

太陽光（可視光）を利用した NO_x の有機化合物への 固定

Fixation of NO_x onto Organic Compounds Utilizing Solar Light (Visible Light)

研究代表者 大阪府立大学工学部応用化学科 助手 古莊義雄

Research Associate, Department of Applied Chemistry, Graduate School of
Engineering, Osaka Prefecture University

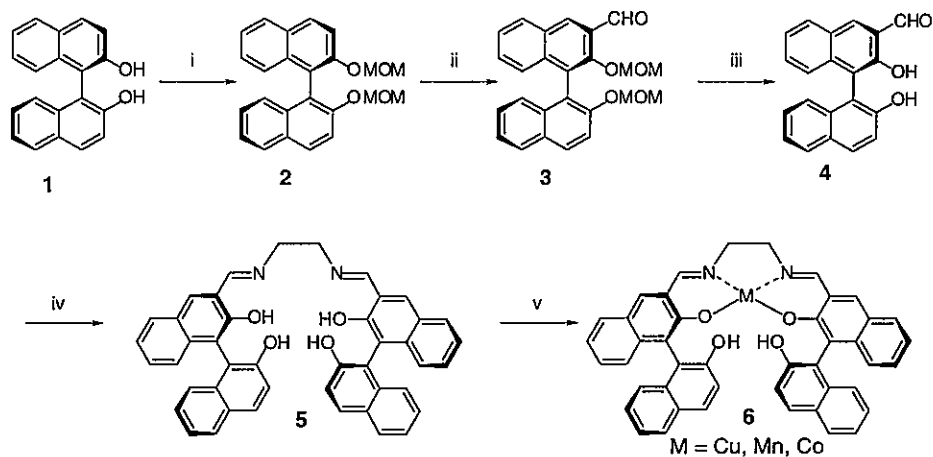
Yoshio FURUSHO

Abstract: In this work, novel nitrogenation reaction of olefin using nitrogen monoxide has been developed. Ethyl cinnamate was selected as a model olefin, and its reaction with nitrogen monoxide was investigated. Without catalyst, slow production of α -nitrated ester was observed. A novel salen type-ligand based on binaphthol was synthesized as a catalyst because of its availability, application to asymmetric synthesis, and photo-collecting ability. The reaction was carried out in the presence of its copper complex. Facile reaction occurred by the addition of oxygen and pyridine-*N*-oxide, and irradiation of visible light to obtain the corresponding epoxide and dinitroso compounds. Yield of dinitroso compound increased to 42% as the amount of oxygen increased and the catalyst was added to the system slowly. Pyridine or imidazole could be used as an additive instead of pyridine-*N*-oxide although they were less effective.

1. 研究目的

一酸化窒素は、NO_xに総称される大気汚染物質として、また、生体内では発癌物質としてマイナスのイメージが先行してきたが、生体内では一酸化窒素合成酵素 (NOS) と呼ばれる酵素の働きにより生成し、神経系、循環器系、免疫系等において情報伝達物質として重要な働きをしていることが見いだされたことから、生化学、医学などの分野で大変注目され、一酸化窒素の生理作用に着目した病氣治療の試みも行われている。また、無機工業化学の分野では、古くから、

硝酸製造の中間体として大量に製造されてきた。しかしながら、有機化学の分野では、一酸化窒素は不対電子を持つフリーラジカルであるため、その反応性を制御することが困難であることから、有機合成化学に関する報告例は限られているが、近年、コバルト錯体を触媒としたオレフィン類の窒素化反応が報告された。一方、金属ポルフィリン錯体は、生体内ではヘム蛋白として、一酸化窒素の生理作用に重要な役割を果たしていると考えられ、また、一酸化窒



Scheme 1. (i) MOMCl, NaH / THF, 61%. (ii) n-BuLi / THF, then DMF (1 eq), 69%. (iii) HCl-2-PrOH, 94%. (iv) ethylenediamine, quant. (v) M(OAc)₂, CH₂Cl₂, 81% (Cu), 85% (Mn), 89% (Co).

