

2023 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	永島 佑貴
研究機関名	東京工業大学
所属部署名	物質理工学院 応用化学系
役職名	助教
研究課題名	周期表横断型の多元素光化学が拓く高度分子変換
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

研究成果の概要

本研究では、光エネルギーを利用した高活性種を周期表横断的に設計し、従来法では難しい高度な分子変換法を創出することを目指している。本年度は、「ホウ素」元素の特性を活かした光反応の開発に注力した結果、(1)「ジフェニルアセチレンの *trans*-選択的なヒドロホウ素化反応 (Org. Lett. 2024, 26, 2180.)」と(2)「ヘテロ芳香環の脱芳香族的な付加環化反応」という二種類の分子変換反応を開発した。(2)は現在論文投稿中であるため、記載は省略する。

アルキンのヒドロホウ素化は、「sp² 炭素—ホウ素結合」という材料科学の分野で汎用される化学結合をわずか一工程で構築できる、重要な分子変換の一つである。しかし、従来の手法では、「芳香環が複数存在するアルキン」に対して「立体選択的に」ホウ素元素を導入することが困難であった。

本研究では、「ホウ素」元素の光励起状態における高い反応性を利用することで、新規ホウ素化反応が開発できるのではないかと考えた。具体的には、光吸収できないジボロン試薬に対して、光吸収可能なアニオン性の基質を組合せ、「ホウ素アート錯体」という中間体を発生させることで、ジボロンの励起状態を作り出し、通常の条件では困難な分子変換が実現できると期待した。その結果、量子化学計算を用いた基質設計を併用することで、ジアリールアルキンの新規ヒドロホウ素化反応が進行することを見出した。本反応は、既存の手法と比較して、遷移金属触媒の使用や過酷な反応条件を回避できる有用な手法であるとともに、ベンゼン環上とビニル基上へ一挙にホウ素元素を導入可能な初の反応例である。

開発した分子変換反応は2次元芳香族分子や高度に縮環した化合物を簡便に与えるため、機能性材料や医薬品の探索空間を拡大するものである。それぞれの光化学を理論と実験の両面から解明した結果、速やかに励起三重項状態を生成する「ホウ素」元素の特性が、これらの分子変換のカギであることを明らかにした。