

分子科学研究所
分子スケールナノサイエンスセンター
ナノ触媒・生命分子素子研究部門
魚住研究室

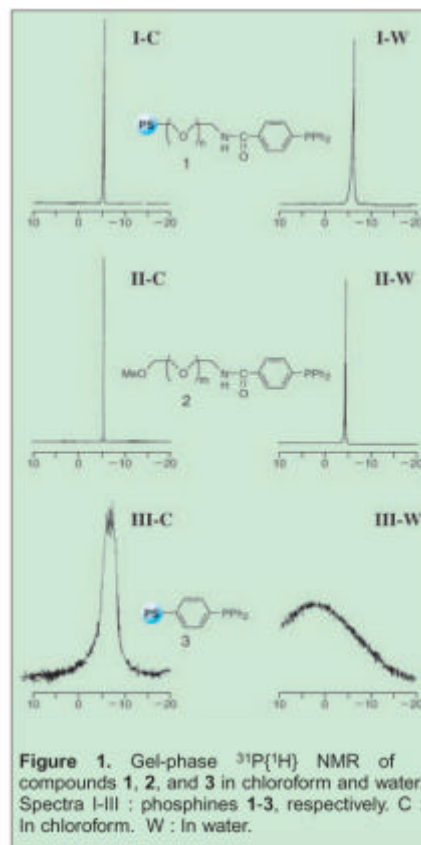
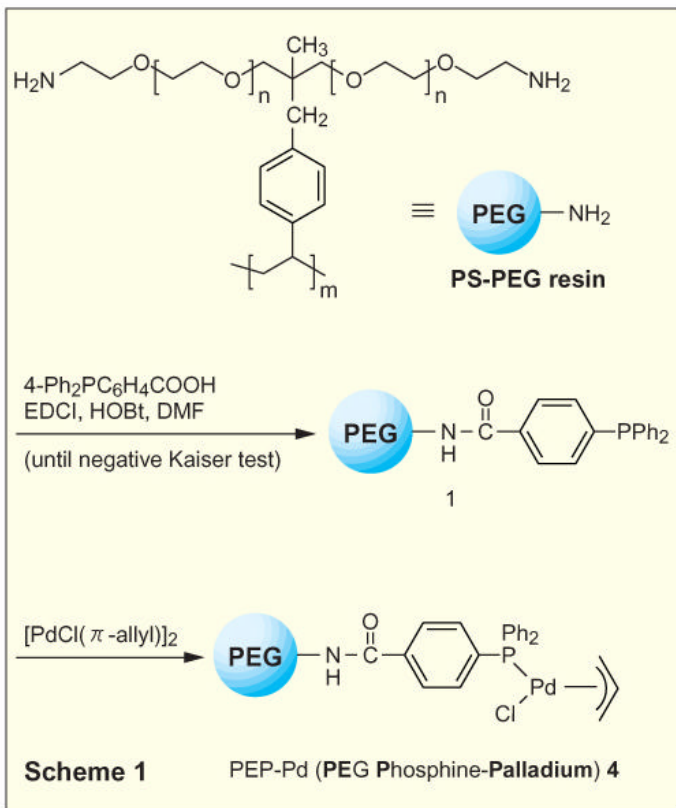
水中で自由に挙動しえる両親媒性高分子
を錯体触媒に導入し
また有機化学反応を司る触媒活性中心近
傍に疎水性反応キャビティーを構築し
完全水系メディア中での遷移金属錯体触
媒反応を実施する。

