

ヒドリド移動を選択的に駆動する光触媒

A Novel Type of Hydride-Transfer Photocatalysts

大学院 理工学研究科 環境制御工学専攻 今野英雄・小林篤生・坂本和彦・石谷 治*

Department of Environmental Science and Human Engineering,

Graduate School of Science and Engineering

Hideo KONNO, Atsuo KOBAYASHI, Kazuhiko SAKAMOTO, Osamu ISHITANI*

Two ruthenium pyridine complexes $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{py})]^{2+}$ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, bpy = 2,2'-bipyridine, py = pyridine) and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2]^{2+}$ photocatalyzed the regiocontrolled reduction of 1-benzyl-3-carbamoyl-pyridinium cation to the dihydro form (BNAH) with no formation of half-reduced dimers, and BNAH was not consumed even after long-period irradiation. The regioselectivity of BNAH formed could be controlled by selecting the ligands of the photocatalysts. The novel type of photocatalysis proceeds through the prior photosubstitution of a py ligand of the Ru complexes and the subsequent photoformation of $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{H}]^+$ or $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})\text{H}]^+$.

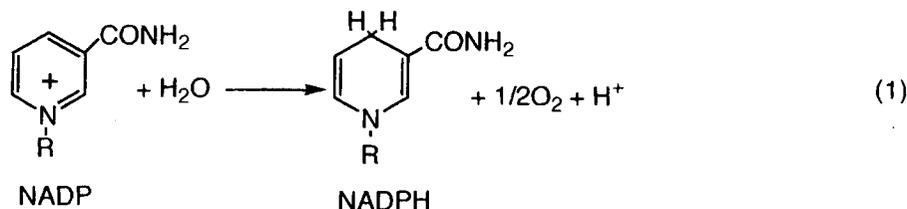
[1] 従来の酸化還元光触媒の問題点

光触媒を利用した酸化還元反応は、有機合成や光エネルギーの変換など様々な分野への応用が期待されることから、これまで数多くの研究がなされてきた。しかし、多電子移動を駆動する光触媒反応の機構を分類してみると、そのほとんどは、分子間の光電子移動によって開始されるものである。光電子移動は原理的に1光子により1電子しか移動しないので、多電子移動を駆動するためには、系中に電子プールとなる触媒（錯体、金属や半導体微粒子、酵素など）を共存させなければならない。

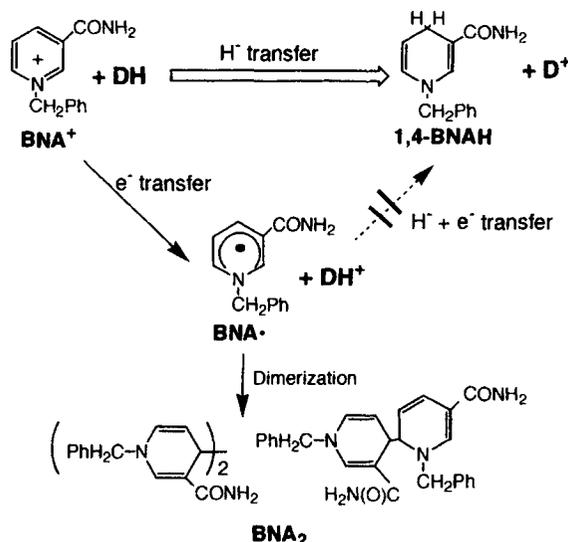
このような光触媒系は、安定な生成物を得るために多電子還元が不可欠な基質の還元には適している。実際これまでに、水素発生や二酸化炭素の還元を行う光触媒が数多く報告されている¹⁻⁴⁾。一方、不飽和有機化合物等、1電子還元が比較的容易に起こる基質の水素化やヒドリド還元反応は、従来の光触媒ではうまくいかない場合が多い。なぜなら、このような反応系においては、基質の1電子酸化もしくは還元反応により活性なラジカル種が生成し、そのカップリング等により多様な生成物を与えてしまうためである⁵⁾。次に述べる補酵素NADPおよびそのモデル化合物のヒドリド還元反応は、その典型的な例である。

