

様 式 C - 7 - 1

平成 2 6 年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機 関 番 号

1

4

6

0

3

2. 研究機関名

奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名

新学術領域研究（研究領域提案型）

4. 研究 期 間

平成 2 5 年度 ~ 平成 2 6 年度

5. 課 題 番 号

2

5

1

0

5

7

3

7

6. 研究課題名

ホルミル化合物の C - H 結合活性化を基軸とした新分子変換

7. 研究代表者

研究 者 番 号								研究 代 表 者 名		所 属 部 局 名				職 名	
1	0	3	2	4	9	7	2	モリモト ツモル		物質創成科学研究科				准教授	
								森本 積							

8. 研究分担者

研 究 者 番 号								研 究 分 担 者 名		所属研究機関名・部局名				職 名	

9. 研究実績の概要

本研究では、ホルムアルデヒド、ギ酸、単糖類など入手容易な炭素資源が共通して有するホルミル炭素 - 水素結合に着目し、その結合の遷移金属錯体による新規活性化法の創出、および、それを基軸とした新しい分子変換反応の開発を目的とした。

1. ホルムアルデヒドを用いたビニルアレン類の不斉ヒドロホルミル化反応を開発した。スチレンを、ロジウム触媒およびキラルなリン配位子存在下でホルムアルデヒドと反応させると、分岐アルデヒド選択的にヒドロホルミル化が進行し、高いエナンチオ選択性をもって 2 - フェニルプロパナルを与えた。電子的要因の異なる種々のビニルアレン類の不斉ヒドロホルミル化も可能であり、対応する分岐アルデヒドを高収率・高エナンチオ選択的に合成できた。炭素同位体標識ホルムアルデヒドを用いた検討の結果より、本化学変換が研究戦略通り、ホルムアルデヒドのホルミル炭素 - 水素結合の活性化過程を含むことを明らかとした。

2. ホルムアルデヒドとアルキンおよびアレン部位を併せ持つアレン - イン類とのロジウム触媒反応を水中で実施することにより、形式的環化ヒドロホルミル化が進行することを新たに見出した。さらに、エンイン類を基質とし、カチオン性ロジウム錯体を触媒に用い、ホルムアルデヒドと反応させると、従来型のエンイン類の環化カルボニル化ではなく上述の環化ヒドロホルミル化が優先的に進行した。これら 2 つの触媒反応は、ホルムアルデヒドの全く新しい化学変換を経る利用法となり、高度に官能基化されたアルデヒド誘導体の新しい合成法となり得る。

10. キーワード

(1) 結合活性化

(2) 触媒反応

(3) カルボニル化

(4) ヒドロホルミル化

(5) ホルムアルデヒド

(6)

(7)

(8)

11. 現在までの達成度

(区分)

(理由)

26年度が最終年度であるため、記入しない。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

26年度が最終年度であるため、記入しない。

13.研究発表(平成26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(2)件 うち査読付論文 計(2)件

著 者 名		論 文 標 題			
Takuma Furusawa, Tsumoru Morimoto, Keiichi Ikeda, Hiroki Tanimoto, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi, Nakcheol Jeong		Asymmetric Pauson–Khand-type Reactions of 1,6-Enynes Using Formaldehyde as a Carbonyl Source by Cooperative Dual Rhodium Catalysis			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Tetrahedron		有	71	2 0 1 5	875-881
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1016/j.tet.2014.12.038					

著 者 名		論 文 標 題			
Tsumoru Morimoto, Tetsuji Fujii, Kota Miyoshi, Gouki Makado, Hiroki Tanimoto, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi		Accessible Protocol for Asymmetric Hydroformylation of Vinylarenes Using Formaldehyde			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Organic & Biomolecular Chemistry		有	13	2 0 1 5	4632-4636
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C5OB00378D					

(学会発表) 計(12)件 うち招待講演 計(3)件

発 表 者 名		発 表 標 題	
森本 積		脱カルボニル化を基軸としたアルデヒド代替カルボニル化法	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
平成26年度触媒学会ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー(招待講演)		2014年05月17日	首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス(東京都千代田区)

発 表 者 名	発 表 標 題	
Tsumoru Morimoto, Takuma Furusawa, Kiyomi Kakiuchi, Nakcheol Jeong	Asymmetric Pauson-Khand-Type Reactions of Enynes Using Formaldehyde as a Carbonyl Source by Cooperative Dual Rhodium Catalysis	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
New Aspects of Reactive Organometallic Complexes of Transition Metals	2014年07月19日	大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
Tsumoru Morimoto, Takuma Furusawa, Kiyomi Kakiuchi, Nakcheol Jeong	Enantioselective Pauson-Khand-Type Reactions of Enynes Using Formaldehyde as a Carbonyl Source under Milder Conditions by Dual Rhodium Catalysts	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC41)	2014年07月21日～2014年07月24日	Suntec Singapore Convention & Exhibition Center, Singapore

発 表 者 名	発 表 標 題	
森本 積、古澤拓馬、垣内喜代三、Nakcheol Jeong	ロジウム複合触媒の協働作用による温和な条件でのエンイン類の不斉環化カルボニル化反応	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第58回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会	2014年09月20日～2014年09月22日	和歌山大学(和歌山県和歌山市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
Tsumoru Morimoto, Takuma Furusawa, Kiyomi Kakiuchi, Nakcheol Jeong	Asymmetric Pauson-Khand-Type Reactions of 1,6-Enynes Using Formaldehyde as a Carbonyl Source by Cooperative Dual Rhodium Catalysis	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第61回有機金属化学討論会	2014年09月23日～2014年09月25日	九州大学病院キャンパス(福岡県福岡市)

発表者名	発表標題	
森本 積、真門剛毅、三好浩太、杉本泰子、垣内喜代三	ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを合成ガス代替として用いた選択的ヒドロホルミル化反応	
学会等名	発表年月日	発表場所
第115回触媒討論会	2014年09月25日～2014年09月27日	広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

発表者名	発表標題	
森本 積、鍋谷翔平、岡 永都、垣内喜代三	ロジウム触媒によるホルムアルデヒドを用いたアレン-イン類の環化ヒドロホルミル化反応	
学会等名	発表年月日	発表場所
第4回CSJ化学フェスタ	2014年10月14日～2014年10月16日	タワーホール船堀(東京都江戸川区)

発表者名	発表標題	
Tsumoru Morimoto, Takuma Furusawa, Ai Tomiie, Kiyomi Kakiuchi	Dual Rh(I)&Pd(0)-Catalyzed Cyclocarbonylation Reaction of C-Nucleophile-Tethered Bromoarenes with Aldehydes	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat-2014)	2014年10月26日～2014年10月29日	東大寺総合文化センター(奈良県奈良市)

発表者名	発表標題	
Tsumoru Morimoto, Shohei Nabeya, Nagato Oka, Kiyomi Kakiuchi	Rhodium(I)-Catalyzed Cyclohydroformylation Reactions of Allenynes with Formaldehyde	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 9th International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-9)	2014年11月14日～2014年11月15日	淡路夢舞台国際会議場(兵庫県淡路市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
森本 積	遷移金属触媒を用いた入手容易な炭素資源の合成化学的新規利用法	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
九州大学エネルギー基盤技術国際教育研究センター講演会(招待講演)	2014年12月18日	九州大学先端物質化学研究所(福岡県春日市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
森本 積	脱カルボニル化を駆使したアルデヒド代替簡便カルボニル化法	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
近畿化学協会ヘテロ原子部会第3回懇話会(招待講演)	2015年02月12日	大阪科学技術センター(大阪府大阪市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
森本 積、藤井徹治、三好浩太、垣内 喜代三	Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydroformylation of Styrenes with Formaldehyde	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第95春季年会	2015年03月26日～2015年03月29日	日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)

〔図書〕計(0)件

著 者 名	出 版 社		
書 名	発行年	総ページ数	

14.研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.備考

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科反応制御科学研究室ホームページ
<http://mswebs.naist.jp/LABs/kakiuchi/index-j.html>