

平成23年 3月 4日現在

研究種目：特定領域研究
研究期間：2006～2009
課題番号：18065010
研究課題名（和文）均一・不均一系触媒化学の概念融合による協奏機能触媒の創成

研究課題名（英文） Chemistry of *Concerto* Catalysis

研究代表者

碓屋 隆雄 (IKARIYA TAKAO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：30107552

研究成果の概要（和文）：

原子、分子レベルでの深い考察に基づいて、金属-金属、金属-配位子、配位子-配位子間の協奏効果を基盤とする協奏機能触媒化学の概念が確立され、さらにこれを指導原理として、従来の触媒とは一線を画す実用触媒を多く開発することができた。これらの成果は、触媒化学分野の研究レベルの向上にとどまらず、周辺研究分野への多大な波及効果をもたらすとともに、グリーン化学に基づくものづくり技術の進展に多に貢献するものと期待できる。

研究成果の概要（英文）：

This research area has focused on exploring conceptually new *concerto* catalysis and has successfully developed highly efficient and practical catalyst systems on the basis of an appreciable improvement in the performance of molecular catalysts in terms of reactivity and selectivity, a significant accumulation of knowledge of multimetallic catalyst systems, a molecular-or nano-level designing of the heterogeneous catalysts, and well considered integration of biocatalysts and chemocatalysts. The newly developed powerful *concerto* catalysis can provide a great leap towards the goal of organic synthetic chemistry as well as sustainable and green production processes.

交付決定額

(金額単位：円)

年度	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,200,000	0	8,200,000
2007年度	8,200,000	0	8,200,000
2008年度	8,200,000	0	8,200,000
2009年度	8,200,000	0	8,200,000
年度			
	32,800,000	0	32,800,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：触媒設計・反応、錯体・有機金属触媒、環境調和型反応、選択的合成・反応、不斉合成・反応、生物的合成手法

1. 研究開始当初の背景

触媒は、石油化学品の製造や、ファインケミカルズ、医薬品中間体の合成に必要不可欠である。さらにエネルギー、資源、環境など

地球規模での諸課題を解決する有望な手段でもあり、触媒化学はいまや技術革新や社会基盤を支える科学となっている。今日の触媒化学は、有機金属化学を基礎とする均一系触

媒と、固体表面化学を基礎とする不均一系触媒の両面で発展してきた。わが国の研究水準は世界に誇る野依不斉触媒の発見や TiO_2 光触媒の発見に例示されるように、いずれの面においても世界をリードする高いレベルにある。しかし高度文明を維持しつつ地球環境負荷を極力低減する科学・技術が強く求められる今日、触媒化学も、単なる「ものづくり」に役立つ化学から、社会と融和した複合的かつ学際的な学術への変革が必要であり、そのために、不均一、均一系など既存の枠組みにとらわれない新概念の確立が望まれていた。

2. 研究の目的

本特定領域では、「このような社会的要請に柔軟に対応して解決策を提示することがわれわれ化学者、特に触媒化学研究者に課せられた重大な使命である」との認識に立ち、参画研究者が有機的に連携して以下の3つの目標に向け研究を推進してきた。すなわち、

(1) **触媒化学における共通学術の確立**：分子触媒や固体触媒および生体模倣触媒化学のそれぞれの触媒化学の概念を、原子・分子レベルでの立体構造論、電子構造論や反応速度論などに基づいて有機的に融合することで創成される「協奏機能触媒化学」の概念の構築と「新たな研究領域の基盤となる共通学術の確立」をめざす。

(2) **次世代ものづくりの技術基盤の確立**：協奏機能触媒を用いる高効率分子変換システムの構築と安全で環境に負荷をかけない次世代ものづくりの技術基盤の確立をめざす。

(3) **社会の要請への適切な対応**：新たに創出される協奏機能触媒化学により、環境に負荷を与えないものづくり技術や省資源、省エネルギー技術、持続的社会的保証など、社会の要請に適切に応える。

