

研究区分	教員特別研究推進（地域振興）
------	----------------

研 究 テーマ	チオカルボニル型有機分子光触媒による含フッ素化合物の合成				
研究組織	代 表 者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	江上 寛通
	研究協力者	所属・職名	薬学部・教授	氏名	濱島 義隆
		所属・職名	University of Regensburg ・ Assistant Professor	氏名	Joshua P. Barham
		所属・職名	薬学部・准教授	氏名	稲井 誠
		所属・職名	薬学部・助教	氏名	山下 賢二
	発 表 者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	江上 寛通

講演題目
チオウレア光触媒を用いるトリフルオロメチルスチレン類へのラジカル付加反応
研究の目的、成果及び今後の展望 持続可能な社会の実現に向け、太陽光を利用する省資源、省エネルギーの化学合成が注目され、近年、光触媒反応の研究が活発に行われている。一般に光触媒としては高価な遷移金属錯体が用いられるが、触媒量とはいえ安価な有機分子光触媒への代替が望ましい。我々は 2021 年にチオ安息香酸が光触媒として機能できることを初めて明らかとした。種々の検討結果から、共鳴構造で描かれるチオカルボニル基がその光触媒作用に寄与していると考えられた。そこで次に我々は、基質の捕捉と活性化が可能で構造修飾が容易であるチオウレアに着目した。 市販のシュライナーチオウレアを用いた予備実験により、チオウレアにこれまで見逃されてきた光励起電子移動を触媒する機能があることを明らかとした。しかしながら、単純なチオウレアでは紫外光により励起する必要があるため、触媒活性も改善の余地があった。そこで、より環境調和性の高い可視光領域の光を利用できるチオウレア光触媒を開発することとした。種々検討の結果、ベンゾチアゾール基をもつチオウレアが可視光照射下においても、高い触媒活性を示すことを見出した（図 1）。このチオウレアはヒドロキシフタルイミド類を容易に一電子還元し、脱炭酸により生じたアルキルラジカルのアルケンへの付加反応の良い触媒となることが明らかとなった。興味深いことに、α-トリフルオロメチル (CF_3) スチレン類をラジカルアクセプターとすると、還元的条件にも関わらず、炭素ラジカルと酸素分子がアルケンに付加した化合物が得られた。そこで本研究では、独自のチオウレア光触媒を用いて α-CF_3 スチレン類へのラジカル付加反応を検討することを目的とした。 これまでに中程度の収率ながらも選択的に α-CF_3 アルコール類を得ることに成功した（図 1）。現在、更なる条件の最適化および基質適用範囲の拡張について検討を進めている。この検討過程で、フタルイミド部位をナフタルイミドとすることで生成物がジフルオロアルケンへと完全にスイッチングすることも見出した。この現象の詳細についても検討を進めるとともに、反応機構の解明を目指す。
 チオウレア光触媒 (TU)
図 1 チオウレア光触媒による α - CF_3 スチレン類へのラジカル付加反応