

## クロス及びマルチカップリング反応の高効率触媒系の構築と高度制御

Development and Control of Highly Efficient Catalytic Systems for Cross- and Multicomponent-Coupling Reactions

神戸 宣明 (KAMBE NOBUAKI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授



### 研究の概要

遷移金属触媒を用いて、種々の有機分子にアルキル基を導入する手法を開発した。アルキル化試剤としては、ハロゲン化アルキルの他グリニャール試薬を用いることができる。クロスカップリング反応のほか、アルケンやアルキンなどの不飽和化合物へのアルキル化も効率よく行える。また、硫黄やセレン等を含むヘテロ原子化合物の不飽和結合への付加反応も開発した。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：錯体・有機金属触媒

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒を用いる結合生成反応は、最も重要な合成手段の一つであり、近年目覚ましい発展を遂げている。しかしながら、この分野に於いても未解決の課題も多い。これを基質という視点から見ると、一つは炭素骨格の構造に由来するものであり、例えばアルキル金属錯体からのβ水素脱離が速いため、遷移金属錯体を利用して飽和の炭素鎖を導入する事は一般に困難と考えられてきた。もう一つはヘテロ原子の性質に起因するものである。炭素と同族のケイ素を例に挙げれば、Si-Cl結合を遷移金属で切断することは困難であり、汎用的なケイ素化試剤であるクロロシランをシリル化剤とする遷移金属触媒反応の例は少ない。この様に、合成化学の分野に於いても、早期の解決が望まれている課題は多い。

### 2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では遷移金属触媒反応の試剤として利用することが困難と考えられてきた、アルキルハライド、クロロシラン、有機カルコゲン化合物や種々のヘテロ原子化合物を、カップリング反応の一基質として含む新しい触媒反応系の開発を目的とする。その研究対象としては、置換反応のみではなく、不飽和結合への付加を含むマルチ(多成分)カップリング反応も含め、効率的な反応制御による有用な合成反応の創出を目指す。また、本研究目的達成の一つの指針として、アニオン性遷移金属錯体を活性種とする触媒反応の構築、および構造的および

び電子的に柔軟な配位子を利用する触媒反応の効率化を目指す。

### 3. 研究の方法

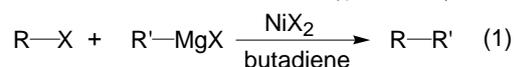
アルキル化剤としては、汎用的なハロゲン化アルキルを用い、種々の有機金属化合物や不飽和化合物へのアルキル基の導入を試みる。グリニャール試薬は、対応する有機ハロゲン化物から容易に得られる試薬であり、工業的な応用にも適した基質であることから、本研究では有機金属試薬としてグリニャール試薬を用いる。ヘテロ元素の導入反応としては、クロロシランの他、有機硫黄、セレン、テルル化合物を対象とし、炭素-炭素結合と炭素-ヘテロ原子結合生成を同時に達成する触媒反応系の構築を目指す。

### 4. これまでの成果

アルキル化反応に関しては、アルキルハライド等のsp<sup>3</sup>-炭素へのアルキル化と共に、オレフィン、共役ジエン、アレン、エンインなどの不飽和結合へのアルキル化反応を開拓した。

式1に示すNi触媒によるアルキル基どうしのクロスカップリング反応では、ケトンやエステルなどの官能基が存在しても、効率よく進行する事を明らかにし、実用的な合成反応への道を開いた。

アルキンやエンインを共存させて、Ni触媒



存在下、ハロゲン化アルキルとグリニャール試薬との反応を行うと、位置選択的3成分カップリング反応が進行した(式2)。本反応

