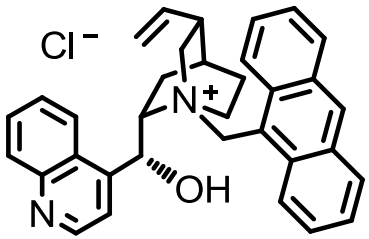
触媒有機化学研究室　研究概要

当研究室では「触媒」をキーワードに合成反応の開発を行っています。有機合成、ファインケミカル合成を志向した反応から、基礎化学品合成、石油化学、資源、エネルギー化学分野の反応まで幅広く扱っています。触媒の種類も、均一系触媒（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比較的珍しい研究室です。

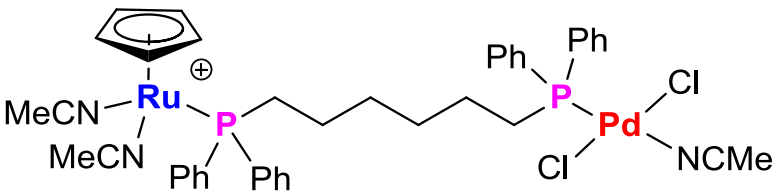
均一系触媒と不均一系触媒を同時にやっている珍しい研究室

有機触媒



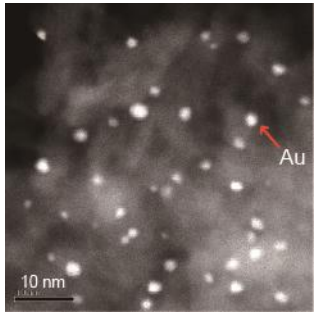
エステルの不斉加水分解に用いている四級アンモニウム相間移動触媒

金属錯体触媒



アリルエステルの不可逆型加水分解に用いたRu/Pd金属錯体触媒

固体触媒



金属酸化物、活性炭などに固定化した金属ナノ粒子触媒　（上の電子顕微鏡写真は Au/C）

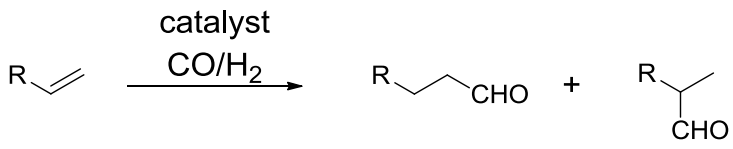
金ナノ粒子触媒など固体触媒を用いた研究

当研究室では 2007 年頃より固体触媒の研究を開始しました。2011 年には首都大春田研より石田准教授が着任し、さらに精力的に研究を行っています。

・酸化コバルト担持金ナノ粒子（Au/Co_3O_4）触媒から発生する活性種を用いた反応：ヒドロホルミル化反応、ヒドロアミノメチル化反応、アミドカルボニル化反応、エポキシドのアルコキシカルボニル化反応、Pauson-Khand 反応などを行っています。均一系コバルトカルボニル錯体触媒では失活を防ぐために高圧

