

平成 21 年 5 月 12 日現在

研究種目：特定領域研究
研究期間：2006～2009
課題番号：18064006
研究課題名（和文）金属複合系反応剤の設計と反応開発

研究課題名（英文）Design and Development of Multimetallic Reagents and Their Application in Synthetic Reactions

研究代表者

中村正治（NAKAMURA MASAHARU）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：00282723

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機合成化学

キーワード：金属複合反応剤，有機合成反応，協働機能触媒，元素科学，鉄触媒，クロスカップリング

1. 研究計画の概要

本研究では、多様な電子状態および配位状態をとる Al や In などの 13 族典型元素と有機鉄錯体触媒が共存・協働する複合反応剤を設計し、アルケン・アルキン類やハロアルカンを活用する精密炭素-炭素結合生成反応の開発を目指す。この成否の鍵を握るのはアニオン性典型元素配位子を介した遷移金属中心と典型金属元素中心との動的相互作用の精密制御であり、その為には触媒反応の鍵サイクルとなる酸化的付加および金属交換過程における、複数元素の空間的および電子的な相互交渉の解明を行った。また、高精度量子化学計算による各素反応過程の詳細な反応機構を検討し、さらに最適な空間配置および電子状態の設計に基づく複数元素間相乗効果の創出にも挑戦する。

2. 研究の進捗状況

これまで基盤となる触媒系の確立から標的反応への応用に注力して研究を進めてきた。機能性有機分子の合成反応として重要な塩化アリール類と有機金属および金属アミド反応剤のクロスカップリング反応を中心とした探索により幾つかの新規合成反応を開発することが出来た。鉄およびニッケル、コバルトのフッ化物を触媒とする高選択的なビアリールカップリング反応がその一つの例である。従来、選択性に難があった芳香族マグネシウム化合物と芳香族ハロゲン化合物との遷移金属触媒によるクロスカップリング反応を、触媒量のフッ化物イオンと *N*-ヘテロサイクリックカルベンとよばれる安定カ

ルベン配位子の存在下行うことで、望みの非対称ビアリールが著しく高い選択性で収率良く合成できる。また、アルキニルマグネシウム化合物と、アルケニル求電子剤とのカップリング反応に鉄触媒が有効であることも見出した。合成中間体として有用な共役エンイン化合物の効率合成法として期待が持たれる反応である。本反応では触媒系にリチウム塩を添加することで、触媒量の低減とカップリング生成物の収率向上が達成された。マグネシウムのみでは、達成できなかった反応性がリチウム塩を共存させることで達成された系であり、金属の協働作用を示す例として興味深いものであると考えている。また、ハロアルカンとアリールマグネシウム化合物とのクロスカップリング反応に、有効な鉄錯体触媒を開発することが出来た。本反応を用いると複数のフッ素原子で置換した芳香族化合物に多様なアルキル基を導入することが可能となることから、液晶材料や電子材料の合成に際して強力な合成反応となることが期待できる。

3. 現在までの達成度

当初研究計画の現在までの達成度は、おおむね順調に進展している。上記の成果は 2008 年度に、二報の査読つき学術論文と 15 件の学会発表として報告し、また関連する 2 件の特許出願を行った。合成反応への展開は上述の様に、当初計画を超えた達成度を示しているが、本課題研究の一つの目標である、反応機構の研究が比較して立ち後れている状態にある。

4. 今後の研究の推進方策

最終年度に向けて、反応機構研究を強力に推進する予定である。これまで、高精度分子軌道計算を用いた反応経路の理論研究を行ってきたが、スピン状態の評価が困難なため、計画通りの進捗がみられなかった。そこで2008年度末より、京都大学福井謙一記念研究センターの諸熊教授との共同研究を開始し、これまでに見つかった問題点を解決しながら研究を進めていく。また、特許出願を行った新規触媒反応に関しては、関西TLOの支援の下、ライセンス提供先の企業を探し実用化への道を拓くべく検討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8件)

1. Hatakeyama, T.; Yoshimoto, Y; Toma, G; Nakamura, M. "Iron-Catalyzed Enyne Cross-Coupling Reaction" *Org. Lett.*, **10**, 5541-5544 (2008) 査読有

2. Hatakeyama, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Takaya, H.; Ito, S.; Nakamura, E.; Nakamura, M. "Iron-Catalyzed Fluoroaromatic Coupling Reactions under Catalytic Modulation with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene" *Chem. Commun.* 1216-1218 (2009) 査読有

他6件

[学会発表] (計15件)

1. 石塚 賢太郎・清家 弘史・畠山 琢次・中村 正治 「アルキルスルフィドを基質とする二重結合形成随伴型のニッケル触媒クロスカップリング反応」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

2. 橋本 士雄磨・畠山 琢次・中村 正治 「高い平面性を有する新規トリアリールホスフィン類の合成と物性」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

3. 吉本 祐也・Ghorai Sujit・畠山 琢次・中村 正治 「*N*-クロロアミンの求核的アリール化による芳香族アミン類の合成法の開発」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

4. 伊藤 拓馬・中村 正治 「ビスクロアルケン類の鉄触媒カルボ亜鉛化および付加開環反応のホスフィン配位子による選択性制御」

5. 善名 猛・畠山 琢次・中村 正治 「アルキルホウ素化合物とハロゲン化アルキルとの鉄触媒鈴木-宮浦カップリング反応」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

6. 藤原 優一・高谷 光・畠山 琢次・中村 正治 「スピン制御を目指した新規ジホスフィン配位子(SciOPP)の開発と鉄触媒クロスカップリング反応への応用」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

7. 河村 伸太郎・石塚 賢太郎・中村 正治 「新規ジホスフィン(SciOPP)-鉄錯体を用いる有機アルミニウム化合物の鉄触媒クロスカップリング反応」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

8. 橋本 徹・藤原 優一・畠山 琢次・高谷 光・中村 正治 「新規ジホスフィン(SciOPP)-鉄錯体を用いる鉄触媒鈴木-宮浦カップリング反応」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

9. 福井 貞之・清家 弘史・高谷 光・中村 正治 「*N, N'*位にピリジル基を有するNHC配位子とその遷移金属錯体の合成」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

10. 岡田 吉弘・鍾 龍華・畠山 琢次・高谷 光・中村 正治・諸熊 奎治 「スピン制御を目指した新規ジホスフィン配位子(SciOPP)を有する鉄錯体の構造と電子状態に関する理論的研究」日本化学会第89春季年会(2009年3月27-30日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス)

他5件

[図書] (計1件)

Itoh, S.; Nakamura, M. "Metal Catalyzed Arylation of Nonactivated Alkyl (Pseudo)Halides via Cross-Coupling Reactions" in *Modern Arylation Methods* Lutz Ackermann, Ed. Wiley-VCH, 2008年

[産業財産権]

○出願状況 (計5件)

名称: 触媒組成物及びそれを用いたクロスカップリング化合物の製造方法

発明者: 中村正治・畠山琢次

権利者: 京都大学・東ソー・ファインケム株式会社

種類: PCT

番号: JP2008/053751

出願年月日: H20

国内外の別: 国外

他4件

[その他]

<http://es.kuicr.kyoto-u.ac.jp/top.html>

にて新聞報道等の情報を公開