

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

● 領域代表挨拶

学術変革領域研究(A)「グリーン触媒科学」の発足に際して

● 研究紹介

ラジカルの発生と反応制御を担う
触媒の創製と分子変換法の開拓

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所

名古屋大学大学院工学研究科・教授

A02 班 (班長) 大井 貴史

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis

領域代表挨拶



学術変革領域研究(A)「グリーン触媒科学」の発足に際して

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所

名古屋大学大学院工学研究科・教授

領域代表・A02 班班長 大井 貴史

tooi@chembio.nagoya-u.ac.jp

2023年4月より、学術変革領域研究(A)「炭素資源変換を革新するグリーン触媒科学(領域略称名：グリーン触媒科学)」が発足し、研究をスタートいたしました。光や電気エネルギーを利用した触媒によりラジカル反応を制御するための学理を築くことで触媒科学の新たな潮流を生み出し、物質生産の根幹を担う有機合成化学を持続型社会に適した姿に変革したいと考えています。ご支援をいただければ幸いです。

有機合成の使命は、様々な物質の創製と生産を担う学問、技術として社会の持続的な発展に貢献し続けることです。しかし、現状の有機合成化学では、この責任に応えることは困難です。これは主に、既存の技術の多くが熱エネルギーを利用したイオン反応であり、官能基を足掛かりにした分子変換に依存していることによります。一方、ラジカル反応は官能基に依存せず、現状を打破する力を秘めています。短寿命で反応性が高いラジカルを制御することが難しく、望みの変換を実現するための学理が構築されていません。本領域では、複数の異なる分野、特に無機・錯体化学、固体・表面化学と有機化学の融合を軸として、この課題に挑みます。具体的には、光による分子の励起や電気エネルギーによる電子の授受により分子の狙った位置にラジカルを発生させる機能をもつ無機錯体・固体触媒や、続く結合の形成を高度に制御できる有機分子・金属触媒を合理的に設計します。これらを活用し、小分子や高分子、バイオマスなどから付加価値の高い分子を最短工程で組み上げるための分子変換法を開発することで炭素資源の変換法に革新をもたらすと同時に多様性を飛躍的に拡張し、分子の構造に左右されない有機合成化学を確立します。

そのために、ラジカルの発生制御(A01)、反応制御(A02)、合成プロセスの拡充(A03)に焦点を絞った三つの項目の有機的な連携に基づく独創的で挑戦的な協創研究を強力に進め、この過程で、次世代の有機合成化学を担う人材を発掘し、育成していきたいと考えています。



研究紹介

ラジカルの発生と反応制御を担う
触媒の創製と分子変換法の開拓

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
名古屋大学大学院工学研究科・教授
A02 班 (班長) 大井 貴史
tooi@chembio.nagoya-u.ac.jp

0. A02 班の目標

A02 班 (グリーン有機分子・金属触媒) では、ラジカルが結合をつくる位置や方向などの選択性を正確に規定するため、有機分子触媒や金属触媒を目的に応じて設計し、ラジカルの反応制御を触媒の力で実現する。具体的には、理論計算を駆使した励起状態のデザインと A01 班との連携を通じ、原料とする分子の構造に依存せず、特定の炭素あるいはヘテロ原子上でのラジカルの発生と結合形成を可能にする触媒を創製する。同時に、A03 班との連携によって触媒に求められる機能と構造との関係を系統的に理解し、新しい選択的なラジカル反応の開発を格段に加速させる領域研究を推進していく。

1. はじめに

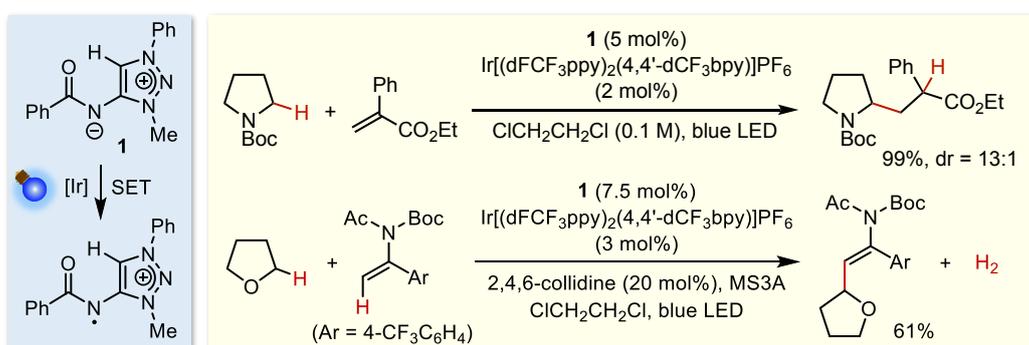
我々は、有機イオンに適切な形を与えて対イオンの反応を制御するという戦略で分子性の触媒を設計し、機能を引き出してきた。このアプローチを、ラジカルを活性種とする結合形成反応の開発と制御に拡張できないかという試行錯誤の中で、双性イオンの特徴と可能性に改めて興味をもった。同一分子内に正電荷と負電荷を併せもつ双性イオンは発生が容易で扱いやすく、有機化学において汎用されている。単純なアニオン種と比較すると、双性イオンはカチオン部位の誘起効果や共鳴効果によりアニオン部位が安定化されているため、多くの場合単離可能なイオン種として存在する。また、アニオン部位の求核性・塩基性とカチオン部位の求電子性を活用することで、様々な分子変換が可能になる。近年、有機光反応が盛んに研究されており、一電子移動を起点とした多様な触媒反応が開発されているが、我々は双性イオンと一電子移動を組み合わせることにより、求核的な性質をもつ安定な双性イオンから電子欠損なラジカルカチオン種を発生させ、その反応性を活かした触媒機能の創出や新しい触媒反応の開発に取り組んできた。

