

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成 果 報 告 書

2022年 10月 31日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 京都大学 大学院理学研究科

職 名 助教

氏 名 齊藤 颯

助 成 の 種 類	令和4年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究 課 題 名	超低酸化数遷移金属錯体の迅速調製を鍵とする不活性結合官能基化法の開発			
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容	アルカリ金属還元剤を用いた不活性結合の開裂官能基化法の開発			
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) 京都大学大学院理学研究科・教授・依光英樹			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) なし			
成 果 の 概 要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、 添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000	円	
	使用した助成金額	1,000,000	円	
	返納すべき助成金額	0	円	
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		消耗品費	855,020	
		備品費	122,100	
学会参加費・交通費		22,880		
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 申請時に必要な各種書類の分量が他の助成金と比べて少なく、準備の負担という観点で非常に助かった。			

## 成果の概要 / 齊藤颯

### 【研究内容】

本研究では、強力な還元剤であるナトリウム分散体を用いることで、電子供与性配位子を有するアニオン性  $d^{10}$  コバルト錯体の簡便かつ迅速な調製法の確立を目指した。また、本手法によって発生させた極めて電子豊富なアニオン性  $d^{10}$  コバルト錯体を触媒として利用し、不活性な炭素-ヘテロ原子結合の新規開裂官能基化法の実現を試みた。

### 【研究成果】

調製したアニオン性コバルト錯体に対し、不活性な炭素-酸素結合を有す基質を種々作用させることで、当該コバルト錯体の反応性を調査した。検討を進める過程で、当初の目的とは異なるものの、アルケニルカルバメートに対しトリアルコキシボラン共存下ナトリウム分散体を作用させることで、炭素-酸素結合の開裂を伴ってアルケニルボロン酸エステルが得られることを予期せず見いだした。トリアルコキシボランを反応開始時から共存させず一定時間経過後に加えた場合、生成物は低収率にとどまったことから、高反応性の有機ナトリウム中間体をトリアルコキシボランによって速やかに捕捉することが本反応の鍵であると推測される。

基質として用いたアルケニルカルバメートは対応するケトンから簡便に合成可能であるだけでなく、生成物であるアルケニルボロン酸エステルは有機合成におけるビルディングブロックとして利用価値が高い。本反応はケトン由来の炭素-酸素結合の新たな変換法としての利用が期待できる。

本成果は、査読付き国際論文誌に現在投稿中である。

### 【今後の見通し】

アルケニルカルバメートの還元的ボリル化反応の開発を通して得られた知見は、他の炭素-ヘテロ原子結合の還元的開裂においても活用できると期待される。実際、シリルエノールエーテルなどの電子豊富アルケンに対し類似の反応条件を適用することで、炭素-酸素結合の還元的切断が進行することを見いだしている。本研究に付随して展開された、不活性炭素-ヘテロ原子結合の還元的切断反応に関する一連の研究成果も、近日中に論文として発表予定である。