

平成14年度採択分

平成19年 3月31日現在

研究課題名 (和文) **グリーン化学に向けた高機能性触媒の開拓
-精密分子触媒の開拓-**

研究課題名 (英文) **Exploitation of Fine Molecular Catalysts**

研究代表者 野依 良治

氏名 (ふりがなをローマ字で記入) **NOYORI, Ryoji**

所属研究機関・部局・職 名古屋大学・大学院理学研究科・特別教授



研究の概要: 本研究では、グリーン化学の実現へとつながる創造的かつ革新的な学際領域の創成を主眼として行う。100%収率、100%選択性の「完全化学反応」の開拓を目指した学術創成であり、社会や産業、および学術に対しても絶大な波及効果をもたらす。力量ある完全化学反応の開拓は、技術的改良というよりは、分子触媒作用の本質的な原理の創出と活用によって初めて可能となる。

研究分野/科研費の分科・細目/キーワード: 有機化学/化学・有機化学と物質変換/グリーン化学・高機能分子触媒・水素化・酸化・炭素-炭素結合形成

1. 研究開始当初の背景

私達の暮らす社会は多種多様な物質によって支えられている。より豊かで快適な生活を実現させるために、人々は人工繊維、プラスチック、医薬品などの多くの優れた人工物質を作り出してきた。これらの人工有用物質はいずれも化学合成により得られるが、現在の合成技術は未熟であり、生成物の経済的価値や合成の難易度を勘案した妥協の産物である。その結果、ときに化学物質が自然環境に対して負担を強いる現状を真摯に受け止めなくてはならない。

2. 研究の目的

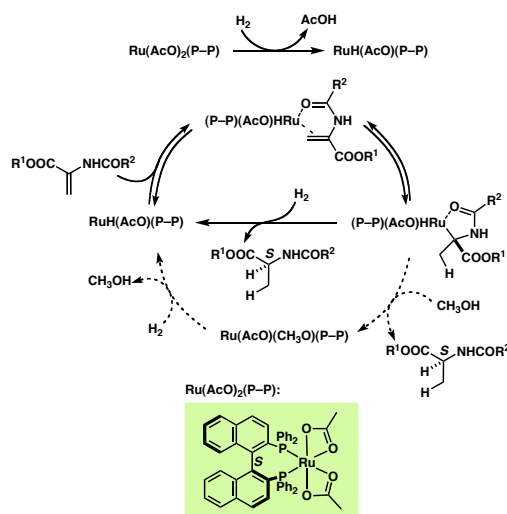
上記の事実を踏まえて100%収率、100%選択性の「完全化学反応」の開拓を機軸とするグリーン化学に真に資する学術の創成を目的とする。具体的には、有機化合物の水素化、酸化、炭素-炭素結合形成等を中心に基本的有機化学反応を分子触媒で行う。触媒の合目的的な設計を基に、従来法をはるかに凌駕する高効率、高立体選択性、そして汎用性の高い反応の達成を目指す。とくにキラル化合物の高エナンチオ選択的合成法の開拓は、本研究の中心的課題である。

3. 研究の方法

- I. ルテニウム錯体触媒によるケトン類の不斉水素化機構の解明
 - II. カルボニル以外の不飽和化合物の水素化への展開
 - III. 新規多官能性分子触媒を用いる効率的酸化・炭素-炭素結合形成反応の開拓
- これらの目標を、高機能分子触媒の開拓と触媒反応の機構解明によって、達成する。

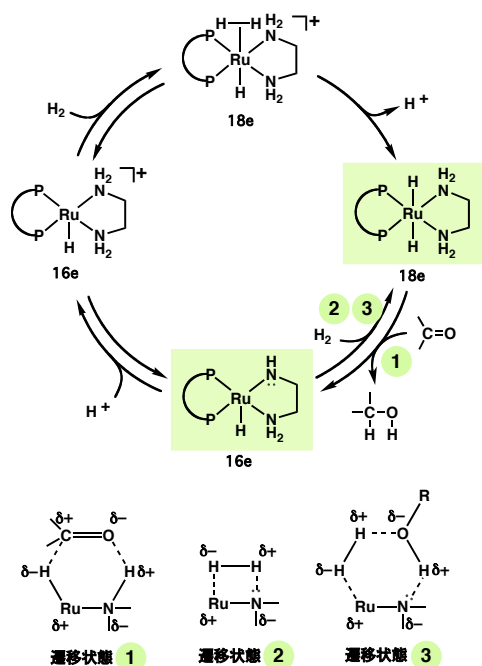
4. 研究の主な成果

官能基化されたオレフィン類の不斉水素化機構の解明: 本研究代表者が開拓した光学活性ジホスフィン BINAP を配位子とするルテニウム錯体触媒による官能基化されたオレフィン類の不斉水素化反応は、極めて広範囲の有用物質群を供給する強力な手段を提供している。精密化学工業やライフサイエンス等の応用化学分野に大きな波及効果を与えており、その反応機構の解明が強く望まれていた。本研究代表者は、世界に先駆けて所期の目標を達成した。すなわち、従来のロジウム錯体による触媒反応とは異なる機構を明らかにし、学術的に大きなインパクトを与えた。新触媒反応開拓に向けて重要な指針を与えることができた。



