

ヘテロ原子の特性を活用する 有機高機能物質の創製と合成法の開拓

Creations of Organic Functional Materials and Development of their Synthetic Methods Based on Characteristics of Hetero-atoms

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96R11601)

プロジェクトリーダー

中井 武 東京工業大学大学院理工学研究科・教授

コアメンバー

柘植 新 名古屋大学大学院工学研究科・教授

研究協力者

檜山為次郎 京都大学大学院工学研究科・教授

伊藤 嘉彦 京都大学大学院工学研究科・教授

村井 真二 大阪大学大学院工学研究科・教授

吉田 善一 近畿大学理工学部・教授

銅金 巖 住友化学 kk 有機合成研究所・理事

山口 彰宏 三井化学 kk 技術研究所・所長

干鯛 眞信 東京大学大学院工学研究科・教授 (東京理科大学基礎工学部・教授)*

二木 悦雄 東京大学先端科学技術センター・教授 (宇都宮大学工学部・教授)*

秋葉 欣哉 広島大学大学院理学研究科・教授 (早稲田大学理工学研究センター・教授)*

保母 敏行 東京都立大学工学部・教授

高木 誠 九州大学大学院工学研究科・教授

* 最終年度の所属



1. 研究目的

本研究プロジェクトでは、日本学術振興会第116委員会の10余年にわたる創造機能化学に関する産学共同活動を基礎にして、窒素、酸素、硫黄、フッ素、ケイ素などのヘテロ原子の特性を合成・機能両面に活用して、新しいヘテロ原子有機機能物質の創製を目的として、以下の3つの観点からの研究を推進した。

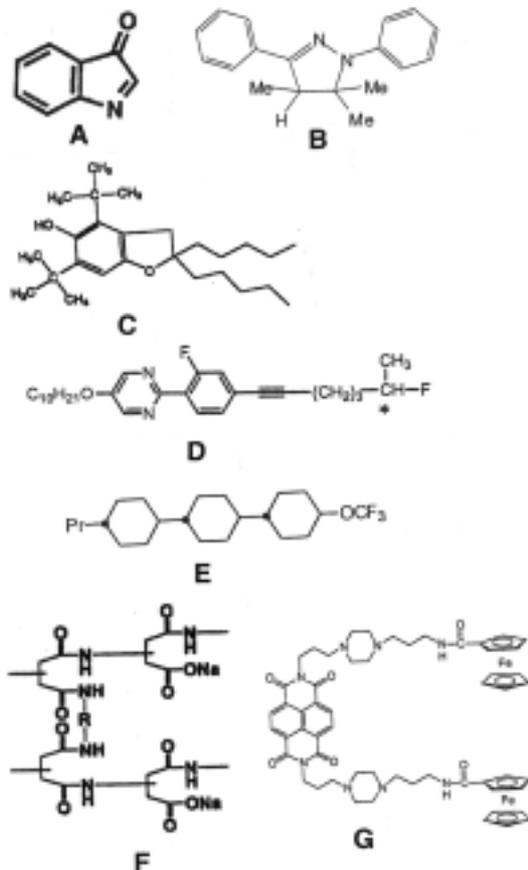
- (1) 新しい含ヘテロ有機機能物質の創製(吉田、檜山、二木、銅金、山口、高木)
- (2) 含ヘテロ有機化合物の効率的合成法の開拓(中井、伊藤、干鯛、村井、秋葉)
- (3) 新しい機能評価法の開発(柘植、保母、高木、二木)

