

Scopus

Title: Ruthenium-catalysed cross-coupling reaction of ketones with transformable directing groups as alkenyl electrophiles

(アルケニル求電子剤として変換可能な配向基を持つケトンのルテニウム触媒クロスカップリング反応)

Authors: Yuya Kogure, Kohei Hatakeyama, Kai Tsuchiya, and Satoshi Ueno

(木暮裕哉 (東京工科大学大学院卒業生)、畠山浩平 (東京工科大学 大学院生)、

土屋海 (東京工科大学大学院生)、國井雄太 (東京工科大学卒業生)、上野聡 (東京工科大学准教授))

Journal: Chemical Communications 59 (2023) 12463-12466.

掲載年月: 2023 年 9 月

研究概要: 近傍にアミド配向基を持つケトンとピロリジンとから系中で発生させたエナミンのアルケニル炭素-窒素結合を、ルテニウム触媒およびアミド配向基を用いることで切断し、有機ホウ素化合物とのカップリング反応に適用できることを見出した。この反応は、アルケニル炭素-窒素結合を触媒的に切断した初めての例であり、それを活用して、ケトンをアルケニル求電子剤として直接利用できることを示している。

研究背景: アルケニル求電子剤と有機ホウ素化合物とのクロスカップリング反応は様々なアルケン誘導体を合成する上で有用である。アルケニル求電子剤としてケトンから調製されるアルケニルトリフラートをクロスカップリング反応で利用するためにはアルケニルトリフラートを単離してから利用する必要があった。しかし、これまでに知られている反応は芳香族炭素-窒素結合やアルキル炭素-窒素結合の切断を経るカップリング反応であり、アルケニル炭素-窒素結合を触媒的に切断する報告例はない。今回われわれは、ルテニウム触媒とアミド配向基を用いることで、ケトンとアミンとから系中で生じたエナミンのアルケニル炭素-窒素結合を触媒的に切断し、有機ホウ素化合物とのカップリング反応が進行することを見出した。

研究成果: ルテニウム触媒とピロリジンの存在下、アミドを配向基として持つシクロヘキサノンとフェニルボロン酸エステルとを反応させたところ、目的のフェニル置換生成物を単離収率 68%で得た。ピロリジンの代わりに、トリエチルアミンを用いた場合、目的生成物は全く観測されなかったことから、ピロリジンは塩基として働いているわけではないと考えられる。さらに、ピロリジンを添加しない場合でも目的生成物の生成を確認することはできなかった。これらの結果から、ケトンとピロリジンとから系中でエナミンを生成することが本反応を円滑に進行させる鍵となっていると考えている。

社会への影響: 入手容易なケトンをアルケニル求電子剤として直接利用できるようになったことから、医薬品や高分子材料などの分野の開発に貢献できることが期待される。

