

研究成果報告書

所属機関 職名 氏名
茨城大学大学院 理工学研究科 量子線科学専攻 助教 近藤 健
(現 静岡県立大学薬学部薬学科 助教)

研究テーマ

有機ホウ素光触媒と環境低負荷溶媒を用いるアルコール類の空気酸化

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年、グリーンサステイナブルケミストリーの観点から有機合成が見直され、安全で効率的な化学反応の需要が高まっている。産学双方で重要な酸化反応においても、毒性の高い重金属酸化剤（酸化クロムなど）や爆発性の高い過酸化系酸化剤（*m*-クロロ過安息香酸など）を回避し、安全で環境にやさしい酸化剤へと置き換える手法が考案されている。特に空気中の20%を占める酸素を酸化剤に用いる手法（空気酸化）は、副生成物が水のみであり、極めて経済的でクリーンな酸化法として注目を集めている。空気酸化の応用上の課題は、空気中の酸素の酸化能をいかに高めるかである。空気中の酸素の酸化能を高める主な手法の1つとして、光触媒によって酸素を活性化する手法が知られている。光触媒は温和な反応条件下において光照射と空気中で酸化反応が進行するため、環境にやさしい合成法として一大研究分野となっている（K. P. Rakesh, H.-L. Qin *et al.*, *Green Chem.* **2018**, *20*, 4790）。我々は最近、ブromo基を有する有機ホウ素光触媒を開発し、この触媒が環境負荷の低い溶媒中でも空気酸化を促進することを見出した（*Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5001）。例えば、リン化合物の空気酸化において、環境負荷の低い酢酸エチルやアセトン中でも良好な収率で酸化物を与えることができる。これは触媒上のブromo基の重原子効果による項間交差の促進、ホウ素部位のLewis酸性による酸化中間体の捕捉・活性化に起因するものと考えている。リン化合物は比較的酸化されやすい（反応性が高い）化合物であるため、本研究では、リン化合物に比べ反応性が低く、かつ汎用的な出発物質であるアルコールに着目し、環境低負荷溶媒を用いた空気酸化反応の開発を目的とした。また、新たな有機ホウ素触媒の設計・合成にも着手した。

2. 研究成果および考察

p-アニスアルコール**1a**をモデル基質として青色LED照射下、空気酸化反応の開発を行った（表1）。光触媒としてアザボリン触媒**4a**を用いて種々の環境低負荷溶媒を検討したところ、酢酸エチル中で94%、アセトン中で72%の収率で**2a**が得られた（Entries 1, 2）。また、*tert*-アミルアルコールやシクロペンチルメチルエーテル中では収率が大幅に低下し、*p*-アニスアルデヒド**3a**の生成が確認された（Entries 3, 4）。興味深いことにジメチルスルホキシド（DMSO）を溶媒に用いたところ、**3a**が75%収率で得られたため（Entry 5）、溶媒の種類によってアルコールからアルデヒドやカルボン酸を作り分けられることが示唆された。尚、水溶媒中でも反応が進行し、収率と選択性に課題を残すものの、**2a**や**3a**が得られることが分かった（Entry 6）。触媒に関して、N上の置換基が異なる触媒**4b**, **4c**やブromo基を持たない触媒**4d**を検討したところ、収率の改善は見られなかった（Entries 7-9）。触媒を添加しない場合、反応は全く進行しなかったことから、本反応の促進には光触媒が必要であると言える（Entry 10）。得られた最適条件に基づいて、種々のアルコールの空気酸化を検討したところ、酢酸エチル中では様々なカルボン酸が比較的良好的な収率で得られ、DMSO中では収率・選択性に課題を残すものの、様々なアルデヒドが得られた（表2）。溶媒の種類による得られる生成物の選択性の変化に関しては、以下の2つの理由を想定している。前提としてアルコールがアルデヒドに変換される際には一電子移動が関わり、アルデヒドがカルボン酸に変換される際にはエネルギー移動が関わっているとされる。1つ目の理由はDMSO中では励起状態の安定化等によってエネルギー移動が起こりにくくなったためであると考えられる。また、DMSOは高い配位性を示し、ホウ素に配位することで触媒活性を弱めることで、カルボン酸への変換が抑制された可能性も考えられる。次に、アルコールからアルデヒドへの空気酸化の収率を改善すべく新たな有機ホウ素光触媒の設計・合成を行った。これまでホウ素と窒素を含むアザボリン触媒を中心に検討していたが、酸素や硫黄を含むオキサボリン**4e**やチアボリン**4f**の合成を行い、収率に課題を残すものの、目的生成物が得られた（図1）。

