

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：33902

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15964

研究課題名（和文）混合原子価状態を活用した長寿命ラジカル分子のデザイン・合成・光触媒への応用

研究課題名（英文）Design, synthesis, and photocatalytic activities of the thermally stable mixed valence radicals

研究代表者

谷岡 卓 (Tanioka, Masaru)

愛知学院大学・薬学部・助教

研究者番号：40846359

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではまず、安定ラジカルの創出とその起源の解明を目的として研究を行い、架橋キサンテン系色素であるBTAQラジカルカチオンを発見した。さらに本研究を通じて、架橋キサンテン色素が近赤外光物性と固体導電性を示すことを明らかにした。続いて、架橋キサンテン系色素の近赤外光物性を利用した光レドックス触媒を開発した。さらに、濃厚懸濁溶液中や可視域に吸収を有する蛍光色素に対して光レドックス触媒反応を行うことで、光レドックス触媒反応に近赤外光を使用する利点を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い置換基をもたない安定な有機ラジカル分子を創出し、その安定化メカニズムを解明した本研究は、ラジカル分子のより深い理解を可能にする点で学術的意義を有し、またラジカル分子を利用した様々なアプリケーションの発展が期待できる点で社会的意義を有する。また、本研究で開発した近赤外光レドックス触媒は、生体透過性が高く、かつ、組織侵襲性が低い近赤外光を利用して有機化学反応を進めることが可能な触媒である。すなわち、生体内での光レドックス触媒反応も原理的に可能であると考えられ、今後、病気の新たな光治療法の創出などにつながる可能性を有している点で社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have successfully developed ambient-stable radical cation of bridged xanthene dyes and its properties have been explored by a combined experimental and computational approach. Furthermore, in the course of our study, we have also developed near-infrared (NIR) photoredox catalyst, bridged eosin Y (BEY). we demonstrated the photoreaction in colored reagents and high-concentration suspensions to show the advantage of NIR photoredox-catalyzed reactions.

研究分野：光化学、有機化学

キーワード：安定ラジカル 光レドックス触媒反応 近赤外光 キサンテン色素 分光分析 光アリアル化反応 架橋キサンテン色素

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

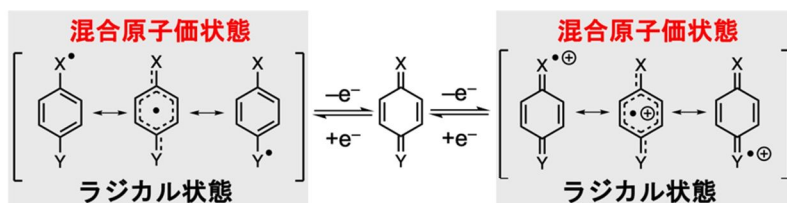
熱力学的に不安定である分子を安定化させる方法論の開発は、その分子を利用したアプリケーションの開発を促進させるため重要である。例えば、有機ラジカル分子は、分子内の不対電子に由来する高い反応性のため不安定である一方で、不対電子に由来する磁性や導電性、発色性を有し、MRI 造影剤や動的核分極 NMR、バイオイメージング用色素、半導体、ディスプレイなど様々な分野で利用され始めている。また、近年活発に研究が行われている光レドックス触媒反応では、有機触媒は反応系中で様々な分子種を繰り返し形成する必要があり、触媒の安定性は反応効率に直結している。このように、熱力学的に安定な分子の創出と、そのメカニズムの解明、そして応用に向けた研究開発は、機能性物質化学や産業の発展において大きな意義がある。

2. 研究の目的

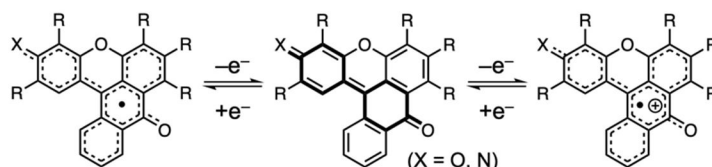
本研究では「混合原子価状態」を形成可能な「架橋キサンテン色素」を基盤として、安定ラジカル分子を創製し、安定化のメカニズムを解明する(図 1)。さらに、架橋キサンテン色素を光レドックス触媒反応の有機触媒として応用する。

