

カチオン性ロダサイクルを活性種とする高度分子変換反応の開拓

たなか けん
田中 健

（東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・准教授）

【研究の概要等】

金属を含む環状化合物であるメタラサイクルは、付加環化反応による様々な環状化合物合成の優れた活性種となることが知られている。近年申請者らは、BINAP系配位子を有するカチオン性ロジウム錯体が、メタラサイクルを経由する [2 + 2 + 2] 付加環化反応に、特異的に著しく高い触媒活性と選択性を示すことを初めて見出した。本研究ではこの研究成果を更に発展させ、多彩な高反応性カチオン性ロダサイクルの発生法と反応性を詳細に検討し、これらを活性種として用いる新規な触媒的・高度分子変換反応を開拓する。そして開発した触媒反応の、1) 高い触媒活性と選択性発現メカニズムの解明、2) 不斉触媒反応への展開、を検討し「カチオン性ロダサイクルの化学」を確立する。さらに開発した触媒反応を、1) 新規キラル配位子群の創製、2) 新規拡張π電子系化合物群の創製、3) 新規機能性ポリマーの創製、4) 新規生理活性物質の創製、へと応用する。

【当該研究から期待される成果】

本研究で開発される触媒反応は、高い新規性を有しているのみならず、従来極めて困難であったキラルな多官能性芳香族化合物の触媒的不斉合成を容易に達成可能とする。また本触媒反応は、新規キラル配位子群や新規拡張π電子系化合物群の創製等に絶大な威力を発揮することが期待でき、我が国の化学産業発展に大きく寄与し得るものである。更に、本触媒系における特異な高活性と高選択性の発現メカニズム解明は、新たな触媒設計指針を与え、遷移金属錯体を用いた触媒反応開発の分野に有用な知見を提供することも期待できる。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- Asymmetric Assembly of Aromatic Rings To Produce Tetra-*Ortho*-Substituted Axially Chiral Biaryl Phosphorus Compounds. Nishida, G.; Noguchi, K.; Hirano, M.; Tanaka, K.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3951–3954.
- Rh-Catalyzed Synthesis of Helically Chiral and Ladder-Type Molecules via [2 + 2 + 2] and Formal [2 + 1 + 2 + 1] Cycloadditions Involving C–C Triple Bond Cleavage. Tanaka, K.*; Kamisawa, A.; Suda, T.; Noguchi, K.; Hirano, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12078–12079.

【研究期間】 平成20年度－24年度

【研究期間の配分（予定）額】

65,400,000 円（直接経費）

【ホームページアドレス】

<http://www.tuat.ac.jp/~tanaka-k/>