総説

ヘリカル光触媒の分子認識機能

大久保 捷 敏

九州大学有機化学基礎研究センター
(〒812 福岡市東区箱崎 6 丁目 10 番地 1)

Function of Helical Photocatalysts for Molecular Recognition

Katsutoshi OHKUBO

KYUSHU UNIVERSITY

Institute for Fundamental Organic Chemistry

(Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka-ken, 〒812)

The efficiency of catalyst molecular helicity for the asymmetrically amplified photocatalysis was investigated with newly designed ruthenium (II) complexes, $M(C_3)-\Delta$ -[Ru(Menbpy)₃]²⁺ (**1a**; Menbpy=4,4'-di[(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-menthoxy carbonyl]-2,2'-bipyridine), $M(C_3)-\Delta$ or $P(C_3)-\Lambda$ -[Ru(*R* or *S*-PhEtbp)₃]²⁺ (**2a** or **2b**; *R* or *S*-PhEtbp=4,4'-di[(*R*)-(+)] or [(*S*)-(-)]-1-phenylethylaminocarbonyl]-2,2'-bipyridine) or $P(C_3)-\Delta$ -[Ru(bpy)₃] (**3a**), in the asymmetric resolution, synthesis, or isomerization of $P(C_3)-\Delta$ and $M(C_3)-\Lambda$ -[Co(acac)₃] (**4a** and **4b**; Hacac=pentene-2,4-dione), where $P(C_3)$ or $M(C_3)$ indicates a plus (clockwise) or minus (counterclockwise) helical arrangement along the C_3 symmetry axis, respectively.

The most efficient molecular recognition in the asymmetrically amplified photocatalysis was resulted from the catalytic ability of the **1a** helical complex possessing effective molecular extent of the helicity in the direction of C_3 axis along which racemic **4a-b**, reaction products [Co(acac)₂(H₂O)₂]/acac⁻, or five-coordinate intermediate [Co(acac)₂(acac⁻)] interacted with **1a** to accumulate $M(C_3)$ -**4b**.

The mode of asymmetric interaction between the photocatalyst and the reactant was well explained by the molecular mechanics (MM) and interactive frontier orbital (IFO) treatments.

1 はじめに

熱力学第二法則に従いカオスから秩序が形成されていく過程で「ある一点から始まり、無限に成長していくことのできる形」すなわち「らせん」構造は、大は渦状銀河に、小は成長する結晶構造、DNA（あるいは部分的であるがタンパク）分子構造などにみられる。らせん構造の分子認識力については、すでに右巻き二重らせんDNA、らせん合成高分子、分子ではないが左(右)旋光性偏光などにおいて認められているが、らせん構造を有する合成触媒分子(ヘリカル触媒)の分子認識機能に関する情報は皆無に近い。本研究では比較的低分子で分子設計の容易なヘリカル触媒の分子認識機能の発現とその作用を調べるべく、分子ヘリシティを有するキラル遷移金属錯体の新規不斉光触媒作用に注目した。そのため、電子移動を伴う酸化・還元反応に適していると思われるπ

共役系配位子を有するヘリカルルテニウム(II)錯体を分子設計し、比較的長寿命化したそれら可視光励起三重項状態(³MLCT: MLCT=Metal to Ligand Charge Transfer)の分子認識光触媒作用について、可視光誘起光学分割・不斉合成触媒反応より検討する。したがって、空配位座をもたない(配位子の遊離があれば別であるが)ヘリカルルテニウム(II)錯体の不斉光触媒作用機構において基質(またはそれら反応中間体)の直接的な触媒への配位を経た配向制御・活性化は望めず、両者の遠距離相互作用により、ヘリカル光触媒に極めて高い分子認識力を要求する場合、Scheme-1に示されるような始原系から生成系が繰り返される反応過程において何らかの不斉増幅が望まれる。このことは不斉光触媒反応系において可能であり、今回は金属錯体基質を用いた典型的な例を示す。

$\Rightarrow$: stereoselective electron transfer process, S : substrate, P (or I) : product (or intermediate)

Scheme-1 Asymmetrically amplified stereoselective photocatalysis of helical ruthenium (II) complexes.

2 ヘリカル光触媒の分子構造と光化学特性

2.1 ヘリカル光触媒の合成と分子構造

ヘリカルルテニウム(II)光触媒には光(または熱)安定性と長励起状態寿命が要求され、かつ比較的容易に合成・分離できなければならない。本研究では、ピリジン誘導体(4,4'-ビス[(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(-)-メントキシカルボ

ニル-2,2'-ビピリジン (Menbpy) および 4,4'-[*S*(-)または *R*(+)-1-フェニルエチルアミノカルボニル]-2,2'-ビピリジン (*S*または *R*-PhEtbpy) を π 共役系配位子とするルテニウム(II)錯体 (Δ -[Ru (Menbpy)₃]²⁺, Δ -[Ru(*S*-PhEtbpy)₃]²⁺ など) を Fig.-1 に示したように合成・分離した。

上述の Ru (II) 光触媒がヘリカル分子構造で特徴づ

Fig.-1 Synthesis and separation of the helical ruthenium (II) photocatalysts.

