

同志社大学

2015年度 個人研究費研究経過・成果報告書

2016年4月28日提出

所 属	職 名	氏 名
生命医科学部 医情報学科	准教授	大江 洋平
研 究 題 目	新規ヒドロアミノ化反応の反応機構の解明とその応用	
研 究 成 果 の 概 要	<p>C-C 二重結合への求核剤の付加反応では、理論的に原子をロスすることなく二分子をつなぐことが可能であり、それを触媒的に行うことができれば、グリーンケミストリーの要件を満たす有効な反応であるといえる。一方で、それらを触媒的に行った場合、ほとんどが Markovnikov 型で進行するため、触媒的な <i>anti</i>-Markovnikov 型の C-C 二重結合への求核剤の付加反応の開発が強く望まれている。そのような背景のもと、我々はルテニウムを触媒とする Borrowing Hydrogen 型反応を利用したアリルアルコール類のヒドロアミノ化反応についてさまざまな検討を行い、同反応を高効率に進行させることができる触媒系の開発に成功した。本研究では、同反応がどのようなステップで進行しているのか、またそのメカニズムを利用した触媒系の新たな利用について検討し、以下の結果を得た。</p> <p>まず、本反応が本当に Borrowing Hydrogen プロセスを経由しているかを確認するために基質のアリルアルコールを <i>o</i>-メチル化したエーテルを合成して触媒反応条件に曝したが、反応は全く進行せず、原料が完全に回収された。この結果より、本触媒反応は当初の反応設計通りに Borrowing Hydrogen プロセスによるα,β-不飽和カルボニル中間体の形成を鍵過程として進行している。</p> <p>一方、本反応の新たな利用として内部アルケンをもつアリルアルコール類のヒドロアミノ化反応を検討した。その結果、多置換アルケンになるほど収率の低下はみられたものの、いずれの場合にも上記の反応経路に基づいた予測とよく一致した C-N 結合形成による生成物が得られ、本ヒドロアミノ化反応の有用性がさらに高まった。</p> <p>また、アミンではなく、アルコールを求核剤として用いる反応を検討したところ、上記の反応性から予測される生成物 3-アルコキシ-1-プロパノール類が良好な収率で得られた。この反応は、従来法では金属触媒存在下、200℃以上の高温および高圧下という過酷な反応条件が要求されていたが、本触媒系を用いると 100℃以下・常圧といった温和な条件下に進行させることができるようになった。</p>	