

分子もつれ法による高活性触媒膜の創製およびそれらを用いる  
マイクロフローデバイスの開発：  
不定形高分子担持された触媒活性種の XAFS 法による解析  
**Development of Polymeric Metal Catalysts via Molecular Convolution and  
of Catalytic Membrane-Installed Microflow Devices**

山田 陽一<sup>a</sup>, 佐藤 太久磨<sup>a</sup>, 高谷 光<sup>b</sup>, 磯崎 勝弘<sup>b,c</sup>, 中村 正治<sup>b</sup>, 魚住 泰広<sup>a</sup>  
Yoichi Yamada<sup>a</sup>, Takuma Sato<sup>a</sup>, Hikaru Takaya<sup>b</sup>, Katsuhiko Isozaki<sup>b,c</sup>, Masaharu Nakamura<sup>b</sup>,  
Yasuhiro Uozumi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 理化学研究所基幹研究所, <sup>b</sup> 京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター, <sup>c</sup> JST CREST

<sup>a</sup>RIKEN Advanced Science Institute

<sup>b</sup>International Research Center for Elements Science, Institute for Chemical Research, Kyoto University,  
<sup>c</sup>JST, CREST

配位性高分子の有機溶媒溶液と触媒水溶液をマイクロリアクター中に同時に注入することにより、有機相-水相の層流界面で調製された高分子触媒膜は鈴木カップリング反応等の各種有機反応に対して超高活性な触媒として作用する。提案課題ではマイクロフローリアクターそのものを XAFS 測定セルとして用いる溶液系 in situ XAFS 測定システムの構築を目的として、生成する高分子触媒膜中の触媒の価数や構造を XAFS 測定によって決定した。

**キーワード：** マイクロフローリアクター, 高分子膜触媒, クロスカップリング, in situ XAFS, XANES, EXAFS

**背景と研究目的：**

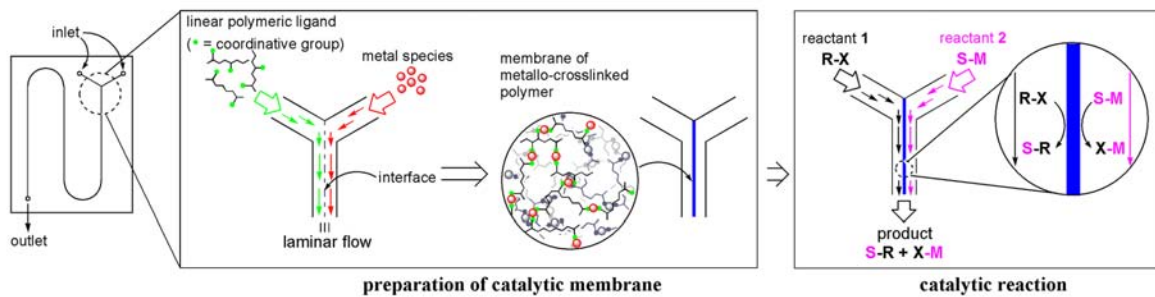
マイクロフローリアクターは、内径数  $\mu\text{m}$  から数百  $\mu\text{m}$  程度の流路を有し、その流路内を反応液体が流れる管型反応器である。近年、マイクロフローリアクターは学術的側面のみならず工業的応用の観点からも化学反応における新奇なデバイスとして認識され始めている。特に、固定化金属触媒が導入されたマイクロフローリアクターは、高効率・高選択性な有機変換化学を実現する新デバイスになり得るのみならず、希少な貴金属触媒の保持、金属触媒の浸出の抑制が可能であることから、「省資源」、「省エネルギー」、「省スペース」、「環境負荷の低減」といった将来の化学プロセスに要求されるほぼ全ての条件を満たす理想的な手法として、その開発が学術的にも産業的にも危急の課題となっている。

マイクロフローリアクターの特徴は、1) 比界面積・比表面積が大きい、2) 拡散距離が短く物質移動速度が速い、3) 伝熱速度が大きい、4) 層流が形成される、5) リアクターの形状の自由度が大きい、が挙げられる。これらの特徴によって、マイクロリアクター中では、高速混合・分散、高速熱交換、温度精密制御、流動状態・滞留時間の精密制御が可能であり、精密制御が可能で超高効率な有機合成反応システムを構築できる。また、層流の特性を活かして液多相流反応系を構築すれば、複数反応の同時実行や高収率化による副生成物の軽減、反応に関与しない媒質の低減による精製・抽出作業の簡略化など、実用的な物質生産プロセスに求められる要件を満たす。さらに、比表面積や物質移動速度が極めて大きいという特徴は、触媒と反応剤の相互作用の増大に有利であり、一般に拡散が問題となる不均一触媒系の反応において、触媒と反応剤の相互作用増大によって触媒反応の飛躍的な促進が可能である。またマイクロリアクターは安全・安心な化学プロセスとしても期待されている。つまり発熱・吸熱の大きな反応系において、従来法では不可能な急加熱・急冷却が可能となり、不安定な反応系を暴走させることなく安全に実施することができる。以上の様な特徴から、申請者らが提案する固定化触媒膜導入型マイクロフローリアクターは将来の化学合成プロセスとして産学両分野から期待されている。

