

Frustrated Lewis Pair の 光触媒化学

典型元素化学と光触媒化学の融合



荒巻吉孝

名古屋大学工学研究科 助教

かさ高い Lewis 酸・塩基対 (frustrated Lewis pair : FLP) を用いた反応は二電子移動反応としてその発見以降理解されてきた。一方で、ある特殊な FLP においては、酸・塩基間での一電子移動反応 (single-electron transfer : SET) が進行することも 2010 年代から報告されている。本稿ではこのような FLP 内の SET を筆者らがいかに触媒化学へと展開してきたかについて紹介する。

はじめに

一般的に Lewis 酸・塩基を混合すると Lewis 酸の空軌道が Lewis 塩基の非共有電子対の二電子を受け入れ、両者の間に配位結合が形成される。これに対し、立体的にかさ高く、互いに接近して配位結合を形成しにくい Lewis 酸・塩基対は frustrated Lewis pair (FLP) と呼ばれ、2000 年代以降、FLP に特有の反応性が盛んに研究されてきたがその多くは電子対が移動する二電子移動反応として理解されてきた¹⁾。一方で、Lewis 酸・塩基間の一電子移動反応は 1960 年代から報告されていたものの²⁾、その合成化学への展開は永らく閉ざされたままであった。FLP の化学の発展に伴い、2013 年頃から一部の特殊な FLP では一電子移動 (single-electron transfer : SET) によりラジカル対が発生する例が報告されるようになった³⁾。しかし、筆者が研究に着手し始めた当時、FLP 内の SET は当量反応に限られており、筆者らの初報とほぼ同時期に合成化学への応用例も初めて報告されたが⁴⁾、生成した開殻種であるラジカルを開殻種に戻し繰り返し利用する、すなわち触媒として利用するまでには至っていなかった。そこで筆者らは、一般性の高い Lewis 酸・塩基間での SET を誘起させる汎用性の高い手法が確立できればその触媒的利用が可能になるのではないかと考え、SET を促進するために光エネルギーを用いるという着想に至った。

FLP における光誘起一電子移動の発見と炭素-炭素結合形成反応への展開

まず、熱エネルギーだけでは SET が進行しない FLP において、光照射によりその SET が可能になるのかをトリスペンタフルオロフェニルボラン $B(C_6F_5)_3$ を Lewis 酸、ジメチルアニリン誘導体 **1** を Lewis 塩基としたモデル系で検証した。両者の混合溶液は可視光領域にほとんど吸収を示さなかったが光照射を行うと徐々に緑色に変化していき、ESR により確かにジメチルアニリンのラジカルカチオンが生成している、すなわち SET が進行することがわかった。加えて、この光誘起一電子移動反応においては $B(C_6F_5)_3$ と **1** 間の電荷移動 (charge transfer : CT) 錯体の形成が鍵となっていることも明らかにした。ここで、アニリンが一電子酸化されラジカルカチオンになると、窒素の α 位の C-H の酸性度が高くなり脱プロトン化により求核的な α -アミノアルキルラジカルが生成する。これを利用して、 $B(C_6F_5)_3$ を光触媒とするアニリン類の不飽和ケトン **2** へのラジカル付加反応を見いだした (図 1 左)⁵⁾。一方でこの触媒反応は CT 錯体の光励起が鍵となっているため、裏を返せば $B(C_6F_5)_3$ と CT 錯体を形成しない基質には適用できない。そこで、光励起された $B(C_6F_5)_3$ 自身を酸化剤として利用できないかを検証したところ、その励起三重項状態がトルエンを一電子酸化しラジカルカチオンを与えることを見いだした。この素反応を塩基触媒である 2-プロモピリ

B(C₆F₅)₃と基質間の触媒的CT錯体の形成を鍵とする系

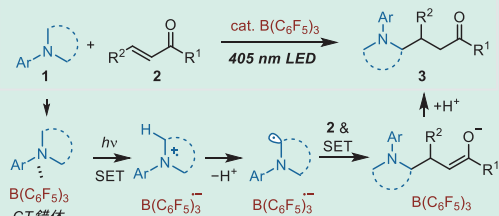


図1 B(C₆F₅)₃の光触媒機能を利用した炭炭-炭素結合形成反応

ジンによる脱プロトン化と組み合わせることで、トルエンからベンジルラジカルを直接発生させ触媒的ベンジル位直接アルキル化へと展開することができた (図1右)⁶⁾。これは光照射下において塩基と光触媒としての Lewis 酸が協働する新たな FLP 触媒系といえる。

