

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05421

研究課題名(和文) 高効率な可視光増感反応を実現する逆ミセル光触媒系の開発

研究課題名(英文) Development of reverse micellar catalysis system that promotes efficient visible-light photoredox reactions

研究代表者

高橋 雅樹 (Takahashi, Masaki)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30313935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、両親媒性構造を持つ可視光増感触媒と電子メディエーターより成る逆ミセル混成体を有機媒体下構築したうえでこれを反応場として基質に作用させる反応系を考案し、その具体化と実効性について検討を試みた。種々の検討結果より、逆ミセル光触媒系による可視光増感反応では、反応過程が逆ミセル会合体内部の閉鎖空間において進行し生成物選択的な反応を実現することができた。この知見に基づき光触媒と反応基質の分子設計を精密に行うことによって、特異的な可視光増感反応を開発可能であることが実証された。

研究成果の概要(英文)：This research work focuses on visible-light-induced photoredox reactions under catalysis by reverse micellar composites of amphiphilic catalysts and electronic mediators. Upon extensive experimentation, we discovered that the reverse micellar catalytic systems have complementary substrate specificity to allow predominantly chemoselective reactions. The results presented in this work demonstrate that the designed catalytic systems have the great potential to find many applications for developing new specific visible-light photoredox reactions.

研究分野：有機光化学

キーワード：可視光増感反応 逆ミセル光触媒系 青色LED 両親媒性ルテニウム錯体 ラジカル二量体

1. 研究開始当初の背景

電子メディエーターの一電子酸化過程を触媒サイクルに組み込んだ「可視光増感反応」は各反応要素を媒質に均一分散させた形態を利用しており、反応効率はこれらの要素の拡散律速に支配される。このため、従来の「可視光増感反応」には物質変換効率の点で理論限界が存在し、他の有機反応と比べ効率面での実効性を欠くものと認識されていた。この問題を克服する鍵は、各反応要素を高密度化し反応過程における電子授受が円滑となるよう高精度な反応場を創出することであると考えられるものの、このアイデアを具体化した実施例は皆無であった。そこで、両親媒性構造を持つ可視光増感触媒と電子メディエーターより成る「逆ミセル混成体」を有機媒体下構築したうえでこれを反応場として基質に作用させる反応系を考案し、その具体化と実効性について検討を試みた。

2. 研究の目的

過去の研究において、独自に開発した両親媒性ルテニウム錯体が有機媒体中で逆ミセル会合体を形成することが明らかとされた。この逆ミセル会合体の中心部には触媒部位となるルテニウム錯体が密集した空間が存在するため、そこにおいて特殊な物質変換が可能ではないかと想定された。このため本研究では、逆ミセル会合体と電子メディエーターを組み合わせた「逆ミセル混成体」を種々の可視光レドックス反応に適用することにより新たに創出される反応特性を明らかにすることについて検討した。

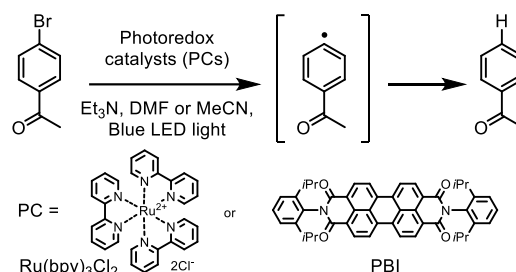
3. 研究の方法

既知法に従いルテニウム錯体を分子構造に含む両親媒性可視光増感触媒を合成し、別途添加する電子メディエーターと反応基質との自己組織化を行うことにより「逆ミセル混成体」の構築を試みた。次に、これに対する種々の「可視光増感反応」を実施し、「逆ミセル光触媒系」の反応効率と生成物に対する選択性を評価することで、「逆ミセル光触媒系」がもたらす反応場制御の効果について検証を行った。

