

「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

H26 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

・マンガンを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。

鉄は安価で生体安全性の高い元素であるが、触媒活性種である有機鉄錯体分子は、貴金属錯体と異なり、スピン状態の異なる中間体を生成するため、触媒設計、触媒反応設計が困難である。これまで手段のなかった有機溶媒中での不安定な常磁性触媒活性種の解析手法が、高谷グループによる新しい測定セルとスペクトルシミュレーション手法の開発、Spring-8における複数ビームラインの利用で確立した。溶液 XAFS 手法の有効性は、鉄ホスフィン錯体を用いるクロスカップリング反応の反応機構研究で実証され(図1)、その成果が永島グループとの共同研究で日本化学会の *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 誌に発表され、BCSJ 賞を受賞している(*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 410–418)。溶液中の XAFS 測定は、新しい溶液中の金属種の解析法として広い応用性が期待され、シンガポール南洋理工大学とのチーム内二国間共同研究や蓄電池開発研究への展開、Spring-8 における研究会発足等、分野を超えた成果の波及効果が創出されている。

鉄触媒グループが元素代替戦略を具現化しているのに対し、魚住グループは、水中で疎水性反応基質と触媒が強い相互作用を示すことを利用する、「反応媒体駆動原理」に注目し、元素減量、元素循環を可能とする新しい固定化触媒を開発している。魚住グループでは新たに開発した NNC-Pd ピンサー錯体がアリルエステル類の置換反応(炭素-炭素結合形成)を極めて効率よく触媒することを見いだした。同触媒は ppb の量で下図2のアリル位置換反応を触媒し、その触媒回転は5億回、回転効率は1秒間に3000回以上に達した。この新触媒の設計開発によって圧倒的な元素減量戦略触媒の創製指針が示された(*Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 3886-3888)。

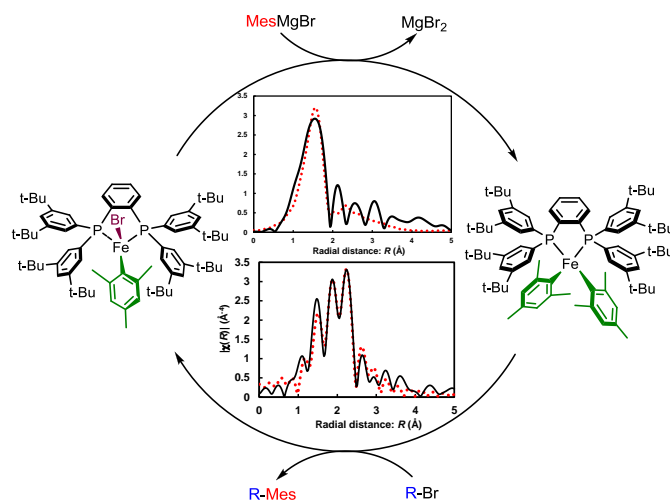


図1. 溶液 XAFS 測定による鉄ホスフィン錯体を用いるクロスカップリング反応の反応機構研究

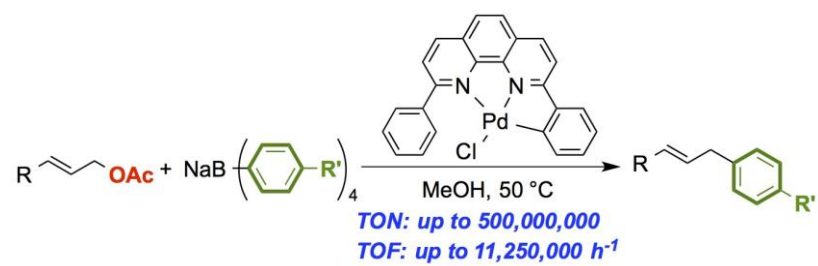


図2. NNC-Pd ピンサー錯体による高効率の触媒反応