

# 水素ラジカル等価体を用いた分子変換プロセスの開発

長尾 一哲\*

## Development of Molecular Transformation Using Hydrogen Radical Equivalents

Kazunori NAGAO\*

Hydrogen evolution reaction catalysts are known to convert a proton and an electron into highly reactive hydride species, which were utilized to hydrogen gas production through the dimerization reaction. While hydrogen gas has been used as a reductant in synthetic chemistry, it is necessary to activate stable hydrogen gas utilizing expensive noble metal catalysts or harsh reaction conditions. This study focuses on direct use of the hydride intermediate as a hydrogen radical equivalent to reductive radical transformation of organic molecules.

### 1. 研究背景と目的

再生可能エネルギーである光と光触媒を活用した水素発生反応 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) は水素ガスをクリーンに製造できるため、精力的に研究されている。水素発生反応触媒は数多く知られており、<sup>1,2</sup> その反応経路に関する知見も蓄積してきている。水素発生反応触媒はプロトンと電子を受け取ることで高反応性のヒドリド種へと変換され、その二量化反応によって安定な水素ガスを発生する機構が知られている (図 1)。一方で、合成化学において水素ガスは還元剤として利用されてきた。しかし、安定な水素ガスを利用するには高価な貴金属触媒や高温高压条件を用いて、高反応性のヒドリド活性種を再度生じさせる必要がある。水素ガスの製造と合成化学における還元反応への利用の一連のプロセスを俯瞰してみると、水素ガスを経ることによるエネルギーと直裁性の損失、という課題が存在する。光を活用した水素発生反応の過程で生じるヒドリド種を「水素ラジカル等価体」と捉え、直接有機分子の還元を利用し、エネルギー効率と直裁性に優れた分子変換プロセスの開発を本研究の目的とする。

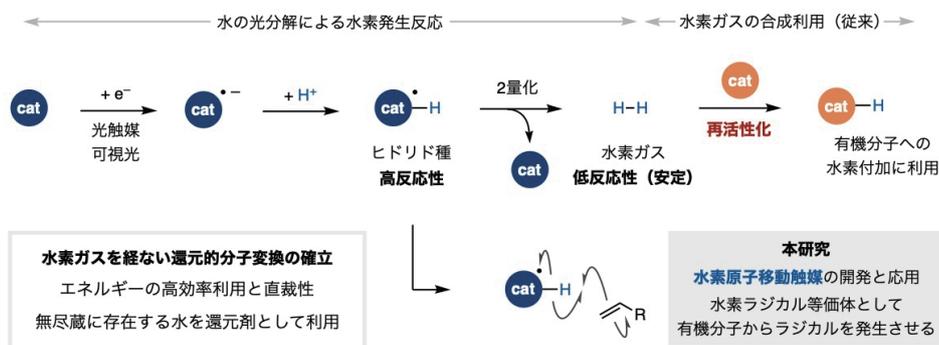


図 1 本研究の概要と目的.

### 2. 研究方法

可視光酸化還元触媒と還元剤を用いたアルケンの水素化反応をモデル反応として、水素発生反応で用いられている分子性触媒を検証した (図 2)。還元剤としては、プロトンと電子源となりうる電子供与体を検討した。想定反応機構は以下の通りである。可視光励起した光酸化還元触媒が還元剤を一電子酸化して得た電子とプロトンを、水素発生反応触媒に移動させる。生じたヒドリド種と還元剤由来のラジカル種は逐次的にアルケンへの水素原子移動を起こしてアルケン還元する。

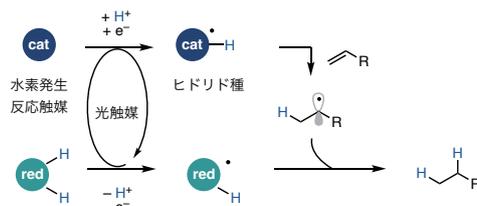


図 2 想定反応機構.

