

【目的】 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。近年は、LED の台頭により可視光 (>400 nm) エネルギーを用いる研究が盛んに行われている。光レドックス触媒をパラジウム等の遷移金属触媒と組み合わせた場合、従来の熱反応とは異なる反応性が観察されることが報告されている。一方で、光レドックス触媒を用いずに、可視光によって直接励起したパラジウム錯体を用いる方法論も報告されている。しかし、これらの光反応に用いられる配位子のほとんどは、従来からの熱反応用に開発された既存の配位子である。遷移金属触媒の発展の歴史は配位子の発展の歴史といっても過言ではなく、いわば車の両輪のような関係にある。しかしながら、報告されている遷移金属触媒光反応においては熱エネルギーによる反応 (2 電子反応) のために開発された既存の配位子を用いるものばかりであり、光反応に最適な配位子や、新たな光機能をもつ配位子の創成は極めて限定的であった。そこで私は、遷移金属触媒光反応に適した配位子を合成することに着想し、アクリジンを含む PNP 型ピンサー配位子を合成し遷移金属触媒との可視光反応に用いることとした。

【方法】 市販の 9-フェニルアクリジンを出発物として用い、ジブromo化、ハロゲンリチウム交換によるメタル化、ホスフィン部分の導入を順次行うことで、リン原子上の置換基がフェニル、イソプロピル、シクロヘキシル、2-フリルの 4 種類のアクリジン含有配位子を合成した。合成した全ての配位子をニッケル、パラジウム、プラチナの塩化物と反応させることで、合計 12 種類の金属錯体を調製した。合成した錯体は全て室温下、安定な固体として得られた。X 線結晶構造解析により、想定通り PNP 型ピンサー配位子として機能していることが明らかとなった。

【結果】 合成した金属錯体は 400 nm 以上の可視光を吸収することが明らかとなった。配位子単体よりも吸収波長が長波長しており、Metal to Ligand Charge Transfer (MLCT) が進行していると考えられた。すなわち、本金属錯体に可視光を照射すると金属中心の価数が変化していると考察でき、可視光反応に用いることができると期待した。そこで、金属錯体を用い、可視光反応の開発を試みた。その結果、青色光照射下、ハンチュエステルの脱水素化反応、オレフィンの水素移動型還元反応、オレフィンのヒドロキシアルキル化反応の開発に成功した。様々な金属錯体においてこれらの反応は進行し、特に、リン原子上の置換基がシクロヘキシルの配位子とプラチナとの組み合わせが最も上記の反応を効率的に進行させた。また、ニッケル錯体を用いることで、可視光照射下、オレフィンへの二酸化炭素の固定化が進行することが明らかとなった。さらなる触媒開発を進めた結果、アクリジンを含む有機触媒が、エーテル酸素原子に隣接する炭素上の C-H 結合を選択的に引き抜き、ラジカル反応を引き起こすことも明らかとなった。

可視光活性型配位子の創成と光反応への応用

