HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	遷移金属触媒を用いたC-H活性化を機軸とする直接ホウ素化およびケイ素化反応
Author(s)	石山, 竜生
Citation	有機合成化学協会誌, 63(5), 440-452
Issue Date	2005-05
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/14897
Type	article (author version)
File Information	OrgChem63-5.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

遷移金属触媒を用いたC-H活性化を機軸とする直接ホウ素化およびケイ素化反応

Transition Metal-Catalyzed Direct Borylation and Silylation based on C-H Activation

石山　竜生　Tatsuo ISHIYAMA

北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻

Division of Molecular Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

〒060-8628　札幌市北区北13条西8丁目

Sapporo 060-8628, Japan

Direct borylation and silylation of unreactive C-H bonds catalyzed by transition metal complexes have been extensively studied by several research groups and have become economical, efficient, elegant, and environmentally benign protocols for the synthesis of a variety of organoboron and organosilicon compounds. A number of transition metal complexes catalyzes C-H borylation and silylation of alkanes, arenes, heteroarenes, alkenes, or benzylic positions of alkylarenes by diborons or hydoroboranes and disilanes or hydrosilanes to produce the corresponding alkyl-, aryl-, heteroaryl-, vinyl-, or benzylboron and –silicon compounds, respectively. In this review, seminal early works and exciting recent developments in the area of direct borylation and silylation of hydrocarbons based on C-H activation are summarized.

Key words: C-H activation, Transition metal catalyst, Hydrocarbon, Borylation, Silylation, Organoboron compound, Organosilicon compound

は　じ　め　に

炭化水素類の炭素- 水素結合活性化を利用する炭素-炭素あるいは炭素- ヘテロ原子結合形成反応は，最も入手容易で安価な炭素源を利用すること，副生成物が水素化物であり環境負荷が低いこと，および基質にあらかじめ結合形成のための官能基を導入しておく必要がないことから，官能基に依存した通常の合成反応に代わる経済的で環境調和型かつ効率的な有機分子変換法として魅力的と言える。しかし，炭素- 水素結合は一般に極めて安定であり，例えば有機反応によく利用される臭化メチルおよびブロモベンゼンの炭素- 臭素結合エネルギーがそれぞれ約 72 kcal/molおよび 84 kcal/molであるのに対し，対応するメタンおよびベンゼンの炭素- 水素結合エネルギーはそれぞれ約 105 kcal/molおよび 113 kcal/molであり，炭素- 臭素結合と比較して約 30 kcal/molほど大きな値を有している[1)]。そのために，現代の精密有機合成に適用可能な効率的かつ選択的な炭素- 水素結合活性化法は限定されてきたが，近年，遷移金属錯体による活性

化を利用する触媒的な有機合成反応が大きな成功を収めている（**スキーム 1**）[2)]。

（挿入：**スキーム 1**）

遷移金属錯体による炭素- 水素結合活性化の様式に関する主な例を，実際の触媒的な炭素- 炭素結合形成反応を含めて説明する[2)]。一つ目は酸化的付加による活性化である（式 1）。この反応では，炭素- 水素結合が(L)M^n錯体（L = 配位子，M = 遷移金属，n = 金属の酸化数）により三中心の遷移状態を経由して切断されR-(L)M^{n+2}-H種を生成する。金属の酸化数および配位数が二つ増大するために，活性化には低原子価の配位不飽和錯体が必要とされる。本活性化を利用する触媒反応としては，田中らによるアルカンのカルボニル化（式 2）および村井らによるアルケンのヒドロアリール化（式 3）が知られ

（挿入：式 1，2，3）

ている。二つ目は求電子的メタル化による活性化である（式 4）。この反応では，炭素- 水素結合がX-(L)M^n錯体（X = ハロゲン，アセテート，トリフラート）により非環状の遷移状態を経由して切断されR-(L)M^n種を生成す

る。金属の酸化数および配位数には変化がない。反応の推進力が金属の炭素への求電子的な攻撃であるために，高原子価錯体が必要とされる。本活性化を利用する触媒反応としては，藤原らによるアルキンのヒドロアリール化が知られている（式5）。三つ目はσ-結合メタセシス

（挿入：式4，5）

による活性化である（式 6）。この反応では，炭素- 水素結合がX-(L)M^n錯体（X＝炭素，ホウ素，ケイ素）により四中心の遷移状態を経由して切断されR-(L)M^n種を生成する。金属の酸化数および配位数には変化がなく，高原子価の前周期遷移金属錯体で起こりやすい。本活性化を利用する触媒反応としては，Tilleyらによるプロペンのヒドロメチル化が知られている（式7）。四つ目

（挿入：式6，7）

は金属カルベン錯体による活性化である（式 8）。この反応では，カルベン炭素上の空 p 軌道と炭素- 水素σ軌道間の相互作用により三中心の遷移状態を経由して一段階で挿入生成物を与える。したがって，金属は結合の活性化に直接的には関与しないが，カルベン炭素の求電子

性を間接的にコントロールする役割を果たしている。本活性化を利用する触媒反応としては，橋本らによるジアゾエステルの分子内不斉環化が知られている（式9）。

（挿入：式8，9）

その他の活性化様式としては，金属- 炭素あるいは金属- ヘテロ原子二重結合への 1,2-付加および金属ラジカルによる水素引き抜きが知られている。また，脱水素反応も含めたその他の触媒的な炭素- 炭素結合形成反応も多数報告されている。それらの詳細については総説を参照されたい[2)]。

上述した遷移金属錯体による炭素- 水素結合活性化法は，例示した炭素- 炭素結合形成反応の他に炭素- ヘテロ原子結合形成反応にも利用可能である[2)]。特にC-Hホウ素化およびケイ素化反応は，化学の様々な分野で利用されている有機ホウ素化合物[3)]および有機ケイ素化合物[4)]の経済的で環境調和型かつ効率的な合成法として注目されている。本稿では，これらのホウ素化およびケイ素化について，活性化されるC-H結合のタイプ別に，初期の研究から最近の研究までを著者らの検討結果も含めて紹介

する。

1.　C-Hホウ素化反応[5)]

　遷移金属触媒を用いたC-Hホウ素化反応では,ホウ素化剤としてホウ素- ホウ素結合を有するジボロンおよび水素- ホウ素結合を有するヒドロボランが利用されるが,具体的にはビス(ピナコラート)ジボロン[6)]（$(Bpin)_2$, pin = $O_2C_2Me_4$）（**1**）およびピナコールボラン[7)]（HBpin）（**2**）に限定されている。これらは両者ともに市販され

（挿入：化合物 **1**，**2**）

ている。**1** を用いた反応の場合，系中で **2** が生成することから基本的には二つのホウ素基が利用可能であるが，**1** に比べて **2** の反応性が低いためにホウ素基一つのみの利用となるケースもある。**1** は空気中での取り扱いおよび保存が可能であり反応性も高いが比較的高価であるのに対し，**2** は不活性ガス雰囲気下での取り扱いおよび保存を必要とするが比較的安価である。従って，基質の反応性や経済性を考慮した使い分けが必要であろう。一方

触媒は，活性化するC-H結合のタイプ別に使い分けることが必須となる。

1.1.　アルカンのC-Hホウ素化

アルカンのC-Hホウ素化は，1999年にHartwigらにより初めて報告された。アルカンを基質兼溶媒に用いたジボロン **1** による反応が，光で活性化された$Cp^*Re(CO)_3$触媒（Cp^*＝ペンタメチルシクロペンタジエニル）により一酸化炭素雰囲気下室温で進行し，アルキル型ホウ素化合物を与える（**表1**）[8]。この反応では，**1**の二つのホ

（挿入：**表1**）

ウ素基のうちの一つのみが利用可能である。また，ホウ素化はアルカンの第一級C-H結合で位置選択的に進行し，シクロヘキサンのような第二級C-H結合は不活性である。

可能な触媒サイクルを**図1**に示す[8]。まず、$Cp^*Re(CO)_3$

（挿入：**図1**）

の一酸化炭素が光照射により解離して配位不飽和種を生成し，これに対して **1** が酸化的付加してRe(III)中間体（**3**）を与える。続いて **3** から一酸化炭素が解離して鍵段階であるC-H活性化が進行する。その様式としてはσ-

結合メタセシスと酸化的付加の両者が考えられている。前者の場合は直接的に，後者の場合にはRe(V)中間体（**4**）の還元的脱離により，ホウ素化体が得られると同時に$Cp^*Re(CO)_3$が再生する。なおLinらおよびHartwigらによる最近の理論計算の結果では，類似の$CpW(CO)_n\{B(OR)_2\}$によるアルカンのC-H活性化は両者の様式で進行する可能性が報告されている[9)]。

さらにHartwigらは、より実用的である熱的なアルカンのC-Hホウ素化反応の開発にも成功している。アルカンを基質兼溶媒とする **1** による反応が，$Cp^*Rh(\eta^4\text{-}C_6Me_6)$触媒存在下 150℃で進行し，アルキル型ホウ素化合物を与える（**表 2**）[10)]。この反応では，基質によっても異

（挿入：**表 2**）

なるが，基本的に **1** の二つのホウ素基がともに導入可能である。実際，ヒドロボラン **2** をホウ素化剤として用いる反応が，同様の条件下で進行する（式 10）。官能基共

（挿入：式 10）

存性にも優れており，アルコキシ基，アセタール基，フッ素基およびアミノ基を有する基質も利用できる。一般

にヘテロ原子に隣接するC-H結合は活性であるとされているが,ホウ素化は末端の第一級C-H結合で位置選択的に進行する。可能な触媒サイクルを**図 2** に示す[10)]。本

（挿入：**図 2**）

ホウ素化は，Rh(III)- Rh(V)のサイクルで進行する。まずRh(III)中間体（**5**）に **1** または **2** が酸化的付加し，続いて水素または **2** が還元的脱離することでRh(III)中間体（**6**）を生成する。鍵段階であるC-H活性化は，**6** への酸化的付加により進行してRh(V)中間体（**7**）を与える。最後に **7** の還元的脱離によりホウ素化体が得られると同時に **5** が再生する。なお，本反応機構の妥当性は，宮本らによる最近の理論計算の結果からも明らかとなっている[11)]。得られたホウ素化体は，単離・精製することなくワンポットで次の変換反応に利用できる。例えば，アルカリ性過酸化水素分解によりアルコールが，ハロゲン化アリールとのクロスカップリング反応によりアルキルアレーンが得られる（式 11，12）[10b)]。また，ポリオレフィンのホウ素化に続くアルカリ性過酸化水素分解により，高度にヒドロキシル化されたポリオレフィンが得られる

（式 13）[12]。

（挿入：式 11，12，13）

1.2.　芳香族 C-H ホウ素化

芳香族C-Hホウ素化は，1999 年にSmithらにより初めて報告された。ベンゼンを基質兼溶媒とするヒドロボラン **2** による反応が，$Cp^*Ir(PMe_3)(H)(Bpin)$触媒存在下 150℃で進行し，フェニルホウ素化合物を与える（式 14）[13]。反応機構については言及されていない。

（挿入：式 14）

またHartwigらは，上述したアルカンの反応と同様の条件を用いるジボロン **1** によるベンゼンのホウ素化を報告している（式 15，16）[8,10]。反応はアルカンと同様に，**図 1** および**図 2** の触媒サイクルで進行する。

（挿入：式 15，16）

その後 Smith らは，Hartwig らが見いだした $Cp^*Rh(\eta^4\text{-}C_6Me_6)$触媒を用いて **2** による様々な芳香族化合物のC-Hホウ素化を調査しているが[14]，最近になって高活性イリジウム触媒の開発に成功している。アレーンおよびヘテロアレーンと過剰の **2** の反応が，$Ir(\eta^5\text{-}C_9H_7)(COD)$

前駆体（η^5-C_9H_7 = インデニル，COD = 1,5-シクロオクタジエン）と 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン（dppe）あるいは 1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン（dmpe）配位子から調製した触媒存在下シクロヘキサン中 100-150℃で進行し，アリール型およびヘテロアリール型ホウ素化合物を与える（**表 3**）[15]。

（挿入：**表 3**）

置換基のオルト位での反応が立体障害のために極端に遅いことから，1,3-二置換型アレーンおよび置換基が同一の 1,2-二置換型アレーンで単一の異性体が得られる。官能基共存性にも優れており，ハロゲン，エステル基およびアルコキシ基を有する基質も利用可能である。得られたホウ素化体は，単離・精製することなくワンポットでさらなる変換反応に利用できる。例えば，ハロゲン化アリールとのクロスカップリングにより非対称ビアリールおよび高度に分岐したポリアリレンが得られる（式 17，18）[15]。また，炭素- ホウ素結合の酸化により多置換フェノールが得られる（式 19）[16]。

