

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289283

研究課題名(和文) 真に力量のある液相有機合成のための高機能固体触媒の開発

研究課題名(英文) Development of High Performance Heterogeneous Catalysts for Truly Powerful Liquid-Phase Organic Synthesis

研究代表者

山口 和也 (YAMAGUCHI, Kazuya)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50334313

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸素を酸化剤とした環境調和型の新酸化反応を実現するための高機能触媒および反応系を開発し、いくつかの真に力量ある液相有機合成を実現した。ヘテロポリ酸の酸・酸化特性を利用して、チオアミドの酸化的に二量化によるチアジアゾール合成、キノリンの位置選択的酸化的シアノ化反応を開発した。マンガ氧化物触媒を用いた酸化的アミンの官能基化やチオールを求核的に官能基化する酸化求核法も開発した。さらに、担持金触媒によるいくつかの脱水素カップリング反応も開発した。

研究成果の概要(英文)： In this study, we have developed highly active catalysts and efficient catalytic reaction systems for realizing environmentally-friendly new oxidation reactions using molecular oxygen as the terminal oxidant. By utilizing the acid and oxidation properties of heteropoly acids, thiadiazole synthesis through oxidative dimerization of thioamides and regioselective oxidative cyanation of quinolines have been developed. We have developed oxidative functionalization of amines and oxidative nucleophilic strategy for functionalization of thiols. Furthermore, several dehydrogenative cross-coupling reactions have been realized by using supported gold catalysts.

研究分野：触媒化学

キーワード：酸化反応 酸化的クロスカップリング アンモニアを窒素源とした有機合成 新反応開発 固体触媒

1. 研究開始当初の背景

実験室レベルの化合物合成から工業的な医農薬品・ファインケミカルズ合成にいたるまで広く液相有機合成が行われているが、グリーン度・資源利用効率・エネルギー効率等の観点からみるとまだまだ改善の余地が残されている。例えば、種々の有機基質の含酸素有機化合物への変換と脱水素反応に代表される酸化的官能基変換は、いまだに量論量以上のクロム、マンガン、鉛等を含む重金属塩、次亜塩素酸塩、硝酸などの試薬が用いられているケースがあり、毒性重金属塩の処理等の問題も抱えている。また、医農薬品・ファインケミカルズ合成に欠かせないクロスカップリング反応では、一般的に、ハロゲン化アリールやハロゲン化アルキルがカップリングパートナーとして用いられるため対応するハロゲン系化合物の副生を避けることができない。酸化反応では、空気(分子状酸素)や過酸化水素などを用いた反応系が望ましい。また、C-HやX-H(Xはヘテロ原子)結合の触媒の活性化による酸化的クロスカップリングを開発できればハロゲン化物を使用しない、生成物が水もしくは水素のみ、という点で非常に魅力的な合成ツールとなり得る。これらの実現のためには、ターゲットとする官能基変換にあわせて精密設計された高活性・高選択性・長寿命を有する高機能触媒の開発が必要不可欠となる。

2. 研究の目的

本提案研究では、(1)現在開発の遅れている酸化反応を中心とした高効率官能基変換反応および(2)酸化的クロスカップリング、(3)アンモニアを窒素源とした有機合成、などの“新反応”の開発をターゲットとする。これらの実現のために、これまでに申請者が培ってきた制御された溶存金属種からの固定化・固体化を基盤技術として、構造の精密制御された固体触媒(主として、水酸化物触媒)を上記ターゲット反応にあわせて設計する。このとき担体をたんなる下地としてだけでなく金属種からの電子受容体あるいは金属種への電子供与体としても積極的に利用し、触媒の高機能化を図る。異なる基質の同時活性化のための多金属活性点の設計も行う。

3. 研究の方法

触媒の設計および調製は以下の4.研究成果のところでも詳しく記述する。触媒反応はバッチ式の反応装置(加圧が必要な場合はオートクレーブにて、それ以外はガラス製のシュレンクチューブ)で行った。反応条件は図表に示す。生成物の同定・定量は、GC-MS、GC、NMRを用いて行った。