### 3. 結果

検討の結果、可視光照射下、有機光酸化還元触媒 4CzIPN、水素発生反応触媒としてコバルトサロフェン錯体触媒、還元剤としてハンチュエステルを用いるとアルケンの還元体が中程度の収率で見出された (図3)。還元剤の選択は重要であり、他のジヒドロキノン類では全く還元体を与えなかった。しかし、ハンチュエステルよりもキノン類の方がその還元的再生が容易であることから、<sup>3,4</sup>ジヒドロキノン還元剤に固定して再び検討を開始した。光酸化還元触媒によるジヒドロキノンの一電子酸化に対応する逆電子移動が問題ではないかと考え、ジヒドロキノンラジカルカチオン種を速やかに脱プロトン化して逆電子移動を抑制することを期待して、ブレンステッド塩基を添加した。その結果、ブレンステッド塩基としてトリエチルアミンを触媒量添加するとアルケンの還元体がわずかに得られることがわかった。塩基の選択は重要であり、塩基性度の低いピリジンおよびコリンや高いトリアルキルアミンを用いた場合には、目的物が全く得られなかった。

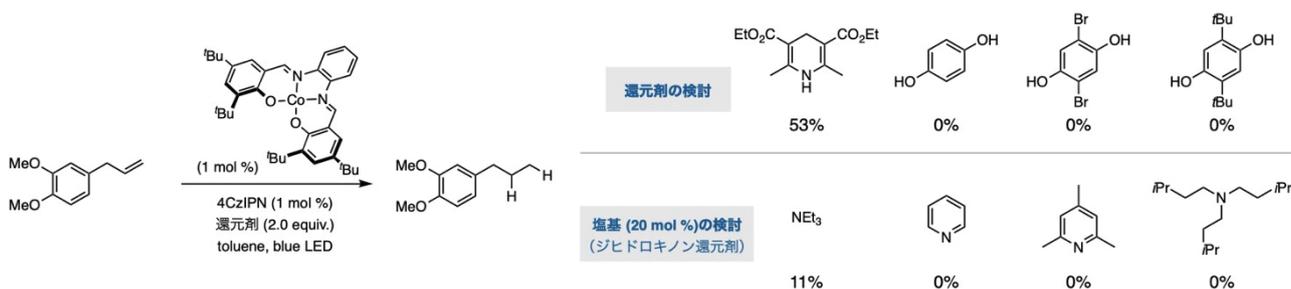


図3 コバルト触媒を用いたアルケンの水素化.

コバルトサロフェン錯体触媒と並行して有機水素発生反応触媒の検討も行った (図4)。既に水素発生反応触媒として知られているベンゾチアジアゾール<sup>5</sup>を中心に検討を行った。いくつか置換基を変えたものを検討したが、還元を良好に進行させる有機水素原子移動触媒を見出すには至っていない。今後は、アルケンへの水素原子移動過程の活性化エネルギーと生じるヒドリド種の結合解離自由エネルギーを量子化学計算で見積もり、課題を明らかにしていく。

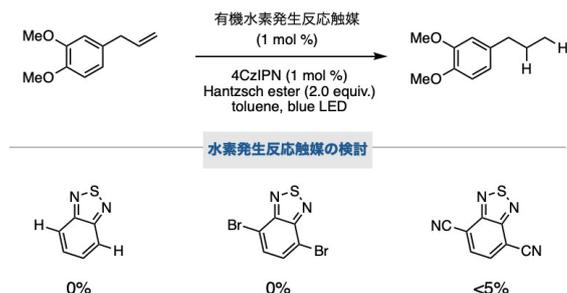


図4 有機触媒を用いたアルケンの水素化.

### 4. まとめと展望

可視光照射下、有機光酸化還元触媒、コバルト触媒、還元剤を用いることでアルケンの還元反応が中程度進行することを見出した。今後は「水の酸化反応によるハンチュエステルの還元的再生法の開発」か「ジヒドロキノン還元剤とする反応系の効率化」を目指していく。将来的には、アルケンへの水素原子移動で生じた炭素ラジカルを還元以外の分子変換に活用して、高付加価値の有機分子を高効率かつ直裁的に合成することを目指す。

### REFERENCES

- 1) V. Artero, M. C. Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50** (2011) 7238-7266.
- 2) C. T. Méndez, M. Axelsson and H. Tian, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **63** (2023) e202312879.
- 3) Y. H. Hong, Y.-M. Lee, W. Nam and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **144** (2022) 695-700.
- 4) Y. H. Hong, Y.-M. Lee, W. Nam and S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.*, **59** (2020) 14838-14846.
- 5) M. Axelsson, C. F. N. Marchiori, P. Huang, C. M. Araujo and H. Tian, *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 21229-21233.