

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2010～2013

課題番号：22225004

研究課題名(和文)協奏機能分子触媒による遍在小分子の固定化技術の開拓

研究課題名(英文)Development of chemical fixation of ubiquitous molecules with bifunctional molecular catalysts

研究代表者

碓屋 隆雄(Ikariya, Takao)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：30107552

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 170,400,000円、(間接経費) 51,120,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、配位子が化学的に変化しながら基質分子の変換に直接関与する協奏機能触媒の原理を遍在小分子活性化のための重要戦略と位置付け、金属近傍の適切な位置にプロトン性官能基を持つ金属錯体の酸塩基複合効果と、プロトン授受を伴う複数の触媒活性種が独立に基質を活性化する協奏効果を示す単核・多核錯体を設計した。特に、二酸化炭素や酸素、窒素などの小分子の活性化が可能な - プロテック錯体や多核協奏機能触媒の有用性を見いだした。また、金属/NH部位の協同効果に基づく水分子の活性化を鍵とする触媒的水和反応や、窒素/アンモニア分子間の変換過程に関連し、プロトン共役電子移動を実現する協奏機能触媒系を開発した。

研究成果の概要(英文)：On the basis of our accumulated knowledge in the bifunctional catalysis, we tried 1) to design new mono- and multi-nuclear transition metal-based complexes bearing cooperating ligands, and 2) to demonstrate perfect chemical reactions by extension of the scope of the applicability of the bifunctional catalysis, and finally 3) to explore the chemical fixation of the ubiquitous molecules into useful compounds and materials by development of the practical bifunctional molecular catalysts. The emergence of powerful bifunctional molecular catalysis provided efficient, sustainable and green production processes in the field of organic synthesis. In addition, the bifunctional catalyst promoted powerful chemical fixation technology of ubiquitous molecules including H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> available in huge amounts can help to replace the fossil resources.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学

キーワード：協奏機能触媒 均一系触媒 不斉合成 水素化 小分子活性化

### 1. 研究開始当初の背景

環境への負荷を極力排除して資源やエネルギーを有効に利用した合成プロセス、すなわち、グリーンケミストリーに立脚した「ものづくり」技術の開発は喫緊の課題である。とくに地球上に大量に存在する二酸化炭素、水、酸素、窒素分子を炭素、水素、酸素、窒素元素源として元素、エネルギーを無駄なく利活用する完全化学反応の確立は次世代の化学者に課せられた責務といえる。これらの遍在分子の分子変換は着実に発展しつつあるものの、標的分子ごとに異なる戦略に従って研究されており、一般性の高い触媒設計概念に基づく反応開発の域には達していない。

申請者は、配位子が化学的に変化しながら基質分子の変換に直接関与する金属/配位子協同効果 (metal-ligand cooperating effect; bifunctional effect) を示す触媒系として、協奏機能分子触媒 (concert catalyst) を開発し、(1) 配位様式の変換を伴う配位子上のプロトン授受が誘起する水素移動能と(2) 基質分子の中心金属への配位を経ずに進行するユニークなメカニズムによって、特異な反応性や選択性を発現する触媒系を構築してきた。

### 2. 研究の目的

申請者がこれまで長年研究開発に取り組んできた「協奏機能分子触媒の化学」は、その端緒となったケトンの不斉還元反応 (*J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675, 7562) から大きく進展し、多様な高効率・高選択的分子変換系に波及している。それらの触媒中間体に相当する金属錯体に関する系統的な研究の結果、水素、ギ酸、アルコールを用いる還元的分子変換だけでなく、二酸化炭素や酸素に対する新たな反応性が明らかになり、二酸化炭素固定や酸素酸化反応などの環境調和型触媒技術への応用が見込まれている。そこで本研究では、協奏機能分子触媒の概念を基盤とした、ものづくりの根幹をなす**完全化学反応の実現**を目的として、**協奏機能触媒メカニズムの基本原則を解明**するとともに、化石資源に依らない水素、炭素、酸素、窒素など**遍在元素の利用技術の開拓**に必須となる次世代協奏機能触媒を構築する。

