

C(sp³)-H Alkylation Assisted by Non-Covalent Interaction Between Substrates and Decatungstate Catalyst

キョウ, ケイ

<https://hdl.handle.net/2324/7393672>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	JIANG HUI		
論 文 名	C(sp ³)-H Alkylation Assisted by Non-covalent Interaction Between Substrates and Decatungstate Catalyst (基質とデカタングステン酸塩光触媒間の非共有結合性相互作用による C(sp ³)-H アルキル化反応)		
論文調査委員	主 査	九州大学	教授 國信 洋一郎
	副 査	〃	〃 新藤 充
	〃	〃	〃 平井 剛

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

論文調査の要旨

触媒的 C-H 結合変換反応は、高い原子効率や合成の短工程化などの利点があるため、天然物や医薬品、有機機能性材料の合成などで広く利用されることが期待されている。通常、有機分子内には同様の反応性を有する C-H 結合が複数存在するため、単一の生成物を得るためには、C-H 結合変換反応における位置選択性の制御が重要である。C-H 結合変換反応の位置選択性を制御するための既存の方法として、基質の立体的または電子的性質を利用する方法や配向基を利用する方法、触媒と基質との間に働く非共有結合性相互作用を利用する方法が知られている。C-H 結合変換の対象としては、混成軌道が sp, sp²および sp³である炭素原子を含む C-H 結合が挙げられるが、中でも C(sp³)-H 結合の変換は困難である。また、C(sp²)-H 結合変換反応に比べて C(sp³)-H 結合変換反応における位置選択性の制御は依然として解決すべき重要な課題である。触媒的な C(sp³)-H 結合変換反応は、主として遷移金属触媒により生じる有機金属中間体もしくは水素原子移動 (HAT) により生じるラジカル中間体を経由する方法が知られている。遷移金属触媒による有機金属中間体の生成と比較して、HAT による C(sp³)-H 結合切断によるラジカル中間体の生成は容易に起こるものの、触媒で位置選択性を制御した例はほとんど知られていない。本論文では、HAT 触媒として働くデカタングステン酸塩光触媒と基質との間に働く水素結合を利用することで、水素結合ができない基質に比べて C(sp³)-H アルキル化反応の収率が向上することや、位置選択性が発現することを見出している。

その主要な成果は、以下の通りである。

1. カチオン性官能基であるアンモニウム基を有する基質とアニオン性のデカタングステン酸塩光触媒との間に働く静電相互作用による位置選択的な C(sp³)-H アルキル化反応が報告されているが、この原理に基づき基質とデカタングステン酸塩光触媒との間に働く水素結合による位置選択的な C(sp³)-H アルキル化反応の開発に成功している。
2. 基質に含まれるボロニル基とデカタングステン酸塩光触媒との間に働く水素結合を利用することにより、ベンジル位での C(sp³)-H アルキル化反応を実現している。様々な 2-メチルフェニルボロン酸誘導体および電子不足オレフィンとの組み合わせにより、C(sp³)-H アルキル化反応が進行することを見出している。2-メチルフェニルボロン酸誘導体のみならず、ナフチル

ボロン酸やヘテロアリールボロン酸誘導体も良好な収率で対応するアルキル化生成物を与えることを見出している。本反応は、アリールボロン酸誘導体の新しい修飾法である。また、得られたアルキル化生成物のボロニル基の変換により、様々な置換基や官能基の導入に成功している。

3. ボロニル基をスルホンアミド基に置き換えた場合、 $C(sp^3)-H$ アルキル化反応の反応性が向上するとともに、位置選択性が発現することを見出している。触媒と基質との間に働く水素結合を利用することにより、スルホンアニリド誘導体の位置選択的な $C(sp^3)-H$ アルキル化反応を実現している。様々な官能基を有するスルホンアニリド誘導体や電子不足アルケンが本反応に利用でき、スルホンアミド基近傍のベンジル位 $C(sp^3)-H$ 結合で選択的にアルキル化反応が進行することを明らかにしている。また、スルホンアミド基の脱保護により、アニリン誘導体を与えている。反応機構に関する実験の結果から、 $C(sp^3)-H$ アルキル化反応の位置選択性の発現には、触媒と基質との間に働く水素結合が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、触媒と基質との間に働く非共有結合性相互作用を利用した $C(sp^3)-H$ 結合変換反応の促進および位置選択性の制御に関するものであり、有機合成化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（理学）の学位に値するものと認める。