

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15287

研究課題名(和文)可視光照射により一電子移動と水素移動を同時に行う触媒および反応システムの開発

研究課題名(英文)Development of Visible-Light Driven SET and HAT Dual Role Catalyst and Reaction System

研究代表者

内倉 達裕(Uchikura, Tatsuhiro)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：50867869

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):本研究では、フェノールを触媒として用い、Electron Donor-Acceptor (EDA)錯体を経由した、可視光駆動型一電子移動(SET)および水素原子移動(HAT)を組み合わせた反応系の開発を目的とし、フェノールとアリールハライドのEDA錯体からアリールラジカルを利用することによって、EDA錯体を經由する一電子移動(EDA-SET)とHATを組み合わせた光反応系を見出すことに成功した。すなわち、各種アルカンおよび電子不足芳香環に対し、フェノール-アリールハライド錯体の存在下可視光を照射することで、炭素-炭素結合形成が進行した生成物が得られることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果のようなEDA-SETとHATを組み合わせた光反応系はこれまでに報告がなく、本反応が初めての例となる。また、本研究の中で、EDA-SET/HATを利用した炭素-硫黄結合形成反応を報告しており、EDA錯体の構成要素を調節することによって様々な反応系への応用が期待できる。また本反応は、高価な金属錯体や、高反応性の試剤を用いることなく、フェノールとアリールハライドという安価で温和な試薬のみを用いて進行する炭素-炭素結合形成反応として、有機合成化学において重要な位置付けとなると考えられる。

研究成果の概要(英文):Visible-light driven carbon-carbon bond formation utilizing electron-donor-acceptor complex mediated single electron transfer (EDA-SET) and hydrogen atom transfer (HAT) combined photoreaction system was developed. By irradiating visible-light to the mixture of alkanes and electron deficient arenes in the presence of phenol and aryl iodides, carbon-carbon bond formed products were obtained. Aryl radicals generated by excitation of EDA complex between phenoxide and aryl halide caused HAT from alkanes.

研究分野：有機合成化学

キーワード：EDA錯体 水素原子移動 光電子移動 ラジカルクロスカップリング

1. 研究開始当初の背景

光増感剤を利用した反応は、通常加熱や高エネルギーの紫外光を用いる必要がある反応を、比較的低エネルギーの可視光を用いることによって行うことができることから、非常に多くの注目を集めている。しかし光増感剤として働く分子は、イリジウムやルテニウムなどの高価な遷移金属を含むことが多い一方で、近年基質間に働く相互作用に基づく可視光吸収を利用した反応が注目されてきている。 π - π 相互作用によりスタッキングした、電子豊富-電子不足な2種の芳香族分子間には、電荷移動相互作用が見られ、Electron-donor-acceptor (EDA)錯体と呼ばれている。これらはしばしば、可視光領域にその吸収帯を有しており、対応する可視光を照射することによって一電子移動が起こり、ラジカルイオン対が生成する (Figure 1)。近年この現象を利用した炭素-炭素結合形成反応が、Melchiorre [*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1485-1489.]や König [*Org. Lett.* **2017**, *19*, 5976-5979.]らによって報告されている。このように、光増感剤を用いずに、より単純な分子による光増感作用が可能となる。

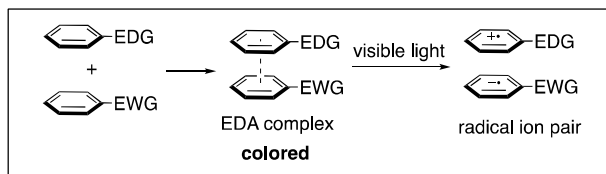


Figure 1. 電荷移動相互作用 (Charge-Transfer Interaction)

一方で近年では、Photoredox 触媒によるチオラートなどのアニオン種の一電子移動 (SET) により生成したラジカル種が、アルカンの C-H 結合の水素ラジカルを引き抜くような、水素原子移動 (HAT) 触媒を組み合わせた光反応が報告されている (Figure 2)。これと同様に、EDA 錯体の電子豊富なユニットとしてアニオン種を用いると、一電子移動した際にラジカル種が生じ、これを用いたさらなる反応への展開が期待される。

