

報告番号	甲 第 13878 号
------	-------------

# 主論文の要旨

**論文題目** A Hydride-abstraction Catalysis of  $\sigma$ -Hydroxytriarylmethane via Zwitterionic Reactive Species  
 (双性イオンを鍵活性種とする  $\sigma$ -ヒドロキシトリアールメタンのヒドリド引き抜き触媒機能の創出)

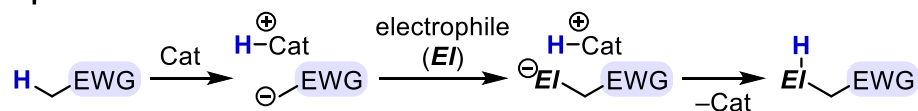
**氏名** 加藤 康介

## 論文内容の要旨

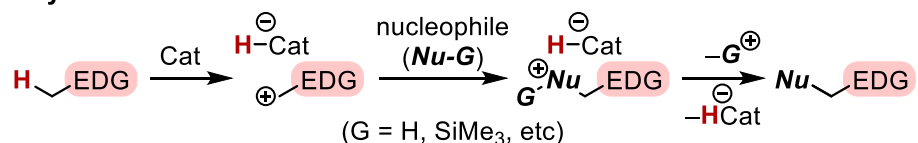
### Chapter 1

塩基による脱プロトン化により生成するエノラートなどのカルバニオンを経る触媒的分子変換は、最も基本的な結合形成法として汎用されている。しかし、ヒドリドを引き抜くことで生じる相補的な反応活性種であるカルボカチオンの触媒的合成への利用は極めて限定的であり、ヒドリド引き抜きに有効な非金属触媒はほとんど知られていない。これは、ヒドリドの引き抜きを契機とする反応の生成物前駆体となるカチオン種が、プロトンなどのカチオン性基を失って不飽和結合をもつ分子を生成し易く、分子間でのヒドリドの授受による触媒再生に寄与し難いという本質的な問題に起因する (Figure 1)。

● **Deprotonative Transformation**



● **Dehydridative Transformation**

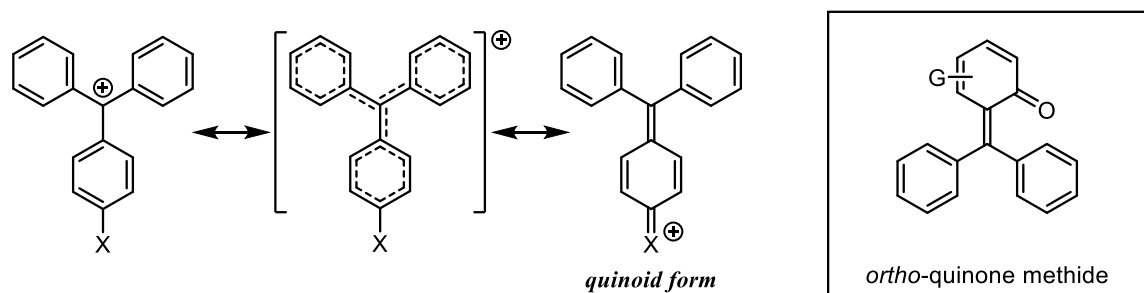


**Figure 1** General schemes of deprotonative and dehydridative transformations

本博士研究では、光照射下で酸素により再生可能なヒドリド引き抜き触媒として *o*-ヒドロキシトリアリールメタンを創製し、その触媒活性をベンジルアルコール類の酸化をモデルとして実証した。

## Chapter 2

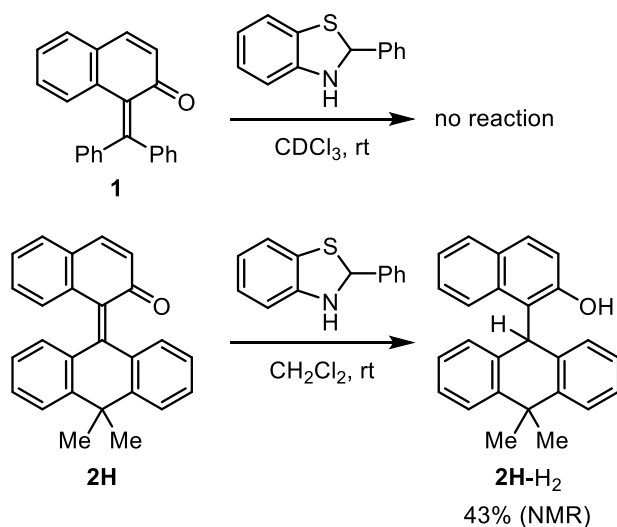
有機化合物からヒドリドを引き抜くことのできる分子としてトリアリールメチリウムイオンが古くから知られており、ヒドリド引き抜きを経る分子変換に利用されてきた。しかし、反応の結果生じるトリアリールメタンが非常に安定であり、これを酸化してトリアリールメチリウムイオンを再生するためには激しい条件が必要となる。このため、トリアリールメチリウムを触媒的に用いることはできず、反応基質に対して等量以上用いるヒドリド引き抜き剤として利用するに留まってきた。一方で、触媒的にヒドリド引き抜きを行うことのできる非金属分子として 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-ベンゾキノン (DDQ) が知られているが、求電子性が低いために電子豊富な部位でのヒドリド引き抜きにのみ用いられてきた。本研究では、トリアリールメチリウムイオンの高いヒドリド引き抜き能と DDQ に代表されるキノン型分子の再生能に着目し、両者の特性を併せ持った分子を設計した。具体的には、ジアリールメチレン部をもつ *o*-キノンメチド ( $\sigma$ -QM) の双性イオン型極限構造であるトリアリールメチリウムアリアルオキシドがヒドリド引き抜き能を持つと想定した (Figure 2)。



