

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2006-2010

課題番号：18105004

研究課題名（和文） 元素の多様性と多元素協働効果の解明および有機合成への展開

研究課題名（英文） Studies on Diversity and Synergy of Elements Directed toward Organic Synthesis

研究代表者

中村 栄一（NAKAMURA EIICHI）

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：00134839

研究分野：化学（物理有機化学・有機合成化学・材料科学）

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・炭素・炭素結合生成・ π 電子系化合物・有機デバイス

1. 研究計画の概要

金属元素の反応性およびこれら元素のかわる多元素協働効果の分子論的解明を基盤として、高活性・高選択的触媒の開発と新規触媒の有機合成反応の開発を行う。さらに、これらの合成反応を駆使して有機デバイス等に資する新規機能性電子系化合物を創出する。学術的重要性に加えて資源・環境・エネルギー問題への貢献を視野に入れた研究課題を推進することによって、効率的にして社会の負託に応えられる精密有機合成化学の新領域を切り拓く。

2. 研究の進捗状況

これまでに得られている代表的な研究成果を以下に記す。

(1) ユビキタス金属元素を活用した精密有機合成反応の開発

豊富な遷移金属資源である鉄およびマンガンをを用いて、以下に述べる触媒の有機合成反応を世界に先駆けて開発した。

鉄触媒とアリール亜鉛反応剤を用いた、アリールピリジンおよびイミン類の芳香族炭素・水素結合の切断を経る直接アリール化反応を開発した。本反応は安価で毒性の低い鉄を触媒とし、かつきわめて温和な条件下で進む。

マンガ触媒を用いる、1,3-ジカルボニル化合物と末端アルキンからの新規多置換ベンゼン合成反応を開発した。本反応は完璧な位置選択性や高い官能基許容性などの特筆すべき合成化学的有用性を有する。

(2) 新規有機金属中間体の設計・反応とヘテロ元素電子系化合物の創製

亜鉛およびインジウムとアルキンの親和

性を活用した反応開発を推し進め、以下のとおり生理活性化合物や有機電子材料の合成に資する手法を確立した。

インジウム触媒による β -ジカルボニル化合物の単純アルキンへの付加反応を活用した中・大員環化合物の合成法や、不斉第四級炭素中心の構築法を開発した。

亜鉛・ヘテロ元素活性種のアリールアルキンへの分子内付加反応を鍵とする、ベンゾヘテロールと総称されるヘテロ元素 π 電子系化合物の合成法を開発した。さらに、この新規モジュラー型合成法を駆使して、有機 EL デバイスにおいて既存の材料を革新する可能性を秘めた高性能有機半導体材料を開発している。

(3) 多元素協働作用の分子論的解明と合理的触媒設計への展開

銅およびその周辺金属元素を用いた触媒反応の反応機構研究を行った。具体的には、アリール位置換反応やクロスカップリング反応などの炭素・炭素結合生成反応について、反応経路、選択性の発現要因、遷移金属と典型金属の協働作用など、合成化学的観点から有意義な知見を得た。

これら反応機構研究と並行して、多元素協働作用の原理を積極的に活用した配位子設計により、高立体選択的銅触媒反応を開発している。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

（理由）

特にユビキタス金属元素触媒反応の開発および新規ヘテロ元素電子系化合物の創製において、当初の目的を超えて目覚ましい研究の進展があった。まず前者について、当初計

画では我々が以前に開発した鉄触媒と有機ハロゲン化物のクロスカップリング反応の展開研究を行う予定であったが、研究途上で鉄触媒による炭素・水素結合の活性化を見出し、世界に先駆けて鉄触媒による芳香族炭素・水素結合の直接アリール化反応を開発した。本反応の温和な反応条件や官能基許容性などの特長は他に類例を見ない。マンガン触媒を用いた芳香環合成も予定外の特筆に値する成果であり、その特異的な選択性を利用した展開が期待できる。後者については、当初計画ではベンゾヘテロール類の一般的合成法を確立することに主眼を置いていたが、その目的を超えて、これら化合物の有機半導体材料としての性質に着目した応用研究を展開した。外部共同研究を積極的に推進し、有機発光ダイオードや有機太陽電池の素子として高い性能を示すベンゾヘテロール化合物を次々と見つけている。

以上の成果は学術的新規性・重要性はもとより、元素戦略という我が国の方針にも適合し、有機デバイスへの応用を含めて純粋な有機合成研究という当初の意図を超えた拡がりをもったものであると自己評価している。

4. 今後の研究の推進方策

研究は当初の計画を超えて進展しており、今後も成果の項で述べた各課題を引き続き推進する。さらに、これまでに集積した知見をより有機的に組み合わせた研究も展開する。具体的な方策を以下に簡単に述べる。

(1) ユビキタス金属元素を活用した精密有機合成反応の開発：鉄触媒・マンガン触媒反応とも、基質一般性の拡大を目的とした反応探索研究と同時に、実用化を指向した高活性触媒系の開発を同時に進める。また、これら触媒反応を活用した新規電子系化合物の合成を検討する。

(2) 新規有機金属中間体の設計・反応とヘテロ元素電子系化合物の創製：ベンゾヘテロール類の一般的合成法の完成を目指して、特にこれまで未検討のベンゾチオフェンやインデン類のモジュラー型合成法を開発する。また、より合目的的な分子設計に基づくベンゾヘテロール類の合成と有機デバイスへの応用を行う。

(3) 多元素協働作用の分子論的解明と合理的触媒設計への展開：多元素協働作用の知見を活用した合理的触媒設計を推し進め、従来の触媒では及びもつかない反応性、選択性を持った新規触媒系を探索する。また、鉄触媒反応などにおける未知の多元素協働作用を明らかにするべく、反応機構研究を行う。

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 24 件)

Y. Itoh, H. Tsuji, K.-i. Yamagata, K. Endo, I. Tanaka, M. Nakamura, and E. Nakamura, Efficient Formation of Ring Structures Utilizing Multisite Activation by Indium Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17161–17167.

N. Yoshikai, H. Matsuda, and E. Nakamura, Ligand Exchange as the First Irreversible Step in the Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Grignard Reagents, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15258–15259.

H. Tsuji, K. Yamagata, T. Fujimoto, and E. Nakamura, Manganese-Catalyzed Benzene Synthesis by [2+2+2] Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compound and Terminal Acetylene, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7792–7793.

J. Norinder, A. Matsumoto, N. Yoshikai, and E. Nakamura, Iron-Catalyzed Direct Arylation through Directed C–H Bond Activation, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5858–5859.

H. Tsuji, C. Mitsui, L. Ilies, Y. Sato, and E. Nakamura, Synthesis and Properties of 2,3,6,7-Tetraarylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difurans as Hole-Transporting Material, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11902–11903.

〔学会発表〕(計 35 件(国際会議招待講演))
E. Nakamura, "New Metallo Enamine Chemistry", Wyeth Lecture, University of Pennsylvania, 2007年5月2日(フィラデルフィア)

〔図書〕(計 1 件)

E. Nakamura and N. Yoshikai, in *Chemistry of Organocopper Compounds*, Z. Rappoport and I. Marek Eds., Wiley (印刷中)

〔産業財産権〕

出願状況(計 8 件)

名称：芳香族アミン化合物を用いた有機電界発光素子

発明者：中村栄一，佐藤佳晴，辻勇人，三津井親彦

権利者：独立行政法人科学技術振興機構・佐藤佳晴

種類：特許出願(国内)

番号：2007-122892(2007年5月7日)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページアドレス

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/common/NakamuraLab.html>