[2] 補酵素NADPおよびそのモデル化合物のヒドリド還元

植物の光合成における明反応は、太陽光を駆動力に水を還元剤として用いることにより、補酵素NADPをヒドリド還元してNADPHを生成している(式1)。この反応は、1電子移動を多電子酸化還元プロセスに変換する重要な素過程である。したがって、非酵素系の光触媒を用いて補酵素NADPおよびそのモデル化合物を選択的にヒドリド還元しようとする試みは、これまでも興味を持たれてきたが、光合成と同様の生成物分布を高い収率で達成した報告はほとんどない⁶⁾。この還元反応が容易でない理由は、上述したラジカル種生成の問題を含め3点ある(ここでは、NADPの代表的なモデル化合物である BNA^+ を用いて説明する)。

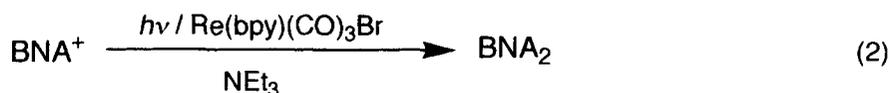


(問題点1) BNA⁺を植物の光合成と同様に1,4-ジヒドロ体 (1,4-BNAH) へ変換するためには、ヒドリド還元を選択的に行わなければならない。しかし、電子移動を経由する光触媒を用いると、BNA⁺はよい電子受容体であるため直ちに1電子還元され、BNAラジカル (BNA[•]) が生成する。このラジカルのプロトン化は容易ではなくカップリング反応の方が効率よく起こるため、光合成では全く生成しないダイマー (BNA₂) が主に生成してしまう。したがって、目的の1,4-BNAHだけを選択的に得ることはできない (**スキーム1**)。実際、電子移動を経由して二酸化炭素を一酸



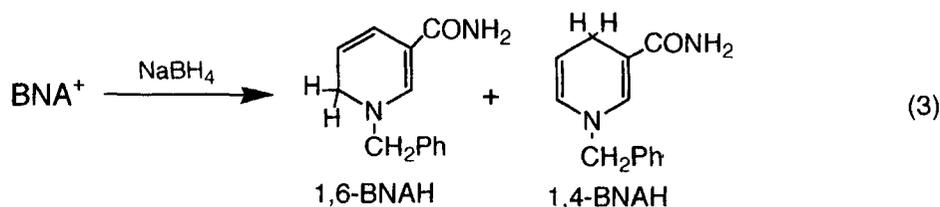
Scheme 1 Reduction of an NADP model compound BNA⁺.

化炭素へ効率よく2電子還元する光触媒であるレニウム錯体Re(bpy)(CO)₃Br (bpy = 2,2'-ビピリジン)⁴⁾を用いてBNA⁺の還元を試みると、BNA₂がほぼ定量的に生成し、ヒドリド還元体は全く得られなかった (**式2**)⁷⁾。



(問題点2) 1,4-BNAHは良い電子供与体であり、通常の光触媒系では容易に酸化されるため、反応溶液中に蓄積するのが困難である。

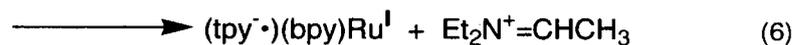
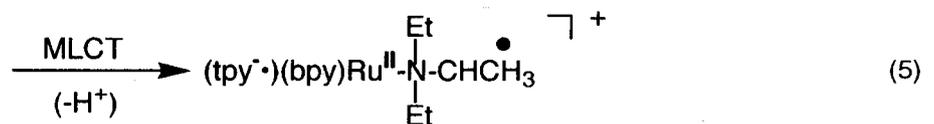
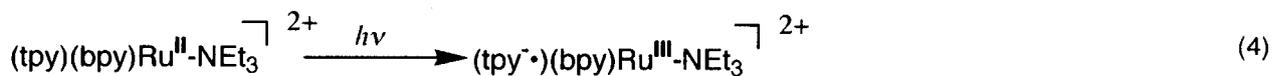
(問題点3) NaBH₄のようなヒドリド還元剤を用いてBNA⁺を還元すると、光合成では全く生成しない1,6-ジヒドロ体 (1,6-BNAH) が優先的に生成してしまう (**式3**)。



これらの問題点、特に (1) と (2) の解決は、従来の分子間電子移動を経由する光触媒反応系を用いては困難であろう。では、どのような光触媒設計を行えば、NADPおよびそのモデル化合物の選択的ヒドリド還元が可能になるのであろうか。

[3] ヒドリド移動を選択的に駆動する光触媒の分子設計

我々は、2,2'-ビピリジン (bpy) や2,2':6',2''-ターピリジン (tpy) 等のポリピリジン多座配位子を持つ金属錯体に注目した。これらの錯体の最低励起状態は、MLCTと呼ばれる中心金属からポリピリジン配位子へ電荷が移動した状態であることが多い。すなわち励起状態において、中心金属は酸化されている。したがって、トリエチルアミンのような第3アミンを配位子として導入しておけば、アミン配位子から中心金属への分子内電子移動が起こってもおかしくない(式4)。第3アミンが1電子酸化されるとプロトンを容易に脱離し、還元力の強い α -アミノラジカルが生成することはよく知られている(式5)。このようにして生成するラジカル配位子から中心金属へもう1電子が移動すれば、結果的に錯体が外圈的電子移動反応を経由せずに2電子還元されたことになる(式6)。一方、アミン配位子は2電子酸化されることにより配位能のないイミニウムカチオンになるため脱離し、代わりにプロトンが配位することによりヒドリド錯体が生成するだろう(式7)。



このような光触媒設計をもとに、種々の錯体の反応性を検討した結果、 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{py})]^{2+}$ (1: py = ピリジン) および $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2]^{2+}$ (2) が、 BNA^+ を選択的にヒドリド還元する光触媒として働くことを見いだした⁸⁾。これらの錯体は、最低励起状態が3重項MLCTであるが、代表的な光増感剤である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と比べると桁違いに励起寿命が短い。その主な原因が錯体の光分解、すなわちピリジン配位子の置換反応であるため、これまで光増感剤及び光触媒として用いられた例はなかった⁹⁾。

[4] 光触媒反応

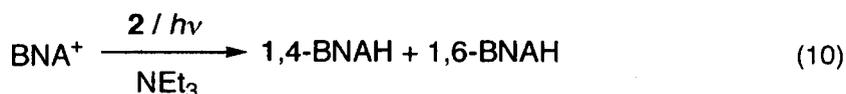
反応は、錯体1および2の PF_6^- 塩 (2 μmol)、 $\text{BNA}^+\text{PF}_6^-$ (10 μmol) 及びトリエチルアミン(0.5 M)を含む5 mlのDMF溶液に脱気下、高圧水銀灯を用いて> 500 nmの光を照射することにより行った。 BNA^+ 由来の生成物は異性化や酸化分解を起こしやすいため、よい定量法が報告されていなかったが、ODSカラム及びpH7のリン酸緩衝液とメタノールの混合溶離液を用いた高速液体クロマトグラフィーにより生成量を正確に求める方法を確立した。

錯体として1を用いた場合、反応溶液に5時間光照射すると、1,4-BNAHが59%の収率で生成した(式8)。また、ジエチルアミンが、生成した1,4-BNAHとほぼ当モル量検出され、アセトアルデヒドも生成したことが確認された。ジエチルアミンとアセトアルデヒドは、トリエチルアミンが2電子酸化されることにより生成するイミニウムカチオンが加水分解されたものである(式9)。1,4-BNAH生成に対する錯体1のターンオーバー数は約3であり、反応が触媒的に進行することがわかった。



