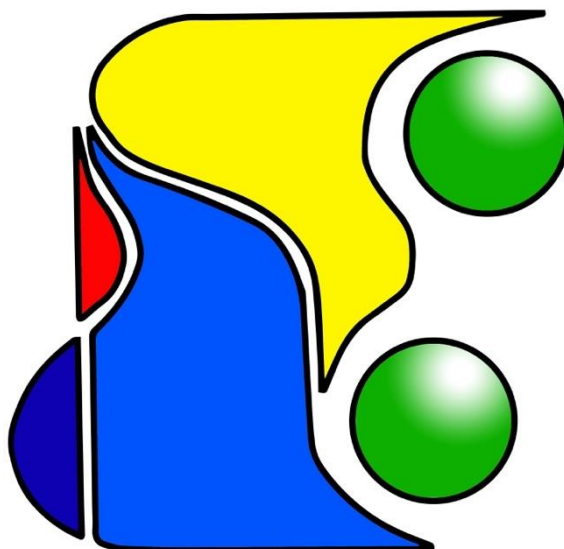


SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

News Letter

(August, 2020)



SPACC ニュースレター
(2020年8月号)

目次

1. 研究紹介

「ロジウム二核錯体触媒による位置選択的 C-H アミノ化」

京都大学 化学研究所 上田 善弘

2. Pacificchem 2021 Symposium の開催日変更のお知らせ

3. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

4. 今後の行事予定および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

1. 研究紹介

ロジウム二核錯体触媒による位置選択的 C-H アミノ化

京都大学 化学研究所

上田 善弘

e-mail: ueda@fos.kuicr.kyoto-u.ac.jp

- ・ アルコキシアレーンのパラ位 C(sp²)-H 選択的アミノ化の開発
- ・ シリル基 β 位選択的 C(sp³)-H アミノ化の開発

近年遷移金属触媒やラジカル種を活用した有機合成反応開発が進むことで、従来の求核剤、求電子剤といった観点では官能基変換の対象とならなかった C-H 結合を、官能基として捉えることが可能になりつつある。これまで合成のビルディングブロックとして想定されなかった化合物の合成利用を可能にし、工程数削減につながる直接的 C-H 結合官能基化反応は、環境調和の観点からも開発が望まれる。しかし、有機化合物は多数の C-H 結合を有するため、C-H 結合官能基化反応においては必然的に位置選択性が問題となる。特に、配位性配向基を持たない基質の分子間反応においては、近接効果を利用できないため、基質が本来持つ反応性の僅かな差を、触媒活性中間体が見分けて変換する必要がある。¹⁾

ロジウム二核錯体から生じるロジウムナイトレン錯体は強力な C(sp³)-H アミノ化活性を有し、有機化合物に直接アミノ基を導入することができる触媒活性中間体として注目されてきた。分子間反応において、ロジウムナイトレンに対する C-H 結合の反応性が調べられ、第三級 C(sp³)-H 結合やヘテロ原子 α 位、ベンジル位 C(sp³)-H 結合等の立体電子効果により電子豊富な C-H 結合がより高い反応性を示すことが明らかとされてきた (Figure 1a)。筆者らは、分子間位置選択的 C-H アミノ化反応に関して、新たな位置選択性制御法の開発に取り組み、最近二つの興味深い反応性を見出したので、ここで紹介する (Figure 1b)。^{2,3)}

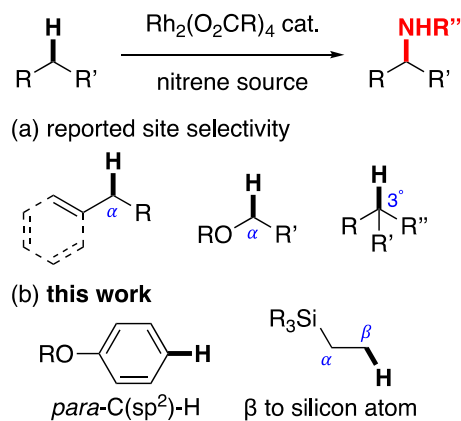


Figure 1. Site selectivity in dirhodium-catalyzed intermolecular C-H amination

1. アルコキシアレーンのパラ位 C(sp²)-H アミノ化

ロジウム二核錯体から生じるロジウムナイトレンによる C(sp³)-H アミノ化は、1983年に分子内反応が、1997年に分子間反応が報告されて以降、複雑な天然物合成にも応用されてきた。⁴⁾ 一方、C(sp²)-H アミノ化に関しては報告例が非常に限られ⁵⁾、筆者らの研究開始当初、分子間 C(sp²)-H 選択的アミノ化は副反応として一例報告されてい

