



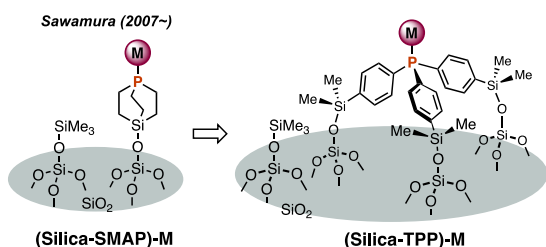
## 界面で創る分子触媒

東京大学 岩井智弘

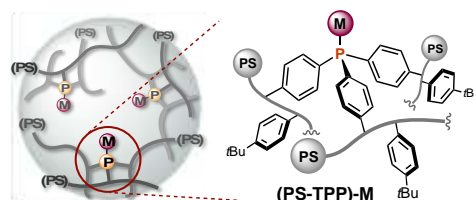
筆者は、精密有機合成の観点から、界面特有の（非）平衡状態や固体材料の特性を活かした触媒機能や反応システムの開発に取り組んでいる。こうしたアプローチは、半導体微粒子や二分子膜が利用される人工光合成研究にも資するとの考えの下、本稿では筆者のこれまでの研究を紹介したい。

固体材料が創る界面を利用した触媒設計への興味は、前任校（北海道大学・澤村正也教授研究室）にてかご型ホスフィンシリカゲル表面に担持した Silica-SMAP の研究に携わったことがきっかけである<sup>[1]</sup>。それまで均一系触媒しか扱ってこなかった筆者にとって、シリカゲルの粉末から生まれる高活性触媒は斬新で魅力的であった。Silica-SMAP の成功の鍵は、活性種の「孤立」と「配向の規定」にある。そこで、両者を実現する新たな方法として、配位子母骨格に担持部位を複数導入し固定化する「固相多点担持法」を考案した。この触媒設計法は様々な配位子や担体に適用でき、分子性触媒の性能を超える高活性不均一系触媒を簡便に調製できる。

実際に、汎用配位子であるトリフェニルホスフィンを用い、シランカップリングを用いてシリカゲル上に3点固定した Silica-TPP を開発した<sup>[2]</sup>。期待通り、Silica-TPP は配位不飽和金属錯体が活性種として知られる Pd 触媒クロスカップリングに高活性を示した。一方、対応する1点固定化ホスフィンや均一系配位子からは反応がほとんど進行しない。この研究から、触媒設計における界面制御の大きな可能性を感じた。



次に担体として高分子ゲルに注目した。第3級ホスフィンが架橋点となることで、膨潤したゲル中では活性種同士が接近しにくくなると考え、ポリスチレン架橋ホスフィン PS-TPP を開発した<sup>[3]</sup>。PS-TPP は、Pd 触媒クロスカップリングや Ir 触媒 C-H 結合ホウ素化で顕著な配位子効果を示した。強塩基を用いるアミノ化カップリングにも適用できたことは、化学的に安定なポリスチレン担体を用いるメリットである。反応後には触媒をろ別・再利用でき、担体に多孔質ポリスチレンモノリスを用いるとフロー合成にも適用できた<sup>[4]</sup>。本触媒設計法をキレート配位子へ拡張したポリスチレン架橋ビスホスフィン PS-DPPBz は、第一系列遷移金属触媒の高活性化に有効であった<sup>[5]</sup>。



現職へと異動してからは、無機材料化学や分子エレクトロニクス分野の方々のご縁をいただきながら、界面をより積極的に活かした触媒・材料開発に取り組んでいる。例えば、剛直な  $\pi$  共役分子からなる [1] ロタキサン構造を利用した界面制御は<sup>[6]</sup>、活性種の孤立と配向の規定に加え、人工光合成の鍵となる電子移動反応への展開も期待される。有機化学をベースに、今後も界面と分子のインタープレイを楽しんでいきたい。

### 参考文献

- [1] 澤村正也, 和光純薬時報, **2014**, 82, 2–6.
- [2] T. Iwai, M. Sawamura, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1057–1065.
- [3] T. Iwai, M. Sawamura, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12322–12326.
- [4] T. Iwai, M. Sawamura, Y. Miura, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 15179–15187.
- [5] T. Iwai, M. Sawamura, *et al.*, *ACS Catal.* **2017**, 7, 1681–1692.
- [6] M. Masai, Y. Yamada, J. Terao, *et al.* *Appl. Catal. B.* **2023**, 327, 122373.