

東京大学大学院理学系研究科・助教 宮村 浩之 氏

Hiroyuki Miyamura



### 〔業績〕「不均一系触媒としての金属ナノ粒子の創成と有機合成への展開」

不均一系触媒は、活性化エネルギーを低下させ、省エネルギーを実現する一方、回収・再使用が可能なことから廃棄物を大幅に低減できるなど、低炭素・持続可能な社会における有機合成化学の中心的な役割を担うものと期待されている。しかし、これまで有機合成を目的に開発されてきた不均一系触媒は、主に担体に金属錯体や非金属触媒を固定化するもので、しばしば金属の流出や担体の嵩高さゆえに、均一系触媒に比べると化学収率や選択収率が低下することが問題となってきた。宮村氏はこの問題に取り組み、新規金属ナノ粒子触媒を開発し、不均一系触媒として広く有機合成化学に活用できることを明らかにした。以下に代表的な業績の概要を示す。

#### 1. 酸素酸化反応に有効な金属ナノ粒子触媒の開発と二元金属効果による高活性化と選択性の制御

環境調和型の酸化触媒の開発を目指し、酸素を特異的に活性化できる金やその二元金属ナノ粒子の反応性に着目した。担体として有機高分子を用いることで、多点での弱い相互作用でナノ粒子を安定化でき、かつ、担体が反応場として機能することで、高活性で回収・再使用可能な固相触媒が構築できるのではないかと考えた。内部に架橋可能な構造を有するポリスチレンを基盤とする高分子に様々なナノ粒子を固定化することで、高分子カルセランド型金属ナノ粒子触媒を創成した。本触媒は、空気雰囲気下、常温・常圧でのアルコールの酸素酸化反応に高い活性を示した。二元金属ナノ粒子において、二種類のアルコールからの直接的エステル合成や、アルコールとアミンからの酸化的アミド、イミンの選択的合成において、金属の組合せによって触媒活性が向上すること、反応の選択性が制御可能なことを見出した。

#### 2. 金属ナノ粒子における二触媒系反応と配位子効果の発見

ヒドロキノンやキノン、酵素反応において電子やプロトンの伝達を担う補酵素として見出され、均一系の金属触媒とキノン類による生体模倣型触媒が開発されている。宮村氏は、Au や Pt ナノ粒子がヒドロキノン等の酸素酸化反応に高い活性を発現することを見出し、さらにキノン類と金属ナノ粒子が協調的に働く生体模倣型の酸化反応系や、金属含有酵素類似の触媒サイクルを有する酸素酸化反応系を開発し、その詳細な反応機構を解明した。ま

た、自己水素移動による一級アミドのアルキル化反応において、Au-Pd ナノ粒子触媒と均一系金属ルイス酸触媒が相乗的かつ協調的に機能することを明らかにした。

不均一系触媒を用いる不斉合成は挑戦的な課題である。宮村氏は、Rh やその合金ナノ粒子を高分子や再生可能資源であるセルロースに固定化した触媒を開発し、キラルジエン配位子を用いることで、極めて高い立体選択性でアリールボロン酸の不斉 1,4 付加反応が進行することを見出した。さらに、そのメカニズム解析において、均一系触媒とは全く異なるキラル金属ナノ粒子特有の極めて興味深い現象を発見した。

#### 3. 二機能性不均一系触媒による反応の集積化と金属ナノ粒子触媒を用いるフロー合成

タンデム反応などの反応集積化は不安定で高活性な中間体を活用できると共に、精製過程を省略できることから、省資源や環境負荷の低減にもつながる強力な有機合成法である。宮村氏は、金属ナノ粒子とホウ素触媒やキラル有機分子触媒を高分子担体中の近接反応場に固定化した、二機能性固相触媒を開発し、本触媒が酸素酸化反応と求核付加反応の集積化に有効に機能することを明らかにした。また、新たに開発した Rh-Pt ナノ粒子触媒をカラムに充填して基質を流通させて反応を行う、アレンの連続フロー水素化反応において、特異な反応選択性や、フロー系においてバッチ系に比べ大幅な反応加速が起こることを見出した。

以上、宮村氏は一連の研究を通し、環境調和型の有機合成化学の発展に大きく寄与するとともに、不斉合成、二触媒系といったこれまでの金属ナノ粒子触媒反応において未開拓であった領域を大きく発展させた。さらに、不均一系触媒を用いるタンデム反応や、フロー合成などの反応集積化の分野の発展にも大きく寄与した。これらの成果は、有機合成化学の発展に貢献するものであり、国内外から高い評価を受けている。よって同氏の業績は有機合成化学奨励賞に値するものと認め、ここに選定した次第である。

〔略歴〕

平成21年3月東京大学薬学系研究科博士課程修了  
現在 東京大学大学院理学系研究科 助教