

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550126

研究課題名(和文)高活性な自己組織化固相触媒の創製

研究課題名(英文)Development of Highly Active Self-Assembled Solid Catalysts

研究代表者

山田 陽一(Yamada, Yoichi M. A.)

独立行政法人理化学研究所・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) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：種々の活性の高い固定化触媒の開発に成功した。Co-Pd合金型ナノ粒子触媒の開発を行った。この触媒は酸素を再酸化剤としたアルコールの酸化反応に適用された。また、Ni-Ru-Pt-Auの4種からなる複合金属合金ナノ粒子触媒の開発に成功した。この触媒は官能基を有するアルケンの水素化反応に有効で対応するアルカンを高い収率で与えた。

さらに高分子イミダゾールとパラジウムから調製される不溶性超分子触媒は溝呂木-ヘック反応に有効だった。この触媒構造をXAFSを始めとした分析で明らかにした。

さらにマイクロリアクターに高分子酸触媒膜を導入した。このリアクターによるアセタール化反応が効率的に進行した。

研究成果の概要(英文)：A variety of highly active supported catalyst was developed. A Co-Pd alloy nanoparticle catalyst was developed and applied to the aerobic oxidation of alcohols. A Ni-Ru-Pt-Au alloy nanoparticle catalysts were prepared and applied to the hydrogenation of alkenes bearing a functional group.

A self-assembled catalyst of a polymeric imidazole and Pd was applied to the Mizoroki-Heck reaction. The local structure of the catalyst was revealed with XAFS and some analyses.

A catalytic acid membrane-installed microflow reactor was prepared and applied to the acetal formation.

研究分野：触媒化学

キーワード：ナノ粒子触媒 合金触媒 カップリング反応 水素化反応 空気酸化反応 アセタール化反応 マイクロリアクター 触媒膜

## 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、環境調和を志向し、その目的のために高分子金属触媒の開発が現在精力的に行われてきた。我々は、高活性で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に成功してきた (*Angew. Chem.* **2011**, *Org. Lett.* **2011**, *Org. Lett.* **2010** など)。

また、反応触媒の開発だけでなく、反応空間そのものをデザインし、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も数多く開発されてきた。例えば、マイクロフロー反応器、マイクロリアクターという、数～数十マイクロメートルオーダーで制御された空間をフロー型化学反応容器としてものであり、通常のフラスコスケールで反応を行う他の装置と比べ、エネルギー効率、反応速度、収率、安全性、スケールアップ、装置の設置箇所や対応できる反応、条件の制御能に優れている。例えば、我々は、ホスフィン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が数秒で定量的に進行するシステム開発に成功した (*J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *Chem. Commun.* **2009**, *Chem. Eur. J.* **2010**, *ChemSusChem*. invited)。

一方、生体では、ナノスケールでの空間を巧みに利用して触媒反応を行う。マイクロリアクターのさらなる微細化によって、反応空間のナノスケールへのダウンサイジングが試みられている。ナノスケールの構造内では、マクロ空間では見られない状態、超狭量空間のため空間内を短時間で拡散可能である、分子の高濃縮といった効果が期待されるため、ナノ空間内での特異的な機能の発現が期待されている。いままでにメソポーラスシリカなど直径数ナノメートルの多孔質のナノ空間を用いた反応開発が検討され、その反応性が示されてきたものの、ppm-ppb オーダーの触媒量で有機変換反応を効率的に促進させるものはなく、フロー系への適用も難しいのが現状であった。

## 2. 研究の目的

有機合成化学反応の目標のひとつは、「安全かつ超高速・選択的有機変換反応を実現する反応システムの創製」である。これを実現するため、これまで有機合成化学反応の「フラスコケミストリー」というバルク系合成から脱却し、ナノレベルで制御された空間を利用しつつ、さらに連続反応プロセスをも実現するフローシステムを組み込み可能な新しい精密合成システムを実現する。

ナノ空間が連続的に連結した反応空間の構築と、高分子と金属からボトムアップ的に形成される超分子金属錯体触媒との融合、す

なわち、「ナノ構造・マイクロ構造と超分子化合物との高度ハイブリッド化」を開発し、新しい有機変換反応システムを目指した。

## 3. 研究の方法

(1) 「自己組織化高分子金属錯体/シリコンナノ構造体ハイブリッド化有機変換触媒システム創製」の新規計画により、シリコン基板からのナノ構造体の合成、超分子金属錯体とのハイブリッド化を行い、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の開発を行った。

(2) 「複合型触媒とマイクロ構造との融合を基盤としたナノ流路反応デバイスシステム創製」を目指し、様々な金属錯体の触媒膜を集積した1の反応デバイスを基盤にし、ナノ流路型超高速フロー反応システムの創製を行った。

