

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～33 年度

分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

目次

・領域代表挨拶

「新学術領域研究「ハイブリッド触媒」の発足にあたって」

領域代表 東京大学大学院薬学系研究科・教授
金井 求

・研究紹介

「ラジカルー金属錯体ハイブリッド触媒系によるアルカンからの有機金属活性種発生」

A01 班(班長) 東京大学大学院薬学系研究科・教授
金井 求

・トピックス

- 1) 第 1 回公開シンポジウム 開催案内
- 2) 第 1 回リトリート 開催予定
- 3) 受賞報告
- 4) キックオフミーティングおよび第 1 回総括班・計画班会議 開催報告
- 5) 第 2 回「分子性触媒若手セミナー」開催報告

領域代表あいさつ



新学術領域研究「ハイブリッド触媒」の発足にあたって

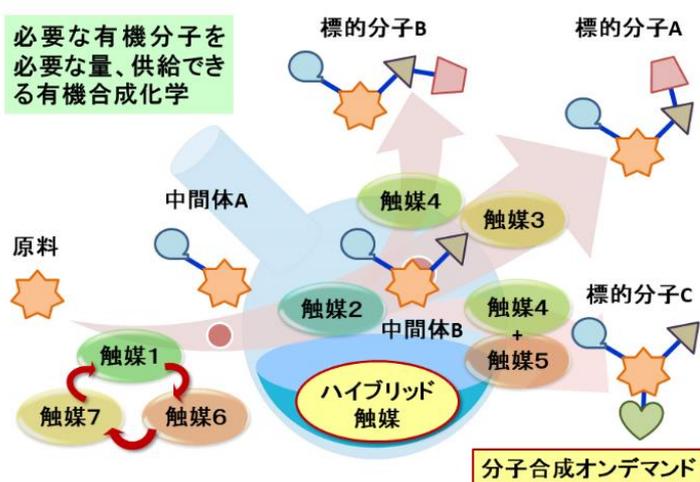
東京大学大学院薬学系研究科・教授
領域代表・A01 班班長 金井 求
kanai@mol.f.u-tokyo.ac.jp

2017年7月から、新学術領域研究「分子合成オンデマンドを実現するハイブリッド触媒系の創製（領域略称名：ハイブリッド触媒）」が発足しました。分子科学のあらゆるアイデアを取り込んで、触媒化学の新しい潮流を先導するプラットフォームへと、5年間かけて培っていきたくて考えております。なにとぞご指導、ご支援いただければと思います。

地球上のすべての人々が、様々な場面で有機分子の恩恵を受けています。有機分子を創り出し、社会へと供給する手段が、有機合成化学です。有機合成化学はこれまで永続的な発展を遂げていますが、現状の有機合成化学が社会に供給できる有機分子は、有機分子が持つ無限の多様性に比べると極めて限定的です。その一因として、フラスコ内では一つ二つの反応を行うことはできても、生体内のような複数の酵素（生体触媒）がシステム化して関与する多触媒反応となると、既存の触媒化学では全く歯が立たないことが挙げられます。本領域では、さまざまな研究分野の融合や研究者間の交流（ハイブリッド）にもとづき、この課題を解決していきます。

具体的には、独立した機能を持つ複数の触媒の働きを重奏的に活かしたハイブリッド触媒系を創製し、実現すれば大きなインパクトを持つものの従来は不可能であった、極めて効率の高い有機合成反応を開発します。ハイブリッド触媒系の創製により、構造が単純で入手容易な原料から優れた機能を持つ付加価値の高い有機分子を、要求に応じて迅速に組み上げる分子合成オンデマンドを実現します（図）。ハイブリッド触媒という新概念から有機合成化学の革新的進歩を引きおこすことで、人類が入手できる有機分子の多様性と複雑性を大きく拡張し、医薬、農薬、食品、機能性材料、環境といった広い分野に波及効果を及ぼすとともに、人類の健康や福祉の増進、豊かな文明社会の進歩に貢献していきます。

そのために、A01 分子活性種発生、A02 高次反応制御、A03 超効率分子合成、の三つの研究項目を立て、領域というプラットフォームがあることで初めて可能となる独創的、革新的、本質的、挑戦的な融合研究を強力に進めていきたくて考えております。



