

野依分子触媒プロジェクトの研究成果

目次

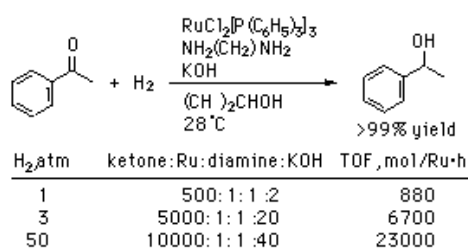
1. 実用的水素化反応	2
2. 実用的立体選択的水素化反応	5
3. 実用的水素移動型不斉還元反応	8
4. 超臨界二酸化炭素の水素化反応	11
5. 超臨界流体中における分子触媒反応の開発	15
6. 単一構造をもつ高分子化合物の製造	16
7. 立体規則性重合反応	18

1. 実用的水素化反応

カルボニル化合物の選択的かつ高速水素化反応の開発

研究成果の概要

カルボニル化合物を選択的かつ高速で水素化するホスフィンと 1,2-ジアミンの混合配位子をもつルテニウム(II)錯体触媒を考案した。分子内にオレフィン結合をもつカルボニル化合物を定量的に不飽和アルコールに変換することができる。(スキーム 1、図 1、図 2)



スキーム 1 均一系高速水素化反応

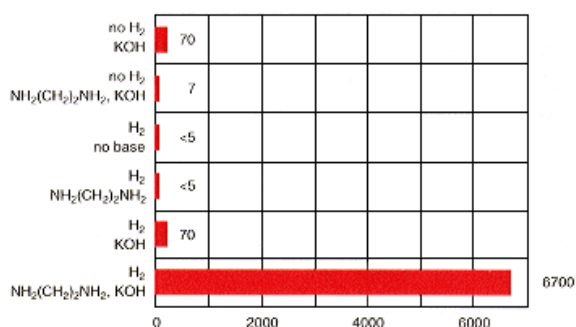


図 1 RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₃ 触媒によるアセトフェノンの還元反応
 C₆H₅COCH₃:RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₃=5000:1,
 [C₆H₅COCH₃]=1.4M in (CH₃)₂CHOH, 20equiv KOH,
 1equiv NH₂(CH₂)₂NH₂, 3atm H₂, 28°C

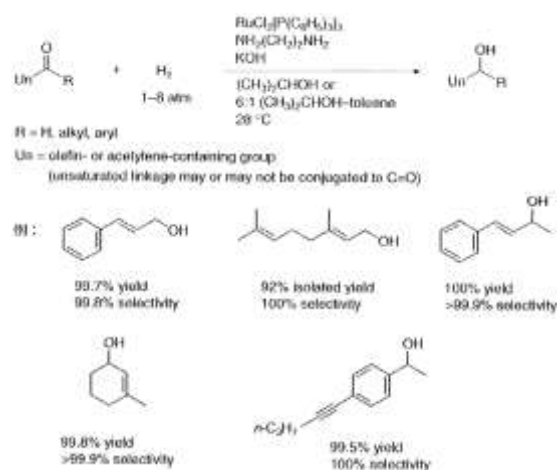


図 2 カルボニル基選択的水素化反応

成果展開なシーズ、用途等

- 1) 本反応の高い効率と選択性は現行の金属水素化物によるカルボニル化合物の化学量論的還元反応に匹敵するかもしれないもしくはそれを凌駕することからこれまでの金属水素化合物に替わる新たな還元技術になりうる。
- 2) クリーンな水素ガスを水素源とすることから、環境融和型化学技術として注目される。

