

The logo consists of the letters 'ACT-C' in a bold, black, sans-serif font. The letter 'C' is replaced by a green hexagon with a white highlight on its top-left corner, giving it a 3D effect. The background of the entire page is a light gray honeycomb pattern with several hexagons highlighted in green and orange.

ACT-C

先導的物質変換領域

低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための
先導的な物質変換技術の創出

Advanced Catalytic Transformation program for Carbon utilization

2016-2017

ACT-C 先導的物質変換領域

低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出

研究領域の概要

本研究領域では、低炭素社会の実現や、医薬品・機能性材料等の持続的かつ発展的な生産など、我が国のみならず世界が直面している諸課題の解決に貢献しうる、触媒による先導的な物質変換技術の創出を目指します。具体的には、脱化石資源へ向けて、二酸化炭素を還元し有用な C1、C2、C3 化合物へ効率的に変換する反応のような、安定小分子を資源として活用する反応の研究、工業的な利用につながる不斉炭素-炭素結合生成等の反応の研究、革新的な結合形成、開裂および組み換えにより優れた特性や機能を有する π 電子系分子を創出する研究、 π 電子系分子に官能基導入を行う等による新機能を創成する研究などを対象とします。

本研究領域では安全な、高原子効率、高収率、高選択性の分子変換法を創出することを目指し、化学、物理、数理、工学等の分野の垣根を越えて挑戦的な研究を推進します。また、反応機構の解明のための計測分析及び理論化学に関する研究との連携も促進します。

目的

低炭素社会の実現や、医薬品・機能性材料等の持続的かつ発展的な生産など、我が国のみならず世界が直面している諸課題の解決に貢献しうる、触媒による先導的な物質変換技術の創出を目指します。

特徴

① きめ細やかな研究推進フォロー

研究総括、領域アドバイザーが研究課題を分担し、研究推進にあたり様々なアドバイスをします。また、研究進捗状況により、研究体制・資源の柔軟な見直しを行います。

② 領域会議での研究成果発表およびネットワーク形成

年 2 回の研究報告会(領域会議)等を通じて、研究成果等の発表を行います(少なくとも 1 年に 1 回)。また、研究総括、研究総括補佐、領域アドバイザーを含む研究者との異分野交流により、横断的な研究ネットワークを構築します。

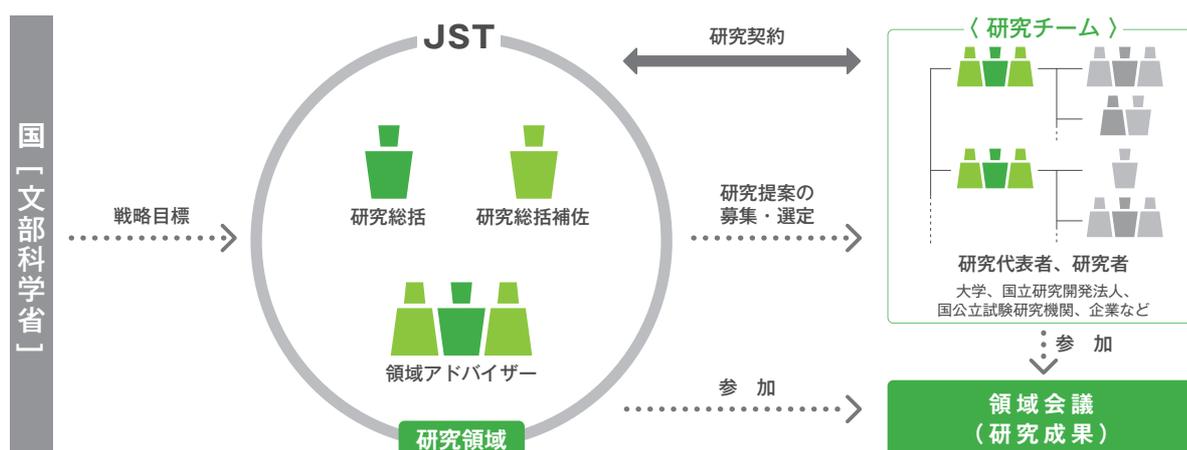
③ 領域内のシナジー効果の創出

領域内の各研究課題の背景を研究者間で共有化すること等により、共同研究の促進を図り、シナジー効果の創出を目指します。

ACT-C の骨子

戦略目標	環境、エネルギー、創薬等の課題対応に向けた触媒による先導的な物質変換技術の創出
研究期間	5年
研究費	4000万～3億円程度／課題
課題数	51課題

研究の実施体制



研究総括



國武 豊喜

公益財団法人 北九州産業学術推進機構
理事長

研究総括補佐



根岸 英一

バドュー大学 特別教授

領域アドバイザー

- | 碓屋 隆雄 東京工業大学 名誉教授
- | 鈴木 啓介 東京工業大学理工学院 教授
- | 玉尾 皓平 (国) 理化学研究所 研究顧問、
グローバル研究クラスタ長
- | 筒井 哲夫 九州大学 名誉教授
- | 堂免 一成 東京大学大学院工学系研究科化学システム
工学専攻 教授

- | 平本 昌宏 自然科学研究機構 分子科学研究所 教授
- | 藤田 照典 三井化学株式会社 シニアリサーチフェロー、
特別研究室長
- | 村井 眞二 奈良先端科学技術大学院大学 特任教授
- | 村橋 俊一 大阪大学 名誉教授
- | 森 美和子 北海道医療大学薬学部 客員教授

01	稲垣 伸二	メソポーラス有機シリカを利用した生体模倣触媒に関する研究	5
02	犬丸 啓	ナノメートルレベルで設計された複合構造による二酸化炭素の触媒的・光触媒的化学変換	6
03	岩澤 伸治	機能性遷移金属錯体の創製に基づくエチレン及びアセチレンと二酸化炭素からのアクリル酸合成法の開拓	7
04	梅田 実	固体高分子形燃料電池カソード反応を用いるCO ₂ からのアルコール合成	8
05	横野 照尚	CO ₂ の資源化を実現するナノ構造を制御した光触媒電極の構築	9
06	生越 専介	ニッケラサイクルを鍵中間体とする不斉環化付加反応の開発	10
07	小澤 文幸	π 共役系高分子の高効率合成のための高性能直接的アリール化触媒の開発	11
08	垣内 史敏	不活性炭素結合を利用するn型有機半導体材料の革新的合成法の創出と有機電界効果トランジスタ作製への展開	12
09	川口 博之	無機金属クラスター錯体の反応化学を機軸とした安定小分子の物質変換	13
10	北川 進	多孔性配位高分子を反応場にするメタノールの合成の開発	14
11	北村 雅人	カルボニル化合物の触媒的不斉 α 炭素アリール化の脱塩型から脱水型プロセスへの転換と高性能化	15
12	久新 荘一郎	シリル置換芳香族化合物の機能と物性	16
13	倉橋 拓也	電子構造の揺らぎに基づく機能性触媒の創製	17
14	小林 修	独自の基礎科学に基づく革新的不斉炭素-炭素結合生成反応の創成と展開	18
15	近藤 美欧	超分子クラスター触媒による水を電子源としたCO ₂ 還元反応系の構築	19
16	櫻井 英博	多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応	20
17	斎藤 進	分子触媒と固体触媒のクロスオーバー領域の精密化に基づく二酸化炭素の資源化法の開拓	21
18	笹井 宏明	触媒的不斉ドミノ反応を基盤とする実用的分子変換	22
19	佐藤 哲也	環境に優しい低エミッション型脱水素クロスカップリング反応の開発	23
20	佐藤 美洋	ニッケル錯体によるアルケンとCO ₂ からのアクリル酸誘導体の直接的合成法の開発と新規ナノ粒子ニッケル錯体の創製と応用	24
21	澤村 正也	量子シミュレーションに基づく不斉C-H活性化触媒の開発	25
22	柴崎 正勝	先進的・実践的協奏機能型不斉触媒の開発と医薬合成の刷新	26
23	柴田 高範	触媒的不斉反応を駆使した精密制御によるキラル π 空間の創製と評価	27
24	高田 十志和	インターロック触媒を用いる高選択的高効率物質変換	28
25	田中 健	不斉炭素-炭素結合生成反応による触媒的環構築の高度化と応用	29
26	茶谷 直人	革新的低環境負荷型分子変換反応めざした新規方法論の創成	30
27	椿 範立	二酸化炭素からの新しいC1化学プロセスの創成	31
28	鷹巢 守	不活性シグマ結合の触媒的変換手法の開発	32
29	中村 潤児	二酸化炭素活性化機構の学理に基づくメタノール室温合成触媒の創成	33
30	成田 吉徳	分子触媒と固体表面科学の融合による人工光合成システムの創製	34
31	西原 康師	電子エネルギー素子を目指した触媒が先導するフェナセン型 π 電子系有機分子の創製	35
32	野村 琴広	定量的な炭素-炭素結合形成・集積化を基盤とする新規な星型巨大 π 共役有機分子の精密合成と光機能材料への展開	36
33	羽村 季之	π 共役系分子の自在合成法の開発と機能開拓	37
34	東林 修平	遷移金属触媒反応による π 電子系おわん分子合成法の開発	38
35	姫田 雄一郎	プロトン応答性錯体触媒に基づく二酸化炭素の高効率水素化触媒の開発と人工光合成への展開	39
36	檜山 為次郎	金属触媒を利用する安定結合の活性化と新規合成変換法の創出	40
37	平野 雅文	酸化的カップリング機構の特徴を活かした化学、位置および立体選択的鎖状炭素骨格の構築	41
38	平尾 俊一	低環境負荷型前周期遷移金属レドックスシステムの設計に基づく先導的物質変換テクノロジーの創出	42
39	深澤 愛子	ブタジエンを鍵とする非平面 π 電子系の創製と機能発現	43
40	藤嶋 昭	太陽光利用ハイブリッド光触媒による二酸化炭素の高効率還元	44
41	松永 茂樹	医薬品開発研究を先導する多彩な協同機能触媒系の創製と応用	45
42	三上 幸一	フッ素化合物の触媒的不斉炭素-炭素結合生成技術の開発と工業化	46
43	宮内 雅浩	量子ドットによる二酸化炭素光還元システムの構築	47
44	村井 利昭	アゾール類をコアとする直交 π 電子系分子群の創製	48
45	村上 正浩	太陽エネルギーを駆動力とする新変換技術の開発	49
46	森川 健志	太陽光と水で二酸化炭素を資源化する光触媒反応系の開発	50
47	森 健彦	セルフコンタクト有機トランジスタの基礎技術	51
48	山田 陽一	次元制御されたナノ空間体と不均一系集積型遷移金属ナノ触媒に融合した先導的 π 電子物質創製触媒システムの創出	52
49	山本 尚	分子性酸触媒の設計	53
50	吉田 弘人	アラインによる芳香環融着型反応を利用した新奇 π 電子共役系の創製	54
51	依光 英樹	窒素埋め込み型縮環 π 電子系分子の合成を指向した触媒的三重縮環反応	55

メソポーラス有機シリカを利用した生体模倣触媒に関する研究

01



研究代表者

稲垣 伸二

株式会社豊田中央研究所 稲垣特別研究室
室長・シニアフェロー

共同研究者

原 賢二

東京工科大学工学部応用化学科 教授

本課題では、研究代表者が世界に先駆け合成に成功した多孔材料であるメソポーラス有機シリカ (PMO: Periodic Mesoporous Organosilica) を用いた独自アプローチにより、固体のナノ空間をベースにした高効率な生体模倣触媒の構築を行います。具体的には、(i) 有機基で囲まれた特異なナノ空間構造を利用した高活性錯体触媒系の構築、(ii) 酸化と還元反応系を連結した犠牲試薬フリーの光触媒系 (人工光合成) の構築を目指します。

1 ビピリジン配位子を骨格導入したメソポーラス有機シリカの合成に成功

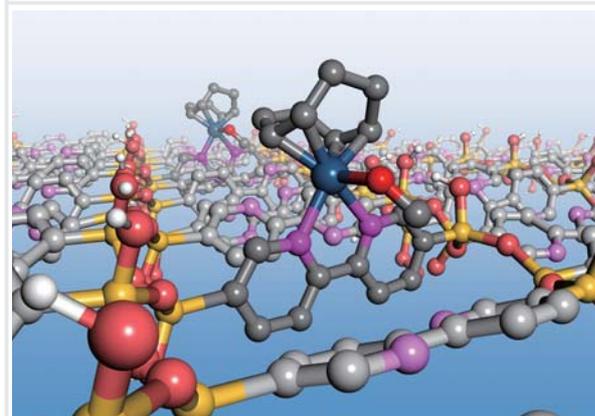
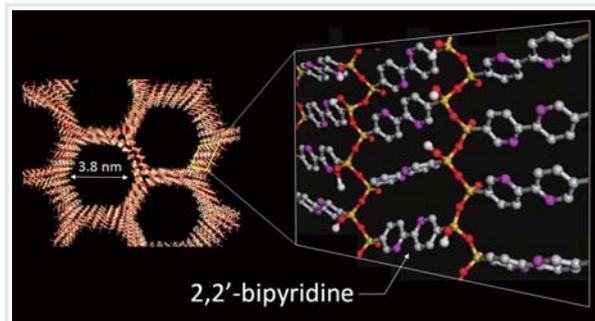
高度な分子変換系やエネルギー変換系を構築するには、金属錯体触媒の優れた機能を損なうことなく固定化・組織化できる新しい固定化担体の開発が求められていました。我々は、典型的なキレート配位子である2,2'-ビピリジン基を骨格導入したPMO(BPy-PMO)の合成に成功し、その細孔表面に金属錯体を直接固定できることを見出しました。BPy-PMOの細孔表面には、ビピリジン基が高密度に配列しており、均一系とは異なる特異な触媒環境の形成が期待されます。また、2種類以上の金属錯体の固定化も可能であり、それらの協奏効果や逐次反応などを利用した高度な反応場設計も可能です。BPy-PMOの利用により、人工酵素や人工光合成のような高度な分子素子の構築が期待されます。

2 芳香族化合物の直接C-Hホウ素化に活性な不均一触媒を開発

金属錯体触媒の多くは、溶媒に溶けた状態で高い活性や選択性を示しますが、その反面、高価な金属触媒を反応後に回収・再利用することが困難でした。また、触媒から流出する金属が医薬品や化成品に混入することを避けるために、複雑な操作を必要としていました。我々は、芳香族化合物の直接C-Hホウ素化反応に高い活性を示すイリジウム錯体をBPy-PMOに固定したところ、均一系と同等以上の触媒活性を確認しました。また、均一系イリジウム触媒は、反応途中で凝集・失活したのに対し、BPy-PMOに固定したイリジウム触媒は、高い触媒活性を維持し、少なくとも3回の回収・再利用が確認できました。この技術は、医薬品などの製造コストの低減や金属不純物の混入防止などへの貢献が期待されます。

3 水素結合性骨格を有する新規PMOの合成に成功

酸化と還元反応系を連結した犠牲試薬フリーの光触媒 (人工光合成) を構築するためには、電子活性な細孔壁を有するPMOの合成が必要です。しかし、従来のPMOでは、骨格に導入できる有機基の種類は限られていました。今回、アミド基を有する有機シリカ原料を設計・合成し、PMO化に成功しました。得られたPMOは、前駆体ユニット間での連鎖的水素結合形成により、細孔壁内部にこれまでに前例のない新しい分子秩序を有していることが分かりました。また、類似の水素結合性ユニットを有するゲスト分子が細孔壁内部に安定に取り込まれることも確認され、これまで導入が困難であった有機分子の骨格内導入が可能になってきました。



ナノメートルレベルで設計された複合構造による 二酸化炭素の触媒的・光触媒的・化学変換

02



研究代表者

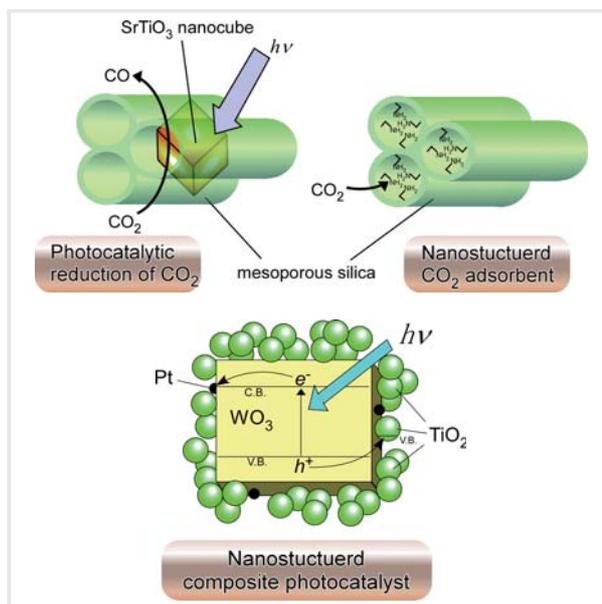
犬丸 啓

広島大学大学院工学研究院 教授

ナノメートルレベルの構造を持つ物質やナノ粒子、多孔体の複合構造を構築し、二酸化炭素の分離や有用な化学物質へ変換する機能をもつ材料の開発に挑戦しています。たとえばナノメートルサイズの細孔の内部を化学的に修飾して特殊な反応場として活用し、あるいは異種の無機粒子が接触した構造を意図的に構築することにより、高い機能を発現させることを目指しています。

1 特定結晶面を露出した酸化ナノ粒子とメソポーラスシリカ複合体を構築し、高い光触媒活性を実現

特定の結晶面を露出したナノ粒子は特異的な光触媒機能を発現する可能性があります。本研究では、立方体の形状をしたチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) ナノキューブ (約 10nm) を細孔径約 3nm のメソポーラスシリカで包含した新規な複合材料を合成し、その光触媒特性を調べました。SrTiO₃ ナノキューブは水熱合成によりオレイン酸で表面修飾された形で得られます。SrTiO₃ ナノキューブ分散液中でメソポーラスシリカを生成させることにより SrTiO₃ ナノキューブがメソポーラスシリカに均質に分散した複合体がえられました。この複合体は熱安定性も高く、空気中で 1073K で焼成してもナノキューブの形状は変わらずメソポーラスシリカに安定に保持されることがわかりました。この複合体は水中の有機色素の分解に高い光触媒活性を示すだけでなく、CO₂ の還元反応においても、固相反応で合成した SrTiO₃ に比べて高い活性と選択性を示しました。



2 異種の酸化ナノ粒子を意図的に接触させた複合構造の構築により光触媒を高活性化

異種の酸化ナノ粒子の接合は、その界面を介してホールや電子が移動し高い光触媒機能を実現する重要な戦略となりえ、CO₂ の光触媒的還元などにも応用できる可能性があります。本研究では、静電相互作用を活用し、板状酸化ナノ粒子表面に異種の酸化ナノ粒子を意図的に接触させたナノ構造を構築することに成功しました。ここで構築した構造は 200nm ほどの WO₃ 結晶粒子表面を 6nm 程度の TiO₂ ナノ粒子が取り囲んだ構造をしています。このような構造では WO₃ が可視光を吸収して価電子帯に生成した正孔が、接触界面を介して効率的に TiO₂ の価電子帯に移動することにより、電荷分離をより促進し高活性を実現できると考えられます。実際、気相有機分子の分解反応において高い活性が得られました。この結果から、酸化ナノ粒子間の接触を意図的に制御する戦略が高性能なナノ構造光触媒の構築に有効であることを示しました。

3 アミノ基修飾メソポーラスシリカの CO₂ 吸着特性がナノ構造で制御される原理を提唱

アミノ基修飾メソポーラスシリカは固体 CO₂ 吸着剤として注目されています。この吸着剤では、1 分子の CO₂ が 2 分子のアミノ基と反応して吸着種 (アンモニウムとカーバメート) を生成します。従来、細孔内壁にグラフトしたアミノ基の表面積あたりの分子数 (平面的な密度) を変化させるとアミノ基間の平均距離が変化し吸着量が変化することが提唱されてきました。本研究では、ナノ空間中の 3 次元空間的なアミノ基の近接の度合いを、メソポーラスシリカの細孔径を変えることにより制御しました。メソポーラスシリカの細孔径を小さくすると特にアミノ基あたりの不可逆吸着量が增大することがわかりました。アミノ基間の距離が三次元的に縮まり、イオンペアを形成できるアミノ基の数が増加することや近接によるイオン間相互作用の強化による CO₂ 吸着効率の上昇が観測されたと考えられます。

機能性遷移金属錯体の創製に基づくエチレン及びアセチレンと二酸化炭素からのアクリル酸合成法の開拓

03



研究代表者

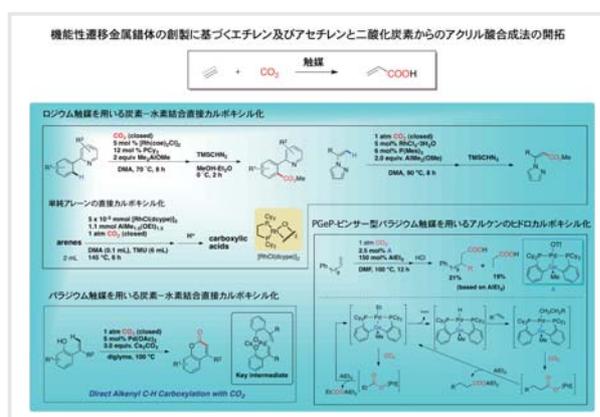
岩澤 伸治

東京工業大学理学院 教授

炭素-炭素結合生成を伴う触媒的な二酸化炭素固定化反応を、機能性遷移金属錯体の創製を基盤としてさまざまなアプローチを検討し、エチレンやアセチレンから、工業製品として重要性の高いアクリル酸の高効率的合成法の実現を目指します。

1 ロジウム触媒を用いる sp^2 炭素-水素結合の直接カルボキシル化反応の開発

二酸化炭素雰囲気下、ロジウム錯体を触媒とし、化学量論量のメチルアルミニウム反応剤を還元剤として用いることにより、配向性官能基を持つアレーン及びアルケンの炭素-水素結合を直接二酸化炭素と反応させ、カルボン酸を得る反応の開発を行いました。さらに最近、この手法を発展させることにより、単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応の開発にも成功しました。この反応は、電子供与性、あるいは電子求引性置換基を持つベンゼン誘導体やヘテロ芳香族化合物などさまざまな基質に適用可能であり、遷移金属触媒を用いてベンゼンやトルエンといった単純芳香族化合物の炭素-水素結合を活性化し、二酸化炭素と直接反応させることによりカルボン酸を得た初めての例となります。



2 PGeP-ビンサー型パラジウム錯体を用いる不飽和炭化水素のヒドロカルボキシル化反応

二酸化炭素雰囲気下、PGeP-ビンサー型パラジウム錯体を触媒として用い、エチルアルミニウム反応剤を還元剤として用いることにより、アルキンやアルケン類のヒドロカルボキシル化反応を実現しました。また本法をアセチレンとの反応に適用することにより、アクリル酸を得ることに成功しました。単純アルケンのヒドロカルボキシル化反応の例はこれまで報告例がなく、これらの反応は、炭化水素と二酸化炭素からカルボン酸を合成する手法として、優れたものです。また、ギ酸塩をヒドリド、及び二酸化炭素源として用いることにより、PGeP-ビンサー型パラジウム錯体を用いる不飽和炭化水素のヒドロカルボキシル化反応が効率良く進行することも見出しました。ギ酸塩は二酸化炭素と水素から容易に合成可能であることから、本反応は優れた二酸化炭素固定化反応ということが出来ます。

3 パラジウム触媒を用いる *o*-アルケニルフェノールと二酸化炭素とからのクマリン合成反応の開発

二酸化炭素雰囲気下、酢酸パラジウム触媒と *o*-アルケニルフェノール誘導体を炭酸セシウムとともに加熱すると、アルケンの炭素-水素結合のカルボキシル化反応が進行しクマリン誘導体が収率良く得られることを見出しました。この反応は、還元的な金属反応剤を必要とせず、塩基を用いるだけで炭素-水素結合の活性化、引き続きカルボキシル化反応が進行します。クマリン誘導体は、医薬品や香料の基本骨格に広くみられる化合物であり、本反応はこれら化合物の簡便な合成法として優れた反応であります。また、反応機構についても詳細な検討を行い、基質二分子がパラジウムに結合した興味深い錯体が活性種であることを明らかにすることができました。

固体高分子形燃料電池カソード反応を用いるCO₂からのアルコール合成

04



研究代表者

梅田 実

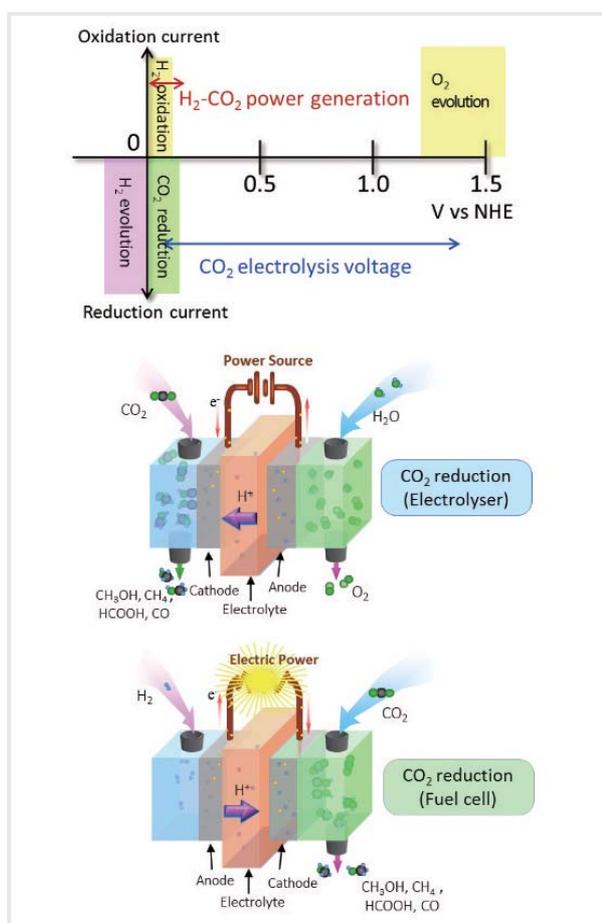
長岡技術科学大学大学院工学研究科 教授

固体高分子形燃料電池 (PEFC) カソード反応を用いて、高温高圧を使用することなく、理論電極電位に近い還元電位において、二酸化炭素を連続反応でアルコール以上の高還元体を高効率生成する技術開発を電極触媒と膜電極接合体の開発に基づいて実施します。また、水素-二酸化炭素燃料電池の発電性についても研究します。

1 -Pt系電極を用いた膜電極接合体におけるCO₂還元
Pt/CないしPt-Ru/Cを有する膜電極接合体を用いたCO₂還元の挙動を、サイクリックボルタモグラムにより研究しました。Pt/Cを用いた場合、不活性N₂雰囲気下ではPt由来の典型的ボルタモグラムが得られましたが、CO₂雰囲気下では0.60 V vs. DHE (ダイナミック水素電極) 付近に新たな酸化電流ピークが観測され、これはCO₂還元体の再酸化によるものと考えられました。Pt-Ru/Cの場合の再酸化ピーク電位は、Pt/Cの場合より卑電位の0.50 V vs. DHEでした。CO₂雰囲気下で卑側折り返し電位を0.06から0.35 V vs DHEに段階的に変えたところ、前記した再酸化電流値は減少しました。Pt-Ru/Cの場合、還元と再酸化のクーロン比から、CO₂還元効率は75%ですが系外に排出される生成物は1%でした。これらから、CO₂還元が0.06-0.3 V vs DHEで起こり、還元体は電極上に強吸着することが分かりました。

2 -H₂-CO₂燃料電池の発電
アノードにH₂とカソードにCO₂を供給しながら発電するPEFCの可能性について調べました。まずPt/C電極を使用してH₂、O₂、CO₂の分極曲線を測定し、次いでオンセット電位の比較を行いました。CO₂還元のオンセット電位はH₂酸化のそれより貴電位であり、これは燃料電池発電の基準を満たすことを示します。このときのCO₂還元のオンセット電位はCO₂が関係する標準電極電位からも支持されます。結果としてH₂-CO₂燃料電池は発電し、CO₂還元が発電に関与することが分かります。反応温度を上げると発電量は上昇し、これはCO₂還元が熱的に活性化される反応であることを示しています。0.051 V vs DHEで定電位運転試験を行ったところ電流値が二時間おきに変動し、この現象は電極が被毒と解消を繰り返していると考えられます。

