

永島 英夫

九州大学先導物質化学研究所 教授

有機合成用鉄触媒の高機能化

§ 1. 研究実施体制

(1)「永島」グループ

① 研究代表者: 永島 英夫 (九州大学・先導物質化学研究所、教授)

② 研究項目

- ・配位子場制御による鉄触媒設計指針の確立と展開

(2)「魚住」グループ

① 主たる共同研究者: 魚住 泰広 (自然科学研究機構・分子科学研究所、教授)

② 研究項目

- ・超分子アーキテクチャーによる触媒駆動原理の創出
- ・分子固定化触媒界面や内部構造の解析、反応挙動分析
- ・エクステリア／インテリア／反応物質などの協奏的触媒駆動とフロー法による実践的プロセスの実現
- ・鉄触媒と固定化触媒反応場の相乗効果による実践的合成プロセスの開発
- ・銅触媒の設計と反応特性の解明

(3)「高谷」グループ

① 主たる共同研究者: 高谷 光 (京都大学・化学研究所、准教授)

② 研究項目

「分子性金属種の解析手法の開発、ニッケル触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発、および超分子反応場の構築・反応制御」

- ・放射光分光を用いる鉄活性種の同定と溶液構造解析
- ・有機合成用ニッケル触媒の開発
- ・鉄およびニッケル超分子触媒の開発

(4)「吉戒」グループ

①主たる共同研究者:吉戒 直彦 (Nanyang Technological University、Assistant Professor)

②研究項目

- ・コバルト触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発

(5)「國信」グループ

①主たる共同研究者:國信 洋一郎 (岡山大学・大学院自然科学研究科、助教)

②研究項目

- ・マンガン触媒の設計指針の確立と特異的な反応開発

(6)「澤村」グループ

①主たる共同研究者:澤村 正也 (北海道大学・大学院理学研究院、教授)

②研究項目

- ・設計固体表面をプラットフォームとする触媒反応場の構築

(7)「笹井」グループ

①主たる共同研究者:笹井 宏明 (大阪大学・産業科学研究所、教授)

②研究項目

- ・新規触媒の創製
- ・キラル配位子の設計
- ・新規反応探索
- ・新規キラル配位子の合成
- ・触媒の新規回収・再利用法の開発

(8)「垣内」グループ

①主たる共同研究者:垣内 史敏 (慶應義塾大学・理工学部、教授)

②研究項目

- ・不活性炭素結合を利用した高次縮合多環式芳香族化合物の短工程合成

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

【鉄触媒開発グループ】

鉄触媒開発グループは、鉄触媒と触媒反応の設計、鉄活性種の分析、第一周期遷移金属への展開の3つの戦略で研究を実施している。永島グループにおいて、3つのカテゴリー(①一電子酸化還元系、②混在系、③二電子酸化還元系)に分けて配位子場制御による鉄触媒の設計と、その触媒機能の検証を目標とした研究を実施している。とくに、カテゴリー①についてトリアザシクロノナン(TACN)配位子をもつ鉄錯体による、制御されたラジカル重合触媒機能の高度化を検討した。図1に示すような複核鉄錯体、配位不飽和単核錯体、弱い配位子で保護された鉄単核錯体の3種を系統的に合成し、重合活性、分離回収特性、繰り返し再利用特性、反応制御のモノマー依存性の4つの特性を満足する触媒の開発をおこなった。これまでの永島グループでの検討では、これらをすべて満足する触媒は得られていない。検討の結果、シクロペンチル置換基を持つTACN鉄複核錯体と、ベンゾニトリルで保護された鉄単核錯体がこれらすべてを満たす触媒としての機能を持つことが明らかとなった。活性種である配位不飽和単核種とこれらの錯体との平衡が、優れた機能を実現する鍵となる。

