

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

2022年度  
年次報告書

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

本研究では、4つのグループがそれぞれの得意とする手法を活用して、研究課題に取り組んでいる。

垣内 G は、パラジウム触媒を用いた C(sp<sup>3</sup>)-H 結合のアセトキシ化反応やビアリール化合物の C(sp<sup>2</sup>)-H 結合のヨウ素化反応を電解酸化により達成した。また、電解反応と遷移金属触媒反応を組み合わせる手法の特長として、電流の OFF/ON 制御により異なる触媒反応をワンポットかつ副生成物を再度反応に組み込んで達成できることを明らかとした。加えて、メチレン C-H 結合のボリル化反応がフェノキシイミニリジウム錯体を触媒に用いると温和な条件で進行することを見出した。

笹井 G は、光応答部位としてジチエニルエテンを導入したキラルなリン酸触媒を合成し、光の有無により選択性や触媒活性が制御できることを見出した。また、キラルなバナジウム触媒による多環式フェノール類の不斉酸化カップリング反応と、これに引き続く電極酸化を組み合わせた連続反応により、デヒドロヘリセン類やその環化体等、多様な多環式複素環芳香族を効率よく合成することに成功し、それらの光学特性を明らかとした。

家 G は、ドナー(D)・アクセプター(A)の光誘起電荷分離機構を応用した新規光触媒反応の開拓に向けて、有機 D/A ヘテロ接合粒子を使用する固液不均一反応系の検討および分子スケール D-A 接合触媒を利用した均一反応系の検討を行った。また、有機分子修飾電極を触媒とする高選択的官能基化に向けて、金属電極表面上に配列することが可能な Triazatriangulene をアンカーユニットとして含む分子触媒骨格の合成を行った。

土肥グループは、ジアリールヨドニウム塩形成によるアゾベンゼンの光構造スイッチ機能の向上、および芳香族化合物の官能基化反応と脱炭酸的カップリング反応の開発を行った。また、電解反応への応用が可能な超原子価ヨウ素反応剤を用いる芳香族炭素-炭素結合の酸化的切断反応を見出した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) Kondo, M.; Wathsala, H. D. P.; Salem, M. S. H.; Ishikawa, H.; Hara, S.; Takaai, T.; Washio, T.; Sasai, H.; Takizawa, S.  
“Bayesian optimization-driven parallel-screening on multi-parameters of micromixer-type and organocatalytic conditions in the flow biaryl synthesis”  
*Commun. Chem.* **2022**, *5*, 148.
- 2) 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*(5), 1790–1796.
- 3) Kikushima, K.; Morita, A.; Elboray, E. E. ; Bae, T.; Miyamoto, N.; Kita, Y.; Dohi, T.  
“Transition-metal-free *N*-arylation of *N*-methoxysulfonamides and *N,O*-protected hydroxylamines with trimethoxyphenyliodonium(III) acetates”  
*Synthesis* **2022**, *54*(23), 5192–5202.