

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創成

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

魚住 泰広 (分子科学研究所、教授、兼 理化学研究所)

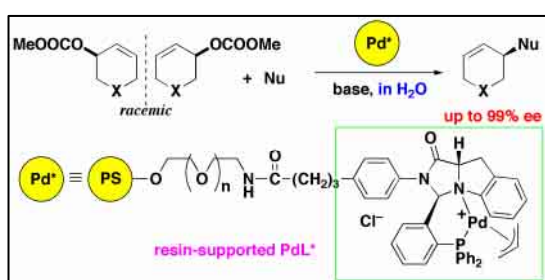
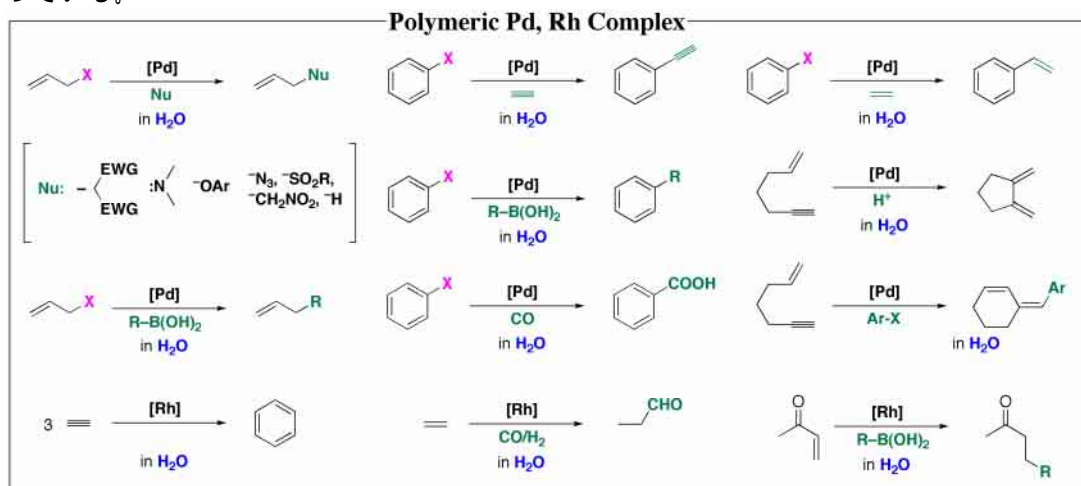
主たる共同研究者

佃 達哉 (北海道大学、触媒化学研究センター、兼 分子科学研究所)

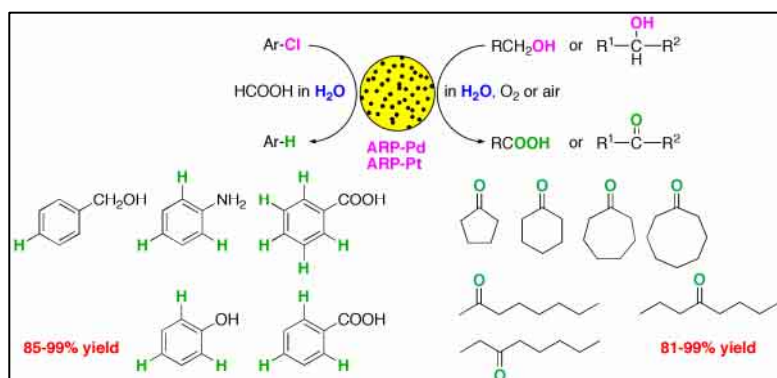
小江 誠司 (九州大学、未来化学創造センター)

3. 研究内容及び成果

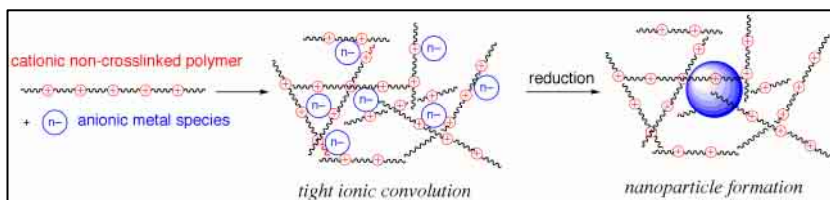
魚住グループでは以下に図示する多くの代表的有機変換工程が水中不均一条件で十分に執行可能であることを明かとした(下図)。両親媒性高分子マトリクスを反応場とし、水中でこそ効果的に発現する疎水性相互作用に立脚した自発的濃縮効果を反応駆動力とすることが鍵となっている。



