

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

魚住 泰広

(自然科学研究機構 分子科学研究所 ナノ触媒・錯体触媒研究部門 教授)

「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」

1. 研究実施の概要

「水中での有機化学プロセス」は環境調和・リスクフリーを目指した次世代プロセスとなりえる。(例えば生命体が有機分子を作り出す際の酵素反応では反応促進の鍵を握っている)有機分子の「疎水性相互作用」を積極的に反応駆動力として利用する水中有機変換触媒の創製は、基礎化学的にもチャレンジングで社会的要請にも合致する。一方、申請者が世界にさきがけ展開しつつある、高分子ゲル担体の特性を新たに付与した高機能固定化触媒創製に立脚し、本研究では、自在かつ精密な有機分子変換プロセスの水中での固定化触媒による実施を一挙に実現する新しいナノ触媒システムの構築に挑戦する。平成14年度は機器導入および設置を行った。本年度(平成15年度)は両親媒性高分子マトリクス分散型ナノ遷移金属創製、また、疎水性ナノ反応場で機能する両親媒性固相担持遷移金属錯体触媒の創製の2つの課題について研究を進めた。

2. 研究実施内容

[概要]

本研究は水中で遷移金属触媒による精密分子変換を実現することで環境調和・リスクフリーの化学プロセスを構築するための基礎化学研究を大眼目とし [1] 両親媒性高分子マトリクス分散型ナノ遷移金属粒子触媒の創成; [2] 疎水性ナノ反応場で機能する両親媒性固相担持遷移金属錯体触媒の創成, の2つの課題に取り組む。前年度において、研究推進上必須な大型設備(電子顕微鏡, 質量分析計)を導入した。平成15年度は研究課題の具体的な遂行・推進を開始した。すなわち(1-a)水中触媒能を有する両親媒性固相分散型ナノ遷移金属パーティクルの自在調製; (1-b)両親媒性固相分散型ナノPdパーティクルを利用した水中触媒反応; (2-a)両親媒性固相担持高機能遷移金属錯体触媒の設計と調製; (2-b)両親媒性固相担持遷移金属錯体触媒による水中での有機変換プロセスの開発に取り組んだ。以下に項目ごとの研究の進め方を具体的に示す。

[1] 両親媒性高分子マトリクス分散型ナノ遷移金属粒子触媒の創成

(1-a) 水中触媒能を有する両親媒性固相分散型ナノ遷移金属パーティクルの自在調製
我々は既に本研究の予備的検討過程でPS-PEG高分子マトリクス内にパラジウム金属ナ

ノパーティクルが分散したビーズ状触媒の調製を達成している。ここではマトリクス内に分子状パラジウム錯体を構築し、錯体からのパラジウム種の解離と凝集析出を経て目的とするナノ金属触媒を得ている。本年度にはマトリクス中の官能基担持量を精密調整しマトリクス内に担持する錯体種（ナノ粒子前駆体となる）量を自在に変化させることで最終的に得られるナノ粒子径をコントロールする〔サイズ制御〕とともに、これら手法をパラジウムのみならず白金等他の遷移金属種ナノ粒子調製へと展開した。

（1－b）両親媒性固相分散型ナノPdパーティクルを利用した水中触媒反応

触媒反応の実施等については既にナノ粒子触媒を得ているパラジウム触媒系を中心に展開した。具体的にはアルコール類の酸素酸化反応、一酸化炭素挿入カルボニル化反応、水素化反応、水素化分解反応、ワッカー型反応、などの水中での実施を検討し、両親媒性固相分散型ナノPdパーティクル触媒ならではの環境調和、リスクフリーかつ高効率・高機能触媒反応系を確立した。

〔2〕疎水性ナノ反応場で機能する両親媒性固相担持遷移金属錯体触媒の創成

（2－a）両親媒性固相担持高機能遷移金属錯体触媒の設計と調製

本課題では両親媒性高分子マトリクスを利用した錯体触媒創成を目指す。既に従前よりパラジウム-ホスフィン錯体触媒、ロジウム-ホスフィン錯体触媒の調製と水中触媒実施を独自に推進し報告済みである。本年度にはさらなる超高機能錯体触媒の設計と両親媒性マトリクス担持の方法論を確立する。超高機能触媒（活性、選択性等）の開発は廃触媒の副成を抑制することから、環境調和プロセス開発に直接的に関わる研究項目であるが1割2割程度の活性向上では意義は薄く、3－5桁の活性向上を目標とした。そのためには基礎化学的にも全く新規な触媒構造および調製手法の設計開発が必須である。

超高活性触媒種の開発においては具体的には高分子マトリクスに容易に導入可能なピンサー型錯体触媒の自在調製手法の開発研究を推進し、基礎的知見を得た。超高選択性を与える触媒としては、種々の不斉ユニットを母核とする新しい不斉錯体触媒種の両親媒性マトリクス（PS-PEG）上への固定化を実施した。これら新錯体触媒の基礎的触媒能を両親媒性マトリクスを水中で取り扱う際に自発的に発生する疎水性反応キャビティー内で試みた。

（2－b）両親媒性固相担持遷移金属錯体触媒による水中での有機変換プロセスの開発

既に調製法の確立されつつある両親媒性固相担持パラジウム錯体触媒、ロジウム錯体触媒、イリジウム錯体触媒などを縦横に利用して水中での不均一系有機変換プロセスを開発した。特にアトムエコノミーに優れた触媒的環化反応や、環境負荷が有意に大きなことで知られる不斉合成プロセスを試み、成功した。

3. 研究実施体制

（1）魚住グループ（リーダー：魚住 泰広）

① 研究分担グループ長：魚住 泰広

分子科学研究所 ナノ触媒・錯体触媒研究部門、教授

② 研究項目

- (1) 研究の立案、総括
- (2) 疎水性ナノ反応場の構築・両親媒性ゲル担持繊維金属錯体の設計と調製
- (3) 水中機能性不斉錯体触媒の創製
- (4) 水中機能性金属ナノ粒子の調整

(2) 佃グループ（リーダー：佃 達哉）

① 研究分担グループ長：佃 達哉

分子科学研究所 ナノ光計測研究部門、助教授

② 研究項目

- (1) 水中機能性金属ナノ粒子の調整
- (2) 金属ナノ粒子のキャラクタリゼーション

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Tamio Hayashi,* Kaori Yamasaki, Michihiro Mimura, and Yasuhiro Uozumi
Deuterium-Labeling Studies Establishing Stereochemistry at the
Oxypalladation Step in Wacker-Type Oxidative Cyclization of an
o-Allylphenol
J. Am. Chem. Soc 126, 3036-3037, **2004**

- Yasuhiro Uozumi,* Hiroataka Tanaka, Kazutaka Shibatomi
Asymmetric Allylic Amination in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-
Supported Chiral Palladium Complex
Organic Lett., 6, 281-283, **2004**

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：2件）