

令和 6 年 5 月 26 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20523

研究課題名（和文）固体C-H変換/固体フォトレドックス反応による難溶性化合物の構造修飾法の開発

研究課題名（英文）Development of solid-state C-H functionalization/photoredox reactions

研究代表者

一色 遼大 (Isshiki, Ryota)

北海道大学・化学反応創成研究拠点・特任助教

研究者番号：70965227

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年、ボールミル装置を用いた固体有機合成が注目を集めている。しかし、当該分野は発展途上であり適用可能な反応例が少ない。

本研究では固体フォトレドックス反応の確立の足掛かりとして、固体中のラジカル種の挙動を調査すべく酸化的開環型フッ素化反応の固体反応化を試みた。その結果、溶液中では空気下不安定なアルキルラジカル反応種を空気下安定に取り扱うことができることを発見した。また、ニッケル、フォトレドックス共同触媒を用いた還元的カップリング反応が効率的に進行することも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体フォトレドックス反応の開発を志向し、環状アルコールの酸化的開裂を伴うフッ素化反応の固体反応化、ニッケル、光触媒を用いた還元的カップリング反応の固体反応化に成功した。この研究を通して、固体反応化することで溶液中では空気下不安定なラジカル種を不活性ガスを使用せずに安定に取り扱えることを見出した。本反応により不溶性化合物の化学修飾、空気下での反応、反応時間の短縮といった様々な利点があることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In recent years, solid-state organic synthesis using a ball mill apparatus has attracted much attention. However, the field is still in its infancy and there are few examples of applicable reactions.

In this study, as a foothold for the establishment of solid-state photoredox reactions, we attempted the solid-state reaction of oxidative ring-opening fluorination reactions to investigate the behavior of radical species in solids. As a result, we found that alkyl radical reactive species, which are unstable in solution under air, can be handled stably under air. We also found that reductive coupling reactions using nickel and photoredox co-catalysts proceeded efficiently.

研究分野：有機化学

キーワード：カップリング反応 固体反応 メカノケミストリー 光反応 ラジカル反応

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ボールミル装置を用いた固体有機合成が注目を集めている。本手法は、溶液反応には適用困難な難溶性化合物の構造修飾を可能にする革新的な有機合成技術である。しかし、当該分野は発展途上であり適用可能な反応例が少ない。特にラジカル種を固体有機合成反応で用いる研究に関してはほとんど報告例はない。

### 2. 研究の目的

本研究では固体有機合成(メカノケミカル合成)の一般性、有用性を向上させるべく、固体ラジカル反応、固体光化学反応の開発に着手した。その手法として難溶性芳香族化合物の固体C-H変換反応の開発を目的とした。そのなかで、従来の溶液系では実現できない反応の高速化、空気下での簡便な反応、難溶性化合物の変換といった課題の解決に挑戦する。

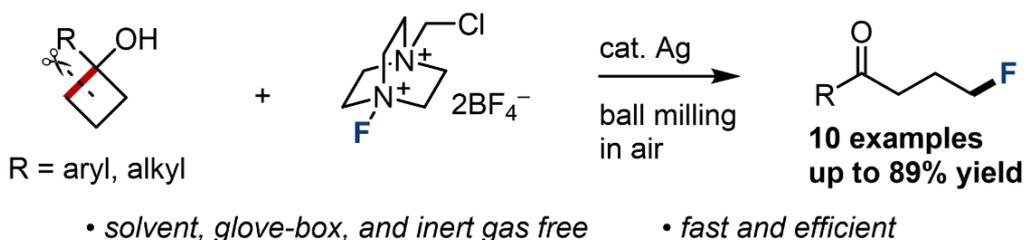
### 3. 研究の方法

溶液系で報告例のあるラジカル反応、光化学反応に着目し、これらの手法をボールミル装置を用いた固体有機合成へ展開することで固体光反応の確率を目指す。具体的に、ラジカル種が反応途中で発生する酸化の開環型フッ素化反応の固体反応化を試みた。また、ニッケル、フォトドックス共同触媒を用いた還元的カップリング反応の個体反応下により固体光反応の実現可能性についても調査した。

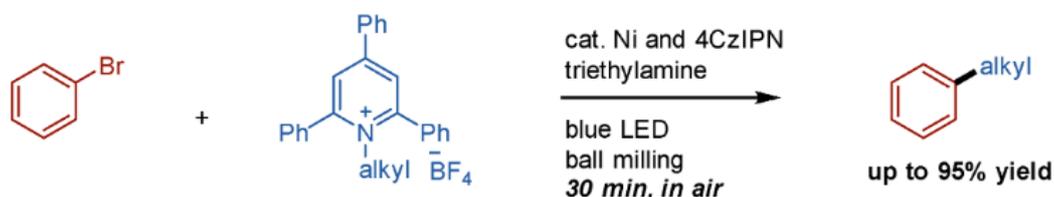


### 4. 研究成果

固体フォトドックス反応の開発を志向し、固体中でのラジカル反応種の挙動を調査すべく、環状アルコールの酸化の開裂を伴うフッ素化反応の固体反応化に成功した。この研究を通して、固体反応化することで溶液中では空気下不安定なラジカル種を不活性ガスを使用せずに安定に取り扱えることを見出した。本研究成果は世界初の触媒的固体炭素-炭素結合切断反応として学術論文誌に投稿した。有機溶媒を使用することのない高い環境調和性やグローブボックス、不活性ガスを必要としない操作の簡便性だけでなく溶液反応と比較して反応時間を大幅に短縮できるといった利点を持つことを明らかにできた。



また、反応としてニッケル、光触媒を用いた還元的カップリング反応の固体反応化にも成功した。本成果は固体光化学反応を有機合成に利用した先駆的な例として国内外の多数の学会で成果を発表した。また、本反応も既存の溶液反応と比較することで、不溶性化合物の化学修飾、空気下での反応、反応時間の短縮といった様々な利点があることを明らかにした。



以上の二種類の新規固体反応の開発に成功し、今後の固体有機合成(メカノケミストリー)の発展に大きく貢献することができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Isshiki Ryota, Kubota Koji, Ito Hajime	4. 巻 -
2. 論文標題 Solid-state Silver-catalyzed Ring-opening Fluorination of Cyclobutanols Using Mechanochemistry	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1055/a-2021-9599	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Ryota Isshiki, Koji Kubota, Hajime Ito
2. 発表標題 Novel Solid-state Organic Reactions using Radical Species: Ring-opening Fluorination and Deaminative Reductive Alkylation
3. 学会等名 International Symposium on Innovative Reactions through Controlling Electrons (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryota Isshiki, Koji Kubota, Hajime Ito
2. 発表標題 Novel Solid-state Organic Reactions using Radical Species: Ring-opening Fluorination and Deaminative Reductive Alkylation
3. 学会等名 5th ICRoDD International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 一色遼大
2. 発表標題 ラジカル種を用いた新奇固体反応の開発：環状アルコールの開環型フッ素化反応・芳香族臭化物とアルキルピリジニウム塩との還元的カップリング反応
3. 学会等名 早稲田大学講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 一色遼大、久保田浩司、伊藤肇
2. 発表標題 ラジカル種を用いた新奇固体反応の開発：環状アルコールの開環型フッ素化反応・芳香族臭化物とアルキルピリジニウム塩との還元的カップリング反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------