4. 研究成果

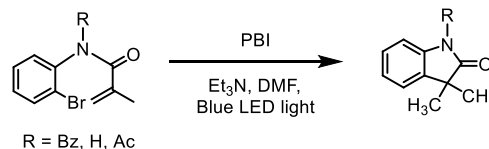
始めに、芳香族ハロゲン化物からの脱ハロゲン化をモデル反応とした可視光増感反応が実施可能であるか検討を行った。光触媒として青色光に対し応答可能なルテニウム錯体とペリレンビスイミドを用い、イルミネーション用青色 LED (60 球/m, 4.8W) から 4-ブロモアセトフェノンに対し可視光照射を行ったところ、どちらの光触媒の場合においても脱ハロゲン化体の生成が同程度の進行することが判明した (Scheme 1)。これより、両化合物が良好な光触媒として機能することが判明した。次に、本反応系の各反応要素に

ついて検討を試みた。本反応系に添加する電子メディエーターとしてトリエチルアミン等の 3 級アミンを用いた場合は良好なレドックス反応が進行するのに対し、アンモニウム塩もしくは無添加の場合は反応が進行しないことが判明した。また、種々の溶媒を利用し反応検討を行った結果 DMF とアセトニトリルが良好な溶媒として機能することが明らかとなった。



Scheme 1

次に、この脱ハロゲン化の反応機構を分子内環化反応に応用する試みについて検討を行った。可視光増感反応により発生する芳香族ラジカルは分子内に存在する炭素-炭素二重結合に対し付加できると考えられる。そこで、分子内にメタクリルアミドを置換したブロモベンゼン ($R = Bz$) を調製し、これを反応基質とみなし青色 LED 光増感反応を試みた。反応後の化合物成分を分析したところ、発生した芳香族ラジカルが分子内環化を起こし生成した 2-オキシインドール体が主成分として含まれていることが判明した (Scheme 2)。反応基質として、一部の置換基が欠落した鎖状アミド ($R = H$) を用いたところ、この可視光増感反応は全く進行せず原料回収に終わった。また、置換基が一部異なる基質 ($R = Ac$) では、青色 LED 光増感により 2-オキシインドール体が生成することから、この環化反応を可能とする基質には、イミド骨格が含まれていることが必要であることが明らかとなった。



Scheme 2

上述の予備的実験による研究成果より、検討した光触媒反応系の利用により可視光増感反応が可能であることが示されたことから、次に、使用する光触媒を逆ミセル会合体となる両親媒性ルテニウム錯体 (Figure 1) へと変更し、4-ブロモアセトフェノンに対する可視光増感反応について検討を行った。この検討において、可視光増感反応による脱ハロゲン化体の生成量がごく僅かであることに加え反応溶液の色も著しく変色したことから、反応の途中段階において光触媒が劣化しその光機能性が失われたものと示唆された。この実験結果より、フェナントロリン部位にてルテニウムイオンに配位結合させた

この種の錯体構造は可視光増感過程において安定性に乏しく、長時間に及ぶ光レドックス反応にはその利用が不向きであると判断した。

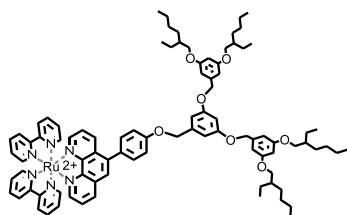
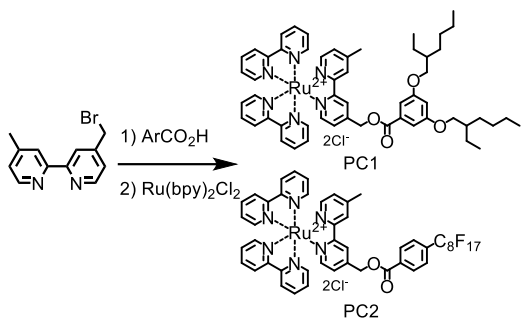


Figure 1

このため、フェナントロリンと比較し高い安定性が期待できるビピリジルを連結部位として利用するよう光触媒の分子設計を変更することとした。具体的には、このビピリジル誘導体の構造末端に 2-エチルヘキシル基やペンタデカフルオロオクチル基の疎水性部位を共有結合にて連結し、親水性部位となるルテニウム錯体と錯形成により一体化させることにより両親媒性構造とした (Scheme 3)。



