

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～令和 3 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

### ・研究紹介

「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」

A01 班 大阪大学大学院工学研究科・教授  
正岡 重行

### ・トピックス

・業績・報道・活動などの紹介

 研究紹介



## 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

大阪大学大学院工学研究科・教授  
A01班 正岡 重行

[masaoka@chem.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:masaoka@chem.eng.osaka-u.ac.jp)

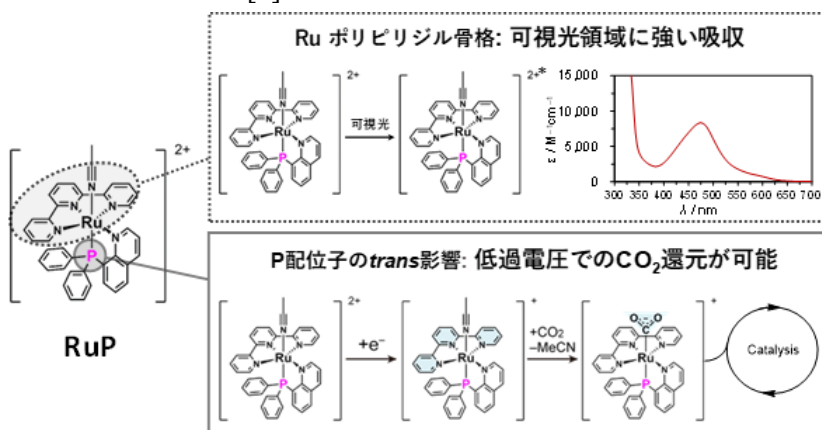
### 1. はじめに

我々は、光化学的もしくは電気化学的な刺激による小分子の活性化ならびに生成した活性種を用いたハイブリッド触媒系の構築を目的としている。最近では、機能統合型錯体触媒を用いた光二酸化炭素還元系の創出ならびに鉄五核錯体を用いた水の四電子酸化反応の低過電圧化に成功した。

### 2. 機能統合型錯体触媒を用いた光二酸化炭素還元系の創出

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の還元反応は、有用な化学燃料を生産できることに加え、地球温暖化問題の原因となっている CO<sub>2</sub> 排出量の抑制につながることから、興味深い研究対象である。特に、可視光を駆動力として CO<sub>2</sub> 還元反応を進行させる触媒材料を開発することは、太陽光の有効利用の観点から極めて意義深い。光駆動型の CO<sub>2</sub> 還元反応系は、これまで主に 2 つの独立した機能性ユニット (光増感剤および触媒) を組み合わせることで達成されてきた。これらの触媒系においては、光増感剤が光を吸収し電荷分離状態が生成した後、高い還元力を有した電子が触媒部位へと移動する。次に、この電子の還元力を利用して CO<sub>2</sub> が目的物質へと変換される。ただし、この反応系では、反応の進行に必須となる光増感剤と触媒間の電子移動過程の効率が全体の触媒反応に大きく影響してしまう。さらに、この電子移動過程を最適化するためのプロセスが非常に煩雑であることが多い。

このような背景の下、我々は、新たな機能統合型光 CO<sub>2</sub> 還元触媒 (*trans*(*P*,*MeCN*)-[Ru<sup>II</sup>(*tpy*)(*pqn*)(*MeCN*)]<sup>2+</sup> (**RuP**) の開発を行った[1]。この錯体は、ルテニウムポリピリジル部位に由来する強い MLCT 吸収帯を可視光領域に有する。加えて、*pqn* 部位に存在するホスフィン配位子による *trans* 影響により、低過電圧 (穏和な条件下) で CO<sub>2</sub> 還元を進行させることができる。すなわち、**RuP** は 1 分子で光吸収と物質変換反

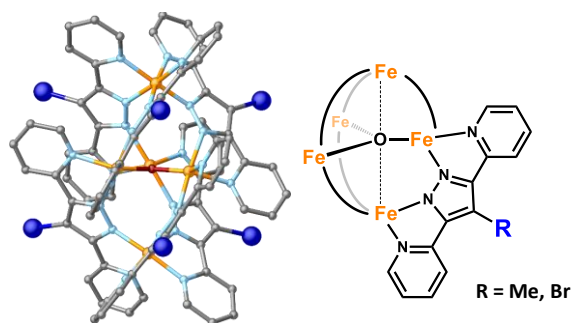


応を担うことが可能な機能統合型錯体であると言える。実際に、**RuP** と犠牲還元剤 (BIH) を DMA/H<sub>2</sub>O (39:1, v/v) に溶解させた溶液に対し、CO<sub>2</sub> 存在下で可視光 (420 ≤ λ ≤ 750 nm) を照射したところ、主生成物として CO<sub>2</sub> の 2 電子還元体である一酸化炭素 (CO) が得られた。最適化された反応条件においては、触媒回転数 (TON) は 353、触媒回転頻度 (TOF) は 14.7 h<sup>-1</sup> に達し、反応物選択性は 97%であった。また、反応時に用いる溶媒を DMA/triethanol amine (TEOA) (4:1, v/v) に変化させたところ、反応生成物としてギ酸 (HCOOH) のみが選択的 (>99%) に得られることが明らかとなった。この結果は、**RuP** が弱酸性条件において CO を、弱塩基性条件下において HCOOH を高選択的に生成させる光 CO<sub>2</sub> 還元触媒であることを示している。