（挿入：式 17，18，19）

一方著者らも,Smithらとほぼ同時期に他の高活性イリジウム触媒を見いだしている。過剰のアレーンおよびヘテロアレーンの**1**によるホウ素化が,1/2[IrCl(COD)]$_2$前駆体と2,2'-ビピリジン(bpy)または4,4'-ジ-*tert*-ブチル-2,2'-ビピリジン(dtbpy)から調製した触媒存在下80 ℃で進行する(式20)[17]。また,1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$-dtbpy触媒を用いることによる,量論量の芳香族化合物と**1**とのヘキサン中での室温反応の開発にも成功している(式21)[18]。これらの反応は,

(挿入:式20, 21)

触媒の入手および取扱いが容易であることから,すでに多置換フェノール(式22)[16],アリール基を有する2-フェニルイミダゾール(式23)[19],2-ボリルアズレン(式24)[20]およびボリルフェロセン(式25)[21]などの合成に利用されている。なお,本ホウ素化の詳細については著者らによる総説を参照されたい[5]。

(挿入:式22, 23, 24, 25)

さらに著者らは,より経済的で効率的な芳香族C-Hホウ素化の開発を目的として,量論量の基質および**2**を用い

た室温反応の検討を行っている[22)]。1,3-ジクロロベンゼンを基質に用いた条件検討の結果を**表 4** に示す。ホウ

（挿入：**表 4**）

素化は，**1** の場合と同様に 1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$-dtbpy触媒存在下ヘキサン中で進行し，ほぼ定量的な収率を与える。触媒前駆体としてハロゲン錯体やカチオン性錯体を用いた場合は全く活性を示さない。bpy配位子は不可欠であり，その立体的および電子的な効果も触媒活性に大きな影響を与える。無置換型，4,4'-置換型および 5,5'-置換型は比較的有効であるが，3,3'-置換型および 6,6'-置換型は良い結果を与えない。このことは，二つのピリジン環の平面性およびイリジウムまわりの立体障害が触媒活性と関連していることを示している。また，4,4'位に電子供与基を有する配位子は反応を促進するのに対し，求引基を有するものはホウ素化体を与えない。おそらく，C-H結合の触媒への酸化的付加による活性化段階に影響しているものと考えている。溶媒としては触媒への配位力の弱いヘキサンが最も有効であり，メシチレン，1,2-ジメトキシエタン，*N,N*-ジメチルホルムアミドと配位力

が増大するのに伴ってホウ素化体の収率は減少する[23]。

反応の一般性について検討した結果を**表 5**

（挿入：**表 5**）

に示す。Smithらの触媒系と同様[15]，本ホウ素化でも置換基のオルト位での反応が極端に遅いことから，1,3-二置換型および同一の置換基を有する 1,2-二置換型のアレーンで単一の異性体が得られる。五員環ヘテロアレーンの反応は,ヘテロ原子に隣接するC-H結合が活性化されていることからα-ホウ素化体のみを与える[24]。六員環ヘテロアレーンであるピリジンそのものは反応に不活性であるが，2,6-二置換型では置換基の立体障害により窒素原子の触媒への配位が抑えられるとともに，3 位および 5 位がブロックされているために 4-ホウ素化体のみが得られる。官能基共存性にも優れており，アルコキシ基，アルキル基，ハロゲン，エステル基およびシアノ基を有する基質がいずれも利用可能である。特に反応性が高いと考えられるベンジル位C-H結合[1]および芳香族C- I結合[1]が存在していても芳香族C-Hホウ素化のみが進行する点は興味深い。可能な触媒サイクルを**図 3** に示

（挿入：**図 3**）

す[22]。まず，Ir(I)前駆体と **2** の反応によりIr(III)中間体（**8**）が生成する。鍵段階であるC-H活性化は **8** への酸化的付加により進行しIr(V)中間体（**9**）を与える。この **9** からの還元的脱離によりホウ素化体が得られる。生成したIr(III)中間体（**10**）は，**2** の酸化的付加に続く水素の還元的脱離により **8** を再生する。本反応機構の妥当性は，榊らによる最近の理論計算の結果からも明らかとなっている[25]。得られたホウ素化体は単離・精製することなくワンポットで次の変換反応に利用できる[22]。例えば，ハロゲン化アリールとのクロスカップリングにより非対称ビアリールが得られる（式 26）。

（挿入：式 26）

1.3.　アルケンの C-H ホウ素化

本反応はアルケンの触媒的ヒドロホウ素化[26]の研究過程で発見され，その後の検討によりビニル型ホウ素化合物を選択的に与える反応系が見いだされている[27]。後述するように，機構的には金属- ホウ素結合へのアルケンの挿入に続くβ-水素脱離を経由することから，間接的な

C-H活性化と言える。アルケンとしてスチレン誘導体および触媒としてホスフィンフリーのロジウム錯体を用いた場合に効率よく反応が進行する（式27）。その際,

（挿入：式27）

ビニル型ホウ素化合物と同時に基質の還元体も等量生成する。可能な触媒サイクルを**図4**に示す[27]。Rh(I)にヒ

（挿入：**図4**）

ドロボランが酸化的付加して Rh(III)中間体（**11**）を与え，**11**の H-Rh 結合および Rh-B 結合にアルケンが挿入して Rh(III)中間体（**12**）を生成する。続いて**12**のβ-水素脱離によりホウ素化体が生成し，その後の還元的脱離により還元体を与えると同時に Rh(I)を再生する。

また最近Marderらは，量論量のアルケンとジボロン **1** との反応が，$RhCl(CO)(PPh_3)_2$触媒によりトルエン- アセトニトリル（3:1）混合溶媒中 80℃で進行し，ビニル型ホウ素化合物を与えることを見いだしている（式28）

（挿入：式28）

[28]。本反応では，アルケン基質が全て目的物に変換されることから，より効率的なホウ素化と言える。また反応

機構としては**図 4** と同様，挿入に続くβ-水素脱離が考えられている。

1.4.　ベンジル位 C-H ホウ素化

選択的なベンジル位C-Hホウ素化は，2001 年にMarderらにより初めて報告された。アルキルアレーンを基質兼溶媒とするヒドロボラン **2** による反応が，$RhCl\{P(i\text{-}Pr)_3\}_2(N_2)$触媒存在下 140℃で進行し，ベンジル型ホウ素化合物を与える（**表 6**）[29]。トルエンを基

（挿入：**表 6**）

質に用いた場合のベンジル位C-Hホウ素化の選択性は80%程度であり，他に芳香族C-Hホウ素化に対応するアリール型ホウ素化合物も 20%程度生成する。トルエンを基質とする可能な触媒サイクルを**図 5** に示す[29]。Rh(I)と

（挿入：**図 5**）

2 の反応によりRh(I)中間体（**13**）を生成するが，ここからの機構としては次の二通りが考えられている。一つ目は，まず鍵段階であるC-H活性化が **13** への酸化的付加により進行した後に水素の還元的脱離によりRh(I)中間体（**14**）を生成し，続く **2** の酸化的付加によりRh(III)中

間体（**15**）を与える機構である（**Cycle A**）。二つ目は，**13**に対してまず**2**が酸化的付加した後に水素の還元的脱離によりRh(I)中間体（**16**）を生成し，続いて鍵段階であるC-H活性化が酸化的付加により進行して共通の中間体である **15** を与える機構である（**Cycle B**）。最後に，**15** の還元的脱離によりホウ素化体が得られると同時に**13**が再生する。なお彼らの最近の理論計算により，**Cycle A**の方がエネルギー的に有利であることが明らかにされている[30)]。

一方著者らも，Marderらとほぼ同時期にPd/C触媒を用いたジボロン**1**によるより効率的かつ選択的なベンジル位C-Hホウ素化を見いだしている（式 29）[31)]。なお，詳細については著者らの総説を参照されたい[5)]。

（挿入：式 29）

2.　C-Hケイ素化反応[2t,u)]

遷移金属触媒を用いたC-Hケイ素化反応では，上述のホウ素化とは異なり，ケイ素化剤として様々なケイ素-

ケイ素結合を有するジシランおよび水素- ケイ素結合を有するヒドロシランが利用されるが，ほとんどの場合それぞれヘキサアルキル置換型あるいはトリアルキル置換型である。ジシランを用いた反応では系中でヒドロシランが生成することから二つのケイ素基の利用が考えられるが，今のところケイ素基一つのみの利用に限られている。また，ヒドロシランの反応では水素を捕捉するために通常アルケンの添加を必要とする。触媒は，活性化するC-H結合のタイプ別に使い分ける必要がある。

2.1.　アルカンのC-Hケイ素化

アルカンのC-Hケイ素化は，1991ー1994年にBerryらにより初めて報告された。トリエチルシラン（**17**）のC-H活性化を伴う脱水素- 二量化反応が，$Cp^*Rh(H)_2(SiEt_3)_2$触媒および水素捕捉剤である*tert*-ブチルエチレンの存在下シクロヘキサン中 150℃で進行し，カルボシランを与える（式30）[32]。ロジウム錯体でも

（挿入：式30）

ホスフィン配位子を有するものは，目的とするカルボシランを与えない。類似のルテニウム触媒も同様の活性を

示す。可能な触媒サイクルを**図 6** に示す[32]。本反応の

（挿入：**図 6**）

鍵段階であるC-H活性化はβ-水素脱離による間接的なものである。まず，Rh(V)錯体から **17** が還元的脱離することによりRh(III)中間体（**18**）を与え，これがアルケンおよび **17** と反応することによりアルケンの還元体が生成すると同時にRh(III)中間体（**19**）を与える。鍵段階のC-H活性化は **19** のβ-水素脱離により進行してシレン錯体（**20**）を生成し，さらにSi-Rh結合が挿入することでRh(III)中間体（**21**）を与える。最後に，**21** への **17** の酸化的付加に続くカルボシランの還元的脱離により **18** を再生する。なお彼らの最近の錯体化学的な研究から，本触媒サイクルの妥当性が示唆されている[33]。

一方Tilleyらは最近,直接的なC-H活性化を伴うアルカンのケイ素化を報告している。メタンのジフェニルシランによる反応が，Cp^*_2ScMe触媒によりシクロヘキサン中80℃で進行し，メチルジフェニルシランを与える（式31）[34]。なお類似のハフニウムを用いた彼らの錯体化学的な検討から，鍵段階であるC-H活性化はσ-結合メタセ

シスにより進行することが示唆されている[35)]。

（挿入：式 31）

2.2.　芳香族 C-H ケイ素化

芳香族C-Hケイ素化は，1982 年にCurtisらにより初めて報告された。ベンゼンを基質兼溶媒とするペンタメチルジシロキサンによる反応が，$IrCl(CO)(PPh_3)_2$触媒存在下 100℃で進行し，フェニルケイ素化合物を与える（式 32）[36)]。ただし触媒活性および選択性は非常に低

（挿入：式 32）

い。また田中らは，芳香族炭化水素を基質兼溶媒とするトリエチルシラン **17** あるいはヘキサメチルジシラン（**22**）による芳香族C-Hケイ素化が，光で活性化された$RhCl(CO)(PMe_3)_2$触媒存在下室温で進行し，アリール型ケイ素化合物を与えることを報告している（式 33, 34）[37)]。ただし触媒活性は非常に低い。比較的実用的な

（挿入：式 33，34）

芳香族C-Hケイ素化としては，Berryらの報告が挙げられる。アレーンを基質兼溶媒とする **17** による反応が，$Cp^*Rh(H)_2(SiEt_3)_2$触媒および水素捕捉剤として *tert*-ブ

チルエチレンを用いることにより 150℃で進行し，アリール型ケイ素化合物を与える（式 35）[38]。モノ置換ア

（挿入：式 35）

レーン反応ではオルト体は得られずにメタ体とパラ体が統計学的な値である 2:1 の比で生成する。オルト位での反応が進行しないことから，*o*-および*m*-キシレンの反応では単一の異性体が得られる。基質としては電子不足のアレーンが高い反応性を示す。可能な触媒サイクルとして，Curtisらおよび田中らがM(I)-M(III)[36,37]（M = Ir, Rh）の機構を提案しているのに対し，Berryらは M(III)-M(V)[38]（M = Rh）の機構（**図 7**）を提案してい

（挿入：**図 7**）

る。**19** までの過程は**図 6** と同様に進行する。鍵段階である C-H 活性化は **19** への酸化的付加により進行し Rh(V) 中間体（**23**）を与える。続く **23** の還元的脱離によりケイ素化体が得られると同時に **18** が再生する。