この反応においてBNA₂は全く検出されず、選択的にヒドリド還元だけがおこることがわかった。また、1,4-BNAHの生成が頭打ちになった後、さらに光照射を続けても、1,4-BNAHの分解はほとんど観測されなかった。このように、本光触媒系は、分子間電子移動を経由して進行する従来の光触媒反応の問題点（上述の1および2）を解決したものである。さらにこれは予想しなかったことだが、本光触媒反応は完全に位置選択的であり、1,6-ジヒドロ体（1,6-BNAH）は全く生成しない。すなわち、問題点3も解決できた。

光触媒として錯体2を用いた場合も、やはりヒドリド還元反応だけが選択的に進行し、BNA₂は全く生成しなかった。ただし、生成したBNA⁺のヒドリド還元体には、1,6-ジヒドロ体が7%含まれていた（式10）。配位子bpyの4,4'位に電子供与性の置換基を導入すると1,6-ジヒドロ体の生成量は増大し、メトキシ基の場合1,6-BNAHは全BNAH生成量の45%を占めた（表1）。



このようにNADPモデル化合物のヒドリド還元反応の位置選択性を制御できた例は、我々の知る限りにおいて初めてである。ピリジン錯体1、2と還元剤トリエチルアミンを組み合わせた光触媒系は、これまでに報告された光触媒と異なり、基質間の1電子移動は全く駆動せず、選択的にヒドリド還元反応だけをおこすという際立った特徴を有している。では、どのような機構でこの反応は進行したのであろうか。また、1を光触媒として用いたBNA⁺の還元で、なぜ位置選択性が発現したのか。次に、これまでの研究で明らかになった本光触媒反応の機構について述べる。

Table 1 Photocatalytic reduction of BNA⁺ by 2.

[Ru(4,4'-X ₂ bpy)(py) ₂] ²⁺	1,4-BNAH selectivity ^{a)} / %
X	
CF ₃	100
H	93
Me	79
MeO	55

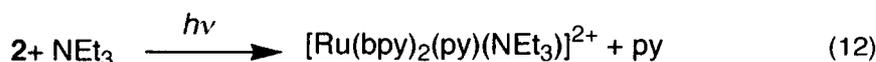
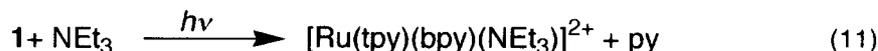
^{a)} 100 x [1,4-BNAH]/([1,4-BNAH]+[1,6-BNAH]), after 2 h irradiation.

[5] 反応機構

[5-1] アミン錯体およびヒドリド錯体の生成

錯体1および2は、溶液中光照射されると効率よくピリジン配位子を脱離し、代わりに溶液中に存在する配位能のある分子を取り込むことが知られている⁹⁾。本光触媒反応の初期においても、錯体に由来する可視紫外部の吸収はすばやく変化し、ピリジン配位子が溶媒であるDMFもしくは還元剤であるトリエチルアミンと置換した錯体が生成した。立体障害のため錯体に配位できないト

リソプロピルアミンをトリエチルアミンの代わりに用いると、反応は全く進行しないことから、DMF錯体は本反応の光触媒ではないことが明らかである。したがって、本光触媒反応は、ピリジン錯体**1**および**2**が光配位子置換反応をおこしアミン錯体が生成することにより開始される (式11、12)。



次に、アミン錯体が光励起されることにより、どのような構造を持つ錯体に変化したのかが問題となる。光触媒の設計のところで述べた機構で反応が進行しているのであれば、トリエチルアミンのかわりにヒドリドが配位した錯体が生成すると予想される。幸いなことに、予想されるヒ



