

研究課題別評価

1 研究課題名:

触媒的不活性炭素結合切断反応の設計・開発・展開

2 研究者氏名: 垣内 史敏

グループメンバー: 水島 英一郎 (研究期間 H15.4.1~H18.3.31)

グループメンバー: 小谷 真志 (研究期間 H15.4.1~H16.3.31)

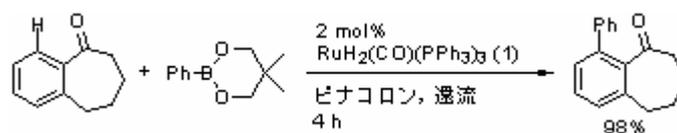
3 研究のねらい:

炭素-水素結合や炭素-酸素結合などの結合は、結合エネルギーが大きいため通常不活性であり、有機合成反応に利用することは困難である。こらら不活性結合を合成反応を利用することが可能となれば、有機合成化学における方法論を大きく変えることが可能になると考え研究を行った。特に、有機合成化学において重要である炭素-炭素結合生成反応の新手法の開発、有機合成化学において重要かつ有用な合成中間体である有機ケイ素化合物の新規合成法の開発、またこれら反応の反応機構を明らかにし、反応の高効率化や、新しい作用原理の発見を目指し研究を行った。

4 研究成果:

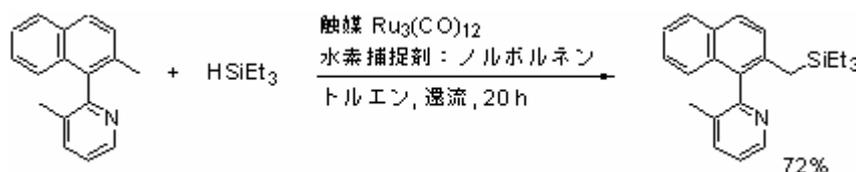
1) 炭素-水素結合切断を経る芳香環への炭素基導入の新手法の開発

炭素-水素結合を利用した炭素-炭素結合生成反応の新しい型として、芳香族ケトンと芳香族ボロン酸エステルとの反応による芳香族ケトンのオルト位選択的なアリール化反応を開発した。この反応では、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (1) 錯体が高い触媒活性を示した。また、触媒反応を効率的に進行させるために、溶媒としてピナコロン、またはアセトンを用いることが重要であることを明らかとした。この反応の適用範囲は広く、様々な芳香族ケトンやエステルを基質に用いることが可能であった。芳香族ボロン酸エステル以外にも、アルケニルボロン酸エステルやアルキルボロン酸エステルを用いることも可能であり、それぞれ対応するアルケニル化およびアルキル化生成物が得られることを明らかにした。



2) 炭素-水素結合切断を経るシリル化反応の開発

芳香族イミン、オキサゾリン、ピリジン、アミンなどの含窒素芳香族化合物の炭素-水素結合切断を経るオルト位選択的なケイ素化反応の開発に成功した。この反応では、触媒として錯体 1 または $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (2) が高い活性を示した。ケイ素源として種々のトリオルガノヒドロシランを用いることができる。この反応では形式的に水素2原子が余るが、tert-ブチルエチレンまたはノルボルネンなどのオレフィンを水素化することにより処理する手法を用いれば、触媒反応が高効率に進行することを見出した。また、 sp^2 炭素-水素結合のみならず、 sp^3 炭素-水素結合切断を利用したシリル化反応へと展開した。



この反応は、ベンジル位のメチル基選択的に進行する。現段階では、ベンジル位の炭素-水

だけでなく、生成した錯体を安定化できるため様々な結合を安定に単離同定することが可能となることが明らかとなった。

5 自己評価:

さきがけ研究を通して、不活性炭素結合を利用したいくつかの合成反応を開発することができた。特に、炭素-水素結合を利用した反応では、これまでの手法では炭素-炭素不飽和結合に単純付加させる型の反応がほとんどであった。本研究で見出した有機ホウ素化合物とのカップリング反応では、M-H 種をケトンなどのカルボニル化合物と反応させることにより M-OR 種へ変換し、有機金属試薬とカップリングさせるという新しい合成手法を開発することができた。また、ヘテロ原子が金属へ配位することにより様々な不活性炭素結合の切断が容易になり、それらを利用した触媒反応へと展開できることを明らかにした。

本研究で開発した触媒系や方法論は、多くの国々で関連する研究が盛んに研究されるようになってきていることから明らかなように、これからも広く発展して行くものと期待している。

6 研究総括の見解:

環境低負荷という見地と有機合成原料基盤の広がりという見地とから、極めて重要な反応、すなわち炭素-水素結合を直接有用基へと変換するという手法の展開を図った。切断可能な結合を炭素-水素結合以外に、炭素-酸素結合などヘテロ環原子結合も本反応がつかえることも示された。反応のスコープが限定的であることが課題であるが、当面大きな進歩が見られ、将来の発展が期待される。

7 主な論文等:

論文(原著論文)発表

1. Fumitoshi Kakiuchi, Mayumi Usui, Satoshi Ueno, Naoto Chatani, and Shinji Murai
The Ruthenium-Catalyzed Functionalization of Aryl Carbon-Oxygen Bonds in Aromatic Ethers with Organoboron Compounds
Journal of the American Chemical Society, 126巻, 9号, 2706-2707ページ, 2004年
2. Fumitoshi Kakiuchi, Kazuyuki Tsuchiya, Mitsutaka Matsumoto, Eiichiro Mizushima, and Naoto Chatani
Ru₃(CO)₁₂-Catalyzed Silylation of Benzylic C-H Bonds in Arylpyridines and Arylpyrazoles with Hydrosilanes via C-H Bond Cleavage
Journal of the American Chemical Society, 126巻, 40号, 12793-12794ページ, 2004年
3. Fumitoshi Kakiuchi, Yuusuke Matsuura, Shintaro Kan, and Naoto Chatani
A RuH₂(CO)(PPh₃)₃-Catalyzed Regioselective Arylation of Aromatic Ketones with Arylboronates via Carbon-Hydrogen Bond Cleavage
Journal of the American Chemical Society, 127巻, 16号, 5936-5945ページ, 2005年

受賞

1. 有機合成化学協会奨励賞, 2003年3月
2. 平成17年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞, 2005年4月