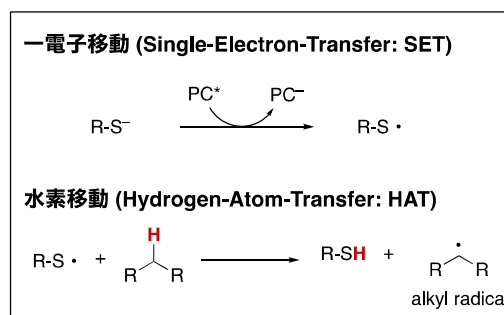


Figure 2. SETとHAT

2. 研究の目的

本研究では、EDA 励起状態から生じたラジカル種が、C-H 結合をラジカル的に引き抜くことを経路するような、EDA 錯体を経由した一電子移動 (SET) と水素移動 (HAT) を同時に行うことができる触媒を用いた、可視光駆動型炭素-炭素結合形成反応システムの開発を目的とした。すなわちフェノキシドなどを EDA 錯体の構成要素とすれば、一電子移動 (SET) が起きたのちに生じたフェノキシラジカルは、不安定な酸素ラジカルであるため、容易にアルカンの炭素-水素結合をラジカル的に切断することが可能となる。このときフェノキシラジカルは、フェノールに戻るため、塩基を共存させ、フェノキシドを再生させることにより触媒的に反応へと用いることができると考えられる (Figure 3)。

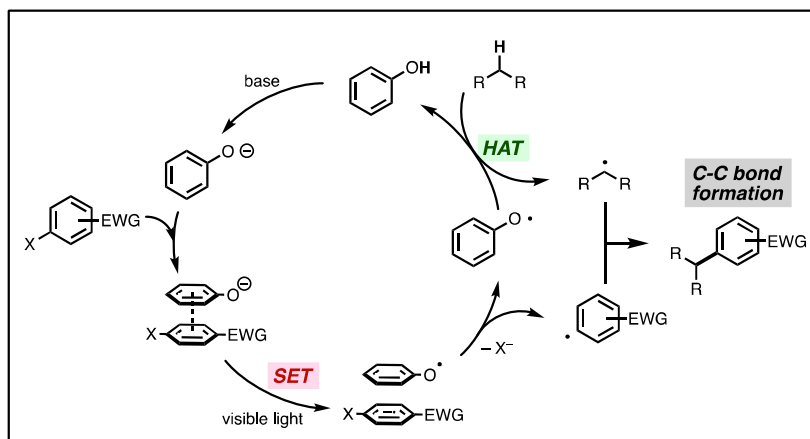


Figure 3. 研究開始当初に想定した触媒サイクル

3. 研究の方法

まずは、入手容易なフェノール誘導体を用いて、本システムでの反応が実際に進行するかどうかを確認する。続いて、触媒および種々の反応条件を検討することによってより効率的に目的の反応を進行させることを検討していく。本反応が想定通りの機構で進行していることを、種々の対照実験や速度論解析、分光化学的手法から確認する。

4. 研究成果

本研究では、フェノールを触媒として使い、Electron Donor-Acceptor (EDA)錯体を経由した、可視光駆動型一電子移動(SET)および水素原子移動(HAT)を組み合わせた反応系の開発を目的とした。研究開始当初の目的のように、フェノールを水素原子移動触媒として利用することは、フェノキシラジカル種の安定性の高さから困難であった。一方で、フェノキシドとアリールハライドの EDA 錯体からアリールラジカルを利用することによって、EDA 錯体を経由する一電子移動 (EDA-SET)と HAT を組み合わせた光反応系を見出すことに成功した。すなわち、各種アルカンおよび電子不足芳香環に対し、フェノール-アリールハライド錯体の存在下可視光を照射することで、炭素-炭素結合形成が進行した生成物が得られることを見出した (Figure 4)。

種々の反応機構解析の結果、本反応は EDA 錯体の光励起によってアリールラジカルが生成し、それが各種アルカンの水素原子をラジカル的に引き抜くことによってアルキルラジカルが生成していることが示唆された (Figure 5)。また、各種スペクトル測定および DFT 計算によって、フェノキシドとヨウ化アリールは、ハロゲン結合を介した EDA 錯体を形成していることがわかった [J. Org. Chem. 2022, 87, 15499–15510]。

