



光誘起パラジウム触媒を鍵とする反応開発の動向

前野万也香 Mayaka MAENO

光誘起パラジウム (Pd) 触媒反応は、光触媒反応の新分野として注目されている。従来の Pd 触媒反応は、主に二電子酸化還元反応を経由して進行するが、光誘起 Pd 触媒を基盤とする新手法では、一電子移動を介するメカニズムで触媒が作用する。この過程では、Pd/ラジカル-ハイブリッド種が中間体として発生し、従来の Pd 触媒化学では困難あるいは未開拓であった多様な変換反応が実現可能になった。本稿では光誘起 Pd 触媒反応の最新の動向を紹介する。

はじめに

光化学反応はこの10年ほどで飛躍的に発展し、実用的な有機合成反応として確立されつつある。当該分野では、主に光触媒のみを用いる反応あるいは光触媒と遷移金属触媒を組み合わせる反応の開発が行われてきた。これに対して、Pd 錯体のような遷移金属錯体を光触媒として用いるとカルボニル化や Heck 反応などの触媒反応を加速することが見いだされ^{1,2)}、光誘起 Pd 錯体が従来の二電子酸化還元作用とともに、独自の反応性を示すことが明らかとなってきた。本手法の肝は、光励起した Pd 錯体が一電子移動 (SET) により Pd^0/Pd^I を介して Pd/ラジカル-ハイブリッド種が生成することにある (図1)。この活性種を活用することで、従来の Pd 触媒では困難であった新規変換反応の開発が可能となった³⁾。本稿では、アリール (Ar) およびアリル (allyl) 化合物由来の Pd/ラジカル-ハイブリッド種が作用する光誘起 Pd 触媒反応について紹介する。

1,5-水素原子移動 (HAT) を伴う不飽和化

2016年に Gevorgyan らは、Ar/Pd ラジカル種を介する

まえの・まやか
熊本大学大学院先端科学研究部 助教
〔経歴〕2016年名古屋工業大学大学院工学研究科博士課程修了、博士 (ナノメディシン科学)。同年同大学博士研究員、17年同大学助教、19年株式会社ワールドインテック R & D 事業部研究職を経て、24年より現職。〔専門〕有機合成化学。〔趣味〕音楽鑑賞、お菓子作り。
E-mail: mayaka_maeno@kumamoto-u.ac.jp



シリルエーテルの遠隔位不飽和化を初めて報告した⁴⁾。この反応では、光励起された Pd 錯体がシリルエーテルに対して SET を起こし、Ar/Pd ラジカル種が発生する。その後、1,5-HAT と続く β 水素脱離を経て、不飽和化されたシリルエノールエーテルが生成する (図2)。本反応のような光誘起 Pd 触媒による不飽和化反

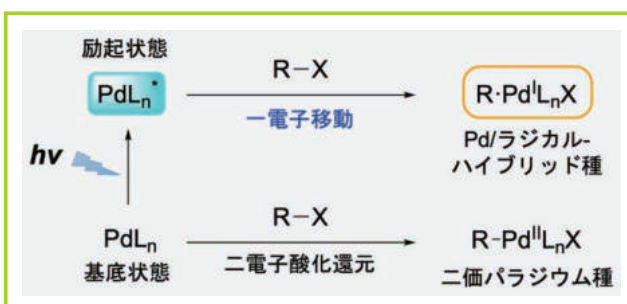


図1 基底状態と励起状態の Pd 触媒作用

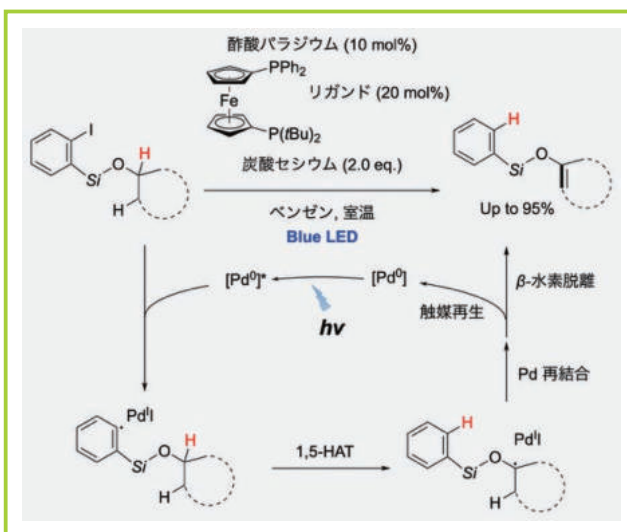


図2 光誘起 Pd 触媒による 1,5-HAT を介した不飽和化反応

応は、基本的に 1,5-HAT が優先され、ほかの遷移金属触媒やラジカル反応剤を用いた反応例と比べて、高い位置選択性を示す。本報告以降、アルコールやアミンの不飽和化反応も報告されている⁵⁻⁷⁾。また、基質の保護基を変更すると 1,6-HAT や 1,7-HAT を優先させることができ、位置選択性の制御も可能である^{5,6)}。

アリル位置換反応

多置換アリル化合物の合成法として、辻-Trost 反応や C-H 結合活性化を伴う反応の開発が広く行われている。これに対して Gevorgyan らは、光誘起 Pd 触媒を利用した、アルケン/アミン/ハロゲン化アルキルの 3 成分 Heck/辻-Trost 反応によるアリルアミン合成反応を報告した⁸⁾。この反応では、光誘起 Pd(0/I/II)触媒作用により発生する allyl/Pd ラジカル-ハイブリッド種を介した Heck 反応と、従来の二電子酸化還元 Pd(0/II)触媒による辻-Trost 反応の触媒サイクルが存在し、単一の Pd 種が明反応、暗反応をそれぞれ触媒している点が興味深い (図 3)。また本反応では、配位子、溶媒や脱離基 (LG) などを変えることで位置選択性を制御し、さらに不斉配位子を組み合わせることでエナン

チオ選択的なアリルアミン合成も達成している。近年では、光誘起 Pd 触媒と HAT 試薬を組み合わせた、単純アルケンのアリル位置換反応も開発されている。また、アミンのような窒素求核剤だけでなく、炭素求核剤である活性メチレンや⁹⁾、酸素求核剤であるアルコール、スルホニル化合物といったカルボゲニド求核剤も用いられ⁹⁻¹¹⁾、いずれの反応においても、高い収率、位置選択性で生成物を与えている。このように光誘起 Pd 触媒を利用することで、多様な分子の合成が可能となり、医薬品開発のさらなる発展に貢献できると考えられる。

おわりに

本稿で紹介した反応以外にも、光誘起 Pd 触媒による Pd/ラジカル-ハイブリッド種を活用するために、様々なラジカル前駆体や、光増感作用を有するリガンドの開発が進められている。一方で、Pd 触媒の光触媒作用 (明反応) と従来の二電子酸化還元作用 (暗反応) を明確に使い分けている反応や、不斉反応の報告例は限られている。今後、光誘起 Pd 触媒ならではの独自の反応性がさらに開拓されることで、バラエティに富む分子変換反応が開発されることを期待したい。

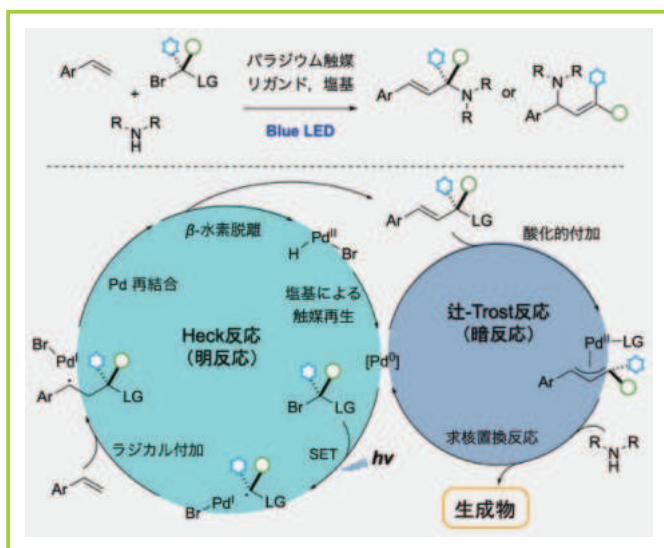


図 3 光誘起 Pd 触媒による Heck/辻-Trost 反応

- 1) S. Sumino, A. Fusano, T. Fukuyama, I. Ryu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1563.
- 2) M. A. Fredricks, M. Drees, K. Köhler, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1467.
- 3) K. P. S. Cheung, V. Gevorgyan, *Acc. Chem. Res.* **2025**, 58, 861.
- 4) M. Parasram, P. Chuentragool, D. Sarkar, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6340.
- 5) M. Parasram, P. Chuentragool, Y. Wang, Y. Shi, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14857.
- 6) P. Chuentragool, M. Parasram, Y. Shi, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 2465.
- 7) W. Jin, S. Yu, *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 14715.
- 8) N. Kvasovs, J. Fang, F. Kliuev, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 18497.
- 9) K. P. S. Cheung, D. Kurandina, T. Yata, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 9932.
- 10) K. Yamada, K. P. S. Cheung, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 18218.
- 11) K. Mukherjee, K. P. S. Cheung, V. Gevorgyan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, 64, e202413646.

© 2025 The Chemical Society of Japan