

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

2021年度 年次報告書

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

§ 1. 研究成果の概要

耐還元性求電子剤を用いることでアルカリ金属による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) フェニルアセチレン類から容易に合成可能なプロパルギルエーテルに電子注入を行うと、炭素-酸素結合の切断を伴ってアレニルリチウム種が効率よく発生し、トリアルコキシボランでの捕捉によってアレニルボロン酸エステルが得られた。2) メキシピナコールボラン存在下アリアルシクロプロパンカルボアミドに対して電子注入を行うと、シクロプロパンの還元的開環を伴って γ -ボリルアミドのエノラートが効率よく生成した。ここに炭素求電子剤を作用させると、 α 位に枝分かれをもつ γ -ボリル- α -アルキル置換アミドが得られた。3) 有機マグネシウム化合物や有機アルミニウム化合物を耐還元性求電子剤としたアルキンの anti ジマグネシウム化体とジアルミニウム化体の構造決定に成功した。また、アルキンのジアルミニウム化を経て生じるシクロヘキサジエン化合物が有機合成上有用な合成中間体となることを明らかにした。4) 生物活性物質中によく見られるスルホンアミドを *N*-スルホニルピロールに変換する簡便な手法を開発し、フォトドックス触媒からの電子注入を鍵とするスルフェナートアニオン発生法を確立した。5) 硫酸ジプロピル共存下 C_{60} への電子注入を行うと、効率よく多重アルキル化が進行し、20 および 22 アルキル置換体を分離できた。また、モデル反応としてコラニユレンのジメチル化およびテトラメチル化を実施しその位置選択性を明らかにした。6) 電子注入とフローリアクターを組み合わせることでスチレンの還元二量化が選択的に進行し、1,4-ジリチウム種が効率よく生じた。ジリチウム種に二反応性求電子剤を作用させると、シロールなどの有用ヘテロ環を短工程合成できた。

§ 2. 研究実施体制

(1) 依光グループ

- ① 研究代表者: 依光 英樹 (京都大学大学院理学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・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

(2) 笹森グループ

- ① 主たる共同研究者: 笹森 貴裕 (筑波大学数理物質系 教授)
- ② 研究項目
 - ・不安定アニオン種の単離と構造解析

(3) 青柳グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
 - ・不安定アニオン種の電子状態解析に基づく反応機構解明

【代表的な原著論文情報】

- 1) Shunsuke Koyama, Fumiya Takahashi, Hayate Saito, and Hideki Yorimitsu, “Reductive Cleavage of Propargylic Ethers with Alkali Metal: Application to the Synthesis of Allenylboronates”, *Org. Lett.* vol. 23, No. 21, pp. 8590-8594, 2021.
- 2) Shuo Wang, Atsushi Kaga, Takashi Kurogi, and Hideki Yorimitsu, “Reductive Ring-opening of Arylcyclopropanecarboxamides Accompanied by Borylation and Enolate Formation”, *Org. Lett.* vol. 24, No. 4, pp. 1105-1109, 2022.
- 3) Fumiya Takahashi, Takashi Kurogi, and Hideki Yorimitsu, “Reductive anti-dimagnesiation and dialumination of alkynes: Synthesis and reactions of trans-1,2-dimetalloalkenes”, Submitted. ChemRxiv Archived on April 25 (DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-h72gz), 2022.
- 4) Tomoya Ozaki, Hideki Yorimitsu, and Gregory J. P. Perry, “Primary Sulfonamide Functionalization via Sulfonyl Pyrroles: Seeing the N-Ts Bond in a Different Light”, *Chem. Eur. J.* vol. 27, No. 62, pp. 15387-15391, 2021.
- 5) Kazuhira Miwa, Shinobu Aoyagi, Takahiro Sasamori, Shogo Morisako, Hiroshi Ueno, Yutaka Matsuo, and Hideki Yorimitsu, “Facile Multiple Alkylations of C₆₀ Fullerene”, *Molecules* vol. 27, No. 2, 450, 2022.