

「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生命分子素子研究部門 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。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

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・プラチナ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・プラチナ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。

2006年度は(1-a) ロジウム、イリジウムなど多様な遷移金属ナノパーティクル触媒の創製、機能高度化(1-b) 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-c) 水中機能性金族ナノクラスター触媒による炭素-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。

[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およびプラチナ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金属錯体を構築し、錯体からの低原子価金属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、ま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た。

(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。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。また膜透析を利用したサイズ分離にも先鞭を付けることが出来た。2006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」の触媒機能を切り拓く。特に酸化的触媒機能、炭素-炭素結合形成触媒機能を目指した。

[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した。これまで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認められつつある。2005年度は錯体形成の反応機構の解析に注力した。2006年度ではこれら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。

(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する。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、それにより **Totally Green Process** 確立の一典型例を示すことになる。また危険な試薬（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知見を得つつあり、2006年度は化学プロセスの **safe-switching** を更に完成度高く実現した。

3. 研究実施体制

(1)「魚住」グループ

①研究者名

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

- ・研究の立案、総括
- ・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
- ・水中機能性不斉錯体触媒の創製
- ・水中機能性金属ナノ粒子の調整

(2)「佃」グループ

①研究者名

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

- ・水中機能性金属クラスターのサイズ選択的合成
- ・金クラスターの水中触媒作用探索

(3)「小江グループ」

①研究者名

小江 誠司(九州大学 教授)

②研究項目

- ・硫酸イオンの触媒的水中還元を可能にする水溶性ナノ触媒の開発
- ・アセチレン化合物の水和反応によるケト酸及びアミノ酸の合成方法

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

(魚住グループ)

- 魚住泰広、山田陽一, “次世代型錯体触媒による水系有機分子変換:固定化と高機能化”, *科学フロンティア*(16)チャンピオンレコードをもつ金属錯体最前線 新しい機能性錯体の構築に向けて, 155-163 (2006).
- Yoichi M. A. Yamada and Yasuhiro Uozumi, “A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols”, *Org. Lett.*, 8, 1375-1378 (2006).
- Takaaki Kubota, Yusuke Sakuma, Kazutaka Shimbo, Masashi Tsuda, Michiko Nakano, Yasuhiro Uozumi and Jun'ichi Kobayashi, “Ampehonol A, a novel polyhydroxyl metabolite from marine dinoflagellate *Amphidinium* sp.”, *Tetrahedron Lett.*, 47, 4369-437 (2006)
- Yoichi M. A. Yamada, Yasunari Maeda and Yasuhiro Uozumi, “Novel 3D Coordination Palladium-Network Complex: A Recyclable Catalyst for Suzuki-Miyaura Reaction”, *Org. Lett.*, 8, 4259-4262(2006)
- Yasuhiro Uozumi, Toshimasa Suzuka, Ray Kawade, Hiroe Takenaka, “ π -Allylic Azidation in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex”, *Synlett*, 2109-2113 (2006)
- Tsutomu Kimura and Yasuhiro Uozumi, “PCP Pincer Palladium Complexes and Their Catalytic Properties: Synthesis via the Electrophilic Ligand Introduction Route”, *Organometallics*, 25, 4883-4887 (2006)
- Yukinari Kobayashi, Daiki Tanaka, Hiroshi Danjo and Yasuhiro Uozumi, “A Combinatorial Approach to Heterogeneous Asymmetric Aquacatalysis with Amphiphilic Polymer-Supported Chiral Phosphine-Palladium Complexes”, *Adv. Synth. Catal.*, 348, 1561-1566 (2006)
- Yasuhiro Uozumi and Toshimasa Suzuka, “ π -Allylic C1-Substitution in Water with Nitromethane Using Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes”, *J. Org. Chem.*, 71, 8644-8646 (2006)
- Yasushi Nakai, Tsutomu Kimura, Yasuhiro Uozumi, “Alkylative Cyclization of 1,6-Enynes in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalyst”, *Synlett*, 3065-3068 (2006)
- Yasuhiro Uozumi, Yoichi M. A. Yamada, Tomohiko Beppu, Naoshi Fukuyama, Masaharu Ueno and Takehiko Kitamori, “Instantaneous Carbon-Carbon Bond Formation Using a Microchannel Reactor with a Catalytic Membrane”, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15994-15995 (2006)
- Yoichi M. A. Yamada, Takayasu Arakawa, Heiko Hocke, Yasuhiro Uozumi, “A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 704-706 (2007)
- Yasuhiro Uozumi, Ryu Nakao and Hakjune Rhee, “Development of an amphiphilic resin-dispersion of nanopalladium catalyst: Design, preparation, and its use in aquacatalytic