素と可逆的に付加体を形成することが知られている。我々は、サレンなどの平面性配位子を持つ遷移金属錯体がラジカル性化合物の反応性制御に有用であることに着目し、これらを用いた一酸化窒素のオレフィン類の窒素化反応の開発を検討した。特にこれらの平面性錯体が光合成中心などで光捕集機能を発揮することに留意し、一酸化窒素導入反応の可視光による制御も試みた。

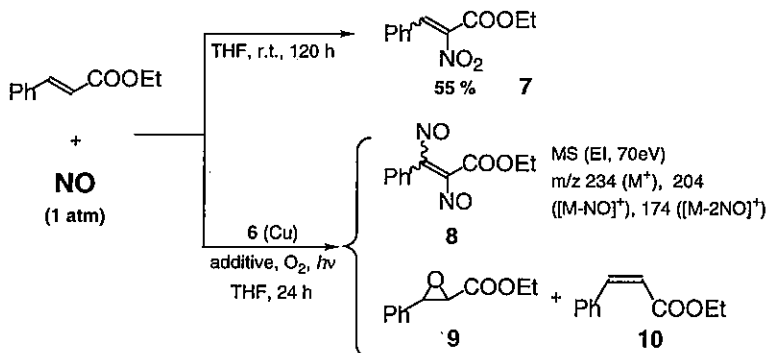
2. 研究経過

2-1. 金属錯体触媒の合成

キラルなサレン錯体 **6** の合成をスキーム 1 に従って行った。光学活性なピナフトール **1** を出発原料とし、水酸基の MOM 化、モノホルミル化、脱保護に引き続き、エチレンジアミンとの脱水縮合反応によりビスシッフ塩基 **5** を得た。これと種々の遷移金属の酢酸塩との反応により光学活性なサレン錯体 **6** を得た。

2-2. 一酸化窒素の桂皮酸エチルとの反応 (Scheme 2)








反応基質として桂皮酸エチルを用い一酸化窒素との反応を検討したところ、触媒を用いなくとも一気圧の



Scheme 2. Reaction of ethyl cinnamate with NO.

一酸化窒素とゆっくり反応し、 α ニトロ化されることを見い出した。次に触媒 **6**(Cu) を用いて一気圧の一酸化窒素との反応を同様に検討したところ、そのままでは触媒の効果は見られなかったが、ピリジン-N-オキシドと酸素を添加し、さらに可視光を照射して触媒を活性化することにより反応がすみやかに進行し(室温で24時間以内)、エポキシド **9** とジニトロ化合物 **8** がシス体 **10** とともに得られることを見い出した。ジニトロ化合物 **8** のキャラクタリゼーションは、 ^1H NMR、IR、FAB-MS の各種スペクトルにより行った。

Table 1. Reaction of Ethyltrans-Cinnamate with Nitrogen Monoxide

additive (mol%)		O ₂ (mol%)	h ν ^{a)}	yield (%) ^{b)}		
				8	9	10
none	none	none	none	0	0	0
	(5)	none	irrad.	5	0	15
	(5)	150	irrad.	10	3	7
	(5)	150	irrad.	8	5	7
	(5)	150	irrad.	11	5	5
	(10)	150	irrad.	20	4	5
	(30)	150	irrad.	19	1	5
	(30)	400	irrad.	30	1	4

a) 150 W Xe lamp with Pyrex filter

b) GC Yield (internal standard: n-hexadecane)

○添加物について (Table 1)

一般に、サレン型錯体では配位能のある窒素化合物を添加することにより触媒能があがることが知られているが、**6**(Cu) を用い添加物と酸素、光の効果について検討した。添加物、酸素、光のすべてを加えなかった系については **8**、**9**、**10** については全く得られず、ニトロ化合物がわずかに検出されたのみであった。ピリジ

