

# 精密有機合成化学領域の最新の研究

## 精密有機合成化学

当研究室では、下記の2テーマを中心に研究を進めている。

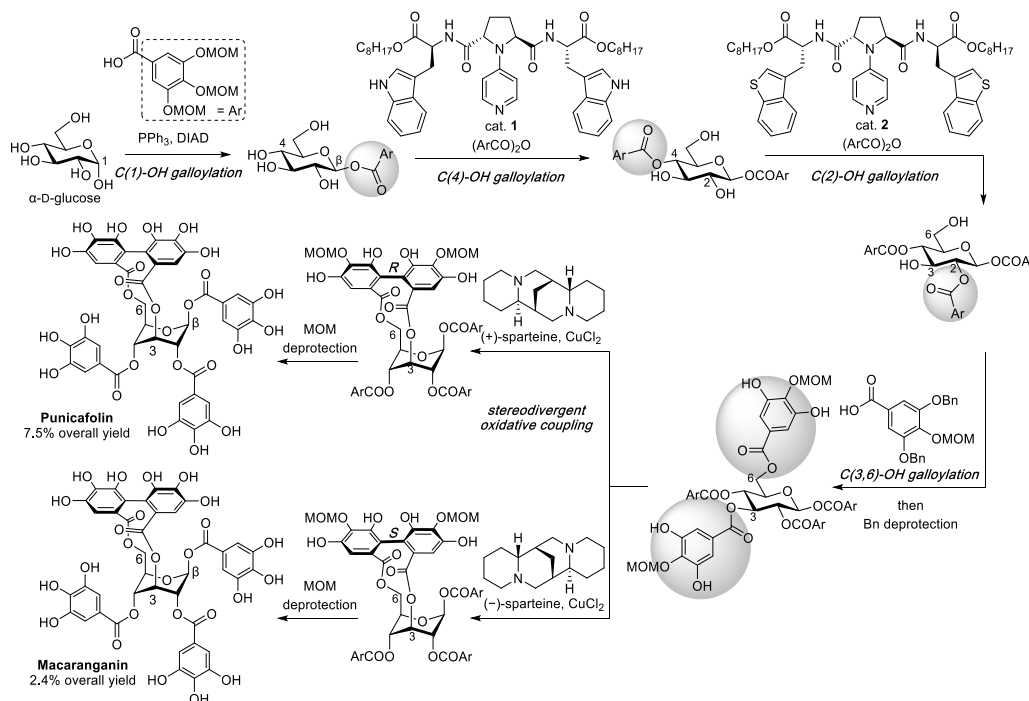
1. 有機分子触媒による位置および立体選択的化学変換
2. Rh 二核錯体触媒による位置選択的 C-H 官能基化

本発表ではそれぞれのテーマについて最近の研究成果を紹介する。

### 1. 連続位置選択的官能基化を基盤とするエラジタンニン類の短段階全合成

当研究室で開発した 4-ピロリジノピリジン(PPY)型触媒は、精密な分子認識により糖類をはじめとした複数の水酸基を有する基質に対し、位置選択的なアシル化を進行させる。今回我々は、触媒 **1** および **2** を用いた位置選択的アシル化、

並びに (+)-sparteine および (-)-sparteine を配位子としたジアステレオ選択的酸化的カップリングを鍵として、天然物 macaranganin および punicafolin の初の全合成を、糖水酸基の保護基を用いることなく glucose から 7 段階で達成した。

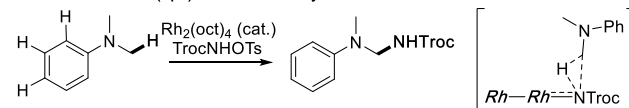


### 2. Rh 触媒を用いた N-メチル-N-アルキルアニリンの位置および化学選択的 C(sp<sup>3</sup>)-H アミノ化

アミノ基は医薬品や機能性材料に多く含まれる官能基であり、アミノ基の直接的な導入法である C-H アミノ化反応が活発に研究されている。しかし有機化合物は多くの C-H 結合を有するため、位置選択性の制御は困難な課題である。今回我々は、ロジウム二核錯体を

触媒としたナイトレンの C-H 挿入による N-メチル-N-アルキルアニリンのメチル基 C(sp<sup>3</sup>)-H 選択的アミノ化反応を開発した。本反応では、芳香族 C(sp<sup>2</sup>)-H 結合存在下におけるメチル基 C(sp<sup>3</sup>)-H 結合への化学選択性、またの窒素  $\alpha$  位の第二級、第三級、およびベンジル位 C(sp<sup>3</sup>)-H 結合存在下メチル基 C(sp<sup>3</sup>)-H 結合への位置選択性が発現した。

Chemoselective C(sp<sup>3</sup>)-H amidation by direct C-H insertion with dirhodium nitrenes



Site-selective C(sp<sup>3</sup>)-H amidation at N-methyl groups