表1 溶媒検討および触媒検討

Entry	Solvent	Catalyst	Yield of 2a (%)	Yield of 3a (%)
1	AcOEt	4a	94	-
2	Acetone	4a	72	19
3	<i>t</i> -Amyl alcohol	4a	13	30
4		4a	44	44
5	DMSO	4a	17	75
6	H ₂ O	4a	21	38
7	AcOEt	4b	80	17
8	AcOEt	4c	21	41
9	AcOEt	4d	-	8
10	AcOEt	-	-	-

4a

4b

4c

4d

Tip =

表2 基質一般性の検討

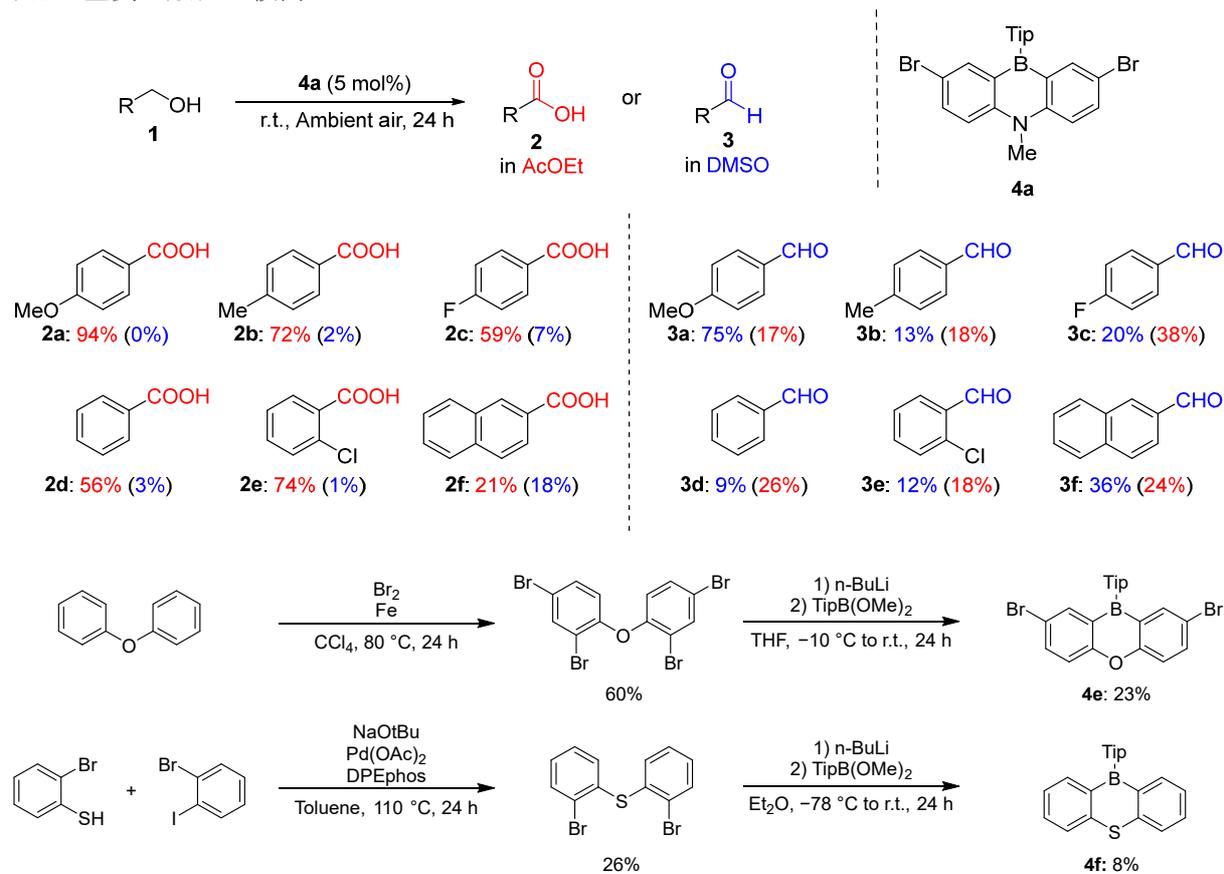


図1 新規有機ホウ素光触媒の合成

3. 将来展望

アルコールからアルデヒドへの空気酸化に関して基質一般性に課題を残しているため、現在反応条件の精査を行っている。また、反応機構の考察や脂肪族アルコールの空気酸化などにも展開している。本研究で得られた知見を基に、今後は水溶媒を用いたアルコールの空気酸化の開発を行い、さらなる環境調和型合成に挑戦したい。

4. 研究発表

菊入 優里、楊 沛源、福元 博基、吾郷 友宏、近藤 健：アザボリン光触媒を用いたアルコールの空気酸化反応の開発日本化学会第104春季年会（千葉）、2024年3月20日