両親媒性固相担持パラジウム錯体触媒

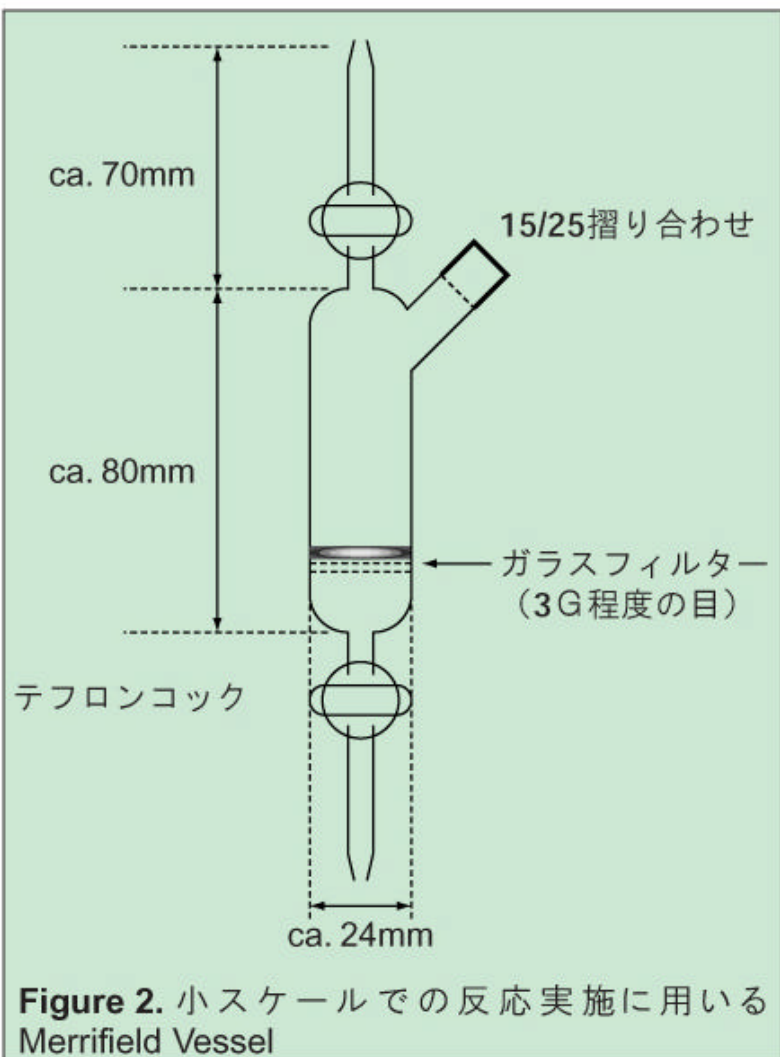
分子科学研究所 魚住 泰広



魚住泰広教授



山田陽一助手

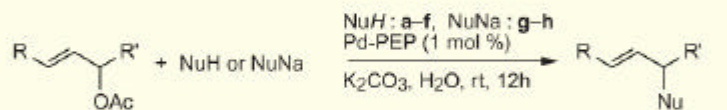


リサイクル可能なパラジウム錯体固定化触媒

Di- μ -chlorobis[(η -allyl)palladium(II)], Supported PEG-PS Resin

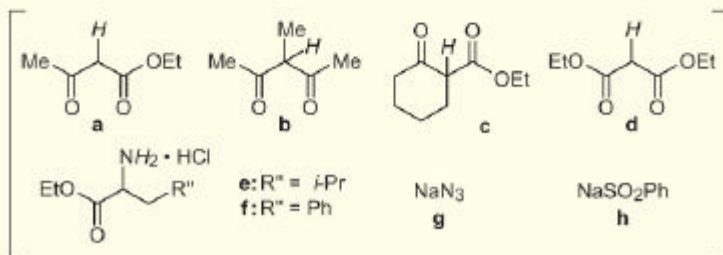
有機合成用

043-27731 500mg 照会

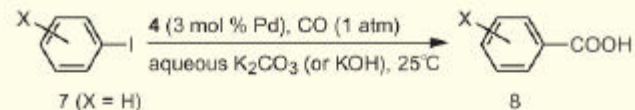


5: R, R' = Ph, Me, H

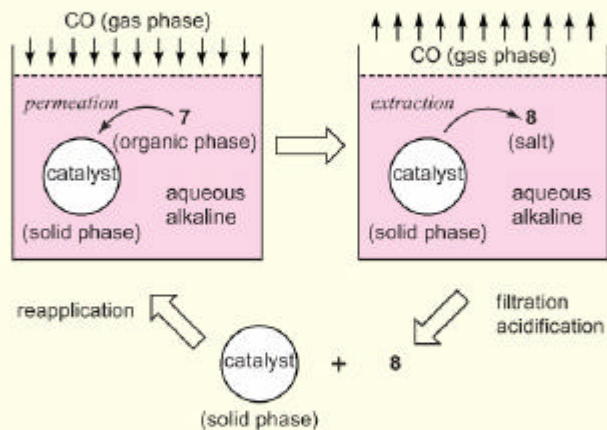
6 (79–98% yield)



Scheme 2



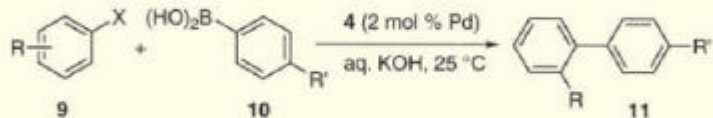
X: H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 4-OMe, 4-Cl, 4-Br, 4-NO₂, 4-CF₃, 3-COOEt



Hydroxycarbonylation of 7 (X = H). Recycle experiment.

