

【基盤研究(S)】

理工系(化学)



研究課題名 金属触媒の複合利用による安定化学結合の活性化と合成的変換

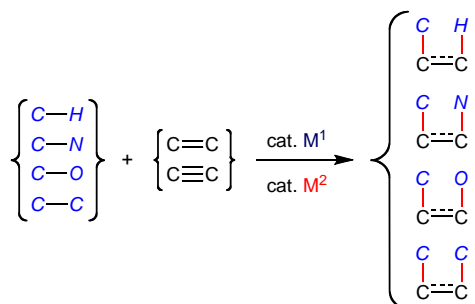
京都大学・大学院工学研究科・教授 **ひやま ためじろう**
檜山 爲次郎

研究分野：化学

キーワード：錯体・有機金属触媒

【研究の背景・目的】

有機合成は、高度な文明社会を支える有用物質の創製に大きく寄与している。しかしながら、環境調和、省資源、安全性の観点から解決すべき課題は依然として多い。特に持続可能社会の実現には、既存の有機合成がもたらす環境負荷を大幅に低減する必要があるが、既知反応の改良には限界があり、全く新しい概念に基づく新しい有機合成反応の創出が急務である。既知反応の多くは、分子を事前に官能基化して、これを手がかりに新しい結合を構築するものであった。この手法では、標的分子の合成に多工程を要するうえ、その過程で多量の副生成物を排出する問題がある。多くの有機分子は、炭素-水素、炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-酸素結合（以下それぞれ C-H, C-C, C-N, C-O 結合と略記）を含むので、これらを活性化して新しい結合を形成する反応が事前に官能基化する必要がないため原子効率にきわめて優れている。これらの結合の活性化に遷移金属触媒が用いられているが、通常あまり簡単ではない。そこで本研究では、異なる金属触媒を複合的に利用し、その協同的触媒作用によってこれらの安定化学結合を活性化し、これを利用して触媒的に C-C, C-N, C-O 結合を形成する反応の創出を目指す。



【研究の方法】

これまでに開発してきたニッケル/ルイス酸の協同触媒作用による C-H 結合および C-CN 結合の活性化法をさらに発展させ、ニッケルをはじめとするいろいろな遷移金属とルイス酸の協同触媒による不活性結合の新しい変換反応を開発する。とくに、安定化学結合間にアルケンやアルキンなどの不飽和化合物を挿入させる付加反応の開発に注力する。具体的にはまず、これまで開発してきたヒドロアリール化反応およびカルボシアノ化反応の基質適用

範囲拡大をすすめ、合成反応としての一般性を確立する。特にアルケンを基礎原料とする現代有機工業化学に鑑み、アルケンに対する付加反応を重点的に開発する。また、遷移金属/ルイス酸協働触媒を C-CN 結合以外の歪みのない C-C, C-N, C-O 結合の活性化に応用して、不飽和化合物のアミノシアノ化反応、アルコキシシアノ化反応、カルボアシル(イミノ)化反応、カルボアミド化反応、アミノアミド化反応およびアルコキシアミド化反応を開発する。

【期待される成果と意義】

有機合成化学は、革新的な新反応の開発によってしばしば飛躍的に発展してきた。最近では、クロスカップリング、オレフィンメタセシスが標的分子の合成戦略を一変させ、 sp^2 炭素間結合形成や大環状分子の合成を格段に容易にしたことは、記憶に新しい。本研究で開発する安定な結合の活性化を利用する触媒的 C-C 結合形成反応は、いずれもこれまでの有機合成の常識では考えられなかった分子変換を実現するものであり、分子の逆合成に革新をもたらす可能性を秘めている。医薬品から材料に至るさまざまな機能分子の探索、環境調和合成、工業生産に広く応用できる可能性があり、有機合成化学に与えるインパクトはきわめて大きい。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- “A Dramatic Effect of Lewis Acid Catalyst on Nickel-catalyzed Carbocyanation of Alkynes” Nakao, Y.; Yada, A.; Ebata, S.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2428–2429.
- “A Strategy for C-H Activation of Pyridines: Direct C-2 Selective Alkenylation of Pyridines by Nickel/Lewis-acid Catalysis” Nakao, Y.; Kanyiva, S. K.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2448–2449.

【研究期間と研究経費】

平成 21 年度 – 25 年度

164, 100 千円

ホームページ等

<http://npc05.kuic.kyoto-u.ac.jp>