

依光 英樹

京都大学 大学院理学研究科
教授

不飽和結合への電子注入に基づく高度官能基化法の創出

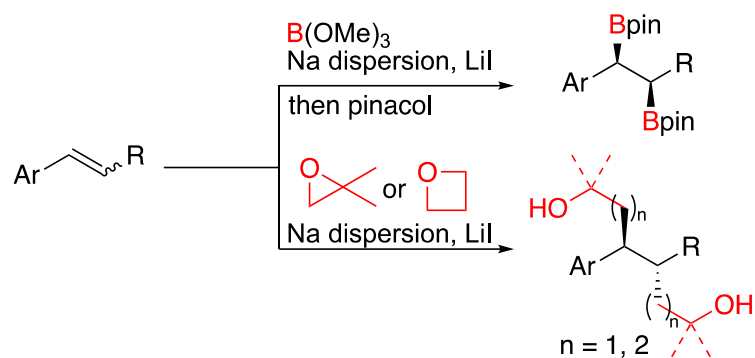
§ 1. 研究成果の概要

我々の研究チームは、適切な求電子剤の選択により不飽和結合への電子注入を能動的に制御し、不飽和化合物へ様々な官能基を一挙に導入する革新的な反応技術の創出を目指した研究を行っている。

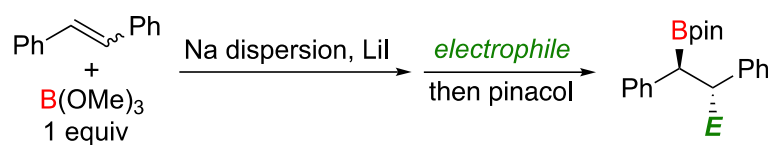
強い還元力を有する金属リチウムやナトリウムによる電子注入を基盤とする有機合成は、様々な不飽和化合物の還元的分子変換を可能にするユニークな手法である。しかし、強力な還元条件下でカルボアニオンを発生させるため、不飽和化合物へ導入可能な元素は水素に限られ、有機合成における有用性は限定的であった。非プロトン性求電子剤を用いることで水素以外の原子(団)を導入できれば、様々な多重官能基化化合物を与える有用な分子変換となりえる。一方で、一般的な求電子剤(有機ハロゲン化物やカルボニル化合物)は、電子注入に対する耐性が低く、求電子剤への電子注入による副反応(ホモカップリング)が優先する。

この問題を解決する求電子剤として、我々はアルコキシ置換求電子剤に注目した。アルコキシ基の脱離能が低いため電子注入耐性が高く、結果として不飽和結合へ選択的に電子注入が起きると期待した。2019年度の研究では、金属ナトリウム分散体を求電子剤として、アルコキシ置換ホウ素および炭素求電子剤を反応させることで、アルケンの二重官能基化が進行することを明らかにした¹⁾。

反応条件最適化の結果、トリメトキシボランとヨウ化リチウム共存下、アルケンに対し金属ナトリウム分散体を加えることで、目的のジボリル化生成物が収率よく得られた。また、歪んだ環状エーテルであるオキシランやオキセタンもアルコキシ置換炭素求電子剤として利用可能であり、対応する1,6-ジオールおよび1,8-ジオールが得られた。



さらに、スチルベンに対し1当量のトリメキシボランを反応させ、その後異なる求電子剤を加えることで、非対称な二重官能基化にも成功した。



【代表的な原著論文】

1. Mizuki Fukazawa, Fumiya Takahashi, Keisuke Nogi, Takahiro Sasamori and Hideki Yorimitsu, “Reductive Difunctionalization of Aryl Alkenes with Sodium Metal and Reduction-Resistant Alkoxy-Substituted Electrophiles”, *Org. Lett.* vol. 22, No. 6, pp. 2303-2307, 2020

§ 2. 研究実施体制

(1) 依光グループ

① 研究代表者: 依光 英樹 (京都大学 大学院理学研究科 教授)

② 研究項目

- ・単体アルカリ金属からの電子注入による不飽和結合の二重官能基化法の開発

(2) 青柳グループ

① 主たる共同研究者: 青柳 忍 (名古屋市立大学 大学院システム自然科学研究科 教授)

② 研究項目

- ・アニオン種の構造解析に基づく反応機構解明