るのみであった。⁶⁾ これは、分子間反応においては、ヒドリド転位型で進行すると提唱されている C(sp³)-H アミノ化反応が競合してしまうためである (Figure 2a)。筆者らは、電子豊富な芳香環であれば芳香環による求核付加がヒドリド転位に優先し、芳香族求電子置換型の C(sp²)-H アミノ化が進行すると期待した (Figure 2a)。

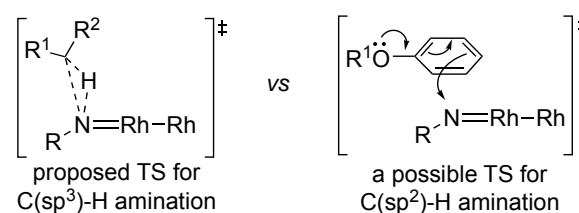
Lebel らの条件⁷⁾を参考に基質と条件を検討すると、通常反応活性とされるベンジル位や酸素原子 α 位 C(sp³)-H を有する基質 **1** のアミノ化が、アルコキシ基パラ位 C(sp²)-H 結合選択的に進行することを見出した (Figure 2b)。一方、アルコキシ基パラ位 C-H 結合を持たない基質 **3** ではほぼ同条件でベンジル位 C(sp³)-H アミノ化が進行することから (Figure 2c)、C(sp²)-H アミノ化もロジウムナイトレン経由の反応であることが示唆された。

本 C(sp²)-H 選択的アミノ化はカリックス[4]アレーン誘導体 **5** のアミノ化にも適用可能であり、この際ヒドロキシ基パラ位選択的アミノ化が進行することがわかった (Figure 2d)。芳香環の置換基効果や速度論的同位体効果及び DFT 計算等の反応機構解析の結果、想定通り芳香族求電子置換型のアミノ化が進行していることが示唆された。本反応は、中性のロジウムナイトレンによる分子間 C(sp²)-H 選択的アミノ化の初の例である。⁸⁾

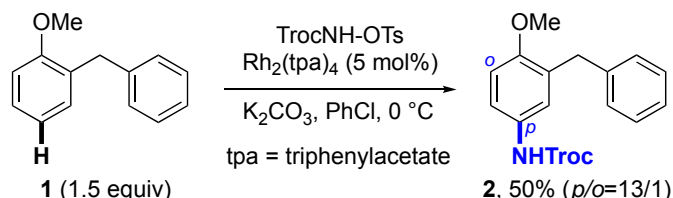
2. シリル基 β 位選択的 C(sp³)-H アミノ化

前項の反応の基質適応範囲の検討の際、興味深い副反応に出会った (Scheme 1)。反応性が低いと想定される第一級かつ立体的に混み合ったネオペンチル位 C(sp³)-H 結合でアミノ化が進行し、**9** が得られた理由をシリル基の β 効果によるものと考察し、⁹⁾ 有機ケイ素化合物の分子間 β 位選択的 C-H アミノ化に取り組んだ。³⁾

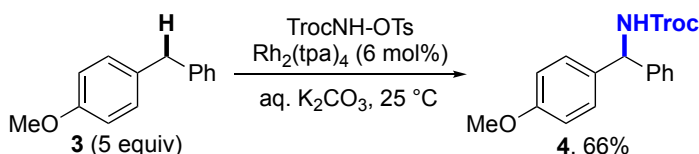
(a) working hypothesis for C(sp²)-H selective amination



(b) *para*-selective C(sp²)-H amination



(c) benzylic C(sp³)-H amination (reference 7)



