

大阪大学工学研究科物質化学専攻・材料合成化学領域



研究室紹介

平尾俊一*

Synthetic Material Chemistry, Department of Materials Chemistry,
Graduate School of Engineering, Osaka University

Key Words : 電子移動, レドックスシステム, ハイブリッド共役系, 触媒システム, 次元設計錯体
Electron Transfer, Redox System, Hybrid Conjugated System,
Catalytic System, Dimensionally Designed Complex

1. はじめに

電子移動プロセスの効率化と高度な制御は、高選択的有機合成反応および機能性電子材料の開発において必須である。電子移動をベクトル的またポテンシャル的に制御するためには、分子認識を含めた動的な機能を有するレドックスシステムを構築しなければならない。そのためには、従来の方法論だけでは不十分で、概念的にも新規なシステム設計が不可欠である。また、複雑系を考慮することも重要なポイントであると考えられる。このような観点から、現在研究室では以下に要約したように、電子移動型反応のための高選択的な有機合成手法、共役系の規制配列や錯形成に基づいた複合レドックスシステム、生体機能を融合させたレドックスシステムなどに焦点をあて、従来の研究領域の枠にとらわれない研究を展開している。

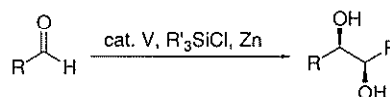
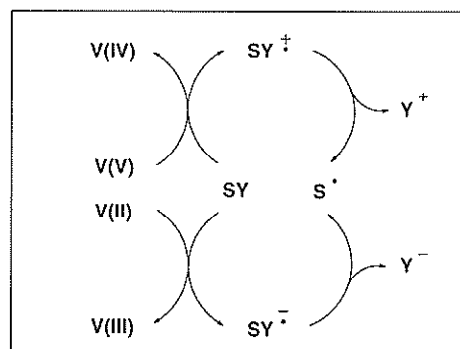
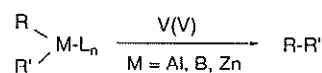
2001年6月現在、研究室構成員は櫻井英博講師、森内敏之学内講師、松田浩子事務補佐員、博士研究員2名、研究生1名、大学院博士後期課程学生3名、前期課程学生8名、学部学生5名である。これらメンバーのうち4名が外国人である。

2. 研究の概要

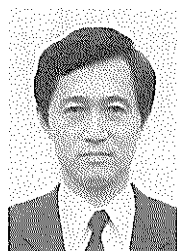
2-1. 有機合成のための一電子レドックスシステム

遷移金属錯体の特異的一電子レドックス機能を駆使することで有用な一電子移動反応系を開発し、高選択的な有機合成反応に応用している。

高酸化状態にあるオキソバナジウム化合物を一電子酸化能力を有するルイス酸として位置づけ、有機ラジカル中間体を介するカルボニル化合物の酸化的変換法を開発している。酸化的脱ケイ素化反応では、極性転換に基づく高選択的炭素-炭素結合形成法が可能であることを明らかにしている。アルミニウム、ホウ素、亜鉛などの有機典型金属化合物の酸化においては有機置換基どうしのリガンドカップリングが誘起され、一般に達成することが難しいとされてきた形式的な還元的脱離の反応パターンを実現してい



スキーム 1



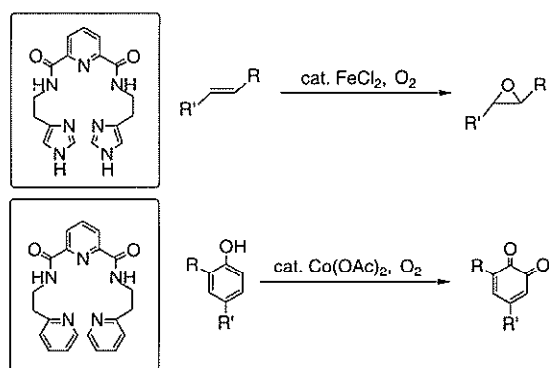
* Toshikazu HIRAO
1949年生
昭和53年京都大学大学院工学研究科
合成化学専攻博士課程修了
現在、大阪大学大学院・工学研究科・
物質化学専攻、教授、工学博士、
有機化学
TEL 06-6879-7413
FAX 06-6879-7415
E-Mail hirao@ap.chem.eng.
osaka-u.ac.jp

