

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06862

研究課題名(和文)ホウ素の配位数変化を鍵とする反応活性種制御法の開発と新規反応開発への展開

研究課題名(英文)Control of the reactive intermediates depending on the coordination number of a boron substituent and its application to the novel reaction

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) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：配位数変化に伴うホウ素の置換基効果の転換を実証するため、ホウ素置換基を有するラジカルおよびその前駆体を合成し、その検証を行った。その結果、ルイス酸とルイス塩基間で一電子移動反応が進行し、ラジカルイオン対を形成することを発見した。当初の計画に光照射という条件が加わったものの、この成果はルイス塩基の添加によりホウ素ラジカルの発生を制御することができたと言える。この成果により、限定的な例しかなかったルイス酸・塩基間の一電子移動反応に対しての構造的制約が一気に取り払われ、この分野の研究が一気に加速する可能性を開くことが出来た。実際に我々はその一例として、ボランの光触媒としての新たな機能を見出した。

研究成果の概要(英文)：In order to verify the transformation of radical reactivity depending on the coordination number of a boron center, some radical compounds with a boryl group were synthesized. In this process, we found the generation of Lewis radical-ion pairs via the single electron transfer between a Lewis acid and a base under photoirradiation. Although an additional condition, photoirradiation, is essential, the result indicates that the generation of boron-centered radical can be controlled by the presence and absence of a Lewis base. The finding will remove the barrier of structural limitation of Lewis pairs inducing single electron transfer and have a potential to accelerate the application to organic transformation and catalysis. In fact, we revealed the photocatalytic ability of electron-deficient borane, which could be a mile stone for catalysis of Lewis radical-ion pairs.

研究分野：有機化学

キーワード：ラジカル ホウ素 一電子移動 ルイス酸 ルイス塩基 光触媒

1. 研究開始当初の背景

中性の三配位ホウ素置換基は空の p 軌道をもつため、一般的に 共役系分子の置換基として導入すると p- 相互作用により π 電子受容性の置換基として働く。一方で、ホウ素の空の p 軌道にルイス塩基が配位し四配位のボレート型となると、このような p- 相互作用が失われる。例えばホウ素上へフッ化物イオンやシアン化物イオンが配位すると化合物の π 共役長が短くなり吸収波長の変化として観測されることから、フッ化物イオンやシアン化物イオンのセンサーとして働く含ホウ素化合物が数多く報告されている^{1,2}。また申請者は、ホウ素のこのような性質に着目して、可逆的なホウ素-窒素間の配位結合の形成・開裂に基づくクロミック分子の開発を行った³。この研究過程において、ホウ素の配位状態の変化に基づく光物性制御に関する研究例は数多く存在する一方、有機反応化学的な観点からホウ素の配位数変化を化合物の反応性の変化へと結び付けた例は存在しないということに気付いた。さらに申請者はホウ素の配位数変化は単純な 共役系への影響に加えて、 σ ドナー性の変化という観点でも影響が大きいと想定した。ホウ素置換基は三配位状態では π アクセプターとしての性質とホウ素の低い電気陰性度に基づく σ ドナーとしての 2 つの性質をもつが、ルイス塩基の配位により四配位状態へと変化することで空の p 軌道が利用できなくなり、 σ ドナーとしての性質が顕著化する。加えて、三配位状態と比較して四配位状態ではホウ素中心がより電子豊富になっているため σ ドナー性が強くなると考えられる。つまり、化合物の反応性の変化に着目することでホウ素の置換基効果の本質解明にも繋がる基礎化学的にも重要な研究となる。

2. 研究の目的

本研究では、ホウ素の配位状態の変化に伴う置換基効果の転換を利用した反応活性種の精密制御を目指した。ホウ素置換基は三配位状態では空の p 軌道をもち、共鳴効果により π 電子受容性置換基として働く。一方で、空の p 軌道にルイス塩基が配位し四配位状態になると、共鳴効果がなくなり誘起効果のみに基づく 電子供与性置換基として働く。この基本的な性質を踏まえて申請者は、ホウ素置換基へのルイス塩基の配位・解離によりホウ素の置換基効果を転換し、反応活性種の反応性を素反応段階で意のままに制御するという着想に至った。この「ホウ素の配位数の変化」を「活性種の反応性の変化」に結びつけるというこれまでになかった概念を実証し、これを活用した新規反応系を構築することが本研究の目的である。この概念は一般性が高く様々な反応系に適用可能だが、本研究では反

