

研究報告書

「新しい電子移動パラダイムに基づく有機触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年4月～平成26年3月

研究者: 小西 玄一

1. 研究のねらい

ルテニウムービピリジン錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) およびその誘導体は、古くから可視光駆動型光触媒として知られており、(湿式)色素増感太陽電池(Grätzel セル)の心臓部分としても知られている。最近ではフォトレドックス触媒として有機合成化学分野での応用が進められており、その重要性は増す一方である。このルテニウム錯体と同様の触媒作用を有機化合物のみで実現できれば、元素戦略として有用である。本研究では、可視領域に吸収を持つ弱いドナーとアクセプターによる共役型連結系分子が、励起三重項状態で、長寿命(約 300 μs 程度)でかつ励起状態での強力な酸化還元力(酸化電位 1.05 V、還元電位 -0.62 V (vs SCE))を持つ光触媒となることを見出し、そのメカニズムの解明と反応化学への応用を行った。さらに、本研究の特徴である弱いドナーとアクセプターの組み合わせによる π 電子系化合物の光物理的性質の解明と触媒作用以外の光機能の開拓をあわせて行った。

2. 研究成果

(1) 概要

古くから可視光駆動型光触媒として知られており、(湿式)色素増感太陽電池(Grätzel セル)の心臓部分であるルテニウムービピリジン錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) と同様の触媒作用を有機化合物のみで実現できれば、元素戦略として有用である。本研究では、可視領域に吸収を持つ弱いドナーとアクセプターによる共役型連結系分子が、励起三重項状態で、長寿命(約 300 μs 程度)でかつ励起状態での強力な酸化還元力(酸化電位 1.05 V、還元電位 -0.62 V (vs SCE))を持つ光触媒となることを見出し、そのメカニズムの解明と反応化学への応用を行った。触媒のプロトタイプとなる分子は、弱いドナーと弱いアクセプターの組み合わせであるフルオレノンーフルオレン三連結系分子(TOTF)である。この有機光触媒は、非局在化したラジカルカチオン上に局在化したラジカルアニオンが存在することにより、長寿命化と強い酸化還元力とが同時に達成されるというユニークなメカニズムの上に成り立っている。そして、この系は、マーカスの逆転領域には入らず、よく知られている長寿命電荷分離系の光触媒とは異なるメカニズムである。さらに TOTF の類縁体として、fluorenone の 2,7 位を p 位に置換基を有するベンゼンで共役拡張した化合物群を合成し、p 位の置換基により酸化還元力、起電力を制御できることを明らかにした。代表的な三重項増感剤やフォトレドックス触媒との性能を比較すると、酸化還元力は同等であり、既存の光触媒の多くがイオン性の化合物であるのに対して、本触媒は基底状態で中性の化合物であり、分子設計の自由度も高いなどの利点が明らかとなった。有機反応への応用として、TOTF は、ルテニウム錯体と同様に、フォトレドックスサイクルのプロトタイプである 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BANH)、hexylviologen (HV)を用いた光レドックス反応の触媒となることがわかった。量子収率は、0.10 であり、ター

ンオーバー数は 20 程度であった。このような新しいタイプの光触媒を用いて、光還元的 C-X 結合開裂反応や光トリフルオロメチル化反応など、有機合成化学的に有用な反応への応用を進めている。

(2) 詳細

研究テーマA「有機光触媒の概念の確立」

触媒のプロトタイプとなる分子は、弱いドナー・アクセプターの組み合わせであるフルオレノン-フルオレン三連結系分子 (9,9,9',9'-Tetraoctyl-9H,9''H-[2,2';7',2'']terfluoren-9'-one) (TOTF) である。TOTF は、450 nm 付近に比較的強い CT 吸収を示す。TOTF のベンゾニトリル中での励起三重項状態の寿命は、300 μ s であり、時間分解 ESR により、活性種が三重項状態であることを確認した。サイクリックボルタンメトリー (PhCN 中) より $E^0_{ox} = 1.38, 1.54$ V (vs SCE) および $E^0_{red} = -1.40$ V (vs SCE) で、酸化・還元とも可逆であり、励起三重項状態の酸化還元力は、典型的なドナーまたはアクセプターとの反応をナノ秒時間分解過渡吸収スペクトルから算出し、 $E^0_{ox} = 1.05$ V (vs SCE) および $E^0_{red} = -0.62$ V (vs SCE) であった。なお、アクセプターへの電子移動速度の測定から ΔG を測定したところ、この系は、マーカスの逆転領域には入らないことがわかった。このことから、弱いドナー・アクセプターの光触媒は、電荷分離せず三重項で安定化し、よく知られている長寿命電荷分離系の光触媒とは異なるメカニズムに立脚していることが明らかとなった。

