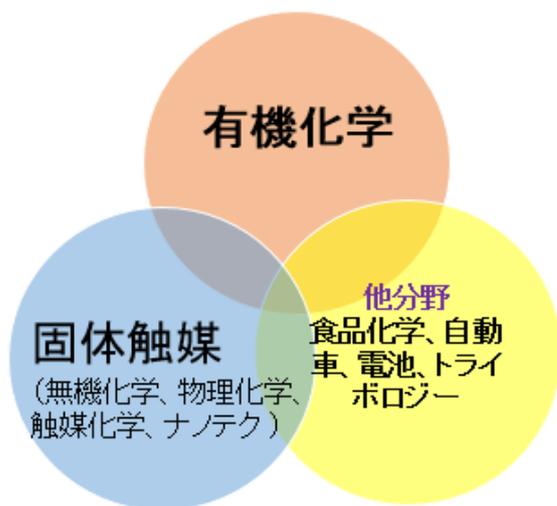


触媒有機化学研究室 研究概要

当研究室では有機化学、触媒化学を中心に、幅広い分野にわたる研究を行っています。基本的には、触媒および触媒反応の開発を行っていますが、日本酒の香りの制御や、リチウムイオン電池の電解液分解機構の解明など、従来の研究分野や学問の枠からはみ出すような研究も積極的に行っています。

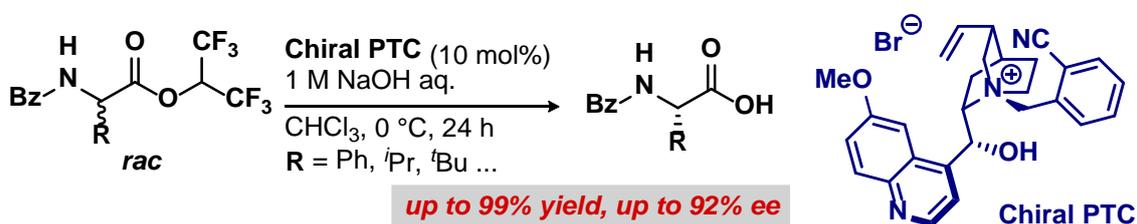
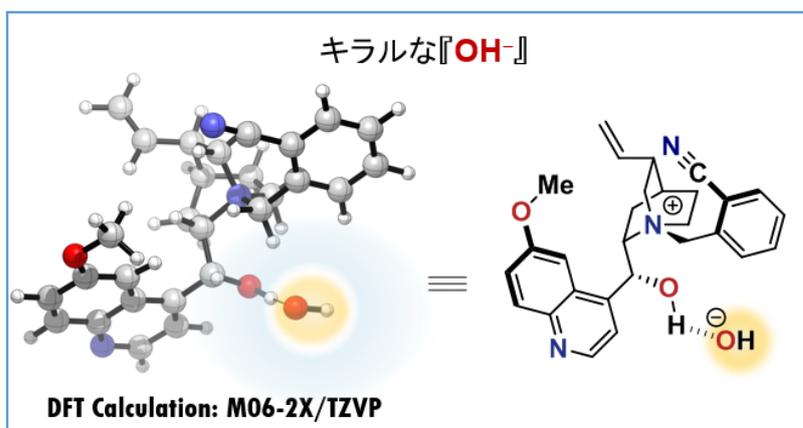
触媒の種類も、均一系触媒(金属錯体触媒、有機触媒)から固体触媒まで幅広く手掛けています。均一系触媒と不均一系触媒の研究を同時に行っている珍しい研究室です。扱っている反応は有機合成、ファインケミカル合成向けもありますが、基礎化学品合成、石油化学を対象とした反応も多いです。

当研究室で学べる分野として、有機化学、有機合成化学、有機金属化学、有機物の分析法、担持ナノ粒子などの固体触媒の調製法、それら無機固体の分析法などがあり、就職先は化学、金属、電機、機械、製薬などの企業になります。



研究テーマの一部を紹介します。

(1) 有機分子触媒を用いたエステル類の不斉加水分解、不斉加アルコール分解反応
エステルの不斉加水分解は微生物や酵素の特有の反応と考えられてきましたが、当研究室では、キラルな四級アンモニウム塩を触媒に用いてキラルな「OH⁻」を作りだし、この反応を人工触媒で行うことに成功しました。不斉加アルコール分解、エノールエステルの加水分解を伴う不斉プロトン化などでも高い選択性が得られています。



Yamamoto, E.; Wakafuji, K.; Furutachi, Y.; Kobayashi, K.; Kamachi, T.; Tokunaga, M. *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 1150-1161. DOI: 10.1021/acscatal.8b00693