具体的には、以下の4つの研究項目を設定し、その相互連携、融合を図ることによって触媒化学における新概念の確立と、ものづくりに役立つ触媒プロセスの実現を目指した。

3. 研究の方法

4つの研究項目を設定し、その相互連携、融合を図ることによって触媒化学における新概念の確立と、ものづくりに役立つ触媒プロセスの実現を目指した。

研究項目 A01「分子機能触媒化学」：金属錯体を基本とする分子性触媒の高機能・高効率化を通じた分子機能触媒の確立。

研究項目 A02「多金属機能触媒化学」：分子性および固体触媒研究の学際領域に位置づけられる、複数の金属の集積と協同作用によって生み出される新しい機能を有する多金属機能触媒の開拓。

研究項目 A03「固体機能触媒化学」：分子・原子レベルで構造制御された固体機能触媒の開発。

研究項目 A04「生体模倣機能触媒化学」：生体触媒を範とする実用的な人工触媒の開発。

4. 研究成果

均一系、不均一系を問わず、原子、分子レベルでの深い考察に基づいて、金属-金属、金属-配位子、配位子-配位子間の協奏効果を基盤とする協奏機能触媒化学の概念が確立され、これを共通の土台として均一系および不均一系触媒化学を議論できるようになった。その結果、本研究領域において協奏機能触媒化学に立脚した優れた新規触媒が数多く開発された。その成果は1800編を越す研究論文として報告し、また招待講演も1000件近くに達した。さらに、日本国内特許31件申請しており、これらの成果は予想を超える大きなものであった。また特筆すべきことに、従来は交流の少なかった均一系、不均一系触媒研究者間の共同研究による触媒開発が積極的に進められ、20編を超える論文が発表された。これまで何度も均一系、不均一系触媒の化学の融合が試みられてきたが、本特定領域によって融合の真の核が形成されたものと確信している。さらに、本研究領域からの情報、研究成果発信を通して、協奏機能触媒、Bifunctional Catalysis、の概念とその有用性が世界的にも理解されつつある。実際、2008年フランス・レンヌ大学での有機金属化学国際会議 ICOMC にて協奏機能触媒に関するプレシンポジウムを企画したところ約200名の参加者を集め、協奏機能触媒の意義と重要性が高い評価を受けるとともに活発な議論がなされた。さらに、協奏機能触媒を主題とする成書“Chemistry of Bifunctional Molecular Catalysis”が Springer 社から出版される運びとなり、本領域からも4名が執筆者として貢献している。

このように本領域研究では様々な研究背景をもつ触媒研究者の英知を結集、融合することによって「協奏機能触媒」の概念を確立し、さらにこれを指導原理として、従来の触媒とは一線を画す実用触媒開発につなげることができた。これらの成果は触媒化学分野の研究レベルの向上にとどまらず、金属錯体化学、無機材料化学、有機合成化学、生物化学など周辺研究分野への多大な波及効果をもたらした。

さらに、平成23年1月11日に、平成22年度科学研究費補助金「協奏機能触媒、終了研究領域」を受けて、終了研究公開シンポジウムを東京工業大学大岡山蔵前会館くらまえホールで開催した。本特定領域研究によって生まれた多くの成果を一般に広く公開するとともに、触媒と社会の関わりについて認識を深めるために、「私たちに役立つ触媒って何？」をテーマに公開シンポジウムを開催した。本特定領域研究から8名の若手の研究

者が、研究成果に基づいて触媒の役割から将来の夢について一般聴衆にも理解しやすいように講演した。高校生10数名を含む140名の参加者にとって触媒の重要性を理解する良い機会になったものと確信した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1818 件)

(1) *Concerto* Catalysis-Harmonising [NiFe]-hydrogenase and NiRu Model Catalysts. Ichikawa, K.; Nonaka, K.; Matsumoto T.; Kure, B.; Yoon, K.-S.; Higuchi, Y.; Yagi, T.; Ogo, S. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2993–2994..

