

令和 3 年 4 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15581

研究課題名(和文) 基質の配座固定能をもつ可視光応答性中空錯体の構築と特異的可視光反応

研究課題名(英文) Construction of visible-light-responsive coordination cages toward unprecedented photoreactions

研究代表者

竹澤 浩気 (Takezawa, Hiroki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：60813897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、可視光応答性と配座固定能をもつ自己組織化中空錯体を新奇に合成し、分子認識能を活かした特異的可視光反応を開発することを目的とした。可視光応答性をもつRu(II)またはIr(III)錯体、Pd(II)またはPt(II)錯体とピリジンを配位部位とするパネル状配位子から、分子認識可能な空孔をもつ中空錯体を合成した。中空錯体は分子量250程度の炭化水素まで包接できた。Ru(II)を含む中空錯体にアルケンを包接し可視光を照射すると、酸化反応が効率よく進行した。Ir(III)を含む中空錯体では可視光によるオレフィンのE-Z異性化や酸化的開裂反応が、従来の光増感剤に比べ短時間・高収率で進行した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

可視光(蛍光灯や太陽光)を用いた有機反応は、物質合成に必要なエネルギーを抑えるのみならず、副生成物の少ないクリーンな反応としても意義深い。可視光応答性の触媒は一般に基質から離れて作用するため、反応の効率や選択性が低いことも多い。本研究では、高効率・高選択性の可視光反応を、標的基質の包接ができる中空錯体を用いて実現する新しい手法を開発した。可視光反応の応用範囲を広げる一歩となる。

研究成果の概要(英文)：In this work, visible-light responsive host complexes with molecular recognition ability have been synthesized. Simple mixing of a visible-light responsive Ru(II) or Ir(III) complex, a Pd(II) or Pt(II) complex, and a tripodal ligand in a 3:3:4 ratio gave self-assembled coordination cages with visible-light-induced catalytic activities. The cages efficiently catalyzed E-Z isomerizations and oxidative cleavages of olefins rather than common photoredox catalysts such as (bpy)<sub>3</sub>Ru.

研究分野：錯体化学

キーワード：自己組織化 可視光反応 ホスト-ゲスト 錯体化学

1. 研究開始当初の背景

有機反応において、光による励起状態を経由すると、熱反応で経由する遷移状態とは異なる状態から反応が進行する。特に近年では、可視光応答性の光酸化還元触媒(光増感剤)を用いた高選択的反応が盛んに研究されている。可視光反応の発展により、従来の熱反応では困難な骨格構築や官能基変換が可能になった。しかしこうした光反応であっても、光は一般に基質または触媒の励起にのみ作用し、残りは全て熱的な過程である。従って、光反応の、熱反応とは異なる状態を経由するという性質を十分に発揮させるためには、依然として反応の始状態を含む熱平衡状態を如何に制御するかが重要である。特に始状態の基質の配座を制御することは反応の位置・立体選択性を制御するために必須である。