## 4. 研究成果

### (1)

平坦なシリコン基板に対し、銀化合物の存在下に過酸化水素とフッ化水素酸の混合物を作用させると、厚さ数マイクロメートルから数百ナノメートル程度のそれぞれ異なるシリコンナノ構造体が基板表面に形成された。これらをフッ化水素酸に浸漬することにより最表面を水素化終端し、引き続き Pd(II) 塩の水溶液に浸漬すると、シリコンナノ構造体の表面に固定化されたパラジウムナノ粒子が生成することを見出した。このようにして調製したシリコンナノ構造体パラジウムナノ粒子複合体を、ヨードベンゼンとアクリル酸ブチルとの Mizoroki-Heck 反応の不均一系触媒として用いると、2,000,000 の触媒回転数 (TON) で反応が進行し、対応するケイ皮酸ブチルエステルを 95% 収率で与えた。この触媒は様々な基質に適用可能であり、対応するカップリング生成物を高い収率で与えることも見出し

た。さらに本シリコン基板触媒は回収再利用が可能だった。反応終了後本触媒を回収し、同様の Mizoroki-Heck 反応に適用したところ対応するカップリング生成物を高い収率で与えることが分かった。また反応混合物を、ICP-AES にてパラジウムの含有量を確認したところ検出限界以下であった。このことから、触媒からのパラジウム種のリーチングはほとんどないことが明らかとなった (*Angew. Chem.* **2014**)。

また、高活性を有する高分子金属触媒の開発にも成功した。Click Chemistry は、医薬品探索、生理活性物質リード化合物探索、機能性マテリアル開発のための強力かつ有効な合成手法である。我々は、独自に設計した含窒素系高分子である両親媒性ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド-*N*-ビニルイミダゾー

ル)配位子と銅塩との分子もつれ法により不溶性高分子銅触媒を調製した。この触媒は最少 4.5- mol ppm Cu で有機アジド化合物とアルキン類とのを温和な条件で効率的に促進させ、対応する生成物を定量的に与えることを見出した。このときの触媒回転数は 20 万を超える極めて高活性なものであった。本成果は、J. Am. Chem. Soc. に掲載された。

アルコールをアルキル化剤とする有機変換反応は、有毒かつ有害なハロゲン化アルキルをアルキル化剤として使用する必要がない代替反応であり、有機合成化学的ならびに環境調和の観点からその開発は重要である。今年度、アニオン性ポリポレート高分子とカチオン性イリジウム塩とのイオン性分子もつれにより高分子固定化イリジウム触媒を調製し、本触媒によるアルコールをアルキル化剤としてアミンの *N*-アルキル化反応が水中にて効率的に進行することを総合論文としてまとめ上げ、Synthesis 誌に招待論文として掲載された。

鉄はユビキタス元素であり、安価かつ入手容易な金属種であるため、この元素を活用した触媒開発は重要である。我々はポリスチレン-ポリエチレングリコール樹脂に鉄ナノ粒子を導入することにより、水中で有機変換反応が温和な条件で進行することを見出した。すなわち、ポリスチレン-ポリエチレングリコール樹脂担持型鉄ナノ粒子触媒の開発に成功した。この触媒を用いることでフロー型水素化反応が滞留時間 1 分程度で進行し、対応するアルカンを高い収率で与えることを見出した。その結果 Green Chem. に掲載されるとともに、貴金属触媒からの脱却に成功したことが新聞報道された。

バイオディーゼル合成をも効率的に行える、活性が高い固定化有機触媒酸の開発を検討した。その結果、フェノール樹脂型有機強酸触媒の開発に成功し、脱水不要の条件下、カルボン酸とアルコールとの直接的エステル化反応に適用可能であることを見出した。この反応は 50-80 の温和な条件で進行した。さらにこの触媒をフロー反応に適用し、バイオディーゼルの連続合成に成功した。本結果は、国際有力有機化学誌である Org. Lett. に掲載された。

(2)

上記の通り、我々はフラスコにおける反応において、高活性で再利用可能な高分子銅触媒の開発に成功した。もし本触媒を、高分子触媒膜としてマイクロリアクター内層流界面に調製することができれば、クリック化学に極めて有効な瞬間的反応システムが構築できると考えた。この作業仮説を明確にすべく、高分子と銅塩との分子もつれ形成により高分子銅錯体膜担持型マイクロデバイスを調製した後、引き続き、還元することにより、高分子-銅触媒膜がマイクロリアクター内層流界面に導入されたマイクロデバイスの調

