

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19006

研究課題名（和文）光閉環反応による高活性ルイスペア触媒の光形成

研究課題名（英文）Photoinduced catalyst based on photoreactions

研究代表者

河合 壯（KAWAI, TSUYOSHI）

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：40221197

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光閉環反応によりルイス塩基とルイス酸のユニットがイオン解離する光ルイスペア発生を検討した。イオンペアは高い反応性を有することから小分子の活性化に効果的で特に立体障害により高活性化されたFLPの光形成は未当領域で大きなインパクトがある。光閉環反応に伴ってアルコキシ基が脱離することを想定し、化合物A、B、Cを合成した。立体障害を緩和した構造を有する化合物Cは光反応に伴い特徴的な可視域に3本の吸収バンドが見られ、カルボカチオン体の形成が認められ、安定なルイスペアの形成が認められた。またこの化合物Cを用いて環状エステルモノマーの光駆動型重合に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生分解性ポリマーなど環境負荷の小さいポリマー材料や、抗血栓性など生体親和性の高いポリマー材料のためポリエステル系樹脂が検討されてきた。これらの光形成においては側鎖に導入されたビニル基を利用した光架橋、光架橋が活用されてきたが、これは本来の機能と相反する。エステルモノマーの光重合のためには高反応活性のルイス塩基やFLPを光形成する必要がある。本研究で提示された光駆動型のルイスペア発生剤は、学術的には従来にないイオン対型のルイスペアをもたらし、さらにポリエステル系フォトポリマーにつながり、格段の社会的インパクトが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the photoinduced Lewis pair generation through photochromic reactions, resulting in the ion dissociation of Lewis base and Lewis acid units. Given that ion pairs possess high reactivity, their activation of small molecules is effective, and the photogeneration of sterically hindered FLPs (Frustrated Lewis Pairs) represents a significant impact in uncharted territory. Anticipating the dissociation of alkoxy groups accompanying the photochromic reaction, we synthesized compounds A, B, and C. Compound C, with a structure alleviating steric hindrance, exhibited three distinctive absorption bands in the visible region during the photoreaction, indicating the formation of a carbocation and a stable Lewis pair. Furthermore, using this compound C, we successfully achieved the photo-driven polymerization of cyclic ester monomers.

研究分野：光機能材料

キーワード：光反応 ルイスペア ポリエステル

## 1. 研究開始当初の背景

かさ高いルイス塩基・ルイス酸対からなるルイスペア (Frustrated Lewis Pair, FLP) は、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $NO_2$  などの安定化学種を活性化する革新的な触媒として研究が進められている。FLP はアルコール共存化で環状エステルのリビング開環重合による生分解性高分子合成にも適用され有用性が極めて高い。本研究では、外部環境との物質移動なく FLP を形成する光誘導型 FLP 触媒 (Photo-triggered FLP, PFLP) の開拓を目指した。これまで、光反応によりルイス塩基触媒活性を光制御する研究は、S.Hecht らによりアゾベンゼン型が報告されているが、触媒活性の低い 3 級アミンの光制御に限定されている。また通常の光塩基発生剤 PBG においてもアミン型のルイス塩基形成に限定されているのが現状で、ルイス塩基の反応活性の点ではその強化が求められてきた。また従来型の PBG の大半では光反応に伴って  $CO_2$  や  $N_2$  などのガス発生を伴うことから光造形においては変形が起きやすく、また光封止材料などにはおいては緻密さやポイド発生などのあるためこれらの利用には不向きとされている。また光ラジカル重合系も重合時の体積変化が大きい点で課題が残されている。このような観点で依然としてカチオン重合性フォトポリマーが高機能レジストなど高精度光加工材料として広く展開されているが、光酸発生剤による重合開始反応では酸による基盤ダメージや二次反応などの課題が残る。このため、ガス発生を生じない光塩基発生剤の実現が課題となってきた。一方、本申請者はフォトクロミック分子の高感度化や高機能化に取り組み、自己完結型光超強酸発生剤や安定炭素陽イオンの光形成とそのルイス酸触媒能により向山アルドール反応の光誘起に世界で初めて成功し、光ルイス酸発生剤 (Photo-Lewis Acid Generator, PLAG) の概念提唱に到達した。この PLAG では求核性がほとんどない  $TfO^-$  を光形成しているものの安定イオン対の光形成には成功している。このため立体障害をうまく調整することで取り込むことでアニオン型ルイス塩基を放出可能となれば高反応性イオンペア FLP の光形成が可能と考えられる。本研究で実現される PFLP ではこれらの課題を一挙に解決することができ低環境負荷型フォトポリマーという新分野の開拓につながる。

