



イリジウム触媒を用いた高位置選択的カルベン C–H 挿入反応 Iridium-catalyzed site-selective asymmetric carbene C–H insertion

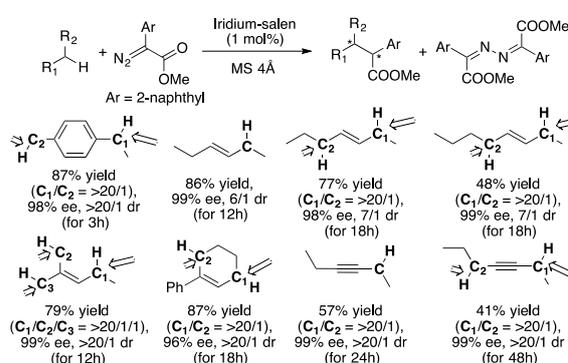
林裕樹¹ 山川裕生² 生田昂² 内田竜也^{1,3} 香月昂³ (1 九大基幹、2 九大院理、3 九大 I²CNER)

炭素–水素 (C–H) 結合の直接官能基は、最も直裁的かつ省資源に優れた分子変換法の一つであり、活発な研究が行われている。しかし、有機化合物中に偏在し、豊富な C–H 結合の修飾では、その反応位置の制御が不可欠であるが、未だ多くの問題が残されている。一方、我々は最近、各種イリジウム錯体がジアゾ化合物を炭素源とする不斉カルベン C–H 結合挿入反応の優れた触媒となり、今回新たに位置選択性、化学選択性に関する新たな知見を得たのでここに紹介する。

4-エチルアニソールをモデルとする反応条件の指摘化において、イリジウム錯体が優れた立体選択性を示し、また、ジアゾ化合物のアリール基 (Ar) が反応性、選択性に強く作用することが明らかとなった。特に 2-ナフチル基を有するジアゾ化合物は、副生成物を与えることなく、反応速度、および立体選択性を向上させた。同反応は、ベンジル位に限らず、アリール位およびプロパルギル位の広範な C–H 結合に挿入し、対応する C–C 結合を高ジアステレオかつ高エナンチオ選択的に構築する。さらに、一方、4-エチルプロピルベンゼンのように構造的にも化学的にもわずかな差しかない C–H 結合が複数存在する場合でもエチル基側のメチレン C–H 結合がほぼ完全な位置選択性にて挿入反応が進行し、同様の優れた位置選択性は、アリール位やプロパルギル位、さらに鎖状、環状などの違いに関わらず観測された (Scheme 1)。

また、3-ヘキシンの C–H 挿入反応の検討では、極わずかではあるが、二重結合の転位に由来する化合物が生成しており、競合および非競合条件における速度論的同位体効果は、それぞれ 4.0 および 4.2 が観測された。これらの知見から、同反応は、1) イリジウム錯体がジアゾ化合物を分解し、対応するカルベン種を与え、2) 生成したカルベン種が段階的に C–H 結合へ挿入する過程からなり、後者の過程が、反応律速段階であることが示唆された。

本公演では、これらの詳細について報告を行う (Figure 1)。



Scheme 1. Site-selective carbene C–H insertion.

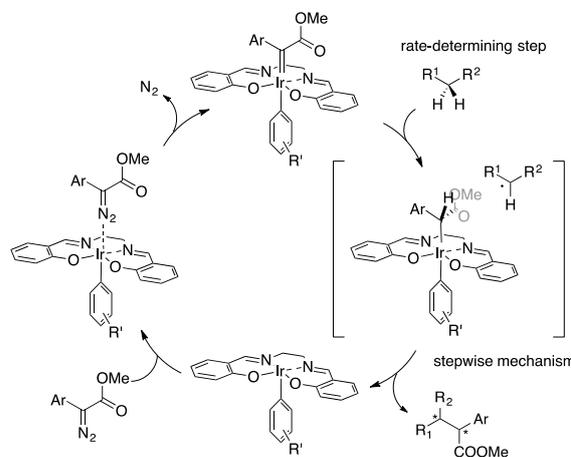


Figure 1. Plausible reaction mechanism

<参考文献>

1) Yamakawa, Y.; Ikuta, T.; Uchida, T.; Katsuki, T. submitted.

発表者紹介

氏名 林 裕樹 (はやし ひろき)

所属 九州大学基幹教育院

職 助教

研究室 有機反応化学研究室 (内田研究室)