- hydrodechlorination and aerobic oxidation”, *J. Organomet. Chem.*, 692, 420-427 (2007)
- Yasuhiro Uozumi, “Asymmetric Allylic Substitution of Cycloalkenyl Esters in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex”, *Pure Appl. Chem.*, (2007)
 - Masahiro Kimura and Yasuhiro Uozumi, “Development of New P-Chiral Phosphorodiamidite Ligands Having a Pyrrolo[1,2-c]diazaphosphol-1-one Unit and Their Application to Regio- and Enantioselective Iridium-Catalyzed Allylic Etherification”, *J. Org. Chem.*, 72, 707-714 (2007)

(佃グループ)

- Sakurai, H.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, “Aerobic Oxidation Catalyzed by Gold Nanocluster as a Quasi-homogeneous Catalyst: Generation of Hydrogen Peroxide using Ammonium Formate”, *T. Trans. MRS-J*, 31, 521-524.(2006)
- Tsunoyama, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, “Chromatographic Isolation of “Missing” Au₅₅ Clusters Protected by Alkanethiolates”, *T. J. Am. Chem. Soc.* 128, 6036-6037.(2006)
- Yanagimoto, Y.; Negishi, Y.; Fujihara, H.; Tsukuda, “Chiroptical Activity of BINAP-stabilized Undecagold Clusters”, *T. J. Phys. Chem. B.*, 110, 11611-11614.(2006)
- Negishi, Y.; Takasugi, Y.; Sato, S.; Yao, H.; Kimura, K.; Tsukuda, “Kinetic Stabilization of Growing Gold Clusters by Passivation with Thiolates”, *T. J. Phys. Chem. B.*, 110, 12218-12221.(2006)
- Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Tsukuda, “Size Effect in Aerobic Alcohol Oxidation Catalyzed by Gold Clusters Dispersed in Water”*T. Chem. Phys. Lett.*, 429, 528-532. (2006)
- Sakurai, H.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, “Oxidative Homo-Coupling of Potassium Aryltrifluoroborates Catalyzed by Gold Nanocluster under Aerobic Conditions”, *T. J. Organomet. Chem.*, 692, 368-374.(2007)
- Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H, “Synthetic Application of PVP-Stabilized Au Nanocluster Catalyst to Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solution under Ambient Conditions”, *Chem. Lett.*, 36, 212-213.(2007)
- Tsunoyama, H.; Nichut, P.; Negishi, Y.; Al-Shamery, K.; Matsumoto, Y.; Tsukuda, “Formation of Alkanethiolate-Protected Gold Clusters with Unprecedented Core Sizes in the Thiolation of Polymer-Stabilized Gold Clusters”, *T. J. Phys. Chem.*, 111, 4153-4158.(2007)
- Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Kanehara, M.; Teranishi, T.; Tsukuda, “Extremely High Stability of Glutathionate-Protected Au₂₅ Clusters against Core Etching”, *T. Small*, in press.
- Matsumoto, T.; Nickut, P.; Sawada, T.; Tsunoyama, H.; Watanabe, K.; Tsukuda, T.; Al-Shamery, K.; Matsumoto, Y., “Deposition and Fabrication of Alkanethiolate Gold Nanocluster Film on TiO₂ (110) and the Effects of Plasma Etching”, *Surf. Sci.* in press.
- Matsumoto, T.; Nickut, P.; Tsunoyama, H.; Watanabe, K.; Tsukuda, T.; Al-Shamery, K.; Matsumoto, “Thermal and Photochemical Reactivity of Oxygen Atoms on Gold Nanocluster Surfaces”, *Surf. Sci.* in press.

- Kamiya, I.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H., “Lewis Acidic Character of Zero-Valent Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions: Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkenes”, *Chem. Lett.* in press.

(小江グループ)

- 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 [ACS, 2006 Most-Cited Article].(2006)
- Ogo, Seiji;* Kabe, Ryota; Hayashi, Hideki; Harada, Ryosuke; Fukuzumi, Shunichi.*, “Mechanistic investigation of CO₂ hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) aqua complexes under acidic conditions: two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step”, *Dalton Trans.*, 4657-4663 [Cover Picture].(2006)
- Uehara, Keiji; Fukuzumi, Shunichi;* Ogo, Seiji;* “Synthesis and Crystal Structure of a New Water-Soluble Sulfur-Containing Palladacyclic Diaqua Complex”, *J. Organomet. Chem.*, 692, 499-504.(2007)

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願:0 件 (CREST 研究期間累積件数:4 件)