

報告番号	甲 第 12813 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Research on Radical Reactions via Single-Electron Redox Process Triggered by Photoexcited Organic Molecular Catalysts**
(光励起された有機分子を触媒とする一電子酸化・還元過程を経るラジカル反応の講究)

氏 名 大谷 毅

論 文 内 容 の 要 旨

【序論】

光エネルギーを有機反応に利用する光有機反応は、開殻分子が活性種であることに起因してイオン反応や金属反応とは一線を画す様式で結合を形成するために反応性や選択性が独特であり、これまでに様々な反応が開発されてきた。しかし、古典的な光有機反応が抱える問題として、対象となる基質は自ら光励起し活性種を発生さえ得る分子に限られるという点が挙げられる。この制限のため、光有機反応は合成化学的に汎用性が高いとは言い難く、より普遍的な方法への展開を目指して、近年「光触媒」の利用が注目を集めるようになってきた。光触媒分子は、光エネルギーを化学エネルギーへと変換し様々な有機分子へと渡すことで基質を活性化する機能を有している。すなわち、光触媒反応では活性種前駆体が光を吸収する必要がないために、従来の光反応条件では利用不可能だった基質をも利用可能になる。しかし、光触媒反応の多くは経験則に基づいたアプローチによって開発されるため触媒構造や反応条件のスクリーニングには多大な労力を要し、より定量的な議論に立脚した効率的な開発戦略の確立が望まれている。

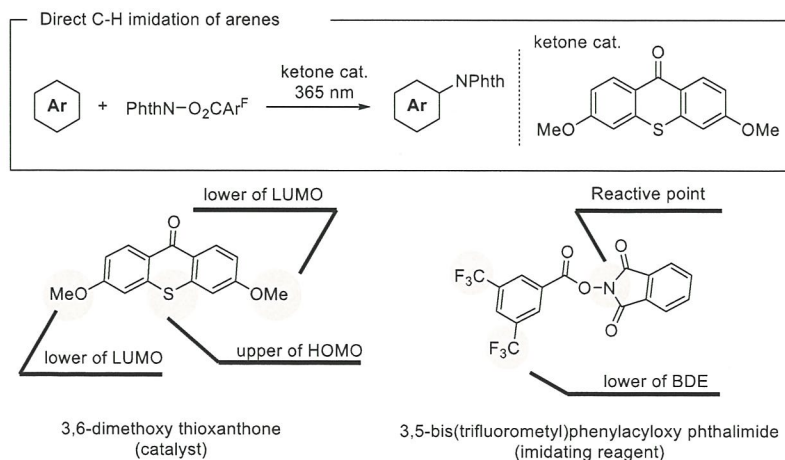
本博士論文研究は、経験則に頼る研究アプローチからの脱却を目的に遂行し、活性種や触媒の物性について量子化学・電気化学・分析化学のような物理化学的な側面と実際の反応結果を元にする実験化学的な側面の両面からの考察が、研究の合理性を高めるだ

けではなく新規反応開発の糸口になり得ることを示した。また、研究を通して光触媒反応の理解を深めるとともに光触媒化学が力量ある有機合成法であることを実証した。

【Photoredox Ketone Catalysis for Direct C-H Imidation and Acyloxylation of Arenes】

カルボニル基を有する分子は、イオン反応や金属反応における求電子種としての利用だけではなく、様々な光反応を起こす分子として認識されており、特にベンゾフェノンのような芳香族ケトンには効率の良い光触媒として利用されてきた。これは、カルボニル分子は光照射下で一重項状態に励起した後に、速やかに項間交差を起こし多様な活性種を生み出し得る三重項状態へと遷移するためである。例を挙げると、三重項状態のカルボニル分子は他の分子を三重項状態へと直接励起させる「エネルギー移動作用」や、結合解離エネルギーの低い炭素—水素結合を切断しラジカルを発生させる「水素原子引き抜き触媒作用」をもつことが知られている。しかし一方で、三重項状態の触媒分子の光酸化還元触媒能を利用した一電子移動を起点とした反応例はほとんど報告されていない。そこで、光酸化還元触媒を用いた芳香族化合物に対する C—H イミド化反応をモデルとして、励起されたカルボニル分子からの一電子移動に基づく触媒作用を引き出すことを目的に、ケトンの本来的な構造多様性を活かした迅速な最適化に取り組んだ。本反応では、光励起された触媒の酸化的消光を経て一電子還元された基質分子の酸素—窒素結合開裂を経てイミジルラジカルが発生し、その後の C—H 結合変換反応が進行する。このため、活性種の発生のために必要な還元力を有したケトン触媒の構造提案が鍵となると想定した。