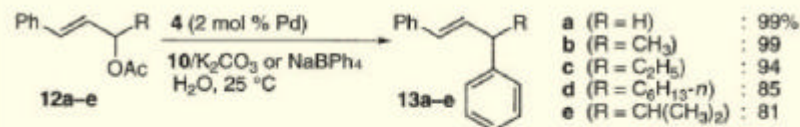
reuse	1st	2nd	3rd	4th	5th	1–10th	11–20th	21–30th	1–30th
yield (%)	97	96	99	100	100	ave. 98	ave. 97	ave. 96	ave. 97

Scheme 3

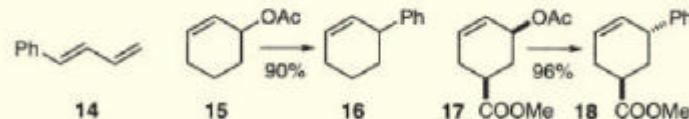


R = R' = H: 88%
 R = H, R' = Me: 91%
 R = R' = Me: 80%

Scheme 4

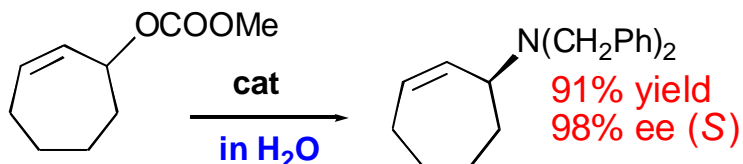
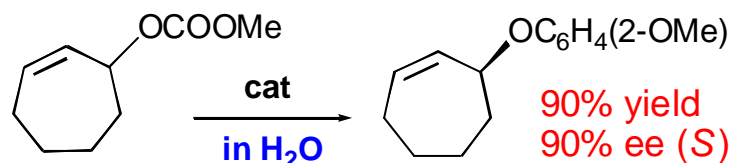
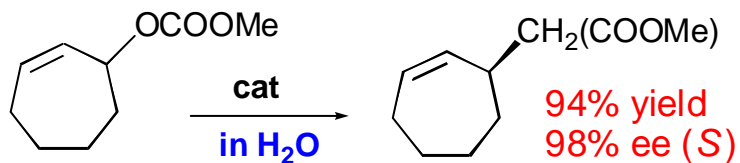
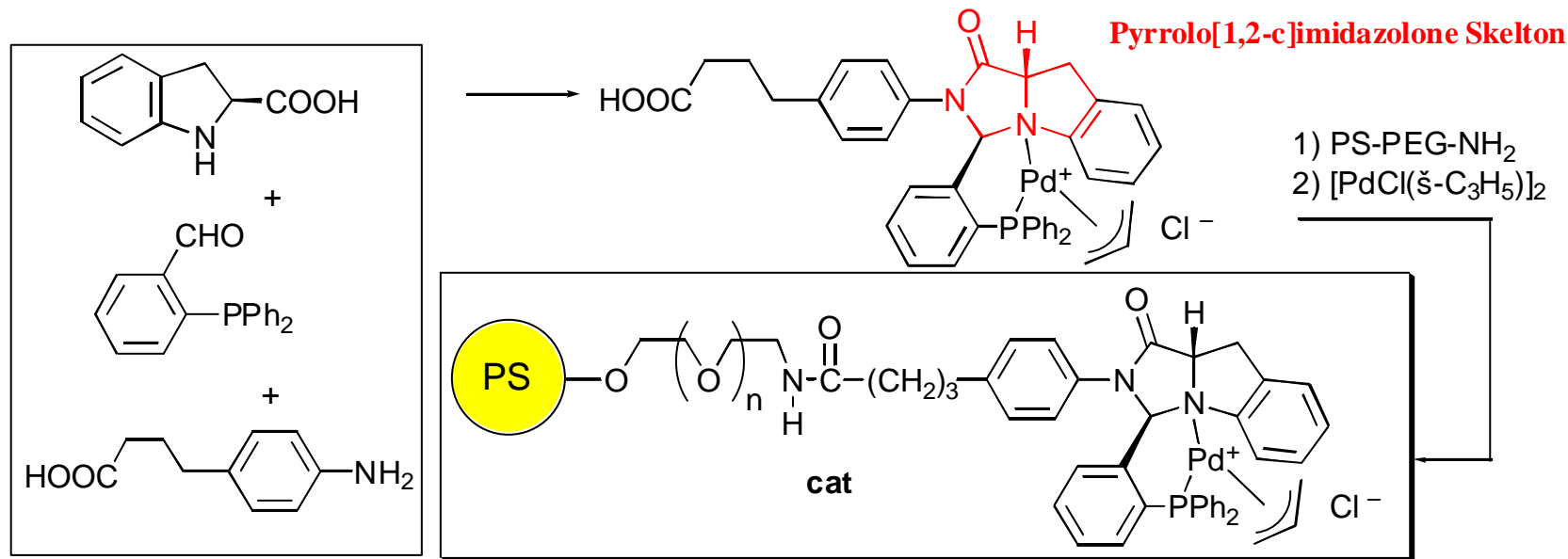


