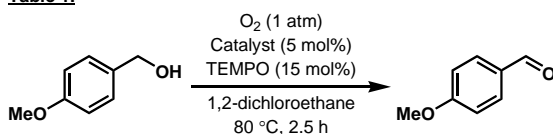


燃焼-イオンクロマトグラフ法) であり、X線光電子分光法 (XPS) より価数を有する Ru が主成分として検出されているため、RuCl₃ の構造を維持した状態で担持されたものと考えている。

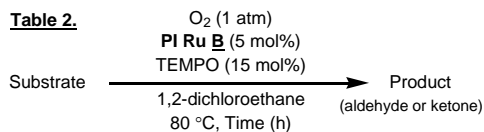
Table 1.



run	Catalyst	Yield (%) ^{a)}	Ru leaching (%) ^{b)}
1	PI Ru A	49	1.2
2	PI Ru B	96	<0.018

a) Determined by GC. b) Determined by ICP.

Table 2.



Run	Substrate	Time (h)	Yield (%) ^{a)}
1	4-Methylbenzyl alcohol	3	99
2	4-Chlorobenzyl alcohol	5	97
3	Cinnamyl alcohol	5	94
4	Furfuryl alcohol	11	91
5	2-Thiophenemethanol	5	94
6 ^{c,d)}	1-Decanol	6	70
7 ^{b,d)}	1-Phenylethanol	21	92
8 ^{b,c,d)}	2-Adamantanol	28	93

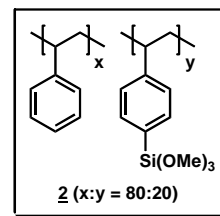
a) Determined by GC. b) Temperature was 100 °C.

c) 10 mol% of PI Ru B and 30 mol% of TEMPO were used.

d) 1 equiv. of K₂CO₃ was added.

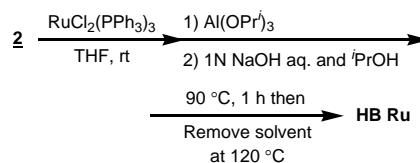
2. 高分子ハイブリッド型ルテニウム触媒を用いる酸素酸化反応の開発⁴⁾

前項で述べた PI Ru は回収・再使用性に優れた触媒であるが、触媒量ではあるものの添加剤として TEMPO を必要とした。また、用いる基質によってはごく微量ではあるもののルテニウムの漏出が観測されたことから、添加剤を必要としない高活性な新規固定化触媒の創製を新たな研究課題として設定した。材料化学の分野において有機物と無機物の分子レベルでの複合体であるハイブリッド材料は、有機物または無機物単独の材料に比べて優れた機能が発現することが知られている。筆者は、有機高分子に無機成分を導入することによって化学的・機械的刺激への耐性が増加し、有機・無機単独の担体に比べて優れた触媒活性が発現する可能性があるのではないかと推察した。そこで、トリアルコキシシリル基を導入したポリスチレン基盤



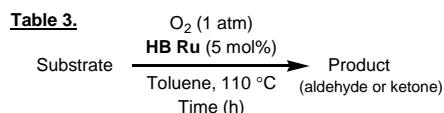
の高分子担体を用い、ルテニウム源およびアルミニウム源と共に均一な溶液を調製した後、ゾルゲル法による加水分解と重縮合反応を経て、種々の溶媒に不溶性有機-無機ハイブリッド固定化ルテニウム触媒の調製を試みた。触媒調製条件の検討より、RuCl₂(PPh₃)₃ と Al(OⁱPr)₃ を高分子担体 **2** に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて不溶化した触媒 (HB Ru) が良好な酸化反応活性とルテニウムの漏出抑制効果を示した (Scheme 2)。本触媒は、種々のアルコールの酸化反応に適用可能であり、対応するアルデヒドおよびケトンが良好な収率で得られることを見出した

Scheme 2.



(Table 3)。生成物は反応後の濾過等の簡便な操作によって容易に分離可能であり、回収した触媒については、炭酸カリウムによる触媒再生工程を経て、触媒活性の低下を全く伴うことなく、繰り返し再使用可能なことを明らかにした (Scheme 3)。HB Ru の無機成分含有量は、熱重量分析 (TGA) により約 30% であり、Cl 含有量は 0.1 wt% 未満であった (フラスコ燃焼-イオンクロマトグラフ法)。

Table 3.

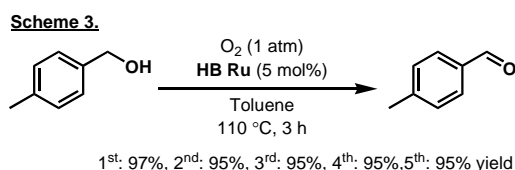


Run	Substrate	Time (h)	Yield (%) ^{a)}
1	4-Methoxybenzyl alcohol	2	92
2	Benzyl alcohol	3	97
3	4-Chlorobenzyl alcohol	6	93
4	1-Naphthalenemethanol	7	93
5	Cinnamyl alcohol	10	92
6 ^{b)}	2-Thiophenemethanol	4	95
7 ^{b)}	Furfuryl alcohol	16	85
8	1-Decanol	24	35
9	1-Phenylethanol	9	98
10	1-(2-Thienyl)ethanol	14	>99
11	2-Adamantanol	18	92
12 ^{c)}	2-Octanol	48	68

a) Determined by GC. b) Temperature was 90 °C.

