

北海道大学教授 澤村 正也 氏

Masaya Sawamura

(業績)「新規固相担持法に基づく高活性金属錯体触媒の開発」

Development of Highly Active Metal Catalysts Based on New Solid-immobilization Methods



金属錯体触媒の固体表面への固定化には、分離・再利用・回収性の向上という不溶性固体としてのメリットがある。しかし、固相担持触媒は、対応する均一系触媒よりも低活性となることが多い。主な原因は、固体表面や連結部位による立体障害である。また、フレキシブルな連結部の存在のため、固体表面の特性を反応活性部位の特性に反映させることが困難である。澤村正也氏は、かご型連結法や多点担持法、自己組織化単分子膜形成法などの新規固相担持法に基づく触媒開発を行い、これらの触媒が、分離・再利用・回収性のみならず、均一系触媒では得られない高活性や新規の反応性・選択性を発現することを実証した。以下にその業績の概要を示す。

1. 固定化かご型ホスフィンSilica-SMAPの開発

澤村氏は、本研究を進める上でホスフィン分子の孤立電子対の方向に対し反対方向に向けて明確に構造化できる分子構造が有用であると考え、P原子とSi素原子をビシクロ[2.2.2]オクタン骨格の橋頭位にそれぞれ持つ「かご型ホスフィンSMAP」を設計し、その合成法を確立した。続いて、SMAPの橋頭位Si原子とシリカ表面Si原子を直接ジシロキサン構造で結んだSilica-SMAPを合成した。P原子孤立電子対の方向が表面に対し垂直方向にほぼ規定されているため、隣り合ったSMAP分子が同一の金属に配位することが不可能である。結果、金属-P 1:1錯体が選択的に形成する。

2. Rh触媒ヒドロシリル化／水素化

Silica-SMAP-Rh錯体は、ケトンのヒドロシリル化や水素化反応に対し、前例のない高活性と優れた基質適用性を示した。ホスフィンが表面にしっかり固定化されているため、Rh活性中心に対し、コンパクトで高電子供与性のホスフィンがただ一つ配位した状態が保たれるからである。

3. Pd触媒クロスカップリング

Pd触媒クロスカップリングにおいて、塩化アリールは安価で有用な基質である。しかし、反応性が低いC-Cl結合を利用するためには、嵩高い支持配位子の使用が必須であった。これに対し澤村氏は、極めてコンパクトなSilica-SMAPを配位子とするPd錯体が

高活性を示すことを実証し、触媒設計における従来の常識を覆した。この新手法に基づく触媒反応は、広範な基質適用性を示し、多様な有機ホウ素化合物の合成を可能とした。

4. C-Hホウ素化反応

澤村氏は、Silica-SMAP-Ir触媒によるオルト位選択的芳香族C-Hホウ素化反応を開発した。Irが配位不飽和状態となるため、基質の官能基が配位すると同時にC-H結合が切断される。様々な官能基が広く配向基となることに加えて、立体障害への許容性が高い有用な新反応である。Silica-SMAP-Ir触媒の高い反応性は、不活性 sp^3 -C-H結合の活性化／ホウ素化も可能とした。鎖状および環状アルキル基における第二級 sp^3 -C-H結合のホウ素化反応は当該分野に大きなインパクトを与えた

5. ポリスチレン3点架橋ホスフィンの開発

澤村氏は、ポリスチレン3点架橋ホスフィンPS- Ph_3P を開発、Pd触媒による塩化アリールのクロスカップリングやIr(Rh)触媒 sp^3 -C-Hホウ素化の優れた配位子となることを実証した。PS- Ph_3P は、高い化学的安定性を有し、入手容易な原料から短工程で大量合成可能である。

6. 金表面自己組織化触媒の開発

また澤村氏は、金表面上にRh-SMAP錯体の自己組織化単分子層を構築し、アルコール脱水素シリル化反応において前例のない高活性と高選択性を達成するとともに、優れた触媒再利用性を示した。これによって、単分子層表面を反応場とする新しい触媒の形を提案し、その有効性を実証した。

これら澤村正也氏の研究は、無機固体および高分子樹脂等の固体の構造特性を触媒の構造化に取り入れることで錯体触媒の新しい可能性を開拓した独創的、先駆的なものである。均一系／不均一系触媒の境界領域を開拓した意義とともに、様々な高難度反応を開発したことによる有機合成化学への貢献も著しい。よって、有機合成化学協会日産化学・有機合成新反応／手法賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。