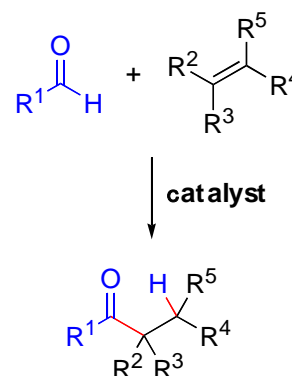


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	3. 炭素骨格合成
中項目	3-4. C-H結合切断を経由する反応
小項目	3-4-1. アルデヒドC-H結合

概要（200字以内）

ロジウム錯体を用いたアルデヒド C-H 結合切断を経由する、直接的なアルケンの触媒的分子間ヒドロアシル化反応は、副反応である脱カルボニル化の抑制がこの反応の課題であったが、最近になって基質への配位性官能基導入による可逆的空配位座占有により、脱カルボニル化を抑制する方法が多数開発された。今後は、更に基質一般性の高い直接的なアルケンの触媒的分子間ヒドロアシル化反応の開発や、不斉触媒反応への発展が期待される。

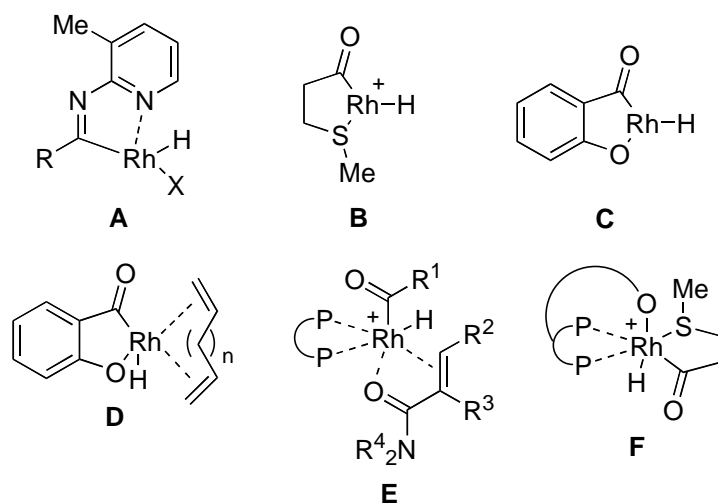


現状と最前線

遷移金属錯体を用いたアルデヒド C-H 結合切断を経由する、直接的なアルケンの触媒的分子間ヒドロアシル化反応による非対称ケトン合成は、副生成物を全く生じない環境調和型炭素-炭素結合生成法として魅力的な手法である。そのような反応として、ルテニウム錯体触媒による高温高圧の一酸化炭素雰囲気下での反応や、コバルト錯体触媒によるビニルシラン特異的な反応等が報告されているが、反応条件や基質適用範囲に問題があり、これまで実用に耐えられる触媒反応がなかった。一方、ロジウム錯体触媒は温和な反応条件にて様々なアルデヒドの C-H 結合を切断できるため、ヒドロアシル化反応に最も汎用される金属触媒である。しかし、アルデヒドの脱カルボニル化反応の抑制が困難であるため、アルデヒドに配位性官能基を導入して中間体を安定化する間接的な手法が開発されてきた。

アルデヒドへの配位性官能基導入による代表的な方法として、(1) アルデヒドを酸触媒存在下で 2-アミノピリジンと反応させて反応系中でピリジリイミンを生成させる方法 (図 1、A)、(2) β 位にアルキルチオ基を有するアルデヒドを用いた硫黄原子の分子内配位により安定なアシルロジウム中間体を形成させる方法 (図 1、B)、(3) サリチルアルデヒドを用いた酸素原子の分子内配位により安定なアシルロジウム中間体を形成させる方法 (図 1、C)、等が開発されている。

最近になって、アルデヒドのキレーションのみならず、アルケンや配位子のキレーションもアルデヒドの脱カルボニル化抑制に有効であることが見出されている。例えば、先に述べたサリチルアルデヒドを用いた分子間ヒドロアシル化反応において、 α, ω -ジエンを用いる



[図 1]

と良好な収率で反応が進行することが報告された。また、ジアルキルアクリルアミド誘導体を用いると、配位性官能基を有しない単純アルデヒドとの分子間ヒドロアシル化反応が、脱カルボニル化を起こすことなく高収率で進行することが報告された。更に、先に述べたβ位にアルキルチオ基を有するアルデヒドを用いた分子間ヒドロアシル化反応において、2つのリン原子と1つの酸素原子からなる3座配位子を用いると触媒活性が向上することが報告された。これらの結果は、二座配位可能なアルケンや3座配位子による可逆的なロジウム錯体触媒の空配位座占有により中間体D、E、及びF（図1）が生成し、アルデヒドのC-H結合切断活性を維持したまま脱カルボニル化のみが抑制されたものと考えられている。

[参考文献] (1) *Handbook of C-H Transformations: Applications in Organic Synthesis*; G Dyker, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005. (2) D. Sames, *In Activation and Functionalization of C-H bonds*; K. I. Goldberg, A. S. Goldman, Eds.; Am. Chem. Soc.: Washington, DC., 2004, P. 155.

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
 - (1) 可逆的キレーションを利用した触媒的不斉分子間ヒドロアシル化反応の開発
 - (2) 多座配位子による可逆的キレーションを利用した、単純アルケンの単純アルデヒドによる触媒的分子間ヒドロアシル化反応の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - (3) 触媒的分子間ヒドロアシル化反応の触媒活性向上と工業化

キーワード

アルケン、アルデヒド、ケトン、脱カルボニル化反応、ヒドロアシル化反応