

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	2. 触媒調製
中項目	2-4. 固定化錯体触媒
小項目	2-4-1. 孤立活性構造

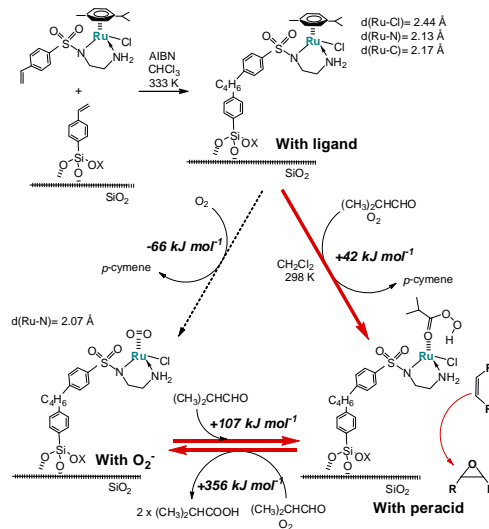
概要（200字以内）

高い選択性を示す均一系錯体触媒と工業的に有利な不均一系触媒をつなぐ固定錯体触媒の設計が急速に進展している。固定化法は、均一系と不均一系触媒の両者の利点を合わせ持つ事ができる優れた触媒調製法として期待が高い。

例えば、配位不飽和な Ru 錯体を溶液中で合成することは凝集や分解のため困難であるが、表面では配位不飽和性が極めて高い新規錯体を得ることが可能である。右図は、エポキシ化高活性 Ru 固定化錯体の例である。

均一系触媒は環境問題とも関連した不安定で再利用性が悪いなどの理由で不均一系触媒へ

の変換が求められている。固定化錯体触媒はこの企業ニーズとも合致している。また一方で、全く新しい活性構造が作れ無限の触媒設計の可能性もあることから触媒化学及び表面化学の学術研究の対象となっている。特に、有機合成、重合反応、選択酸化など高度な触媒作用が求められる反応を実現するための重要な触媒設計法の一つである。



現状と最前線

担体表面に構造の規定された活性金属種を担持する方法として、1960年代後半から金属錯体の固定化法が数多く研究されてきた。最近、金属錯体の固定化が再び注目を集めている。それは、有機合成に用いられる均一系触媒を工業的プロセスに用いる時、安定性、再使用性、生成物との分離、操作性など均一系触媒の欠点が障害となるが、それを取り除くための最善の方法が活性錯体の固定化である。しかし、均一系で活性な金属錯体をそのまま担体表面に固定化すると一般に活性、選択性は遥かに低下し十分な触媒性能は得られない。高効率な固定化金属錯体触媒を設計するには新たな設計指針が必要である。構造の規定された有機金属錯体を前駆体として用い、担体表面の水酸基や担体表面に修飾した有機官能基と前駆体錯体を選択的に反応させ、金属錯体を担体表面に固定する（固定化金属錯体）。それを更に、意図した活性構造へと選択的に変換させることで、特定の反応のみに高い活性、選択性を有する表面担持金属錯体（固定化錯体）が調製できる。表面との選択的な反応と引き続く構造変換によって、触媒調製過程の各段階や最終の活性構造における中心金属の電子状態、配位構造、反応性を分子レベ

ルで制御することができる。最近の表面解析法の進歩により、設計した表面構造、組成、酸化状態などを明らかにすることができるようになってきた

固定化錯体触媒の設計に関しては日本、フランス、米国、英国、イタリア、ドイツ、スペイン、中国などで研究が推進されている。その中で我が国は先導的な立場にいる。

#### 参考文献

- (1) M. Tada and Y. Iwasawa, *Annu. Rev. Mater. Res.* 35, 397-426 (2005).
- (2) M. Tada and Y. Iwasawa (Ed. R. Richards), *Surface and Nanomolecular Catalysis*, Taylor & Francis, Germany, p. 229-256 (2006).
- (3) M. Tada and Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* 2833-2844 (2006). (Feature Article)
- (4) Y. Iwasawa, *Tailored Metal Catalysts*; D. Reidel: Dordrecht (1986).
- (5) M. Tada, Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204-205 (2003) 27.
- (6) Y. Iwasawa, *Adv. Catal.* 87 (1987) 187.

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - (1) どんな媒体（有機溶媒、水、超臨界）でも安定な固定化錯体の構築
  - (2) 自在な活性構造の表面合成法の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - (1) 対溶出方法の確立
  - (2) 自在な活性構造の表面合成法の確立
  - (3) キャラクターゼーション法の確立

#### キーワード

固定化錯体、表面設計、活性構造、キャラクターゼーション

(執筆者： 唯美津木、岩澤康裕)