

平成21年3月31日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18065007

研究課題名（和文） 多機能分子触媒の創成と実用触媒反応の開発

研究課題名（英文） Development of Concerto Molecular Catalysts for Practical 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

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：均一系触媒, 不均一系触媒, 触媒・化学プロセス, 有機工業化学, 合成化学

## 1. 研究計画の概要

(1) 酸塩基複合効果を基盤とする協奏機能分子触媒の機能拡張と一般性の検証をするとともに、これを用いた不斉還元反応を含む実用的不斉炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-酸素結合形成反応を開発して協奏機能触媒反応の概念の確立をめざす。

(2) 協奏機能触媒による水やメタンなどの単純分子の活性化と不飽和化合物の触媒的水和反応や炭化水素と二酸化炭素との付加反応による触媒的カルボキシル化など新規固定化反応の開発をめざす。

(3) 上記課題で開発した協奏機能触媒の効率化を実現するために、超臨界流体化学との融合を図り、革新的な協奏機能分子触媒化学の確立をめざす。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 協奏機能分子触媒による不斉炭素-炭素結合および炭素-窒素結合形成反応の基質適用範囲をオレフィンやアセチレン受容体へと拡張した結果、より一般性の高い合成手法へと展開できた。さらに、計算化学の手法を活用しての新規不斉反応の反応機構を解明し、より実用的不斉触媒反応として完成しつつある。

(2) 水素化活性を有する協奏機能分子触媒を活用して、環状酸イミドやアシルカーバメートに加えてエステルやアミド化合物などの極性不飽和結合の触媒的水素化反応の開発に成功した。

(3) キレートアミノホスフィンを配位子とする協奏機能 Cp\*Ru(P-N) 錯体が、アルコールの脱水素酸化能にも優れていて、置換基を有するジオール類の位置選択的に環化ラク

トロン触媒として有効であることを見いだした。位置選択性は基質の置換基のかさ高さや触媒の微妙な構造変化に多大に影響を受けることがわかった。ジオール類の選択的ラクトン化を用いて、リグナン類などの合成に成功した。

(4) キラルな N-C キレートおよび TsN-N キレート配位子を有する協奏機能触媒が酸素を酸化剤とするアルコール類の速度論的分割の触媒として有効であることを見いだした。協奏機能ヒドリド錯体が酸素の活性化能を有することから、新たな酸素酸化反応への展開の道が開けた。

(5) 協奏機能分子触媒の概念を単核から二核錯体系へと拡張した結果、酸化還元能と協奏機能を兼ね備えたイミド架橋二核ロジウム錯体の合成に成功した。この錯体は、酸素を用いるアルコール類や水素の酸化活性を有することがわかった。

(6) NHC カルベンの二酸化炭素活性化能を利用して二酸化炭素とプロパジルアルコールやエポキシドとの反応による環状カーボネートの合成反応の開発に成功した。協奏機能触媒と超臨界二酸化炭素との融合による新たな反応開発の成功例である。

## 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

これまで開発してきた協奏機能触媒の概念拡張により、これまで難しいとされていた水素や酸素の活性化および炭素-炭素結合や炭素-窒素結合の形成など多くの成果をあげることができ、**当初の計画以上に進展してきている**。結果として、協奏機能触媒の基本概念

が確立されつつあることは、評価できる。

#### 4. 今後の研究の推進方策

単核の協奏機能触媒の概念を二核錯体へ展開できたので、さらに同じ概念をクラスターさらには固体触媒へ展開をはかる。均一、不均一の概念融合による**実用に耐えうる協奏機能触媒開発**に向けて引き続き研究推進する。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 38 件)

- ① K. Ishiwata, S. Kuwata, and T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5001-5009. (査読有)
- ② M. Ito, L. W. Koo, A. Himizu, C. Kobayashi, A. Sakaguchi, and T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1324-1327. (査読有)
- ③ S. Arita, T. Koike, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2447-2449.
- ④ Y. Hasegawa, M. Watanabe, I. D. Gridnev, and T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2158-2159. (査読有)
- ⑤ T. Ikariya and A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300-1308. (査読有)

[学会発表] (計 19 件)

- ① Takao Ikariya, Chiral Bifunctional Molecular Catalysts for Reductive and Oxidative Transformation. International Symposium on Homogeneous Catalysis XVI, 2008, July 6-11, Florence, Italy.
- ② Takao Ikariya, Recent Progress in Chiral Bifunctional Molecular Catalysis, XXIII International Conference on Organometallic Chemistry, 2008, July 13-18, Rennes, France.
- ③ Takao Ikariya, Supercritical Fluids as Greener Catalytic Media, 3<sup>rd</sup> International Conference on Green and Sustainable Chemistry, Delft, Netherland, July, 1-5, 2007.
- ④ Takao Ikariya, Supercritical Fluids in Organic Chemistry, IUPAC workshop, Busan, September 2, 2007.

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

- ①名称: 1,3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン類の製造方法  
発明者: 碓屋隆雄

権利者: 東京工業大学、三井化学 (株)

出願番号: 2008-292275

出願日: 2008/11/14

国内外の別: 国内

② 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

権利者: 東京工業大学、セントラル硝子 (株)

出願番号: 2008-177857

出願日: 2008/07/08

国内外の別: 国内

[その他]

2008 年度手島記念研究論文賞 (有田、小池、榎木、碓屋)