

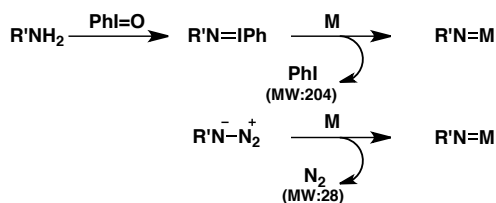
ルテニウムサレン錯体によるアジド化合物を用いたベンジル位及びアリル位の位置選択的分子間不斉 C-H アミノ化反応

Ru(salen) Catalyzed Enantio- and Regioselective Intermolecular C-H Bond Amination using Azide compound

西岡 洋太, 内田 竜也, 香月 昂

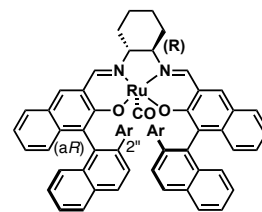
(九大院理、カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

窒素官能基を含む有機化合物には特異な生理活性を示すものが多く、またその生理活性は窒素官能基が結合している炭素の立体化学と密接に関連していることが多い。従って、窒素官能基の立体選択的な導入法の開発は有機合成化学において重要な研究課題である。様々な導入法が知られているが、その中でもほとんどの有機化合物に含まれる C-H 結合を直接アミノ化する C-H アミノ化反応は、最も直截的かつ簡便な手法である。近年、金属ナイトレノイド中間体を用いた高立体選択的な C-H アミノ化反応が多数報告されているが、これらの反応のほとんどでナイトレノイド源としてイミノヨージナン誘導体を用いられており、反応の進行に伴って化学量論量のヨウ化アリールが副生する為、反応の原子効率が不十分であった。この問題の解決の為にアジド化合物が注目されている。アジド化合物をナイトレノイド源として用いる事が出来れば、副生成物は分子量が小さく無害な窒素となり高い原子効率を達成する事が出来る(Scheme 1)。



Scheme 1. Generation of metal-nitrenoid species.

演者らの研究室では、キラルなルテニウムサレン錯体がアジド化合物をナイトレノイド源としたオレフィンのアジリジン化を高エナンチオ選択的に触媒する事を見出している。その研究過程である種のオレフィンではアジリジン化ではなくアリル位の C-H アミノ化反応が進行する事が見出されている¹⁾が収率、エナンチオ選択性共に不十分であった。そこで演者は、C-H 結合の反応性を考慮して新規ルテニウムサレン錯体 **1** を導入し、アジド化合物として脱保護が容易な 2-トリメチルシリルエタンスルホニルアジド (SES アジド) を使い、ベンジル位、アリル位の C-H 結合において高収率、高位置および高エナンチオ選択的分子間 C-H アミノ化反応を達成したので報告する²⁾(Scheme 2)。



Ru-salen 1: Ar = 2,6-F₂C₆H₃

Scheme 2. Asymmetric C-H amination

<参考文献>

- 1) K. Omura, M. Murakami, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki*, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 354.
- 2) Y. Nishioka, T. Uchida, T. Katsuki*, *submitted*.

発表者紹介

氏名 西岡 洋太 (にしおか ようた)

所属 九州大学大学院

理学府化学専攻

学年 M2

研究室 有機反応化学研究室

