	研究代表者	東京大学・大学院工学系研究科 (工学部)・教授 山口 和也 (やまぐち かずや)	研究者番号:50334313
	研究課題 情報	課題番号: 22H04971 キーワード: 単核メタレート、多核活性点、小分子、高難度反応	研究期間: 2022年度~2026年度

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

●研究の全体像

本研究では、単核メタレート (金属 1 つからなる $[MO_x]^{n-}$ 種等) からの酸化物分子触媒設計、金属原子数百個からなる金属ナノ粒子触媒、金属原子数個~数十個からなるクラスター触媒の設計戦略を基盤とし、金属種・金属数・配列・構造・サイズ等の秩序性を有する多核活性点構造設計の方法論を確立し、汎用化させる。また、**図 1** に示すような小分子が関わる高難度反応をターゲットとして設定し、これらを実現するための真に力量のある無機触媒材料を設計し、実用レベルの触媒反応系の構築を目指す。

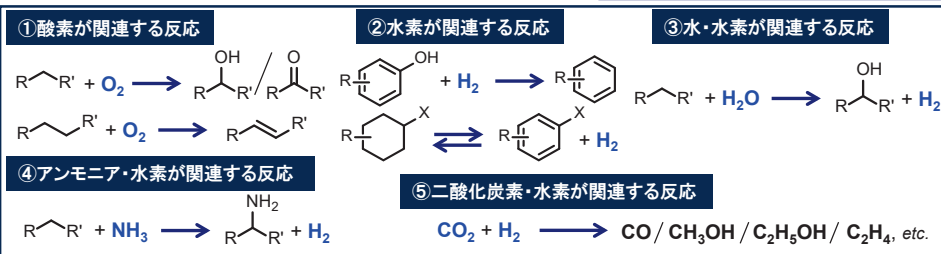
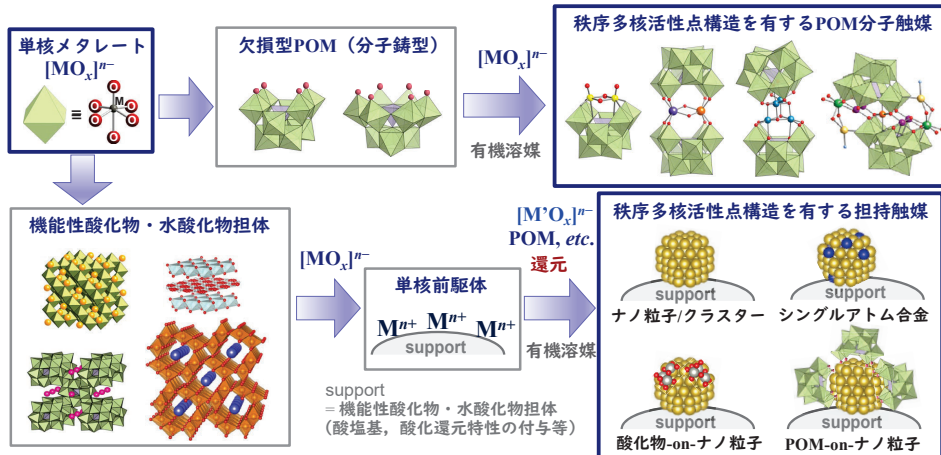


図1 本研究での触媒設計戦略およびターゲットとする小分子が関与する反応。POM = ポリオキシメタレート; 複数の金属酸化物ユニットから構成される金属酸化物クラスター。

●研究提案に至った背景

エネルギー・環境・資源問題への対応を考慮した高効率物質変換プロセスの開発は、学術的のみならず社会的にもインパクトの大きい重要研究課題である。特に、酸素、水素、水、アンモニア、二酸化炭素等の小分子を利用した高効率な化学合成や、エネルギー変換・貯蔵・輸送技術の開発ができれば、カーボンニュートラル社会の実現に向けて大きく前進する。これらの小分子や基質分子、またそれらを同時に効率よく活性化するため

には、活性点の協奏的な触媒作用の発現や多電子酸化還元を伴う反応機構の実現等のための多核活性点構造を精密設計することが必要不可欠となる。さらに、社会実装を念頭においた高い耐久性も兼ね備えた真に力量ある高性能無機触媒材料の開発が求められる。しかしながら、核数や配列を制御した多核活性点構造や複数の金属種からなる活性点構造を選択的に構築することは既存の無機合成手法で達成することは極めて困難であった。