光活性分子内 FLP への展開

以上2つの例は、Lewis 酸である B(C₆F₅)₃ が光触媒として機能した触媒系だが、次に筆者らは Lewis 酸と Lewis 塩基から生じる2種類のラジカルをともに触媒的に利用し、それぞれが異なる役割を担う多機能ラジカル触媒系が構築できないかと考えた。この実現において筆者らは Lewis 酸・塩基の両方が触媒量だとそもそも溶液中での衝突頻度が低く、光照射を行っても触媒として機能し得る十分量のラジカルが発生できないと考え、Lewis 酸と Lewis 塩基部位を同一分子に組み込んだ分子内 FLP を設計し、その分子内 CT を利用することにした。その後、多くの試行錯誤の末にその共役塩基が可視光活性となる *p*-ボリルチオフェノール **7** の構造へとたどり着いた (図2)。当初の設計では可視光活性な **7** の共役塩基の光誘起分子内電荷移動後にホウ素ラジカルアニオンが一電子還元触媒、チルラジカルが水素原子移動 (hydrogen atom transfer : HAT) 触媒として機能することを想定していたため塩基性条件下での反応を検討していた。ところが偶然、**7** の DMF や DMSO 溶液が塩基を添加せずとも黄色に呈色する、すなわち自発的にプロトンを放出してその共役塩基が発生していることに気が付き、**7** が Brønsted 酸としての機能も有していることを見いだした。この3つの触媒機能の協働により、**7** はベンジルアルコール **8** とケトン **9** の水素原子移動型ラジカルクロスカップリ

B(C₆F₅)₃の直接励起状態の利用: 塩基との協働触媒系

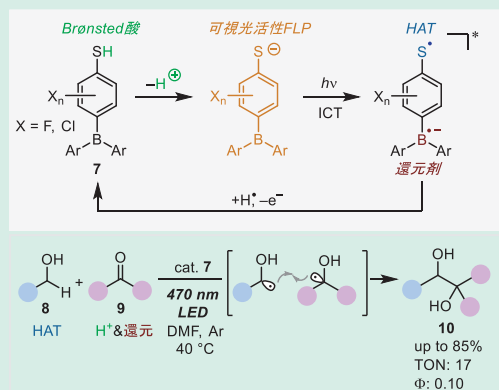
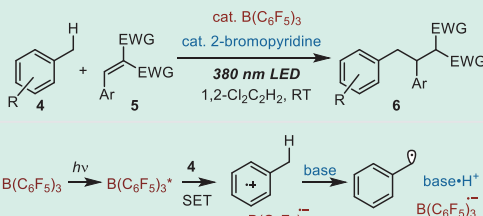


図2 *p*-ボリルチオフェノール **7** の3つの触媒機能と高効率な1,2-ジオール **10** の合成への応用

ングの効率的な触媒として機能した (触媒回転数 TON : 17, 量子収率 Φ : 0.10)⁷⁾。

おわりに

以上、本稿では FLP の光触媒化学について紹介してきた。この化学は黎明期に当たり、ここに紹介した系を含みまだ数例しか報告されていないが、そのために開拓の余地が残されており、次世代の光触媒開発における重要な設計概念の1つとして大きな可能性が広がっていると筆者は期待している。

最後に、本研究の遂行にあたり、多くの助言と支援をいただいた大井貴史教授、測定等でご協力いただいた共同研究者の方々、ならびに先例のないテーマに手探りの状態から挑み研究の芽を育ててくれた共同研究者の学生諸氏にこの場を借りて深く感謝申し上げる。

- 1) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 6400.
- 2) H. van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2229.
- 3) L. J. C. van der Zee, S. Pahar, E. Richards, R. L. Melen, J. C. Slootweg, *Chem. Rev.* **2023**, 123, 9653.
- 4) Y. Soltani, A. Dasgupta, T. A. Gazis, D. M. C. Ould, E. Richards, B. Slater, K. Stefkova, V. Y. Vladimirov, L. C. Wilkins, D. Willcox, R. L. Melen, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2020**, 1, 100016.
- 5) Y. Aramaki, N. Imaizumi, M. Hotta, J. Kumagai, T. Ooi, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 4305.
- 6) Y. Aramaki, Y. Uchida, R. Ishikawa, T. Ooi, *J. Photochem. Photobiol.* **2023**, 18, 100206.
- 7) T. Kikura, Y. Taura, Y. Aramaki, T. Ooi, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 20425.

© 2026 The Chemical Society of Japan



あらまき・よしたか
〔経歴〕2014年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了 (指導教員: 野崎京子教授), 博士 (工学)。同年京都大学化学研究所 博士研究員 (学振 PD), 16 年名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 (ITbM) 博士研究員を経て、同年4月より現職。〔専門〕有機合成化学, 有機典型元素化学, 光化学。〔趣味〕史跡巡り, スポーツ観戦, お酒。
E-mail: aramaki@chembio.nagoya-u.ac.jp