製に世界で成功した。この反応デバイスを用いて、有機アジド化合物とアルキン類との Huisgen 環化反応に附したところ、最短滞留時間 8 秒にて対応するトリアゾール体が定量的に得られた。さらに触媒構造を解明すべく、Spring-8 にて XANES、EXAFS の測定を行い、現在構造解明に向けて検討を行っている状況である。

触媒膜導入型マイクロフローデバイスは、パラジウム膜のみならず有機触媒膜の導入も可能である。すなわち、カチオン性高分子とアニオン性高分子とのイオン性分子もつれにより、マイクロリアクター層流界面に高分子有機触媒膜を構築している。この触媒膜導入型反応デバイスを用いる事により、滞留時間最短 8 秒にてアセタール化反応が効率的に進行することを見出した。本反応システムでは副生成物である水を除去する必要なく、高収率でアセタールを与えることが判った。本成果は ACS Adv に掲載された。

#### 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 9 件)(すべて査読有)

1. T. Sato, A. Ohno, S. M. Sarkar, Y.

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

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

*ChemCatChem* accepted (2015)

(DOI: 10.1002/cctc.201500249R1)

2. M. Minakawa, Y. M. A. Yamada, and Y.

Uozumi\*

Driving an Equilibrium Acetalization to Completion in the Presence of Water

*RSC Advances* **4**, 36864-36867 (2014)

(DOI: 10.1039/c4ra07116f)

3. Y. Ito, H. Ohta, Y. M. A. Yamada, T. Enoki, and Y. Uozumi\*

Transfer Hydrogenation of Alkenes with a

Ni/Ru/Pt/Au Heteroquatermetallic

Nanoparticle Catalyst: Sequential Cooperation of Multiple Nano-Metal Species

*Chem. Commun.* **50**, 12123-12126 (2014)  
(DOI: 10.1039/C4CC04559A)

4. Y. Ito, H. Ohta, Y. M. A. Yamada,\* T. Enoki, and Y. Uozumi\*  
Bimetallic Co-Pd Alloy Nanoparticles as Magnetically Recoverable Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols in Water  
*Tetrahedron* **70**, 6146-6149 (2014) (Prof. Yoshinori Yamamoto Special Issue)  
(doi:10.1016/j.tet.2014.03.108)

5. Y. M. A. Yamada,\* Y. Yuyama, T. Sato, S. Fujikawa, Y. Uozumi  
A Palladium - Nanoparticle and Silicon - Nanowire - Array Hybrid: A Platform for Catalytic Heterogeneous Reactions  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 127-131 (2014)  
(DOI: 10.1002/anie.201308541)

6. M. Minakawa, H. Baek, Y. M. A. Yamada,\* J. Han and Y. Uozumi\*  
Direct Dehydrative Esterification of Alcohols and Carboxylic Acids with a Macroporous Polymeric Acid Catalyst  
*Org. Lett.* **15**, 5798-5801 (2013)  
(DOI: 10.1021/ol4028495)

7. R. Hudson, G. Hamasaka, T. Osako, Y. M. A. Yamada, C.-J. Li, Y. Uozumi\* and A. Moores\*  
Highly Efficient Iron(0) Nanoparticle-Catalyzed Hydrogenation in Water in Flow  
*Green Chem.*, **15**, 2141-2148 (2013)  
(DOI: 10.1039/C3GC40789F)

8. Y. M. A. Yamada,\* H. Ohta, Y. Yuyama, and Y. Uozumi,\*  
A Polymeric Bimetallic Catalyst-Promoted

Dehydrative Alkylation of Ammonia and Amines with Alcohols in water  
*Synthesis* **45**, 2093-2100 (2013) (invited) (Prof. Eric. M. Carreira Special Issue)  
(DOI: 10.1055/s-0033-1338797)

9. Y. M. A. Yamada,\* S. M. Sarkar, and Y. Uozumi\*  
Amphiphilic Self-Assembled Polymeric Copper Catalyst at Part per Million Levels: Click Chemistry  
*J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9285-9290 (2012)  
(DOI: 10.1021/ja3036543)

〔学会発表〕(計 31 件)

〔図書〕(計 1 件)

山田陽一, 魚住泰広 「『フロー・マイクロ合成 基礎から実際の合成・製造まで』第16章 担持触媒反応」, 吉田潤一編, 化学同人, pp191-202, 2014/7/15

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称:  
発明者: Audrey Moores, Chao-Jun Li, Reuben Hudson, Yasuhiro Uozumi, Takao Osako, Yoichi Yamada  
権利者: McGill University  
種類:  
番号: App # 61740628  
出願年月日: 平成24年12月21日  
国内外の別: 国外

○取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
山田 陽一 (YAMADA, Yoichi M. A.)

独立行政法人理化学研究所・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