

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

2025
Feb.

News Letter

16

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

エステルを起点とした光触媒ラジカル反応の開発

京都大学大学院工学研究科・助教
A01班 奥村 慎太郎

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis

研究紹介

「エステルを起点とした光触媒ラジカル反応の開発」



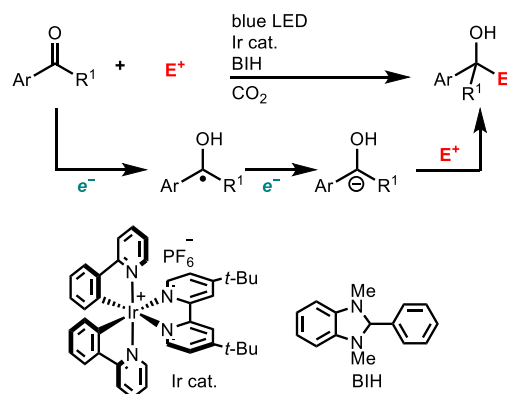
京都大学大学院・助教
A01 奥村 慎太郎

Email okumura.shintaro.6e@kyoto-u.ac.jp

エステルを起点とした分子変換は創薬や材料化学などで幅広く利用されており、様々なケトンやアルコールを与える。これら反応のほとんどは求電子的なエステルへの求核剤の付加によって進行する。一方、エステルは1電子還元されることで炭素ラジカルを与えることが知られており、これを経由する新たな反応への展開が以前から期待されてきた。しかしエステルは還元を受けにくく、その1電子還元には通常 Na や Sm などの強力な金属還元剤を等量必要とする。そのため、電子移動を伴うエステルの還元的分子変換は限定的であった。

光酸化還元触媒は光エネルギーを駆動力として、温和な条件で還元を行えることから、近年注目されている。これまで、アミン等のほとんど還元力のない塩基を電子源として、アルデヒドやケトンの1電子還元が報告されており、生じるカルビノールラジカルによる種々のラジカル反応が達成されている。我々はこれまで、Ir 光触媒とベンズイミダゾリン (BIH) 還元剤を用いることで、芳香族アルデヒド・ケトンの連続する2回の1電子還元成功している^[1-3]。この反応では1電子還元によって生じるカルビノールラジカルがさらに1電子還元されることでカルビノールアニオンを与え、他のカルボニル化合物や電子不足オレフィンへの付加が進行する。本稿では最近の成果として、独自に開発した新規光触媒 **N-BAP** を用いた、エステルの新たな還元反応について報告する^[4]。

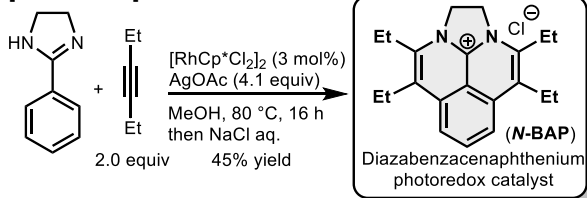
[アルデヒド・ケトンの二電子還元]



2. これまでの研究成果

まずは量子化学計算に基づいて、高い還元力を持つ光酸化還元触媒として、新規ジアザフェナレン誘導体 (**N-BAP**) をデザインした。**N-BAP** は2-フェニルイミダゾリンと3-ヘキシンのRh触媒による酸化的環化反応によって1段階で合成した。紫外可視吸収分光およびCV測定により、**N-BAP** は可視光吸収と高い酸化還元特性を示した。

[N-BAPの合成]



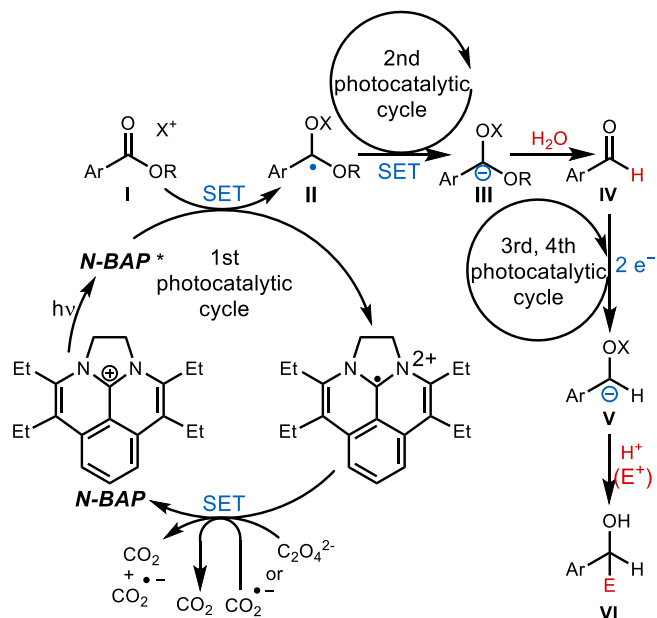
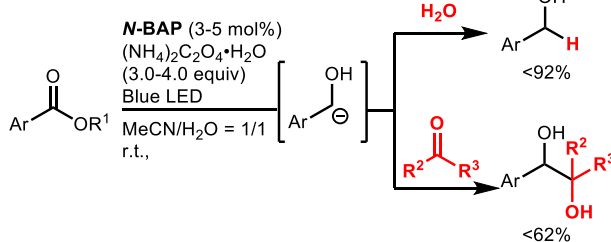