応活性種の中でも制御が難しいとされるラジカル種の反応性の精密制御に取り組み、新規反応の開拓に挑戦した。

3. 研究の方法

ホウ素置換基の配位数に応じた置換基効果転換を実証するため、申請者はラジカル種に着目し、パラ位にホウ素置換基をもつフェノキシラジカル、チオフェノキシラジカルの合成に取り組み、ルイス塩基の有無によるラジカル触媒としての反応活性の変化をモデル反応の収率の変化という観点から評価を行った。具体的には ホウ素上の置換基、ルイス塩基、基質、の 3 要素について検証を行った。のホウ素上の置換基はルイス酸強度を決定し、ルイス塩基の配位・解離に大きく影響を与える最も重要な要素であるため、種々のホウ素置換基をもつラジカルを合成し、ルイス塩基との複合体形成前後でのホウ素の置換基効果転換の大きさに大きく影響する。分光学的には ESR 測定による超微細結合定数の変化、反応化学的には基質との反応性の変化によりその効果を評価する。特に、ルイス塩基の配位前では安定ラジカルとして存在するがルイス塩基の配位後に活性ラジカルへと変化し反応が進行する系の構築に必須となる、の組み合わせを重点的に探索する。この条件を満足する量論反応により生成したラジカルからの結合形成反応を、安定ラジカルが再生させるための素反応と組み合わせるというアプローチで、これまでになかったラジカル触媒の精密制御に基づく新規反応の案出に挑む。

4. 研究成果

(1) ホウ素によるチルラジカルの反応制御と触媒反応への展開

当初の計画に則り、パラ位にホウ素置換基を有するチオフェノキシラジカルおよびフェノキシラジカルがルイス塩基の有無によりラジカル触媒としての活性が変化することを実証すべく、その前駆体として p-ポリルジスルフィドおよび p-ポリルフェノールを合成した。ジスルフィドからは紫外光照射による硫黄-硫黄結合の均等開裂により、フェノールからは一電子酸化剤を作用させることで反応系中で触媒量のラジカル種を発生させ、種々の反応への応用を試みた。ホウ素上の置換基としてはメシチル基やペンタフルオロフェニル基、2,4,6-トリストリフルオロメチルフェニル基など種々の置換基検討を行ったが、合成途中の中間体の不安定性や合成できたとしても触媒活性を示さないなど当初の計画通りには触媒の多様性を確保するには至らなかった。その中で唯一触媒としての機能があ

た分子である、パラメチルチイルラジカルであった。この触媒はビニルシクロプロパンと電子不足オレフィンとの[3+2]環化反応やアリルエポキシドの開環と引き続いて起こる1,5-水素を経由する分子内縮環反応の触媒として機能することを明らかにした(図1)。この反応系に対してフッ化カリウムを加えていくと反応活性が変化し、触媒に対して3当量加えた際に最も活性が高くなり、逆にこれ以上フッ化カリウムの当量を増やすと活性が低下するというところを見出した。この結果が確かにフッ化カリウムの添加によるホウ素の配位数変化と相関があることを実証すべく、フッ化カリウムの触媒に対する当量を変化させながら触媒の¹H, ¹¹B, ¹⁹F NMR 測定を行った。その結果、最も触媒活性が高かった三当量加えた条件では、三配位のホウ素と四配位のホウ素がほぼ等量で存在していることが分かった。この結果は確かにラジカル触媒がオレフィンに付加する段階では四配位状態が安定ではあるが、一方で触媒が基質から解離してラジカル触媒が再生する段階では三配位状態が安定であるため、三配位と四配位のホウ素が平衡反応により共存できる状態が触媒サイクル全体を見た時に最も効率よく回転できるためであろうと解釈できる。

