

複数の金属の相乗効果を利用した革新的分子変換反応の開発
Development of Innovative Transformation by Using
Synergistic Effect of Plural Metals



西林 仁昭 (NISHIBAYASHI YOSHIAKI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究の概要

多核遷移金属錯体内に存在する金属-金属間の相互作用を利用する相乗効果によって特異的な反応性を発現させ、従来の単核金属錯体を用いた時には達成できなかった革新的な新規分子変換反応を開発することを最終目標とする。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：触媒反応・窒素固定・不斉合成・多核錯体・相乗効果

1. 研究開始当初の背景

金属間結合を持つ多核遷移金属錯体上での特異な反応性の発現に関しては多くの研究者がその未知なる可能性について指摘してきたが、実際にその特異な反応性を見出した例は非常に限られている。本研究で得られる研究成果は、従来の概念を打ち破り、多核遷移金属錯体上での特異な分子変換反応が可能であることを示す次世代化学の先駆けとなるものであると確信している。

2. 研究の目的

多核遷移金属錯体内に存在する金属-金属間の相互作用を利用する相乗効果によって特異的な反応性を発現させ、従来の単核金属錯体を用いた時には達成できなかった革新的な新規分子変換反応を開発することを最終目標とする。金属間結合を持つ多核遷移金属錯体上での特異な反応性の発現に関しては多くの研究者がその未知なる可能性について指摘してきたが、実際にその特異な反応性を見出した例は非常に限られている。本研究で得られる研究成果は、従来の概念を打ち破り、多核遷移金属錯体上での特異な分子変換反応が可能であることを示す次世代化学の先駆けと成り得る。具体的な研究課題は次の2つとである。1つ目は「複数の金属の相乗効果を利用する窒素分子の触媒的な分子変換反応の開発」、2つ目は「多核錯体上での有機分子の触媒的な新規分子変換反応の開発」である。

3. 研究の方法

1つ目の検討課題に関しては、常温常圧の反応条件下で窒素分子をアンモニアへと変換できる窒素固定酵素ニトロゲナーゼの多核構造に着目し、フェロセンに代表されるメタロセンを配位子に有するモリブデン及びタングステン窒素錯体を新規設計・合成し、これらの窒素錯体を用いた窒素分子の触媒的な分子変換反応を検討する。電子授受可能な鉄に代表される遷移金属原子が反応活性点であるモリブデン及びタングステンの近傍に存在させるように分子設計した配位子を用いることで、従来には無い興味深い窒素分子の分子変換反応の達成が期待できる。

2つ目の検討課題に関しては、これまで検討を行ってきた独自性の高い「カルコゲン（硫黄、セレン、テルル）架橋二核ルテニウム錯体を用いた時にのみ特異的に進行する新規分子変換反応」に関する研究のさらなる発展及びリンに代表される周期律表第15周期に属する元素（リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス）で架橋された新しい同種及び異種多核金属錯体を設計・合成するとともに、新たに構築した多核反応場での新しい触媒反応性の開発について焦点を絞り研究を行う。ルテニウム二核錯体を、反応活性部位であるルテニウムに対して、その近傍に電子授受可能な一種の配位子として別のルテニウムが存在しているを見出すことで、対応する二核ルテニウム錯体を用いた従来には無い興味深い有機分子の特異な分子変換反応の達成

が期待できる。

4. これまでの成果

1つ目の検討課題に関して、フェロセニルジホスフィンを有するモリブデン窒素錯体が窒素ガスをシリルアミンへと変換する反応において、従来には見られなかった非常に効率的な触媒能を有することを明らかにした。特に、モリブデン窒素錯体を用いた場合には、触媒当たり生成するシリルアミンの生成量が、200以上を示すことを明らかにした。また、昨今非常に興味深い反応性を達成しているピンサー型配位子を有するルテニウムに代表される後周期遷移金属錯体とは対照的に、ピンサー型配位子を有する前周期遷移金属錯体の反応性の開発は非常に遅れている。これらの研究背景を踏まえて、新しくピンサー型配位子を有するモリブデン窒素錯体を分子設計し、その合成法を確立することに成功した。さらに、この新規に合成した窒素架橋二核モリブデン錯体が窒素ガスを触媒的にアンモニアへと変換する機能を有することを見出した。