〔4. 研究の主な成果 (続き)〕

2. ケトン類の不斉水素化触媒の開発とその作用機構の解明：光学活性ジホスフィンと1,2-ジアミンをとともに配位子とする塩化ルテニウム(II)錯体は、2-プロパノール中、塩基の存在下、様々な単純ケトン類の不斉水素化反応において極めて高い活性と立体選択性を示す。この触媒反応の機構を明らかにすることは、これまで知られていなかった触媒作用の原理を導くことにつながり、化学の発展に大きく貢献できるものと考え検討を行い、本水素化機構を世界に先駆けて解明した。これらの解析結果は本研究者が以前から提唱している、ケトン基質の水素化遷移状態における金属-配位子二官能性機構を支持する。金属原子とともにその配位子が同時に関与する機構である。Ru 触媒の金属最外殻は、18電子系で飽和しており、もはやこの金属中心は反応基質の C=O 基と相互作用する余地はない。すなわち、これまで基質と直接相互作用して活性化すると考えられてきた触媒の中心金属が、基質に全く触れずに反応を促進する。



酸化反応においては、タングステン触媒と相関移動触媒を組み合わせることで、経済性、安全性に優れた30%過酸化水素水を酸化剤に用いるアルコール類の実用的酸化反応の開拓に成功した。水のみが副生成物である。また、炭素-炭素結合生成反応においては、ジアルキル亜鉛と光学活性アミノアルコールを用いるアルデヒド類の不斉アルキル化において、超臨界状態のフルオロホルムやエタンが、反応性と選択性の獲得に優れた反応媒体であることを見出し、反応設計に新境地を拓いた。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

最も注目すべきは、不斉水素化反応の機構解明を詳細に行い、新世代の触媒化学の発展に極めて重要な触媒作用様式「金属-配位子二官能性機構」を世界で初めて発見した点である。基質と直接相互作用して活性化すると考えられてきた触媒の中心金属が、基質に全く触れずに反応を促進する。これまで広く受け入れられてきた触媒作用機構の常識を大幅に塗り替え、歴史的なベンチマークを刻んだと認識している。この遷移状態モデルは、触媒科学分野や他の学問領域にも計りしれない波及効果をもたらす。今後はこれらの知見、および今回実証した新しい触媒作用の一般原理が化学界に浸透するとともに他の分子変換反応にも次々と活用され、社会から負託されたグリーン化学に真に資する精密分子触媒や触媒プロセスが多数創製される。

本研究実施期間中における研究代表者の学術的な牽引力とインパクトの高さの指標としては、英国の学術雑誌 *Chem. Commun.* に発表した論文が、2005年発表の同誌全論文のうち、電子アクセス数で第4位を記録した点が挙げられる。また、過酸化水素水とタングステン触媒を用いる酸化プロセス等に代表されるグリーン化学の重要性を英国の雑誌に問題提起した結果、様々な分野の有識者から好評を得ている。実際に *Chem. Commun.* 誌の表紙を飾った論文は、2003年8月号の Hot Article に選ばれ、英国王立化学会発行の雑誌中、数ヶ月にわたり最多の電子アクセス数を記録した。

6. 主な発表論文

1. “The Hydrogenation/Transfer Hydrogenation Network: Asymmetric Hydrogenation of Ketones with Chiral η^6 -Arene/*N*-Tosylethylenediamine-Ruthenium(II) Catalysts” T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, C. Sandoval, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8724–8725 (2006).
2. “Asymmetric Hydrogenation of *tert*-Alkyl Ketones” T. Ohkuma, C. A. Sandoval, R. Srinivasan, Q. Lin, Y. Wei, K. Muñiz, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8288–8289 (2005).
3. “Mechanism of Asymmetric Hydrogenation of Ketones Catalyzed by BINAP/1,2-Diamine-Ruthenium(II) Complexes” C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13490–13503 (2003).
4. “Green Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide” R. Noyori, M. Aoki, and K. Sato, *Chem. Commun.*, 1977–1986 (2003).