## 2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミック分子骨格を基盤とする PFLP 分子の創成にとりくんだ。

## 3. 研究の方法

本研究では、ジアリールエテン型フォトクロミック分子で広く研究されてきたヘキサトリエンシクロヘキサジエン光閉環反応により形成される  $sp^3$  型炭素骨格をキーとして、後続するイオン乖離反応により高活性ルイスペアを構築する。この光閉環反応の特徴としては、高い光反応量子収率 (最大 99%) で光閉環可能、光閉環に伴い結合する反応中心炭素原子の配置が  $sp^2$  型から  $sp^3$  型に変化、これに伴い置換基がイオン乖離、形成する炭素陽イオンはパイ共役系やヘテロ元素により安定化、かさ高い  $R_1$ 、 $R_2$  を利用すると閉環体は立体障害のため不安定化し、自発的に置換基 R がイオン脱離する、かさ高い脱離ユニットの利用により再結合反応を抑制できればイオン

対型のルイスペアの形成が可能となる。またその反応性においては、環状エステルをモノマーとするイオンペア重合を検討した。環状エステルモノマーは単純なブレンステッド酸やルイス酸によるカチオン重合は不適合で、しかも低活性のアミン型塩基では十分な反応性を実現することはできない。すなわち高反応活性のイオン型ルイス塩基の形成が必須で、これによりイオン対型のルイスペアの形成を証明することを目指した。さらに上述の低環境負荷型フォトポリマーの実現可能性についても検証した。

ヘキサトリエン型光閉環反応では逆反応に対応する熱開環反応が対称禁制となることから光閉環反応後に自発的な開環反応が進行することなく、立体障害の緩和のために異音脱離を誘導することが可能となる。

#### 4. 研究成果

光閉環反応に伴ってアルコキシ基が脱離することを想定し、化合物 A、B、C を合成した。化合物 A はアリーレン間の連結部位の近傍にメチル基を有する。化合物 B は比較的剛直な構造と言われるベンゾチオフェンユニットを有する。化合物 C はこれらに対して立体障害を緩和した構造を有する。

一例として化合物 Co の合成手順を以下に示す。20 mL の二口フラスコに中間体 C-01 (1.0 eq.) と中間体 C-02 (1.3 eq.) を加えた。続けて、 $K_3PO_4$  (2.1 eq.) を加えた。さらに、アルゴンバブリングで脱気した 1,4-ジオキサンと水をそれぞれ 5.0 mL ずつ加えた。最後に、 $Pd(PPh_3)_4$  (0.06 eq.) を加え、100 °C で 26 時間攪拌した。水を加え、酢酸エチルで抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : クロロホルム = 2 : 1) で精製した。さらに、以下のような手順で環状エステルモノマーの重合を検討した。ドライアップしてアルゴン雰囲気下にした 2 mL のスクリーユ瓶に化合物 Co (0.7% eq.) を加えた。続けて、ジクロロメタンを 0.6 mL 加え、さらに環状モノマー 1.0 eq を加えた。紫外光 (365 nm) を 5 分間照射し、室温もしくは加熱し 2 時間攪拌した。攪拌後は溶媒を除き、生成物を MALDI-TOF-MS で観察した。

化合物 A, B, C の光反応性は紫外線照射後の吸収スペクトル変化から推定した。すなわち、閉環体 c 型の場合は 650nm 付近の可視域に吸収バンドが 1 本形成するのに対して、イオン対型 c+型では可視域に 3 本の吸収バンドが形成する。さらにイオン対が共有結合した副生成物 c\* では可視域に吸収バンドが現れない。化合物 Bo に対して紫外線照射を行うと低極性溶媒のトルエン中ではほとんど吸収スペクトル変化が観測されず、Bc\* の形成が示唆された。高極性溶媒のアセトニトリル中では閉環体構造 Bc が観測された。しかし安定なイオン対状態 Bc+ の光形成は見られなかった。化合物 A においても Ac+ 型の光形成は見られず、またいずれの場合も環状エステルの光重合は観測されなかった。一方、化合物 c では安定な Cc+ 状態の観測に成功した。興味深いことに Cc+ は低極のヘキサン系溶媒中でも観測可能であった。一方、トルエン中では Cc\* の形成が NMR などから示唆された。最後に高極性媒質中で形成する Cc+ による環状エステルの光重合を検討したところ 10 量体以上ポリマー形成が質量分析などの結果から見いだされ、光によるルイスペアの実証にとともに、その化学反応活性を利用した生分解性フォトポリマーの可能性を示す結果を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Martin Colin J., Goto Yora, Asato Ryosuke, Rapenne Gwenael, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 47
2. 論文標題 Investigations into oxidation induced ring opening of terarylenes containing -extended thieno[b]thiophene units	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 2832 ~ 2839
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2NJ05726C	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 該当する

1. 著者名 Yamada Mihoko, Sawazaki Tomoya, Fujita Mae, Asanoma Fumio, Nishikawa Yoshiko, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 28
2. 論文標題 Tetrathienyl Corannulene Compounds with Highly Sensitive Photochromism	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202201286	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 Louis Marine, Tan Yan Bing, Reine Pablo, Katao Shohei, Nishikawa Yoshiko, Asanoma Fumio, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Conglomerate, Racemate, and Achiral Crystals of Polymetallic Europium(III) Compounds of Bis- or Tris- -diketonate Ligands and Circularly Polarized Luminescence Study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5722 ~ 5730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.2c07310	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0件

〔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
---------	---------