

分子設計化学領域

教授：茶谷 直人，講師：福本 能也

特任講師：鳶巢 守[†]，特任助教：島崎 俊明[†]

[†] グローバル若手フロンティア研究拠点

URL: <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~chatani-lab>

E-mail: chatani@chem.eng.osaka-u.ac.jp

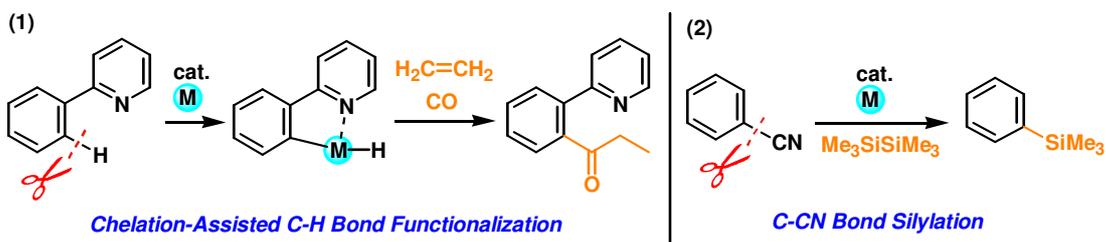


次世代型の触媒的分子変換手法の創出を目指して

持続可能な社会構築のために、化学者に課せられた使命は大きい。合成化学の観点からは、有限な化石燃料由来の原料を効率よく、かつ環境負荷を最小にして目的物質へと変換する方法論の確立が急務である。このような課題に対して飛躍的な進歩をもたらすアプローチとして、われわれの研究グループでは、既存の方法論とは根本的に異なる概念に基づく分子変換手法の開発を行っている。以下に、最近見出した触媒反応の数例を示す。

不活性結合の触媒的な切断と官能基化

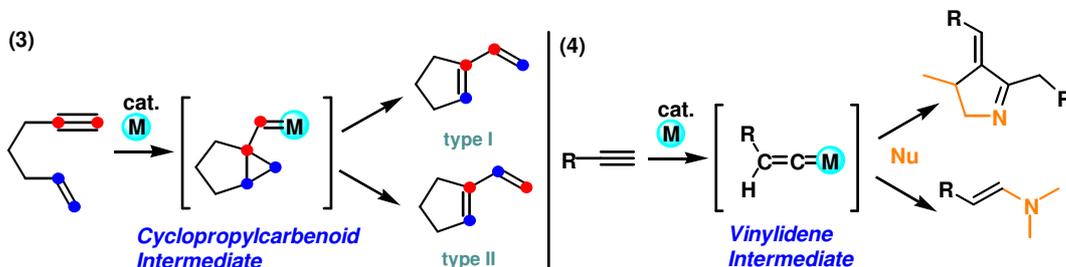
従来の有機合成はハロゲンやオレフィンなどの反応性置換基上での変換反応に基づくものであった。もし、通常不活性とされている炭素-水素、炭素-炭素結合を切断し、分子変換へと利用することができれば、反応性置換基を持つ中間体の調製を必要としない物質合成が可能となり、既存の反応プロセスの劇的な効率化が実現できる。我々は、このような不活性結合の触媒的切断に関して、「キレーション」法が非常に有効であることを見出した(式1)。すなわち、切断したい結合の近傍に触媒金属に配位可能な置換基を導入しておくことで、不活性結合が位置選択的かつ高効率に官能基化される。このキレーションを用いる方法は炭素-水素、炭素-炭素、炭素-酸素、炭素-フッ素結合など様々な不活性結合切断に対して有効であることを明らかにした。さらに、最近、われわれはキレーションに頼らない珍しい例として、炭素-シアノ結合の触媒的シリル化を報告している(式2)。



