

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

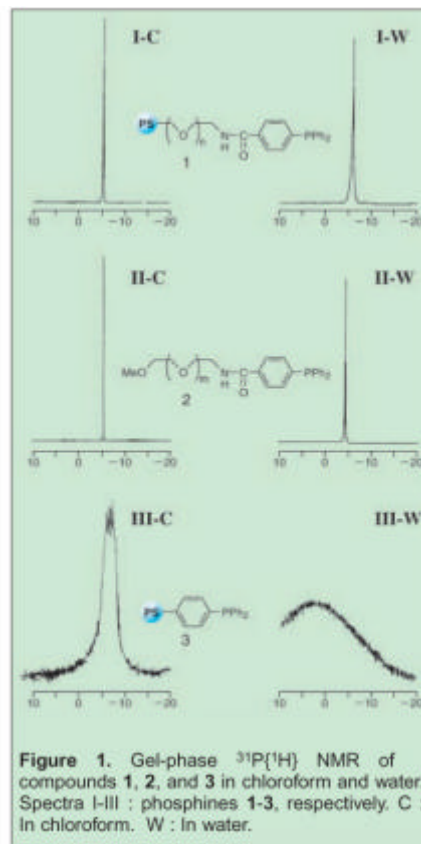
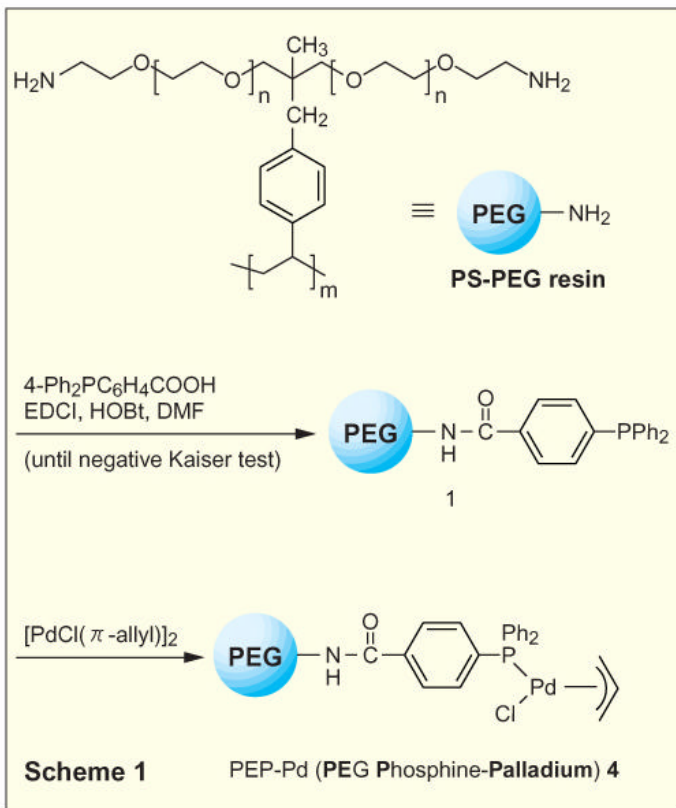
水中で自由に挙動しえる両親媒性高分子  
を錯体触媒に導入し  
また有機化学反応を司る触媒活性中心近  
傍に疎水性反応キャビティーを構築し  
完全水系メディア中での遷移金属錯体触  
媒反応を実施する。

