

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ~ 2009

課題番号：18065011

研究課題名（和文） 三座配位子によって活性化されたバイメタリック錯体の創製に関する研究

研究課題名（英文） Synthesis of Bimetallic Complexes Activated by Tridentate Ligands

研究代表者

西山 久雄 (NISHIYAMA HISAO)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40135421

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：合成化学、触媒化学、不斉合成

## 1. 研究計画の概要

新規設計による窒素系三座配位子を合成し協奏的な機能をよりどころにして単金属あるいは多金属連携による高触媒活性な分子触媒の開発を目指す。大量合成にも耐えうる実践的な炭素分子骨格構築法ならびに官能基変換法の開発を目指す。

## 2. 研究の進捗状況

これまで、ビスオキサゾリン配位ロジウム錯体を中心に、不斉還元アルドール反応ではエステル、エノンを経由して受容体としてアルデヒドならびにケトンを用いた系に成功し高ジアステレオ高エナンチオ選択的の反応に成功した。触媒の機能調整として置換基導入効果を明らかにし、また、目的物質合成では、 $\alpha$ -位の3点立体制御に成功している。また、置換基の導入した配位子原料を用いることによりルテニウム錯体の合成に成功し、新規ケトン不斉還元法へ展開することができた。また、現在アルキニル化やシクロプロパン化にも成功し高エナンチオ選択性を達成している。同時に、有機金属錯体科学的なアプローチにより錯体が光学活性ピナフトールをエナンチオ選択的に配位させる機能を発見し、また新規な酸化的付加反応を発見し、触媒サイクルへと展開することに成功している。

## 3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

基本ビスオキサゾリン配位子に加え置換基導入配位子を用い錯体科学的観点、触媒科学的観点、さらに不斉触媒への展開という三

点から、協奏機能という概念に沿いつつ、新規で目的の錯体の創成に関する研究の目標を達成しつつあると考えている。

## 4. 今後の研究の推進方策

さらに、埋め込む金属を鉄、コバルト、イリジウム、パラジウム、マンガンなどに拡張し、今までにない協奏機能分子触媒を創成し、環境に優しいものづくりとなるべく実用的な触媒反応を見出すように進みたい。

## 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6件)

T. Shiomi, T. Adachi, J. Ito, H. Nishiyama, Intermolecular Antiselective and Enantioselective Reductive Coupling of Enones and Aromatic Aldehydes with Rh(Phebox) Catalysts, *Org. Lett.*, 11, 1011-1014 (2009), 査読有

J. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, A New NCN Pincer Ruthenium Complex and its Catalytic Activity for Enantioselective Hydrogenation of Ketones, *Chem. Commun.*, 1823-1925 (2008), 査読有

T. Shiomi, H. Nishiyama, Intermolecular Asymmetric Reductive Aldol Reaction of Ketones as Acceptors Promoted by Chiral Rh(Phebox), *Org. Lett.*, 9, 1651-1654 (2007), 査読有

H. Nishiyama, A. Furuta, An Iron-catalysed Hydrosilylation of Ketones, *Chem. Commun.* 760-762 (2007), 査読有

J. Ito, T. Miyakawa, H. Nishiyama, A Carbon-Carbon Bond Formation on Bis(oxazoliny)phenyl-Rhodium Complex in Reduction and Oxidative Sequence, *Organometallics*, 25, 5216-5218 (2006), 査読有

J. Ito, T. Shiomi, H. Nishiyama, Efficient Preparation of New RHodium- and Iridium-[bis(oxazoliny)-3,5-dimethyl] Complexes by C-H Bond Activation. An Application in Asymmetric Catalysis, *Adv. Synth. Catal.*, 348, 1235-1240 (2006), 査読有

〔学会発表〕(計3件)

氏家諭史、伊藤淳一、西山久雄、光学活性 Phebox-Ru 錯体の合成と反応性、日本化学会第88春季年会、平成20年3月。

橋本徹、西山久雄、不斉還元アルドール反応—脱ヒドロキシ化連続反応による置換ジヒドロケイ皮酸誘導体の合成、日本化学会第87回春季年会、平成19年3月。

塩見拓史、伊藤淳一、西山久雄、不斉オキサゾリノーロジウム錯体を用いる還元的アルドール反応、第37回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成18年11月。

〔図書〕(計2件)

S. Iwasa, H. Nishiyama, Transition-metal Lewis Acids: From Vanadium to Platinum, "Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis", Eds. H. Yamamoto, K. Ishihara, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 859-901 (2008).

H. Nishiyama, T. Shiomi, Reductive Aldol, Michael, and Mannich Reactions, "Top. Curr. Chem.: Metal Catalyzed Reductive C-C Bond Formation", Ed. M. J. Krische, Springer-Verlag, Berlin, 279, 105-137 (2007).