

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

Aug.

News Letter

10

# 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

新規グリーン触媒系の創製と電子移動制御に基づく  
精密有機合成反応の開発

京都大学大学院薬学研究科・特任教授

A02班 丸岡 啓二

## ● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



# Green Catalysis

## 研究紹介

新規グリーン触媒系の創製と電子移動制御に基づく  
精密合成反応の開発

京都大学大学院薬学研究科・特任教授

A02 丸岡 啓二

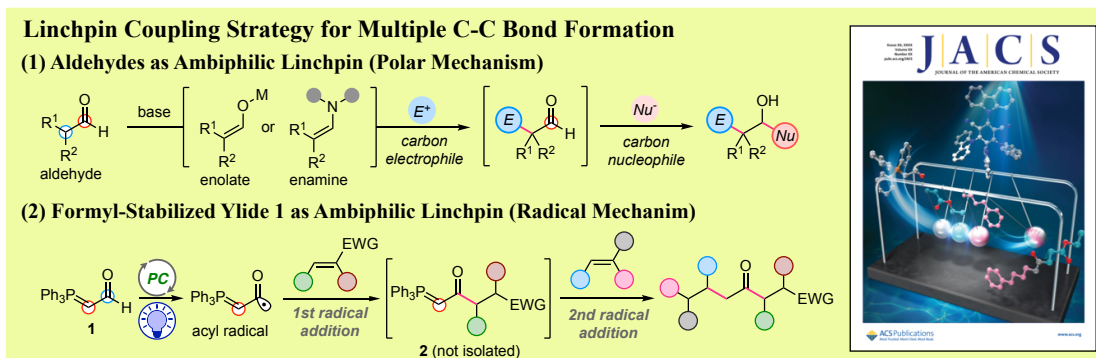
maruoka.keiji.4w@kyoto-u.ac.jp

## 1. はじめに

近年、ラジカル種を活用する有機合成は、従来のイオン種や有機金属化学種を用いる手法に並ぶ新たな分子供給技術として目覚ましい発展を遂げている。ラジカル反応を進行させるための駆動力として、これまで遷移金属触媒や光酸化還元触媒を利用する手法が数多く報告されており、これらの条件下でラジカル種を発生させる各種の水素原子移動(HAT)触媒の開発がこの分野の飛躍的な発展を支えていると言っても過言でない。一般に HAT 触媒では、その結合解離エネルギー(BDE)を微細調整できれば、有機分子化合物に含まれる様々な C(sp<sup>3</sup>)-H 結合をピンポイントで精密にラジカル活性化によって所望の選択的分子変換反応を実現化させることが可能になる。そのためには、HAT 触媒自体の精密な分子設計が必要とされるが、現状では様々な BDE を有する HAT 触媒を精密に合成する技術が不足している。そのため、様々なラジカル前駆体から所望のラジカル種を自由自在に発生させ、多様な生成物を得るには、一連の HAT 触媒を反応に応じて選び分ける必要があり、それらの選択や合成に多大な時間と労力を要するのが現状である。こういった研究背景を踏まえて、本研究では「光駆動型ラジカル種を活用する有機合成において、オンデマンド型の HAT 触媒を如何に分子設計するか」という問いを設定し、従来の概念にとらわれず、独自性のある HAT 触媒を設計することで、本課題の解決を図った。

