

## 論文の内容の要旨

論文題目 ポリオキシメタレートを基盤とした可視光応答型  
多電子酸化還元光触媒反応系開発に関する研究

氏 名 鄭 進宇

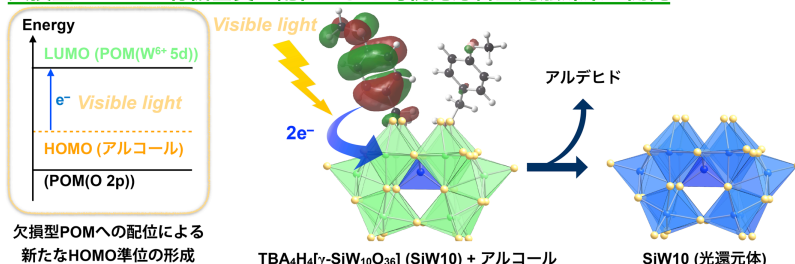
### 1. 緒言

可視光を駆動力とした光触媒反応は、可視光エネルギーを化学エネルギーとして変換する手法になるため盛んに研究されている。有機合成反応に応用されている光触媒では、金属酸化物や  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  を用いた不均一系光触媒、有機色素や有機金属錯体を用いた均一系光触媒が数多く報告されている。不均一系触媒は高い耐久性と再利用性を有し、均一系触媒は分子レベルでの設計による触媒特性の制御や活性点の修飾など設計性が高い。また、酸化還元触媒の設計において、プロトン共役多電子移動過程が反応活性や選択性の向上の観点から注目を集めている。すなわち、高い耐久性と高い設計性を併せ持ち、プロトン共役多電子移動過程にも適した新たな多電子酸化還元光触媒系の開発は効率的に光エネルギーを利用する上で重要な挑戦である。

金属酸化物ナノクラスターであるポリオキシメタレート (POM) は、多電子酸化還元特性を有し、有機金属錯体、有機分子触媒に比べて、高い耐久性を有する。また、構成元素や構造を変えることにより、酸化還元特性の制御が可能である。すなわち、POM は光触媒として大変魅力的な材料である。POM を用いた光触媒系はこれまでに数多く報告されており、有機合成反応においては、特に酸化反応に広く適用されている。しかし、多くの POM 光触媒の場合、HOMO (O 2p)–LUMO (W 5d) のエネルギーギャップが大きく紫外光での励起が必要である。当研究室では、これまでに置換金属の導入により、置換金属原子から POM への電荷移動を利用した可視光応答型光触媒系を開発し、可視光を用いた酸化反応への適用に成功している。

POM はプロトン共役多電子授受が可能であり、酸化還元特性を精密に制御可能であるなど、選択還元反応にも有利な特性を有する。しかしながら、POM を用いた光触媒系で有機基質の還元的官能基変換反応に適用した例は脱ハロゲン化反応の 1 例のみである。そこで本研究では、POM を用いた新規可視光応答型光触媒系を開発し、多電子還元反応への適用を目指す。金属酸化物を用いた光触媒系では、有機基質が金属酸化物表面に配位することで有機基質から金属原子への可視光応答型電荷移動特性が発現することに着目した。配位サイトを持つ欠損型 POM を用いれば、有機分子が欠損部位に配位し、可視光応答性を発現できると考えられる。このよ