　特殊なジシランおよびヒドロシランを利用するケイ素化も報告されている。石川らは，芳香族炭化水素を基質兼溶媒とするベンゾジシラシクロブテン（**24**）による反

応が，$Ni(PEt_3)_4$または$Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$触媒により還流下で進行し，アリール型ケイ素化合物を与えることを見いだしている（式 36）[39]。位置選択性は上述したBerry

（挿入：式 36）

らの反応[38]ほど高くなく，*m*-キシレンの反応でも二種類の異性体混合物が得られる。田中らは，ベンゼンおよび一置換アレーンを基質兼溶媒とする*o*-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン（**25**）による反応が，$Pt_2(dba)_3$触媒（dba = ジベンジリデンアセトン）存在下 110℃で進行し，アリール型ケイ素化合物を与えることを報告している（式 37）[40]。基質の反応性は置換基の影響を受け，

（挿入：式 37）

ヘテロ原子で置換されたものが高い反応性を示す。その場合オルト体を優先的に与えることから，触媒の置換基への配位が考えられている。可能な触媒サイクルを**図 8**

（挿入：**図 8**）

（M = Ni, Pt）に示す[39,40]。**24** を用いた場合はSi-Si結合へのM(0)の酸化的付加により，**25** を用いた場合はH-Si結合への触媒の酸化的付加に続く脱水素により共通の

M(II)中間体（**26**）を生成し，その異性化によりM(0)中間体（**27**）を与える。鍵段階であるC-H活性化は**27**への酸化的付加により進行してM(II)中間体（**28**）を生成し，**28** の還元的脱離によりケイ素化体が得られると同時にM(0)が再生する。

芳香環上の官能基への触媒の配位を利用するオルト位選択的なケイ素化も報告されている。田中らは，過剰のベンジリデンアミンの **22** による反応が，1/2$Pt_2(dba)_3$-5/3etpo触媒（etpo = $P(OCH_2)_3CEt$）存在下トルエン中 160℃でオルト位選択的に進行し，アリール型ケイ素化合物を与えることを見いだしている（式38）[41]。**22**を過剰に用いるとジケイ素化体が選択的に

（挿入：式38）

得られる。反応中に生成するヒドロシランによるケイ素化は進行しない。村井らは，様々な官能基を有するアレーンと過剰の**17**との反応が，$Ru_3(CO)_{12}$触媒および水素捕捉剤として*tert*-ブチルエチレンあるいはノルボルネンなどのアルケンを用いることによりトルエン中還流下でオルト位選択的に進行し，アリール型ケイ素化合物を与

えることを報告している（**表 7**）[42]。ケイ素化剤で

（挿入：**表 7**）

ある **17** を過剰に用いているが，基質の官能基を選択することによりモノケイ素化が可能である。さらに村井らは，ケイ素化剤としてトリメチルビニルシランを用いる反応も見いだしている（式 39）[43]。基質は五員環ヘテ

（挿入：式 39）

ロアレーンに限られるが，水素受容体であるアルケンを添加しなくてもケイ素化体が得られる。**17** をケイ素化剤に用いた反応の可能な触媒サイクルを**図 9** に示す[42]。

（挿入：**図 9**）

まず基質の官能基に Ru(0)が配位した後に鍵段階である C-H 活性化がオルト位 C-H 結合の酸化的付加により進行し，さらに **17** が酸化的付加して Ru(IV)中間体（**29**）を与える。続いて Ru-H 結合へのアルケンの挿入および C-H 結合の還元的脱離により Ru(II)中間体(**30**)を生成する。最後に **30** の還元的脱離により，ケイ素化体が得られると同時に Ru(0)が再生する。

上述した反応において比較的高い位置選択性で収率良

く得られるアリール型ケイ素化合物は，ほとんど全てがトリアルキル置換型であるために反応性が低く有機合成への利用には大きな制限がある。これに対してケイ素上がヘテロ原子，特にフッ素基で置換された誘導体は反応性が高く，様々な変換反応に利用可能である。そこで著者らは，フルオロジシランをケイ素化剤に用いた芳香族C-Hケイ素化反応によるアリールフルオロシランの直接的な合成を試みた[44]。まず，触媒として**1.2.**の芳香族C-Hホウ素化で高い活性を示した1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$-dtbpyを用い，ベンゼンを基質兼溶媒とする様々なジシランによる反応を80℃で検討した（**表8**）。幸いなこ

（挿入：**表8**）

とに，1,2-ジ-*tert*-ブチル-1,1,2,2-テトラフルオロジシラン$(SiF_2Bu^t)_2$（**31**）が比較的良好な結果を与えた。ケイ素上のフッ素基は必須であり$(SiFMe_2)_2$も目的物を与えるが，**31**に対応する塩素化体$(SiCl_2Bu^t)_2$および**22**は不活性である。またアルキル基の構造も反応性に影響を与え，$(SiF_2Bu^s)_2$および$(SiF_2Bu^n)_2$ではジシランはある程度消費されるもののケイ素化体は全く得られない。次に，

比較的有望であった **31** をケイ素化剤に用い，*o*-キシレンを基質兼溶媒とする 120℃の反応により触媒系の最適化を行った（**表 9**）。結果的には，

（挿入：**表 9**）

1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$-dtbpy触媒が最も高い活性を示し，定量的な収率でケイ素化体を与える。その際，長時間の反応でも **31** の二つ目のケイ素基は導入されない。位置選択性はBerryらの報告と同様[38]，完全に 4 位選択的である。触媒前駆体としてイリジウムのハロゲン錯体やカチオン性錯体も比較的良好な結果を与えるが，これまでのケイ素化に利用されたニッケル，ロジウム，ルテニウムおよび白金錯体は，dtbpy配位子を用いた場合，用いない場合のいずれでも全く活性を示さない。イリジウム触媒系におけるbpy配位子は不可欠であり，その立体的および電子的な効果も触媒活性に大きな影響を与える。立体的な効果は **1.2.** で述べたホウ素化の場合とほぼ同様であるが，興味深いことにイリジウム近傍の立体障害を増大させる 6,6'-置換型でも反応が進行する。また置換基の電子的な効果を明らかにするため，4,4'位に電子供与基お

よび求引基を有する誘導体を検討したが，ホウ素化の場合とは異なり供与基で置換されたものでも低収率となる。おそらく，比較的ルイス酸性の高い **31** が置換基に配位することにより電子を求引することが原因と考えている。反応の一般性について検討した結果を**表 10**

（挿入：**表 10**）

に示す。Berryらの反応と同様[38]，本ケイ素化でもオルト位で反応は極端に遅く，1,3-二置換型および同一の置換基を有する 1,2-二置換型のアレーンで単一の異性体が得られる。ただし，置換基の立体障害が小さい五員環のメチレン基,メトキシ基および塩素基を有する基質では,置換様式にもよるがオルト位にもケイ素基が導入される。なお，触媒サイクルについては現在検討中である。得られたケイ素化体は様々な変換反応に利用することが可能である。*o*-キシレンのケイ素化体を用いた，ハロゲン化アリールとのクロスカップリングによる非対称ビアリールの合成例およびエノンへの 1,4-付加による*β*-アリールケトンの合成例を示す（式 40）[44]。

（挿入：式 40）

2.3.　アルケンの C-H ケイ素化

本反応はアルケンの触媒的ヒドロケイ素化の研究過程で発見され，その後の検討によりビニル型ケイ素化合物を選択的に与える反応系が見いだされている[45)]。後述するように，機構的には金属- ケイ素結合へのアルケンの挿入に続くβ-水素脱離を経由することから，間接的なC-H活性化と言える。報告例が多数にのぼるため，ここでは代表的な一般式を一つだけ示す（式 41）。アルケン（挿入：式 41）

として電子求引基を有する誘導体を，触媒として 8 族および 9 族の遷移金属錯体を用いた場合にビニル型ケイ素化合物を与えやすい。ケイ素化剤としては，ヒドロシランの他にジシラン，ビニルシランおよびアリルシランも利用できる。式 41 の可能な触媒サイクルを**図 10** に示す（挿入：**図 10**）

[45)]。触媒M(n)にヒドロシランが酸化的付加してM(n+2)中間体（**32**）を与え，**32** のH-M結合およびM-Si結合にアルケンが挿入してM(n+2)中間体（**33**）を生成する。続いて**33** のβ-水素脱離によりケイ素化体が生成し，その後の還

元的脱離により還元体を与えると同時にM(n)を再生する。

2.4.　ベンジル位 C-H ケイ素化

選択的なベンジル位C-Hケイ素化は，1992 年に石川らにより初めて報告された。メシチレンを基質兼溶媒とするジシラン **24** による反応が，$Ni(PEt_3)_4$触媒を用いることにより還流下で進行し，ベンジル型ケイ素化合物を与える（式 42）[39a)]。反応は，**図 8** の触媒サイクルに従って進行する。

（挿入：式 42）

垣内らは，官能性アルキルアレーンと過剰の **17** との反応が，$Ru_3(CO)_{12}$触媒および水素捕捉剤としてノルボルネンを用いることによりトルエン中還流下で進行し，ベンジル型ケイ素化合物を与えることを見いだしている（**表 11**）[46)]。官能基への触媒の配位により鍵段階であるC-H活性化が分子内反応となり促進されると考えられるが，触媒サイクルの詳細については言及されていない。

（挿入：**表 11**）

お　わ　り　に

以上本稿では，遷移金属触媒によるC-H活性化を利用するホウ素化ならびにケイ素化について，初期の研究から最近の研究までを著者らの検討結果を含めて紹介した。今後の，より効率的で選択的な反応開発に期待したい。

謝　辞　本稿で述べた著者らの研究は，北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻宮浦憲夫教授の下で行われたものであり，宮浦教授並びに学生諸氏に深く感謝いたします。なお研究の一部は，文部科学省科学研究費補助金，秋山記念生命科学研究助成金および武田科学振興財団一般研究奨励金によるものであり，ここに感謝申し上げます。

文　献

1) S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 255 (2003)

2) (a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **85**, 245 (1985); (b) 田中正人，有合化，**46**, 832 (1988); (c) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H.

Peterson, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 154 (1995); (d) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **95**, 987 (1995); (e) S.-i. Hashimoto, N. Watanabe, M. Anada, S. Ikegami, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **54**, 988 (1996); (f) Y. Fujiwara, K. Takaki, Y. Taniguchi, *Synlett*, **1996**, 591; (g) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **97**, 2879 (1997); (h) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2180 (1998); (i) A. Sen, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 550 (1998); (j) T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.*, **98**, 2599 (1998); (k) Y. Guari, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1047; (l) G. Dyker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1698 (1999); (m) C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 633 (2001); (n) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2437; (o) F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 826 (2002); (p) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature*, **417**, 507 (2002);

(q) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.*, **102**, 1731 (2002); (r) J. T. Singleton, *Tetrahedron*, **59**, 1837 (2003); (s) H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.*, **103**, 2861 (2003); (t) F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 1077 (2003); (u) 垣内史敏, 有合化, **62**, 14 (2004)

3) 一般的な反応剤: (a) A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, "*Borane Reagents*" Academic, London, 1988; (b) D. S. Matteson, "*Stereodirected Synthesis with Organoboranes*" Springer, Berlin, 1995; (c) M. Vaultier, B. Carboni, "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*" eds. by E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, 1995, Vol. 11, p. 191; クロスカップリング反応: (d) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995); (e) N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.*, **219**, 11 (2002); (f) A. Suzuki, H. C. Brown, "*Organic Syntheses Via Boranes*" Aldrich Chemical Company,

Inc., Milwaukee, 2003, Vol. 3; カルボニルへの付加反応: (g) N. Miyaura, *"ACS Symposium Series 783: Organoboranes for Syntheses"* eds. by P. V. Ramachandran, H. C. Brown, American Chemical Society, Washington DC, 2001, Chapter 7; (h) T. Hayashi, *Synlett*, **2001**, 879; (i) T. Hayashi, *Pure & Appl. Chem.*, **76**, 465 (2004); N-, O-, S-アリール化反応: (j) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 5400 (2003); Matteson 炭素鎖伸長反応: (k) D. S. Matteson, *Tetrahedron*, **54**, 10555 (1998); (l) D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.*, **581**, 51 (1999); Petasis 反応: (m) N. A. Petasis, I. A. Zavialov, *"Advances in Boron Chemistry"* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, p. 179; ルイス酸触媒: (n) K. Ishihara, H. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 527; (o) 浦口大輔, 大井貴史, 丸岡啓二, 有合化, **58**, 14 (2000); 糖センサー: (p) J. H. Hartley, T. D. James, C. J. Ward, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*

1, **2000**, 3155; (q) T. D. James, S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.*, **218**, 159 (2002); 含ホウ素高分子: (r) 中條善樹, 高分子, **42**, 560 (1993); (s) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2927 (2002); ガン中性子捕捉療法: (t) 根本尚夫, 有合化, **52**, 1044 (1994); (u) A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.*, **98**, 1515 (1998); 生理活性: (v) W. Yang, X. Gao, B. Wang, *Med. Res. Rev.*, **23**, 346 (2003); (w) V. M. Dembitsky, M. Srebnik, *Tetrahedon*, **59**, 579 (2003)

4) 一般的な反応剤: (a) G. L. Larson, "*The Chemistry of Organic Silicon Compounds*" eds. by S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, Chichester, 1989, Part 1, p. 763; (b) E. W. Colvin, "*Comprehensive Organometallic Chemistry II*" eds. by E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Pergamon, Oxford, 1995, Vol. 11, p. 313; (c) Z. Rappoport, Y.

