

論文の内容の要旨

論文題目 Development of Photocatalytic Molecular Transformations Based on Control of Single Electron Transfer Process

(一電子移動過程の制御に基づく光触媒的分子変換反応の開発)

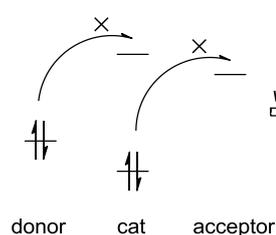
氏名 中島 一成

1. 緒言

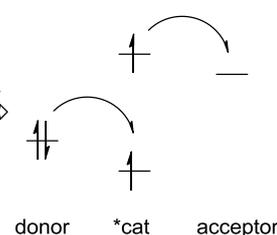
トリス(ビピリジル)ルテニウム(II)錯体($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$)に代表される遷移金属ポリピリジル錯体は、可視光領域に強い吸収をもち、長寿命の励起状態を生成する錯体として古くから研究されている。そのため、これらの錯体は励起状態において他の分子と反応することができ、一電子移動反応が進行することが知られている。この光誘起電子移動の概念図を Scheme 1 に示す。遷移金属ポリピリジル錯体 (cat) は、基底状態において、電子移動に基づく酸化・還元反応に対しては不活性である (Scheme 1a)。

Scheme 1.

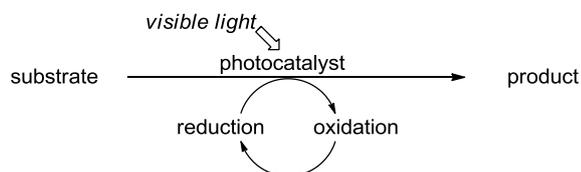
(a) ground state



(b) excited state



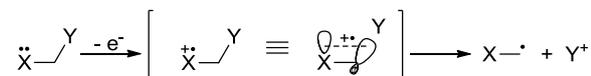
Scheme 2.



一方、励起状態においては、光励起された電子を他の分子に供与し、同時に、これによって生じる空の軌道に電子を受容することができる (Scheme 1b)。すなわち、光励起状態の分子は、強力な一電子酸化剤かつ還元剤として振舞うことが可能である。そこで、本学位論文ではこれらの錯体を光電子移動触媒として用いることで、反応系路中で酸化と還元の両方のステップを含む反応系を設計した (Scheme 2)。通常、熱的な反応条件では電子移動酸化と還元を独立に制御することは困難であることから、熱的には困難な反応の開発が期待できる。

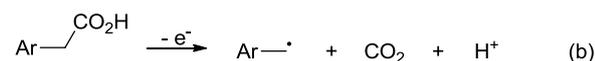
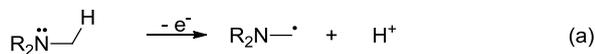
本研究では、有機分子の一電子酸化によって生成するラジカルカチオン種のフラグメント化を鍵段階とする光触媒的有機合成反応の開発を行なった。

Scheme 3.



電子豊富な分子が一電子酸化を受けて生成するラジカルカチオンは不安定な中間体である。そのため、ラジカルカチオンのフラグメント化反応が進行し、

Scheme 4.



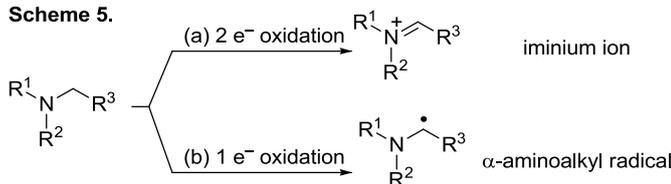
ラジカル種とカチオン種を生成する反応がよく知られている(Scheme 3)。このとき、ラジカルカチオン中心(X)に対して、隣接する C-Y 結合のσ-軌道が相互作用するため、C-Y 結合の開裂が進行し、アルキルラジカル種(X-C \cdot)とカチオン種(Y $^+$)を生成する。この過程に着目し、基質の一電子酸化・フラグメント化によって生成するこれらのラジカル種を、基質の一電子還元を含むプロセスによって捕捉することで、光触媒的な有機合成反応の開発を行うこととした。

具体的に、本研究では光誘起電子移動を用いたアミンからのα-アミノアルキルラジカルの生成(Scheme 4a)と、アリアル酢酸からの脱炭酸によるベンジルラジカルの生成(Scheme 4b)を鍵とする光触媒的分子変換反応の開発を行った。

2. アミンの一電子酸化に基づくα-アミノアルキルラジカルのアルケンへの付加反応の開発

アミンは電子豊富な化合物であり、容易に酸化が可能である。そのため、アミンの酸化に基づく分子変換反応は、含窒素化合物の合成における重要な手法のひとつ

Scheme 5.