Table 2. Effect of Metal Complex

M	yield (%) ^{a)}		
	8	9	10
Cu 5 mol%	30	1	4
Cu 10 mol%	33	1	3
Cu slow addition ^{b)}	42	2	2
Co slow addition ^{b)}	27	0	2
Mn slow addition ^{b)}	31	0	1

a) GC Yield (internal standard: n-hexadecane)

b) 5 mol% and additional 5 mol% within 20 h

ンを添加し、光照射を行った系では反応が進んだり進まなかったりし、再現性が得られなかった。そこで原因を酸素の混入であると考え意図的に酸素を加えた結果、**8** の収率が特に上がり、10% となり安定した。次に添加物をイミダゾール、ピリジン-N-オキシドを用い同様の反応を行った。その結果、ピリジン-N-オキシドを用いると最も収率よく **8** が得られることがわかったので、次に添加物の量を増やした結果、更に収率が上がった。ピリジン-N-オキシドは 10mol% 以上入れても収率には影響しなかった。さらに酸素を増やし 400 mol% 加えたとき最も収率よく **8** が得られた。

○触媒について (Table 2)

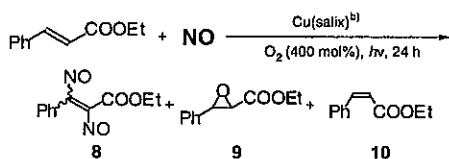
触媒を 10mol% に増やし同様の検討を行ったが、収率はほとんど変化しなかった。また反応後の触媒を分析した結果、触媒が分解していることが分かり、失活しているものと考え、触媒をゆっくりと系に加えることにしたところ収率が向上した。また、銅の他にコバルト、マンガンのサレン型錯体 **6** を用い同様の反応を試みたところ、コバルト、マンガン

の場合でも同様の反応が進んだが、中心金属としては銅が最も収率良く42%でジニトロソ化合物**8**を与えた。

○溶媒について (Table 3)

THF、1、2-ジクロロエタン、ピリジンで同様の検討を行った。配位能の低いTHF、ジクロロエタンでは添加物にピリジン-N-オキシドが必要であり、また、収率についてはほとんど変化はなかった。しかし、配位能の高いピリジンではピリジン-N-オキシドを加えなくても同様の生成物が得られ収率25%で**8**が得られた。

Table 3. Solvent Effect



Solvent	yield (%) ^{a)}		
	8	9	10
THF ^{c)}	42	2	2
1,2-dichloroethane ^{b)}	40	1	2
Pyridine	25	0	1

a) GC Yield (internal standard: n-hexadecane)

b) 5 mol% and additional 5 mol% within 20 h

c) in the presence of Pyridine-N-Oxide (30 mol%)

3. 研究成果

サレン型錯体**6**を触媒として用い、一酸化窒素によるオレフィンのジニトロソ化を達成することができた。また、この反応には添加物、可視光、酸素が必須である事を見い出した。

4. 今後の課題と発展

これまで一酸化窒素を用いる反応は、一般に酸素の存在しない条件下で検討が行われてきた。一方、本研究に於いて見い出された反応は、酸

素の存在下で進行するというこれまでにないユニークな特徴を持っており、このことは将来的に NOx ガスなどを含む大気を用いて反応を行うことができる可能性を示している。今後は、まず、本反応のメカニズムを明らかにしたうえで、桂皮酸エステル以外のオレフィンについても検討をおこなう予定である。

5. 発表論文リスト

(1) Synthesis of Novel Chiral Salen Complexes Consisting of Binaphthyl Units. Y. Furusho, Y. Sohgo, N. Kihara, and T. Takata. (投稿準備中)

(2) Photo-nitrosation of Cinnamate by Chiral Salen Complex. Y. Furusho, Y. Sohgo, N. Kihara, and T. Takata. (投稿準備中)