Apeloig, *"Chemistry of Organosilicon Compounds"* Wiley, New York, 2001, Vol. 3; クロスカップリング反応: (d) Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett*, **1991**, 845; (e) T. Hiyama, E. Shirakawa, *Top. Curr. Chem.*, **219**, 61 (2002); (f) S. E. Denmark, R. F. Sweis, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 835 (2002); カルボニルへの付加反応: (g) K. Fagnou, M. Lautens, *Chem. Rev.*, **103**, 169 (2003); (h) T. Hayashi, K. Yamasaki, *Chem. Rev.*, **103**, 2829 (2003); N-アリール化反応: (i) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 5400 (2003); ルイス酸触媒: (j) M. Oishi, *"Lewis Acids in Organic Synthesis"* ed. by H. Yamamoto, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, Vol. 1, p. 355; (k) A. D. Dilman, S. L. Ioffe, *Chem. Rev.*, **103**, 733 (2003); 含ケイ素高分子: (l) R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989); (m) J. M. Zeigler, F. W. G. Fearon, *"Silicon-Based Polymer Science, Advances in Chemistry Series 224"* American Chemical Society, Washington DC, 1990;

(n) *"Silicon-Containing Polymers"* ed. by R. G. Jones, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995; (o) *"Silicon in Polymer Synthesis"* ed. by H. R. Kricheldorf, Springer, Berlin, 1996; (p) *"Silicon-Containing Polymers"* eds. by R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, Kluwer, Dordrecht, 2000; (q) 柏村成史, 石船学, 有合化, **58**, 966 (2000); (r) 藤木道也, 有合化, **58**, 1178 (2000); (s) 大下浄治, 有合化, **59**, 11 (2001); (t) 畠中康夫, 有合化, **59**, 996 (2001); (u) 辻勇人, J. Michl, 年光昭夫, 玉尾皓平, 有合化, **60**, 762 (2002); 生理活性: (v) R. Tacke, H. Linoh, *"The Chemistry of Organic Silicon Compounds"* eds. by S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, Chichester, 1989, Part 2, p. 1143; (w) S. M. Sieburth *"Designing Safer Chemicals"* eds. by S. C. DeVito, R. L. Garrett, American Chemical Society, Washington DC, 1996, p. 74; (x) R. Tacke, S. A. Wagner, *"The Chemistry of Organic Silicon Compounds"* eds. by Z.

Rappoport, Y. Apeloig, Wiley, New York, 1998, Vol. 2, p. 2363

5) (a) T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.*, **680**, 3 (2003); (b) 石山竜生, 有合化, **61**, 1176 (2003); (c) T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Rec.*, **3**, 271 (2004)

6) (a) H. Nöth, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **39B**, 1463 (1984); (b) T. Ishiyama, M. Murata, T.-a. Ahiko, N. Miyaura, *Org. Synth.*, **77**, 176 (2000); (c) H. A. Ali, I. Goldberg, M. Srebnik, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 73; (d) N. R. Anastasi, K. M. Waltz, W. L. Weerakoon, J. F. Hartwig, *Organometallics*, **22**, 365 (2003)

7) C. E. Tucker, J. Davidson, P. Knochel, *J. Org. Chem.*, **57**, 3482 (1992)

8) H. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3391 (1999)

9) (a) W. H. Lam, Z. Lin, *Organometallics*, **22**, 473 (2003); (b) C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, D.

Kunz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 858 (2003)

10) (a) H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science*, **287**, 1995 (2000); (b) J. D. Lawrence, M. Takahashi, C. Bae, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15334 (2004)

11) X. Wan, X. Wang, Y. Luo, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, *Organometallics*, **21**, 3703 (2002)

12) Y. Kondo, D. García-Cuadrado, J. F. Hartwig, N. K. Boaen, N. L. Wagner, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1164 (2002)

13) C. N. Iverson, M. R. Smith, III., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7696 (1999)

14) (a) J.-Y. Cho, C. N. Iverson, M. R. Smith, III., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12868 (2000); (b) M. K. Tse, J.-Y. Cho, M. R. Smith, III., *Org. Lett.*, **3**, 2831 (2001)

15) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, Jr., M. R. Smith, III., *Science*, **295**, 305 (2002)

16) R. E. Maleczka, Jr., F. Shi, D. Holmes, M. R. Smith, III., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7792 (2003)

17) (a) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 390 (2002); (b) J. Takagi, K. Sato, J. F. Hartwig, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5649 (2002)

18) (a) T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3056 (2002); (b) T. Ishiyama, J. Takagi, Y. Yonekawa, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 1103 (2003)

19) B. Sezen, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10580 (2003)

20) K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura, T. Murafuji, Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3663

21) A. Datta, A. Köllhofer, H. Plenio, *Chem. Commun.*, **2004**, 1508

22) T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Chem. Commun.*, **2003**, 2924

23) N. S. Isaacs, *"Physical Organic Chemistry"* Longman Scientific & Technical, Harlow, 1987

24) (a) L. Dong, S. B. Duckett, K. F. Ohman, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 151 (1992); (b) T. Morikita, M. Hirano, A. Sasaki, S. Komiya, *Inorg. Chim. Acta*, **291**, 341 (1999); (c) S. N. Ringelberg, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Am Chem. Soc.*, **121**, 6082 (1999)

25) H. Tamura, H. Yamazaki, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16114 (2003)

26) (a) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.*, **91**, 1179 (1991); (b) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron*, **53**, 4957 (1997); (c) N. Miyaura, *"Catalytic Heterofunctionalization"* eds. by A. Togni, H. Grützmacher, Wiley-VCH, Chichester, 2001, Chapter 1; (d) C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4695

27) (a) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 710; (b) J. M. Brown, G. C. Lloyd-Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 866 (1994); (c) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2585 (1999); (d) C. M. Vogels, P. G. Hayes, M. P. Shaver, S. A. Westcott, *Chem. Commun.*, **2000**, 51; (e) M. Murata, K. Kawakita, T. Asana, S. Watanabe, Y. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 825 (2002)

28) R. B. Coapes, F. E. S. Souza, R. L. Thomas, J. J. Hall, T. B. Marder, *Chem. Commun.*, **2003**, 614

29) S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2168 (2001)

30) W. H. Lam, K. C. Lam, Z, Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556

31) T. Ishiyama, K. Ishida, J. Takagi, N. Miyaura, *Chem. Lett.*, **2001**, 1082

32) (a) L. J. Procopio, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*,

113, 4039 (1991); (b) P. I. Djurovich, A. R. Dolich, D. H. Berry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1897

33) (a) V. K. Dioumaev, L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8043 (2003); (b) V. K. Dioumaev, B. R. Yoo, L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8936 (2003)

34) A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 803 (2003)

35) A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9462 (2003)

36) W. A. Gustavson, P. S. Epstein, M. D. Curtis, *Organometallics*, **1**, 884 (1982)

37) T. Sakakura, Y. Tokunaga, T. Sodeyama, M. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1987**, 2375

38) K. Ezbiansky, P. I. Djurovich, M. LaForest, D. J. Sinning, R. Zayes, D. H. Berry, *Organometallics*, **17**, 1455 (1998)

39) (a) M. Ishikawa, S. Okazaki, A. Naka, H. Sakamoto, *Organometallics*, **11**, 4135 (1992); (b) M. Ishikawa, A. Naka, J. Ohshita, *Organometallics*, **12**, 4987 (1993); (c) A. Naka, K. K. Lee, K. Yoshizawa, T. Yamabe, M. Ishikawa, *Organometallics*, **18**, 4524 (1999)

40) Y. Uchimaru, A. M. M. El Sayed, M. Tanaka, *Organometallics*, **12**, 2065 (1993)

41) (a) N. A. Williams, Y. Uchimaru, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1129; (b) N. A. Williams, Y. Uchimaru, M. Tanaka, *Dalton Trans.*, **2003**, 236

42) (a) F. Kakiuchi, K. Igi, M. Matsumoto, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.*, **2001**, 422; (b) F. Kakiuchi, K. Igi, M. Matsumoto, T. Hayamizu, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.*, **2002**, 396; (c) F. Kakiuchi, M. Matsumoto, K. Tsuchiya, K. Igi, T. Hayamizu, N. Chatani, S. Murai, *J. Organomet. Chem.*, **686**, 134 (2003)

43)F. Kakiuchi, M. Matsumoto, M. Sonoda, T. Fukuyama, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.*, **2000**, 750

44)T. Ishiyama, K. Sato, Y. Nishio, N. Miyaura, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 5346 (2003)

45) (a) I. Ojima, *"The Chemistry of Organic Silicon Compounds"* eds. by S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, Chichester, 1989, Part 2, p. 1479; (b) T. Hiyama, T. Kusumoto, *"Comprehensive Organic Synthesis"* ed. by B. M. Trost, Pergamon, Oxford, 1991, Vol. 8, p. 763; (c) B. Marciniec, *Appl. Organometal. Chem.*, **14**, 527 (2000); (d) B. Marciniec, *Silicon Chemistry*, **1**, 155 (2002)

46) F. Kakiuchi, K. Tsuchiya, M. Matsumoto, E. Mizushima, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12792 (2004)

プロフィール

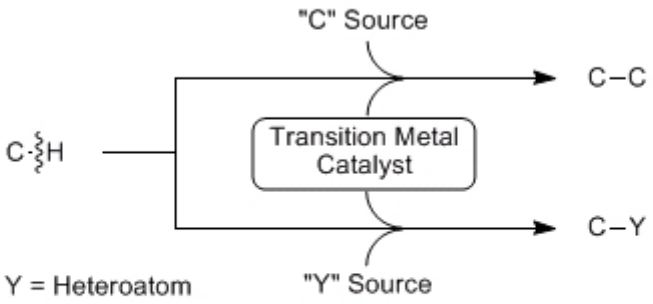
［氏名］ 石山　竜生

［所属］ 北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻・助教授

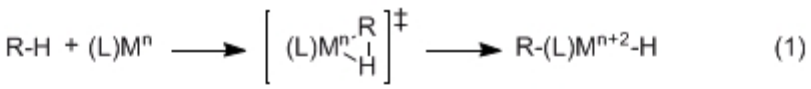
［経歴］ 1991 年北海道大学大学院工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了,同年北海道大学工学部助手,1994 年同助教授,1997 年より現職。1999-2000 年米国 Yale 大学化学科博士研究員（Prof. J. F. Hartwig）。1998 年第一回萬有奨励賞受賞, 2002 年度有機合成化学奨励賞受賞。

［専門］ 有機合成化学・有機金属化学・触媒化学

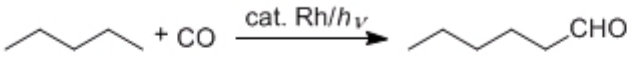
［連絡先］ e-mail: ishiyama@org-mc.eng.hokudai.ac.jp



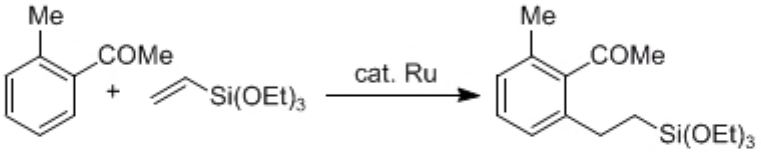
Scheme 1 Transition metal-catalyzed C-H transformation.



