

公益財団法人 立松財団 御中

様式 2021A1,A2,B

2024 年 9 月 5 日

所属:

氏名: 南保 正和



2019 年度 助成 研究 終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	金属-カルベン種の新規発生法の開拓と精密分子変換への応用
研究の結果	<p>本研究提案では反応性化学種としての金属-カルベン種を簡便かつ自在に発生させる一般的な方法論としての確立、それを触媒活性種として制御・活用する分子変換化学の開拓を目的とした。具体的にはスルホン化合物と金属触媒の分子設計によって反応活性な金属-カルベン種へと変換する新しい素反応を探求し、これを活用する新規触媒反応の開発を目指した。</p> <p>様々なスルホン誘導体を用いて検討を行ったところ、銅触媒を用いることで塩基存在下にて金属-カルベン種が発生することが分かった。具体的には、触媒量の塩化銅と塩基としてリチウム t-ブトキシドをベンズヒドリルスルホン誘導体に作用させると、テトラアリアルエテンが得られることが分かった(発表論文 5)。銅触媒なしでは反応が進行しないことやベンズヒドリル部位が直接 2 量化したテトラアリアルエタンは見られなかったことから銅-カルベン種が発生していることが示唆された。この反応条件にて、アミン類を共存させるとベンズヒドリルアミン類を効率的に得ることができた。また酸性度の高い炭素-水素結合を有するアゾール類も本触媒系で活用でき、同条件下にてアゾールを有するトリアリアルメタン類が得られることが明らかとなった(発表論文 4)。これらの結果から、本来化学的に安定なスルホンから銅-カルベン種の発生を経由した分子変換が可能であることを実証できた。</p> <p>また本研究の過程で、強力な電子求引性を有するトリフリル基を有するスルホンを用いることで、α位のフッ素化に続く有機ホウ素化合物とのクロスカップリングが可能となり、α-フルオロジアリアルメタン類が得られることが明らかとなった(発表論文 2)。本反応はトリフリル基でのみ進行することが特徴であり、理論計算からもトリフリル基が C-SO₂ 結合活性化を劇的に促進していることが示唆された。トリフリル基は容易にベンジル位に導入することができ、本反応を鍵としたフッ素化された生物活性化化合物の誘導体合成にも成功した。</p>
研究発表 (実績)	<p>【発表論文】</p> <ol style="list-style-type: none"> Alkyltriflones in the Ramberg-Bäcklund Reaction: An Efficient and Modular Synthesis of gem-Difluoroalkenes Yuuki Maekawa, Masakazu Nambo, Daisuke Yokogawa, Cathleen M. Crudden <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2020, <i>142</i>, 15667-15672. Highlighted in Chem-Station Modular Synthesis of α-Fluorinated Arylmethanes via Desulfonative Cross-Coupling Masakazu Nambo, Jacky C.-H. Yim, Luiza B. O. Freitas, Yasuyo Tahara, Zachary T. Ariki, Yuuki Maekawa, Daisuke Yokogawa, Cathleen M. Crudden <i>Nature Commun.</i> 2019, <i>10</i>, 4528. Featured in a Nature Communications Editors' Highlights Pyridine-catalyzed Desulfonative Borylation of Benzyl Sulfones Yuuki Maekawa, Zachary T. Ariki, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden <i>Org. Biomol. Chem.</i> 2019, <i>17</i>, 7300-7303. Copper-Catalyzed Desulfonylative Cross-Coupling of Benzhydryl Sulfones with Azoles Jacky C.-H. Yim, Masakazu Nambo, Yasuyo Tahara, Cathleen M. Crudden <i>Chem. Lett.</i> 2019, <i>48</i>, 975-977. Cu-catalyzed Desulfonylative Amination of Benzhydryl Sulfones Masakazu Nambo, Yasuyo Tahara, Jacky C.-H. Yim, Cathleen M. Crudden <i>Chem. Eur. J.</i> 2019, <i>25</i>, 1923-1926. <p>【研究発表】 “古くて新しい炭素-スルホニル結合活性化反応の開発” 有機金属若手の会, 令和元年 9 月 13 日、早稲田大学(招待講演)</p>

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。