

基礎工学研究科 物質創成専攻機能物質化学領域 合成有機化学研究グループ

教授：直田 健、准教授：今田 泰嗣、助教：小宮 成義、高谷 光

URL: <http://cobalt.chem.es.osaka-u.ac.jp/orgsyn/index-e.html/>

E-mail: naota@chem.es.osaka-u.ac.jp

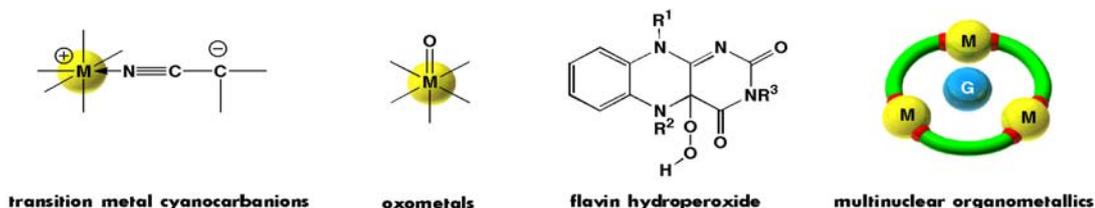


我々は、高度な触媒能や、分子認識能、合目的動的挙動を発現する高い有用性、機能性を備えた有機および有機金属分子素子を環境にやさしい方法でつくる科学と技術に関する一般社会への情報発信を志向して、以下の3つの観点から合成有機化学を基盤とした基礎的応用的研究を行っている。

有用反応開拓を指向した反応性中間体の構築と動的挙動の解明

物質の高度利用に根ざした人類社会の持続的発展には、効率と選択性を犠牲にせず、環境負荷のない物質変換プロセスを構築する基礎技術の開拓が必須である。1) 化学反応性、選択性、触媒活性の向上、2) 化学量論反応の触媒化や酸化剤酸化の酸素酸化への置き換え等の環境負荷の軽減、3) 新反応の開拓等を目指して、鍵となる反応を司る中間体、反応性化学種の動的挙動の解明と再構築を徹底的に解明すべく基礎研究を行っている。

具体的には、触媒的炭素-炭素結合形成における化学種の遷移金属カルバニオンやルイス酸、選択的酸化や分子状酸素による酸化のためのオキシ、ペルオキシ金属酸化活性種、フラビン（等の含窒素有機酸化活性種等を特に基質と活性種の空間認識に留意して新規に設計構築し、活性種生成過程、基質の鍵反応過程、触媒再生過程等の素反応レベルでの反応と構造との相関を解明することで、新触媒反応設計のための本質的解決はもとより、広く有機化学、機能物質化学の指導原理となる基本的指標の確立を目指している。



先導的有機反応開拓のために主に取り扱う反応性中間体等

環境調和型触媒反応の開拓

反応中間体の動的挙動解明の研究と以下に述べる考え方に基づき環境調和型触媒反応の開拓研究を行っている。生体での酵素の代謝過程の原理を抽出し、これをシミュレートして生体機能を手本とする有機合成反応を開発すべく、特に、酵素によるアミノ酸の代謝過程で複雑な生理活性物質が選択的に組み立

てられる点や、肝臓での異物の代謝における高い反応性と選択性に注目して、これらの酵素の機能をシミュレートしたクリーンな触媒的物質変換プロセスの開発研究を行っている。我々が開発した高選択的有機合成反応を使うと、これまでの方法では合成が難しかった有機化合物を、地球環境に負担をかけない方法（重金属塩を副生しない、酸素を酸化剤に使う、中性条件で進行するなど）で効率良く合成することができる。実際に医薬品の合成中間体や生理活性化合物などの有用化合物の合成や製造技術供与を行い、その実用性を社会に示している。最近フラビン触媒と当量のヒドラジン存在下にオレフィンに酸素分子で効率よく還元する新手法が見いだされた。これは触媒に有機化合物、酸化剤に酸素分子や空気をを用い、水と窒素以外に副生物を出さず行う究極の環境調和型還元反応である。

多核有機金属錯体の新機能抽出とそれに基づく機能性分子素子の設計

分子の動態変化、多点相互作用に基づく結合と解離等の多様な機動性を活かし、従来の機能材料の枠組みにはない機能性分子素子構築研究を行っている。金属の自己組織化の化学制御により水車型2核錯体やかご型3核錯体等の柔閉構造を有する新規多核有機金属分子を合成し、それらの回転挙動、分子認識能や多点相互作用に基づく触媒作用・組織化等の動的挙動と機能制御に関する基礎研究を行うことにより、計時能、温度履歴記録能、分子変換触媒能、水素結合に依存しない刺激応答性ゲル化能等の新機能を発現する分子素子の開拓を目指している。最近超音波の短い照射によって集合活性のない有機金属分子が集合し、安定流動体が瞬時にゲル化する新現象が見いだされた。現在この「音で集まる分子」研究は「音で光る分子」に展開するべく鋭意検討が加えられている。

代表的論文

- (1) Switchable C- and N-Bound Isomers of Transition Metal Cyanocarbanions: Synthesis and Interconversions of Cyclopentadienyl Ruthenium Complexes of Phenylsulfonfylacetone nitrile Anions, Takeshi Naota, Akio Tanna, Shigeaki Kamuro, Masayuki Hieda, Kazuki Ogata, Shun-Ichi Murahashi, and Hikaru Takaya, *Chem. Eur. J.* in press.
- (2) An Aerobic, Organocatalytic, and Chemoselective Method for Baeyer-Villiger Oxidation, Yasushi Imada, Hiroki Iida, Shun-Ichi Murahashi, and Takeshi Naota, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44** (11), 1704-1707 (2005).
- (3) Flavin-Catalyzed Generation of Diimide: An Environmentally Friendly Method for the Aerobic Hydrogenation of Olefins, Yasushi Imada, Hiroki Iida, and Takeshi Naota, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (42), 14544-14545 (2005).
- (4) Flavins as Organocatalysts for Environmentally Benign Molecular Transformations, Yasushi Imada and Takeshi Naota, *Chem. Rec.* in press.
- (5) Molecules That Assemble by Sound: An Application to the Instant Gelation of Stable Organic Fluids, Takeshi Naota and Hiroshi Koori, *J. Am. Chem. Soc.* **127**(26), 9324-9325 (2005).
- (6) Ultrasound-Induced Gelation of Organic Fluids with Metallated Peptides, Katsuhiro Isozaki, Hikaru Takaya, and Takeshi Naota, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (16) 2855-2857 (2007).