 研究紹介ラジカル-金属錯体ハイブリッド触媒系による
アルカンからの有機金属活性種発生東京大学大学院薬学系研究科・教授
A01 班 (班長) 金井 求
kanai@mol.f.u-tokyo.ac.jp

A01 班の目指す方向性

A01 班 (分子活性種発生) は、構造が単純で入手容易な有機分子 (例えば炭化水素) を活性化して分子活性種を発生するハイブリッド触媒系の創製、を目標としている。酸や塩基といった二電子が関与する触媒的分子活性化に加えて、一電子移動を経て酸化/還元状態や基底/励起状態を行き来する概念を混えた触媒的分子活性化を追究することで、安定な有機分子から分子活性種を発生させる方法の選択肢を広げたい。これにより、実現すれば大きなインパクトを持つものの従来は不可能であった化学反応を可能とする。そのためには、反応性をキーワードとする A01 班の研究を、選択性と連続性をそれぞれキーワードとする A02 班 (高次反応制御) と A03 班 (超効率分子合成) の研究と密接に関連させることが不可欠である。

1. はじめに

水素は、廃棄物として水のみを排出する、究極的にクリーンな次世代型エネルギーキャリアである。水素社会の実現のためには、爆発性のある水素ガスを安全・安定な形で貯蔵・運搬し、オンデマンドで水素ガスとして排出するシステムの構築が求められる。水素貯蔵媒体として、安価で安全な液状の含窒素有機分子やアルカン類有機分子を用いることができれば、ガソリンスタンドなどの現行インフラに適用可能であるため、非常に魅力的である。また、有機分子からの水素放出反応は、構造が単純で入手容易な有機分子から付加価値の高い有機分子を合成するための重要な素反応にもなりうる。有機分子からの水素放出反応は難度の高い化学変換であり、従来法では高温条件・紫外光照射などの過酷な条件を必要としていた。我々は、水素放出反応を温和な条件で進行させる戦略として、可視光で励起可能な光触媒と他の触媒種を融合したハイブリッド触媒系を立案し、世界初の室温・可視光照射条件における有機分子からの触媒的水素放出反応を達成した [1]。

2. 三成分ハイブリッド触媒系による炭化水素からの水素放出反応

我々のハイブリッド触媒系設計を Figure 1 に示す。励起された光触媒 (*PC⁺) が有機触媒 RSH を一電子酸化し、高活性な有機ラジカル種 RS[•]を生成する。本ラジカル種が炭化水素 (Figure 1 ではテトラヒドロナフタレン (1) を例示) の C(sp³)-H 結合をラジカル的に開裂すると、RSH の再生を伴って炭素ラジカル種 2 が生じる。2 が金属錯体触媒とラジカル的にカップリングすれば、金属の酸化を伴って有機金属中間体 3 を与える。3 に対して還元型の光触媒 (PC) による一電子還元が進行すれば、還元型有機金属中間体 4 を与える。最後に β-ヒドリド脱離による 5 の生成、生じたメタルヒドリド (Mⁿ-H) のプロトン化による水素ガ

ス放出が進行し、触媒サイクルが完結する。

上述の想定機構に基づき検討を行ったところ、有機触媒としてチオリン酸イミド **7**、光触媒としてアクリジニウム塩 **8**、金属触媒として $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN}$ の

