

白川 英二

関西学院大学 理工学部
教授

アニオンラジカル制御が拓く革新的電子触媒系

§ 1. 研究成果の概要

資源・エネルギー問題が深刻化する中、有用化合物を省資源・省エネルギーで合成するための化学プロセスを実現する必要がある。本研究では、 π 共役系化合物・フッ素化物・非天然アミノ酸・糖などの有用化合物を省資源・省エネルギーで合成するために、「アニオンラジカル種」という電子的に非常に活性な化学種に着目した研究を展開している。この活性種の反応性は未だ不明な点が多く、有機化学的な変換を効率よく行うには、電子を能動的に制御する必要がある。そこで、①電子制御法の多面的検証(アニオンラジカル発生法)、②活性種解析、③革新的反応開発、④有用物質合成の実現というアプローチで本研究課題を実施している。

2019 年度は上記①から③に取り組み、ビアリアル、アリアルアルキン、 α -アリアルアルキルアミン、種々の脂肪族化合物を合成するための次の方法論を確認した(図1)。

- 1) 反応の再現性に優れた光触媒(BDA)によるアリアル化およびアルキニル化: 高温を必要としていたハロゲン化アリアルとアリアル亜鉛反応剤のカップリング反応が、光触媒としてビス(ジアリアルアミノ)アントラセン(BDA)を用いて 470 nm の光を照射することによって室温で進行すること、また、この光触媒系がアルキニル亜鉛反応剤のカップリング反応にも効果的であることを明らかにした。
- 2) アルキルアミンの α 位 C-H アリアル化: 光照射下でアルキルアミンを芳香族求電子剤と反応させると、対応する α -アリアル化体が室温で得られることを明らかにした。また、同様の反応が電極による通電によっても促進されることも見つけた。さらに、アリアルトリフラートのアニオンラジカルを経由するカップリング反応が進行することを明らかにした。
- 3) 機構解析: BDA などの光触媒駆動に関して、各種測定を行うことで、電子移動プロセスの一部を明らかにした。
- 4) その他: 水溶性超分子光触媒を合成しその光触媒能を確認した。また、光学活性脂肪族ハロゲン化物に対するアルコールの求核置換反応が第三級炭素上で立体化学を保持して進行するこ

と、および、その反応が電気によっても促進されることを明らかにした。

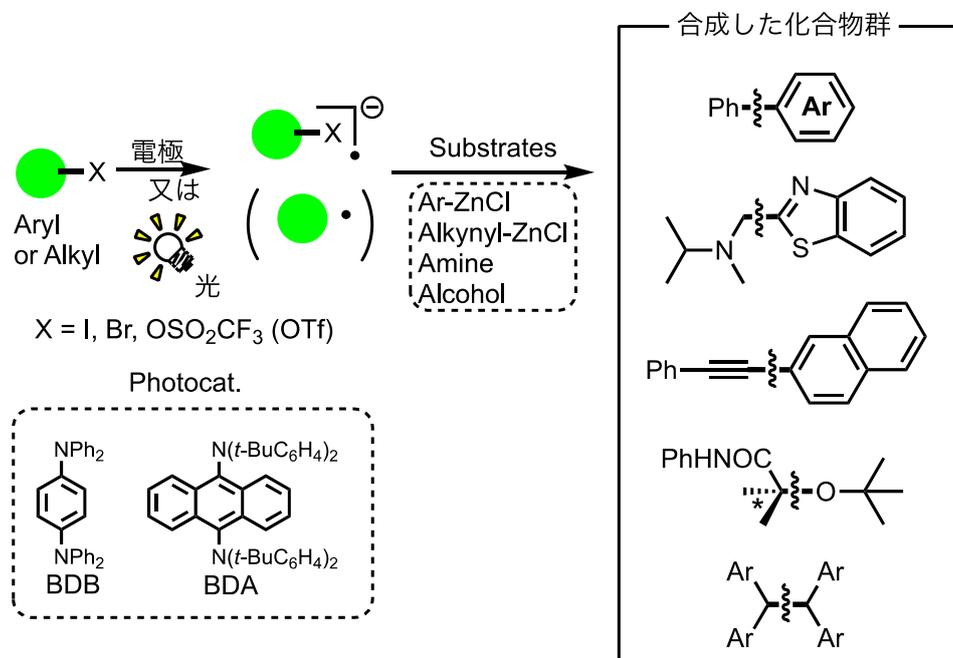


図1 アニオンラジカル制御による電子制御法の多面的検証

【代表的な原著論文】

1. Yoshiki Nakayama, Gaku Ando, Manabu Abe, Takashi Koike, and Munetaka Akita, "Keto-Difluoromethylation of Aromatic Alkenes by Photoredox Catalysis: Step-Economical Synthesis of α -CF₂H-Substituted Ketones in Flow", ACS Catal. vol. 9, No. 7, pp. 6555-6563, 2019
2. Naoki Noto, Takashi Koike, and Munetaka Akita, "Visible Light-Triggered Monofluoromethylation of Alkenes by Strongly Reducing 1,4-Bis(diphenylamino)naphthalene Photoredox Catalysis", ACS Catal. vol. 9, No. 7, pp. 4382-4387, 2019

§ 2. 研究実施体制

(1) 白川グループ

- ① 研究代表者: 白川 英二 (関西学院大学 理工学部 教授)
- ② 研究項目
 - ・電子制御法の多面的検証 1A: 光; 1B: 塩基
 - ・反応機構解析 2A: スペクトル測定
 - ・革新的反応開発 3A: アリール、アルケニル化反応
 - ・実用化反応 4B: 医薬品、電子材料合成

(2) 安倍グループ

- ① 主たる共同研究者: 安倍 学 (広島大学 大学院理学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・反応機構解析 2A: スペクトル測定; 2B: 量子化学計算

(3) 小池グループ

- ① 主たる共同研究者: 小池 隆司 (東京工業大学 科学技術創成研究院 助教)
- ② 研究項目
 - ・電子制御法の多面的検証 1A: 光
 - ・反応機構解析 2A: スペクトル測定
 - ・革新的反応開発 3A: アリール、アルケニル化反応; 3B: アルキル化反応; 3C: 反応集積化; 3D: 選択的反応
 - ・実用化反応 4B: 医薬品、電子材料合成

(4) 西形グループ

- ① 主たる共同研究者: 西形 孝司 (山口大学 大学院創成科学研究科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・電子制御法の多面的検証 1A: 光; 1B: 塩基; 1C: 金属
 - ・反応機構解析 2A: スペクトル測定; 2B: 量子化学計算
 - ・革新的反応開発 3B: アルキル化反応; 3C: 反応集積化
 - ・実用化反応 4B: 医薬品、電子材料合成

(5) 野上グループ

- ① 主たる共同研究者: 野上 敏材 (鳥取大学 大学院工学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・電子制御法の多面的検証 1D: 電極
 - ・反応機構解析 2A: スペクトル測定
 - ・革新的反応開発 3C: 反応集積化
 - ・実用化反応 4A: 電解自動合成装置への実装