

大学院工学研究科応用化学専攻 分子創成化学講座分子設計化学領域



研究室紹介

茶 谷 直 人*

Key Words : C-H Bond Activation, Carbonylative Cycloaddition,
Skeletal Reorganization, Carbonylation, Vinylidene Complex

1. はじめに

私たちの研究室は、昨年までは分子化学専攻反応化学講座分子設計化学領域でしたが、組織再編により、本年度から応用化学専攻分子創成化学講座に所属しております。有機化学(学部)、有機合成化学(大学院)の教育を担当しており、触媒反応に関する研究を行っております。筆者は、平成15年4月1日より当研究室を担当しております。前任者は、村井眞二名誉教授で、筆者は助手、助教授として村井先生と一緒に研究、教育に携わってきました。現在は、福本能也講師と平成17年4月より武田薬品工業(株)を退職した鳶巣守助手が着任し、教授1、講師1、助手1、事務補佐員1、博士課程院生1、修士課程院生9、4年生4というメンバーで教育、研究に取り組んでいます。

2. 研究概要

研究分野は、有機合成化学であり、その中でも今までにない新しい形式の触媒反応の開発を中心に行っています。変換反応として新しいのは当然で、それだけではなく、触媒反応の鍵となる過程に従来型でない新しい素反応を含む触媒反応の開発に取り組んでいます。

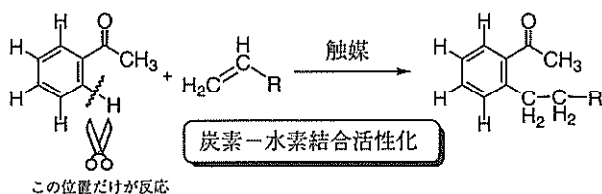
(1) 炭素-水素結合の活性化

有機合成化学は、新しい有用な化合物、あるいは機能を持った化合物を創成、供給することを求められています。小さな分子から大きな分子を構築するには、一般的にはカルボニル基、ハロゲンなどのいわゆる官能基を手がかりにしています。そして、それらに官能基に対して、付加反応や置換反応などを利用して、炭素-炭素結合を形成し、大きな分子を構築していきます。つまり、反応性の高い結合を利用するのが、従来の有機合成化学の手法でした。有機化合物にもっとも多く含まれている結合が炭素-水素結合です。しかし、炭素-水素結合は不活性化結合と言われており、炭素-水素結合を使った有機合成反応の効率的な反応例は、ほとんど知られておりませんでした。つまり、炭素-水素結合は官能基としての働きを持っていないと信じられてきました。私たちは、ルテニウムを触媒とする芳香族ケトンのオルト位の炭素-水素結合がオレフィンに付加することを見出しました。この反応は、炭素-水素結合の活性化を効率的に達成した触媒反応として初めての例であり、炭素-水素結合があたかも官能基のように反応しております。ケトンの酸素原子が触媒に配位することが重要で、この配位を利用する手法は、いまや有機化学の一般的な手法になっており、有機合成化学の方法論を一変させた反応と自負しております。さらに、炭素-水素結合のビニル化、フェニル化、カルボニル化などの炭素-炭素結合生成反応だけでなく、シリル化、アミノ化など広く展開しています。これらの研究は、村井先生がこの講座をご担当になっておられる時から、筆者、垣内史敏助手(現、慶應義塾大学理工学部教授)とともに進めてきました。この手法を利用することで、炭素-水素結合だけでなく、炭素-炭素結合、炭素-酸素結合、



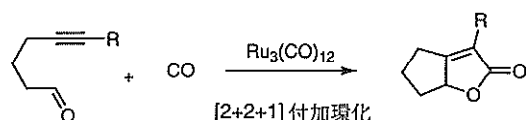
* Naoto CHATANI
1956年4月生
1984年大阪大学大学院工学研究科
石油化学専攻博士後期課程修了
現在、大阪大学・大学院工学研究科・
応用化学専攻、教授、工博、有機合
成化学
TEL 06-6879-7397
FAX 06-6879-7396
E-Mail chatani@chem.eng.
osaka-u.ac.jp