触媒構造検討においては、励起状態における触媒分子の一電子還元力とイミド化剤の一電子還元電位の差から算出されるエネルギー差と、実験によるイミド化反応における収率というふたつの因子を考慮し、触媒構造に必要な条件を速やかに見出すことに成功した。具体的には、3,6 位にメトキシ基を導入したチオキサントン骨格を有する触媒がモデル反応をほぼ定量的に進行させ、多様な芳香族化合物に対して効率的なイミド基の導入を可能にすることを明らかにした。さらに、実験・計算化学的手法を用いた多角的なデータに基づき、詳細な反応機構や触媒が有する高い還元力の原因、イミド化剤に求められる構造要件等について、実験化



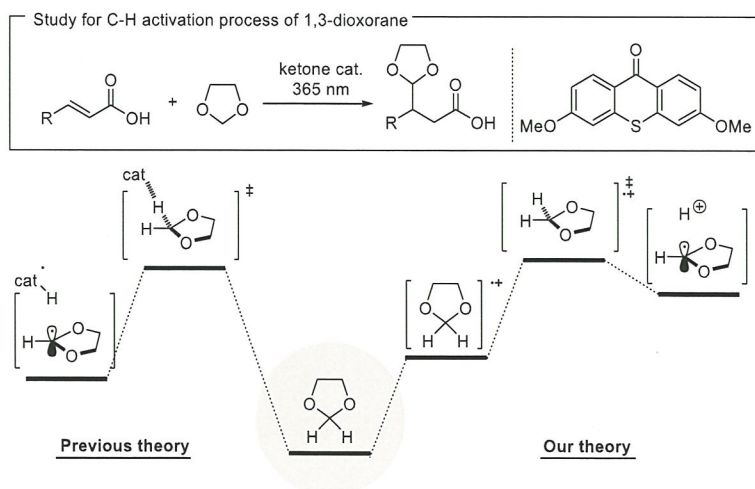
学のみでは考察し難い点にまで踏み込んで議論した。

【Photoinduced Ketone Catalysis for the Radical Conjugate Addition of 1,3-Dioxolane to α,β -Unsaturated Carboxylic Acid】

sp^3 炭素ラジカルの反応性は、隣接原子の種類や電子状態によって大きく変化することが知られている。具体例として、酸素原子や窒素原子といった不対電子をもつ原子の隣接炭素ラジカルは非共有電子対の押し込みにより求核種として振る舞い、カルボニル基やニトロ基の隣接炭素ラジカルは電子求引性基の効果により求電子種になる。現在に至るまで、この α -ヘテロ原子置換炭素ラジカルに関する研究は数多く行われ、その発生法や反応性といった基本的な学理が築かれてきた。例えば 1,3-ジオキソラン分子に着目すると、アセタール構造に由来するふたつの酸素原子に挟まれた位置に発生させた炭素ラジカルは高い求核力をもつと予想され、実際、これまでに様々な方法で 1,3-ジオキソラン分子からラジカルを発生させ、その高い求核力を利用した反応が開発されている。しかし、その発生プロセスについてはあいまいであり、「直接的な C—H 活性化」「一電子酸化によるラジカルカチオンを経由したフリーラジカル発生」のいずれかにより進行するとされている。そこで、先の研究で得た励起カルボニル分子についての知見を活かし、その反応機構の明確化を目指した検討を行った。

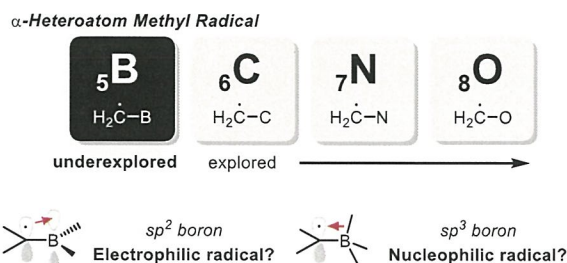
モデル反応として α,β -不飽和カルボン酸に対するラジカル共役付加反応を選び、触媒構造検討を行った。一般に $n-\pi^*$ 遷移を経て生じるオキシラジカルによる C—H 引き抜き能をもつとされるベンゾフェノンを用いた際には、35% 収率で生成物が得られた一方で、CT 遷移が支配的であるため C—H 引き抜き触媒能を示すために必要なオキシラジカルを与えないチオキサントン分子を利用すると収率の向上が見られた。この結果は、本反応では「直接的な C—H 活性化」によるプロセスではなく、「一電子酸化によるラジカルカチオンを経由したフリーラジカルの発生」が重要であることを示唆している。

