

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」
平成 23 年度採択研究代表者

H27 年度
実績報告書

永島 英夫

九州大学先導物質化学研究所
教授

有機合成用鉄触媒の高機能化

§ 1. 研究実施体制

(1) 永島グループ

① 研究代表者: 永島 英夫 (九州大学・先導物質化学研究所、教授)

② 研究項目

- ・配位子場制御による鉄触媒設計指針の確立と展開

(2) 魚住グループ

① 主たる共同研究者: 魚住 泰広 (自然科学研究機構・分子科学研究所、教授)

② 研究項目

- ・超分子アーキテクチャーによる触媒駆動原理の創出
- ・分子固定化触媒界面や内部構造の解析、反応挙動分析
- ・エクステリア／インテリア／反応物質などの協奏的触媒駆動とフロー法による実践的プロセスの実現
- ・鉄触媒と固定化触媒反応場の相乗効果による実践的合成プロセスの開発
- ・銅触媒の設計と反応特性の解明

(3) 高谷グループ

① 主たる共同研究者: 高谷 光 (京都大学・化学研究所、准教授)

② 研究項目

「分子性金属種の解析手法の開発、ニッケル触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発、および超分子反応場の構築・反応制御」

- ・放射光分光を用いる鉄活性種の同定と溶液構造解析
- ・有機合成用ニッケル触媒の開発

・鉄およびニッケル超分子触媒の開発

(4) 吉戒グループ

①主たる共同研究者: 吉戒 直彦 (Nanyang Technological University、Assistant Professor)

②研究項目

・コバルト触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発

(5) 國信グループ

①主たる共同研究者: 國信 洋一郎 (東京大学・大学院薬学系研究科、特任研究員(准教授相当))

②研究項目

・マンガン触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発

(6) 澤村グループ

①主たる共同研究者: 澤村 正也 (北海道大学・大学院理学研究院、教授)

②研究項目

・設計固体表面をプラットフォームとする触媒反応場の構築

(7) 笹井グループ

①主たる共同研究者: 笹井 宏明 (大阪大学・産業科学研究所、教授)

②研究項目

・新規触媒の創製

・キラル配位子の設計

・新規反応探索

・新規キラル配位子の合成

・触媒の新規回収・再利用法の開発

(8) 垣内グループ

①主たる共同研究者: 垣内 史敏 (慶應義塾大学・理工学部、教授)

②研究項目

・不活性炭素結合を利用した高次縮合多環式芳香族化合物の短工程合成

§ 2. 研究実施の概要

溶液中で有機遷移金属錯体や遷移金属ナノ粒子を触媒として用いる化学反応は、実験室規模から工業規模での機能性有機化合物やポリマーの重要な合成法となっており、貴金属を鉄に代表される非貴金属元素に代替する元素代替、徹底的な触媒効率の向上を図り元素の減量を達成する元素減量、触媒回収再利用による元素循環の3点が社会的要請である。本チームはこの要請に対し、鉄を中心とする非貴金属触媒の開発と、斬新な触媒回収再利用システムの開発の2本の柱で連携して研究をおこない、元素戦略に沿った新しい触媒、触媒反応の開発を目指している。

アルケンのヒドロシリル化反応は、シリコン工業における鍵反応であり、現行の白金の代替触媒開発が世界的な課題である。今年度、鉄とコバルトを相補的に組み合わせ、イソシアニドを配位子とした新触媒が九大・永島グループから発表された (*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2480-2483.)。この新触媒は、シリコンの構成要素であるヒドロシロキサンとアルケンの反応に有効であり、工業的に使われているシリコンの変性や二成分系シリコン硬化を実現する。本成果は、学術的に高く評価され、アメリカ化学会誌の *Spotlights* に選出され、雑誌のカバーを飾っているが、さらに、JST の A-STEP シーズ顕在化、ついで、信越化学工業(株)との共同研究により、実用化検討に入っている(図1)。

また、永島グループは、望みの分子量のポリマーを狭い分子量分布で合成する技術である、原子移動型ラジカル重合用鉄触媒の開発を進めてきた。今年度、容易に活性種を発生する鉄錯体の基礎研究を基盤に、従来の方法と比較してより簡便に、市販品の窒素配位子と戦略元素である鉄の塩から活性種を発生し、低触媒濃度での高い重合活性と制御性、ポリマーからの容易な金属種の除去、ならびに、除去した触媒の回収・再利用という、元素代替、元素減量、元素循環の3つを達成している (*Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1037-1048.)。この成果は、イギリス王立化学会の専門誌のカバーに採用されている(図2)。