(2) Electrons form Hydrogen. Ogo, S. *Chem. Commun.* **2009**, 3317–3325.

(3) Hydrogenation of *N*-Acylcarbamates and -Sulfonamides Catalyzed by Bifunctional Cp*Ru(PN) Complex. Ito, M.; Koo, L. W.; Himizu, A.; Kobayashi, C.; Sakaguchi, A.; Ikariya, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1324–1327.

(4) Hydrogen- and Oxygen-Driven Interconversion between Imido-Bridged Dirhodium(III) and Amido-Bridged Dirhodium(II) Complexes. Ishiwata, K.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5001–5009.

(5) Cucurbit[n]uril-Polyoxoanion Hybrids. Fang, X.; Kögerler, P.; Isaacs, L.; Uchida, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 432–433.

(6) Hydrogen-Bond-Assisted Epoxidation of Homoallylic and Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate. Kamata, K.; Hirano, T.; Kuzuya, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6997–7004.

(7) Efficient Catalytic Synthesis of Tertiary and Secondary Amines from Alcohols and Urea. He, J.; Kim, J. W.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9888–9891.

(8) Synthesis and Organic Group Transfer of Organodiplatinum Complex with a 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane Ligand. Komine, N.; Ishiwata, T.; Kasahara, J.-y.; Matsumoto, E.; Hirano, M.; Komiya, S. *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 176–182.

(9) Synthesis of Heterodinuclear (Carbene) platinum (or Palladium) Complex That Gives μ -Alkenyl-Type Complex by Deprotonation. Tanaka, S.; Komine, N.; Hirano, M.; Komiya, S. *Organometallics* **2009**, 28, 5368–5381.

(10) Supported Silver Nanoparticle Catalyst for Selective Hydration of Nitriles to Amides in Water. Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Mori, H.;

Arita, S.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Chem. Commun.* **2009**, 3258–3260.

(11) Aerobic Oxidative Kinetic Resolution of Racemic Secondary Alcohols with Chiral Bifunctional Amido Complexes. Arita, S.; Koike, T.; Kayaki, Y.; Ikariya, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2447–2449.

(12) Enantioselective Direct Amination of α -Cyanoacetates Catalyzed by Bifunctional Chiral Ru and Ir Amido Complexes. Hasegawa, Y.; Watanabe, M.; Gridnev, I. D.; Ikariya, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2158–2159

(13) Highly Selective Sorption of Small Unsaturated Hydrocarbons by Non-Porous Flexible Framework with Silver Ion. Uchida, S.; Kawamoto, R.; Tagami, H.; Nakagawa, Y.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12370–12376.

(14) *E*-Selective Allyl Transfer Reaction in a μ - η^1 : η^2 -Crotylplatinum-Cobalt Complex. Komine, N.; Hirota, T.; Hirano, M.; Komiya, S. *Organometallics* **2008**, 27, 2145–2148.

(15) Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst. Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Funai, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 138–141.

(16) Supported Silver Nanoparticles-Catalyzed Highly Efficient Oxidation of Phenylsilanes to Silanols in Water. Mitsudome, T.; Arita, S.; Mori, H.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7938–7940.

(17) Isolation and Crystal Structures of Both Enol and Keto Tautomer Intermediates in a Hydration of an Alkyne-Carboxylic Acid Ester Catalyzed by Iridium Complexes in Water. Kanemitsu, H.; Uehara, K.; Fukuzumi, S.; Ogo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17141–17147.

(18) Montmorillonite-Entrapped Sub-nanoordered Pd Clusters as a Heterogeneous Catalyst for Allylic Substitution Reactions. Mitsudome, T.; Nose, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3288–3290.

(19) Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones with Bifunctional Transition Metal-based Molecular Catalysts. Ikariya, T.; Blacker, A. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1300–1308.