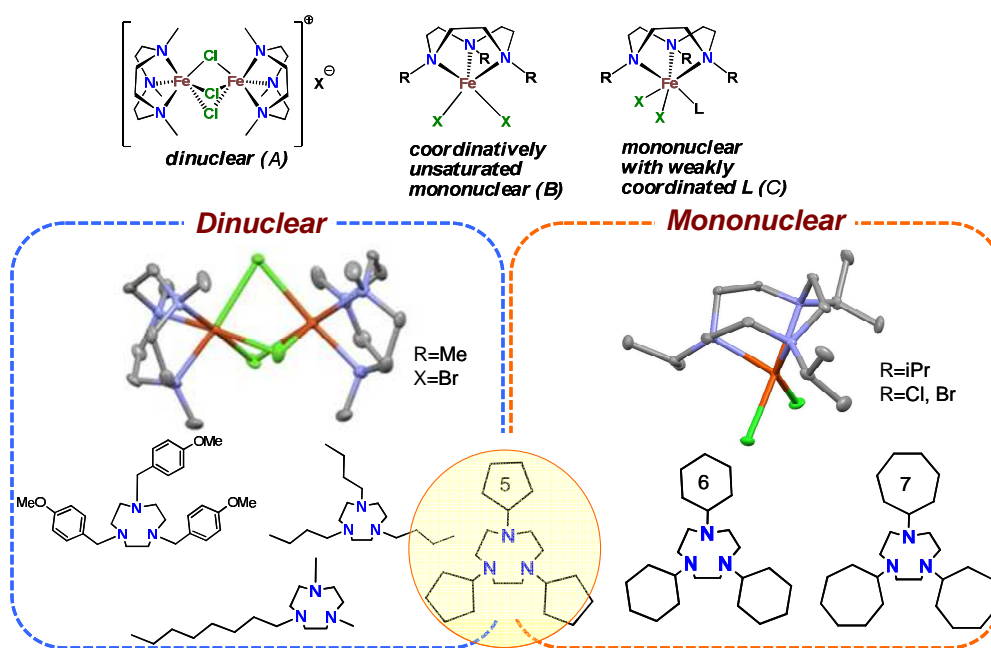


図1. 制御されたラジカル重合用鉄触媒設計

鉄錯体の多くは常磁性であるが、カテゴリー③については、適切な配位子選択により反磁性となる触媒を開発した。鉄の同族であるルテニウム類縁体との構造、反応性比較をおこないながら触媒設計と反応開発を実施した。アミドのヒドロシラン還元において、これまでのルテニウム触媒中で最高活性を持つ錯体の開発に達成した。さらに、同じ配位子をもつ鉄類縁体の合成により、鉄触媒中で最高活性を持つ錯体の開発にも成功している。同様なルテニウムと鉄の比較検討を研究戦略とし、ルテニウム触媒による3つの新しい反応^{1,2,11)}を開発した。この鉄触媒代替を24年度に

検討する。

高谷グループでは、SPring-8の放射光分光(XAFS)を利用して、NMR分析が困難な常磁性のFeあるいはNi, Co触媒の溶液中幾何構造および電子状態、特に3d軌道の精密解析を行っている。Fe触媒の有機溶媒溶液のin situ XAFS測定を行うための、新しい分光セルおよびX線光学系の開発に成功し、常磁性鉄反応中間体の溶液構造の同定と構造解析に成功した。さらにCASTEPを用いた内核励起状態の量子計算によって、BL27Suにおける軟X線スペクトルシミュレーションに成功した。高谷グループ、吉戒グループ、國信グループ、永島グループでは、鉄に準じた開発目標であるマンガン、コバルト、ニッケルの触媒設計指針の確立を、C-H結合活性化研究を例に連携した研究を実施している。平成23年度は、それぞれのグループでの特徴ある反応開発に成功し、次年度以降の連携の基盤構築をおこなった。

【プロセス開発グループ】

プロセス開発グループは、繰り返し再利用、金属の漏れ出しのない、斬新な触媒系、触媒プロセスを固定化触媒で開発する研究を、まず、取り扱いやすい貴金属で達成し、鉄等の第一周期遷移金属へ展開する戦略で研究を実施している。魚住グループは高分子媒体を用いた固定化触媒の開発と反応開発を実施しているが、23年度は、ピンサー型パラジウム錯体の自己集積化およびアクリルアミド系高分子にイミダゾール配位基を導入した高分子配位子とパラジウム塩との錯体形成を経る自己組織化を鍵とする超分子アーキテクチャー触媒(不均一)の創製を進めた。下図に代表例を示す。固定化触媒中のパラジウムは、アリル化反応や鈴木・宮浦カップリング³⁾に高い活性を示し、ppmレベルを下回る触媒量での効率的反応駆動に成功し、元素減量戦略と元素循環戦略への道筋を切り拓いた。またそれら触媒の界面やマトリクス内部における反応挙動解析を検討した。さらにこれら不均一相への銅や鉄(錯体およびナノ粒子)の導入を検討した。