### 3. 研究の方法

協奏機能触媒は、活性種の金属中心と配位元素の結合性に由来して発現する**酸塩基複合効果**と、配位子の可逆的な**構造変化**により生じられる**協同効果**を推進力とする触媒系である。研究代表者は、プロトン性アミン配位子をもつ遷移金属錯体系をもとに、一連の協奏機能触媒の概念を確立してきた。そのメカニズムは、(1) 配位により酸性度が向上したアミンプロトンがブレンステッド酸として働き基質分子を活性化

するとともに、金属上の求核性部位が作用して還元反応や炭素-炭素結合生成・炭素-窒素結合生成が進行するステップと(2) アミン配位子が脱プロトン化して生じる金属-アミド結合の反応性にに基づき、水素や酸性度の高い有機化合物を活性化しアミン錯体を再生するステップから構成される。本研究計画においても、金属近傍の適切な位置にプロトン性官能基を持つ触媒活性種の酸塩基複合効果と、プロトン授受を伴うアミン/アミド錯体活性種が独立にケトンや水素の異なる基質を活性化する協奏効果 (Dual activation) は、遍在小分子活性化のための重要戦略となる。

これらの背景を踏まえ、本研究では以下の3つの具体的課題を設定して、協奏機能触媒を機軸とする**完全化学反応の実現と遍在小分子の変換技術開発**をめざす。

1) **協奏機能分子触媒メカニズムの解明**: 酸塩基複合効果および配位子の構造変化に由来する協同効果を基盤とする協奏機能分子触媒の機能拡張をめざすとともに、**単核錯体から二核および多金属協奏機能触媒**へ、あるいは遠隔位配位子の活用などへの展開により触媒設計の一般性を検証する。さらに、錯体化学および理論化学研究をもとに、それらの素反応過程を明らかにするとともに、協奏機能触媒による基質活性化の原理を統一的に理解する。これらの研究を通じて、**新触媒設計のための学術的基盤となる協奏機能触媒の化学の体系化**をめざす。

2) **協奏機能触媒による不飽和小分子の酸塩基複合活性化**: 酸塩基複合効果とアミン/アミド錯体の協同作用から派生する協奏機能の概念を拡張する。特に、金属近傍に位置するプロトン性官能基によるカルボニル化合物の活性化に倣い、二酸化炭素や酸素、窒素分子などの不飽和結合をもつ小分子の活性化が可能な分子触媒を設計する。この際、前項目で開発した金属/NH部位の協奏機能を補完する触媒系であるプロティックN-ヘテロ環状カルベン(NHC)/イミダゾリル錯体や多核協奏機能触媒の有用性を検証する。

3) **プロトン供与性分子の活性化を鍵とする協奏機能触媒の開発**: 金属/NH部位がもたらす協奏機能の特徴の一つであるプロトン移動能に基づき、水分子の脱プロトン化による活性化を鍵とする触媒的水和反応や水の開裂による水素、酸素生成反応プロセスを開発する。さらに窒素/アンモニア分子間の変換過程に関連し、プロトン移動と連動した多電子移動が可能な多核協奏機能触媒系の開発をめざす。

### 4. 研究成果

本研究では、配位子が触媒サイクル中で構造変化しつつ直接に基質の変換に関与する協奏機能触媒の開発、ならびに応用展開を推

進し、新たな構造的特徴をもつ協奏機能触媒をいくつか開発するとともに、それらを用いた高難度物質変換反応を実現した。特に、水素、酸素、二酸化炭素、水、窒素などの遍在小分子の活性化、変換に適した新たな配位子設計と協奏機能触媒設計を進め、協奏機能触媒化学の体系化に資する新規触媒のライブラリーを構築するとともに、それらを用いた遍在小分子の変換反応を見いだしてきた。これまでに得られた成果の概要を遍在小分子種ごとに以下にまとめる。

