

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750174

研究課題名（和文） 太陽光分子変換反応を指向した分子状光触媒の創成

研究課題名（英文） Development of New Molecular Photocatalyst for Sunlight-Driven Reactions

研究代表者

小池 隆司 (Koike Takashi)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：30451991

研究成果の概要（和文）：エネルギー問題や環境問題の観点から、クリーンでグリーンなものづくりシステムの開発がのぞまれている。本研究では、可視光に応答して電子移動反応を起こすことが知られている[Ru(bpy)₃]²⁺に代表される可視光増感性金属錯体（フォトレドックス触媒）に注目し、これを活用した可視光、とくに太陽光を利用した光化学プロセスの開発に取り組んだ。その結果、新しい高機能光触媒の分子設計に関して重要な知見を得るとともに、前例のない太陽光分子変換反応を見出した。得られた研究成果に関して、学会発表（10件）、論文発表（8件）、特許出願（1件）を行った。また、海外の研究者向けコミュニティーWebサイト（Advances in Engineering）においてその研究成果の一部が紹介されるなど高い評価を得た。

研究成果の概要（英文）：Development of clean and green synthetic processes has attracted great attention from the viewpoint of energy crisis and environmental issues. Photoredox catalysis with well-defined [Ru(bpy)₃]²⁺ has become a useful method for redox reactions in synthetic chemistry, because they can undergo visible-light-induced single electron transfer (SET). We have developed new and green photoredox-catalyzed reactions. In addition, new insight on the design of molecular photocatalyst was obtained. We reported on our results as 10 in papers for academic meetings, 8 in scientific treatises, and 1 in patents. One of our results was introduced in the foreign website (“Advances in Engineering”) for the engineering community.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2012年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2013年度	1,700,000	510,000	2,210,000
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：高機能触媒、光触媒、可視光反応、太陽光利用、ラジカル反応、酸化還元反応

1. 研究開始当初の背景

光化学反応は、熱では進行しない特異な反応を励起状態を経由することで実現可能であり魅力的な分子変換法である。しかしながらその多くは、紫外光のような高エネルギーの光を利用している。このことが、反応の選択性や実用性、安全性を大きく損なわせている。近年、可視光を効率的に吸収する

[Ru(bpy)₃]²⁺に代表される可視光増感性金属錯体を光触媒として用いたフォトレドックス触媒反応が注目されている。[Ru(bpy)₃]²⁺は可視光で励起されると、三重項励起状態を形成する。この励起種は一電子酸化剤としても一電子還元剤としても作用し、酸化還元反応を触媒することが可能である。このような反応性を活かし、太陽光を光源とするグリー

んな光反応プロセスと高活性な光触媒の開発が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では(1)フォトレドックス触媒作用を活用し、クリーンでグリーンな新しいラジカル反応プロセスの開発をめざした。

(2) 触媒反応によって得られた知見をもとに太陽光を光源とした光触媒反応に高い活性を示す新しい光触媒の開発にも取り組んだ。

3. 研究の方法

空気や水に安定であり、低毒性な有機ボレート塩 ($R\text{-BX}_3\text{K}$) や固体で扱いやすい求電子的トリフルオロメチル化剤である、Umemoto 試薬をラジカル前駆体としたラジカル反応の開発をめざした。

(1) 有機ボレート塩 ($R\text{CH}_2\text{-BX}_3\text{K}$) を光触媒で一電子酸化できれば、対応する炭素ラジカル ($R\text{CH}_2^\bullet$) を温和な条件で発生でき、有用なラジカル反応に展開できると考えた。まず、有機ボレート塩 ($R\text{CH}_2\text{-BX}_3\text{K}$) を酸化するために必要な酸化還元電位を有する光触媒を探した。また、炭素ラジカル ($R\text{CH}_2^\bullet$) をラジカルトラップ剤であるTEMPOで捕捉することも検討した。

(2) 求電子的トリフルオロメチル化剤を一電子還元することでトリフルオロメチルラジカルが発生し、様々なトリフルオロメチル化反応へ展開できると期待した。親電子的なトリフルオロメチルラジカルと電子豊富なアルケン類の反応を検討した。光源として blue LED ランプ (425 nm) を主に使用し、太陽光を用いて屋外での実験も行った。

4. 研究成果

本研究で、イリジウムシクロメタレート光触媒 (図1) を用いると、可視光照射下、温和な条件で様々な反応性炭素ラジカル種を発生可能であることを見出した。

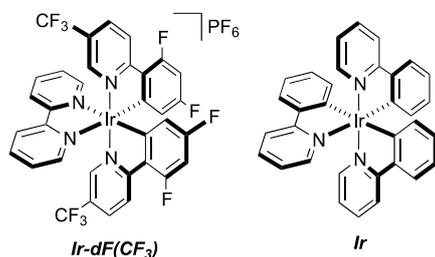


図1 イリジウム光触媒

(1) 有機ボレート塩の一電子酸化により対応する炭素ラジカルが生成することをフリーラジカルである TEMPO で捕捉することによって確かめた。また、電子不足アルケン類にこれらの炭素ラジカルは付加し、光触媒的炭素-炭素結合形成反応が進行することも見出

した。本反応は blue LED と太陽光、どちらを光源に用いても同様の効率で進行する。炭素ラジカルを発生する古典的な方法は、高エネルギーの紫外光、スズや過酸化物を用いる方法だが、それに比べると安全なプロセスを開発することができた。

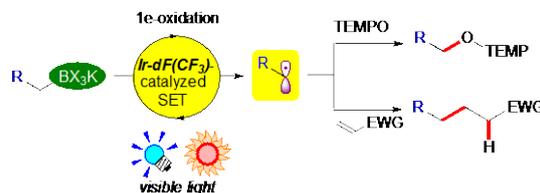


図2 有機ボレート塩を用いた光触媒的分子変換反応

(2) 求電子的トリフルオロメチル化剤である Umemoto 試薬は、本光触媒存在下、可視光照射によって、トリフルオロメチルラジカルを生じる。本反応において水やアルコール存在下、アルケンを作用させると炭素-炭素二重結合にトリフルオロメチル基と水やアルコールが付加した生成物、すなわちオキシトリフルオロメチル化された生成物が高い選択性と収率で得られることが分かった。このような二官能基化は前例がない。トリフルオロメチル基は、医農薬の分野で注目されている官能基であり、簡便に高効率高選択的にトリフルオロメチル基を導入できる方法として国内外から高い評価を受け、海外の engineering community サイトで紹介された。

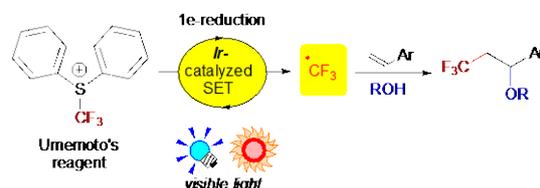


図3 求電子的トリフルオロメチル化剤を用いたラジカル的トリフルオロメチル化-アルケン類の光触媒的オキシトリフルオロメチル化-

また、図1に示すように配位に電子吸引基を有する触媒では高い酸化力を有し、三つのシクロメタレート配位子を有する触媒では高い還元力を有することが分かった。太陽光を光源に高い活性を示す光触媒の分子設計にとって重要な指針を見出した。

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 8件)

① Yusuke Yasu, Takashi Koike, Munetaka Akita, Visible-light-induced Synthesis of a Variety of Trifluoromethylated

Alkenes from Potassium Vinyltrifluoroborates by Photoredox Catalysis, *Chemical Communication*, 査読有、49巻、2013、2037-2039
DOI: 10.1039/C3CC39235J

② Yusuke Yasu, Takashi Koike, Munetaka Akita, Visible-Light-induced Selective Generation of Radicals from Organoborates by Photoredox Catalysis, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 査読有、354巻、2012、3414-3420

DOI: 10.1002/adsc.201200588

③ Takashi Koike, Yusuke Yasu, Munetaka Akita, Visible-light-driven Oxidation of 1,3-Dicarbonyl Compounds via Catalytic Disproportionation of TEMPO by Photoredox Catalysis, *Chemistry Letters*, 査読有、41巻、2012、999-1001

DOI: 10.1246/cl.2012.999

④ Yusuke Yasu, Takashi Koike, Munetaka Akita, Three-component Oxytrifluoromethylation of Alkenes: Highly Efficient and Regioselective Difunctionalization of C=C Bonds Mediated by Photoredox Catalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有、51巻、2012、9567-9571

DOI: 10.1002/anie.201205071

⑤ Yusuke Yasu, Takashi Koike, Munetaka Akita, Sunlight-driven Synthesis of gamma-Diketones via Oxidative Coupling of Enamines with Silyl Enol Ethers Catalyzed by $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, *Chemical Communication*, 査読有、48巻、2012、5355-5357

DOI: 10.1039/C2CC31748F

⑥ Keiko Motoyama, Huifang Li, Takashi Koike, Makoto Hatakeyama, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, and Munetaka Akita, Photo- and Electro-chromic Organometallics with Dithienylethene (DTE) Linker, $L_2CpM-DTE-MCpL_2$: Dually Stimuli-Responsive Molecular Switch, *Dalton Transactions*, 査読有、40巻、2011、10643-10657

DOI: 10.1039/C1DT10727E

⑦ Keita Johno, Yuya Tanaka, Takashi Koike, and Munetaka Akita, Making Organometallic Molecular Wire via Oxidative Ligand Coupling, *Dalton Transactions*, 査読有、40巻、2011、8089-8091

DOI: 10.1039/C1DT11077B

⑧ Akiko Gondoh, Takashi Koike, and Munetaka Akita, 3,5-Bis(diphenylphosphinoethyl)pyrazolate ligand (PNNPC2) and its dirhodium complexes: comparison with related quadridentate dinucleating

diphenylphosphinomethyl (PNNPPy) and phthalazine derivatives (PNNPPh), *Inorganic Chimica Acta*, 査読有、374巻、2011、489-498
DOI: 10.1016/j.ica.2011.02.040

[学会発表] (計 10件)

①安 祐輔・小池隆司・穂田宗隆、フォトレドックス触媒を用いたアルケン類の位置選択的トリフルオロメチル化反応、日本化学会第93春季年会、2013年03月22日~2013年03月25日、立命館大学 琵琶湖・草津キャンパス

②宮澤和己・安 祐輔・小池隆司・穂田宗隆、フォトレドックス触媒を用いた電子不足アルケン類のアルコキシメチル化反応、日本化学会第93春季年会、2013年03月22日~2013年03月25日、立命館大学 琵琶湖・草津キャンパス

③安 祐輔・小池隆司・穂田宗隆、フォトレドックス触媒によるアルケンのオキシトリフルオロメチル化、第102回有機合成シンポジウム、2012年11月08日~2012年11月09日、早稲田大学国際会議場

④安 祐輔・小池隆司・穂田宗隆、フォトレドックス触媒によるアルケン類の高位置選択的トリフルオロメチル化反応、第2回CSJ化学フェスタ、2012年10月14日~2012年10月17日、東京工業大学 大岡山キャンパス

⑤小池隆司・穂田宗隆、光レドックス触媒を用いた電子不足アルケンのアミノメチル化反応、第110回触媒討論会、2012年09月24日~2012年09月26日、九州大学 伊都キャンパス

⑥小池隆司・安祐輔・宮澤和己・穂田宗隆、フォトレドックス触媒を用いた電子移動反応に基づくラジカル炭素-炭素結合形成反応、第59回有機金属化学討論会、2012年9月13日~2012年9月15日、大阪大学 吹田キャンパス

⑦安 祐輔・小池隆司・穂田宗隆、フォトレドックス触媒によるアルケンの位置選択的オキシトリフルオロメチル化、第59回有機金属化学討論会、2012年9月13日~2012年9月15日、大阪大学 吹田キャンパス

⑧安祐輔・小池隆司・穂田宗隆、フォトレドックス触媒によるエナミンとシリルエノールエーテルの酸化的カップリング反応、日本化学会第92春季年会、2012年3月25~28日、慶応大学 日吉矢上キャンパス

⑨小池隆司・穂田宗隆、フォトレドックス触媒を用いた α -シリルアミンと α, β -不飽和カルボニル化合物の光カップリング反応、日本化学会第92春季年会、2012年3月25~28日、慶応大学 日吉矢上キャンパス

⑩Yusuke Yasu・Takashi Koike・Munetaka

Akita、Photocatalytic Synthesis of New Fluorescent 2-Aminofurans from Enamines with Visible Light、International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011、2011年12月4～8日、Nara Prefectural New Public Hall

〔図書〕(計 1件)

①小池隆司・穂田宗隆、シーエムシー出版、フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料：「フォトクロミックオルガノメタリックス」、2011年、6ページ (p. 47-p. 53)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1件)

名称：トリフルオロメチル基含有アミノ化合物の製造法

発明者：安 祐輔・小池隆司・穂田宗隆

権利者：同上、東京工業大学、東ソー・エフテック株式会社

種類：特許

番号：特願 2013-029911

出願年月日：2013年2月19日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ ”Advances in Engineering”
<http://advanceseng.com/chemical-engineering/three-component-oxytrifluoromethylation-of-alkenes-highly-efficient-and-regioselective-difunctionalization-of-cc-bonds-mediated-by-photoredox-catalysts/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小池 隆司 (Koike Takashi)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：30451991