

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006 ~ 2009
 課題番号：18350049
 研究課題名（和文） 新規精密設計不斉触媒を用いる還元型炭素骨格構築法の総合的展開
 研究課題名（英文） Reductive Construction of Carbon Skeleton with Newly Designed Asymmetric Catalysts

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：不斉合成・反応

1. 研究計画の概要

新しい遷移金属還元種を鍵とする、大量合成に耐えうる実践的な力量ある炭素分子骨格構築法ならびに官能基変換法を開発することを目的としている。オリジナルオキサゾリン配位の高原子価錯体を用いヒドロシランや水素で活性化された還元種を起点にしてオレフィン、不飽和エステル、エノンなどを還元しその場生成するエノラートをアルデヒド等で捕捉することにより目的反応を達成する。また、同時にジアステレオおよびエナンチオ選択性を達成する。

2. 研究の進捗状況

すでにアルリル酸エステルでのカップリング反応に成功しており、受容体はアルデヒドからケトンまで幅広く利用できることを明らかにした。種々置換基を有する配位子を合成することにより、立体選択性を向上させる触媒ライブラリーを構築できた。イミンへの付加ではエナンチオ選択性を発現できなかったが、エノンを経由する新規な反応系を開発することができた。ルテニウム錯体では、アルキンのヘテロカップリングを中間体を決定しながら、触媒サイクルへと展開することに成功した。また、新規 N₂S₂ 配位子の考案と亜鉛触媒による還元法についても検討し、ケトンの新しい効率的還元法を見出した。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。このように、触媒合成と触媒反応への展開について、総合的に検討しており当初目的を達成しつつあり、順調に成果が得られているも

のと考えている。具体的には、新錯体の合成法の確立、不斉触媒反応への展開、反応機構の解明、とくに共役還元からはじまる炭素カップリング反応において成果を得ている。

4. 今後の研究の推進方策

ルテニウム、ロジウムと金属を広げているが、イリジウム錯体の合成に成功したので高性能不斉水素化反応の開発に広げたい。できるだけ多くの金属種を利用でき、環境に配慮した高性能触媒開発を進める予定である。

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4件)

T. Inagaki, Y. Yamada, L. T. Phong, A. Furuta, J. Ito, H. Nishiyama, Catalytic Hydrosilylation of Carbonyl Compounds with Zinc(II) Acetate: Asymmetric Induction Collaborated with N₂S₂ Ligands, *Synlett*, 257-259 (2008), 査読有

T. Hashimoto, T. Shiomi, J. Ito, H. Nishiyama, Asymmetric Synthesis of α -Chiral Dihydrocinnamates by Catalytic Reductive Aldol Coupling and Subsequent Dehydroxylation, *Tetrahedron*, 63, 12883-12887 (2007), 査読有

J. Ito, M. Kitase, H. Nishiyama, Cross-Coupling of Alkynes Catalyzed by Phebox-rhodium Acetate Complexes, *Organometallics*, 26, 6412-6417 (2007), 査読有

K. Kanazawa, H. Nishiyama, Conjugate Reduction of α,β -Unsaturated Aldehydes

with Rhodium (bisoxazolinyphenyl)
Catalysts, Synlett, 3343-3345 (2006), 査読
有

〔学会発表〕(計3件)

伊藤淳一、宮川剛志、氏家諭史、北瀬恵、
細川さとみ、西山久雄、8, 9 族遷移金属か
らなる NCN ピンサー型錯体の合成と反応、第
55 回有機金属化学討論会、平成 20 年 9 月。

北瀬恵、伊藤淳一、西山久雄、Rh(Phebox)
アセテート錯体によるアルキン類の活性化、
日本化学会第 88 回春季年会、平成 20 年 3
月。

菊池淳、井上寛子、西山久雄、光学活性
ロジウム錯体を用いた触媒的不斉アルドール
反応、日本化学会第 87 回春季年会、平成
19 年 3 月。

〔図書〕(計1件)

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).