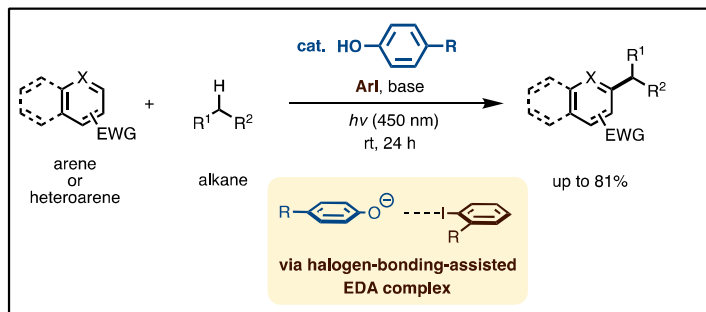


Figure 4. フェノキシド-アリールハライド間のEDA錯体を介した、EDA-SETとHATを連続的に起こすことによる炭素-炭素結合形成反応

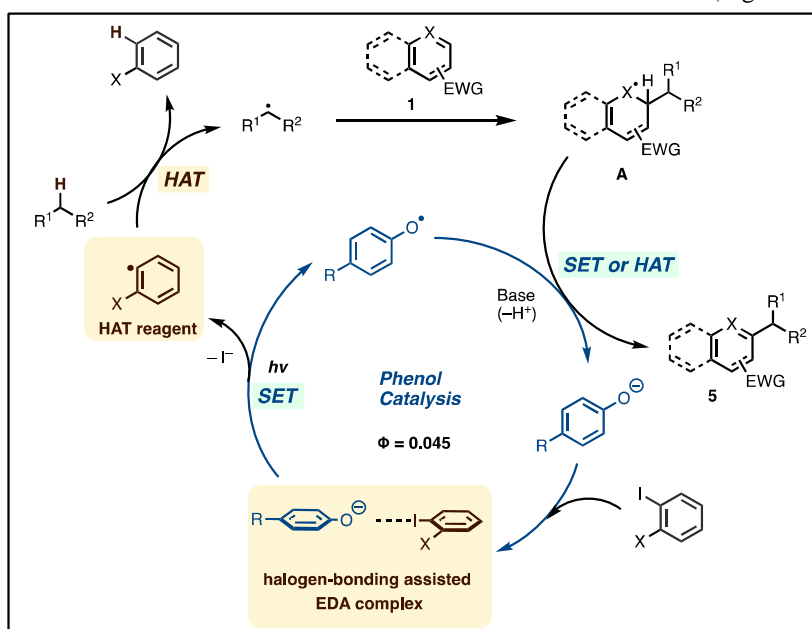


Figure 5. 推定反応機構

一方で、フェノールの酸素が同族元素である硫黄に置き換わったベンゼンチオールを用いた時に、EDA-SET により生じたチールラジカルとアルキルラジカルが反応したスルフィドが得られることを見出した。すなわち、THF およびベンゼンチオールに対し、アリールハライドとして *p*-プロモアセトフェノンを用い、炭酸セシウム存在下 450 nm の可視光を照射することによって、THF とチオールがカップリングしたスルフィドが得られることを見出した (Figure 6) [ACS Org. Inorg. Au 2021, 1, 23–28.]。

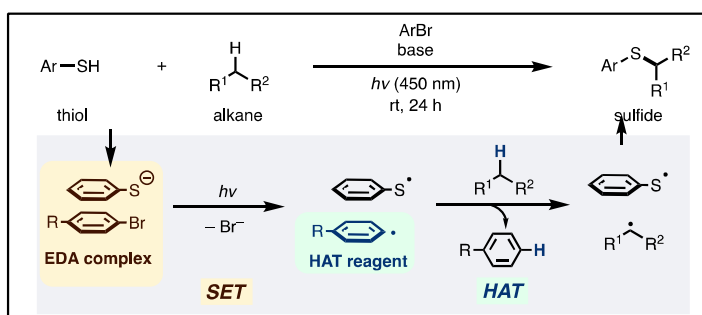


Figure 6. EDA-SETとHATを連続的に起こすことによる炭素-硫黄結合形成反応

本成果のような EDA-SET と HAT を組み合わせた光反応系はこれまでに報告がなく、本反応が初めての例となる。また、本研究の中で、EDA-SET/HAT を利用した炭素-硫黄結合形成反応を報告しており、EDA 錯体の構成要素を調節することによって様々な反応系への応用が期待できる。また本反応は、高価な金属錯体や、高反応性の試剤を用いることなく、フェノールとアリールハライドという安価で温和な試薬のみを用いて進行する炭素-炭素結合形成反応として、有機合成化学において重要な位置付けとなると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Uchikura Tatsuhiro, Hara Yurina, Tsubono Kazushi, Akiyama Takahiko	4. 巻 1
2. 論文標題 Visible-Light-Driven C-S Bond Formation Based on Electron Donor-Acceptor Excitation and Hydrogen Atom Transfer Combined System	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Organic & Inorganic Au	6. 最初と最後の頁 23 ~ 28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscorginorgau.1c00007	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 Uchikura Tatsuhiro, Tsubono Kazushi, Hara Yurina, Akiyama Takahiko	4. 巻 87
2. 論文標題 Dual-Role Halogen-Bonding-Assisted EDA-SET/HAT Photoreaction System with Phenol Catalyst and Aryl Iodide: Visible-Light-Driven Carbon-Carbon Bond Formation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15499 ~ 15510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.2c02032	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坪野知史、内倉達裕、秋山隆彦
2. 発表標題 一電子移動/水素原子移動を用いたフェノール触媒による可視光駆動型炭素-炭素結合形成反応システムの開発
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原友梨奈、内倉達裕、秋山隆彦
2. 発表標題 EDA錯体を経由した一電子移動と水素原子移動を連続的に起こすことによる可視光駆動型C-S結合形成反応の開発
3. 学会等名 第83回有機合成化学協会関東支部シンポジウム-新津シンポジウム-
4. 発表年 2022年

〔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
---------	---------