

## 研究室紹介

## —北から南から—

北海道大学大学院 工学研究院 応用化学部門

有機工業化学部門 有機元素化学研究室  
(伊藤研究室)

所在地 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

構成

教授 伊藤肇 (Hajime Ito)

京都大学工学部合成化学科 (H3 三枝研)・同大学院 (H8 博士・伊藤嘉彦研)

H13-H14 スクリプス研究所博士研究員 (K. D. Janda)

准教授 石山竜生 (Tatsuo Ishiyama)

北海道大学工学部応用化学科 (S61 鈴木研)・同大学院 (H3 博士・鈴木研)

H11-12 エール大学博士研究員 (J. F. Hartwig)

助教 関 朋宏 (Tomohiro Seki)

千葉大学工学部物質工学科 (H18 北村研)・同大学院 (H23 博士・北村研)

学生 D2-2 名、D1-1 名、M2-6 名、M1-5 名、B4-4 名、秘書 (四元)

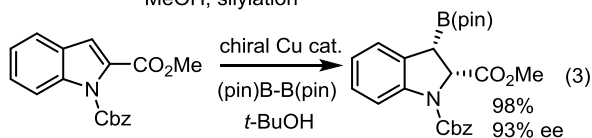
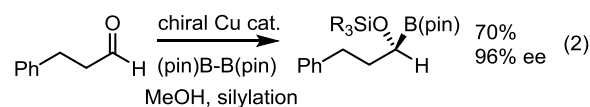
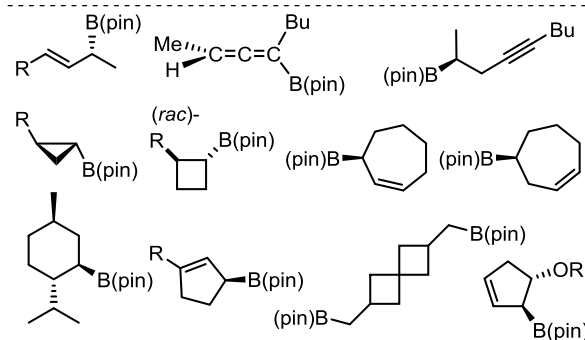
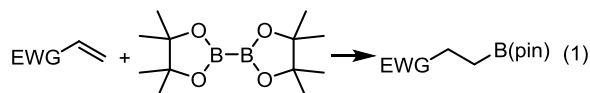
当研究室では、銅 (I) 錯体触媒やイリジウム錯体触媒を用いる有機ホウ素化合物の新しい合成方法に関する研究に加えて、シリルボランの新しい反応性に基づく遷移金属フリーのホウ素化反応や、金錯体の特殊な発光特性に着目した機能材料の開発を行っている。

## 1. 銅 (I) 錯体触媒を用いた有機ホウ素化合物の合成

有機ホウ素化合物は、ハイドロボレーションや鈴木-宮浦カップリング、アルデヒドの立体選択的アリルホウ素化反応に広く用いられており、有機合成化学における有用な反応剤である。従ってその効率的合成法の開発は、極めて重要である。2000年に伊藤・細見らと、石山・宮浦らが、それぞれ銅 (I) 触媒によるジボロンを用いたホウ素化反応を初めて報告した (式1)<sup>1)</sup>。

この銅触媒によるホウ素化反応の特徴は、1) ホウ素置換基が求電子的な性質をもつ基質へ求核的に導入できること、2) 銅 (I) 錯体の配位子を工夫することにより、選択性を精密に制御できることである。これらの特徴はこれまでのホウ素化反応が有していた多くの問題を解決するため、伊藤らだけでなく、多

くの研究者が活発な研究を行っている。伊藤らは既に多くの不斉ホウ素化反応の開発に成功し報告しているが、それらの反応によって、これまで合成が困難であった光学活性有機ホウ素化合物の合成に成功している (下図)<sup>2)</sup>。最近の成果としては、カルボニル化合物へのエナンチオ選択的ホウ素化反応と (式2)<sup>3)</sup>、インドール化合物への脱芳香族化反応を伴うエナンチオ選択的ホウ素化反応が挙げられる (式3)<sup>4)</sup>。



伊藤 (教授)



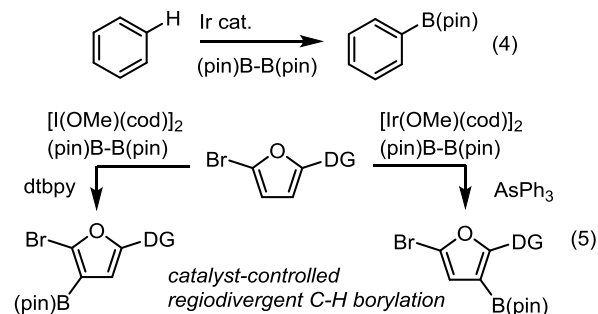
石山 (准教授)



関 (助教)