ユニークな金属中間体を経る触媒反応

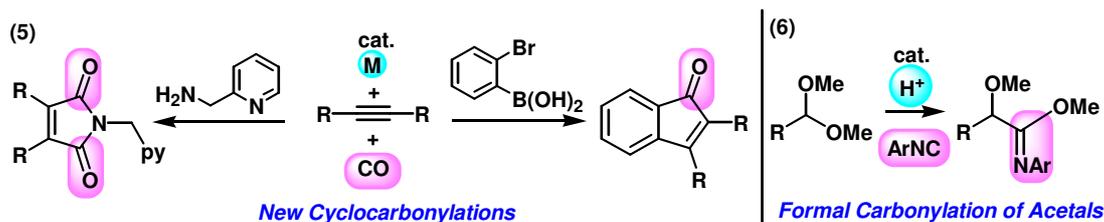
化学量論反応で知られている特異な有機金属錯体を反応中間体として利用することで、新しい触媒サイクルを設計することができる。このようなアプローチはしばしば、予想を超えた異常な変換反応の発見につながることもある。われわれが見出した、エンイン類の触媒的骨格再配列反応は、その良い例である(式3)。この反応では、金属ハロゲン化物がアルキン部分を求電子的に活性化し、それとアルケン部分が反応することにより、ユニークなシクロプロピルカルベノイド中間体を与える。この中間体が開環することにより、ビニルシクロペンテン誘導体を与える。特徴的なのは、アルキン及びアルケン由来の炭素原子の配列が生成物に至る過程で複雑に組み替

えられていることである。そして、その生成物における炭素原子の配列は、触媒の種類やエンインの構造により、精密に制御することができる。もう一つの例は、ビニリデン中間体を経る触媒反応である。ビニリデン中間体は、末端アルキンと種々の金属錯体から生成することが知られていたが、われわれはこの錯体の新しい反応性として窒素求核剤との反応を見出した(式4)。本手法により、種々の含窒素化合物の新しい合成法を確立できた。



一酸化炭素及びイソシアニドを用いる触媒反応

触媒的カルボニル化反応は、カルボニル化合物の直接的な合成手法として有用である。われわれは、新しい型の環化をともなう触媒的カルボニル化反応を見出した(式5)。アルキンに対して、反応試薬、触媒を適切に選択することで、インデノンやマレイミドを得ることができる。さらに、一酸化炭素等価体であるイソシアニドを用いることで、前例のないアセタールのカルボニル化を形式的に達成することができた(式6)。



参考文献

- (1) Skeletal Reorganization of Enynes Catalyzed by InCl_3 , Y. Miyanoana and N. Chatani, *Org. Lett.*, **8**(10), 2155-2158 (2006).
- (2) Rh(I)-Catalyzed Silylation of Aryl and Alkenyl Cyanides Involving the Cleavage of C-C and Si-Si Bonds, M. Tobisu, Y. Kita, and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(25), 8152-8153 (2006).
- (3) Rhodium-Catalyzed Reaction of Terminal Alkynes with Allylamine Leading to (*E*)-3-Alkylidene *N*-Heterocycles, Y. Fukumoto, F. Kinashi, T. Kawahara, and N. Chatani, *Org. Lett.*, **8**(20), 4641-4643 (2006).
- (4) Rh(I)-Catalyzed Carbonylative Cyclization Reactions of Alkynes with 2-Bromophenylboronic Acids Leading to Indenones, Y. Harada, J. Nakanishi, H. Fujihara, M. Tobisu, Y. Fukumoto, and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(17), 5766-5771 (2007).
- (5) Ru/C-Catalyzed Carbonylation at *ortho* C-H Bonds in 2-Phenylpyridines, S. Imoto, T. Uemura, F. Kakiuchi, and N. Chatani, *Synlett*, (1), 170-172 (2007).
- (6) A Chelation-Assisted Transformation: Synthesis of Maleimides by the Rh-Catalyzed Carbonylation of Alkynes with Pyridin-2-yl-methylamine, S. Inoue, Y. Fukumoto, and N. Chatani, *J. Org. Chem.*, **72**(17), 6588-6590 (2007).
- (7) Brønsted Acid Catalyzed Formal Insertion of Isocyanides into a C-O Bond of Acetals, M. Tobisu, A. Kitajima, S. Yoshioka, I. Hyodo, M. Oshita, and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(37), 11431-11437 (2007).
- (8) Anti-Markovnikov Addition of Both Primary and Secondary Amines to Terminal Alkynes Catalyzed by $\text{TpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2/\text{PPh}_3$ System, Y. Fukumoto, H. Asai, M. Shimizu, and N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

For complete list of our publications, see: <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~chatani-lab/>