ドリド錯体の一つ $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{H}]^+$ (**3**) を合成、単離することができた^{8,10}。このヒドリド錯体**3**は、次章で詳しく述べるが、 BNA^+ と反応すると定量的に1,4-BNAHを生成する。ヒドリド錯体**3**が本光触媒反応において重要な中間体として生成していることは、次の実験事実から明らかである (式13)。

1とトリエチルアミンだけを含むDMF溶液を2時間および6時間光照射した後、暗で BNA^+ を加え数時間放置すると、1,4-BNAHがそれぞれ用いた**1**に対して1.9%および3.5%の収率で生成した。図1(a)は、反応溶液に BNA^+ を加える前後の差スペクトルである。光照射した溶液の場合、535 nmに吸収極大が観測される。一方、図1(b)はヒドリド錯体**3**とトリエチルアミンを含むDMF溶液に、暗で BNA^+ を加えた前後の差スペクトルである。図1(a)と1(b)に示した吸収スペクトルがよく一致したことから、アミン錯体の光励起によりヒドリド錯体**3**が生成したことがわかる。また、これらの差スペクトルから生成した**3**の収率を計算すると、光照射2時間および6時間でそれぞれ1.9%、3.4%であり、上述したように光照射後の溶液に BNA^+ を加えたときに生成した1,4-BNAHの収率とほぼ一致した。

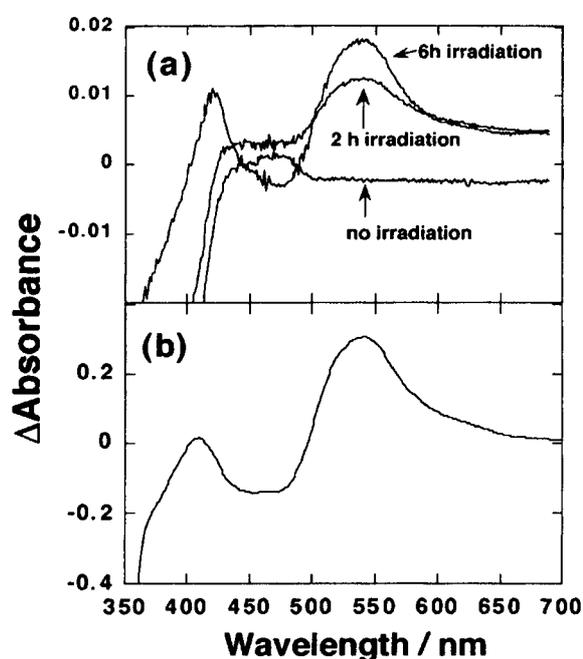


Figure 1. (a) Difference spectra obtained by subtracting from the UV-VIS absorption spectra of DMF-NEt₃ solutions of **1** that had been irradiated for 0, 2 and 6 h, the absorption spectra after BNA⁺ had been added to the same preirradiated solutions then allowed to stir in the dark for 1 min. (b) A difference spectrum obtained by subtracting from the absorption spectrum of a DMF-NEt₃ solution of **3**, the absorbance of the same solution after BNA⁺ had been added then allowed to stir in the dark.

