

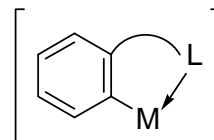
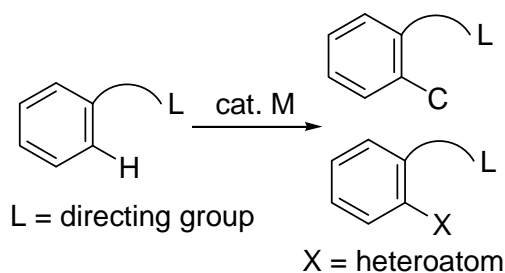
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-3. 不活性官能基の活性化
小項目	3-3-1. C-H 活性化

概要（200字以内）

炭素-水素結合活性化は、炭素-水素結合の大きな結合エネルギーのため困難な反応とされていた。しかし、最近ではキレーションを利用すると位置選択的に容易に切断でき、その位置に炭素基やヘテロ原子を導入することができる。しかし、反応機構に無頓着な研究者が多いのは問題であり、区別して議論すべきである。

将来的には、キレーションに頼らない位置選択的の反応や、アルカンの位置選択的官能基化反応の開発が望まれる。



現状と最前線

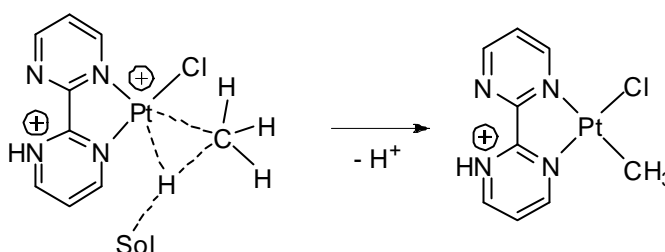
炭素-水素結合の切断は、炭素-水素結合の結合エネルギーが大きいため困難であると思われていた。したがって、炭素-水素結合の切断そのものに興味をもたれていたため、研究の中心は金属錯体を用いた量論反応が中心であった。しかし、1993年に村井らによって芳香族ケトンのオルト位炭素-水素結合がルテニウム触媒存在下、オレフィンに位置選択的に付加することが見いだされて以来、類似反応を含めキレーションを利用する新しい手法を中心に炭素-水素結合活性化反応は展開されている。炭素-水素結合活性化反応は、今では天然物合成、有機材料合成、高分子合成など幅広い分野への波及効果がある合成反応の一つとして確立されている。

一口に炭素-水素結合活性化反応と言っても、反応機構によっていくつかの種類に分類することができる。しかし、反応機構を区別せず使われている場合が多い。変換反応として見た場合、反応機構によって反応そのものに優劣があるわけではない。しかし、炭素-水素結合を切断する反応すべてを炭素-水素結合活性化と呼ぶ研究者もおり、混乱している。少なくとも、研究者は反応機構の違いを理解し、それらを区別すべきである。例えば、水素原子の引き抜きによるラジカルを経由する反応、酸化的に炭素-水素結合を切断する反応、あるいは、Pd(II)による求電子置換反応を経る反応は、炭素-水素結合活性化反応に含めるべきではなく、酸化的付加あるいはその類似過程を含む反応に限定すべきであると思われる。しかし、反応機構的

な解釈には問題があるが、合成化学の観点から見た場合、反応機構に関係なく変換反応として重要であることには変わりはない。様々な合成化学的に有用な反応が盛んに研究されているが、そのほとんどがキレーションを利用する手法である。炭素-水素結合のオレフィン、アセチレンへの付加、アルデヒドなどカルボニル化合物への求核的付加、あるいはハロゲン化アリールや有機ホウ素化合物とのカップリングなどがパラジウム、ロジウム、ルテニウム、レニウム錯体などを触媒として達成されている。炭素-炭素結合生成反応以外にも、パラジウムや銅を触媒としたハロゲン化、アセトキシ化、アミノ化も報告されている。

キレーションに頼らない炭素-水素結合活性化も盛んに行われている。例えば、ロジウムやイリジウムを触媒とした芳香族化合物やアルカンのホウ素化、シリル化反応などである。これらの反応では、炭素-水素結合の酸化的付加を経由することが、量論反応からも証明されている。しかしながら、生成物の位置選択性の制御を行うことができないという問題点が残されている。

また、白金を触媒とするアルカンの酸化によるアルコール合成の研究も行われている。炭素-水素結合の切断は、ラジカル的ではなく、求電子的過程を経て水素が白金に置換されていることが提案されている。



〔総説〕 F. Kakiuchi and N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.*, **345** (9-10), 1077-1101 (2003). L. A. Goj and T. B. Gunnoe, *Curr. Org. Chem.*, **9**, 671-685 (2005).

#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

キレーションを利用しない炭素-水素結合の炭素-炭素多重結合への付加反応

ナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族化合物のペルアルキル化反応

炭素-水素結合の炭素-炭素および炭素-ヘテロ原子多重結合への不斉付加反応

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ベンゼンからのフェノールへの実用的酸化

アルカンの実用的選択的酸化

芳香族およびヘテロ芳香族化合物の脱水素を伴う重合反応

ベンゼン類と二酸化炭素との反応による安息香酸誘導体への変換

#### キーワード

炭素-水素結合活性化、酸化的付加、求電子置換反応、キレーション、炭素-炭素結合生成

(執筆者：茶谷直人、垣内史敏)