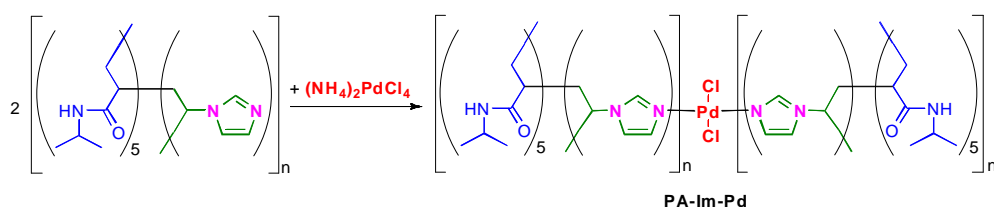


図2. アクリルアミド系高分子固定化パラジウム触媒

新しい高分子媒体の開発は、澤村グループにおいて固体表面へのロジウム配位不飽和種の固定と芳香族C-H直接ホウ素化⁸⁾、永島グループにおいて、架橋ポリシロキサンやハイパーブランチポリマーへの金属種、金属ナノ粒子の内包を用いた検討がおこなわれ、その触媒としての特性が明らかになっている。笹井グループでは、金属触媒の特性と有機触媒の特性の双方を併せ持ち、不斉合成に展開する固定化触媒の開発をめざし、23年度はとくに、有機触媒側の基本的性質を明らかにする実験をおこなった。目的化合物を得る戦略からのプロセス開発研究として、垣内グループでは、ペンタセン、ピセン、グラフェン等の機能性 π 化合物の効率的合成をめざした触媒・触媒反応設計を目指した研究をおこなっている。ルテニウム触媒を用いたクロスカップリングによる中間体の合成に成功し、最終目的物への変換反応を検討した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Nari-aki Harada, Takashi Nishikata, and Hideo Nagashima, “Vinyl Polymerization vs [1,3] O to C Rearrangement in the Ruthenium Catalyzed Reactions of Vinyl Ethers with Hydrosilanes”, *Tetrahedron*, vol. 68, pp. 3243-3252, 2012. (DOI: 10.1016/j.tet.2012.02.025)
2. Konoka Miyamoto, Yukihiro Motoyama, Hideo Nagashima, “Selective Reduction of Carboxylic Acids to Aldehydes by a Ruthenium-Catalyzed Reduction with 1,2-Bis(dimethylsilyl)benzene”, *Chem. Lett.*, vol 41, pp. 229-231, 2011 (DOI: 10.1246/cl.2012.229)
3. Yoichi M.A.Yamada, Shaheen M. Sarkar, and Yasuhiro Uozumi, “Self-Assembled Poly(imidazole-palladium): Highly Active, Reusable Catalyst at Parts per Milion to Parts per Billion Levels ”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp.3190-3198, 2012 (DOI:10.1021/ja210772v)
4. Yoichi M.A. Yamada, Toshihiro Watanabe, Aya Ohno, and Yasuhiro Uozumi, “Development of Polymric Palladium-Nanoparticle Membrane-Installed Microflow Devices and their Application in Hydrodehalogenation”, *ChemSusChem*, vol. 5, pp.293-299, 2011 (DOI: 10.1002/cssc.201100418)
5. Takao Osako, Duanghathai Panichakul, and Yasuhiro Uozumi, “Enantioselective Carbenoid Insertion into Phenolic O–H Bonds with a Chiral Copper(I) Imidazoindolephosphine Complex”, *Organic Letters*, vol. 14, pp.194-197, 2011 (DOI: 10.1021/ol202977j)
6. Kazuki Ogata, Daisuke Sasano, Tomoya Yokoi, Katsuhiko Isozaki, Hirofumi Seike, Nobuhiro Yasuda, Tetsuya Ogawa, Hiroki Kurata, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, “Synthesis and Supramolecular Association of NCN-Pincer Pd-Complex-bound Norvaline Derivatives toward Fabrication of Controlled Metal Array”, *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 194-196, 2012. (DOI: 10.1246/cl.2012.194)
7. Hirohisa Ohmiya, Umi Yokobori, Yusuke Makida, Masaya Sawamura, “General Approach to Allenes through Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Coupling between Propargylic Phosphates and Alkylboranes”, *Organic Letters*, vol. 13, 2011, pp.6312-6315 (DOI: 10.1021/ol202866h)
8. Soichiro Kawamorita, Tatsuya Miyazaki, Hirohisa Ohmiya, Tomohiro Iwai, Masaya Sawamura, “Rh-Catalyzed Ortho-Selective C-H Borylation of N-Functionalized Arenes with Silica-Supported Bridgehead Monophosphine Ligands”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 19310-19313,