Scheme 3

これらの合成した光触媒 (PC1 および PC2) は、吸収および発光スペクトル測定によって、比較的低濃度のトルエンおよびアセトニトリル溶液下において逆ミセル会合体を形成することが明らかとなった。また、アセトニトリル溶液中におけるサイクリックボルタンメトリー測定では、これらの光触媒は、無置換ルテニウム錯体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$) と類似した酸化還元特性を示す一方、観測されたピークはブロード化する傾向があることから、これらの光触媒が逆ミセル会合体を形成しながらも可視光増感反応を行う機能を保持していることが判明した (Figure 2)。

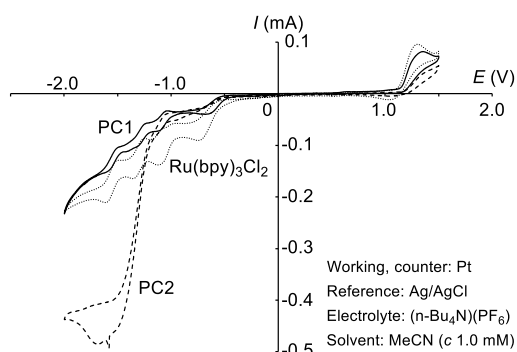
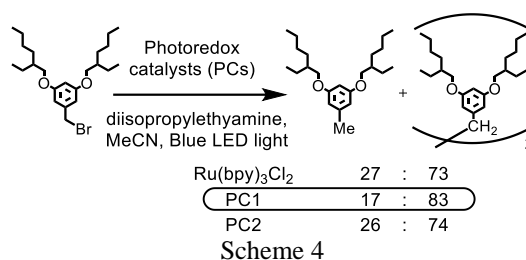


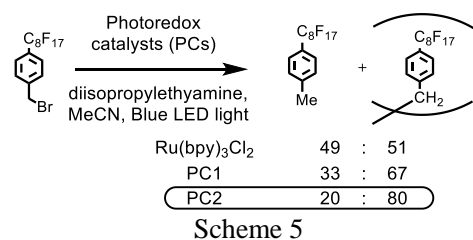
Figure 2

疎水性部位として脂肪鎖を配した光触媒 (PC1) を利用し、同種の脂肪鎖が置換された臭化ベンジルへの可視光増感反応を試みた。光触媒は反応を通じて十分な安定性を保持しつつ可視光増感反応が進行し、その反応生成物として脱ハロゲン化体とともにラジカル二量体が主成分として生成した (Scheme 4)。脂肪鎖のない通常の光触媒 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$) やパーフルオロアルキル鎖を配した光触媒 (PC2) を用いるとこの生成量が減少したことから、同種の脂肪鎖を置換した光触媒と反応基質を組み合わせた反応系では、脱ハロゲン化体よりも二量化体の生成が優先的に起こることが明らかとなった。



Scheme 4

次に、反応基質の疎水性部位としてパーフルオロアルキル鎖が置換されたものを用い可視光増感反応を検討した。この場合においても、先の検討結果と同様、同種の置換基を配した光触媒を利用した反応においてラジカル二量体が選択的に生成することが判明した (Scheme 5)。これらの結果より、「逆ミセル光触媒系」による可視光増感反応では、同種の置換基を配した反応基質より選択的にラジカル二量体が生成することから、これらの反応過程が逆ミセル会合体内部の閉鎖空間で進行したと考えられる。この知見に基づき光触媒と反応基質の分子設計を精密に行うことによって、特異的な可視光増感反応を開発可能であることが実証された。



Scheme 5

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 7 件)

- (1) Sengoku, T.; Hayashi, D.; Takahashi, M.; Yoda, H. "Electrophilic amide allylation of 3-heterosubstituted oxindoles: a new route to spirocyclic 2-oxindole containing α -methylene- γ -butyrolactam structure", *European Journal of Organic Chemistry*, 2018 巻, 1813-1820, (2018), 査読有. DOI: 10.1002/ejoc.201800084

