

平成 22 年 5 月 17 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

研究成果の概要（和文）：両親媒性高分子マトリクス内に様々な高機能性遷移金属錯体触媒および遷移金属ナノ粒子触媒を固定化することで、水中での精密な有機分子変換工程を実現した。また両親媒性錯体高分子をマイクロ流路内での「ボトルシップ」型調製によって膜状に発生させ、その触媒膜内包のマイクロ流路を利用して秒速の炭素—炭素結合形成を実現した。

研究成果の概要（英文）：A variety of organic molecular transformations was achieved in water by use of transition metal complex and nanoparticles immobilized in the matrix of an amphiphilic polymer resin. An amphiphilic catalytic polymer membrane was generated inside a microchannel in a “ship-in-a bottle” manner, with which second-order instantaneous carbon-carbon bond forming processes were achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,200,000	0	8,200,000
2007年度	8,200,000	0	8,200,000
2008年度	8,200,000	0	8,200,000
2009年度	8,200,000	0	8,200,000
年度			
総計	32,800,000	0	32,800,000

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. 研究開始当初の背景

本研究の開始にあたり、申請者は既に両親媒性高分子マトリクス内への幾つかの遷移金

属錯体触媒の導入固定化を達成し、またそれから固定化錯体触媒が両親媒性マトリクスの特性に立脚し、水中での有機変換反応を効率

よく触媒することを見いだしていた。近年の環境調和型化学合成への社会的要請の高まりを考慮し、高い e-factor を示す医薬や電子材料などを標的とする精密有機合成への展開を展望した研究展開が求められた。また、高速でのフロー系有機変換の実現も高機能固定化触媒の開発と密接に関連しており、本研究課題での開発標的項目とした。

2. 研究の目的

「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する。

3. 研究の方法

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アクタへの適用展開

4. 研究成果

(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。

(4) これらの成果の国際的位置づけ等に関して以下概説する。

4(1) : 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。

4(2) : 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。

4(3) : 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。基礎的学術価値は高く極めて順調に展開している。

(5) これら研究項目の今後の展望については以下の通りである。

4(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。

4(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へと展開する。

4(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. 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 31 件)

- ① Clean Synthesis of Triarylaminines: Buchwald-Hartwig Reaction in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes. Hirai, Y.; Uozumi, Y., *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1103-1105. 査読有.
- ② Catalytic Membrane-Installed Microchannel Reactors for One-second Allylic Arylation. Yamada, Y. M. A.; Watanabe, T.; Torii, K.; Uozumi, Y., *Chem. Commun.* **2009**, 5594-5596. 査読有.
- ③ An Amphiphilic Resin-Dispersion of

Nanoparticles of Platinum (ARP-Pt): A Highly Active and Recyclable Catalyst for the Aerobic Oxidation of a Variety of Alcohols in Water. Yamada, Y. M. A.; Arakawa, T.; Hocke, H.; Uozumi, Y., *Chem. Asian J.* **2009** 4, 1092-1098. 査読有.

- ④ Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling in Water with a Chiral Palladium Catalyst Supported on an Amphiphilic Resin. Uozumi, Y.; Matsuura, Y.; Arakawa, T.; Yamada, Y. M. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2708-2710. 査読有.
- ⑤ Highly Efficient Heterogeneous Aqueous Kharasch Reaction with an Amphiphilic Resin Supported Ruthenium Catalyst. Oe, Y.; Uozumi, Y., *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1771-1775. 査読有.
- ⑥ Indexation of the Coordination Ability of Ligands. Minakawa, M.; Takenaka, K.; Uozumi, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1629-1631. 査読有.
- ⑦ Tightly Convuluted Polymeric Phosphotungstate Catalyst: Oxidative Cyclization of Alkenols. Yamada, Y. M. A.; Guo, H.; Uozumi, Y., *Org. Lett.* **2007**, 9, 1501-1504. 査読有.
- ⑧ A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water. Yamada, Y. M. A.; Arakawa, T.; Hocke, H.; Uozumi, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 704-706. 査読有.
- ⑨ Instantaneous Carbon-Carbon Bond Formation Using a Microchannel Reactor with a Catalytic Membrane. Uozumi, Y.; Yamada, Y. M. A.; Beppu, T.; Fukuyama, N.; Ueno, M.; Kitamori, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15994-15995. 査読有.
- ⑩ Allylic C1-Substitution in Water with

Nitromethane Using Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes. Uozumi, Y.; Suzuka, T., *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8644-8646. 査読有.

- ⑪ A Novel 3D Coordination Palladium-Network Complex: A Recyclable Catalyst for Suzuki-Miyaura Reaction. Yamada, Y. M. A.; Maeda, Y.; Uozumi, Y., *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4259-4262. 査読有.
- ⑫ A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols. Yamada, Y. M. A.; Uozumi, Y., *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1375-1378. 査読有.
- ⑬ Asymmetric Allylic Etherification of Cycloalkenyl Esters with Phenols in Water Using a Resin-Supported Chiral Palladium Complex. Uozumi, Y.; Kimura, M., *Tetrahedron Asymmetry* **2006**, *17*, 161-166. 査読有.

[学会発表] (計 43 件)

- ① Uozumi, Y. Catalyst Immobilization via Molecular Convolution, IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymer Shanghai, China, October 25, 2009.
- ② Uozumi, Y. Cross-Coupling Catalyses with PS-PEG Resin-Supported Palladium Complexes, The 2nd International Symposium on Combinatorial Sciences in Biology, Chemistry, Catalysts and Materials, Beijing, China, September 21, 2009.
- ③ Uozumi, Y. Catalyst Immobilization via Molecular Convolution, 4th International

workshop on Chemistry, Chemical Technology and Biotechnology for a Sustainable Future, Delft, Netherlands, September 14, 2009.

- ④ Uozumi, Y. Catalytic Membrane-Installed Microchannel Reactors for Instantaneous Cross-Coupling Reactions, 13th International IUPAC Conference on Polymers and Organic Chemistry, Montreal, Canada, July 7, 2009.
- ⑤ Uozumi, Y. Development of Micro-Flow Reaction Devices Bearing Polymeric Catalyst Membranes, Microwave and Flow Chemistry Conference 2009, Jolly Beach, Antigua, January 30, 2009.
- ⑥ Uozumi, Y. Catalyst immobilization via molecular convolution, MPG RIKEN Conference on Interdisciplinary Cooperation, Munich, Germany, January 21, 2009.
- ⑦ Uozumi, Y. Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin Supported Transition Metal Complexes and Nanoparticles, 2nd International Symposium on Green Processing in the Pharmaceutical & Fine Chemical Industries, New Haven, U S A, May 28, 2008.

[図書] (計 6 件)

- ① WANG, 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>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

魚住 泰広 (UOZUMI YASUHIRO)

分子科学研究所・生命・錯体分子科学領
域・教授

研究者番号：90201954