次に **N-BAP** を用いて、エステルの光触媒還元を試みた。芳香族エステル、**N-BAP** 触媒、シュウ酸アンモニウムを含むアセトニトリル-水混合溶媒中、青色光を照射することで、エステルの還元が進行し、アルコールが得られた。**N-BAP** に代えて、Ir や Ru など

の汎用的な光触媒を用いた場合にはアルコールはほとんど得られなかった。さらに脂肪族アルデヒド・ケトン存在下、エステルの還元反応を行ったところ、生じるカルビノールアニオンがカルボニルに付加することで、1,2-ジオールが<62%の収率にて得られた。

本反応は、励起した **N-BAP** が直接エステル **I** を 1 電子還元することでアセタールラジカル **II** を与える (右図)。酸化された **N-BAP** はシュウ酸塩から電子を受け取ることによって元の **N-BAP** へと再生する。生じたアセタールラジカル **II** は続く 3 回の 1 電子還元によってアルデヒド **IV** を経由して、カルビノールアニオン **V** へと至る。最後にカルビノールアニオンがプロトン化あるいはもう一分子のカルボニル化合物に求核付加することでアルコールおよび 1,2-ジオールを与える。

[エステルの光触媒還元]



3. 参考文献

- [1] Okumura, S.; Uozumi, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7194–7198.
- [2] Okumura, S.; Takahashi, T.; Torii, K.; Uozumi, Y. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300840.
- [3] Okumura, S.; Takahashi, T.; Torii, K.; Uozumi, Y. *Synlett* **2024**, *35*, 303–306.
- [4] Okumura, S.; Hattori, S.; Fang, L.; Uozumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 16990–16995.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

・第3回公開シンポジウム

第3回公開シンポジウムを、令和7年5月29日(木)に北海道大学総合イノベーション創発機構(旧創成科学研究棟)にて開催します。領域ホームページ(<https://greencatalysis.jp/>)のEventより事前の参加登録をお願いいたします。

・第3回リトリート(非公開・領域関係者のみ)

第3回リトリートを、令和7年5月30日(金)、5月31日(土)に定山溪ホテル鹿の湯にて開催します。各班員の現在進行形の研究を共有して議論する場であり、本領域だからこそその協創研究を加速させる機会の一つと位置付けています。

【受賞】

・久保田浩司准教授(A03)がMerck-Banyu Lectureship Award (MBLA 2024)を受賞することが決定しました(2025年7月5日に受賞式)。

授与団体: 公益財団法人 MSD 生命科学財団

題目: メカノケミカル法を活用した固体有機合成化学の開拓と展開

受賞名: Merck-Banyu Lectureship Award (MBLA 2024)

https://www.msd-life-science-foundation.or.jp/symp/bca/mbla_list.html

・久保田浩司准教授(A03)が令和6年度北海道科学技術奨励賞(知事表彰)を受賞することが決定しました(2025年2月18日に受賞式)。

授与団体: 北海道

題目: メカノケミカル有機合成技術の開発と応用

受賞名: 令和6年度北海道科学技術奨励賞

[https://www.pref.hokkaido.lg.jp/fs/1/1/0/9/8/1/5/9/_/%E5%8F%97%E8%B3%9E%E8%80%85%E6%A6%8\[...\].5%AD%A6%E6%8A%80%E8%A1%93%E5%A5%A8%E5%8A%B1%E8%B3%9E\).pdf](https://www.pref.hokkaido.lg.jp/fs/1/1/0/9/8/1/5/9/_/%E5%8F%97%E8%B3%9E%E8%80%85%E6%A6%8[...].5%AD%A6%E6%8A%80%E8%A1%93%E5%A5%A8%E5%8A%B1%E8%B3%9E).pdf)