4. 研究成果

本提案研究では、目的反応の設定、それらにあわせた触媒の使用・設計を行い反応実現を目指した。以下に、触媒別、反応別に分類

し研究成果を詳しくまとめた。また、目的反応の有用性やその開発意義についてもここでは詳しく述べる。

(1)ヘテロポリ酸触媒

(1-1)チアジアゾール合成

チアジアゾールは、種々の天然物の骨格や部分構造に見られる複素環式化合物であり、医・農薬合成の中間体として広く用いられている。その異性体の一つである1,2,4-チアジアゾールは、カルボン酸と*N*-メルカプトイミジンの脱水環化等の方法で合成されてきたが、これらの手法は毒性の高い試薬が当量以上必要であり、副生成物が量論量生成する等の問題があった。これら合成法の代替として、種々の酸化剤を用いた第一級チオアミドの酸化的脱硫二量化反応が開発されてきたが、分子状酸素を酸化剤に用いた触媒反応系はこれまで報告されていない。本研究では、モリブドバナドリウム酸が第一級チオアミドの酸化的二量化反応に対する優れた触媒となることを見出した。

種々の Keggin 型ヘテロポリ酸($H_{(3+x)}XV_xM_{(12-x)}O_{40}$, X=P, Si; M=Mo, W; $x=0-3$)を触媒として用い、チオベンズアミド(1a)の酸化的脱硫二量化反応をおこなった。本研究で用いたヘテロポリ酸は試薬として購入した。反応をおこなった結果、 $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ が最も高い活性を示すことが明らかとなった。例えば、 $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ を触媒として、酸素雰囲気下、エタノール中、30°Cで反応をおこなったところ、わずか10分に対応する1,2,4-チアジアゾール(2a)が85%収率で得られた。 $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ よりバナジウム置換数が少ない $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ や $H_4PVMo_{11}O_{40}$ は、 $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ よりも活性が低かった。一方、ケイ素がヘテロ原子のHPA($H_{(3+x)}SiV_xM_{(12-x)}O_{40}$)タングステンをポリ原子のHPA($H_{(3+x)}XV_xW_{(12-x)}O_{40}$)では、バナジウム置換の有無によらず活性は低く、3aはほとんど生成しなかった。また、触媒活性を示したいずれのHPAにおいても、単純脱硫生成物であるベンゾニトリルは副生せず、3aのみが選択的に得られた。

溶媒効果は非常に顕著であり、エタノール、アセトニトリル、アセトンを用いた場合は反応が良好に進行した。一方、1,4-ジオキササン、クロロホルム、水を用いた場合は、反応はほとんど進行しなかった。本反応系は種々の基質に適用可能であった(Figure 1)。パラ位に電子供与性および電子求引性基を有するチオベンズアミドでは、いずれにおいても反応が効率よく進行し、高収率で対応するチアジアゾールが得られた。フラン環、チオフエン環などのヘテロ環を有するチオアミドの反応も良好に進行した。本反応系では、脂肪族チオアミドを基質に用いても、反応が良好に進行した。

(1-2)シアノキノリン合成

芳香族ニトリルは、医農薬合成の中間体と

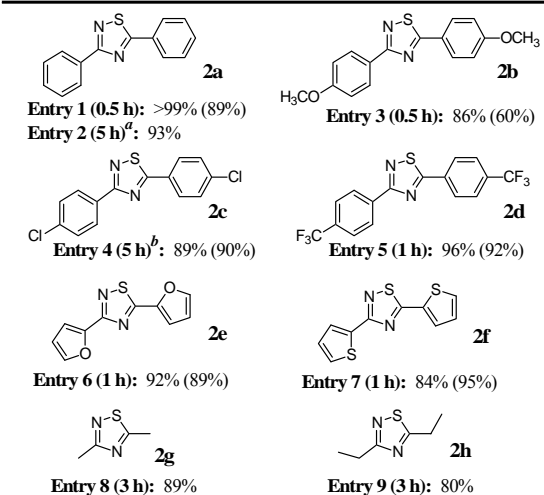
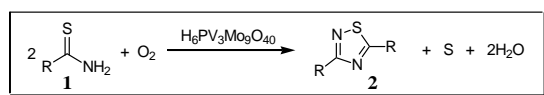


