

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901
研究種目：若手研究
研究期間：2019～2020
課題番号：19K15538
研究課題名(和文) 光励起による分子内一電子移動反応を利用した新規自己活性型水素移動触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Self-activated Hydrogen Atom Transfer Catalyst Depending on Intramolecular Single Electron Transfer Induced by Photoexcitation

研究代表者
荒巻 吉孝 (Aramaki, Yoshitaka)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：70779678
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：研究課題名にある自己活性化型水素移動触媒の開発を行った。研究計画書に記した当初の分子構造では触媒活性が全く見られなかったが、触媒の母骨格とラジカル活性部位の分子設計を改良することで目的通り光励起による自己活性化型水素触媒の開発に成功した。この触媒を用いると、従来までの手法では光触媒、水素原子移動触媒と二種類の触媒が必要であった反応系に対して、一つの触媒のみで水素原子移動触媒と一電子還元触媒の反応を進行させることが可能となった。またその過程で発見したホウ素化合物とアニリン誘導体下での一電子移動反応の発見とその一電子移動反応機構の解析、触媒的炭素-炭素結合反応への応用を論文として発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この成果は単に新しい光触媒を合成したというわけではなく、これまで既存の分子の中から光触媒のリード化合物を探し出し、その分子修飾を施すことで反応ごとに最適化をしていくという低分子創薬研究と同様のアプローチがなされた光触媒に対して、光反応の素反応を基軸として触媒分子を構築することができるという新たな設計指針を与えるものであり、今後の有機光触媒化学の発展に新たな方向性を示すものとなると期待している。また、これらの分子は従来型の光触媒で広く用いられていたルテニウムやイリジウムといった遷移金属を用いないという観点からもより環境負荷の小さいクリーンな触媒であるといえる。

研究成果の概要(英文)：A self-activating hydrogen transfer catalyst has been developed as described in the title of this project. With the original molecular structure described in the research plan, but, by improving the molecular design of the radical active site, the catalyst as a photo-excited self-activating hydrogen catalyst was achieved. Using this catalyst, it became possible to proceed with the reaction of hydrogen atom transfer catalyst and single-electron reduction catalyst using only one catalyst, whereas the conventional method required two types of catalysts of photocatalyst and hydrogen atom transfer catalyst. In addition, the discovery of the single-electron transfer reaction between boron compounds and aniline derivatives, the analysis of the mechanism of the one-electron transfer reaction, and its application to catalytic carbon-carbon coupling reactions were reported in a paper.

研究分野：有機化学

キーワード：水素原子移動触媒 光触媒 分子内一電子移動 ホウ素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

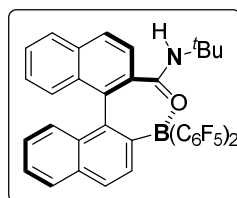
従来まで二電子反応で進行すると考えられていた反応の中でも、実は一電子移動反応機構で進行していたと考えられる反応もある。一方でドナー・アクセプター型分子においては π 電子と σ -電子間での光励起一電子移動も広く知られている。ここで申請者はこれら2つの知見から、これまで一電子移動反応を起こさないとされていた σ 電子を介して相互作用している官能基間においても、実は光照射により一電子移動反応が起こっているが逆反応が非常に速いためにただ見落とされているだけであり、生じたラジカルをうまく他の分子と反応させこの一電子移動反応を不可逆にすることで合成化学的な利用が可能になるのではないかと仮説を立てるに至った。

2. 研究の目的

ラジカル発生効率を高めつつ、一電子移動反応の適用範囲の拡大を目的として、同一分子内に適切な距離をもってドナー部位とアクセプター部位を具えた分子を設計した。この分子設計は、分子内反応による反応効率を担保しつつ、本質的に強い相互作用をうるドナーとアクセプター間においても分子内での距離の固定によりその相互作用の強さを調整でき、配位結合形成反応に対して一電子移動反応を優位に進行させることができるのではないかとという着想に基づく。この分子設計により、光誘起一電子移動反応が一般的に広く起こりうる現象であることを実証し、一電子移動反応を基盤とした新たな触媒設計指針を提示することを目指した。

