

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 13 日現在

機関番号：23701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26893221

研究課題名(和文)可視光増感性触媒を利用する分子変換反応の開発

研究課題名(英文)Development of molecular transformation using bichromophoric metal complexes

研究代表者

山口 英士 (YAMAGUCHI, EIJI)

岐阜薬科大学・薬学部・助教

研究者番号：10737993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、可視光増感型複核錯体の創製とその精密有機合成への利用を目的に研究を行った。ルテニウムビスピリジルを可視光増感部位として有するRu-Pd複核錯体を種々合成し鈴木宮浦カップリング反応へと適用したところ、ピピリジルに電子供与性置換基を有する錯体を用いて反応を行うと、これまで報告された錯体と比較し最も高い触媒活性を示し高収率で目的のカップリング生成物を与えることが明らかとなった。また、触媒回転数(TON)もこれまで報告された錯体と比較し、最も高く今回の研究目的である、光エネルギーの化学エネルギーへの変換とその精密有機合成化学への利用という目的の一端を達成したといえる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed organic reaction especially C-C bond forming reaction using a series of novel visible light sensitizing dinuclear metal complexes. Variety of Ru-Pd dinuclear complexes bearing Ru bipyridyl as a photo sensitizing moiety were synthesized and applied them for the Suzuki-Miyaura coupling reaction. One of the complex show the highest catalytic activity compared to the reported complexes and produced coupling product in high yield under visible light irradiation condition. This result support that this complex works as a converter the photo energy into the chemical energy which we envisioned.

研究分野：有機合成化学

キーワード：遷移金属触媒 光駆動性錯体 カップリング反応 不活性結合の活性化

## 1. 研究開始当初の背景

今後数十年後、訪れるであろうエネルギー問題の解決手段の一つとして、無尽蔵のエネルギー源である太陽光を他のエネルギーへと変換する方法論の開発は大いに注目を集めている。その一つの集大成として太陽光エネルギーを電気エネルギーへと変換する方法は、太陽電池として広く普及しておりクリーンなエネルギー源からの持続的なエネルギー供給を可能にした。また太陽光を利用する植物の光合成プロセスは、**太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換**することで空気中の二酸化炭素、水から糖類を高効率で合成しており、人類は未だこのプロセスを人工的に再現出来ていない。しかしながらこれを模倣した人工光合成プロセスの研究は、錯体化学、無機化学の分野で積極的に研究されており、特に植物の可視光吸収部位を模倣したクロロフィル、ポルフィリン誘導体の金属錯体を可視光増感部位として用いる触媒は、炭酸ガスを単純な有機分子(メタノール、ギ酸等)へと還元することに成功している。一方で、有機合成化学的な分子変換反応を指向した触媒設計は未だ殆どなされておらず、稲垣、穂田らの報告したオレフィンの二量化、重合反応へと展開した例が初である。稲垣、穂田らの触媒は、可視光を効率的に吸収するルテニウムトリスピリジル誘導体を可視光増感部位とし、分子変換を行う反応活性部位、それらをつなぐエネルギー伝達部位に窒素4座配位子であるピリミジンを用いることで可視光照射下オレフィンの様々な変換反応を達成している (*Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 2432-2445. *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 915-917.)。穂田らの報告した触媒系は優れた光応答性を示すが、現段階では精密有機合成への展開は容易ではなく更なる発展が望まれる。そこで申請者は、植物の光合成プロセスを模倣した、可視光増感部位、電子・エネルギーリレー部位、反応活性部位を同一分子内に有する錯体の設計・合成を行うとともに、合成した錯体を用いる分子変換反応へと展開することを目的とする。すなわち、この触媒を利用することで熱的に困難な結合形成反応が進行することが示唆されるため、ここで開発する基本的な方法論は、**今回中核的なターゲットとする光増感性錯体による触媒反応にとどまらず、合成化学全体の飛躍的発展に寄与するものである。**

## 2. 研究の目的

太陽光は、無尽蔵かつ半永久的な次世代エネルギー源として、その利用は現在多いに注目を浴びている。申請者は、これまでほとんど有機合成化学に用いられてこなかった太陽光の利用に着目し、太陽光エネルギーを吸収しそのエネルギーを化学エネルギーへと変換可能な光増感型触媒の合成および、光