2. 研究成果概要

2.1 新しい含ヘテロ有機機能物質の創製

本プロジェクトで開発された有機機能物質は極めて多岐にわたるが、以下にはいくつかの代表例を示す。

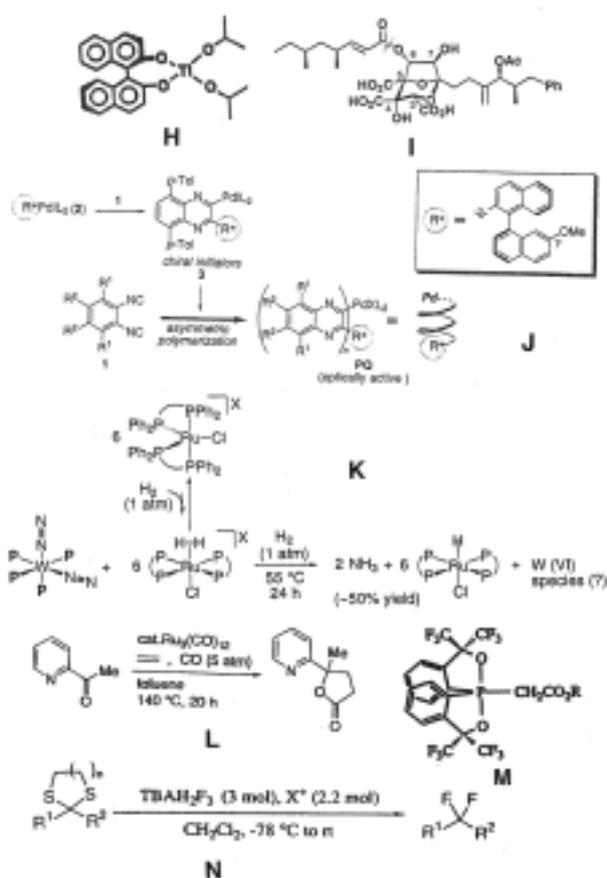
キノコに存在するインドロン(A) -蛋白複合体の光合成機能の発見(吉田)、(b) 新規なヘテロ環青色発体(B)の創製(吉田)¹⁾、(c) 新規な含酸素ヘテロ環型抗酸化剤(C)の創製と作用機序の解明(二木)²⁾、(d) 新規な含フッ素液晶材料(D,E)の創製と機能評価(檜山³⁾、銅金⁴⁾)、(e) ペプチド型生分解性吸水ポリマー(F)の創製と開発研究(山口)⁵⁾、(f) ヘテロ環系 DNA 特異的結合分子(G)の創製(高木)⁶⁾。



2.2 含ヘテロ有機化合物の効率的合成法の開拓

本プロジェクトで開発した新合成法のいくつかを以下に列挙する。

(a) キラルなチタン錯体(H)を用い触媒的不斉合成反応の開発(中井)、(b) Wittig 転位による C-グリコシド合成法の開発⁷⁾とザラゴジン酸(I:コレステロール降下剤)の全合成への展開(中井)、(c) らせん状ポリ(キノキサリン)を与えるパラジウム触媒不斉重合法の開発(J)(伊藤)⁸⁾、(d) 穏和な条件下で窒素と水素からアンモニアを生成する金属錯体系(K)の発見(干鯛)⁹⁾、(e) ルテニウム触媒を用いる一連の効率的ヘテロ環合成法(L)の開発(村井)¹⁰⁾、(f) 5配位ホスホラン(M)を用いる Z 選択的オレフィン合成法の確立(秋葉)¹¹⁾、(g) 酸化的脱流フッ素化法(N)の開発(檜山)



2.3 新しい機能評価法の開発

本プロジェクトでは以下のような機能評価法が開発された。

(a) 熱分解ガスクロマトグラフィ法による機能性ポリマーの微細構造解析法の確立(柘植)¹²⁾、(b) 分子認識機能をもつ光応答型液体クロマトグラフィ法の開発(保母)¹³⁾、(c) 新規なキャピラリー電気泳動法の開発(保母)、(d) 生体酸化反応の高感度追跡法の開発(二木)、(e) DNA 及び遺伝子の高感度検出法の開発(高木)

3. 結論

以上のように、多彩な新有機機能物質、新合成法及び新機能評価法を開発した。発表した研究論文総数は実に500報(*J. Am. Chem. Soc.*誌に32報、*Angew. Chem.*誌に12報、*Science*誌に1報を含む)を超えており、材料化学、有機合成化学、高分子化学、触媒化学、分析化学などの諸分野の学術的進展に大きく貢献した。

主な発表論文

- (1) Z. Yoshida, et al., *JSPS 116Committee Report*, 51, 141-144 (1999).
- (2) E. Niki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 122 [23], 5438-5442 (2000).
- (3) T. Hiyama, et al., *ACS Symposium Series*, 746, 226-238 (2000).
- (4) I. Dogane, et al., *Abstract of Project Symposium*, 29-31 (2000).
- (5) A. Yamaguchi, et al., Preprint of 2nd Internati. Symposium on High-Tech Polymers, 266-267 (1999).
- (6) M. Takagi, et al., *Anal. Chem.*, 72 [6], 1334-1341 (2000).
- (7) T. Nakai, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 118 [13], 3317-3318 (1996).
- (8) Y. Ito, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 [46], 11880-11893 (1998).
- (9) M. Hidai, et al., *Science*, 279, 317-319 (1998).
- (10) S. Murai et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 122 [51], 12663-12674 (2000).
- (11) K. Akiba, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 118 [50], 12866-12867 (1996).
- (12) S. Tsuge, et al., *Macromolecules*, 33 [22], 8173-8183 (2000).
- (13) T. Hobo, et al., *J. High Resol. Chromat.*, 21 [1], 367-373 (1998).