Figure 1 Scope of the $\text{H}_6\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$ -catalyzed oxidative dimerization of primary thioamides. Reaction conditions: **1** (0.5 mmol), $\text{H}_6\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$ (5 mol%), ethanol (4 mL), O_2 (1 atm), 30°C . Yields were determined by HPLC or GC using naphthalene as an internal standard. In the oxidative dimerization of aliphatic thioamides, nitriles were formed as byproducts to some extent (10% for entry 8, 18% for entry 9). Values in the parentheses are the isolated yields after complete conversion of **1**. ^a $\text{H}_6\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$ (0.4 mol%). ^b Acetonitrile (4 mL).

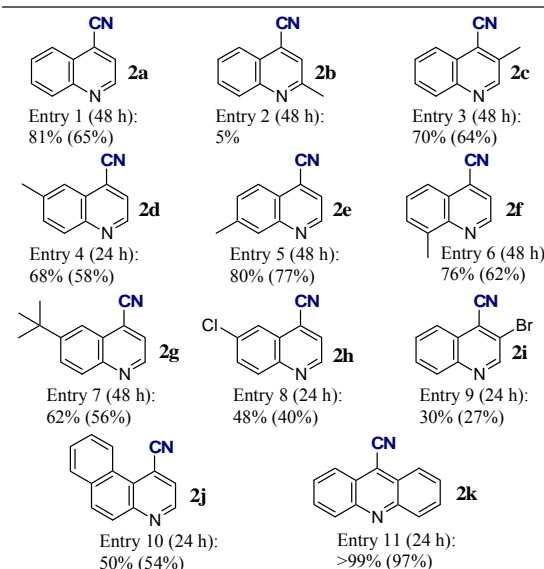
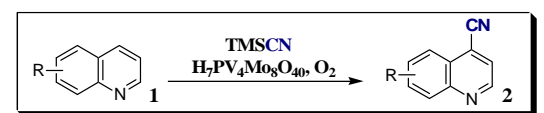


Figure 2. Scope of the $\text{H}_7\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$ -catalyzed oxidative C-H cyanation of quinoline and its derivatives. Reaction conditions: **1** (0.5 mmol), TMSCN (2 mmol), $\text{H}_7\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$ (10 mol%), DMSO (2 mL), O_2 (1 atm), 100°C , 24 or 48 h. Yields were determined by GC using naphthalene as the internal standard. The values in the parentheses are the isolated yields of **2**.

して広く用いられている重要な化合物である。ベンゾニトリルやシアノピリジン等はアンモ酸化により生産されているが、実験室レ

ベルで芳香族ニトリル合成は、未だに Sandmeyer 反応、Rosenmund-von Braun 反応等、毒性の高い CuCN を用いられるケースが多い。本研究では、モリブドバナドリル酸が分子状酸素を酸化剤、トリメチルシリルシアニド (TMSCN) をシアノ化剤としたキノリン類の酸化的シアノ化反応に対する優れた触媒となることを見出した。

