

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05970・19K21124

研究課題名(和文)イオン性配位子の光励起による高度に酸化還元された遷移金属触媒の創出

研究課題名(英文)Development of highly activated photoredox transition metal catalysts with ionic ligands

研究代表者

鳥海 尚之(Toriumi, Naoyuki)

東京工業大学・理学院・特任助教

研究者番号：70827659

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、安定な分子や結合を効率的に化学変換できる高活性な触媒系を開発するべく、配位子として電荷を有するイオン性有機分子を用いることで、可視光エネルギーを利活用できる非常に酸化力・還元力の強い遷移金属触媒の創製を目指した。その結果、アクリジン構造を配位子部位に有する新規のパラジウム錯体が、光照射により熱的条件とは異なる反応性・触媒活性を示し、クロスカップリング反応等に應用できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機合成化学では近年、天然に豊富に存在する安定で不活性な分子(窒素や二酸化炭素)や結合(C-H, C-C結合)を温和な条件で効率的に化学変換する手法の開発が望まれている。本研究では、イオン性の有機分子を利用することで、光エネルギーにより遷移金属触媒の酸化力・還元力を向上させる新たな方法論の構築に取り組んだ。目的とする安定分子の活性化には至っていないものの、新たな触媒設計・反応性に関する知見が得られており、今後の発展が望まれる。

研究成果の概要(英文): In order to develop novel catalytic systems that can convert stable chemical bonds and molecules efficiently, this research aimed at development of highly oxidized/reduced transition metal catalysts upon visible light irradiation by using  $\pi$ -conjugated ionic molecules as ligands. As a result, several Pd complexes with an acridine ligand showed a distinct reactivity under photo-irradiation and were applied to cross-coupling reactions.

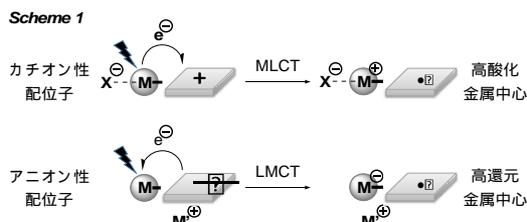
研究分野：有機合成化学

キーワード：イオン性分子 光反応 遷移金属触媒 共役系

## 1. 研究開始当初の背景

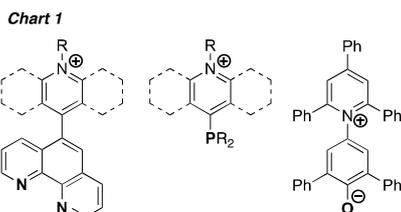
遷移金属触媒反応においては、金属の種類のみならず、酸化状態および配位子が金属中心の電子密度を大きく変化させ、反応活性に關与している。典型金属と比較した遷移金属の最大の特徴は、多彩な酸化数をとれることであり、金属中心での酸化還元反応を利用することで、クロスカップリング反応などの有用な触媒反応が開発されてきた。一方で、有機合成反応のさらなる改良を志向し、例えば天然に豊富に存在する安定で不活性な結合 (C-H, C-C 結合) や分子 (窒素や二酸化炭素) を温和な条件で効率的に化学変換する手法が精力的に研究されている。現代の有機化学の分野では、複雑な医薬品や材料の合成に多大な資源、エネルギー、コストを要していることから、この問題を根本的に解決するためにも、より高活性な遷移金属触媒種を発生させる新たな設計指針が求められている。

## 2. 研究の目的



本研究では、前述した遷移金属の特徴を最大限に活用すべく、活性な触媒種として高度に酸化または還元された有機金属触媒を発生させ、反応に利用することを目指した。具体的には、金属配位子として電荷を有するイオン性分子を用い、光電子移動により高活性な触媒を系中に発生できるのではないかと考えた。すなわち、配位子が非常に電子不足または電子豊富になっているイオン性錯体を光励起することで、金属—配位子間での電子移動を誘起し、金属中心を酸化還元できると期待した (Scheme 1)。イオン性の配位子を用いることによって、従来手法では発生が困難な高酸化状態・低酸化状態の遷移金属触媒種を発生できる。光励起により、カチオン性錯体ならば金属中心の求電子性向上に伴い、還元的脱離や配位子への求核攻撃が、アニオン性錯体ならば金属中心の求核性向上に伴い、酸化的付加や配位子への求電子攻撃が促進され、触媒活性が向上すると想定した。