理研の山田、魚住らは配位部位を導入した配位性高分子の有機溶媒溶液と触媒水溶液をマイクロリアクター中に同時に注入することによって、有機相-水相の層流界面で接触した配位性高分

子と触媒金属から高分子触媒膜を調製することに成功し(図1)[1-3]. これらが鈴木カップリング反応等の重要な有機反応に対して超高活性な触媒として作用することを見出した(図2)[4,5].

1) 分子もつれによる液—液界面での高分子触媒膜の調製方法および触媒膜を用いる2相系マイクロフロー有機合成反応



2) ポリアクリルアミド—ポリスチレンホスフィン—Pd触媒からマイクロリアクター中で調製した触媒膜の光学顕微鏡およびSEM像

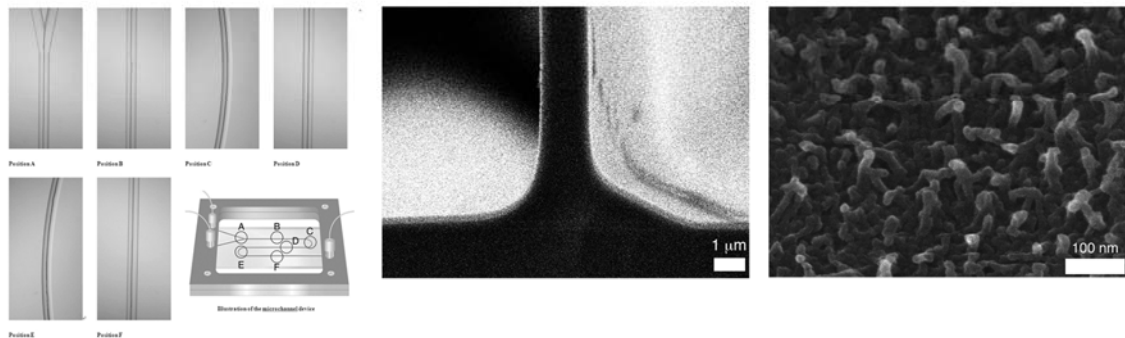


図1. 魚住—山田法によるマイクロリアクター中における触媒膜調製

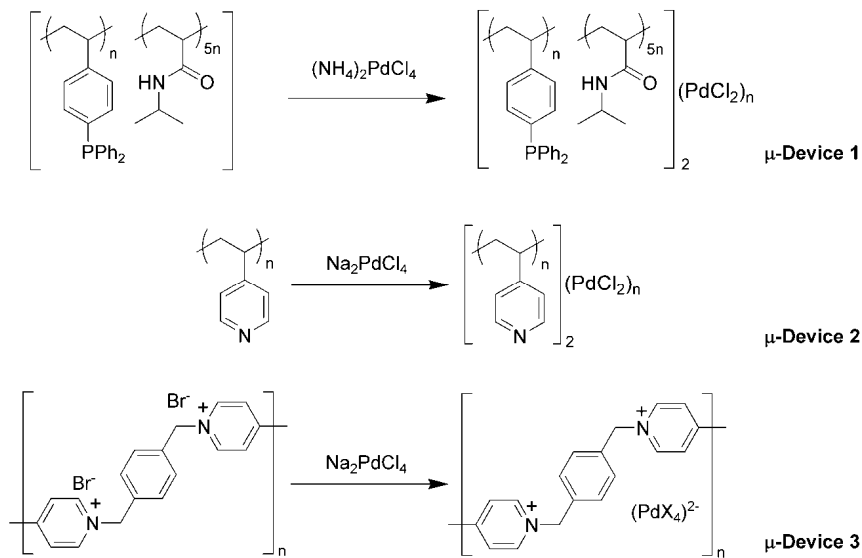


図2. マイクロリアクター中触媒膜を利用する有機合成

本研究は、高分子触媒膜中における触媒活性種の構造を明らかにすること、さらにマイクロフローリアクターを XAFS セルとして用いる in situ XAFS 測定法の開発を目的とする。特に提案課題では基礎研究としてマイクロフローリアクター中と同様の条件で調整した Pd 含有高分子膜触媒の XAFS 測定を行い、価数、電子状態、配位数、幾何構造に関する基礎的知見を得た。