図 1. 混合原子価状態のイメージと架橋キサンテン色素

→ X と Y の原子が不対電子を授受できる場合、不対電子が分子内に非局在化し、ラジカル状態が熱力学的に安定化される(下図)



本研究の対象とした架橋キサンテン色素の構造



3. 研究の方法

・機器・試薬

¹H および ¹³C-NMR 測定は、JEOL ECZ-400S (400 MHz) を用いた。HRMS (ESI) は、Agilent 6230 Accurate-Mass TOF LC/MS で測定した。単結晶 X 線結晶構造解析は、Rigaku XtaLAB Synergy-i diffractometer (Cu-Kα) で測定した。光物性測定に用いた各種有機溶媒はスペクトル解析用のものを使用した。カラムクロマトグラフィーには、シリカゲル 60 (Merck) を使用した。吸収スペクトルの測定は HITACHI UH-5700 を用い、蛍光スペクトルの測定は HITACHI F-7100 を用いた。使用試薬および使用溶媒は、試薬特級品を精製せずにそのまま使用した。

・光レドックス触媒反応

光レドックス触媒反応は、アルゴン置換したシュレンクチューブ(もしくはナス型フラスコ)中でおこなった。また、反応温度は UC リアクターを用いて 20°C の一定温度下でおこなった。照射光源はテクノシグマ PER-AMP (521 nm and 631 nm) および、朝日分光 CL シリーズ (730 nm, 830 nm, 940 nm) を用いた。

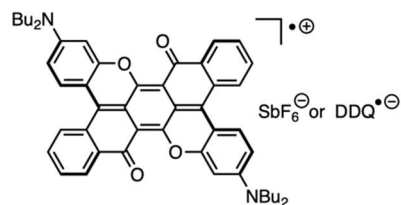
4. 研究成果

本研究で研究代表者は、「架橋キサンテン色素」と命名した様々な色素分子を開発し、その物性の解明に取り組んだ。本研究により得られた具体的な成果について以下に示す。

(1) 安定ラジカルカチオンの合成と物性解析¹⁾

これまで、Bridged-tetra-aryl-*p*-quinodimethane (BTAQ) は電気化学的に可逆的な酸化還元状態を形成する架橋キサンテン色素であることがわかっていた (*J. Am. Chem. Soc.* **2018**)。そこで本研究では、化学的に BTAQ のラジカルカチオンを合成し、その安定性の起源を解明する研究をおこなった。BTAQ と酸化剤である DDQ や AgSbF_6 を反応させることで、BTAQ ラジカルカチオンを合成した(図 2)。BTAQ ラジカルカチオンは市販の安定ラジカルである、Galvinoxyl や Magic blue と比較して高い熱力学的安定性を示すことがわかった。また、この高い安定性は、スピン密度が BTAQ の骨格上に広く分散していることに由来することを DFT 計算によって明らかにした。また BTAQ ラジカルカチオンは、溶液中では第二近赤外領域に光吸収を示し、フィルム状態では優れた導電性を示すことを明らかにした。