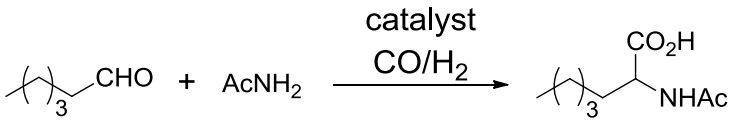
が必要ですが、より温和な条件で反応を行うことができます。

ヒドロホルミル化



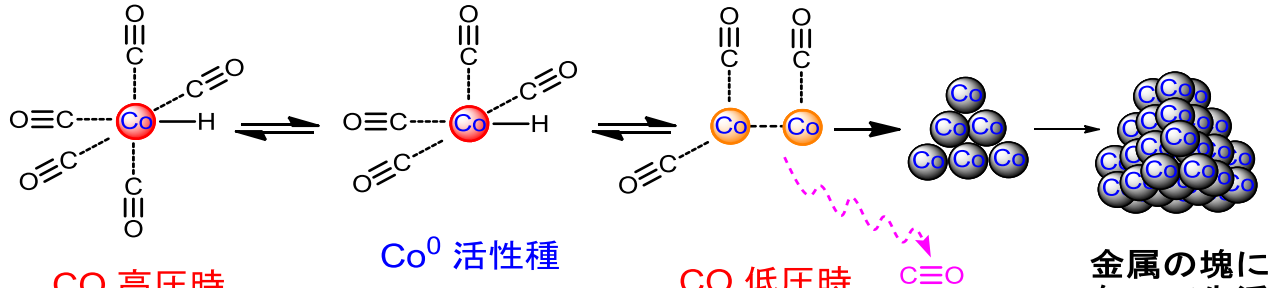
$Co_2(CO)_8$の場合 ： 300 atm, 200 °C, *n*/*i* = 2〜3
Au/Co_3O_4の場合 ： 40 atm, 100–150 °C, *n*/*i* = 2〜3

アミドカルボニル化

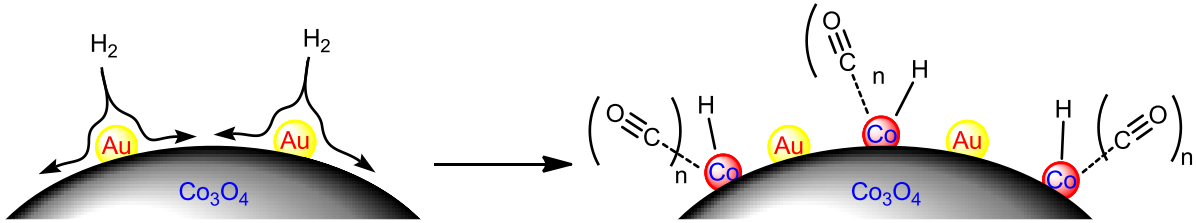


$Co_2(CO)_8$の場合 ： 150 atm, 150 °C
Au/Co_3O_4の場合 ： 40 atm, 80–100 °C

均一系コバルト錯体触



酸化コバルト担持金ナノ粒子



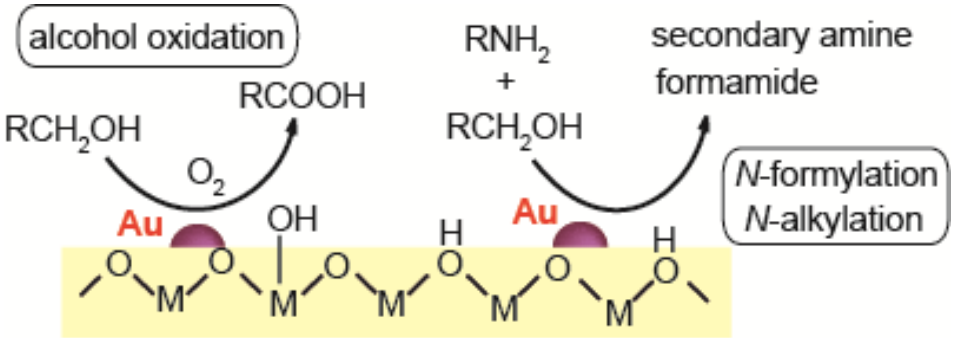
水素のスピルオーバーにより
Co_3O_4の一部がCo^0に還元される

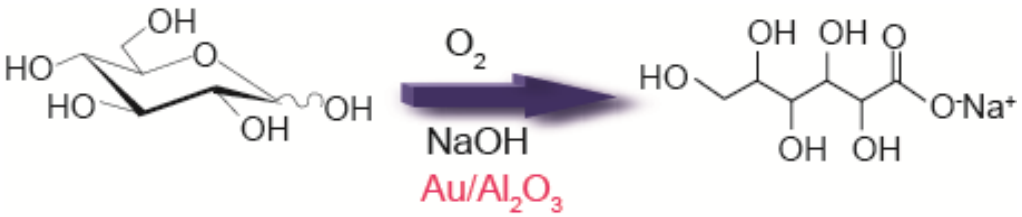
コバルトカルボニル類似活性種は
Co_3O_4表面上で生成するので、
CO低圧下でも凝集することなく
触媒活性を発揮できる！