特許出願

- 1) シリルエーテル類の製造法

特 願：平 5-545801

出 願 人：科学技術振興事業団、橋口 昌平、碓屋 隆雄

請求の概要：市販 LiH とハロゲン化シリル化合物との組み合わせを用いたカルボニル化合物の還元的シリル化反応によるシリルエーテル類の製造方法。

2) 光学活性アルコール類の製造方法

特 願：平 6-304070

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、大岡 浩仁、橋口 昌平、清藤 信夫

請求の概要：ルテニウムの光学活性ホスフィン錯体と塩基と光学活性ジアミンの三成分系触媒を用いたケトン類の不斉水素化による光学活性アルコール類の実用的製造法。

3) アルコール類の製造方法

特 願：平 6-304071

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、大岡 浩仁、橋口 昌平、清藤 信夫

請求の概要：ルテニウムホスフィン錯体と塩基とジアミンの三成分系触媒を用いたケトン類の水素化によるアルコール類の実用的製造法。

4) 光学活性アルコール類の製造方法

特 願：平 7-316559

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、大岡 浩仁、橋口 昌平、清藤 信夫

請求の概要：特願平 6-304070 に記載のケトン類の種類と適用範囲を拡大した。

5) アルコール類の製造方法

特 願：平 7-316560

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、大岡 浩仁、橋口 昌平、清藤 信夫

請求の概要：特願平 6-304071 に記載のケトン類の種類と適用範囲を拡大した。

《外国出願》

1) Method for Producing an Alcohol

米国出願：S.N.08568589

カナダ出願：No.2164685

EPC 出願：No.95308891.1

請求の概要：ルテニウム錯体と塩基とジアミンの三成分系触媒を用いたカルボニル化合物の高速かつ選択的水素化反応。

報告書他

1) Takeshi Ohkuma, Shohei Hashiguchi, and Ryoji Noyori: A Practical Method for Activation of Commercial Lithium Hydride: Reductive Silylation of Carbonyl Compounds with Lithium Hydride and Chlorotrimethylsilane, The Journal of Organic Chemistry, Vol.59, No.1, pp.217-221(1994)

- 2) Takeshi Ohkuma, Hirohito Ooka, Shohei Hashiguchi, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Practical Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.117, No.9, pp.2675-2676(1995)
- 3) Takeshi Ohkuma, Hirohito Ooka, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Preferential Hydrogenation of Aldehydes and Ketones, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.117, No.41, pp.10417-10418(1995)
- 4) 大熊 毅、野依 良治「単純ケトン類の不斉水素化反応」有機合成化学協会誌、第 54 巻第 7 号、pp.553-563(1996)
- 5) Takeshi Ohkuma, Hirohito Ooka, Masashi Yamakawa, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Stereoselective Hydrogenation of Simple Ketones Catalyzed by Ruthenium(II) Complexes, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol.61, No.15, pp.4872-4873(1996)

〔研究者名〕 碓屋 隆雄、大熊 毅、大岡 浩仁、アントニー・イングランド

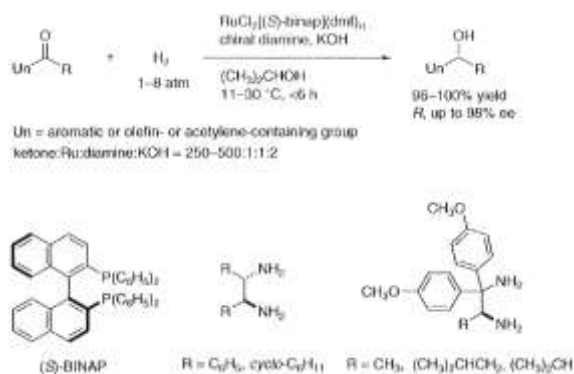
2. 実用的立体選択的水素化反応

ケトン類の立体選択的水素化反応により光学活性アルコール化合物の製造法

研究成果の概要

適切な構造をもつホスフィンと 1,2-ジアミン配位子を有するルテニウム(II)錯体を用いて種々のケトン類を立体選択的に水素化することができる。不斉配位子の活用により単純ケトン類から高い光学純度の第二アルコール類を簡便に合成することが可能である。

(スキーム 1、図 1)



スキーム 1 ケトン類の不斉水素化反応

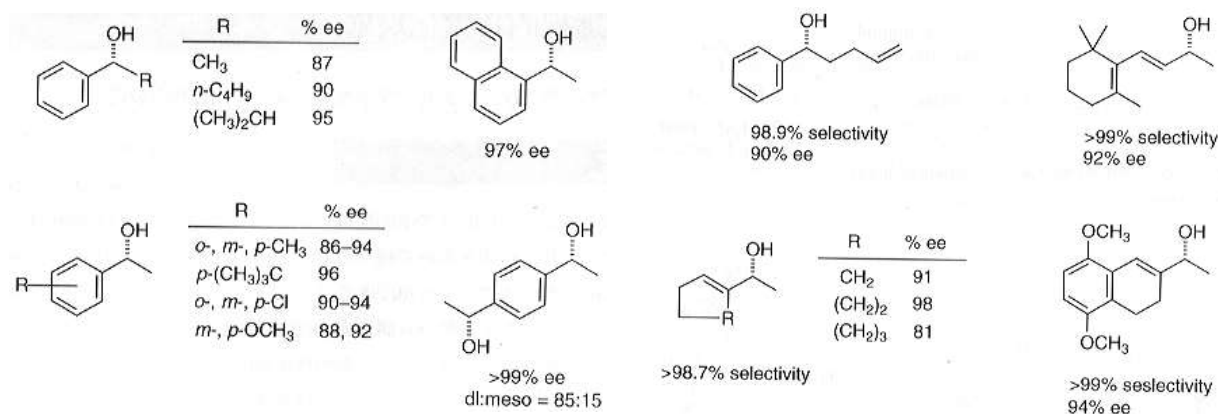


図 1 ケトン類の不斉水素化反応の例

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 本反応の高い効率と選択性は現行の金属水素化物によるカルボニル化合物の化学量論的還元反応に匹敵するかもしれないもしくはそれを凌駕することから新たな還元技術になりうる。クリーンな水素ガスを水素源とすることから、環境融和型化学技術として注目される。
- 2) 光学活性アルコールの簡便かつ高効率合成技術

