



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	求核的ホウ素－金属化学種の新展開 : 含ホウ素化合物の革新的合成法をもたらす新活性種
Author(s)	伊藤, 肇
Citation	化学と工業, 61(3), 224-225
Issue Date	2008-03-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59306
Type	journal article
File Information	Ito-3.pdf





求核的ホウ素-金属化学種の新展開

含ホウ素化合物の革新的合成法をもたらす新活性種

伊藤 肇 Hajime ITO

有機ホウ素化合物は、有機合成における反応剤や機能性材料として重要な化合物であり、これらをより効率よく合成する新しい方法が求められている。これまでホウ素原子が求核的に作用するようなホウ素化反応は限られていたが、最近高い求核性をもつホウ素-金属化学種が生み出され、その反応性が注目されている。

はじめに

有機ホウ素化合物は、有機合成における反応剤や機能性材料として重要な化合物であり、これらをより効率よく合成する新しい方法が求められている。炭素求核剤とホウ素求電子剤との反応は、ヒドロホウ素化反応と並んで、有機ホウ素化合物を合成する主要な方法であるが、目的物によっては適切な炭素求核剤が調製できないケースもある。一方、ホウ素原子が求核的に作用するようなホウ素化反応があれば、合成可能なホウ素化合物は大幅に増えるはずであるが、このタイプの反応は限られている。これはホウ素原子が電気的に陽性（電気陰性度が低く、空の p 軌道を有する）であり、求核的な反応性を発現しにくいことが反映されている。しかし最近、高い求核性をもつホウ素-金属化学種が生み出され、その反応性が注目されている（図 1）。

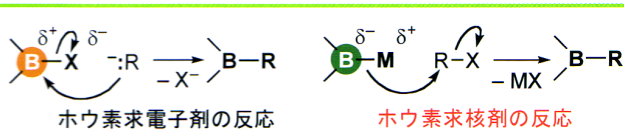


図 1 有機ホウ素化合物を合成する二つのパターン

いとう・はじめ

北海道大学大学院理学研究院 准教授

〔経歴〕1996 年京都大学大学院工学研究科博士課程修了、同年筑波大学化学系助手、99 年分子科学研究所助手を経て、2002 年から現職。〔専門〕有機金属化学。〔連絡先〕060-0810 札幌市北区北十条西八丁目（勤務先）。

E-mail: hajito@sci.hokudai.ac.jp



ポリリチウム合成が達成された

求核的なホウ素反応剤を合成する方法の一つとして、ホウ素-ハロゲン結合をリチウムなどのアルカリ金属によって還元し、ホウ素アニオンとしての性質をもつホウ素-アルカリ金属種を発生させる方法があげられる。ホウ素アニオンは、計算化学によってその存在と求核的な反応性が予言されていた。しかし実際には、これらのホウ素-アルカリ金属種の発生は困難で、その合成を目指した研究が 50 年近い歴史をもつにもかかわらず、その単離や構造解析は成功していなかった。この反応が困難である大きな理由は、アルカリ金属による還元において、前駆体であるポリルハライドのホモカップリングが迅速に進行し、ジボロンが生成してしまう点にあった（図 2、式 1）。東京大学の山下、野崎らは、立体的にかさ高い置換基をもつ前駆体を用いることでこの問題を克服し、ポリリチウム化合物の単離と X 線構造解析を 2006 年に報告した（図 2、式 2）¹⁾。大きな立体障害をもつ置換基が、ジボロン生成を抑制したことが成功のポイントであると考えられる。

X 線構造解析によると、このポリリチウム化合物の構造は、計算化学によって予測されたホウ素アニオンの構造とよい類似を示している。このポリリチウム化合物は、立体的にかさ高い置換基をもつにもかかわらず、アルデヒドやアルキルハライドのような求電子剤に対して求核的な反応性を示す。また、この化合物からポリルマグネシウムやポリル金(I) 錯体といった、これまでの方法では合成できなかった新しいホウ素-金属化合物が得られている。

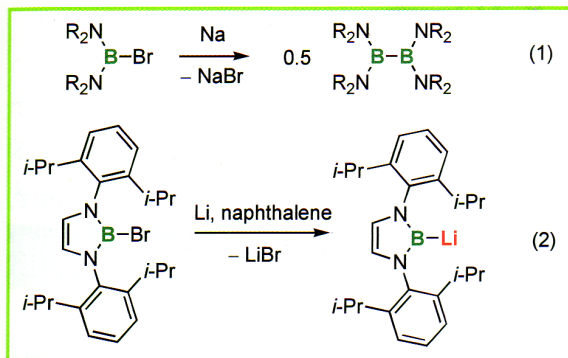


図2 ボリルハライドのアルカリ金属による還元反応

求核性ボリル銅(I)中間体

パラジウムなどの遷移金属触媒を用いれば、ホウ素置換基の形式的な求核反応が可能であることが以前から報告されていた²⁾。伊藤(筆者)と細見ら及び石山と宮浦らのグループがそれぞれ独立に、 α, β -不飽和カルボニル化合物に対して、銅(I)触媒存在下でジボロンを作用させると、ボリル基が求核的に反応した生成物である β -ボリルカルボニル化合物が得られることを報告している^{3,4)}。これらの研究を皮切りとして、銅(I)触媒を用いた求核的ボリル化反応が注目されるようになった。

さらに、伊藤と澤村らは、配位子として挟み角の大きい Xantphos を用いた改良型銅(I)触媒を用いると、アリル炭酸エステルに対してボリル基の $anti-S_N2'$ 型反応が進行し、対応するアリルホウ素化合物が得られることを見いだした(図3)⁵⁾。この反応は、高い位置及び立体選択性を有する上、官能基許容性も高い。

アリルホウ素化合物は、アルデヒドに対する選択的なアリル化剤として有用な反応剤である。しかし反応性の高い官能基や、ホウ素原子の α 位炭素に不斉点をもつアリルホウ素化合物をホウ素求電子剤から合成する場合、対応する炭素求核剤の直接的な発生が困難であるために、その合成には多段階を要した。一方、この方法は、対応する官能基や不斉点をもつアリル炭酸エステルを容易に合成できる上、これを一段階でアリルホウ素化合物に変換できるため実用性に優れている。

この反応の鍵は、ジボロンとアルコキシ銅(I)錯体との σ 結合メタセシスにより、求核的なボリル銅(I)中

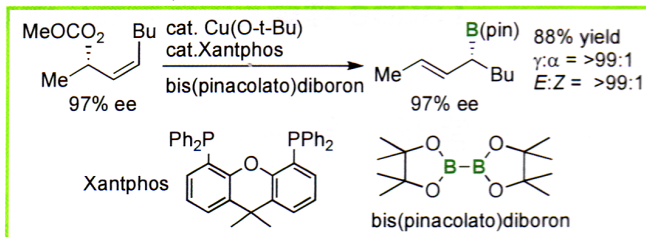


図3 銅(I)触媒を用いたアリル炭酸エステルの求核的ホウ素化

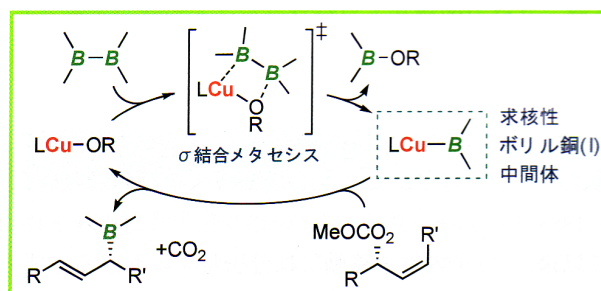


図4 求核性ボリル銅(I)中間体の触媒反応機構

間体が生成する点にある(図4)。このボリル銅(I)中間体がアリル炭酸エステルと反応したのち、アルコキシ銅(I)錯体が再生するため、反応に用いる銅(I)錯体は、基質よりも少ない量(触媒量)でよい。最近筆者らは、この反応の発展形として、光学活性配位子を用いたアリルホウ素化合物の触媒的不斉合成に成功した⁶⁾。また、同様の触媒系を用いた二酸化炭素の一酸化炭素への還元や、 β -ボリルカルボニル化合物の不斉合成などが、他のグループから報告されている。

おわりに

今回紹介したボリルリチウム化合物やボリル銅(I)中間体を経る触媒反応によって、既存の方法では合成が困難であった様々な含ホウ素化合物が容易に得られるものと考えられる。今後、これらが有機合成化学や材料科学の分野で広く利用されることが期待される。

- 1) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, 314, 113.
- 2) 例えば, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508.
- 3) H. Ito, H. Yamanaka, J. Tateiwa, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6821.
- 4) K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **2000**, 982.
- 5) H. Ito, C. Kawakami, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16034.
- 6) H. Ito, S. Ito, Y. Sasaki, K. Matsuura, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14856.