同様のコンセプトを不斉錯体触媒に展開し、水中での不均一触媒不斉合成を達成した。均一系触媒さえも凌駕する高い立体選択性と広い適用範囲を示し、生物活性化合物前駆体など有用有機化合物の完全水中合成の先駆例を示すに至っている。(左図)

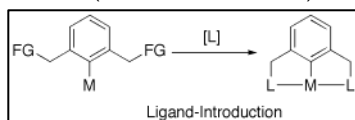


パラジウム、プラチナのナノ粒子を両親媒性高分子マトリクス内で発生固定化する手法を確立し、環境調和型反応系開発の待たれる変換工程に適用、一般性にとむ水中不均一酸素酸化反応などを達成した。(左図)



研究展開途上で発展的新規課題として不均一触媒形成工程(自己集積型不均一高分子触媒形成)、固定化に適する新規錯体触媒(ピンサー錯体)調製を試み、大きな成果に到達した。自己集積型不均一高分子

触媒形成ではイオン性コンポリューションによる高分子金属アート塩触媒の調製(左図、第一工程)から、さらにナノ粒子触媒創製(第二工程)へと至るコンセプトを図示した。金属架橋高分子触媒のマイクロ流路内形成も画期的ブレークスルーと自負している。ピンサー錯体の新規な合成ルート(リガンド導入法)も国際的に高い評価を得ている。(下図)



佃グループでは、(1)有機・金クラスター複合体の精密合成法の開発について、チオラート(RS)やホスフィン( $R_3P$ )などの有機配位子によって保護された金クラスターを対象として、原子分解能でサイズを揃えながら金属クラスターを系統的に合成する方法を開発した。湿式法で調製した疎水性、親水性のクラスターに対して、それぞれリサイクルサイズ排除クロマトグラフィー、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法を用いて、サイズごとに分画した。各分画成分に含まれる配位子保護金クラスターの化学組成を、質量分析法によって決定した。この方法によって、組成が原子・分子レベルで規定された配位子保護金クラスターを系統的に合成することが可能となった。また、100量体(粒径 1.5nm)以下の金クラスターが、バルクでは見られない光学特性や磁気特性をもち、これらの性質がサイズを数原子変化させるだけで劇的に変化することを見出した。さらに、魔法組成クラスター  $Au_{25}(SR)_{18}$  を発見し、メスbauer分光実験と理論計算に基づいて、金チオラートオリゴマーからなる界面構造を提唱した。この界面構造は、いわゆる自己組織化単分子膜のそれとは異なっており、 $Au:SR$  クラスターの安定性や諸物性を決定づけていると考えられる。

(2)有機・金クラスター複合体の水中触媒機能探索については、水溶性高分子のポリビニルピロリドン(PVP)で安定化された金クラスター(粒径 1.3nm, 55量体相当)が、水中に分散した状態でどのような触媒活性を示すかを調べた。その結果、空気中の酸素分子を酸化剤として、アルコールの酸化反応や炭素-炭素結合形成(カップリング)反応などに対して温和な条件下で高い活性を示すことを見出した。粒径 10nm 程度までの単分散の金クラスターを調製し、触媒活性を調べたところ、5nm 以下で初めて活性が出現し、サイズの減少とともに活性が単調に増大することがわかった。活性の起源を明らかにするために、銀のドーピングの効果や X線吸収分光・X線光電子分光によって電子構造を調べた。その結果、PVP や水分子の配位を通して金クラスターに電子が供与され、電子過剰になった Au サイトで酸素分子が活性化されることで酸化反応が進行するものと結論した。

小江グループでは、(1)水中で還元能を有する水溶性ナノクラスター触媒の開発において、ナノクラスター錯体を用い、水素分子をヘテロリティックに活性化し、ヒドリド錯体の合成を行った。ヒドリド錯体の水中での pH 選択的還元能および「水素ガス/重水同位体交換」能を調べた。その結果、水素活性化酵素のモデルとなるニッケル・ルテニウムヒドリド錯体の合成に水中・常温・常圧で成功した。