# 両親媒性固相担持パラジウム錯体触媒

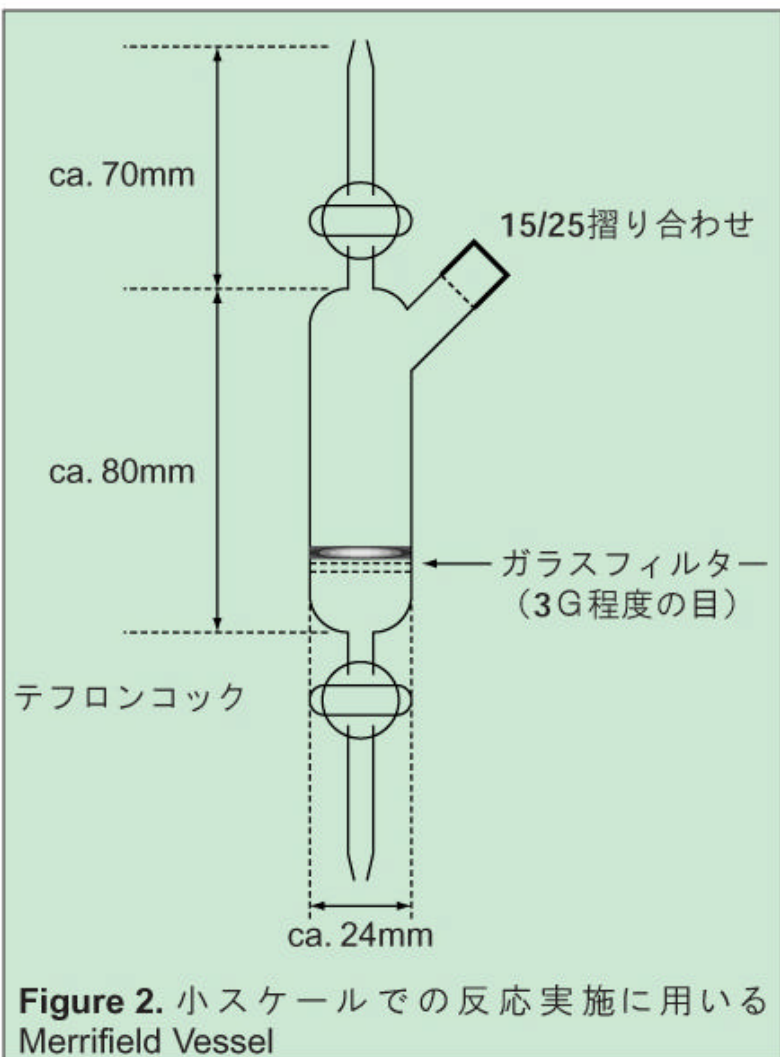
分子科学研究所 魚住 泰広



魚住泰広教授



山田陽一助手

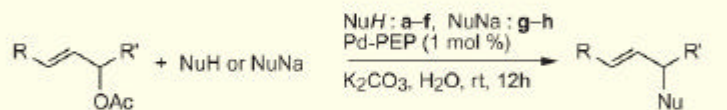


## リサイクル可能なパラジウム錯体固定化触媒

### Di- $\mu$ -chlorobis[( $\eta$ -allyl)palladium(II)], Supported PEG-PS Resin

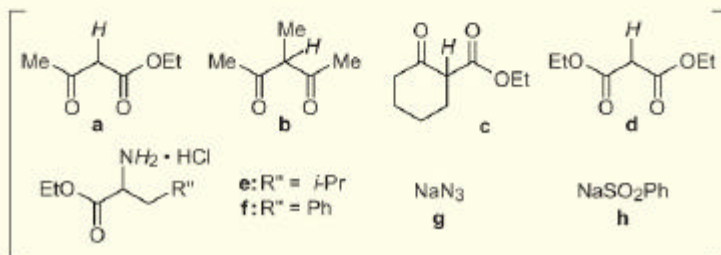
有機合成用

043-27731 500mg 照会

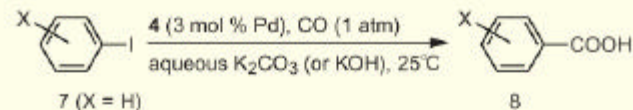


5: R, R' = Ph, Me, H

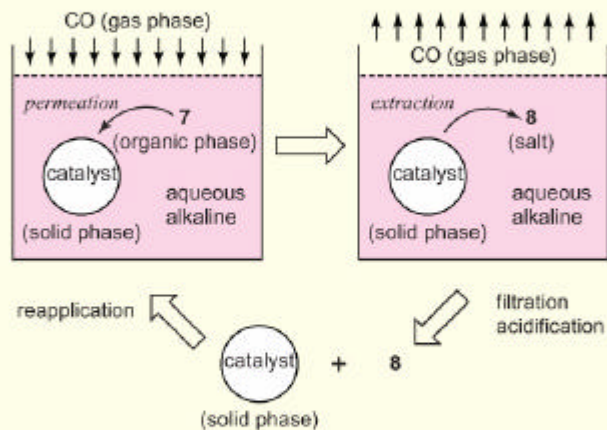
6 (79–98% yield)