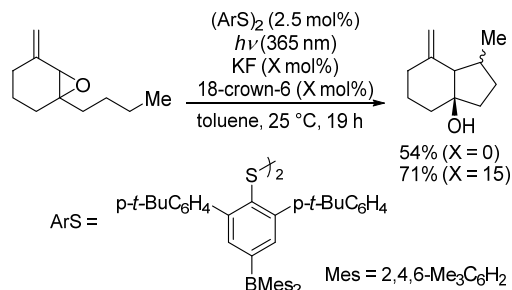


図1. ホウ素置換基をもつチイルラジカルを用いた触媒の分子内環化反応とルイス塩基としてのフッ化カリウムの有無に依る触媒活性の変化

(2) 光照射下でのルイス塩基からホウ素への一電子移動の発見とその触媒としての応用

研究(1)触媒反応条件検討の際に、光照射下において活性ラジカルを発生させる手法を検討していたところ、ルイス塩基として加えたアニリン誘導体の位に電子不足オレフィンが付加したような生成物が得られた。この反応の詳細を明らかにするために種々の対照実験を行ったところ、反応を進行させるためには、触媒量の電子不足なトリアリールボランと光照射が必須であることが明らかとなり、これまでルイス酸触媒として考えられてこなかったホウ素化合物の、光触媒としての機能を新たに見出した。

反応の機構を明らかにするためにまず、ボ

ランとアニリン誘導体の混合溶液に405nmの波長のLED照射を行った。その結果、溶液が無色から青緑色に変化し、何らかの反応が進行していることが示唆された。この溶液のESR測定をLED照射下で行ったところ、アニリンのカチオンラジカルに対応するシグナルを観測し、ボランとアニリン間で一電子移動が起こっていることを明らかにした。すなわち、光照射により一般的なLewis酸・塩基間で一電子移動反応が起こり、ラジカルイオンペアを発生させることができることを発見したと言える。これまでにこのようなLewis酸・塩基間での一電子移動反応は古くから知られていたものの、分子の構造的制約が大きく、その有機合成化学的応用も酸化剤としてのMagic blueのような非常に限られた例しか知られていなかった。今回の発見によりこのような構造上の制約を一気に取り払うことができるようになり、今後のラジカルイオンペアの化学の発展の嚆矢となる成果である。

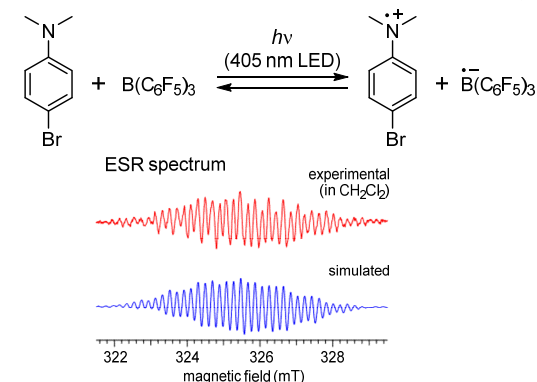


図2. 光照射下におけるLewisラジカルイオンペアの形成とそのESRスペクトル

続いて、この電子不足なトリアリールボランとアニリン誘導体間での一電子移動反応の機構解析に取り組み、電荷移動錯体(CT錯体)形成が鍵であることを明らかにした。まず、ボランとアニリン誘導体の混合溶液の¹H及び¹¹B NMR測定を行ったところ、それぞれフリーのボランとアニリン誘導体に対応するシグナルしか観測されず、溶液中でこれら2つは一般的なルイス酸・塩基付加体の錯形成をしていないことが分かった。次にこの溶液を酸素と水を排除したグローブボックス内で冷却していくとオレンジ色の単結晶が得られ、X線構造解析の結果ボランとアニリンがそれぞれのベンゼン環を向き合わせた形で共結晶を形成していることが明らかとなった(図3上)。得られた結晶構造について時間依存密度汎関数法(TD-DFT法)により励起状態の計算を行ったところ、455 nmの波長の光を吸収して、アニリンの最高占有軌道(HOMO)からボランの最低非占有軌道(LUMO)への電荷移動(CT)型の遷移であることが示唆された。溶液中の吸収スペクトルを測定するとそれぞれ