図 2. BTAQ ラジカルカチオンの化学構造



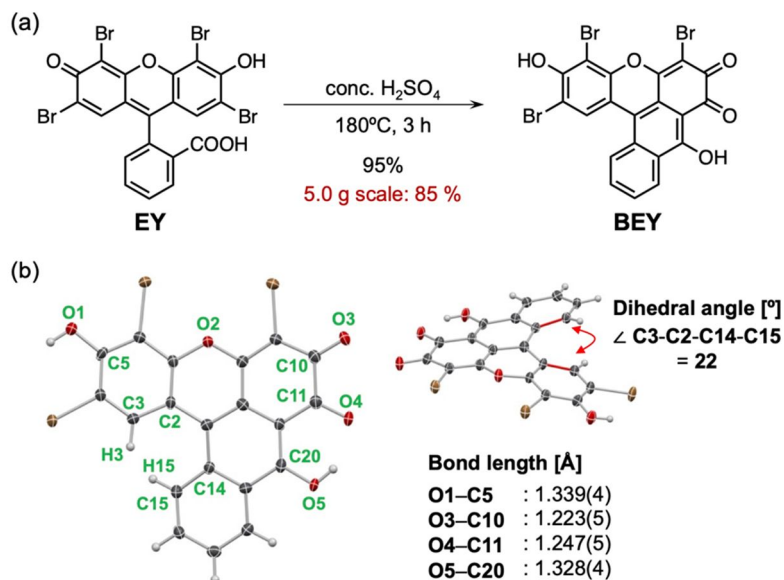
(2) 架橋キサンテン色素の近赤外光レドックス触媒としての応用²⁾

様々なキサンテン色素の濃硫酸中での分子内架橋反応を検討した結果、フルオレセイン系色素において効率的に分子内環化反応が進行することがわかった。また、いずれの架橋キサンテン色素も、キサンテン色素と比較して LUMO エネルギーが選択的に安定化されるため、近赤外領域に光物性を示すことがわかった。そこで我々は、架橋キサンテン色素の光レドックス触媒への応用可能性について検討した。

光レドックス触媒反応とは、光励起された触媒と試薬の電子授受により進行する反応であり、太陽光も利用できる環境調和型の反応であるため新たな触媒分子の創出が求められている。一方、近赤外光を利用可能な光レドックス触媒分子は、拡張した共役系を有しているため合成が難しく、また、酸化還元電位のエネルギーギャップが狭いためほとんど報告されていない。今回我々は、既存の光レドックス触媒を長波長化させることで、光触媒性能を維持しながら近赤外吸収特性を付与できると考えた。そこで、可視光レドックス触媒として汎用されているエオシン Y (Eosin Y: EY) を原料とした新規近赤外光触媒を開発し、近赤外光レドックス触媒反応に応用する研究を行った。

まず BEY の合成条件を検討した結果、EY を 180°C で 3 時間反応させることにより、95% の高収率で得られることがわかった (図 3(a))。また、グラムスケールの合成も可能であった。DMSO 中で BEY の吸収スペクトルを測定した結果、702 nm に吸収極大を示し、EY と比較して吸収極大波長が 159 nm 長波長化シフトした近赤外分子であることが確認できた。BEY の長波長化の原因を明らかにするために結晶構造を解析した結果、BEY は、H3 と H15 の水素原子の立体反発によってややねじれているものの、キサンテン部位と安息香酸部位由来のベンゼン部位の角度は約 22° と平面に近い分子構造を形成していることがわかった (図 3(b))。この分子の平面化によって、BEY では共役系が分子全体に拡張し、吸収波長が長波長化したことが DFT 計算から示唆された。

図 3. エオシン Y (EY) の縮環による架橋エオシン Y (BEY) の合成



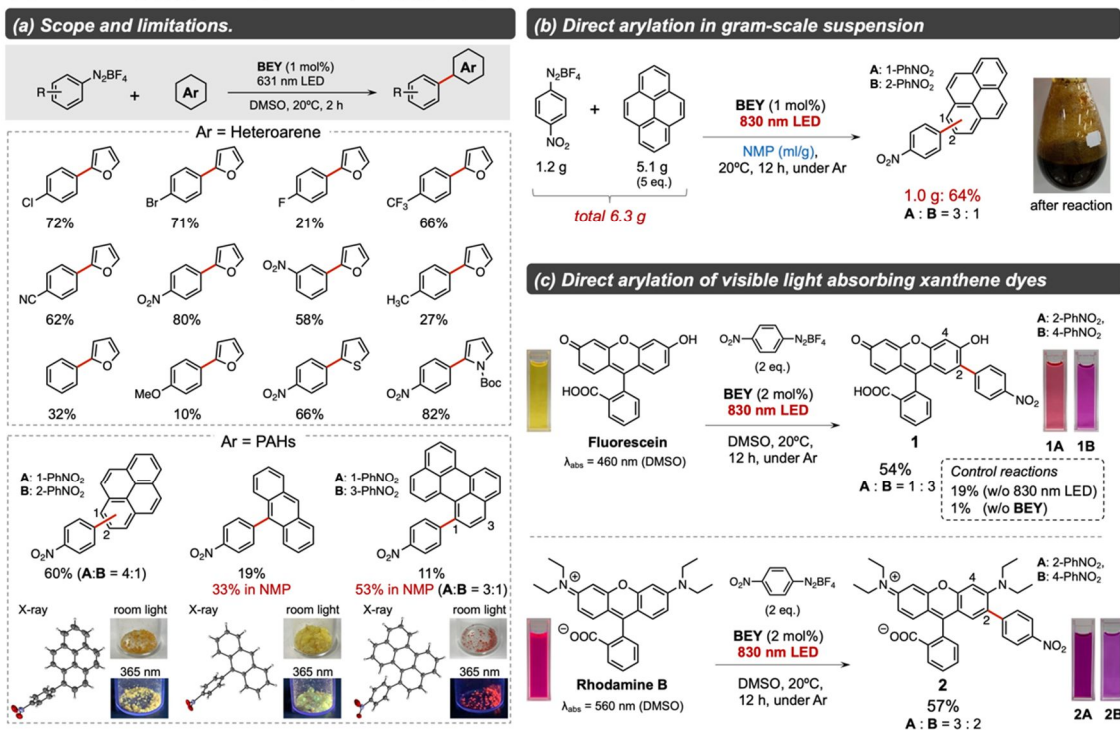
続いて、ジアゾニウム塩を用いた直接アリール化反応の光レドックス触媒としての BEY の利用可能性について検討した。BEY を光レドックス触媒とした光アリール化反応では、521 nm ~

