

令和 4 年 9 月 5 日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15570

研究課題名(和文)可視光レドックス触媒を用いたラジカルカチオン-ラジカルカップリング反応

研究課題名(英文)Visible-light photoredox catalyzed radical cation-radical coupling reaction

研究代表者

諸藤 達也(Tatsuya, Morofuji)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：20824064

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)：本研究は可視光レドックス触媒を用いて発生させたラジカルカチオン種とラジカル種を反応させるラジカルカチオン-ラジカルカップリングの開発を目的に研究を行った。望みの形式の反応は実現することができなかったが、「ヒルクライム型電子移動を利用した光触媒反応」、「炭素,酸素二座配位子を有するシリカートをラジカル源とした光触媒反応」、「プロトン化による三重項の反応性向上」など新しいコンセプトに光触媒反応を見出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見出すことができた「ヒルクライム型電子移動を利用した光触媒反応」、「炭素,酸素二座配位子を有するシリカートをラジカル源とした光触媒反応」、「プロトン化による三重項の反応性向上」は、有機合成化学における光触媒反応を設計する新たな指針になると期待できる。将来的には医薬・農薬・機能性材料への応用が可能な手法への展開が望まれる。

研究成果の概要(英文)：This study was conducted to develop radical cation-radical couplings, in which radical cation species generated by visible light redox catalysts react with radical species. Although we could not achieve the desired reaction, we found new concepts of photocatalysis such as "photocatalysis using hill-climb type electron transfer," "photocatalysis using silicate with C,O bidentate ligands as radical source," and "protonation-enhanced reactivity of triplet state".

研究分野：有機化学

キーワード：ラジカルカチオン ラジカル

1. 研究開始当初の背景

従来の手法では実現困難な分子変換を実現するアプローチの一つとして、可視光レドックス触媒を用いた反応が注目を集めている。可視光レドックス触媒とは可視光によって励起され、基質と一電子酸化または一電子還元を起こすことができる触媒であるが、通常は共存が難しい酸化・還元の両方を利用した反応が可能になる。例えば、可視光で励起されたアクリジニウム塩の強力な酸化力を利用し、酸化電位の高い芳香族化合物のラジカルカチオンを発生させ、求核剤でトラップすることで芳香族化合物を直接修飾する反応が報告された。しかしながら、この手法で導入できる官能基は窒素官能基とシアノ基に限られるため、合成的な有用性は限られている。

2. 研究の目的

本研究は、合成的にさらに有用な反応を開発するために、可視光レドックス触媒反応によって芳香族化合物に様々な炭素官能基を直接導入できる手法を開発するべく、図1のような「可視光レドックス触媒で芳香族化合物を酸化して発生させたラジカルカチオンと、還元によって発生させたラジカルを反応させる新しい炭素-炭素結合形成反応」の開発を目的に検討を行った。

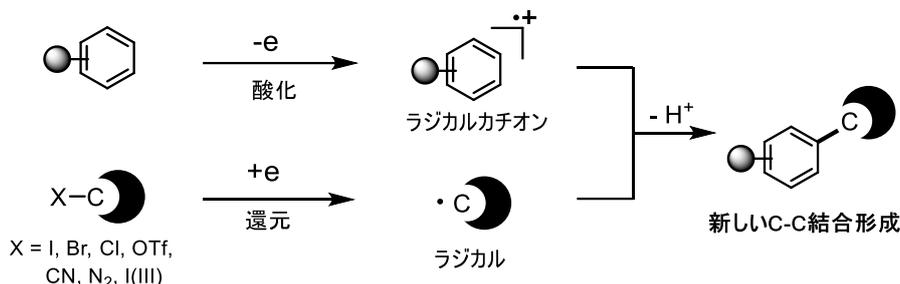


図1. 本研究で開発する反応

3. 研究の方法

このラジカルカチオン-ラジカルカップリング反応を実現するためには、以下の二点を満たす必要がある。

条件①：芳香族化合物を光触媒で一電子酸化し、ラジカルカチオンを発生させる。

条件②：脱離基を持った有機物を光触媒で一電子還元し、炭素ラジカルを発生させる。

酸化力の強いアクリジニウム塩は条件①を満たすことができるが、還元力の低さから条件②を満たすことはできない。本研究では還元力が高いRu錯体を光触媒に用いることで条件②を満たしたうえで、ポテンシャルに逆らって起こる“ヒルクライム型電子移動”を利用することで条件①を満たし、相反する二つの条件の両立を実現させる。

検討1. ヒルクライム型の電子移動を利用した光触媒反応の開発

芳香族化合物化合物をピリジンと光触媒存在下、可視光を照射することでN-アリアルピリジニウムが生成するか検討した。この際様々な光触媒を検討し、基質の酸化電位と光触媒の抗酸化状態の還元電位を比較することで、ヒルクライム型の電子移動が起きているかを調べた(図2)。