3. 研究の方法

予備的な量子化学計算により可視光を吸収することが予想できる図1に示したモデル化合物を合成し、その光物性と基質との反応の評価により光触媒としての応用を目指した。また類似の化合物を合成することにより一電子移動反応に必要な分子構造要件の理解と触媒としての機能向上を目指した。



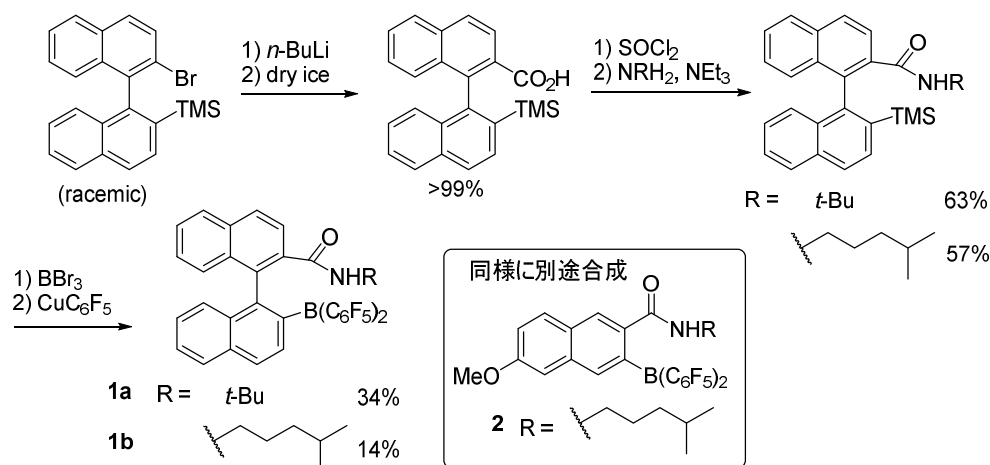
C-C結合の回転により
ラジカルイオンペアの長寿命化
DFT計算の結果(B3LYP/6-311+G** level)
B-O間距離: 1.61 Å (通常~1.5 Å)
吸収波長: 414 nm (可視光)

図1. モデル化合物の分子構造と量子化学計算の結果

4. 研究成果

図1に示すモデル化合物を下に示すスキームで合成し、その光励起 HAT 触媒としての応用を目指した。

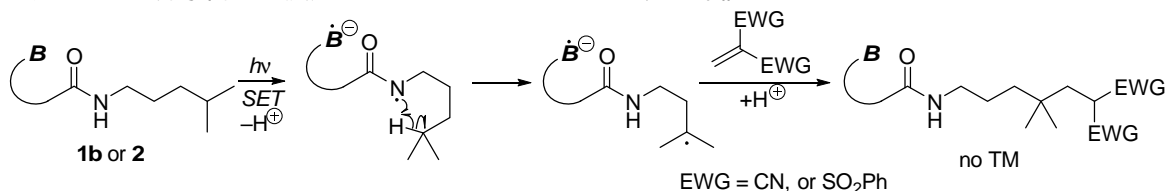
スキーム1. 触媒のモデル化合物の合成



まず、1aを合成しその水素原子移動触媒としての機能を探索するべくトルエンや *N*-Boc ピロリジン、THF を水素原子が引き抜かれる基質として用い、電子不足オレフィンを経由してラジカル捕捉剤として反応を探索したが全く目的物は得られなかった。同様にアミドと $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 基をベンゼン環の1,2位や、ナフチル基の1,2位および2,3位にもつ化合物を合成し同様に評価を行ったが触媒活性は見られなかった。これが分子内での電子移動が起こらず目的とするアミジルラジカルが発生していないためなのか、もしくはアミジルラジカルが発生しているもののその発生量が少ないために活性を示さないのかを明らかにするため、触媒分子のアミド基のアルキル基を伸長し分子内水素原子引き抜き反応が起こるように設計した1bを合成し、その等量反応においてアミジルラジカルが発生の有無を確認した。その結果、アミジルラジカルが発生した際に得られるはずである生成物は全く得られなかった(スキーム2)。同様の目的で2を合成し、アミジルラ