増感型触媒を利用し熱的に困難な分子変換反応とりわけ炭素-炭素結合形成反応の実現を目的とする。すなわち太陽光の主成分である可視光を吸収する可視光増感部位と反応部位として遷移金属を同一分子内に有する新規な多機能性錯体の創出及び光、電子、構造的な特性を明らかにする。またこれまで厳しい反応条件が必要であった結合形成反応を、光エネルギーにより活性化された触媒を用いることで温和な条件での達成を目指す。

## 3. 研究の方法

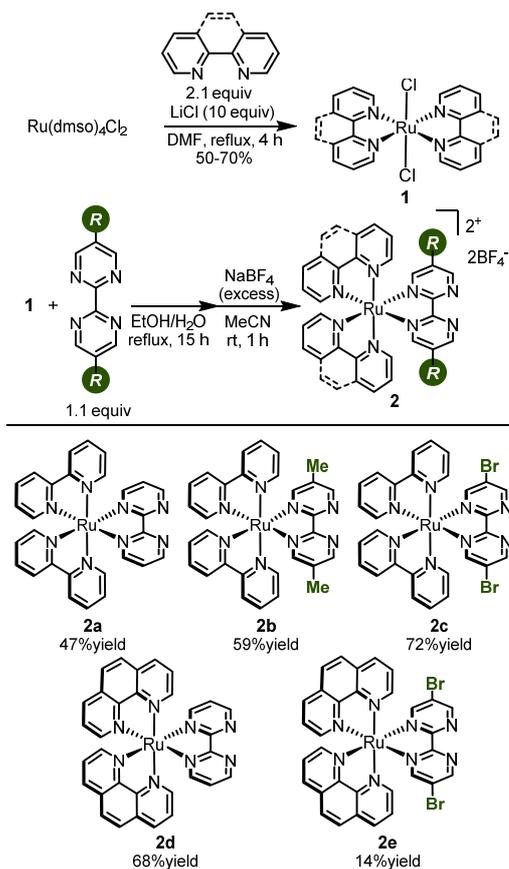
一年次は、可視光増感ユニット、リレーユニット、反応活性ユニットを組み合わせ、触媒を合成し、複素環化合物の炭素-水素直接官能基化反応へと適用しその活性と構造との相関を明らかにする。ここで得られた基礎データを元に触媒の構造を最適化するような分子設計を行うことで、室温可視光照射下での C-H 直接官能基化反応を達成するとともに、その基質適用範囲の調査を行う。二年次は、初年度の触媒設計指針を基軸としてカルボニルの $\alpha$ 位の直接官能基化、及びそれぞれの反応の反応機構の解明を行う。その後、本研究で開発した触媒を用いて太陽光照射下での反応へ着手する。

可視光線を効率的に吸収するユニットとして、ルテニウムトリスピリジル錯体、イリジウムスピリジルビスフェニルピリジン錯体を想定している。これらはおよそ430-450nmの波長の光により中心金属から配位子へと電荷の移動(MLCT)を起こすことが知られており、比較的高い吸光度を持つことから、**可視光増感ユニットに最適**であると想定している。これら錯体のスピリジル配位子の一つをリレーユニットに置き換えることで反応活性ユニットのとの連結が可能である。また、反応活性ユニットへの効率的なエネルギー移動を達成するために、リレーユニットには平面性が高く、励起状態でのエネルギー損失を限りなく小さくするように設計した。また、**反応活性ユニットには種々の遷移金属を組み込むことが可能なので様々な反応様式へと適用可能**である。上述の触媒を用いて複素環化合物の炭素水素結合の直接芳香族化反応を行う。すでに様々な報告例のある本反応ではあるが、室温程度の温度で報告例はない。本反応は従来電子不足なリン、窒素系配位子を用いて反応を行うことで、複素環化合物の芳香族求電子置換反応を促進させており、そのため酸化的付加が遅く高温を要している。一方これまでクロスカップリング反応において、Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>を共触媒として反応に用いると酸化的付加が飛躍的に促進され室温においても反応が進行することが明らかになっている (*Dalton Trans.*, **2007**, 827-829)。この効果は未だ明らかになっていないが、酸化的付加を起こすさい Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>から触媒金属へ**分子間でエネルギー移動**が

進行し、室温での酸化的付加を促進することが示唆されている。これらを加味すると、本触媒を利用することで分子内でのエネルギー移動により室温での酸化的付加は促進され反応達成の一助になると考える。また、さらに反応性を高める指針として可視光増感ユニットのピピリジル配位子上へ電子供与性置換基を導入し、望まない燐光発光でのエネルギーロスの低減、並びにリレーユニットへの電子求引性置換基を導入することでこのユニットの LUMO を安定化させることで、リレーユニットへの効果的な電子遷移が起こり、反応活性ユニット(Pd, Ni など)へ得たエネルギーを効率的に伝えることができるであろうと考えている。また、これら錯体の性質は分子軌道計算、UV/Vis 分光光度計、サイクリックボルタンメトリー、単結晶 X 線構造解析などにより明らかにし、構造と反応性との相関を明らかにする。また様々な複素環、アリールハライドの適用範囲の調査を行ない、反応性に関わる諸要因を明らかにする。

#### 4. 研究成果

まず始めに可視光増感型錯体の合成を行った(Scheme 1)。

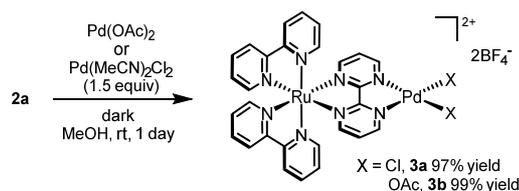


Scheme 1. 可視光増感型錯体 **2** の合成

三塩化ルテニウムから容易に調整可能な Ru(dmsO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> に塩化リチウム存在下、フェナントロリンや、ピピリジルのような配位子と DMF 中還流条件で反応させることで反応は

容易に進行し、目的の錯体 **1** を中程度の収率で得た。続いて、合成した可視光増感ユニット **1** をリレーユニットとを連結させた。種々のピピリジンと **1** とをエタノール/水の混合溶媒中加熱攪拌後、ナトリウムテトラフルオロボレートと反応させアニオン交換させることで目的の錯体 **2a-2e** を収率 14-72% で得た。

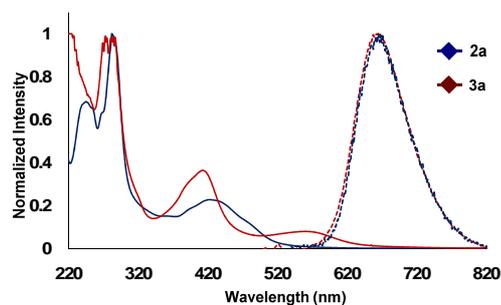
最後に合成した **2a** とパラジウムと錯形成させることにより、目的の可視光増感型錯体の合成に取り組んだ(Scheme 2)



Scheme 2. 可視光増感型錯体 **3** の合成

種々検討の結果、遮光条件下 **2a** とパラジウム錯体とをメタノール中室温で 1 日反応させた後、アセトニトリル/ジエチルエーテルによる再結晶を行うことで目的の錯体 **3a, 3b** を定量的に得た。また錯体の生成は、NMR、ESI-MS により確認を行った。

最後に合成した錯体 **2a** と **3a** の UV/Vis、蛍光、発光寿命の測定を行った(table 1)。



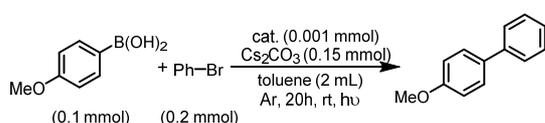
	Absorption (MLCT)		Fluorescence at 298 K
	$\lambda_{\max}$ (nm)	( $\epsilon/10^4\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) ( $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm)
<b>2a</b>	423	1.20	663
<b>3a</b>	413	1.45	665
	558	0.31	

Table 1. **2a** と **3a** の UV、蛍光スペクトル

300nm の吸収帯は、錯体の配位子であるピピリジル、ピピリジンの  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に由来する吸収帯を示し、420nm に見られる吸収帯がルテニウムから配位子への分子内電子移動(MLCT)に由来する吸収帯である。複核錯体 **3a** は **2a** と比較すると若干の短波長シフトが見られるものの吸光度は向上している。また複核錯体 **3a** の UV スペクトルにおいて 560nm 付近に新たな吸収帯が発現した。この

吸収帯は現段階で何に由来する吸収帯かは同定できていないが、エネルギー的にかなり弱い遷移であることから(E = 2.21 eV)パラジウムから配位子への MLCT に由来する吸収帯ではないかと考えている。

また得られた錯体を用い、その触媒活性も同様に調査を行った。始めに合成した **3a** を用いて反応した結果、遮光条件下でも可視光照射下でも収率に大きな差は見られなかった(entries 1 and 2)。また比較のため、塩化パラジウム、酢酸パラジウムでも反応させたが、こちらも反応性に大きな差は生じなかった(entries 3-6)。その後合成した錯体を用い種々反応の検討をした結果、**2c** と塩化パラジウムから調整した錯体 **3c** を用いて反応を行うと可視光照射下反応は促進され収率 70% で対応するカップリング生成物を与えた(entry7)。一方で、遮光条件下同様の反応を行うと、収率 26% で生成物を与えた(entry8)。この結果は、可視光照射により反応が促進されていることが指示されるだけでなく、遊離した Pd が反応を促進していることも同時に否定される結果である。



entry	cat	yield (%)
1	<b>3a</b>	26
2	<b>3a</b> dark	20
3	PdCl <sub>2</sub>	12
4	PdCl <sub>2</sub> dark	15
5	Pd(OAc) <sub>2</sub>	48
6	Pd(OAc) <sub>2</sub> dark	57
7	<b>3c</b>	70
8	<b>3c</b> dark	26

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計9件)

山口友明、山口英土、伊藤彰近

触媒的脱水素型クロスカップリングによるアミノ化反応の開発  
日本薬学会第 136 年会 横浜 2016 年 3 月 26-29 日

藤谷明敏、田中 正則、山口英土、多田教浩、伊藤彰近

光反応によるピロロイソキノリン骨格のタンデム型構築法の開発

日本薬学会第 136 年会 横浜 2016 年 3 月 26-29 日

須藤祐亮、山口英土、伊藤彰近

アレーン類とカルボニル化合物 α 位との光酸素酸化的カップリング反応

日本化学会第 96 春季年会 京都 2016 年 3 月 23-27 日

石原純、上戸悠史、山口英土、伊藤彰近

スチレン類の有機触媒を用いた光酸化的ケト-トリフルオロメチル化反応

日本化学会第 96 春季年会 京都 2016 年 3 月 23-27 日

前島咲、山口英土、伊藤彰近

Synthesis of lactones via intermolecular tandem addition-cyclization reaction under visible-light irradiation

日本化学会第 96 春季年会 京都 2016 年 3 月 23-27 日

山口英土、大須賀麻衣、多田教浩、伊藤彰近

Aerobic photo oxidative radical cyclization reaction catalyzed by calcium iodide for the synthesis of lactones

PACIFICHEM 2015 Hawaii 2015 年 12 月 15-20 日

藤谷明敏、田中正則、山口英土、多田教浩、伊藤彰近

メチレンブルーを触媒とする光増感反応を用いるピロロイソキノリン骨格のタンデム型構築法

第 42 回有機典型元素化学討論会 名古屋 2015 年 12 月 3-5 日

藤谷明敏、山口英土、多田教浩、伊藤彰近

光酸素酸化的 1,3-双極子環化付加/芳香族化カスケード反応によるピロロイソキノリン骨格の構築法の開発

第 32 回有機合成化学セミナー 湯河原 2015 年 9 月 15-17 日

山口英土、大須賀麻衣、伊藤彰近

Oxidative radical cyclization reaction catalyzed by calcium iodide under visible light irradiation

OMCOS-18, Barcelona, 2015 年 6 月 28 日-7 月 2 日

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

<http://sv1.gifu-pu.ac.jp/lab/gousei/>

6．研究組織

(1)研究代表者

山口 英士 (Yamaguchi Eiji)

岐阜薬科大学・薬学部・助教

研究者番号：10737993