Scheme 2



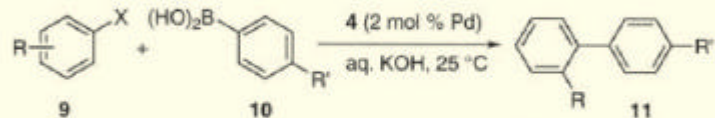
X: H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 4-OMe, 4-Cl, 4-Br, 4-NO<sub>2</sub>, 4-CF<sub>3</sub>, 3-COOEt



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

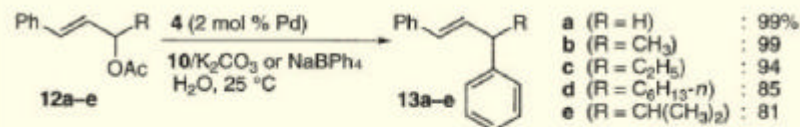
reuse	1st	2nd	3rd	4th	5th	1–10th	11–20th	21–30th	1–30th
yield (%)	97	96	99	100	100	ave. 98	ave. 97	ave. 96	ave. 97

Scheme 3

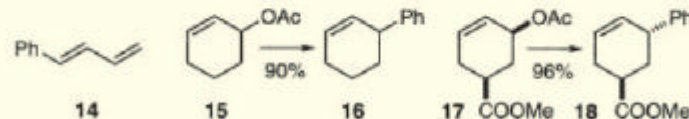


R = R' = H: 88%  
