

2023 年度年次報告書

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

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

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)

笹森 貴裕 (筑波大学 数理物質系 教授)

研究成果の概要

耐還元性求電子剤を用いることで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) フローマイクロリアクターを用いてアルコキシボラン共存下でアルキンと一電子還元剤を高速混合すると、還元的ボリルメタル化が高効率で進行し、続く自在な求電子剤導入が可能になった。非対称アルキンの還元的ボリルメタル化における位置選択性は、対カチオンをナトリウムにすることで選択性が大幅に向上した。本手法は多置換アルケンを位置および立体選択的に合成する極めて優れた方法である。2) 炭素-炭素二重結合の酸化的切断は有機合成上有用であるが、還元的切断法はほとんど知られていなかった。アルケンに対してメキシピナコールボランと過剰量のナトリウムを作用させることによりホウ素化を伴った還元的な炭素-炭素二重結合切断が進行した。この反応を多環式芳香族化合物であるコラニュレンに適用すると、芳香環の一つが還元的に開環することも見いだした。3) 芳香族ケトン由来のシリルエノラートをプロトン化剤共存下に陰極還元すると、還元的なプロトン化に続いて逆ブルック転位が起こり、対応する α -シリルアルコールが生じた。4) 芳香族ケトン由来のシリルエノラートに対してリチウムアレーニドを作用させると、炭素-酸素結合の還元的切断により対応するアルケニルリチウムを効率よく調製できた。5) 硫酸ジメチルを共存させてコラニュレンを金属ナトリウムで還元すると、反応条件をコントロールすることで、ジメチル化、テトラメチル化、ヘキサメチル化を作り分けることに成功した。X線結晶構造解析を用いて、それらの構造を明確にし、メチル化の位置選択性に関する反応機構を明らかにした。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Reductive stereo- and regiocontrolled boryllithiation and borylsodiation of arylacetylenes using flow microreactors” Yiyuan Jiang, Takashi Kurogi, and Hideki Yorimitsu, *Nat. Synth.* **2024**, 3, 192–201 (DOI: 10.1038/s44160-023-00439-8).
- 2) “Sodium-Mediated Reductive C–C Bond Cleavage Assisted by Boryl Groups” Mizuki Fukazawa, Fumiya Takahashi, Takashi Kurogi, and Hideki Yorimitsu, *Chem. Asian J.* **2024**, 19, e202400100 (DOI: 10.1002/asia.202400100).
- 3) “[1,2]-Retro-Brook Rearrangement Induced by Electrochemical Reduction of Silyl Enolates” Ban Kinoshita, Saki Maejima, Yuta Niki, Koichi Mitsudo, Seiji Suga, and Hideki Yorimitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, 97, uoae038 (DOI: 10.1093/bulcsj/uoae038).
- 4) “Preparation of Vinylic Lithium Reagents from Silyl Enolates of Alkyl Aryl Ketones Using Lithium Arenide” Ziwei Zhang, Fumiya Takahashi, Takashi Kurogi, and Hideki Yorimitsu, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, 12, e202300242 (DOI: 10.1002/ajoc.202300242).
- 5) “Multiply *exo*-Methylated Corannulenes” Kazuhira Miwa, Shinobu Aoyagi, Toru Amaya, Takahiro Sasamori, Shogo Morisako, Takashi Kurogi, and Hideki Yorimitsu, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202301557 (DOI: 10.1002/chem.202301557).