒を含む触媒膜のマイクロ流路内創製に挑戦する。

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 23 件)

①UOZUMI, Y.; TAKENAKA, H.; SUZUKA, T. "Allylic Substitution of meso-1, 4-Diacetoxycycloalkenes in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Synlett*, 10, 1557-1561, (2008), 査読有

②YAMADA, Y. M. A.; ARAKAWA, T.; HOCKE, H.; UOZUMI, Y. "A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 704-706, (2007), 査読有

③UOZUMI, Y.; YAMADA, Y. M. A.; BEPPU, T.; FUKUYAMA, N.; UENO, M.; KITAMORI, T. "Instantaneous Carbon-Carbon Bond Formation Using a Microchannel Reactor with a Catalytic Membrane," *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15994-15995, (2006), 査読有

[学会発表] (計 21 件)

①UOZUMI, Y. "Development of Micro-Flow Reaction Devices Bearing Polymeric Catalyst Membranes," *Microwave and Flow Chemistry Conference*, 2009.1.30, Antigua

[図書] (計 6 件)

①WANG, Z.; DING, K.; UOZUMI, Y. Wiley-VCH, Weinheim, *Handbook of Asymmetric Heterogeneous Catalysis, An Overview of Heterogeneous Asymmetric Catalysis*, (2008), 1-24

[その他]

ホームページ

<http://groups.ims.ac.jp/organization/uozumi>