

学位論文の要約

題目 Synthesis of Organoboron Compounds via Reductive Carbon–Carbon Bond Cleavage
by Means of Electron Injection

(電子注入による還元的炭素–炭素結合切断を利用した有機ホウ素化合物の合成)

氏名 深澤 瑞喜

序論

炭素–炭素結合の切断を伴う変換反応は有機化合物の性質を劇的に変化させられる魅力的な反応である。その中でも、アルカリ金属による電子注入を利用した還元反応は、アルキンのトランス選択的水素化や芳香族化合物の Birch 還元で代表されるように、炭素–炭素 π 結合の切断を経る代替困難な骨格変換を可能にする。これらの還元的な反応はカルボアニオン中間体を経由するが、この中間体を捕捉できる求電子剤は多くの場合プロトン化剤に限定されている。これは、不飽和化合物の還元により生じるカルボアニオン中間体が不安定であることから求電子剤による迅速な捕捉が求められる一方、高反応性の求電子剤は一般にアルカリ金属による還元を受けやすいためである。これらの制約のために、アルカリ金属を用いた不飽和化合物の還元的官能基化反応は未だ発展途上である。

強力な還元条件に耐えうる求電子剤としてアルコキシボランが近年注目されている。ホウ素原子の空の p 軌道由来のルイス酸性によるカルボアニオンに対する高い反応性と、酸素原子による共鳴効果やホウ素原子の低い親電子性によって、アルコキシボランはアルカリ金属の還元に対する耐性を持つ。これを用いることで不飽和化合物への電子注入を利用したの還元的官能基化反応が開発されている。このような背景のもと申請者は、不飽和化合物に対する電子注入を利用して炭素–炭素結合を切断し、有機ホウ素化合物を合成する手法を開発した。以下にその詳細を述べる。

第一章 ナトリウムを用いた多環芳香族炭化水素の還元的ボリル化

多環芳香族炭化水素は材料科学をはじめ広い分野で注目される化合物である。その官能基化は多環芳香族炭化水素の物性を大きく変化させられることから価値が高い。特に、ホウ素置換基は様々な官能基へ誘導できることからその導入法は広く検討されている。従来の導入法としては、イリジウム触媒を用いた C–H 結合ホウ素化反応やハ

ロゲン化アリアルを基質とした宮浦石山ホウ素化反応などが周辺修飾法として知られている。これらに対し申請者は、電子注入を利用した炭素骨格の変換を伴う Birch 還元型のホウ素化反応に着目した。

トリアルコキシボラン共存下、多環芳香族炭化水素に対しナトリウムを作用させることで脱芳香族化を伴う還元的ジボリル化反応が進行した。ナフタレンのような芳香族性の高い分子の場合、生成するジボリル化体の安定性が低く単離が困難であった。そこで、ジボリル化体に対しワンポットで酸化剤を作用させて再芳香族化を試みたところ、一方のホウ素置換基を保持したまま再芳香族化が進行した。この一連の過程は多環芳香族炭化水素の形式的な C-H 結合ボリル化反応とみなせる。この形式的な C-H 結合ボリル化反応をアズレンに適用した場合、従来法とは全く異なる位置選択性でホウ素化が進行することが明らかとなった。

第二章 ホウ素置換基により促進されるナトリウムによる還元的炭素-炭素結合切断

炭素-炭素二重結合の酸化的切断は有機合成上有用である。一方で、還元的切断法はほとんど知られていない。炭素-炭素単結合に関してはジフェニルエタンのベンジル位の炭素-炭素結合がアルカリ金属によって還元的に切断されることが知られている。この反応は切断後に生成するカルボアニオンがフェニル基によって安定化されることが鍵となっている。

ここで申請者は、過去に報告したアルケンの還元的ジボリル化反応の生成物である 1,2-ジアリアル-1,2-ジボリルエタンに着目した。ホウ素置換基はフェニル基と同様にカルボアニオンを安定化できることから、ジフェニルエタンと同様に還元的切断が進行すると予想される上、生成する化学種がベンジルジメタル種であることから更なる官能基化も期待できる。以前報告したアルケンの還元的ジボリル化と 1,2-ジアリアル-1,2-ジボリルエタンの還元的炭素-炭素単結合切断を組み合わせることにより、炭素-炭素二重結合の還元的切断法となると想定した。

実際に、1,2-ジアリアル-1,2-ジボリルエタンに対しナトリウムを作用させると、還元的炭素-炭素結合切断反応が進行し対応する α -ボリルベンジルナトリウム種が生成した。さらに、メトキシピナコールボラン (MeOBpin) と過剰量のナトリウムを作用させることによりワンポットでの還元的炭素-炭素二重結合切断が進行した。この反応は一部の芳香族化合物にも適用可能であり、例えばコラニユレンを基質とした際には芳香環の一つが還元的に開環することも見いだした。

結論

申請者は博士後期課程において電子注入による炭素-炭素結合の還元的切断を利用した有機ホウ素化合物の合成法の開拓を行った。多環芳香族炭化水素への電子注入とホウ素求電子剤による捕捉により、脱芳香族化を伴うジボリル化反応を開発した。さらに、ジボリル化と続く酸化による再芳香族化によって新たな位置選択性を示す C-H 結合ボリル化反応を見いだした。また、炭素-炭素 π 結合の切断に留まらず、炭素-炭素 σ 結合の切断反応も検証し、申請者の修士課程における研究との組み合わせによって新たな炭素-炭素二重結合の還元的切断法を創出した。