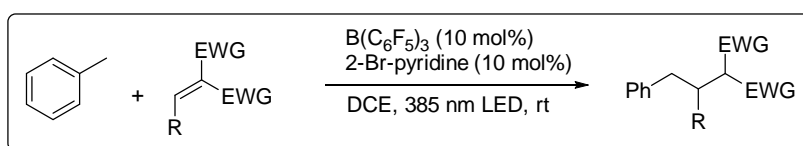
ジカルの発生確認を行ったが2においてもアミジルラジカルの発生は確認出来なかった。

スキーム2 分子内HAT反応によるアミジルラジカルの発生確認

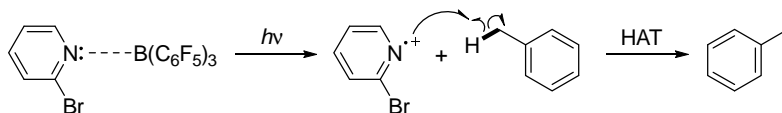


一方で本研究の着想のきっかけとなったピリジンと B(C₆F₅)₃ を用いたベンジル位の官能基化反応において蛍光スペクトルや過渡吸収スペクトルの測定、蛍光寿命の測定を用いた詳細に解析の結果、当初想定していたピリジンと B(C₆F₅)₃ 間での光励起一電子移動反応は起こっておらず、B(C₆F₅)₃ が光励起後にトルエンとエキシプレックスを形成し、一電子移動によるラジカルカチオンの生成、引き続きピリジンによる脱プロトン化により生成物が得られることが明らかとなった(スキーム3)。この成果自身は B(C₆F₅)₃ がエキシプレックスを組み光触媒としての機能を有することを初めて発見した成果であり現在論文発表の準備を進めている最中ではあるが、本研究の分子設計の根幹にあった「軌道間での光励起一電子移動反応」を根底から覆す結果でもあった。