### (1) 水素

協奏機能を保有するアミン/アミド触媒の原型である *N*-スルホニルジアミン配位子をもつ 8 族および 9 族遷移金属錯体が、アルコール/ケトン間の水素授受を伴う水素移動反応の触媒として機能し、芳香族単純ケトン類の不斉還元反応において、高いエナンチオ選択性を発現することを見だし報告してきた。酸塩基複合効果および配位子の構造変化に由来する協同効果を基盤とする協奏機能は、図 1 に示す N-NH<sub>2</sub>、P-NH<sub>2</sub>、S-NH<sub>2</sub>、C-NH<sub>2</sub> 型キレートアミン配位子をもつ単核キレートアミン錯体においても実験的に裏付けられ、金属 α 位のプロトン性アミノ基による基質活性化の原理を統一的に理解することができた。

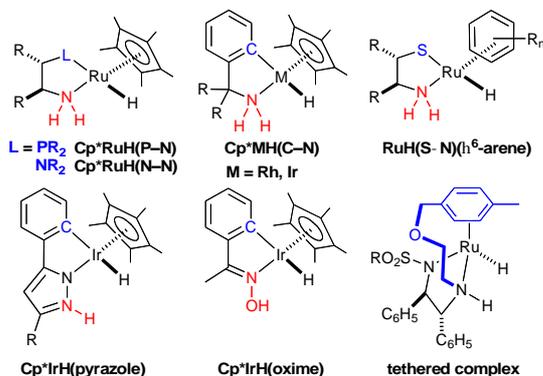


図 1

協奏機能を示す単核キレートアミン錯体

水素分子を用いる水素化反応は原子効率の点で優れており、アルコールやギ酸を水素源とする水素移動反応を補完する手法であるが、*N*-スルホニルジアミン錯体は水素分子を不均等開裂させる能力に乏しく、還元反応の活性種であるヒドリド錯体を生成することは困難とされていた。しかし Cp\*Ru(P-NH<sub>2</sub>) 錯体がアルコール性溶媒中において、共役塩基であるアルコキシドアニオンと金属-NH 協奏効果を利用して水素-水素結合を不均等開裂することを見だし、単純ケトンに比べ水素化が困難なイミド類やエステル、酸アミドの水素化反応を実現した。また、第二級アミン部位をもつ PNP ピンサー型協奏機能触媒による、フルオロエステル類の水素化反応を見いだした(図 2)。本手法は求電子性に劣る化合物の還元反応において、金属水素化物に代わる低環

境負荷型の還元手法を提示するものであり、今後さらに高難度分子の還元的変換への展開が期待される。

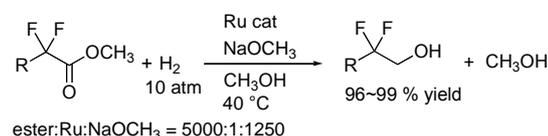


図 2

PNP ピンサー型協奏機能触媒によるフルオロエステル類の水素化反応

この機構をさらに拡張することで新たな水素活性化触媒系の開発に成功した。すなわち、テザー側鎖に電子供与性の酸素原子を導入したアレーンルテニウム錯体が、水素移動型還元反応および水素化反応に両用可能な触媒であり、従来触媒に比べ極めて高い活性と安定性を示すことを見いだした。

また P-NH<sub>2</sub> 配位子をもつルテニウム触媒による非対称 1,4-ジオール類の位置選択的脱水素酸化あるいは不斉酸化によるラクトンリグナン類の合成への応用展開や、高速分子内水素移動能を有する C-NH<sub>2</sub> 型イリジウム触媒と固定化リパーゼ触媒を組み合わせたラセミ体 2 級アルコールの動的速度論的光学分割によるキラルエステル類の不斉合成に成功し、協奏機能水素移動触媒の実用性を示す成果が得られた。

一方、配位子上のプロトン性官能基を金属中心から遠隔位に配した新規 C-N キレートオキシムやピラゾール錯体が、協奏機能触媒となることを見だし、協奏機能触媒の設計概念が非アミン/アミド触媒へと進化しつつある。特に、複数のプロトン供与部位をもつ協奏機能触媒としてビス(ピラゾリルメチル)アミン、トリス(ピラゾリルメチル)アミン、ピラゾール-NHC ハイブリッド型配位子などの多座キレート型のプロテックピラゾール配位子を有する新たなルテニウム錯体のライブラリーを構築するとともに、それらのプロトン供与能力を系統的に評価した。とくに、ピラゾール-NHC ハイブリッド型錯体については、水素分子の不均等開裂、あるいは 2-プロパノールの脱水素酸化によるヒドリド錯体の生成を明らかとするなど、新たな協奏機能触媒開発のための基礎的知見を得ることができた。

### (2) 酸素

協奏機能アミン/アミド触媒は、アルコールの水素移動反応における水素受容体として酸素を用いることが可能である。既に不斉空気酸化反応によって、ラセミ体二級アルコールの速度論的光学分割を達成しているが、さらに最近、対称ジオールの非対

称化によるエナンチオ選択的ヒドロキシケトン合成やラクトン合成への応用に成功した。空気を用いると副生成物が水のみとなり、次世代酸化技術として注目される。

### (3) 二酸化炭素

二酸化炭素と反応する求核性分子種として窒素ヘテロ環カルベン(NHC)に着目し、その二酸化炭素付加体であるイミダゾリウム-2-カルボキシレート(NHC-CO<sub>2</sub>)を触媒として用いる、置換アジリジン類の環化カルボキシル化反応を開発した。本触媒系は、エステル、ニトロ、シアノ基やヨウ素などのハロゲンをはじめとする多様な反応性官能基を含む基質に対しても、化学選択的に環状ウレタン生成物を与え、実用性の高い二酸化炭素変換手法である。

また、NHCを配位子としてもつ金(I)錯体が、メタノール中、常圧の二酸化炭素下の温和な条件でプロパルギルアミンの環化カルボキシル化反応を促進し、環状ウレタン化合物を効率よく与えることを見いだした。さらにその触媒中間体として、アルケニル金錯体の単離に成功し、本触媒のメカニズムを解明した。

### (4) 水

協奏機能アミド錯体は、水の脱プロトン化に十分な塩基性を有しており、ヒドロキソ(アミン)錯体を可逆的に与えることを見だし、ヒドロキソ錯体の求核性を活用したニトリル化合物の水和反応へと展開した。とくに、キラルアミド触媒を用いる対称ジニトリルの非対称化によるエナンチオ選択的水和反応に成功した。本成果はキラル金属触媒による不斉合成として初めての例である。

またフッ素置換のスルホニル基をもつルテニウムおよびイリジウムのアミド錯体が、水やアンモニアと反応して、酸素原子、窒素原子を取り込んだ新たなアミン錯体を与えることを見いだした。本反応は量論的ではあるものの、水やアンモニアの小分子の活性化、固定化につながる新たな知見であり、触媒反応への展開も期待できる。

### (5) 窒素

窒素の還元に必要な多電子、多プロトンの移動が可能な協奏機能触媒として、複数のプロトン性官能基と酸化還元活性な複素環キレート構造をもつプロテックピンサー型配位子をもつルテニウム、鉄、コバルト、マンガン錯体を新たに合成した。これらの錯体のうち、ルテニウム錯体は図3に示すように、段階的な脱プロトン化を受けるとともに、脱プロトン化体上で窒素分子が配位活性化を受けることを明らかにした。さらに類似の鉄錯体が、ヒドラジンの不均化反応の触媒として機能することを見だし、プロトン共役電子移動により窒素およ

びアンモニアを与えるメカニズムを実験的に裏付けた。また、アンモニア生成の逆反応として、NH架橋二核錯体上におけるアンモニアのN-H結合切断反応を見いだした。

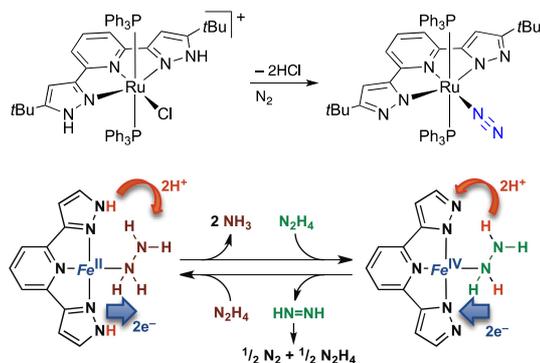


図3 窒素分子が配位した協奏機能触媒(上)と、協奏機能鉄触媒とヒドラジンの間での2プロトン2電子のやりとり(下)