けられることを Δ -[Ru (Menbpy)₃]²⁺ (1a) を例にとり分子力学 (MM 2) 解析結果で示すと、エネルギー等高線 (Menbpy 配位子基準 kcal/mol) は Fig.-2 で示されるように、(ϵ , ϕ)=(30°, 30°) または (0°, 180°) にローカルミニマムがあり、Isomer 1 および 2 が存在するが、前者は後者より 26.6 kcal/mol 安定である。最安定 Isomer 1 の Menbpy 部位は、bpy (ビピリジン) 部位のみの時計廻り (Plus) と反対の反時計廻り (Minus) の分子ヘリシティを有し、 $M(C_3)$ - Δ -[Ru (Menbpy)₃]²⁺ (1a) と表現できる。

一方、 R (+) または S (-)-PhEtbpy 配位子を有する Ru(II) 錯体では、詳細は省略するが、それぞれ唯一安定な構造として $M(C_3)$ - Δ -[Ru (R -PhEtbpy)₃]²⁺ (2a) または $P(C_3)$ - Λ -[Ru (S -PhEtbpy)₃]²⁺ (2b) 構造が決定され、 $P(C_3)$ - Δ または $M(C_3)$ - Λ -[Ru(bpy)₃]²⁺ (3a または 3b) 構造と共にまとめて Fig.-3 に示す。また、Fig.-4 にはこれらヘリカル Ru (II) 光触媒の CD スペクトルを示したが、bpy 配位子部位の Δ , Λ 表示を Δ (または Λ)-[Ru(bpy)₃]²⁺ (3a または 3b) を基準として表現した。

2・2 ヘリカル光触媒の電子構造と光化学特性

上記のヘリカル Ru (II) 錯体が光触媒として作用する ³MLCT 状態の分子構造は、基底状態構造とほとんどかわらないと考えてよい。例えば $M(C_3)$ -1a において、最大変化は N-C 結合距離の 0.07 Å 縮小および Ru 原子電荷が +0.37 増加することが拡張ヒュッケル計算などから判明し (Fig.-5 参照), [Ru(bpy)₃]²⁺ のレーザーラマン分光解析による基底状態と ³MLCT 状

Fig.-3 Structures of helical ruthenium (II) complexes as generated from molecular mechanics calculations.

Fig.-4 CD spectra of the helical Ru (II) photo-catalysts.

Fig.-2 Energy contour map for the Menbpy ligand in Δ -[Ru (Menbpy)₃]²⁺ (MM 2 calculation).

Fig.-5 Electronic structures of ground-state and $^3\text{MLCT}$ -state $M(\text{C}_3)\text{-1a}$.

態における分子構造¹⁾が一致することとの矛盾はない。

なお、ヘリカル Ru (II) 光触媒の電子構造については詳細は省略するが、 $M(\text{C}_3)\text{-1a}$ の $^3\text{MLCT}$ 状態を例にとり Fig.-6 に示したように、 $^3\text{MLCT-1a}$ の全電子分布および最高被占 π^* 軌道 (SOMO) は $M(\text{C}_3)$ 型の反時計廻りで特徴づけられ、とりわけ後者の電子分布において、 $^3\text{MLCT-1a}$ の反応性軌道が Menbpy 配位子のメンチル炭素擬 π^* 軌道まで広がり反時計廻りの分子ヘリシティを反映し、基質の反応性軌道 (LUMO) との IFO (Interactive Frontier Orbital) 相互作用に $^3\text{MLCT-1a}$ の SOMO のヘリカルな電子分布が寄与することになる。

一方、ヘリカル $^3\text{MLCT}$ Ru (II) 触媒の光化学的特性は、Table-1 のように示され、 3a の $^3\text{MLCT}$ 励起体に比して、 1a および 2a (または 2b) は、ほぼ同じ励起 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$) および発光波長 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$) を示すが、励起寿命 (τ) は測定溶媒の異なりを考慮してもかなり長くなっており、光ラセミ化および光分解の量子収率も 3a に比して著しく低下し、光安定性の向上がみられる。しかし、各種消光剤を使用して Rehm-Weller 相関より求

Fig.-6 Total and SOMO electron density contour map for $^3\text{MLCT-}M(\text{C}_3)\text{-1a}$ (at 5 Å from the Ru atom on C_3 symmetry axis).

