

金属クラスターの光反応による革新的 「炭素－水素結合活性化法」の開発に成功

－太陽光を利用する環境にやさしい有機合成中間体のプロセス開発に向けて－

【要点】

- 金属クラスターの光反応により高効率な炭素－水素結合の切断に成功
- 環境負荷低減を実現する有機合成に資する太陽光駆動型の光触媒の開発へ道

【概要】

東京工業大学大学院理工学研究科の鈴木寛治教授らは、機能性有機分子の合成に有用な鍵中間体である「オキサトリメチレンメタン」を、熱を使わずに光反応だけで発生させることに成功した。金属（ルテニウム）をヒドリド（水素）で結合した集合体「ルテニウムヒドリドクラスター」を独自に開発し、これとアセトンとの光反応により実現した。

この方法は反応機構的に新しく、アセトンの炭素－水素結合をダイレクトに切断するため、最小の合成ステップで副生成物もないエレガントな合成法である。またルテニウムクラスターの反応には、太陽光を利用することができる。光反応の利用によりクラスターの化学反応に新局面を開くもので、斬新かつ実用性を追求した機能物質合成への展開が期待される。同時に化学産業や地球温暖化抑制にも大きなインパクトを与える成果といえる。

本成果は、独国化学誌 *Angewandte Chemie International Edition* に速報として掲載され、同時に編集委員会により Hot Paper に選定されました。

●背景

ヘテロ元素（炭素と水素以外の元素）を有する環状化合物は、機能材料の出発原料として重要であり、その炭素骨格構築法の開発は、有機合成化学の重要な課題である。中でも環化付加反応に利用できるオキサトリメチレンメタン種（反応活性種）は、1970年代の野依良治教授（名大・2001年ノーベル化学賞、現理化学研究所理事長）と村井眞二教授（大阪大学、現奈良先端科学技術大学院大学副学長）の先駆的な共同研究をきっかけとして、有機金属錯体触媒を用いた反応開発が今日まで盛んに行われてきた。しかし、

アセトンのような単純な化合物から直截的に活性種を発生させることは難しく、プロセス的に優れた合成手法の開発が待たれていた。

●研究成果

二核ルテニウムテトラヒドリド錯体（クラスター）とアセトン類（2-アルカノン）の混合溶液に、365 ナノメートルの紫外光を照射すると、ほぼ定量的にトリメチレンメタン種が得られた（図1）。

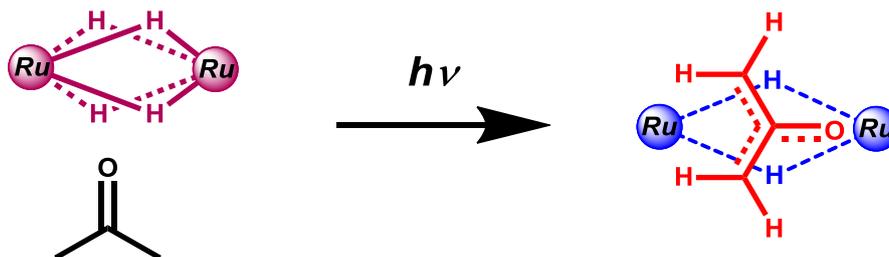


図1 ルテニウムクラスターの光反応：直截的なオキサトリメチレンメタン種の発生

本光反応では、アセトンの炭素-水素結合が活性化されて、ダイレクトにトリメチレンメタン種が発生する。従来の金属錯体触媒を用いる方法では、アセトンを一旦、化学修飾して反応性を向上させる必要があった（図2）。オキサトリメチレンメタン種から得られる有機合成中間体は、エレクトロニクス、エネルギー・環境分野で使われる機能材料、高分子材料、医薬品などの付加価値の高い出発原料である。したがって本方法は、最小の反応ステップ数で副生成物の産出もないことから、極めて優れた製造プロセス（原料、反応、装置、精製、副生成物の処理などに必要な費用の合計）であると言える。