(2) 担持貴金属ナノ粒子触媒によるソフトルイス酸触媒の反応

アルケンやアルキンのπ電子などソフトな塩基を活性化して、酸素求核剤、窒素求核剤などの攻撃を促進する金属触媒を「ソフトルイス酸触媒」と呼びます。Pd(II)やAu(I)の金属錯体触媒が多く開発されていますが、これら均一系触媒の欠点として回収、再利用が困難なことがあげられます。当研究室では、担持Pd(0)ナノ粒子、担持Au(0)ナノ粒子が、回収、再利用が可能なソフトルイス酸触媒として働くことを見出しており、さらに応用の幅を拡げています。下記はWacker酸化反応の例です。有機金属化学の教科書を見ると、塩化パラジウム触媒と銅の助触媒を用いた例が書いてありますが、Pd(0)の担持ナノ粒子触媒や、[Pd(PPh₃)₄]などのPd(0)の錯体触媒でも反応が進行することを報告しました。

ルイス酸性、ルイス酸の強さ

酸化段階

右にいくほど強くなる

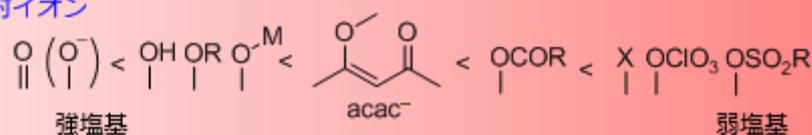


?

イオン半径

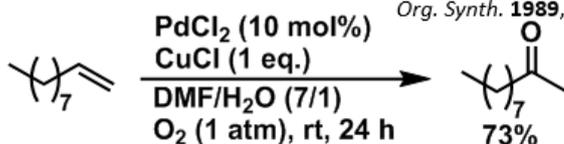
大 < 小

対イオン



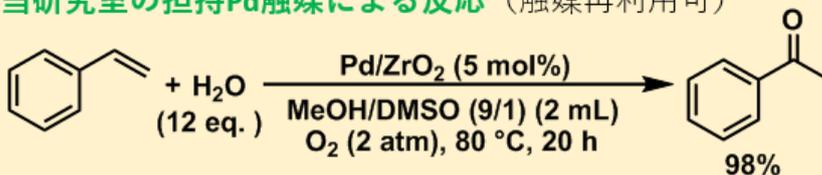
塩化パラジウムを用いる従来のWacker酸化

Org. Synth. 1989, 62, 9.

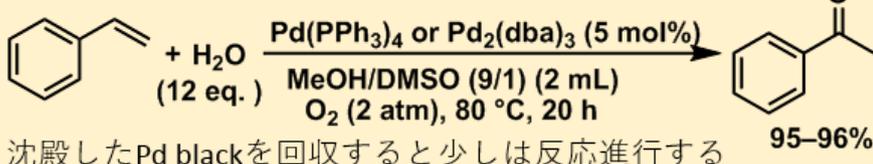


問題点：触媒再利用不可、塩化物イオンによるプラントの腐食、塩化物イオン由来の副生成物

当研究室の担持Pd触媒による反応（触媒再利用可）



Pd⁰錯体触媒でも進行することを確認

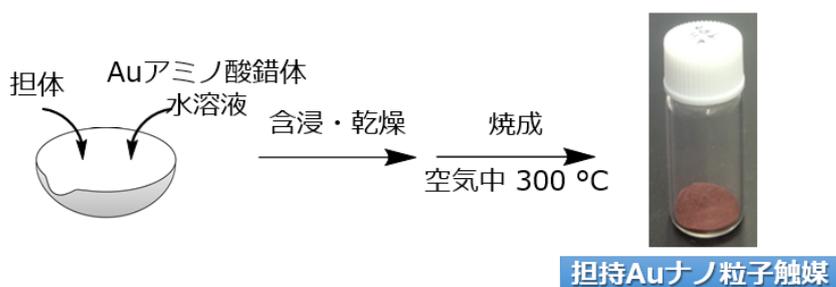
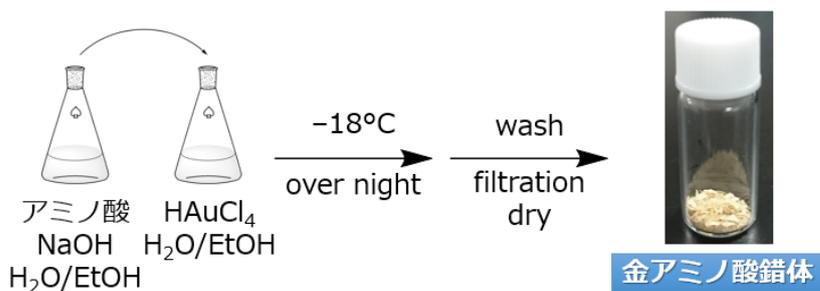


Zhang, Z.; Kumamoto, Y.; Hashiguchi, T.; Mamba, T.; Murayama, H.; Yamamoto, E.; Ishida, T.; Honma, T.; Tokunaga, M. *ChemSusChem*, 2017, 10, 3482-3489. DOI : 10.1002/cssc.201701016.

