

1-1. アルデヒド類の新反応開発からバイオマス資源利用の実証: Pauson-Khand 反応

Pauson-Khand 反応は、遷移金属錯体の作用によりアルキン $C\equiv C$ 、アルケン $C=C$ 、および、一酸化炭素 CO が[2+2+1]付加環化し、 α, β -シクロペンテンオンを与える化学反応です。特に、アルキンとアルケンが分子内に配置されたエンイン類と CO との反応は、鎖状の不飽和化合物(エンイン類)と CO から単段階で双環性環状ケトンを構築できる点で、高次構造骨格を持つ化合物の合成に重宝されています。これまでに、様々な遷移金属錯体が触媒として働くことが報告され、中でもロジウム錯体を触媒とすると低圧(1気圧あるいはそれ以下)の CO でこの化学変換を達成できることが見出されています。

以下に、我々の研究室で開発したアルデヒドの新しい合成反応、**移動カルボニル化**を利用した **Pauson-Khand 反応**について紹介します。

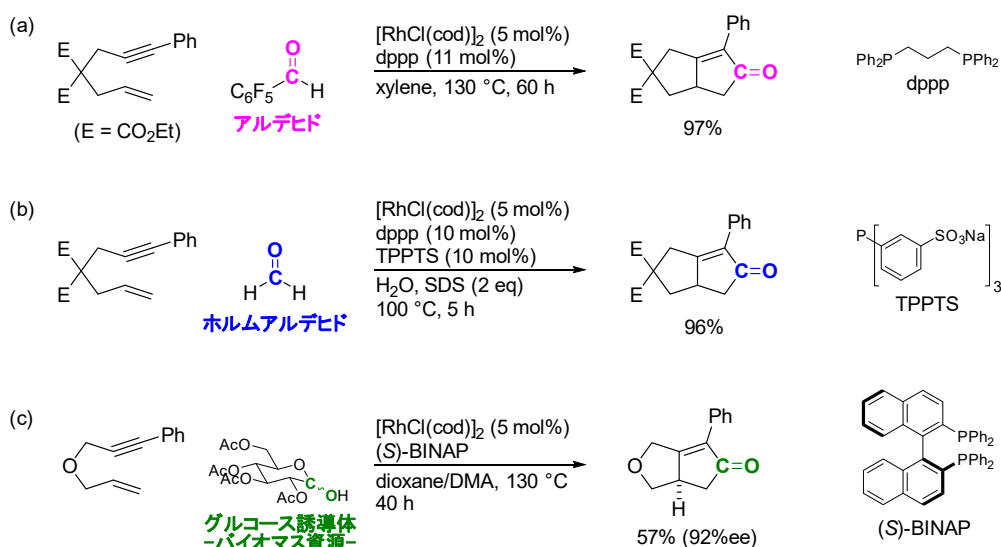


図2.

1-1-1. アルデヒド類をカルボニル源として利用(図2a)

ロジウム錯体触媒の存在下で、エンイン類とアルデヒドを反応させると、 CO を全く使用していないにもかかわらず Pauson-Khand 反応生成物が高収率で得られました。この論文で、世界で初めて“**Transfer Carbonylation (移動型カルボニル化)**”という言葉を使い、多くの追従研究者らがこれを使用しています。この手法は、**アルデヒド類をカルボニル化合物合成におけるカルボニル源として利用した初めての例**となります。合

成化学的にも、毒性の高い CO を使わずに同等の化学変換を、取り扱いの容易なアルデヒドで代替して安全に簡便に実施できる有用な手法と言えます。

J. Am. Chem. Soc., **2002**, *124*, 3806–3807.
Pure Appl. Chem., **2008**, *80*, 1079–1087.

1-1-2. ホルムアルデヒドをカルボニル源として利用(b)

アルデヒドの中で最も安価なものはホルムアルデヒドです。ホルムアルデヒドとしては気体で取り扱いがしにくいですが、水溶液のホルマリンや重合した固体のパラホルムアルデヒドとして取り扱いが容易です。

ホルマリンの特徴を利用して、エンイン類と水中で反応させても、上と同様の化学変換を行えることを見出しました。この場合、ロジウム錯体触媒の配位子として、水溶性のホスフィンと疎水性のホスフィンを同時に用いることにより、高効率な化学変換が達成できる新しい現象も見つけました。

Angew. Chem. Int. Ed., **2003**, *42*, 2409–2411.
Tetrahedron Lett., **2004**, *45*, 9163–9166.
Tetrahedron, **2015**, *71*, 875–881.

1-1-3. 糖類をカルボニル源として利用(c)

ブドウ糖(グルコース)などの単糖類は、鎖状構造と環状構造が平衡状態にあります。鎖状構造の存在割合は、水溶液中でわずか1%未満ですが、その構造の末端炭素はアルデヒド構造を持ちます。それを上の戦略で用いることができることも初めて明らかにしました。この成果は、バイオマス由来の炭素資源を、直接的に有機合成に利用できる可能性を実証したものになります。

J. Org. Chem., **2010**, *75*, 6279–6282.
Synlett, **2012**, *23*, 393–396.