(2)アセチレン化合物の水和反応を触媒する水溶性ナノ錯体の開発については、アセチレン化合物の水和反応を触媒する水溶性ナノ錯体の合成を行った。その結果、アセチレン化合物の pH 選択的水和反応および、連続的なケト酸の還元的アミノ化反応によるアミノ酸合成に成功した。水中で pH 選択的に C-C 結合生成を行う水溶性 Pd 錯体の合成に成功した。

今後の展望:本研究では、既存の多くの化学プロセスの Green-switching を実現するばかりでなく、従来有効な変換工程が確立されていなかった新規な化学変換をも、環境調和性に関する要請を達成しつつ実現してきた。これらの成果の一部は既に開発触媒の市販や工業化への展開という次なるステージに進みつつある。本研究5年間の集中的研究によって世界をリードする新

規な水中反応駆動概念を切り拓いており、その成果である幾つかの「萌芽」を成長させ新たな「実り」まで見届けてもらいたい。今後、本研究テーマに関する基礎あるいは応用研究のフォローが世界的に現れると思われるが、世界レベルでの競争力などを考慮し、CREST研究での「芽」を育み実らせる、またそのアカデミックレベルでの「実り」を実用化などの次のステージへ進展して欲しい。

#### 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	0	55	121	46	29	24	4	3

##### 新聞報道など

トピックス	金の超微粒子合成成功-触媒利用に期待		
報道日	平成17年7月6日	掲載新聞名	中日新聞
トピックス	世界最小の金クラスター -分子研助教授ら合成に成功		
報道日	平成17年7月6日	掲載新聞名	毎日新聞
トピックス	人工酵素開発し解析成功「水素分解」解明に期待		
報道日	平成19年4月27日	掲載新聞名	西日本新聞
トピックス	水素活性化酵素、九大が化合物合成に成功		
報道日	平成19年4月27日	掲載新聞名	日刊工業新聞

論文発表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した。

##### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

広範な展開が可能な水中有機合成用両親媒触媒、ナノ制御金属クラスター、ナノクラスター触媒などの次世代環境調和型化学変換プロセスの実現のための基礎的コンセプト、反応駆動力、触媒設計指針、触媒調製方法論を確立し、多くの反応において高い性能を確認した。これらの成果は、基礎学術面でのブレークスルーと、化学プロセス開発での実用展開面での立脚点を示したものであり、一般性のある触媒系への発展が期待できる。科学技術の進歩が期待される成果としては、

水中不均一触媒プロセスの基本コンセプトは今後の化学プロセスの環境調和型への転換に一つの有力な選択肢を提供した。

高分子固定化触媒のマイクロ流路内での膜状高分子形成は全く新しい反応デバイスを生み出し、化学工業プロセスの一部を刷新するポテンシャルがある。

金ナノクラスターの自在調製手法は関連領域研究者の基本技術となる可能性が高い。一定サイズクラスターの大量合成手法も関連領域に大きな貢献をもたらすものと思われる。

水中で還元能を有するナノクラスター錯体触媒は新たな生体類似反応への道を開くものである。

社会・経済の発展が期待される成果として、プロジェクトを通して確立された代表的な水中機能性触媒の1つが既に国内外の複数の試薬メーカーにより製品化された例がある。両親媒性高分子担持錯体による交差カップリング、両親媒性高分子分散プラチナ粒子触媒による水中酸素酸化に関して実用化の検討が開始されている。グリーン化学合成の観点からも環境負荷低減への広い展開が期待できる。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

受賞者	魚住 泰広	授与機 関	化学技術戦略推進機構	受賞日	平成 19 年 3 月 7 日
賞の名称	第 6 回 グリーン・サステイナブル・ケミストリー賞 文部科学大臣賞				
受賞者	魚住 泰広	授与機 関	日本化学会	受賞日	平成 19 年 3 月 26 日
賞の名称	平成 18 年度日本化学会学術賞				
受賞者	佃 達哉	授与機 関	World Gold Council	受賞日	平成 18 年 9 月 6 日
賞の名称	GOLD 2006 Best Presentation Award, World Gold Council				
受賞者	山田 陽一	授与機 関	Elsevier	受賞日	平成 19 年 8 月
賞の名称	Tetrahedron Most Cited Paper Award				

昇任・昇格など

- ・ 小江 誠司 大阪大学 助教授 九州大学 教授
- ・ 佃 達哉 分子科学研究所 助教授 北海道大学 教授