

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

2022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

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)

小池 隆司 (日本工業大学 基幹工学部 准教授)

谷口 剛史 (金沢大学 ナノ生命科学研究所 特任助教)

西形 孝司 (山口大学 大学院創成科学研究科 教授)

野上 敏材 (鳥取大学 大学院工学研究科 教授)

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り達成し、新たな電子触媒炭素-炭素結合形成反応を開発することを目的としている。本年度、白川グループ(G)は、光レドックス触媒系によって促進されるアリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応における光照射の役割について調べた¹⁾。光照射は、光レドックス触媒を励起するだけでなく、カップリング体のアニオンラジカル中間体を励起しハロゲン化アリールへの1電子移動も促進していることが判った。なお、安倍 G による過渡種解析によって、反応過程の一部を確認するに至っている。光による電子の能動的制御法は、今回新たに加わった谷口 G との共同研究で、N-ヘテロサイクリックカルベン-ボランとの反応にも適用できることが判った。これにより、様々な含ホウ素化合物を遷移金属を用いずに合成することができる。小池 G は、ビス(ジアリールアミノ)アレーンを光レドックス触媒として用いて炭素-酸素結合を還元的に開裂させる新しいラジカル反応の開発に成功した²⁾。野上 G は、糖に導入したアリールチオ基を足掛かりとした、有用な糖修飾体の電解合成に成功した³⁾。また、糖上の C-Br 結合の開裂を光によって誘起することでラジカル種を発生させ、これを中間体とする変換反応を見つけた。これに加え、西形 G との共同研究では、電解合成技術により様々なペプチド類縁体を合成できることを示した。西形 G は、銅(I)触媒を用いることで、 α -プロモカルボキサミドの C(sp³)-H 結合をアルコキシ化およびヒドロキシル化することに成功した⁴⁾。以上の通り、電子触媒の基礎的な原理の解明・拡張のみならず、それを用いた有用化合物の合成に至るまで幅広い成果を挙げた。

【代表的な原著論文情報】

- 1) E. Shirakawa, Y. Ota, K. Yonekura, K. Okura, S. Mizusawa, S. K. Sarkar, M. Abe, *Sci. Adv.* **2023**, 9, eadh3544.
- 2) T. Koike, R. Okumura, T. Kato, M. Abe, M. Akita, *ChemCatChem* **2023**, 15, e202201311.
- 3) A. Shibuya, M. Kato, A. Saito, S. Manmode, N. Nishikori, T. Itoh, A. Nagaki, T. Nokami, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 19, e202200135.
- 4) D. Shimizu, A. Kurose, T. Nishikata, *Org. Lett.* **2022**, 24, 7873–7877.