3 -PEFC電極上のCO₂酸化還元特性
改質H₂中に10-30%含まれるCO₂は微量のCOとともにPEFCの発電特性を低下させることが知られています。上述したようにCO₂はPt電極上で0.06-0.30 V vs. DHEで還元されますが、これはPEFCのアノード電位に相当します。しかしながら、PEFCの性能低下に及ぼすCO₂の影響については詳細に知られていません。ここではCO₂の反応性と還元体の電極への吸着挙動をPt-Ru/C (Pt:Ru=1:0, 1:1, 2:3 原子比)を有する膜電極接合体を用いて調べました。結果的にCO₂はPEFCのアノード電位に相当する0.06-0.30 V vs. DHEで容易に還元されることが分かりました。さらに吸着したCO₂還元体の反応性はPt-Ru/CのRu含有量と温度に影響されることが分かりました。PEFCのアノードとしてCO₂還元体を簡単に脱離するPt_{0.4}Ru_{0.6}/Cが最適な電極触媒に選ばれました。



CO₂の資源化を実現するナノ構造を制御した 光触媒電極の構築

05



研究代表者

横野 照尚

九州工業大学大学院工学研究院 教授

共同研究者

春山 哲也

九州工業大学大学院
生命体工学研究科 教授

清水 陽一

九州工業大学大学院工学研究院 教授

福間 剛士

金沢大学理工研究域 教授

本研究代表者は、TiO₂の露出結晶面制御により、その触媒活性を大きく向上することに世界で初めて成功しました。その知見を活かし、CO₂をメタノール等の燃料物質に高効率で還元するガス拡散電極を組み込んだCO₂光触媒電極システムの構築を目指します。光触媒電極としては、水酸化側にn型光触媒反動電極およびCO₂還元側に新規に開発するp型半導体光触媒機能性電極とを組み合わせ、太陽光照射下でCO₂を還元して、CO、HCOOH、CH₃OH等へ変換するシステムの開発を行います。

1 露出結晶面制御し反応サイトを分離したブルッカイト型TiO₂光触媒ナノ粒子の開発に成功

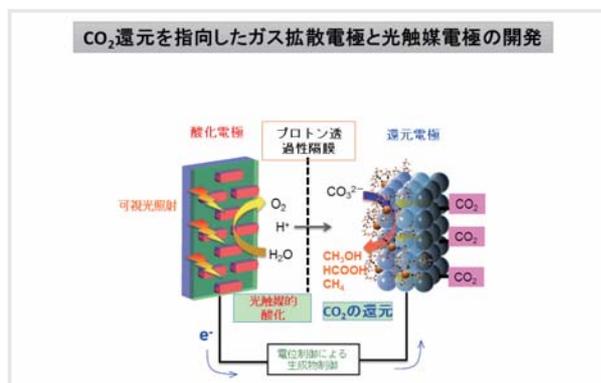
露出結晶面制御したブルッカイト型TiO₂ナノロッドを合成し、結晶面ごとに酸化反応面と還元反応面が存在することを世界で始めて発見しました。さらに紫外光照射下でCO₂を還元してメタノールへ変換する能力を有していることを明らかにしました。また、還元露出結晶面に選択的に種々の助触媒金属を担持する技術を確立しました。中でも金とロジウムを還元結晶面に担持したブルッカイト型TiO₂ナノ粒子は、担持前の性能と比較して約10倍程度向上させることに成功しました。その際の量子収率は、約3%でした。

2 g-C₃N₄/WO₃ナノコンポジット光触媒の開発に成功

還元能力が高い可視光応答型のg-C₃N₄と酸化力が高い可視光応答型のWO₃を複合化してナノコンポジット光触媒を調製する技術を開発しました。開発したg-C₃N₄/WO₃ナノコンポジット光触媒は、可視光照射下でCO₂からメタノールへ還元する反応が進行することを明らかにしました。

3 Boron doped g-C₃N₄光触媒電極開発に成功

n型半導体であるのg-C₃N₄にBoronをドーピングする技術を開発し、p型半導体に変換することに成功しました。さらに、Boron doped g-C₃N₄光触媒ナノ粒子を導電性基盤に製膜することに成功し、Boron doped g-C₃N₄光触媒電極の作成に成功しました。作成したBoron doped g-C₃N₄光触媒電極をカソード電極に用いて可視光照射下でCO₂の光触媒電気化学反応を行ったところ、CO₂の還元により主生成物としてエタノールが生成することを世界で始めて明らかにしました。その時の量子収率は約0.3%であった。その他、CO₂還元用の新規のp型半導体電極材料として可視光応答型のCuCrO₂、Cu₂Nb₃O₃等を世界で始めて発見し、CO₂を還元することでCOに変換する光触媒電極であることを見出しました。



ニッケラサイクルを鍵中間体とする不斉環化付加反応の開発

06



研究代表者

生越 専介

大阪大学大学院工学研究科 教授

身近な元素である炭素を結合させて「炭素-炭素結合」を生み出すことは、古くから非常に重要な研究課題です。この研究では、新しい機能を分子に与える「炭素-炭素結合を選んでつく」新しい反応の開発に取り組んでいます。

1 光学活性生理活性物質の短段階合成

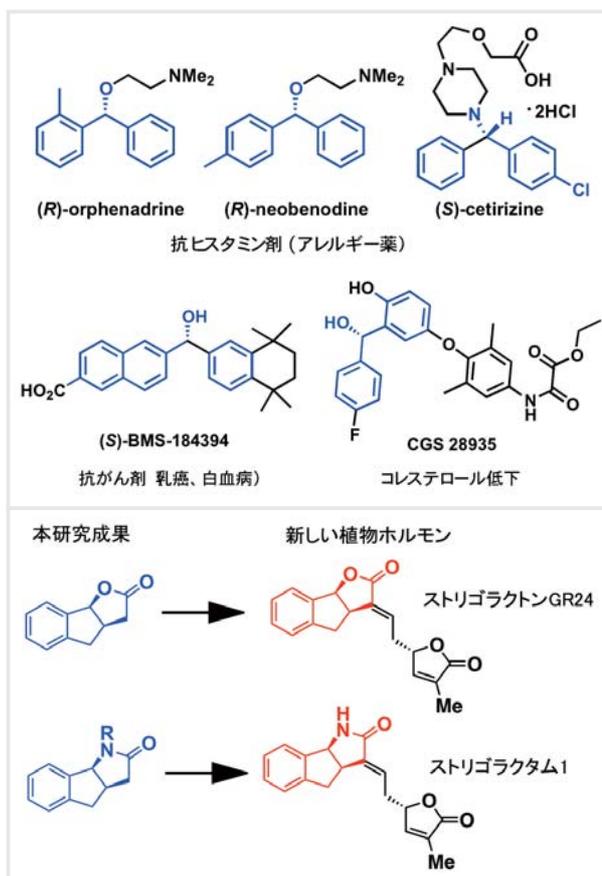
多様な生理活性物質の有用な合成中間体として利用可能な化合物であるジフェニルメタノール類の短段階合成法の開発を行っています。本研究では、不斉ニッケル錯体触媒を設計することで、光学活性ベンゾオキサシロール類を高収率、高エナンチオ選択的に合成する事に成功しました。得られた光学活性ベンゾオキサシロール類は、一段階で光学活性ジフェニルメタノール類へと誘導する事が可能です。下図には、本研究成果で合成可能となる光学活性生理活性物質の一部を示しています。これらは、いずれも実際に医薬品として使用されている有機化合物です。

2 植物ホルモンの短段階不斉合成

植物の枝分かれを抑制する性質をもつことが2009年に明らかとなったストリゴラクトンは、新たな植物ホルモンとして考えられています。またラクトン部分がラクタムへと置き換わったストリゴラクタムも植物ホルモンとしての作用を示し、ストリゴラクトンよりも微量で作用しその適用範囲となる植物の種類も多いことが昨年報告されました。そのためその立体化学を制御して短段階で合成できるようになれば、植物ホルモンの研究が飛躍的に進むことが期待できます。本研究で開発しているニッケル触媒は、安価でありかつ地殻存在量も比較的大きいため有機合成の触媒として用いるには理想的な遷移金属です。本研究成果は、一酸化炭素を取り込みながら立体化学を制御して、この植物ホルモンの母骨格部分を一段階で構築することを可能とします。その結果、これらの植物ホルモンの短段階合成を可能とし植物育成への貢献が期待出来ます。

3 一段階多点不斉制御

生理活性化合物の多くは、不斉炭素を持っています。しかし、ひとつの分子内に複数の不斉炭素を持つとその数に応じて沢山の異性体、この場合には炭素のつながる順番は同じであってもそれぞれの炭素上での結合の向きが異なる化合物が混合物として得られてしまいます。この研究では、連続する4つの不斉炭素の構造を完全に制御することで、生成する可能性のある16種類の化合物のうちの1つのみを選択的に合成する事が可能となります。数多くの炭素の立体化学を制御した光学活性化合物を手に入れることができればより、選択的に目的の生理活性を発現させることが可能となります。



π共役系高分子の高効率合成のための 高性能直接的アリール化触媒の開発

07



研究代表者

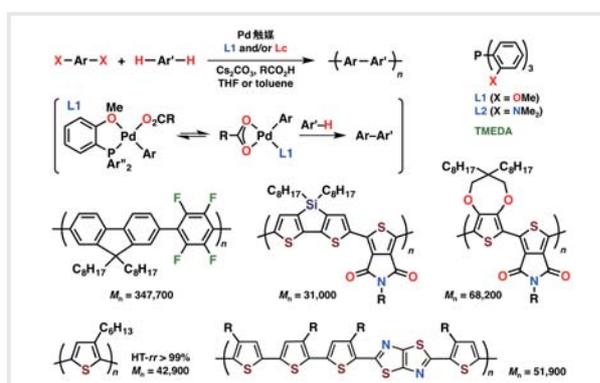
小澤 文幸

京都大学化学研究所 教授

チオフェンなどのヘテロ芳香環が長鎖に連結したπ共役系高分子は、高い電荷移動特性を示すとともに、有機高分子に特有の優れた成膜性と加工性を有するため、薄膜太陽電池や電界効果トランジスタなどへの応用が期待されています。本研究ではC-H結合活性化を基盤とする新重合反応に高性能な触媒を開発し、既存のクロスカップリング重合に代わるπ共役系高分子の簡便合成法（直接的アリール化重合：DARP）を確立します。

1 交互共重合体合成触媒の開発

チエノピロールジオンやチアゾロチアゾールをアクセプター単位とするドナー・アクセプター型交互共重合体 ($M_n = 18,900 \sim 88,100$) をほぼ定量的に合成できる高性能触媒を開発しました。Pd₂(dba)₃、P(2-MeOC₆H₄)₃ (L1) およびピバル酸から調製される本重合触媒の特徴は、ポリマー良溶媒であるトルエンやTHF中において高い性能を発揮する点にあります。また、パラジウム前駆体の使用量を従来のクロスカップリング重合系の1/5～1/10に低減できました。触媒中間体モデルである[PdPh(μ-O₂CMe)(L1)]₂ (1) を別途に合成単離し、触媒活性の発現理由について調べた結果、1は固体状態においてアセテート架橋をもつ二量体錯体ですが、L1の特異な配位子効果によって、溶液中では触媒活性種である単量体錯体[PdPh(O₂CMe-κ²O)(L1)] (1) に完全に解離し、そのためC-H結合活性化に高い反応性を示すことが明らかとなりました。本重合触媒は市販の前駆化合物から容易に調製することができ、高い汎用性を有します。



2 位置規則性重合触媒の開発

2-プロモ-3-ヘキシルチオフェンから頭尾規則性ポリ(2-ヘキシルチオフェン) (HT-P3HT; $M_n = 30,000 \sim 40,000$) を99%以上の位置規則性で合成できる新触媒を開発しました。この位置規則性は既存のクロスカップリング重合系を凌駕するもので、得られたHT-P3HTは高い電荷移動度を示します。触媒は、市販のHerrmann-Beller錯体に、P(2-Me₂NC₆H₄)₃ (L2) あるいはTMEDAを組み合わせて容易に調製できます。PN配位子L2を用いた触媒重合系では、重合中期から、モノマー転化量に比例してポリマー分子量が直線的に増加する現象が認められ、最終的に分子量分布の比較的狭いHT-P3HT ($M_w/M_n = 1.5 \sim 1.6$) が生成します。詳細な反応解析から、反応初期に生成したオリゴマー($P_n = 3.3$) が重合開始剤となり、リビング連鎖型の連鎖縮合重合が進行していることが明らかとなりました。この知見は、直接的アリール化重合の新たな可能性を示すもので、ブロック共重合体合成などへの応用が期待されます。

3 混合配位子系触媒の開発

ホモカップリングや分岐などの構造欠陥を生じやすい重合系に、ジアミンであるTMEDAを助配位子として添加すると、構造欠陥の発生が大幅に抑制されることが分かりました。この重合系ではC-X結合の還元を引き金として副反応が起こり、TMEDAはこの還元反応を効果的に抑制していることが明らかとなりました。本研究の知見をもとに直接的アリール化重合の基質適用範囲が大幅に拡大できるものと期待されます。

不活性炭素結合を利用するn型有機半導体材料の革新的合成法の創出と有機電界効果トランジスタ作製への展開

08



研究代表者

垣内 史敏

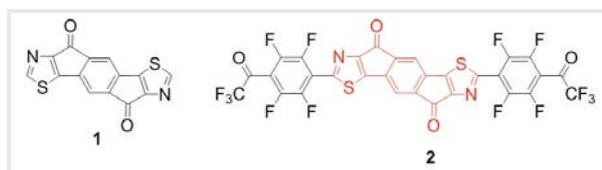
慶應義塾大学理工学部 教授

共同研究者

家 裕隆

大阪大学産業科学研究所 准教授

多環芳香族炭化水素がもつ有機電子材料としての潜在能力は広く認知されています。本研究では、炭素-水素結合などの不活性結合を利用して π 共役系を拡張させた芳香族系n型半導体材料の創出とn型有機電界効果トランジスタへの利用を目指します。また、n型半導体特性をもつことが期待される電子求引性基を末端にもつ新しい π 共役系の構築を目指します。



1 テトラベンゾ[*a,d,j,m*]コロネン類、ジベンゾ[*h,rst*]ペンタフェン類およびジベンゾ[*fg,qr*]ペンタセン類の短工程合成法の開発に成功
アントラキノン類のオルト位への4つのアリール基の導入とカルボニル基のメチレン化、脱水素型酸化により、ディスク型構造をもつテトラベンゾコロネン類を合成する全く新しい手法を開発しました。さらに、1,4-ジメトキシアントラキノンおよび1,5-ジメトキシアントラキノンのC-O結合のアリール化により、1,4位や1,5位にアリール基を導入したアントラキノを選択的かつ収率良く合成できるようになりました。さらに、カルボニル基をメチレンやエポキシに変換後、芳香族化させることにより、テトラベンゾ[*a,d,j,m*]コロネン類、ジベンゾ[*h,rst*]ペンタフェン類およびジベンゾ[*fg,qr*]ペンタセン類を合成することができました。ジベンゾ[*h,rst*]ペンタフェン類およびジベンゾ[*fg,qr*]ペンタセン類の合成例はほとんど知られていませんが、一部の報告において良好な電界効果トランジスタ特性を示すことから唆されることから、電子求引基の導入によりn型半導体特性の発現が期待できると考えています。

2 ルテニウム触媒の特徴を活用したハロゲン置換アリール基の芳香環上への導入を達成

本研究途上で、ルテニウム錯体は芳香族ハロゲン化物に対する反応性があまり高くない、という知見を得ました。そこで、この特徴を芳香族エーテルのアリール化反応に利用し、ヨウ素やプロモを芳香環に残したままアリール基をアントラキノンへ導入する方法を開発することに成功しました。芳香族ハロゲン化物中のハロゲン置換基は、有機合成反応において様々な官能基導入に利用される有用性が高いものです。通常、これらのハロゲン置換基は低原子価の遷移金属と反応するため反応中に失われますが、私達の反応では生成物中に残すことが可能です。さらに、通常不活性な Ar-OMe 結合を利用した官能基変換後に、生成物中のハロゲン置換基を利用した様々な分子変換が可能で、また、生成物はn型FET特性発現が期待されるキノイド構造をもつ化合物を合成する際の重要合成中間体であり、この反応を使えば目的化合物を短工程で合成できると期待されます。

3 高性能n型トランジスタ特性の発現に向けた新規 π 電子系の構築に成功

n型FET特性を発現させるPAHに導入するヘテロ芳香環としてチオフェン環の利用が広く行われていますが、それに代わってチアゾール環を用いてn型FET特性をもつ新しい形式の化合物群の探索を行いました。その結果、含チアゾール化合物に二つのカルボニル架橋を導入した生成物1を合成することができました。この分子は、高い共役平面性と電子受容性の両方をもつことを明らかにしました。この化合物1の電子受容能を高め、大気下でも安定して素子駆動が可能なn型半導体材料特性を発現させることを目指して、化合物1のチアゾール環の2位に4-trifluoroacetyl-2,3,5,6-tetrafluorophenyl基を導入した化合物2を収率70%で合成することができました。楕形金電極を付けたトランジスタ素子上に化合物2を真空蒸着し、その電荷移動度を測定しました。その結果、化合物2は $0.26 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度を示し、良好なn型OFET特性をもつことがわかりました。

無機金属クラスター錯体の反応化学を機軸とした 安定小分子の物質変換

09



研究代表者

川口 博之

東京工業大学理学院 教授

共同研究者

高尾 俊郎

東京工業大学物質理工学院
准教授

松尾 司

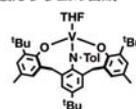
近畿大学理工学部 准教授

多様な元素の特性を最大限に引き出し、安定小分子の物質変換反応を可能とする反応場の構築を行います。反応場としては、遷移元素と典型元素から構成される分子性化合物である無機金属クラスター錯体を用います。

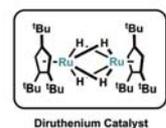
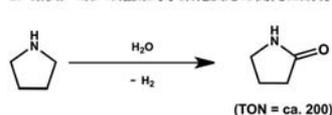
1 窒素ガスと一酸化炭素からシアン酸化合物を合成

フェノキシド基とアニリド基を組み合わせた多座配位子をもつバナジウム錯体を用いることで、穏和な条件下で窒素ガス、一酸化炭素および水素化カリウムからシアン酸カリウムを合成する反応を見いだしました。本反応は二段階で進行します。まず、窒素ガスの雰囲気下でバナジウム錯体と水素化カリウムを反応させると、窒素分子の三重結合が切断されニトリド化合物が生成します。つぎに、得られたニトリド化合物に一酸化炭素を作用させるとシアン酸カリウムが生成するとともに、最初に用いたバナジウム錯体が再生します。従来の方法では、反応に使用する金属錯体の再生、再利用が困難でした。本反応では、多様な酸化状態をとるバナジウムを利用することにより、再利用可能な金属錯体の開発を達成しました。

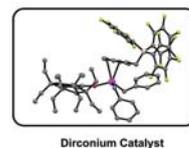
1. 窒素ガス、一酸化炭素、水素化カリウムからシアン酸カリウムの合成



2. 環状アミンの触媒的水素化反応の開発に成功



3. 二酸化炭素還元触媒の開発



2 環状アミンの触媒的脱水素酸化反応の開発に成功

tBu基を有するかさ高いシクロペンタジエニル基(Cp^t: η⁵-C₅H₄tBu₂)を支持配位子としてもつ二核ルテニウムヒドリド錯体、Cp^t₂Ru₂(μ-H)₄を用いることで、環状アミンと水との反応から触媒的にラクタムを合成する手法の開発に成功しました。アミンからアミドへの変換には過マンガン酸カリウムやヨードシルベンゼンなどが使用されてきましたが、本反応は強力な酸化剤を一切用いていない点の特徴であり、また副生成物が水素のみという極めて原子効率の高いクリーンな反応です。環状アミンのN-HおよびC-H結合は、クラスターの特徴である隣接する金属中心と基質との多点相互作用によって効率的に切断され、クラスター上で環状イミンを生成します。このイミンが水合を受けることでラクタムへと変換されることを明らかにしました。

3 二酸化炭素還元触媒の開発

従来型の二酸化炭素の化学還元では、外部から光や電気のエネギーを反応系に注入しても、一酸化炭素やギ酸しか製造できませんでした。本研究では、二酸化炭素とヒドロシラン類からメタンとシロキサン類に変換する原子効率に優れた均一系触媒として、縮環型立体保護基(Rind基)を基盤とするアリールオキシド単座配位子を有するジルコニウム触媒を新たに開発しました。穏和な条件(常温・常圧)で、二酸化炭素(炭酸ガス)の炭素原子をメタン(天然ガス)へと完全還元すると同時に、二酸化炭素の酸素原子をケイ素化学工業の基幹製品であるシリコンへと変換できることを明らかにしました。二酸化炭素の化学的有効利用の新たな局面を切り拓くことが期待されます。

多孔性配位高分子を反応場にするメタノールの合成の開発

10



研究代表者

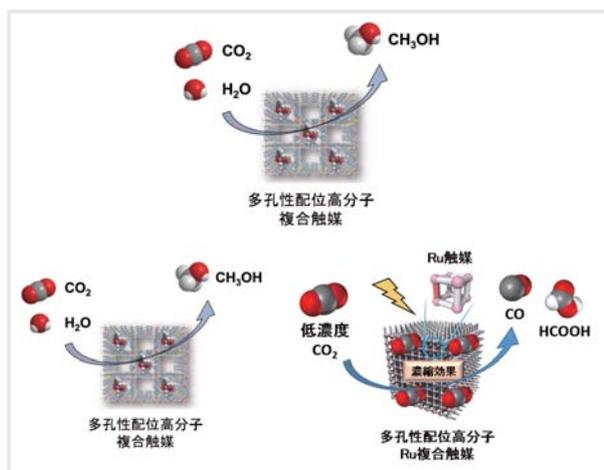
北川 進

京大物質—細胞統合システム拠点 拠点長・教授

本研究では、ナノ細孔を有する新規多孔性配位高分子（PCP）を基盤とする触媒を創製し、二酸化炭素を資源としてメタノールを合成する新たな化学の創成をおこないます。二酸化炭素を資源とする新たな化学では、二酸化炭素を他の気体から分離し、さらに変換します。

1 高い耐水性と二酸化炭素分離能を併せ持つPCPの開発

PCPは、金属イオンと有機架橋配位子からなる物質のため、水はもちろん、強酸や強アルカリ水溶液中では、水分子/ H^+ / OH^- などと配位子交換することで、構造崩壊を起こすことが一般的です。我々が新たに合成した La^{III} とベンゼン4つとカルボン酸3つからなる有機架橋配位子から成るPCPは、幅広いpH耐性（pH 2-14）を持つことが明らかになりました。このPCPは、ハニカム状の一次元細孔を持ち、混合ガスから二酸化炭素を高効率に分離することが可能であり、水存在下でも構造崩壊することなく、分離材料として使用することができます。他の研究例を見ると、二酸化炭素分離能が優れたPCPは多く報告されていますが、今回のPCPのように、高い耐水性を持つPCPの二酸化炭素分離能が明らかにされたのは初めてです。この知見は触媒機能を持つPCPの合成に極めて有用なものとなります。



2 複数種類の混合気体から二酸化炭素分離可能なPCPの開発

二酸化炭素の分離材料の開発をさらに進めるため、窒素や酸素を含んだ混合気体から二酸化炭素を室温付近で低エネルギー分離可能なPCPとして、広い π 平面を持つ有機架橋配位子と La^{III} からなる新規PCPの合成に成功しました。このPCPは前例のない高い耐水性を示し、 $100^\circ C$ においてpH 2-12の水溶液中で安定です。他の研究と比較すると、カルボキシレート系有機架橋配位子を持つPCPでは前例がないものです。さらに、高い二酸化炭素分離材料を開発するために、アミド結合を細孔中に持つ新規な柔軟性PCPの合成にも成功し、細孔骨格への柔軟性とアミド結合の導入が二酸化炭素分離に有効であることを明らかにしました。

3 低濃度二酸化炭素の還元を可能にするPCP複合触媒の開発

低温での電気化学的還元で二酸化炭素からメタノールが生成することが知られている Ru^{II} 錯体に着目し、これを有機架橋配位子の形で組み込んだPCP複合触媒を設計し、その合成に成功しました。このPCP複合触媒は、母体のPCPに由来する多孔性を保持しており、室温で二酸化炭素を濃縮できることを明らかにしました。また、 Ru^{II} 分子錯体で報告されている無機ヒドリド剤との量論反応でメタノールが生成する性質も有していることを見出しました。すなわち、本PCP複合触媒は、構成要素であるPCPと Ru^{II} 錯体の両方の機能を損なうことなく併せ持つことがわかりました。この触媒を用いて二酸化炭素の光還元反応を行ったところ、5-20%程度の低濃度の二酸化炭素混合ガスに対しても良好な触媒活性を示し、二電子還元体である一酸化炭素とギ酸の生成を確認できました。 Ru^{II} 分子錯体との反応性の比較から、本複合触媒において二酸化炭素の濃縮機能と還元触媒機能が相乗的に働いていることが明らかになりました。

カルボニル化合物の触媒的不斉 α 炭素アリル化の 脱塩型から脱水型プロセスへの転換と高性能化

11



研究代表者

北村 雅人

名古屋大学大学院創薬科学研究科 教授

カルボニル α 炭素の不斉アリル化は、キラル炭素骨格構築の要です。従来の脱塩型手法を炭素求核剤とアリルアルコールを用いた脱水型直接法に刷新し、「環境・安全・健康」の観点からも優れた高性能分子不斉触媒の開発を目指しています。

1 新規光学活性配位子 Naph-diPIM-dioxo-iPr をもつ脱水型不斉アリル化触媒の開発に成功

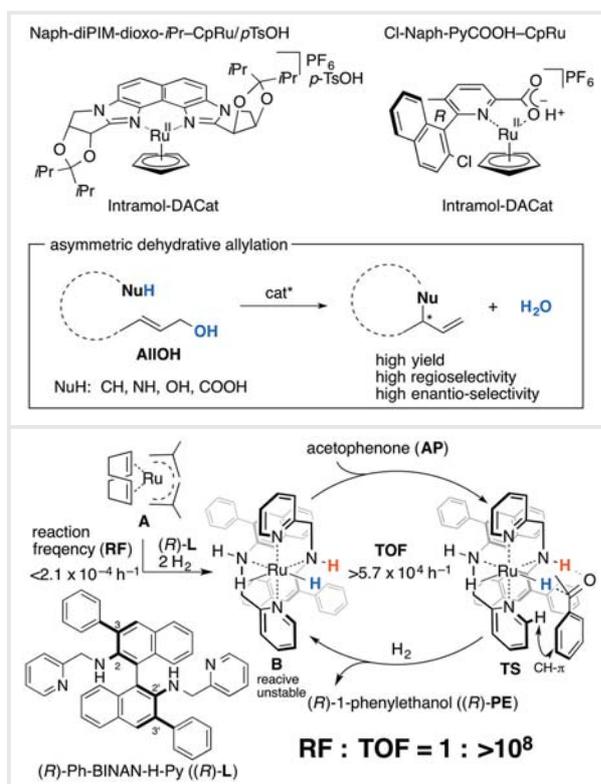
平面性・高電子供与性・挟み角 90° を特徴とする「光学活性 sp^2 窒素系2座配位子 Naph-diPIM-dioxo-R」を開発し、そのシクロペンタジエニル (Cp) 遷移金属錯体の合成法を確立しました。これらの触媒機能を探索した結果、この配位子の CpRu (II) 錯体をブレンステッド酸と組み合わせて用いると、脱水的に様々なプロトン性求核剤をアリルアルコールを用いて脱水的にアリル化することができることを見いだしました。従来にない高反応性・高選択性・高生産性を示す理由を調査し、分子触媒設計のための指導原理として「分子内型ドナー・アクセプター2官能性触媒 (Intermol-DACat)」を提唱しました。現在、これらを基盤とした様々な不斉触媒反応への展開が見込まれています。