めた 1a および 2a (または 2b) の還元電位 ($E^{3+/2+*}\text{V}$ vs. SCE) は bpy 配位子のエステル化またはアミド化により 3a のそれに比して低下している。

3 ヘリカル Ru (II) 光触媒の分子認識機能

3.1 ヘリカル Ru (II) 光触媒反応

上記のヘリカル Ru (II) 光触媒の分子認識機能に関して、光触媒と同じ C_3 (または C_2) 対称構造を有する $P(\text{C}_3)\text{-}\Delta$ および $M(\text{C}_3)\text{-}\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (4a および

Table-1 Photochemical properties of helical Ru (II) photocatalysts^{a)}.

Photocatalyst	$\lambda_{\text{max}}^{\text{MLCT}}$ (ε) nm	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ nm	τ ns	$10^6 \Phi_{\text{rac}}$	$10^5 \Phi_{\text{dec}}$	$E^{3+/2+*b)}$ V vs. SCE
$M(\text{C}_3)\text{-1a}$	466 (27200)	620	1550	4.0	1.9	-0.45
$M(\text{C}_3)\text{-2a}$	464 (21200)	621	1800	7.6	3.9	-0.60
$P(\text{C}_3)\text{-2b}$	464 (21200)	621	1800	7.6	3.9	-0.60
$P(\text{C}_3)\text{-3a}$	452 (14600)	605	790	288 ^{c)}	100 ^{c)}	-0.81

^{a)} in EtOH. ^{b)} Determined for the catalysts in MeCN at 298K by Rehm-Weller relation.

^{c)} in H_2O .

4b, Hacac=ペンタン-2,4-ジオン) のラセミ体不斉還元反応 (Scheme-2) を例にとり, まず反応の様相について述べる (この点, 光安定性を欠き分子認識能の低い Δ -3a を用いた同一反応の報告²⁾を参照されたい)。

Scheme-2 A proposed mechanism for photocatalysis by helical Ru(II) complexes with racemic 4a-b.

ヘリカル Ru(II) 光触媒 ($32 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) によるラセミ体 4a-b ($2.4 \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の不斉還元反応を 500 W キセノンランプ照射下 ($\lambda > 400 \text{nm}$), 脱気エタノール-水 (9 : 1-5 : 5) 溶媒中 25°C で行くと, 生成物として $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ および acac^- のみ得られ, 未反応の 4a または 4b は, UV ($\lambda_{\text{UV}}=574 \text{nm}$, $\epsilon=133 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) でそれらの濃度 ($[4a]+[4b]$) を, CD ($\lambda_{\text{CD}}=574 \text{nm}$, $\Delta\epsilon=-8.11$ (4a) および $+8.11$ (4b) $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) で濃度差 ($[4a]-[4b]$) を定量し

てそれぞれの濃度を決定すると, Fig.-7 a で示すような濃度経時変化が典型的なものとして得られ, 明らかに一方のエナンチオマー基質が優先した不斉光触媒反応が生じている (無触媒反応は存在しない)。興味深いことに, 反応系に基質配位子 acac^- を Hacac としてあらかじめ添加すると, Fig.-7 b で示されるように, Hacac は反応促進に寄与するのみでなく明らかに見かけ上光触媒 1a による基質分子認識を向上させている (この点後述する)。

反応初期 (転化率 30 % 程度まで) では, 各エナンチオマーの反応は擬一次解析で取り扱い (Fig.-8 参照), 4a または 4b の擬一次速度定数をそれぞれ k^Δ または k^Λ として与えると, 光触媒の分子認識能はそのエナンチオマー速度 k^Δ/k^Λ で示され Table-2 のようにまとめられる。

3.2 ヘリカル Ru(II) 光触媒構造と基質分子認識相互作用

ヘリカル光触媒の基質分子認識は $1a \gg \text{rac-}1a\text{-b} > S\text{-}2b = R\text{-}2a \gg 3a$ の序列となるが, C_3 (または C_2) 対称性を有する光触媒と基質は同対称軸に沿って相互作用すると考えてよいので, 光触媒 Menbpy および PhEtbpy 配位子の Men と PhEt 部位に基質と特別の相互作用 (静電・水素結合など) 差がない場合, 同対称軸

Fig.-7 Irradiation-time dependent concentrations of the substrate (4a or 4b) and product $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ with 1a photocatalyst in 90 % vol/vol EtOH- H_2O at 25°C $[[\text{Hacac}]/[4a\text{-}b]=0$ (a) and 10 (b)].

Fig.-8 Pseudo-first-order plots for the asymmetric reduction of $\text{rac-}[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (4a-b) with 1a in 90 % vol/vol EtOH- H_2O at 25°C $[[\text{Hacac}]/[4a\text{-}b]=0$ (a) and 10 (b)].

Table-2 Molecular recognition in asymmetric reactions with the photocatalysts and *rac*-**4a-b**^a.