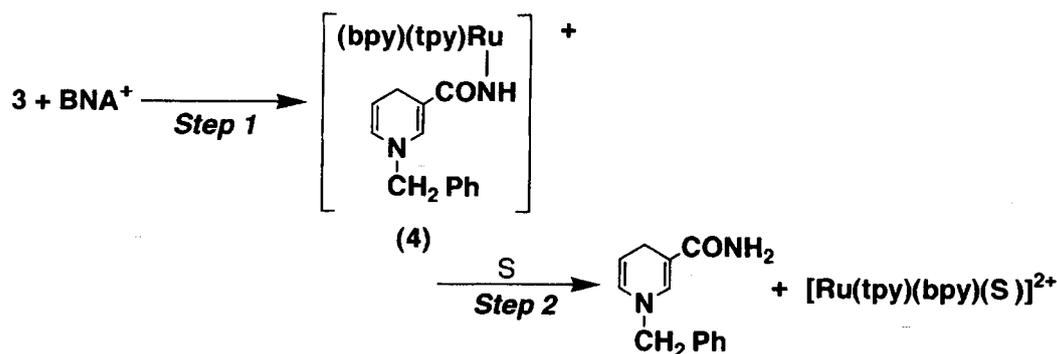
[5-2] ヒドリド錯体によるBNA⁺のヒドリド還元反応

以上の結果より、光反応によって生成したヒドリド錯体**3**によって、 BNA^+ のヒドリド還元が進行することは明らかである。実際、単離した**3**と等モル量の BNA^+ を、DMF溶液中混合し、数時間放置すると定量的に1,4-BNAHとDMF錯体 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{DMF})]^{2+}$ が生成した。

光合成も含め酵素存在下でおこるNADPの還元反応において、1,4-ジヒドロ体だけが位置選択的

に生成する理由が明確になっていないことを考えあわせると、**3**とBNA⁺の反応において発現する位置選択性 (1,4-ジヒドロ体だけが生成) の原因を明らかにすることは重要である。

3とBNA⁺の反応をストップフロー法を用いて追跡すると、この反応は少なくとも2段階で進行していることがわかった。すなわちスキーム2に示したように、**3**とBNA⁺との反応によりまず付加体**4**が生成し(ステップ1)、この付加体が1,4-BNAHと溶媒(S)の配位した[Ru(tpy)(bpy)(S)]²⁺(**5**)へと開裂する(ステップ2)。ステップ1は数秒以内に完結する早い反応であり、一方、ステップ2は数時間を用する遅い反応であるため、反応の中間体である**4**の¹H-NMRおよびエレクトロスプレーイオン化質量分析スペクトルを測定することができた。その結果より、**4**はBNAHのアミド基からプロトンが一つ脱離してルテニウムに配位した構造であり、BNAHの部分はすでに1,4-ジヒドロ体構造をとっていることが明らかになった。



Scheme 2 Mechanism for the reaction of the hydrido complex **3** with BNA⁺, where S is a solvent molecule.

溶媒錯体**5**と1,4-BNAHを混合しても付加体**4**はまったく生成しなかったことから、錯体**3**からBNA⁺にヒドリドが移動する過程で、すでにBNA⁺のアミド基とルテニウム錯体の間に相互作用が存在していることが強く示唆される。このようにNAD(P)モデル化合物のアミド基がヒドリド供与体と相互作用するという単純な機構で生成物の位置選択性が制御できることは、酵素反応によるNAD(P)の還元反応における位置選択性発現の機構を考える上で非常に興味深い。

付加体**4**生成時に、形式的には**3**からBNA⁺へヒドリドが移動したことになる。この過程は、ヒドリドの直接移動なのかそれとも電子移動を含む多段階反応なのであろうか。このことを明らかにするために、ヒドリドのかわりにD-を導入した錯体[Ru(tpy)(bpy)D]⁺(**3-D**)を合成し、BNA⁺との反応を検討した。**3-D**とBNA⁺の反応を、¹H-NMRで追跡した結果、生成した1,4-BNAHのジヒドロピリジン環には全く重水素が導入されていないことが明らかになった。また、付加体**4**生成の反応速度に、同位体効果は全く認められなかった。一方、アミド基を重水素化したBNA⁺-d (重水素化率35±5%)と重水素化されていない**3**を反応させると、得られた1,4-ジヒドロ体の4位に1つ重水素が導入された(式14: 重水素化された1,4-ジヒドロ体の割合35%)。以上の結果より、BNA⁺が1,4-ジヒドロ体に変換される過程において、ヒドリド錯体**3**からBNA⁺へ直接ヒドリドが移動したのではないことは明らかである。この過程は電子移動を含むプロセスであり、水素はBNA⁺のアミド基から供給される。このことが、**3**によるBNA⁺の還元反応において、1,4-ジヒドロ体だけが位置選択的に生成した原因であろう。すなわち、アミド基の近傍にある4位に水素は選択的に移動し、遠い6位には移ることはないと考え、この位置選択性をよく説明できる。