(d) amination of a calix[4]arene derivative

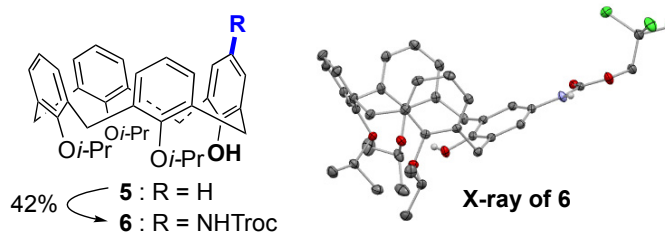
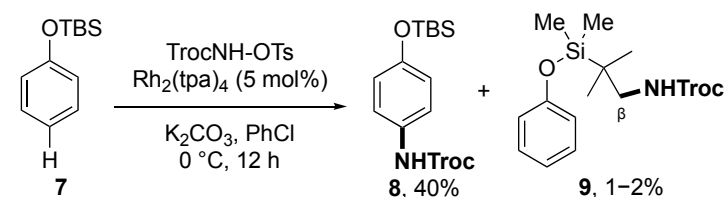


Figure 2. *Para*-selective C(sp²)-H amination of alkoxyarenes



Scheme 1. Encountered side reaction of *para*-selective C(sp²)-H amination

トリエチルシリルベンゼン (10) を基質として条件検討を行うと、期待通りシリル基 β 位選択的アミノ化が進行した (Figure 3a)。同様の条件でケイ素を炭素に置き換えた基質 12 では全く反応が進行しなかったのに対し、ケイ素をゲルマニウムに置き換えた基質 14 では β 位選択的アミノ化が進行した。以上の結果から、高周期 14 属元素の β 効果が反応の進行に重要であることが示唆された。また、第三級 C-H 結合やベンジル位 C-H 結合を有する基質 16 や 18 においても、第一級シリル基 β 位選択的アミノ化が進行した (Figure 3b)。環内にケイ素原子を持つシラシクロペンタン 20 は非常に高い反応性を示した。酢酸ロジウムをモデル触媒とした DFT 計算により C-H 結合切断段階の遷移状態構造を求め、NBO 解析を行うと、C-Si 結合の σ 軌道から β 位 C-H 結合の σ^* 軌道に対して優位に高い電子供与が見られた (Figure 3c)。実験及び計算両面から、C-Si 結合の高い σ 供与能が本反応の選択性発現に重要であることが示された。