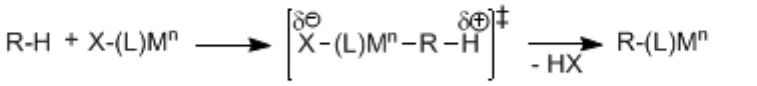
(1)



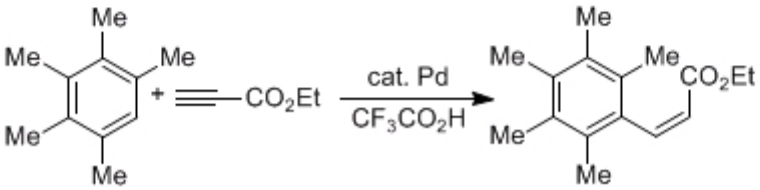
(2)



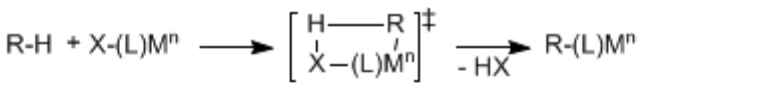
(3)



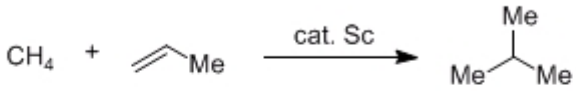
(4)



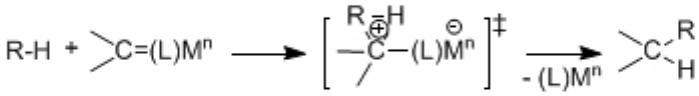
(5)



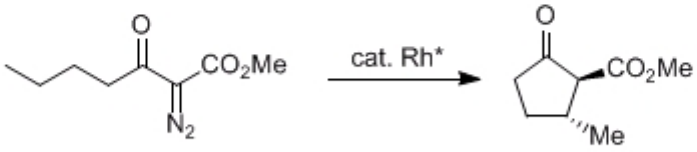
(6)



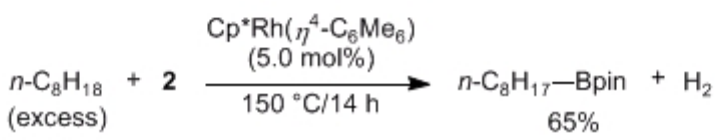
(7)



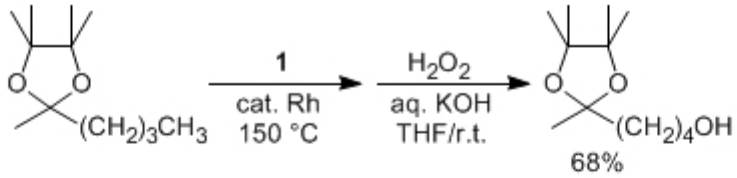
(8)



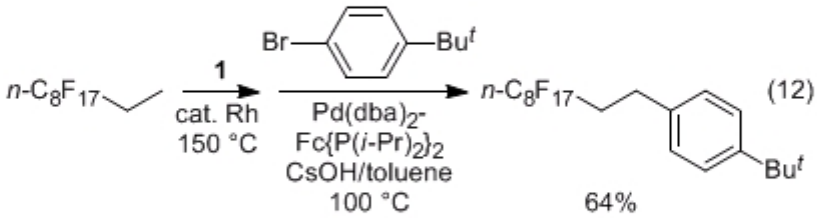
(9)



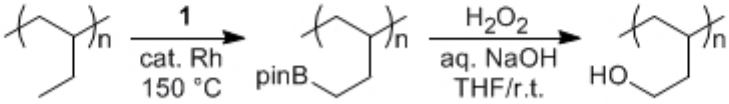
(10)



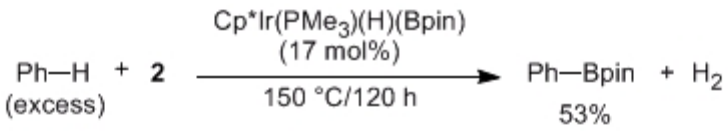
(11)



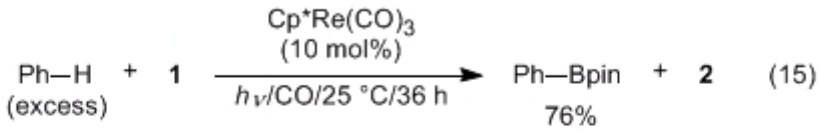
(12)



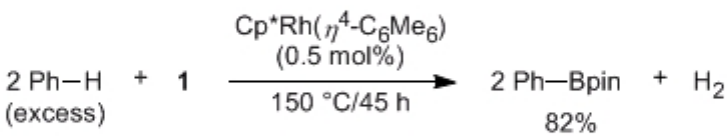
(13)



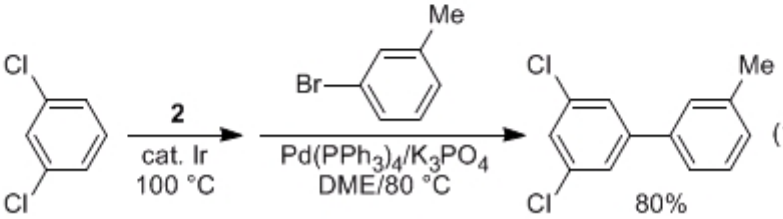
(14)



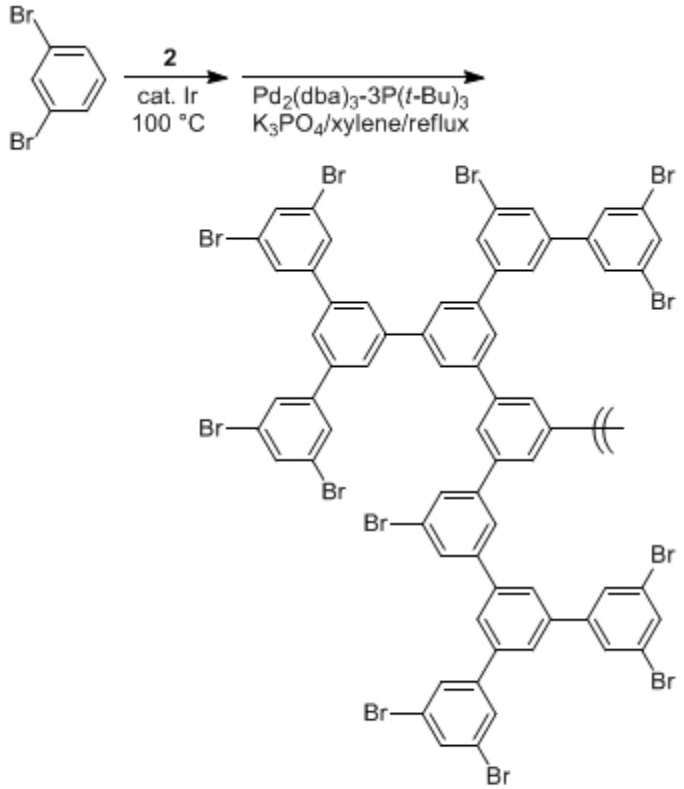
(15)



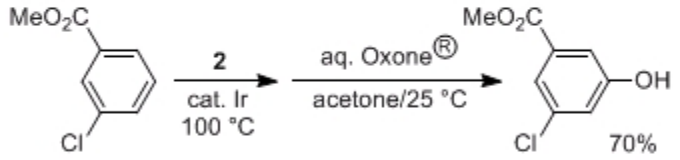
(16)



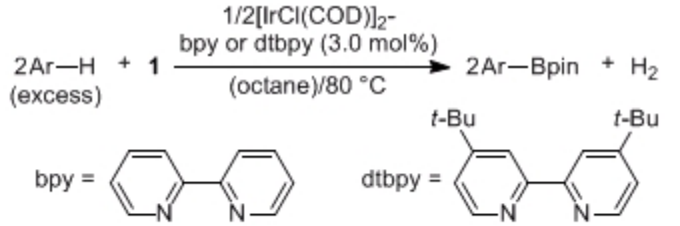
(17)


Br
Br
2
cat. Ir
100 °C
Pd2(dba)3-3P(t-Bu)3
K3PO4/xylene/reflux
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br
Br

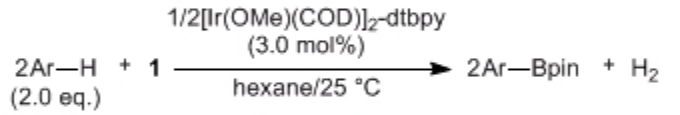
(18)


MeO2C
Cl
2
cat. Ir
100 °C
aq. Oxone®
acetone/25 °C
MeO2C
OH
Cl
70%

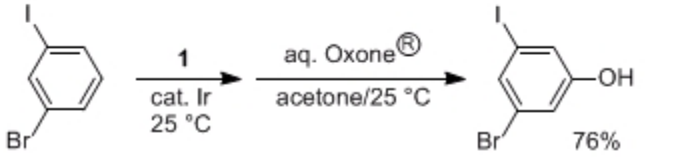
(19)


2Ar—H
(excess)
+ 1
1/2[IrCl(COD)]2-
bpy or dtbpy (3.0 mol%)
(octane)/80 °C
2Ar—Bpin + H2
bpy =
N
N
dtbpy =
t-Bu
t-Bu
N
N

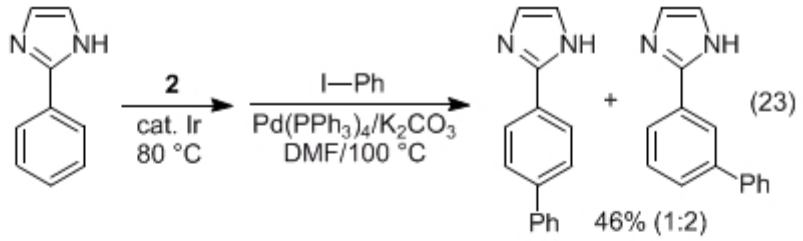
(20)


2Ar—H
(2.0 eq.)
+ 1
1/2[Ir(OMe)(COD)]2-dtbpy
(3.0 mol%)
hexane/25 °C
2Ar—Bpin + H2

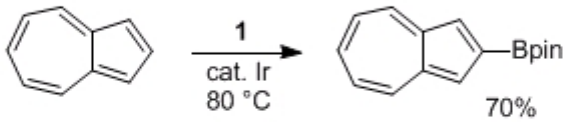
(21)


I
Br
1
cat. Ir
25 °C
aq. Oxone®
acetone/25 °C
I
OH
Br
76%

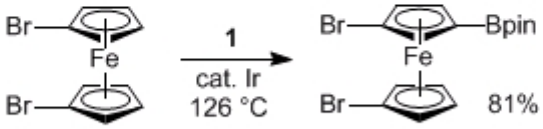
(22)



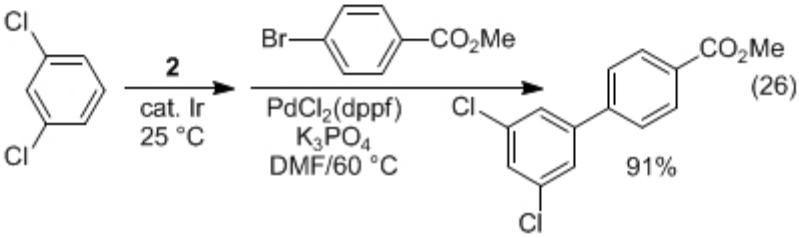
(23)



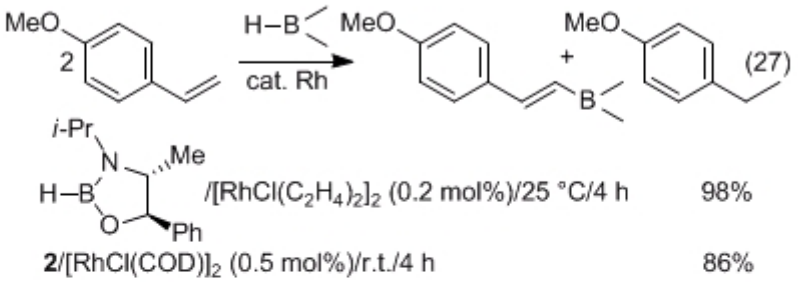
(24)



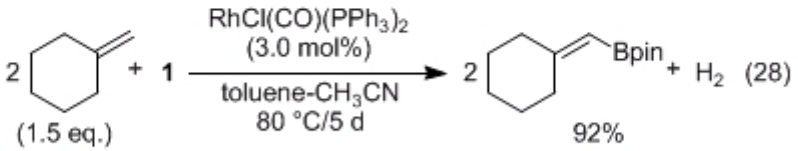
(25)