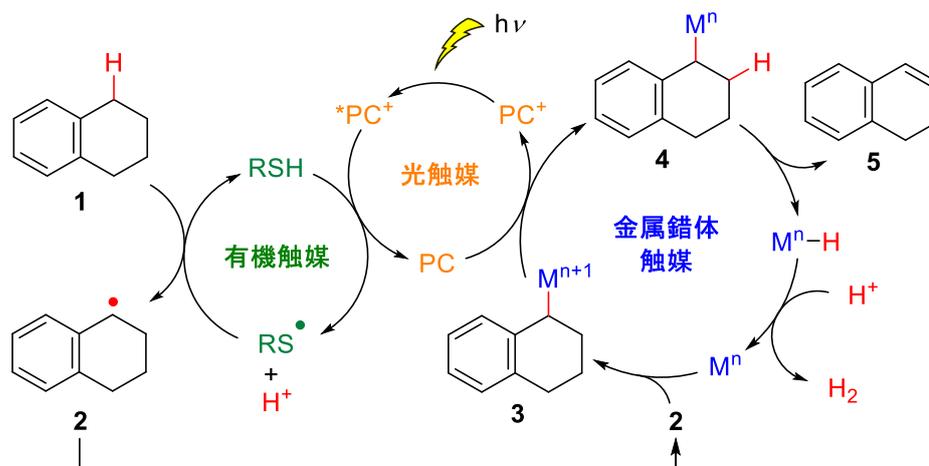


Figure 1. 炭化水素からの水素放出反応の想定触媒サイクル

組み合わせが、最も高い反応性を示すことが分かった (Figure 2)。これは、室温・可視光照射条件で炭化水素からの水素放出反応を達成した世界初の例である。加えて、テトラヒドロナフタレン **1** を基質として、一分子の水素放出 (**5**) で止まらず、二分子の水素放出 (**6**) まで進行した初の例でもある。コントロール実験として、光触媒なし、有機触媒なし、金属触媒なし、光を当てない遮光条件いずれの場合においても反応が全く進行しないことを確認している。A01 班の正岡らとの共同研究において詳細な反応機構解析を行い、光触媒励起種による有機触媒種の一電子酸化過程 (Figure 1) を裏付ける、電気化学的・光化学的な実験結果を得ている。一方で、より水素含有率の高いメチルシクロヘキセン (**9**) を基質とした場合は低収率にとどまり (Figure 2)、より安定性の高いメチルシクロヘキサンを基質とした場合には反応が全く進行しなかった。基質適用範囲の拡張と、長い反応時間、希薄溶液である点、環境許容性の低いハロゲン系溶媒が必要である点、および貴金属であるパラジウムを用いる点、スケールアップが困難である点、などは今後の課題となる。

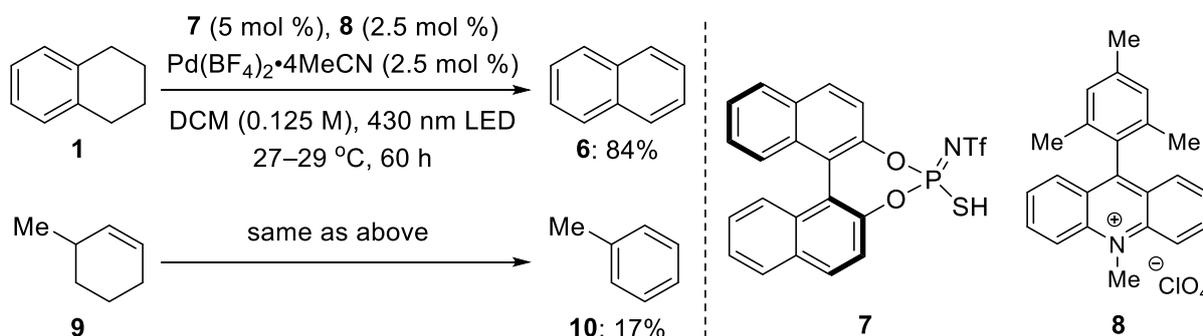


Figure 2. 三成分ハイブリッド触媒系による炭化水素からの水素放出反応

3. 参考文献

[1] Kato, S.; Saga, Y.; Kojima, M.; Fuse, H.; Matsunaga, S.; Fukatsu, A.; Kondo, M.; Masaoka, S.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2204.