### (6) その他有機分子

活性水素化合物を供与体とするマイケル型の共役付加反応に対して、協奏機能触媒が高い活性、立体選択性を示すことを見いだすとともに、その選択性発現の要因を理論計算によって明らかとした。また、プロテックなピラゾールを配位子とする協奏機能触媒がアミノアルケンの分子内ヒドロアミノ化反応に有効であることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(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 13 件)

Takashi Ootsuka, Akihiro Ishii, Pavel A. Dub, Takao Ikariya, Practical Selective Hydrogenation of  $\alpha$ -Fluorinated Esters with Bifunctional Pincer-Type Ruthenium(II) Catalysts Leading to Fluorinated Alcohols or Fluoral Hemiacetals, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 135, 2013, pp. 9600-9603.

DOI: 10.1021/ja403852e

Pavel A. Dub, Hui Wang, Asuka Matsunami, Ilya D. Gridnev, Shigeki Kuwata, Takao Ikariya, C-F Bond Breaking through Aromatic Nucleophilic Substitution with a Hydroxo Ligand Mediated via Water Bifunctional Activation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 86, 2013, pp. 557-568.

DOI: 10.1246/bcsj.20120359

Kazuki Umehara, Shigeki Kuwata, Takao Ikariya, N-N Bond Cleavage of Hydrazines with a Multiproton-Responsive Pincer-Type Iron Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 135, 2013, pp. 6754-6757.

DOI: 10.1021/ja3122944

Pavel A. Dub, Takao Ikariya, Quantum Chemical Calculations with the Inclusion of Nonspecific and Specific Solvation: Asymmetric Transfer

Hydrogenation with Bifunctional Ruthenium Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、Vol. 135, 2013, pp. 2604-2619.

DOI: 10.1021/ja3097674

Pavel A. Dub, Takao Ikariya, Catalytic Reductive Transformations of Carboxylic and Carbonic Acid Derivatives Using Molecular Hydrogen, *ACS Catal.* 査読有、Vol. 2, 2012, pp. 1718-1741.

DOI: 10.1021/cs300341g

Taichiro Touge, Tomohiko Hakamata, Hideki Nara, Tohru Kobayashi, Noboru Sayo, Takao Saito, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Oxo-Tethered Ruthenium(II) Complex as a Bifunctional Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation and H<sub>2</sub> Hydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、Vol. 133, 2011, pp. 14960-14963.

DOI: 10.1021/ja207283t

Takashi Kimura, Naoyuki Koiso, Koji Ishiwata, Shigeki Kuwata, Takao Ikariya, H-H and N-H Bond Cleavage of Dihydrogen and Ammonia with Bifunctional Parent Imido (NH)-Bridged Iridium Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、Vol. 133, 2011, pp. 8880-8883.

DOI: 10.1021/ja203538b

Shigeki Kuwata, Takao Ikariya,  $\beta$ -Protic Pyrazole and N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Properties, and Metal-Ligand Cooperative Bifunctional Catalysis, *Chem. Eur. J.*, 査読有、Vol. 17, 2011, pp. 3542-3556.

DOI: 10.1002/chem.201003296

Masato Ito, Takashi Ootsuka, Ryo Watari, Akira Shiibashi, Akio Himizu, Takao Ikariya, Catalytic Hydrogenation of Carboxamides and Esters by Well-Defined Cp\*Ru Complexes Bearing a Protic Amine Ligand, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、Vol. 133, 2011, pp. 4240-4242.

DOI: 10.1021/ja1117254

Ilya D. Gridnev, Masahito Watanabe, Hui Wang, Takao Ikariya, Mechanism of Enantioselective C-C Bond Formation with Bifunctional Chiral Ru Catalysts: NMR and DFT Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、Vol. 132, 2010, pp. 16637-16650.

