

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2023

課題番号：19K15582

研究課題名(和文)d8金属錯体の金属-金属間相互作用を利用する光触媒的メタン変換反応の開発

研究課題名(英文)Development of photocatalytic methane transformation reactions using metallophilic interaction of d8 metal complexes

研究代表者

村田 慧 (Murata, Kei)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：80755835

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属-金属間相互作用を有する複核d8金属錯体を触媒分子として用いる可視光駆動型有機分子変換反応の開発に取り組んだ。反応条件を検討した結果、特にベンゾ[h]キノリン配位子を有するハーフランタン型二核パラジウム(II)錯体が光化学的な塩素引き抜き反応に活性を示すことを見出した。そこで、これを鍵過程とするベンゾ[h]キノリンの可視光駆動型C(sp²)-H結合塩素化反応を開発し、種々の実験および理論解析よりその反応機構を明らかにした。さらに、光酸化還元触媒を併用すれば、同原理を2-メチルキノリンのC(sp³)-H結合塩素化反応にも適用できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において開発した可視光駆動型C-H結合塩素化反応は、可視光エネルギーによって活性な金属ラジカル種を発生させ、これを触媒分子の酸化・塩素化過程に用いる点に特色がある。その結果として、安価で取扱い容易な塩化炭化水素を塩素源に利用することが可能となり、従来法に比べ穏和な条件下での触媒反応が実現した。本原理はC(sp³)-H結合の塩素化にも適用でき、多様な炭化水素基質の変換に利用できる可能性がある。これらの研究成果は、金属-金属間相互作用を含む化学種を光触媒反応へ展開するための触媒設計指針を提示する点から、重要な意義をもつと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, visible light-driven organic molecular transformations were explored using multinuclear d8 metal complexes with metallophilic interactions as catalysts. Through the screening of reaction conditions, the photochemical chlorine-atom abstraction reaction of a half-lantern type dinuclear palladium(II) complex possessing benzo[h]quinoline ligands was established. Using this reaction as a key elementary step, the visible light-driven C(sp²)-H bond chlorination reaction of benzo[h]quinoline was successfully developed, and the detailed reaction mechanisms were clarified by various experimental and theoretical analyses. Furthermore, the present principle was applied to the C(sp³)-H bond chlorination of 2-methylquinoline with the addition of an appropriate photoredox catalyst.

研究分野：有機金属化学・光化学

キーワード：光触媒反応 パラジウム錯体 金属-金属間相互作用

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

平面四配位型 d^8 金属錯体は、金属-金属間相互作用を伴って配位面に垂直な方向に集積し、特異な光物性を示すことが知られている。例えば、二つの金属中心の d_{z^2} 軌道間の相互作用により、被占金属-金属間軌道から空の配位子軌道への電子遷移に基づく Metal-Metal-to-Ligand Charge-Transfer (MMLCT) 励起状態が形成され、これに由来する吸収/発光帯が可視領域に観測される (Chem. Lett. 2015, 44, 1152.)。こうした d^8 金属錯体集積体の物性研究は、これまで金属-金属間相互作用の強い白金(II)中心を有する錯体を中心であったが、最近ではパラジウム(II)中心を有する錯体にも興味を持たれている (Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 3089. Chem. Commun. 2018, 54, 5319.)。一方、こうした集積体の部分構造に対応する二核 d^8 金属錯体において、MMLCT 励起を契機とする光化学反応が誘起されることも知られている。例えば、ハーフランタン型二核白金(II)錯体は、MMLCT 励起状態において形式酸化された金属中心がラジカル性を帯び、外部基質との原子引き抜き反応を起こすことが報告されている (Inorg. Chem. 2015, 54, 7316.)。しかし、これらの光化学過程が触媒的な有機分子変換反応へと展開された例はきわめて限られている。

2. 研究の目的

本研究では、 d^8 金属錯体の金属-金属間相互作用を活用する、可視光駆動型有機分子変換反応の開発を目的とした。中でもその光化学的性質に関する知見の少ない二核パラジウム(II)錯体に焦点を当て、[1] ハーフランタン型二核錯体の MMLCT 励起を契機とする原子引き抜き反応の探索、および [2] これを鍵過程とする炭化水素基質の光触媒的 C-H 結合官能基化反応の開発、の二段階の目標を設定した。従来の触媒系において高反応性試剤や電気化学系の導入が必要とされた活性種の生成過程を光化学的な原子引き抜き過程に置換し、より穏和かつクリーンな反応条件下で進行する新しい光触媒サイクルの構築を目指した。

3. 研究の方法

研究の第一段階では、種々のハーフランタン型二核パラジウム(II)錯体を合成し、その光化学特性および光反応性について調べ、光触媒サイクル構築のための基礎的な知見を収集した。研究の第二段階では、前段階で見出した光化学過程を用い、光触媒サイクルの構築、反応条件の最適化および基質一般性の検討を行った。研究の第三段階では、前段階で最適化した光触媒反応について、合成化学的・理論化学的アプローチに基づく反応機構解析を行った。