 トピックス**1) 第1回公開シンポジウム 開催案内**

第1回公開シンポジウムを、平成30年1月30日に名古屋大学 ES総合館 ESホールにて開催します。領域ホームページ (<http://hybridcatalysis.jp/>) より事前の参加登録をお願いいたします。

2) 第1回リトリート (非公開) 開催予定

第1回リトリートを、平成30年1月31日に蒲郡クラシックホテルにて開催します。共同研究の打ち合わせやライブ感のある研究進捗の共有・議論をおこなう場で、本領域研究の大きな原動力の一つと位置付けています。

3) 《受賞》寺田眞浩教授 (東北大学理学研究科・A02班) が有機合成化学協会賞を受賞。**受賞業績：高機能性有機酸ならびに有機塩基触媒の創製**

寺田眞浩教授が、有機合成化学または有機合成化学関連産業の発展のために著しく貢献する研究または発明をなした研究者を表彰するために設立された有機合成化学協会賞を受賞しました (<https://www.ssocj.jp/award/association/index.php>)。

4) キックオフミーティングおよび第1回総括班・計画班会議 開催報告

平成29年9月14日に東大薬において、キックオフシンポジウム (公開) を開催しました。参加者は、総括班、計画班、文科省学術調査官を含めて約80名で、領域の趣旨説明と計画班員の研究成果についての発表をおこない、公募研究への要望などをアナウンスしました。その後、総括班、計画班、文科省学術調査官が参加して、非公開の第1回総括班・計画班会議を開催し、領域課題や今後の予定などの共有をおこないました。

《プログラム》

14:00-14:20 領域趣旨説明 (東大薬・金井求)

14:20-15:00 A01班 研究紹介

(東大薬) 金井求「ラジカル-金属錯体ハイブリッド触媒系によるアルカンからの有機金属活性種発生」

(首都大・都市環境科学) 宍戸哲也「合金クラスター無機固体ハイブリッド触媒系による高選択的分子変換」

(分子研・生命・錯体分子科学研究領域) 正岡重行「光化学的刺激/電気化学的刺激による金属錯体触媒のオンデマンド活性化」

(奈良先端大・研究推進機構) 畑中美穂「自動反応経路探索を用いるハイブリッド触媒系の機構解明と反応性決定因子の抽出」

15:00-15:40 A02班 研究紹介

(名大 WPI-ITbM) 大井貴史「ハイブリッド触媒系による立体分岐型不斉合成」

(東北大理) 寺田眞浩「金属錯体/キラルプレンステッド酸」ハイブリッド触媒による効率的物質変換系の開拓」

(東大理) 山下恭弘「強塩基ハイブリッド触媒系の開発及び高立体選択的分子骨格構築反応」

への展開」

(金沢大・医薬保健研究域) 大宮寛久「有機触媒と金属触媒のハイブリッドに基づく高次反応制御法の開発」

15:40-16:00 コーヒーブレイク

16:00-16:40 A03 班 研究紹介

(京大理) 丸岡啓二「高性能ハイブリッド触媒系を活用する高選択的ドミノ反応の開発」

(理研) 侯召民「精密有機合成と重合を融合したドミノ触媒系の開発」

(東大薬) 井上将行「ハイブリッド触媒系による多成分連結型連続反応の開発と全合成への展開」

(京大工) 大内誠「ハイブリッド触媒による高分子配列科学の新展開」

16:40-16:50 閉会のあいさつ (金井)

17:00-17:30 第1回総括班・計画班会議

5) 第2回「分子性触媒若手セミナー」 開催報告

平成29年10月17日に東京農工大学140周年記念会館(エリプス)3階多目的ホールにおいて、第2回「分子性触媒若手セミナー」を非公開で開催しました。幹事は、東京農工大学大学院工学研究院応用化学部門・森 啓二准教授と立教大学理学部化学学科・山中正浩教授が務めました。約40名の若手気鋭の触媒研究者が集い、熱い議論を繰り広げました。



《プログラム》

13:05~13:55 浦口大輔@名古屋大 (依頼講演)

14:00~14:30 原田慎吾@千葉大 (一般講演)

14:45~15:15 石田直樹@京都大 (一般講演)

15:20~15:50 山田耕平@金沢大 (一般講演)

15:55~16:45 荒井孝義@千葉大 (依頼講演)

《訃報》

本新学術領域に研究分担者として参加されておりました諸熊奎治先生(京都大学福井謙一記念研究センターリサーチフェロー・分子科学研究所名誉教授・エモリー大学名誉教授)が、11月27日にご逝去されました。謹んでご冥福をお祈り申し上げます。

発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」<http://hybridcatalysis.jp/>
連絡先 領域代表 金井 求 (hybrid_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp)