



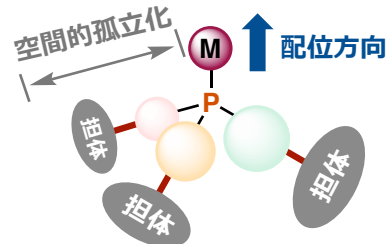
岩井 智弘

(北海道大学 大学院理学研究院 化学部門)

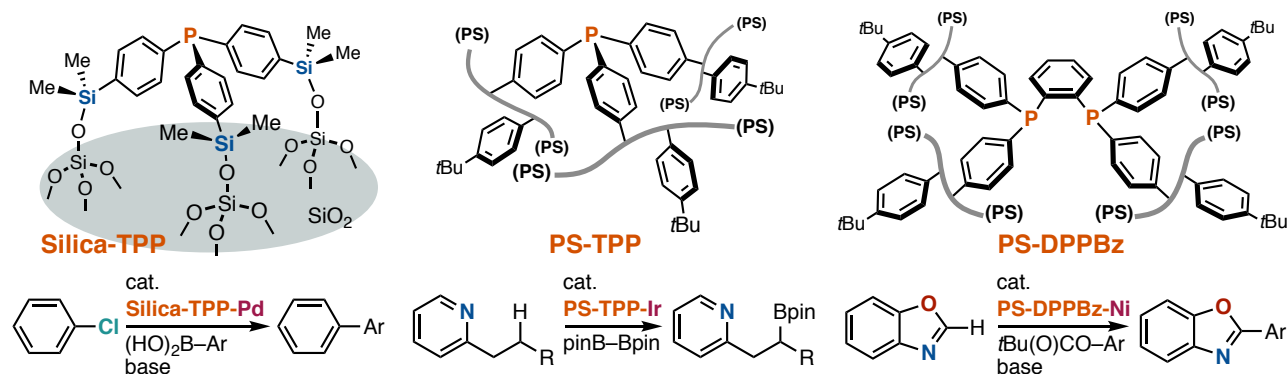
反応場の特性を活かした高活性金属錯体触媒の設計

金属触媒は現代有機合成化学の強力なツールであり、理想の化学反応の実現には活性や選択性の制御が不可欠である。独自の分子設計に基づく触媒開発は、化学プロセスの高効率化や新型分子の合成を可能にし、物質変換技術の革新に繋がる。我々は、化学修飾固体表面やナノ規制空間、多機能官能基等が創る反応場の特性を活かした高活性金属錯体触媒の設計法と、これを用いた高難度分子変換反応の開発に取り組んでいる。

1) 固相多点担持法による高活性不均一系触媒の創製：金属錯体触媒の固相担持は、分離・回収・再利用に有利であることから、合成プロセスの効率化が期待される。しかし、不均一系（不溶性）触媒は担体自身の立体障害のために、均一系（可溶性）触媒と比べて低活性となることが多い。我々は、固相担体を反応場とする高活性金属錯体触媒の創製を目指し、「固相多点担持法」を考案した（右上図）。多点担持により配位中心が空間的に孤立化するとともに、その方向性が高度に規定される点が特徴である。その結果、担体の立体障害を克服し、高度配位不飽和化学種が効率良く生成する。



実際に、汎用配位子であるトリフェニルホスフィンをモチーフとし、シリカゲル表面に三点固定したSilica-TPP（次頁上図左）と、ポリスチレン鎖を三点架橋したPS-TPP（次頁上図中央）を開発した。これら配位子は遷移金属との1:1型錯体を選択的に与え、モノP配位錯体が活性種である塩化アリーのパラジウム触媒クロスカップリングやイリジウム触媒脂肪族C-Hホウ素化反応に有効である。対応する可溶性配位子や既存の一点固定化配位子では触媒活性が低下したことから、本法の有効性は明らかである。さらに、単核モノキレート種の形成に有効なポリスチレン架橋ビスホスフィンPS-DPPBzが、第一周期遷移金属触媒の優れた配位子となることを見出した（次頁上図右）。ニッケル触媒による塩化アリーのアミノ化やC-H/C-Oカップリングでは、従来適用の困難であった電子的及び立体的に不活性化された基質に対しても有効であり、基質適用範囲を大幅に拡張した。銅またはコバルト触媒によるアルケンのヒドロホウ素化反応においても、ポリマー効果による顕著な反応加速効果が見られ、固相多点担持法の有用性が示された。



2) ナノ規制空間を利用した中員環形成：リン原子上部にナノ規制空間を有する半中空トリエチニルホスフィンの特性を活かし、金触媒アルキン環化反応による中員環形成を達成した。アルキン末端位にトリチル型置換基を持つ新型配位子から調製したカチオン性金触媒を用いることで、アルキン連結シリルエノールエーテルが8-*exo-dig*の様式で環化し、対応するカルボサイクルが得られた (右図上)。同触媒は1,9-エンインの環化異性化にも有効であり、シクロブテン縮環8員環カルボサイクルを与えた (右図下)。

cat. $[Au-L]^+$, $tBuOH$ (1 eq)

cat. $[Au-L]^+$, (MS 4A)

$L =$

3) 多機能官能基-ホスフィン配位子の開発：配位子-金属協働作用に基づく高性能触媒の開発を目指し、多機能官能基-ホスフィン配位子を設計し、その金属錯体の構造解析と反応性を調査した。トリアリールメタンの立体電子効果や酸化還元能に着目して開発したトリアリールメタン-ホスフィン配位子では、金属錯体への酸塩基添加により、トリチル炭素を介した C-H \cdots M 相互作用と C-M 共有結合との可逆な構造変換が見られた (右図上)。キラルリン酸のブレンステッド酸触媒や金属触媒の対アニオンとしての優れた性能に着目して開発したリン酸-ホスフィン配位子は、固体状態でリン酸基を介した分子間水素結合ネットワークを形成しており、塩基存在下 Rh(I) 錯体との反応で P,O-キレート種を与えた (右図下)。

$[Rh]$, $R = CF_3$

$[Rh]$, base

謝辞：本研究は澤村正也教授 (北大院理) の研究室で行われたものであり、研究に携わった学生・研究員の皆様に深く感謝申し上げます。配位子設計は触媒開発の醍醐味ですが、期待した性能が出ず、徒労に終わることも少なくありません。暗中模索の中でも、日夜実験に取り組んだ学生諸氏の努力に敬意を表します。本奨励賞を励みに、より良い触媒開発に向けて、一層精進して参る所存です。