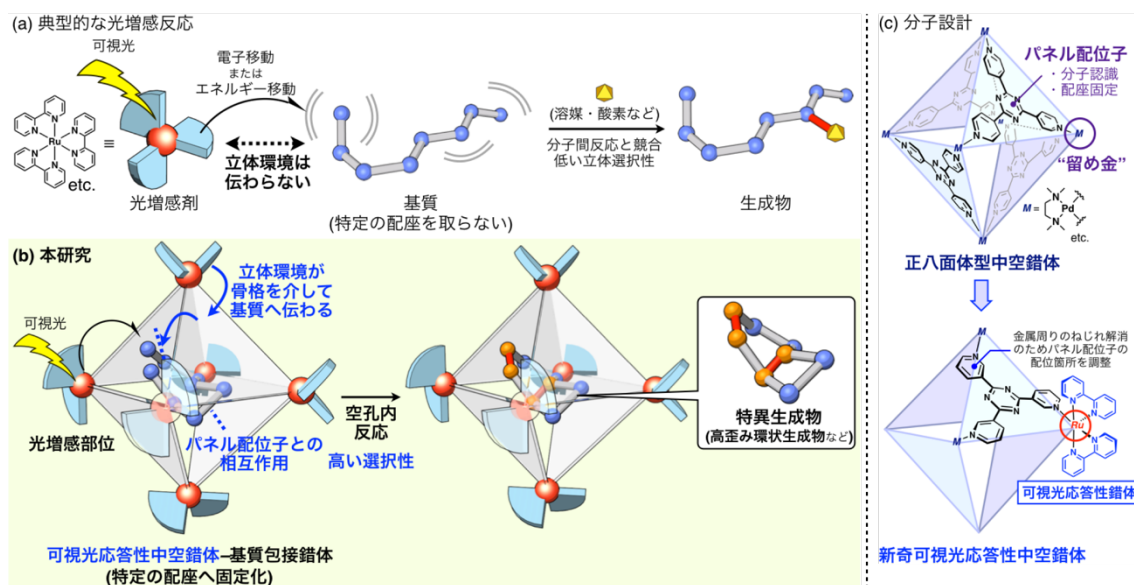
2. 研究の目的

光増感剤による可視光反応を位置・立体選択的に進行させる一般性の高い手法を開発するために、立体環境の制御と可視光反応を同時に可能にする新奇可視光応答性中空錯体の構築を目指した。基質の配座固定能をもつ孤立空間を有し、空孔周りに可視光により酸化/還元能を発現する金属錯体部位をもつ中空錯体があれば、通常の溶液中、すなわち熱平衡状態で取りにくい配座に空孔内で固定化し、本来の光反応の持つ可能性を最大限に発揮した反応を開拓できる。本研究によって、これまで困難であった高い歪みをもつ環構造を有する骨格構築や、高度に修飾された基質の立体選択的合成への応用が開かれる。

3. 研究の方法

これまで有機分子に対する高い分子認識能・配座固定能を発揮してきた既存の正八面体型中空錯体を新奇錯体設計の基盤とした。中空錯体を形成する電子不足なパネル状配位子が適切な強さ(π-π相互作用、電荷移動相互作用、水素結合等)で、一定の面積を持った「面」で基質と相互作用できること、そして剛直さをもつことが、このような強い制約を与えるに至った理由であると、配座固定能を司るパネル状配位子はそのままに、配座固定に影響の少ない留め金錯体部位に可視光に反応する金属錯体を組み込むことで前述の中空錯体の構築を行った。

可視光応答性の留め金錯体として、八面体六配位の配位形式を持つポリピリジル錯体に着目した。6つの配位部位のうち *cis* 位 2つを交換容易な配位子(X)とした  $(bpy)_2RuX_2$ 、 $(ppy)_2IrX_2$  をパネル配位子と混合し、溶媒中で加熱攪拌することで可視光応答性中空錯体の構築を行った。構築した中空錯体の構造決定は各種 NMR により行った。また、中空錯体への有機分子の包接を各種検討し、NMR によって分子認識能を確認した。包接が確認された有機基質に対し可視光照射を行い、合成された中空錯体の反応性を汎用的な可視光増感剤と比較して触媒能を検討した。