#### 欠損型POMへの有機基質の配位による可視光応答型光触媒系の開発



#### 可視光応答型光触媒による多電子有機還元反応

#### 新規POMの分子設計戦略

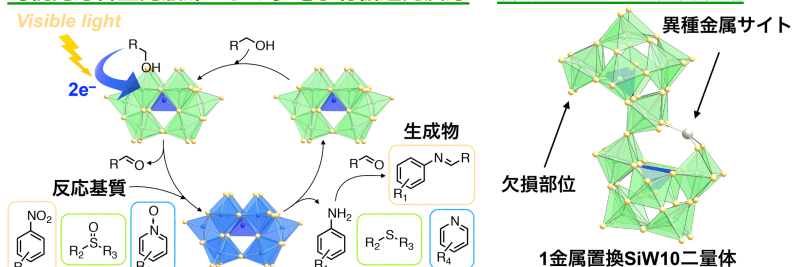
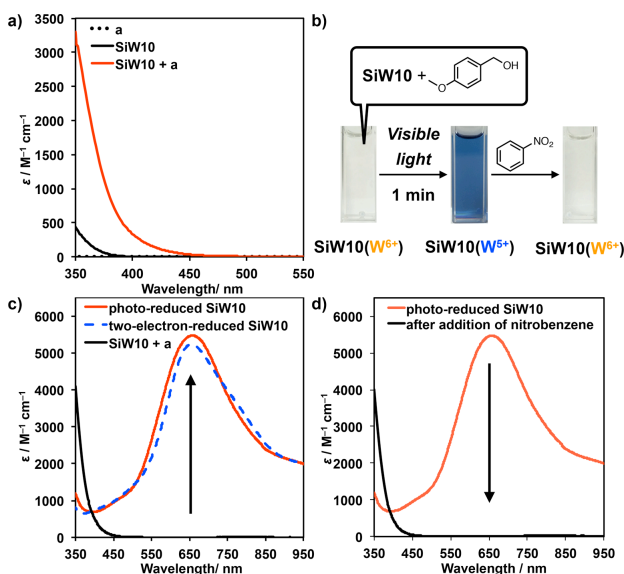


Figure 1. 本研究の概要.

うな POM を用いた可視光応答型光触媒系を実現できれば, POM の還元力とプロトン共役多電子酸化還元能を生かした還元反応への適用が可能であると考えられる. 本研究では, 欠損型 POM の欠損部位にアルコールが配位することで可視光応答性が発現し, 配位したアルコールから POM への電荷移動が可視光によって進行することを見出した. また, 本光触媒系がニトロアレーン, スルホキシド, ピリジン *N*-オキシドなどの有機基質の還元的脱酸素反応を選択的に進行させ, 欠損部位が基質の活性化の役割も果たすことを明らかにした. さらに, 本触媒系の知見をもとに, 欠損部位と異種金属サイトを有する新規 POM の設計, 合成も行った (Figure 1).

