



研究ノート

炭素—水素結合の切断を含む新しい触媒反応

垣内 史 敏*

A New Catalytic Reaction Involving C-H Bond Cleavage

Key Words : C-H Bond Cleavage, Transition Metal-Catalysts, C-C Bond Formation, C-Si Bond Formation

1. はじめに

ベンゼンと酸素からフェノールを合成する。シンプルな反応であるが、その有用性は極めて高い。しかしながら、この反応を達成するためには、結合エネルギーの高い炭素—水素結合を切断する過程が必要であり、困難な変換反応の1つである。実際、工業的にはクメン法という多段階を経る反応により合成されている。この例の様に、合成反応を行っていると、「この炭素—水素結合を切断して官能基を導入できれば、どれだけ簡単に目的物質を得ることができるだろう」といった思いが幾度となく生じてくる。

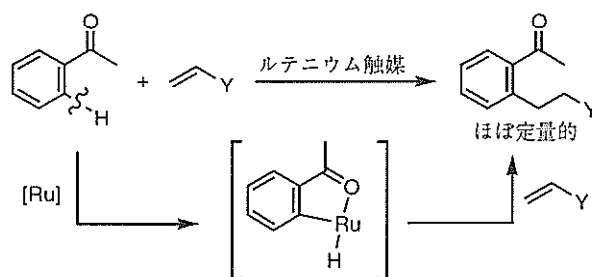
著者らは、炭素—水素結合を有機合成反応へ利用することを目的として研究をスタートさせた。その結果、様々な芳香族およびオレフィン性化合物のアルキル化やケイ素化が、効率良く進行する新しい触媒系を開発することができた。これまでに、見出した研究成果のいくつかを紹介させて頂きたい。

2. より実際的な触媒系の開発

メタンやベンゼン等を原料に用いて、これら基質をオレフィンと反応させることにより、高選択的にアルキル化できれば理想的な反応となる。しかし、この様な理想的な反応の達成は極めて困難であるた

め、本著者らは『より実際的な触媒系の開発』を目指すことにした。方法論としては、官能基の金属への配位を利用して、金属の炭素—水素結合への接近を容易にすることとした。すなわち、有機合成反応で頻りに利用される官能基を予め導入しておき、炭素—水素結合切断は、それら官能基の金属への配位の助けを借りて行う。予め導入しておいた官能基は、反応終了後も傷められることはないので、生成物を用いた更なる反応の際の官能基として利用することもできる。

具体的には、基質として芳香族ケトンを用い、オレフィンにより芳香環を選択的にアルキル化する手法の開発を行った。ルテニウム錯体を触媒として用いた時、目的とした芳香環のアルキル基化反応が、効率および選択性良く進行した。両基質を1対1の比で用いても、多くの場合、目的の化合物をほぼ定量的に得ることができる¹⁾。



この反応で得られる生成物を、通常の合成手法を用いて合成する場合、数工程を経る必要がある。変換の工程が多ければ、最終生成物の収率が低下する上、官能基変換を多く繰り返す必要があり、その過程で失われる元素の数が多くなる。著者らが見出した反応は、炭素—水素結合を炭素—炭素不飽和結合へ付加させる反応であるため、反応の途上で失われる官能基はなく、また収率もほぼ定量的であり合成



* Fumitoshi KAKIUCHI

1965年7月16日生

平成5年大阪大学大学院工学研究科・
応用精密化学専攻・博士後期課程修了
現在、大阪大学大学院・工学研究科・
分子化学専攻、講師、博士(工学)、
有機化学・有機金属化学

