

中尾 佳亮

京都大学 大学院工学研究科  
教授

多元素協働触媒による分子変換手法の創出

## §1. 研究実施体制

### (1)「中尾」グループ

- ① 研究代表者: 中尾 佳亮 (京都大学 大学院工学研究科, 教授)
- ② 研究項目
  - ・触媒制御による C-H 結合官能基化の開発
  - ・不飽和化合物の還元によって金属反応剤を系内調製するクロスカップリング
  - ・不飽和化合物の官能基化によって金属反応剤を系内調製するクロスカップリング
  - ・金属-金属結合含有錯体の開発

### (2)「山下」グループ

- ① 主たる共同研究者: 山下 誠 (中央大学 理工学部, 准教授)
- ② 研究項目
  - ・ルイス酸含有配位子の開発
  - ・金属-金属結合含有錯体の開発

### (3)「榊」グループ

- ① 主たる共同研究者: 榊 茂好 (京都大学 福井謙一記念研究センター, リサーチリーダー)
- ② 研究項目
  - ・異種金属複合触媒による C-H 結合活性化の理論研究

## §2. 研究実施の概要

本研究では、複数の元素が同時に関与する多元素協働触媒を鍵概念として、従来法では達成し得ない分子変換手法を、触媒的合成化学－錯体化学－理論化学の融合研究により実用的なレベルで実現し、有機合成による高活性・高性能な医薬・機能材料のさらなる開発とともに、既存の化学工業がもたらす環境負荷の低減に貢献する。平成 26 年度の研究成果は、以下の通りである。

### 【研究項目 A】二重活性化型多元素協働触媒反応の開発

多置換芳香族化合物は、医薬・材料の機能の中核を担う重要な分子骨格である。置換基導入の従来法は、複数の化学反応を繰り返す必要があり、時間・コスト・廃棄物の観点で問題があった。平成 26 年度は、これらをより迅速に合成するための触媒反応として、安息香酸アミドのパラ位選択的アルキル化反応と、ピリジンの 4 位選択的ホウ素化反応を開発した。それぞれ、ニッケル触媒あるいはイリジウム触媒と、ルイス酸性を有する嵩高いアルミニウム触媒からなる二重活性化型多元素協働触媒がきわめて有効であることを見出した。従来の触媒では、前者の反応はオルト位アルキル化体を、後者の反応は 3 位と 4 位でのホウ素化体混合物を与える。

### 【研究項目 B】シナジー型多元素協働触媒反応の開発

クロスカップリング反応は、有用物質合成のために広く利用され、2010 年のノーベル化学賞受賞対象となった。しかしながら、事前に調整した有機典型金属反応剤を用いる必要があり、コスト・廃棄物の観点で問題があった。本研究では、炭素求核剤を別の触媒サイクルで系内調製することによって、化学量論量の有機典型金属反応剤を必要としないクロスカップリング反応の開発に取り組んでいる。平成 26 年度は、アルキンのホウ素化によって触媒的に生じさせたアルケニル求核剤をクロスカップリングさせる反応を、パラジウム触媒と銅触媒からなるシナジー型多元素協働触媒によって実現した。本反応は、有用物質によく見られる多置換アルケン骨格を、従来法に比べ格段に短工程で構築できる手法である。

### 【研究項目 C】ハイブリッド型多元素協働分子触媒の開発

既存の、あるいは本研究で開発する新しい触媒反応における触媒活性向上と高度な選択性制御を可能にするために、全く新しい分子触媒が求められている。電子的に興味深い金属-金属間相互作用の ON/OFF を活用することによって、きわめて高い  $\sigma$  結合活性化能を有する錯体触媒の創出を目指して、平成 26 年度は、ホウ素-遷移金属結合、アルミニウム-遷移金属結合を有する錯体の合成に取り組んだ。前者については、錯体構造と反応性の相関を、石油資源から有用物質を直截的に得る反応として有望なアルカン脱水素反応において検証し、触媒活性向上につながる知見を得た。後者については、錯体合成に必要な配位子の開発に成功した。

### 【研究項目 D】多元素協働触媒の作用メカニズムの解明と理論予測

本研究で開発する新しい多元素協働触媒反応の反応機構の詳細を明らかにして、さらなる触媒

活性向上と選択性制御を可能にする触媒設計にこれをフィードバックすることを目指している。平成 26 年度は、研究項目 A で開発した安息香酸アミドのパラ位選択的アルキル化反応の触媒サイクルの詳細を、理論化学計算によって検証した。その結果、アルミニウムルイス酸触媒の役割と、その有無による反応機構の違いについて明らかにした。