

新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による
革新的反応技術の創出

2019 年度採択研究代表者

2020 年度 年次報告書

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

アルコキシボランをはじめとする耐還元性求電子剤を用いることでアルカリ金属による不飽和結合への電子注入を能動的に制御し、不飽和結合を多重官能基化する革新的有機合成反応の開発に取り組み、以下の成果を得た。1) トリメキシボラン共存下にアリアルアセチレンに対してナトリウム分散体を作用させると、syn 選択的にジボリル化反応が進行し、有用合成中間体である cis-1,2-ジボリルエチレンが効率よく得られた。2) メキシピナコールボラン共存下にアリアルシクロプロパンに対してナトリウム分散体を作用させると、シクロプロパンの還元的開環を伴うボリル化が進行し、対応する syn-1,3-ジボリル化体が高収率で得られた。3) メキシピナコールボラン共存下に多環芳香族炭化水素に対してナトリウム分散体を作用させると、Birch 還元型ジボリル化が進行した。ここに適切な酸化剤を作用させると、最終生成物として多環芳香族炭化水素の C-H ボリル化体が得られた。Ir 触媒による C-H ボリル化やハロゲン化物を経由する C-X ボリル化と全く原理の異なるボリル化として極めてユニークである。この手法を用いて、従来法では合成に多段階を要した 6-ボリルアズレンを、市販の無置換アズレンからワンポット 2 段階で格段に効率よく合成することに成功した。4) ビスピナコラートジボロン共存下にベンゾトリフルオリド類に対してナトリウム分散体を作用させると、還元的 C-F 結合切断および 1,2-ボラート転位を伴ったホウ素化反応が進行し、対応する α, α -ジボリルベンジルアニオンが発生することを発見した。5) アニリン類の電子受容アンテナとして 2,5-ジフェニルピロリルユニットを創製し、リチウム粉末を用いた電子注入により炭素一窒素結合の還元的切断が進行し、対応するアリアルリチウムが生じることを発見した。

§ 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
 - ・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

(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 大学院理学研究科 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

【代表的な原著論文情報】

- 1). Mizuki Fukazawa, Fumiya Takahashi, and Hideki Yorimitsu, “Sodium-promoted Borylation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Org. Lett.* vol. 23, No. 12, pp. 4613-4617, 2020.
- 2). Shiori Ito, Mizuki Fukazawa, Fumiya Takahashi, Keisuke Nogi, and Hideki Yorimitsu, “Sodium-

- Metal-Promoted Reductive 1,2-syn-Diboration of Alkynes with Reduction-Resistant Trimethoxyborane”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* vol. 93, No. 10, pp. 1171-1179, 2020.
- 3). Shuo Wang, Atsushi Kaga, and Hideki Yorimitsu, “Reductive Ring-Opening 1,3-Difunctionalizations of Arylcyclopropanes with Sodium Metal”, *Synlett* vol. 32, No. 2, pp. 219-223, 2021.
 - 4). Shiori Ito, Fumiya Takahashi, and Hideki Yorimitsu, “Defluorinative Diborasodiation of Benzotrifluorides with Bis(pinacolato)diboron and Sodium”, *Asian J. Org. Chem.* vol. 10, No. 6, pp. 1440-1443, 2021.
 - 5). Tomoya Ozaki, Atsushi Kaga, Hayate Saito, and Hideki Yorimitsu, “Generation of Aryllithium Reagents from N-Arylpyrroles Using Lithium”, *Synthesis* vol. 53, No. 17, pp. 3019-3028, 2021.