

## 研究課題別事後評価結果

### 1. 研究課題名： ナノ制御空間を有する均一系分子触媒

### 2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

辻 康之 (京都大学 工学研究科)

共同研究者

溝部 裕司 (東京大学 生産技術研究所)

吉澤 一成 (九州大学 先導物質化学研究所)

### 3. 研究内容及び成果

**辻グループ**:本研究グループは、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目標とした。パラジウム錯体触媒反応は種々の有用物質の合成にとって、極めて重要な反応である。しかし、パラジウム錯体触媒は、しばしば触媒中心の会合、パラジウム黒の析出が起りやすく、触媒の分解の原因となっている。パラジウム黒の析出が問題となっているパラジウム触媒を用いるアルコールの空気酸化において、 dendritic-ピリジン配位子が、パラジウム黒の析出抑制に極めて有効であることを見出した。配位子として、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 dendritic-部位を有するピリジン配位子を合成した。これらの置換基は剛直であり、また空間的な広がりが大きいので本反応の配位子として興味深い。実際、これら配位子 L は酢酸パラジウムと容易に錯化し、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{L})_2$  なる錯体を与えた。

反応は、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{L})_2$  なる錯体を触媒として用い、常圧の空気雰囲気下、トルエン中、80 °Cで行った。基質と触媒のモル比は 1000 とし(S/C = 1000)、添加剤として酢酸ナトリウムを用いた。反応においては、2,3,4,5-テトラフェニルフェニル基がピリジン環の3位に結合したものが有効であり、パラジウム黒の析出を完全に抑え、対応する酸化生成物を高収率で与えた。第二世代 dendritic-部位を有する配位子はその溶解度が極めて低かったため、メチル化誘導体を合成した。メチル化誘導体の溶解度はきわめて高く、対応する錯体はより活性な触媒であり、アルコールの空気酸化としてはこれまで均一系触媒として報告されている中では最高の TON=1480 を達成した。このような dendritic-ピリジン配位子のパラジウム黒析出抑止効果は、種々のアルコールの酸化反応においても顕著であった。

ナノサイズで閉じた空間は基質となる物質を認識する場として、さらに触媒反応が進行する場としても極めて重要である。そこで、6枚のフェニル環をメチレン架橋で結んだカリックス[6]アレーンの1,3,5-位にリン配位子を導入したものを合成し、イリジウムおよびロジウム錯体の合成を試みた。その結果、配位子が2分子、そして、シクロオクタジエン配位子を有するイリジウムあるいはロジウム部位を3つ有するナノサイズカプセル状の新規錯体が良い収率で得られた。これら錯体の良好な単結晶が得られX線結晶構造解析に成功した。錯体はナノサイズの内部空孔を有し、Ir...Ir 距離は 1.5 nm 程度であった。興味深いことに、そのナノ空孔は溶液状態において、動的な分子認識能を有することが明らかになった。

柔軟な dendritic-部位として知られているベンジルエーテル型 dendritic-部位を有する NHC 配位子前駆体を合成し、これらを配位子として用いることにより、対応するロジウム錯体の合成にも成功した。この錯体を触媒として用い、ケトンのヒドロシリル化反応を行ったところ、 dendritic-構造を有しない触媒を用いたとき、その触媒活性は低かったが、 dendritic-触媒はその世代が0次から3次へ高くなるに従い、触媒活性が向上する、いわゆる「正の dendritic-効果」の発現を見いだした。本反応においては、配位子の最適化構造が示しているように、カルベン中心と dendritic-中の芳香環との相互作用が重要であると考えられる。

