

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2006～2009

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：00134809

研究成果の概要（和文）：

本研究では、「原理に立ち返った有機合成反応設計」の実現を目指し、8-13族金属元素の反応性およびこれらの元素の係わる多元素協働作用の解明と、それを基盤とする高効率かつ高立体・官能基選択的な炭素-炭素結合生成反応の開発を行った。元素の多様性と多元素協働効果を最大限に活かし、効率性、選択性、また環境負荷低減の面で特徴を持つ斬新な合成反応を見いだすと同時に、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 $\pi$ 電子系化合物を創出することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

The present research aimed at mechanistic understanding-driven design of organic synthetic reactions. Thus, we developed highly efficient, stereoselective and functional group-tolerant carbon-carbon bond formation reactions, taking advantage of the reactivity of group 8-13 transition metals and the understanding of their multimetallic cooperation. Fully utilizing element diversity and multimetallic cooperation, we developed synthetic methods of high efficiency, high selectivity and sustainability, and applied these methods for the creation of novel  $\pi$ -electronic materials for organoelectronic devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	19,400,000	5,820,000	25,220,000
2007年度	21,600,000	6,480,000	28,080,000
2008年度	16,500,000	4,950,000	21,450,000
2009年度	16,500,000	4,950,000	21,450,000
2010年度	0	0	0
総計	74,000,000	22,200,000	96,200,000

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・ $\pi$ 電子系化合物・有機デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

現在の精密有機合成化学は、元素、特に金属元素の多様な反応性に基づく触媒的分子変換によって支えられていると過言ではない。従来有機合成化学者は、実験による試行錯誤を通して多種多様な元素の

特徴を直観的に理解し、これを巧みに組み合わせ合わせて利用してきた。その一方で、各元素個々の反応性や元素の組み合わせによって発現する協働的作用などに関する原理的な理解は十分に進んでいない。また、鉄・マンガン・亜鉛・銅などのユビキタス元素、

すなわち資源豊富であり今後の環境調和型有機合成の鍵を握る元素を活用した合成反応の開発は遅れていた。

## 2. 研究の目的

金属元素の反応性およびこれら元素のか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的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 $\pi$ 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。

## 3. 研究の方法

本研究は一貫して、遷移金属および典型金属元素の特性、ならびにこれら金属元素間の協働作用をそれぞれ分子論的に解明すること、そしてこれに基づく新規高活性・高選択的有機合成反応を開発することに主眼を置き、理論計算を含めた物理有機化学的手法を駆使して研究を遂行した。新反応の出口として、新規 $\pi$ 電子系化合物群の合成および物性評価を行うとともに、外部共同研究(科学技術振興機構・ERATO 中村活性炭素クラスタープロジェクト)を積極的に推進することで、有機デバイスへの応用研究へと展開した。

## 4. 研究成果

本研究では、ユビキタス金属元素を活用する触媒反応の開発、および新規ヘテロ元素 $\pi$ 電子系化合物の創製において、当初の計画を超えて目覚ましい研究の進展があった。これら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を超えた拡がりをもったものであると考えている。以下、これらの成果を中心に述べる。

### (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

豊富な遷移金属資源である鉄およびマンガンの反応性を探索し、以下に述べる新規触媒的合成反応を世界に先駆けて開発した。

鉄触媒に関しては、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(図1)、および脂肪族アミン類の $\alpha$ 位選択的炭素-炭素結合反応の開発に成功した。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で進むなどの点において、貴金属触媒を用いる既存の炭素-水素結合変換反応と一線

を画する。

また、後述するインジウム触媒反応に着想を得て、マンガン触媒を用いる、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見出した。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長を有しており、この特長はマンガンエノラートを活性種とする興味深い反応機構に起因することが、理論計算の結果から明らかとなった。

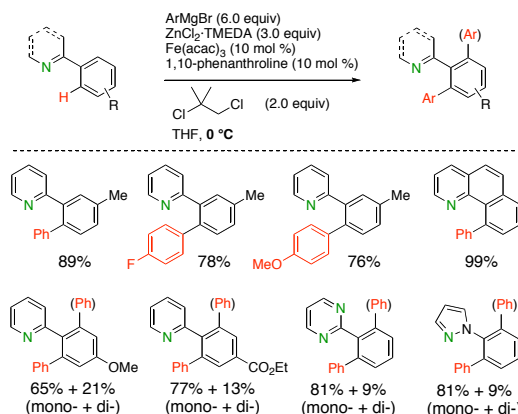


図1 鉄触媒を用いたアリールピリジン類の直接アリール化反応

### (2) 新規有機金属中間体の設計・反応とヘテロ元素 $\pi$ 電子系化合物創製

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の確立とその応用研究を展開した。

インジウム触媒による $\beta$ -ジカルボニル化合物の単純アルキンへの付加反応を開発し、そのさらなる展開として分子内反応による中-大員環化合物の合成法の開発や、キラルインジウムエノラートを用いた不斉第四級炭素中心の構築に成功した。また、亜鉛-ヘテロ元素活性種の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 $\pi$ 電子系化合物の合成法を開発した。本反応は、種々の求電子剤で捕捉可能な亜鉛化複素芳香環中間体を定量的に与える点において極めて拡張性の高い合成法である。