研究代表者のグループでは、複数個の金属酸化物ユニットから構成される金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレート (欠損型 POM) を分子鑄型として利用した多核活性点構造 (**図1 上段**)、ナノサイズの水酸化物や結晶性酸化物、異種金属種からなる特異的な構造を有するナノ粒子 (**図2**) 等を精密設計することに成功している。さらに、精密設計した活性点構造を有する触媒を用いた種々の環境調和型の触媒反応の開発に成功している (**図3**)。このような独自の触媒設計技術をより深化させることで、**図1 下段** に示したような小分子が関与する高難度反応やこれまで未踏の反応を開発できるのではと考え本提案に至った。

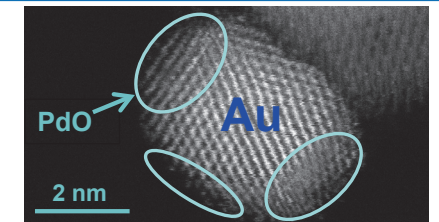


図2 酸化パラジウム(PdO)-on-金(Au)ナノ粒子構造の創製。異種金属界面で種々基質の活性化可能。

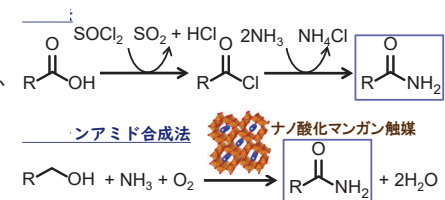


図3 アミド合成法の比較。従来法では毒性の高い試薬の使用や廃棄物が問題。我々の開発したグリーンアミド合成法では副生成物は水のみ。本研究ではこのような環境調和型の反応を開発する。

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

●分子鑄型や機能性担体の設計

単核メタレートから無機酸化物分子鑄型となる多様な構造や構成元素からなる欠損型 POM や、機能性無機担体となる結晶性酸化物・水酸化物を自在に設計する手法を確立し、汎用化させる (**図1**)。

●多核活性点構造を有する触媒の設計

単核メタレートと分子鑄型となる欠損型 POM との有機溶媒中での精密逐次反応を利用して、金属種・金属数・配列・構造・サイズ等の秩序性を有する金属多核活性点構造の自在設計法を開発する (**図1**)。また、単核メタレートを単核のまま機能性無機担体に担持、有機溶媒中等で適切な還元剤を利用した秩序性を有する金属ナノ粒子/クラスターの自在設計法を開発する (**図1**)。

●小分子が関与する高難度反応の開発

これまでの不均質な無機触媒材料に対し、上記手法で設計した触媒は、均質性・精密設計性に立脚した高機能化・未踏機能発現が期待できる。このように設計した触媒を用いて、酸素、水素、水、アンモニア、二酸化炭素等の小分子が関わる高難度物質変換を実現する。酸素が関与する反応では、酸素分子の活性化、基質の特定位置の C-H 結合活性化による、選択的な酸素化、酸化的官能基化ならびに脱水素酸化を目指す。水素が関与する反応では、C-O 結合切断や、高効率脱水素芳香環形成反応・水素化反応を目指す。C-O 結合切断はバイオマス資源の有効利用、脱水素・水素化は **図4** に示すような水素生成を伴う基幹化合物 (フェノールやアニリン等) 合成や水素輸送・貯蔵技術としても利用できると考えている。また、水を酸素源、アンモニアを窒素源とした反応や二酸化炭素の高効率多原子還元反応の開発もおこなう。

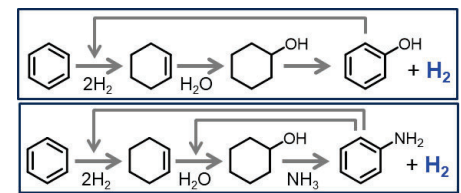


図4 水素生成を伴う基幹化合物合成。

上記の触媒設計・高難度反応開発に関する新たな指針と学理を構築し、汎用化させるとともに、開発した高難度物質変換の将来的な社会実装のための知見を得る。