- (2) Takahashi, M.; Asaba, K.; Lua, T. T.; Inuzuka, T.; Uemura, N.; Sakamoto, M.; Sengoku, T.; Yoda, H. "Controllable monobromination of perylene ring system: synthesis of bay-functionalized perylene dyes", *The Journal of Organic Chemistry*, 83 巻, 624-631, (2018), 査読有. DOI: 10.1021/acs.joc.7b02540
- (3) Sengoku, T.; Kamiya, Y.; Kawakami, A.; Takahashi, M.; Yoda, H. "Use of β -amido allylboronate as a nucleophilic reagent in catalytic amide allylation of *N*-carbonyl imides", *European Journal of Organic Chemistry*, 2017 巻, 6096-6098, (2017), 査読有. DOI: 10.1002/ejoc.201701112
- (4) Sengoku, T.; Sugiyama, A.; Kamiya, Y.; Maegawa, R.; Takahashi, M.; Yoda, H. "Use of β -amido allylboronate as a nucleophilic reagent in catalytic enantioselective addition to isatins", *European Journal of Organic Chemistry*, 2017 巻, 1285-1288, (2017), 査読有. DOI: 10.1002/ejoc.201601612
- (5) Sengoku, T.; Kokubo, K.; Sakamoto, M.; Takahashi, M.; Yoda, H. "Indium-catalysed amide allylation of α -iminoamide: highly enantioselective synthesis of amide functionalised α -methylene- γ -butyrolactams", *Organic & Biomolecular Chemistry*, 15 巻, 320-323, (2017), 査読有. DOI: 10.1039/C6OB02506D
- (6) Sengoku, T.; Murata, Y.; Aso, Y.; Kawakami, A.; Inuzuka, T.; Sakamoto, M.; Takahashi, M.; Yoda, H. "Indium-catalyzed amide allylation of *N*-carbonyl imides: Formation of azaspiro- γ -lactones via ring opening-reclosure", *Organic Letters*, 17 巻, 5846-5849, (2015), 査読有. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03021
- (7) Sengoku, T.; Murata, Y.; Suzuki, C.; Takahashi, M.; Yoda, H. "Synthesis of new chiral lactam-fused pyridine derivatives", *RSC Advances*, 5 巻, 73562-73565, (2015), 査読有. DOI: 10.1039/C5RA16896A

[学会発表] (計 4 3 件)

- (1) 仙石哲也, 阿井敬祐, 池田郁平, 高橋雅樹, 依田秀実, 新規なスタニルアレニルアミドによるアルデヒドの触媒的不斉プロパルギル化反応の開発, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年.
- (2) 仙石哲也, 津田 環, 高橋雅樹, 依田秀実, ヒドロキシラクタム環の開閉による新規な触媒的不斉アザスピロラクトン化, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年.
- (3) 仙石哲也, 前川龍之介, 三好絢子, 高橋雅樹, 依田秀実, β -アミドアリルボロン酸エステルと ZnBr_2 によるケトンの触媒的不斉アリル化反応の開発, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年.
- (4) 仙石哲也, 林 大智, 牧野行記, 高橋雅樹, 依田秀実, 3-ヘテロ置換オキシインドールへの求電子のアミドアリル化反応とアザスピロラクタム化, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年.
- (5) 仙石哲也, 鈴木大智, 高橋雅樹, 依田秀実, 8-*epi*-Marinolic acid A の全合成, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年.
- (6) 仙石哲也, 津田 環, 高橋雅樹, 依田秀実, 異常な開環-閉環反応を経由する新規な不斉アザスピロ- γ -ラクトン化反応, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年.
- (7) 仙石哲也, 前川龍之介, 三好絢子, 高橋雅樹, 依田秀実, アミドアリルボロン酸エステルによる互変異性型テトラミン酸への触媒的不斉アリル化反応, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年.
- (8) 仙石哲也, 阿井敬祐・夏目真那, 高橋雅樹, 依田秀実, フェニルチオ基を有するラクタム環の光触媒的二量化反応, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年.
- (9) 高橋雅樹, 三藤啓介, 仙石哲也, 依田秀実, ビスアントラセン誘導体の直鎖状連結による多量体合成とそれらの分光特性, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年.
- (10) 仙石哲也, 阿井敬祐, 池田郁平, 高橋雅樹, 依田秀実, 新規なスタニルアレニルアミドの調製と触媒的不斉付加反応への利用, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年.
- (11) 仙石哲也, 園田智史, 高橋雅樹, 依田秀実, 強い生理活性を誘発するオキシインドールアルカロイド cyanogramide の合成研究, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年.
- (12) 仙石哲也, 杉山彰浩, 神谷悠太, 前川龍之介, 高橋雅樹, 依田秀実, 新規な β -アミドアリルボロン酸エステルの調製-イサチン誘導体の触媒的不斉アリル化, 第 47 回複素環化学討論会, 2017 年.
- (13) 仙石哲也, 神谷悠太, 川上 愛, 高橋雅樹, 依田秀実, 新規な β -アミドアリルボロン酸エステルの調製-N-カルボニルイミドとのタンデム型反応, 第 47 回複素環化学討論会, 2017 年.
- (14) 高橋雅樹, 三藤啓介, 倉澤彩純, 仙石哲也, 依田秀実, 分子末端にペリレンを置換した直鎖状多価アントラセン系の構築