2 カルボン酸のアリル化によるアルケニルラクトン合成法の開発に成功

光学活性なアルケニルラクトンは、ある種の香料や医薬品の中心骨格であることに加えて、より複雑な化合物の合成に不可欠な原材料として重要視されています。カルボン酸の不斉アリル化による合成が最も直接で簡便な方法として期待されますが、従来法では実現不可能とされてきました。近年、我々が開発した Intermol-DACat の発展系である「分子内型ドナー・アクセプター2官能性触媒 (Intramol-DACat)」、カチオン性 CpRu-2-ピリジンカルボン酸触媒を用いることで、様々な光学活性ラクトンを合成できることを見いだしました。塩基性条件下脱塩的に反応を行なう従来法とは異なり、本触媒系が弱酸性条件下機能することが成功の鍵と考えています。重水素標識実験により DACat 機構に関する重要な知見を得ることもできました。今後、本反応を用いた様々な有用物質の合成への展開が期待されます。

3 窒素系4座配位子を用いるケトン類の不斉水素化反応のメカニズムの解明

当研究室ではこれまでに、窒素系4座配位子 Ph-BINAN-H-Py (L) とルテニウム前駆体 (A) を混合触媒に用いる芳香族ケトン類の不斉水素化反応を開発してきました。アミンの水素原子がプロトンとして機能する代表的な Intermol-DACat です。窒素系配位子を用いる初めての反応例であり、この開発をきっかけに様々な後発研究が進展すると期待されています。今回我々は、この新規触媒の反応機構を詳細に追跡しました。その結果、反応中では観測できないほどごく微量の Ph-BINAN-H-Py-ルテニウム錯体 B が経時的に発生し、これが極めて高い活性で反応を触媒していることが明らかとなりました。通常、触媒反応機構の推定には触媒活性種の単離やスペクトル観測に重きがおかれていますが、そのようなアプローチに一定の警鐘を与えるものとして注目されています。



シリル置換芳香族化合物の機能と物性



研究代表者

久新 荘一郎

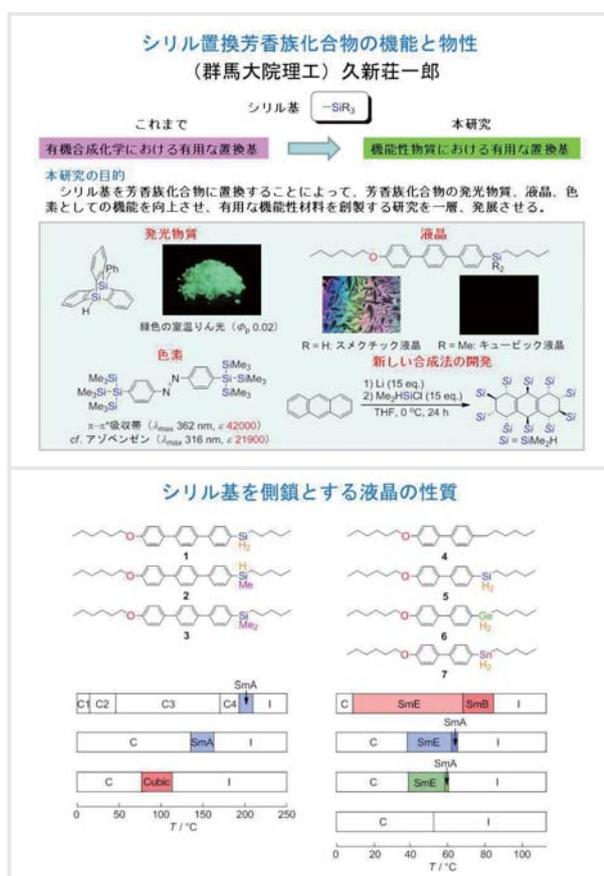
群馬大学大学院理工学府 教授

本研究の目的はシリル基を芳香族化合物に置換することによって、芳香族化合物の発光物質、液晶、色素としての機能を向上させ、有用な機能性材料を開発する研究を一層、推進することにあります。これまでに得られた研究成果は以下の通りです。

1 9-フェニル-9,10-ジシラトリブチセンの室温りん光
りん光は通常、室温では観測できず、励起三重項状態からの熱的失活を抑えるため、低温マトリクス中、77Kで測定されます。本研究では9-フェニル-9,10-ジシラトリブチセンが結晶状態で緑色の室温りん光を示すことを見出しました。また、この化合物は溶液中、室温で二重蛍光を示し、77Kの低温マトリクス中では強い青色のりん光を示します。この結果は炭素類縁体が結晶状態、室温の溶液中、77Kの低温マトリクス中のいずれの場合も同一の蛍光のみを示すことと対照的です。このような9-フェニル-9,10-ジシラトリブチセンと炭素類縁体の発光挙動の違い、特に9-フェニル-9,10-ジシラトリブチセンの室温りん光の発光機構を理論計算とX線結晶構造解析から明らかにしました。

2 シリル基を側鎖とする液晶の性質
液晶の側鎖としてはアルコキシ基、アシルオキシ基、アルキル基などが知られています。本研究ではシリル基が液晶の側鎖として働くことを示し、その性質を検討しました。シリル基のケイ素原子上には長鎖のアルキル基の他に置換基を2個まで導入することができます。この置換基が水素原子2個（化合物1）あるいは水素原子とメチル基が1個ずつ（化合物2）の場合はSmA相を示しますが、メチル基2個（化合物3）にするとキュービック相を示します。このキュービック相では液晶分子がミセルを形成し、これが立方最密充填構造をとっていることがわかりました。また、シリル基以外に14族元素置換基としてゲルミル基も液晶の側鎖として用いることができます。液晶の温度範囲はアルキル基（化合物4）>シリル基（化合物5）>ゲルミル基（化合物6）の順に狭くなり、スタニル基（化合物7）では液晶相が消失することがわかりました。

3 色素としてのシリル置換5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリンの研究
種々のシリル置換5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリンを合成し、その光物性を検討しました。5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン（TPP）にシリル基が置換しても、紫外可視吸収スペクトルのSoret帯やQ帯にはそれほど大きな変化は見られません。しかし、一重項酸素生成の量子収率はTPPでは0.58であるのに対して、5,10,15,20-テトラキス(4'-トリメチルシリルフェニル)ポルフィリンでは0.77となり、大きく増加します。そのためがんの光線力学療法に用いる増感剤として有用と考えられます。実際に、がん組織をもつマウスにシリル基をもたない類縁体を投与して、がん組織に光を照射すると、治療効果は非常に小さいですが、シリル置換テトラフェニルポルフィリンを投与したときは、がん組織がほぼ消滅することがわかりました。本研究成果は、群馬大学の平塚浩士学長、竹内利行副学長、同大学院理工学府の堀内宏明准教授、秋田県立大学生物資源科学部の穂坂正博教授との共同研究によるものです。





研究代表者

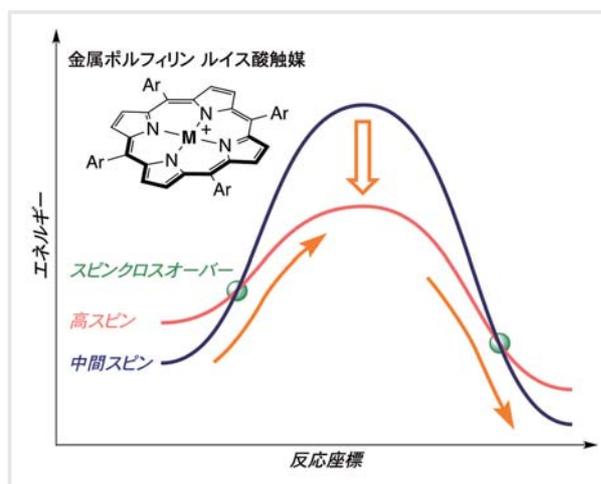
倉橋 拓也

京都大学大学院工学研究科 准教授

本研究の目的は、ポルフィリン金属錯体がルイス酸触媒として従来にない機能を有していることに着目し、革新的合成プロセスを開発することです。すなわち、ポルフィリン金属錯体への基質または生成物の配位によるルイス酸性の変化が中心金属の電子構造に由来するものであり、このような特徴を活用することにより、互いに二律背反の関係にある基質の配位活性化と、生成物解離および触媒再生の両立を実現します。二酸化炭素をはじめ不活性カルボニル化合物のポルフィリン金属触媒による求電子的活性化に基づく変換反応と合成プロセスを開発しています。

1 ルテニウムポルフィリン触媒によるトランス付加型 Diels – Alder 反応の開発に成功

天然物などの分子骨格に多くみられる、縮合六員環骨格であるトランス型オクタロンを選択的に構築できる新規触媒反応の開発に成功しました。ルテニウムポルフィリン錯体を触媒として用いることにより、エノンとジエンによる環化付加反応が室温で進行して、トランス型オクタロンが生成します。この反応では、まずシス型オクタロンが生成した後に、反応系中で速やかにトランス型に異性化していることを明らかにしました。従来型合成法では、 α 位臭素化エノンとジエンを環化付加して単離精製した後に、スズヒドリド還元剤により異性化するという二段階の工程が必要でしたが、新たに開発した触媒反応を用いれば一工程でエノンとジエンから一挙にトランス型オクタロンが合成できることを明らかにしました。



2 鉄ポルフィリン触媒による hetero-Diels – Alder 反応の開発と触媒機能の解明に成功

鉄ポルフィリン錯体を設計して触媒に用いることで、従来は達成できなかった形式のアルデヒドとジエンの hetero-Diels – Alder 型環化付加反応が進行して、医薬・農業における重要な基本骨格であるピラン環が高収率・高選択的に合成できることを明らかにしました。従来は、二つの極めて反応性の高いアルデヒドとジエンを使用する必要がありましたが、開発した触媒を用いることにより反応性の低い基質を用いても、官能基・位置選択的にピラン環が構築できることを見いだしました。さらに、この触媒反応において、鉄ポルフィリン錯体の電子構造が軸配位子となる基質や生成物によって、変化することを触媒機構の詳細な解析により明らかにしました。

3 コバルトポルフィリン錯体を用いる触媒反応の開発に成功

金属ポルフィリン錯体としてコバルトを中心金属に有する触媒を設計して用いることで、新形式のシクロプロパン化合物とアルデヒドの [3+2] 型環化付加反応が進行して、医薬・農業における重要な基本骨格であるフラン環が高収率・高選択的に合成できることを明らかにしました。従来法と比べ、開発した触媒を用いることにより反応性の低い基質を用いても、位置選択的にフラン環が構築できることを見いだしました。

4 ルテニウムポルフィリン錯体による非対称置換型ジヒドロピラン環化合物の触媒的合成に成功

ルテニウムポルフィリン錯体を触媒として用いることで、従来は達成できなかった形式の不飽和イミンとアルデヒドの脱水を伴う [4+2] 型環化付加反応が進行して、医薬・農業における重要な基本骨格であるジヒドロピラン環が高収率・高選択的に合成できることを明らかにしました。従来法では合成が困難であった、非対称置換型のジヒドロピラン環化合物の合成法を新たに見いだしました。

独自の基礎科学に基づく 革新的不斉炭素-炭素結合生成反応の創成と展開

14



研究代表者

小林 修

東京大学大学院理学系研究科 教授

共同研究者

石谷 暖郎

東京大学大学院理学系研究科 特任准教授

本研究は、工業レベルでも使用することのできる真に有効な不斉触媒の創製、およびそれを用いる不斉炭素-炭素結合生成反応の開発を指向し、これまでに研究代表者らが開発してきた独自の基礎科学をさらに発展させることによる有機合成の技術革新を目的としています。

1 単純アミドの触媒的不斉 1,4-付加反応を実現

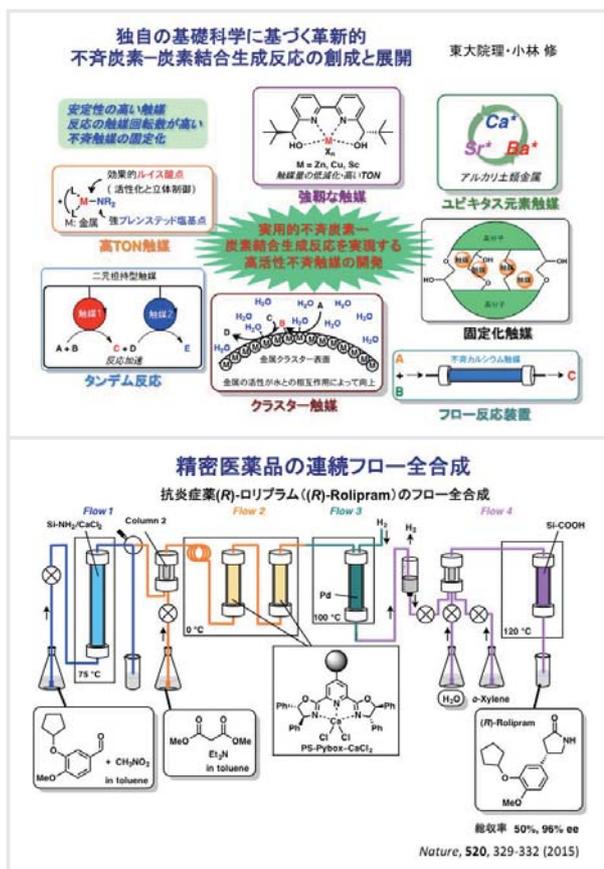
塩基触媒による立体選択的炭素-炭素結合生成反応は、極めて高い原子効率で進行することから理想的な分子骨格構築反応です。しかしながら、従来用いることのできる炭素求核前駆体は反応点に比較的高酸性度の高い水素原子を有するものに限られており、反応点に酸性度の低い水素原子を有する低酸性求核前駆体を用いる反応は困難でした。今回、強塩基性を示すアルカリ金属アミドを不斉修飾し、また反応中間体が強塩基性を有するように反応基質をデザインすることによって、低酸性炭素求核前駆体である単純アミドの触媒的不斉 1,4-付加反応を実現しました。本成果は、触媒の反応に適用困難であった低酸性基質を用いる触媒的不斉炭素-炭素結合生成反応の開発に新たな道を拓くものだと考えられます。

2 キラル金属ナノ粒子触媒の開発に成功

金属ナノ粒子は有機合成反応において様々な触媒活性を示すことから、非常に有望な触媒です。しかし、金属ナノ粒子を用いて不斉合成反応を行うためには、ナノ粒子表面を厳密に不斉修飾しなければならないため、通常金属ナノ粒子による触媒的不斉合成反応の実現は極めて困難でした。今回、ロジウムと銀から成る金属ナノ粒子を固定化した高分子固定化ロジウム/銀二元金属ナノ粒子触媒に対して、不斉配位子としてキラルジエンを添加することにより、触媒的不斉 1,4-付加反応が高い不斉収率で進行することを見いだしました。本成果は、キラル金属ナノ粒子を用いる触媒的不斉合成の発展につながると同時に、金属ナノ粒子触媒の科学に新たな知見を与えるものであります。

3 精密医薬品の連続フロー全合成を達成

従来の医薬品等の精密化学品の合成では、目的物までの多段階反応をそれぞれ大きな反応容器を用いて一反応ごとに仕込みと後処理、精製（バッチ反応）を行い、それぞれの段階で中間体を得て次段階に移行しています。しかし、これらの操作は時間的な問題、安全性の問題や、中間体の医薬品原料としての扱いの煩雑さ等の問題から、多大なエネルギーとコストを必要としてきました。これに対して、フロー反応システムを用い、幾つもの反応カラムを連結させることにより多段階反応を連続的に行う合成法は、これらの問題を解決できることから、理想的な有機合成手法といえます。今回、独自に開発した高分子固定化キラルカルシウム触媒を用いる不斉 1,4-付加反応を鍵段階とする連続フロー法による抗炎症薬 (R)-ロリプラム ((R)-Rolipram) の全合成を実現しました。本成果は医薬品等の精密化学品の供給法を大きく換えうる画期的な成果といえます。



超分子クラスター触媒による水を電子源とした CO₂ 還元反応系の構築

15



研究代表者

近藤 美欧

大学共同利用機関法人自然科学研究機構 分子科学研究所 助教

本研究課題では、①レドックス活性金属イオンを精密配置させたクラスター触媒、②分子内部にナノ反応場を有する超分子触媒を構築し、多電子変換反応の高効率化および高選択化を目指します。さらに、③これら2つの特長を併せ持つ超分子金属クラスター触媒を創出し、水中における人工光合成の化学を展開します (Figure 1)。

1 鉄5核錯体触媒の詳細な機能評価に成功

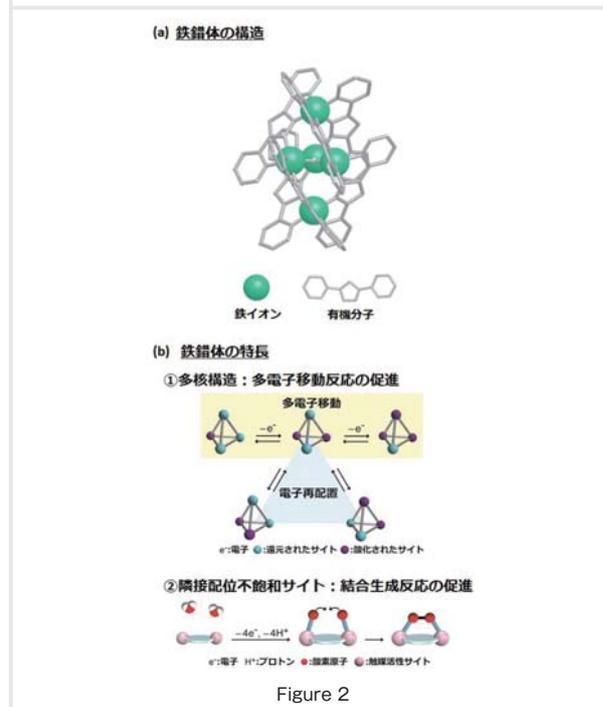
天然の光合成系に匹敵する高い活性を持ち、耐久性が高く、安価な金属元素で構成される酸素発生触媒の開発は、人工光合成技術の実現に当たって重要です。特に、地殻存在量が最も多い遷移金属である鉄を用いた触媒の創製は極めて重要な研究ターゲットとされてきました。そこで本研究では、“多核構造”ならびに“隣接する水分子の活性サイト”という2つの特長を有する鉄5核錯体 (Fe₅O(bpp)₆, bpp=3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole, Figure 2) の酸素発生触媒能の詳細な評価を行いました。電気化学測定を用いて触媒回転頻度を見積もったところ、毎秒 1,900 回という値が得られました。これは、既存の分子性鉄触媒の中で最も大きな値です。加えて、鉄5核錯体は選択的に酸素のみを発生させる触媒でありかつその触媒耐久性も高い(触媒回転数: 100万回以上)ことが示されました。以上本研究では、鉄5核錯体が酸素発生の非常に良好な触媒であることを明らかにしました。

2 鉄5核錯体触媒の反応メカニズムの解明

1 によりその高い触媒活性が明らかとなった鉄5核錯体の酸素発生メカニズムを理解することは、この錯体が有する2つの特長、“多核構造”ならびに“隣接する水分子の活性サイト”の意義を評価する上で大きな意味を持ちます。そこで本研究では、実験・計算科学的手法を併用した反応機構の解明を目指しました。その為に、触媒反応中に生成する複数種の中間体を単離・同定し、電子状態の決定も行いました。更に、量子化学計算を用いて各素過程の熱力学的パラメータを明らかにすることで、その反応経路に関して解析を行いました。その結果、確度の高い酸素発生反応機構を提唱することに成功しました。得られた反応機構では、鉄5核錯体の有する多核構造に由来する迅速な電子移動反応ならびに隣接する水分子の活性サイトを利用した分子内での酸素-酸素結合生成が進行していることが認められ、本錯体の有する構造がその良好な触媒能に大きく寄与することが明らかになりました。

3 基質認識サイトの導入による酸素発生触媒能の向上に成功

触媒活性サイト近傍の第二配位圏に基質の認識サイトを導入することは、触媒能の向上に当たって有効な手段であると考えられます。そこで本研究では、酸素発生触媒として知られる Ru 単核錯体に化学修飾を行うことで、基質の認識サイトを導入することとしました。具体的には、Ru 錯体を構成する配位子に Ce イオンの配位サイトとして機能する SO₃ 基を導入しました。得られた錯体の酸素発生能の評価を行ったところ、SO₃ 基に捕捉された Ce イオンが水分子を認識し、Ce と結合した水分子が Ru 中心に結合した水分子と反応することで、分子内酸素-酸素結合生成が効率的に進行し、酸素発生がより温和な条件において進行することが明らかになりました。本成果は、第二配位圏の利用により、酸素発生反応の加速を初めて示した重要な結果であるといえます。



多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応

16



研究代表者

櫻井 英博

大阪大学大学院工学研究科 教授

共同研究者

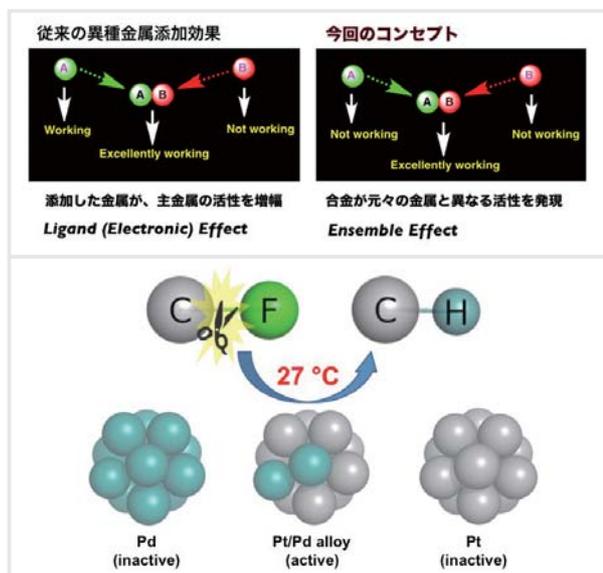
江原 正博

大学共同利用機関法人自然科学研究機構
計算科学研究センター 教授

2種類以上の金属を混ぜ合わせてナノメートルサイズの大きさにした「合金クラスター」を用いて、金属の組み合わせ次第でこれまでの金属ではできない触媒機能を発現させることを目的としています。

1 炭素-塩素結合の低温での切断反応開発およびメカニズム解明に成功

金とパラジウムの合金クラスターを用いると、それぞれ単独の金属では実現できなかった低温での炭素-塩素結合を活性化することができることを見出しました。その結果、従来の触媒では高温条件が必要だった芳香族塩化物のUllmannカップリング反応を室温で行うことができるようになりました。その特異な反応性は、金とパラジウムが隣りあったクラスター表面で、二種の金属が協奏的に作用することにより実現していることが、理論計算を駆使することにより解明することができました。さらに、これまで議論の対象となっていたカップリング反応におけるパラジウム触媒の反応中での挙動を実験的にも理論的にも明らかにし、今後の触媒設計に重要な情報を提供しました。



2 炭素-フッ素結合の低温での切断反応開発およびメカニズム解明に成功

さらに私たちは、より結合エネルギーが大きく、切断が困難な炭素-フッ素結合切断を室温で行うことを試みました。その結果、合金の組み合わせをパラジウムと白金に変えることで、芳香族フッ化物の水素化脱フッ素化反応を室温で触媒することに成功しました。この反応は、それぞれ単独の白金、パラジウム触媒を用いても、また炭素-塩素結合活性化で有効だった金/パラジウム合金を用いても進行しません。さらに理論計算のサポートと種々の実験事実より、この炭素-フッ素結合切断のメカニズムは、先に示した金/パラジウム合金触媒による炭素-塩素結合切断や、通常の触媒で起こる炭素-ハロゲン結合切断反応とは全く異なり、パラジウム、白金が炭素-フッ素結合切断にそれぞれ非常に重要な役割を果たしていることを明らかにしました。

3 高分子マトリクスによる金属クラスターの反応活性化に成功

私たちの研究では主に、反応活性である金属ナノクラスターを保護し、なおかつその活性を失わないようにするため、その活性表面を有機高分子でラップする手法を用いてきました。このような金属クラスター触媒を保護するための高分子は、ごく弱い相互作用しか持たないために、保護以外の役割を持たない、いわゆる黒子のような存在と考えられてきました。ところが、私たちは同じ高分子でもその鎖長を変えただけで、クラスターのサイズに依存して、既存の触媒をはるかに凌駕する活性を与えることを見出しました。つまり、高分子と金属クラスターにはサイズの「相性」があり、それがマッチした構造を創出することができれば、既存の触媒では達成できなかった活性を発現することも可能です。このように、高分子のデザインによる金属触媒の活性制御、という新たな考え方を生み出すことができました。

分子触媒と固体触媒のクロスオーバー領域の精密化に基づく 二酸化炭素の資源化法の開発

17



研究代表者

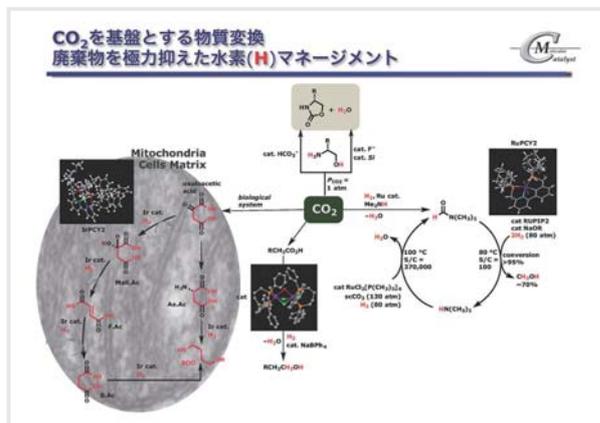
齋藤 進

名古屋大学大学院理学研究科 教授

分子触媒と固体表面触媒の境界領域を精密化するための、全く異なる二種類の方法論を提案し、CO₂を直接的もしくは間接的に資源化するための新手法を開拓します。第一に分子触媒表面と「水素と熱」を用いて、第二に分子-固体触媒表面と「光と水（アルコール）」を用いて本方法論の妥当性を検証します。

1 CO₂をβ-アミノアルコールに脱水固定化する触媒の開発に成功

フッ素アニオン (F⁻) を触媒トリガーとするCO₂からの脱水的オキサゾリジノン合成に成功しました (RSC Adv. 2014)。天然アミノ酸類の水素化で得られるβ-アミノアルコールとCO₂との脱水反応に基づくものです。これまで固体触媒や金属触媒、および化学量論量以上の脱水剤を必要としていた高温反応に対して、金属を用いずより低温で働く、全く新しい触媒的手法を提供しました。この発見は我々の関連する発見「HCO₃⁻が触媒として働く」(Tetrahedron Lett. 2013) を発展させたものです。砂 (-O(SiO)₂-) と類似の構成成分をもつシロキサンとF⁻とを組み合わせることでさらに高活性の触媒へと誘導できました。砂や有機シロキサンは有用な不均一系触媒としても知られているため、今後、回収・再利用可能で廃棄物を極力抑えることのできるCO₂変換用の固体触媒へと応用できる可能性があります。



2 カルボン酸が自己誘導するカルボン酸の触媒的水素化に成功

我々の身の回りには様々なカルボン酸が存在しています。再生可能資源や石油化学プロセスなどから大規模生産が可能です。実際に、カルボン酸はCO₂から逆水性ガスシフト反応でも得られます。カルボン酸の水素化触媒はこれまで回収・再利用可能であるなど実用的に優れた固体触媒 (不均一系触媒) を中心に発展してきましたが、高温・高H₂圧を必要とします。我々は、ある特殊なRu錯体が様々なカルボン酸に対応するアルコールへと比較的省エネかつ高選択的に水素化できることを発見しました。Ru (OCOR) による水素分子開裂からカルボン酸のカルボニル炭素へのヒドリド移動を含めたカルボン酸の水素化機構は「カルボン酸の自己誘導型のカルボン酸の水素化」と呼べます。本研究の成功は、この新しい触媒設計概念の具現化とルテニウムカルボキシレートという分子触媒表面の役割の顕在化に基づくものです (Nat. Commun. 2015)。本成果は中日 (朝刊)、日刊工業新聞、科学新聞、JST News 2016年1月号などで社会に向けて発信されました。

