

## 研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名: ナノ制御空間を有する均一系分子触媒の創成

2. 研究代表者: 辻 康之 (北海道大学触媒化学研究センター 教授)

### 3. 研究概要

数ナノから数十ナノメートルのより大きい触媒環境を有する均一系分子触媒を設計・合成する。このようなナノサイズを有する分子触媒システムにおいては、分子認識能などの従来にない高度の選択性、また酵素において見られるアロステリック効果のような、触媒活性点から遠い部位の触媒中心に対する効果などが達成され、革新的な触媒システムを構築できると考えた。本チームの研究目的は、均一系遷移金属分子触媒に、ナノオーダーで制御された空間を導入することにより、画期的な活性および選択性を示す分子触媒システムを創りあげることである。

#### (1)辻グループ(超分子相互作用部位を有するナノサイズ分子触媒の開発)

柔軟あるいは剛直な dendrimer 部位を有するナノサイズ配位子、半球型ナノサイズ部位、およびカリックスアレーン部位を有するナノサイズ配位子などの一連のナノ制御空間を有する新規リン、窒素、ならびにカルベン配位子の設計ならびに合成を行う。そして、得られたこれらのナノサイズ配位子を用いて、高い触媒活性が期待できる後周期遷移金属錯体触媒に配位させることにより種々の分子触媒反応を行う。

#### (2)溝部グループ(遷移金属多核構造を有するナノサイズ錯体の合成とその機能解明)

各種有機および無機反応において触媒として、またそれ自身機能材料としても有用である遷移金属クラスターについて、様々な金属の組成・構造を有する遷移金属多核骨格の合理的な構築法の探索を広汎に行い、一般性の高い種々の反応経路を確立する。

#### (3)吉澤グループ(ナノサイズ効果の理論的研究)

均一系分子触媒および金属酵素をナノ反応場として捉え、これらの構造と反応性について密度汎関数法および化学動力学法を駆使して詳細に調べる。本研究では、最高レベルの理論化学計算を駆使して均一系分子触媒および金属酵素のもつナノサイズ効果の本質を明らかにする。

### 4. 中間評価結果

#### 4 - 1. 研究の進捗状況と今後の見込み

- 辻研究グループは、 dendrimer、カリックスアレーン、半球型などの超分子相互作用を有するナノサイズの配位子を合成し、均一系分子触媒を合成し、それらの触媒を用いた触媒反応の研究を展開した。2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基ならびにその高世代 dendrimer 部位を有するピリジン配位子を合成した。これらの配位子は酢酸パラジウムと容易に錯化し、極めて高い触媒活性を有する錯体を与えた。

- ・ 新しいコンセプトに基づく配位子設計に進展が認められる。特に、芳香族系で高い活性を有するホスフィン配位子の開発は、新しい配位子のあり方を提案しており、学術への貢献は顕著であるといえる。具体的な応用については、更に検討が必要であろう。

#### 4 - 2 . 研究成果の現状と今後の見込み

- ・ 剛直な縮合芳香環を配位子とする dendrimer 系や柔軟な dendrimer 系を新たに構築し、優れた触媒活性を生み出すことを示した。このような配位子設計理念が普遍性を持つことを初めて明確に示した成果は高く評価できる。
- ・ 今後、前者の触媒系でフェニル基をシクロヘキシル基に置き換えるなど触媒活性を高めることや、パラジウム以外の金属への中心金属の変換など更なる研究の展開に期待したい。

#### 4 - 3 . 今後の研究に向けて

- ・ 本研究チームの大きな目的は、分子触媒の空間的な広がり・大きさと触媒活性の関係を明らかにすることである。
- ・ 高度な dendrimer 型やボール型錯体触媒が開発されているが、今後は、配位子場の高度化による触媒活性の増強・維持で、さらに展開することが期待される。また、dendrimer 内部空間への触媒金属の隔離を利用した基礎的な研究で、この方向でも大いに研究されたい。
- ・ 今後は、さらに検討する変換反応の範囲を広げ、より高いレベルの選択性が望まれている反応、あるいは従来の均一系触媒反応では達成不可能であるような選択性および活性が必要な重要反応についても研究を進めていただきたい。

#### 4 - 4 . 戦略目標に向けての展望

- ・ 均一系触媒は、ただ触媒活性および反応の選択性をあげるだけで、「環境触媒」と呼ぶことが出来るのか？という疑問がよく聞かれるが、触媒活性および反応の選択性を高めることこそ有用な環境触媒への重要なアプローチの一つではないか。本チームでは、均一系分子触媒の触媒活性と選択性の革新的な向上を、分子触媒系に高度に制御されたナノサイズ触媒環境を付与することにより、達成しようとの戦略に基づき、研究を展開している。

新しい触媒系での応用展開・実用化には時間が掛かる。本研究も具体的な出口を見つけるのに苦慮している。酸化的脱水素は target を考えれば産業界の need はあると思う。例えばシクロヘキサノールのシクロヘキサノンへの脱水素など。

#### 4 - 5 . 総合的評価

- ・ 剛直な縮合芳香環を配位子とする dendrimer 系や柔軟な dendrimer 系を新たに構築し、優れた触媒活性を生み出すことを示したことは評価できる。
- ・ 今後、本触媒系でパラジウム以外の金属への中心金属の変換など更なる研究の展開に期待したい。

- ・ 析出しないPd触媒というだけでなく、(固体のPd触媒では代替できない)、環境面から見てインパクトのある反応へ展開するとよい。