TEL 06-6879-7398

FAX 06-6879-7396

E-Mail kakiuchi@chem.eng.osaka-
u.ac.jp

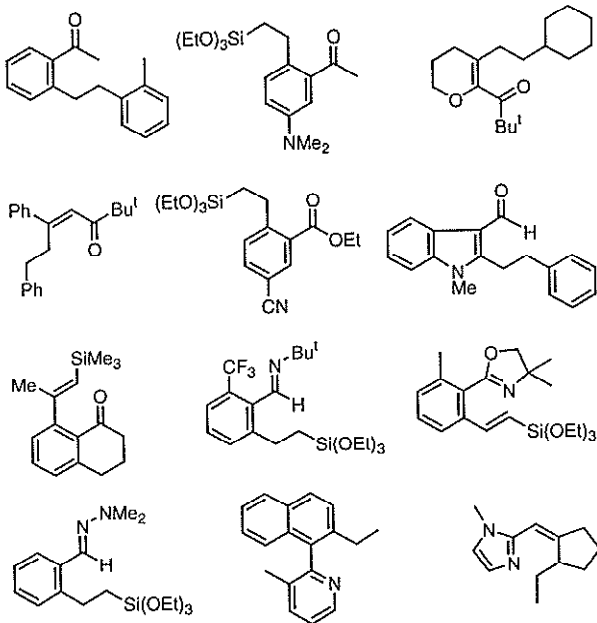
化学の立場から見ても魅力的な反応である。

反応に利用できるオレフィンの種類も多く、エチレン、tert-ブチルエチレン、スチレン類、ビニルシラン類、アリルシラン類等の末端オレフィンをはじめとして、シクロペンテン、ノルボルネンなどの環状オレフィンも利用できる。炭素-水素結合の受容体としては、アセチレン類も用いることができる。この場合には、芳香環にビニル基が導入されることになる²⁾。

3. 種々の化合物との反応

今まで合成した化合物の一例を表1に示す。何れの場合にも位置選択的に炭素-炭素結合生成が起こっている。また、生成物の収率も高い²⁾。

表1 本触媒反応で合成可能な化合物の例

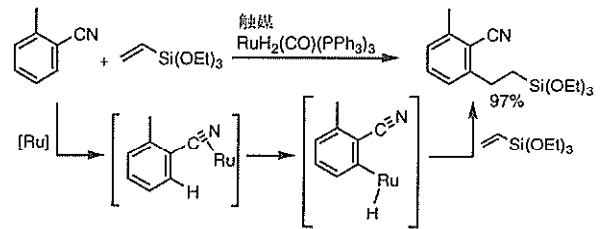


多様な芳香族ケトンを用いても反応は良好に進行した。また、存在可能な官能基の種類も豊富であり、電子吸引基や電子供与基が存在していても目的の反応は効率良く進行する。芳香族ケトンだけでなく、種々の芳香族およびオレフィン性化合物を用いることが可能である。芳香族エステルとの反応も進行し、対応するオルト位アルキル化生成物が収率良く得られる。ルテニウムに配位するヘテロ原子としては、酸素以外に窒素原子も利用できる。例えば、芳香族イミン類を用いた場合にも目的のアルキル化生成物が高い収率で得られる。この反応では、芳香族ケトンとの反応では全く触媒活性を示さなかったルテニ

ウムカルボニル錯体が、高い触媒能を示した点で興味を持たれる。ヘテロ環内の窒素原子も配向基として利用することができる。オキサゾリン環やピリジン環等、有機合成反応において、重要な化合物群を配向基として利用できることも本反応の特長である。

4. ニトリル基の配位を利用した芳香環のアルキル化

ベンズニトリル類を用いた反応でも、目的のアルキル化生成物が高収率で得られた³⁾。この反応でも炭素-炭素結合生成がオルト位でのみ進行していたことより、ニトリル基の金属への配位が重要であることがわかる。ニトリル基が金属へ配位する場合には、通常窒素原子上の孤立電子対が配位に関与することが多い。本反応が、オルト位選択的に進行したことから、ニトリル基のルテニウムへの配位は、窒素原子によるものではなく、炭素-窒素三重結合のルテニウムへの配位を経て反応が進行したと推測できる。