以上述べてきた結果より、ピリジン錯体**1**を光触媒として用いたBNA⁺のヒドリド還元反応の機構を、スキーム3のようにまとめることができる。

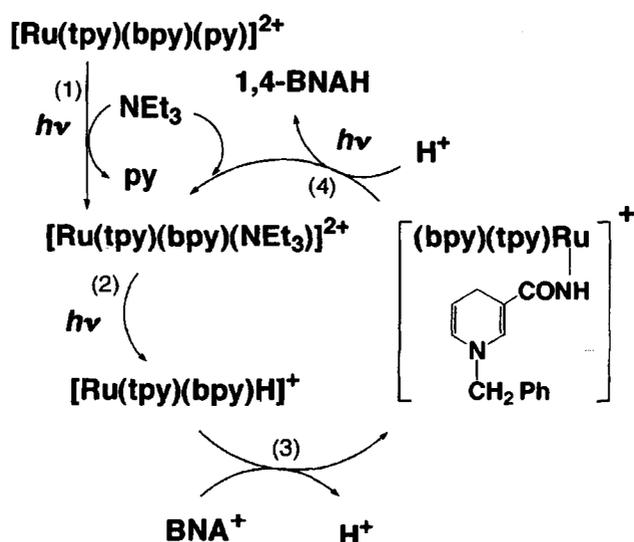
すなわち、

(1) ピリジン錯体の光配位子置換反応によるアミン錯体の生成。

- (2) アミン錯体の光反応によるヒドリド錯体への変換
- (3) 電子移動を経由したヒドリド錯体とBNA⁺の付加体生成
- (4) 付加体の光配位子置換反応による1,4-BNAHの生成とアミン錯体の再生

[6] おわりに

これまで述べてきたように、ヒドリド移動を選択的に駆動する新しいタイプの光触媒を開発することができた。これまでにない高い生成物選択性が発現できたのは、この光触媒反応は分子間光電子移動を経由しないためである。このタイプの光触媒は分子内の光反応を利用するので、従来の光増感剤や光触媒のように長い励起寿命を持つ必要がない。したがって、これまで励起寿命が短く光触媒として使えないと考えられてきた錯体が、今後再評価される可能性を本研究は示している。



Scheme 3 Mechanism for reduction of BNA⁺ using 1 as photocatalyst.

文献

- 1) K. Kalyanasundaram and M. Grätzel. *Photosensitization and Photocatalysis using Inorganic and Organometallic Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- 2) K. Koike, H. Hori, J. R. Westwell, M. Ishizuka, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto and O. Ishitani, *Organometallics*, **16**, 5724 (1997).
- 3) H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani and T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **96**, 171 (1996)
- 4) J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1990 (1986).
- 5) O. Ishitani, S. Yanagida, S. Takamuku and C. Pac, *J. Org. Chem.*, **52**, 2790 (1987).
- 6) C. Pac and O. Ishitani, *Photochem. Photobiol.*, **48**, 767 (1988).
- 7) C. Pac, S. Kaseda, K. Ishii, S. Yanagida and O. Ishitani. in *Photochemical Processes in Organized Molecular Systems* (eds. Honda, K.) pp. 177, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- 8) O. Ishitani, N. Inoue, K. Koike and T. Ibusuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 367 (1994).
- 9) B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **19**, 860 (1980); D. V. Pinnick and B. Durham, *Inorg. Chem.*, **23**, 1440 (1984); S. J. Valenty and P. E. Behnken, *Anal. Chem.*, **50**, 834 (1978).
- 10) H. Konno, A. Kobayashi, K. Sakamoto, F. Fagalde, N. E. Katz, H. Saitoh and O. Ishitani, *Inorg. Chim. Acta*, in press.