

# 持続的発展社会を目指した分子触媒技術の研究動向に 関する総合調査研究

東京農工大学大学院共生科学技術研究院 平野 雅文

本調査研究は、持続的発展を可能とする科学技術のうち、化学工業において重要な意義を持つ分子触媒の視点から調査研究を実施した。ここには報告書概要として調査研究結果を簡潔にまとめた。

現在の分子触媒研究においてはゼロ・エミッションを標榜した研究が広く行われている。中でも、不飽和化合物の環化付加反応は、直鎖状不飽和化合物から一気に不飽和環状化合物や芳香族化合物、ヘテロ環状化合物を合成しうるものであり、この5-6年で急速に発展しつつある領域である。また、 $\sigma$ 結合切断型反応は、炭素-水素結合の切断など従来切断が困難であった結合切断にむけた取り組みが多くおこなわれており、直接官能基化反応などへの応用が期待される。異種金属を複合化することにより、それぞれ単独では発現しえないようなシナジー効果を期待した研究が進められている。また二酸化炭素の有効利用や有機溶媒の削減に向けた取り組みを広く行われている。最近では、再生可能エネルギーとしてシードオイルから化学物質を取り出す試み、レアメタルの代替化なども研究が進められている。以下項目別に研究動向概要をまとめる。

## 環化付加反応

ジインの環化付加反応では、1,6-ジインによる環化反応が多く、このため5員環を含む多環式化合物の合成報告例が多い。この分子触媒には、Ag(I)、Au(I)、Rh(I)、Ru(II)などが報告されている。また、1,7-ジインの環化付加反応では6員環が形成されるが、この反応に適した分子触媒は少なく、Ni(II)など数例が報告されているのみであり、今後の課題である。

エンインの環化付加反応では、Au(I)、Au(III)、Ni(0)、Co(II)、Rh(I)、Ru(II)などが用いられている。

ジエンの環化付加反応においても Rh(I)有効であり、中でもカチオン性 Rh(I)錯体の利用が有効である。

### σ結合切断型付加反応

従来より炭素-ハロゲン結合の切断が容易に進行することが知られていたが、原子利用効率向上の観点から炭素-水素結合の切断反応を中心に多くの金属による触媒反応が報告されている。中でも Ru(II)錯体を用いた報告例が多い。Ru(II)または Ru(0)を用いた場合には、カルボニル基やピリジニル基などの誘導性官能基の導入が有効であり、位置選択的に結合切断反応が進行する。また最近では、Pd(II)を用いて芳香族化合物の炭素-水素結合を切断し、置換基を直接導入できる系が見出されており、誘導性官能基がない場合にも高収率で反応が進行する。この系では特に芳香族ハロゲン化合物との組み合わせにより、炭素-水素結合の切断反応に基づいたアリール化反応が多く報告されている。また、非ハロゲン系化合物を用いたクロスカップリング反応も活発に研究されており、Ni(II)、Pd(II)などの触媒により良好な収率で反応が進行する系が報告されている。この領域では理論研究の発展とともに新しいメカニズムによる結合切断反応が報告されつつあるが、官能基耐性を含む反応の一般化が今後の発展の鍵となる。

### 異種金属協同効果を利用した触媒反応

異種金属による協同効果（シナジー効果）を利用した研究が行われており、単一の金属ではなし得ない活性や選択性の発現が報告されつつある。特に重合反応においては従来の錯体触媒では困難な分岐の多いポリエチレン合成、共重合特性の改善、ポリペプチドの触媒的合成などが報告されている。この領域に関連して古くから協同効果に関する知見は固体触媒反応などを中心に知られていたが、分子触媒技術により協同効果の発現機構を解明し、利用することが今後の発展に重要であると考えられる。

### 二酸化炭素の有効利用

二酸化炭素を炭素および酸素源とした化学量論的反応は古くから知られているが、分子触媒反応の報告例は、超臨界二酸化炭素中での反応などを除くと多いとはいえない。アリールまたはアルケニルボロン酸と二酸化炭素の反応によるカルボン酸の触媒的合成、エポキシドと二酸化炭素の反応によるポリカーボ

ネートの合成などが報告されている。二酸化炭素の利用は、基質としての利用や超臨界流体としての利用など多岐に渡っているが経済的問題の解決が望まれる。

### 有機溶媒の使用削減を指向した取り組み

有機溶媒の使用削減のために、水を反応メディアとした触媒反応が多く開発されている。これらの触媒反応では、水溶性配位子を持つ遷移金属錯体が多く用いられており、Pd(II)によるクロスカップリング反応などの報告例が多い。特にピンサー型パラジウム(II)錯体では、水中でクロスカップリング反応が触媒回転数 8200000 と極めて高い値を示すことが報告されている。従来の有機溶媒にかわり、水メディアの利用、フルオラス流体およびイオン性流体などの研究が行われているが、なかでも水メディア中での分子触媒反応は、むしろ有機溶媒中より高活性や高選択性である反応も見出されつつあり、今後の発展が期待される。

### 再生可能エネルギーへの分子触媒の応用

植物種子から得られるシードオイルは再生可能エネルギーの出発物質として注目されているが、シードオイルには不飽和脂肪酸エステルが多く含まれることを利用し、オレフィンメタセシス反応による加エチレン分解により不飽和脂肪酸エステルから化学物質として重要な不飽和炭化水素を取り出す研究が進められている。触媒としてはRu(II)カルベン錯体が用いられている。

### レアメタル代替分子触媒

レアメタルは政情的に不安定な地域に偏在していることが多く、資源の安定供給や地政学的な観点から代替金属による触媒反応の開発は今後益々重要になると予想される。例えばクロスカップリング反応は炭素-炭素結合の形成に重要な反応であるが、クロスカップリング反応にはパラジウム分子触媒が多用されている。このパラジウムの代替触媒が研究されており、クラーク数の多いFe(III)と炭酸セシウムとの組み合わせによりクロスカップリング反応が良好な収率で進行することが最近見出された。

### 分子触媒セミナーの開催

本調査研究において、分子触媒化学における持続可能な発展を指向した研究動向をとりまとめるとともに広く社会に情報発信を行うため、平成 20 年 11 月 15 日に「多元素間結合切断のための戦略と分子変換反応への新しい展開」(主催：東京農工大学大学院応用化学専攻、協賛：日本化学会、触媒学会)を開催し、広く社会に公開した。関連分野の第一線でご活躍中の伊丹健一郎(名古屋大学教授)、垣内史敏(慶應義塾大学教授)、佐藤哲也(大阪大学准教授)、寺田眞浩(東北大学教授)、杉野目道紀(京都大学教授)、村上正浩(京都大学教授)および高橋 保(北海道大学教授)の各講師にお越しいただき話題提供を行っていただいた。参加者として国立および市立大学、研究所、企業などから 113 名の参加があり、新潟県や滋賀県からの参加者もあった。このことから当該分野が広く注目されていることがうかがえるとともに、広く情報発信が行われた事が示されている。