・フィッシャートロプシュ合成：バイオマス、石炭、天然ガスなどから得られる合成ガス（水素と一酸化炭素の混合ガス）を有用な航空燃料、ディーゼル、ワックス、ガソリンなどに変換するフィッシャートロプシュ反応の研究を行っています。通常の ASF(Anderson-Schultz-Flory)分布ではオクタン価の低いガソリンが主生成物になってしまいますが、水の存在下に Au/Co_3O_4 を用いると、ワックスが選択的に得られることを報告しています。

・固体金ナノ粒子触媒の新規反応開拓：金は最も安定な金属であるが故に触媒作用は示さないと考えられてきましたが、直径 5 nm 以下のナノ粒子となると触媒活性が発現し、2 nm 以下のクラスターになると触媒特性が激変すると言われています。種々の担体(支持体)に金ナノ粒子や金クラスターを固定化した触媒を調製し、新規反応の開拓を行っています。

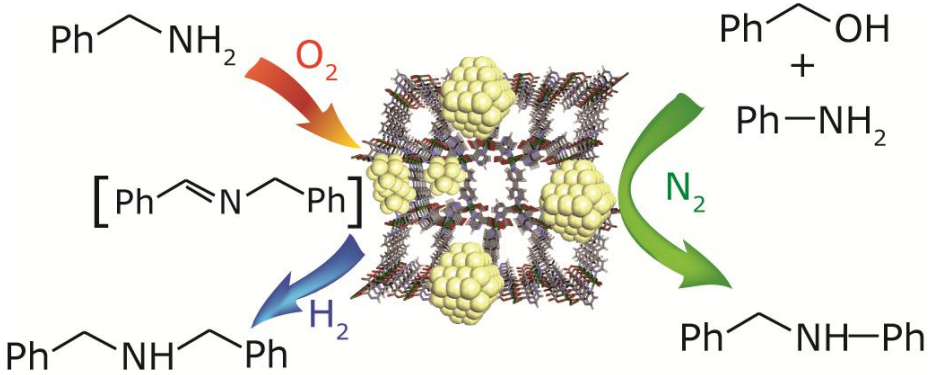
これまでに Al_2O_3 などの金属酸化物に固定化した金ナノ粒子触媒を用いて、グルコースの酸素酸化によりグルコン酸を効率的・選択的に得られることを報告しています。





・固体金属ナノ粒子触媒を用いた高効率プロセスの開発：バルクケミカルと呼ばれる基礎化学品は様々な技術革新によって高効率な化学変換プロセスが達成されており、固体金属触媒も大きく貢献してきました。しかし、まだ化学量論反応を用いる反応プロセスは多く、回収・再利用可能な固体金属触媒を用いて高効率な反応に転換することが求められています。このような反応を固体金属触媒で効率良く目的物を得るグリーンケミストリーの研究を行っています。