特許出願

- 1) 光学活性アルコール類の製造方法

特 願 号：平 6-304070

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、大岡 浩仁、橋口 昌平、清藤 信夫

請求の概要：ルテニウムの光学活性ホスフィン錯体と塩基と光学活性ジアミンの三成分系触媒を用いたケトン類の不斉水素化による光学活性アルコール類の実用的製造法。

2) アルコール類の製造方法

特 願：平 6-304071

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、大岡 浩仁、橋口 昌平、清藤 信夫

請求の概要：ルテニウムホスフィン錯体と塩基とジアミンの三成分系触媒を用いたケトン類の水素化によるアルコール類の実用的製造法。

3) 光学活性アルコール類の製造方法

特 願：平 7-316559

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、大岡 浩仁、橋口 昌平、清藤 信夫

請求の概要：特願平 6-304070 に記載のケトン類の種類と適用範囲を拡大した。

4) アルコール類の製造方法

特 願：平 7-316560

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、大岡 浩仁、橋口 昌平、清藤 信夫

請求の概要：特願平 6-304071 に記載のケトン類の種類と適用範囲を拡大した。

《外国出願》

1) Method for Producing an Alcohol

米国出願：S.N.08568589

カナダ出願：No.2164685

EPC 出願：No.95308891.1

請求の概要：ルテニウム錯体と塩基とジアミンの三成分系触媒を用いたカルボニル化合物の高速かつ選択的水素化反応。

報告書他

1) Takeshi Ohkuma, Shohei Hashiguchi, and Ryoji Noyori: A Practical Method for Activation of Commercial Lithium Hydride: Reductive Silylation of Carbonyl Compounds with Lithium Hydride and Chlorotrimethylsilane, The Journal of Organic Chemistry, Vol.59, No.1, pp.217-221(1994)

2) Takeshi Ohkuma, Hirohito Ooka, Shohei Hashiguchi, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Practical Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones, Journal of the American Chemical Society, Vol.117, No.9, pp.2675-2676(1995)

3) Takeshi Ohkuma, Hirohito Ooka, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Preferential Hydrogenation of Aldehydes and Ketones, Journal of the American Chemical Society, Vol.117, No.41, pp.10417-10418(1995)

- 4) 大熊 毅、野依 良治「単純ケトン類の不斉水素化反応」有機合成化学協会誌、第 54 巻第 7 号、pp.553-563(1996)
- 5) Takeshi Ohkuma, Hirohito Ooka, Masashi Yamakawa, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Stereoselective Hydrogenation of Simple Ketones Catalyzed by Ruthenium(II) Complexes, The Journal of Organic Chemistry, Vol.61, No.15, pp.4872-4873(1996)
- 6) Takeshi Ohkuma, Hideyuki Ikehira, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Asymmetric Hydrogenation of Cyclic α, β -Unsaturated Ketones to Chiral Allylic Alcohols, Synlett, 印刷中

〔研究者名〕 碓屋 隆雄、大熊 毅、大岡 浩仁、池平 秀行

3. 実用的水素移動型不斉還元反応

ケトンおよびイミン類の水素移動型不斉還元反応による光学活性アルコールおよびアミンの簡便な製造法の開発

研究成果の概要

光学活性 1,2-ジアミン誘導体を配位子とするアレーンルテニウム(II)錯体が 2-プロパノールやギ酸を水素源とするケトン類やイミン類から光学活性アルコールやアミンへの高選択的不斉還元触媒として高活性を示す。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 水素ガスを用いない高効率還元技術
- 2) 光学活性アルコール及び光学活性アミン化合物の簡便な合成技術
- 3) 光学活性アルコールやアミン化合物は医薬品中間体あるいは機能性物質の鍵原料として重要な化合物である。

(図 1、図 2、図 3、図 4、図 5、図 6、図 7)

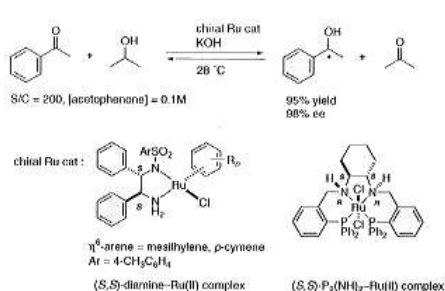


図 1 不斉ルテニウム錯体触媒によるケトン類の不斉還元反応

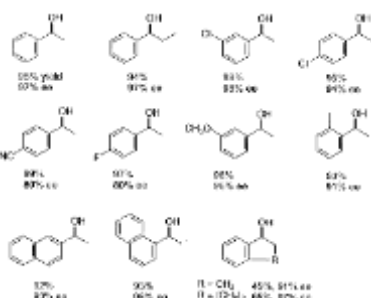


図 2 不斉ルテニウム錯体触媒によるケトン類の不斉還元反応の例

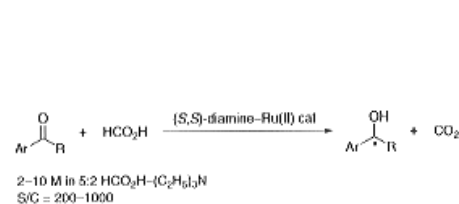


図 3 不斉ルテニウム錯体触媒によるギ酸を用いた不斉還元反応

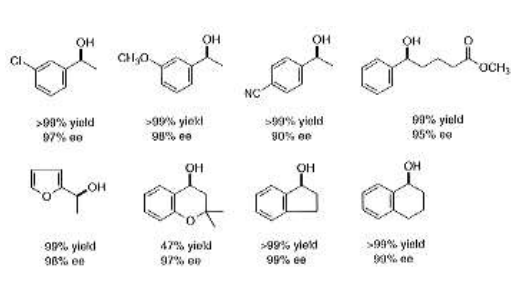


図 4 (S,S)-diamine-ルテニウム錯体触媒によるギ酸を用いた不斉還元反応の例

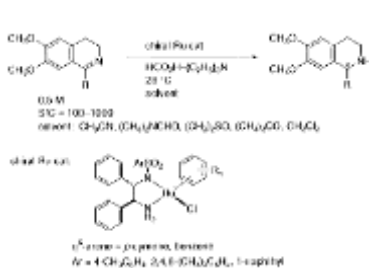


図 5 不斉ルテニウム錯体触媒によるギ酸を用いたイミン類の不斉還元反応

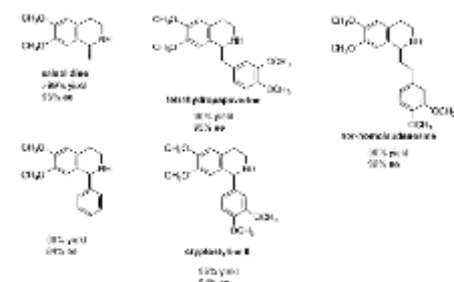
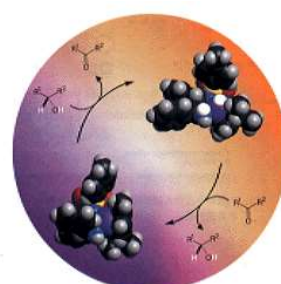


図 6 不斉還元反応を活用したイソキノリノンアルカロイド類の合成例

図 7 ルテニウム錯体触媒によるケトン-アルコール間の水素移動反応



特許出願

1) 光学活性アルコール類の製造方法

特 願：平 7-318303

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、竹原 潤、橋口 昌平

請求の概要：ルテニウム-アレーン錯体と光学活性ジアミンと塩基の三成分系触媒を用いた安定な有機化合物を水素源とするケトン類の不斉還元反応による実用的光学活性アルコール類の製造方法。

2) 光学活性アミン類の製造方法

特 願：平 7-318304

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、植松 信之、橋口 昌平

請求の概要：ギ酸を水素源とする不斉ルテニウム錯体触媒を用いたイミン類の不斉還元反応による光学活性アミン化合物の製造方法。

3) ルテニウム-ジアミン錯体及びこれを触媒とする光学活性アルコール類の製造方法

特 願：申請中

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、松村 和彦、橋口 昌平

請求の概要：光学活性ルテニウムのアレーン錯体の合成とそれを触媒とする光学活性 2 級アルコールの製造方法。

《外国出願》

申請中

報告書他

- 1) Shohei Hashiguchi, Akio Fujii, Jun Takehara, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium(II) Complexes, Journal of the American Chemical Society, Vol.117, No. , pp.7562-7563(1995)
- 2) Jun Takehara, Shohei Hashiguchi, Akio Fujii, Shin-ichi Inoue, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Amino alcohol effects on the ruthenium(II)-catalysed asymmetric transfer hydrogenation of ketones in propan-2-ol, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, pp.233-234, 1996
- 3) Akio Fujii, Shohei Hashiguchi, Nobuyuki Uematsu, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Ruthenium(II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using a Formic Acid-Triethylamine Mixture, Journal of the American Chemical Society, Vol.118, No.10, pp.2521-2522(1995)
- 4) Nobuyuki Uematsu, Akio Fujii, Shohei Hashiguchi, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines, Journal of the American Chemical Society, Vol.118, No.20, pp.4916-4917(1996)