3 トリカルボン酸 (TCA) 回路の代謝生成物C₄ジカルボン酸の水素化に成功

生物のミトコンドリア代謝生成物の代表であるコハク酸など様々なC₄カルボン酸類はバイオマス資源・再生可能資源としてその大量生産法がカナダや米国の会社で既に確立されています。今後これらC₄資源を炭素資源として有効活用することが求められています。我々はコハク酸、フマル酸、マレイン酸、リンゴ酸、スバラギン酸、酒石酸などのC₄ジカルボン酸を触媒的に水素化し、1, 4-ブタンジオール (BDO) へと高収率・高選択的に誘導する新しいIr錯体触媒を開発しました。(P,N,N,P)型四座配位子を有するIr錯体は、その頑健な構造からIrを中心殻にもつ分子触媒表面を提供します。本触媒サイクルは多段階の異なる素反応を含みます。例えば、水素化脱酸素 (HDO)、脱酸素脱水 (DODH)、脱酸素脱アンモニア (DADA) です。水素化のみならずこれら別の素反応を促進する分子触媒表面は、より高温でしか働かない固体触媒表面と似て非なる性質をもっています (触媒年鑑2015)。

触媒的不斉ドミノ反応を基盤とする実用的分子変換

18



研究代表者

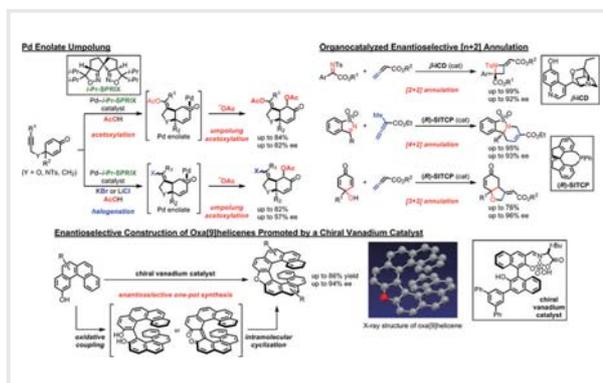
笹井 宏明

大阪大学産業科学研究所 教授

遷移金属触媒と有機分子触媒を固定化したキラルハイブリッド触媒の創製を行います。各活性サイトが独立に機能する本触媒の特長を活かして、環境調和性の高いドミノ反応に立脚した光学活性医薬資源の効率的な不斉合成を目指します。

1 バラジウムエノラートの極性転換に立脚した多官能性カルボニル化合物の触媒的合成

パラジウムエノレートは精密有機合成において広く利用されているものの、通常は他の金属エノレート種と同様にアルデヒドのような求電子剤と反応します。パラジウムエノレートに対して求核剤を反応させることができれば、カルボニル化合物の合成に多様化をもたらすと期待できます。当研究室では、スピロビスイソキサゾリン配位子 SPRIX の特徴的な反応促進効果を活かし、反応中間体として生じるパラジウムエノラートをアセテート求核種で捕捉する「極性転換反応」を世界に先駆けて達成しました。基質アルキル部位のアセトキシ化、分子内環化、パラジウムエノレートへの求核的アセトキシ化が連続する本手法を用いれば、入手容易なアルキルシクロヘキサジエノン類からカルボニル基の α 位にアセトキシ基を有する多官能性二環式化合物が簡単に合成できます。この触媒的極性転換反応は不斉合成への展開も可能であり、光学的に純粋な SPRIX を用いれば高いエナンチオ選択性で生成物を与えます。



2 バナジウム触媒を用いたドミノ反応によるオキサ[9]ヘリセンのエナンチオ選択的合成

複数の芳香環がオルト位で縮環した非平面性らせん状化合物のヘリセンは、その光学的・電子的特性から機能性材料として注目されています。しかしながら、ヘリセンの効率的な合成法の報告例は未だ少なく、とりわけ芳香族複素環を含むヘリセン型分子の触媒的不斉合成は未開拓な領域です。このような背景の下、我々は、2-ナフトール誘導体の不斉酸化のカップリング反応において優れた触媒作用を示すキラル二核バナジウム錯体を、2-ヒドロキシベンゾ[c]フェナントレンを基質とする反応に適用したところ、光学活性なオキサ[9]ヘリセンが一举に得られる触媒的不斉合成法の開発に成功しました。触媒構造を最適化した結果、1,1'-ビ-2-ナフトールから誘導したキラル単核バナジウム錯体が、炭素-炭素結合形成と分子内閉環反応から成る本ドミノプロセスを効率的に促進し、光学活性オキサ[9]ヘリセンの構築に有効であることを見出しました。

3 キラル有機分子触媒による [n+2] 型エナンチオ選択的環化反応の開拓

キラル有機分子触媒は、遷移金属触媒反応の際に見られる触媒の失活や金属による反応生成物の汚染といった問題がなく、環境調和型プロセスの構築という観点から重要な研究課題となっています。当研究室では、二重活性化機構で反応を促進するキラル有機分子触媒の開発にいち早く取り組み、イミンと α, β -不飽和ケトン類との形式的付加反応である aza-森田-Baylis-Hillman 反応を高エナンチオ選択的に促進する不斉触媒を見出しています。この成果を踏まえ、様々なキラル有機分子触媒を用いて、ケチミンとアレン酸エステル類との [4+2] 型環化反応や [2+2] 型環化反応、あるいはアレン酸エステル類と環状ジエノンを反応基質とした [3+2] 型環化反応によって、医薬品原料として有用な多官能性テトラヒドロピリジン誘導体、多置換アゼチジン誘導体ならびにテトラヒドロベンゾフラン誘導体のエナンチオ選択的合成に成功しました。

環境に優しい低エミッション型 脱水素クロスカップリング反応の開発

19



研究代表者

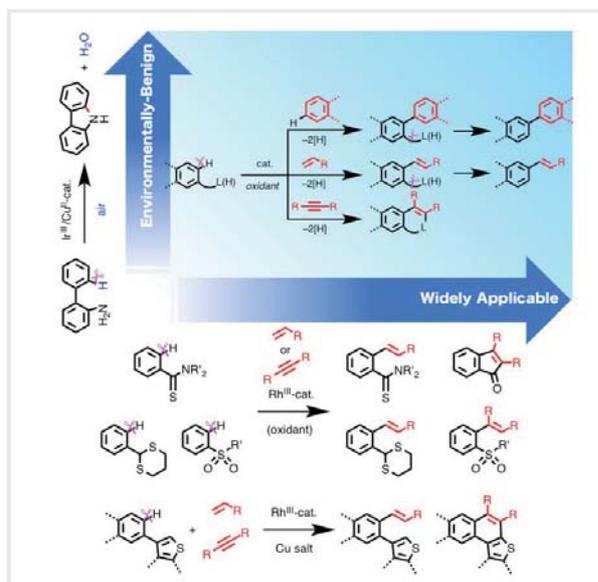
佐藤 哲也

大阪市立大学大学院理学研究科 教授

本研究では、出発物質として入手容易な芳香族炭化水素を用いた低エミッション型脱水素カップリング法の開発、ならびにそのような環境調和型反応法による新規 π 電子系機能分子の創製を目的としています。

1 種々の含硫黄配向基を利用した脱水素カップリング反応開発に成功

炭素-水素結合を位置選択的に切断し、脱水素カップリングを行うためには通常ヘテロ元素を含む配向基の利用が有効ですが、これまで主に含酸素および含窒素官能基が用いられてきました。本研究では、これまであまり利用されていない含硫黄官能基に注目して検討を行ったところ、ロジウム触媒を用いる脱水素カップリングにおいて、チオアミド基やチオアセタール基、スルホニル基等が配向基としてうまく機能し、近傍の炭素-水素結合が選択的に切断され、アルケンやアルキン等の不飽和化合物との直接カップリングが効率よく行えることを見出しました。このような配向基は、他の遷移金属触媒を用いる反応にも適用できると考えられ、関連する合成反応が今後開発されると期待されます。



2 π 電子系を配向基とする脱水素カップリング反応開発に成功

上述のようなヘテロ原子を含む σ 配位性の配向基ではなく、アルケニル基やアルキニル基、シアノ基やアリール基等の π 電子ユニットも配向基として機能することがわかってきました。ヘテロアリール基の π 電子系ユニットが配向基として機能し、近傍の炭素-水素結合の位置選択的切断に用いることができれば、ヘテロ環を含む π 電子系分子からより高度に共役系の拡張された π 電子系分子を合成するホモロゲーションが可能となると考えられます。ロジウム触媒を用いて、3-フェニルチオフェンおよび類縁体をアルケンやアルキンとともに反応させると、チオフェン環の π 電子系を配向基としてオルト位の炭素-水素結合が切断され、脱水素カップリングが進行することがわかりました。

3 空気を最終酸化剤とする脱水素環化によるカルバゾール合成に成功

イリジウム触媒/銅助触媒を用いて、2-フェニルアニリン類を空気下反応させると、無置換アミノ基のイリジウム中心への配位を鍵として2'位の炭素-水素結合が切断され、分子内脱水素C-H/N-Hカップリングが効率よく進行することを見出しました。様々な置換基を有する2-フェニルアニリン類が容易に入手できることから、多様な位置に多様な置換基を有するカルバゾール誘導体が簡便に合成できるようになります。この反応では、イリジウム触媒の再酸化段階において銅塩が必要となりますが、銅塩も系中で空気により再酸化されるため、その添加を触媒量に抑えられます。このように本反応系では最終酸化剤が空気中の酸素であることから、副生成物が水のみで環境調和型カップリングと言えます。

ニッケル錯体によるアルケンとCO₂からのアクリル酸誘導体の直接的合成法の開発と新規ナノ粒子ニッケル錯体の創製と応用

20



研究代表者

佐藤 美洋

北海道大学大学院薬学研究院 教授

共同研究者

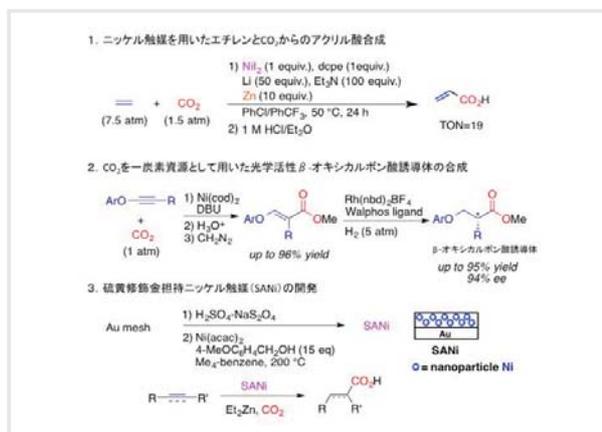
有澤 光弘

大阪大学大学院薬学研究院 准教授

化学的反応性の乏しいCO₂はニッケルを中心とした遷移金属ニッケル錯体存在下、多重結合と反応し「メタラクトン中間体」を生成します。本研究ではエチレンとCO₂との反応によるメタラクトンの生成を詳細に検討し、化学製品の原料として重要なアクリル酸誘導体を合成できる効率の良い触媒反応の開発を目指しています。

1 ニッケル触媒を用いたエチレンとCO₂からのアクリル酸合成法の改良に成功

エチレンと二酸化炭素から直接アクリル酸を合成することは「夢の反応」として世界中で精力的に研究されています。我々は、ヨウ化ニッケルを触媒として用いることにより、従来法よりもエチレンとCO₂が低圧条件でも進行することを見出しました。さらに本反応系では、従来法では大過剰必要であった亜鉛の使用を大幅に減らすことが可能で、触媒回転数(TON)も20程度と、従来法に匹敵する効率でアクリル酸を合成できる反応系を開発しました。



2 CO₂を一炭素資源として用いた光学活性β-オキシカルボン酸誘導体の合成に成功

CO₂と「非対称な多重結合」からメタラクトンを調製する際、単一の中間体のみを形成させるのは一般に困難です。我々は、多重結合の電荷に偏りがある場合は、ニッケル触媒とCO₂との反応によって立体選択的にニッケラクトンが形成できることを見出しました。すなわち、イノールエーテルを基質とした反応では立体選択的にニッケラクトンが生成することを見出し、本反応によって得られたβ-オキシアクリル酸誘導体はRh触媒を用いた不斉水素化反応によって光学活性β-オキシカルボン酸誘導体へと変換できました。

3 硫黄修飾金担持ニッケル触媒 (SANi) の開発に成功

0価ニッケル錯体は高い触媒活性を有するものの、化学的に不安定であることや毒性が高いことから工業的な利用は多くはありません。しかし、地球上に大量に存在し安価であることから潜在的な利用価値は高く、高活性な不均一系ニッケル触媒の開発は工業利用において重要です。我々は簡便な方法で、硫黄修飾した金メッシュ上に自己組織的にナノ粒子状のニッケルを担持できることを見出し、硫黄修飾金担持ニッケル触媒 (SANi) の開発に成功しました。また、このSANiが種々のクロスカップリング反応やアルキンへのCO₂を用いたカルボキシル化反応に利用できることも明らかにしました。



研究代表者

澤村 正也

北海道大学大学院理学研究院 教授

共同研究者

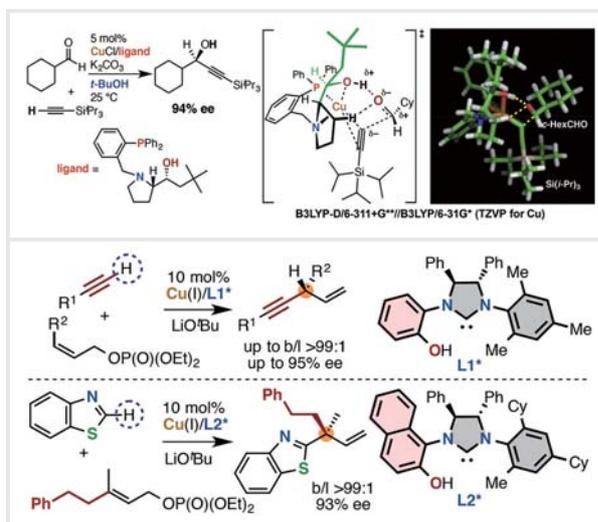
森 聖治
武次 徹也

茨城大学理学部 教授
北海道大学大学院理学研究院 教授

先進的量子力学計算に基づく反応シミュレーションを駆使した触媒設計に基づき、「固相担持ホスフィン-遷移金属システム」、「水素結合協働型キラル銅(I)触媒システム」、および「フェノール-NHC-銅(I)キラル触媒システム」など、有機化合物の不活性C-H結合を高効率かつ高選択的に化学変換する不斉合成反応を開発しています。

1 固相担持モノホスフィン-遷移金属システムによる不活性 sp^3 -C-H結合ホウ素化反応の開発

固相担持かご型ホスフィンSilica-SMAPを配位子とするIr触媒の存在下、電子的活性化基や不飽和結合を持たない単純アルキル基の sp^3 -C-H結合ホウ素化反応が、ピリジンを配向基として位置選択的に進みました。第2級C-H結合のホウ素化にも有効であり、穏和な条件下、第2級アルキルボロン酸エステルが高収率で得られます。配向基として複素芳香環やイミン等も利用可能です。またシクロプロパン環やシクロブタン環の sp^3 -C-Hホウ素化が特に効率よく高立体選択的に進行することも見出し、第3級 sp^3 -C-H結合の反応も可能であることを明らかにしました。



2 水素結合協働型キラル銅(I)触媒システムによる末端アルキンC-H結合の活性化に基づく不斉反応の開発

トリフェニルホスフィン誘導体とキラルアミノアルコールの共有結合からなる不斉配位子と銅(I)塩の組み合わせによって水素結合協働型キラル銅(I)触媒システムを構築し、これを用いて、末端アルキンのアルデヒドへの不斉付加反応を開発しました。生成するキラルプロパルジリアルコールはキラル化合物の合成中間体として汎用性の高い化合物です。DFT計算による反応経路解析により、配位子-基質間水素結合がアルコール溶媒中で作用すること、非極性 $C(sp^3)$ -H結合による非古典的水素結合が補助的に働く2点水素結合に基づく立体制御メカニズムを明らかにしました。

3 フェノール-NHC-銅(I)キラル触媒システムによる末端アルキン sp -C-H結合およびアゾール sp^2 -C-H結合の不斉アリル化反応の開発

フェノール性水酸基を含む新規不斉N-ヘテロ環カルベン配位子を開発し、その銅錯体を不斉触媒とする末端アルキンの第1級リン酸アリル類に対するエナンチオ選択的アリル位アルキル化反応を開発しました。多様な末端アルキンを $C(sp)$ -H結合の事前活性化なしに直接利用できます。展開研究としてアゾール sp^2 -C-H結合のエナンチオ選択的アリル化による第4級不斉炭素中心の構築にも成功しました。

4 量子力学計算による反応経路自動探索法の拡張と高速化

反応経路自動探索法である人工力誘起反応(AFIR)法の開発を進め、分子間の反応経路を自動探索するために開発されてきた同手法(多成分AFIR法)を分子内の異性化経路および分子の分解経路にも適用できるよう拡張しました(単成分AFIR法)。これにより、触媒中間体の異性化や分解を系統的に解析できるようになりました。またAFIR法とQM/MM法を結合させて遷移金属錯体触媒による不斉反応の反応経路、選択性発現機構を解明する研究を通じ、AFIR法がC-H活性化触媒や不斉合成の研究に有効であることを実証するとともに、理論研究上の課題を明らかにし、これを解決するためのプログラムの改良を行っています。

先進的・実践的協奏機能型不斉触媒の開発と医薬合成の刷新

22



研究代表者

柴崎 正勝

公益財団法人 微生物化学研究会 微生物化学研究所 所長

先進性と実践性を併せ持つ新規触媒の不斉炭素-炭素結合形成反応の開発と、それらを活用する重要医薬品群の低環境負荷合成を両軸に推進し、ライフイノベーションの実現に向けた研究展開を行っています。

1 カarbonナノチューブ固定型触媒開発に成功

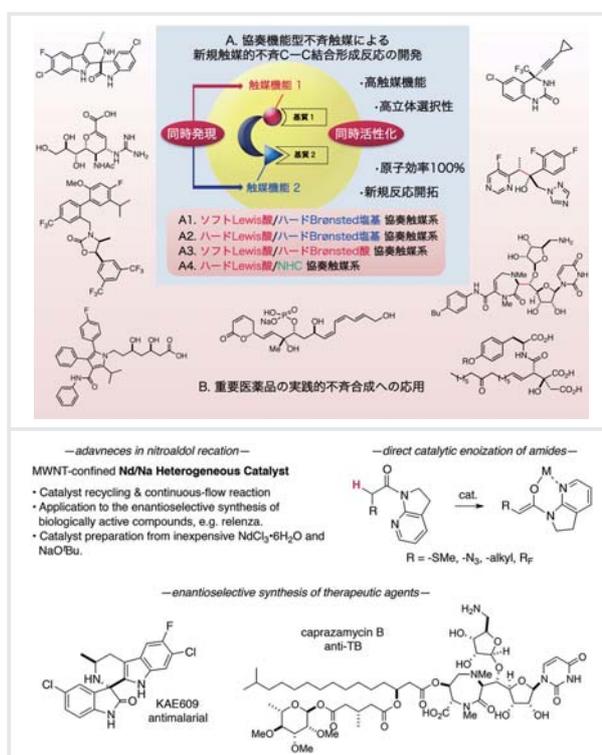
多くの不斉触媒反応は均一系反応であり、触媒の繰り返し使用が困難です。我々はカーボンナノチューブ (CNT) に固定化したNd/Na含有高機能不斉触媒の開発に成功し、有用な炭素-炭素結合形成反応であるニトロアルドール反応を不均一系で効果的に促進することを見出しました。この固体触媒の開発により、使用後の触媒の回収再利用・連続フロー型反応の実施が可能となり、21世紀型環境負荷を極限にまで抑えた有機合成が可能になります。本反応は抗インフルエンザ薬リレンザをはじめとする様々な医薬品の効率的な不斉合成に応用可能で、触媒原料としてのNd源も安価に大量入手可能なNd塩化物とする改良調製法の開発にも成功し、産業面での幅広い利用も期待されます。

2 アミドエノラートを機軸とする有用炭素-炭素結合形成反応の開発

活性炭素求核剤であるエノラートを反応容器中で触媒的に発生させ不斉炭素-炭素結合形成反応に供するダイレクト型反応は、90年代後半に見出されて以来有力な環境調和型反応として注目を集め、多くの研究者が参入する一大分野になりつつあります。エノラート形成の難易度はその前駆体の酸性度に大きく依存し、酸性度の低いアミドの直截的な触媒的エノラート化は困難でした。我々は、ソフトLewis酸により特異的に認識されるデザイン型アミドを用いる事で円滑なエノラート形成が進行する事を見出し、 α 位に硫黄・窒素・炭素・フルオロアルキル置換基を有するアミドを直接用いる原子効率100%のアルドール反応・マンニッヒ型反応の開発に成功しました。このデザイン型アミドは、低い求電子性に甘んじていた不飽和アミドを有力なマイケル反応受容体として高い反応性を賦与することも可能で、合成化学的に有用な光学活性化合物群を創出する重要反応になりつつあります。

3 独自の不斉触媒反応を利用した生物活性化合物の不斉合成

不斉触媒反応は、光学活性化合物群の合成において自由度と効率を最大化できる技術であり、実際の標的指向型合成に応用することで客観的に評価することができます。我々は有機化合物の骨格構築と不斉炭素導入を同時に達成できる不斉炭素-炭素結合形成反応に特に注力して開発を進めており、最近では抗マラリア活性を有するKAE609、多剤耐性結核菌に著効を示すカブラザマイシンBの不斉合成を達成しています。KAE609の合成では、ケチミンへのダイレクト型触媒的不斉アルキニル化反応を利用することで必要とされる不斉4置換炭素を構築しています。カブラザマイシンBは、チオアミドアルドール・ニトロアルドールの2つのダイレクト型不斉炭素-炭素結合形成反応と、不斉非対称化反応を駆使して構築しており、不斉触媒反応が生物活性化合物の不斉合成において強力な方法論となることを示しています。



触媒的不斉反応を駆使した精密制御による キラルπ空間の創製と評価

23



研究代表者

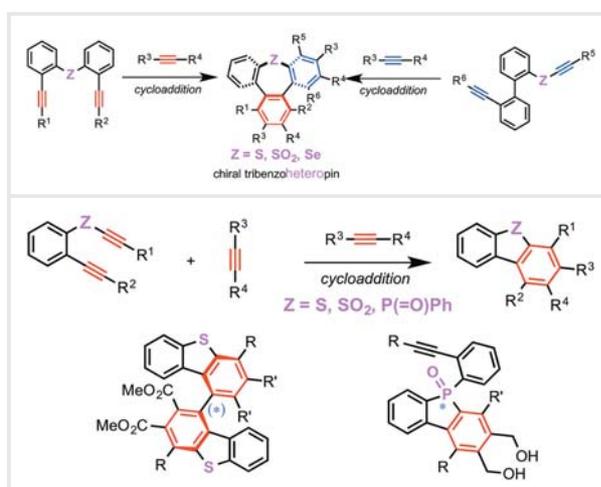
柴田 高範

早稲田大学理工学術院 教授

本研究では、遷移金属触媒を用いる反応により、複数の芳香環、特に硫黄原子などを含んだヘテロ芳香環により構成される“キラルな三次元”空間の不斉構築を目指します。そしてそのπ電子によるキラル空間を利用した新規な物性を創出することが最終目標です。

1 多置換トリベンゾヘテロピンの触媒的かつエナンチオ選択的 的合成

トリベンゾヘテロピンとは、ヘテロ原子を含む七員環骨格と3つのベンゼン環が縮環した化合物であり、有機エレクトロニクス材料の基本骨格に見られる構造です。さらに、トリベンゾヘテロピンは鞍型構造を持つことが知られており、置換基を1つ導入することで鏡像異性体が生じます。しかしながら、これまでにトリベンゾヘテロピン誘導体の触媒的合成は僅か1例であり、エナンチオ選択的不斉合成は、報告例がありませんでした。今回我々は、2-フェニルスルファニルベンゼン架橋を有するジイン、ならびにジフェニルチオエーテル架橋を有する1,8-ジインとモノアルキンの[2+2+2]付加環化反応による触媒的かつエナンチオ選択的なトリベンゾヘテロピン誘導体の不斉合成を達成しました。さらに得られたトリベンゾチエピンを加熱するとラセミ化が進行することがわかりました。そこで三置換体、四置換体それぞれについて熱安定性試験を行い、鏡像体過剰率の減少の時間変化を観測することにより鞍型構造の反転エネルギーを算出しました。



2 多置換ジベンゾヘテロール類の簡便触媒的合成

近年縮合多環式構造を有する有機化合物が機能性材料として注目されており、中でもヘテロ原子を含む骨格の有用性が注目を集めています。今回我々は、オルトベンゼンチオールで架橋された1,6-ジインとモノアルキンの[2+2+2]付加環化反応を検討したところ、カチオン性ロジウム錯体とジホスフィン配位子から調製した触媒を用いた場合に効率的に反応が進行し、高収率で目的の多置換ジベンゾチオフェン誘導体を得られました。本反応では、ジインの両末端の置換基ならびにアルキン上の置換基に広い一般性を有しており、さらにスルホン架橋、ホスホリル架橋のジインでも環化反応が進行しました。さらに、これらの反応を利用し、軸不斉を有するピ(ジベンゾチオフェニル)化合物、ならびにP-キラルなジベンゾホスホールオキシドのエナンチオ選択的合成を達成しました。

3 Si-H/C-Hカップリングによる新規な面不斉フェロセン類の触媒的不斉合成

フェロセンとその誘導体は、機能性物質や創薬化学などに幅広く用いられている有機金属化合物の一つです。しかしながら、sp²炭素-水素結合の直截的かつ触媒的活性化による面不斉フェロセンの合成例は未だに少ないです。そこで今回我々は、脱水素型Si-H/C-Hカップリングを用いて、エナンチオ選択的分子内シリル化により、ベンゾシロールとフェロセンが縮環した新規骨格であるベンゾシロロフェロセンの不斉合成を達成しました。キラルジエン配位子とカチオン性ロジウム錯体から調製される不斉触媒を用いることで高エナンチオ選択的にベンゾシロロフェロセンが得られました。

インターロック触媒を用いる高選択的高効率物質変換

24



研究代表者

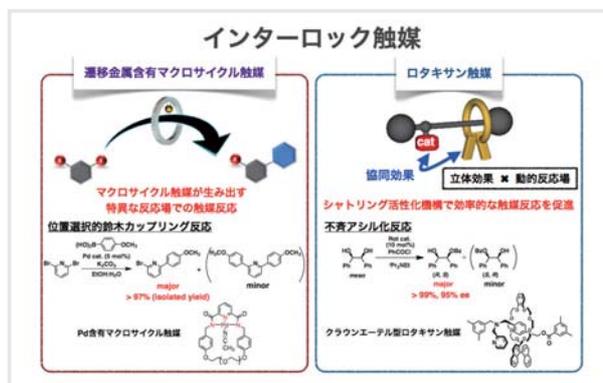
高田 十志和

東京工業大学物質理工学院 教授

本研究では、貫通型構造を鍵とした動的な反応場を提供する「インターロック触媒」を開発し、サイズ・形状選択的分子変換、高効率分子変換の達成を目的とします。単に嵩高い配位子を有する触媒ではなく、特異空間を生み出すインターロック触媒の開発は革新的触媒系の確立に大きく寄与します。

1 新規マクロサイクル触媒の開発

インターロック触媒の開発には新たなマクロサイクル触媒の合成が必要不可欠です。これまで十分な内孔を有するマクロサイクル配位子の合成例はそれほど多くなく、また、その内孔空間と触媒活性の関連性を調査した研究例もほとんどありませんでした。我々は複数の配位サイトから為るマクロサイクル配位子の合成に成功するとともに、環員数の異なるマクロサイクルを高収率で合成する手法を確立しました。これまで、Pdの他にCu、Ru、Ptなどの金属を導入した遷移金属含有マクロサイクル錯体合成が達成されてきています。これら環状の配位子を有する触媒は、下記に示すように、その構造に起因した特異な触媒能を発現し、新規触媒システムの構築が可能になると期待されます。