種々の Keggin 型ヘテロポリ酸 ($\text{H}_{(3+x)}\text{XV}_x\text{M}_{(12-x)}\text{O}_{40}$, $\text{X} = \text{P, Si}$; $\text{M} = \text{Mo, W}$; $x = 0-4$) を触媒として用い、キノリン (**1a**) のシアノ反応をおこなった。本研究で用いたヘテロポリ酸は試薬として購入した。反応をおこなった結果、モリブドバナドリル酸が優れた触媒となることが明らかとなった。例えば、 $\text{H}_7\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$ を触媒として、酸素雰囲気下、ジメチルスルホキシド (DMSO) 中、 100°C で反応をおこなったところ、48 h で 4-シアノキノリン (**2a**)、2-シアノキノリン (**2b**)、2,4-ジシアノキノリン (**2c**) がそれぞれ 81%、2%、9% 収率で得られた。モリブドバナドリル酸を用いた場合、シアノ化反応は 4 位選択的に進行した。反応溶液の $^1\text{H NMR}$ および CSI-MS スペクトルより、**1a** のプロトン化によるキノリニウムカチオン種の生成、キノリニウムカチオン種および溶媒として用いた DMSO の触媒への強い配位が明らかとなった。

Figure 2 に示すように、本反応系は種々の基質に適用可能であった。様々な位置にアルキル、ハロゲン置換基を有するキノリン類 (2 位を除く、例えば **2b**) 反応はいずれも 4 位選択的 (**2k** の場合は 9 位) に進行し、対応するシアノキノリンを合成することができた。

(2) マンガン酸化物触媒

(2-1) アミンの α -官能基化反応

α -アミノニトリルおよびプロパルギルアミンは種々の合成中間体や化成品原料となる非常に有用な化合物である。一般的に、 α -アミノニトリル、プロパルギルアミンは、量論試薬を用いる方法により合成されてきた。本研究では、 2×2 トンネル構造を有するマンガン酸化物 OMS-2 が、シアノ源としてトリメチルシリルニトリル、分子状酸素を酸化剤とした第三級アミンの α -シアノ化反応に対する優れた触媒となることを見出した。さらに、OMS-2 と亜鉛触媒 (例えば、 ZnBr_2) を用いると、第三級アミンの α -アルキル化反応が効率よく進行することを見出した。OMS-2 は、酸性溶液中での Mn^{2+} と Mn^{7+} の反応を利用して合成した。

まずはじめに、種々の触媒を用いて N,N -ジメチル-1-ブチルアミンの α -シアノ化反応を行ったところ、OMS-2 を用いたときのみ目的の α -アミノニトリルが高収率で得られた。このとき反応は、メチル基選択的に進行した。 V_2O_5 、 RuCl_3 、 CuCl_2 、 FeCl_3 などが N,N -アルキルアミンの α -シアノ化反応に対する優れた触媒となることが報告されているが、これらは、 N,N -ジメチル-1-ブ

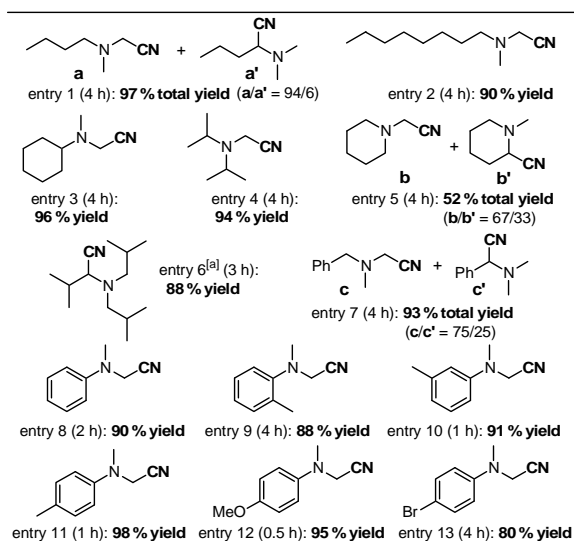


Figure 3. Cyanation of various tertiary amines. Reaction conditions: OMS-2 (50 mg), amine (0.2 mmol), trimethylsilyl nitrile (0.4 mmol), acetonitrile (2 mL), 80 °C, O₂ (1 atm). Yields were determined by GC analysis using biphenyl or naphthalene as an internal standard. [a] OMS-2 (100 mg).