る。有機典型金属化合物の電子状態を変えることでこのような酸化反応が誘起されたと考えられる。

一方、低原子価バナジウムまたはチタン化合物による一電子還元が関与する反応では、従来構築されていなかった一電子還元触媒系を開発している。脱モノ臭素化や還元的カップリングなどの官能基変換、炭素-炭素結合形成反応において、効率的電子移動還元系を可能にするとともに高立体選択性を発現させている。

2-2. 複素環系多座配位錯体システム

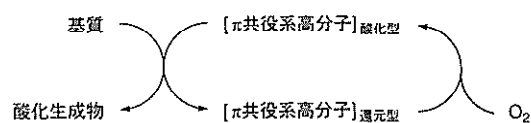
生体内酸化に関与するオキシゲナーゼの機構的考察および分子軌道計算に基づいた錯体触媒設計より、複素環系多座配位子で構成される複合系錯体触媒システムを開発している。軸配位を含めた機能的多座配位により、機構的にも新規な分子状酸素による触媒的酸素化反応を可能にしている。複素環の差異により反応パターンの制御が行える。



スキーム 2

2-3. レドックス活性共役系分子システム

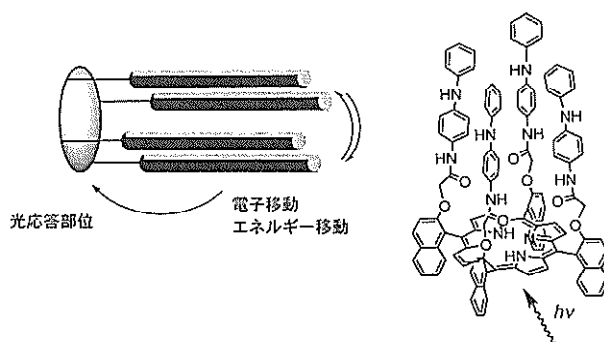
ポリアニリンのようなπ共役系高分子(合成金属)が、酸素雰囲気下、可逆的なレドックスサイクルを形成する特性に基づき、合成金属触媒として脱水素酸化反応に関与できることを明らかにしている。



スキーム 3

ポルフィリンやカリックスアレーンのような環状分子やルテニウム錯体を土台として、複数のπ共役鎖を規制導入配列させたレドックス活性共役系分子

システムを次元設計するとともに合成している。このシステムにおいて、両ユニット間や規制配列させられたπ共役系分子鎖間において電子移動が起こることを見出ししている。光または電気化学的に応答できるスイッチングレセプターとしても位置づけられる。

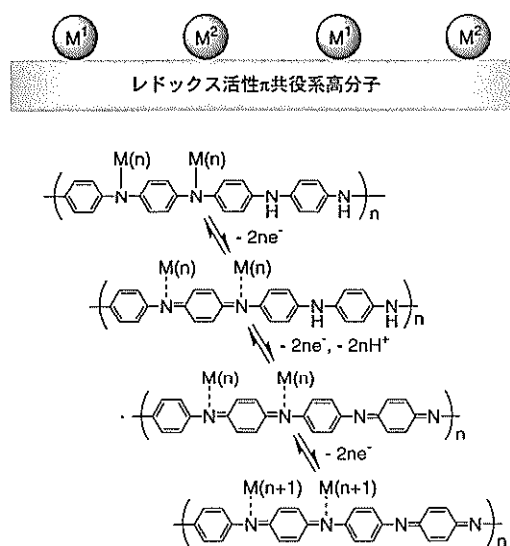


スキーム 4

2-4. レドックス活性共役系錯体システム

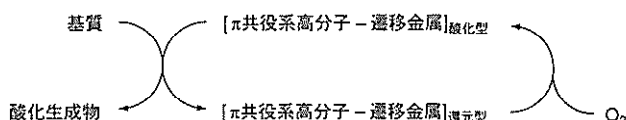
レドックス活性配位子と遷移金属錯体のレドックス機能を組み合わせた錯体設計により、多段階レドックスシステムを構築し、その機能に関する研究を展開している。

π共役系高分子(合成金属)に遷移金属を配位させることで、遷移金属がπ共役系を介して互いに電子的にコミュニケーションできると考えられるハイブリッド共役クラスター錯体を合成している。錯形成を設計することで、ネットワーク化も可能にしている。