半球型ナノサイズホスフィン錯体は、触媒中心金属が配位するリン元素周りは立体的に空いているものの、触媒中心から1ナノメートル以上離れた位置に極めて大きな立体障害を有するという特徴的な構造を有している。本グループでは、多くの半球型ナノサイズホスフィン錯体を合成した。これらは直径 1.95 nm から 2.63 nm の大きさを有する巨大な配位子である。鈴木-宮浦カップリング反応は、環境に対する負荷の小さいホウ素化合物を用いる極めて効率のよい炭素-炭素結合生成反応であり、工業的にも重要な反応である。しかし、用いるハロゲン化アリールの反応性が低いと反応がうまく進行しないという大きな問題点があった。このため、反応性の高いヨウ化アリールおよび臭化アリールは生成物を高収率で与えるものの、安価でより入手の容易な、しかし反応性の低い塩化物を反応に用いることが出来なかった。本研究においては、ナノサイズ半球型ホスフィン配位子を用いることにより、穏和な条件下、塩化アリール類からでも対応するカップリング生成物が効率的に得られることを見いだした。

た。触媒の活性は用いる半球型ホスフィンの直径ではなく、深さに依存することが明らかになった。すなわち、半球型ホスフィンの深さが深くなるほど、生成物の収率が高くなった。

**溝部グループ:** 生体内酵素は温和な条件下で様々な反応を効率よく促進しており、その活性部位構造と作用機構を範とすることにより、環境負荷の少ない触媒反応が達成できるものと期待できる。本研究では、たとえば窒素固定といったきわめて困難な反応が、生体内では硫黄により架橋されたナノサイズの遷移金属クラスターサイトで常温常圧のもとに進行することに着目し、カルコゲン元素(16族元素)により架橋されたナノサイズ遷移金属多核反応場を構築し、それらを用いた基幹的小分子の触媒的変換反応の開発を行った。その結果、ヒドラジンのアンモニアと分子状窒素への不均化反応が触媒的に効率よく進行することを明らかにした。

**吉澤グループ:** 大規模量子化学計算により触媒や酵素のナノレベルでの現実的な取り扱いが可能になっている。従来は触媒や酵素の活性中心を適当にダウンサイズ化したモデルによって量子化学計算を行っていたが、過度なモデル化により計算の信頼性を失うことも少なくなかった。本研究ではフラスコの中や生体中で起こる実際の物質の構造や反応性の予測を高精度計算により行い、ナノサイズ環境触媒の開発に貢献することを目標とした。とくに1万を越える原子からなるナノサイズ酵素の構造と反応性の理論的な研究により、基質の立体特異的の反応をスムーズに行う酵素化学反応の解明とメタンを水酸化するなど有用な環境触媒の機構解明を行った。

**今後の展望:** 本研究では、均一系分子触媒環境にナノサイズの制御した空間を持ち込むことにより、数オングストロームの大きさしか有しない従来の触媒系には見られない触媒活性、反応選択性が発現することを明らかにした。ナノサイズ分子触媒の開発は、地球環境の保全に資する重要な研究分野であり、今後さらに人的ならびに物的資源を集中して研究を展開する必要がある。NEDOならびにJSTつなぎ施策などのプロジェクトに積極的に応募してほしい。

#### 4. 事後評価結果

##### 4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全 部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	8	90	104	9	66	23	8	2

発表論文は質量ともに十分であった。評価の高いジャーナルに投稿された。特許出願も活発であった。

##### 4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

均一系分子触媒反応におけるナノサイズ触媒環境が、触媒の活性とその選択性に対して極めて大きな影響を与えることを明らかにしたことは学術的に大きな貢献である。特にナノサイズ触媒環境が分子触媒の本質的な問題となっていた触媒中心の会合、その結果として生じる触媒失活を防ぐことが出来るという発見、および dendritic 部位の硬さと柔軟さにより、触媒活性ならびに選択性が制御できるという発見は特筆されよう。Dendritic 及びカレックスアレーンタイプの配位子は、金属錯体触媒の反応場を巧みに制御し、狙い通りに高い触媒活性と選択率を与えている。従来のファインケミカル合成反応は、副生物が多く、本研究により開発された触媒系は、この問題に対する解決の糸口を与えている。本研究の成果は、ナノサイズ分子触媒が触媒活性を著しく高め、その結果、入手が容易で安価な低反応性の原料を活用できる道を開き、環境負荷低減への貢献が大きいと考えられる。本研究チームの開発したナノサイズ分子触媒による重合反応は企業との共同研究が進められている。

##### 4 - 3. その他の特記事項(受賞歴など)

受賞歴なし。