

## 炭素－水素結合の直接変換を基盤とする有機合成手法の開発

研究者所属・職名：工学研究科・教授

ふりがな みうら まさひろ

氏名：三浦 雅博

主な採択課題：

- [基盤研究\(S\)「普遍結合の自在変換に基づく機能性分子創製法の革新」\(2012-2016\)](#)
- [特別推進研究「炭素－水素結合活性化の化学の深化による有機合成技術の革新」\(2017-2021\)](#)

分野：合成化学、機能物質化学

キーワード：合成化学、クロスカップリング、遷移金属触媒、炭素結合、機能性分子

### 課題

●なぜこの研究をおこなったのか？（研究の背景・目的）

医薬品や有機エレクトロニクス材料のような豊かな現代社会を支える機能性化学品合成と関連して、高効率かつ環境調和性の高い炭素結合形成反応の開発は、近年ますます重要な研究課題となっている。本研究では、遷移金属触媒による芳香族原料化合物の炭素－水素結合の切断を経る新しい直接的な結合形成（クロスカップリング）反応とそれを活用する効率的な機能性分子構築法の開発を目的としている。

●研究するにあたっての苦労や工夫（研究の手法）

上記の研究目的達成のため、（１）炭素－水素結合切断と、それに続く炭素－炭素及び炭素－ヘテロ原子結合形成を可能とする新規高活性触媒系の設計と調製を行う。これによりベンゼンをはじめとする様々な芳香族化合物の直接的かつ高度な分子変換手法を開発する。（２）開発した触媒反応を活用し、生理活性化合物や電子共役化合物の創製へと展開する。（３）新規触媒反応の詳細な反応機構研究を行い、触媒系設計にフィードバックし触媒活性のさらなる向上を図る。

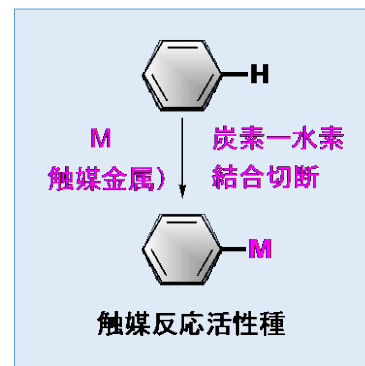


図1 炭素－水素結合直接変換の鍵過程

## 炭素-水素結合の直接変換を基盤とする有機合成手法の開発

### 研究成果

●どんな成果がでたか？どんな発見があったか？

(1) 本研究者らが独自に見出したパラジウム及びロジウム触媒反応系は、本研究者のグループを含めこれまで世界中で広く研究され、その有用性が明らかにされてきた。これらの触媒系は炭素-水素結合切断を含む多様な分子変換反応に優れた活性を示す。本研究では、パラジウム及びロジウム触媒と様々な酸化剤との組み合わせによる協働触媒機能について検討した。その結果、適切な有機カルボン酸添加剤存在下、銅塩や銀塩を酸化剤として組み合わせることで、これまで困難であった単純芳香族基質の直接変換反応が選択的に行えることを明らかにした。研究中に、貴金属触媒を用いることなく安価な銅塩やマンガン塩単独で進行する合成反応も発見した。

(2) 新規反応を用い、抗癌特性や抗炎症活性を示す天然化合物の類縁体の短工程合成法を開発した。また、電荷輸送特性や蛍光及び燐光発光特性を示す新規化合物を創出した(図2)。これらの合成手法は、高性能機能性有機化合物の創製の推進に寄与するものと期待される。

(3) 新規反応の機構解明のアプローチは、反応中間物の構造同定並びに、量子化学計算を援用した手法によって行い、触媒の中心金属、配位子や添加剤の選択に対する重要な情報を得た。これをもとに、現在より高活性な触媒開発研究を進めている。



図2 新規レドックス材料及び発光材料の化学構造

### 今後の展望

●今後の展望・期待される効果

有機合成化学に新しい効率的な方法論をもたらすとともに(図3)触媒化学、材料化学、医薬品合成化学などの周辺領域の進展にも複合的に寄与しようとする点に本研究の学問的意義と特徴がある。本研究の進展に基づく合成反応の高効率化やグリーン化とコストパフォーマンスに優れた遷移金属触媒系の開発によって、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。

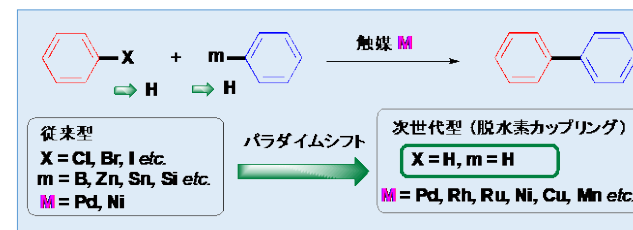


図3 結合形成手法のパラダイムシフトの概念図