- と分光特性, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年.
- (15) 仙石哲也, 川上 愛, 村田優介, 高橋雅樹, 依田秀実, β -アミドアリルボロン酸エステルを用いた環境調和型アザスピロ- γ -ラクトン合成, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年.
- (16) 仙石哲也, 杉山彰浩, 神谷悠太, 前川龍之介, 高橋雅樹, 依田秀実, β -アミドアリルボロン酸エステルを用いた隣接ジカルボニル化合物への触媒的不斉アミドアリル化反応, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年.
- (17) 高橋雅樹, 仙石哲也, 依田秀実, 多置換ペリレン構造体の選択的合成とレドックス特性, 第 40 回電解技術討論会-ソーダ工業技術討論会-, 2016 年.
- (18) 高橋雅樹, 浅羽恭平, 仙石哲也, 依田秀実, 多置換ペリレン誘導体の選択的合成と分光特性, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (19) 高橋雅樹, Trinh Thi Lua, 仙石哲也, 依田秀実, 9,10-ジフェニルアントラセン分子骨格を融合したペリレン誘導体の合成, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (20) 高橋雅樹, 三藤啓介, 倉澤彩純, 仙石哲也, 依田秀実, 直鎖状多価アントラセン分子の合成と分光特性, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (21) 高橋雅樹, 志村 優, 仙石哲也, 依田秀実, 芳香族ハロゲン化物の青色 LED 光増感分解を促進する光捕集増感剤分子の合成, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (22) 高橋雅樹, 池田 諭, 仙石哲也, 依田秀実, 効率的な三重項-三重項消滅を実現するジフェニルアントラセン二量体の合成, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (23) 仙石哲也, 小久保佳奈, 池田郁平, 高橋雅樹, 依田秀実, α -イミノアミドの触媒的不斉アミドアリル化反応を鍵とする光学活性な α -メチレン- γ -ブチロラクタムの合成, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (24) 仙石哲也, 川上 愛, 村田優介, 高橋雅樹, 依田秀実, アミドアリルボロン酸エステルによる環境調和型アザスピロ- γ -ラクトン化反応の検討, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (25) 仙石哲也, 杉山彰浩, 神谷悠太, 前川龍之介, 高橋雅樹, 依田秀実, 新規なアミノフェノール配位子を用いるイサチン類の触媒的不斉アミドアリル化反応の開発, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (26) 仙石哲也, 林 大智, 中村祐貴, 村田優介, 高橋雅樹, 依田秀実, 3-ヘテロ置換オキシインドールへの極性転換型不斉アミドアリル化反応の検討, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (27) 仙石哲也, 阿井敬佑, 高橋雅樹, 依田秀実, γ -チオフェニルラクタムの光触媒的活性化と官能基化, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (28) 仙石哲也, 原田康平, 園田智史, 高橋雅樹, 依田秀実, 特異なスピロオキシインドール骨格を有する cyanogramide の合成研究, 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年.
- (29) 仙石哲也, 小久保佳奈, 高橋雅樹, 依田秀実, α -イミノアミドに対する触媒的不斉アミドアリル化の開発と光学活性 α -メチレン- γ -ブチロラクタム合成への応用, 第 46 回複素環化学討論会, 2016 年.
- (30) 仙石哲也, 杉山彰浩, 神谷悠太, 高橋雅樹, 依田秀実, アリルボロン酸エステルを用いたイサチン類に対する触媒的不斉アミドアリル化反応の開発, 第 46 回複素環化学討論会, 2016 年.
- (31) 高橋雅樹, 浅羽恭平, 仙石哲也, 依田秀実, 一置換ペリレン誘導体の実用的合成と分光特性, 2016 年光化学討論会, 2016 年.
- (32) 高橋雅樹, 浅羽恭平, 仙石哲也, 依田秀実, ペリレンテトラカルボン酸エステルからの新規誘導体合成とそれらの分光特性, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年.
- (33) 高橋雅樹, 三藤啓介, 仙石哲也, 依田秀実, 直鎖状多価アントラセン誘導体の合成とそれらの分光特性, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年.
- (34) 仙石哲也, 板倉佑耶, 杉山彰, 高橋雅樹, 依田秀実, 新規な β -アミドアリルボロン酸エステルを用いるイサチン類の触媒的不斉アリル化反応の開発, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年.
- (35) 仙石哲也, 小久保佳奈, 村田優介, 高橋雅樹, 依田秀実, α -イミノアミドの触媒的不斉アミドアリル化反応による光学活性な α -メチレン- γ -ブチロラクタム合成法の開発, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年.
- (36) 仙石哲也, 小久保佳奈, 村田優介, 高橋雅樹, 依田秀実, α -イミノアミドの触媒的不斉アミドアリル化反応による光学活性な α -メチレン- γ -ブチロラクタム合成法の開発, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年.