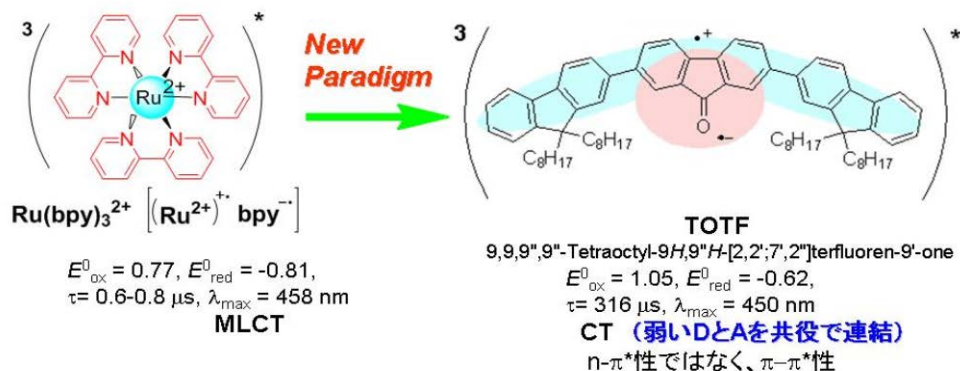


図1. 光触媒の概念と性質

この有機光触媒は、非局在化したラジカルカチオン上に局在化したラジカルアニオンが存在することにより、強い酸化還元力が達成されるというユニークなメカニズムの上に成り立っている。そして、ドナーの上にアクセプターが乗っているので、励起錯体形成の際の再配列エネルギーが極めて小さいことがわかった。また、[Ru(bpy)₃]²⁺と同様に、三重項の励起活性種である。また TOTF の励起三重項状態の寿命は、ルテニウム錯体の約 400 倍に達しており、低濃度の基質にも対応できる点で有利である。

代表的な三重項増感剤・ベンゾフェノン、フォトレドックス触媒・ローズベンガル、ルテニウム錯体 (Ru(bpy)₃²⁺) と TOTF との性能比較を図2に示す。酸化および還元電位はずれるものの、これまで知られているフォトレドックス触媒 (ローズベンガルやルテニウム錯体) と同等の能力を有する。また光触媒がイオン性の化合物であるのに対して、本触媒は基底状態で中性