単独では可視光領域の吸収はないものの、混合溶液では可視光領域 400 nm 付近に吸収があり溶液状態においても電荷移動(CT)錯体を形成していることを明らかにした。

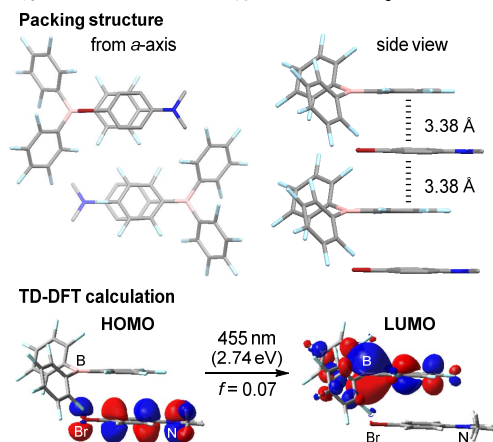


図3. ボランとアニリンの共結晶構造とその構造に対する TD-DFT 計算の結果

本研究ではこの照射下での Lewis 酸・塩基間での一電子移動という基礎的な発見をさらに合成化学的に価値のある系へと発展させるべく触媒反応へと展開した。一電子移動反応後に生じるアミンのラジカルカチオンは求核的な α -アミノアルキルラジカルの前駆体として知られており、ホウ素を一電子酸化触媒とする結合形成反応が期待できる。実際に触媒量のボラン存在下、アニリン誘導体とメチルビニルケトンの混合物に照射を行うと、 α -アミノアルキルラジカルが付加した生成物が得られた。この反応の基質適用範囲は先の電荷移動錯体を中間体として進行した機構を指示しており、電子供与性置換基である p -メトキシ基が置換した基質で最も収率が高く、電子求引基である p -プロモ基が置換すると収率が若干低下する。また電荷移動錯体の形成を阻害するような o -メチル基を導入すると全く反応が進行しなかった。これら電荷移動錯体形成の有無は溶液中の吸収スペクトルからも裏付けられている。

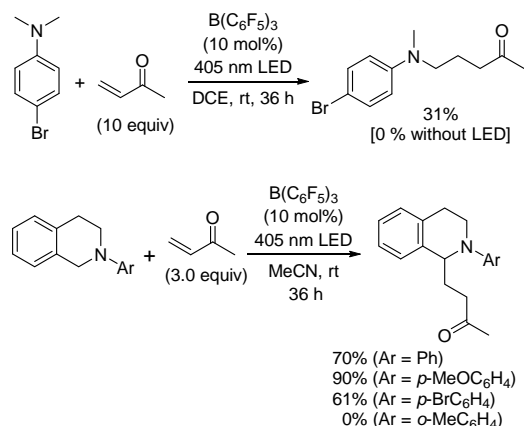


図4. ホウ素を光触媒とする炭素 - 炭素結合形成反応

以上の成果は、日本化学会第 98 春季年会にて口頭発表を行い、現在専門誌への投稿準備中である。

< 引用文献 >

- Shigehiro Yamaguchi, Seiji Akiyama Kohei Tamao J. Am. Chem. Soc. 123 巻、2010、11372 - 11375
Casey R. Wade, Alexander E. J. Broomsgrove, Simon Aldridge, François P. Gabbaï Chem. Rev. 110 巻、2010、3958-3984
Hiroyuki Shimogawa, Osamu Yoshikawa, Yoshitakta Aramaki, Michihisa Murata, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata Chem. Eur. J. 23 巻、2017、3784-3791

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計1件)

今泉 直樹、荒巻 吉孝、大井 貴史、光照射下でのラジカルイオンペア形成と触媒的結合形成反応への展開、日本化学会第 98 春季年会、2018

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒巻 吉孝 (ARAMAKI, Yoshitaka)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70779678

(2)研究分担者
なし()

研究者番号：

(3)連携研究者
なし()

研究者番号：

(4)研究協力者
なし()