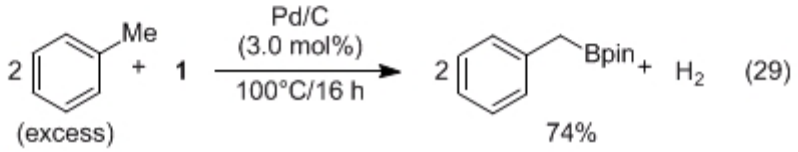
(26)



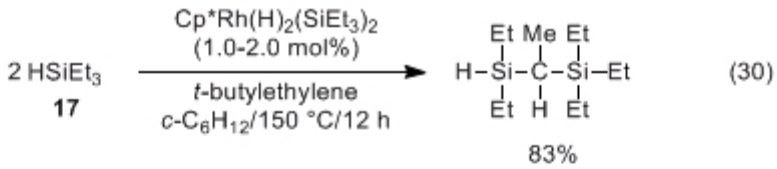
(27)



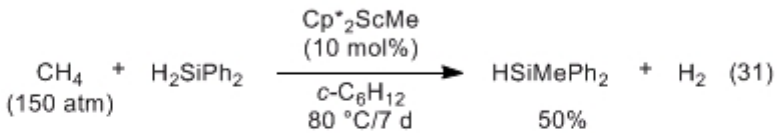
(28)



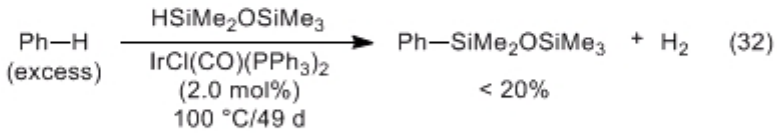
(29)



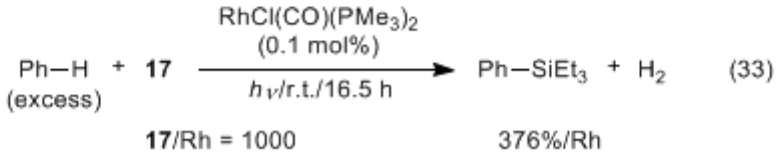
(30)



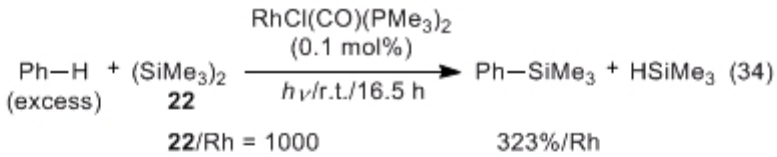
(31)



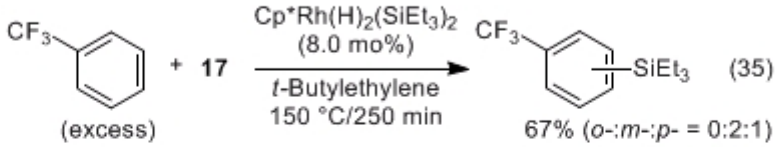
(32)



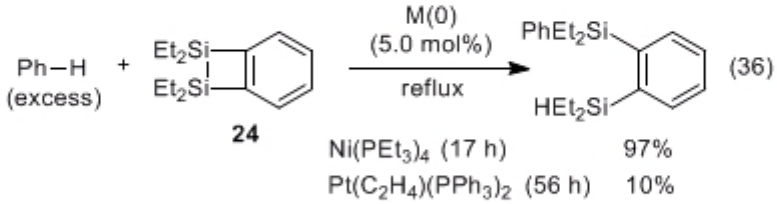
(33)



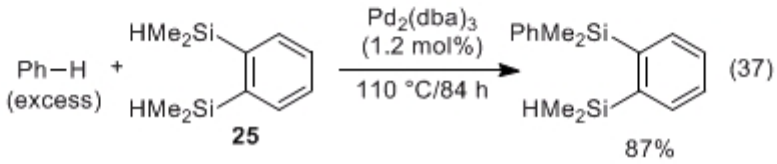
(34)



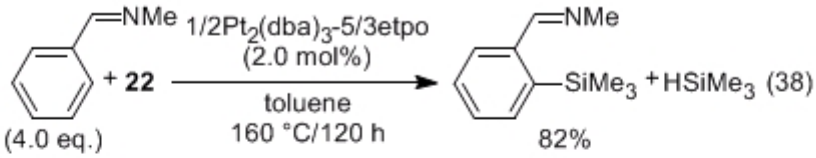
(35)



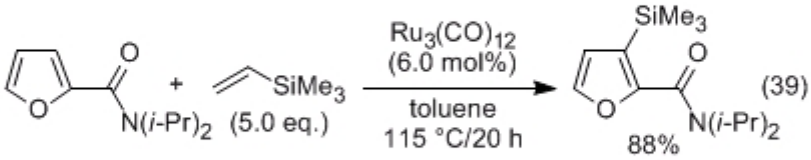
(36)



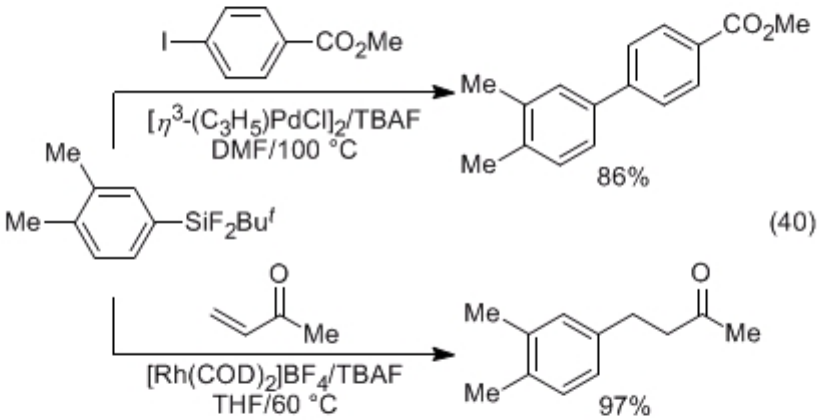
(37)


NMe
1/2Pt2(dba)3-5/3etpo
(2.0 mol%)
+ 22
toluene
160 °C/120 h
(4.0 eq.)
NMe
SiMe3 + HSiMe3
82%

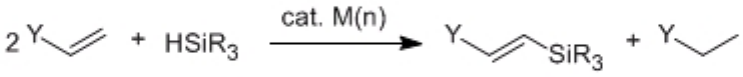
(38)


O
N(i-Pr)2
+
SiMe3
(5.0 eq.)
Ru3(CO)12
(6.0 mol%)
toluene
115 °C/20 h
SiMe3
O
N(i-Pr)2
88%

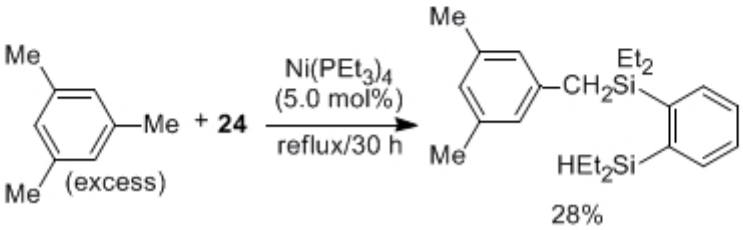
(39)


I
CO2Me
[η3-(C3H5)PdCl]2/TBAF
DMF/100 °C
Me
Me
SiF2Bu^t
CO2Me
Me
Me
86%
O
Me
[Rh(COD)2]BF4/TBAF
THF/60 °C
O
Me
Me
Me
97%

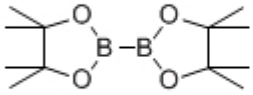
(40)


2 Y
+ HSiR3
cat. M(n)
Y
SiR3
+ Y

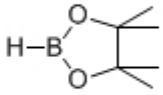
(41)


Me
Me
Me
(excess)
+ 24
Ni(PEt3)4
(5.0 mol%)
reflux/30 h
Me
Me
CH2Si
Et2
HEt2Si
28%

(42)



$(Bpin)_2$ **1**



HBpin **2**

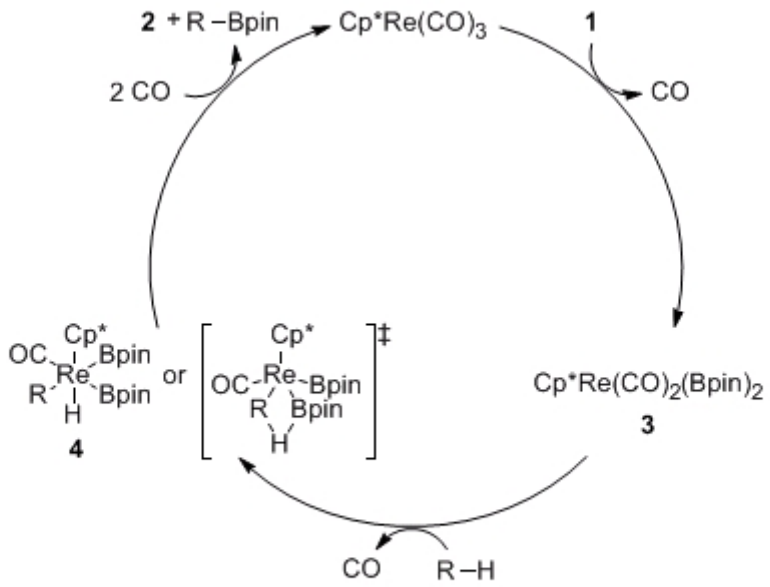


Fig. 1 Proposed catalytic cycle for Re-catalyzed C-H borylation of alkanes by **1**.

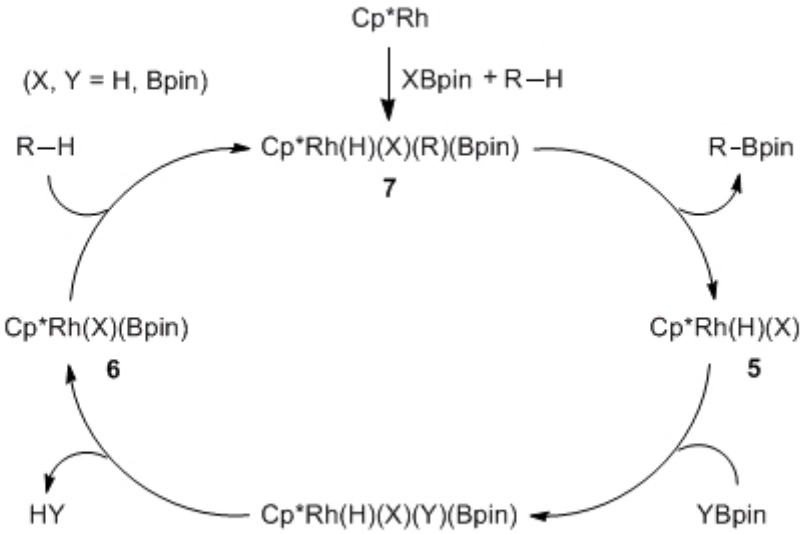


Fig. 2 Proposed catalytic cycle for Rh-catalyzed C-H borylation of alkanes by **1**.

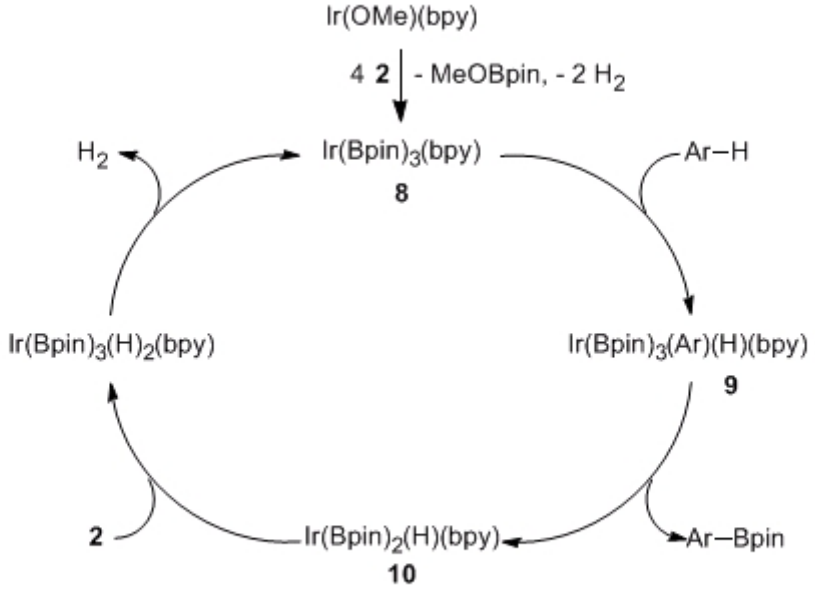


Fig. 3 Proposed catalytic cycle for Ir(N)-catalyzed C-H borylation of aromatic compounds by **2**.

