

日産化学・有機合成新反応／手法賞

岐阜薬科大学 教授 佐治木 弘尚氏

Hironao Sajiki

(業績)「不均一系触媒を鍵とする効率的触媒反応の開発」

Development of Efficient Catalytic Reactions

Based on Heterogeneous Catalysts



近年の有機合成化学では効率的で環境に配慮した反応手法の開発が望まれている。実用性の高い有機合成プロセスの開発に寄与する新反応や手法を構築するためには、「安全」、「環境負荷の低減」、「コスト」、「反応効率」などがキーワードとなる。佐治木氏はこれらのキーワードの達成を目指して、効率と選択性が高い触媒、特に反応混合物からの分離が容易で再利用可能な不均一系金属触媒の開発研究とともに、既存不均一系白金族触媒が潜在的に保有する、これまでに知られていない触媒活性の開拓とその実用的展開に取り組んできた。以下にその概略を紹介する。

1. 新しい官能基選択的接触還元触媒の開発

活性炭担持型 Pd 触媒である Pd 炭素(Pd/C)は広範な還元性官能基の水素化を触媒する。しかし触媒活性が高いことが逆に災いして、異なる官能基間での選択的接触還元の遂行は困難であった。同氏は、触媒毒作用や触媒担体の物性を巧みに利用することで触媒活性の適度な抑制に成功するとともに、特徴ある多くの不均一系官能基選択的接触還元触媒の開発と実用化を達成している。例えば、触媒毒となるエチレンジアミンを Pd/C に固定化した複合体、Pd/C-エチレンジアミン[Pd/C(en)]触媒は、Pd/C を触媒とした場合には容易に水素化あるいは水素化分解されるベンジルエーテル、ベンジルアルコール、*N*-Cbz 保護基、エポキシドなどに対する触媒活性が消失しており、これらの官能基共存下で他の還元性官能基を選択的に接触還元することができる。また、ゼロ価の Pd をポリエチレンジアミン(PEI)、窒化ホウ素(BN)あるいはモレキュラーシーブス 3A(MS3A)に担持した Pd/PEI、Pd/BN 及び Pd/MS3A は、担体との相互作用により触媒活性が制御されており、それぞれ、「アルキンの部分水素化」や「ニトロ基を全く還元することなく C=C 不飽和結合とアジドのみを選択的に接触還元する」触媒として使われている。これらの触媒を用途に応じて使い分けることで、還元性官能基を区別した反応が可能となり、有機合成化学における工程数の短縮や多様性を確立することができる。

2. 既存不均一系白金族触媒の潜在的機能性発掘

近年遷移金属触媒を利用した「炭素-炭素」あるいは「炭素-窒素」結合形成反応の開発研究が活発に

行われており、精密有機合成化学における鍵となる方法論として注目されている。これらの反応は通常均一系遷移金属触媒とリガンドを組合せることで達成されるが、同氏はコストや残留金属などの観点から分離・回収・再利用が容易な不均一系触媒の適用を検討し、接触水素化反応で汎用される Pd/C、Pt/C、Ru/C、Rh/C などの不均一系白金族触媒が、炭素-炭素や炭素-窒素結合形成反応あるいは酸化反応などにも極めて有効であることを見いだした。特にこれらの反応の多くがリガンドフリーで進行する点は特筆に値する。さらに不均一系触媒による接触還元条件下では進行しにくい芳香環や脂肪族ケトンの還元、*N*-Fmoc 基や TBDMS 及び TES エーテルの水素化分解反応の開発にも成功し、実用性ある新規官能基変換法として確立した。これらの反応は物性が熟知されており、安全性や操作性が確立された既存触媒のアプリケーションを拡大するものであり、新規触媒開発に匹敵する、あるいはそれ以上のメリットがある。

3. 一電子ドナー添加による Pd/C の活性化

アミン類は Pd/C の「触媒毒」として作用し、触媒活性を減弱(失活)させる。しかし、芳香族塩素化合物の還元的脱塩素化反応では、一電子源となるアミン類の添加により触媒活性が大幅に向上し、芳香環への一電子移動を鍵反応とする脱塩素化が容易に完結することを明らかにするとともに、PCB やダイオキシン類の実用的な分解無害化法として応用した。さらにこの反応は、フェノール性水酸基の簡便な脱離反応としても展開されている。

以上のように佐治木氏は、新しい官能基選択的接触還元触媒を開発し試薬化するとともに、既存白金族不均一系触媒の知られていなかった触媒機能を新たに引き出し、多くの有機合成化学的新手法の開発へと展開した。これらの成果は、有機機能性材料の開発や難分解性環境汚染物質の無害化処理技術などを提供する、実用性の高い独創的な業績である。よって、同氏の業績は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。