 R = H, R' = Me: 91%  
 R = R' = Me: 80%

Scheme 4

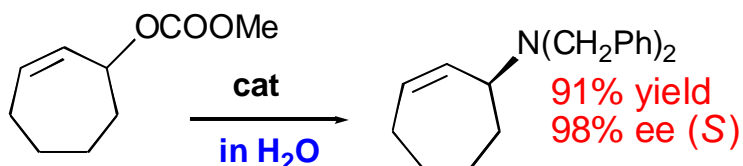
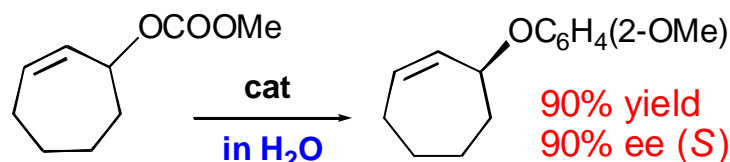
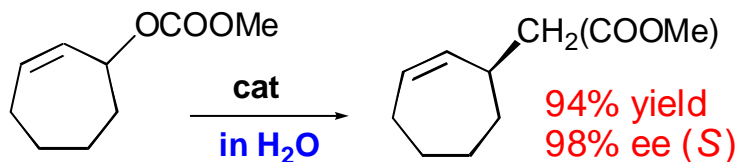
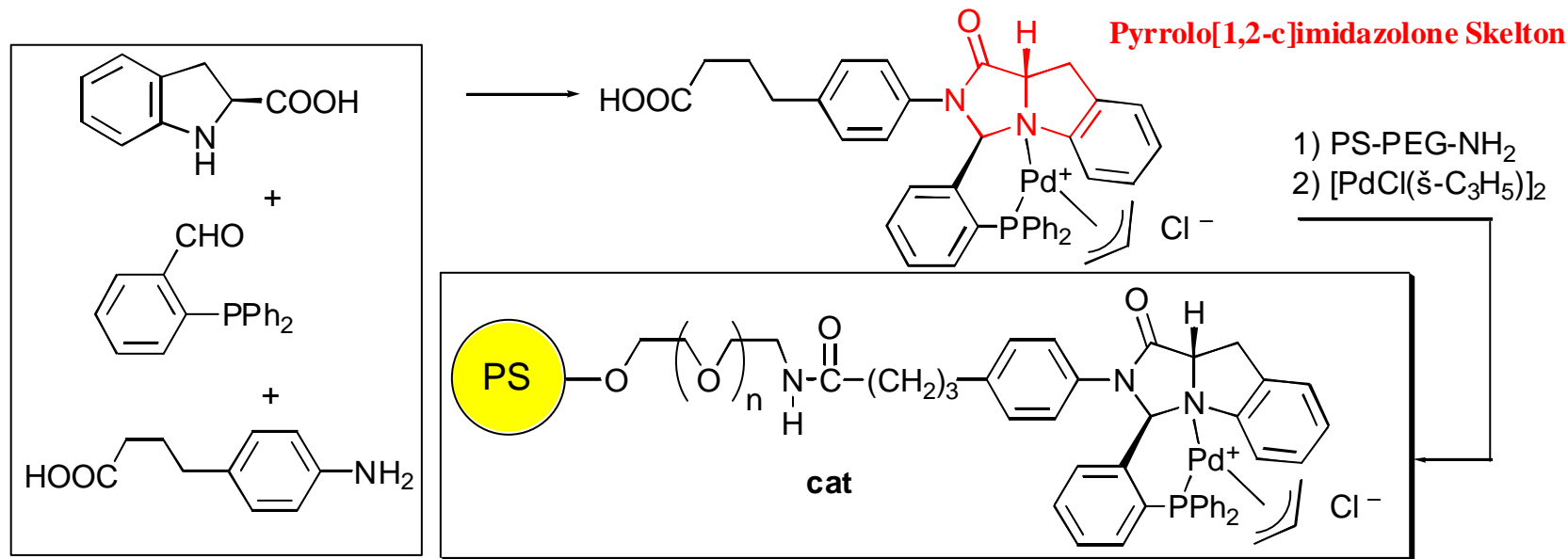


<b>a</b> (R = H)	: 99%
<b>b</b> (R = CH <sub>3</sub> )	: 99
<b>c</b> (R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	: 94
<b>d</b> (R = C <sub>6</sub> H <sub>13-n</sub> )	: 85
<b>e</b> (R = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	: 81