の化合物であり、分子設計の自由度も高いなどの利点が明らかとなった。

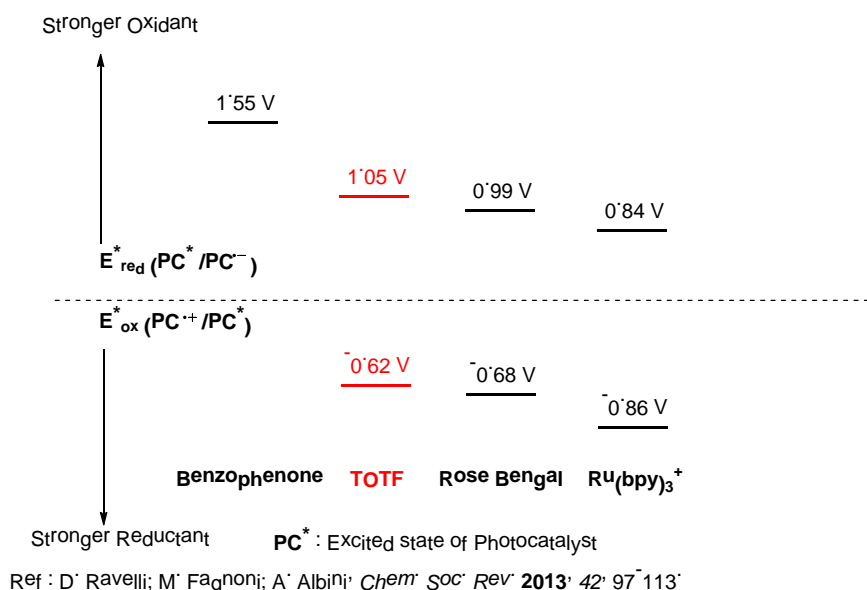


図2. ルテニウム錯体および三重項増感剤との比較

さらに TOTF の類縁体として、fluorenone の 2,7 位を p 位に置換基を有するベンゼンで共役拡張した化合物群を合成し、その光触媒能を検討した。p 位の置換基により酸化還元力、起電力をある程度制御できることがわかった。特に置換基を電子吸引性になると酸化電位を向上させることができ (0.2 V 程度)、TOTF の欠点である酸化力を補うことができる。

溶媒効果を検討したところ、アセトニトリルのように高極性のものほど電子移動効率が増加し、触媒活性が向上することがわかった。そこで、高極性溶媒への高い溶解性を示す側鎖に PEG 鎖を有する TOTF 誘導体を創製した。

研究テーマB「光触媒の反応化学への展開」

最近、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を用いた触媒的光レドックス反応の有機合成化学への応用が盛んである。TOTF は、ルテニウム錯体と同様に、フォトレドックスサイクルのプロトタイプである 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BANH)、hexylviologen (HV) を用いた光レドックス反応の触媒となることがわかった。量子収率は、0.10 であり、ターンオーバー数は 20 程度であった。新型の有機光触媒は、酸化・還元反応を同時に行えることに加えて、長寿命電荷分離系よりも酸化力は低いものの、逆に基質に対する許容性が高いといった利点が明らかとなった。このような新しいタイプの光触媒を用いて、光還元的 C-X 結合開裂反応 (MacMillan らの有機触媒を用いた不斉合成へ応用可能) や光トリフルオロメチル化反応など、有機合成化学的に有用な反応への応用を進めている。

また TOTF 誘導体は、励起状態で三重項 $\pi-\pi^*$ 性が優勢であるが、量子収率が低いが三重項ケトン特有の水素引き抜き反応も起こる。そこで、反応マトリックスにスカンジウムイオン (Sc^{3+}) を共存させたところ、励起状態で生成する TOTF ラジカルアニオンに Sc^{3+} が配位し、

TOTF が活性化されることがわかった。9,10-Dihydro-10-methylacridine (AcrH₂)との反応では、Sc³⁺が存在しないと水素引き抜き反応が起こり、Sc³⁺が存在すると電子移動反応のみが起こることがわかった。(図3)このような反応場による制御は、選択的な有機合成反応を設計する上で有用である。

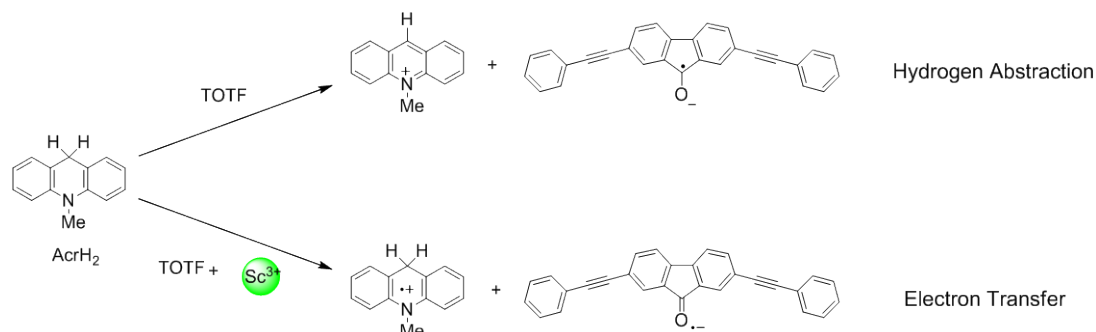


図3. 反応場による電子移動反応の制御

研究テーマC「軌道操作による励起状態の光物理的性質の制御」

弱いドナー・アクセプター連結系分子の励起状態の性質の制御は、三重項の生成効率の向上、光触媒に適した三重項 $\pi-\pi^*$ 軌道の安定化、発光性(発光波長および量子収率)の向上に寄与する。本研究では、励起状態の構造の推定や超共役効果による軌道制御など、上記を実現するための手法を開発した[3, 4]。