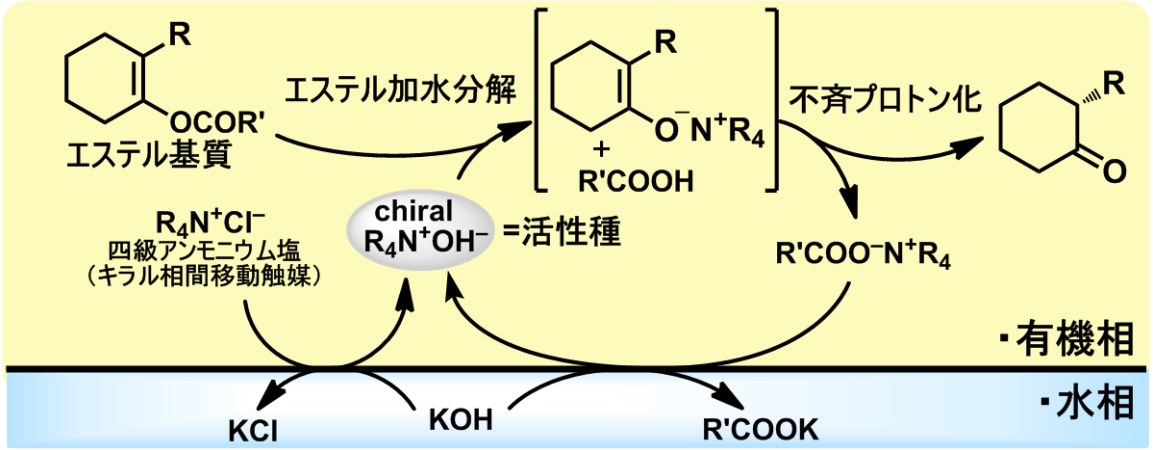
・金属ナノ粒子ー多孔性高分子ハイブリッド材料の開発：これまでに多孔性配位高分子に簡便に金を直径 2 nm 程度のクラスターとして固定化する触媒調製法を開発しました。現在では 3 次元細孔を持つ多孔性共有結合性高分子の骨格内に金属ナノ粒子を内包した触媒の調製と触媒活性評価を行っています。



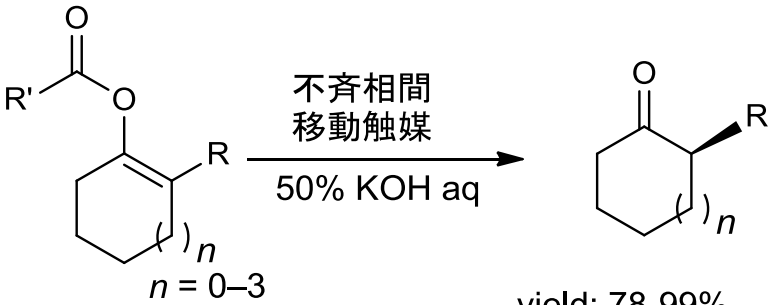
均一系触媒を用いた加水分解、水和、加アルコール分解の研究

当研究室では水やアルコールを反応剤に用いる研究を展開しています。

・エステルの不斉加水分解：エステルの不斉加水分解は、これまで酵素や微生物などの生体触媒を用いないと行えませんでした。当研究室では、人工触媒である不斉四級アンモニウム塩を相間移動触媒に用いこれを達成しました。生体触媒と比べて高い濃度で反応を行うことができます。



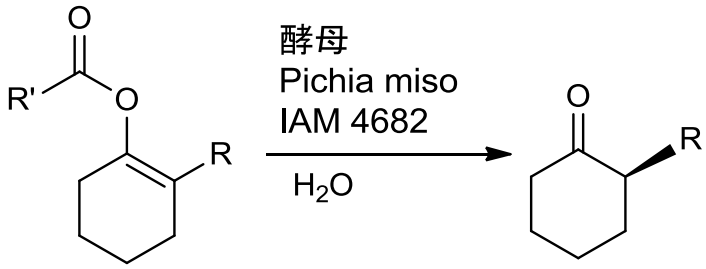
当研究室で開発した人工触媒による加水分解



基質濃度 5%

yield: 78-99%
90% ee

生体触媒によるによる加水分解



基質濃度 0.2%
1.0%

82% ee
68% ee

・パラジウム錯体触媒による加アルコール分解反応：加アルコール分解反応によりキラルな軸不斉化合物やＰ－キラル化合物の不斉合成が行えます。

このほかにも、石油化学プラントでの省エネルギーなエステル加水分解の開発を目指したアリルエステルの不可逆型加水分解など酸素、窒素求核剤を用いた研究を行っています。