4. 研究成果

[1] ハーフランタン型二核 d^8 金属錯体による光化学的原子引き抜き反応

まず、種々の二座配位子を有するハーフランタン型二核パラジウム(II/II)錯体を合成し、その光反応性を調べた。反応条件を種々検討した結果、特にベンゾ[h]キノリン配位子を有するハーフランタン型二核パラジウム(II/II)錯体 (**1**) が光化学的な塩素引き抜き反応に活性を示したことから、以後同反応に焦点を当て研究を行った。

窒素雰囲気下、錯体 **1** の溶液に塩素源として四塩化炭素を混合し、可視光を照射したところ、ベンゾ[h]キノリン配位子が塩素化された 10-クロロベンゾ[h]キノリンが生成した (図 1a)。錯体 **1** の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、可視領域に MMLCT 遷移に由来する幅広い吸収帯が観測された。同錯体は可視領域にりん光を示したことから、重原子効果によって容易に最低励起三重項状態 (T_1) を与えると考えられる。他方、超原子価ヨウ素により発生させた二核クロロパラジウム(III/III)錯体が室温下で炭素-塩素結合形成を伴う還元的脱離を起こすことが報告されている (Nat. Chem. 2009, 1, 302.)。したがって本反応は、錯体 **1** の MMLCT 励起により生成する $1^*(T_1)$ を活性種として、塩素引き抜きによるクロロパラジウム(III/II)種 (**2**) の生成、不均化によるクロロパラジウム(III/III)種の生成 (**3**)、および還元的脱離による塩素化体の生成を経て進行したと考えられる (図 1b, Path 1)。興味深いことに、この光化学的塩素引き抜き反応は、酸素共存下で顕著に促進されることがわかった。錯体 **1** の電気化学測定および発光測定より、 $1^*(T_1)$ は酸素分子の一電子還元に十分な還元力を有することが示唆された。したがって、酸素共存下では $1^*(T_1)$ から酸素分子への一電子移動により生成するカチオンラジカル種 $1^{+\bullet}$ が活性種となり、

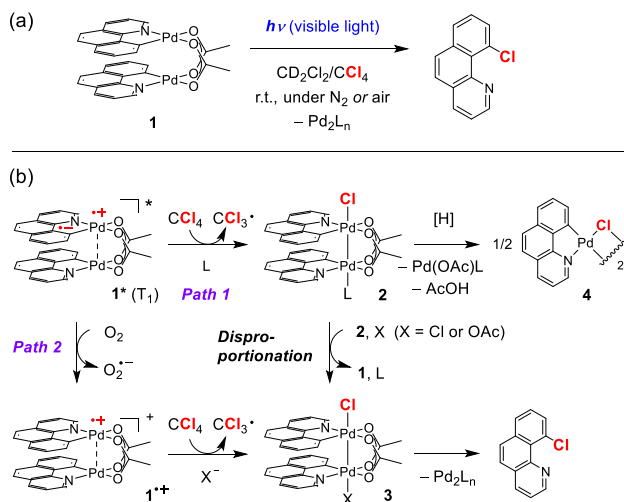


図 1. ハーフランタン型二核パラジウム(II)錯体による光化学的塩素化反応

$1^{+\bullet}$ の塩素引き抜きによるクロロパラジウム(III/III)種の生成、および還元的脱離を経て塩素化体が生成したと考えられる (図 1b, Path 2)。この塩素引き抜き過程について量子化学計算に基づく解析を行ったところ、 $1^*(T_1)$ および $1^{+\bullet}$ では、いずれもスピンドensityがパラジウム上に局在すること、および四塩化炭素から塩素原子を引き抜く素過程の活性化エネルギーが室温のエネルギー以下であることが示唆された。これらの結果は、Path 1 および Path 2 の両過程が室温下で進行することを支持するものである。

