

利用成果報告書

- 1 課題番号 H27-004
- 2 報告者 野崎京子 国立大学法人東京大学大学院工学系研究科
- 3 利用区分 成果公開有償利用
- 4 利用課題名 遷移金属触媒を用いた新規重合および有機合成反応の開発
- 5 使用装置名 元素分析
- 6 利用期間 平成 27 年 4 月 8 日 ~ 平成 28 年 3 月 31 日

7 利用成果・実績の概要

本研究において後周期遷移金属錯体を触媒として用いた新たな有機合成反応および重合反応の開発を行った。低分子化合物の有機合成反応開発においては、とくにロジウムおよびイリジウム錯体を触媒とした反応において成果が得られた。まず、光学活性配位子を持つロジウム触媒を用いた付加環化反応による新規ジベンゾシロール類縁体の不斉合成においては、配位子の最適化により高い立体選択性で生成物を得ることに成功し、それら光学活性体の光学的性質についての知見も得た。また、本触媒反応の機構に関する研究も行い、反応経路を明らかにすることができた。ロジウム触媒を用いた反応開発ではさらに、縫合反応という新しいコンセプトにより、これまでに全く合成例のないキノイド型縮環オリゴシロールの合成に世界で初めて成功した。また、これらの新規化合物が従来の拡張π共役化合物には見られない特異な物性を示すことも見出し、その特徴を明らかにした。イリジウム触媒反応については、逆ヒドロホルミル化反応という、これまでにほとんど報告例のない反応が高選択的に進行する新しい触媒系の開発に成功した。一方、重合反応による高分子化合物の合成においては、とくにパラジウムおよびニッケルを用いたオレフィンと極性モノマーとの共重合反応において顕著な成果を挙げることができた。本研究ではこれら金属触媒の新たな配位子を設計・合成し、従来の触媒では困難あるいは不可能であった共重合反応を達成した。とくにパラジウム触媒系においては、配位子の精密設計によりプロピレンと極性モノマーとの位置選択的な共重合反応が初めて可能となり、オレフィンと極性モノマーとの共重合の研究分野において新たな1ページを記すことができた。以上のように、本研究では低分子化合物、高分子化合物いずれの合成反応においても、新たな遷移金属触媒系を適切に構築することで、従来の手法では実現できなかったことが可能となった。

8 社会・経済への波及効果

上記のように本研究で得られた成果は、有機金属化学や有機合成化学における学術的な貢献はもちろん、新規材料開発における新しい技術の提供という観点からも有意義なものと考えられ、将来的な産業基盤技術の発展に資する社会に貢献可能なものであると言える。

9 学会等における口頭・ポスター発表

発表した成果(発表題目、口頭・ポスター発表の別)	発表者氏名	発表した場所(学会等名)	発表した時期	国内・外の別
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Dibenzosiloles and Related Compounds by Enantioselective [2+2+2] Cycloaddition, ポスター	R. Shintani, C. Takagi, T. Ito, R. Takano, M. Naito, K. Nozaki	OMCOS18	2015年6月	国外
Hydroxycyclopentadienyliridium Catalysts: Unique Reactivity and Selectivity by Metal-Ligand Cooperation, 口頭	S. Kusumoto	ISHHC17	2015年7月	国外
ロジウム触媒による不斉ケイ素中心を持つケイ素架橋π共役化合物の不斉合成, 口頭	新谷亮、高木智博、伊藤智章、高野遼、倉田拓己、内藤昌信、野崎京子	第62回有機金属化学討論会	2015年9月	国内
逆ヒドロホルミル化反応の開発, ポスター	楠本周平、辰喜利海、野崎京子	第62回有機金属化学討論会	2015年9月	国内
Copolymerization of olefins and polar monomers by Pd/IzQO catalysts, 口頭	R. Nakano, K. Nozaki	PACIFICHEM2015	2015年12月	国外

10 学会誌・雑誌等における論文掲載

掲載した論文(発表題目)	発表者氏名	発表した場所(学会誌・雑誌等名)	発表した時期	国内・外の別
The Retro-Hydroformylation Reaction	S. Kusumoto, T. Tatsuki, K. Nozaki	Angew. Chem. Int. Ed.	2015年6月	国外
Copolymerization of Propylene and Polar Monomers Using Pd/IzQO Catalysts	R. Nakano, K. Nozaki	J. Am. Chem. Soc.	2015年8月	国外
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Silicon-Bridged Arylpyridinones	R. Shintani, R. Takano, K. Nozaki	Chem. Sci.	2015年11月	国外
Copolymerization of Ethylene and Polar Monomers Using Ni/IzQO Catalysts	W. Tao, R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki	Angew. Chem. Int. Ed.	2016年1月	国外