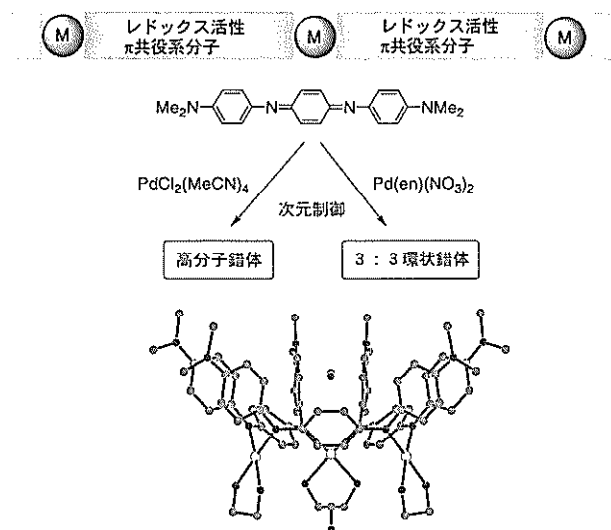
スキーム 5

この合成金属-遷移金属錯体は脱水素酸化反応において、単独では見られない高い触媒活性を示す。また、遷移金属触媒反応においては、 π 共役系高分子が有効なレドックス活性配位子として機能することを見い出している。触媒のナノサイズ設計とともに均一系、不均一系いずれにも対応でき、次世代の電子移動触媒システムになると考えられる。



スキーム 6

一方、アニリン三量体のような π 共役系分子との錯形成では錯体金属と π 共役系分子が交互に繋がった高分子錯体を得ている。配位形態を制御することで、構造規制された錯体システムも次元設計でき、下記のような環状共役錯体を合成している。

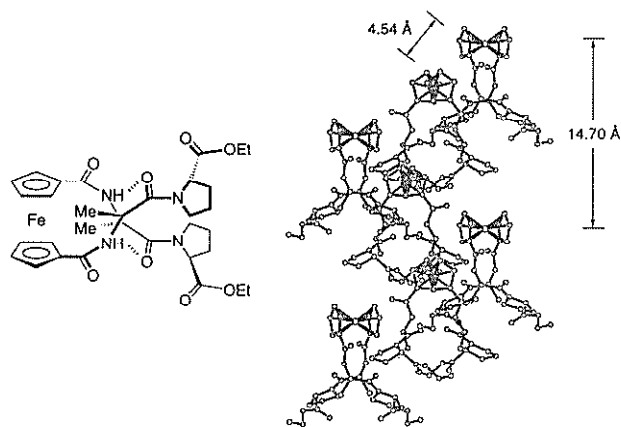


スキーム 7

2-5. ペプチドまたは DNA で構造規制されたレドックスシステムの構築

ジペプチド鎖間の相互作用を巧みに利用することにより分子構造を規制するとともに、フェロセンのような錯体レドックス活性部位を制御導入にすることに成功している。不斉組織化に基づいた選択的な分子認識場も提供できる。さらに、クリスタルエン

ジニアリングの立場からも研究を展開している。また、DNAのようならせんに対しレドックス部位を導入することで、対応するレドックスシステムを構築している。



スキーム 8

3. おわりに

以上のように、合目的なレドックスシステムを設計合成するとともに、有用な分子構築法や、従来にはない機能性材料のための基礎的システムを可能にしている。このようなレドックスシステムをさらに高機能化すれば、高度な動的機能を有する触媒や材料へ誘導されると考えられる。今後も概念的に新規なシステムの開発を目指しており、本年11月に国際シンポジウムを開催することも加って、研究室は活性化されている。

4. 文献

関連する主な総説, 著書: T. Hirao, *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, 178, 99(1996); T. Hirao, *Chem. Rev.*, 97, 2707(1997); T. Hirao, *Synlett*, 1999, 175; T. Hirao and Y. Ohshiro, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, 50, 997(1992); T. Hirao, M. Higuchi, and S. Yamaguchi, *Macromolecular Symposia*, 131, 59 (1998); 化学フロンティア“超分子の未来—美しさを越えた分子システムの構築をめざして”, 平尾俊一, 原田明編, 化学同人(2000); T. Hirao, *Coord. Chem. Rev.*, in press.