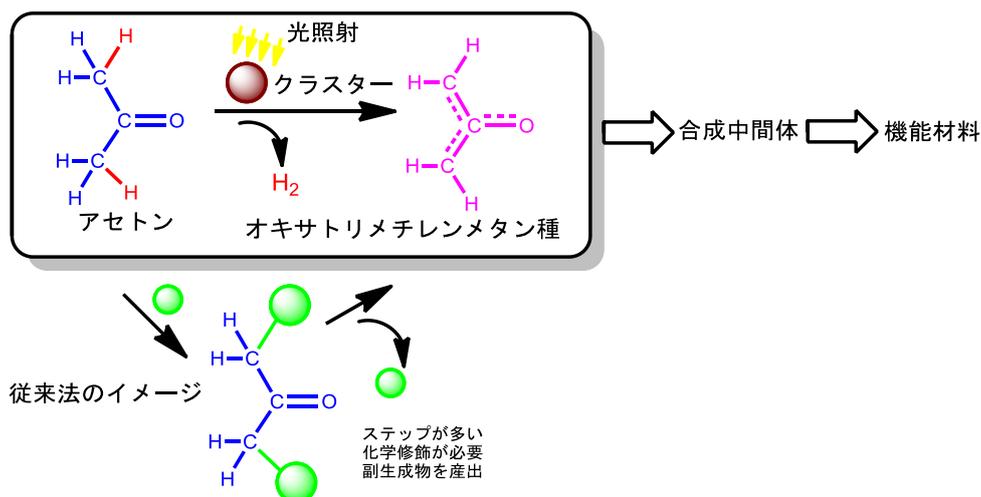


図2 本研究のまとめ

本反応は熱では進行せず、光照射によってのみ実現可能である。反応メカニズムは、光照射によって発生する高活性な励起状態のクラスターがアセトンの炭素-水素結合を活性化・切断し、トリメチレンメタン種が発生するものと考えられる。

ルテニウムクラスターの革新性は、1つの錯体の中に2つ以上の金属が共存することにより、反応する有機分子を強固に捕らえ、活性化できる点にある。本反応は、まさにクラスターの効果が強く発揮された例といえる。これまでの有機金属錯体触媒の主役は、単核（1つの金属を中心に持つ）錯体だった。〔例として最近のノーベル賞：2001年・野依教授の不斉還元触媒、2005年：メタセシス触媒、2010年：鈴木教授、根岸教授らのクロスカップリング反応〕

今後、本研究のクラスターをはじめ、1つの錯体の中で複数の金属が相乗し、新しい機能を生み出す**複核錯体触媒**が、単核錯体触媒では未達成だった付加価値の高い有機合成反応の実現に大きく貢献するものと期待される。

またルテニウムクラスターは、371 および 490 ナノメートル（可視領域）付近に吸収帯を持つ。本反応は可視光の照射によっても進行することが明らかとなっており、**太陽光を利用した有機合成中間体の製造プロセス**への応用も視野に入っている。

遷移金属ポリヒドリドクラスター（複数の遷移金属が金属-金属および金属-水素結合で結び付けられた集合体）の反応化学は、鈴木教授が1988年（当時・東工大資源化学研究所助教授）に創始したものであり、現在では**エネルギー環境問題に寄与する小分子の活性化と物質変換の切り札の1つ**となること、**均一系触媒と不均一系触媒の学理を橋渡しできるモデル**とみなせることから、世界的に注目を集めている。2012年にはフランスのラヴィーン（Lavigne）教授により *Angew. Chem. Int. Ed.*誌上に Highlight として紹介された。しかし、これまでの研究はすべて熱反応であり、光励起状態の性質を利用する研究は、本論文が第1報となる。光反応の利用により、クラスターの反応化学の新局面が開かれたと言える。

●今後の展開

今回の研究成果を発展させて有機合成への応用を図るほか、太陽光を用いた遷移金属ヒドリドクラスター触媒による二酸化炭素などの小分子の資源化などを行う。

【用語説明】

1. オキサトリメチレンメタン

図2に示す構造の反応性中間体。

2. アセトン

図2に示す構造の最も単純な構造のケトンであり、溶剤や接着剤の成分として幅広く用いられるほか、ガラスの代替となる透明プラスチックの原料にも使用されている。

3. ヘテロ元素

窒素、酸素、リン、硫黄など周期表の13-17族の元素のうち炭素と水素以外のもの。

4. 環化付加反応

不飽和結合を持つ2つ以上の有機分子(π 電子系)が、反応して環状化合物を与える反応。ヘテロ元素を有する環状化合物は、機能材料の原料として極めて重要である。

5. 均一系触媒と不均一系触媒

触媒は反応速度を速める物質であり、溶液に溶かして用いる均一系触媒(小スケールの有機合成化学でよく使われる)と、固相のまま用いる不均一系触媒(工業的に重要)に分類される。前者をスケールアップするための触媒設計は重要な課題である。

発表論文

“Dinuclear Oxarimethylenemethane Complexes. Photoinduced Hydrogen Abstraction from 2-Alkanones by Dinuclear Ruthenium Tetrahydride”

H. Suzuki, R. Shimogawa, Y. Muroi, T. Takao, M. Oshima, G. Konishi

Angew. Chem. Int. Ed. in press. “Hot Paper” [DOI: 10.1002/anie.201208185]

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201208185/abstract>

同誌では、急速な展開によって注目を集めている分野における研究で、編集委員が特に重要性を認めた論文を Hot Paper としています。

Lavigne 教授による Highlight: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5794–5796.

【問い合わせ先】

東京工業大学 大学院理工学研究科 応用化学専攻 教授 鈴木寛治

Email: hiroharu@n.cc.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2148

東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 准教授 小西玄一

Email: gkonishi@polymer.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2321