

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

Oct.

News Letter

24

# 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

バイオマスカルボン酸の遠隔位修飾を可能とする  
ラジカル制御型グリーン触媒の開拓

北海道大学大学院理学研究院・准教授

A02班 清水 洋平

## ● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



# Green Catalysis



## 研究紹介



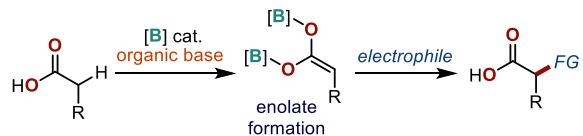
### 「バイオマスカルボン酸の遠隔位修飾を可能とする ラジカル制御型グリーン触媒の開拓」

北海道大学大学院・准教授  
A02 清水 洋平

Email: shimizu-y@sci.hokudai.ac.jp

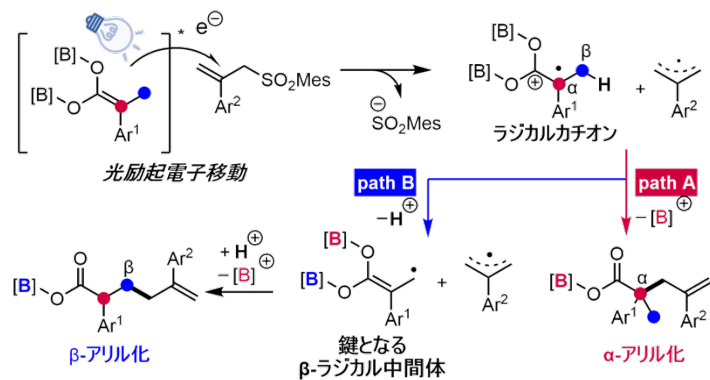
#### 1. はじめに

カルボン酸は天然から容易に入手できる原料化合物であることに加え、近年では再生可能資源の一つとしても注目されている。また、医薬品に代表されるように、さまざまな機能性有機化合物にもカルボン酸構造が頻出する。私たちは、単純な構造を持つ入手容易なカルボン酸の直接的な変換反応によって付加価値の高い機能性カルボン酸を合成することが炭素資源の有効活用につながると考え研究を推進している。これまでにホウ素触媒とカルボン酸が可逆的に共有結合を形成してカルボニル基を活性化することに注目し、穏和な塩基性条件のもとホウ素エノラートを生成できることを見出し、いくつかの極性反応へと適用してきた<sup>[1]</sup>。種々の官能基が存在していてもカルボン酸選択的に反応が進行する化学選択性が一つの特徴である。さらに、この独自のホウ素触媒系に可視光照射を組み合わせると、触媒的に生じるホウ素エノラートが励起され、反応剤であるアリルスルホンへの電子移動を経たラジカル反応が進行し、カルボン酸の $\alpha$ -アリル化体が得られた<sup>[2]</sup>。ここで生じるラジカル活性種を触媒によって制御することを目指して行ってきた研究を本稿で紹介する。



#### 2. これまでの研究成果

本研究で私たちは、カルボン酸 $\beta$ 位選択的ラジカル反応を開発した<sup>[3]</sup>。きっかけは、上記のホウ素触媒と可視光によるカルボン酸 $\alpha$ -アリル化反応における副生成物の精査である。目的としていた生成物である $\alpha$ -アリル化体の他に、ごくわずか(7%収率)ながら $\beta$ 位にア

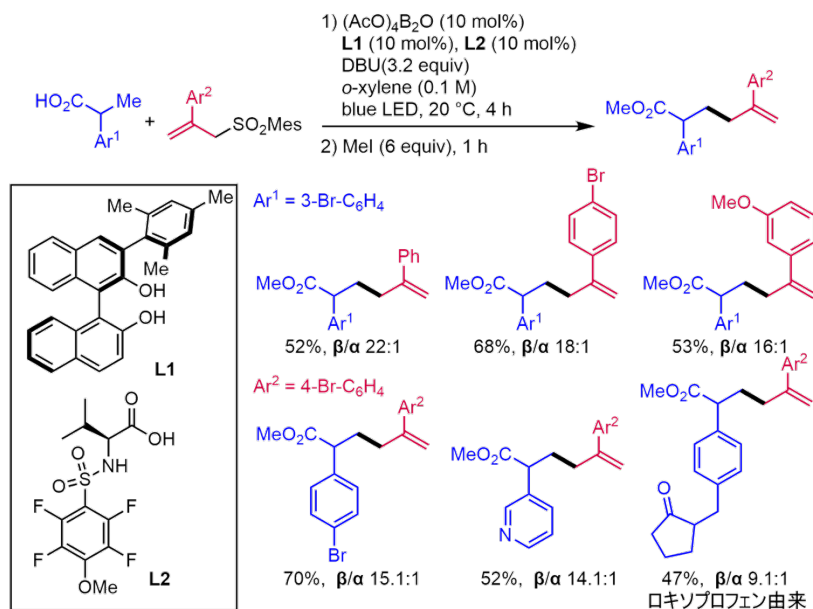


リル基が導入された化合物が生じていることがわかった。反応機構を考察すると、光励起されたホウ素エノラートから 1 電子移動が進むことで生じるラジカルカチオンが脱



プロトン化され、 $\beta$ 位ラジカルが生成すると考えられた。この脱プロトン化を優先させることのできる触媒系を探索したところ、ホウ素触媒の配位子として BINOL 型配位子 **L1** とアミノ酸型配位子 **L2** の二種の配位子を混合して用いる系で  $\beta$ -アリル化が選択的に進行することを見いだした。本反応は、種々のカルボン酸に適用でき、医薬品であるロキソプロフェンの直接変換も可能であった。量子化学計算によってラジカルカチオンの  $pK_a$  を推定すると、

**L2** の導入によって  $\beta$ 位プロトンの酸性度が上がり、 $\beta$ 位脱プロトン化が促進されていることが示唆された。さらに、**L1** の嵩高いメシチル基が  $\alpha$ 位でのアリル化を抑制している様子も見てとれた。すなわち、二つの配位子がそれぞれ電子的、立体的に  $\beta$ -アリル化を優先させる働きを担っていると考えられる。



### 3. 参考文献

- [1] Shimizu, Y.; Kanai, M. *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202200273.
- [2] Sun, K.; Ueno, M.; Imaeda, K.; Ueno, K.; Sawamura, M.; Shimizu, Y. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9722–9728.
- [3] Sun, K.; Heike, Y.; Yoshida, Y.; Sawamura, M.; Huang, C.-Y.; Shimizu, Y. *ChemCatChem* **2025**, *17*, e202500091.



## トピックス

業績・報道・活動などの紹介

### 【プレスリリース】

・稲木 (A03) グループの論文「An Electrochemiluminescence Device Powered by Streaming Potential for the Detection of Amines in Flowing Solution」が、*Nat. Commun.*誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://doi.org/10.1038/s41467-025-63548-2>

プレスリリースはこちら

<https://www.isct.ac.jp/ja/news/updqxdguidnv>

EurekAlert!はこちら

<https://www.eurekalert.org/news-releases/1097632>