DOI: 10.1021/ja107597w

Yasuharu Hasegawa, Ilya D. Gridnev, Takao Ikariya, Enantioselective and Z/E-Selective Conjugate Addition of  $\alpha$ -Substituted Cyanoacetates to Acetylenic Esters Catalyzed by Bifunctional Ruthenium and Iridium Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、Vol. 49, 2010, pp. 8157-8160.

DOI: 10.1002/anie.201003585

Masato Ito, Chika Kobayashi, Akio Himizu, Takao Ikariya, Highly Enantioselective Hydrogenative Desymmetrization of Bicyclic Imides Leading to Multiply Functionalized Chiral Cyclic Compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、Vol. 132, 2010, pp. 11414-11415.

DOI: 10.1021/ja105048c

Shigeki Kuwata, Takao Ikariya, Quest for Metal/NH Bifunctional Bioinspired Catalysis in a Dinuclear

Platform, *Dalton Trans.* 査読有、2010, pp. 2984-2992.

DOI: 10.1039/B927357C

#### 〔学会発表〕(計 12 件)

Takao Ikariya, Recent Progress in Concerto Molecular Catalysis with Bifunctional Catalysts, IUPAC 44th World Chemistry Congress, 2013/8/11-16, Istanbul, Turkey.

碓屋隆雄, 力量ある協奏機能分子触媒の開発, 日本プロセス化学会 2013 サマーシンポジウム, 2013/7/18, つくば国際会議場.

Takao Ikariya, Recent Progress in Concerto Molecular Catalysis, Chiral India 2012 (Chiral Technologies for Pharmaceutical Fine Chemicals, 2012/12/5, Hyderabad, India.

碓屋隆雄, ものづくりに役立つ革新的触媒の開発に向けて, 第2回 CSJ フェスタ, 2012/10/26, 東京工業大学.

Takao Ikariya, Chemistry of Concerto Molecular Catalysis, Catalyst 2011, Dr. Reddy's Chemistry Conclave, 2011/12/16, Hyderabad, India.

碓屋隆雄, Utilization of Carbon Dioxide in Organic Synthesis, 第18回グリーンケミストリーフォーラム, 2011/10/31, 岡山コンベンションセンター.

Takao Ikariya, Activation of Molecular Hydrogen and Hydrogenation with Bifunctional Molecular Catalysis, Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2011/10/7, Jeju, Korea.

Takao Ikariya, Recent Advances in Concerto Molecular Catalysis, France-Japan Joint Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals, 2011/6/24, Université de Strasbourg, France.

碓屋隆雄, 協奏機能触媒の化学, 有機合成化学協会関東支部シンポジウム, 2011/5/22, 千葉大学.

Takao Ikariya, Concerto Molecular Catalysis for Stereo-, Regio-, and Chemo-selective Transformation, Symposium Chiral China 2010, 2010/10/17, 天津(中国).

Takao Ikariya, Carbon Dioxide as a Greener Solvent and Reactant for Catalytic Reactions, Green Solvent Conference, 2010/10/10-13, ベルヒテスガーデン(ドイツ).

Takao Ikariya, Oxidative Transformation with Bifunctional Molecular Catalysts, Presymposium of the 24th International Conference of Organometallic Chemistry, 2010/7/18, 台北(台湾).

#### 〔図書〕(計 5 件)

榎木啓人, 碓屋隆雄, 新しい溶媒を用いた有機合成, S&T 出版, 2013, pp. 1-28, pp. 48-55.

Takao Ikariya, Iridium, [*N*-[(1*R*,2*R*)-2-(amino- $\kappa$ *N*)cyclohexyl]-4-methylbenzenesulfonamidato- $\kappa$ *N*]chloro[(1,2,3,4,5- $\eta$ )-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4,-cyclopentadien-1-yl]-, stereoisomer; Iridium, [*N*-[(1*R*,2*R*)-2-(amino- $\kappa$ *N*)cyclohexyl]-4-methylbenzenesulfonamidato- $\kappa$ *N*]chloro[(1,2,3,4,5- $\eta$ )-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4,-cyclopentadien-1-yl]-; Iridium, [*N*-[(1*S*,2*S*)-2-(amino- $\kappa$ *N*)cyclohexyl]-4-methylbenzenesulfonamidato- $\kappa$ *N*]ch

loro[(1,2,3,4,5-η)-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl]-, Stereoisomer, e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley&Sons, 2013, RN15097.

