

協働金属触媒によるサイト選択的 C-H 官能基化反応

(京大院工) ○中尾 佳亮

Site-selective C-H Functionalization by Cooperative Metal Catalysis (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)○Yoshiaki Nakao

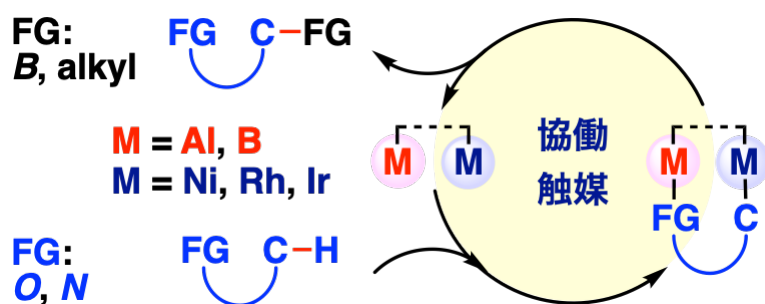
C-H functionalization has had significant attention in organic synthesis to streamline chemical processes of useful molecules. It is highly desired that one can control the site-selectivity of C-H functionalization not by specially designed directing groups but by catalysts with compounds bearing common simple functional groups. We have taken advantages of catalytic Lewis-pair formations to electronically activate substrates and control the site-selectivity of metal-catalyzed C-H functionalization reactions. In this presentation, C-C and C-B bond-forming reactions through C-H activation by cooperative transition metal/Lewis acid catalysis will be discussed. Common Lewis acid catalysts derived from boron and aluminum are demonstrated to be highly efficient co-catalysts for metal-catalyzed arene C-H functionalization. For example, steric repulsion between the Lewis acids and transition metal catalysts allows *para*-selective C-H functionalization, whereas ligands bearing such Lewis acid moieties are shown to be effective to control *meta*-selective C-H functionalization.

Keywords : Cooperative Catalysis; C-H Functionalization; Borylation; Alkylation

最も直截的な有機合成反応として、C-H 官能基化が極めて活発に研究されている。現在では、変換できる C-H 結合、および官能基化の種類は極めて広範に渡り、従来、脱離基やなんらかの官能基を必要としていた分子変換の多くが、C-H 結合に対して直接実施できるようになった。残された大きな課題の一つは、反応サイト選択性の制御である。これまでに開発された C-H 官能基化の反応サイト選択性は、ほとんどの場合、基質の構造に依存している。研究の歴史もすでに比較的長い金属触媒による反応では、金属触媒に配位できる配位性配向基を利用して反応サイト選択性を制御している。近年、活発に研究されているラジカル種による C-H 官能基化においては、ヘテロ原子の α 位での反応や、1,5-水素移動などによって反応サイト選択性を制御している。これらの反応は、反応進行に必要な分子構造が目的化合物に合致している場合においては極めて有用であるが、そうでなければ、配向基を別途着脱する工程などが必要となり、C-H 官能基化を採用しても、合成経路全体としてはあまり効率がよくないこともある。デザインされた特殊なものではないありふれた官能基を配向基として有する基質、あるいは、官能基に相当するような置換基を特に持たない基質の C-H 官能基化の反応サイト選択性を触媒の選択によって制御できることが、この課題に対する理想的な解決策の一つであろう。

我々は、この「触媒による C-H 官能基化のサイト選択性制御」に対するアプローチの一つとして、ルイス酸触媒と遷移金属触媒を複合的に利用する手法に取り組んできた。配向基を利用した従来法では、置換ベンゼンのオルト位など配向基近傍での反応サイト選択性の制御手法がすでに確立されていたので、従来法では困難であった配

向基の遠隔位での反応サイト選択性制御に取り組んだ。従来、C-H 官能基化を担う金属触媒を配向基に作用させていたのに対して、我々は、ここにルイス酸性金属触媒を作用させ、立体反発や両触媒の連結によって遠隔位における C-H 官能基化の反応サイト選択性を制御しようと考えた。同時に、ルイスペア形成によって、反応基質をより求電子的にして、電子豊富な遷移金属触媒による C-H 活性化が促進されることも期待した。本発表では、従来法では容易ではなかった反応位置でのサイト選択的 C-H 官能基化を、このような協働金属触媒によって達成した我々の研究について紹介する。



For example:

