

令和 2 年 4 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14863

研究課題名（和文）可視光活性型超原子価ヨウ素の創成

研究課題名（英文）Synthesis of visible-light-active hypervalent iodines

研究代表者

中島 誠也（Nakajima, Masaya）

千葉大学・大学院薬学研究院・助教

研究者番号：70802677

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）：可視光活性型超原子価ヨウ素の、計算によるデザイン、実際の合成を行った。合成したPADIは狙い通り、可視光照射により酸化反応が進行した。PADIの光励起機構が、進行しないと考えられていた「直接S0-Tn遷移」であることを実験、分光測定、量子計算によって立証した。また、この機構が超原子価ヨウ素化合物全般に拡大できることを実証し、さらに1価のヨウ素や臭素含有分子まで拡大できることを示唆した。この発見により、重原子を含む分子の光反応の研究に新しい可能性を提示することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に光反応は「S0-Sn遷移」という機構のみが考慮されてきており、多くの光反応の教科書には「S0-Tn遷移は進行しない」と明記されている。私は、本研究課題において合成した超原子価ヨウ素化合物が、その「S0-Tn遷移」によって光反応を起こしていることに気づいた。そしてこの偶然の発見は、その分子のみに起こるものではなく、ヨウ素以外にも重い原子を有している分子においても共通に現れる現象であり、これまで「S0-Tn遷移は進行しない」とされてきた光反応の常識を覆すことに成功した。これにより、これまで紫外線が必須であると考えられていた反応も、より低エネルギーで安全な可視光を用いることができるようになる。

研究成果の概要（英文）：We performed a computational design and actual synthesis of visible-light-active hypervalent iodine. The synthesized PADI proceeded with the oxidation reaction under visible light irradiation. Moreover, it was proved by experiments, spectroscopic measurements, and quantum calculations that the photoexcitation mechanism of PADI was a “direct S0-Tn transition” that was thought not to proceed. We also demonstrated that this mechanism can be extended to hypervalent iodine compounds in general and suggested that it can be extended to monovalent iodine and bromine-containing molecules. This finding has opened up new possibilities for studying photoreactions of molecules containing heavy atoms.

研究分野：光化学

キーワード：光化学 超原子価ヨウ素 重原子 可視光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超原子価化合物とは原子価殻にオクテット則を超え 8 つより多い電子を有する化合物の総称であり、ハロゲン元素、特にヨウ素は容易に超原子価状態を取ることが知られている。超原子価ヨウ素化合物は、三、五、七価をとり、不安定な高酸化状態から還元されることを駆動力に、酸化剤や求電子的アルキル化剤として幅広く使用されている。しかしながらこれまで超原子価ヨウ素に光、特に可視光を照射し、励起させる研究はほとんど展開されてこなかった。そこで私は「超原子価ヨウ素および光」に着目し、超原子価ヨウ素ケミストリー及び光化学を次のステージに移行させ得る新しい研究分野の開拓を計画した。

2. 研究の目的

本研究の目的は「可視光活性型超原子価ヨウ素の創成及び特性を利用した新規反応開発」である。

3. 研究の方法

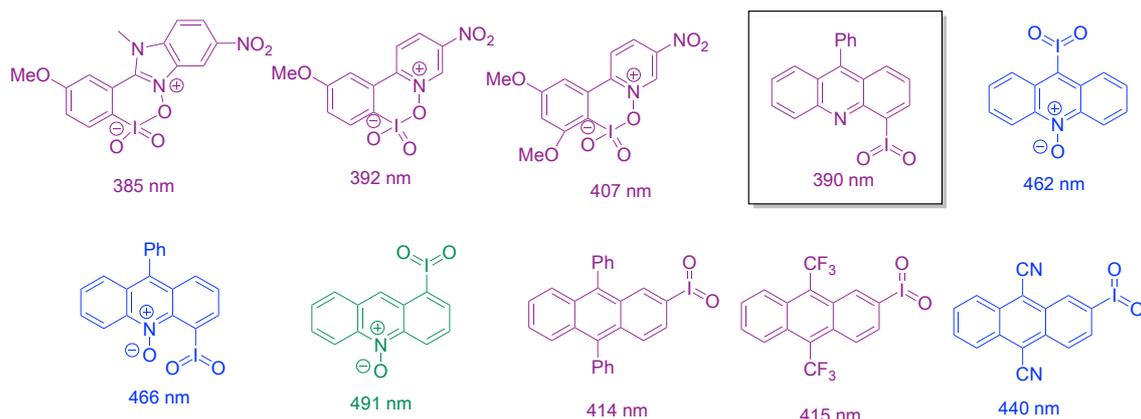
本研究では以下の研究項目を実施した。

- ①計算化学による可視光活性型超原子価ヨウ素のデザイン及び合成
- ②可視光活性型超原子価ヨウ素を用いる光反応の開発
- ③可視光活性型超原子価ヨウ素を用いる光反応の反応機構の解明
- ④超原子価ヨウ素化合物の直接 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移の証明
- ⑤重原子含有化合物の直接 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移の証明

4. 研究成果

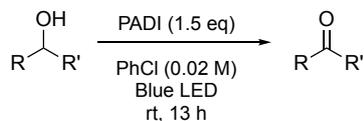
①計算化学による可視光活性型超原子価ヨウ素のデザイン及び合成

本研究では「吸収波長が可視光領域に存在する超原子価ヨウ素」を「量子化学計算を用いてデザイン」し、「デザインした超原子価ヨウ素を実際に化学合成し可視光が吸収可能なこと」を明らかにした。

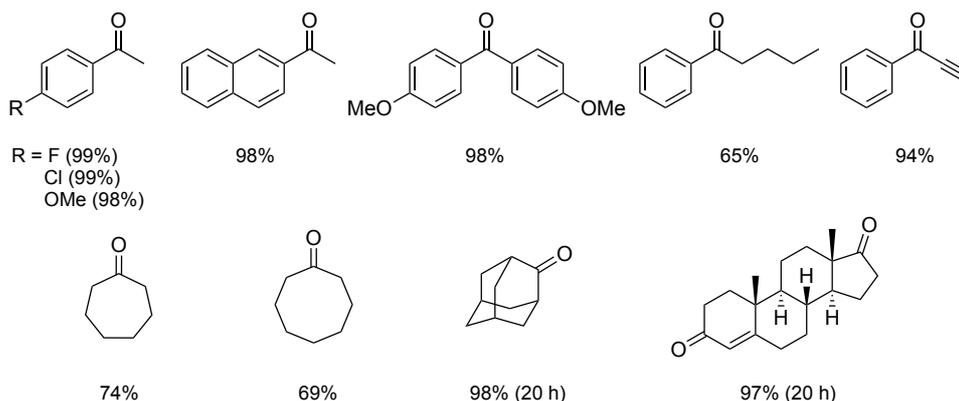


②可視光活性型超原子価ヨウ素を用いる光反応の開発

本研究では①でデザイン、合成した可視光活性型超原子価ヨウ素を用い、遮光条件下では進行しない様々な光酸化反応の開発を行った。



Products



* No reaction proceeded in the dark.

③可視光活性型超原子価ヨウ素を用いる光反応の反応機構の解明

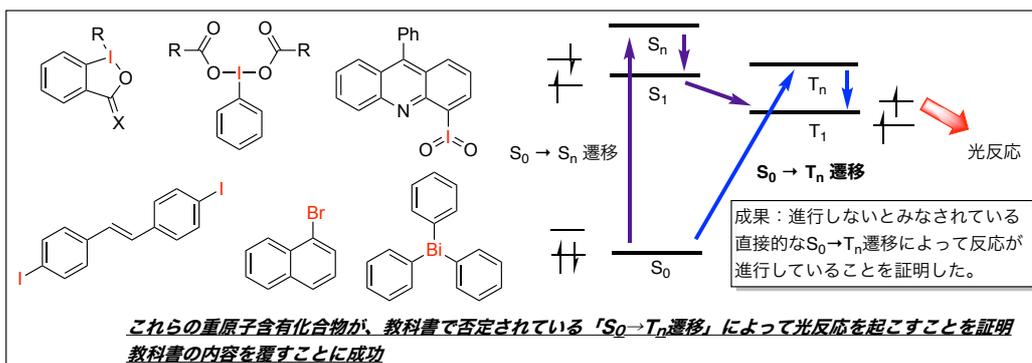
本研究では、②の反応機構解明を行い、光反応の教科書において「進行しない」と明記されている「直接 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移」という機構で本光反応が進行していることを発見・証明した。

④超原子価ヨウ素化合物の直接 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移の証明

③で証明した「直接 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移」が一般的な超原子価ヨウ素化合物でも進行することを観測・証明した。

⑤重原子含有化合物の直接 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移の証明

さらに、③④で証明された「直接 $S_0 \rightarrow T_n$ 遷移」は超原子価ヨウ素のみならず、1 価のヨウ素化合物や臭素化合物、有機ビスマス化合物など、重原子を含有する化合物に一般的に起こる現象であることを証明した。



これらの研究成果は光反応の常識を覆し、これまで考慮されてこなかった新たな概念を打ち出すインパクトの大きい研究成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3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 0件）

1. 著者名 Matsumoto Koki, Nakajima Masaya, Nemoto Tetsuhiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Determination of the best functional and basis sets for optimization of the structure of hypervalent iodines and calculation of their first and second bond dissociation enthalpies	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e3961 ~ e3961
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/poc.3961	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 Nakajima Masaya, Nagasawa Sho, Matsumoto Koki, Kuribara Takahito, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Nemoto Tetsuhiro	4. 巻 59
2. 論文標題 A Direct S ₀ T _n Transition in the Photoreaction of Heavy Atom Containing Molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6847-6852
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201915181	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 -

1. 著者名 Kuribara Takahito, Nakajima Masaya, Nemoto Tetsuhiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Visible-Light-Induced Metal-/Photocatalyst-Free C-H Bond Imitation of Arenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Letters	6. 最初と最後の頁 2235 ~ 2239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.0c00433	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
---------------------------	-----------------------	----