

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

2021年度 年次報告書

白川英二

関西学院大学 生命環境学部

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、アニオンラジカル種の発生と反応を電子の能動的制御によって実現し、幅広い電子触媒反応を開発することを目的としている。本年度は、アニオンラジカル種が光励起されることによって他の分子への電子移動が促進されることを白川グループが明らかにし、これを基に、光レドックス触媒系によって電子触媒を供給する電子触媒クロスカップリング反応において、二波長照射が効果的な手法であることを示した。また、安息香酸アルキルエステルの光レドックス系による 1 電子還元で生じるアニオンラジカル種が、炭素-酸素結合のホモリシスを起こすことで簡便にアルキルラジカルを発生できることを、小池グループが明らかにした。これを基に、小池グループと西形グループがアルキル基のアルケンへの付加反応を、白川グループが芳香族化合物のアルキル化へと展開した。これら光反応の反応機構は、安倍グループによる過渡種観測によって解明された。野上グループは、電気化学的手法あるいは小池グループが開発した光レドックス触媒系を用いた新しいグリコシルラジカルの発生法を開発した。また、今年度後半に加わった谷口グループは、白川グループが開発した光誘起アリール化反応の手法を NHC・ボランに適用することでアリールボロン化合物が得られることを明らかにした。以上のように電子の能動的制御法として多くの知見を得ることができており、これらの手法が革新的反応開発に十分に適用できることも実際の反応開発で証明することができた。

§ 2. 研究実施体制

(1) 白川グループ

① 研究代表者: 白川 英二 (関西学院大学生命環境学部 教授)

② 研究項目

- ・ 電子制御法の多面的検証 (光、塩基)
- ・ 反応機構解析 (スペクトル測定)
- ・ 革新的反応開発 (アリール・アルケニル化反応)
- ・ 実用化反応 (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 (スペクトル測定、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 (日本工業大学基幹工学部 准教授)

② 研究項目

- ・ 電子制御法の多面的検証 (光)
- ・ 反応機構解析 (スペクトル測定)
- ・ 革新的反応開発 (アリール・アルケニル化反応、アルキル化反応、
反応集積化、選択的反応)
- ・ 実用化反応 (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 (光、塩基、金属)
- ・ 反応機構解析 (スペクトル測定、量子化学計算)
- ・ 革新的反応開発 (アルキル化反応、反応集積化)
- ・ 実用化反応 (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 (電極)
- ・ 反応機構解析 (スペクトル測定)
- ・ 革新的反応開発 (反応集積化)

- ・実用化反応 (電解自動合成装置への実装)

(6)谷口グループ

- ① 主たる共同研究者:谷口 剛史 (金沢大学医薬保健研究域 助教)
- ② 研究項目
 - ・電子制御法の多面的検証 (光、塩基、電極)
 - ・反応機構解析 (スペクトル測定)
 - ・革新的反応開発 (アリール・アルケニル化反応、アルキル化反応、反集積化)
 - ・実用化反応 (医薬品、電子材料合成)

【代表的な原著論文情報】

- 1) 1, 3-Diradicals Embedded in Curved Paraphenylene Units: Singlet versus Triplet State and In-Plane Aromaticity, Yuki Miyazawa, Zhe Wang, Misaki Matsumoto, Sayaka Hatano, Ivana Antol, Eiichi Kayahara, Shigeru Yamago, Manabu Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 7426-7439.
- 2) SOMO-HOMO Conversion in Triplet Carbenes, Ryo Murata, Zhe Wang, Yuki Miyazawa, Ivana Antol, Shigeru Yamago, Manabu Abe, *Org. Lett.* **2021**, 23, 4955-4959.
- 3) Transition metal-free Ether Coupling and Hydroamidation Enabling the Efficient Synthesis of Congested Heterocycles, Goki Hirata, Yusuke Shimoharai, Taisei Shimada, Takashi Nishikata, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 3665-3668.
- 4) Assemblies of 1,4-Bis(diarylamino)naphthalene and Aromatic Amphiphiles: Highly Reducing Photoredox Catalysis in Water, Yuki Hyodo, Keigo Takahashi, Youhei Chitose, Manabu Abe, Michito Yoshizawa, Takashi Koike, Munetaka Akita, *Synlett*, in press (DOI: 10.1055/a-1652-2707).
- 5) Alkylation of Heteroaryl Chlorides through Homolytic Aromatic Substitution by Alkyl Radicals Derived from Alkyl Formates, Yuko Ikeda, Tomoya Mandai, Kyohei Yonekura, Eiji Shirakawa, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1006-1010.