2 インターロック触媒を用いた連続的触媒反応による高効率分子変換

我々はインターロック触媒を用いた高分子基質の分子内環化反応が、高効率で進行することを明らかにしました。特に、一般的には進行が遅くなる反応後期において、その差が顕著に現れることを見出しました。さらに、高分子基質の分子量依存性を検討したところ、分子量の増大とともに反応がより早く完了する傾向が見られました。これらのユニークな触媒能の発現は、高分子基質とインターロック触媒の貫通型錯体構造形成が鍵になっていると推測されます。この構造を形成することで、触媒と基質が擬似的に一分子として振舞うことが可能となり、高分子基質上に存在する多数の反応点で効率的に触媒反応が進行すると考えられます。貫通型の中間体を形成不可能な嵩高い置換基を有する高分子基質では反応が進行しなかったことも、これらの考察を支持しています。インターロック触媒の特異的な触媒能とその発現機構が解明されたとともに、効率的分子変換システムの構築の達成に成功しました。

3 Pd含有インターロック触媒を用いた位置選択的鈴木カップリング

通常、反応性の等しい複数の反応点の中から、特定の箇所のみを反応させることは困難です。これに対して、我々はPd含有インターロック触媒を用いることで、同一分子内に存在する2つの反応点の一方のみで、選択的に鈴木カップリング反応が進行することを見出しました。この選択性は、インターロック触媒の構成成分である環状配位子の環員数に依存し、環員数の減少とともに選択性が上昇することも明らかにしました。インターロック触媒の内孔サイズが反応点を見分けるのに大きく影響していると言えます。この触媒の開発により、高効率・高効率での非対称ジアリールピリジンのワンポット合成が可能になりました。この反応は様々なボロン酸を用いた場合でも高い選択性を示したことから、非対称基質の簡便合成が可能になると期待されます。

不斉炭素-炭素結合生成反応による 触媒的環構築の高度化と応用

25



研究代表者

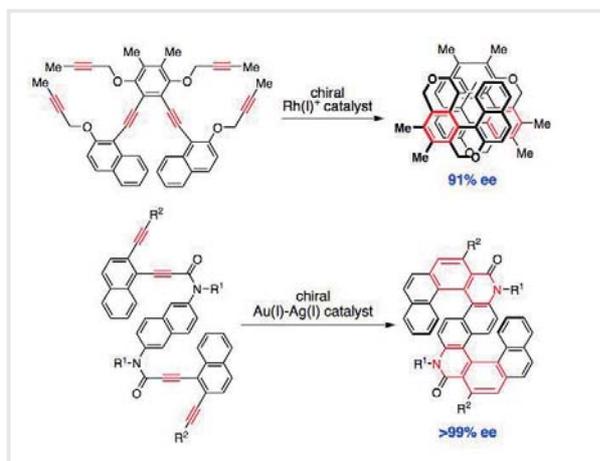
田中 健

東京工業大学物質理工学院 教授

本研究では、ノーベル化学賞になったクロスカップリング反応に代わる新しい概念に基づく芳香族化合物合成法として、既に修飾された不飽和と低分子化合物から芳香族化合物を「自在に組み立てる」手法の確立を目指します。そしてこの手法を不斉合成に展開し、これまで合成困難であったキラル芳香族化合物の触媒的不斉合成を目指します。

1 カチオン性ロジウム (I) 錯体触媒を用いた [2+2+2] 付加環化反応による非中心不斉および多点中心不斉の構築に成功

光学活性カチオン性ロジウム (I) 錯体触媒を用いた化学/位置/エナンチオ選択的 [2+2+2] 付加環化反応による、軸不斉ビアールおよび面不斉シクロファンの不斉合成に成功しました。また、「高い蛍光量子収率」と「優れた円偏光発光特性」を併せもつ低分子有機化合物の創製を目的とし、光学活性カチオン性ロジウム (I) 錯体触媒を用いたエナンチオ選択的 [2+2+2] 付加環化反応による、高次ヘリセンの不斉合成に成功しました。また、光学活性カチオン性ロジウム (I) 触媒を用いた分子間 [2+2+2] 付加環化反応により、官能基化された [12] シクロパラフェニレンの合成にも成功しました。さらに、非中心不斉だけでなく、アルケンおよびカルボニルを含む化学/位置/エナンチオ選択的分子間差環化三量化反応による多点中心不斉の構築にも成功しました。



2 電子不足カチオン性ロジウム (III) 錯体触媒を用いた C-H 結合官能基化によるヘテロ環構築法の開発に成功

電子不足カチオン性ロジウム (III) 錯体触媒を用いると、アニリドおよびベンジルアルコールの sp^2 C-H 結合活性化とアルケンとの付加環化を経由するヘテロ環構築反応が、アセトン溶媒中、室温・空気下で進行することを見出しました。また、アニリドとアルケンの酸化的オレフィン化反応も同触媒を用いると室温・空気雰囲気下で進行しました。本反応では、活性化アルケンだけでなく、不活性化 (脂肪族) アルケンでも高収率で反応が進行しました。さらに、アニリドとアルケン酸エステルの酸化的二重付加環化反応が室温・空気下にて良好な収率で進行することも見出しました。この新触媒は空気や水に対して極めて安定で取り扱い容易であるだけでなく、電子豊富アレーンの sp^2 C-H 活性化反応に幅広く適用可能であり、さらなる反応開発と共に探索段階から工業化に至る幅広い段階での応用も期待されます。

3 「カチオン性金 (I) 錯体触媒」を用いた高次ヘリセンの不斉合成に成功

立体障害に強く失活を抑制した新規な光学活性カチオン性金 (I) 錯体触媒を独自に開発し、アルキンの 4 連続分子内ヒドロアリール化反応による S 字型ダブルアザヘリセンの不斉合成に成功しました。そして、このヘリセンが極めて良好な円偏光発光特性を示すことを見出しました。本成果は、S 字型の構造により円偏光発光強度が著しく増大することを実験的に示した初めての例であり、有機円偏光発光材料の分子設計に重要な指針を与えるものです。また、アルキンの 4 連続分子内ヒドロアリール化反応による [10] アザヘリセンの不斉合成にも成功しました。さらに、カチオン性金 (I) 錯体触媒を用いたアルキン π 結合活性化を経由する脱芳香族化反応により、多点中心不斉の高選択的構築にも成功しました。

革新的低環境負荷型分子変換反応めざした新規方法論の創成

26



研究代表者

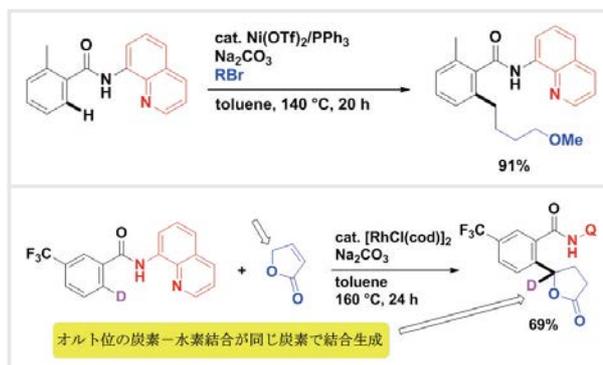
茶谷 直人

大阪大学大学院工学研究科 教授

炭素-水素結合活性化反応に新たなブレイクスルーを生み出し、炭素-水素結合の直截変換反応を力量ある物質変換反応に発展させることを最終目標とします。特に、二座配向基を利用することで、通常よく用いられる配向基では達成できない新しい炭素-水素結合活性化反応を開発することを目指します。

1 ニッケルを触媒とする炭素-水素結合活性化の汎用系の開発

元素戦略と関連して、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムなどに比べて安価で埋蔵量の多いニッケルを触媒とする炭素-水素結合活性化の研究が盛んに行われていますが、そのほとんどの反応は酸性度の高い炭素-水素結合をもつ基質に限定されていました。しかし、二座配向基を利用することで、酸性度の高い炭素-水素結合に限定されない触媒系を見出すことができました。芳香族アミド類のオルト位アリール化、アルキル化、メチル化、ベンジル化、スルホニル化、ヨウ素化など様々な変換反応を見出すことができました。アミド類のC(sp²)-H結合だけでなく、C(sp³)-H結合にも展開可能であることもわかりました。また、われわれが開発したこの系は他のグループにも利用されており、さらなる展開が期待されます。



2 ロジウムを触媒とする炭素-水素結合活性化の新機構の提案

ロジウムを触媒とする炭素-水素結合とアルケンとのアルキル化反応に、スチレンおよびアクリル酸エステルが適用できることがわかりました。さらに、 α 、 β -不飽和ラク톤を用いると、オルト位の炭素-水素結合の炭素と水素が α 、 β -不飽和ラク톤の酸素の離接位に結合するという今まで例のない新しい形式の反応の開発に成功しました。重水素標識実験の結果から、カルベン中間体を經由しているものと思われます。また、この形式の反応は、ジヒドロフランにも適用できることがわかりました。

3 ルテニウムを触媒とする炭素-水素結合活性化

塩化ルテニウムを触媒に用いると、芳香族アミド類のオルト位の炭素-水素結合が α 、 β -不飽和ケトンに付加(アルキル化)することを見いだしました。炭素-水素結合が α 、 β -不飽和カルボニル化合物と酸化的アルケニル化する例は多くありますが、アルキル化は限られた例しか知られていませんでした。特に、反応性が高いため高分子化しやすいメチルビニルケトンが適用できた初めての例です。さらに、炭素-水素結合とヨウ化アリールとのアリール化の開発にも成功しました。いずれの反応においても8-アミノキノリン配向基の存在は、必須であることがわかりました。



研究代表者

椿 範立

富山大学大学院理工学研究部（工学）教授

二酸化炭素とメタン（天然ガス）から、酸素或いは空気との同時改質反応によって高効率的に①合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）を合成します。②この合成ガスと二酸化炭素の混合ガスから新規低温合成方法でメタノール、ジメチルエーテル（DME）を効率よく合成します。③更にDMEと合成ガスからエタノールまで合成します。この①～③の化学変換に合わせて最適な触媒とプロセスを開発します（図1）。

1 二酸化炭素と天然ガスと酸素からの合成ガス合成

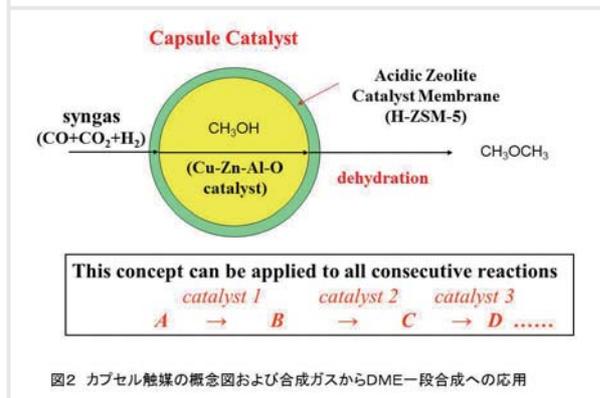
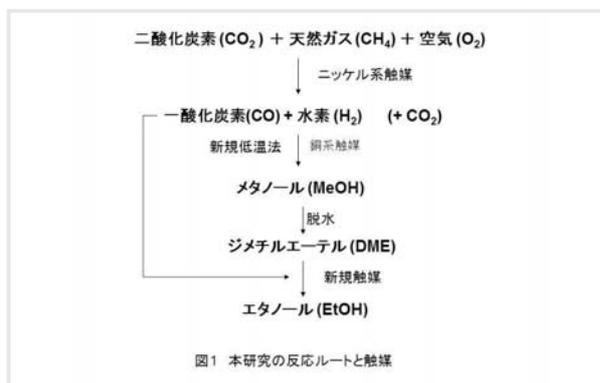
外部熱不要な自己改質方式で二酸化炭素とメタンと酸素（あるいは空気）から合成ガス（CO+H₂）の高速合成を研究し、新規モノリス SiC-Ni 系触媒を開発しました。炭素析出問題と触媒金属の sintering 問題を解決し、触媒の失活問題を克服しました。CO₂+CH₄+O₂ から合成ガスの製造研究では、吸熱反応である CO₂+CH₄ と発熱反応である CH₄+ 0.5O₂ を組み合わせ、両反応間で速やかに熱移動を行わせることにより、メタン改質反応を促進させます。伝熱性の優れたモノリス SiC 担体を触媒担体として、Ni を担持させて触媒を調製し、触媒活性と寿命等の触媒性能を調べています。空気より純酸素の製造コストとエネルギー消費が問題視されていたが、後段の新規低温メタノール合成と DME 合成では one-pass 転化率が 90-100% であり、未反応原料ガスのリサイクルが不要のため、CO₂+CH₄+Air からの、窒素を含む合成ガスをそのまま使用し、メタノール合成反応の出口からはメタノール製品と捨てられる窒素になります。経済性に優れた反応プロセスになります。現在日揮（株）、ハイケム（株）と大規模生産シミュレーションを行っています。

2 新規低温メタノールと DME の合成

ギ酸エステル経由の新規低温メタノール合成方法は研究代表者の発明で、最近20年以來メタノール・DME分野の唯一なブレイク・スルーです。工業ICI高温法の圧力と温度の半分にも関わらず、ワンパス転化率が100%近く、ICI法の理論最大値14%を大幅に上回っています。触媒空時収率STYが500-1300g/kg-cat.hで（未反応ガスのリサイクルがなし）、商業ICIプラントの400g/kg-cat.hで（未反応ガスのリサイクルがあり）を超えています（N. Tsubaki, Acc. Chem. Res., Vol. 46, 1838, 2013）。

3 新規エタノール合成法とカプセル触媒

エステル経由の、新規なDMEからのエタノール合成方法を発明しました。最近ナノシート触媒を開発し、このエタノール合成新規方法の速度をアップしました。合成ガス転換の諸反応において、研究代表者が発明したカプセル触媒を用いて、複数の反応を一括で完成し、パワフルな新触媒プロセスを追求します（図2）。このカプセル触媒概念を生かし、複数の有機合成反応、多段階の触媒反応工程を一段階で遂行でき、平衡移動、熱の in situ 回収、target 分子形状選択性を強化した合成などのシナジー効果も実現しました。汎用性の高いカプセル触媒調製方法の樹立を目指して、linker 法によるゼオライト触媒膜の水熱合成方法を樹立しました。今後たくさんの触媒反応群へ応用し、simple chemistry 工業プロセスを実現し、確実に二酸化炭素の副生を減らしていきます。



不活性シグマ結合の触媒的変換手法の開発

28



研究代表者

鷺巣 守

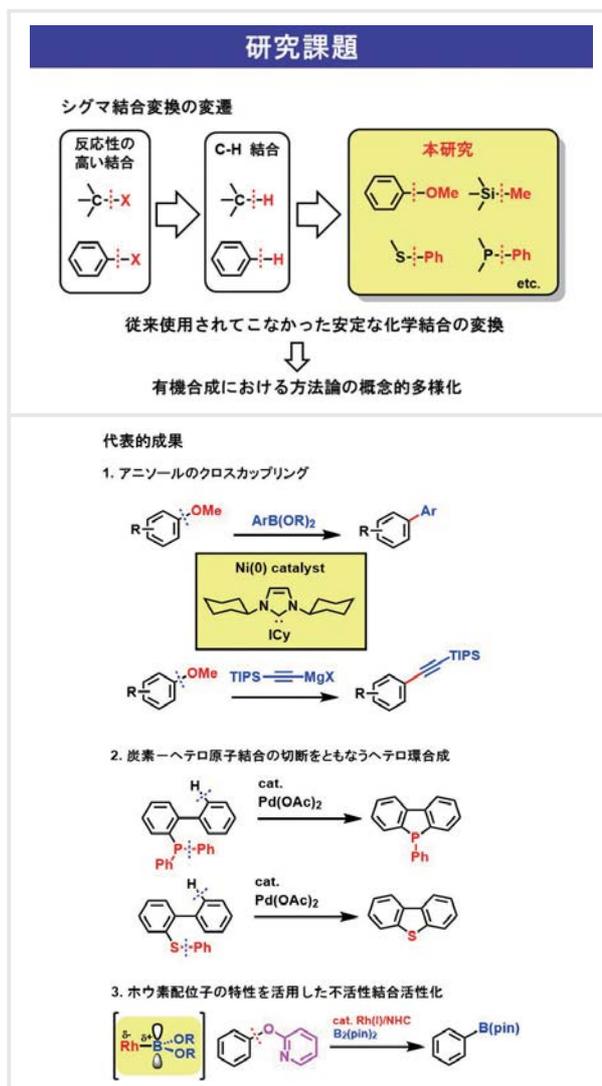
大阪大学大学院工学研究科 准教授

従来の有機合成反応では、炭素-ハロゲン結合やパイ結合などの切断されやすい化学結合の変換に依存してきました。この依存から脱却し、不活性な結合の変換を可能にする触媒技術を開発することで、有機合成における方法論を多様化させることが本研究のねらいです。

1 アニソールのメトキシ基を直接置換するクロスカップリング
 アニソールのベンゼン環とメトキシ基の間の炭素-酸素結合を切断し、種々の求核剤により置換するニッケル触媒反応を開発しました。鍵となるのは、ニッケル触媒に添加する配位子の選択であり、構造自由度の大きなシクロヘキシル基を側鎖に持つN-ヘテロ環カルベン配位子が特に効果的であることを明らかにしました。この触媒系を用いることで、これまでの触媒効率を10倍以上改善するとともに、これまでの触媒では導入できなかったアルキニル基やアルキル基を導入できるようになりました。ハロゲンフリーなクロスカップリングを実現するとともに、メトキシ基は通常有機合成の条件下では損なわれないため、多段階合成の終盤での分子修飾などの新しい合成戦略を可能にします。

2 炭素-ヘテロ原子結合の切断をともなうヘテロ環合成
 機能の宝庫であるπ電子系ヘテロ芳香環の合成には、一般に反応性に富むが、扱いにくいヘテロ原子試薬を使う必要がありました。本研究では、入手容易で安定な3級ホスフィンやジアリールスルフィドを原料に有用なヘテロ芳香環を触媒的に合成する手法を開発しました。例えば、オルトフェニルホスフィン酢酸パラジウム存在下、加熱するだけでジベンゾホスホールが生成することを見出しました。この反応は、不活性な炭素-水素結合及び炭素-リン結合の2つの結合が一つの触媒反応中で両方切断されるという特徴的な反応です。フェニルスルフィドやセレニドを基質とすることで、類似の炭素-硫黄結合及び炭素-セレン結合の切断にも応用可能であり、対応するジベンゾチオフェンやセレノフェンが得られることを明らかにしました。

3 ホウ素配位子の特性を活用した不活性結合活性化
 ホウ素配位子は、空軌道の存在、σドナー性など他の炭素、窒素、リンなど一般に用いられる配位子にない特徴的な性質を示します。この性質を活用することで、通常切断できない不活性結合の切断が可能になります。例えば、フェニル 2-ビリジルエーテルとジボロンとをロジウム触媒存在下に反応させることで、2-ビリジルオキシ基の脱離をともなう、ボリル化反応が進行します。2-ビリジルオキシ基は、炭素-水素結合の活性化反応においてオルト配向基としてよく利用される置換基です。したがって、オルト配向基を多様な官能基へと変換可能なボリル基へと段階で変換する手法として利用することができます。さらに、ジイソプロピルアミノボランというヒドリドを2つ持つホウ素試薬を用いた、新しい触媒反応の開発も行っています。



二酸化炭素活性化機構の学理に基づく メタノール室温合成触媒の創成

29



研究代表者

中村 潤児

筑波大学数理物質系 教授

共同研究者

吉信 淳

東京大学物性研究所 教授

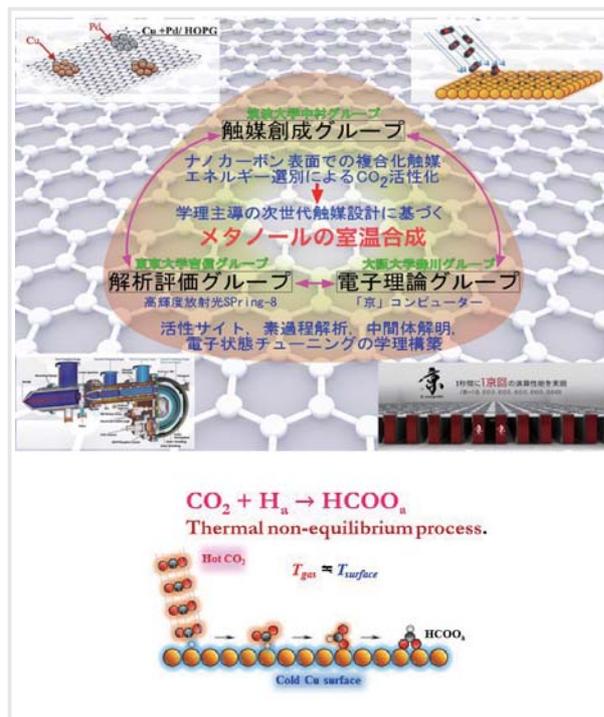
森川 良忠

大阪大学大学院工学研究科 教授

本研究では、CO₂を室温でメタノールへ転換する新規な触媒反応システムを構築することが目的です。すなわち、表面反応ダイナミクス、表面素過程メカニズムおよび表面電子状態の学理に基づいて、室温でメタノールを生成させる方法論を提案します。そのために、超音速分子線反応装置、放射光施設を用いた最高性能の触媒表面解析装置群、高速大規模計算を併用して表面の反応性を原子レベルで詳細に調べています。

1 熱的非平衡なダイナミクスを発見

超音速分子線実験と第一原理計算によって、Cu触媒上でのメタノール合成反応の最初の素過程 (formate 生成) が熱的非平衡なダイナミクスであることが明らかになりました。すなわち、気相CO₂にのみ並進エネルギーと振動エネルギーを供給すれば、Cu触媒を加熱することなく200K以下の触媒温度でも、Cu表面の水素原子と反応してギ酸塩が生成することを見出しました。このことはメタノール室温合成を達成するための第一の課題をクリアしたという意義があります。第二の課題として、ギ酸塩をメタノールまで室温で水素化できれば、メタノール室温合成の達成となります。現在、表面科学と理論計算の学理主導でギ酸塩室温水素化の研究を進めています。同時に、この熱的非平衡反応現象を利用した新規な反応器を開発しました。この反応器では、比較的多量の超音速H₂/CO₂分子線を室温に保った触媒に照射してメタノールを合成することを目的としています。装置が完成し試運転を開始しました。



2 メタノール合成反応の素過程の精密解析

メタノール合成に関わる表面素過程について放射光施設を利用した光電子分光測定実験およびDFT計算を行いました。特に、Cu表面およびZnをドーブしたCu表面でのCO₂の解離、ギ酸分子の解離、CO₂の水素化について、速度論の精密測定、エネルギーダイアグラムの作成を行いました。ステップやキングといった表面構造の欠陥部位でCO₂の活性化が起こることが明らかとなり、200K以下の低温でCO₂が解離することが実験的に明らかになりました。理論計算の結果から、その解離には水分子が関与することが示唆されました。CO₂低温活性化に繋がる有益な情報を得ています。

3 グラフェンを用いたメタノール低温合成触媒

2次元の導電性シートであるグラフェンを触媒担体とした研究を進めています。グラフェン担体では、他の触媒担体には見られない特徴を発見しています。グラフェン担体が金属微粒子の触媒活性を著しく変化させるという顕著な担体効果を観測しています。また、触媒前駆体 (例えば塩化パラジウム) とグラフェンを水中で混合するだけで、多量 (70wt%) のPdナノ粒子がグラフェンに担持されることを見出しました。このメカニズムを調べたところ、Pdイオンの還元とグラフェンの酸化が電気化学的に2次元シート内で起こることがわかりました。2次元導電性触媒担体として電気化学反応に応用できる新たな可能性を見出しました。

分子触媒と固体表面科学の融合による 人工光合成システムの創製

30



研究代表者

成田 吉徳

中部大学総合工学研究所 教授

共同研究者

高玉 博朗

中部大学生命健康科学部生命医科学科 准教授

高いエネルギー効率で水の完全分解および二酸化炭素還元を効率的に実現する触媒と表面処理によりナノ微細構造を形成した大面積多孔体電極を開発することにより太陽光を用いた水の効率的な分解、および二酸化炭素の触媒的光還元反応との共役による二酸化炭素の有用炭素資源への転換を行います。

1 新規二酸化炭素還元触媒開発に成功

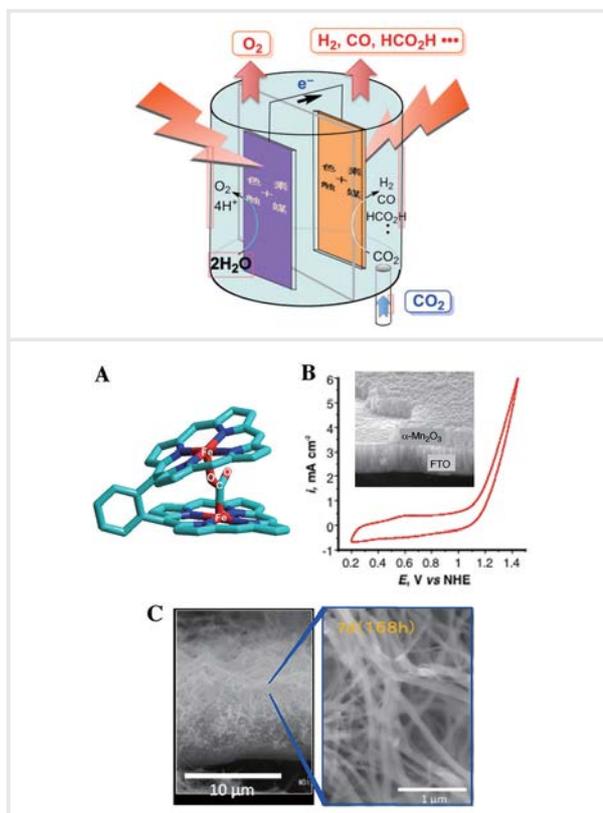
二酸化炭素の還元においては、還元反応の過電圧低減、高い触媒回転数および生成物選択性を貴金属元素を用いることなく実現することが望まれていました。本研究では、低過電圧での二酸化炭素還元を可能とする金属酵素、一酸化炭素デヒドロゲナーゼ (CODH)、の構造にヒントを得て二核鉄中心を有する鉄ポルフィリン二量体を分子触媒として用いました。その結果、従来の単核金属錯体を大きく凌駕し、極めて低い過電圧、大きな触媒回転速度、高い耐久性、生成物として分離が容易な一酸化炭素のみの生成を鉄錯体で実現できることを発見しました。更に、電極表面に化学結合を介してこの分子触媒を固定することにより、更に過電圧低減に成功しました。また、二核金属中心が二酸化炭素一分子と結合するのに適切な構造をとることが、高い触媒活性の理由であることを提唱し、今後の二酸化炭素還元分子触媒の高活性化に向けての設計指針を示すことができました。

2 水の酸化のための酸化マンガン薄膜電極の作成と反応メカニズムの解明

酸化マンガンは光合成化学系IIに含まれるマンガンカルシウムクラスター (CaMn₄O₅) との関連から水の酸化分解触媒として注目されてきました。多様な酸化マンガン類の内、 α -Mn₂O₃が水の酸化分解を低過電圧で行うことに着目し、従来、粉末でしか得られなかったものを、人工光合成の実現において重要となる電極表面への触媒薄膜形成条件を研究しました。その結果、 α -Mn₂O₃膜厚が自在に制御可能となり、調製温度を最適化することで200 μ m厚の触媒層を有する電極が最も高い水の酸化活性と耐久性を有することを見出しました。また、電極表面に修飾した α -Mn₂O₃層を薄膜化することで、電極電位や電解液を自在に変えることが可能となり、高原子価状態 (Mn^{IV}=OおよびMn^V=O) が同定できたことから、固体酸化マンガン触媒類では初めて、Mn^V=O状態において水の酸化・酸素発生を行うことを証明しました。