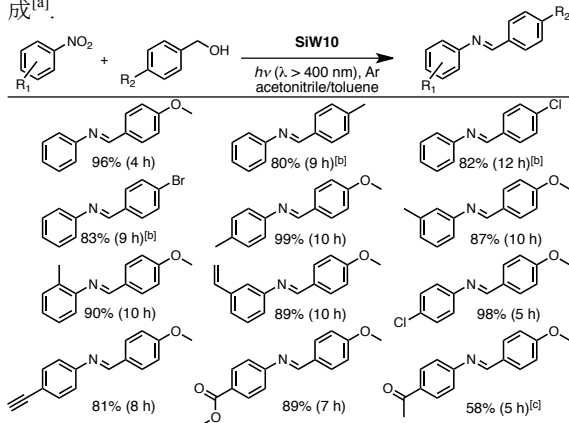
## 2. 二原子欠損型シリコタングステートを用いた可視光応答型光触媒系の開発

まず, 二原子欠損型シリコタングステートのテトラブチルアンモニウム塩,  $\text{TBA}_4\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$  (**SiW10**, TBA = tetra-*n*-butylammonium) の電荷移動特性を調べた. **SiW10** のアセトニトリル溶液の UV/vis スペクトルでは, 400 nm より短波長側にのみ吸収帯が観測された. 一方, 4-メトキシベンジルアルコール (**a**) を添加すると, この吸収端の長波長シフトが観測された (Figure 2a). CSI MS スペクトルより, **a** が配位した **SiW10** に帰属されるシグナル ( $m/z$  2131, 4018,  $[\text{TBA}_6\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{33})(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2)_3]^{2+}$ ,  $[\text{TBA}_5\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{33})(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2)_3]^+$ ) が観測された. 一方, 欠損部位を持たない  $\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  (**SiW12**) では, **a** の配位は観測されなかった. また, DFT 計算より, **SiW10** に **a** が配位することによって, **a** に由来する新たな HOMO 準位が形成されることがわかった. その結果, HOMO-LUMO のエネルギーギャップが 4.58 eV (**SiW10**) から 2.82 eV (**SiW10** + **a**) へ著しく小さくなり, 可視光による励起が可能となることが示唆された. **SiW10** と **a** を溶解したアセトニトリル/トルエン混合溶液 (1/9 v/v) へ可視光 ( $\lambda > 400$  nm) を照射すると, 溶液の色が青色に変化し, UV/vis スペクトルにおいて, 650 nm 付近に新たな吸収帯が観測された (Figure 2b, c). この吸収帯は,  $\text{W}^{5+}$  と  $\text{W}^{6+}$  の原子価間電荷移動遷移に帰属される. また, アニスアルデヒドの生成が確認されたことから, 可視光の照射によって **a** から **SiW10** への電荷移動が起きたことがわかった. この **SiW10** の光還元体の UV/vis スペクトルは, 電気化学的に 2 電子還元した **SiW10** の UV/vis スペクトルとよく一致したことから, 可視光によって **SiW10** に 2 電子が貯蔵されたことが明らかとなった (Figure 2c). 可視光による **a** から **SiW10** への電荷移動において, **SiW10** に対して当量のアニスアルデヒドが生成したことや光還元体の **SiW10** の電荷補償を考慮すると, **SiW10** に対して 2 プロトンも貯蔵されたと考えられる. サイクリックボルタモグラムより, **SiW10** の



**Figure 2.** a) **SiW10** (黒), **a** (黒点線), **a** 添加後の **SiW10** (赤) のアセトニトリル溶液の UV/vis スペクトル, b) **SiW10** と **a** のアセトニトリル/トルエン混合溶液 (1/9 v/v) の可視光照射前後 (左, 中), ニトロベンゼン添加後 (右) の写真, c) **SiW10** と **a** のアセトニトリル/トルエン混合溶液 (1/9 v/v) の可視光照射前後 (黒, 赤) と **SiW10** を電気化学的に 2 電子還元した (青) 溶液の UV/vis スペクトル, d) 光還元体の **SiW10** (赤) とニトロベンゼン添加後 (黒) のアセトニトリル/トルエン混合溶液 (1/9 v/v) の UV/vis スペクトル.

**Table 1.** **SiW10** を用いた可視光によるニトロアレーンとアルコールから *N*-アリールイミンの one-pot 合成<sup>[a]</sup>.



[a] Reaction conditions: **SiW10** (2  $\mu\text{mol}$ ), nitroarene (0.2 mmol), alcohol (4 mmol), acetonitrile/toluene (2 mL, 1/9 v/v), photo-irradiation ( $\lambda > 400$  nm) for indicated times at 333 K, under Ar (1 atm). After the photo-irradiation, the reaction solutions were heated at 373 K for further 2 h. [b] **SiW10** (10  $\mu\text{mol}$ ), heating at 373 K for further 1 h. [c] Heating at 373 K for further 3 h.

光還元体がおよそ $-1.8$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) の電位を持つことがわかった。**SiW10** の光還元体の溶液に $-1.5$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) の還元電位を持つニトロベンゼンを加えると溶液の青色が消失し、アニリンの生成が確認された。このことから、**SiW10** の光還元体からニトロベンゼンへの電荷移動が起こることがわかった。

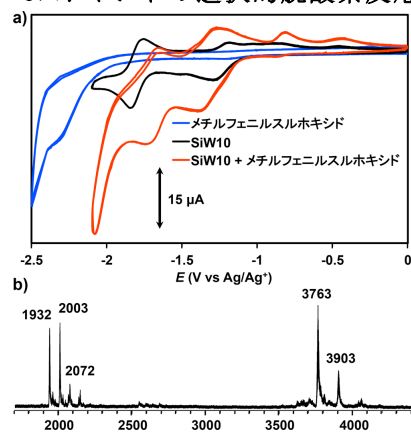
### 3. **SiW10** を用いた可視光によるニトロアレーンとアルコールから *N*-アリールイミンの one-pot 合成

