

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K13950

研究課題名(和文)光励起ケトンの第三の触媒機能創出

研究課題名(英文)A Novel Catalysis of Photoexcited Ketones

研究代表者

浦口 大輔 (Uraguchi, Daisuke)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70426328

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：光励起ケトンの新たな触媒機能の開拓を目指した検討を行い、モデル反応において想定した機構に基づくと考えられる高い触媒活性を示すことを明らかにした。しかし、物理化学的アプローチによる機構解析は途上であり、研究期間内に触媒作用の詳細を明らかにするには至らなかった。一方、合成化学的にはケトンと類似の化合物とされるイミンの、励起状態での振る舞いについて初期的な検討を行い、従来まで無視されてきた光物性の発見につながった。この知見は、光化学に新たな領域を拓き得ると期待される。

研究成果の概要(英文)：Study on the development of a new catalytic function of photoexcited ketones was pursued. The high catalytic activity of the ketones was confirmed in a model reaction which was designed for evaluating the expected new catalytic function. However, the mechanistic analysis by the physicochemical approach is not completed yet and I could not come to clarify the details the catalysis within a study period. On the other hand, I conducted some experimental analyses on photoexcited imines which have been regarded as a ketone analog in synthetic chemistry. Markedly, new photophysical properties were found in this study and these finding will open the door to a new field of the photochemistry.

研究分野：有機化学

キーワード：光有機分子触媒

## 1. 研究開始当初の背景

有機合成化学においてラジカル種が関与する反応は、最も基本的な反応のひとつである。実際、学部レベルの有機化学の教科書においてもしばしば、光による結合のホモリシスを伴った炭化水素のラジカルハロゲン化が最初の反応例として取り扱われる。ラジカルの化学は長い歴史を持ち多くの研究例があるが、「radical: 過激な」と訳されるように、中間体ラジカルは反応性が高く取扱いが難しいと認識されてきた。しかし近年、このラジカルの化学に改めて光が当てられ、ルネッサンスともいふべき時代が訪れている。これは、可視光増感剤を触媒とするレドックス型のラジカル反応が合成化学の多様性を飛躍的に拡大する可能性を持つと同時に、容易な操作性と独特な官能基許容性や位置選択性を備えていることが MacMillan, Yoon らによって相次いで明らかにされたことを契機にしている (D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, 322, 77; T. P. Yoon, *JACS* **2008**, 130, 12886)。多くの合成化学者の参入は、ラジカル中間体が従来の認識よりも取扱い易い化学種であることの実証につながり、ラジカルの化学に急速な進展をもたらしつつある。イオン反応や遷移金属触媒反応のような高い効率と選択性への要求も高まってきており、近い将来に複雑分子を合成するためのツールとして汎用されるようになっていくであろうことは想像に難くない。ラジカル化学の成熟には、(1) ラジカル発生段階 (2) ラジカル結合形成段階の二つの素過程の理解を深める必要があるが、現在主流の研究は (2) の結合形成段階に着目したものであり、(1) の発生段階は既存法の流用に止まっている。従って、新たな原理に基づくラジカル種の発生法を探索し、実際に合成化学的に利用可能なレベルへと磨き上げるための研究が必要である。

光励起ケトンには、ジラジカル的な挙動からの水素引き抜き触媒あるいは単純なエネルギー移動触媒としての力があることが古くから知られている。これに対し本研究では、光励起ケトンの[2+2]環化付加反応が段階的に進行するという知見に着想を得て、ジラジカル性を持つ光励起ケトンをラジカル触媒として利用できると考えた。

## 2. 研究の目的

新たなラジカル生成法の創出への挑戦と

して、「光励起ケトンをラジカル触媒とする分子変換」を案出し、合成化学的に利用可能なレベルまで磨き上げる。隣接基を利用した鍵ラジカル中間体の寿命伸長を機軸とした戦略に基づき、最終的には光励起ケトン触媒の構造修飾による立体選択性の獲得も視野に入れ、ユニークな環化付加型反応の開発に取り組む。また、実験化学的アプローチに分光分析および計算科学を組み合わせた反応機構解析を通して、本触媒システムへの理解を進めると共にその特性を明らかにする。本研究により光励起ケトンの第三の触媒機能を確かなものとすることで、古典的な触媒系に新たな息吹を吹き込み、ルネッサンス期を迎えつつあるラジカルの化学の隆盛に大きく寄与できる。

## 3. 研究の方法

全く新しい触媒作用である、光励起ケトンをラジカル触媒とする反応開発と機構解析に基づく触媒機能の理解を並行して行う。モデル反応を用いて、近紫外光により励起されたケトンが想定通りの触媒として働くかを調べるところから着手し、触媒あるいは基質の構造修飾を通して反応の効率化を行う。さらに、ラジカル中間体の寿命伸長という戦略の拡張を図り新反応の開発へとつなげるとともに、光学活性ケトンを用いる立体選択的変換反応への展開を試みる。一方、機構解析を目的として分光学的手法を使ったラジカル性中間体の捕捉に挑み、本触媒システムの理解を進める過程で触媒作用を特徴づける振る舞いを明らかにする。

