

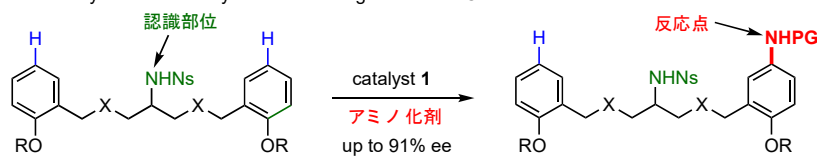
**【目的】** C-H 結合官能基化は、化合物の高付加価値化や Late-Stage Functionalization を可能にする。しかし、通常有機化合物は反応性の類似した C-H 結合を複数有するため、位置・化学・立体選択性の制御が本領域の当面の課題であった。これまでに、反応点近傍の配向基による制御、基質本来の反応性に準拠した制御が検討されてきたが、これら手法では適用可能な基質・反応点が大きく制限される。そこで本研究では、反応点から遠隔位の分子認識に基づく選択的 C-H 結合官能基化反応の開発を目指した。特に、制御の難しい配座自由度の高い化合物の遠隔位認識に焦点を当て、自在に反応を操ることを究極の目標とする精密有機合成化学の深化を目指した。

**【方法】** 自由度の高い分子に対する選択性制御を困難にしている主要原因として、1. 認識されていない基質に対する非選択的反応、2. 基質が種々の配座を取りうる事による選択性の低下が挙げられる。これらの解決には、遠隔位の官能基認識と基質の配座制御の双方を達成する必要があると考えた。本研究では酵素のように活性部位近傍に立体的・電子的に制御された“ポケット”を有する触媒を開発することで上記達成を目指した。

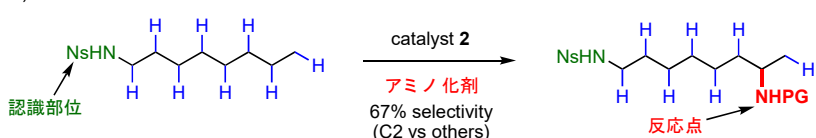
**【結果】** 柔軟な化合物の遠隔位認識に優れるピロメリット酸ジイミド構造を有する新規不斉 Rh(II)二核錯体 **1** の開発に至った。錯体 **1** を用いて C-H 官能基化反応を行うと、プロキラルな長鎖 1,7-ビスアレーンに対し位置および化学選択的不斉 C-H アミノ化による非対称化が進行し、キラルな化合物が高い不斉収率で得られた (下図 a)。本反応では、非酵素法では前例のない距離である反応点から 6 結合遠隔位の立体環境が明確に識別される。また、同じくビスイミド構造を有する錯体 **2** を用いることで、直鎖化合物の位置選択的 C-H 結合官能基化が進行することを見出した (下図 b)。さらに、本反応を超分子の不斉合成に適用した結果、アキラルロタキサンの非対称化が進行し機械的平面不斉を有するロタキサンが得られた (下図 c)。本反応によりロタキサンの複雑性を上昇させながら一挙に機械的平面不斉を構築することが可能になった。以上のように、本研究の遂行により有機化学の未解決課題であった遠隔位不斉非対称化・遠隔位認識による C-H 結合官能基化の選択性制御・超分子の不斉合成を達成できた。

### 新規不斉 Rh(II)二核錯体を用いた遠隔位認識に基づく選択的 C-H 官能基化

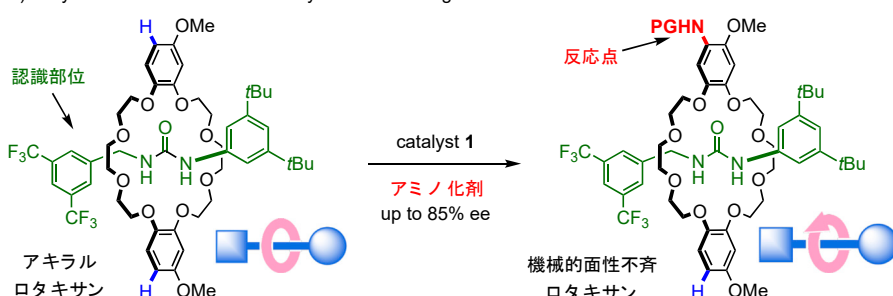
a) remote desymmetrization by chemo- and regio-selective C-H amination



b) remote site-selective C-H amination



c) desymmetrization of a rotaxane by chemo- and regio-selective C-H amination



新規不斉Rh(II)二核錯体