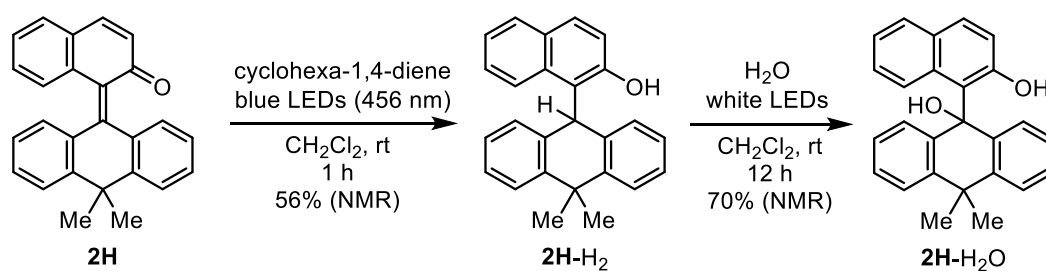
**Figure 2** Triarylmethyl ions and  $\sigma$ -QM having overcrowded olefinic component

2-ナフトール部位を備えた *o*-キノンメチド **1** に 2-フェニルベンゾチアゾリンを作用させても対応する還元体は得られなかったが、立体障害を付与することで分子構造にねじれを内包させた分子 **2H** を用いるとヒドリド付加体 **2H-H<sub>2</sub>** が得られることを見出した (Figure 3)。加えて、ヒドリド供与性の低い 1,4-シクロヘキサジエンをヒドリド源とした場合でも、**2H** に可視光を照射することで還元反応が進行し、酸素雰囲気下で光照射をすることで還元体 **2H-H<sub>2</sub>** から水和体 **2H-H<sub>2</sub>O** が得られた (Scheme 1)。これは反応系中で生成したキノンメチド **2H** に水が付加したものと考えられる。これによって

キノンメチド **2H** の脱ヒドリド触媒としての適用可能性を示した。

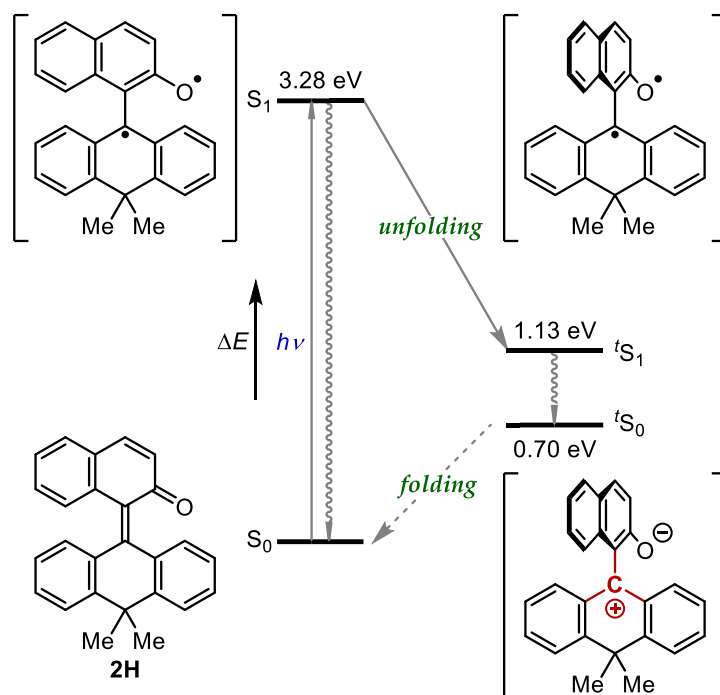


**Figure 3** Reduction of *o*-QMs **1** and **2** with 2-phenyl benzothiazoline



**Scheme 1** Reduction of **2H** and oxidation of **2H-H<sub>2</sub>** under photoirradiation

計算科学的手法を用いることにより、**2H** が光照射によってオレフィン部位が二重結合性を失った状態 ( $S_1$ ) に励起され、ナフトール部位とアントラセン部位が直交する構造 ( $S_1$ ) に遷移した後、分極した電子状態を持つ分子内イオン対 ( $S_0$ ) に緩和する過程を明らかにした (Figure 4)。

