

「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。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。平成16年度は種々の遷移金属ナノパーティクルの創製、高分子マトリクスを利用した水中での酸素酸化、有害ハロベンゼン化合物の脱ハロ無害化触媒への展開を行った。また精密錯体触媒の水中機能を組み合わせた完全水中での多段階不斉合成プロセスの確立や、新しい高機能錯体触媒開発にも注力した。

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。H15年度において, (a) 水中触媒能を有する両親媒性固相分散型パラジウムナノパーティクルの調製; (b) 両親媒性固相分散型ナノパラジウムパーティクルを利用した水中触媒反応; (c) 両親媒性固相担持キラルパラジウム錯体触媒の設計と調製; (d) 両親媒性固相担持キラルパラジウム錯体触媒による水中での不斉有機変換プロセスの開発に取り組み成果をあげた。また (d) 独自の調製手法開発に基づく高機能ピンサー錯体触媒の開発にも成功した。

H16年度は（1-a）適用金属種の拡張，とくにプラチナおよびロジウムのナノパーティクル触媒の創成（1-b）水中機能性金ナノクラスターの創成と触媒機能の探索（2-a）前年度成果であるピンサー錯体触媒の活性種（系中で発生するナノ粒子が活性本体であると予測）の解明研究と両親媒性高分子への固定化（2-b）両親媒性固相担持遷移金属錯体触媒のさらなる適用範囲の拡大と高度な環境調和プロセスへの発展に取り組んだ。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）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。本年度は，これら手法をパラジウムのみならず他の遷移金属種ナノ粒子調製へと展開した。とくにプラチナはアルコールの接触酸化において従来から報告のある金属種であることから，プラチナナノパーティクル触媒にはアルコール類の酸素酸化反応触媒としての期待が持たれる。アルコール類の接触酸素酸化は有機化学の根幹的変換工程でありながら未開拓の要素が大きく，実践的プロセス反応としての確立が待たれている。

（1-b）チオールにより金表面の化学修飾手法を立脚点とし，ナノクラスターの高精度なサイズ分離に取り組んだ。すなわちイオン性官能基を有するチオール修飾によって金ナノクラスターのサイズと表面修飾チャージの相関を定義し，電気泳動手法などを利用することで金クラスターサイズ分離を実施した。また用いるチオール分子の立体的嵩高さを制御することで金表面に配位不飽和な反応活性点を合理的に創りだし，ナノクラスター独自の「分子様金属」の触媒機能を切り拓いた。

〔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した。特に前年開発した超高活性ピンサー型錯体触媒の両親媒性高分子上への固定化と水中触媒機能発現を試みた。また本触媒の活性種の特定は基礎化学的に興味深く，さらに高活性な触媒開発に指針を与えることと期待される。現在我々は反応系中で発生するナノ金属種がその本体であろうと予想しており，その検証はナノパーティクル触媒の開発研究と密接にかかわるだろう。

（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，さらにはやや趣を異とするが4級アンモニウムPTC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た。天然有機化合物や生物活性化合物を標的として研究をすすめる，それによ

り Totally Green Process 確立の一典型例を示すことになった。

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

(1) 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) 水中機能性金属クラスターのサイズ選択的合成

(2) 金属ナノ粒子の組成・構造評価

(3) 小江グループ (リーダー: 小江 誠司)

① 研究分担グループ長: 小江 誠司

大阪大学 大学院工学研究科、助教授

② 研究項目

(1) 硫酸イオンの触媒的水中還元

(2) 水素分子を活性化する水溶性ナノクラスターの合成

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文発表

○ Yasushi Nakai and Yasuhiro Uozumi*

Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multistep Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts

Organic Letters, Vol.7, No.2, pp.291-293, **2005**

○ Ryu Nakao, Hakjune Rhee, and Yasuhiro Uozumi*

Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with and Amphiphilic-Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst

Organic Letters, Vol.7, No.1, pp.163-165, **2005**

○ Yuichi Negishi, Yoshimitsu Takasugi, Seiichi Sato, Hiroshi Yao, Keisaku Kimura and Tatsuya Tsukuda,

Magic-numbered Au_n clusters protected by glutathione monolayers (n=18, 21,

25, 28, 32, 39): isolation and spectroscopic characterization

J. Am. Chem. Soc. **126**, 6518–6519, **2004**

- Hironori Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Nobuyuki Ichikuni, Yuichi Negishi, and Tatsuya Tsukuda
Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon–Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phynylboronic Acid in Water
Langmuir, **20**, 11293–11296, **2004**.
- Kazuhiro Takenaka and Yasuhiro Uozumi
An N–C–N Pincer Palladium Complex as an Efficient Catalyst Precursor for the Heck Reaction
Advanced Synthesis & Catalysis, Vol. 346, pp. 1693, **2004**
- Heiko Hocke, Yasuhiro Uozumi*
PS–PEG resin-supported palladium–MOP complexes.
Application in asymmetric π -allylic reduction
Tetrahedron, Vol. 60, pp. 9297–9306, **2004**
- Kazuhiro Takenaka and Yasuhiro Uozumi*
Development of Chiral Pincer Palladium Complexes Bearing a Pyrroloimidazolone Unit. Catalytic Use for Asymmetric Michael Addition
Organic Letters, Vol. 6, No. 11, pp. 1833–1835, **2004**
- Ogo Seiji;* Uehara, Keiji; Abura, Tsutomu; Watanabe, Yoshihito; Fukuzumi, Shunichi*
pH-Selective Synthesis and Structures of Alkynyl, Acyl, and Ketonyl Intermediates in *anti*-Markovnikov and Markovnikov Hydrations of a Terminal Alkyne with a Water-Soluble Iridium Aqua Complex in Water.
Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, No. 50, pp. 16520–16527, **2004**
- Ogo Seiji;* Uehara, Keiji; Abura, Tsutomu; Fukuzumi, Shunichi*
pH-Dependent Chemoselective Synthesis of α -Amino Acids. Reductive Amination of α -Keto Acids with Ammonia Catalyzed by Acid-Stable Iridium Hydride Complexes in Water
Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, No. 10, pp. 3020–3021, **2004**