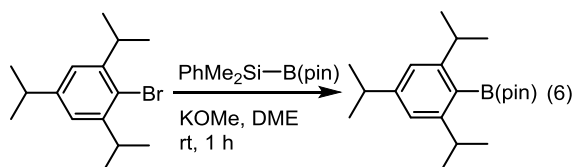
## 2. イリジウム錯体触媒を用いる有機ホウ素化合物の合成

イリジウム錯体触媒による C-H ホウ素化反応は、宮浦・石山・Hartwig により開発され、有機ホウ素化合物を合成するための極めて効率的で有用な合成法である<sup>5)</sup>。C-H 活性化を用いた有機合成反応に関する研究が、現在大きく興隆する契機ともなった反応である。この反応では、ホウ素化反応の位置選択性の制御が最も重要な課題であったが、ヘテロ芳香族の C-H ホウ素化反応において、立体障害を利用した位置選択性と、配向性基を利用した位置選択性について、適切な触媒系の選択により切り替える方法を開発した<sup>6)</sup>。



## 3. シリルボラン/塩基法による遷移金属錯体触媒を用いないホウ素化反応

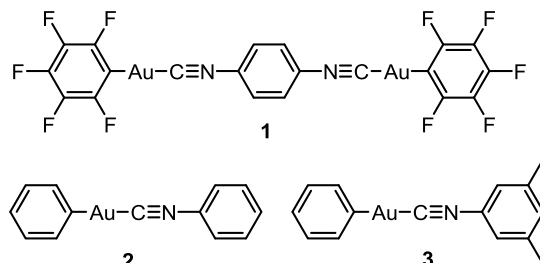
遷移金属を用いるホウ素化反応は、Grignard 試薬とホウ素求電子試薬を用いる古典的な合成方法に比べ、官能基許容性が高いなどの点で有用であるが、一方で、毒性のある遷移金属錯体触媒の目的生成物への残留や触媒のコストが問題とされていた。伊藤らは、シリルボランに対して、金属アルコキsidを塩基として作用させると、アルキルハライド、アリールハライドのホウ素化反応が容易に進行することを報告した。この反応は、官能基許容性が高く、ホウ素化の反応性が高い。本反応は、ヘテロ芳香族ホウ素化合物の合成に有用であるとともに、アルケニルハライドに対して立体保持で反応が進行する<sup>7)</sup>。



## 4. 発光性金(I) イソシアニド錯体の研究

伊藤らは 2008 年に、金(I) イソシアニド錯体**1**が、発光性メカノクロミズムという性質を示すことを見出した。この錯体は機械的刺激を加えた場合、紫外線照射下で観察される発光特性が大きく変化する<sup>8)</sup>。そこで、類似の構造を有する一連の金イソシアニド錯体群を構築し、機械的刺激に対する応答性について詳細な検討を行った。その結果、錯体**2**と**3**

が、僅かな機械的刺激に対してドミノ倒しの様に構造が変化し、単結晶-単結晶相転移が進行する現象を初めて見出した<sup>9)</sup>。また、結晶への照射により、結晶が空中へジャンプする現象(photo salient effect)も報告している<sup>10)</sup>。



- 1) a) I. H. Ito, H. Yamanaka, J. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **41**, 6821 (2000); b) K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.*, 982 (2000).
- 2) a) H. Ito, C. Kawakami, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16034 (2005); b) H. Ito, S. Ito, Y. Sasaki, K. Matsuura, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14856 (2007); c) H. Ito, Y. Sasaki, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15774 (2008); d) H. Ito, S. Kunii, M. Sawamura, *Nature Chem.* **2**, 972 (2010); e) H. Ito, T. Okura, K. Matsuura, M. Sawamura, *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 560 (2010); f) H. Ito, T. Toyoda, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5990 (2010); g) Y. Sasaki, C. M. Zhong, M. Sawamura, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1226 (2010); h) C. M. Zhong, S. Kunii, Y. Kosaka, M. Sawamura, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11440 (2010); i) Y. Sasaki, Y. Horita, C. M. Zhong, M. Sawamura, H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 2778 (2011); j) H. Ito, T. Miya, M. Sawamura, *Tetrahedron* **68**, 3423 (2012); k) K. Kubota, E. Yamamoto, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2635 (2013); l) K. Kubota, E. Yamamoto, H. Ito, *Adv. Synth. Catal.* **355**, 3527 (2013); m) E. Yamamoto, Y. Takenouchi, T. Ozaki, T. Miya, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16515 (2014).
- 3) K. Kubota, E. Yamamoto, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 420 (2015).
- 4) K. Kubota, K. Hayama, H. Iwamoto, H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, in press (2015).
- 5) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 390 (2002).
- 6) I. Sasaki, J. Taguchi, S. Hiraki, H. Ito, T. Ishiyama, *Chem. Eur. J.* **21**, 9236 (2015).
- 7) a) E. Yamamoto, K. Izumi, Y. Horita, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 19997 (2012); b) E. Yamamoto, S. Ukigai, H. Ito, *Chem. Sci.* **6**, 2943 (2015).
- 8) H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10044 (2008).
- 9) a) H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, T. Seki, *Nature Comm.* **4**, 2009 (2013); b) T. Seki, K. Sakurada, H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 12828 (2013).
- 10) T. Seki, K. Sakurada, M. Muromoto, H. Ito, *Chem. Sci.* **6**, 1491 (2015).

(2015年8月6日受理)