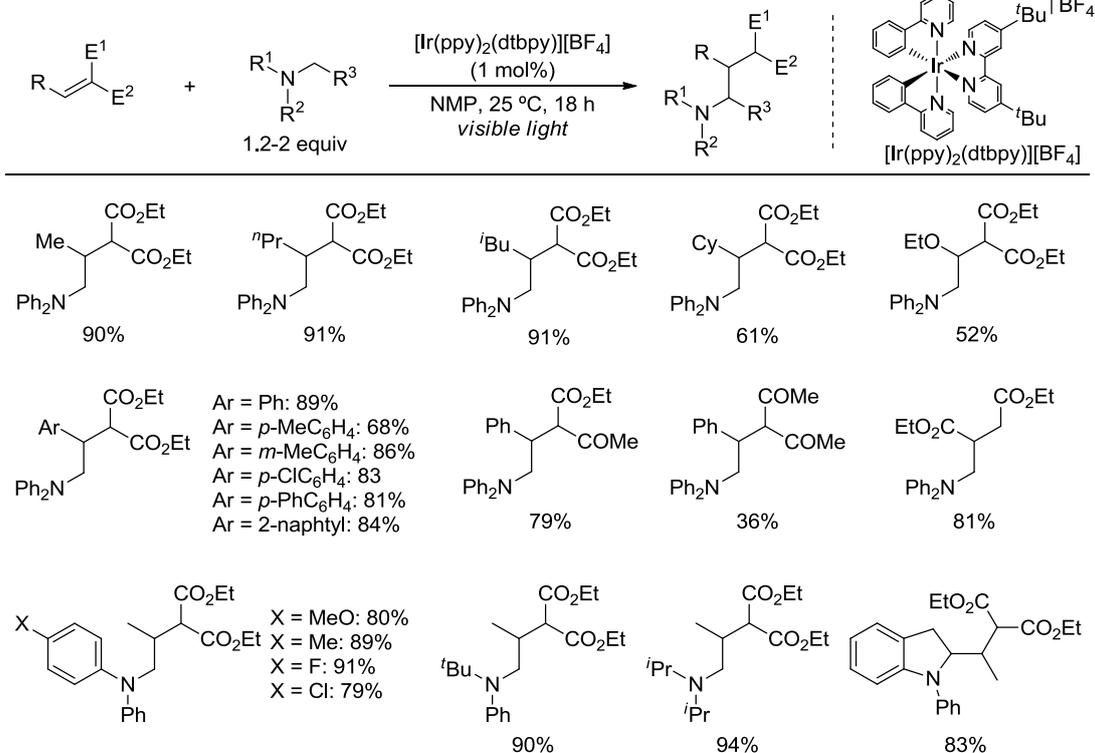


つとなっている。これまで、アミンの2電子酸化に基づくイミニウムイオンを鍵中間体とする反応は広く研究されてきたのに対して(Scheme 5a)、アミンの1電子酸化に基づくα-アミノアルキルラジカルを鍵中間体とする反応は限られてきた(Scheme 5b)。この理由として、α-アミノアルキルラジカルは出発物質であるアミンよりも酸化を受けやすい化学種であり、速やかに酸化されてイミニウムイオンへと変換されてしまうことが挙げられる。そのため、化学量論量の酸化剤の存在下では制御の困難な化学種である。そこで今回は、遷移金属ポリピリジル錯体を光電子移動触媒として用いることで、α-アミノアルキルラジカルのアルケンへの付加と続く一電子還元を鍵とする反応の開発を行った。

種々の反応条件について検討を行ったところ、光電子移動触媒として 1 mol% の [Ir(ppy) $_2$ (dtbpy)][BF $_4$] の存在下、アルケンとアミン(1.2-2 equiv.)とを、N-メチルピロリド

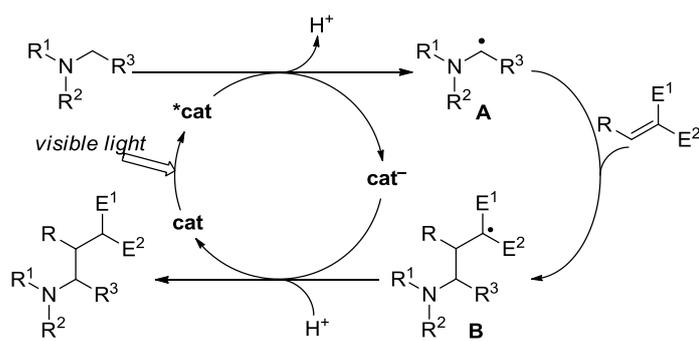
ン(NMP)溶媒中で 18 時間可視光照射を行うことで、対応するラジカル付加生成物が高収率で得られた。本反応には様々なアルケンおよびアミンが適用可能であった(Table 1)。

Table 1.



予想される反応機構を Scheme 6 に示す。はじめに、光励起されたイリジウム錯体が、アミンを一電子酸化することにより、 α -アミノアルキルラジカル(A)が生成する。続いて、 α -アミノアルキルラジカル(A)がアルケンに付加することでラジカル中間体(B)を生成する。最後

Scheme 6.



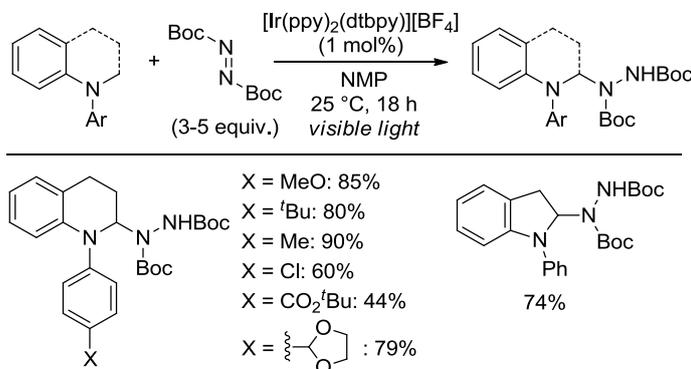
に、一電子還元状態のイリジウム触媒によって B が還元されることにより、生成物が得られたものと考えられる。

最後に、本反応の量子収率を測定したところ 0.32 と決定された。これは遷移金属ポリピリジル錯体を用いた光誘起電子移動過程の一般的な量子収率であり、本反応が、Scheme 6 に示したように、基質の連続的な一電子酸化・還元に基づいて進行していることを強く示唆する結果であった。

3. アミンの一電子酸化に基づく α -アミノアルキルラジカルのアゾジカルボン酸エステルへの付加反応の開発

続いて、 α -アミノアルキルラジカルを用いた反応系の拡張を目的に、アルケンに代えてアゾジカルボン酸エステルへの付加反応を検討した。先程の反応と類似の条件下、種々のアミンとアルケンを用いることで、対応する *N,N*-アセタールが良好な収率で得られた(Table 2)。

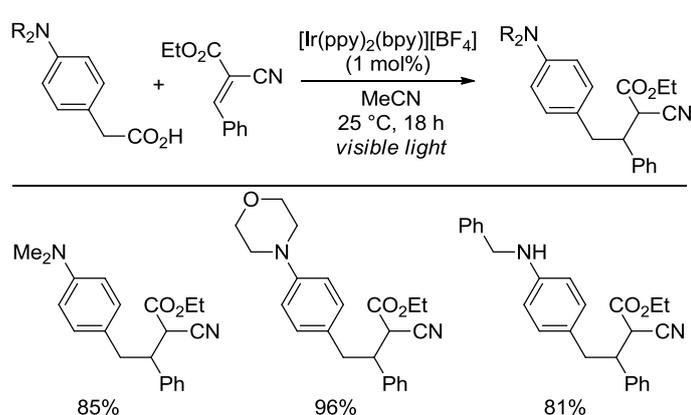
Table 2.



4. アレーンラジカルカチオンからの脱炭酸を経由するラジカル生成とその反応への応用

ここまでの反応では、アミン由来のラジカルカチオン中間体から、隣接する C-H 結合の脱プロトン化を経て生成する α -アミノアルキルラジカルを鍵中間体とする反応開発を行ってきた。一方、アミノ基を有するフェニル酢酸においては、脱炭酸反応が進行し、ベンジルラジカルを生成すると期待される。そこで、光誘起電子移動により生成するベンジルラジカルを鍵中間体として、アルケンへの付加反応を検討した。Table 3 に示したように、種々の基質において、反応が進行し対応する付加生成物が良好な収率で得られた。

Table 3.



5. まとめ

本学位論文において、遷移金属ポリピリジル錯体を触媒として、光誘起電子移動を用いた有機合成反応の開発に成功した。今回開発した反応は光励起状態の分子の特性を生かした連続的な一電子酸化・還元を鍵として進行しており、一般的な酸化剤や還元剤を用いる熱的な反応条件では困難な分子変換である。これらの反応が、新たに含窒素化合物を合成するための、有用な手法となることを確信している。