### 3. 鉄五核錯体への化学修飾による水の四電子酸化反応の低過電圧化

水の酸化による酸素発生反応 (2H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>) は、化学エネルギー生産において電子の供給という役割を担う反応として重要である。我々はこれまでに、一分子中に 5 つの鉄イオンを含む鉄五核錯体 (**Fe<sub>5</sub>-H**) が高い活性・耐久性を有する酸素発生触媒として機能することを見出した[2]。しかしながら、この反応を駆動するために大きな電位を印加する必要があるという課題も残されていた。

そこで本研究では、**Fe<sub>5</sub>-H** に対して化学修飾を施すことにより、より穏和な (低過電圧) 条件で反応が進行する触媒の開発に取り組んだ。具体的には、金属錯体の構成要素である多座配位子に対し、電子供与性のメチル (Me) 基或いは電子吸引性のブロモ (Br) 基を導入した新規鉄 5 核錯体 (以下それぞれ **Fe<sub>5</sub>-Me** 及び **Fe<sub>5</sub>-Br** と呼称)



を開発した。**Fe<sub>5</sub>-Me** においては、置換基導入に伴い鉄イオンの電子密度が増大し、錯体の酸化電位が **Fe<sub>5</sub>-H** と比較して低電位側にシフトした。それに伴い、酸素発生の鍵中間体である 4 電子酸化種がより穏和な条件で生成し、その結果、酸素発生過電圧が低減できることが見出された。**Fe<sub>5</sub>-Br** においては、電子吸引性置換基の影響で錯体の酸化還元電位は **Fe<sub>5</sub>-H** よりも高電位側にシフトした。しかしながら、**Fe<sub>5</sub>-H** ならびに **Fe<sub>5</sub>-Me** においては 4 電子酸化体の生成が酸素発生に必須であったのに対し、**Fe<sub>5</sub>-Br** では 3 電子酸化体が water-coupled electron transfer を起こすことで酸素発生反応が進行し、過電圧も小さくなることが明らかになった。すなわち、**Fe<sub>5</sub>-Br** においては、高酸化状態を経由せずに触媒反応が進行することで、反応の過電圧が低減された。以上本研究では、過電圧を低減するための 2 つの戦略を提唱することに成功した[3]。

### 4. 参考文献

- [1] S. K. Lee, M. Kondo, M. Okamura, G. Nakamura, S. Masaoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 16899.
- [2] M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature*, **2016**, *530*, 465.
- [3] V. K. K. Praneeth, M. Kondo, M. Okamura, T. Akai, H. Izu, S. Masaoka, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 4628.

🔬 **トピックス**

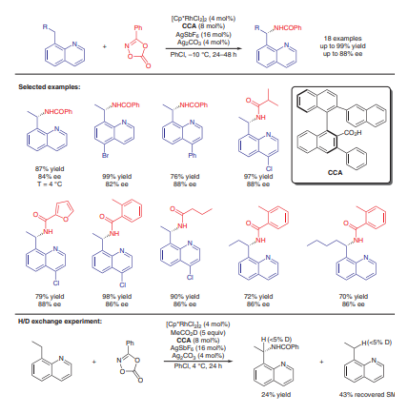
・業績・報道・活動などの紹介

【表紙掲載、メディア・学会誌・二次媒体でのハイライト記事】

・吉野達彦 (北大院薬・A02) による研究成果 (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18154) が *Synfacts* にハイライトされました (*Synfacts* **2020**, *16*, 303)。

S. FUKAGAWA, M. KOJIMA, T. YOSHINO\*, S. MATSUNAGA\* (HOKKAIDO UNIVERSITY, SAPPORO, JAPAN)  
Catalytic Enantioselective Methylene C(sp<sup>3</sup>)-H Amidation of 8-Alkylquinolines Using a Cp\*Rh<sup>+</sup>/Chiral Carboxylic Acid System  
*Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18154-18158.

**Enantioselective C(sp<sup>3</sup>)-H Amidation under Rhodium Catalysis**



**Significance:** Enantioselective directed methylene C(sp<sup>3</sup>)-H amidation of 8-alkylquinolines using a catalytic Cp\*Rh<sup>+</sup>/chiral carboxylic acid (CCA) hybrid system is described. Differentiation of the enantiotopic methylene hydrogen atoms is facilitated by use of a binaphthyl-based CCA, leading to enantioselective formation of a C-N bond.