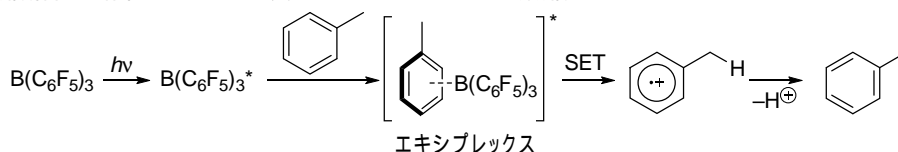
スキーム3. B(C₆F₅)₃を光触媒とするベンジル位活性化反応



当初想定していたベンジルラジカルの生成機構



機構解析の結果明らかとなった真のベンジルラジカルの生成機構

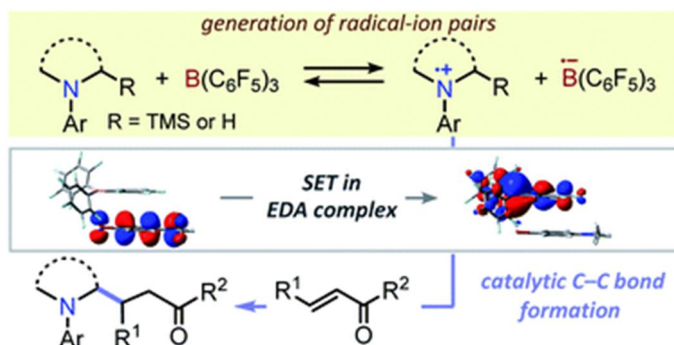


しかしながら、この成果はホウ素への光励起一電子移動自体は確かに起こっていることを示している。そこで本研究の方針を

- (1) ホウ素への分子間光励起一電子反応を利用した反応開発
- (2) ホウ素への電子系を介した光励起分子内一電子移動を利用した光触媒開発へと転換した。

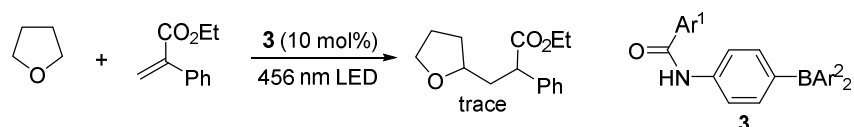
(1) ホウ素への分子間光励起一電子反応を利用した反応開発

ホウ素への光励起一電子反応をトルエン以外への基質へ適用するべく様々な電子供与体との光反応検討を行っていたところ、ジメチルアニリン誘導体を用いた際にアニリン誘導体と B(C₆F₅)₃ のどちらも吸収を示さない可視光領域の 405 nm の光を照射した際においてもエノンとの間で炭素-炭素結合形成反応が進行することを発見した。吸収スペクトルの測定の結果、B(C₆F₅)₃ とジメチルアニリンの混合溶液の吸収波長がそれぞれ単独のスペクトルに対して長波長シフトしたため電荷移動錯体の形成が示唆され、B(C₆F₅)₃ と p-プロモジメチルアニリンの混合溶液からの再結晶によりこの電荷移動錯体の単結晶が得られその構造解析に成功した。その結果、B(C₆F₅)₃ とジメチルアニリンは当初予想していたσ結合を介してではなく、π-電子を介して相互作用していることが明らかとなった。この成果は B(C₆F₅)₃ の光酸化還元触媒としての新たな機能を見出した成果でありこれらを Chemical Science 誌に発表し、またそのインパクトから掲載された巻のカバーピクチャーとしても採用された。

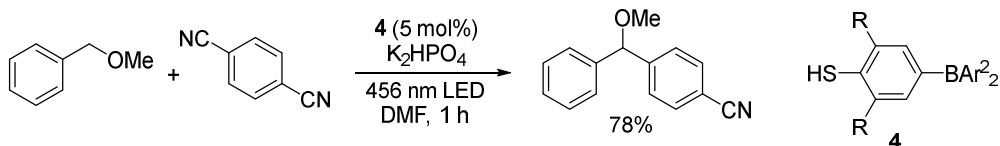


(2) ホウ素への 電子系を介した光励起分子内一電子移動を利用した光触媒開発

上記の成果から 軌道間での光電子移動反応については実証が出来なかったが、ホウ素の光励起一電子酸化剤としての機能は実証できたため、当初の分子内アミジルラジカルとホウ素のアニオンラジカルを光励起により発生させるという触媒作用機構を踏襲し、分子内でフェニル基の π 共役系を介した光誘起電子移動により当初の目的が達成出来ないかと考え、分子 **3** を設計・合成した。この分子においては下記の THF の α 位の水素を引き抜く反応が収率はわずかではあるが進行したため、想定どおりアミジルラジカルが発生していることが示唆された。そこで触媒の置換基 Ar^1 と Ar^2 を体系的に置換基効果を調査することで収率の改善を図ったが、大幅な収率改善は認められなかった。



アミジルラジカルは一般的に反応性が高く強い C-H 結合を活性化できるが、寿命が短くまたその発生自体にも強力な酸化剤が必要であることから触媒として機能するための十分量を発生させることが難しく、触媒としての利用例は非常に限られている。そこでより活性ラジカルの寿命が長く触媒としての応用例の多いチールラジカルの発生に狙いを変え、分子 **4** を設計・合成した。これを用いて下図の反応をモデル反応として検討したところ、ベンジル位の水素が HAT により活性化され、かつジシアノベンゼンの還元により生じるアリールラジカルとがカップリングした目的生成物を高収率で得た。この形式の反応は従来までは光触媒と HAT 触媒であるチオールと両方が必要であり、分子 **4** が一電子還元触媒と HAT 触媒の両方の機能を兼ね備えたハイブリッド触媒であることが証明できた。この成果は光触媒反応に新たな設計指針を提示する成果であり、学術論文として発表準備を進めている。



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 1件）

1. 著者名 Yoshitaka Aramaki, Naoki Imaizumi, Mao Hotta, Jun Kumagai, Takashi Ooi	4. 巻 11
2. 論文標題 Exploiting Single-Electron Transfer in Lewis Pairs for Catalytic Bond-Forming Reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4305-4311
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SC01159B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 荒巻吉孝, 今泉直樹, 堀田真央, 大井貴史
2. 発表標題 内在的なルイス酸への一電子移動反応と炭素 - 炭素結合形成反応への触媒的展開
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019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
---------	---------