



ることができる。池本はこれらの反応の選択性を決定する反応条件に関する考察から、配向基転位反応による四置換アルケンの構築も実現可能だと考え開発に着手した。

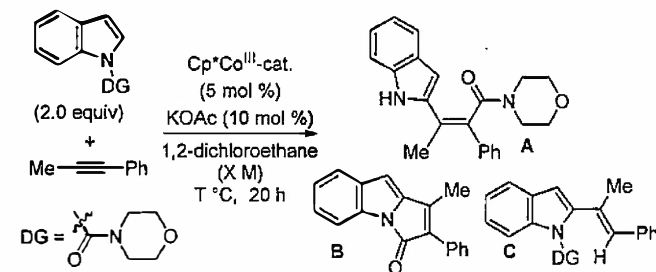
## 2.C-H アルケニル化/配向基転位連続反応の開発

上記反応機構解析で得た知見を受けて、配向基転位反応に関して反応条件の検討を行った(Table 1.)。反応温度を100度に低下させたところ予想通り、配向基転位体(A)が主生成物として得られることがわかった。さらに検討を行ったがこれ以上の改善は見込めず、コバルト触媒の反応性が低いことが原因と考えられた。そこで、コバルト触媒の低反応性の原因と想定される溶解性と触媒失活経路に関して改善可能な触媒としてアセトニトリル錯体を考案した。実際に種々の錯体を合成し検討したところ、 $[\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$ を用いた際に最良の反応性、選択性で反応が進行し目的物を与えることがわかった。

この結果を受けて、基質一般性について検討したところ、様々な基質において、完璧な立体選択性で4置換アルケンが合成可能であることがわかった。種々の1-アリーール-1-プロピンに対し中程度から良好な収率で目的物を与えた(entries 1-6)。ジアリールアルキンに関して幅広い基質で目的反応の進行を確認している(entries 10-13)。チオフェン環を有するアルキンを用いた際も問題なく反応は進行しており、2つの複素芳香環を有する複雑な4置換アルケンを立体選択的に構築するなど適用範囲が広い反応であることが明らかとなっている。また、本反応はインドールに関しても様々な基質に適用可能であることがわかっている。ピロールに関しても問題なく反応は進行し、配向基転位体を与える。一般に、ピロールにおいては2回目C-H官能基化反応の進行が問題となるが、本反応においては配向基が転位するため、1回目の反応で必ず停止する仕組みである。

以上の業績は、第一列遷移金属触媒の特性を利用したC-H結合官能基化反応であり、またその特性を配向基転位反応に拡張することに成功した。有機合成化学的有用性だけでなく触媒開発における方法論の発展に関して有意に寄与するものであり、博士(薬科学)の学位論文として合格と認められる。

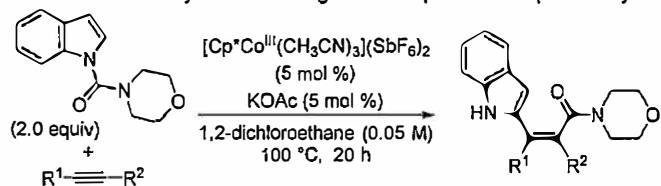
Table 1. Optimization of reaction conditions



Entry	Cp*Co <sup>III</sup> -cat.	X M	T °C	A	B	C
1	$[\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{PF}_6)_2$	0.1	130	0	82	10
2	$[\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{H}_5)](\text{PF}_6)_2$	0.05	100	40	<1	10
3	$[\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{BF}_4)_2$	0.05	100	50	5	6
4	$[\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)_2$	0.05	100	50	4	6
5	$[\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$	0.05	100	69	7	5
6 <sup>[a]</sup>	$[\text{Cp}^*\text{Co}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$	0.05	100	80	5	6

[a] Reaction was run with KOAc (5 mol %).

Table 2. C-H alkenylation/DG migration sequence: scope of alkynes



Entry	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Yield
1	Me	Ph	74
2	Me	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55
3 <sup>[a]</sup>	Me	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77
4 <sup>[a]</sup>	Me	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me	58
5 <sup>[a]</sup>	Me	4-CO <sub>2</sub> Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74
6	Me	2-naphthyl	71
7	Me	6-MeO-naphth-2-yl	69
8	Et	Ph	76
9	Pr	Ph	69
10 <sup>[b]</sup>	Ph	Ph	87
11 <sup>[b]</sup>	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85
12 <sup>[b]</sup>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71
13 <sup>[b]</sup>	4-TMS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-TMS-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	99
14	TBDPSO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Ph	76
15	Bu	2-thienyl	70
16	TMS	Ph	54
17	Pr	Ph	0
18	H	Ph	0

[a] Reaction was run at 0.033 M. [b] Reaction was run at 90 °C.