## 4. 研究成果

光励起ケトンをラジカル触媒とする反応開発と機構解析に基づく触媒機能の理解を並行して行った。まず、ラジカル触媒により効率よく進行することが既に知られている反応をモデルとし、近紫外光により励起されたケトンが触媒として働くかを調べた。光触媒として最も汎用されているベンゾフェノン触媒とした場合、ほとんど反応の進行は見られなかったが、<sup>1</sup>H NMR (600 MHz) で観測できる量の目的物の生成が確認された。そこで、種々の芳香族ケトンの触媒活性について系統的に精査したところ、チオキサントンが良好な触媒活性を示すことを見出すことができた。基質一般性については、既存のラジカル触媒にはやや劣るものの比較的良好

であり、本触媒系に特徴的な立体選択性の発現も見られた。しかし、現時点では本反応でエナンチオ選択性の発現は見られていない。一方、反応機構の理解を目指した検討として、密度汎関数法による計算的な方法を用いてケトンの励起状態のエネルギーを求めるとともに、電気化学測定および蛍光・りん光測定結果に基づき、光励起ケトンの酸化/還元電位を決定した。これらの物理データを反応基質の三重項エネルギーおよび酸化/還元電位と比較し、ケトンがラジカル触媒として働いているかについて考察した。しかし、これまでに得られた情報からは、反応経路を断定的に議論するには至らず、現在もお継続して機構解析を進めている。

光励起ケトンの理解を目指す研究と同時に、合成化学的な展開を指向した試みにも取り組んだ。すなわち、上記のモデル反応で得られた知見に基づき、反応中間体の構造修飾による新反応の開発を目指したが、設計した分子の合成が難しいことが多く、研究期間内に明確な成果につなげることはできなかった。しかし、既存の報告ではあいまいな扱いを受けがちなラジカル中間体の反応性について多くの知見が得られ、例えば、一電子酸化/還元により生じるラジカルイオン種の反応性には、隣接する置換基の電子状態のみならず分子全体の軌道および中間体の安定性を考慮する必要があることが分かった。ここで得た経験は、今後研究代表者が、ラジカル中間体を経る分子変換を設計するための確かな基盤となると考えている。

モデル反応として適切な反応系の探索過程で、光励起ケトンの水素原子引き抜き能を利用した新規反応を発見した。また、この反応をキラルな添加剤存在下で行うと高エナンチオ選択的に生成物が得られることを見出した。光反応においてエナンチオ選択性の制御は、未だ極めて難しい課題とされており、今回の発見を基盤として新たな研究の方向性が示されたことは重要である。本研究課題の研究期間は終了したが、今後、ここで得た知見を基に新たな触媒システムと反応系の構築に取り組んでいく予定である。

光励起カルボニルの触媒機能への理解が進むにつれ、有機合成化学的には類縁体とされるイミンの光励起状態での振る舞いに興味を持ち、副次的課題として検討した。まず、文献調査の結果、光化学領域においてイミンは目立った反応性を示さないとされ、ほぼ無視されてきていることが明らかとなった。そこで、ケトンとイミンの違いについて、物理

化学的なアプローチから考察を行ったところ、そもそも電子状態をはじめとした軌道準位等が異なり、これらの化合物は光化学的には全く異なる化合物であることが理解された。そこで、窒素上に置換基をもつためにケトンよりも構造多様性をもつイミンから、これまで知られていなかった光反応性を引き出すことができれば光化学に新たな領域を拓き得ると考え、実験化学的検討にも着手した。種々の検討の結果、イミンは容易に光励起されるものの、励起種がその後の反応に耐える寿命を持たないという構造に由来する本質的な問題点をもち、これが分子構造の修飾により克服できることを見出した。特に、本研究課題で取り上げている光励起ケトンと同様に光触媒としての力を持つことを見出し、実際にモデル反応において良好な収率の獲得につなげた点は、研究計画を大きく超える成果として特筆できる。また、ケトンと同様に光物性および電気化学特性についての情報を集積するとともに、計算化学的に基底状態および励起状態の化学種の性質を調べたことで、今後の新たな研究提案の基盤となる知見を得た。

#### 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)

〔雑誌論文〕(計 1件)

(1) Daisuke Uraguchi, Yuto Tsuchiya, Tsuyoshi Ohtani, Makoto Sato, Yusuke Ueki, Takashi Ooi, Catalysis of Photoexcited Imine (仮題), 投稿準備中

〔学会発表〕(計 1件)

(1) 土屋 祐人, 大谷 毅, 浦口 大輔, 大井 貴史, 「光励起イミンの触媒機能創出」, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 03 月 16-19 日, 慶應義塾大学(神奈川・横浜)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

6 . 研究組織

(1)研究代表者

浦口 大輔 ( URAGUCHI DAISUKE )

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70426328

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし