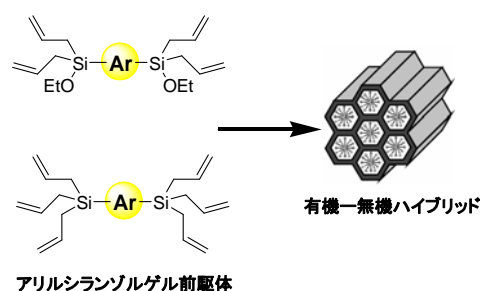


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-1. C-C 結合生成
小項目	3-1-4. クロスカップリング反応

概要（200字以内）

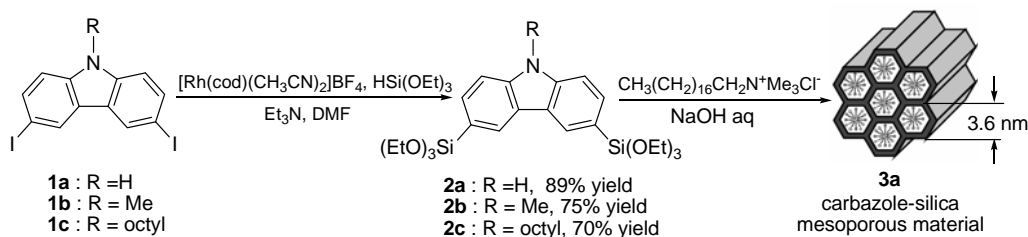
ゾルゲル前駆体の重合により得られる有機—無機ハイブリッドは、今後大きな展開が期待される。しかし、前駆体合成の困難さから、進んでいない。我々は、従来のアルコキシシランに代わるアリルシランゾルゲル前駆体を合成し、多種多様な有機—無機ハイブリッド材料の開発を行っている。「どんな有機化合物もゾルゲル前駆体にする」を目標に、種々のアリルシランビルディングブロックを合成し、それらを用いる機能性ゾルゲル前駆体合成に取り組んでいる。



現状と最前線

現在まで、シランカップリング剤およびゾルゲル前駆体とは、アルコキシシラン誘導体であるというのは、半ば常識化している。しかし、これまでのアルコキシシラン誘導体の合成法はアルキルリチウムによってリチオ化した後、テトラアルコキシシランまたは、クロロトリアルコキシシランで処理するというものであった。これらの合成法は、有機化合物中の官能基の耐性および低温で行う反応条件での基質の貧溶解性に起因する低収率のため大きく制限されていた。我々は、これまで従来の反応条件では合成不可能であったホール輸送性を有する架橋型カ

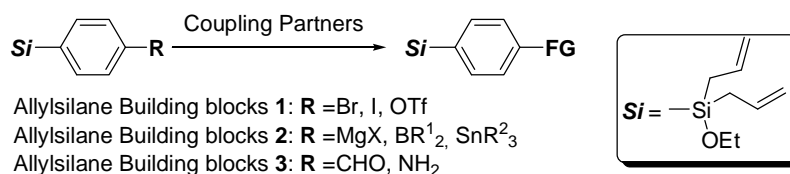
Scheme 1.



ルバゾールゾルゲル前駆体の合成を達成し、それらのゾルゲル重合反応による細孔径 3.6 nm のメソポーラスシリカゲルの新規合成を達成した¹。これらの手法を用いて、光学特性に優れた 20 種類以上の有機—無機ハイブリッド前駆体を合成している。

これらの合成法は極めて有用であるが、医薬品合成のようにねらった有機化合物全てをゾル

ゲル前駆体に変換することはできない。その最も大きな課題は、アルコキシシリルゾルゲル前駆体は、一般的加水分解条件下では不安定であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いる有機化合物の一般的精製法が利用できないことにある。我々は、最近アリルシラン誘導体がアルコキシシラン誘導体と同様に、酸性または、塩基性条件下でシロキサン結合を形成しゲル化することを見出した²。アリルシラン誘導体は、一般的加水分解条件下でも安定であるため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製が可能である³。このことにより、多岐にわたるゾルゲル前駆体合成が実現できる期待が深まってきた。これらの展開の中で、アリルシリル基を有した種々のビルディングブロックを開発した。Figure 1に示したように、アリルシランビルディングブロックを3つのタイプに分類した。すなわち、タイプ1は、アリルシリル基とハロゲンをもつビルディングブロックであり、遷移金属触媒を用いるアリアル金属とのクロスカップリング反応に有用である。また、タイプ2は、タイプ1とは逆に金属種を含むもので、アリアルハライドをカップリングパートナーとして利用できるため、より広範囲の利用



が期待できる。一方、タイプ3は、ホルミル基やアミノ基を有するもので、ホルミル基からはウィティッヒ反応によりビニル基に変換でき、アミノ基を有するビルディングブロックからは、アリアルハライドとのアミノ化反応により機能が期待されるアリアルアミンゾルゲル前駆体の簡易合成が達成できる。さらに、キラル分子BINAPのゾルゲル前駆体化にも成功している。

- 1) Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, T. Shimada, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6957-6960.
- 2) M. P. Kapoor, S. Inagaki, S. Ikeda, K. Kakiuchi, M. Suda, T. Shimada, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8174-8178.
- 3) T. Shimada, K. Aoki, Y. Shinoda, T. Nakamura, N. Tokunaga, S. Inagaki, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4688-4689.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 高効率有機エレクトロルミネッセンス材料の開発
 2. アリアルクロライドとアリルシランビルディングブロックとの効率的カップリング反応
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 有機—無機ハイブリッド材料を用いる光エネルギー変換システムの構築
 2. 有機—無機ハイブリッドを反応場とする高効率合成反応の開発

キーワード

アリルシランゾルゲル前駆体・クロスカップリング反応・ビルディングブロック・光エネルギー・触媒反応

(執筆: 嶋田 豊司)