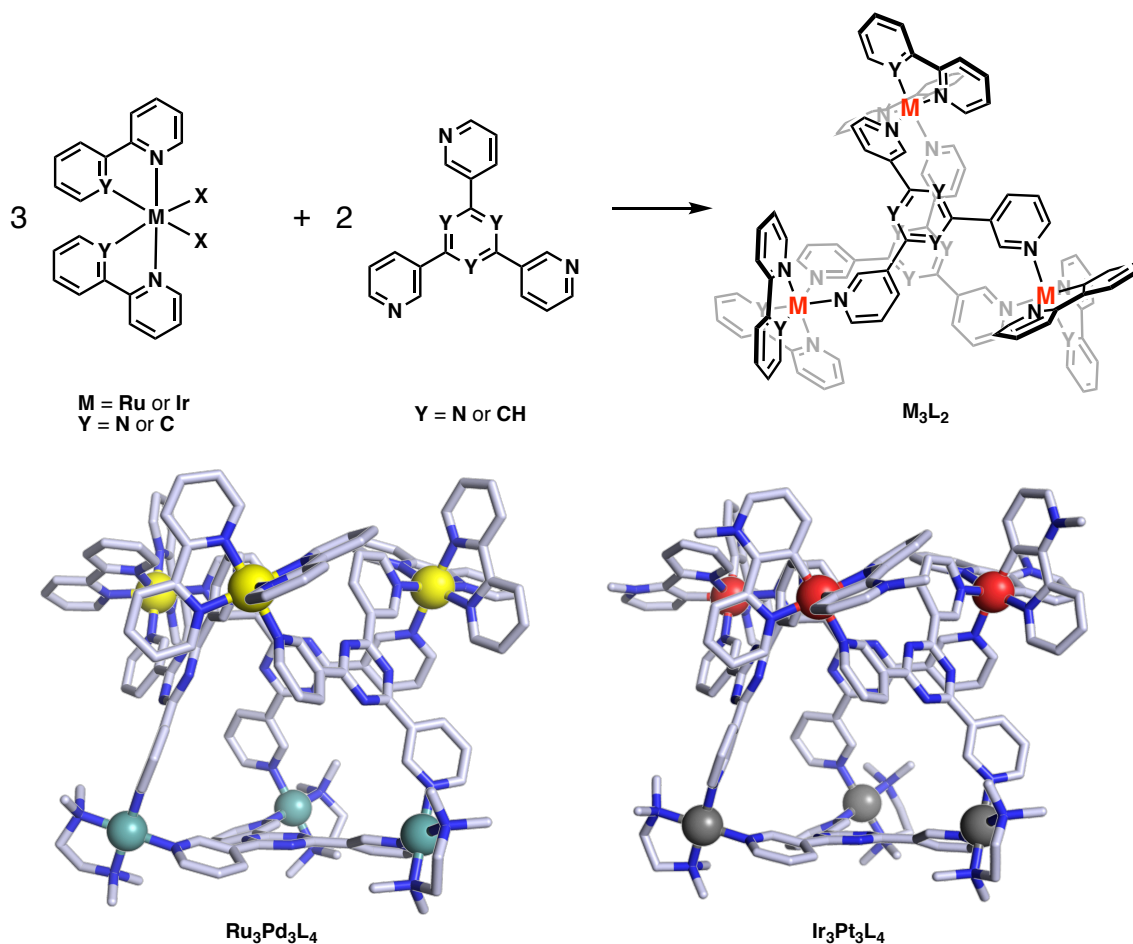
#### 4. 研究成果

可視光応答性部位として  $(bpy)_2RuX_2$  (**Ru**,  $X = SO_4^{2-}/H_2O, NO_3^-$  など)、パネル配位子として 2,4,6-tris(3-pyridyl)-1,3,5-triazine (**L**, *m*-TPT) を 3:2 の比で加え、水中で加熱攪拌することで **Ru<sub>3</sub>L<sub>2</sub>** 組成の三核錯体が合成できた。この錯体はディスク状の構造をもち、上下に平面状分子を認識したものの内部空孔がなく可視光反応の効率も有意に向上させることができなかった。

そこで、留め金部位としてより広い結合角をもつ  $(tmeda)PdX_2$  錯体 (**Pd**) を混合することで内部空間をもつ錯体の合成を試みた。 $(bpy)_2RuX_2$ 、 $(tmeda)PdX_2$ 、*m*-TPT を 3:3:4 の比で混合し、水中で加熱攪拌すると、**Ru<sub>3</sub>Pd<sub>3</sub>L<sub>4</sub>** 組成の錯体が一義的に得られた。多数の異性体が考えられる中で一種類のみが構築されたことは特筆に値する。この錯体は、内部に空孔を持ち、様々な有機分子を包接することが分かった。この中空錯体存在下、シクロヘキセンに空気雰囲気において青色 LED による光照射を行ったところ、シクロヘキセノール及びシクロヘキサノンが高効率 (30 min, > 80%) で生成した。 $(bpy)_3RuCl_2$  や **Ru<sub>3</sub>L<sub>2</sub>** (ca. 10%) に比べて大幅に効率が向上したことから、包接による近接効果が確認できた。

Ru を使った可視光応答性の中空錯体が構築できたが、Ru は光照射によって配位子の乖離反応を起こすことから、合成した **Ru<sub>3</sub>L<sub>2</sub>** や **Ru<sub>3</sub>Pd<sub>3</sub>L<sub>4</sub>** は光安定性に欠けた (1 時間の照射で分解)。そこで、より光に対して安定な Ir (III) 錯体を用いることを検討した。光学分割した  $(ppy)_2IrX_2$  錯体 (**Ir**) と 1,3,5-tris(3-pyridyl)benzene (**L'**) を 2:3 の比率で混合し、ニトロメタン中加熱攪拌すると **Ir<sub>3</sub>L'<sub>2</sub>** 組成の錯体が合成できた。この錯体は可視光照射で構造変化を起こさなかった。また、アニオン認識能をもち、アニオン性基質の可視光反応を優先的に触媒することが分かった。