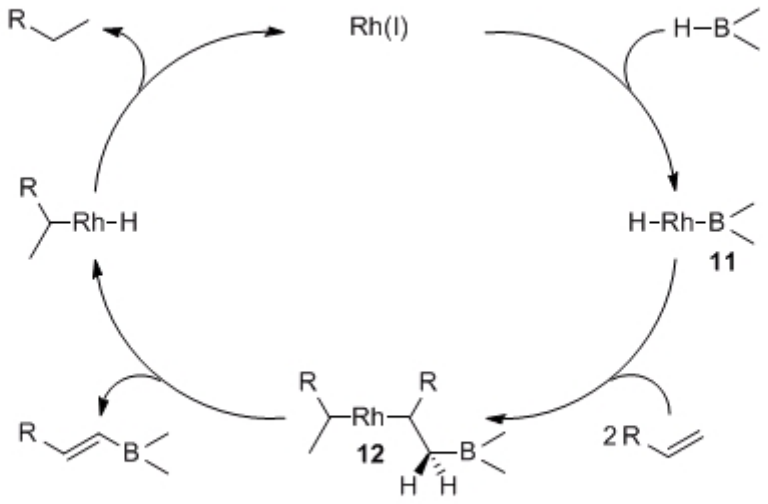


Fig. 4 Proposed catalytic cycle for Rh-catalyzed C-H borylation of alkenes by hydroboranes.

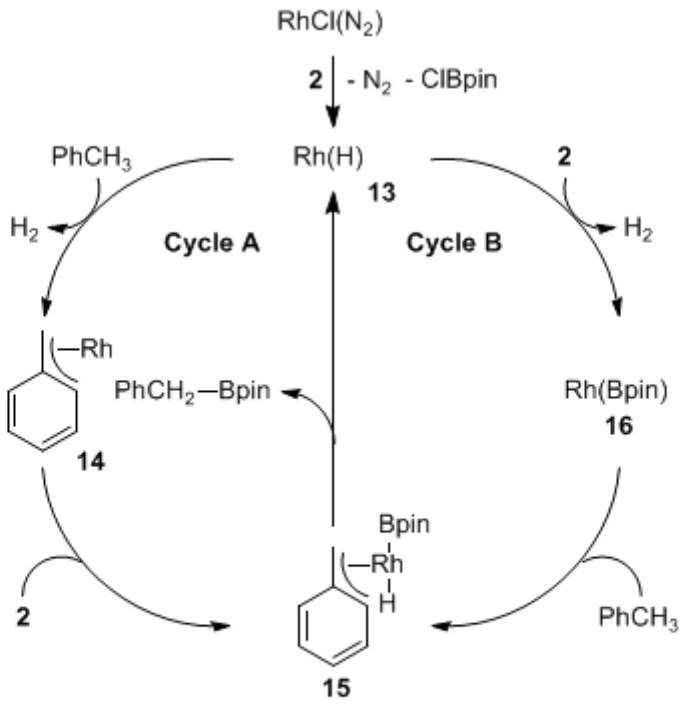


Fig. 5 Proposed catalytic cycle for Rh-catalyzed C-H borylation of alkylarenes by **2**.

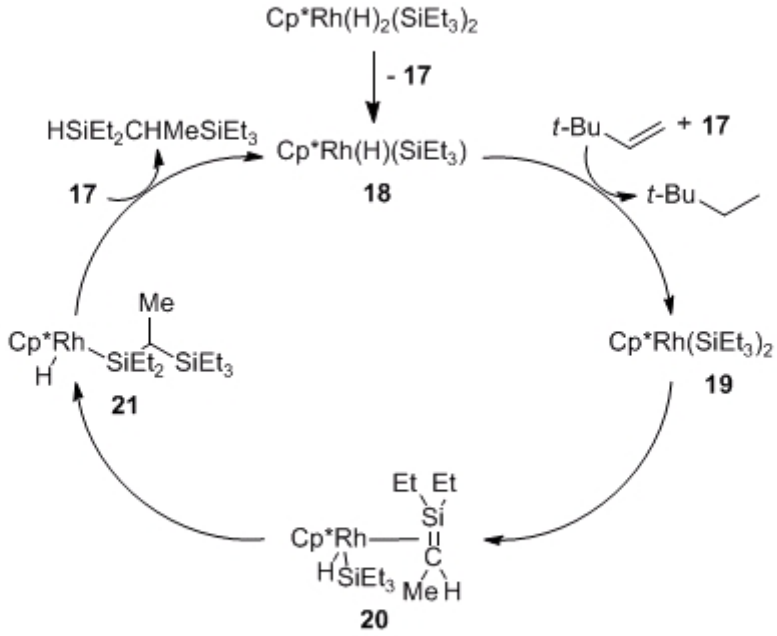


Fig. 6 Proposed catalytic cycle for Rh-catalyzed C-H silylation of alkanes by **2**.

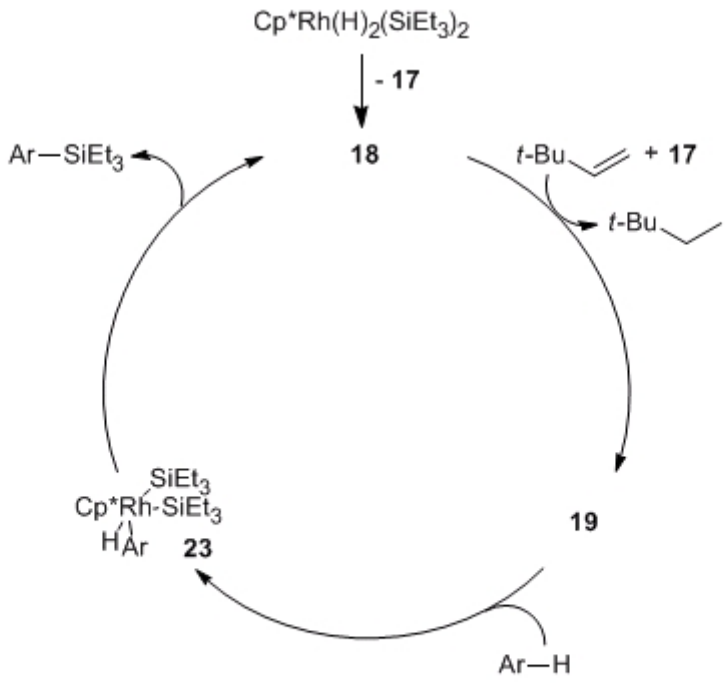


Fig. 7 Proposed catalytic cycle for Rh-catalyzed C-H silylation of arenes by **17**.

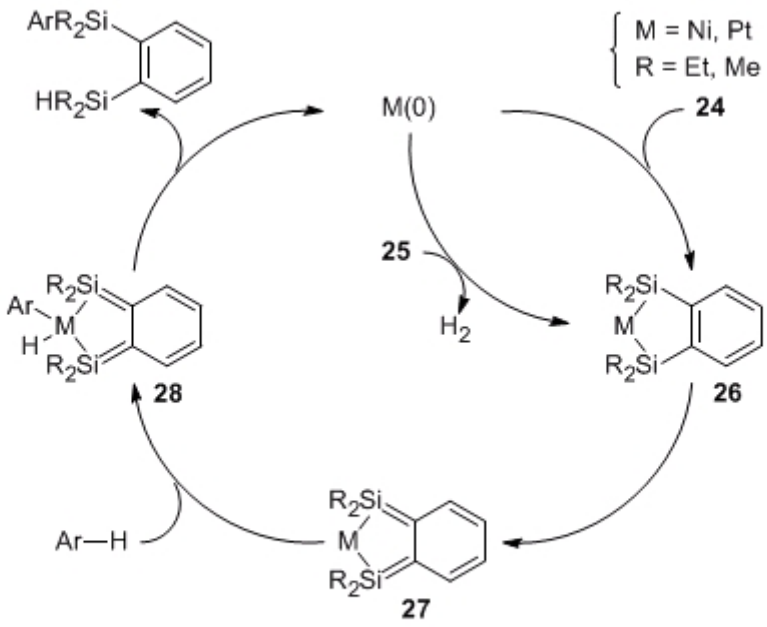


Fig. 8 Proposed catalytic cycle for Ni- or Pt-catalyzed C-H silylation of arenes by **24** or **25**.

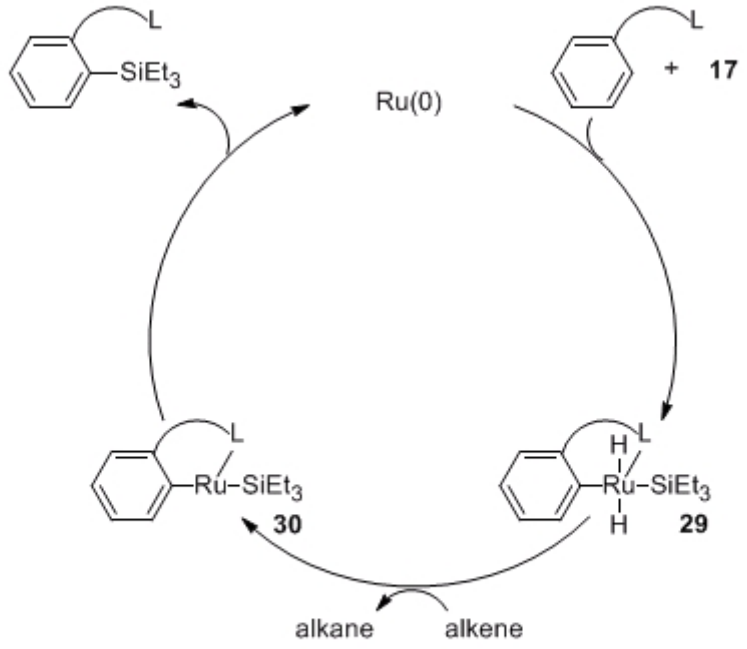


Fig. 9 Proposed catalytic cycle for Ru-catalyzed C-H silylation of arenes by **17**.

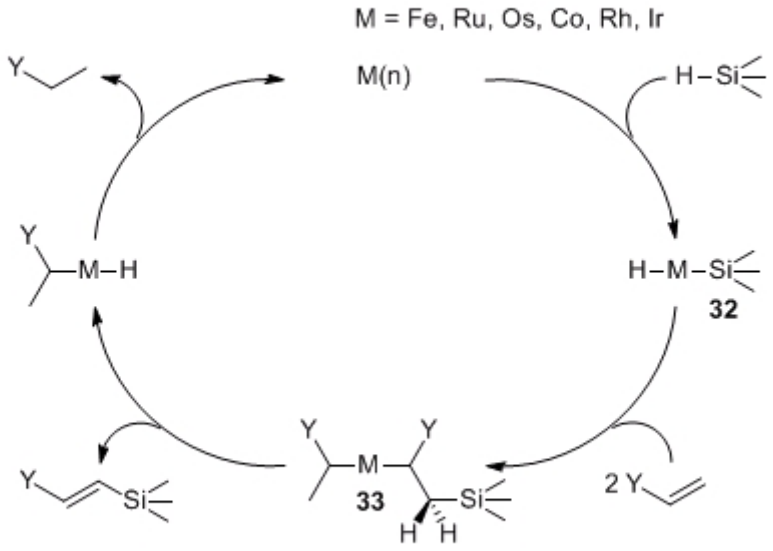
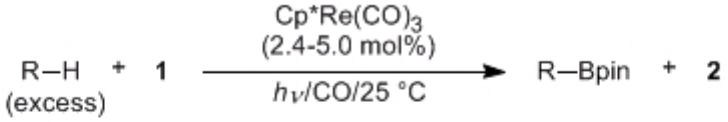


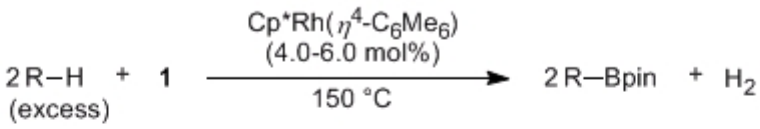
Fig. 10 Proposed catalytic cycle for C-H silylation of alkenes by hydrosilanes.

Table 1 Re-catalyzed C-H borylation of alkanes by **1**.



product	yield (%)
n-C_5H_{11}–Bpin 95 (56 h)	(c-C_6H_{11})CH_2–Bpin 75 (60 h)
n-BuO$(CH_2)_4$–Bpin 100 (45 h)	t-BuO$(CH_2)_2$–Bpin 82 (46 h)

Table 2 Rh-catalyzed C-H borylation of alkanes by **1**.



