

論文の内容の要旨

論文題目 : Chiral Metal Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts that Surpass Homogeneous Catalysts for Asymmetric C–C Bond Forming Reactions

(不斉炭素–炭素結合生成反応において、均一系触媒を凌駕する不均一系触媒としてのキラル金属ナノ粒子)

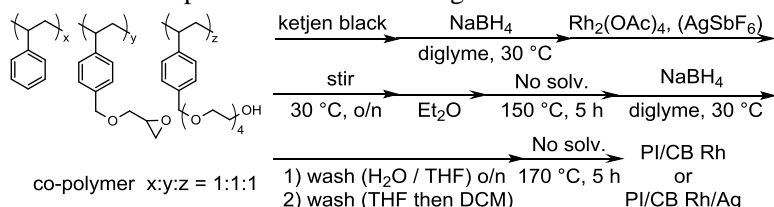
氏名 : 安川 知宏

不斉炭素–炭素結合生成反応は分子骨格を形成する、最も重要な反応の一つであり、非常に多くの研究がなされてきたにも関わらず、これらの反応の工業プロセスへの応用例はごく限られている。工業においては、容易に生成物から分離ができ、回収再利用可能である不均一系触媒が一般に好まれている。しかし、従来の固定化金属錯体触媒などの不均一系触媒は、対応する均一錯体触媒に比べ活性が劣るという問題点があった。そこで、真に高活性かつ高寿命である不斉触媒を開発すべく、金属ナノ粒子触媒に着目した。金属ナノ粒子触媒はその高い安定性や活性、またしばしば特異的な反応選択性を示し近年注目を集めているが¹、不斉配位子で修飾されたナノ粒子、キラルナノ粒子による不斉炭素–炭素結合生成反応を、高い選択性と広い基質一般性を持って達成した例は非常に限られている。このような背景から、筆者は従来の触媒系を凌駕する実用的な不均一系キラルナノ粒子触媒の開発に着手した。

ロジウム錯体触媒によるアリールボロン酸類の電子不足二重結合類への不斉 1,4-付加反応は、最も有用な不斉炭素–炭素結合生成反応のひとつである²。基礎的な研究から工業的応用まで広く研究がなされている反応であるにも関わらず、高価なロジウムを用いること、ロジウムの製品への混入の問題を考慮すると、より効果的な不均一系触媒の開発が望まれている。そこで筆者は本反応をモデルに、キラル Rh ナノ粒子触媒の開発を行った。

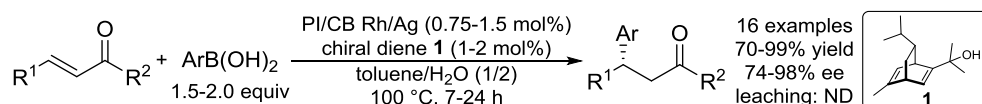
筆者の所属する研究室では、架橋部位を有するポリスチレンを基本骨格とする高分子と活性炭とのナノ混合体を用いて種々の金属ナノ粒子を担持する手法(PI法)を開発している³。この手法を用いて、固定

Scheme 1. Preparation of PI/CB Rh/Ag



化ロジウムナノ粒子触媒(PI/CB Rh, Scheme 1)を調製し、フェニルボロン酸の環状エノンへの不斉 1,4-付加反応における活性の確認を行った。キラル修飾剤として 2,2'bis(diphenylphosphino)-1,1'binaphthyl (BINAP)を用いた場合、目的物が高収率・高エナンチオ選択性で得られたものの、深刻な量の金属の漏出が確認された。種々の検討を行ったところ、キラルジエン配位子 **1** を用いる事で、活性や選択性を損なう事無く金属漏出を抑えられる事を見出した(Scheme 2)。更にナノ粒子をロジウム・銀二元ナノ粒子

Scheme 2. Chiral Rh/Ag NPs catalyzed asymmetric 1,4-addition reactions with enones



とすることで、鎖状エノンへの 1,4-付加反応における触媒活性の上昇が観測された。電子顕微鏡による分析やエネルギー分散型 X 線分析の結果、銀はロジウムと合金を形成することで、ロジウムナノ粒子の構造に影響を与える事が示唆された。本触媒はろ過によって容易に回収可能であり、活性を損なうことなく複数回の再使用が可能である事を確認した。更なる触媒構造の改良を加える事で、より不活性な電子不足二重結合への不斉 1,4-付加反応へ応用出来、目的物を少量の触媒量で高収率・高エナンチオ選択性で得る事に成功した。また、本触媒の担体である高分子と活性炭の混合体から、入手容易で持続可能な材料に置き換える事が可能である事を見出し、より環境に優しい不均一系 Rh ナノ粒子触媒を開発した。

以上のように、筆者は博士課程において、キラルジエンで修飾されたロジウムナノ粒子触媒が、効率的かつ強固な不斉触媒であることを見出し、キラルナノ粒子の実用的な不斉触媒としての高い発展性を示した。種々の改良により、活性や回収再使用性の観点から、従来の均一系錯体触媒を凌駕する不均一系触媒系の構築を達成した。

参考文献

- ¹ Cong, H.; Porco, J. A. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 65. ² Hayashi, T.; Yamasaki, K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829.
- ³ Miyamura, H.; Kobayashi, S. *Aldrichimica Acta*, **2013**, *46*, 3.