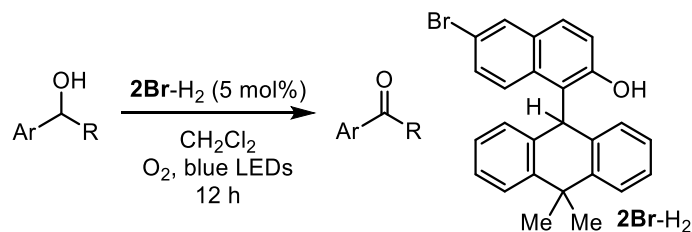


**Figure 4** Jablonski diagram of **2H**

加えて、 $tS_0$  状態から基底状態 ( $S_0$ ) に緩和する過程では C9-C10 軸に沿って屈曲して架橋部位の二重結合性が増加し中間体 **int2** へ至る TS1、架橋部位周りで回転して  $S_0$  へ至る TS2 というふたつの遷移状態があり、分極した状態がヒドリド引き抜き反応を進行させる寿命を持ちうることを示した。

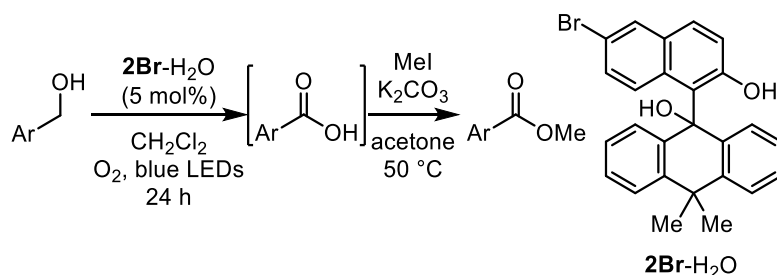
### Chapter 3

開発したキノンメチド **2** の触媒機能を評価するため、第 2 級ベンジルアルコール類のヒドリド引き抜き型酸化反応を取り上げた。o-ヒドロキシアリールメタン **2-H<sub>2</sub>** を触媒前駆体として反応条件および触媒構造について最適化した結果、臭素置換基をもつ **2Br-H<sub>2</sub>** を触媒とすると効率よく反応が進行することを見出した (Scheme 2)。このとき、DDQ とは異なり **2Br-H<sub>2</sub>** は電子欠損な芳香環をもつアルコールをも速やかに酸化できる広い基質一般性を示し、開発した触媒 **2Br** がヒドリド引き抜き触媒として従来にない性能を備えていることが明らかになった。



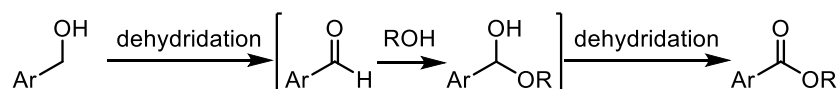
**Scheme 2** Catalytic dehydrative oxidation of secondary benzylic alcohols

**2Br** が優秀なヒドリド引き抜き触媒であることを利用し、 $\alpha$  位水素のヒドリド性の低さからより難しいとされる 1 級アルコールの酸化に挑んだ。本反応においては **2Br** の水和体 **2Br-H<sub>2</sub>O** が高い触媒活性を示し、一挙に 2 段階の酸化が必要なカルボン酸を主生成物として与えた (Scheme 3)。



**Scheme 3** Dehydrative oxidation of primary benzylic alcohols

このとき、反応系にメタノールを添加すると対応するメチルエステル ( $R = Me$ ) が生成した (Figure 5)。この事実は、本反応において第 1 段階目のヒドリド引き抜きの中間体であるアルデヒドに対し、水 ( $R = H$ ) あるいは触媒の再生過程において生成する過酸化水素 ( $R = OH$ ) が付加することでヘミアセタール型中間体が生じ、続くヒドリド引き抜きによりカルボン酸を生成していることが強く示唆している。本反応がアルコールに隣接する芳香環の電子状態にかかわらず効率良く進行したことは、**2Br** の高いヒドリド引き抜き触媒能を改めて実証するものといえる。



**Figure 5** Dehydrative oxidation of in situ generated hydrate

## 結論

本研究では、トリアリールメチリウムイオンが持つ高いヒドリド引き抜き能と、キノン型分子が持つ触媒再生能に着目し、光照射下で酸素により再生可能なヒドリド引き抜き触媒として *o*-ヒドロキシトリアリールメタンを創製し、その触媒活性をベンジルアルコール類の酸化をモデルとして実証した。また、計算科学的手法を用いることで *o*-キノンメチドの光照射下での振る舞いを解析し、反応機構を明らかにした。