

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」
2023～2028年度

2024
Jan.

News Letter

3

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

● 研究紹介

光エネルギーを利用した複雑かつ嵩高い分子の自在変換

京都大学化学研究所・教授
A03班（班長） 大宮 寛久

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



光エネルギーを利用した複雑かつ嵩高い分子の自在変換

京都大学化学研究所・教授
A03 班 (班長) 大宮 寛久
ohmiya@scl.kyoto-u.ac.jp

0. A03 班の目標

A03 班 (グリーン炭素資源変換) では、非熱的なエネルギーを利用したラジカル反応の特徴を活かし、従来は困難とされた分子変換、重合反応を開発することで有機合成化学に自在性をもたらす。具体的には、A01 班および A02 班との連携から生み出される触媒システムの可能性を最大限に引き出し、豊富な炭素資源から、これまで合成がほぼ不可能と考えられてきた付加価値の高い分子を最短工程で組み上げるための分子変換法の開発に取り組んでいく。

1. はじめに

我々は、2017 年以来、ラジカルが拓く新触媒・新反応・新機能の開拓をフラッグシッププロジェクトとして掲げ、研究を推進している。その中で、ラジカルの発生と続く結合形成の制御に基づいた、多彩な分子変換反応を開発した。我々の研究の特徴は、独自の触媒や反応試薬により、「1 電子の授受によるラジカルの発生」と「ラジカルが介在する結合形成」の2つのプロセスそれぞれを能動的に制御し、結合形成を実現する点にある。これらを踏まえ、これまで我々が着実に研究成果を積み上げてきた「ラジカル反応に関する概念・方法論」を「グリーン触媒科学」に融合させることで、従来困難とされた分子変換反応を開発し、有機合成化学に自在性をもたらす。

2. これまでの研究成果

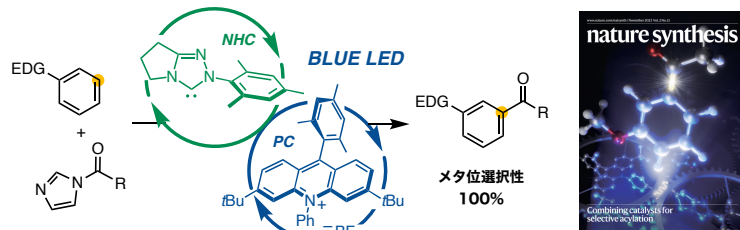
フリーデル・クラフツ反応は、1877 年にシャルル・フリーデルとジェームス・クラフツにより発見され、有機化学の教科書にも掲載される、最も基本的な化学反応の一つである。芳香族化合物のベンゼン環上にアルキル基やアシル基のような有機基を導入する手法であり、医農薬や化学材料を組み上げる強力な分子変換反応として知られている。ベンゼン環上に電子供与性基が置換した電子豊富な芳香族化合物を原料に用いた、フリーデル・クラフツ反応は、電子供与性基のオルト位とパラ位に、有機基が選択的に導入される。言い換えれば、電子供与性基のメタ位に有機基を導入することはできない。

近年、遷移金属触媒を用いて、電子供与性基の置換した電子豊富な芳香族化合物のメタ位に有機基を導入する分子変換反応の開発が精力的に行われている。しかし、これら

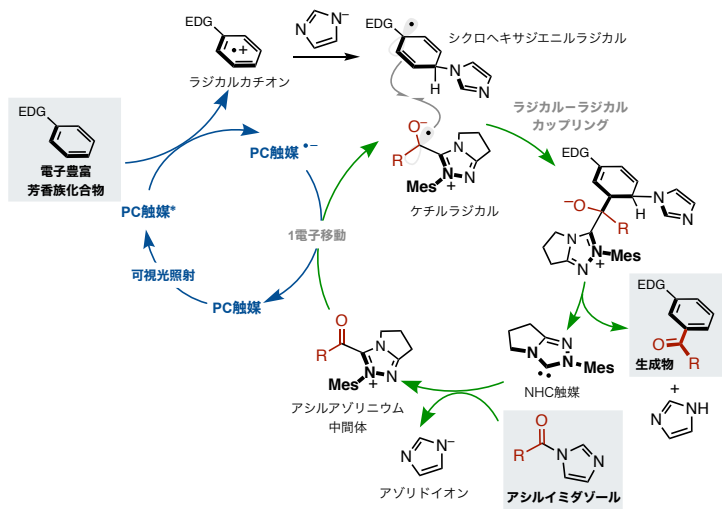


遷移金属触媒を用いた反応は、ベンゼン環上に、複雑な置換基や嵩高い置換基を導入した芳香族化合物を原料に用いる必要があった。つまり、反応に利用できる原料に制限があることで、合成できる芳香族化合物のバリエーションが乏しい。また、触媒として金属塩を必要としていることから、より環境への負荷の少ない反応が求められる。

我々は、可視光照射下、N-ヘテロ環カルベン (NHC) /有機光酸化還元 (PC) 協働触媒とアシルイミダゾールを用いた、電子豊富な芳香族化合物のメタ位選択的アシル化反応を開発した (右図) [1]。本反応では、完璧なメタ位選択性が発現し、オルト位やパラ位選択性の生成物は得られない。本手法は、容易に入手可能で単純かつ電子豊富な芳香族化合物を利用できる。非熱的な条件かつ穏和な反応試薬を用いるため、官能基許容性に優れており、従来困難であった60種類以上の芳香族化合物をつくりだすことができる。



本研究の成功の鍵は、NHC 触媒と PC 触媒それぞれの触媒サイクルを協働的に機能させることで、望みのラジカル反応を制御した点といえる (下図)。PC 触媒が可視光を吸収して高エネルギー状態 (PC 触媒*) に変化する。そして、PC 触媒* は、電子豊富な芳香族化合物から1電子を受け取り、アシルイミダゾールと NHC 触媒の反応から得られるアシルアゾリニウム中間体に1電子を渡す。アシルアゾリニウム中間体は、1電子を受け取った後、ケチルラジカルになる。一方、アシルイミダゾールと NHC 触媒の反応において、アシルイミダゾールから脱離したアゾリドイオンが、1電子を奪われた電子豊富な芳香族化合物由来のラジカルカチオンと反応し、シクロヘキサジエニルラジカルを与える。反応系中に発生したケチルラジカルとシクロヘキサジエニルラジカルがラジカル-ラジカルカップリングすることで、電子供与性基の置換した電子豊富な芳香族化合物のメタ位にアシル基が導入される。



3. 参考文献

[1] Goto, Y.; Sano, M.; Sumida, Y.; Ohmiya. *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 1037–1045.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【受賞】

・大宮寛久教授 (A03) が第 20 回 (令和 5 年度) 日本学術振興会賞 受賞者に決定
授賞対象研究業績: 「一電子移動を誘起する有機触媒の開発とラジカルの共有結合形成
反応の精密制御」

<https://www.jsps.go.jp/j-jsps-prize/kettei.html>

・信田尚毅助教 (A03) が「一般財団法人エヌエフ基金 第 12 回(2023 年度)研究開発奨
励賞」を受賞

受賞題名: 「グリーンケミカル合成を志向した SPE 電解合成技術の開拓」

<https://nf-foundation.or.jp/award/list/2023/winner.html>

・信田尚毅助教 (A03) が「2023 年度日本化学会 進歩賞」を受賞

受賞題名: 「電解液と電極触媒の合理的設計に基づく有機電解反応系の開拓」

<https://www.chemistry.or.jp/news/information/2023-21.html>