- (37) 村田優介, 麻生悠和, 川上 愛, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, イミドへの触媒的アミドアリル付加体の異常なアザスピロ- γ -ラクトン化反応の開発, 第 45 回複素環化学討論会, 2015 年.
- (38) 仙石哲也, 村田優介, 鈴木千尋, 中村祐貴, 林 大智, 高橋雅樹, 依田秀実, テトラミン酸をキラル源とする新規な光学活性多置換 C2-ピリジンの合成, 第 45 回複素環化学討論会, 2015 年.
- (39) 村田優介, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, Development of catalytic asymmetric amide allylation of 1,2-dicarbonyl compounds with beta-amido functionalized allylstannanes, 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13), 2015 年.
- (40) 高橋雅樹, 竹下 光, 仙石哲也, 依田秀実, フルオラスルテニウム錯体のミセル様会合体に発現するアップコンバージョン増感特性, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015 年.
- (41) 高橋雅樹, 池田 諭, 仙石哲也, 依田秀実, 両親媒性アントラセン-ルテニウム錯体の逆ミセル会合体に発現するアップコンバージョン増感特性の検討, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015 年.
- (42) 仙石哲也, 百瀬直登, 藁科卓也, 高橋雅樹, 依田秀実, 立体選択的側鎖導入による Marinolic acid A の合成研究, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015 年.
- (43) 村田優介, 杉山彰浩, 板倉佑耶, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実, 新規なボロン酸エステルを用いる有機分子触媒的不斉アミドアリル化反応の開発研究, 第 46 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015 年.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ペリレンテトラカルボン酸二無水物の臭素一置換体の製造方法及び精製方法

発明者: 高橋雅樹, 依田秀実, 仙石哲也

権利者: 国立大学法人静岡大学

種類: 特許権

番号: 特願 2017-063500

出願年月日: 平成 29 年 3 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<https://www.shizuoka.ac.jp/orgphotochem/>

<https://www.shizuoka.ac.jp/lab-o-chem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 雅樹 (TAKAHASHI, Masaki)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 30313935

(2) 研究分担者

依田 秀実 (YODA, Hidemi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 20201072

仙石 哲也 (SENGOKU, Tetsuya)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 70451680