



### 【研究内容】

有機化合物の変換および合成に必要不可欠な基盤的合成反応の発見と開発に関して、有機金属化学との関連から研究を推進している。

### 【研究目的】

有機金属化学への基盤的な理解を深めるために、金属および有機金属化合物の新しい反応特性を見つけること、さらにこれらの新規反応挙動に基づく有機合成反応の開発を行うことにより、従来法とは異なる特徴的有機合成を可能とする方法論の実現を目的とする

### 【今後の展開】

新しい反応剤を設計、合成することから始め、特色のある反応活性種を発生させて特にその酸化-還元挙動に基づいた炭素-炭素結合生成反応や官能基変換反応を実現する。さらに今後は、これらの反応を利用した機能性有機化合物の高効率合成をめざす。

### 【主な研究テーマ／実績テーマと内容】

#### ○ 遷移金属アート型反応剤を還元剤として利用する有機合成

クロム、マンガン、銅などの遷移金属のアート型反応剤が、アルキル化剤としてではなく、還元剤として振る舞うことを見つけ、これらを利用した官能基置換の有機金属反応剤の直接発生反応を実現している。生じた反応剤と各種求電子剤との反応にも成功している。

#### ○ 非安定型カルボニルイリドの発生と反応を利用する含酸素複素環の合成

非安定化カルボニルイリド（C=O-C型の1,3-双極子）の発生に成功し、立体選択性的な含酸素複素環の1段階合成に成功している。

#### ○ 鉄触媒による有機金属反応剤のアルキンへの付加による多置換アルケンの合成

アルキンへの有機金属反応剤の付加反応が鉄触媒により効率的に進行することを見つけ、立体選択性な多置換アルケンの合成に成功している。

#### ○ Rieke金属の還元能に基づく新規有機金属反応剤の生成と反応

Rieke金属がアルキンに対して二電子還元を起こし、*vic*-ジアニオンを発生させることに成功した。また、Rieke金属が高い一電子還元能を示し、ラジカル連鎖機構で還元反応を起こすことを見つけ、これをカルボニル化合物の還元的二量化反応や還元的環化反応に利用する研究を行っている。

#### ○ 遷移金属触媒を用いる含窒素複素環高分子の精密合成

含窒素複素環高分子の合成にクロスカッピングの手法を導入し、規則性の高い構造を有する高分子の合成に成功している。

#### ○ 新しい二元触媒による官能基変換

適切な配位子を選ぶと、二元触媒系がアルコールからの脱水素反応を起こし、カルボニル化合物が生じると同時に、発生した水素がニトロ基を還元してアミンが生成することを見つけた。この水素移動型の官能基変換反応の開発を行っている。

#### ○ 新しい電子キャリアの設計・合成と官能基選択性的有機合成反応への応用

芳香族ラジカルアニオンは一電子還元剤として良く知られているが、多様性に乏しく、限られた反応剤が用いられているのが現状である。さらに、これらは非常に高い還元能を有しており、選択性的有機合成に利用できない。穏和な還元能を示す芳香族ラジカルアニオンのテラーメードな発生とこれらを用いた選択性的合成反応に関する研究を行っている。

#### ○ 酸-塩基共存系による炭素骨格構築

通常、Lewis酸と求核反応剤は直接互いに反応して失活してしまうが、BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>とマンガン反応剤は共存し得ることを見つけている。さらに、この反応系に対してエポキシドを加えて反応を開始すると、カチオンの発生と転位反応を起こし、最も安定なカルボカチオンに対してマンガン反応剤由来のアルキル化が起こることを見つけている。カチオン転位による炭素骨格の変換とアルキル化を組み合わせた反応を研究している。

### 【企業との共同研究の実績】

特になし。