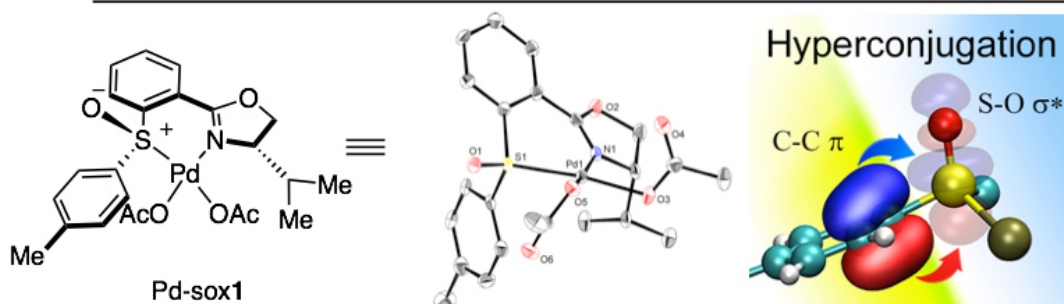
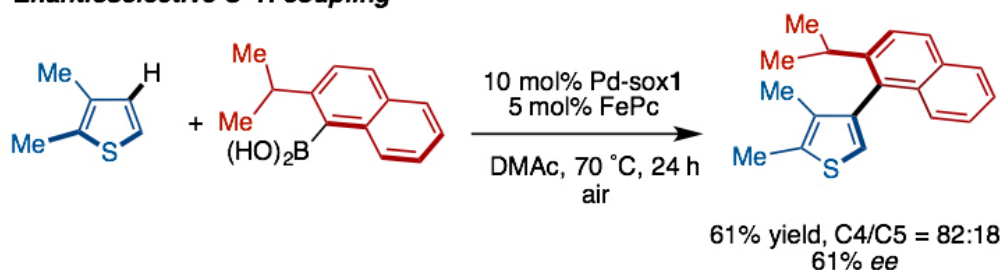


効率的なビアリール骨格構築法である C-H カップリングは官能基化を伴わず直接芳香環同士を繋げることが可能であるため世界中で精力的に研究されている。しかし、嵩高い芳香族化合物の C-H カップリングを実現する分子触媒はほとんど報告されていなかった。我々はこれまで様々なヘテロ芳香環の C-H カップリングを促進する独自の触媒を開発してきた。なかでも、Pd(OAc)₂/biox (ビスオキサゾリン) /TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル) 触媒を用いたヘテロ芳香環と嵩高いアリールボロン酸の C-H カップリング反応を見出している。さらに、様々なヘテロ芳香環と嵩高いアリールボロン酸の C-H カップリングを実現する Pd(OAc)₂/sulfoxide-oxazoline (sox 配位子) 触媒の開発に成功した。Pd に併せ用いる配位子が極めて重要であり、触媒の反応性を著しく向上させる。また、不斉点を有する sox 配位子を用いることで報告例がほとんどない触媒的不斉 C-H カップリング反応へ応用し、軸不斉を発現させることに成功した。

本研究では不斉 C-H カップリング反応の確率を最終目標として、開発した反応の反応機構および不斉発現の機構解明研究に取り組んだ。不斉発現における配位子の置換基効果を実験化学により調査すると同時に、共同研究により、量子化学計算を用いて反応機構と不斉発現に関する配位子効果を明らかにした。また、開発した配位子を用いた、末端アルケンのアリル位 C-H 酸化反応の開発にも取り組み、高選択的に branch 体が生成することを見出した。

触媒的不斉 C-H カップリングと反応機構解明およびその応用

Enantioselective C-H coupling**Branch-selective allylic C-H oxidation**