

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028 年度

2024

Jun.

News Letter

8

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

研究紹介

キラルアニオンを用いた有機カチオンの
高次制御に基づく光反応グリーン触媒系の開拓

東北大学大学院理学研究科・教授

A01 班 寺田 眞浩

トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis

研究紹介



「キラルアニオンを用いた有機カチオンの高次制御に基づく

光反応グリーン触媒系の開拓」

東北大学大学院理学研究科・教授

A01 寺田 眞浩

mterada@tohoku.ac.jp

1. はじめに

本研究では、温和でメタルフリーな反応条件下、安価で豊富な化学原料から高付加価値な化合物を構築する環境調和型な分子変換法を確立することを目的とし、従来困難であったキラルブレンステッド酸触媒による非極性官能基（ドナー分子）の不斉変換を可能とする新たな触媒反応系の開発を目指す。この実現に向けてキラルブレンステッド酸触媒の作用によって生じる有機カチオン種を光励起し、強力な一電子酸化剤として機能させることを考案した。再生可能エネルギーである光照射下、安価で豊富な炭素資源である芳香族炭化水素や単純オレフィンをドナー分子として用い、励起有機カチオン中間体への一電子移動を起点としたラジカル種の発生、続くキラルブレンステッド酸触媒が構築する不斉反応場における結合形成によって、グリーン触媒科学と呼ぶに相応しい不斉光反応系の開拓を本研究の目標とする。

2. これまでの研究成果

ブレンステッド酸は有機合成において最も古典的かつ汎用性の高い触媒のひとつであり、近年、キラルブレンステッド酸を用いた多種多様な不斉触媒反応が開発されている。一方で、プロトン化と脱プロトン化というブレンステッド酸の基礎的な触媒作用によって変換できる官能基は主に極性官能基に限定されており、ベンジル位の $C(sp^3)\text{-H}$ 結合のような非極性官能基を直接変換することは困難である。

一般に、光励起状態にある化合物は酸化・還元の特徴を示し、基底状態では進行させることが困難な変換を可能にする。なかでも有機カチオン種は、その高い電子受容性から、光励起状態において高い酸化力を有することが知られている。有機カチオン種「 C'^{+}_{EI} 」

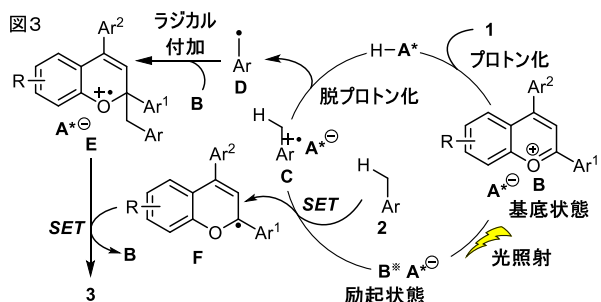
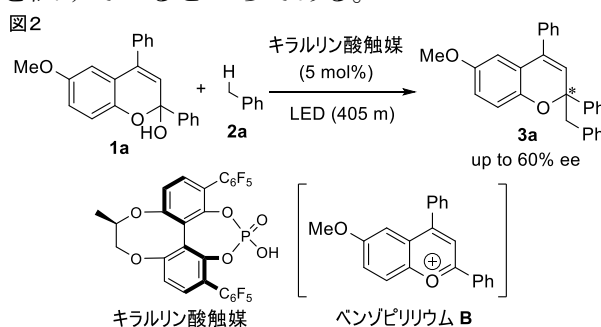
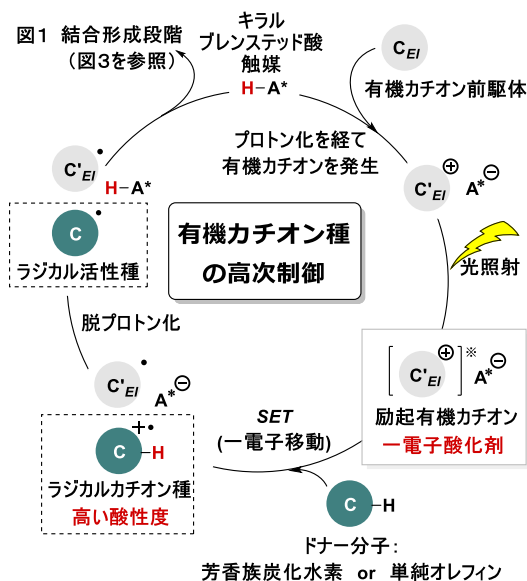
を発生させる基本的な手法であるブレンステッド酸によるプロトン化に着目し、触媒的に発生させた有機カチオン種を光励起によって強力な一電子酸化剤として機能させることで、非極性官能基の直接変換が可能になると考えた(図1)。芳香族炭化水素や単純オレフィンなどのドナー分子から励起有機カチオン種への一電子移動によって生じるラジカルカチオン種は隣接位のC(sp³)-H結合の酸性度が格段に高くなる。そのため、キラルブレンステッド酸触媒が基質をプロトン化することによって生じる共役塩基(キラルアニオン種「A⁻」)の弱い塩基性でも十分に脱プロトン化され、ラジカル活性種「C[•]」を発

本不斉光反応系として、クロメン誘導体 **1** に酸触媒を作用させることで生じるベンゾピリリウムカチオン **B** を光照射下にトルエン **2a** (ドナー分子) と反応させることで、ベンジルラジカル の発生を経由するラジカル反応を検討した^[1]。この反応系にキラルリン酸触媒を用いたところ、エナンチオ選択性は中程度(60% ee)ながら不斉の発現に成功した (図 2)。理論化学計算による機構解析では、図 1 から憶測される「**C'EI**・」と「**C**・」とのラジカルカップリング反応ではなく、有機カチオン種「**C'EI**⁺」、すなわちベンゾピリリウムカチオン **B** へのベンジルラジカル (ラジカル活性種「**C**・」) の求核的な付加であることを明らかにしている (図 3)。現在、エナンチオ選択性の向上を目指し、新たなキラルブレンステッド酸触媒の設計開発を試みているところである。

本研究を通じ、キラルブレンステッド酸触媒に光励起を組み合わせることで芳香族炭化水素やオレフィンなどの豊富な炭素資源を高付加価値な光学活性化合物へと変換する革新的な分子変換を提供するだけでなく、弱い分子間相互作用に基づくラジカル反応の立体化学制御に関する新たな指導原理を見出したいと考えている。

3. 参考文献

[1] Kikuchi, J.; Kodama, S.; Terada, M. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4153.





トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催報告】

・第2回リトリート A ROOM (非公開)

第2回リトリートを、令和6年5月20日(月)に東京大学本郷キャンパスにて開催しました。グリーン触媒科学を本格始動させるために、各公募班員の現在進行形の研究と領域内での協創研究に関する提案を共有し議論を行いました。

【イベント開催案内】

・第2回公開シンポジウム

第2回公開シンポジウムを、令和6年12月13日(金)、14日(土)に筑波大学にて開催します。詳細は追ってお知らせ致します。

【受賞】

- ・稲木 (A03) グループの論文が2024年電気化学会論文賞に選ばれました。

https://www.electrochem.jp/post_news/5547/

- ・西林仁昭教授 (A01) が東京応化科学技術振興財団より第35回向井賞(令和6年度)を受賞しました。

業績名「分子触媒を利用した温和な反応条件下での触媒的窒素固定法の開発」

<https://www.t.u-tokyo.ac.jp/topics/tp2024-05-28-002>

【プレスリリース】

- ・金井 (A02) グループの論文「Leuco Ethyl Violet as Self-Activating Prodrug Photocatalyst for In Vivo Amyloid-Selective Oxygenation」(Advanced Science 掲載誌について)

https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/press/z0111_90054.html