## 実験：

マイクロフローリアクターでの *in situ* XAFS 測定を行った際の前準備実験として、マイクロフローリアクター中と同一条件でアクリルアミド-ポリスチレンホスフィン有機溶液と Pd および Fe 触媒前駆体を混合し、Pd 含有アクリルアミド-ポリスチレン共重合体からなる高分子膜触媒を調製した。得られた高分子膜を窒化ホウ素粉末で希釈しペレット状に成形した後に BL14B2 ビームラインにおいてイオンチャンバーを用いる透過法によって Pd K-edge の XAFS 測定を行った。また、同条件で調製した高分子触媒膜の粉末個体を用いて通常のガラスフラスコ内で鈴木カップリング反応を行った後に、触媒粉末をろ取・乾燥したものを同様の手順でペレット状のサンプルとしたものを用いて XAFS 測定を行った。その結果、反応の前後における触媒種の価数や構造、配位数の変化に関する知見を得ることに成功した。

## 結果および考察：

前項で示した高分子膜触媒の XAFS 測定の代表例として図 3 にイソプロピルアクリルアミド-イミダゾールの共重合体と PdCl<sub>2</sub> から調製した MPPI-Pd 触媒の XANES スペクトルを示した。これらの結果からは、触媒調製の直後に PdCl<sub>2</sub> と同じ 2 価を示した XANES スペクトルが高分子膜中における反応後に標準物質の Pd foil とほぼ同じエッジシフトを示すことが明らかとなった。このことは、カップリング反応条件において高分子膜中に導入された PdCl<sub>2</sub> が還元を受けて 0 価 Pd を主成分とする Pd ナノパーティクルが生成していることを示唆するものであると考えている。尚、同触媒を実際の反応条件でエージングしたサンプルにおいても同様の 0 価 Pd の生成を示唆する結果を得た。今後は実際のマイクロフローリアクターを用いた *in situ* XAFS を行い、本提案課題で得られたスペクトルを参照スペクトルとして用いることによって実験層流界面での触媒膜の生成機構や高い触媒活性の起源の解明を目指す。

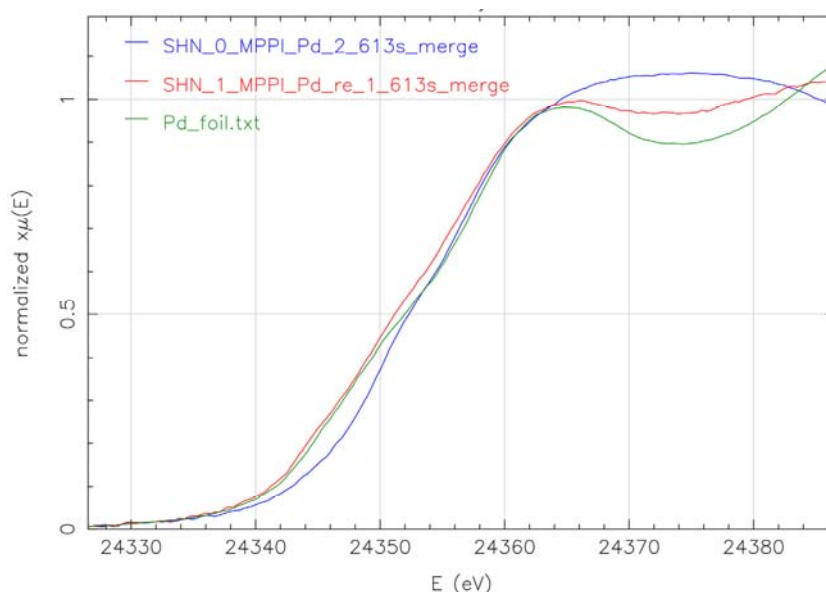


図 3. マイクロリアクター中触媒膜を利用する有機合成

## 参考文献：

- [1] Y. M. A. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* **53**, 723 (2005)
- [2] 山田陽一, *薬学雑誌*, **125**, 749 (2005)
- [3] Y. Uozumi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15994 (2006)
- [4] Y. M. A. Yamada, et al., *Tetrahedron Lett.* **44**, 2379 (2008)
- [5] Y. M. A. Yamada, et al., *Chem Eur. J.* **16**, 11311, (2010)