ニトリル基の π 電子での配位を利用した触媒反応は、ほとんど知られておらず、今後この現象を利用した新しい触媒反応が開発されることが期待できる。

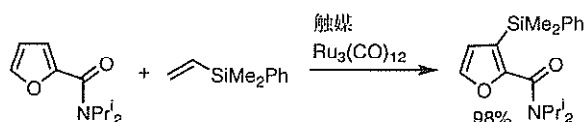
5. 炭素-水素結合のケイ素化反応

炭素-水素結合の切断を経る炭素-炭素結合生成反応が、多様な型の芳香族化合物について適用できることを示してきた。次に、炭素-水素結合切断を経る新しい型の反応として、炭素-水素結合のケイ素化反応について述べる。

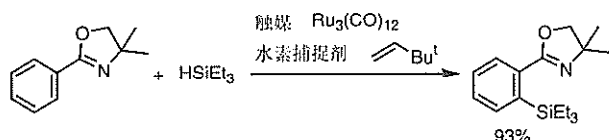
有機ケイ素化合物は、有用な合成中間体であり、有機合成反応で多用される化合物群である。これら化合物の合成には、多くの場合Grignard試薬や有機リチウム試薬とクロロシランとの反応が用いられる。本炭素-水素結合のケイ素化反応では、中性条件下で芳香環に直接シリル基を導入できる。

ケイ素源としては、ビニルシラン類を用いることが可能である。この場合には、基質の水素1つとビニルシランのビニル部分が反応し、エチレン1分子

を生成することになる⁴⁾。この反応においては、5員環ヘテロ芳香族化合物が良好な反応性を示したものの、6員環芳香族化合物は適用することができなかった。



ケイ素源としては、ヒドロシランを用いることもできる⁵⁾。この場合には、反応後に形式的に水素1分子が余ることになる。しかしながら、この脱水素型の反応は熱的に進行しない反応である。このため、反応を触媒的に進行させるためには、水素を捕捉する必要がある。水素捕捉剤としてオレフィンを用いたところ、反応はスムーズに進行し、対応するオルト位ケイ素化生成物を高い収率で与えた。



ここに示した反応の様に、中性条件下で炭素-水素結合を直接ケイ素化することが可能であることが明らかとなった。

6. 反応機構

炭素-水素結合切断を含む効率の良い触媒反応自体が、それ程多く見出されていない。このため、詳細な反応機構については、まだ研究が始まったばかりである。しかしながら、本著者らの研究により、官能基の配位利用した炭素-水素結合の切断を経る触媒反応の反応機構に関して、いくつかの重要な知見が見出された。

今まで、長年にわたり炭素-水素結合切断を含む触媒反応を設計する場合、炭素-水素結合の切断段

階をいかにして達成させるかが、最も重要と考えられていた。しかしながら、本著者らの研究により炭素-水素結合の切断は容易であり、触媒反応において最も困難な段階は、還元的脱離であることを見出した。この知見は、今まで長年考えられていた作業仮説とは大きくことなるものであり、この知見を基にして新たな触媒反応が開発可能となることが期待される。

7. ま と め

本著者らは、炭素-水素結合を有機合成に利用することを目的として研究を行ってきた。これまでに、多様な型の芳香族化合物やオレフィン性化合物の位置選択的アルキル化やケイ素化反応を達成してきた。この分野の発展は目覚しく、著者らの方法論を用いた類似の触媒反応が海外の多くの研究者らにより報告されている。現在も活発に研究が行われている分野であり、今後の益々の発展が期待される。

8. 参 考 文 献

- 1) Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. *Nature* 1993, 366, 529.
- 2) Kakiuchi, F.; Murai, S. In *Topics in Organometallic Chemistry*; Murai, S., Ed.; Springer: Berlin, 1999; Vol.3 PP 72-75.
- 3) Kakiuchi, F.; Sonoda, M.; Tsujimoto, T.; Chatani, N.; Murai, S. *Chem. Lett.* 1999, 1083.
- 4) Kakiuchi, F.; Matsumoto, M.; Sonoda, M.; Fukuyama, T.; Chatani, N.; Murai, S.; Furukawa, N.; Seki, Y. *Chem. Lett.* 2000, 750.
- 5) Kakiuchi, F.; Igi, K.; Matsumoto, M.; Chatani, N.; Murai, S. *Chem. Lett.* 2001, 422.

