

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 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 (名古屋大学大学院工学研究科, 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28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

多置換ベンゼンおよび含窒素複素環は、医薬・材料の機能の中枢を担う重要な分子骨格である。その置換基を位置選択的に導入するためには、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。これを解決する新しい触媒の創出を目指し、平成28年度は、イリジウム触媒と嵩高いアルミニウム触媒による二重活性化型協働触媒によって、脂肪族環状アミンのβ位選択的 C(sp³)-H ホウ素化反応の開発に成功した。本成果は、生理活性を有するアルカロイドなどの合成を格段に高効率化できる触媒反応として重要である。

【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28年度は、電子不足アルケンに対するアリール銅の不斉共役付加によって触媒的に生じさせたキラル銅エノラートを求核剤とするシナジー型クロスカップリング反応の開発に成功した。また、電子的に活性化されていない1-アルケンのボリルメタル化によって触媒的に生じさせたアルキ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/銅シナジー型協働触媒によって実現した。

【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σ結合活性化能を有する錯体触媒の創出を目指して、平成28年度は、ホウ素あるいはアルミニウム-遷移金属結合を有する錯体の合成に取り組み、前者については、側鎖の長いPBP配位子を有するIr錯体がアルカンの脱水素化やジメチルアミンボランの脱水素化に高い活性を示すことを論文発表した。後者については、PAIP配位子の合成を達成し、これを導入したIr錯体の単離・構造決定に成功した。また、Al-Rh結合を有する錯体がピリジンの2位C-H結合活性化に有効であることを見出した。本成果は、生理活性物質や有機材料によく見られる多置換ピリジンの高効率合成法として利用可能な触媒反応開発のための基礎知見として重要である。さらに、エチレン重合において、アルミナベンゼン配位子を有するカチオン性Zr錯体を触媒に用いると、超高分子量ポリエチレン(M_n > 7,000,000)が得られる

こと, Ir 錯体を触媒とした NEt_3 のボリル化が α 位選択的に進行すること, を見出した。また, テトラア
リールジボランと水素分子の反応を論文発表した。

【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 28 年度は, シラン存在下, ロジウム-アルマニル結合を持つピンサー型錯体によるアリールー
OMe 結合の活性化の反応機構を検討し, 本結合活性化がロジウム-シリル結合においてではなく,
ロジウム-アルマニル結合において進行していることを明らかにした。