

光誘起電子移動による芳香族アミンの炭素-窒素結合の切断を伴うボリル化反応の開発

塩塚, 朗

<https://hdl.handle.net/2324/6787650>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 塩塚 朗

Name

論 文 名 : 光誘起電子移動による芳香族アミンの炭素-窒素結合の切断を伴う

Title ボリル化反応の開発

区 分 : 甲

Category

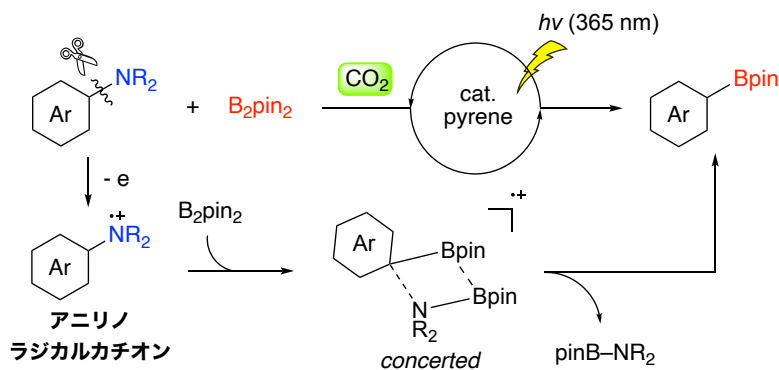
論 文 内 容 の 要 旨

Thesis Summary

芳香族アミン類は豊富に存在し、用途が多岐に渡る化合物であるため、芳香族アミン類を対象とした変換反応の合成的利用価値は高い。これまでに、芳香族アミン類の官能基化反応が数多く開発されてきたが、その中で有力な手法の 1 つとして、芳香族アミン類の一電子移動を伴う官能基化が挙げられる。その理由として、芳香族アミン類の一電子酸化が容易に進行することや、一電子移動後に生じる化学種の高い反応性が挙げられる。一電子移動で生じるアニリノラジカルカチオン、およびそこから生じるアニリノラジカルおよび α -アニリノアルキルラジカルは、いずれも高い反応性を有しており、これらの活性種を経由した芳香族アミン類の種々の変換法が見出されている。一方で、一電子移動を伴う芳香族アミン類の反応では、その炭素-窒素結合の切断を伴う官能基化反応はほとんど報告されていない。炭素-窒素結合切断を伴う官能基化反応も有用な合成手法の 1 つである。なぜなら、このような反応は、芳香族化合物の炭素-窒素結合を結合変換の起点とした反応と見なすことができ、従来の芳香族化合物の変換反応で起点となっていた炭素-ハロゲン結合あるいは炭素-金属結合に代わる新規合成手段として利用できるためである。炭素-窒素結合の切断手法として、芳香族アミンの炭素-窒素結合が高い結合解離エネルギーをもつため、ジアゾニウム塩やアンモニウム塩等に誘導体化し炭素-窒素結合を活性化する手法、遷移金属と配向基を組み合わせた手法、あるいは金属還元剤を用いる手法がそれぞれ開発されてきた。しかし、これらの変換手法では、過剰な活性化剤や特定の官能基をもつ芳香族アミン類の利用が必要である。以上のように、芳香族アミン類の炭素-窒素結合の切断を伴う反応は進行させることが困難な変換反応であり、一電子移動を伴う芳香族アミン類の炭素-窒素結合の切断を伴う反応はほとんど報告されていない。このような背景のもと、本研究では、反応の有用性および芳香族アミン類の一電子移動を伴う新たな反応性の発現を期待し、光誘起電子移動による芳香族アミン類の炭素-窒素結合の切断を伴う反応の開発に取り組んだ。

第 2 章では、光誘起電子移動による芳香族第三級および第二級アミンの炭素-窒素結合の切断を伴うボリル化反応の開発について述べる。芳香族第三級アミンと一電子移動が進行するピレンを光増感剤として用いて種々検討を行った結果、ピレン触媒存在下、シクロメチルペンチルエーテル溶媒中、*N,N*-ジメチル-4-アミノビフェニルおよびビスピナコラートジボロン(**B₂pin₂**)の混

合物に対して紫外光(365 nm)を照射することで、炭素-窒素結合の切断を伴うボリル化反応が進行することを見出した。副生成物として生成するアミノボラン(pinB-NR₂)がボリル化反応を阻害していること突き止め、二酸化炭素雰囲気下で反



応を行うことでその阻害効果が抑制され、高収率でボリル化生成物が得られることを見出した。本反応系は、様々な芳香族アミン類に対して適用可能であり、アミノ基に関する置換基の検討では、芳香族第三級アミンに加え、芳香族第二級アミンでもボリル化反応が進行することがわかった。本反応機構は、実験的手法および量子化学計算を用いて明らかにした。その結果、一電子移動は、芳香族第三級アミンとピレンの励起種間で進行していることが示唆された。また、炭素-窒素結合の切断および炭素-ホウ素結合の形成過程は、協奏機構で進行していることが示唆された。

第3章では、芳香族第一級アミン類の炭素-窒素結合切断を伴うボリル化反応の開発について述べる。芳香族第一級アミン類は入手容易な芳香族アミンであるため、その炭素-窒素結合切断を伴う反応は合成的利用価値が高い。しかし、アミノ基(-NH₂)の高い反応性ゆえに副反応が進行しやすいため、反応設計がより困難になる。そのため、芳香族第一級アミン類をジアゾニウム塩等に変換することで炭素-窒素結合を活性化する手法に限られていた。第2章で述べる反応系を芳香族第一級アミン類に適用したところ、目的の生成物は低収率で得られるのみであった。そこで、芳香族第一級アミン類に対しても炭素-窒素結合切断を伴うボリル化反応が効率良く進行する反応系の構築を目指した。第2章で最適化した反応条件を4-アミノビフェニルに対して適用すると、ボリル化反応は進行するものの、脱アミノ化反応が主に進行していることがわかった。反応条件の最適化を行ったところ、4当量のB₂pin₂存在下、炭酸ジメチル溶媒中、空気雰囲気下、4-アミノビフェニルに対して可視光(427 nm)を照射させると、脱アミノ化はほとんど進行せず、目的のボリル化反応が高効率かつ高選択的に進行することを見出した。この反応系は、アニリン誘導体を含む種々の芳香族第一級アミン類に対して適用可能であることがわかった。分光測定、対照実験および量子化学計算を用いて反応機構を明らかにした。一電子移動に関して、芳香族第一級アミンの励起種と、一重項酸素あるいは三重項酸素間で一電子移動が進行していることが示唆された。炭素-窒素結合の切断および炭素-ホウ素結合の形成過程は、B₂pin₂のアニリノラジカルとの反応で生じるホウ素ラジカルの芳香環上へのラジカル付加により炭素-ホウ素結合が形成され、ヒドロペルオキシラジカルとの相互作用により炭素-窒素結合の切断が促進されることが示唆された。

