

二国間交流事業 共同研究報告書

平成 23年 4月 14日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 大阪大学・大学院工学研究科

職・氏名 (ふりがな) ちやたに なおと
教授・茶谷 直人

1. 事業名 相手国 (フランス) との共同研究 振興会対応機関 (仏外務省)

2. 研究課題名 キレーションを利用する触媒反応とその反応機構研究

3. 全採用期間

平成 21 年 4 月 1 日 ~ 平成 23 年 3 月 31 日 (2 年 ヶ月)

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 1,800 千円

初年度経費 1,000 千円、 2年度経費 800 千円、 3年度経費 0 千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 0 千円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者

氏名 <small>(ふりがな)</small>	所属・職名	研究協力テーマ
ちやたに なおと 茶谷 直人	大阪大学大学院工学研究科・教授	キレーションを利用する触媒反応の開発
ふくもと よしや 福本 能也	大阪大学大学院工学研究科・講師	キレーションを利用する触媒反応の開発
あの ゆうすけ 阿野 勇介	大阪大学大学院工学研究科・博士 後期課程学生	キレーションを利用する触媒反応の開発

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 ツールーズ配位化学研究所・主任研究員・Mary Greilier

(3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

氏名	所属・職名（国名）	研究協力テーマ
○ Mary Greilier	ツールーズ配位化学研究所（フランス）・主任研究員	キレーションを利用する反応の反応機構研究
Sylviane Sabo-Etienne	ツールーズ配位化学研究所（フランス）・研究ディレクター	キレーションを利用する反応の反応機構研究
Rebeca Reguillo Carmona	ツールーズ配位化学研究所（フランス）・博士研究員	キレーションを利用する反応の反応機構研究

6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

酸素や窒素原子などのヘテロ原子の金属錯体への配位を利用した新しい触媒反応の開発およびその反応機構の解明を目的とする。日本側は、新しい触媒反応の開発を担当し、フランス側は量論反応から反応機構の解明をめざした。具体的には、ピリジニルメチル基を有するヒドロシランを合成し、アセチレンあるいは、オレフィンと一酸化炭素との触媒反応を行った。日本側のグループでは、すでにピリジニルメタノールとアセチレンとのカルボニル化反応を報告している (*Org. Lett.* **2006**, *8*, 2519)。形式的にはヒドロエステル化が2回起こった生成物が得られるが、単純にヒドロエステル化が連続して起こっているわけではないことが実験的に確かめられている。これに対して、ベンジルアルコールやエタノールなどピリジン環がない単純なアルコールを用いると、系が複雑になる。したがって、ピリジンの存在は必須である。また、アセチレンとピリジニルメチルアミンとのカルボニル化反応では、無水マレイン酸誘導体が得られることを見出している (*J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6588)。この場合も、ピリジン環のないアミンを用いると、既知の反応であるアセチレンのモノヒドロエステル化が進行するだけである。いずれの反応もピリジン窒素のロジウム触媒への配位が鍵過程である。ピリジニルメチル基を有するヒドロシランの合成が困難であり、この研究に関しては、期待していた結果は、残念ながら得ることはできなかった。

また、2-ピリジニルメチルアミンを新しい配向基として設計し、脂肪族アミド類の飽和炭素-水素結合活性化を経る新しい触媒反応の開発をおこなった。ベンゼン環やオレフィンの炭素-水素結合と比べて、飽和の炭素-水素結合の活性化はひじょうに困難であり、挑戦的な研究課題である。検討の結果、脂肪族アミドの飽和炭素-水素結合のカルボニル化反応によるスクシン酸イミド合成の開発に成功した。反応の位置選択性はきわめて高く、メチレン炭素-水素結合がベンゼン環やメトキシ基で活性化されていてもメチル基の炭素-水素結合しか反応しない。また、メチル基が2種類ある場合には、5員環イミドのみ生成することがわかった。さらに、本反応の官能基許容性はきわめて高く、エステル、ニトリル、塩素、臭素、エーテル、アセタールなどの官能基があっても、それらの官能基は損なわれないことから、合成化学的に有用であると期待される。今後、今までに例のないエナンチオ選択的な飽和炭素-水素結合の活性化を検討する予定である。

さらに、同じ配向基を利用するとニッケル錯体を触媒とする芳香アミド類へのアセチレンの酸化的挿入反応を見出すことができた。イソキノロン誘導体が選択的に得られた。さまざまな内部アセチレンを用いることができ、さらに非対称アセチレンを用いても、高い位置選択性で反応は進行する。しかし、末端アセチレンを用いた場合、期待した生成物は得られなかった。