3 大面積・良好な電気伝導性をもつ傾斜型ナノ構造チタン電極の作成

色素増感型太陽電池等においては、光励起色素からの電荷分離を行う酸化チタンナノ粒子焼結体がボトムアップ型で作製されてきました。この酸化チタン層においてはナノ粒子のランダムな組成のため電子移動距離は限定的となっています。我々の研究チームでは、金属チタンの表面処理法を開発することにより、(1) 大面積を有するナノ構造体を10 μ m以上の厚さを持つ層状構造とする事に成功し、(2) 加熱条件やその雰囲気をも最適化することで、電気伝導性を持ちナノ構造体表面がアナターゼ型酸化チタンで、化学修飾性を併せ持つ新規電極材料の作製に成功しました。このナノ表面構造を有するチタン電極は色素の修飾により多様な光電荷分離材料として用いられることが期待されています。



電子エネルギー素子を目指した触媒が先導する フェナセン型 π 電子系有機分子の創製

31



研究代表者

西原 康師

岡山大学異分野基礎科学研究所 教授

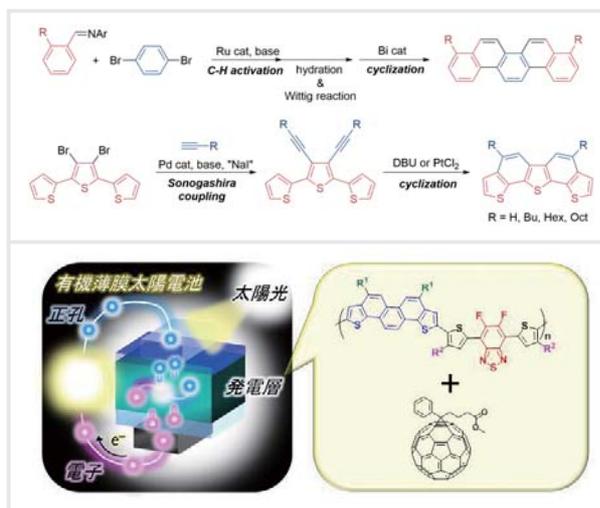
共同研究者

高井 和彦 岡山大学大学院自然科学研究科 教授
菅 誠治 岡山大学大学院自然科学研究科 教授
久保園 芳博 岡山大学異分野基礎科学研究所 教授
坂巻 功一 株式会社 ADEKA 主任研究員

本研究では、拡張 π 電子系多環式炭化水素である「新規フェナセン型 π 電子系分子」に焦点を絞り、遷移金属触媒を用いる革新的な結合活性化や結合形成法によって、高効率な電子エネルギー素子を合成します。

1 ビセン誘導体の合成に成功

ベンゼン環が五つ、六つ、七つアームチェアー型に縮環したフェナセン型分子を、ルテニウム触媒による炭素-水素結合の直接アリール化反応とルテニウム触媒による環化反応を利用することで、効率よく短い反応ステップで合成することができました。また、ビスマス触媒やイリジウム触媒による脱水や脱水素を伴う官能基化により、フェナセン型分子をはじめとした多環芳香族炭化水素の簡便な誘導化法を開発しました。さらに、パラジウム触媒によるクロスカップリング反応を駆使し、骨格内に硫黄や窒素などのヘテロ元素を導入したピセン誘導体であるフェナントロ[1,2-*b*:8,7-*b'*]ジチオフェン(以下、PDT)やエテン架橋型トリチオフェン誘導体(EBTT)を合成することに成功しました。



2 有機超伝導体の開発とメカニズムの解明

金属原子をフェナセン系分子結晶中に挿入することによって超伝導が発現することを報告して6年が経過しましたが、この間、複数の研究グループから超伝導発現の報告が行われています。しかし、ピセンへのアルカリ金属原子ドーピングによって得られた超伝導体の超伝導体積分率は高くとも15%以下であり、超伝導体得られる確率も10%程度と低いものでした。この間の研究で、K原子をドーピングしたピセン結晶で、 $T_c=14\text{K}$ の超伝導相を作製して、その超伝導体積分率は1GPa付近で18.5%まで増加しました。また、圧力印加とともに T_c が上昇することも確認しました(1.1GPaで $T_c=19\text{K}$)。超伝導相の同定は、XRD、質量スペクトル、EDX分光によって行い、Kドーピングピセンであることが示唆されました。また、試料作製の際に高温アニーリング後、徐冷することが金属相や超伝導相を得るために必要とするデータが得られています。なお、グラファイト超伝導体に関しても、二元金属挿入系で新しい超伝導体を生み出すことができました。

3 有機電界効果トランジスタおよび有機薄膜太陽電池への応用

合成したアルキル置換PDTの有機電界効果トランジスタ(OFET)としてのデバイス特性を評価するために真空蒸着法による薄膜FETデバイスを作製したところ、いずれも典型的なpチャンネルFET特性を示し、ファスナー効果が最大となるドデシル(C12)基を導入した場合に、最大ホール移動度 $2.19\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という値を得ました。また、PDTを主鎖に導入した低バンドギャップポリマーを合成し、それらを用いた有機薄膜太陽電池の特性を評価しました。拡張した π 電子骨格であるPDTの導入により、得られたポリマーは高い耐熱性と効果的なキャリア輸送を可能とする密な充填した結晶構造を形成することが明らかとなりました。PDTとイソインジゴを組み合わせたポリマーにおいて5.28%、ベンゾチアジアゾールとの共重合体においては6.56%の変換効率を達成しました。特に後者のポリマーにおいては、太陽電池に有利とされるface-on配向の形成を達成しており、より高い変換効率を実現しています。

定量的な炭素-炭素結合形成・集積化を基盤とする新規な星型巨大 π 共役有機分子の精密合成と光機能材料への展開

32



研究代表者

野村 琴広

首都大学東京大学院理工学研究科 教授

共同研究者

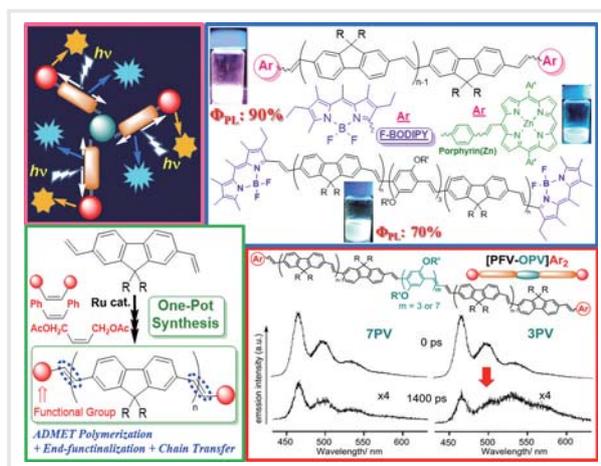
浅野 素子

群馬大学大学院理工学府分子科学部門 教授

本課題は、 π 共役ポリマーやオリゴマー末端への定量的な炭素-炭素結合形成を基盤とした、 π 共役分子集積体の効率合成手法の確立と特性解析を通じ、構造の特異性（緻密な構造制御や集積化）に基づく新しい高機能材料の創製を指向しています。

1 末端官能基化共役ポリマー集積体の精密合成

非環式ジエンメタセシス重合で得られる共役ポリマー、poly(arylene vinylene) は共役の切断や不純物の混在がなく、高立体規則性 (all-trans) の高分子量ポリマーを与えます。特にルテニウム触媒で得られるポリマーの両末端は反応性のビニル基で、つづくモリブデン触媒とのオレフィンメタセシス反応とアルデヒドとのカップリング反応により定量的な末端官能基化が達成できました。この知見を応用して、chromophore を末端に有する強白色発光性能を有するポリマー集積体、末端官能基化各種ブロック共重合体や星型ポリマーの定量的な one-pot 精密合成を達成しています。また、ルテニウム触媒の存在下、末端官能基化ポリマーをモノマーから触媒的に one-pot で直接精密合成する手法も最近開発しています。



2 末端官能基化共役オリゴマー集積体の精密合成

1 で開発した炭素-炭素結合形成反応（オレフィンメタセシスとアルデヒドとのカップリング）を基盤に、高立体規則性 (all-trans) で共役鎖長や両末端が緻密に揃ったオリゴマー（31 量体まで）の精密合成を達成しました。鎖長や末端の異なるモデル試料を合成・同定し、光特性解析を検討した結果、その光特性（特に蛍光量子収率）は共役長よりもむしろ末端官能基の影響を強く受けました。異なるキラル末端官能基を有する共役オリゴマーでは、凝集体形成時にらせん構造を形成すること、特定の末端・鎖長でらせん反転が起こることも明らかにしています。星型・球状の分子集積体の精密合成にも一部成功しています。

3 特異な発光挙動の解明

時間分解発光測定や量子収率の測定等を通じ、特定のブロック共重合体で見られる特異な発光挙動が励起状態での構造緩和とエネルギー移動に起因することを明らかにしました。両末端にポルフィリンを共役ポリマーや星型ポリマーについても解析が進んでいます。



研究代表者

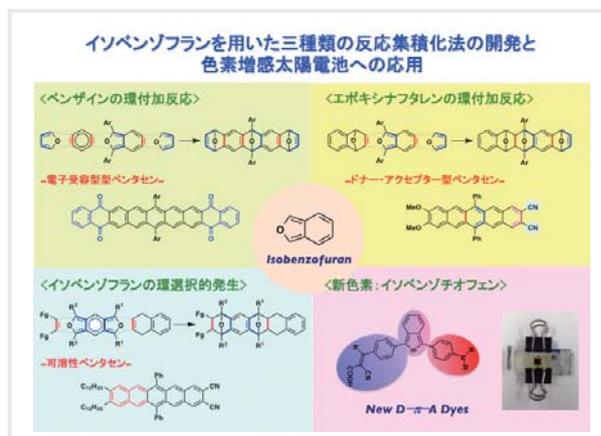
羽村 季之

関西学院大学理工学部 教授

本研究では、新しい物性や機能の宝庫であるπ共役系分子の自在合成法の開拓のため、高反応性分子をコアとする高次反応集積化の開発を行います。多様なπ電子系分子の創出と機能評価によって、この方法論の完成度を高めます。

1 イソベンゾフランの効率的合成法の開拓

イソベンゾフランは、その独特なπ共役構造に基づく興味深い反応性を示す有用な合成中間体です。しかし、これまでその合成的利用は高い反応性のため、これを反応系内で発生させる方法に限定されてきました。一方、この合成的問題に対して我々は、適切な条件でイソベンゾフランを合成した後、これを不活性ガス中で単離・精製を行うと、これまで不安定であると考えられていたイソベンゾフランを純粋に合成できることを明らかにしました。この貴重な発見により、イソベンゾフランを合成ブロックとして、ベンザインをはじめとする各種高反応性分子との反応集積化を行えるようになり、π電子系分子創製のための斬新な分子設計と独自の合成戦略が可能になりました。最近では、ひずみ小員環化合物であるベンゾシクロブテンへの求核付加と引き続き四員環の酸化的開裂を利用してπ拡張型のジアルキニルイソベンゾフランが効率良く合成できることも明らかにしました。



2 高次縮環π電子系の創製

イソベンゾフランを合成ブロックとする反応集積化を駆使した分子構築法を開発するため、置換イソベンゾフランの潜在的反応性について調べた結果、1) ベンザインとイソベンゾフランの環付加反応、2) エポキシナフタレンとイソベンゾフランの環付加反応、3) 環選択的なイソベンゾフランの発生と環付加反応を利用して、芳香族化合物を効率良く合成できることを明らかにしました。いずれの反応においても連続的に環付加反応を行うことによって多環式骨格を迅速に構築することができます。また、このようにして得られる多環式芳香族化合物に対して求核剤を作用させ、種々の官能基を導入した後、適切な条件で芳香族化することによって、これらを電子受容型ペンタセン、ドナー・アクセプター型ペンタセン、可溶性ペンタセンへと変換することに成功しました。これらの幾つかの化合物は、溶解性に優れ、化学的にも比較的安定なことから新機軸のn型有機半導体材料として、その利用が期待されます。

3 イソベンゾヘテロールをπスペーサーとする色素増感太陽電池

独自に開発したイソベンゾフラン合成法を基盤として、イソベンゾチオフェン及びイソベンゾセレンフェンへと効率良く変換できることを見出しました。また、この知見を活かして、D-π-A型のイソベンゾヘテロールの合成にも成功しました。この合成法によって得られる色素分子は、チオフェンをπスペーサーとする従来型の色素分子に比べてキノイド型構造を取りやすく、π共役系が効果的に拡張された構造的特徴を有しています。そこで、この色素を用いた色素増感太陽電池への応用・展開を図ったところ、イソベンゾチオフェンやイソベンゾセレンフェンをπスペーサーとした場合に、十分に高い光電変換効率を示すことを明らかにしました。

遷移金属触媒反応による π 電子系おわん分子合成法の開発

34



研究代表者

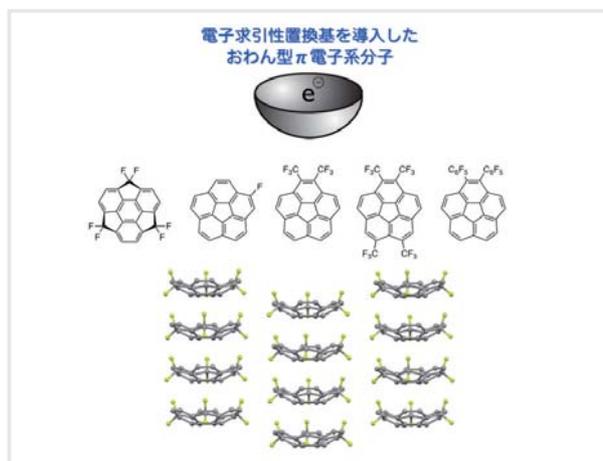
東林 修平

大学共同利用機関法人分子科学研究所
協奏分子システム研究センター 助教

おわん型 π 電子系分子は、その構造に由来して従来の平面型 π 電子系分子とは異なる特徴的な性質・物性を有しており、その特徴を利用した有機機能性材料としての応用が期待されます。本課題では、遷移金属触媒反応を利用した効率的合成法によっておわん型の構造を持つ新たな π 電子系分子を創出し、その独特の性質・物性を明らかにして、機能性の発現へと繋がります。

1 高い導電性を示すおわん型分子の開発に成功

有機半導体は有機エレクトロニクス材料の1つであり、高性能の有機エレクトロニクスデバイスの開発には、電気を流す性質に優れた有機半導体が必要であることから、そのような性質を示す有機分子の開発が活発に研究されています。おわん型の形をした π 電子系分子には n 型と呼ばれる半導体の性質を示すものがあります。電気を流れやすくしてこの特性を向上させるためには、分子が電子を受け入れ易くすることが重要です。そこで、当グループでは電子を引き寄せる力の強い原子として知られるフッ素を導入したおわん型分子を合成しました。これらの分子では電子を受け入れる性質が向上しており、これらの分子に流れる電気の量を測定した結果、より多くの電気を流すことを明らかにしました。



2 電子の授受に優れた性質を持つおわん型、らせん型及びバタフライ型分子の開発に成功

有機エレクトロニクス材料に用いられる有機分子には、効率的に電子を受け取ったり渡したりする性質が重要であり、この性質に優れた分子の開発が求められています。当グループでは、電子を効率的に受け渡す性質に優れた分子として、おわん型、らせん型、バタフライ型の形をした分子の開発に成功しました。これらの分子は様々な電位で電子の授受を繰り返し行うことができます。また、らせん型の分子は、外部からの酸/塩基の刺激に応じて、不均化反応を生じて電子の受け渡しを行う稀な性質も有していることを見出しました。このように外部からの刺激に応答する性質を持つ分子も、有機機能性材料としての応用が期待できます。

3 電子の授受に応じて形が変化するおわん分子の開発に成功

分子機械とは外部からの刺激に反応して、制御された機械的な動きを起こす分子あるいは分子の複合体であり、人工的にそのような分子機械を創り出すことが注目されています。当グループでは、電子の受け渡しによって分子の形が変化するおわん型分子の開発に成功しました。窒素原子を埋め込んだこの分子は通常おわん型の形をしています。電子を取り去ることによって平面型へと変化し、電子を与えるとまたおわん型に戻ります。この電子の授受と形の変化に伴って分子が壊れることがないため、電子の授受を繰り返すとこの変化を何度も繰り返すことが出来ます。将来的には電気的な外部刺激に反応して、機械的に動く分子への応用が期待されます。

プロトン応答性錯体触媒に基づく二酸化炭素の 高効率水素化触媒の開発と人工光合成への展開

35



研究代表者

姫田 雄一郎

国立研究開発法人産業技術総合研究所
エネルギー研究部門 上級主任研究員

共同研究者

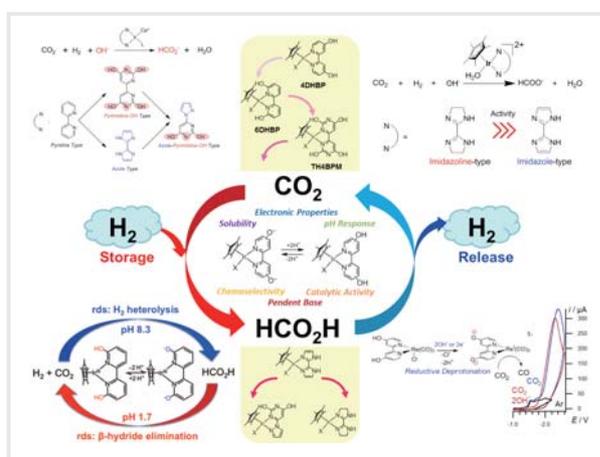
藤田 恵津子

ブルックヘブン国立研究所 シニアクェミスト

本研究では、二酸化炭素を還元して液体燃料や炭素資源として利用するために、プロトン応答性錯体触媒の設計指針に基づいて、水中常温常圧などの温和な反応条件でも高効率に二酸化炭素を還元できる錯体触媒の開発を行います。また、安価・大規模な水素の貯蔵・運搬システムの構築を目指し、得られた液体燃料から効率よく水素を製造できる触媒の開発を進めます。さらに二酸化炭素から再生可能エネルギーを利用した液体燃料製造やメタノール等の化成品合成への展開も行います。

1 高性能な含窒素5員環系触媒の開発に成功

二酸化炭素の水素化反応、ギ酸の脱水素化反応触媒において、電子供与性置換基を有するピリジンが配位したイリジウム触媒は高い触媒性能を示します。今回、更なる触媒性能の向上を目指して、ピリジンに代わる新たな触媒配位子として、含窒素5員環系配位子を用いた触媒探索を進めました。その結果、これらの配位子を有する触媒はピリジン配位子を持つ触媒に比べて、二酸化炭素水素化反応およびギ酸脱水素化反応のいずれにおいても、高い性能を示しました。これらの配位子にプロトン応答性の水酸基を導入することにより、更なる性能向上を達成しました。また、イミダゾリン配位子は、電子供与性置換基なしでも、プロトン応答性配位子に匹敵する高い触媒性能を発現しました。即ち、常温常圧の二酸化炭素水素化反応において、1時間当たりの触媒回転効率が 43 h^{-1} を示しました。この値は我々の開発したプロトン応答性2核触媒の世界最高値 (70 h^{-1}) に次ぐ値です。今後更なる触媒配位子の探索を行い、性能の向上を図っていきます。



2 DFT計算による二酸化炭素水素化およびギ酸脱水素化反応のメカニズム解明

プロトン応答性触媒において、ピリジン配位子上の水酸基の置換位置によって、二酸化炭素水素化およびギ酸脱水素化反応の触媒性能および反応性が大きく異なります。即ちパラ位に水酸基を有する触媒に比べて、金属中心近傍のオルト位に水酸基を有する触媒の方が、何れの反応においても高い触媒性能を示します。今回、速度論的同位体効果の結果を基に、DFT計算を行い、これらの触媒の詳細な反応機構の相違を検討しました。その結果、オルト位に水酸基を有する触媒では、溶媒である水分子が反応に関与して、従来の触媒を用いた時の律速段階である水素不均化や水素発生反応を促進することがわかりました。これらの検討の結果、二酸化炭素の変換触媒の新たな触媒設計指針を提案することができました。

金属触媒を利用する安定結合の活性化と新規合成変換法の創出

36



研究代表者

檜山 爲次郎

中央大学研究開発機構 教授

共同研究者

福澤 信一

中央大学理工学部 教授

石井 洋一

中央大学理工学部 教授

本研究では、炭素-水素結合をはじめ炭素-炭素結合（以下、C-H、C-C結合と称する。）などの安定結合を、金属触媒と有機合成反応で汎用されているアルケンやアルキンなどの炭素-炭素不飽和結合との協働作用により活性化・切断し、有用物質創製を可能にする反応を開発します。

1 炭素-水素結合活性化および移動水素化を経る炭素-炭素結合形成反応の開発

これまでにアルキノキシ(-OC≡C-)基が位置選択的なC-H結合の活性化に関与する配向基としての役割と付加反応の受容体として機能し、他の不飽和結合化合物との環化反応を達成しています。今回、アルキノキシ基のアルキンとしての反応性を生かし、アルキノキシ基への移動水素化を経るC-C結合を形成する新しい反応を見つけました。アルキルアリールエーテルと1,4-エポキシナフタレンをパラジウム触媒存在下で反応させると、後者のC-O結合開裂を伴ってピナフチルを合成できます。反応相手をアクリル酸エステルに替えると、アルキルアリールエーテルのオルト位がアルケニル化した生成物が得られます。ベンゾチオフェンオキシドとの反応では、両者のC-H結合が位置選択的に切断され、続くカップリングによりビアリール体が生成しました。これらの反応では、アルキノキシ基とパラジウム触媒によるC-H結合活性化とともに、開裂したC-H結合由来の水素二つをアルキノキシ基が受容しますので、酸化剤や水素受容体不要の反応である特徴をもっています。

2 面不斉環化反応の研究

これまでに開発しているアルキルアリールエーテルとアルキンなどの他の不飽和結合化合物との環化反応を各種不斉反応へ展開する研究を進めています。ユニークな構造のフェロセン類は特徴的な電子の性質を示し、触媒や有機材料化学に応用されていますので、私たちは昨年度よりアルキルフェロセニルエーテルと他のアルキンとの環化反応を研究しています。今年度は、この環化反応を面不斉合成へと展開する研究を行いました。かさ高いトリイソプロピルシリル基を有するアルキルフェロセニルエーテルとジフェニルアセチレンとの反応を、福澤グループが独自に開発した光学活性配位子ClickFerrophosを含むいろいろな光学活性配位子を用いて検討しました。その結果、ピナフチル型配位子のMOP、酒石酸由来のTADDOLate部位を有するキラルホスホロアミダイト配位子が有効であることを突き止めています。

3 連続1,4-金属転位によるアリールおよびアリル位炭素-水素結合活性化

これまで見つけてきたアルキノキシ基を用いる環化反応、および前述した移動水素化を伴うアルケニル化およびアリール化の反応機構の詳細を理解できれば、新たな反応の発見につながると思われます。特に、ピニル金属錯体の反応性の詳細を理解することが求められます。石井グループはcis-2-フェニル-1-プロベニルルテニウム錯体の1,4-転位によりアリールC-H結合、続くアリルC-H結合が連続的に活性化できることを見つけました。すなわちルテニウム中心がピニル位からフェニル基のオルト位に1,4-転位し、さらにルテニウム中心がフェニル基からアリル位に1,4-転位してη³-アリル錯体が生成します。この反応は、金属中心の1,4-転位によるC-H結合活性化を8族金属上で達成した初の例です。アレーン配位子が本反応で果たす役割にも注目しており、アレーン配位子を替えることにより新たな反応性を引き出すことができると期待して、反応の触媒化をグループ間で協力して検討しています。

研究概要
 金属触媒と不飽和結合との協働作用によるC-H(C)結合の活性化

$$C-H(C) + \overset{\ominus}{M} \longrightarrow \overset{\ominus}{M} \cdots C(H)(C) \xrightarrow{A=B} C-A-B(H)(C)$$

A=B: C=C C=O O=C=O O=C=O

ねらい

- ・生物活性物質や機能材料の創製に貢献する合成反応の創出
- ・環境負荷の低減に貢献する工業基幹原料の道教的合成法

効率よく活性化するため、多重結合を反応基質もしくは配位子に連絡させる。

研究成果

2. 面不斉環化反応の研究

不斉環化反応へ応用

1. 炭素-水素結合活性化および移動水素化を経る炭素-炭素結合形成反応の創出

反応機構の調査

3. 連続1,4-金属転位によるアリールおよびアリル位C-H結合活性化

酸化的カップリング機構の特徴を活かした化学、位置および立体選択的鎖状炭素骨格の構築

37



研究代表者

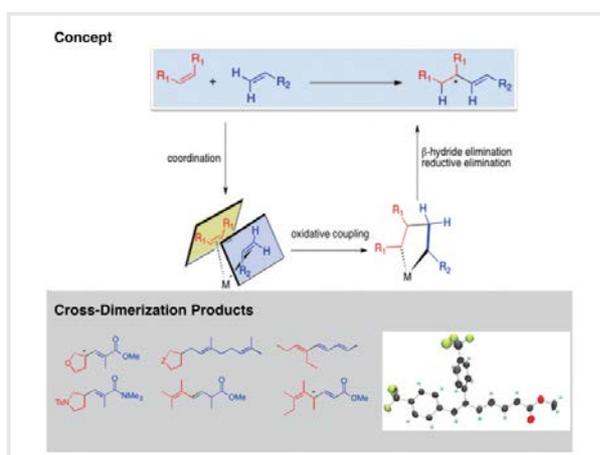
平野 雅文

東京農工大学大学院工学研究院 教授

本研究では、複数の置換アルケン類の中から特定の組み合わせのみを選び出し、鎖状二量化させる触媒反応を実現します。特に二つの異なる置換アルケン類のカップリングにより、不斉化合物を100%の原子利用効率で得る前例のない不斉構築法を実現します。

1 不飽和ヘテロ5員環のC3位選択的置換基導入に成功

これまでに単環式ヘテロ5員環のC2位への置換基導入例は多く報告されてきましたが、C3位に選択的に置換基を直接導入できる反応はほとんど知られていませんでした。本研究では共役カルボニル化合物や共役ジエンを用いて2,5-ジヒドロフランや2,5-ジヒドロピロール誘導体のC3位に選択的に置換基導入できる反応を見出しました。この反応では、12電子ルテニウム(0)種に共役化合物と不飽和ヘテロ5員環化合物が配位することで配位飽和錯体となるため、選択的に共役化合物と不飽和ヘテロ5員環化合物が1:1で配位し、交差反応が進行します。また、酸化的カップリング機構により炭素-炭素結合の形成が進行します。これらのC3位置換ヘテロ5員環化合物ならびにその誘導体には多くの生理活性物質が知られており、本反応はこれらの生理活性リード分子を1段階で合成可能な反応となります。



2 世界初となる置換アルケン類のエナンチオ選択的鎖状交差二量化の実現

不斉炭素-炭素結合形成反応は、不斉化合物の分子骨格を直接構築できるため大変魅力的な反応であり、これまでも多くの研究が行われてきました。しかし、これまでの方法は、原子利用効率が低い反応や環骨格形成反応が多く、置換アルケン間の炭素-炭素結合の形成による鎖状化合物の構築反応において、中心不斉を構築した反応は知られていませんでした。もしも2種類の異なる置換アルケンを選択的に選び出し、それらをプロキラル面選択的に金属中心に配位させ、金属上での回転を制御することができれば、酸化的カップリング反応により炭素-炭素結合が形成でき、引き続き速いβヒドリド脱離と還元的脱離により、原子利用効率100%で中心不斉を有する鎖状化合物を作り出すことができます。このようなコンセプトに基づき、本研究では置換アルケンと共役化合物の反応により、はじめての置換アルケン類のエナンチオ選択的鎖状交差二量化反応を実現しました。例えば2,5-ジヒドロフランとメタクリル酸メチルの反応では、フラン環のC3位とメタクリル酸メチルの炭素-炭素結合が形成し、収率74%、不斉収率80% eeで反応が進行しました。

