

工学研究科応用化学専攻 触媒合成化学領域

教授 : 神戸 宣明 (kambe@chem.osaka-u.ac.jp)
准教授 : 国安 均 (kuni@chem.osaka-u.ac.jp)
講師 : 寺尾 潤 (terao@chem.osaka-u.ac.jp)
HP : <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~catsyn/>

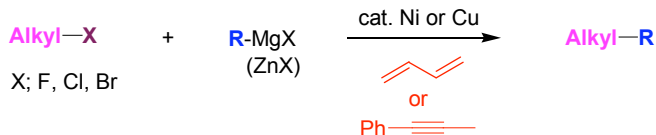


研究分野

有機合成化学は、人類の生活を豊かにするのに不可欠な多様な物質、材料、医薬品などを供給することにより、社会に大きく貢献してきた。また、化学のさらなる進歩は、今後益々深刻化することが危惧される地球温暖化、エネルギーおよび資源枯渇問題などを解決するための手段を提供する術として大きな期待が寄せられている。当研究室では、その様な社会的ニーズに応えるため、新しい触媒反応の開発と制御等を通じ、様々な原料から有用な化合物に効率良くかつ選択的に変換する新しい手段を提供する有機合成反応を開発すること、また新規な機能を有する有機材料を合成すること、化学物質の新たな性能を見出し、それから新反応を開発することなどを目的として研究を行っている。以下に最近の幾つかの成果を述べる。

クロスカップリング反応

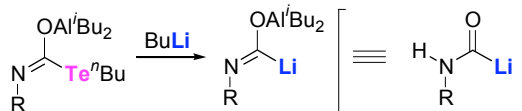
炭素-炭素結合は、地球上に存在する有機化合物の中で、偏在する化学結合である。換言すると、そのような結合を超効率的にかつ自在に構築することは、化学に課せられた最も重要な使命の1つである。我々は、非貴金属であるニッケルや銅を触媒、1,3-ブタジエンやアルキン類を配位子とした、従来法とは全く異なる新しいコンセプトに基づいた、安価でかつ実用的な炭素-炭素骨格形成反応が進行することを見出した。この反応は、有機化合物の基本骨格であるメチレン鎖の構築手法として、今後多様な分野で応用利用されるものと期待される。



JACS, **2005**, 127, 3656; **2003**, 125, 5646; **2002**, 124, 4222.
AGIE, **2007**, 46, 2086; **2004**, 43, 6180.

ヘテロ元素の反応特性を活用する合成反応

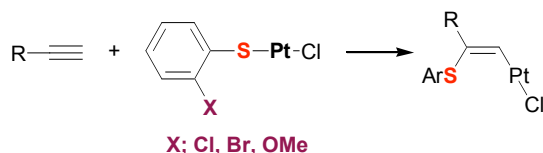
我々は、ヘテロ元素の特異な反応特性を活用した合成反応を数多く開発している。最近、有機テルル化合物が有機リチウム試薬に対して高い反応性を示すことを利用し、窒素原子上に水素または芳香族置換基を有するカルバモイルリチウム等価体が簡便に発生し、効率よく捕捉可能であることを見出した。この反応は、カルボニル炭素を求核的に有機分子に導入する事を可能にすることから、カルボニル化合物の新しい合成法として有用である。



JACS, **2006**, 128, 12651.

遷移金属錯体の反応制御と応用

数多くの遷移金属触媒反応の素反応として含まれていると考えられる、硫黄-白金結合のアルキン類への付加反応が進行することを錯体反応ではじめて確認した。置換基効果に関して詳細に検討することにより、“ σ -ハロゲン効果”が発現することを見出し、触媒反応にも適用可能であることが明らかとなった。

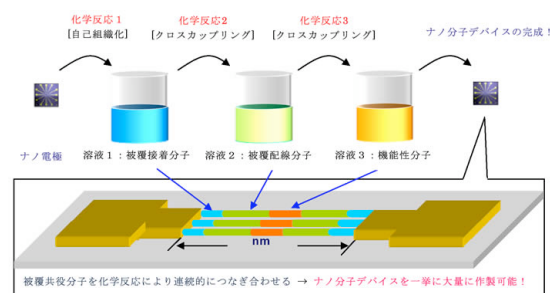


AGID, **2007**, 46, 5929.