チルアミンのような脂肪族アミンに対しては効果的ではなかった。

次に OMS-2 の基質適用性について検討した (Figure 3)。種々のトリアルキルアミン、ベンジル型アミンから対応する α -アミノニトリルが高収率で得られた。いずれの場合も、反応はメチル基選択的に進行した。また、*N,N*-ジアルキルアニリンからも対応する α -アミノニトリルが高収率で得られた。

反応中に OMS-2 をろ過により除去すると、反応はただちに停止した。このとき反応溶液へのマンガン種の溶出は観測されなかった。したがって、本反応は OMS-2 表面上でのみ進行していることが明らかとなった。さらに、反応終了後回収した OMS-2 は、活性選択性を低下させることなく少なくとも 5 回の再使用が可能であった。

本 α -シアノ化反応はまず第三級アミンの 1 電子酸化 (SET) によりアミンカチオンラジカルが生成する (step 1)。その後、脱プロトン化 (step 2)、1 電子酸化 (step 3) によりイミニウムカチオンが生成し、CN⁻ のイミニウムカチオンへの求核付加 (step 4) により α -アミノニトリルが生成する。先述したトリアルキルアミンのメチル基選択性は、アミンカチオンラジカルからの脱プロトン化の際の立体電子効果に起因する。

さらに、OMS-2 と ZnBr₂ などの亜鉛触媒を用いると、分子状酸素を酸化剤とした第三級アミンの α -アルキニル化反応が効率よく進行し、対応するプロパルギルアミンが得られた。本 α -アルキニル化反応もシアノ化と同様の反応機構で進行する。亜鉛触媒と末端アルキンから生成したアルキニル種のイミニウムカチオンへの求核付加によりプロパルギルアミンが生成する。

(2-2) チオールの求核的官能基化反応

チオールは、医薬や農薬に加え、高分子やエレクトロニクス材料を合成するための出発物質として、幅広く用いられる化合物である。しかし自身が強い求核剤であるため、他の求核剤とのカップリングによるチオールの直接官能基化は非常に困難である。従来法ではチオールのハロゲン化の過程を要し、反応が多段階にわたることで大量の副生成物を伴う問題があった。そこで本研究では、求核剤によるチオールの直接官能基化を可能にするために、触媒的酸化求核法の開発を試みた。本方法では、チオールをまず酸化カップリングによってジスルフィドに変換することで求核剤との反応を可能にし、目的生成物を得る。このとき副生するチオレートアニオンを再び触媒によってジスルフィドに変換すれば、結果としてチオールから目的生成物を定量的に得ることが可能になる。本研究では、求核剤として CN⁻ と CF₃⁻ を用いたチオールの直接官能基化に成功した。チオシアネートは抗生物質や加硫促進剤に加え、ヘテロ環合成等の合成中間体としても利用される重要な化合物である。また、SCF₃ 基は高い親油性を示し、その導入によって親化合物の生物学的利用能を向上できる点などから、近年特に医薬分野において盛んに研究がなされており、多くのトリフルオロメチルスルフィドが薬剤やその候補化合物として報告されている。

触媒のない条件では、*p*-トルエンチオールと求核剤トリメチルシリルシアニド (TMSCN) からはトリメチルシリル化されたチオールが得られるのみで、目的生成物であるチオシアネートは全く生成しなかった。これより、チオールのジスルフィドへの効率的な酸化カップリングの進行がまず重要であると考え、シクロヘキサチオール (1a) のジシクロヘキシルジスルフィド (2a) への酸化カップリングをモデル反応として、触媒の検討を行った。種々の金属酸化物を比較検討した結果、酸化マンガンが有効であり、特に 2×2 のトンネル型構造を有する OMS-2 が最も高い活性を示した。反応時間わずか 5 分で目的生成物 2a が 95% 収率で得られ、チオール由来の副生成物は全く見られなかった。OMS-2 の高い触媒活性は、その特異な構造による大きな比表面積や高い電子伝導能、および酸化還元特性が寄与するものと考えられる。種々のチオールを用いて、OMS-2 を触媒とした酸化カップリング反応に対する基質適用性を検討したところ、脂肪族チオールおよびベンジルチオール、芳香環やヘテロ環を有するチオールなど様々な構造を有するチオールから、対応するジスルフィドを高収率で得られた。また、トリメチルシリル化されたチオール (1e') を基質に用いた場合にも酸化カップリング反応は効率よく進行し、チオレート種のホモカップリングにおいても OMS-2 が触媒として機能する。

