

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19122

研究課題名(和文) 不活性結合の二重切断を利用する触媒的カルベン発生法の開拓

研究課題名(英文) Exploration of Catalytic Generation of Carbene through Two-Fold Cleavage of Inert Bonds

研究代表者

浅子 壮美 (Asako, Sobi)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・上級研究員

研究者番号：80737289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：安定化合物の不活性結合二重切断による金属カルベン種の発生を鍵とする新しい物質変換反応を開発した。すなわち、モリブデン/キノン触媒を用いると、カルボニル化合物の炭素-酸素二重結合切断やシクロプロパンのgem炭素-炭素単結合二重切断を伴う分子内および分子間反応が円滑に進行した。DFT計算により、鍵となる結合切断段階および生成した金属カルベン種の反応性に関する知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、不活性な極性および無極性単結合の切断を鍵とする触媒の精密有機合成反応がさかんに研究されており、従来は不可能であった物質変換を可能にすることで、合成ルートの効率化、省エネルギー化、コスト削減に貢献している。しかしながら、不活性結合二重切断によるカルベン生成反応はほぼ手つかずの未開拓分野であった。有機合成化学の多様性、有用性を著しく向上させた不活性単結合切断化学の歴史に倣い、今現在「不活性」と考えられている結合二重切断化学を新たに展開することができれば、これまでに確立された合成戦略を大きく変えるような画期的な新展開をもたらすことができる。

研究成果の概要(英文)：Novel chemical transformations based on the generation of metal carbenes through two-fold cleavage of the inert bonds in stable compounds have been explored. Mo/quinone was found to efficiently catalyze a series of intramolecular and intermolecular reactions with the cleavage of C=O double bond of carbonyl compounds and the successive cleavage of gem C-C single bonds of cyclopropanes. DFT studies have revealed the nature of the bond cleavage steps as well as the reactivities of the metal carbenes.

研究分野：有機合成化学、有機金属化学

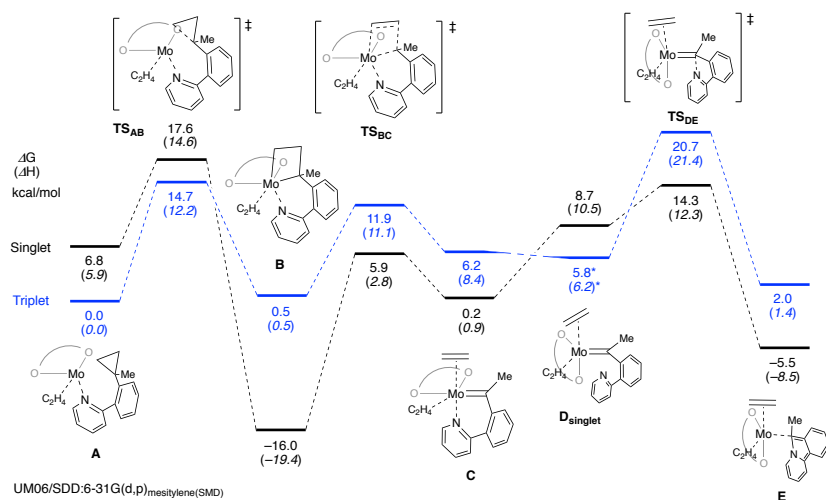
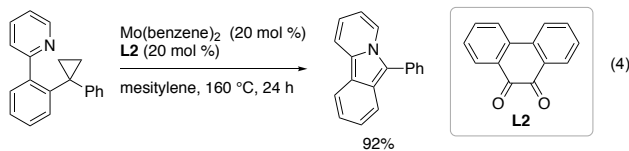
キーワード：モリブデン タングステン カルボニル化合物 シクロプロパン 脱酸素 カルベン 炭素-水素結合活性化 炭素-炭素結合活性化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。



## (2) 逆シクロプロパン化反応

Mo(0)/キノロン触媒を用いると、ピリジル基を近傍にもつシクロプロパンから脱エチレンを伴う逆シクロプロパン化反応が進行し、ピリドイソインドールが得られることを見出した (式 4)。DFT 計算により、本反応は、1) ピリジル配向基による proximal 選択的炭素-炭素単結合切断を経るメタラシクロブタン中間体の生成 (A→B)、2) エチレンの脱離によるメタルカルベン中間体の生成 (B→C)、3) ピリジル基のカルベン炭素への求核攻撃による分子内環化 (C→D→E) を経て進行していることが示唆された。シクロプロパンは主に C3 ユニットとして利用されてきたが、本反応ではシクロプロパンを通常とは異なる C1 ユニットとして有機合成に利用することに成功した。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Asako Sobi, Ishihara Seina, Hirata Keiya, Takai Kazuhiko	4. 巻 141
2. 論文標題 Deoxygenative Insertion of Carbonyl Carbon into a C(sp <sup>3</sup> ) - H Bond: Synthesis of Indolines and Indoles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9832 ~ 9836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b05428	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Asako Sobi, Kobashi Takaaki, Takai Kazuhiko	4. 巻 140
2. 論文標題 Use of Cyclopropane as C1 Synthetic Unit by Directed Retro-Cyclopropanation with Ethylene Release	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15425 ~ 15429
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b09297	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Sobi Asako
2. 発表標題 Exploration of Organic Synthesis Using Abundant and Stable Compounds
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 第34回若い世代の特別講演会（ハイライト講演）（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sobi Asako, Takaaki Kobashi, Kazuhiko Takai
2. 発表標題 Directed Retro-Cyclopropanation with Metal-Quinone Complexes
3. 学会等名 23rd International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry (ISOM XXIII) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sobi Asako, Takaaki Kobashi, Kazuhiko Takai
2. 発表標題 Retro-Cyclopropanation with Metal-Quinone Complexes
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sobi Asako, Seina Ishihara, Keiya Hirata, Kazuhiko Takai
2. 発表標題 Deoxygenative Cyclization of Carbonyl Compounds Catalyzed by Molybdenum/Quinone Complexes
3. 学会等名 International Conference on Organometallic Chemistry 2018 (ICOMC28) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平田佳也、石原聖奈、浅子壮美、高井和彦
2. 発表標題 タングステン触媒によるカルボニル化合物の脱酸素環化反応を利用するフルオレン合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sobi Asako, Seina Ishihara, Keiya Hirata, Kazuhiko Takai
2. 発表標題 Molybdenum-Catalyzed Deoxygenative Cyclization of Carbonyl Compounds
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浅子壮美、石原聖奈、平田佳也、高井和彦
2. 発表標題 モリブデン錯体を用いるカルボニル化合物の脱酸素を経る環化反応
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Sobi Asako
2. 発表標題 Molybdenum-Catalyzed Regioselective Hydrosilylation of Allenes
3. 学会等名 International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="http://achem.okayama-u.ac.jp/omc/">http://achem.okayama-u.ac.jp/omc/</a> <a href="http://iliesteam.riken.jp/home_JP.html">http://iliesteam.riken.jp/home_JP.html</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	高井 和彦  (TAKAI Kazuhiko)		

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	石原 聖奈  (ISHIHARA Seina)		
研究協力者	平田 佳也  (HIRATA Keiya)		
研究協力者	小橋 空明  (KOBASHI Takaaki)		
研究協力者	小林 高史  (KOBAYASHI Takafumi)		