

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
2018年度採択研究代表者

2020年度 年次報告書

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

本研究では、光や電気によって電子を能動的に制御することで、アニオンラジカル種を効率よく発生させ、これを効果的に反応させる電子触媒反応系を開発することを目的としている。これまでに、小池グループ(以下 G と表記)が開発した強い還元力を持つビス(ジアリールアミノ)アレーン型有機光レドックス触媒を用いることで、芳香族化合物(ハロゲン化アリール)のアニオンラジカル中間体を経る有機金属化合物との電子触媒クロスカップリング反応が大幅に促進され(白川 G)、脂肪族化合物のアニオンラジカル中間体を経る新しい付加および置換反応を開発することができた(西形 G・小池 G)。また、これら一連の反応において、電子移動過程や励起種の観測、アニオンラジカル種の挙動に関する分光学的測定を通して、安倍 G が反応機構を解明してきた。さらに、白川 G と野上 G は、電極からの電子触媒供給が電子触媒クロスカップリング反応を加速し、基質の適用範囲を大幅に拡大できることを明らかにしている。このように、各々のグループが得意とする手法を用いる研究によって、不明な点が多かった電子触媒反応の体系化が実現しつつある。

§ 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 大学院先進理工系科学研究科 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 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

【代表的な原著論文情報】

- 1). Goki Hirata, Kentarou Takeuchi, Yusuke Shimoharai, Michinori Sumimoto, Hazuki Kaizawa, Toshiki Nokami, Takashi Koike, Manabu Abe, Eiji Shirakawa, Takashi Nishikata, “Chemistry of Tertiary Carbon Center in the Formation of Congested C-O Ether Bonds”, *Angew. Chem., Int. Ed.* 60, 4329–4334 (2020). DOI: 10.1002/anie.202010697
- 2). Ryo Taniguchi, Naoki Noto, Seiya Tanaka, Keigo Takahashi, Sujan K. Sarkar, Ryoko Oyama, Manabu Abe, Takashi Koike, Munetaka Akita, “Simple generation of various α - monofluoroalkyl radicals by organic photoredox catalysis: modular synthesis of β - monofluoroketones”, *Chem. Commun.* 57, 2609–2612 (2021). DOI: 10.1039/d0cc08060h