高機能有機材料の開発

我々は、化学的手法による有機単分子デバイスの作製を目的とした研究を推進している。例えば、適当な位置に官能基を有する被覆共役分子素子を合成し、ナノ電極のギャップ間で連続的に化学反応を行わせることにより、電極間を化学的手法により単分子で結線する手法を確立し、ナノ分子デバイスの新しい作製法の開発に成功した。従来型の物理的な結線手法に比べ、化学反応を利用する本手法を用いると、一挙に数多くの共役分子による結線が可能である。また、ナノ電極間で共役分子ユニットを順に組み上げるビルドアップ方式であるため、配線分子内に様々な機能を有する官能基を導入することが可能である。

本手法は、ナノ分子デバイスの作製法としての広い利用が期待される。



JACS, 2006, 46, 12650.

References (selected papers published recently)

- (1) Ni-Catalyzed Alkylative Dimerization of Vinyl Grignard Reagents Using Alkyl Fluorides. Terao, J.; Watabe, H.; Kambe, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3656-3657.
- (2) Palladium-Catalyzed Intramolecular Selenocarbamoylation of Alkynes with Carbamoselenoates: Formation of α -Alkylidene- β -lactam Framework. Toyofuku, M.; Fujiwara, S.-i.; Shin-ike, T.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9706-9707.
- (3) " β -cis-SAr effect" on Decarbonylation from α,β -Unsaturated Acyl and Aryl Complexes. Kato, T.; Kuniyasu, H.; Kajiura, T.; Minami, Y.; Ohtaka, A.; Kinomoto, M.; Terao, J.; Kurosawa, H.; Kambe, N. *Chem. Commun.* **2006**, 868-870.
- (4) Reactions of α, β -Unsaturated Thioesters with Platinum(0): Implication of a Dual Mechanism Leading to the Formation of Acyl Platinum. Minami, Y.; Kato, T.; Kuniyasu, H.; Terao, J.; Kambe, N. *Organometallics* **2006**, 25, 2949-2959.
- (5) Transition Metal-Catalyzed C-C Bond Formation Reactions Using Alkyl Halides. Terao, J.; Kambe, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 663-672.
- (6) Generation of Carbamoyl- and Thiocarbamoyllithium Synthons Having a Hydrogen(s) or an Aryl Group on the Nitrogen and Their Trapping with Carbonyl Electrophiles. Kambe, N.; Inoue, T.; Takeda, T.; Fujiwara, S.-I.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12650-12651.
- (7) Self-Organized Interconnect Method for Molecular Devices. Taniguchi, M.; Nojima, Y.; Yokota, K.; Terao, J.; Sato, K.; Kambe, N.; Kawai, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15062-15063.
- (8) N-Carbonylation of Lithium Azaenolates of Amides, Formamides, Ureas, and Carbamates with Carbon Monoxide Mediated by Selenium. Fujiwara, S.-I.; Okada, K.; Shikano, Y.; Shimizu, Y.; Terao, J.; Kambe, N.; Sonoda, N. *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 273-276.
- (9) Transition Metal Catalyzed Carbon-Silicon Bond Forming Reactions Using Chlorosilanes Promoted by Grignard Reagents. Terao, J.; Kambe, N. *Chem. Rec.* **2007**, 7, 57-67.
- (10) Conversion of a $(sp^3)C-F$ Bond of Alkyl Fluorides to $(sp^3)C-X$ ($X = Cl, C, H, O, S, Se, Te, N$) Bonds Using Organoaluminum Reagents. Terao, J.; Begum, S. A.; Shinohara, Y.; Tomita, M.; Naitoh, Y.; Kambe, N. *Chem. Commun.* **2007**, 855-857.
- (11) Cu-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Grignard Reagents with primary-Alkyl Chlorides: Remarkable Effect of 1-Phenylpropyne. Terao, J.; Todo, H.; Begum, S. A.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2086-2089.
- (12) Definitive Evidence for the Insertion of Terminal Alkynes into Aryl-S-Pt Bonds: " o -Halogen Effect" in Stoichiometric and Catalytic Reactions. Kuniyasu, H.; Yamashita, F.; Terao, J.; Kambe, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5929-5933.