ジ-*p*-トリルジスルフィド (2h) と求核剤である TMSCN とを DMF 中、酸素雰囲気下 30 °C で 1

時間反応させると、対応するチオシアネート(3h)およびトリメチルシリル化チオール(1h')がそれぞれ8%、9%の収率で、触媒不在下であっても生成していた。1h'は、OMS-2による酸化カップリングを経て2hへの変換が可能であることが予測できる(Table 1, Entry 7)。以上より、OMS-2存在下においてはチオールとTMSCNからのチオシアネート合成が効率よく進行することを期待し、*p*-トルエンチオール(1h)を基質としたチオシアネート合成を試みた。種々の溶媒を検討したところ、DMFや*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMA)といった非プロトン性極性溶媒中においてシアノ化反応は効率良く進行し、1時間で収率50%以上の対応するチオシアネート(3h)を得られた。一方で、アセトニトリルやテトラヒドロフラン(THF)、および無極性溶媒中では3h収率は著しく低下した。また、プロトン性の極性溶媒であるエタノールを用いた場合には3hの生成は全く見られず、SN2反応に一般的に見られるような溶媒効果が本反応においても観測された。SN2反応では、非プロトン性極性溶媒が求核種のカウンターカチオンを溶媒和するために求核種の生成が促進され、反応が効率良く進行する。本反応系では、DMFやDMAのカルボニル酸素がTMSCN中のケイ素と相互作用することで、求核種であるCN⁻の生成を促進したと考えられる。

DMF中における1hのシアノ化反応のプロファイルによれば、反応開始5分ほどでほぼ全ての1hが酸化カップリングによってジスルフィド2hに変換され、その後2hから3hが徐々に生成していることがわかった。また、反応途中でトリメチルシリル化されたチオール1h'はほとんど観測されなかった。したがって、本反応における律速段階はジスルフィド結合の求核的切断と示唆された。律速段階であるジスルフィドへの求核剤の求核攻撃を促進するために、求核触媒の添加を検討した。ケイ素中心への求核攻撃により効果的にシリル化化合物を活性化する求核触媒として、フッ化物イオンが一般的に知られている。そこでOMS-2存在下DMF中で、触媒量(0.25mmol)のKFを加えて1hのシアノ化反応を行ったところ、添加しない場合には1時間で59%であった3h収率が、>99%にまで向上した。また、3hの生成がほとんど見られなかったアセトニトリル中においても、KFを添加することでシアノ化反応は非常に効率よく進行し、>99%の収率で3hを得られた。K₂CO₃などの他の無機塩基も求核触媒としてはたらし、シアノ化反応を促進することが可能であった。さらに、求核剤としてトリメチルシリルトリフロライド(TMSCF₃)を用いた場合にも同様の反応条件で、1hから目的生成物4hを反応時間1時間において96%の高収率で得ることができた。

最後に、OMS-2によるチオールのシアノ化およびトリフルオロメチル化反応における基質適用性を検討した(Figure 4)。構造の異なる様々なチオールに適用でき、脂肪族チオ