炭素-フッ素結合の活性化にも成功しています。



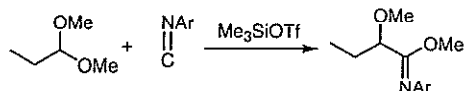
(2) カルボニル化付加環化

付加環化反応とは、鎖状の化合物から一段階で環状化合物を構築する反応です。反応に関与する元素の数により、[4+2]付加環化とか[2+2+2]付加環化などと呼ばれています。われわれは、この付加環化反応に一酸化炭素を加えた型の反応の開発を行っており、この形式の反応はカルボニル化付加環化反応と呼ばれています。鎖状の化合物から一段階で環状カルボニル化合物を構築できることから、合成化学的にも重要な反応です。下式の反応は、[2+2+1]カルボニル化付加環化の例です。アセチレンの2元素、アルデヒドの2元素、そして一酸化炭素の1元素から5員環が生成しています。



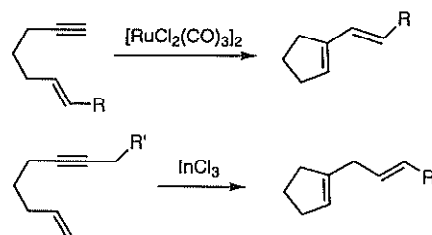
(3) イソシアニドを用いる触媒反応

イソシアニドは、一酸化炭素と等電子構造をした化合物です。したがって、一酸化炭素と似た反応性を持つことが期待されます。ただ、大きな違いは、一酸化炭素がガスなのに対して、イソシアニドは液体あるいは固体である点であることと、イソシアニドには毒性がないことです。これは、一酸化炭素と比べると実験室で扱いやすいことになります。さらに、大きな特徴は、窒素上の置換基を変えることで、イソシアニドの反応性を立体的あるいは電子的に調整することが可能な点です。下式の形式の反応は、一酸化炭素では起こりませんが、イソシアニドを使うことで、今まで例のないアセタールのカルボニル化反応が達成されました。



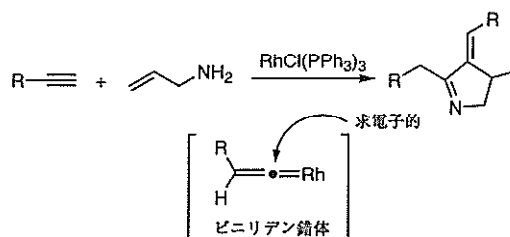
(4) エンイン骨格再配列反応

エンインとは、分子内にオレフィンとアセチレンの両方を持つ化合物です。分子内に2つの官能基を持つことから、新しい反応性を示すことが期待できます。実際、エンイン類は様々な形式の環化反応が進行することが知られています。私たちは、エンイン類を塩化ルテニウムと加熱すると、新しい形式の環化異性化反応が進行することを見出しました。この反応を骨格再配列反応と呼んでいます(下式)。触媒としては、塩化白金、塩化イリジウム、塩化ロジウム、塩化ガリウム、塩化インジウムなど様々なハロゲン化金属が触媒活性を示すことを見出しました。また、エンイン類の構造の違いによって、適用できる触媒が異なることもわかりました。さらに、反応機構の検討から、新しい環化反応の開発にも成功しております。



(5) ビニリデン錯体を経由する触媒反応

末端アセチレンと遷移金属錯体が反応すると様々な錯体が生成することは知られています。その中に一つにビニリデン錯体があります。ビニリデン錯体の α 炭素は、求電子的であるために、この炭素への求核攻撃を鍵とする触媒反応の開発はよく行われています。しかし、窒素求核剤を用いた例はほとんどありませんでした。私たちは、窒素求核剤を用いた新しい触媒反応の開発に成功しております。下式の反応では、アセチレン1分子にアリルアミンが2分子関与しています。



3. おわりに

私たちは、一貫して“新しさ”にこだわって研究を進めてきました。既に知られている反応の改良ではなく、反応をゼロから発見するんだという強い意

志で研究を進めてきました。したがって、ノーデーターの苦しい時期が続きます。学生も教員もくじけそうなこともあります。信念と努力と運で学生は何とかしてくれるものです。これからも、“新しさ”にこだわって研究していきたいと思ひます。

この記事をお読みにになり、著者の研究室の訪問見学をご希望の方は、当協会事務局へご連絡ください。事務局で著者と日程を調整して、おしらせいたします。

申し込み期限：本誌発行から2か月後の月末日

申し込み先：生産技術振興協会 tel 06-6395-4895 E-mail seisan@maple.ocn.ne.jp

必要事項：お名前、ご所属、希望日時(選択の幅をもたせてください)、複数人の場合はそれぞれのお名前、ご所属、代表者の連絡先

著者の都合でご希望に沿えない場合もありますので、予めご了承ください。