Takao Ikariya, Yoshihito Kayaki, Rhodium, [N-[(1*S*,2*S*)-2-(Amino-κ*N*)-1,2-diphenyl-ethyl]-4-methyl-benzenesulfonamidato-κ*N*]chloro[(1,2,3,4,5-η)-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl]-, Stereoisomer, e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley&Sons, 2012, RN01400.

碓屋隆雄, 榎木啓人, グリーン反応媒体-超臨界流体:二酸化炭素の固定化, 最新グリーンケミストリー 持続的社会的のための化学, 御園生誠, 村橋俊一編, 講談社, 2011, pp. 219-227.

Takao Ikariya, Bifunctional Transition Metal-Based Molecular Catalysts for Asymmetric Syntheses, Topics in Organometallic Chemistry Springer, 2011, pp. 31-53.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 4 件)

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: 關祐威, 小久保慶陽, 鈴木智之, 榎木啓人, 碓屋隆雄, 市川真一郎  
権利者: 国立大学法人東京工業大学・三井化学株式会社  
種類: 特許  
番号: 5380051  
取得年月日: 2013/10/4  
国内外の別: 国内

名称: 光学活性な含窒素化合物の製造方法  
発明者: 渡辺正人, 村田邦彦, 碓屋隆雄  
権利者: 関東化学株式会社  
種類: 特許  
番号: 5207096  
取得年月日: 2013/3/1  
国内外の別: 国内

名称: 光学活性ニトロ化合物およびシアノ化合物の製造方法  
発明者: 渡辺正人, 村田邦彦, 碓屋隆雄  
権利者: 関東化学株式会社  
種類: 特許  
番号: 4744091  
取得年月日: 2011/8/10  
国内外の別: 国内

名称: 光学活性アルコール化合物合成用触媒  
発明者: 碓屋隆雄, 池平秀行, 村田邦彦, 清藤信夫, 大岡浩仁, 橋口昌平, 大熊毅, 野良治

権利者: 関東化学株式会社

種類: 特許

番号: 4637876

取得年月日: 2010/12/3

国内外の別: 国内

〔その他〕

本研究に関わる研究成果と、分子触媒化学の重要性を社会に向けて発信するために、2005年ノーベル化学賞受賞者 Robert H. Grubbs 教授を招いた講演会「ノーベル化学賞と触媒」を平成 25 年 7 月 29 日に東京工業大学くらまホールにて主催した。一流の化学者が語る触媒研究の意義や楽しさを、日本の将来を担う若者に直に感じて欲しいと考え、大学学部生や高校生、中学生にも広く参加を呼びかけた。その結果、中学生～大学院生を含め参加者は 300 余名に達した。研究成果を広く伝えるだけでなく、大学院生、大学学部生、高校生が英語で直接ノーベル化学賞受賞者と語り合う貴重な機会を提供することができた。なお「現代化学」(東京化学同人)2013 年 10 月号 pp.60-61 に、当日の様子のレポートを掲載した。

関連ホームページ

<http://www.apc.titech.ac.jp/~tikariya/Grubbs/>

主な受賞

- ・碓屋隆雄, フンボルト賞 (2011 年)
- ・碓屋隆雄, 桑田繁樹ほか, 日本化学会欧文誌 BCSJ 賞 (2011 年および 2013 年)
- ・碓屋隆雄, 科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞 (2014 年)

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

桑田 繁樹 (KUWATA SHIGEKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 10292781

イリヤ グリドネフ (ILYA D. GRIDNEV)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 60374906

榎木 啓人 (KAYAKI YOSHIHITO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 20572704