Photocatalysts	Asymmetric resolution				Quenching		
	$10^2 \Phi_{\text{reac}}$	$10^6 k^{\Delta}$	$10^6 k^{\Lambda}$	k^{Δ}/k^{Λ} (Prev.)	$10^{-8} k_q^{\Delta}$	$10^{-8} k_q^{\Lambda}$	$k_q^{\Delta}/k_q^{\Lambda}$ (Prev.)
		s^{-1}			$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$		
<i>M</i> (<i>C</i> ₃)- 1a	0.55 [1.72]	74.0 204	5.0 2.2	14.7 91.9	[<i>P</i> (<i>C</i> ₃)] [<i>P</i> (<i>C</i> ₃)] ^b	1.98 1.49	1.28 [<i>P</i> (<i>C</i> ₃)]
<i>rac</i> - 1a-b	0.65	78.5	42.0	1.87	[<i>P</i> (<i>C</i> ₃)]	1.57	1.37 1.14 [<i>P</i> (<i>C</i> ₃)]
<i>M</i> (<i>C</i> ₃)- 2a	0.15 ^c	4.13 ^c	2.66 ^c	1.54	[<i>P</i> (<i>C</i> ₃)]	1.69	1.57 1.08 [<i>P</i> (<i>C</i> ₃)]
<i>P</i> (<i>C</i> ₃)- 2b	0.84	31.5	48	1/1.51	[<i>M</i> (<i>C</i> ₃)]	1.44	1.67 1/1.16 [<i>M</i> (<i>C</i> ₃)]
<i>P</i> (<i>C</i> ₃)- 3a	0.28	18.4	18.8	1/1.02	[<i>M</i> (<i>C</i> ₃)]		1/1.03 ^d [<i>M</i> (<i>C</i> ₃)]

^a [Catalyst]=32 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ and [Substrate]=2.4 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ in deaerated 90 % vol/vol EtOH/H₂O at 298 K. ^b [Hacac]/[Substrate]=10. ^c In 97 % vol/vol EtOH/H₂O. ^d In H₂O.

Fig.-9 Molecular extents of *M*(*C*₃)-**1a**, *P*(*C*₃)-**1b**, *M*(*C*₃)-*R*-**2a**, *P*(*C*₃)-*S*-**2b**, and *P*(*C*₃)-**3a** in the direction of *C*₃ symmetry axis. **Fig.-10** Stabilization energy for interaction of ³MLCT-*M*(*C*₃)-**1a** and *P*(*C*₃)-**4a** along *C*₃ symmetry axis (○ : total, ◇ : electrostatic, Δ : van der Waals, □ : bonded, solid : hetero, dotted : homo).

に対する光触媒配位子の広がりが必要になることになり、Fig.-9 に示した光触媒の配位子の広がりの序列が分子認識序列を反映することになる。この点、ラセミ光触媒 *rac*-**1a-b** が分子認識能を示すのは、ジアステレオマー型光触媒の *M*(*C*₃)-**1a** および *P*(*C*₃)-**1b** が全く

対称ではなく、前者が後者より配位子の広がりが大きく、*rac*-**1a-b** は *M*(*C*₃)-**1a** と同じく *P*(*C*₃)-**4a** 基質と優先して相互作用することに起因する。

ヘリカル光触媒と基質との相互作用において、*M*(*C*₃)-**1a** と *P*(*C*₃)-**4a** 間のようなヘテロヘリカル対が *M*

(C_3)-1a と $M(C_3)$ -4b 間のホモヘリカル対より優先することは、1a 以外の光触媒についても同じである。この光触媒・基質間のヘテロヘリカル対優先相互作用については、分子力学 (MM 2) 解析から以下のように説明できる。例えば、 ${}^3\text{MLCT}-M(C_3)$ -1a 触媒の場合、Fig.-10 で示すように C 対称軸からの $P(C_3)$ -4a および $M(C_3)$ -4b の接近は、ヘテロヘリカル対の方がホモヘリカル対にして静電 (あるいはファンデルワールス) 相互作用において有利であり、結果的に全相互作用による安定化エネルギー (ΔE) を大きくする。

ホモおよびヘテロ対相互作用状態における反応分子配向については Fig.-11 で示したが、両者には電子移動距離 $r_{\text{Ru}-\text{Co}} \geq 10 \text{ \AA}$ では差がないが、それ以内の接近があるとすれば明らかに異なった相互作用 (基質または触媒の C_3 軸回転接近) が要求されている。

ヘリカル光触媒がそれらの C_2 対称軸側より基質の接近を受ける場合は、Fig.-12 で示すように、 ${}^3\text{MLCT}-P(C_2)$ -1a 光触媒に対して同様にヘテロヘリカル対の $M(C_3)$ -4b が優先相互作用し、実験事実と反するのでヘリカル光触媒は C_2 対称軸側より基質接近を受けない。

Fig.-11 Mode of homo or hetero helical pair interaction between ${}^3\text{MLCT}-M(C_3)$ -1a and $P(C_3)$ -4a or $M(C_3)$ -4b.

