

平成21年 3月31日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064012

研究課題名（和文）高配位遷移金属触媒による多元素複合反応場の構築

研究課題名（英文）Development of Multi Element Compounding Reaction System by Highly Coordinated Transition Metal Complexes

研究代表者

寺尾 潤 (TERAO JUN)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00322173

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：遷移金属触媒、炭素-炭素結合形成反応、クロスカップリング反応、アート型錯体、多元素相乗効果

1. 研究計画の概要

遷移金属錯体と有機典型金属試薬との反応により生成するアート型錯体は、負電荷を有する高配位錯体である。もとの中性錯体と比べると、アート型錯体の分子軌道エネルギー準位は上昇し、その一般的な性質として、様々な反応形態で高い電子供与能を示し得ることが期待される。本研究は、負電荷を有する遷移金属とアート型錯体形成時に生成するカウンターカチオン、及び反応基質元素間の複合的な多元素相乗効果を活用することにより、新しい反応原理に基づく斬新な触媒反応系を創出することを目的とする。その研究計画として、

(1)アート型錯体の中心金属の高い求核性を利用するカップリング反応の開発

(2)アート型錯体に配位したオレフィン類の求核的活性化を鍵とする炭素-炭素結合および炭素-ケイ素結合生成反応の開発

(3)アート型錯体を1電子移動剤として利用するラジカル反応系の開発

の3テーマを重点課題として研究を推進した。これらの触媒反応は、従来法では実現できなかった分子変換手法を提供するものであり、生理活性物質や有機電子材料などの優れた機能を持つ新物質の創製に利用できるものと期待される。

2. 研究の進捗状況

一般的なメチレン鎖の構築手法として確立を目指して検討を行い、安価な塩化銅触媒と新たな π 炭素配位子として内部アルキンを添加することにより、塩化アルキルおよび

フッ化アルキルなどの不活性なアルキル化剤を用いるクロスカップリング反応の開発に成功し、得られた成果を論文発表した。また、環境調和型新規触媒反応の創出を目指し、 π 炭素化合物を添加剤として用いることなく、 π アリル配位子を有する触媒を用いることにより、クロスカップリング反応が効率よく進行することを見出し、得られた成果を論文発表した。さらに、これらの手法の実用化に向け、花王（株）で研究所内講演を行い、現在、18-メチルイコ酸メチルの製造法の実用化に向けた検討を行っている。また、直鎖アルキルベンゼンの合成に関しては、調査コンサルティング会社に本手法の実用性について調査を行っている。また、本研究を行っていく中で、遷移金属触媒を用いることなく、有機フッ素化合物と有機アルミニウム試薬との反応によりクロスカップリング体が得られることを新たに発見し、さらに、クロスカップリング反応を利用した新規機能性材料の開発研究を行ったところ、被覆共役ポリマーの効率的合成法の開発に成功し、新たな研究をスタートさせた。何れの新規の研究項目においても、連携企業と共同研究契約を新規に締結し、特許申請を行うとともに実用化に向けた検討を行っている。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

当初計画であった項目に関しては、全体的に前倒して計画が進んでいる。

4. 今後の研究の推進方策

現在連携企業である北興化学（株）および

花王（株）と引き続き、技術指導を行い本手法の実用化に向けた検討を行い、製品化または従来法に取って代わるプロセスの確率を目指す。また、引き続きダイヤリサーチマーケットに調査依頼を行い、その他の高付加価値化学製品への合成的利用法の開拓を目指す。さらに、従来、廃棄物処理が困難とされてきた有機フッ素化合物の無害化を兼ねた有効利用法の開発を目指し、ダイキン工業と有機フッ素化合物の新規分子変換手法の開発を行う。また、今回見出した被覆共役ポリマーの合成法は、従来法と比べ、より高い被覆率と溶解性を有するため、化学的安定性が高く、導電性や蛍光量子収率の向上が期待できる。そこで、共同研究先である松下電器産業と実用的なエレクトロニクス材料の開発を目指す。さらに、本研究の成果発表を広く行うとともに、本学の産学連携室やベンチャービジネスラボラトリー等と密接に情報交換を行い、新たな企業との共同研究契約締結を試みる。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕（計 33 件）

- ① Jun Terao, Nobuaki Kambe, *Acc. Chem. Res.*, *41* (11), 1545-1554 (2008). 査読有
- ② Jun Terao, Shameem Ara Begum, Yoshiaki Shinohara, Masahiro Tomita, Yoshitaka Naitoh, Nobuaki Kambe, *Chem. Commun.*, 855-857 (2007). 査読有
- ③ Jun Terao, Hirohisa Todo, Shameem Ara Begum, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 2086-2089 (2007). 査読有
- ④ Jun Terao, Nobuaki Kambe, *Chem. Rec.*, *7*, 57-67 (2007). 査読有
- ⑤ Jun Terao, Yoshitaka Naitoh, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe, *Chem. Commun.*, 825-827 (2007). 査読有

〔学会発表〕（計 26 件）

- ① 寺尾 潤、「1-ロタキサンモノマーの重合による被覆分子ワイヤの合成とその応用」、第 57 回高分子討論会、平成 20 年 9 月 25 日、大阪市立大学 杉本キャンパス
- ② 寺尾 潤、「クロスカップリング反応の新方法論」、プロセス化学ラウンジ 2007、平成 19 年 12 月 13 日、須磨
- ③ Jun Terao, “Cross-Coupling Reaction Using Anionic Transition Metal Complexes”, 2007 Workshop on Organometallic Chemistry November 8-9, 2007 Venue: Suzuki Umetaro Hall, RIKEN

〔図書〕（計 1 件）

寺尾 潤, 神戸宣明、ハロゲン化アルキル類のクロスカップリング反応を利用する(sp³)炭素-炭素結合生成の新技术 (共著)、現代化学増刊 最新有機合成化学, 東京化学同人, 2005, pp. 123-135

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

名称：マグネシウム化合物を用いたヘテロ原子含有化合物の製造方法
発明者：神戸宣明、寺尾潤（大阪大学）、足達健二（ダイキン工業）
権利者：国立大学法人大阪大学、ダイキン工業株式会社
番号：特願 2006-352726
国内外の別：国内

名称：複数の有機環状構造とその有機環状構造を貫通する鎖状構造とを備える有機重合体およびその製造方法

発明者：竹内孝之、美濃規央、（松下電器産業）、神戸宣明、寺尾潤（大阪大学）
権利者：松下電器産業株式会社、国立大学法人大阪大学
番号：特願 2006-332048
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

（1）研究代表者 HP

<http://twww.ehcc.kyoto-u.ac.jp/terao/index.html>

（2）受賞

- ① 2007/7/7
Merck Banyu Lectureship Award (万有生命科学振興国際交流財団)
- ② 2007/4/17
文部科学大臣表彰若手科学者賞 (文部科学省)
- ③ 2007/3/14
三井触媒科学奨励賞 (三井化学)
- ④ 2006/11/18
Banyu Young Chemist Award (Banyu Life Science Foundation International)
- ⑤ 2006/11/11
ケイ素化学協会奨励賞 (ケイ素化学協会)
- ⑥ 2006/5/19
石油学会奨励賞 (石油学会)