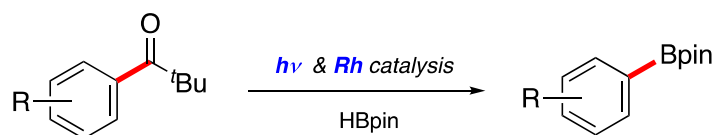


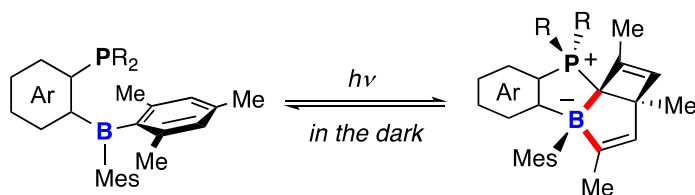
【目的】 有機分子の基本骨格を成す炭素-炭素結合を直接的に開裂・再構築・官能基化する分子変換反応の開発は、高反応性官能基を足がかりとした既存の分子合成戦略を刷新し、高度に官能基化された低分子医薬品の短工程合成の実現につながるものとして重要である。しかし一般に、安定な炭素-炭素結合を切断・変換することは極めて困難であり、これまでの報告例の多くは高歪み化合物の反応などに限られていた。本研究課題では、光エネルギーと遷移金属触媒や有機典型元素との協働作用を利用することで、歪みを持たないケトンやベンゼン環の炭素-炭素結合を切断し変換する新反応の開発を目的として研究に取り組んだ。

【方法および結果】 全ての反応は、グローブボックスあるいはシュレンクテクニックを用いてアルゴン雰囲気下で行った。光照射は LED 照射装置を用い、その間の反応温度は外部開放型恒温水循環装置を用いて一定に保って行った。得られた生成物は NMR、質量分析、X 線結晶構造解析によって構造を確定した。種々検討した結果、ピバロフェノン誘導体とピナコールボラン (HBpin) に対して、365 nm の光照射かつ加熱条件下でロジウム触媒を作用させると、アリールボロン酸エステルが良好な収率で得られることを見出した。これは、単純ケトンのアシル基炭素-炭素 σ 結合を直接的に切断して分子間アリール化を実現した初の例となった。本反応には光照射とロジウム触媒の両方が必須であり、いずれかが欠けるとホウ素化体は得られなかった。いくつかの反応機構解析実験から、直接光励起されたケトンが炭素-炭素結合の均等開裂 (Norrish I 型反応) を起こすことでアシルラジカルが生じ、これがロジウム触媒により脱カルボニル/ホウ素化されることを明らかとした。ケトンのアシル基炭素-炭素結合を切断する炭素-炭素 σ 結合変換反応の開発は、不活性結合活性化や新たな有用ビルディングブロック開発の観点から注目を集めているものの、不活性な炭素-炭素 σ 結合を切断するには高歪み化合物や配向性官能基を用いる必要があり、単純ケトンを用いた有用反応の例はほとんどなかった。本反応は、古典的な有機光反応である Norrish I 型反応と遷移金属触媒反応を融合した新しい反応制御法であり、炭素-炭素 σ 結合変換反応を実現するための新手法を確立することができた。また、リンとホウ素が 1,2-ナフチレンで連結された ambiphilic ホスフィン-ボランに対し、重ベンゼン溶媒中 6°C で 365 nm の光を照射すると、2-ボラビシクロ[3.2.0]ヘプタジエン骨格を有するホスホニウム-ボラートが定量的に得られることを見出した。この構造は単結晶 X 線構造解析により明らかとした。また驚くべきことに、生じたホスホニウム-ボラートを暗所下室温で 2 日間静置しておく、元の ambiphilic ホスフィン-ボランが定量的に再生することも明らかとした。本反応は、ホウ素上のメシチル基が炭素-炭素結合の開裂を伴い脱芳香族化した“ホウ素による芳香環分解反応”であり、典型元素による不活性結合切断の新しい反応様式を示すことができた。

今回開発することに成功した炭素-炭素結合変換反応



Intermolecular arylation using ketones via C-C σ -bond cleavage



Reversible boron-insertion into aromatic C-C bonds