a (R = H) : 99%
b (R = CH₃) : 99
c (R = C₂H₅) : 94
d (R = C₆H₁₃-*n*) : 85
e (R = CH(CH₃)₂) : 81



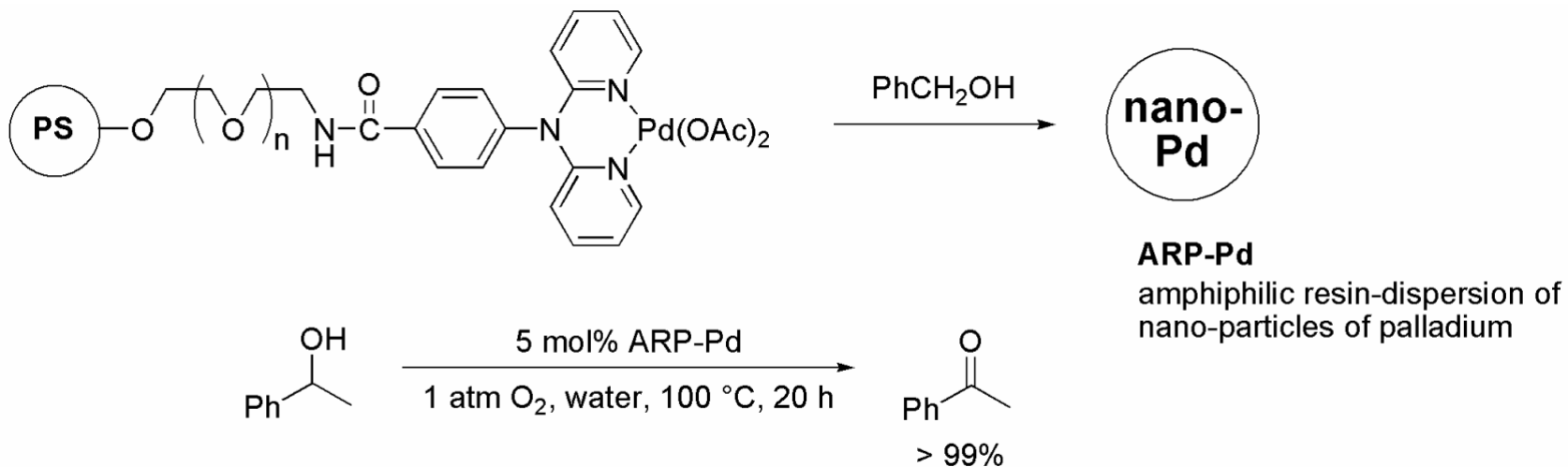
Scheme 5

Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation, Amination and Etherification in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Catalyst

