



(業績)「イリジウムならびにロジウム触媒を駆使した効率的分子変換法の創出」

Efficient Synthetic Transformations Using Iridium and Rhodium Catalysts

複雑な炭素骨格を有する有機化合物群の効率的な合成が求められる今日、遷移金属錯体を用いる触媒的炭素-炭素結合生成反応は、現代有機化学において欠くことができない合成手法である。

柴田高範氏は、イリジウムならびにロジウム触媒を用いることにより、主に付加環化、炭素-水素結合活性化を起点とする炭素-炭素結合生成反応の開発を行い、数多くの効率的な分子変換を達成した。以下に業績の概要を述べる。

1. 触媒的付加環化反応を利用した種々の不斉炭素骨格のエナンチオ選択的構築

アルケンやアルキンなどを C2 ユニットとして用いる [2+2+2] 付加環化は、高い原子効率で六員環骨格を構築する反応であり、分子内、分子間を含め、用いる原料の分子設計により種々の環状化合物を提供する。柴田氏は、イリジウム、ロジウム触媒の特性を使い分けることにより不斉付加環化反応による環構築を行い、軸不斉、らせん不斉、中心不斉を有する多環式化合物の高エナンチオ選択的合成を達成した。

まずイリジウム触媒を用いる反応では、両末端にオルト置換アリール基を有するジエンと二置換アルキンの分子間反応により、ベンゼン環の生成とともに軸不斉を創製する高エナンチオ選択的反応を初めて報告し、その後分子内反応、連続反応に展開した。

一方ロジウム触媒を用いる反応では、分岐型化合物の分子内反応に注目した。例えば、1,1-二置換アルケン部分により分岐されたエンインの反応では、全炭素四級不斉中心をもつ中員環やスピロ骨格を有する多彩な多環式化合物を不斉合成した。また、窒素により分岐されたトリインの反応では、架橋部の剛直性を活かして、最大 18 員環を有する三脚型シクロファン、ならびにピリジノファン化合物を不斉合成した。

さらにオルトフェニレン架橋型化合物群の反応では、鞍型構造を有するテトラフェニレンを初めとして、環状ポリアリレン化合物のワンポット合成を達成した。また、硫黄を含んだオルトフェニレン架橋ジエンの反応では、七員環骨格を有するトリベンゾヘテロピンのエナンチオ選択的かつ触媒的不斉合成を初めて報告した。

2. イリジウム触媒を用いる炭素-水素結合開裂を起点とする反応

C-H 結合活性化を起点とする炭素-炭素結合生成反応は、官能基の事前導入が不要な魅力的な合成変換であり数多くの報告例があるが、 $sp^3$  C-H 結合の開裂、さらには不斉反応への展開は未だ挑戦的なテーマである。柴田氏は、カチオン性イリジウム触媒を活用し、カルボニル基やピリジル基を配向基とする C-H 結合開裂を起点とする種々の炭素-炭素結合生成反応を開発した。中でもアルケンやアルキンによる C-H アルキル化、アルケニル化は原子効率が高い合成変換である。

まず  $sp^2$  C-H 結合活性化では、C-H アルケニル化、引き続き分子内 1,2-付加、脱水によるベンゾフルベン合成、分子内 1,2-付加、脱水による位置選択的ベンゾフラン、ならびにインドール合成を達成した。また、インドール環の 2 位の直鎖型、ならびに分岐型選択的 C-H アルキル化、アルケニル化を報告した。分子内でのアルケンとの反応では、高エナンチオ選択的反応へ展開した。

一方不斉 C-H 結合活性化としては、ピリジル基を配向基として用い、第二級  $sp^3$  C-H 結合の開裂を起点として中心不斉をもつキラルアミン合成を達成した。本法を応用し、 $\gamma$ -ラクタム類とアルケンとの反応、あるいはアセトアニド類の形式的な C-H 共役付加により種々のアミノ酸類の不斉合成を達成した。さらに、フェロセンの  $sp^2$  C-H 結合開裂を起点としたアルケンとの反応により面不斉化合物を不斉合成した。これらはいずれも、エナンチオ選択的 C-H 結合開裂を起点とするアルケンによるアルキル化の初めての例である。

以上、柴田高範氏は、市販のイリジウム、ロジウム錯体と不斉配位子から容易に調製可能な触媒を用い、多彩な不斉骨格を有する化合物群の簡便合成を達成した。特に、複数の軸不斉を有するキラル  $\pi$  共役系化合物の創製や、エナンチオ選択的 C-H 活性化による中心不斉、面不斉の創製は、高い原子効率で、合成的に付加価値の高い化合物群を供給する新手法を提供した点で、当該分野の発展に寄与したと言える。よって同氏の業績は、有機合成化学協会日産化学・有機合成新反応／手法賞に値するものであると認め、ここに選定した次第である。