2つ目の検討課題に関して、従来から取り組んできたプロパルギルアルコールを基軸とするルテニウム-アレニリデン錯体を鍵中間体として経路する一連の新規触媒反応の開発に関する研究を引き続き検討した。

世界で初めて開発に成功したエナンチオ選択的なプロパルギル位置換反応をさらに発展させるために、以前に開発に成功したアレニリデン錯体を鍵中間体として経路する一連の新規触媒反応の不均化を行った。電子豊富な芳香族化合物のプロパルギル化反応及びアレニリデン-エン反応を経路するプロパルギルアルコールとオレフィン類との炭素-炭素結合生成反応、プロパルギルアルコールと2-ナフトールとの環化付加反応などのエナンチオ選択的な触媒反応の開発に成功した。

5. 今後の計画

前半部分の研究課題に関して、開発に成功した窒素ガスからのアンモニア生成反応に対して改良を加えることにより、より効率的な反応系の開発を行うことが今後の目標である。特に、実用性の観点から無尽蔵とも言える太陽光由来の可視光を利用した光誘起電子移動を鍵とする触媒的還元反応を窒素固定反応の応用することで、可視光照射下の反応条件で、窒素ガスと水とからアンモニアを合成する反応系の開発に挑戦する予定である。この研究課題を本研究課題の終了時まで達成することは非常に困難が伴うがこれまで得た予備的知見を生かして、積極的に取り組んでいきたいと思っている。この反応の開発に成功すれば、アンモニアをエネルギー源とする低炭素社会であるアンモニア社

会の実現に大きく貢献することができるかと考えている。関連企業との実用化に関する共同研究にも着手していく予定である。

後半部分の研究課題に関して、開発に成功した遷移金属触媒と有機触媒とが協奏的に働く特異的な触媒反応に対してその一般性を高めることが今後の目標である。開発に成功した協奏的プロパルギル位置換反応の開発に留まらず、協奏的アリル位置換反応の開発への展開を積極的に取り組んでいきたいと思っている。この新しい概念を含む協奏的触媒反応の開発に成功すれば、新しい研究分野の開拓に大きく貢献することができるかと考えている。

6. これまでの発表論文等

[雑誌論文] (計38件)

代表的な論文を以下に抜粋して示す。

(1) G. Hattori, A. Yoshida, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, Enantioselective Ring-Opening Reactions of Racemic Ethynyl Epoxides via Copper-Allenylidene Intermediates: Efficient Approach to Chiral β -Amino Alcohols, *J. Org. Chem.*, **74**, 7603-7607 (2009).

(2) K. Fukamizu, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, Ruthenium-Catalyzed Enantioselective Carbon-Carbon Bond Forming Reaction via Allenylidene-Ene Process: Synthetic Approach to Chiral Heterocycles such as Chromane, Thiochromane, and 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10498-10499 (2008).

(3) G. Hattori, H. Matsuzawa, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, Copper-Catalyzed Asymmetric Propargylic Substitution Reactions of Propargylic Acetates with Amines: A Novel Synthetic Approach to Chiral Propargylic Amines, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3781-3783 (2008).

(4) Yamauchi, M. Yuki, Y. Tanabe, Y. Miyake, Y. Inada, S. Uemura, Y. Nishibayashi, Ruthenium-Catalyzed Vinylic Substitution Reactions with Nucleophiles via Butatrienyliidene Intermediates, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2908-2909 (2008).

(5) H. Matsuzawa, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, Ruthenium-Catalyzed Enantioselective Propargylation of Aromatic Compounds with Propargylic Alcohols, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 6488-6491 (2007).

[招待・依頼講演] (計17件)

[学会発表] (計68件)

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nishiba/>