



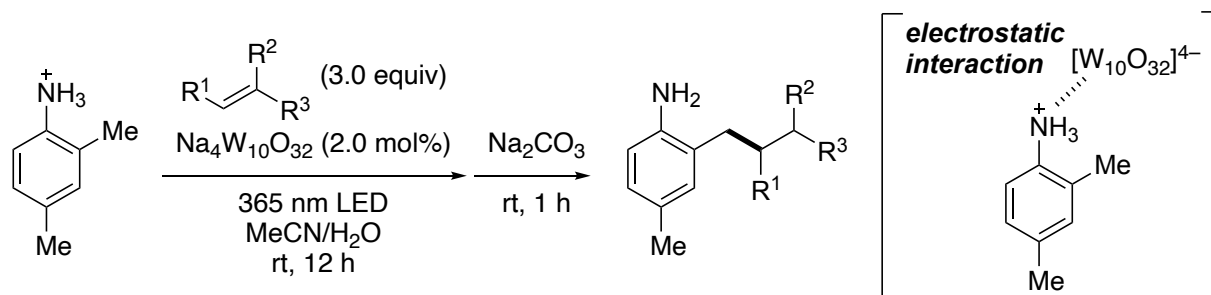
静電相互作用を利用したデカタングステン酸塩光触媒による
2-メチルアニリニウム塩の位置選択的 C(sp³)-H アルキル化
Decatungstate-catalyzed Site-selective C(sp³)-H Alkylation of
2-Methylanilinium Salts Controlled by Electrostatic Interactions

曾 嘉林²、鳥越 尊^{1,2}、國信 洋一郎^{1,2}

(¹九州大学先端物質化学研究所、²九州大学大学院総合理工学府)

遷移金属触媒を用いた有機金属中間体を経る手法は、C(sp²)-H 結合官能基化において大きな成功を収めたが、C(sp³)-H 結合の変換においてはその低い反応性やβ-水素脱離の制御等の問題点のために未だ発展途上といえる。一方で、ラジカル中間体を経る変換手法は比較的容易に C(sp³)-H 結合を切断可能であるが、反応の位置選択性の制御が困難であった。例えば、デカタングステン酸塩光触媒([W₁₀O₃₂]⁴⁻)は紫外光照射下、C(sp³)-H 結合からの水素引き抜きによりラジカル中間体を与えることが知られているが、その位置選択性は立体的・電子的影響により決定される。すなわち、反応の位置選択性は基質構造により決定され、類似の反応性を示す C(sp³)-H 結合を複数含む場合、位置異性体の混合物を与える¹⁾。我々は、基質中の官能基と相互作用可能な配位子を設計・合成することで、イリジウム触媒による位置選択的な C(sp²)-H ボリル化の開発に成功している²⁾。今回、水素原子引き抜き能を有するデカタングステン酸塩光触媒がアニオン性を有することに着目し、それと相互作用可能なカチオン性官能基(アンモニウム基)を有する 2-メチルアニリニウム塩の位置選択的な C(sp³)-H 結合アルキル化を達成した³⁾。

2,4-ジメチルアニリニウム塩を基質に用い、デカタングステン酸塩光触媒の存在下、紫外光照射下で電子不足アルケンとの反応を行ったところ、アンモニウム近傍のメチル基 C(sp³)-H 結合での反応がほぼ完全な選択性で進行し、塩基での処理の後にアルキル化生成物が良好な収率で得られた。電子的および立体的に不利であるにも関わらず、位置選択的に効率良く反応が進行したことは、アニオン性を有する触媒と基質のアンモニウムとの静電相互作用により反応が制御されたためであると考えている。本発表では、反応条件検討の詳細、基質の適用範囲、生成物の合成化学的変換および反応機構に関する考察について述べる。



<参考文献>

- 1) Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Fukuyama, T.; Nishikawa, T.; Ryu, I. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 701.
- 2) Kuninobu, Y.; Ida, H.; Nishi, M.; Kanai, M. *Nature Chem.* **2015**, *7*, 712.
- 3) Zeng, J.; Torigoe, T.; Kuninobu, Y. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 3058.

発表者紹介

氏名 曾 嘉林 (そう かりん)
所属 九州大学大学院総合理工学府
物質理工学専攻
学年 博士後期課程 2 年
研究室 國信研究室