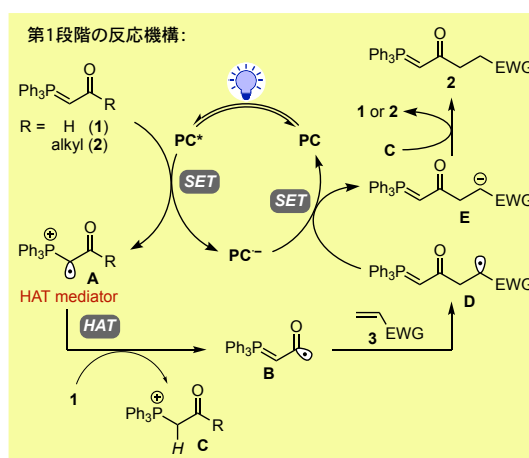
## 2. これまでの研究成果

連続反応によって複数の基質と炭素-炭素結合を形成する分子連結素子は、複雑な分子骨格を迅速に構築するための合成ツールとして利用されている。古くは、アルデヒドを分子連結素子として、そのエノール化 (或いはエナミン化) による親電子的アルキル化、続く求核的カルボニル化によって、連続的に二箇所炭素-炭素結合形成が可能になる (式 1)。このように多くの場合、結合形成過程で有機金属化学種を用いる必要があるため、官能基許容性等の点で課題を残していた。そこで、私どもの研究室では、ホルミル基によって安定化されたリンイリド基質 **1** を出発として、穏和な条件で進行する光レドックス触媒反応に基づく連続炭素-炭素結合形成プロセスを行い、従来法に比べてはるかに高い官能基許容性を示すことができた (図 1)。<sup>[1]</sup>

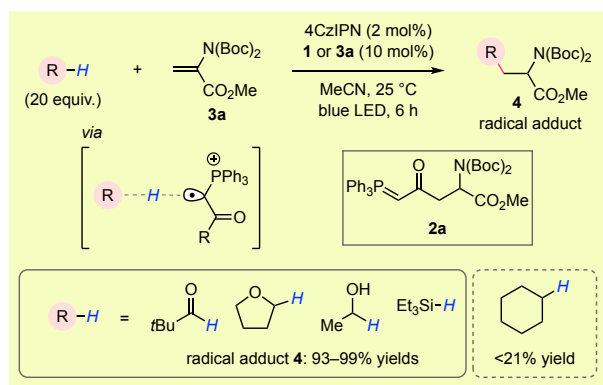


(図 1)

この反応の第 1 段階では、ホルミル基によって安定化されたリンイリド基質 **1** のラジカル参加により、炭素ラジカル **A** ( $R = H$ ) が発生し、このラジカル種がホルミル基の水素を引き抜いて、アシルラジカル **B** を生成する機構が考えられる (図 2)。また、反応が進行すれば、生成物 **2** から炭素ラジカル **A** ( $R = \text{alkyl}$ ) が発生するであろう。ここで、もし、炭素ラジカル **A** ( $R = H$  or  $\text{alkyl}$ ) が中間体として本当に発生しているなら、このラジカル種は、HAT 触媒として



(図 2)



(図 3)

クロヘキサンなどでは、低収率に留まった。この事実から、ホルミル基或いはケト基によって安定化されたリンイリド基質 **1** や **2** は、新たな HAT 触媒として活用できることが分かった。今後は、HAT 触媒 **1** や **2** の置換基効果を詳細に調べることにより、リンイリド型 HAT 触媒の精密設計へと繋げたい。

### 3. 参考文献

[1] Matsumoto, A.; Maeda, N.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 20344–20354.

挙動する可能性がある。そこで、試しにピバルアルデヒド、THF、エタノールやトリエチルシラン (20 当量) 等を基質として選び、ラジカル受容体 **3a** の存在下、触媒量のホルミル基によって安定化されたリンイリド基質 **1** を可視光照射下で反応を行うと、相当するラジカル付加体 **4** が高収率で得られた。炭素-水素結合の BDE が高いシ



## トピックス

業績・報道・活動などの紹介

### 【イベント開催案内】

#### ・ 8<sup>th</sup> UK-Japan Catalysis Meeting

8<sup>th</sup> UK-Japan Catalysis Meeting 「Green Catalysis Science for Sustainable Society」を、令和6年9月25日（水）、26日（木）に京都大学宇治キャンパスにて開催します。詳細はこちらから。

<https://www.fos.kuicr.kyoto-u.ac.jp/symposium/8thuk-japancatalysis/>

#### ・ 第2回公開シンポジウム

第2回公開シンポジウムを、令和6年12月13日（金）、14日（土）に筑波大学にて開催します。詳細は追ってお知らせ致します。

### 【プレスリリース】

・ 大井（A02）グループの論文「*p*-Diarylboryl Halothiophenols as Multifunctional Catalysts via Photoactive Intramolecular Frustrated Lewis Pairs」（*Journal of the American Chemical Society* 誌掲載について）

<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2024/07/-13.html>

・ 大井（A02）グループの論文「Photocatalytic carbyne reactivity of phosphorus ylides for three-component formal cycloaddition reactions」（*Nature Synthesis* 誌掲載について）

<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2024/07/3-2.html>