Fig.-12 Stabilization energy for the interaction of ${}^3\text{MLCT}-P(C_2)$ -1a and $P(C_3)$ -4a or $M(C_3)$ -4b (Symbols are the same those in Fig.-10).

また、基質が $M(C_2)$ -4a または $P(C_2)$ -4b としてそれらの C 軸対称から触媒に接近するケースも詳細は省略するが重要でない。

光触媒 3a などは 1a に比して著しく分子認識力が低かったが、この点、Fig.-13 に示すように、 $^3\text{MLCT-}P(C_3)$ -3a と $P(C_3)$ -4a または $M(C_3)$ -4b 基質とのホモおよびヘテロ対相互作用間にはほとんどエネルギー差がみられず、 $^3\text{MLCT-}M(C_2)$ -3a が 4a-b 基質の一方と優先的相互作用することはエネルギー的に難しくなる。

なお、上記の MM 2 解析では、計算簡略化のため光触媒と基質の分子構造を固定して行ったが、実際は反応種が相互の反発をさけた方向に若干ひずむ可能性もあり、各 ΔE 値は幾分小さくならう。いずれにせよ、ヘリカル光触媒〔とりわけ $M(C_3)$ -1a〕と基質との電子移

動相互作用は、力場 (MM 2) 解析により Fig.-11 の $r_{\text{Ru-Co}}=10 \text{ \AA}$ のような C_3 対称軸上で行われ、ヘテロヘリカル対のそれが優先させることが判明したが、このことは光触媒・基質間のフロンティア軌道相互作用 (IFO) を満足するかが問題となる。すなわち、Fig.-6 で示した $^3\text{MLCT-}M(C_3)$ -1a 光触媒の SOMO 軌道に対して $P(C_3)$ - Δ -4a 基質の LUMO の重なりが $M(C_3)$ - Λ -4b のそれより有利にかつ相互作用の力場に矛盾しないか否かである。Fig.-14 に $r_{\text{Ru-Co}}=10 \text{ \AA}$ の力場相互作用状態 (Fig.-11 参照) をとる場合の IFO の一例を示した。明らかに $P(C_3)$ - Δ -4a は優位にかつ偶然にも力場で示した相互作用が可能で、 $M(C_3)$ - Λ -4b は力場相互作用状態なら IFO の重なりは不利でむしろ 60° 程度 C_3 軸上での分子回転 (Fig.-11 での $r_{\text{Ru-Co}}=7 \text{ \AA}$ のように) が要求される。したがって、IFO の観点

Fig.-13 Stabilization energy for the interaction of photocatalyst 3a and $P(C_3)$ -4a or $M(C_3)$ -4b [Symbols are the same those in Fig.-10 except total stabilization energy ($\bullet$) for the interaction of $^3\text{MLCT-}P(C_2)$ -3a with 4a (solid) or 4b (dotted)].

Fig.-14 Frontier orbital contour maps for SOMO of $^3\text{MLCT-}M(C_3)$ -1a photocatalyst (at $7 \text{ \AA}$ from the Ru atom on C_3 axis) and LUMO of $P(C_3)$ - Δ -4a or $M(C_3)$ - Λ -4b (at $3 \text{ \AA}$ from the Co atom on C_3 axis).

からも, $^3\text{MLCT-M}(\text{C}_3)\text{-1a}$ 光触媒と $P(\text{C}_3)\text{-4a}$ または $M(\text{C}_3)\text{-4b}$ 基質はヘテロヘリカル対 ($M(\text{C}_3)\text{-P}(\text{C}_3)$) 相互作用が支持される。

4 ヘリカル光触媒の新規不斉増幅機能

4.1 不斉増幅機能の兆し

Table-2 においてはさらに注目すべきことは, ヘリカル光触媒 (とりわけ 1a) の分子認識能 (k^{Δ}/k^{Λ}) が基質による消光反応におけるそれ ($k_q^{\Delta}/k_q^{\Lambda}$) より明らかに高いことであり, この傾向は EtOH-H₂O 溶媒中の EtOH 含有率が大きくなる程 ($k_q^{\Delta}/k_q^{\Lambda}$ 値変化が目立たないにもかかわらず) 増大する (Fig.-15 参照)。

また, 反応率への Hacac の添加はヘリカル光触媒の分子認識力を見かけ上増幅している (Table-2 参照)。したがって, ヘリカル光触媒を用いた不斉反応ではなんらかの不斉増幅過程を含み, 基質配位子としての Hacac 添加は不斉増幅を促進することが示唆される。すなわち, Scheme-1 で示した生成物 P (本反応では $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{acac}^-$) から $\Lambda\text{-4b}$ の優先不斉合成, あるいは中間体 I (本反応では $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{acac}^-)]$ に相当する) を経た $\Delta\text{-4a}$ から $\Lambda\text{-4b}$ への優先異性化が予想される。