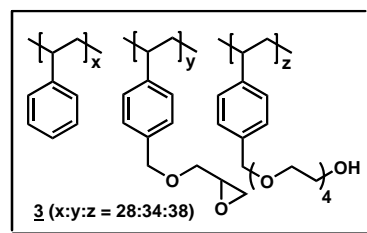
c) 10 mol% of HB Ru was used.

Pについては、約 0.3 wt%残存 (ICP 分析) していることが判明したが、³¹P Swollen-resin magic angle spinning (SR-MAS) NMR 解析⁵⁾によって、トリフェニルホスフィンオキシドとして担持されていることが明らかとなった。また、X 線光電子分光法 (XPS) より価数を有する Ru が主成分として検出された。



3. 微小空間を活用する効率的酸素酸化反応の開発⁶⁾

マイクロチャンネルリアクターによって提供される微小空間においては、単位体積あたりの表面積が大きくなり、(1) 温度制御が効率よく行える、(2) 界面での反応が効率よく起こる、(3) 高速かつ効率的な混合が行えるといった特長があることから、化学合成における新しい反応場として注目されている。固体触媒を用いる多相系の反応では飛躍的な接触面積の向上が期待され、既に当研究室では、マイクロチャンネルの内壁にパラジウム触媒を固定化したリアクターを用いる効率的な水素添加反応を報告している⁷⁾。筆者は、高分子担体 **3** および AuCl(PPh₃) から調製したミセル溶液を、前もってアミノ基で修飾したマイクロキャピラリー内に導入し、最後に加熱架橋することによって金固定化マイクロキャピラリーを調製した。次に、



Scheme 4.

Scheme 4.

Substrate (0.1 M) 0.10 mL/h
K₂CO₃ (0.3 M) 0.03 mL/h
O₂ 1.5 mL/min
Au immobilized capillary (i.d. = 250 μm, length = 50 cm)
60 °C
Product

Scheme 4 に示す方法で 1-Phenylethanol をモデル基質とした酸化反応を行った。基質のジクロロエタン溶液と炭酸カリウム水溶液を導入した後、酸素ガスをもう一方からキャピラリーに合流させる方法を採用した。その結果、アルコールの酸素酸化反応がほぼ定量的に進行し、96 時間の連続使用において触媒活性は低下せず、金の漏出も観測されないことを見出した。その他の 2 級アルコールにおいても高収率で反応は進行し、金-パラジウム固定化キャピラリーでは 1 級ベンジルアルコールを効率よく対応するアルデヒドに変換することが可能となった (Table 4)。本成果は、マイクロチャンネルリアクターを用いた高活性なアルコール酸素酸化反応の初めての例である。

Table 4. O₂ (1.5 mL min⁻¹)
Substrate 0.1 M (0.1 mL h⁻¹)
0.3 M K₂CO₃ aq (0.9 equiv)
1,2-dichloroethane, T (°C)
Product (ketone or aldehyde)

Run	Substrate	T (°C)	Yield (%) ^{a)}
1	PhCH(OH)Me	60	99
2	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CH(OH)Me	60	99
3	<i>p</i> -FC ₆ H ₄ CH(OH)Me	60	99
4	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH(OH)Me	70	99
5	<i>trans</i> -PhCH=CHCH(OH)Me	70	99
6	2-Thienyl-CH(OH)Me	60	99
7 ^{b)}	Ph(CH ₂) ₂ CH(OH)Me	65	89
8	1-Indanol	60	99
9	PhCH ₂ OH	60	53
10 ^{c)}	PhCH ₂ OH	50	92
11 ^{c)}	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₂ OH	60	95

a) Determined by GC. b) Substrates (0.05 M) and K₂CO₃ aq (0.6 M)
c) Au/Pd-immobilized capillary column was used. 100% water was used instead of K₂CO₃ aq.

以上、筆者は固定化触媒を用いるアルコールの酸素酸化反応が、今後の持続可能な社会の実現に不可欠な要素技術であるとの認識に立ち、有機高分子担体を基盤とするルテニウム触媒の開発を行った。また、より効率的な酸素酸化反応を行うことを目的として、金担持型のマイクロキャピラリーリアクターを構築し、アルコールの酸素酸化反応が高収率で進行することを見出した。

<参考文献>

1. a) T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037; b) T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 196..
2. T. Matsumoto, M. Ueno, J. Kobayashi, H. Miyamura, Y. Mori, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 531.
3. a) S. Kobayashi, H. Miyamura, R. Akiyama, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9251; b) H. Miyamura, R. Akiyama, T. Ishida, R. Matsubara, M. Takeuchi, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 12177.
4. T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 239.
5. S. Kobayashi, R. Akiyama, T. Furuta, M. Moriwaki, *Molecules Online* **1998**, *2*, 35.
6. N. Wang, T. Matsumoto, M. Ueno, H. Miyamura, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4744.
7. J. Kobayashi, Y. Mori, K. Okamoto, R. Akiyama, M. Ueno, T. Kitamori, S. Kobayashi, *Science* **2004**, *304*, 1305.