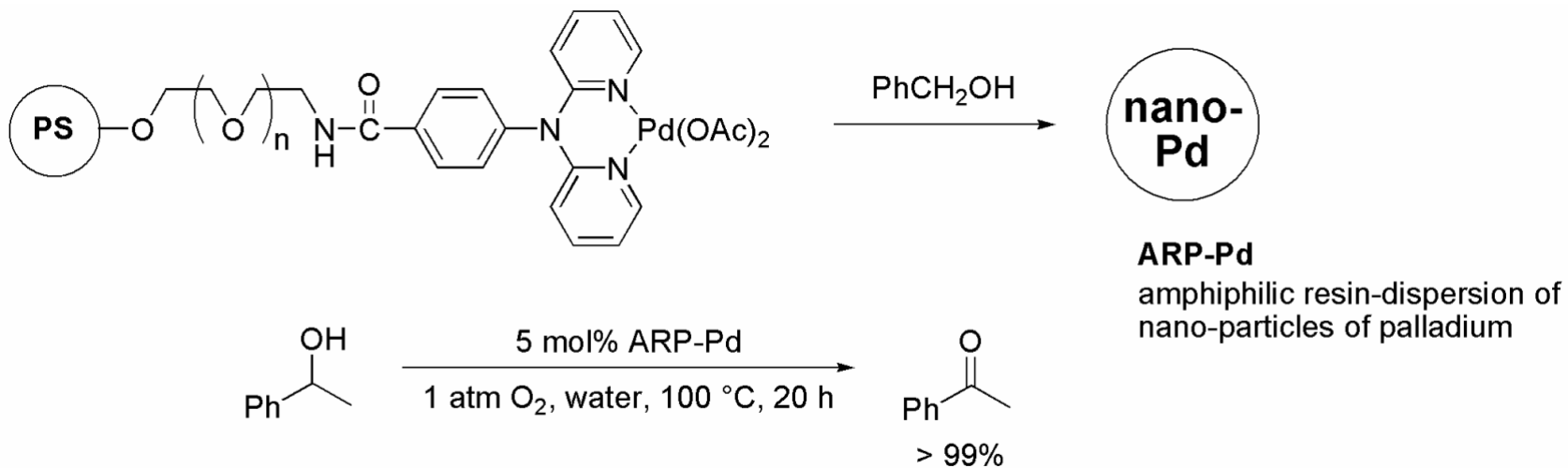
Scheme 5

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

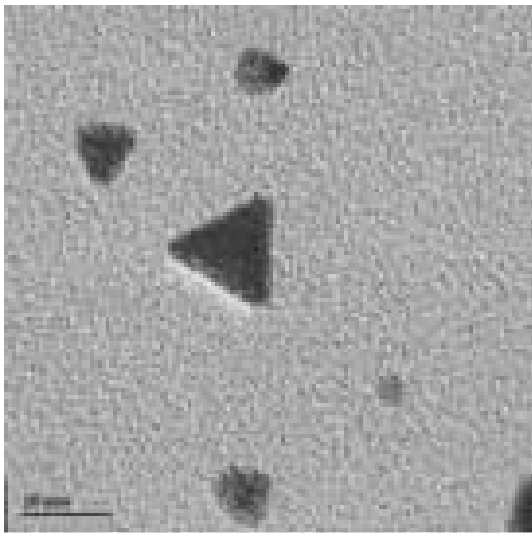


Uozumi, Y.; Shibatomi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2919.

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



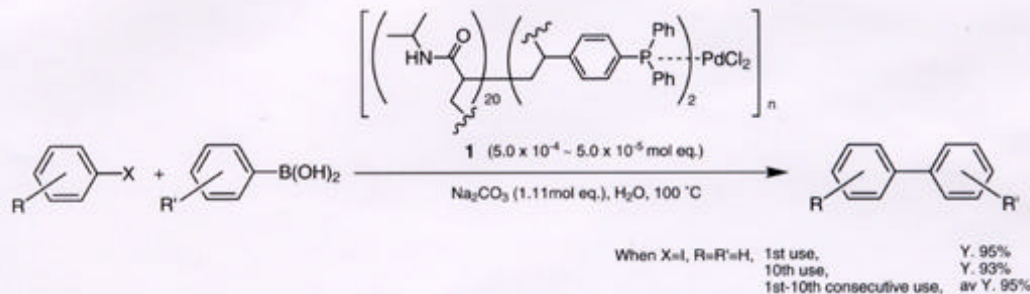
Uozumi, Y.; Nakao, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 194.



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

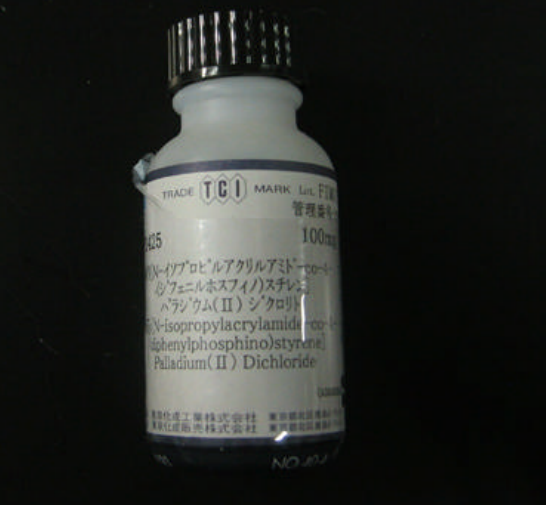
P1425 Poly[N-isopropylacrylamide-co-4-(diphenylphosphino)styrene]  
Palladium(II) Dichloride 100mg 13,000円



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 $5 \times 10^{-5}$ 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](mailto:uo@ims.ac.jp)