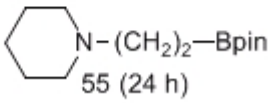
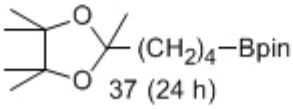
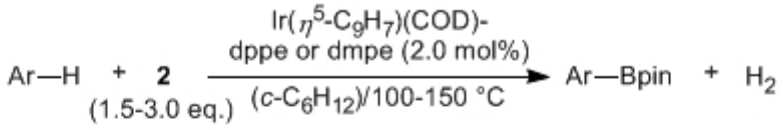
product	yield (%)
n-C_8H_{17}–Bpin 88 (25 h)	(c-C_6H_{11})CH_2–Bpin 49 (80 h)
n-BuO$(CH_2)_4$–Bpin 64 (80 h)	(n-C_8F_{17})$(CH_2)_2$–Bpin 45 (24 h)
 55 (24 h)	 37 (24 h)

Table 3 Ir(P)-catalyzed C-H borylation of aromatic compounds by **2**.



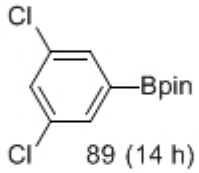
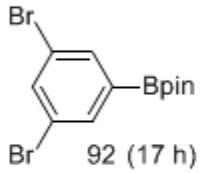
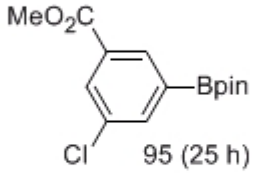
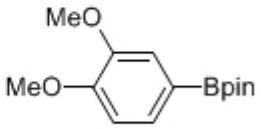
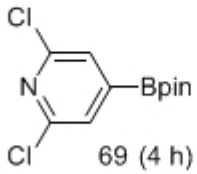
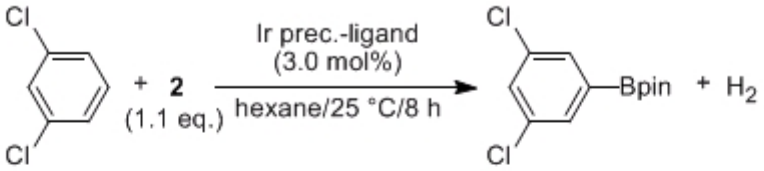
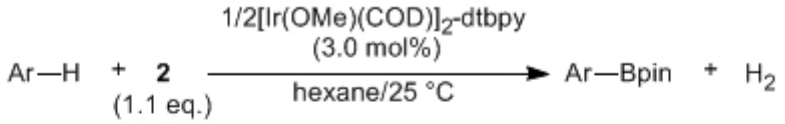
product	yield (%)
	89 (14 h)
	92 (17 h)
	95 (25 h)
	62 (95 h)
	69 (4 h)

Table 4 Conditions for Ir(N)-catalyzed C-H borylation of 1,3-dichlorobenzene by **2** at room temperature.



Ir precursor	ligand	yield (%)
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	dtbpy	86
1/2[IrCl(COD)]$_2$	dtbpy	0
[Ir(COD)$_2$]BF$_4$	dtbpy	0
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	none	0
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	bpy	49
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	3,3'-di-Me-bpy	8
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-Me-bpy	75
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	5,5'-di-Me-bpy	46
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	6,6'-di-Me-bpy	1
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-Me$_2$N-bpy	88
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-MeO-bpy	27
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-Cl-bpy	7
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-O$_2$N-bpy	0

Table 5 Ir(N)-catalyzed C-H borylation of aromatic compounds by **2**.



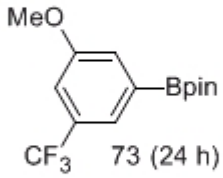
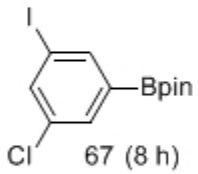
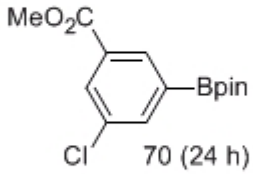
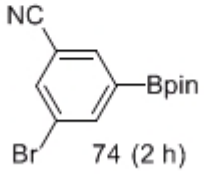
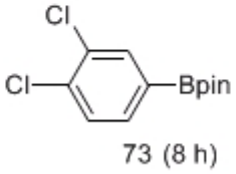
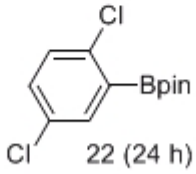
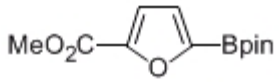
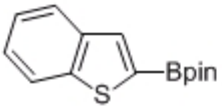
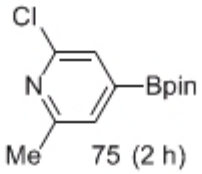
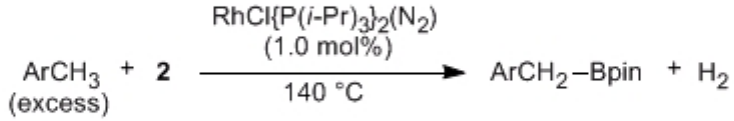
product	yield (%)
	73 (24 h)
	67 (8 h)
	70 (24 h)
	74 (2 h)
	73 (8 h)
	22 (24 h)
	95 (0.5 h)
	99 (2 h)
	75 (2 h)

Table 6 Rh-catalyzed C-H borylation of alkylarenes by **2**.



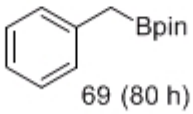
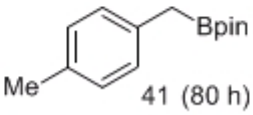
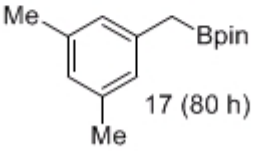
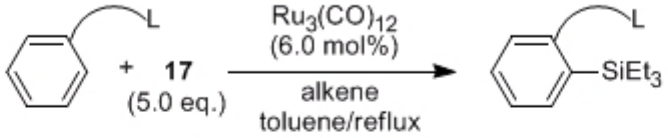
product	yield (%)
	69 (80 h)
	41 (80 h)
	17 (80 h)

Table 7 Ru-catalyzed C-H silylation of arenes by **17**.



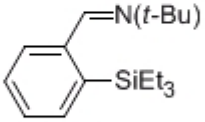
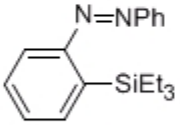
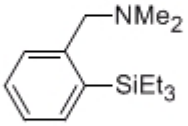
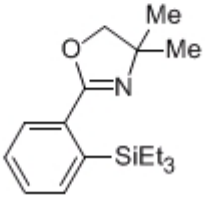
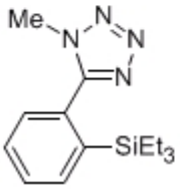
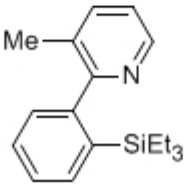
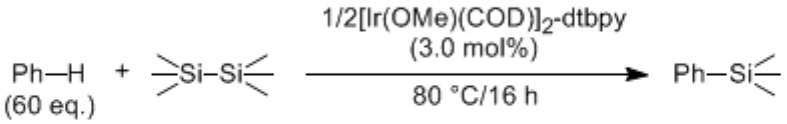
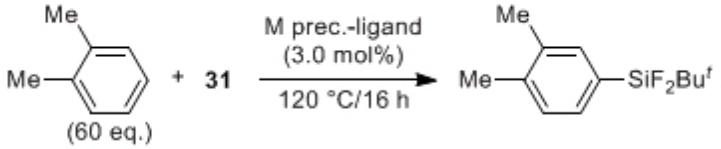
product	yield (%)
	98 (20 h)
	49 (20 h)
	58 (20 h)
	93 (20 h)
	70 (20 h)
	79 (20 h)

Table 8 Effects of substituents in disilanes in Ir-catalyzed C-H silylation of benzene.



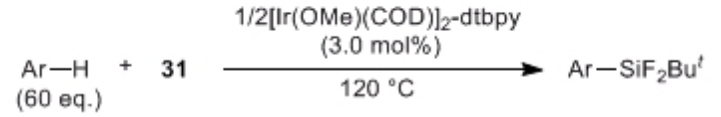
disilane	conv (%)	yield (%)
$(SiF_2Bu^t)_2$ **31**	28	28
$(SiFMe_2)_2$	—	9
$(SiCl_2Bu^t)_2$	2	0
$(SiMe_3)_2$ **22**	—	0
$(SiF_2Bu^s)_2$	21	0
$(SiF_2Bu^n)_2$	20	0

Table 9 Conditions for C-H silylation of *o*-xylene by **31**.



M precursor	ligand	yield (%)
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	dtbpy	99
1/2[IrCl(COD)]$_2$	dtbpy	82
[Ir(COD)$_2$]BF$_4$	dtbpy	78
Ni(acac)$_2$-BuLi	(dtbpy)	0
1/2[RhCl(COD)]$_2$	(dtbpy)	0
1/3Ru$_3$(CO)$_{12}$	(dtbpy)	0
Pt(dba)$_2$	(dtbpy)	0
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	none	0
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	3,3'-di-Me-bpy	8
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-Me-bpy	54
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	5,5'-di-Me-bpy	49
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	6,6'-di-Me-bpy	55
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-Me$_2$N-bpy	1
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-MeO-bpy	34
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-Cl-bpy	2
1/2[Ir(OMe)(COD)]$_2$	4,4'-di-O$_2$N-bpy	0

Table 10 Ir-catalyzed C-H silylation of arenes by **31**.



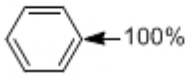
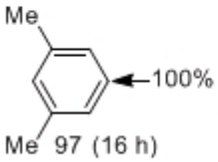
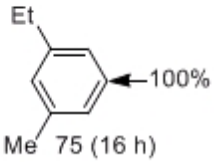
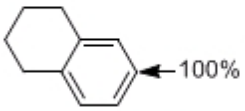
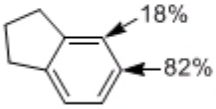
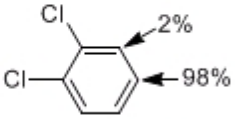
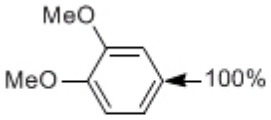
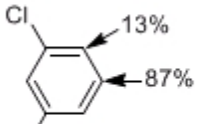
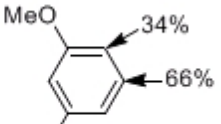
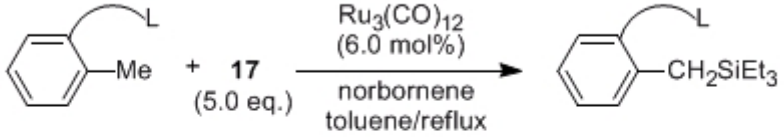
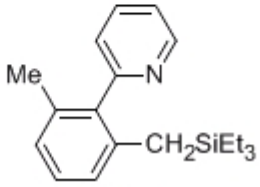
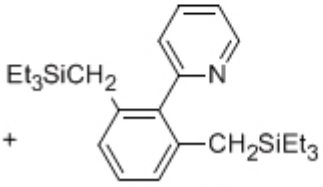
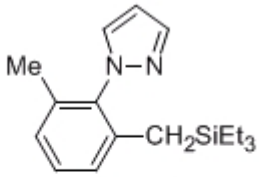
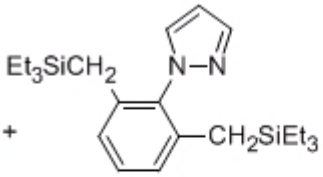
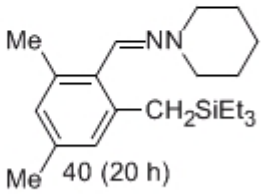
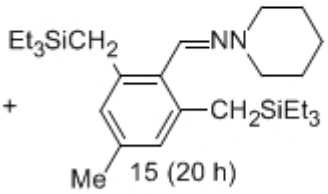
product	yield (%)
	100%
	100%
	100%
97 (16 h)	
97 (16 h)	
75 (16 h)	
	100%
	18% / 82%
	2% / 98%
96 (16 h)	
98 (16 h)	
46 (16 h)	
	100%
	13% / 87%
	34% / 66%
73 (16 h)	
72 (16 h)	
79 (16 h)	

Table 11 Ru-catalyzed C-H silylation of alkylarenes by **17**.



product	yield (%)
	30 (20 h)
+ 	55 (20 h)
	41 (20 h)
+ 	41 (20 h)
	40 (20 h)
+ 	15 (20 h)