

平成 21 年 4 月 8 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066003

研究課題名（和文）

複核金属錯体による新規合成反応の開発と分子理論的検討

研究課題名（英文）

Development of novel catalytic reactions using polynuclear metal complexes and its theoretical study

研究代表者 西林 仁昭（ニシバヤシ ヨシアキ）(NISHIBAYASHI YOSHIKI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：40282579

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学（4702）

キーワード：新規触媒反応、不斉合成、分子理論、反応機構

1. 研究計画の概要

研究代表者らのこれまでの研究成果を踏まえて、研究代表者らの研究グループが開発に成功した複核金属錯体を触媒として用いたカルベン錯体の一種であるアレニリデン錯体を鍵中間体とする新規触媒反応の開発を目的としている。研究期間内に、開発に成功した触媒反応の反応機構に関する実験化学的な知見を得ると共に、当特定領域の研究者との共同研究による理論研究から分子理論的検討を加えて詳細な反応機構や電子構造を明らかにすることに焦点を絞り研究を行う。さらに、本研究で得られた情報をフィードバックし、触媒をより精密に設計することで、より高度な分子変換反応開発につながることを研究目的としている。

2. 研究の進捗状況

本特定領域研究が開始されてから、アレニリデン錯体を鍵中間体として経由する新規触媒反応の開発に成功している。また、これらの開発に成功した触媒反応の反応機構を理論計算により解析する事で、より詳細な反応機構を明らかにする事に成功しており、これらの情報を実験にフィードバックすることで、さらに新規な触媒反応の開発に成功した。具体的な研究成果を以下に示す。

(1) 光学活性な硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた芳香族化合物のエナンチオ選択的なプロパルギル化反応の開発に成功した。

(2) 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いたプロパルギル位にシクロプロピル基を有するプロパルギルアルコールの求核剤との反応による共役エンイン化合物の高選択的反応を開発することに成功した。また、理論計

算によりその詳細な反応機構を明らかにすることに成功した。

(3) 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いたプロパルギルアルコールとオレフィン類との反応による炭素-炭素結合生成反応の反応機構を理論計算により明らかにすることに成功し、これらの知見に基づいたプロパルギルアルコール、オレフィン類、求核剤との3成分カップリング反応を開発することに成功した。

(4) 銅錯体を用いたエナンチオ選択的なプロパルギル位アミノ化反応の開発に成功し、その詳細な反応機構を理論計算により明らかにすることに成功した。さらに、それらの知見に基づき更なる新規触媒反応の開発に成功した。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

当初の目的であったアレニリデン錯体を鍵中間体として経由する新規触媒反応の開発に成功し、その反応機構を明らかにすることに成功している。実験を中心に研究を推進している研究代表者と理論計算を主に行っている連携研究者間での強固な研究協力体制が確立されている。

4. 今後の研究の推進方策

平成 21 年度は研究期間の最終年度であるので、まだ未解決の研究課題であるアレニリデン錯体を鍵中間体として経由するエナンチオ選択的な反応について、そのエナンチオ選択性発現の機構を、理論計算によって明らかにする予定である。

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 25 件)

(1) Catalytic Cycloisomerization of 1,5-Enynes to 1,3-Cyclohexadienes via Ruthenium-Vinylidene Intermediates, K. Fukamizu, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2534-2537 (2009).

(2) Ruthenium-Catalyzed Oxypropargylation of Alkenes, Y. Yamauchi, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, *Organometallics*, **28**, 48-50 (2009).

(3) A DFT Study on the Reaction Pathway for Carbon-Carbon Bond Forming Reactions between Propargylic Alcohols and Alkenes or Ketones Catalyzed by Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes, K. Sakata, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, *Chem. Asian J.*, **4**, 81-88 (2009).

(4) Ruthenium-Catalyzed Enantioselective Carbon-Carbon Bond Forming Reaction via Allenylidene-Ene Process: Synthetic Approach to Chiral Heterocycles such as Chromane, Thiochromane, and 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline Derivatives, K. Fukamizu, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10498-10499 (2008).

(5) Ruthenium-Catalyzed Dienyne Formation from Propargylic Alcohols and 1,3-Conjugated Dienes, M. Daini, M. Yoshikawa, Y. Inada, S. Uemura, K. Sakata, K. Kanao, Y. Miyake, and Y. Nishibayashi, *Organometallics*, **27**, 2046-2051 (2008).

(以上全ての論文は査読有りである)

〔学会発表〕(計 30 件)

〔図書〕(計 0)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