

革新的有機ヘテロ原子機能性材料の創製

研究代表者

韓 立彪 産業技術総合研究所

共同研究者

内丸祐子 産業技術総合研究所

山下浩 産業技術総合研究所



1. 研究の背景と達成目標

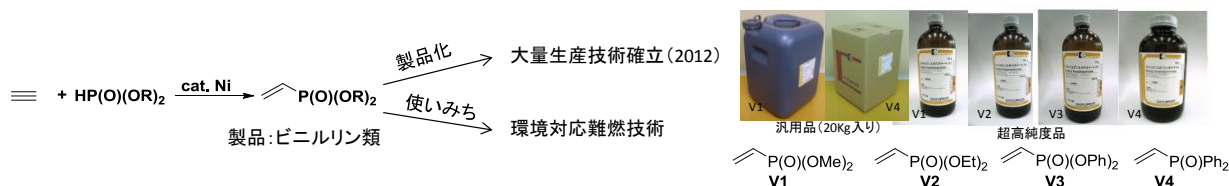
ヘテロ原子化合物は医薬、機能性材料などに広く利用されているが、効率的な合成法は少ない。本研究では、機能性ヘテロ原子化合物(特に機能性リン化合物)の高効率「実用的」製造法を開発すると共に、ヘテロ原子の特性を生かした有機ヘテロ原子材料の創製を目指す。具体的には、安価な非貴金属触媒を開発し、これを用いたビニルリン類の高効率製造プロセスを開発する。また、リン上にキラリティーを有するキラルリン化合物の一般的な合成法を確立し、多種多様なキラルリン類を簡単に、経済的に製造するプロセスを開発する。また、キラルリン類の新用途の開発も行う。さらにホウ素、ケイ素、リンを含むヘテロ原子材料の新製造法を開発し、その特性を明らかにする。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

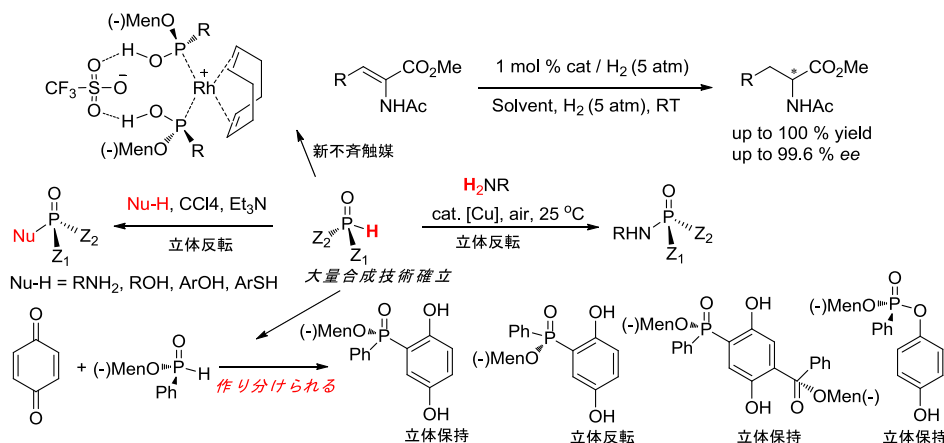
- ビニルリン類を生産する触媒プロセスの最適化に成功し、製品化。製品は、環境対応型機能性難燃剤などの用途がある。
- キラルリン類の一般的な製造法を開発。キラルリン類は、不斉反応触媒などに用いられるが、これまで、その合成には煩雑なプロセスが必要だった。開発した手法を用いれば、各種キラルリン類を簡単に発生させることができる。実用的キラルテクノロジーの実現に貢献し得る成果である。
- 新機能性ヘテロ原子材料を開発。新規ホウ素系高分子、ポリカルボシランを合成し、その物理化学的特性を明らかにした。また新リン系リチウムイオン二次電池電解質添加剤を開発した。
- (学術的には) 触媒中間体を単離・同定及びこれに基づく反応機構の解明と新触媒反応を開発。触媒/ブレンステッド酸からアルケニルパラジウム中間体を単離同定し、詳しい反応機構を解明した。また、これに基づくアルキン類の選択還元や二量化反応などの新触媒反応を開発した。

3. 研究成果

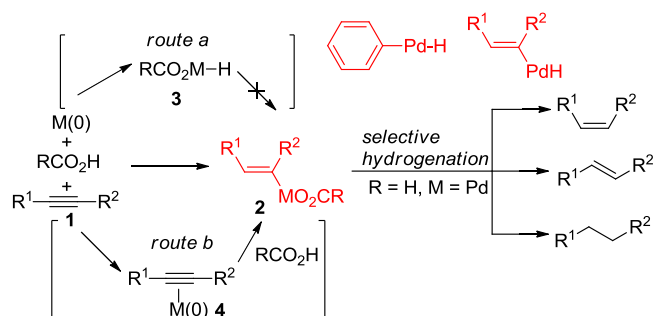
- ビニルリン類の触媒的製造プロセスの最適化と製品化



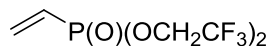
- 各種キラルリン類の一般的な合成法の開発と新不斉触媒の発見



- 新触媒活性種の同定と新触媒反応の開発。



- 新機能性ヘテロ原子材料の開発。



リチウムイオン二次電池電解質の新添加剤
添加することにより、難燃性・温度安定性が増

4. 今後の展開

ビニルリン類は重合性のある機能性モノマーである。機能性難燃剤として用いられるが、今後は難燃剤以外の研究も重要な課題となる。一方、キラルリン類の比較的一般性のある合成法が開発されたので、今後の研究は、化合物を用いる効率的な不斉触媒反応などに重点を置く。これら合成から応用までの連続研究により、技術革新に寄与する新高機能性材料や効率的なプロセスが創出されることを期待される。

5. 発表実績

- (1) Facile Regio- and Stereoselective Hydrometallation of Alkynes with a Combination of Carboxylic Acids and Group 10 Transition Metal Complexes: Selective Hydrogenation of Alkynes with Formic Acid, R. Shen, T. Chen, Y. Zhao, R. Qiu, Y. Zhou, S. Yin, X. Wang, M. Goto, L.-B. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17037-17044.
- (2) Highly Selective 1,4- and 1,6-Addition of P(O)-H Compounds to p-Quinones: A Divergent Method for the Synthesis of C- and O-Phosphoryl Hydroquinone Derivatives, B. Xiong, R. Shen, M. Goto, S. Yin, and L.-B. Han, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16902-16910.
- (3) A Brønsted acid-catalyzed generation of palladium complexes: efficient head-to-tail dimerization of alkynes, T. Chen, C. Guo, M. Goto, and L.-B. Han, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7498-7500.
- (4) Efficient Asymmetric Hydrogenation of α -Acetamidocinnamates through a Simple, Readily Available Monodentate Chiral H-Phosphinate, X. Wang, M. Goto, and L.-B. Han, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3631.
- (5) 難燃化と性能両立—LiB 電解質用新規添加剤を開発、化学工業日報、2013年4月19日（4面）。