

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

2020 年度採択研究代表者

垣内 史敏

慶應義塾大学 理工学部

教授

電気・光・磁場で誘導する革新的分子変換法の創成

主たる共同研究者:

家 裕隆 (大阪大学 産業科学研究所 教授)

笹井 宏明 (大阪大学 大学院薬学研究科 特任教授)

土肥 寿文 (立命館大学 薬学部 教授)

研究成果の概要

パラジウム触媒を用いたビアリール化合物の C-H 結合切断とヨウ素の電解酸化を利用した C-H 結合のヨウ素化反応を開発した¹⁾。1-アリールピリジン N-オキシド類や 1-アリールイソキノリン N-オキシド類などのビアリール化合物のモノ選択的ヨウ素化を達成した。また、第二級アルコール由来のオキシムエーテルのメチル基のアセトキシ化反応が、パラジウム触媒と電解酸化で進行することを見出した。

紫外線照射下では閉環、可視光照射下では開環するジチエニルエテン (DTE) 部位を有するキララルなリン酸型不斉触媒を創製し、インドール誘導体とイミンとの aza-Friedel-Crafts 反応に適用した。紫外線照射下における DTE 部位の閉環という構造変化に加えて、二重結合の共役系が延びることによりリン酸部位の酸性度も向上する結果、高い触媒活性とエナンチオ選択性を発現することに成功した²⁾。

有機太陽電池の光有機電荷分離機構を応用した固液体不均一反応系光触媒と均一系光触媒を開発し、いずれも光触媒活性が向上することを見出した。また、有機光触媒の誘電率向上が触媒活性の向上に有効であることを明らかにした。さらに、ベイズ最適化法を応用することで、高い電荷分離効率を示す D/A ヘテロ接合触媒調製条件の効率的探索法を構築し、これを活かした緑色光波長選択的な太陽電池を開発した³⁾。

ジアリールヨードニウム塩 ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$) の合成について、分子内環化を伴うクロモンヨードニウム塩および C-H 結合の直接ヨードニウム化を経るウラシルヨードニウム塩の合成法を開発し、電解酸化が活用できることを見出した⁴⁾。 $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$ のリガンドカップリングでは、求核剤の拡充を行った。ヨードアレーンの多機能性を活用し、 $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$ のカップリングと続く電解触媒結合形成を経るジアゼピン骨格の構築に成功した。さらに、光と超原子価ヨウ素反応剤を組み合わせた $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ アミノ化反応による立体選択的ピロリジン合成に取り組んだ。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Zhou, H.; Miyasaka, M.; Wang, Y.-H.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. "Palladium-Catalyzed Electrochemical Iodination of 1-Arylpyridine N-Oxides" *J. Org. Chem. ASAP*; doi.org/10.1021/acs.joc.3c02601.
- 2) Krishnan, C. G. Kondo, M. Yasuda, O. Fan, D. Nakamura, K. Wakabayashi, Y. Sasai, H. Takizawa, S. "Light-controlled pKa Value of Chiral Brønsted Acid Catalysts in Enantioselective Aza-Friedel-Crafts Reaction" *Chem. Commun.* **2023**, 59, 9956-9959.
- 3) Jinnai, S.; Oi, A.; Seo, T.; Moriyama, T.; Terashima, M.; Suzuki, M.; Nakayama, K.; Watanabe, Y.; Ie, Y. "Green-Light Wavelength-Selective Organic Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Naphthobisthiadiazole-Containing Acceptors toward Agrivoltaics" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, 11, 1548-1556.
- 4) Kikushima, K.; Yamada, K.; Umekawa, N.; Yoshio, N.; Kita, Y.; Dohi, T. Decarboxylative Arylation with Diaryliodonium(III) salts: Alternative Approach for Catalyst-Free Difluoroenolate Coupling to Aryldifluoromethyl Ketones. *Green Chem.* **2023**, 25, 1790-1796.