(20) A Dinuclear Ni(μ -H)Ru Complex Derived from H₂. Ogo, S. Kabe, R.; Uehara, K.; Kure, B.; Nishimura, T.; Menon, S. C.; Harada, R.; Fukuzumi, S.; Higuchi, Y.; Ohhara, T.; Tamada, T.; Kuroki, R. *Science* **2007**, 316, 585–587.

(21) Bifunctional Transition Metal-based Molecular Catalysts for Asymmetric Syntheses.

Ikariya, T.; Murata, K.; Noyori, R. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 393–406

〔学会発表〕（招待講演 988 件）

(1)Takao Ikariya, Recent Progress in Concerto Molecular Catalysis, *International Symposium on Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIV*, Stockholm, Sweden, September 13, 2009.

(2)Takao Ikariya, Recent Progress in Chiral Bifunctional Molecular Catalysis, *XXIII International Conference on Organometallic Chemistry*, Rennes, France, July 13-18, 2008.

(3)Takao Ikariya, Chiral Bifunctional Molecular Catalysts for Reductive and Oxidative Transformation, *International Symposium on Homogeneous Catalysis XVI*, Florence, Italy, July 6-11, 2008.

(4)Noritaka Mizuno, An Efficient Oxidative Alkyne-Alkyne Homocoupling by a Dicopper-Substituted Silicotungstate, *6th World Congress on Oxidation Catalysis*, Lille, France, July 7, 2009.

(5)Noritaka Mizuno, Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts, *International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIV*, Stockholm, Sweden, September 17, 2009.

(6)Kiyotomi Kaneda, ~Concerto Catalysts~ Development of Heterogeneous Metal Catalysts Using Inorganic Crystallites, *The Eighth International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals*, Verbania, Italy, September 16–20, 2007.

(7)Seiji Ogo, Activation of Hydrogen in Water, *International Symposium on Bioorganometallic Chemistry (ISBOMC'08)*, Montana, USA, July 10, 2008.

〔図書〕（計 78 件）

(1)Noritaka Mizuno et al, Liquid-Phase Oxidations with Hydrogen Peroxide and Molecular Oxygen Catalyzed by Polyoxometalate-Based Compounds, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (ed. By N. Mizuno, Wiley-VCH, 2009, pp185–216.

(2)Kiyotomi Kaneda et al, Design of Well-Defined Active Sites on Crystalline Materials for Liquid-Phase Oxidation, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (ed. By N. Mizuno, Wiley-VCH, 2009, pp157–183.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 31 件）

名称：エステル化合物の水素化によるアルコールの製造方法

発明者：碓屋 隆雄、伊藤 正人、椎橋 彬
権利者：東工大 他

種類：特願 2008

番号：177857

出願年月日：2008, 1, 4

国内外の別：国内

名称：エステル類およびラクトン類の実用的な還元方法

発明者：碓屋 隆雄、伊藤 正人、椎橋 彬、大塚 隆史

権利者：東工大 他

種類：特願 2009

番号：150401

出願年月日：2009, 6, 25

国内外の別：国内

名称：アミド類およびラクタム類の実用的な還元方法

発明者：碓屋 隆雄、伊藤 正人、大塚 隆史

権利者：東工大 他

種類：特願 2009

番号：285820

出願年月日：2009, 12, 17

国内外の別：国内

〔その他〕

<http://concerto.cstm.kyushu-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

碓屋 隆雄（東京工業大学・大学院理工学研究科・教授）

研究者番号：30107552

(2) 研究分担者

水野 哲孝（東京大学・大学院工学系研究科・教授）

研究者番号：50181904

金田 清臣（大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授）

研究者番号：90029554

小江 誠司（九州大学・未来化学創造センター・教授）

研究者番号：60290904

小宮 三四郎（東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授）

研究者番号：00111667

(3) 連携研究者

なし