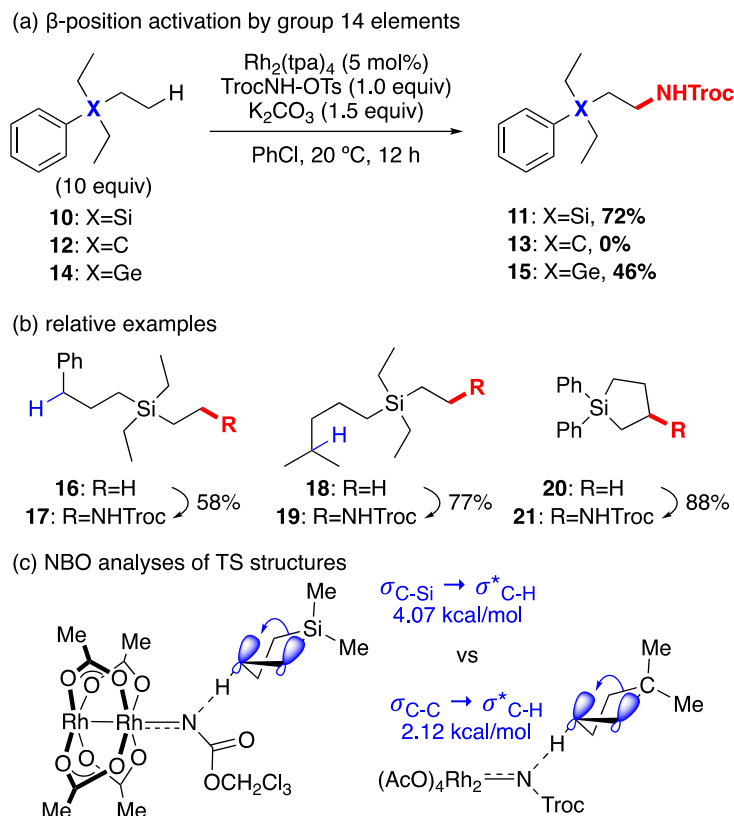


Figure 3. β -Selective C(sp³)-H amination of organosilanes

以上のように筆者らは、ロジウム二核錯体から生じるロジウムナイトレンの反応性を注意深く調べることで、二つの位置選択的アミノ化反応を開発した。配位性配向基を持たない基質の分子間位置選択的 C-H 官能基化反応は、現在でも未成熟な研究領域であり、様々な位置選択性制御法が開発されることで、自在な有機合成手法として確立されることが望まれる。

参考文献

- 1) J. F. Hartwig, M. A. Larsen, *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 281.
- 2) K. Arai, Y. Ueda, K. Morisaki, T. Furuta, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Kawabata, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2264.
- 3) R. Ninomiya, K. Arai, G. Chen, K. Morisaki, T. Kawabata, Y. Ueda, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5759.
- 4) (a) R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6728. (b) I. Nägeli, C. Baud, G. Bernardinelli, Y. Jacquire, M. Moran, P. Müller, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1087. (c) P.

- M. When, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12950.
- 5) B. J. Stokes, H. Dong, B. E. Leslie, A. L. Pumphrey, T. G. Driver, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7500.
 - 6) M. Tanaka, Y. Kurosaki, T. Washio, M. Anada, S. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8799.
 - 7) H. Lebel, K. Huard, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 639.
 - 8) ニトレニウムイオン経由の分子間 C(sp²)-H アミノ化。M. P. Paudyal, A. M. Adebesin, S. R. Burt, D. H. Ess, Z. Ma, L. Kürti, J. R. Falck, *Science* **2016**, *353*, 6304.
 - 9) ロジウムカルベンによる C-H アルキル化における β 効果。Y. Hatanaka, M. Watanabe, S. Onozawa, M. Tanaka, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 422.

2. Pacifichem 2021 Symposium の開催日変更のお知らせ

Pacifichem2021 シンポジウム (#127)

" New Directions in Homo/Heterogenous Catalysis of Hydrogen Production and CO₂ Utilization " の開催日程変更のお知らせ

新型コロナウイルス (COVID-19) の世界的大流行の影響を受け、本会議の開催予定を変更し、Pacifichem2021 として 2021 年 12 月 16-21 日に米国ハワイ州ホノルル市で開催することが公式発表されました。

それに伴い、6 月号でご案内した、本研究会共催のシンポジウム " New Directions in Homo/Heterogenous Catalysis of Hydrogen Production and CO₂ Utilization " についても 2021 年への開催変更となりました。

趣旨： As the impetus grows for finding practical routes to sustainable fuels and value-added chemicals, the global research community has developed creative systems for catalyzing both hydrogen production and carbon dioxide (CO₂) functionalization that are increasingly uniting principles from heterogeneous catalysis and homogeneous biocatalysts, molecular catalysts and inorganic/organic hybrid catalysts. This session will showcase new directions in the catalysis of hydrogen production and carbon dioxide utilization, and seek to address the relationships between homogeneous, heterogeneous and biocatalysis of these reactions in the context of sustainable chemistry and renewable energy catalysis. The topics in this session will therefore be chosen to highlight novel approaches to thermal catalytic, photo/electrocatalytic, and hybrid catalytic reactions for hydrogen production and carbon dioxide utilization that sit at the interface of molecular synthesis, bioinorganic chemistry, materials and surface science. In providing a forum to address the role of these disciplines in the application of sustainable chemistry and catalysis to meet the pressing global challenge of finding sustainable routes to energy and commodity chemicals, we aim to provide a space for creative and stimulating discussion at Pacifichem that contributes strongly to the theme of "Chemistry for Sustainability."