4.2 不斉合成による不斉増幅

ヘリカル光触媒によるラセミ体基質 4a-b の不斉還元反応の生成物である $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ および Hacac から逆に基質 (4a または 4b) の不斉合成が生じ, 優先不斉合成された基質が不斉増幅に寄与するか否かについてまず述べてみたい。ヘリカル光触媒 1a と $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{Hacac}$ とを酸素雰囲気下 $[\text{Ru}(\text{II})]$ 光触媒より $\text{Ru}(\text{III})$ を生成させるため]で前述の実験と同様に反応させると Fig.-16 で示すように明らかに生成系から始原系への逆反応過程の存在が示されるが, 優先不斉合成された $\Lambda\text{-4b}$ (前述の不斉還元反応では蓄積される基質) の 8.4 % e.e. 値は小さく, 不斉合成の不斉増幅に対する寄与は小さいことが示唆される[たとえば $\text{Ru}(\text{III})$ 生成時に同時に生成する O_2^- が $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{Hacac}$ より rac-4a-b を生じ得ることを考慮しても]。

さらに溶媒効果を含め, ヘリカル $\text{Ru}(\text{II})$ 光触媒による生成物 ($[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]/\text{Hacac}$) より $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (4a または 4b) の不斉合成について注目してみると, Table-3 に示されるように, ヘリカル $\text{Ru}(\text{II})$ 光触媒の分子認識力は $1a \gg 2a \sim 2b \gg 3a$ と同じ序列であり, 高原子価ヘリカル $\text{Ru}(\text{III})$ 錯体が直接触媒する不斉合成過程では, 前述の不斉還元反応で優先するヘテロヘリカル対光触媒・基質反応ではなく, すべてのケースでホモヘリカル対に相当する触媒の分子ヘリシティと同じ分子ヘリシティを有する $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ が優

Fig.-15 Extent of molecular recognition by 1a photocatalyst in asymmetric reduction of *rac-4a-b* in 50~90 % vol/vol EtOH-H₂O at 25°C (Δ : without Hacac, ▲ : [Hacac]/[*rac-4a-b*]=10, □ : quenching without Hacac).

Fig.-16 Asymmetric synthesis of $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (4a or 4b) from $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and Hacac with 1a photocatalyst in 90 % vol/vol EtOH-H₂O at 25°C ($[1a]=20 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]=10 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, and $[\text{Hacac}]=1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).

先して生成している。しかも, それらの光学純度は $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ に比して添加する Hacac 量が増加する程高くなる。しかし, 溶媒の EtOH 含有率の増加は不斉合成反応における光学純度を減少させ, Fig.-15 で示した *rac-4a-b* の不斉還元反応での EtOH 含有率増加によるヘリカル光触媒 (1a) の見かけの分子認識力増大とは相反する様相を呈している。

4.3 基質異性化による不斉増幅

Scheme-1 で示した中間体 I を経た不斉増幅について, ヘリカル光触媒による基質 $\Delta\text{-4a}$ から $\Lambda\text{-4b}$ (あるいはその逆) の異性化触媒反応過程の存在の有無から検討する。例えば, 光触媒 1a を用いた $\Delta\text{-4a}$ または $\Lambda\text{-4b}$ の

Table-3 Asymmetric synthesis of Δ (or Λ)-[Co (acac)₃] (**4a** or **4b**) from [Co (acac)₂(H₂O)₂] and Hacac with photocatalysts (**1a**, **2a**, and **3a**)^a

Photocatalyst	EtOH content/%	[Hacac]		Yield/%			E.e./% (Prev.)
		[Co (acac) ₂ (H ₂ O) ₂]		Δ - 4a	Λ - 4b	total	
<i>M</i> (C ₃)- 1a	100	100		44.5	47.0	91.5	2.8 [<i>M</i> (C ₃)]
	90	100		40.0	48.4	87.4	8.4 [<i>M</i> (C ₃)]
	85	100		39.3	48.4	87.7	10 [<i>M</i> (C ₃)]
	80	100		38.1	49.4	87.5	13 [<i>M</i> (C ₃)]
	70	100		16.2	34.3	50.5	35 [<i>M</i> (C ₃)]
	60	100		10.0	22.1	32.1	37 [<i>M</i> (C ₃)]
	50	100		9.7	21.1	30.8	37 [<i>M</i> (C ₃)]
		50		8.1	17.7	25.8	37 [<i>M</i> (C ₃)]
		10		9.5	18.2	27.7	31 [<i>M</i> (C ₃)]
		1		10.3	17.7	28.0	27 [<i>M</i> (C ₃)]
<i>M</i> (C ₃)- 2a	100	100		24.9	25.0	50.0	0.12 [<i>M</i> (C ₃)]
	50	100		21.2	21.3	42.6	0.3 [<i>M</i> (C ₃)]
<i>P</i> (C ₃)- 2b	100	100		17.4	17.3	34.3	0.10 [<i>P</i> (C ₃)]
	50	100		22.6	22.4	45.0	0.3 [<i>P</i> (C ₃)]
<i>P</i> (C ₃)- 3a	100	100		1.05	1.05	2.1	<0.1 [<i>P</i> (C ₃)]