3 共役トリエン分子の1段階構築法の開発

これまでに共役ジエンとアルキンの反応ではエンインが生成する反応が知られていました。また、内部アルキン1分子とアクリル酸メチル2分子、もしくは内部アルキン2分子とアクリル酸メチル1分子の反応により共役トリエンが生成する反応が知られていましたが、いずれもアクリル酸メチルが必須であるなど基質適用範囲が限定的な反応でした。もしも共役ジエンとアルキンが酸化的カップリング機構により反応すれば、共役トリエンが生成すると考えられます。実際に本研究では共役ジエンの末端の炭素-水素結合にアルキンが挿入し、共役トリエンが生成する新反応を見出しました。この反応は、形式的にはアルキンのsyn選択的ヒドロカルボ化反応であり、基質は内部アルキンに限定されるものの、アルキンや共役ジエンの電子的特性にあまり影響されず高効率で共役トリエンを与えます。例えばジフェニルアセチレンとペンタジエン酸メチルとの反応をRu(naphthalene)(1,5-COD)を触媒(10 mol%)として室温で行うと反応時間10分以内に(2E,4E,6Z)-6,7-ジフェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸メチルが収率84%で生成します。

低環境負荷型前周期遷移金属レドックスシステムの設計に基づく先導的物質変換テクノロジーの創出

38



研究代表者

平尾 俊一

大阪大学産業科学研究所 特任教授

共同研究者

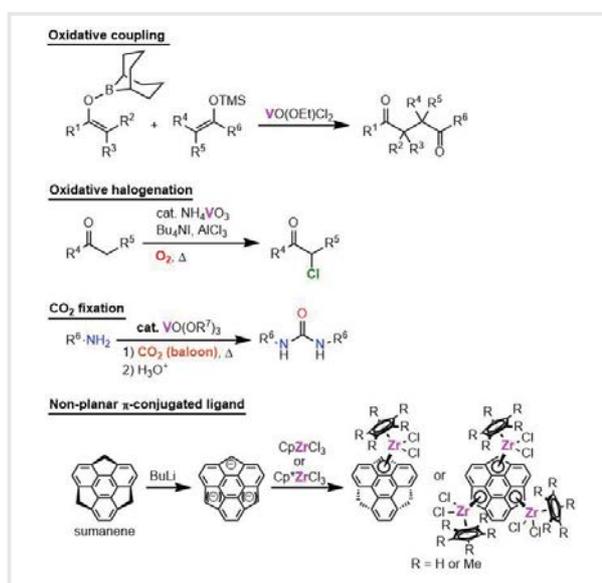
森内 敏之

大阪大学大学院工学研究科 准教授

本研究では、レドックス特性およびルイス酸性を有する前周期遷移金属化合物に着目した反応システムの構築に取り組み、低環境負荷型の先導的物質変換テクノロジーを創出することを目的としています。前周期遷移金属であるバナジウムに着目し、高原子価バナジウム(V)を活用するエノラート種の酸化的カップリングや触媒的なハロゲン化物の酸化的導入法、常圧の二酸化炭素固定による尿素化合物合成法を開発しました。また、高原子価イミドバナジウム(V)錯体の合成法の開発と構造論を展開しました。さらに、低原子価バナジウム種およびチタン種を用いた2核錯体を駆使し、選択的クロススピナールカップリングに展開しました。非平面型 π 共役系分子スマネンに着目し、この化合物からシクロペンタジエニル様アニオンを発生させ、これを配位子として活用する単核および多核ジルコノセンジクロリド錯体を合成しました。

1 異種エノラートの選択的な酸化的クロスカップリング反応の開発

非対称な1,4-ジカルボニル化合物を合成するための最も直接的な方法として、異種エノラートの酸化的なクロスカップリングが挙げられますが、ホモカップリングの抑制が課題でした。今回、ボロンエノラートとシリルエノラートのエノラートの組み合わせ、酸化剤として高原子価バナジウムを用いることで、選択的な酸化的クロスカップリングが高収率で進行することを明らかにしました。また、還元的クロスカップリングの方法論も展開しました。



2 酸化的ハロゲン化反応の開発

市販されている安価なバナジウム塩を触媒とする分子状酸素を末端酸化剤として用いたハロゲン化物イオンの触媒的なハロゲンカチオン活性種への触媒的変換に基づく酸化的ハロゲン化触媒の開発を行いました。本ハロゲン化触媒システムでは爆発性や毒性を有する強酸化剤を用いる必要がなく、分子状酸素を末端酸化剤として用いており、環境調和型の触媒です。また、水中での触媒反応の展開が期待されます。本触媒システムを用いることにより、アルケンやケトンのハロゲン化が可能であるとともに、グラムスケールの反応も達成しています。本ハロゲン化触媒システムでは、ルイス酸とハロゲン化物イオンの組み合わせを調整することにより、臭素化、塩素化およびヨウ素化が可能で

3 二酸化炭素をC1ユニットとして活用する触媒的物質変換法の開発

オキソバナジウム錯体とアミン誘導体からのイミドバナジウム錯体への一段階合成手法と、イミドバナジウム錯体と二酸化炭素との常圧条件での反応を組み合わせることにより、市販されている安価なオキソバナジウム錯体を用いた二酸化炭素の触媒的な活性化に成功し、常圧の二酸化炭素固定による尿素化合物の合成法を開発しました。常圧の二酸化炭素をC1ユニットとして活用する触媒的物質変換システムとして興味を持たれます。本触媒システムを用いることにより、様々な脂肪族アミンやアニリン誘導体を基質として用いた尿素化合物の合成が可能です。アミン誘導体の反応性の違いを利用した非対称尿素誘導体の合成やアルコールを用いたウレタン誘導体の合成へ展開できると期待されます。

4 非平面 π 共役系配位子の設計と機能活用

非平面型 π 共役系分子スマネンに着目し、この化合物から発生させたモノあるいはトリシクロペンタジエニル様アニオンを用いた錯体触媒の創製を行いました。その結果、対応する単核および三核ジルコノセンジクロリド錯体が得られました。それらの触媒機能に興味を持たれます。また、 π 共役系分子の炭素化に関しても研究を展開しました。



研究代表者

深澤 愛子

名古屋大学大学院理学研究科 准教授

本研究では、有機エレクトロニクスの進歩を先導する π 電子材料の創出を目指し、平面性と非平面性をあわせもつ新たな π 共役分子群の創出と機能発現に取り組みます。

1 非平面大環状 π 電子系の合成および反応性の開拓

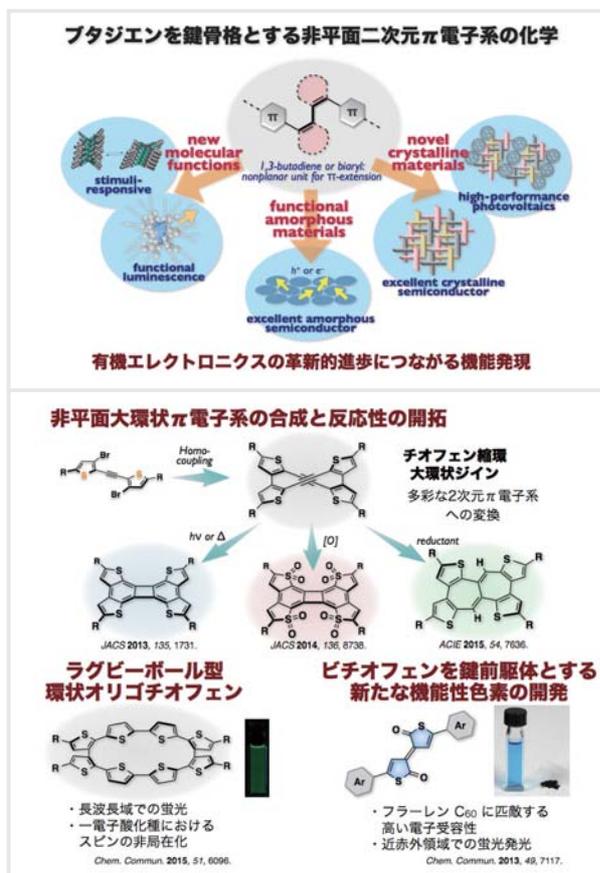
非平面 π 共役ユニットであるピチオフェンを介して二本のアルキンを環状にした新奇 π 電子系の効率的合成に成功し、非平面 π 共役ユニットを介して効果的に π 電子が非局在化することを明らかにしました。また、この化合物は、二本のアルキン部位が空間的に近接した構造に起因して特異な反応性を示し、光照射や加熱のいずれの条件においても [2+2] 型の付加環化生成物を与えることや (JACS 2013, 2014)、アルカリ金属で還元することで2つの7員環が縮環した構造をもつヘプタレンを与えることを見出しました (ACIE 2015)。これらはいずれも、多段階酸化還元特性をもつ新たな π 電子系の基本骨格として高い潜在性を持ち、機能性材料の基本骨格としての応用が期待されます。

2 ラグビーボール型環状オリゴチオフェンの創製

オリゴチオフェンやポリチオフェンにおいて、チオフェン環の α 位は π 共役の拡張に最も有利であることから、この位置で連結した分子が数多く研究されています。一方で、 β 位での連結は、直線状以外の多彩な分子構造をもたらすことから興味を持たれます。本研究では、2本の α -クォーターチオフェンを β 位で連結したラグビーボール型環状オリゴチオフェンの合成に成功し、この化合物が鎖状のクォーターチオフェンと同程度の吸収波長をもつにもかかわらず顕著に長波長シフトした緑色の蛍光を示すという特徴的な発光特性を示すことを明らかにしました。また、ラジカルカチオン種の EPR スペクトルおよび量子化学計算により、従来 π 共役の拡張には向かないと考えられていた3,3'-ピチオフェン骨格を介してスピン密度が効果的に非局在化することを見出しました (Chem. Commun. 2015)。 β 位を介した π 共役系の特性に対して基礎的な知見を与える結果とみることができます。今後は、本骨格の非平面構造を生かした固体状態での機能発現に取り組んでいきます。

3 3,3'-ピチオフェンを鍵前駆体とする新たな機能性有機色素の開発

上述の研究で非平面型の π 電子系を構築するための3,3'-ピチオフェンを出発原料として、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応と、チオフェン上の官能基化を鍵とする酸化反応により、チオラクトンが交差共役した新たな有機色素を得ることに成功しました。本色素は、末端の置換基の種類に依存して可視から近赤外領域に蛍光を示すのみならず、n型有機半導体の代表格であるフラレン C₆₀に匹敵する高い電子受容性をもつことを見出しました (Chem. Commun. 2013)。機能性有機色素の新たな基本骨格としてのさらなる可能性を追求していきます。



太陽光利用ハイブリッド光触媒による 二酸化炭素の高効率還元

40



研究代表者

藤嶋 昭

東京理科大学 学長

共同研究者

中田 一弥

東京理科大学理工学部 准教授

本研究では、ありふれた元素を主成分とした触媒材料による低エネルギーで環境調和した、二酸化炭素の高効率還元プロセスの実現をめざし、太陽光を利用した光電気化学反応プロセスを創出します。

1 ハイブリッド光電極の開発に成功

本研究では、光電気化学的活性を向上させるため、低濃度ホウ素ドープダイヤモンドをp型半導体電極、酸化チタンをn型半導体としたpnヘテロ接合型光電極を開発しました。半導体性ダイヤモンド膜はマイクロ波プラズマCVD法によってシリコン基板上に成膜し、続いて反応性スパッタリング法によって酸化チタン薄膜を積層しました。表面形態を観察すると酸化チタンが均一に成膜できており、膜厚はスパッタ時間により調整できることがわかりました。pnヘテロ接合が形成されているのかを大気圧条件下での電流-電圧特性を測定することで評価しました。このpn接合型光電極は高い整流比(±5Vでの電流値の比は 6.4×10^4)を示し、優れた整流特性を有する素子でした。スパッタ成膜時間を90分として積層した電極はピンホールのない均一な膜を形成し、漏れ電流が少なく最も高い整流比を示しました。半導体特性と光触媒活性の相関関係を明らかにし、水分解反応において酸化チタンのみよりも1.6倍ほど活性が高いことを示しました。

2 イオン液体を利用したCO₂還元における反応選択性の向上に成功

大気中に存在する二酸化炭素をエネルギー変換し貯蔵することはカーボンニュートラルを達成する一つの手法です。これまでに検討されてきた中でも電気化学的にCO₂を還元し有用物質に変換することは有力な手法として考えられています。しかしながら、副反応が生じやすく、水素発生も伴う点が課題でした。そこで本研究では、イオン液体中で銅を修飾したダイヤモンド電極を用いて、選択的なCO₂還元をめざしました。修飾した銅触媒をナノ化し最適化することで、COが選択的に生成することがわかりました。ダイヤモンド電極は堅牢性ある材料で銅触媒およびイオン液体と組み合わせることで、水素発生を抑えながらCO₂を還元しCO生成することを見出しました。

3 二酸化炭素の光電気化学的還元をめざしたダイヤモンド光触媒の開発

二酸化炭素の(光)電気化学的還元は多電子移動反応に伴い選択性が低いといわれています。また、不安定な中間体を經由した反応となることから効率も下がります。そこで、CO₂の一電子還元によりCO^{•-}を生成させ、この中間体を介した選択的・効率的還元法が求められています。ところが、CO^{•-}は極めて高い還元エネルギーを要することから困難な課題でした。ここでは、半導体性ダイヤモンドに銀ナノ粒子を担持し、CO₂の一電子還元を試みました。その結果、光と電気エネルギーによってダイヤモンドが光触媒として機能し、生成したCO^{•-}が近傍の銀ナノ粒子表面で安定化することで、CO生成に寄与することがわかりました。さらに本手法では水の還元による水素発生も抑制できております。これはダイヤモンド半導体が光触媒として機能し、常温常圧でCO₂を還元した初めての成果となります。



医薬品開発研究を先導する多彩な協同機能触媒系の創製と応用

41



研究代表者

松永 茂樹

北海道大学大学院薬学研究院 教授

共同研究者

坂田 健

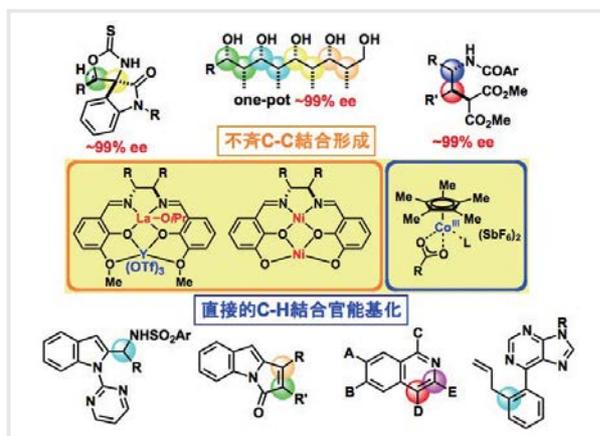
星薬科大学薬学部 准教授

多彩な協同機能触媒の創製を通じて、医薬品等の生産に応用可能な有用化合物の効率的合成法の開発に取り組みます。さらに、炭素-水素結合を直接変換する手法を駆使することで医薬品の探索研究の効率化に資する研究にも取り組みます。地殻中に豊富に存在する第一列遷移金属を巧みに利用し、高い触媒活性と選択性を実現するための触媒分子設計と触媒機能解明に向けた研究を展開します。

1 二つの金属が協力して高い選択性を実現する独自不斉触媒の応用

金属を二つもつ不斉触媒の独特な触媒能を活用することで、医薬品設計において有用な光学活性スピロキシンドール骨格や非天然型 γ -アミノ酸を、高い触媒効率、優れた立体選択性で合成することに成功しました。酸性と塩基性という2つの相反する機能を1つの触媒中に組み込む設計によって、水素原子の移動のみで不斉四置換炭素中心を含む合成困難な

骨格の簡便合成が実現されました。有用化合物合成における廃棄物の削減への貢献が期待されます。さらに、医薬品に多くみられるフッ素原子を含んだ非天然型アミノ酸の合成にも応用することで高い選択性で有用化合物を得ることに成功しています。



2 ロジウム触媒を代替する安価で高活性なコバルト触媒の開発に成功

炭素-水素結合の直接変換反応は医薬品生産における廃棄物を削減するための有用な手段として注目を集めています。炭素-水素結合の直接変換反応には高価で希少性の高い後周期遷移金属触媒が有効で広く使われてきましたが、安価で地殻中に豊富に存在する元素を利用する触媒への代替が望まれています。ロジウム触媒の代替としてコバルト触媒の可能性に着目し、コバルトを利用して高い触媒性能を実現するための分子設計を行いました。新たに開発したコバルト触媒では正電荷を帯びたコバルト(III)イオンと酢酸イオンを組み合わせることで炭素-水素結合をうまく活性化できることを見いだしました。さらに計算科学によってコバルト触媒と酢酸イオンが協力して触媒性能を発揮する様子を明らかとしました。

3 コバルト触媒の多彩な触媒性能を引き出すことに成功~ロジウム触媒を凌駕する性能の実現~

安価なコバルト触媒で高価なロジウム触媒を単純に代替するだけではなく、コバルト触媒にしかできない優れた合成応用にも成功しました。(i) コバルト触媒の高いLewis酸性を活かすことで、医薬品等の生物活性化合物に多く見られるピロロインドロン骨格のワンポット一挙構築反応に成功しました。(ii) コバルト触媒の酸素親和性を活かすことで、アリルアルコールの事前活性化を省略し水のみを廃棄物として出しながら炭素-水素結合のアリル化を実現する直接アリル化反応に成功しました。そして、(iii) コバルト触媒のイオン半径がロジウム触媒よりも小さいことを活かし、高い反応位置選択性で狙った位置の炭素-水素結合だけを選択的に活性化することで多置換イソキノリンの高選択的合成にも成功しました。これらはコバルト触媒の触媒性能がロジウム触媒を凌駕する応用例であり、さらなる応用範囲の拡張が期待されます。

フッ素化合物の触媒的不斉炭素-炭素結合生成技術の開発と工業化

42



研究代表者

三上 幸一

東京工業大学物質理工学院 教授

共同研究者

網井 秀樹

群馬大学大学院理工工学部 教授

柴田 哲男

名古屋工業大学大学院工学研究科 教授

本研究は、新しい触媒的炭素-炭素結合生成 (CCF) 反応の開発を基盤に、近年創薬研究において必要不可欠な有機フッ素化合物の実用的合成法の開発、さらには工業化への展開を目指します。現在のところ、幾つかの触媒的 (不斉) CCF 反応の開発に成功しており、種々の化合物群の高効率の合成を達成しています。また炭素-フッ素結合活性化により、自在に炭素-炭素結合形成する革新的合成法の開発にもチャレンジしています。

1 光学活性含フルオロアルキル化合物の効率的合成法の開発
オレフィンおよびアセチレンなどを炭素求核剤とするエン型反応を基盤にして、高い原子効率を有する触媒的不斉 CCF を開発してきました。特にジカチオン性キラル Pd 触媒による不斉トリフルオロビレート-エン反応を開発し、現在 P-III 段階のグルココルチコイドフッ素化誘導体の鍵合成中間体 (HMTPE) の工業的不斉合成プロセスを確立しました。またアセチレンとの反応検討過程で、トリフルオロビレートとの [2+2] 環化付加反応による初の触媒的不斉オキセテン合成に成功し、医薬・材料の光学活性中間体として有用なオキセテン合成の工業的プロセスも確立しました。さらにトリフルオロビレート、アセチレン、芳香族化合物の三成分カップリング反応の開発にも成功しています。得られたカップリング生成物は新たなグルココルチコイド誘導体の合成法ともなり、製薬企業と議論を開始している段階です。

2 炭素-フッ素結合活性化を基盤とする新規ジフルオロメチル化反応の開発

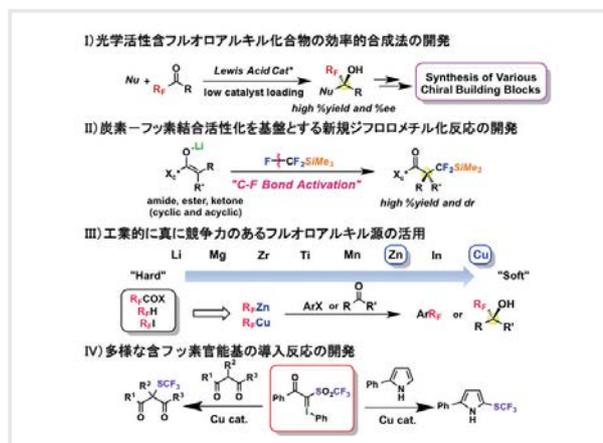
フルオロホルム (CF_3H) や Ruppert-Prakash 試薬 (CF_3TMS) 等を用い、その炭素-フッ素結合活性化 (CFA) を基盤とする革新的 CCF を、Li-enolate を対象に α -ジフルオロメチル化反応として開発しました。さらに医薬品として重要な芳香環 (sp^2)、アセチレン末端 (sp) の直接的ジフルオロメチル化にも展開しました。また容易にカルボニル化合物に変換可能なニトリルの α 位での定量的なジフルオロメチル化反応も開発しました。特に本研究開始当初から開発目標に掲げています遷移金属触媒 CFA 反応について、カルボニル化合物やニトリルを用いて現在開発を進めています。

3 工業的に真に競争力のあるフルオロアルキル源の活用

安価なトリフルオロ酢酸誘導体や CF_3H 等をフルオロアルキル源に用いた革新的 CCF の開発を行っています。トリフルオロ酢酸やペンタフルオロプロピオン酸誘導体からの CuCF_3 と CuC_2F_5 の調製法を開発しました。また CF_3H 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ による有機触媒 CF_3 ・ C_2F_5 化法の開発にも成功しています。一方、フルオロアルキル源として、各種フルオロアルキル亜鉛を固体反応剤として合成・単離し、それを用いた触媒的 CCF の開発に成功しました。現在工業的生産を化学企業と詰めている段階です。

4 多様な含フッ素官能基導入反応の開発

トリフルオロメチルチオ基 (CF_3S -) は親油性 π R 値が 1.44 と高いことから注目されており、トリフルオロメチルと並んで医薬分野において重要な官能基となっています。 NaSO_2CF_3 から簡単に調製できるヨードイリド $\text{PhCOC}(=\text{IPh})\text{SO}_2\text{CF}_3$ を CF_3S 化試薬として開発することに成功し、エナミン、ケトン、ピロールなどのトリフルオロメチルチオ化反応に成功しました。





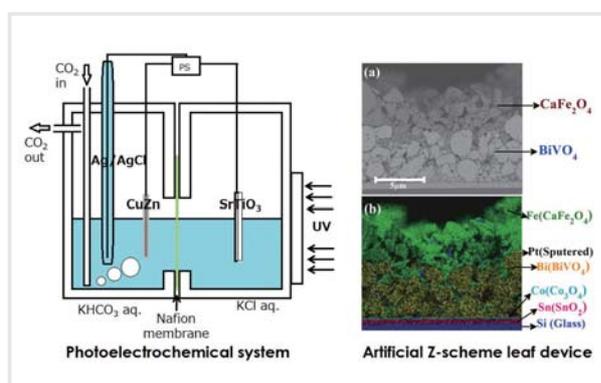
研究代表者

宮内 雅浩

東京工業大学物質理工学院 教授

半導体光触媒をベースにした二酸化炭素の光還元システムの構築を目指します。高効率なシステムを実現するため、半導体の量子効果や異種物質の接合による還元力向上と多電子還元を起こす新規助触媒の開発に取り組めます。

我々のグループでは、銅と亜鉛の金属間化合物 (Cu-Zn) が CO_2 還元の有効な助触媒として機能することを見い出しました。得られた助触媒と可視光吸収可能な $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ や CaFe_2O_4 を組み合わせた光触媒を開発しています。システムとしては2室型光電気化学セル、および、Leaf状 (薄膜状) Zスキームデバイスを構築し、水を電子源とした CO_2 光還元システムの開発を目指します。



1 銅系の CO_2 還元助触媒の開発

これまでの我々のグループの研究で、銅の1価と2価の混合原子価からなるアモルファス状酸化物クラスターが顕著な二酸化炭素還元特性を発揮することを見いだしました (ACS Nano, 9, 2111, 2015)。更なる性能の向上を目的として、銅系の金属間化合物の物質探索をおこないました。金属間化合物からなる薄膜、ナノ粒子の合成方法を確立し、様々な組成を検討した結果、銅と亜鉛の金属間化合物 (Cu-Zn) において、高度な CO_2 還元能と選択的なギ酸生成特性が発現しました。Cu-Znはユビキタス元素からなり、薄膜化やナノ粒子化が可能な助触媒材料であり、この助触媒を元に光吸収相との複合化を検討しています。

2 助触媒と光吸収相との複合化

上記 Cu-Zn 金属間化合物からなる薄膜をカソード、光アノードをチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) の多孔質膜として、2室型セルで光電気化学系を組み、無バイアスの条件下で紫外線照射時の反応生成物の分析をおこないました。その結果、カソード側の気相に一酸化炭素 (CO)、液相にギ酸 (HCOOH) が生成しました。特にギ酸生成の選択性が高く、水素の生成は極めて低く抑えられました。自然電位における光電流値からファラデー効率を計算した結果、ギ酸生成のファラデー効率は65%でした。また、Cu-Znのナノ粒子を SrTiO_3 粒子表面に担持した粉末系も開発しました。粉末の分散系で光触媒特性を評価した結果、2室型の光電気化学系と同様に顕著な HCOOH の生成が確認できました。 $^{13}\text{CO}_2$ を用いた同位体ラベル実験により反応生成物の追跡をおこなったところ、生成物は二酸化炭素由来であることも確認しました。現在のところ、これらの光触媒は紫外線でしか作動しないため、可視光を利用できるシステムを検討しています。まずは可視光を吸収できる薄膜電極 (例えば $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) に Cu-Zn ナノ粒子を担持して光カソードを開発し、更に、可視光を吸収する光アノード (例えば Fe_2O_3 , WO_3) と組み合わせてZスキームを構築します。

3 Leaf状 (薄膜状) Zスキームデバイスの開発

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4/\text{Pt}/\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}$ 積層電極において、無バイアス条件下で可視光による水の完全分解を達成しました (ACS Catal. 6, 2197, 2016)。n型 BiVO_4 がフォトアノード、p型 CaFe_2O_4 がフォトカソード、 Co_3O_4 が酸素生成助触媒、Ptが水素生成助触媒として機能しています。Cu-Zn金属間化合物助触媒をカソード部の助触媒に用いることで、 CO_2 光還元デバイスに展開します。

アゾール類をコアとする直交 π 電子系分子群の創製

44



研究代表者

村井 利昭

岐阜大学工学部 教授

入手容易な元素構成からなる化合物の組み合わせにより、青、緑、赤色に発光する化合物群を創製します。そのために、化合物の分子構造で、ある部分に特異な立体構造を付与させるといった研究代表者独自の発想に至りました。またその構造を達成するための触媒反応も開発します。

1 5-N-アリアルアミノチアゾールの網羅的な合成に成功

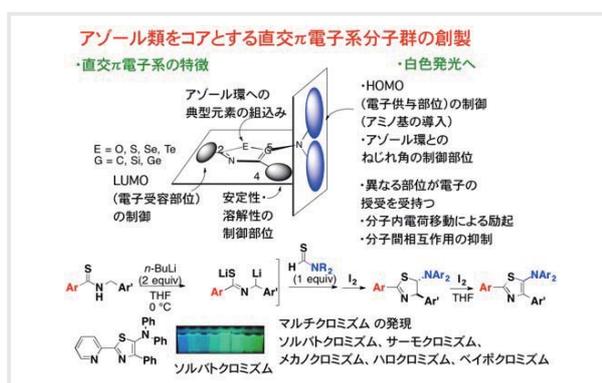
粉末硫黄、アリアルメチルアミン、芳香族アルデヒドとの組合せで導かれる化合物から発生できる化学種を基盤に、コア部位が五角形の5-N-アリアルアミノチアゾールを導くことに世界で初めて成功しました。その化合物は、様々な置換基を導入できる部位を三カ所有しており、実際に70種類以上の化合物ライブラリーを構築しています。有機金属触媒を用いる従来の方法では導入が困難なピリジル基や、水酸基、チオール基を組込んだ誘導体、生体分子をキャッチするために利用するクリック反応へ応用できるアルキニル基やアジド基を組み合わせることができます。また水酸基、チオール基、ピリジル基をアンカー部位に、 π 電子系の拡張や、ルイス酸や金属への配位を利用した誘導体を創製することもできました。一連の化合物は、電子供与性部位と受容性部位が大きくねじれた三次元構造であるにも関わらず、これらは蛍光発光を示すこと、無極性から高極性溶媒に易溶であるという特徴を有しています。

