

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		基質間水素移動に基づく酸化還元調和型反応による炭素—炭素結合形成法の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Transition-metal-catalyzed redox economical coupling via hydrogen transfer			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓) クラハシ	名) タクヤ	研究期間 B	2014 ~ 2016 年
	漢字 CB	倉橋	拓也	報告年度 YR	2016年
	ローマ字 CZ	Kurahashi	Takuya	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		京都大学大学院工学研究科 准教授			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>炭素—炭素結合形成による分子の基本骨格の構築は有機合成反応の基盤であり、その様にして構築した分子骨格の炭素—ヘテロ原子結合形成による官能基修飾によって、目的とする分子が得られる。したがって、炭素—炭素結合形成反応の開発は学術研究および化学工業いずれにおいて極めて重要な研究課題である。ところが、炭素—炭素結合の形成は有機合成における基本的な反応であるにも関わらず、未だ解決すべき課題が多い。つまり、ペリ環状反応など炭素—炭素不飽和化合物の結合の結合への異性化に基づく反応を除けば、多くの場合は炭素—炭素結合を直接的に形成することは困難であり、基質の反応部位を予め各々酸化または還元することにより官能基を導入して活性化させる必要がある。したがって、基質に含まれる他の官能基の保護および炭素—炭素結合形成反応後の脱保護、そして酸化剤や還元剤の使用に伴う廃棄物が生じるので原子効率が悪い。さらに複数の反応による多段階工程が必要であるなど作業効率も良くない。そこで、二つの基質を互いに酸化剤あるいは還元剤として利用することができれば、予め各々の基質を酸化または還元して活性化する必要がなく、反応系中にて二つの基質を一度に活性化して炭素—炭素形成に供することが理論的には可能であるという事実に着目して、遷移金属触媒による基質間の酸化還元を活用した炭素—炭素結合形成反応の開発を実施した。その結果、ニッケル触媒を用いることにより、アルコールとアルキンの酸化還元調和型カップリング反応が進行して、アリルアルコールが得られることを新たに発見することに成功した。また、反応機構および反応活性種に関する考察を行った。具体的には、溶液状態におけるニッケル K 端 X 線吸収微細構造解析 (SPring-8 BL14B2) および理論化学計算を実施し、触媒反応における鍵活性中間体の同定に成功した。</p>					
キーワード FA	遷移金属触媒	ニッケル	酸化還元調和型反応	溶液 XAFS 測定	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA									
研究機関番号 AC					シート番号									

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}								
	ページ ^{GF}								
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}								
	ページ ^{GF}								
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}								
	ページ ^{GF}								
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

Allylic alcohols are fundamental organic compounds and are versatile building blocks for organic synthesis. In the past decade, transition-metal-catalyzed direct coupling of alkynes and aldehydes was identified as a significant methodology for the divergent synthesis of allylic alcohols. The more recent ruthenium-catalyzed “*redox-neutral*” coupling reaction of alkynes and alcohols in the presence of an external hydrogen source (e.g., *i*PrOH and HCO₂H) is straightforward route to diverse allylic alcohols. We have developed a transition-metal-catalyzed “*redox-neutral as well as redox-economical*” coupling of alcohols and alkynes to form allylic alcohols. The transition-metal-catalyzed reaction of alkynes, which involves isomerization of the π bond for constructing more thermodynamically stable σ bonds, is widely used to form molecular frameworks in an atom-economical manner. In this context, the aforesaid coupling of alkynes and alcohols represents a rare example of the isomerization of the π bond of an alkyne to construct a new C–C σ bond with an alcohol.