Ir 錯体の場合も、Ru 錯体の場合と同様に、Pd もしくは Pt 錯体と組み合わせる事で **Ir<sub>3</sub>Pd<sub>3</sub>L<sub>4</sub>** または **Ir<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>L<sub>4</sub>** 組成の中空錯体を合成することに成功した。この中空錯体は水溶性で、**Ru<sub>3</sub>Pd<sub>3</sub>L<sub>4</sub>** と同様の有機分子包接が可能だった。オレフィン類を包接することで、効率的な酸化反応や *E-Z* 異性化反応を触媒した。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takezawa Hiroki, Tabuchi Ryosuke, Sunohara Haruka, Fujita Makoto	4. 巻 142
2. 論文標題 Confinement of Water-Soluble Cationic Substrates in a Cationic Molecular Cage by Capping the Portals with Tripodal Anions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17919 ~ 17922
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c08835	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 Takezawa Hiroki, Shitozawa Kosuke, Fujita Makoto	4. 巻 12
2. 論文標題 Enhanced reactivity of twisted amides inside a molecular cage	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 574 ~ 578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41557-020-0455-y	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 Tamura Yukari, Takezawa Hiroki, Fujita Makoto	4. 巻 142
2. 論文標題 A Double-Walled Knotted Cage for Guest-Adaptive Molecular Recognition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5504 ~ 5508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c00459	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 Cullen William, Takezawa Hiroki, Fujita Makoto	4. 巻 58
2. 論文標題 Demethylenation of Cyclopropanes via Photoinduced Guest to Host Electron Transfer in an M 6 L 4 Cage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9171 ~ 9173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201904752	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 -

[学会発表] 計20件(うち招待講演 0件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Hiroki Takezawa, Harumi Hayakawa, Makoto Fujita
2. 発表標題 Controlled Cyclization of Arylalkynes through Folding inside a Molecular Cage
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 Yukari Tamura, Hiroki Takezawa, Makoto Fujita
2. 発表標題 Dynamic behavior of double-walled cages in the self-assembly and the guest recognition
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 Tomoya Kanda, Hiroki Takezawa, Makoto Fujita
2. 発表標題 Diastereoselective pericyclic cascades of linear terpenoids through conformational control in a bowl-shaped host
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 春原 晴香、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 可視光応答性 Ir/Pt 中空ホスト錯体の構築と効率的可視光反応
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 谷口 旺、春原 晴香、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 ルイス塩基部位を持つ蓋状アニオンのかご型錯体への付与とゲスト包接促進
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 田淵 凌輔、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 三脚型蓋状アニオンによるカチオン性かご型錯体へのカチオン包接と構造制御
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 川口 悠伍、田村 有佳梨、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 光・酸化還元活性中空錯体の構築に向けた含カルバゾール配位子の合成
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 飯塚 健太、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 中空錯体への包接による芳香族化合物とアルデヒドの縮合反応制御
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 Tomoya Kanda, Hiroki Takezawa, Makoto Fujita
2. 発表標題 Stereoselective cascade cyclization of linear terpenoids using a bowl-shaped host
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 春原 晴香、小山田 健太、竹澤 浩気、藤田誠
2. 発表標題 可視光応答性イリジウム多核ホスト錯体の自己集合構築と光反応への展開
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 志渡澤 幸佑、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 かご型錯体空孔における共包接を利用したアミドのねじれ誘起加水分解
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田村 有佳梨、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 Guest-adaptive molecular recognition by a double-walled coordination cage
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田淵 凌輔、春原 晴香、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 蓋状アニオンによるかご型錯体の分子包接能拡張
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神田 智哉、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 空孔包接による直鎖状テルペノイドの配座制御と熱的環化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 早川 遥海、神田 智哉、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 中空錯体への包接を利用したポリインの配座固定と環化反応制御
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroki Takezawa, Makoto Fujita
2. 発表標題 Amide Activation by Twisting in a Coordination Cage
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Yukari Tamura, Hiroki Takezawa, Makoto Fujita
2. 発表標題 Adaptive and Dynamic Guest Binding by a Double-Walled Knotted Cage
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 Haruka Sunohara, Hiroki Takezawa, Makoto Fujita
2. 発表標題 Heterometallic Coordination Cages with Visible Light Responsive Moieties at the Vertices
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 志渡澤 幸佑、竹澤 浩気、藤田 誠
2. 発表標題 かご型錯体への包接によるアミドのねじれ誘起と活性化
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 Tomoya Kanda, Hiroki Takezawa, Makoto Fujita
2. 発表標題 Selective Electrophilic Reactions of Flexible Terpenoids through Conformational Fixing in a Confined Cavity
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ホスト分子の包接能の変更方法、包接体の製造方法、包接体、単結晶、複合体、及び標的分子捕捉用キット	発明者 藤田 誠、竹澤 浩 気	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-28350	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------