さらに、この「モジュラー合成法」を活用することで、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次々と開発している。有機薄膜太陽電池へと応用可能な新規 $\pi$ 電子系化合物として、ベンゾフラン、ベンゾピロール、ベンゾシロール、ベンゾホスホールスルフィドの各誘導体の合成法を開発し、これらの化合物が太陽電池のキャリア輸送材として有用であることを示した。特に、ベンゾジフラン骨格を有する両極性半導体

CZBDF はホモ接合型有機 EL 素子の単一の有機マトリックスとして用いることができ、発光ドーパントによる RGB の三原色発光にも成功した (図 2)。従来の多物質、多層構造からのパラダイムシフトの可能性を示唆する結果である。

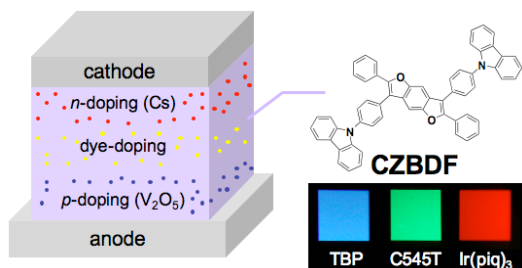


図 2 両極性材料 CZBDF と CZBDF を用いたホモ接合有機 EL 素子

### (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。一例として、新規にデザインしたヒドロキシホスフィン配位子を用いたニッケル触媒による高効率クロスカップリング反応が挙げられる (図 3)。本反応系においてニッケルとマグネシウムの協働作用による基質の活性化機構を理論計算から明らかにし、均一系触媒化学に新しい概念を提案した。

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、銅触媒炭素-炭素結合生成反応における高い立体選択性を実現した。

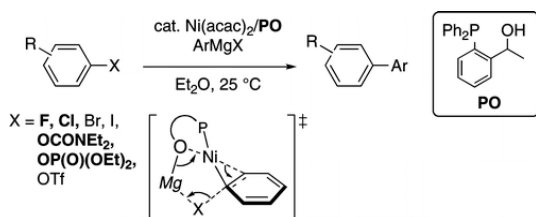


図 3 銅触媒による不斉共役付加反応

### 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 4 6 件)

(1) H. Tsuji, C. Mitsui, Y. Sato, E. Nakamura, Bis(carbazolyl)benzodifuran: A High-mobility Ambipolar Material for Homojunction Organic Light-emitting Diode Devices, *Adv. Mater.* **2009**, 21,

3776–3779.

(2) N. Yoshikai, S.-L. Zhang, K.-i. Yamagata, H. Tsuji, E. Nakamura, Mechanistic Study of the Manganese-Catalyzed [2 + 2 + 2] Annulation of 1,3-Dicarbonyl Compound and Terminal Alkynes, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4099–4109.

(3) 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.

(4) 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.

(5) 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.

(6) 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 9 2 件)

(1) Organo electronics research guided by new reactions and new molecules  
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)  
Eiichi Nakamura  
Honolulu, Hawaii, USA  
December 15, 2010.

(2) Activation of Unreactive Carbon–Halogen and Carbon–Hydrogen Bonds by Transition Metal Catalysis of Nucleophilic Organometallics",  
N. Yoshikai  
Columbia University, New York, USA  
December 5, 2008.

(3) New Metallo Enamine Chemistry  
E. Nakamura  
Wyeth Lecture, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA  
May 2, 2007.

〔図書〕(計1件)

(1) E. Nakamura and N. Yoshikai,  
Theory of Organocopper-Mediated  
Reactions, in Chemistry of Organocopper  
Compounds, Z. Rappoport and I. Marek  
Eds., John Wiley & Sons

〔産業財産権〕

○出願状況 (計22件)

(1)

名称: インダセン誘導体及びその製造方法,  
並びに炭素架橋p-フェニレンビニレン誘  
導体及びその製造方法

発明者: 中村栄一, 辻 勇人, 朱 曉張

権利者: 国立大学法人東京大学

種類: 特願

番号: 2009-178975

出願年月日: 2009年7月31日

国内外の別: 国内

(2)

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: 特願

番号: 2007-122892

出願年月日: 2007年5月7日

国内外の別: 国内

(3)

名称: 光学活性三級ホスフィン化合物, これ  
を配位子とする金属錯体およびその用途

発明者: 中村栄一, アラカナンダ ハジユラ,  
吉戒直彦

権利者: 国立大学法人東京大学

種類: 特願

番号: 2006-142601

出願年月日: 2006年5月23日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

(1)

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

種類: 特許

番号: 第4583470

取得年月日: 2010.11.17

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/co  
mmon/NakamuraLab.html](http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/common/NakamuraLab.html)

6. 研究組織

(1)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: 00134809

(2)研究分担者

吉戒 直彦 (YOSHIKAI NAOHIKO)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

現: 南洋理工大学 (シンガポール)・助教授

研究者番号: 50401170