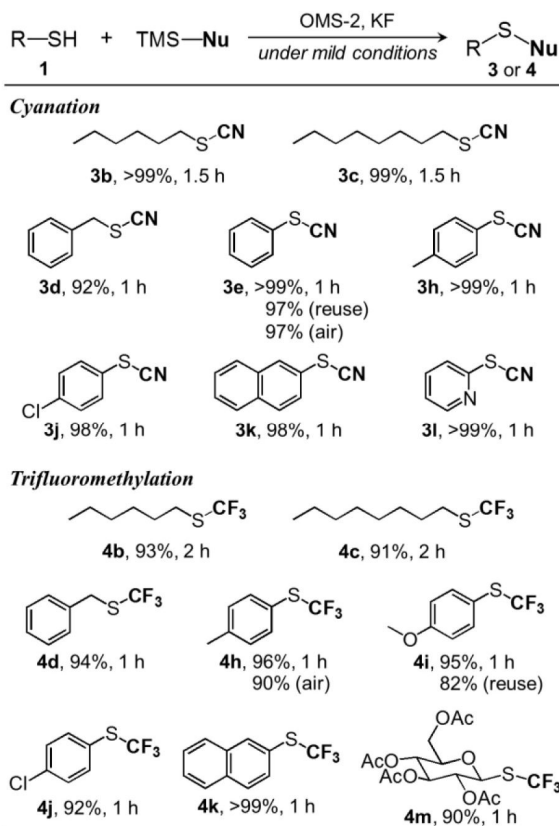


Figure 4. Scope of the OMS-2-catalyzed cyanation and trifluoromethylation. Reaction conditions: OMS-2 (50 mg), KF (0.25 mmol), substrate (0.5 mmol), TMS-Nu (2 mmol, Nu = CN, CF₃), DMF (2 mL), 30 °C, O₂ (1 atm). Yields were determined by GC analysis.

ールおよびベンジルチオール、電子供与基、電子吸引基を有する芳香族チオール、ヘテロ環を有するチオールなどから、対応するチオシアネートおよびトリフルオロメチルスルフィドを高収率で得られた。糖類のトリフルオロメチル化も可能で、出発物質にはトリメチルシリル化チオールである1e'やジスルフィド2eも利用できた。反応完了後 OMS-2 は簡易なる過によって容易に回収でき、シアノ化、トリフルオロメチル化どちらの反応についても再利用が可能であった。

(3) 担持金触媒

アルキニルシランは種々の合成中間体に利用される有用な化合物であり、一般的に金属アセチリドとハロシランの量論的なカップリング反応により合成されている。しかしながら、この方法では金属アセチリド合成およびカップリング反応でともに多量の副生成物が生じる。そのため、新しいクリーンなアルキニルシラン合成法の開発が切望されている。本研究では、マンガン酸化物 OMS-2 を担体として調製した担持金触媒(Au/OMS-2)が、分子状酸素を酸化剤とした末端アルキンとヒドロシランの酸化クロスカップリングに対する優れた不均一系触媒となることを見出した。

まずはじめに、種々の担持金属触媒を用いてエチニルベンゼン(1a)とトリエチル

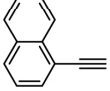
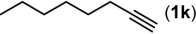
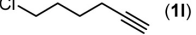
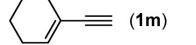
Entry	Alkyne	Time [h]	Yield [%] ^[b]	
			3	Others
1	R = H (1a)	1	93 (91)	6
2	R = 2-Me (1b)	1	90	9
3	R = 3-Me (1c)	1	86	13
4	R = 4-Me (1d)	1	95 (92)	5
5	R = 4-F (1e)	1	94 (90)	6
6	R = 4-Br (1f)	1	81 (77)	19
7	R = 4-CF ₃ (1g)	1	90 (83)	9
8 ^[c]	R = 4-NO ₂ (1h)	2	85 (80)	14
9 ^[c]	R = 4-NH ₂ (1i)	12	54 (51)	33 ^[d]
10	 (1j)	1	85 (78)	14
11	 (1k)	1	98	1
12	 (1l)	1	95 (89)	4
13	 (1m)	1	58	35