2 5-N-アリアルアミノチアゾールの蛍光発光・酸化電位の制御に成功

1で得た5-N-アリアルアミノチアゾールは、組込む置換基を選択することで、青色から橙色蛍光発光化合物を提供することができます。それによって、独自の光・電気化学特性とそれらの分子構造の相関を解明することができました。吸収スペクトルは異なる溶媒中でも波長の変化は観測されませんが、一方で蛍光発光スペクトルは、極性の高い溶媒中では長波長シフトします。また溶媒の極性パラメーターと吸収と発光スペクトルのエネルギーの差から、分子の基底状態と励起状態の構造変化を見積ったところ、励起状態では分極した構造をとっていることもわかりました。ついで電気化学的に5-アミノチアゾールの酸化・還元挙動を調査したところ、可逆な一電子酸化波が観測されました。5位の窒素上に電子供与性の置換基を組込むと、この酸化電位が小さくなり、ジメチルアミノ基の導入は、一電子からさらに二電子酸化を受けることもわかりました。

3 カチオン性含窒素二座配位子を有するPd錯体が触媒するイミダゾールのC-H官能基化に成功

一般に、炭素-ハロゲン(C-Br)結合と炭素-水素(C-H)結合では、遷移金属錯体へは、前者のほうが高い反応性を示します。その中、イミダゾールが有する三つの炭素原子に異なる置換基を組込むことを目的として、C-Br結合二つとC-H結合を有するイミダゾールの後者をまずは選択的に切断し、芳香族置換基を導入し、その後C-Br結合の切断による官能基の導入を目指しました。その結果、私たちが開発した、フェナントロリン配位子を有するカチオン性Pd錯体触媒を用いると、この選択的反応が達成できることがわかりました。C-H結合を切断した部位にはヨードアリアル由来の芳香環が組込まれますが、ここには電子供与性、求引性置換基を持たせることができます。得られた化合物が有する二つのC-Br結合を足がかりにした官能基変換を行いました。これによって抗アレルギー作用を示すことが知られている化合物を導くことにも成功しています。





研究代表者

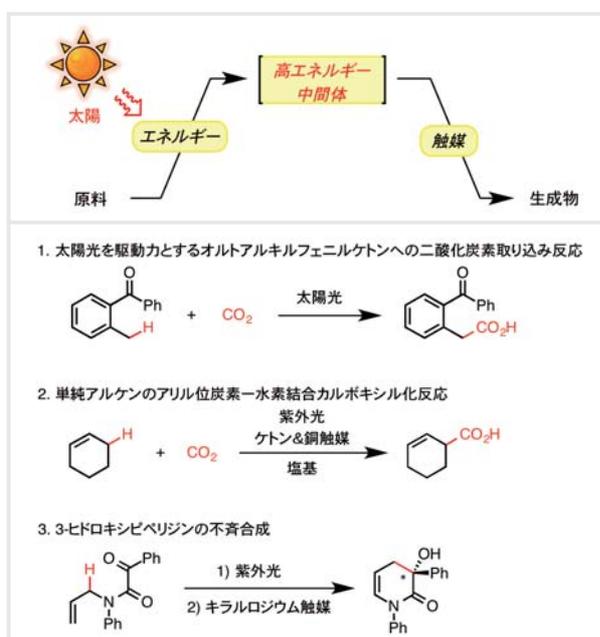
村上 正浩

京都大学大学院工学研究科 教授

化石資源の枯渇、地球温暖化、原子力技術に内在する危険性などの諸問題が顕在化する現在、自然エネルギーを有効に利用する技術の開発が強く求められています。本研究では太陽エネルギーを駆動力として用いる新しい炭素-炭素結合形成反応の開発を目指します。

1 太陽光のエネルギーを駆動力とするオルトアルキルフェニルケトンへの二酸化炭素の取り込み反応を発見

二酸化炭素は安定であり、これを化学変換するためには、通常多大なエネルギーを持つ活性な反応剤を必要とします。本研究では、常圧の二酸化炭素の雰囲気のもとでオルトアルキルフェニルケトンの溶液に太陽光を照射すると、オルトアルキルフェニルケトンと二酸化炭素の間で炭素-炭素結合形成反応が起こってカルボン酸が得られることを見出しました。この反応は、副生成物を生じる反応剤を必要とせず、また、精製にクロマトグラフィーを用いる必要がないため、とてもクリーンな二酸化炭素取り込み反応です。この反応を利用することで、精神安定作用があることが知られているベンゾジアゼピンの誘導体を、入手容易な原料であるオルトアルキルフェニルケトン、二酸化炭素、ヒドラジンから簡便に合成する手法を開発しました。



2 単純アルケンのアリル位炭素-水素結合カルボキシ化反応を開発

単純なアルケンは安価で入手容易な化学原料です。これらと二酸化炭素の間で炭素-炭素結合を形成してカルボン酸を得る反応は、ポリエステルやポリアミドを合成するための基盤技術として魅力的ですが、単純なアルケン、二酸化炭素ともに反応性が低いために難しい課題でした。本研究では、常圧の二酸化炭素雰囲気のもと、ケトンと銅触媒及びカリウムt-ブトキシドの存在下で単純アルケンのベンゼン溶液に紫外光を照射すると、アルケンのアリル位で二酸化炭素との間に炭素-炭素結合が形成されて、カルボン酸が得られることを見出しました。反応機構を解析した結果、この反応は光のエネルギーを取り込む光反応過程と二酸化炭素を取り込む触媒反応過程が連続的に起こることで進行することがわかりました。

3 3-ヒドロキシピペリジンの不斉合成法を開発

3-ヒドロキシピペリジンの誘導体の多くは生物活性を持つことが知られています。このために様々な合成法が開発されてきましたが、3位に四級不斉中心を持つ誘導体の不斉合成法は知られていませんでした。本研究では、市販されているグリオキシル酸誘導体、アニリン誘導体、臭化アリルから簡便に合成できるα-オキシ-N-アリルアミドから原子効率よく炭素-炭素結合を形成して、3-ヒドロキシピペリジン誘導体を不斉合成する手法を開発しました。具体的にはα-オキシ-N-アリルアミドの溶液に紫外光を照射して、一旦ビニル基を有するβ-ラクタムに変換したのち、キラルなロジウム触媒を作用させてエナンチオ選択的に骨格変換させます。これにより、95%eeを超える高い不斉収率で多様な3-ヒドロキシピペリジンを合成できるようになりました。

太陽光と水で二酸化炭素を資源化する光触媒反応系の開発

46



研究代表者

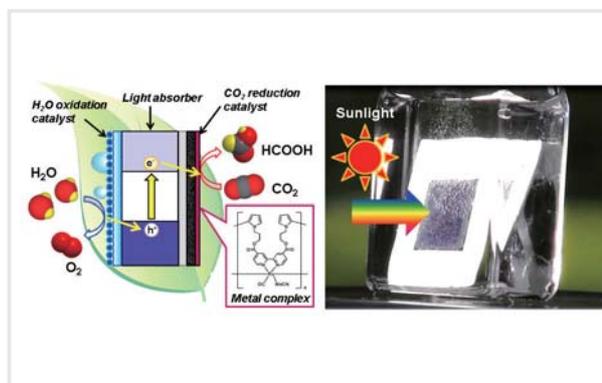
森川 健志

株式会社豊田中央研究所 森川特別研究室 室長、シニアフェロー

常温常圧付近で太陽光エネルギーと水とCO₂のみからC1化合物を合成する人工光合成反応は、半導体と金属錯体触媒の機能を融合したハイブリッド型光触媒によって超効率化が可能であることを、本研究課題で明らかにしました。生成物がC1化合物であれば、植物を超えるエネルギー変換効率でのCO₂固定が可能であると実証できたので、今後は、この反応を資源量が豊富な元素を用いた材料系で実現します。また新たに、電気化学的にアルコールなどのより大きな分子を直接合成可能な触媒の実現を目指します。

1 太陽光変換効率4.6%での有機物合成に成功

光吸収体である半導体にCO₂還元触媒とH₂Oの酸化触媒を複合化したIrO₂/Si-Geヘテロ接合体/Carbon/Ru-polymer構成のタブレット状の人工光合成素子を合成しました。この、一枚の葉を模倣した形状の素子を水中に浸漬する方式により、水と二酸化炭素と太陽光のみで、外部からの補助的要素のない自立系で、植物を超える太陽光変換効率4.6% (Gibbs自由エネルギー換算)での有機物(ギ酸)の合成を実現しました。同位体標識化合物を用いた検証実験により、ギ酸はCO₂とH₂Oを原料として合成されたことも証明しています。



2 Fe₂O₃半導体を用いたCO₂還元反応

資源量豊富な材料のみによる人工光合成反応の実証をめざして、独自に開発したp型半導体Zn,N-codoped Fe₂O₃電極をヘテロ接合化し、さらに表面にRu錯体触媒をポリマー化して塗布した光カソードを合成しました。この複合型電極触媒により、可視光照射下で、水を電子源とした光電気化学的なCO₂⇒ギ酸変換の量論反応を実証しました。またこれを光アノードと連結することで、水と二酸化炭素と太陽光のみで、外部からの補助的要素のない自立系での有機物(ギ酸)の合成を実現しました。

3 粉末触媒の水中懸濁による人工光合成反応へのチャレンジ

粉末触媒の水中懸濁系による人工光合成反応の実現を目指して、半導体、固体電子メディエータ、金属錯体触媒を複合化したBiVO₄/RGO (Reduced Graphene Oxide) /SrTiO₃:Rh / [Ru(dcbpy)₂(CO)₂]²⁺粉末触媒を合成しました。この系では、Zスキーム(2段階光励起)機構による、H₂Oを電子・プロトン源としたCO₂還元反応が生じないことが明らかになりました。可視光照射下におけるH₂O酸化からCO₂還元に至るまでの系全体での電子移動効率に課題があると予想されます。その一方で、この系ではRu錯体触媒を還元反応活性点とする、水の完全分解反応が可能であることを実証しました。本研究は、東京理科大学の工藤昭彦教授の協力の下、実施しています。



研究代表者

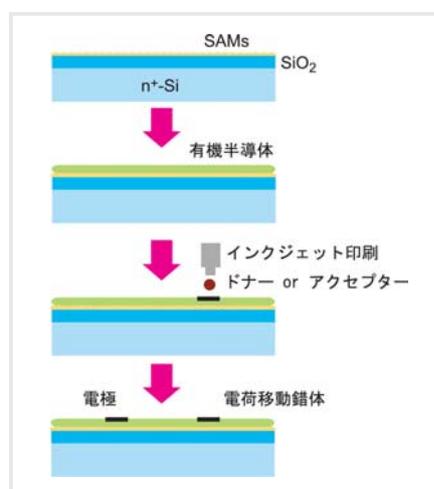
森 健彦

東京工業大学物質理工学院 教授

π 電子系化合物は、有機半導体として有機エレクトロニクスの主役を担うと同時に、対イオンの化学ドーピングにより有機ドナー・アクセプターとして高伝導の電荷移動錯体をつくります。本研究では印刷法などによって選択的なパターンニング・ドーピングを行うことにより、同一の有機物を有機半導体と同時に有機伝導体として用い、活性層だけでなく電極などの回路素子も有機物から作成するオール有機の有機エレクトロニクスを目指します。

1 セルフコンタクト有機トランジスタの実現

有機半導体薄膜の一部に化学ドーピングを行って高伝導性の有機伝導体としたものを電極として用いる「セルフコンタクト有機トランジスタ」を開発しました。化学ドーピングの方法として、蒸着法のほかインクジェットプリンターによる溶液法を利用することができます。これによって電極部分も有機物で作れるようになったので、基板やゲート部分も含めてすべて有機物で作ったオール有機のセルフコンタクトトランジスタを作製し、 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を達成しました。また代表的な有機トランジスタ材料に化学ドーピングを行って、これまでとは違ったタイプの高伝導の電荷移動錯体を実現しました。こうした技術をもとに、化学ドーピングを利用した新しいタイプの有機エレクトロニクスを展開していくことが期待できます。



2 高性能アンバイポーラ有機トランジスタ材料の実現

電子でもホールでも伝導を起こすアンバイポーラ有機半導体が注目を集めています。主にドナー・アクセプターポリマーと呼ばれる高分子系材料が開発されています。我々は低分子系アンバイポーラ有機半導体材料の開発を目指し、インジゴ誘導体において電子・ホール伝導とも $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 近い移動度を示すアンバイポーラ有機トランジスタを実現しました。このほかの低分子系材料としてイソインジゴ、ピナフチル化合物、ジケトピロピロールでもアンバイポーラ特性を確認しました。これらのユニットはドナー・アクセプター高分子のなかでも重要な役割を担っており、有機太陽電池や発光トランジスタの開発のために重要な材料を提供することが期待されます。

3 低温までバンド伝導を示す有機トランジスタの実現

有機電荷移動錯体では極低温まで金属的な伝導性を示す物質が開発されており、有機半導体の高純度結晶ではタイムオブフライト法による移動度の測定で低温まで移動度が増加し続けるバンド伝導が報告されていますが、電界効果によって極低温までバンド伝導を実現することは長年の懸案でした。本研究では「その場成長」させたベンゾチエノベンゾチオフェンの単結晶トランジスタを用いて 100K 以下までバンド伝導を示すトランジスタを実現しました。バンド伝導では移動度は低温に行くにつれ上がり続けるので、四端子法で測った移動度は 100K 以下で $150\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上に達します。これによって、まだ 80K 付近で若干の異常が見られるものの、ヘリウム温度までホッピング伝導に移行しない有機トランジスタを実現することができました。

次元制御されたナノ空間体と不均一系集積型遷移金属ナノ触媒に融合した先導的π電子物質創製触媒システムの創出

48



研究代表者

山田 陽一

国立研究開発法人理化学研究所
環境資源科学研究センター 副チームリーダー

共同研究者

藤川 茂紀

九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
准教授

医薬品合成、機能性材料合成において、パラジウムなどの高価なレアメタルを用いた触媒反応の使用が求められています。しかしながらこの貴金属触媒を大量使用するため、微量で機能する触媒の開発が望まれています。本研究の目的は、低エネルギー・低環境負荷で持続可能な物質変換のために、「mol ppm-ppbレベルの触媒量で標的有機化合物を合成し、かつ再利用可能な先導的不溶性金属触媒システムの開発」です。

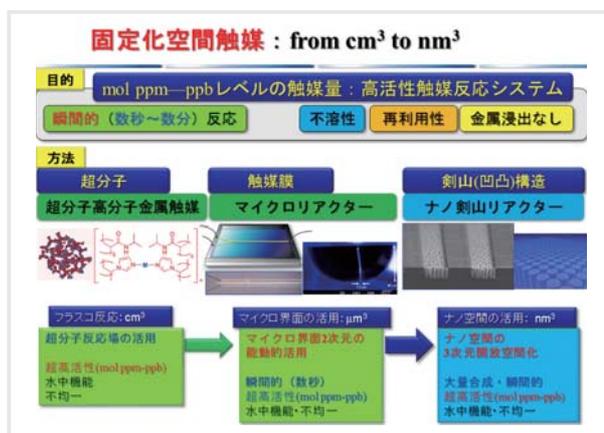
1 不溶性超分子高分子パラジウム錯体触媒の開発に成功
クロスカップリング類において多用される均一系パラジウム触媒は通常、数モル%を必要とし、回収に難があり、生成物への混入が問題になります。私たちは両親媒性高分子イミダゾールとパラジウムからなる不溶性超分子高分子パラジウム触媒の開発に成功しました。この触媒は最少1モルppm未満から数モルppmの触媒量で、鈴木-宮浦反応、アリール化反応、さらには溝呂木-ヘック反応などのクロスカップリング類を効率的に進行させ、対応する生成物を高い収率で与えました。またこの触媒は回収の後、再利用可能であるとともに、生成物へのパラジウムの浸出は確認されませんでした。これまでよりも安価かつ効率的な医薬品、機能性材料の合成に活用できることが期待されます。

2 高分子銅触媒膜が担持されたマイクロフローデバイスの開発に成功

フロー系反応システムとしてのマイクロフローリアクターは、次世代のグリーン化学のための反応デバイスとして注目を集めています。リアクター内では液-液層流が形成可能です。層流の反応界面上に固体触媒膜を構築することで、世界で初めての高分子金属触媒膜担持型マイクロフロー触媒システムの創製に成功しました。例えば、高分子-銅触媒膜導入型フローマイクロリアクターの開発を進め、数秒から数十秒で反応が完結するヒュセゲン環化付加反応の開発に成功しました。この反応はクリック化学で重要なものです。今後、PET診断薬合成など瞬間的な反応を必要とする合成系への適用が期待されます。

3 シリコンナノ剣山型ナノ触媒リアクターの創製に成功

さらに効率的に反応を進行させるためには、反応に用いる触媒を3次元ナノ空間に配置固定することが重要であると考えました。このため、大面積・高分解・高アスペクト比ナノ加工技術を融合させ、ナノ空間と触媒作用を融合した次世代型のπ電子系分子化合物合成触媒システムの構築に挑戦することを狙いとしました。その結果、アスペクト比の極めて高いシリコン剣山構造（幅：数～数十ナノメートル、高さ：数マイクロメートル）が表面に無数に存在する固体基板表面に、パラジウムナノ粒子を固定化した不均一系触媒の開発に成功しました。新しくシリコン剣山・パラジウムナノ粒子ハイブリッド触媒は490 mol ppb (0.000049 mol%) の触媒量で、溝呂木-ヘック反応が効率的に進行することを見出しました。今後、このハイブリッド触媒をフロー型触媒系に応用し、これまでよりも安価かつ効率的な医薬品、機能性材料の合成に活用できることが期待されます。





研究代表者

山本 尚

中部大学総合工学研究所 教授

共同研究者

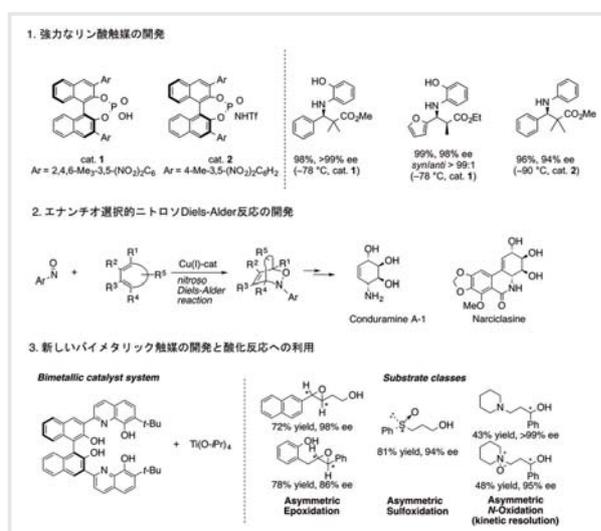
赤倉 松次郎

愛知教育大学理科教育講座 准教授

酵素を凌駕する小分子の人工触媒の設計と開発を目指します。とくに、有機合成に広く役立つ分子性酸触媒の設計と開発を目指し、高い反応性と選択性を併せ持つ、酸触媒を設計・合成し、既存反応の革新を図ります。

1 強力なリン酸触媒の開発

プレnstेटド酸触媒はマンニッヒ反応に適用可能であることが知られていましたが、既存の触媒では選択性が不十分で、その向上が望まれていました。今回我々はニトロ基を複数有する新しいキラルリン酸1の開発に成功しました。これをプレnstेटド酸触媒として用いることで最高99%eeの高いエナンチオ選択性で様々なβ-アミノ酸誘導体を得ることに成功しました。また、本手法によりアリール基ばかりでなくアルキル基を持つイミンでも反応が進行する他、三置換もしくは四置換炭素中心の構築も可能です。さらに、キラルリン酸イミド型触媒2を用いるとこれまで高い選択性を得ることが難しかったヒドロキシ基を有さない化合物との反応も高い選択性で進行することを見出しました。



2 エナンチオ選択的ニトロソDiels-Alder反応の開発

ニトロソDiels-Alder反応は一挙に窒素および酸素官能基を導入できる極めて有用な手法です。銅触媒を用いた触媒システムにより、様々なDiels-Alder生成物が既存の手法を凌駕する極めて高い収率および立体選択性で得られる手法を開発しました。この生成物中の酸素-窒素結合は簡単に切断することができるので、本手法はアミノアルコールの効率的な合成法として用いることが可能です。さらに、本反応を利用した天然物Narciclasine等の全合成に成功し、本手法の実用性を実証することができました。

3 新しいバイメタリック触媒の開発と酸化反応への利用

1つの触媒分子中に2つの金属を配位させることができる新しいバイメタリック触媒の開発に成功しました。本触媒はチタンを配位させた後、様々な酸化反応に適用が可能でありました。すなわち、ホモアリールアルコールのエポキシ化反応、スルフィドの不斉酸化反応、アミンの酸化によるN-オキシド化反応といった反応への応用に成功し、いずれも高いエナンチオ選択性で目的物を得ることに成功しました。本触媒は2つの金属が基質に配位することによる酵素様の反応性を有するため、触媒支配の反応といえるものです。現在さらなる反応への応用を目指し、研究を行っています。

アラインによる芳香環融着型反応を利用した 新奇 π 電子共役系の創製

50



研究代表者

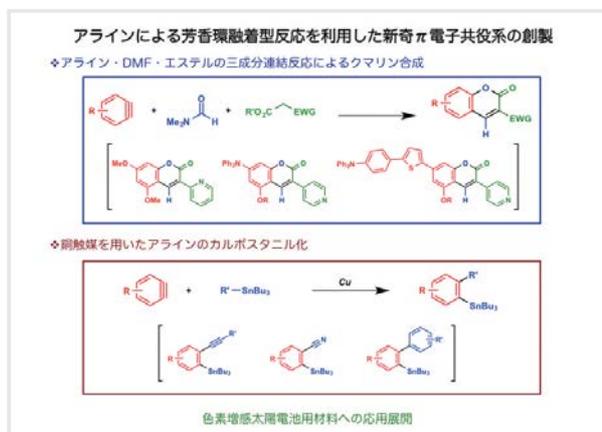
吉田 拓人

広島大学大学院工学研究院 准教授

高歪み・高反応性な炭素-炭素三重結合を有する反応性中間体アラインを駆使した芳香環の融着法を開発するとともに、従前の手法では合成至難であった芳香族 π 電子共役系分子ライブラリを短工程かつ高選択的に自在供給することを目指します。得られる芳香族 π 電子共役系分子を色素増感太陽電池のような有機エレクトロニクスデバイス材料へと応用展開します。

1 アラインによる三成分連結型クマリン合成法の開発

アライン、DMF、および活性メチレン部位を有するエステルによる三成分連結反応を新規開発し、機能性有機材料や生理活性分子の基幹骨格として頻出のクマリンを一段階で、高効率に合成できることを明らかにしました。反応は、アラインとDMFの形式的[2+2]環付加によるベンゾオキセテン形成、電子環状反応(開環)による異性化、その結果生じたオルトキノメチドと系中で発生するエステルエノラートとの[4+2]環付加を経て、進行します。この多段階過程が連続的かつ完全に制御されて起こることは機構上ユニークであるうえ、エステルエノラート以外の2 π 成分を用いることで、他の芳香族縮合 π 電子共役系分子も直截的に合成できることが期待できます。



2 クマリン系色素の創製、色素増感太陽電池への応用展開

塩素およびアルコキシ基を置換したデザイン型アラインとピリジル酢酸エステルを用いた三成分連結反応により、クマリン骨格を構築しながら、その3位にアクセプター置換基兼酸化チタン電極への吸着基として作用可能なピリジル基を直接導入することができることを明らかにしました。また、クマリン構築における位置選択性も完全に制御でき、塩素とピリジル基とを共鳴可能な位置に配置することが可能です。この炭素-塩素結合を起点としたパラジウム触媒を用いるドナー置換基導入反応により、多様なドナーアクセプター含有クマリン色素を2工程で組み上げることに成功しました。得られたクマリン色素群は、色素増感太陽電池用色素として有望な機能を示すことを明らかにしています。

3 銅触媒を用いるアラインのカルボスタニル化反応の開発

銅を触媒とすると、アルキニルスズの sp 炭素-スズ結合へのアライン挿入反応(カルボスタニル化反応)が速やかに進行し、様々な *ortho*- (アルキニル) アリールスズを一段階で合成できることを明らかにしました。このカルボスタニル化を、塩素およびアルコキシ基を適切な位置に配したデザイン型アラインとドナー性のジフェニルアミノ基含有アルキニルスズへと適用することで、塩素とジフェニルアミノ基とをアセチレン骨格を通じて直線状に完全な選択性で配置したカルボスタニル化体へと導くことができ、塩素部位を足がかりとしたアクセプター置換基導入反応を経て、ドナーアクセプター含有色素を合成できました。さらに、アラインの銅触媒カルボスタニル化は、アリールスズやシアノスズへも展開できることを明らかにしており、 π 電子共役系合成の強力な手法となることが期待できます。

窒素埋め込み型縮環 π 電子系分子の合成を指向した触媒的三重縮環反応

51



研究代表者

依光 英樹

京都大学大学院理学研究科 教授

含窒素原子大型平面分子は、有機エレクトロニクス発展の鍵を握ります。本提案では、高性能遷移金属触媒を使って、窒素原子を埋め込みながら大型平面分子を合成する超高効率的手法を開発し、低炭素社会の実現を先導します。

1 バラジウム触媒により大型 π 電子系分子に窒素原子を超高効率で導入する手法を開発

標的とする窒素埋め込み型縮環 π 電子系分子の合成には、第一段階として、窒素原子を大型 π 電子系分子の辺縁部に導入する必要があります。小型 π 電子系分子の辺縁部に窒素を導入する手法はたくさん知られていましたが、大型のものではこれまでの手法が通用しないことが問題でした。我々は最先端のバラジウムカルベン錯体触媒を駆使して、超高効率で窒素原子を導入し、窒素埋め込み型 π 電子系分子の前駆体を合成することに成功しました。これにより、第一段階をクリアしました。また、この手法は一般性が高く、本研究課題を達成するために大きな寄与があるのみならず、他の研究への波及効果が大いと考えています。

2 周辺部にジアリールアミノ基を有するポルフィリンの酸化縮環に成功

第二段階は 1 で合成した化合物中の大型 π 電子系ユニットと辺縁窒素ユニットの共平面化による窒素の埋め込み過程です。

この過程は世界中の研究者が取り組んできましたが、これまで達成されていませんでした。我々の研究の鍵である窒素原子の存在がこの過程を阻んでいました。我々は、慎重に共平面化の反応条件を探索し、塩化鉄(III)と有機酸化剤を組みあわせる独自の手法で共平面化を達成しました。生成物は電子的柔軟性を有する魅力的な機能性窒素埋め込み型縮環 π 電子系分子であり、本研究課題の成果を明確にする一里塚と言えます。本手法は、酸化に弱いアミン窒素を π 電子系骨格に埋め込みながら酸化的縮環に成功した世界初の例であり、本研究成果の発表後から類似の窒素埋め込み反応が続々と発表され始めており、本研究の先導性と獨創性を明示しています。

3 無触媒三重縮環反応の発見

大型 π 電子系ユニットの辺縁部に三つのハロゲン原子を適切に配置した分子に対して、ナトリウム t -ブトキシド存在下、ジフェニルアミンを辺縁窒素ユニットとして作用させると、対応する窒素埋め込み型三重縮環 π 拡張ポルフィリンが一段階で超高効率で生成しました。この無触媒三重縮環反応は当初の目的であった触媒的三重縮環反応よりも反応効率、原子効率、生じる廃棄物量、元素戦略的観点からはるかに優れており、究極の三重縮環法と言えます。



The logo consists of the text "ACT-C" in a bold, black, sans-serif font. The letter "C" is replaced by a green hexagon with a white dot in the center, resembling a carbon atom.

Advanced Catalytic Transformation program for Carbon utilization

国立研究開発法人科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

TEL : 03-3512-3528 FAX : 03-3222-2068

URL : <http://www.jst.go.jp/act-c/index.html>

E-Mail : info-act-c@jst.go.jp