本チームは元素戦略を達成するのに必須な新しい分析手段の開発を進めており、昨年度、京大高谷グループが、SPring-8 での溶液中での XAFS 測定技術の開発を報告した。今年度は、この技術のチーム内共同研究を進めている。分子研魚住グループは、元素減量、元素代替に貢献する固定化触媒技術研究を進めているが、本年度 ppm レベル触媒量による Heck 反応を実現し、その高分子マトリクス内での分子挙動を京大・高谷らとのチーム内協力を得て XANES, EXAFS, NIR, Raman, DFT-calc などにより精密に解析した (*ChemCatChem* **2015**, *7*, 2141-2148.) (図3)。高分子反応場駆動の概念は銅触媒 Huisgen 反応や酸触媒反応などへと展開され元素代替での成果に繋がりがつつある。

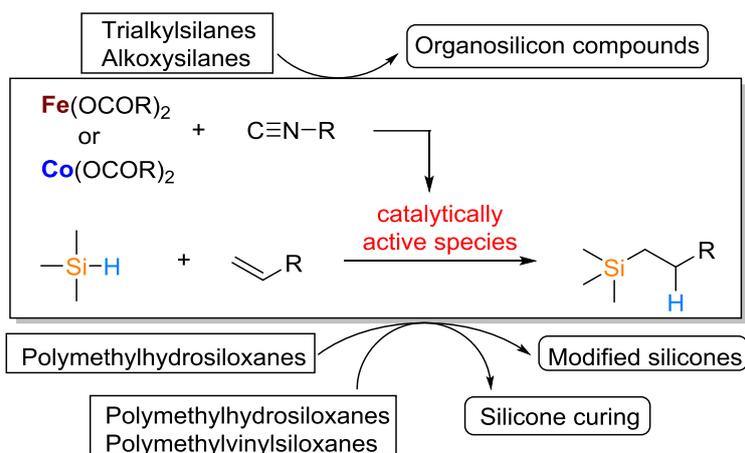


図 1. アルケンへのヒドロシリル化用鉄、コバルト触媒(永島)

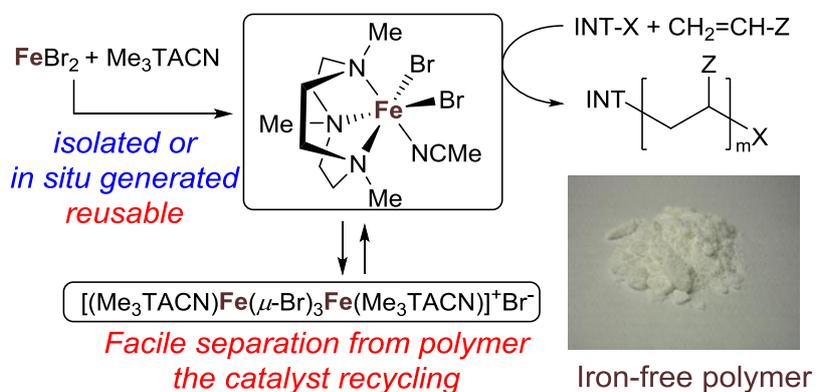


図 2. 容易に合成できる原子移動型ラジカル重合用鉄触媒(永島)

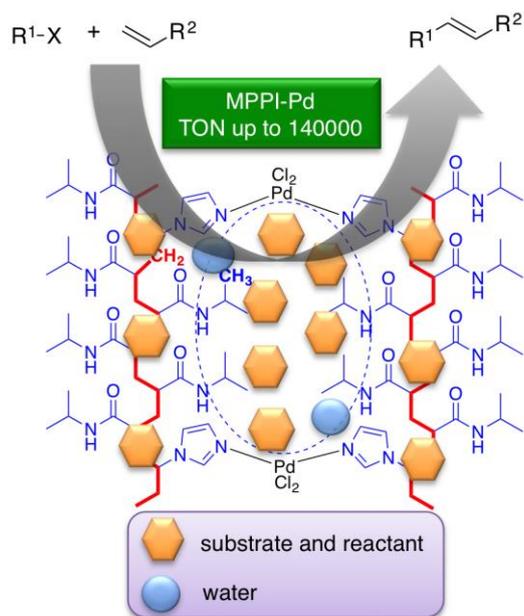


図 3. 高分子マトリクス内 Heck 反応の駆動概念図(魚住)