[2] ベンゾ[h]キノリンの光触媒的 C-H 結合塩素化反応

錯体 **1** の光化学的塩素化を鍵過程とするベンゾ[h]キノリンの光触媒的 C(sp²)-H 結合塩素化反応を探索した。ここでは、塩素引き抜き過程で副生する塩素架橋二核パラジウム(II)錯体 (**4**) から錯体 **1** を再生するために、銀塩共存下で検討を行った。まず、前項 [1] の検討結果に基づき、ベンゾ[h]キノリンのジクロロメタン溶液に対し、触媒量の酢酸パラジウム(II)、過剰量の四塩化炭素および酢酸銀を添加し、室温下で可視光を照射したところ、塩素化体である 10-クロロベンゾ[h]キノリンの生成が確認された (図 2a)。反応は窒素雰囲気下でも進行したが、空気下で顕著に促進された。さらに銀塩について最適化した結果、特に硝酸銀を用いると収率が向上することがわかった。本反応は、5-位置換ベンゾ[h]キノリン基質に適用可能であり、電子供与性/電子求引性基のいずれを導入した場合にも進行した。反応機構解析の結果、酸素共存下における触媒サイクルは、(i) 酢酸パラジウム(II)から系中生成する錯体 **1** の光励起、(ii) 錯体 **1** から酸素分子への一電子移動、(iii) カチオンラジカル種 ($1^{+\bullet}$) による塩素引き抜き反応、および (iv) クロロパラジウム(III/III)種 (**3**) による還元的脱離および新たな基質活性化による錯体 **1** の再生、から構成されると考えられる (図 2b)。

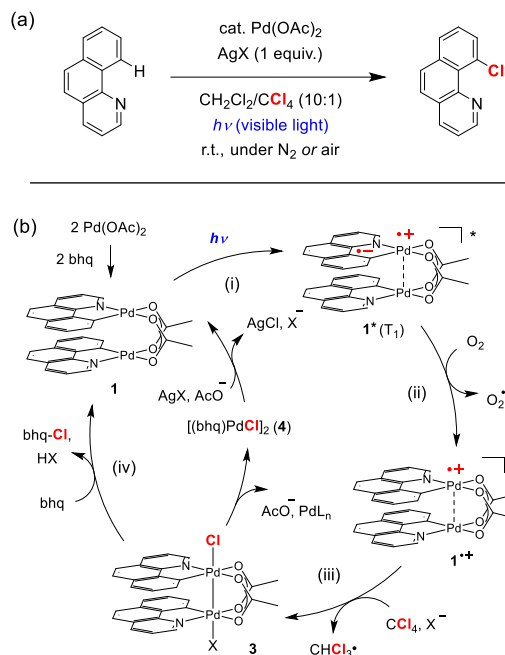


図 2. ベンゾ[h]キノリンの光触媒的 C-H 結合塩素化反応とその推定触媒サイクル

[3] 2-メチルキノリンの光触媒的 C-H 結合塩素化反応

前項 [2] で開発した光触媒反応を C(sp³)-H 結合塩素化へと拡張するため、2-メチルキノリンを基質とする条件検討を行った。まず、2-メチルキノリンのジクロロメタン溶液に対し、酢酸パラジウム(II)を加えたところ、2-メチルキノリン配位子を有するハーフランタン型二核パラジウム(II/II)

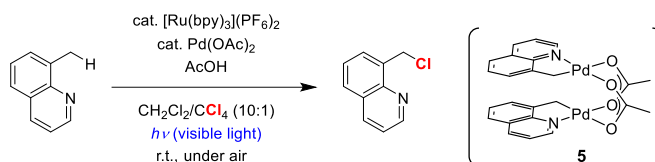


図 3. 2-メチルキノリンの光触媒的 C-H 結合塩素化反応

錯体 (**5**) の生成が確認された。そこで、この溶液に過剰量の四塩化炭素および酢酸を添加し、室温下で可視光を照射したところ、メチル基 C(sp³)-H 結合が塩素化された 2-クロロメチルキノリンが触媒的に生成することが見出された。しかし、さらなる条件検討を重ねても、錯体 **5** を直接励起するアプローチでは十分な収率の改善に至らなかった。そこで、光酸化還元触媒の添加による光化学過程の促進を試みた。その結果、反応系中に触媒量のトリスピリジンルテニウム錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) を添加すると、反応が顕著に促進されることがわかった (図 3)。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(T_1)$ が錯体 **5** による消光を受けること、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(T_1)$ が錯体 **5** の一電子酸化に十分な酸化力を有することから、本反応では錯体 **2** から $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(T_1)$ への一電子移動が進行したと考えられる。以上の結果より、適切な光酸化還元触媒と酸素分子による還元的消光サイクルの導入が、ハーフランタン型二核パラジウム(II)錯体の一電子酸化過程を促進し、C-H 結合塩素化反応の効率改善に寄与することが明らかとなった。

