

電子やイオン等の能動的制御と反応
2019 年度採択研究者

2021 年度 年次報告書

大宮 寛久

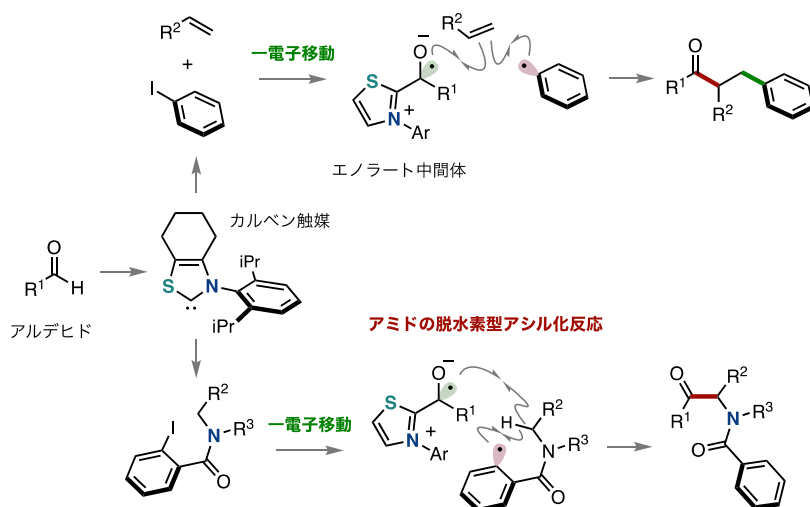
金沢大学 医薬保健研究域
教授

電子制御型有機触媒の創製

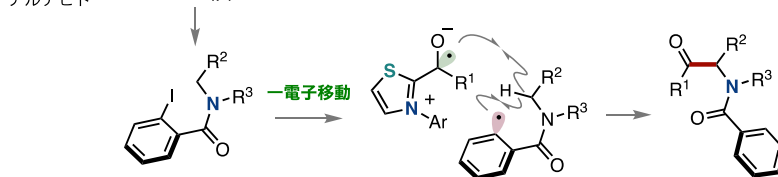
§ 1. 研究成果の概要

研究者は、金属元素を含まず、有機化合物のみで構成される有機触媒である、含窒素複素環カルベン触媒を用いて、芳香族ハロゲン化合物の一種である芳香族ヨウ素化合物から、光や金属塩を必要しない穏和な条件下において、芳香族ラジカルを発生させることに成功し、有機合成に利用した。チアゾリウム型含窒素複素環カルベン触媒とアルデヒドからなるエノラート中間体から芳香族ヨウ素化合物への一電子移動、続いてベンゼン環とヨウ素基の結合が切断することにより、芳香族ラジカルが触媒的に発生した。エノラート中間体の酸化電位と芳香族ヨウ素化合物の還元電位を考慮すると、エノラート中間体から芳香族ヨウ素化合物への一電子移動(一電子還元)は熱力学的に不利であった。一方で、1) エノラート中間体から芳香族ヨウ素化合物への一電子移動、2) ベンゼン環とヨウ素基の結合の切断、という二つの反応過程が素早く進行するため、速度論的要因により実現されたと考えられた。発生した芳香族ラジカルがベンゼン環の供給源として働き、アルケンの二官能基化が進行し、ベンゼン環が置換されたケトンが得られた。また、発生した芳香族ラジカルを分子内水素引き抜き反応に利用することで、アミドの脱水素型アシル化反応が進行し、 α -アミノケトン化合物が得られた。これら分子変換反応において、さまざまな官能基を有する基質を用いることができた。アミドの脱水素型アシル化反応により、医薬品誘導体の合成も可能であった。

アルケンのアリールアシル化反応



アミドの脱水素型アシル化反応



【代表的な原著論文情報】

- 1) “Light-Driven N-Heterocyclic Carbene Catalysis Using Alkylborates” *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12886–12892.
- 2) “Aryl Radical-Mediated N-Heterocyclic Carbene Catalysis” *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3848.