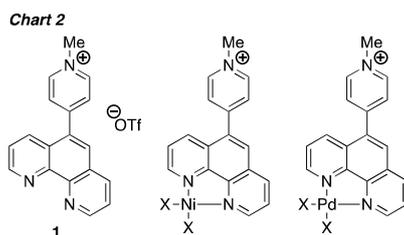
## 3. 研究の方法



研究を遂行するにあたり、まずイオン性の配位子を設計した (Chart 1)。イオン性部位としては、合成が簡便で比較的安定なカチオン性の  $\pi$  共役系であるピリジニウム、アクリジニウムを選択した。また、配位部位としては、二座配位のフェナントロリンや単座配位のホスフィン、フェノキシドを検討することとした。合成できた配位子に対して、さまざまな遷移金属と組み合わせで錯体形成を行った。そして、求核剤や求電子剤に対する錯体の (光) 反応性を検討するとともに、光触媒としてのさまざまな反応への適用性を精査した。

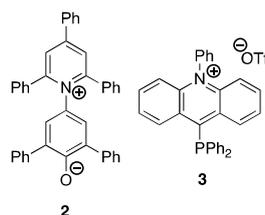
## 4. 研究成果

### (1) カチオン性部位を有する配位子・錯体の検討



まずピリジニウムとフェナントロリンを組み合わせた新規の配位子 **1** を合成し、検討を行った (Chart 2)。種々の遷移金属との反応を検討した結果、Ni(II)やPd(II)と安定な錯体を形成することを見出した。そこで、これらの錯体の可視光励起により、金属中心からピリジニウムへの電子移動が誘起され、高原子価のラジカル性 Ni(III)やPd(III)が生じることを期待し触媒反応の検討を行った。例えば、酸化条件におけるベンゼンの不活性 C-H 結合の官能基化反応 (アセトキシ化など) を検討したが、光照射による反応の促進は観測されなかった。反応系中で配位子が分解していることが NMR 測定や ESI-MS 測定により示唆されたため、今後はピリジニウムに代えてより安定性の高いアクリジニウムをイオン性部位として有する配位子の合成と利用に取り組む予定である。

Chart 3

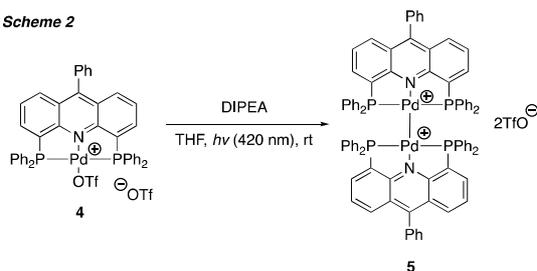


続いて、既知のベタイン **2** や新規のアクリジニウムホスフィン **3** を配位子として合成し、遷移金属との錯体形成および触媒反応の検討を行ったが、芳しい結果は得られなかった。配位子 **2** はフェノキッド部位で金属に配位するが、後周期遷移金属との M-O 結合は一般に弱いことが多く、触媒反応条件下では容易に錯体が乖離することが原因として考えられる。配位子 **3** に関しては、求電子性が非常に高く、水や DMSO のような高極性分子と反応し、炭素-リン結合が切断されることが明らかになった。したがって **3** を触媒反応の配位子として利用するには不安定すぎると思われる。配位能及び安定性の向上がカチオン性配位子を用いるにあたっての今後の課題である。

## (2) 中性アクリジンをも有する配位子・錯体の検討

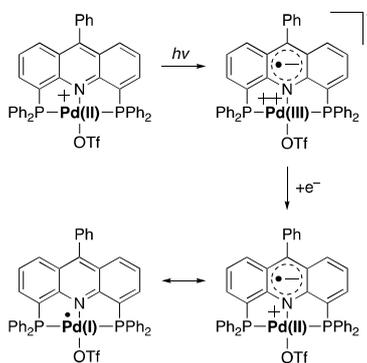
上述の検討から、カチオン性部位を直接配位子に組み込むと求電子性が高すぎるために安定性に乏しくなることが判明した。そこで、比較的電子不足な中性のアクリジンを配位子に組み込むことで、目的である金属中心から  $\pi$  共役系配位子への光電子移動を実現できないかと考えた。すなわち、アクリジンの窒素部位を金属への配位に利用し、さらに補助配位部位としてホスフィンを導入することで、分解しにくい強固な錯体を形成できると考えた。このようなアクリジン-ホスフィン遷移金属錯体は、三座配位のピンサー錯体が水素化反応などの触媒反応に近年応用されているものの、光を利用した例はまだ皆無である。<sup>1)</sup>

