

安定ラジカル種を与える ボロニウム塩の創製と触媒機能創出

Design and Synthesis of a Borenium Salt as a Precursor of a Stable Radical Species

北海道大学触媒科学研究所 浦口 大輔



我々の生活を支える機能をもった有機分子を供給するためには、原子と原子をいかにつなぐか、すなわち結合形成の理解と制御が重要となる。すなわち、結合形成に関わる基本的な活性種であるアニオン・カチオン・ラジカルの性質を把握し自在に操るための学理と方法論が必要である。しかし、イオン間力により強固に結びついた対イオンにより制御できることが実証されているアニオン・カチオン・ラジカルイオンとは対照的に、電荷を全くもたない単純な遊離ラジカル種の直接的な制御は非常に困難とされている。これは、合成化学における未解決の課題であり、実際、既存の選択的ラジカル反応の多くはラジカル受容体側の認識・活性化に基づくものに分類され、ラジカルそのものを制御した例は極めて限られている。近年急激に進化を遂げつつある光触媒化学にけん引される形で、ラジカル化学のルネッサンスが訪れているが、独自の戦略に基づいてラジカル反応に革新をもたらす試み、特に立体・位置などの選択性の獲得への挑戦は少ない。

本研究では、光酸化還元系における鍵活性種であるラジカル種を選択的に認識・制御する触媒システムが開発できれば、二電子関与の(イオン)反応や金属触媒反応に加えて、新たな精密合成ツールが提供可能になり合成化学に革新をもたらすと考え、ラジカルーラジカル相互作用を鍵分子間力としてラジカル種の直接的制御を可能にする触媒系確立への端緒として、新奇ボロニウムイオンの創製とその触媒機能創出に取り組んだ。

研究の基盤となる触媒分子としてまず、一価二座型配位子をふたつもつ対称性の高いスピロ環状ボロニウム塩を創製した。本分子は、中心のホウ素カチオンの軌道が全て窒素に占有され、カチオン中心への求核攻撃に対して耐性をもつため、高い構造堅牢性を備えている。新規ボロニウム塩の触媒機能を探索した結果、脱酸素条件下で緑色光を照射するとインドールの窒素が電子豊富アルケンにより選択的にアルキル化された生成物が得られることが明らかとなった。この結果は、一般的な二電子過程を経る求電子的な分子変換でインドールが3位炭素上でのみ置換反応を起こすこととは対照的なものであり、光化学過程を経るラジカル反応が進行していることを示唆している。また、ここで観測された位置選択性は本ボロニウム塩に特徴的であることが、これまでの汎用光触媒を用いた比較実験において明らかとなっている。興味深いことに、反応の効率および選択性はボロニウムカチオンの対イオンの性質による影響を強く受け、特に水素結合能の高いアニオンの存在下で良好な結果が得られる。この知見は、アニオンによるインドールの活性化が分子の励起過程に関わっていることを意味し、本ボロニウム塩がイオン性であることの重要性を示すものといえる。

【キーワード】 イオン性光触媒・選択的光反応

【参考文献】

- ・光化学フロンティア 未来材料を生む有機光化学の基礎, 水野 一彦, 宮坂 博, 池田 浩 編集, 化学同人, 2018.
- ・浦口大輔, ラジカルイオンの触媒的立体制御. *化学と教育*, 2023, 71, 392-395.