^a [Photocatalyst]=20 μ mol $\cdot$ dm⁻³ and [Co(acac)₂(H₂O)₂]=10 mmol $\cdot$ dm⁻³ in EtOH-H₂O at 298 K.

還元反応を行うと、Fig.-17 に示されるような反応種・生成種の濃度経時変化が得られ、明らかに Δ -**4a**から出発して Λ -**4b**の生成およびその逆の異性化反応が進行している。

ヘリカル Ru (II) 光触媒 **1a** に優先反応する Δ -**4a** および **1a** の酸化体 Ru (III) と [Co(acac)₂(H₂O)₂]/acac⁻ との反応で不斉合成されやすい Λ -**4b** からして **1a** は Δ -**4a** から Λ -**4b** への異性化反応をその逆反応より一層促進している。この様相は Scheme-3 の反応機構によって説明が可能である。すなわち、前述の不斉還元および不斉合成と Fig.-17 で示した鏡像異性体還元反応

において、触媒・基質出会い錯体形成により生成すると考えられる 5 配位 Co (II) 錯体 [Co(acac)₂(acac⁻)] が中間体 I に相当する。

Hacac の添加は溶媒の EtOH にかわる還元剤として反応促進効果があらわれるが (Fig.-17 a 参照)、中間体から生成系への反応抑制による中間体からの Λ -**4b** 生成とともに反応生成物 [Co(acac)₂(H₂O)₂] から Λ -**4b** の優先不斉合成にも寄与し、Fig.-17 b で示したように Hacac 添加による見かけの **1a** と Λ -**4b** の反応量の減少と Λ -**4b** から Δ -**4a** の生成の抑制が観測される。いずれにせよ、³MLCT-**1a** 光触媒を用いる限り、優先的に Λ

Fig.-17 Photocatalytic isomerization from Δ -**4a** (or Λ -**4b**) to Λ -**4b** (or Δ -**4a**) with ³MLCT-**1a** in 90 % vol/vol EtOH-H₂O at 25°C ([**1a**]=32 μ mol $\cdot$ dm⁻³, [Hacac]/[**4a** or **4b**]=1 (Δ , $\square$) and 100 ($\blacktriangle$, $\blacksquare$) in reaction with **4a** (a) or **4b** (b)).

Scheme-3 Key steps for the present asymmetric photocatalytic reaction (➡: major, →: minor)

-4b より Δ -4a の還元および中間体(または生成物)より Λ -4b の異性化(または不斉合成)が促進され, 結果的に不斉増幅をもたらすことになる。事実, Fig.-18 に示すように光触媒 1a による *rac*-4a-b の不斉還元反応において Hacac の添加は見かけ上 Λ -4b の反応を抑制し, $[\text{Hacac}]/[\text{rac-4a-b}]=100$ において光触媒 1a の分子認識力 (k^Δ/k^Λ) を無限大にする。

Fig.-18 Enhancement of apparent molecular recognition ability of 1a photocatalyst by Hacac (reaction conditions are the same as those in Table-2).

4.4 不斉増幅反応系のエナンチオマー速度比

Scheme-3 で示したような複雑な反応系で擬一次速度比で示したエナンチオマー速度比 (k^Δ/k^Λ) がヘリカル光触媒の分子認識力の尺度となり得るのかという点について簡単に説明しておきたい。Scheme-3 における $[\text{Ru(III)Co(II)}]$ 対の濃度に定常状態法を適用すると, 基質 4a [Δ (III)] および 4b [Λ (III)] の消費速度はそれぞれ式 (1a) および (1b) で与えられ,

$$-\frac{d[\Delta(\text{III})]}{dt} = \left(1 - \frac{K_b^\Delta}{K_b^\Delta + K_b^\Lambda + K_p}\right) K_q^\Delta [\text{Ru}^*] [\Delta(\text{III})] - \frac{K_b^\Delta}{K_b^\Delta + K_b^\Lambda + K_p} (K_q^\Delta [\text{Ru}^*] [\Lambda(\text{III})] + K_s [\text{Ru(III)}] [\text{Co(II)}] [\text{acac}]) \quad (1a)$$

$$-\frac{d[\Lambda(\text{III})]}{dt} = \left(1 - \frac{K_b^\Lambda + K_p}{K_b^\Delta + K_b^\Lambda + K_p}\right) K_q^\Lambda [\text{Ru}^*] [\Lambda(\text{III})] - \frac{K_b^\Lambda}{K_b^\Delta + K_b^\Lambda + K_p} (K_q^\Lambda [\text{Ru}^*] [\Delta(\text{III})] + K_s [\text{Ru(III)}] [\text{Co(II)}] [\text{acac}]) \quad (1b)$$