- 5) Jing-Xing Gao, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: A Ruthenium(II) Complex with a C2-Symmetric Diphosphine/Diamine Tetradentate Ligand for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones, *Organometallics*, Vol.15, No.4, pp.1087-1089(1996)
- 6) 橋口 昌平、藤井 章雄、野依 良治「金属錯体触媒を用いるオレフィンおよびケトン類の水素移動型不斉還元反応」*有機合成化学協会誌*、第 54 巻第 10 号、pp.818-828(1996)
- 7) 橋口 昌平、植松 信之、野依 良治「イミン類の不斉還元反応」*有機合成化学協会誌*、投稿中
- 8) Karl-Josef Haack, Shohei Hashiguchi, Akio Fujii, T.Ikariya, and R.Noyori: The Catalyst Precursor, Catalyst, and Intermediate in the Ruthenium(II)-Promoted Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Ketones, *Angewandte Chemie*, 印刷中
- 9) Shohei Hashiguchi, Akio Fujii, Karl-Josef Haack, Kazuhiko Matsumura, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Kinetic Resolution of Racemic Secondary Alcohols by Ruthenium(II)-Catalyzed Transfer Hydrogenation, *Angewandte Chemie*, 印刷中
- 10) Ryoji Noyori and Shohei Hashiguchi: Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes, *Accounts of Chemical Research*, 投稿中

〔研究者名〕 橋口 昌平、竹原 潤、藤井 章雄、植松 信之、松村 和彦、清藤 信夫、
カール・ハック、碓屋 隆雄

4. 超臨界二酸化炭素の水素化反応

超臨界二酸化炭素中における二酸化炭素の高速水素化反応の開発

研究成果の概要

超臨界二酸化炭素中において二酸化炭素がルテニウム(II)錯体触媒により高速で水素化され、ギ酸およびギ酸メチルや DMF などのギ酸誘導体を効率よく生成する。

(図 1、図 2、図 3、スキーム 1、写真 1、写真 2、写真 3)

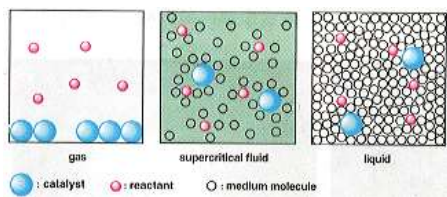


図 1 触媒と反応相:気相中における固体触媒反応、超臨界流体中における均一分子触媒反応、溶液中の均一分子触媒反応

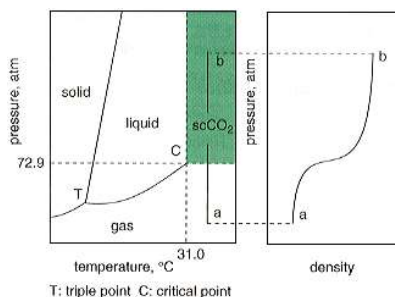


図 2 二酸化炭素の相図と圧力を依存して劇的に変化する二酸化炭素の密度

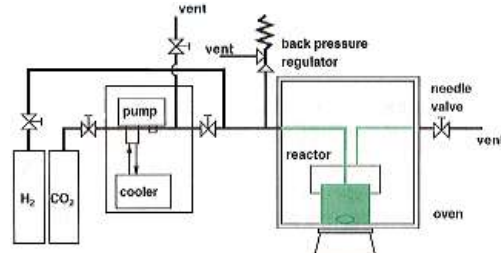
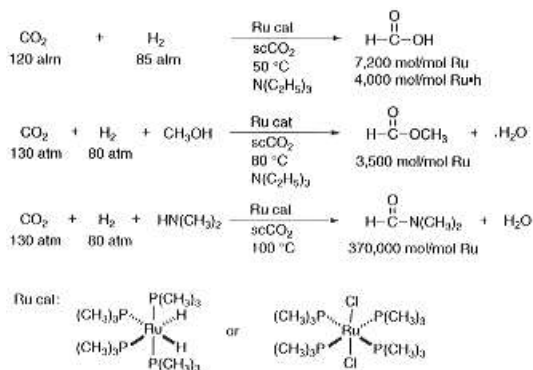


図 3 超臨界流体中の分子触媒反応装置: 緑色部分超臨界流体相



スキーム 1 超臨界二酸化炭素の水素化によるギ酸およびギ酸誘導体の合成

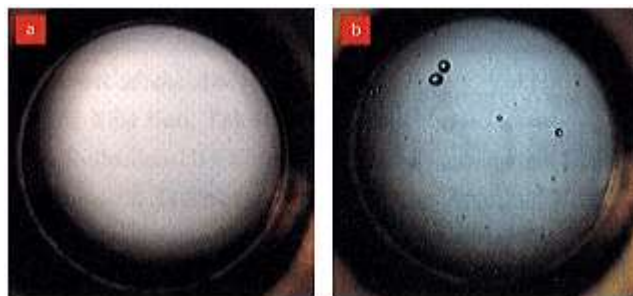


写真 1 超臨界二酸化炭素の水素化反応(反応容器側面の窓より撮影)

- a) 水素化反応開始前の状態.50°Cにおいて 120atm の二酸化炭素と 80atm の水素とからなる混合超臨界流体に、ルテニウム触媒とギ酸補足剤のトリエチルアミンは完全に溶けて均一反応相を形成している。
- b) 水素化反応の進行に伴って、水素化生成物であるギ酸のアミン塩が窓面に液滴となって付着してくる.大部分の生成物は反応容器の底に存在している。



写真 2 超臨界二酸化炭素の水素化によるジメチルホルムアミドの合成
300ml の反応容器を用いて、薬さじ上の約 1mg の微量のルテニウム触媒により、二酸化炭素と水素とジメチルアミンからフランス内の約 60g の生成物が合成できる。



写真 3 超臨界二酸化炭素に溶媒する鉄カルボニル錯体($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$)

- a) 35°C , 100 atm の超臨界二酸化炭素に鉄カルボニル錯体が溶解して緑色の流体相を形成する。
 b) 圧力を 200 atm に上げると錯体はさらに溶けて、深緑色の流体相となる。
 c) 圧力を常圧にもどすと二酸化炭素は気体となって除去され、鉄カルボニル錯体が結晶として析出する。

成果展開なシーズ、用途等

- 1) 高速分子触媒反応
- 2) 二酸化炭素の高効率固定化技術
- 3) 無溶媒化学反応技術

特許出願

- 1) ギ酸の製造法

特 願：平 5-274721

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄

請求の概要：ルテニウム錯体触媒を用いた超臨界二酸化炭素と水素からの高効率なギ酸の製造方法。

- 2) ギ酸エステル化合物の製造方法

特 願：平 6-125401

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄

請求の概要：ルテニウム錯体触媒を用いた超臨界二酸化炭素と水素とアルコール類とから高効率なギ酸エステル類の製造方法。

- 3) ホルムアミド誘導体の製造方法

特 願：平 6-125402

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄

請求の概要：ルテニウム錯体触媒を用いた超臨界二酸化炭素と水素と 1 級あるいは 2 級アミンもしくはこれらのカーバメート類とから高効率なホルムアミド類の製造方法。

- 4) ギ酸の製造方法

特 願：平 6-271535

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄

請求の概要：特願平 5-274721 に記載された技術の改良。

《外国出願》

1) Method for Producing an Alcohol

米国出願：S.N.08334157

カナダ出願：No.2164685

EPC 出願：No.95308891.1

請求の概要：ルテニウム錯体触媒を用いて超臨界二酸化炭素の水素化反応によるギ酸およびギ酸誘導体の高効率製造方法。

報告書他

- 1) Philip G.Jessop, Takao Ikariya & Ryoji Noyori: Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide, *Nature*, Vol.368, No.6468, pp.231-233, 17 March 1994
- 2) Philip G.Jessop, Yi Hsiao, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Catalytic Production of Dimethylformamide from Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.116, No.19, pp.8851-8852
- 3) 碓屋 隆雄、フィリップ G.ジェソップ、野依 良治「超臨界流体中における分子触媒反応」触媒 12 月号、第 36 巻第 8 号 pp.558-564(1994)
- 4) 碓屋 隆雄、フィリップ G.ジェソップ、徳永 信、野依 良治「金属錯体触媒による二酸化炭素の水素化反応」有機化合物化学協会誌、第 52 巻第 12 号 pp.1032-1043(1994)
- 5) 碓屋 隆雄、フィリップ G.ジェソップ、野依 良治「超臨界二酸化炭素の水素化」化学と工業(Chemistry and Chemical Industry)、第 48 巻第 1 号 pp.36-38(1995)
- 6) Philip G.Jessop, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Selectivity for Hydrogenation on Hydroformylation of Olefins by Hydridopentacarbonylmanganese(I) in Supercritical Carbon Dioxide, *Organometallics*, Vol.14, No.3, pp.1510-1513(1995)
- 7) Philip G.Jessop, Yi Hsiao, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Methyl Formate Synthesis by Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of Methanol, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp.707-708(1995)
- 8) 碓屋 隆雄、野依 良治「超臨界流体中での有機化学反応」化学工業、Vol.46, No.4, pp.38(302)-44(308)(1995)
- 9) Philip G.Jessop, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide, *Chemical Reviews*, Vol.95, No.2, pp.259-272(1995)
- 10) 碓屋 隆雄、フィリップ G.ジェソップ、野依 良治「超臨界流体中における化学反応」有機化合物化学協会誌、第 53 巻第 5 号 pp.358-369(1995)
- 11) Philip G.Jessop, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids, *Science*, 25 August 1995, Vol.269, pp.1065-1069
- 12) 碓屋 隆雄、野依 良治「新たな反応場としての超臨界流体」化学と生物、Vol.33, No.11(384 号), pp.749-754(1995)

- 13) Philip G.Jessop, Yi Hsiao, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids: Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide to Formic Acid, Alkyl Formates, and Formamides, Journal of the American Chemical Society, Vol.118, No.2, pp.344-355(1996)
- 14) 碓屋 隆雄、野依 良治「超臨界流体中における分子触媒反応」現代化学、5 月号 (No.302)、pp.43-49(1996)

〔研究者名〕 碓屋 隆雄、フィリップ・ジェソップ、肖 毅、昇 忠仁

5. 超臨界流体中における分子触媒反応の開発

超臨界流体が種々の分子触媒反応の媒体として極めて有効であることを実証

研究成果の概要

二酸化炭素、フルオロホルムやエタンなどの超臨界流体中における分子触媒反応を開拓した。

- 1) 不斉ルテニウム錯体触媒によるオレフィン類の不斉水素化が円滑に進行し、溶液中とほぼ同程度の光学純度の光学活性体を与える。
- 2) パラジウム触媒による炭素-炭素結合生成反応が高速で進行する。反応効率、速度は溶液中の反応に比べ劇的に向上する。
- 3) 亜鉛錯体触媒による炭素-炭素結合生成反応の反応選択性が圧力により制御される。

(図1、図2)

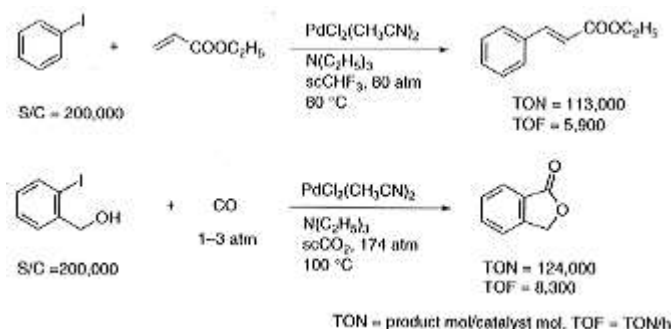
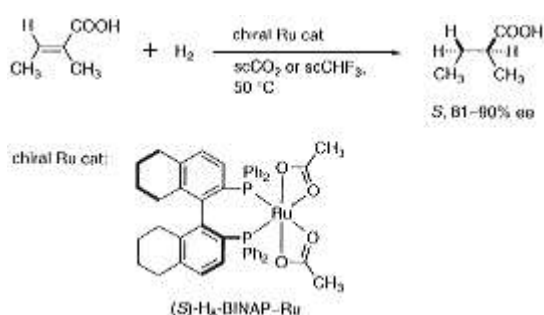


図1 超臨界流体中における不斉水素化反応

図2 超臨界流体中におけるパラジウム(II)触媒による炭素-炭素形成反応

成果展開なシーズ、用途等

- 1) 高速かつ高選択的分子触媒反応
- 2) 無溶媒化学反応技術

報告書他

- 1) 碓屋 隆雄、フィリップ G.ジェソップ、野依 良治「超臨界流体中における化学反応」有機合成化学協会誌、第53巻第5号、pp.358-369(1995)
- 2) Philip G.Jessop, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids, Science, 25 August, 1995, Vol.269, pp.1065-1069
- 3) Jianliang Xiao, Sylvia C.A.Nefkens, Philip G.Jessop, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: Asymmetric Hydrogenation of α, β -Unsaturated Carboxylic Acids in Supercritical Carbon Dioxide, Tetrahedron Letters, Vol.37, No.16, pp.2813-2816(1996)

〔研究者名〕 碓屋 隆雄、岩佐 精二、フィリップ・ジェソップ、肖 建良、シルビア・ネフケンス、青柳 孝一郎

6. 単一構造のもつ高分子化合物の製造

フェニルアセチレンの立体特異的リビング重合反応の開発

研究成果の概要

ホスフィンとジエン配位子をもつ有機ロジウム(I)錯体がフェニルアセチレン類の立体特異的リビング重合の開始剤として有効である。分子長のそろった筒状高分子化合物を合成することができる。(図1、図2、図3)

