

【基盤研究(S)】

理工系(化学)



研究課題名 普遍結合の自在変換に基づく機能性分子創製法の革新

大阪大学・大学院工学研究科・教授
みうら まさひろ
三浦 雅博

研究分野: 化学、複合化学、合成化学

キーワード: 普遍結合活性化、カップリング、有機機能性材料

【研究の背景・目的】

近年、炭素-水素結合ならびに炭素-炭素結合に代表される普遍結合の活性化の化学は、新しい効率的な次世代型分子変換法として注目を集め、国内外を問わず最も活発に研究が行われている分野の一つである。本研究では、これらの結合を選択的に活性化し、自在に制御することによって高度な分子変換を可能とする高性能錯体触媒の設計、開発を行う。これを通して、単純で入手容易な複素環や炭素環から迅速にパイ共役系を拡張、機能化しうる、有機機能性材料の創製のための新手法の樹立を目指す。これにより、有機合成化学に普遍結合活性化という真に実用性と信頼性に優れた革新的方法論を提供するとともに、周辺領域である錯体化学、材料化学の更なる進展を図る。また、一連の触媒反応の直截性を活かし、現代社会が抱える環境、エネルギー、資源枯渇といった諸問題の解決にも貢献することを目標とする。

【研究の方法】

芳香環や複素環が高度に連結もしくは縮環したパイ共役化合物が半導体特性や発光特性をはじめとする多様な性質を有することから、次世代を担う有機機能性材料として近年多方面から多くの期待が寄せられている。それに伴い、これら一連の化合物の効率的な合成法の開発が極めて重要な課題となっている。本研究では、この要請に応えるべく、普遍結合の自在変換に基づく新しい高効率パイ共役拡張法の開発を中心に、以下の研究を展開する。

(1) 高性能触媒系の創出と基質適用範囲の拡張:

これまで蓄積してきた知見を基に、パラジウムやロジウムを含む第二周期遷移金属の配位子の理想的かつ合理的な設計と合成を行うことにより、申請者が開発した複素環の直接官能基化や炭素環の酸化環化カップリングのさらなる効率の向上を図る。具体的には、新しいシクロペンタジエン系配位子やリン及び窒素系配位子の合成とそれを用いた高活性錯体触媒の創出を行う。また、異種二金属中心の共同作用の発現を可能とする複合型配位子も検討する。これによって利用可能な反応基質の拡張を検討し、従来の触媒系では合成が困難であったヘテロ芳香族縮環骨格への収束的な合成ルートの開発を行う。

(2) 第一周期遷移金属の活用:

上記検討に加えて、安価な銅やニッケルを中心とした第一周期遷移金属触媒を積極的に利用し、貴金属系触媒を用いても未だ困難な炭素結合形成法の開

発を行う。特に脱水素型クロスカップリングや芳香族直接アミノ化反応を中心に検討を行う。

(3) 新規有機機能性材料の創製法の開発:

これまでに見出した手法ならびに(1)、(2)で得られる知見を有機的に結びつけ、複素環ならびに炭素環の効率的かつ選択的な機能化反応の開発を行う。特に発光材料や有機半導体などの新規パイ共役有機機能性材料の創製に適用可能な結合形成法を中心に検討する。複素環の反応では、アリール化やビニル化を対象とする。炭素環ではアルキンによる縮環反応を検討する。さらに開発した反応法を用いて新規材料の創出を目指す。

【期待される成果と意義】

上記のように本研究では、高性能錯体触媒の開発と、これを用いた高度分子変換法の創出を軸に研究を展開し、優れた機能をもつ高度パイ共役系分子の実用的合成法の樹立を目指すものである。これにより、革新的方法論を有機合成化学にもたらすと同時に、周辺領域の進展にも複合的に寄与しようとする点に本課題の学問的意義と特徴がある。さらに、反応の直截性や選択性の更なる向上、ならびに安価な汎用金属の高度利用によって、埋蔵資源に乏しい我が国の持続可能な発展に対しても貢献することが期待される。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Copper-Mediated Intermolecular Direct Biaryl Coupling, M. Kitahara, N. Umeda, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2160-2162.
- Oxidative Coupling of Aromatic Substrates with Alkynes and Alkenes under Rhodium Catalysis, T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212-11222.

【研究期間と研究経費】

平成 24 年度 - 28 年度
167,700 千円

【ホームページ等】

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~miura-lab/>