構築した可視光応答型光触媒系を用いて、ニトロアレーンと **a** から *N*-アリールイミンの one-pot 合成を行った。触媒量の **SiW10** の存在下、**a** とニトロベンゼンのアセトニトリル/トルエン混合溶液 (1/9 v/v) に可視光 ( $\lambda > 400$  nm) を室温で 4 時間照射した後、反応溶液を  $100^\circ\text{C}$  に昇温し 2 時間攪拌すると対応する *N*-アリールイミンが 96% の収率で生成した。アルコールを添加しない場合や、暗所下では反応は全く進行しなかった。欠損部位を持たない **SiW12** を用いた場合にも反応は進行しなかった。また、 $\text{TBA}_4\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ ,  $\text{TBA}_4\text{H}_6[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$  などの欠損数の異なる欠損型シリコタングステートと反応活性の比較を行ったところ、**SiW10** が最も高い活性を示した。本触媒は、様々なニトロアレーンやアルコールから *N*-アリールイミンの one-pot 合成に高い活性を示した。特に、種々の還元性官能基を有するニトロアレーンやアルコールを用いた場合でもニトロ基の還元が選択的に進行し、対応する *N*-アリールイミンが高収率で得られた (Table 1)。

### 4. **SiW10** を用いた可視光によるスルホキシド及びピリジン *N*-オキシドの選択的脱酸素反応

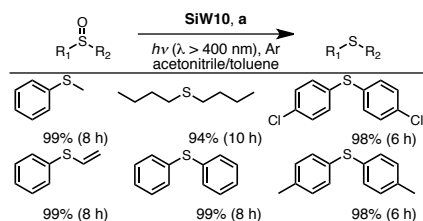
スルホキシドやピリジン *N*-オキシドは、 $-2.0$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) 以上の還元電位を有し、温和な反応条件での選択的な還元反応を行うことが難しい基質である。これらの基質の選択的脱酸素反応は医薬品合成などに応用される重要な反応であり、様々な手法が報告されているが、有害な還元剤や高温高压などが必要であり、他の還元性官能基を有する基質については選択性が低い場合があるなどの課題を残している。本光触媒系は、アルコールを還元剤とした温和な条件下での還元反応が可能である。また、**SiW10** の欠損部位は、スルホキシドやピリジン *N*-オキシドなどの配位サイトとしても働く可能性があり、基質の活性化の役割も果たすことが期待できる。

**SiW10** と **a**, メチルフェニルスルホキシドを溶解したアセトニトリル/トルエン混合溶液 (1/9 v/v) に可視光 ( $\lambda > 400$  nm) を 8 時間照射すると、脱酸素反応が進行し、チオアニソールが 99% の収率で生成した。**SiW10** の 2 電子還元体を持つ電位は $-1.8$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) であり、スルホキシドの還元電位には届かない。しかし、サイクリックボルタモグラムより、**SiW10** の共存下ではメチルフェニルスルホキシドの還元波が $-1.2$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) 程度から観測された (Figure 3a)。**SiW10** とメチルフェニルスルホキシドを混合したアセトニトリル溶液の CSI MS スペクトルでは、 $m/z$  1932, 2003, 2072, 3763, 3903 に  $[\text{TBA}_6(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})]^{2+}$ ,  $[\text{TBA}_6(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})(\text{C}_7\text{H}_8\text{SO})]^{2+}$ ,  $[\text{TBA}_6(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})(\text{C}_7\text{H}_8\text{SO})_2]^{2+}$ ,  $[\text{TBA}_5(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})(\text{C}_7\text{H}_8\text{SO})]^+$ ,  $[\text{TBA}_5(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})(\text{C}_7\text{H}_8\text{SO})_2]^+$  に帰属されるシグナルが観測され、**SiW10** に 1 または 2 分子のメチルフェニルスルホキシドが配位することが明らかになった (Figure 3b)。一方、欠損部位を持たない **SiW12** にメチルフェニルスルホキシドを添加した場合には、サイクリックボルタモグラムや CSI MS スペクトルにおけるこのような現象は観測されなかった。以上より、**SiW10** の欠損部位が基質の活性化の役割も果たすことで、スルホキシドの選択的な還元的脱酸素反応が進行することを見出した。本触媒は、