日時：2021 年 12 月（詳細は決まり次第ご連絡致します。）

会場：Hilton Waikiki Beach

アブストラクト（再）提出締切：

日本時間 2021 年 4 月 12 日(月)（米国東部標準時(EST)）

発表申し込み／アブストラクト提出：

<https://pacifichem.org/technical-program/abstract-submission/>

シンポジウム世話人：

Yutaka Amao, Yusuke Yamada, David E Herbert, Shi Zhang Qiao

3. SPACC 一般会員および学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、常日頃より本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。学生様につきましてもご入会をお待ちしております。ご希望の場合、1 研究室あたり年会費 1,000 円で、20 名様まで入会・登録していただけます。SPACC が主催する国際会議において、ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員: 50,000 円, 正会員 : 3,000 円

・学生会員 (1口) 1,000 円

(1 研究室で1口につき20名まで)

・法人会員 (1口)

維持会員: 10万円

一般会員: 2万円

振込先: 先端錯体工学研究会

・振込用紙を用いた郵便振込

00130-7-773549

・銀行からのお振込

ゆうちょ銀行

(金融機関コード: 9900)

〇一九店 (店番: 019)

当座 0773549

*学生会員の場合:

会費の振り込みの際は、担当教員名か研究室名を、通信欄あるいは振込者名に書き加えて下さい。また、登録学生およびメールアドレスは、忘れずに事務局宛にお知らせください。

[入会手続]

・電子メールによる手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードするかコピーして必要事項をご記入の上、
jimukyoku@spacc.gr.jp 宛に送信してください。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

・郵送による手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードして、必要事項をご記入の上、事務局宛に郵送して下さい。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

郵送先

〒141-8648 品川区東五反田 4-1-17

東京医療保健大学大学院

医療保健学研究科

松村 有里子

4. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

**The 27th International SPACC
Symposium (SPACC27)**

場所: 高知工科大学永国寺キャンパス
会期: 2021年(時期未定)
(COVID-19の影響により延期しました)
担当: 小廣和哉 (高知工科大)
伊藤亮孝 (高知工科大)
松本健司 (高知大学)
詳細は、追ってご連絡致します。

主催

**The 28th International SPACC
Symposium (SPACC28)**

場所: 台湾
会期: 2022年(時期未定)
(COVID-19の影響により延期しました)
担当: 天尾 豊 (大阪市立大学)
Kevin C.-W. Wu
(National Taiwan University)
詳細は、追ってご連絡致します

共催

**Pacificchem2021 シンポジウム(#127)
" New Directions in Homo/Heterogenous Catalysis of
Hydrogen Production and CO₂ Utilization "**

会期: 2021年12月 (来年度に変更となりました)

会場: ハワイ、Hilton Waikiki Beach
アブストラクト提出締切(再): 日本時間 2021年4月12日(月)

シンポジウム世話人:

Yutaka Amao, Yusuke Yamada, David E Herbert, Shi Zhang Qiao

編集後記

12月の Pacificchem は1年延長となりました。発表予定者や参加者もそうですが、お世話されている先生方が一番大変だろうと思います。でも会期延長とはいえ、オンラインでの可能性がまだあるのは嬉しいです。化学で繋がる世界が狭まらないように、新しい生活様式の中で何ができるかを模索している日々です。(桑村)

ニュースレター担当への問い合わせ方法

ご研究紹介等、SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や、本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は、事務局までお気軽にお知らせください。

先端錯体工学研究会事務局

E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp

東京医療保健大学大学院 松村有里子

信頼・実績 No.1 !

超純水装置 Mill-Q® Integral MT

マルチアプリケーション対応装置・バリデーション可能



水質保証付き！ Water in a Bottled

分子生物学用水・細胞培養用水

「水割」プランでお得にまとめて購入可能！



メルク 水割

検索



 竹田理化工業株式会社

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-7-5 <http://www.takeda-rika.co.jp>

営業本部 TEL.03(5489)8511
 東京支店 TEL.03(5489)8521
 西東京支店 TEL.042(589)1192
 千葉支店 TEL.043(441)4881
 筑波支店 TEL.029(855)1031

いわき営業所 TEL.0246(85)0650
 鹿島支店 TEL.0299(92)1041
 湘南支店 TEL.0463(25)6891
 横浜支店 TEL.045(642)4341
 三島支店 TEL.055(991)2711

埼玉支店 TEL.048(729)6937
 高崎支店 TEL.027(310)8860
 宇都宮支店 TEL.028(611)3761
 延岡事務所 TEL.0982(29)3602