

令和 4 年 4 月 18 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15948

研究課題名(和文)可視光吸収型リガンドの創成

研究課題名(英文)Synthesis of Photo-active Ligand

研究代表者

中島 誠也(Nakajima, Masaya)

千葉大学・大学院薬学研究院・助教

研究者番号：70802677

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): TD-DFT計算によって可視光を吸収可能かつ配位した遷移金属の酸化還元を引き起こす配位子をデザインした。実際にデザインした配位子の合成を行った。合計7種の配位子の合成に成功し、それら全ては配位子単体で可視光を吸収可能であることが紫外可視吸光度測定によって明らかとなった。また、いくつかの配位子において、遷移金属錯体として安定な状態で単離することに成功し、NMR測定やX線結晶構造解析によって、その構造を証明することに成功した。合成した可視光吸収型配位子及びその遷移金属錯体を用いてさまざまな光反応を試みた結果、既存の一般的な配位子では進行しない特異な反応を見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、可視光をエネルギー源とした特異な化学反応が新たに可能となった。光は宇宙空間より無尽蔵に降り注ぐエネルギーであるため、有限な地球上の資源を用いる必要がないグリーンなエネルギー源である。昨今SDGs(持続可能な開発目標: Sustainable Development Goals)の重要性が叫ばれているが、本研究は遷移金属を用いた化学反応に関するSDGs達成のための一助となる。さらに、化学変換そのものも既存の方法では非効率あるいは困難なものを効率的に実現しているため、エネルギーに関する側面だけでなく基礎研究としても発展的な研究成果である。

研究成果の概要(英文): I designed ligands that can absorb visible light and induce redox of coordinated transition metals by TD-DFT calculations. Synthesis of the designed ligands was actually performed. Seven ligands were successfully synthesized, and all of them were found to be able to absorb visible light. For some of the ligands, I succeeded in isolating them in a stable state as transition metal complexes and proved their structures by NMR measurements and X-ray crystal structure analysis.

We have also succeeded in finding unique reactions that do not proceed with existing common ligands.

研究分野: 有機合成化学

キーワード: 光反応 可視光 遷移金属

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学反応を進行させるには外部からのエネルギーが必要不可欠である。ほとんどの化学反応が外部エネルギーとして熱エネルギーを用いている一方で近年は、LEDの台頭により紫外光 (< 400 nm) エネルギーを用いる研究から可視光 (> 400 nm) エネルギーを用いる研究が主流となり、Photoredox 触媒を用いる研究や近赤外光を用いる研究が盛んに行われている。

一方、日本人を中心として発展を遂げたパラジウム(Pd)やニッケル(Ni)の化学は、2010年ノーベル化学賞を受賞し、今や、有機合成化学のみならず産業界においても必要不可欠である。しかしながら、その遷移金属触媒反応では熱エネルギーを主なエネルギー源としており、上述の光エネルギー、特に可視光を利用する研究はほとんど例がない。それはPhotoredox触媒に用いられるルテニウム(Ru)やイリジウム(Ir)とは異なり、PdやNiは元素の本質的に同様の機構による可視光での活性化が困難であることに起因する。以上の理由から、当該分野において光エネルギーを反応エネルギーに用いる研究は未発展である。

2. 研究の目的

本研究の目的は「可視光活性型リガンドの創成及び特性を利用した新規反応開発」である。これまで可視光による活性化が困難であった金属を、可視光により励起された配位子からのエネルギー移動(Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) 機構)により活性化し、新規反応の開発へと展開する。これまでのリガンドデザインにはこのような指針は無く、汎用される既存のリガンドはほぼ全てが紫外(UV)領域の吸収帯しか有していない。本研究が達成されれば、配位子を用いるあらゆる金属反応において可視光をエネルギー源とする研究を展開することが可能となり、新たな分野の開拓、反応エネルギーのパラダイムシフトが起こると予想される。

3. 研究の方法

本研究は以下の2つの研究計画に基づき遂行する。

①可視光吸収リガンドのデザイン・合成及び属錯体の生成

可視光吸収リガンドを用いた可視光をエネルギー源とする新規反応の開発

可視光吸収リガンドのデザイン・合成及び属錯体の生成

本計画では「吸収波長が可視光領域に存在するリガンド及び金属との錯体」を「量子化学計算を用いてデザイン」し、「デザインしたリガンドを実際に化学合成し可視光が吸収可能なこと」を明らかにする。さらに、本研究の肝である「遷移金属と錯体形成」を計画している。

可視光で励起可能なリガンドを合成するにはその化合物の吸収波長が可視光領域に存在していることが必須である。しかしながら、多段階の工程を経て合成するリガンドを無鉄砲に合成し、吸収波長を調べるといった古典的な方法では効率が非常に悪く甚大な時間と労力、研究費を浪費することになってしまう。そこで、そのような化合物のデザインを行うにあたり絶大な効力を発揮するのが計算化学である。様々なリガンドの電子状態を量子計算により見積もることでその化合物の吸収波長のスペクトルを予測することが可能である。そこで吸収波長を長波長化させる構造や官能基を有する化合物を計算し、デザインした構造を実際に合成し吸収波長を測定することで可視光を吸収することを確認する。次に本研究の最重要ポイントである、可視光活性型リガンド 遷移金属錯体を形成させ、X線結晶構造解析やNMRにより錯体の形成を確認し、錯体の吸収波長の実測を行うことで可視光を吸収可能を確認する。

可視光吸収リガンドを用いた可視光をエネルギー源とする新規反応の開発

本計画では「通常の熱エネルギーでは起こり得ない遷移金属触媒反応」を「計画で調製した可視光吸収型リガンド 遷移金属錯体に可視光を照射」することで進行させることを計画している。

光エネルギーは熱エネルギーよりも圧倒的に大きなエネルギーであるため、熱エネルギーでは不可能なことも光エネルギーを用いれば可能となる。そこで、可視光吸収リガンド 金属錯体を可視光照射下、反応に付すことで熱エネルギーでは不可能な反応の開発を行う。

本機構(LMCT機構)による金属の活性化では、配位子が光エネルギーを吸収(励起)し、金属へと電子が移動し電子密度が上昇すると期待できる。この特性をパラジウム錯体へ適用することで、加熱では困難なクロスカップリング反応の開発を計画した。例えばパラジウム触媒への酸化的付加は困難である、炭素(C)-水素(H)結合やフッ素(F)、酸素(O)、窒素(N)、硫黄(S)、シリル(Si)等の酸化的な切断を計画している。また、アルキンやアルケンの熱条件では起こらない極性転換を伴った活性化を計画しており、さらに不斉リガンドを合成することで不斉反応への展開も計画している。

可視光活性型リガンドにより金属反応を可視光エネルギーで進行させるという本コンセプトは、パラジウムのみならず、配位子を用いるあらゆる金属反応に適応拡大が可能と期待できる。

4. 研究成果

TD-DFT 計算によって可視光を吸収可能な配位子をデザインした。デザインした配位子の可視光吸収後の挙動をシミュレーションした結果、配位した遷移金属の酸化還元を引き起こすことが示唆された。そこで実際にデザインした配位子の合成を行った。合計7種の配位子の合成に成功し、それら全ては配位子単体で可視光を吸収可能であることが紫外可視吸光度測定によって明らかとなった。また、いくつかの配位子において、遷移金属錯体として安定な状態で単離することに成功し、NMR 測定やX線結晶構造解析によって、その構造を証明することに成功した。合成した可視光吸収型配位子及びその遷移金属錯体を用いてさまざまな光反応を試みた結果、水素移動型還元反応やアミン 位のカップリング、アリールクロライドのカップリング反応や還元反応など、熱条件下や遮光条件下では進行しない特異な反応が進行した。水素移動型還元反応では、水素等価体を1-2当量しか必要としない極めて効率の高い方法である。アミン 位のカップリング、アリールクロライドのカップリング反応や還元反応では、既存の一般的な配位子では進行せず、今回開発した配位子を用いた時のみ反応が進行したことから、可視光活性型配位子の特異な反応を見出すことに成功した。また、DFT 計算によってそれらの反応メカニズムを証明することにも成功しており、現在論文投稿中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Matsumoto Koki, Nakajima Masaya, Nemoto Tetsuhiro	4. 巻 85
2. 論文標題 Visible Light-Induced Direct S ₀ T _n Transition of Benzophenone Promotes C(sp ³)H Alkynylation of Ethers and Amides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11802 ~ 11811
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.joc.0c01573	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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------