(3) 担持金ナノ粒子触媒の実用的調製法の開発

金ナノ粒子はナノテクノロジーの中心的な材料のひとつです。これを固体触媒や吸着剤として使うには、シリカなど酸化物や活性炭などの担体に担持する必要があります。このとき、金ナノ粒子の粒子径は重要で、高性能な触媒として使うには 5 nm 以下など、できるだけ小さくする必要があります。当研究室では、これまで担持が難しかった酸性担体（シリカ、シリカ-アルミナ、ゼオライトなど）にも適用できる新しい方法を開発しました。しかも、触媒調製で最も実用性が高いとされる含浸法が適用できるため、経済性、実用性にも優れた方法です。具体的には、最も汎用的な金の出発物質である塩化金酸をβ-アラニンなどのアミノ酸の錯体に一度変換します。この操作は一段階で行えます。得られた錯体は水への溶解性が非常に高いため、ごく少量の水に溶かして担持したい担体に浸み込ませることができます（含浸法）。これを焼成して金を還元すると、3 nm 程度の担持金ナノ粒子が得られます。

金アミノ酸錯体と担持Auナノ粒子の調製



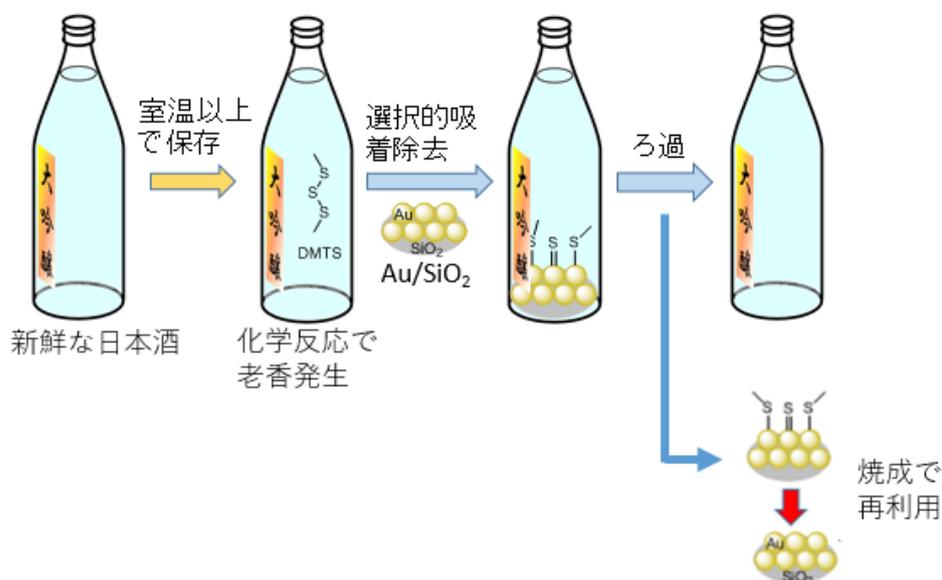
Murayama, H.; Hasegawa, T.; Yamamoto, Y.; Tone M.; Kimura, M.; Ishida, T.; Honma, T.; Okumura, M.; Isogai, A.; Fujii, T.; Tokunaga M. *J. Catal.*, **2017**, 353, 74-80., doi: 10.1016/j.jcat.2017.07.002.

(4) 担持金ナノ粒子を用いた日本酒の香りの制御（酒類総合研究所との共同研究）

硫黄化合物はコーヒーの焙煎やローストチキンなどの香ばしい香りの元にもなりますが、多くの場合、悪臭、劣化臭の原因物質とされています。特に 1,3-ジメチルトリスルファン

(DMTS)は臭いの閾値が $0.18 \mu\text{g/L}$ と低く日本酒の老香(ひねか)の原因物質となっていることを酒類総合研究所の磯谷先生が報告されています。我々は、DMTS などの硫黄化合物の除去に、担持金ナノ粒子などの貴金属ナノ粒子が有効であることを報告しました。酒造会社で現在用いられている活性炭では吟醸香の原因物質であるエステル成分も吸着されてしまい香りの薄い酒になってしまいます。ここで、例えばシリカ担持金ナノ粒子(Au/SiO₂)を用いると、DMTS を選択的に除去することができ、そのお酒本来の香りをよみがえらせることができます。

日本酒からの老香 (ひねか) 除去



徳永 信、村山美乃、磯谷敦子、現代化学, **2015**, 535 (10), 23-26.

村山美乃、磯谷敦子、徳永 信化学と工業, **2017**, 70, 1000-1002.

Murayama, H.; Yamamoto, Y.; Tone, M.; Hasegawa T.; Kimura, M.; Ishida, T.; Isogai, A.; Fujii, T.; Okumura, T.; Tokunaga, M.. *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 16064. DOI. 10.1038/s41598-018-34217-w

九大理学研究院英文 HP

https://www.sci.kyushu-u.ac.jp/e/news/news_181115.html