以上、本研究では、ハーフランタン型二核パラジウム錯体を触媒分子として用い、その金属-金属間相互作用によって生じる可視光吸収を活用した C-H 結合塩素化反応の開発に成功した。本反応は、可視光エネルギーによって活性な金属ラジカル種を発生させ、これを触媒分子の酸化・塩素化過程に用いる点に特色がある。その結果として、安価で取扱い容易な塩化炭化水素を塩素源に利用することが可能となり、従来法に比べ穏和な条件下での触媒反応が実現した。当初狙いとしていたメタン変換反応としての展開には至らなかったが、本原理は C(sp³)-H 結合の塩素化にも適用でき、多様な炭化水素基質の変換に利用できる可能性がある。これらの研究成果は、金属-金属間相互作用を含む化学種を光触媒反応へ展開するための触媒設計指針を提示する点から、重要な意義をもつと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Wang Mengfei, Murata Kei, Koike Yosuke, Jonusauskas Gediminas, Furet Amaury, Bassani Dario M., Saito Daisuke, Kato Masako, Shimoda Yuushi, Miyata Kiyoshi, Onda Ken, Ishii Kazuyuki	4. 巻 28
2. 論文標題 A Red Light Driven CO Releasing Complex: Photoreactivities and Excited State Dynamics of Highly Distorted Tricarbonyl Rhenium Phthalocyanines	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202200716
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202200716	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Murata Kei, Saibe Yuki, Uchida Mayu, Aono Mizuki, Misawa Ryuji, Ikeuchi Yoshiho, Ishii Kazuyuki	4. 巻 58
2. 論文標題 Two-photon, red light uncaging of alkyl radicals from organorhodium(<sc>iii</sc>) phthalocyanine complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11280 ~ 11283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cc03672j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wang Mengfei, Murata Kei, Ishii Kazuyuki	4. 巻 27
2. 論文標題 Distorted Porphyrins with High Stability: Synthesis and Characteristic Electronic Properties of Mono and Di Nuclear Tricarbonyl Rhenium Tetraazaporphyrin Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 8994 ~ 9002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202005042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yokoi Takanori, Murata Kei, Ishii Kazuyuki	4. 巻 93
2. 論文標題 Photochemistry of phthalocyanine based on spin angular momenta: a kinetic study of fluorescent probes for ascorbic acid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Pure and Applied Chemistry	6. 最初と最後の頁 1255 ~ 1263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/pac-2021-0301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Murata Kei, Koike Yosuke, Ishii Kazuyuki	4. 巻 56
2. 論文標題 Novel method for preparing stable near-infrared absorbers: a new phthalocyanine family based on rhenium(i) complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13760 ~ 13763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cc04625f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishii Kazuyuki, Wada Junya, Murata Kei	4. 巻 11
2. 論文標題 Direct Observation of the S0 T2 Transition in Phosphorescent Platinum(II) Octaethylporphyrin, Evidenced by Magnetic Circular Dichroism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 9828 ~ 9833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c02469	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikki Morichika, Kei Murata, Atsunori Sakurai, Kazuyuki Ishii, Satoshi Ashihara	4. 巻 10
2. 論文標題 Molecular Ground-State Dissociation in the Condensed Phase Employing Plasmonic Field Enhancement of Chirped Mid-Infrared Pulses	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3893
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-11902-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件(うち招待講演 1件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Kei Murata, Shaoting Liu, Takayuki Tsubata, Kazuyuki Ishii
2. 発表標題 Visible-Light-Driven C(sp ³)-H Chlorination of 8-Methylquinoline by Pd Catalyst
3. 学会等名 第68回有機金属化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田 慧
2. 発表標題 遷移金属錯体の可視光励起を基盤とする反応開発
3. 学会等名 令和4年度第1回有機金属若手研究者の会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉紹亭, 津端崇元, 村田慧, 石井和之
2. 発表標題 二核パラジウム錯体の光物性と光触媒的 C-H ハロゲン化反応
3. 学会等名 第32回 配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shaoting Liu, Takayuki Tsubata, Kei Murata, Kazuyuki Ishii
2. 発表標題 Photocatalytic C-H Halogenation of N-Heterocyclic Aromatic Compounds by a Dinuclear Palladium Complex
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kei Murata, Takayuki Tsubata, and Kazuyuki Ishii
2. 発表標題 Photocatalytic C-H Chlorination of Quinolines by a Dinuclear Pd Complex
3. 学会等名 第67回 有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 劉紹亭、津端崇元、村田慧、石井和之
2. 発表標題 二核パラジウム錯体触媒による可視光駆動型C(sp ³) - H塩素化反応
3. 学会等名 東京大学生産技術研究所 第3回光物質ナノ科学研究センター研究報告会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉紹亭、津端崇元、村田慧、石井和之
2. 発表標題 二核パラジウム錯体による芳香族N-複素環化合物の光触媒的C-Hハロゲン化反応
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takayuki Tsubata, Kei Murata, Kazuyuki Ishii
2. 発表標題 Photocatalytic C-H Chlorination by Pd Dinuclear Complexes
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津端崇元、村田慧、石井和之
2. 発表標題 Pd二核錯体を用いた可視光駆動型光触媒的C-H塩素化反応
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Ono, Kei Murata, Kazuyuki Ishii
2. 発表標題 Photochemical Properties of Pd(II) Acetylide Complexes
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関