Figure 5. Cross-dehydrogenative coupling of various terminal alkynes and **2a**. [a] Reaction conditions: Into a Pyrex glass reactor were successively placed Au/OMS-2 (1.9 mol%, 40 mg), **1** (0.5 mmol), and toluene (1 mL), and then a toluene solution of **2a** (0.55 M, 1 mL) was added to the reaction mixture over 1 h by a syringe pump at 80 °C under 1 atm of O₂. [b] Yields were based on **1** and determined by GC analysis. Values in the parentheses were the isolated yields. The hydrosilylation was a major side reaction. [c] Reaction conditions: Into a Pyrex glass reactor were successively placed Au/OMS-2 (1.9 mol%, 40 mg), **1** (0.5 mmol), **2a** (0.75 mmol), and toluene (2 mL) in a single step, and then the mixture was heated at 100 °C under 1 atm of O₂. [d] The N-silylation of the alkynylsilane product was also proceeded (13 %).

シラン (**2a**) の酸化クロスカップリングを行った。反応は酸素雰囲気下で行った。OMS-2 担持金触媒 (Au/OMS-2) を用いたときのみ目的生成物 **3a** が高収率で得られた。パラジウム触媒では、未同定の重合生成物が多量に副生した。銅触媒では、**1a** のホモカップリング反応のみが進行した。

1a と **2a** の反応途中でろ過によって Au/OMS-2 触媒を除去すると、反応は直ちに停止した。また、反応液への金およびマンガン種の溶出がないことを ICP-AES 分析により確認した。したがって、反応は溶出した金属種ではなく Au/OMS-2 の固体表面上で進行していることが明らかとなった。さらに、反応後に回収した Au/OMS-2 は、**1a** と **2a** の反応において少なくとも 10 回の再使用が可能であった。

Au/OMS-2 を用いた本酸化クロスカップリング反応の基質適用性は広く、Figure 5 に示すように種々の置換基を有する芳香族 (エチルベンゼン) 脂肪族、二重結合を有するアルキンと **2a** の反応により対応するアルキニルシランを効率よく合成するこ

とができた。さらに、アセチレン (ガス) とヒドロシランの反応で、対応するジシリルアセチレンが高収率で得られた。また、**1a** のカップリングパートナーとして、種々のアルキルシラン、フェニルシラン、アルコキシシランを用いることができた。

本反応は以下のように進行する。まず、金触媒上で求電子的ケイ素種が生成する。このケイ素種のアルキンへの付加により、金-アルキニル中間体が生成し、続くヒドリド脱離により金-ヒドリド種とアルキニルシランが生成する。金-ヒドリド種は分子状酸素によって再酸化される。

その他、担持金触媒を用いて、尿素とシランからのイソシアナートシラン合成および α,β -不飽和カルボニル化合物とアミンの脱水素カップリングによるエナミナル合成反応系の開発にも成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 11 件)

(1) K. Yamaguchi (5 名中 1 番目), Heterogeneously Catalyzed Aerobic Cross-Dehydrogenative Coupling of Terminal Alkynes and Monohydrosilanes by Gold Supported on OMS-2, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5627-5630. DOI: 10.1002/anie.201300988. 査読有

(2) K. Yamaguchi (5 名中 1 番目), Oxidative Nucleophilic Strategy for Synthesis of Thiocyanates and Trifluoromethyl Sulfides from Thiols, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 9200-9206. DOI: 10.1039/C4OB01655F. 査読有

(3) K. Yamaguchi (5 名中 1 番目), Regioselective direct oxidative C-H cyanation of quinoline and its derivatives catalyzed by vanadium-containing heteropoly acids, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10034-10037. DOI: 10.1039/C5CC02797G. 査読有

〔学会発表〕(計 11 件)

(1) K. Yamaguchi, Development of Highly Active Heterogeneous Oxidation Catalysts Based on the Properties of Metal Hydroxides, *Advances in Selective Oxidation Catalysis and Electrocatalysis (IrseeVI Symposium)*, 2013 年 7 月 4 日 ~ 7 日, Kloster Irsee, Irsee, Germany

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 和也 (YAMAGUCHI, Kazuya)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 50334313