

遷移金属触媒分子の構造的特徴を利用した位置選択的なC-Hホウ素化及びアルキル化反応の開発

曾，嘉林

<https://hdl.handle.net/2324/7182499>

出版情報：Kyushu University, 2023, 博士（理学），課程博士
バージョン：
権利関係：



氏 名 : 曾 嘉林

Name

論 文 名 : 遷移金属触媒分子の構造的特徴を利用した位置選択的な C-H ホウ素化

Title 及びアルキル化反応の開発

区 分 : 甲

Category

論 文 内 容 の 要 旨

Thesis Summary

触媒的かつ直截的な C-H 結合官能基化反応は、廃棄物の削減や合成の短工程化の観点から次世代型の有機合成手法として注目され、活発に研究がなされている。しかし、有機化合物には類似の反応性を有する C-H 結合が多数存在するため、反応の位置選択性の制御は重要な課題となっている。近年では、触媒の配位子に相互作用部位を導入し、基質との分子間相互作用を利用した位置選択性制御法の開発が注目されているが、触媒の配位子に相互作用部位を別途導入する必要があるため、触媒の合成に手間がかかるなどの課題が残っている。本博士論文では、遷移金属触媒分子の構造的特徴を利用することで、触媒-基質間に働く相互作用を利用する新たな位置選択的な C-H ホウ素化及びアルキル化反応の開発について述べている。

第二章では、イリジウム触媒配位子上の酸素原子を水素結合受容体として利用したチオアニソール誘導体のオルト位選択的な C(sp²)-H ホウ素化反応の開発に成功した。有機ホウ素化合物は、重要な合成中間体であるのみならず、医薬品や機能性有機材料などにも幅広く利用されており、その効率的な合成法の開発は重要な課題である。筆者は C(sp²)-H ホウ素化によく利用される触媒活性種であるトリスボリルイリジウム錯体の構造的特徴に着目し、錯体に存在するビピリジン配位子やボリル配位子を相互作用部位として利用する新たな位置選択性制御法の開発を目指して研究に着手した。イリジウム錯体の配位子との相互作用が期待できるチオアニソールを用いて C-H ホウ素化反応を検討したところ、無置換のビピリジン(bpy)を用いた場合には立体的に不利であるメチルチオ基のオルト位で選択的に反応が進行することを見出した。共同研究による DFT 計算により反応機構の検証を行い、基質のメチルチオ基の C-H 結合とイリジウム錯体上の Bpin 基の酸素原子との水素結合が位置選択性制御に重要な役割を果たしていることが示唆された。その後、筆者はコントロール実験や溶媒効果の評価などから、実験的に計算結果を支持する結果を得た。また、配位子の検討及び反応条件の最適化により、高い位置選択性と官能基許容性を実現することができた。本反応系は、様々なチオアニソール誘導体に適用可能であり、硫黄原子上の置換基がメチル基以外のアルキル基の場合でも良好な収率および位置選択性で反応が進行した。また、本反応を用いて得られた生成物のメチルチオ基及びボリル基のいずれも変換可能であることを示し、合成化学的有用性を示した。

第三章では、デカタングステン酸塩光触媒のアニオン性を利用した静電相互作用による 2-メチルアニリニウム塩の位置選択的な C(sp³)-H アルキル化反応の開発に成功した。筆者は、C(sp³)-H 官能基化反応においても、遷移金属触媒分子の構造的特徴を利用した触媒-基質間に働く相互作用を利用する位置選択性制御法の開発を目指して、研究に取り組んだ。筆者は水素移動触媒として知られているデカタングステン酸塩光触媒がアニオン性を有することに着目し、カチオン性相互作用部位

を有する 2-メチルアニリニウム塩のアルキル化反応について検討したところ、カチオン性のアンモニウム基近傍の $C(sp^3)-H$ 結合で選択的に反応が進行することを見出した。 1H NMR 実験及びコントロール実験などにより、触媒と基質間に静電相互作用が存在する可能性が示唆された。さらに、反応条件の最適化を行うことにより、高い位置選択性及び官能基許容性で反応を進行させることができた。本反応系は様々な 2-メチルアニリン誘導体に適用でき、フマロニトリルや 2-アリールアクリル酸エステルなどの電子不足アルケンとの反応により、アンモニウム基近傍のメチル基で位置選択的にアルキル化反応が進行した。また、メチル基の $C(sp^3)-H$ 結合に限らず、メチレン基の $C(sp^3)-H$ 結合のアルキル化反応も進行させることができた。さらに、反応の制御に必要であったアミノ基を変換することで合成化学的に有用なヨードベンゼン誘導体を得られることを明らかにし、合成化学的有用性を示した。