

「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举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。平成 17 年度にはパラジウム、プラチナのナノパーティクル触媒の機能高度化、特に不斉場でのパーティクル調製を鍵とする不斉触媒反応の開発；水中機能性金ナノクラスター触媒による炭素-炭素結合形成触媒機能の探索；前年度成果であるピンサー錯体触媒の利用発展；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。

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 つの課題に取り組んできた。これまで、(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つつある。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。

2005 年度は (1-a) パラジウム、プラチナおよびロジウムのナノパーティクル触媒の機能高度化、特に不斉場でのパーティクル調製を鍵とする不斉触媒反応の開発 (1-b) 水中機能性金ナノクラスター触媒による炭素-炭素結合形成触媒機能の探索 (2-a) 前年度成果であるピンサー錯体触媒の新調製法及び触媒的利用の拡張 (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。

〔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。これら手法を他の遷移金属種ナノ粒子調製へと展開し、2005 年度にはプラチナに関して同様のナノ粒子創製を詳細に検討し、同パーティクルを触媒とするアルコールの接触酸化において従来の類例触媒反応と比較して顕著に幅広い基質一般性を獲得した。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かったが、本研究成果により実践的プロセス反応としての確立に大きく前進した。パラジウムあるいはプラチナパーティクル触媒の不斉場内での発生、さらには不斉触媒機能の探索を検討しつつある。

(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成果を上げつつある。また一定のサイズを持つ金ナノ粒子の大量調製にも大きな進歩を見た。本年度は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」の触媒機能を探索し、特に酸化的触媒機能、炭素-炭素結合形成触媒機能を検討、さらには不斉環境下での粒子調製と不斉触媒作用に展開しつつある。

〔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。2003 年度に開発した超高活性ピンサー型錯体触媒の創製手法は高い応用性と一般性が期待されたため、2004 年度はその反応機構の解析に注力した。2005 年度では上述の新規ピンサー錯体調製法をさらに拡張し、従来求核的に導入していた配位部位を、求電子的にも導入できる一般性

を確立し、適用できる錯体触媒構造を拡張した。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。同錯体から反応系中で発生するナノ金属種がその触媒活性本体であることの検証を進めつつあり、ナノパーティクル触媒の開発研究と関連づけつつ検討を進めている。

(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る。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、それにより Totally Green Process 確立の一典型例を示してきた。本年度は危険な試薬(爆発性ニトロ化合物など)を水中で扱うことにより安全な試薬として利用できると考え、化学プロセスの safe-switching をも合わせて実現すべく検討し；(1) 爆発性試薬を水中で極めて安全に扱う触媒反応 (2) 毒性シアノ化合物を利用しない有機ニトリル類の触媒適合性、に成果をあげつつある。

3. 研究実施体制

「魚住」グループ

①研究分担グループ長：魚住 泰広 (自然科学研究機構 分子科学研究所、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

「佃」グループ

①研究分担グループ長：佃 達哉 (自然科学研究機構 分子科学研究所、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) 金クラスターの水中触媒作用探索

「小江グループ」

①研究分担グループ長：小江 誠司 (九州大学九州大学未来化学創造センター、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（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

（魚住グループ）

- 魚住泰広, “高分子固定化遷移金属錯体触媒による水中有機変換反応”, *触媒学会*, 47, 7, 550-555 (2005).
- Yasuhiro Uozumi, Makoto Kikuchi, “Controlled Monoarylation of Dibromoarenes in Water with a Polymeric Palladium Catalyst”, *Synlett*, 1775-1778 (2005).
- Kazuhiro Takenaka, Maki Minakawa, and Yasuhiro Uozumi, “NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation via a Ligand Introduction Route and Their Catalytic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12273-12281 (2005).
- Yasuhiro Uozumi and Masahiro Kimura, “Asymmetric π -allylic etherification of cycloalkenyl esters with phenols in water using a resin-supported chiral palladium complex”, *Tetrahedron: Asymmetry*, 17, 161-166 (2006).

（佃グループ）

- Hironori Tsunoyama, Hidehiro Sakurai, Yuichi Negishi, and Tatsuya Tsukuda, “Size-specific Catalytic Activity of Polymer-stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9374-9375 (2005).

（小江グループ）

- Ogo, Seiji; Nishida, Hiromi; Murata, Yusuke; Hayashi, Hideki; Fukuzumi, Shunichi, “Aqueous Transformation of a Metal Diformalate to a Metal Dihydride Carbonyl Complex Accompanied by H₂ Evolution from the Formate Ligands”, *Organometallics*, 24, 4816-4823 (2005).
- Kure, Bunsho; Ogo, Seiji; Inoki, Daisuke; Nakai, Hidetaka; Isobe, Kiyoshi; Fukuzumi, Shunichi, “Synthesis and Crystal Structure of an Open Capsule-Type Octanuclear Heterometallic Sulfide Cluster with a Linked Incomplete Double Cubane Framework without an Intramolecular Inversion Center”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14366-14374 (2005).
- Ogo, Seiji; Takebe, Yoshitaka; Uehara, Keiji; Yamazaki, Takayuki; Nakai, Hidetaka; Watanabe, Yoshihito; Fukuzumi, Shunichi, “pH-Dependent C-C Coupling Reactions Catalyzed by Water-Soluble Palladacycle Aqua Catalysts in Water”, *Organometallics*, 25, 331-338 (2006).

（2）特許出願

H17 年度出願件数：2 件（CREST 研究期間累積件数：4 件）