940 nm の可視・近赤外光が利用可能であった(表 1)。また、アリールジアゾニウム塩のカップリング相手には、フランやチオフェンなどのヘテロアレンに加え、ピレンやペリレンなどの多環芳香族炭化水素 (PAHs) も利用可能であることがわかった(図 4(a))。さらに、近赤外光を利用した光レドックス触媒反応の有用性を示すため、高濃度懸濁溶液や、可視光領域に吸収を有する試薬に対して光レドックス触媒反応をおこなった(図 4(b), 4(c))。その結果、BEY を光触媒として用いることで、グラムスケールの PAHs の光アリール化反応や、フルオレセインやローダミンなどの蛍光色素の late-stage 官能基化が可能であることを見出した。

表 1. BEY を用いた光レドックス触媒反応の条件検討

Entry	BEY [mol%]	h ν [nm]	Additive	Time [h]	Yield [%]
1	1	521	–	2	72
2	1	631	–	2	72
3	1	730	–	2	70
4	1	830	–	2	57
5	1	940	–	2	28
6	–	–	–	2	2
7	1	–	–	2	6
8	1	–	–	24	47

図 4. BEY を利用した光レドックス触媒反応



参考論文

- 1) M. Harada, M. Tanioka, A. Muranaka, T. Aoyama, S. Kamino, M. Uchiyama, A remarkably air-stable quinodimethane radical cation, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 9565–9568.
- 2) M. Tanioka, A. Kuromiya, R. Ueda, T. Obata, A. Muranaka, M. Uchiyama, S. Kamino, Bridged eosin Y: A visible and near-infrared photoredox catalyst. *Chem. Commun.* accepted. (<https://doi.org/10.1039/D2CC02907C>)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Harada Mei, Tanioka Masaru, Muranaka Atsuya, Aoyama Tetsuya, Kamino Shinichiro, Uchiyama Masanobu	4. 巻 56
2. 論文標題 A remarkably air-stable quinodimethane radical cation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9565 ~ 9568
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc04025h	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 Koga Natsumi, Tanioka Masaru, Kamino Shinichiro, Sawada Daisuke	4. 巻 27
2. 論文標題 Morpholine Substituted Rhodamine Analogue with Multi Configurational Switches for Optical Sensing of pH Gradient under Extreme Acidic Environments	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 3761 ~ 3765
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004254	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 Tanioka Masaru, Kuromiya Ayako, Ueda Rina, Obata Tohru, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Kamino Shinichiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Bridged eosin Y: A visible and near-infrared photoredox catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC02907C	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 Yamashiro Toshiki, Abe Takumi, Tanioka Masaru, Kamino Shinichiro, Sawada Daisuke	4. 巻 57
2. 論文標題 <i>cis</i>-3-Azido-2-methoxyindolines as safe and stable precursors to overcome the instability of fleeting 3-azidoindoles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13381 ~ 13384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC06033C	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 谷岡卓, 黒宮亜也子, 小幡徹, 村中厚哉, 神野伸一郎
2. 発表標題 エオシン Y を分子内架橋した近赤外光レドックス触媒の合成と光アリアル化反応への応用
3. 学会等名 第47回反応と合成の進歩シンポジウム
4. 発表年 2021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
---------	---------