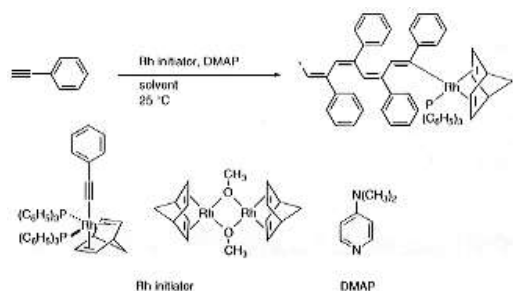


図1 有機ロジウム(I)錯体を開始剤とするフェニルアセチレンの立体特異的リビング重合

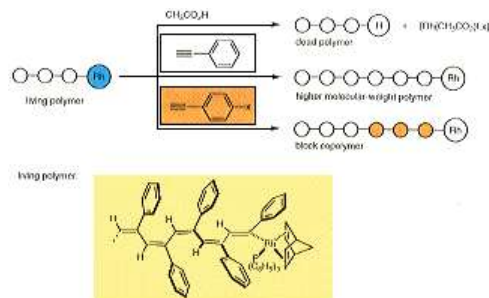


図2 リビング重合体の反応



図3 分子長の揃った同一構造をもつポリフェニルアセチレン

成果展開なシーズ、用途等

- 1) 分子長の揃った単一構造のもつ高分子化合物の合成技術
- 2) 機能性物質の合成

特許出願

- 1) 置換アセチレン重合体の製造法

特 願：平 5-245802

出 願 人：科学技術振興事業団、宮竹 達也、岸本 恭尚、伊藤 雅通、碓屋 隆雄

請求の概要：有機ロジウム錯体を開始剤とする置換アセチレン類の重合による高分子量のポリ置換アセチレン化合物の製造方法。

- 2) アセチレン重合体の製造方法

特 願：平 5-278724

出 願 人：科学技術振興事業団、宮竹 達也、岸本 恭尚、碓屋 隆雄

請求の概要：有機ロジウム錯体を開始剤とする置換アセチレン類の重合による分子量の揃ったポリ置換アセチレン化合物の製造方法。

3) 置換アセチレン重合体の製造方法

特 願：平 7-319274

出 願 人：科学技術振興事業団、宮竹 達也、岸本 恭尚、碓屋 隆雄

請求の概要：特願平 5-278724 に記載の重合開始剤を改良してより高活性な有機ロジウム錯体による分子量の揃ったポリ置換アセチレン化合物の製造方法。

報告書他

- 1) Yasuhisa Kishimoto, Peter Eckerle, Tatsuya Miyatake, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori:
Living Polymerization of Phenylacetylenes Initiated by $\text{Rh}(\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5)$ (2,5-norbornadiene) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, Journal of the American Chemical Society, Vol.116, No.26, pp.12131-12132(1994)
- 2) Yasuhisa Kishimoto, Masamichi Itou, Tatsuya Miyatake, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori:
Polymerization of Monosubstituted Acetylenes with a Zwitterionic Rhodium(I) Complex, $\text{Rh}^+(2,5\text{-norbornadiene})[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, Macromolecules, Vol.28, No.19, September 11, 1995, pp.6662-6666
- 3) Yasuhisa Kishimoto, Peter Eckerle, Tatsuya Miyatake, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori:
Phenylacetylene (Stereospecific Living Polymerization by Well-defined Rh Complexes), The Polymeric Materials Encyclopedia (Joseph C.Salamone, Editor-in-Chief), CRC Press, 1996, Vol.7/P, pp.5051-5055
- 4) Yasuhisa Kishimoto, Tatsuya Miyatake, Takao Ikariya, and Ryoji Noyori: An Efficient Rhodium(I) Initiator for Stereospecific Living Polymerization of Phenylacetylenes, Macromolecules Vol.29, No.14, pp.5054-5055(1996)

〔研究者名〕 宮竹 達也、岸本 恭尚、ペーター・エッケレ、ヤーン・シュトルティング、碓屋 隆雄、伊藤 雅通

7. 立体規則性重合反応

メタクリル酸エステルの立体規則性重合反応の開発

研究成果の概要

有機亜鉛あるいは有機マグネシウム化合物がメタクリル酸エステルの立体規則性重合を開始し、シンジオタクチックあるいはアイソタクチック重合体をそれぞれ生成する。

成果展開なシーズ、用途等

1) 高立体選択的ポリメタクリル酸エステルの製造

特許出願

1) 立体規則性メタクリル酸エステル重合体の製造方法 1

特 願：申請中

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、紺矢 直人、宮竹 達也

請求の概要：有機アルミニウムおよび亜鉛触媒を用いる立体規則性メタクリル酸エステルの重合反応によるシンジオタクチックポリマーの製造方法。

2) 立体規則性メタクリル酸エステル重合体の製造方法 2

特 願：申請中

出 願 人：科学技術振興事業団、碓屋 隆雄、紺矢 直人、宮竹 達也

請求の概要：マグネシウム触媒を用いる立体規則性メタクリル酸エステルの重合反応によるアイソタクチックポリマーの製造方法。

〔研究者名〕宮竹 達也、紺矢 直人、碓屋 隆雄