- 2011 (DOI: 10.1021/ja208364a)
9. Mingyu Yang, Natsumi Yokokawa, Hirohisa Ohmiya, Masaya Sawamura, "Synthesis of Conjugated Allenes through Copper-Catalyzed γ -Selective and Stereospecific Coupling between Propargylic Phosphates and Aryl- or Alkenylboronates", *Organic Letters*, vol. 14, pp.816-819, 2012 (DOI:10.1021/ol2033465)
 10. Ke Gao and Naohiko Yoshikai, "Cobalt-Catalyzed Arylation of Aldimines via Directed C–H Bond Functionalization: Addition of 2-Arylpyridines and Self-Coupling of Aromatic Aldimines", *Chem. Commun.* vol 48, pp. 4305-4307, 2011. (DOI: 10.1039/C2CC31114C)
 11. Takashi Nishikata, and Hideo Nagashima, "N-Alkylation of Tosylamides Using Esters as Primary- and Tertiary-Alkyl Sources Mediated by Hydrosilanes Activated by a Ruthenium Catalyst", *Angew. Chem., Int. Ed.*, in press. (DOI: 10.1002/anie.201201426 and 10.1002/ange.201201426)
 12. K. Ogata, D. Sasano, T. Yokoi, K. Isozaki, H. Seike, H. Takaya, M. Nakamura, "Pd-complex-bound Amino Acid-based Supramolecular Gel Catalyst for Addition-Cyclization of Alkynoic Acids in Water", *Chem. Lett.*, 2012, in press.
 13. Dong Li, Hirohisa Ohmiya, Masaya Sawamura, "Efficient Preparation of β -Branched γ,δ -Unsaturated Esters through Copper-Catalyzed Allylic Alkylation of Ketene Silyl Acetal", *Synthesis*, vol. 44, 2012 (in press, DOI:10.1055/s-0031-1289712)
 14. Yusuke Makida, Hirohisa Ohmiya, Masaya Sawamura, "Regio- and Stereocontrolled Introduction of Secondary Alkyl Groups to Electron-Deficient Arenes through Copper-Catalyzed Allylic Alkylation", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, 2012 (in press, DOI: 10.1002/anie.201200809)
 15. Kazunori Nagao, Hirohisa Ohmiya, Masaya Sawamura, "Functional Group Tolerable Synthesis of Allylsilanes through Copper-Catalyzed γ -Selective Allyl-Alkyl Coupling between Allylic Phosphates and Alkylboranes", *Synthesis*, vol. 44, 2012 in press.
 16. Shinobu Takizawa, Tue M.-N. Nguyen, Andre Grossmann, Dieter Enders, and Hiroaki Sasai, "Enantioselective Synthesis of α -Alkylidene- γ -Butyrolactones via an Intramolecular Rauhut-Currier Reaction Promoted by Acid-Base Organocatalysts" *Angew. Chem. Int Ed.* vol 51, 2012 in press.
 17. Zhenhua Ding and Naohiko Yoshikai, "Mild and Efficient C2-Alkenylation of Indoles with Alkynes Catalyzed by a Cobalt Complex", *Angew. Chem. Int. Ed.* vol 51, 2012 in press (DOI: 10.1002/anie.201200019).