また、反応機構の詳細に関して情報を得るために量子化学計算や電気化学測定を行い、ラジカルカチオン状態における 1,3-ジオキソラン分子が非常に小さな pK_a を有しており、自発的にメソリティック開裂を起こす可能性が高いことを示した。

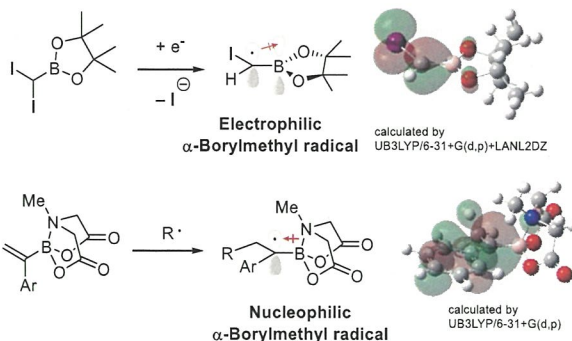


【Photocatalytic Borylcyclopropanation of α -Boryl Styrenes】

これまでの精力的な取り組みにより、 α 位に炭素・窒素・酸素のような電子供与性基をもつ炭素ラジカルの発生法や反応性といった基本的な学理が十分に築かれてきている一方で、多様な分子変換の足がかりとして有用なホウ素基を α 位にもつ炭素ラジカルを鍵中間体とする反応に関する研究例は少ない。我々は、 α -ボリル炭素ラジカルの合成化学的価値に着目し、ホウ素基の混成軌道の特性を念頭に置いて設計したビニルボロネートのボリルシクロプロパン化をモデル反応として、ボリル基が隣接する炭素ラジカルの性質を講究した。

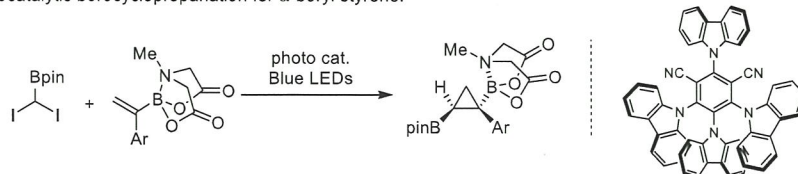


具体的には、 α -アルコキシカルボニル炭素ラジカルを活性中間体とする報告を参考に、1,1-ジヨードボリルメタンの一電子還元により生じる炭素ラジカルを取り上げた。すなわち、 sp^2 混成のホウ素の空軌道が隣接する炭素ラジカルの電子を受容することで、ボロン酸エステルがカルボニル基と同様の電子求引性置換基として振る舞い、ラジカルに求電子的な性質を与えると想定した。また、ヨウ素の一電子受容基としての効果により、1,1-ジヨードボリルメタンが低い還元電位と低い結合解離エネルギーを併せもつと予想した。一方、ラジカル受容体としては α -MIDAボリルスチレン誘導体を選んだ。すなわち、 α -MIDAボリルスチレン誘導体がラジカル種の攻撃を受けて生じる α -ボリル炭素ラジカルが芳香族置換基の効果に加えて sp^3 混成ホウ素からの電子供与による安定化を受けて求核的な性質を示すと想定し、これにより速やかにシクロプロパン化が進行すると想定した。



実際、適切な酸化/還元電位を有する光触媒を用いて反応を行ったところ、予想通り目的のジボリルシクロプロパンが良好な収率とジアステロ選択性で得られた。反応機構

解析実験、物理化学測定、および量子化学計算の結果は、本反応が想



定通り電子状態の異なる二種類の α -ボリル炭素ラジカルの生成を伴う、段階的な結合形成を経て進行していることを示唆した。

【総括】

本博士論文研究では、実験化学と理論化学の両面からの相補的なアプローチが光触媒開発を感覚的ではなく合理的に遂行可能であることを実証し、未知の活性種を含む新規反応開発に対しても多くの知見を与え得ることを示した。光化学分野における長い研究の歴史をもちながら、近年になりようやく合成化学での利用が本格化した光触媒反応化学は古くて新しい化学と位置付けることができる。物理化学的視点と実験化学の出会いによる普遍的な学理の構築を目指した本博士論文研究は、今後の光触媒化学の基盤となり得るものと言える。