**Figure 3.** a) メチルフェニルスルホキシド (青), **SiW10** (黒), メチルフェニルスルホキシドを添加した **SiW10** のアセトニトリル溶液のサイクリックボルタモグラム。b) メチルフェニルスルホキシドを添加した **SiW10** のアセトニトリル溶液の CSI MS スペクトル。

**Table 2.** **SiW10** を用いた可視光によるスルホキシドの選択的脱酸素反応<sup>[a]</sup>。



[a] Reaction conditions: **SiW10** (2  $\mu\text{mol}$ ), sulfoxide (0.2 mmol), **a** (1 mmol), acetonitrile/toluene (2 mL, 1/9 v/v), photo-irradiation ( $\lambda > 400$  nm) for indicated times at 333 K, under Ar (1 atm).



様々なスルホキシドの脱酸素反応に高い活性を示した (Table 2).

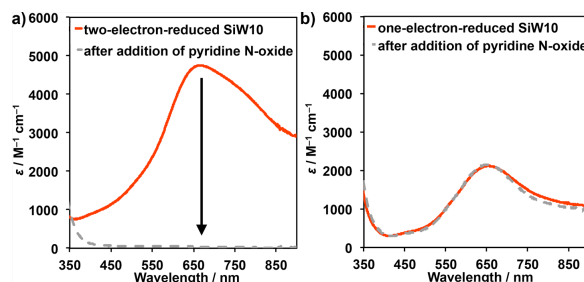
還元剤として用いるアルコールとしては、**a** よりも入手が容易かつ安価なアルコールが好ましい。そこで、エタノールの存在下における **SiW10** の可視光応答性を調べた。ESI MS スペクトルより、エタノールが **SiW10** の欠損部位に配位することを確認した。**SiW10** のアセトニトリル/エタノール混合溶液 (1/1 v/v) に可視光 ( $\lambda > 385$  nm) を照射すると、エタノールから **SiW10** への電荷移動が進行し、**SiW10** の2電子還元体が生成した。この光還元体の溶液にピリジン *N*-オキシドを加えると、溶液の青色が消失し、ピリジンの生成が観測された。以上より、本触媒系はエタノールを還元剤とした可視光によるピリジン *N*-オキシドの選択的脱酸素反応にも適用できることが明らかとなった。

**SiW10** とピリジン *N*-オキシドを溶解したアセトニトリル/エタノール混合溶液 (1/1 v/v) に可視光 ( $\lambda > 385$  nm) を8時間照射すると、99%の収率でピリジンが生成した。ピリジン *N*-オキシドは、スルホキシドよりも高い還元電位 ( $-2.3$  V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) を持つ基質である。**SiW10**, **SiW12** をそれぞれ電気化学的に2電子還元した溶液にピリジン *N*-オキシドを加えると、**SiW10** の溶液のみ青色が消失し、ピリジンが生成した (Figure 4a)。このことから欠損部位がピリジン *N*-オキシドの還元反応に必要であることが明らかとなった。さらに、**SiW10** の1電子還元体にピリジン *N*-オキシドを加えた場合には、UV/vis スペクトルの変化は観測されなかった (Figure 4b)。このことから、本反応系では、可視光の照射によってエタノールから **SiW10** へ2電子2プロトンが貯蔵され、**SiW10** の欠損部位にピリジン *N*-オキシドが配位することで、**SiW10** の2電子還元体からピリジン *N*-オキシドへの電荷移動が進行することが明らかとなった。また、**SiW10** を用いると、種々の還元性官能基 (二重結合、ハロゲン、ニトリル、アミド基など) を有するピリジン *N*-オキシドの脱酸素反応が選択的に進行し、高い収率で対応するピリジンが得られた (Table 3)。