Scheme 2



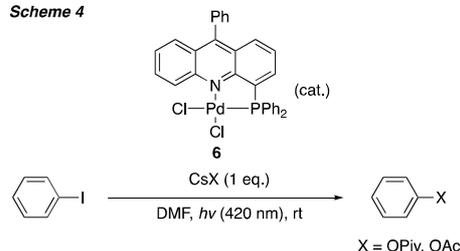
まずアクリジンのピンサー型錯体に注目した。種々検討の結果、カチオン性 PNP-Pd(II)錯体 **4** に対して、犠牲電子供与剤であるアミン存在下青色光照射を行うと、カチオン性 PNP-Pd(I)ダイマー錯体 **5** が生成することが判明した (Scheme 2)。錯体 **5** の構造は単結晶 X 線構造解析により確認できた。これはすなわち、電子不足な錯体 **4** の光励起によりアミンからの一電子還元が起きて Pd(I)種が生成し、二量化反応を起こしたものと解釈できる (Scheme 3)。

Scheme 3



DFT 計算により、錯体 4 の LUMO はアクリジン上に局在化する一方で、HOMO は Pd 原子上の寄与もあることがわかった。したがって、光励起により Pd(II) からアクリジン配位子に一電子移動が起こることで Pd(III) 様の性質を持つ求電子性の高い化学種が発生し、これに対してアミンが電子供与し還元種が生じたものと考えている。すなわち、電子不足なアクリジン配位子の効果によりこのような光反応が誘起されたものと考えている。このようなピンサー型 Pd(I) ダイマーに関してはジアリールアミン骨格に基づく PNP 配位子を用いた中性錯体が知られており、水、アンモニア、酸素などの小分子を活性化することが報告されている。<sup>2)</sup> それと比較し、錯体 5 はパラジウム中心がカチオン性で電子性が著しく異なると予想されるため、例えば電子豊富な不活性 C-H 結合の活性化などの反応に適用できると期待でき、今後検討する予定である。

Scheme 4



一方で、錯体 4 のようなアクリジンを有する PNP ピンサー錯体は、総じて触媒反応における活性が低かった。これは、金属の配位場が配位子により 3 つも占められており、基質が配位しづらいためと考えられる。そこで、空き配位場を確保するために PN 二座配位錯体を合成し、光触媒反応を検討することにした。その結果、PN-Pd(II) 錯体 6 を触媒として用いると、青色光照射下でヨウ化アリールとカルボン酸塩のクロスカップリング反応が進行することがわかった (Scheme 4)。この反応は加熱条件下では一切進行せず、光照射が必須であることが明らかになっている。一般に、ハロゲン化アリールとカルボン酸塩のクロスカップリング反応は、還元的脱離の活性化エネルギーが高いため困難とされている。ヨウ化アリールとカルボン酸塩のクロスカップリング反応は、加熱条件下でパラジウム触媒を用いる例が一例のみ報告されているが、その基質適用範囲は狭い。<sup>3)</sup> また、最近ニッケル触媒と光レドックス触媒を組み合わせる例が報告されているが、ヨウ化アリールには適用できていなかった。<sup>4)</sup> 本反応において光照射は還元的脱離の過程を促進していると示唆されるが、詳細は不明であり反応機構解析を行う予定である。いずれにせよ、アクリジン部位の電子性が触媒反応性に大きく関与していると考えており、従来組み合わせられてきた遷移金属触媒と光レドックス触媒を一体化できたことは、意義深いものと考えている。

今後の展望としては、引き続き安定なアクリジン PN 二座配位錯体に着目し、分子内電子移動を用いた光触媒反応を検討するとともに、不活性結合・分子の活性化反応を志向しイオン性配位子の検討を行っていく。

#### 引用文献

- 1) D. Milstein, *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 14131.
- 2) O. V. Ozerov, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3820.
- 3) K. Itami, *et al. Org. Lett.* **2018**, 20, 2428.
- 4) D. MacMillan, *et al. Science*, **2017**, 355, 380.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----