$^3\text{MLCT}$ 光触媒の濃度 ($[\text{Ru}^*]$) が式 (2) で示されるため

$$[\text{Ru}^*] = I\eta / (K_d + K_q^\Delta [\Delta(\text{III})] + K_q^\Lambda [\Lambda(\text{III})])$$

$$= \frac{I\eta \{ (K_b^\Delta + K_p) K_q^\Delta [\Delta(\text{III})] - K_b^\Delta K_q^\Lambda [\Lambda(\text{III})] \}}{(K_d + K_q^\Delta [\Delta(\text{III})] + K_q^\Lambda [\Lambda(\text{III})]) (K_b^\Delta + K_b^\Lambda + K_p)}$$

$$- \frac{K_b^\Delta K_s [\text{Ru(III)}] [\text{Co(II)}] [\text{acac}]}{K_b^\Delta + K_b^\Lambda + K_p} \quad (2)$$

式 (1a) および (1b) はそれぞれ式 (3a) および (3b) に変換される。

$$-\frac{d[\Delta(\text{III})]}{dt} = \frac{I\eta K_q^A[\Delta(\text{III})]}{K_d + K_q^A[\Delta(\text{III})] + K_q^A[\Lambda(\text{III})]} \quad (3a)$$

$$-\frac{d[\Lambda(\text{III})]}{dt} = \frac{I\eta K_q^A[\Lambda(\text{III})]}{K_d + K_q^A[\Delta(\text{III})] + K_q^A[\Lambda(\text{III})]} \quad (3b)$$

$$K_d (=1/\tau) \gg K_q^A[\Delta(\text{III})] + K_q^A[\Lambda(\text{III})] \quad (4)$$

式(4)が満足されれば式(5a)および(5b)が導かれ、基質消費速度はそれぞれの基質濃度に擬一次となる。

$$-\frac{d[\Delta(\text{III})]}{dt} = \frac{I\eta K_q^A[\Delta(\text{III})]}{K_d} \quad (5a)$$

$$-\frac{d[\Lambda(\text{III})]}{dt} = \frac{I\eta K_q^A[\Lambda(\text{III})]}{K_d} \quad (5b)$$

したがって、エナンチオマー速度比は Scheme-3 における各ステップでの分子認識を含めたヘリカル光触媒のみかけの分子認識力とされよう。

これまでヘリカル Ru(II) 光触媒の分子認識機能について、既報^{3)~10)}の研究成果に基づき、すこし特殊な不斉増幅を含む光触媒反応を中心に述べてきたが、同じ光触媒による有機基質を対象とした不斉合成¹¹⁾あるいは光学分割¹²⁾なども可能であり、触媒と基質との酸化還元電位が反応を許すかぎり対象とする基質に限界はな

いといえよう。

[平成6年(1994年)4月25日受理]

文 献

- 1) P.K. Mallik, D.P. Strommen, J.R. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1686 (1990)
- 2) G.B. Porter, R.H. Sparks, *J. Photochem.*, **13**, 123 (1980)
- 3) H. Ishida, T. Hamada, Y. Fujishita, Y. Saito, K. Ohkubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 714 (1993)
- 4) K. Ohkubo, T. Hamada, T. Inaoka, H. Ishida, *Inorg. Chem.*, **28**, 2021 (1989)
- 5) K. Ohkubo, H. Ishida, T. Hamada, T. Inaoka, *Chem. Lett.*, **1989**, 1545
- 6) K. Ohkubo, T. Hamada, M. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1070
- 7) K. Ohkubo, T. Hamada, H. Ishida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1423
- 8) K. Ohkubo, T. Hamada, M. Watanabe, M. Fukushima, *Chem. Lett.*, **1993**, 1651
- 9) K. Ohkubo, T. Hamada, H. Ishida, M. Fukushima, M. Watanabe, H. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Dalton Commun.*, **1994**, 239
- 10) K. Ohkubo, T. Hamada, H. Ishida, M. Fukushima, M. Watanabe, *J. Mol. Cat.*, **89**, L 5 (1994)
- 11) T. Hamada, H. Ishida, S. Usui, Y. Watanabe, K. Tsumura, K. Ohkubo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 909
- 12) T. Hamada, H. Ishida, S. Usui, K. Tsumura, K. Ohkubo, *J. Mol. Cat.*, **88**, L 1 (1994)