



【研究内容】

遷移金属触媒を用いた新形式有機合成反応の開発。
遷移金属触媒を用いた”One-batch Multiple-reaction”の確立。

【研究目的】

触媒系のデザイン・改良に重点を置き、複数の異種遷移金属の相乗的な効果(協働触媒作用)を利用した、真に新しい触媒反応の開発を行う。これらの協働効果を明らかにし、活性中間体等の分子構造を解明する。また、同一系中(One-batch)で複数の異なった反応(Multiple-reaction)を引き起こす新形式触媒反応を確立する。

【今後の展開】

複数の異種遷移金属を用いて、同一系中での酸化・還元反応を自在にコントロールし、水素の可逆的貯蔵法として確立する。また、鉄触媒を用いた新形式触媒反応の構築を目指す。

【主な研究テーマ/実績テーマと内容】

主な研究テーマ

「複数の異種遷移金属を用いた同一系中での酸化・還元反応機構の解明」

複数の遷移金属による協働触媒作用機構の解明と同一系中での酸化・還元反応の官能基選択性を明らかにする。

「酸化・還元・カップリング反応の併発による“One-batch Multiple-reaction”の構築」

一つの反応器(One-batch)で酸化反応・還元反応・カップリング反応を併発(Multiple-reaction)させるといった新分野の開拓を行う。また、有用化合物の合成手法として確立を目指す。

「鉄触媒を用いたカルボメタル化反応の開発」

ユビキタス金属である鉄を触媒として用いた選択的カルボメタル化反応による炭素-炭素結合形成反応を開発する。

「ヘテロニッケラサイクルを活性中間体とした新規有機合成反応の開発」

アザニッケラサイクルの安定性に起因した多成分連結反応の立体化学制御を達成する。

「還元剤として有機金属を用いない還元的カップリング反応」

還元剤としての有機金属種を必要としない極めて原子効率の高いカップリング反応を開発する。

実績テーマと内容

「ニッケラサイクルおよびオキサニッケラサイクルの反応経路制御」

ニッケルを触媒としたジケテンおよびアルキンによる不飽和カルボン酸および置換フェニル酢酸の選択的合成反応の開発に成功。本研究では、1) ニッケラシクロペンテンの電子構造チューニングにより、炭素-炭素結合切断を鍵とするオキサニッケラサイクルへの異性化反応制御の確立、2) オキサニッケラサイクルが起こす、カルボニッケレーション/トランスメタル化段階のコントロールを可能にした。【日本化学会第93春季年会 学生講演賞受賞】

発表論文: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, pp.10434-10438 (2014).

「オキサニッケラサイクルおよびアザニッケラサイクルを活性種とする多成分連結反応の立体化学制御」

ニッケル触媒を用いることで、ヘテロ環状化合物、アルキンおよび Me_2Zn の Me 基がそれぞれ一分子ずつ位置および立体(E/Z)選択的に付加した新たな三成分還元的カップリング反応の開発に成功。本研究では、高選択的な π -アリルヘテロニッケラサイクルの生成のみならず、 π -アリルヘテロニッケラサイクルの立体構造チューニングによって生成物の立体化学を完全に制御可能であることを明らかにした。【第57回有機金属化学討論会ポスター賞受賞】

発表論文: *Molecules*, 19, pp. 9288-9306 (2014); *Synthesis*, 46, pp. 2287-2292 (2014); *Synthesis*, 44, pp. 2333-2339 (2012); *Org. Lett.*, 13, pp. 2266-2269 (2011); **Highlighted in *Synfacts*, 7, pp.0767-0767 (2011)**; *Heterocycles*, 80, pp. 787-797 (2010).

「有機亜鉛、二酸化炭素および不飽和炭化水素を用いた三成分連結反応」

二酸化炭素、有機亜鉛試薬、共役ジエンおよび共役エンインとの三成分連結体であるアリルカルボン酸およびアレニルカルボン酸合成に成功。本手法は、遷移金属触媒が不要な点や、これまでの触媒反応とは反応挙動が劇的に異なる点などから C1 化学の新たな展開を示す知見である。【有機合成化学協会九州山口支部ポスター賞受賞】

発表論文: *Heterocycles*, 90, pp. 832-841 (2015); *New J. Chem.*, 38, pp. 330-337 (2014).

【企業との共同研究の実績】

なし