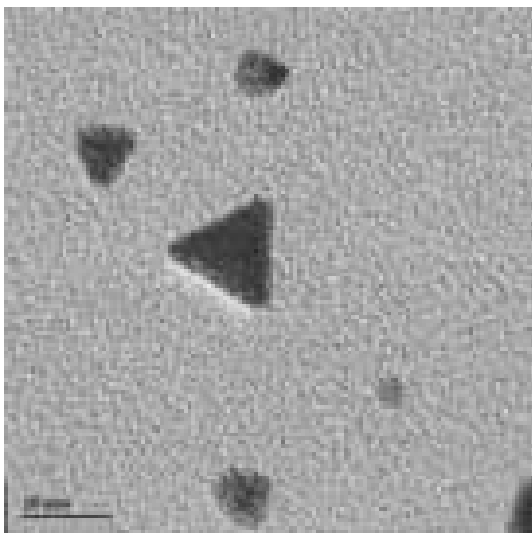


Uozumi, Y.; Shibatomi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2919.

Uozumi, Y.; Tanaka, H.; Shibatomi, K. *Org. Lett.* **2003**, *4*, 281.



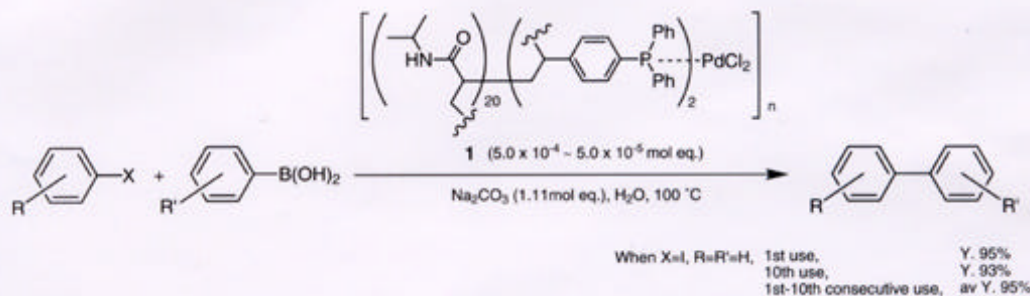
Uozumi, Y.; Nakao, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 194.



マトリックス内に分散調製された正四面体型
ナノ金属触媒の透過電子顕微鏡像

両親媒性 Pd 触媒 / Polymer-Supported Pd Catalyst

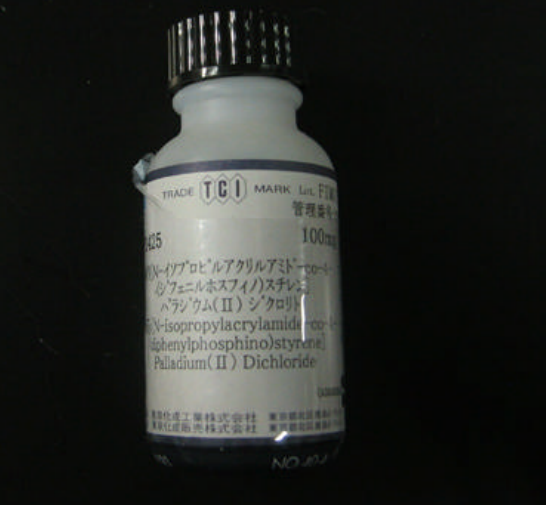
P1425 Poly[N-isopropylacrylamide-co-4-(diphenylphosphino)styrene]
Palladium(II) Dichloride 100mg 13,000円



本品 1 は池上らにより開発された両親媒性 Pd 触媒で、親水性や疎水性の基質、試剤を Pd の近傍に取り込み、スムーズに反応を進行させます。また、1 はネットワーク状の超分子を形成しており、水、有機溶媒に不溶で、反応系からの回収が容易に行えます。そして、Pd はコポリマーのホスフィノ基に強く担持されているため、反応に際して溶出することなく、繰り返し利用することができます。池上らは 1 の応用例として、水中での鈴木-宮浦反応を報告しています。それによれば、1 の使用量は 5×10^{-5} モル当量と極めてわずかな量でも反応は進行し、10 回繰り返して使用しても触媒活性は損なわれません。

本品 1 は環境に配慮した Pd 触媒で、グリーンケミストリーの観点から注目されており、多方面での応用が期待されています。

文献 1) An assembled complex of palladium and non-cross-linked amphiphilic polymer
Y. M. A. Yamada, K. Takeda, H. Takahashi, S. Ikegami, *Org. Lett.*, **4**, 3371 (2002).
東京化成工業(株), 特願 2002-77255.





uo@ims.ac.jp

