

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

2022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

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) 耐還元性求電子剤として有機マグネシウムハロゲン化物または有機アルミニウムハロゲン化物共存下、アルキンに対してナトリウム分散体を作用させると、有用ながらも合成が困難であった *anti*-1,2-ジマグネシオエテンまたはジアルミノエテンが生じることを明らかにした。*anti*-1,2-ジマグネシオエテンは二重グリニャール反応剤として様々な求電子剤と反応し、対応する *anti*-二官能基化生成物を高立体選択的に与えた。また、*anti*-1,2-ジアルミノエテンに対してホルムアルデヒドを作用させたところ、アリール基の脱芳香族化を伴う二官能基化が進行した。この脱芳香族化/二官能基化反応の生成物の有用性ならびに特異な反応機構も明らかにした。2) *anti*-1,2-ジマグネシオエテンに対して塩化亜鉛を作用させると *anti*-1,2-ジジシオエテンが生じ、これを根岸カップリングに利用可能であることを明らかにした。3) 芳香族ケトン由来のアルケニルカルバマートに対してアルコキシホウ素存在下ナトリウム分散体を作用させると、炭素-酸素結合の切断とホウ素求電子剤による捕捉により、対応するアルケニルボロン酸エステルが得られた。4) 亜鉛粉末によるアルケニルスルホニウム塩の還元が、アルケニル亜鉛反応剤の優れた調製法となることを発見した。

フローマイクロリアクターを利用して不飽和結合への電子注入を能動的に制御することにも成功した。5) スチレンと均一系還元剤をフローマイクロリアクター中で高速混合すると、スチレンの還元的二量化が高選択的に進行した。生じた 1,4-ジリチウム種は二反応性求電子剤と反応させ、各種有用ヘテロ環へ短工程で導けることを明らかにした。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Synthesis of *trans*-1,2-dimetalloalkenes through reductive *anti*-dimagnesiation and dialumination of alkynes” Fumiya Takahashi, Takashi Kurogi, and Hideki Yorimitsu, *Nat. Synth.* **2023**, Vol. 2, No. 2, pp. 162-171 (DOI: 10.1038/s44160-022-00189-z).
- 2) “Selective Synthesis of Tetraarylethylenes Enabled by Reductive *anti*-1,2-Dimetallation of Alkynes” Fumiya Takahashi and Hideki Yorimitsu, *Chem. Eur. J.* **2023**, Vol. 29, No. 26, e202203988 (DOI: 10.1002/chem.202203988).
- 3) “Borylation of Alkenyl Carbamates by Means of Sodium Metal” Shunsuke Koyama, Fumiya Takahashi, Hayate Saito, and Hideki Yorimitsu, *Synthesis* **2023**, Vol. 55, No. 11, pp. 1744-1751 (DOI: 10.1055/a-1970-4584).
- 4) “Zincation of Styrylsulfonium Salts” Kodai Yamada, Mika Kintzel, Gregory J. P. Perry, Hayate Saito, and Hideki Yorimitsu, *Org. Lett.* **2022**, Vol. 24, No. 40, pp. 7446-7449 (DOI: 10.1021/acs.orglett.2c03013).
- 5) “Taming Highly Unstable Radical Anions and 1,4-Organodilithiums by Flow Microreactors: Controlled Reductive Dimerization of Styrenes” Yiyuan Jiang and Hideki Yorimitsu, *JACS Au* **2022**, Vol. 2, No. 11, pp. 2514-2521 (DOI: 10.1021/jacsau.2c00375).