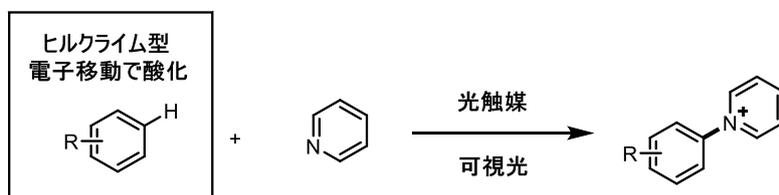


図2. ヒルクライム型の電子移動を利用した光触媒反応の検討

検討2. ラジカルカチオン-ラジカルカップリングの開発

続いてヒルクライム型の電子移動を利用した光触媒反応系において、様々な脱離基を有する化合物から発生したラジカルを反応させることで、ラジカルカチオン-ラジカルカップリングの開発を検討した(図3)。

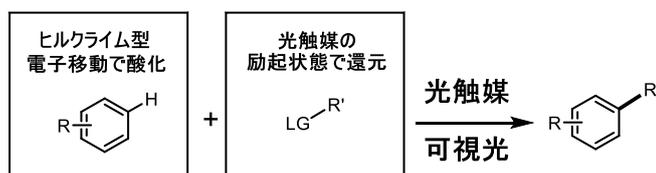


図3. ラジカルカチオン-ラジカルカップリングの開発

4. 研究成果

検討 1 に示したヒルクライム型の電子移動を利用した光触媒反応は種々検討したところ、開発することができ、酸化力の弱い Ru 光触媒を用いて、芳香族化合物のアミノ化反応を開発することができた。芳香族化合物のラジカルカチオンをヒルクライム型の電子移動で発生させて合成的に利用した初めての光触媒反応例であり、学術的に意義深いと考えている。

続いて検討 2 についてはアルキルハライド、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩などを検討したが、望みの反応は進行しなかった。これは還元でラジカルを発生させる反応系と、ラジカルカチオンを発生させる反応系が両立できていないことが原因と考え、酸化的なラジカル発生法を検討することとした。しかしながら、酸化的なラジカル発生法は、ラジカル源に求核性がある場合と副生成物が高反応性であることが問題となり、新たな酸化的ラジカル発生法の開発が必要であった。

この問題に対し、本研究者はマーチン配位子と呼ばれる C,O 二座配位子を有するアルキルシリカートから光触媒による一電子酸化でアルキルラジカルを発生できることを見出した。本シリカートは電子移動反応以外には極めて低反応性であり、さらにラジカル発生時に副成するケイ素化合物も極めて安定であり、余計な反応を起こさない利点がある。本シリカートを用いて光触媒的にラジカルを発生させ、電子不足アルケンやヘテロ環と反応させることができた。また一般的に発生の難しいメチルラジカルが発生可能であることも明らかとなり、その理由についても計算化学により明らかにすることができた。

また、シリカートを用いたラジカル発生法開発中に偶然、キノリン類とアルケンの脱芳香族的光環化付加反応を見出すことができた。この反応の反応機構を調べたところ、キノリンのプロトン化することにより、キノリンの三重項の反応性が向上していることが見出された。プロトン化によって三重項の反応性が変化する知見は少なく、学術的に興味深い研究成果といえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3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 Gun Ikarashi, Tatsuya Morofuji, Naokazu Kano	4. 巻 56
2. 論文標題 Terminal-oxidant-free photocatalytic C-H alkylations of heteroarenes with alkylsilicates as alkyl radical precursors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10006-10009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03286G	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 -
1. 著者名 Tatsuya Morofuji, Yu Matsui, Misa Ohno, Gun Ikarashi, Naokazu Kano	4. 巻 27
2. 論文標題 Photocatalytic Giese Type Reaction with Alkylsilicates Bearing C,O Bidentate Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 6713-6718
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202005300	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 -
1. 著者名 Tatsuya Morofuji, Gun Ikarashi, Naokazu Kano	4. 巻 22
2. 論文標題 Photocatalytic C-H Amination of Aromatics Overcoming Redox Potential Limitations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2822-2827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00822	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 -
1. 著者名 Tatsuya Morofuji, Shota Nagai, Youhei Chitose, Manabu Abe, Naokazu Kano	4. 巻 23
2. 論文標題 Protonation-Enhanced Reactivity of Triplet State in Dearomative Photocycloaddition of Quinolines to Olefins	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 6257-6261
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.1c02026	査読の有無 無
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2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松井優・五十嵐郡・大野水彩・諸藤達也・狩野直和
2. 発表標題 C,O -二座配位子を有するアルキルシリケートを用いた光触媒的アルキルラジカル発生法の開発
3. 学会等名 典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 諸藤達也
2. 発表標題 イオン種を原料に用いる有機分子変換
3. 学会等名 GSCセミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

シリケートを使った光触媒的ラジカル反応：Giese反応への適用 https://moro-chemistry.org/archives/3601 シリケートをラジカル前駆体にした光触媒的Minisci反応 https://moro-chemistry.org/archives/3507 酸化還元電位の制限を乗り越えた光触媒的C-Hアミノ化反応 https://moro-chemistry.org/archives/3413

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
---------	---------