

2024 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

脂肪族第二級アルコールから合成したオキシムエーテルの炭素－水素(C-H)結合のアセトキシ化反応を酢酸パラジウム触媒に用いて電解酸化条件下で行うと、 β 位メチル基 C-H 結合のアセトキシ化反応が進行することを見出した¹⁾。また、パラ位に置換基を持つ 1-アリールイソキノリン *N*-オキシを用い、パラジウム触媒存在下、電解酸化反応条件で C-H 結合ヨウ素化反応を行った。その結果、オルト位 C-H 結合のモノヨウ素化が進行した²⁾。

光照射とバナジウム触媒による協働的活性化を利用してナフタレン-2-アミン誘導体とアリールアルコール類の不斉ヘテロカップリングを行った。ナフタレン-2-アミン誘導体に対して 1 当量のアリールアルコール類を用い、酸素雰囲気下、水:塩化メチレン:ヘキサフルオロ-2-プロパノールの混合溶液中、単核バナジウム触媒存在下、室温にて LED 340nm 光を照射すると目的のヘテロカップリング体が、良好な収率およびエナンチオ選択性で得られた。副生物のホモカップリング体の収率は 5%以下であった。

太陽電池の光有機電荷分離機構(ドナー/アクセプターヘテロ接合)を応用した固液不均一反応系有機光触媒を開発した。有機半導体の励起子束縛エネルギーの低減や触媒の比表面積の増加が活性向上に有効であった³⁾。また、均一系有機光触媒においても、同手法で触媒活性が向上した。さらに有機半導体分子の改良でバルクヘテロ接合型有機太陽電池や単成分有機太陽電池の特性向上にも成功した^{3,4)}。

ジアリールヨードニウム塩($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$)を用いるカップリングでは、含フッ素求核剤のアリール化および多環式芳香族化合物の合成を行った。 $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$ のカップリングと電解触媒結合形成を連続的に行ってベンゾジアゼピノン骨格を構築した⁵⁾。電解不斉反応への展開を見据えたヒドロキシ化およびピロリジン環構築に取り組んだ。またヨードアレーンの光および電気化学的活性化と有機合成への利用についてまとめ、総説論文として発表した⁶⁾。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Ogawa, D.; Sasaki, A.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. “Palladium-catalyzed Electrochemical C(sp³)-H Acetoxylation of Alcohol Derivatives with an *exo*-Directing Group” *Org. Biomol. Chem.* **2024**, 22, 7696-7701.
- 2) Zhou, H.; Miyasaka, M.; Wang, Y.-H.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. “Palladium-catalyzed Electrochemical Iodination of 1-Arylpyridine *N*-Oxides” *J. Org. Chem.* **2024**, 89, 16300-16306.
- 3) Mori, H.; Jinnai, S.; Hosoda, Y.; Muraoka, A.; Nakayama, K.; Saeki, A.; Ie, Y. “A Dibenzo[*g,p*]chrysene-Based Organic Semiconductor with Small Exciton Binding Energy via Molecular Aggregation” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e2024099964.
- 4) Wang, K.; Jinnai, S.; Urakami, T.; Sato, H.; Higashi, M.; Tsujimura, S.; Kobori, Y.; Adachi, R.; Yamakata, A.; Ie, Y. “Nonfullerene Acceptors Bearing Spiro-Substituted Bithiophene Units in Organic Solar Cells: Tuning the Frontier Molecular Orbital Distribution to Reduce Exciton Binding Energy” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202412691.

- 5) Miyamoto, N.; Kikushima, K.; Sasa, H.; Katagiri, T.; Takenaga, N.; Kita, Y.; Dohi, T. "Transition-metal-free Dibenzoazepinone Synthesis by Hypervalent Iodine-mediated Chemoselective Arylocyclizations of *N*-Functionalized Salicylamides" *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 1882–1885.
- 6) Dohi, T.; Elboray, E. E.; Kikushima, K.; Morimoto, K.; Kita, Y. "Iodoarene Activation: Take a Leap Forward toward Green and Sustainable Transformations" *Chem. Rev.* **2025**, *125*, 3440–3550.