

## 研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名: 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創成

2. 研究代表者: 魚住 泰広 (分子科学研究所 教授)

### 3. 研究概要

(1) 高分子ゲル相担持疎水性ナノ反応場を利用した遷移金属触媒反応

従来「heterogeneous switching」にとどまってきた分子性触媒の固定化に対し、高分子ゲル担体の特性を新たなアドバンテージとして付与した高機能固定化触媒創製を展開する。特に両親媒性高分子ゲル固相上に疎水性遷移金属錯体を固定化することでナノサイズ疎水性反応ポケットを発生させ、基質との疎水性相互作用を駆動力とした反応加速効果を獲得し高度な触媒活性を示す水中機能性固定化触媒を開拓する。

(2) 水中での高選択的触媒反応

特に E-Factor が顕著に高い立体選択的変換プロセスを標的とする。基本的には(1)で展開・開発した水中機能触媒の不斉化を計画している。目標としては、炭素-炭素結合形成反応としての水中不均一不斉触媒プロセスの実現を目指す。立体選択的炭素-水素結合形成では例えば野依触媒など従来の大きな蓄積があるが、炭素-炭素結合形成は不斉工程として未成熟な反応形式である。

### 4. 中間評価結果

#### 4 - 1. 研究の進捗状況と今後の見込み

- ・ 高分子ゲル担持による不均一水中触媒は、既に大きなブレークスルーを達成した段階で CREST 研究を開始し、本研究期間においては着実に成熟度・完成度をましている。本研究期間での特筆すべき成果はエンイン基質の環化異性化反応の開発と、それを足場としたヒドリタン骨格(テルペン類などの合成素子)の極めてグリーン度の高い合成である。他にアリル位置換反応、ヘック反応、カルボニル化反応、交差カップリング(鈴木反応、園頭反応)(以上 Pd 触媒)、アルキン環化三量化、ヒドロホルミル化、マイケル付加(以上 Rh 触媒)が水中で固定化触媒によって円滑に進行することを見出したのは高く評価できる。
- ・ 本触媒系が有機溶媒中の反応と比較して、濃度効果だけでは説明できないケースがあると思われるので、今後この点を追求するとさらなる発展が見込める。

#### 4 - 2. 研究成果の現状と今後の見込み

- ・ 本研究チームは、活性の高いパラジウム触媒系を構築し、この触媒系が水層の有機合成を一般的に行えることを明確にするとともに、不斉合成反応にも展開できることを示しており、科学的な貢献は高い。

- ・ 今後は、基礎研究からこの反応系を実用的利用に発展されることが望まれる。そのためには、この触媒系が他よりすぐれている反応を見出すことが重要であろう。

#### 4 - 3 . 今後の研究に向けて

- ・ 今後は、水中の反応の反応速度が速いという特性を活用する反応への更なる展開や、酸化的付加の速度をあげることにより塩化アリール体など通常のパラジウム触媒反応が困難な課題の解決を期待したい。
- ・ 本研究チームは活発に研究を展開しているので、今後は特に環境改善にインパクトのある反応系の創出をお願いする。

#### 4 - 4 . 戦略目標に向けての展望

- ・ 本研究は、「ナノ反応場」での触媒作用や「ナノ金属粒子・ナノクラスター」を利用した触媒反応を開拓し、「環境」に調和した水中での新触媒活性を求めるものである。また E-Factor の大きな精密不斉合成や難処理廃棄物を排出するアルコール酸化に取り組むものであり、「環境」「ナノ」をずばり中心に据えた研究推進といえる。
- ・ 本触媒系による水中での化学反応が、有機溶媒を使用しないから環境に調和したものであるとはアприオリには言い切れないので、分離、精製などを含めて合成プロセス全体としての環境負荷(エネルギー、出発原料、副生物/廃棄物などのリスクなど)を考察すべきであろう。この点を踏まえて、実用化が有望なプロセスを選択することが重要である。

#### 4 - 5 . 総合的評価

- ・ 有機合成に汎用性のある新規な高機能ナノ触媒系を創出している点は、科学的に大きな貢献であり高く評価できる。
- ・ 水中反応のメリットを更に追及して、困難な反応への展開を期待する。
- ・ 水溶媒、超臨界は必ずしも環境に優しいわけではないので、本当に環境改善にインパクトのあるグリーン反応を創出されたい。