**Comment:** To examine the possibility of a reversible C-H activation step, H/D exchange experiments were conducted. Only a very small amount of deuterium incorporation was observed. In the absence of the diazotone reactant, no H/D exchange was observed. These results suggest that the C-H activation step determines the enantioselectivity.

*SYNFACTS* Contributors: Mark Laatsch, Christian Dank  
Synfacts 2020, 16(12): 3033. Published online: 18.02.2020  
doi: 10.1055/s-0019-1800251. Reg-No.: L086202F  
© 2020 Thieme. All rights reserved.  
Order: Elsevier Verlag GmbH, Regensburg 94, 76889 Stuttgart, Germany

Category
Metals in Synthesis
Key words
asymmetric catalysis
C-H activation
rhodium catalysis
chiral carboxylic acids

・大宮寛久教授 (金沢大医薬保・A02) による研究内容が科研費 研究成果トピックスに紹介されました。

[https://www.jsps.go.jp/j-grantsinaid/37\\_topics/data/13301-40508876.pdf](https://www.jsps.go.jp/j-grantsinaid/37_topics/data/13301-40508876.pdf)



金沢大学

研究・社会共創推進部研究推進課  
rdefence@adm.kanazawa-u.ac.jp  
<https://www.kanazawa-u.ac.jp/>

作成日：2020年2月20日  
更新日：—

科研費  
KAKENHI



電子を制御する有機触媒反応

研究者所属・職名：  
医薬保健研究域薬学系・教授

ふりがな おおみや ひろひさ

氏名：大宮 寛久

主な採択課題：

- 基盤研究(B)「レアメタルフリー有機合成を指向した不斉炭素-炭素結合形成反応の開発」(2015-2017)
- 新学術領域研究(研究領域提案型)「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」(2017-2021)
- 基盤研究(B)「カルボニル化合物を求核剤原料とする分子変換プロセスの創製」(2018-2020)

分野：有機合成化学

キーワード：有機触媒、カルベン触媒、有機光触媒、分子合成、ラジカル反応

課題

- なぜこの研究をおこなったのか？ (研究の背景・目的)  
医薬品や医薬品候補化合物のような優れた機能をもつ有機分子を、大量かつ迅速に社会に供給する手法として知られるのが、「触媒を用いる有機合成」である。近年、これら高い付加価値をもつ有機分子の構造は、一層複雑化しており、従来の金属触媒を用いた有機合成では歯が立たない場合がある。また、今後の有機合成において、環境負荷軽減の重要性が、益々増大することは間違いない。このような背景のもと、研究者は、金属元素を含まず、有機分子のみ構成される有機触媒を活用し、これまで実現困難であった有機合成反応を開発することを目的とした。
- 研究するにあたっての苦労や工夫 (研究の手法)  
含窒素複素環カルベン触媒や有機光触媒のような「有機触媒」の利用に着目した。有機触媒システムを独創的な手法でデザインすることで、一電子移動やラジカルカップリングのような「一電子が介在する化学反応プロセス」を制御し、新しい有機合成手法を拓いた。

- ・大内誠教授（京大院工・A03）による研究成果（*Chem. Commun.* **2020**, 56, 3473）がInside Coverに採択されました。

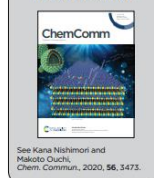


Showing research from Professor Ouchi's laboratory, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan.

AB-alternating copolymers via chain-growth polymerization: synthesis, characterization, self-assembly, and functions

Various types of AB-alternating copolymers showing specific self-assembly behaviors, properties, and functions to the sequence can be synthesized via strategic monomer design and advanced control of the copolymerization process.

As featured in:



See Kana Nishimori and Makoto Ouchi, *Chem. Commun.*, 2020, 56, 3473.

- ・丸岡啓二教授（京大院薬・A03）による研究成果（*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 2211）がCover Pictureに採択されました。

A Journal of the German Chemical Society  
**Angewandte Chemie**  
International Edition  
www.angewandte.org



As described by T. Inada, T. Kato, and K. Maruoka in their Communication: DOI: 10.1002/anie.202011145,  $\beta$ -lactams bearing a chiral auxiliary carbon center were synthesized through an asymmetric allylation of  $\alpha$ -alkoxy imine- $\beta$ -lactams under phase-transfer conditions. A 2,2-dimethyl group on the  $\beta$ -lactam nitrogen atom plays a crucial role as a steric protecting group and an achiral auxiliary for improving both yield and enantioselectivity of the reaction.

WILEY-VCH