

アニオン性有機分子光触媒の設計

(慶大理工) ○稲葉 雷蔵・小島 直・前田 文平・大松 亨介

Design of Anionic Organic Molecular Photocatalyst

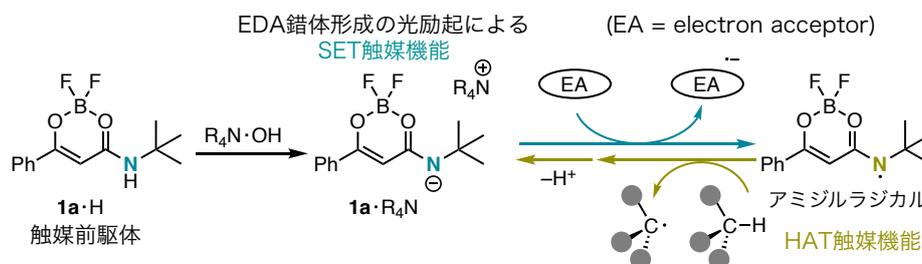
(Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University)

○Raizo Inaba, Nao Kojima, Bumpei Maeda, Kohsuke Ohmatsu

Excitation of the electron donor-acceptor (EDA) complex facilitates an intracomplex single electron transfer (SET) from electron donor to electron acceptor to generate the radical ion pair. EDA complex photochemistry is attracting increasing interest because of its ease of operation and the possibility of activating colorless substances using visible light, without exogenous photoredox catalysts.¹ Within this emerging concept, xanthene dye and electron-rich sulfur-containing molecules have recently been exploited as electron donor as well as the precursors for radical catalysts, which can ultimately yield reactive radicals though hydrogen-atom transfer (HAT).² Here, we develop a novel anionic molecular catalyst that generates a HAT-active radical via the photoexcitation of EDA complex. Specifically, we devised a strategy utilizing nitrogen radicals, which exhibit high reactivity toward HAT processes and allow for easy modulation of electronic and steric properties of the catalysts.

Keywords : Catalyst design; Organic molecular photocatalyst; Ionic organic molecule; Radical reaction

電子供与-受容錯体 (EDA) 錯体の光励起は、電子供与体単独の光励起を起点とする一電子移動 (SET) と比較して低エネルギーで SET を起こしてラジカルを生成させる特長があり、有機合成への応用が盛んに研究されている¹⁾。近年では、キサントレン系色素や電子豊富な含硫黄化合物を電子供与体として利用し、対応するラジカル種を水素原子移動 (HAT) 触媒として機能させる戦略が報告されている²⁾。今回我々は、EDA 錯体の光励起を起点として HAT 触媒機能を発揮する新しいアニオン性有機分子光触媒の開発に取り組んだ。特に、HAT に対する高い反応性を発揮し、電子的・立体的性質の調節が容易な窒素ラジカルを利用する戦略を考えた。優れた電子供与能をもち、EDA 錯体を形成するための十分なπ共役系を有すること、さらに、機能調節のためアミド窒素上にアルキル基を含む多彩な置換基を採用可能であることを要件として、アミドと 1,3-ジカルボニルホウ素錯体を融合させた分子 **1a·H** を設計した。**1a·H** の pK_a は MeCN 中で約 24 であり、第四級アンモニウムヒドロキシドと混合すると、アンモニウムアミデート (**1a·R₄N**) として単離可能である。**1a·R₄N** は、電子不足アレーンや電子不足アルケン等と EDA 錯体を形成し、さらに錯体内 SET によって生じるアミジルラジカルは、各種炭化水素化合物と HAT を起こすことを見出した。



1) T. Tasnim, M. J. Ayodele, S. P. Pitre, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 10555–10563.

2) a) V. Quint, F. Morlet-Savary, J.-F. Lohier, J. Lalevée, A.-C. Gaumont, S. Lakhdar, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7436–7441. b) H. Fuse, Y. Irie, M. Fuki, Y. Kobori, K. Kato, A. Yamakata, M. Higashi, H. Mitsunuma, M. Kanai, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6566–6574. c) E. Le Saux, M. Zanini, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1113–1118.