研究テーマD「弱いドナー・アクセプター連結系による光機能分子の開発」

光触媒の設計指針である弱いドナー・アクセプター連結系の光物理的性質の追究から、触媒以外に種々の機能分子を開発した。その一例を示す[1]。蛍光溶バトクロミック分子は、分子イメージングや極性センサーとして幅広く利用されているが、発光色の大きな変化と高量子収率の両立は難しいとされてきた。本研究では、代表的溶バトクロミック蛍光色素であるプロダン(Prodan)を改良して、無極性溶媒(ヘキサン)からプロトン性溶媒(メタノール)まで幅広い極性条件下で、発光色を大きく変化させながら高い蛍光量子収率(> 85%)を維持することに成功した。本研究では、先に述べたような巧みな官能基の導入による分子軌道の操作により、この問題を解決した。さらに、様々な溶媒で溶バトクロミズムを示しかつ95%前後の量子収率で光る分子の開発、pH 感受性色素、および生体膜のイメージングなどの研究が進行中である。

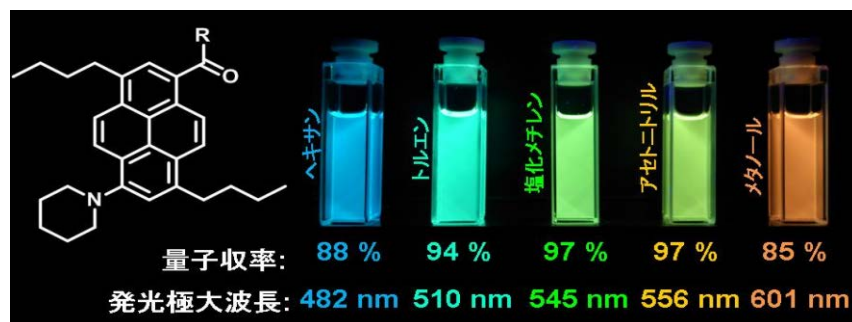


図4. 無極性から極性溶媒まで色彩を変化させながら強く光る蛍光色素

3. 今後の展開

本研究において、弱いドナー・アクセプター連結系から成る新しいタイプの有機光触媒のコンセプトを提案することができた。今後の最重要課題は、有機合成化学への応用である。レアメタルを使わず、残存金属の危険性の少ない有機触媒による触媒的フォトレドックス反応は、特に医薬合成に貢献できる。また、実用性を考えると、光触媒のエンジニアリングプラスチック化が鍵となる。TOTF 以外の系も含めて、高分子または繊維化、ナノマテリアル化を進めたい。残念ながら、実用的な小分子の活性化(水、二酸化炭素、窒素酸化物)は、現状では困難である。なお、弱いドナー・アクセプター連結分子の励起状態の性質に関する研究を深化させて、分子イメージング材料の開発を行っている。実際に、生体組織に導入する実験も進んでおり、診断への応用検討が始まった系もある。

4. 評価

(1) 自己評価

弱いドナー・アクセプター連結系および三重項励起状態に着目し、ルテニウム錯体に匹敵する機能(強い酸化・還元能)を持つ有機光触媒の創製を目標として研究を行ってきたが、メカニズムの解明という物理化学的な項目が前半の中心課題となった。先行する長寿命電荷分離系とは異なるシステムであることを実証できた。物質科学への貢献は、まだ道半ばであるが、レアメタルを用いない触媒的フォトレドックス反応の実現は、元素戦略(領域が目指すもの)に貢献できたと思う。そして、将来的に微量の重金属の残存を嫌う医薬合成に応用が叶えば、大きなアウトプットを達成できる。また、研究が完全に終了していないのでここに載せていないが、TOTF とは異なる有機光触媒の設計指針がいくつか生まれつつあり、研究者のもう1つの専門である高分子科学やナノ構造との融合も始まっている。さらに、本領域の研究者との共同研究(複数)にも着手した。元素戦略領域は、物理と化学の広い領域から人が集まっているため、お互いを理解するのに時間がかかるが、ここで得たフィロソフィーを生かして、今後も本研究を実りあるものに発展させたい。


(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

色素増感太陽電池の心臓部に使われているルテニウム-ビピリジン錯体を、同等の光触媒効果のある有機化合物のみで実現しようという試み。弱いドナーとアクセプターを連結した共役 π 系物質が、長寿命の励起3重項と大きな酸化還元ポテンシャルをもつことに着目し、TOTF を骨格としてアプローチし、ある程度の成果を挙げた。しかしながら、実用的な小分子の活性化(水、二酸化炭素、窒素酸化物)までには至っていない。この点はもう少し物質設計に時間を費やしていれば、本研究者の力量をもってすれば違った展開が可能であったかもしれない。代って後半に注力した同上の有機触媒分子の有機合成(とりわけ医薬品)への展開は、

金属イオンフリーなので、実用的観点からも新しい展開が期待できる。本研究者はこの領域で自主研究会を立ち上げ、分野の壁を越えた研究を積極的に推進したことは評価できる。このような試みが具体的成果に繋がるまでは時間を要するので、是非とも継続して新しい機軸を拓いてほしい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Niko, S. Kawauchi, G. Konishi,* Solvatochromic Pyrene Analogs of Prodan Exhibiting Extremely High Fluorescence Quantum Yields in Apolar and Polar Solvents. *Chem. Eur. J.*, 2013, vol. 19, 9760–9765. [DOI: 10.1002/chem.201301020]
2. K. Sumi, Y. Niko, K. Tokumaru, G. Konishi,* Three-Dimensional Assembly of Pyrene Dye on Tetraphenylethane Scaffold Enhances Fluorescent Quantum Yield. *Chem. Commun.*, 2013, 3893–3895. [DOI:10.1039/C3CC41312H]
3. Y. Niko, S. Kawauchi, S. Otsu, K. Tokumaru, G. Konishi,* “Fluorescence Enhancement of Pyrene Chromophores Induced by Alkyl Groups through  Conjugation: Systematic Synthesis of Primary, Secondary, and Tertiary Alkylated Pyrenes at the 1, 3, 6, and 8 Positions and Their Photophysical Properties” *J. Org. Chem.* 2013, vol. 78, 3196–3207. [DOI: 10.1021/jo400128c]
4. Y. Niko, Y. Hiroshige, S. Kawauchi, G. Konishi,* “Additional Insights into New Luminescence Process of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Carbonyl Groups: Photophysical Properties of Secondary *N*-Alkyl and Tertiary *N,N*-Dialkyl Carboxamides of Naphthalene, Anthracene, and Pyrene” *J. Org. Chem.*, 2012, vol. 77, 3986-3996. [DOI: 10.1021/jo300317r]
5. Y. Niko, G. Konishi,* “Polymer-Chain-Induced Tunable Luminescence Properties: Amphiphilic Poly(2-oxazoline)s Possessing a *N,N*-Dialkylpyrene-1-carboxamide Chromophore in the Side Chain” *Macromolecules*, 2012, vol. 45, 2327-2337. [DOI: 10.1021/ma3001252]

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

蛍光ソルバトクロミズムに関する論文(Y. Niko et al. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 9760.)が、最新の科学論文を紹介する Chem ASAP で 2013 年 6 月 25 日付で紹介された。
(<http://blog.livedoor.jp/chemasap/archives/28828504.html>) これを受けて、東京工業大学の最先端研究を紹介する「研究最前線」で紹介された。

(「無極性から極性溶媒まで色彩を変化させながら強く光る蛍光色素の開発」
(<http://www.titech.ac.jp/news/2013/003715.html>))