**SiW10** は反応終了後、再沈殿法により反応溶液から容易に回収可能であった。回収した触媒の IR, ESI MS スペクトルより、**SiW10** は反応後も構造を維持していることが示唆された。回収した **SiW10** は触媒活性の顕著な低下なく、ニトロアレーンとアルコールから *N*-アリールイミンの one-pot 合成および、スルホキシドの脱酸素反応に少なくとも3回、ピリジン *N*-オキシドの脱酸素反応に少なくとも4回の再使用が可能であった。

## 5. 亜鉛1置換S字型シリコタングステートの合成

1分子で可視光応答部、反応活性点、多電子貯蔵能を有する光触媒の開発を目指し、欠損部位と導入金属を有する新規 POM を合成した。2分子の **SiW10** が縮合したS字型2量体に1つの  $\text{Zn}^{2+}$  を導入することで、 $\text{TBA}_7[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Si}_2\text{W}_{20}\text{O}_{68}(\text{CH}_3\text{CONH})]$  を合成した。単結晶構造解析より、S字型構造の2つの欠損部位の一方に  $\text{Zn}^{2+}$  が導入されたことがわかった (Figure 1, 右下)。合成した構造体が可視光応答型光触媒特性を示し、可視光によりアルコールから最大4電子をその分子に貯蔵可能であることを明らかとした。さらに、置換金属サイトが還元反応において基質の活性化サイトとして働く可能性も明らかとした。



**Figure 4.** a) 電気化学的に2電子還元した **SiW10** (赤)、ピリジン *N*-オキシドを添加した後 (灰) のアセトニトリル溶液の UV/vis スペクトル, b) 電気化学的に1電子還元した **SiW10** (赤)、ピリジン *N*-オキシドを添加した後 (灰) のアセトニトリル溶液の UV/vis スペクトル。

**Table 3.** **SiW10** を用いた可視光によるピリジン *N*-オキシドの選択的脱酸素反応<sup>[a]</sup>.

$\text{Pyridine N-oxide (R}_1\text{)} \xrightarrow[\text{acetone/ethanol}]{\text{SiW10, } h\nu (\lambda > 385 \text{ nm}), \text{Ar}}$				
99%, 99% <sup>[b]</sup> , 99% <sup>[b]</sup> , 99% <sup>[b]</sup> , 99% <sup>[b]</sup> (3 h)	99% (3 h)	98% (3 h)	99% (3 h)	
85% (4 h) <sup>[c]</sup>	98% (3.5 h)	82% (6 h)	98% (7 h) <sup>[d]</sup>	98% (6 h) <sup>[e]</sup>
98% (5 h)	95% (3.5 h)	98% (3 h)	91% (21 h)	84% (8 h) <sup>[f]</sup>

[a] Reaction conditions: **SiW10** (1  $\mu\text{mol}$ ), pyridine *N*-oxide (0.1 mmol), acetone/ethanol (1.5 mL, 1/1 v/v), photo-irradiation ( $\lambda > 385$  nm) for indicated times at 303 K, under Ar (1 atm). [b] These experiments used retrieved **SiW10**; 1st, 2nd, 3rd, 4th reuse. [c] **SiW10** (5  $\mu\text{mol}$ ). [d] **SiW10** (2  $\mu\text{mol}$ ), acetonitrile/ethanol (1.5 mL, 3/7 v/v). [e] **SiW10** (2  $\mu\text{mol}$ ). [f] The reaction was carried out in a mixed solvent of acetonitrile and isopropanol (1.5 mL, 1/1 v/v) at 348 K.