2. これまでの研究成果

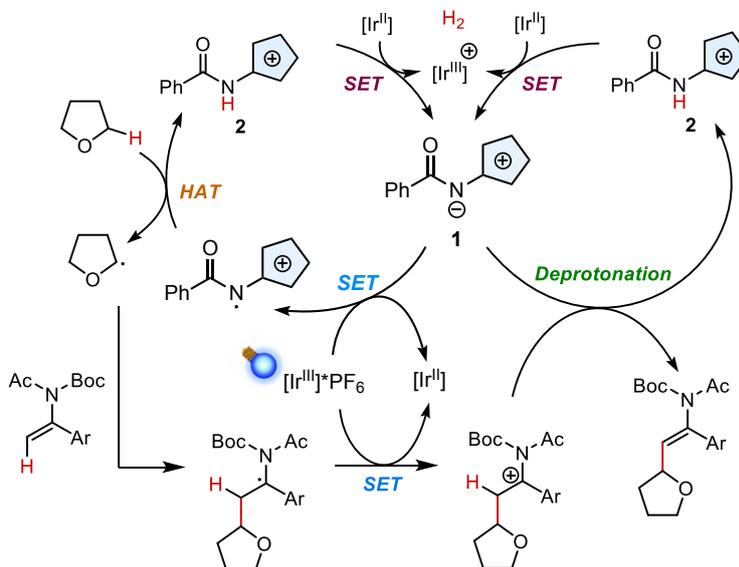
有機分子に遍在する炭素-水素 (C-H) 結合を変換する上で水素原子移動 (HAT) 反応は有力な手法であり、非プロトン性の水素原子を引き抜いて炭素ラジカルを発生させ、新たな結合形成に利用できるという魅力をもっている。しかし、これを担う触媒は構造の多様性に乏しく、特に可視光のエネルギーを駆動力として働き、HAT 反応の遷移状態を左右する結合解離エンタルピー (BDE)、極性、立体効果などを考慮した構造修飾の可能性を備えた分子触媒の創製は、未だ発展途上にある。第二級アミドの N-H 結合の



BDEは100 kcal/molを上回るため、相当するアミジルラジカルはHAT反応に対して高い反応性を示すが、大きなBDEゆえにその発生自体が困難であり、構造の自由度を活かして触媒としての機能を与えようというアプローチは限られている。我々は、アミドの共役塩基であるアミデートイオンとして単離可能な双性イオン型トリアゾリウムアミデート **1** を創製し、光レドックス触媒との分子間一電子移動 (SET) によるアミジルラジカルの発生を基軸とする触媒的なHAT反応を実現している (下図) [1]。さらに、**1** の共役酸であるトリアゾリウムアミド **2** が一電子受容体として振る舞い、脱水素を伴いながら光レドックス触媒を酸化的に再生できるという発見から、アクセプターレス脱水素型クロスカップリング (ADC) 反応の開発へと研究を展開させてきた[2]。



このADC反応では、アミジルラジカルとテトラヒドロフランとのHATによって炭素ラジカルと **2** が生成し、続くエナミドへの付加から生じる窒素置換基を有する炭素ラジカルが励起イリジウム錯体による一電子酸化を受けて炭素陽イオン中間体を与える。これが **1** によって脱プロトン化されて生成物が得られ、ここでも **2** が生じる。 **2** は、2 価のイリジウム錯体によって一電子還元を受け、水素の発生とともに **1** と 3 価のイリジウム錯体が再生する (右図)。



このように **1** のユニークな機能を引き出してきたが、アミジルラジカルの実効濃度が極めて低いという分子間SETに起因する本質的な問題を解決し、十分な反応性を獲得することが課題となる。

3. 参考文献

- [1] Ohmatsu, K.; Suzuki, R.; Furukawa, Y.; Sato, M.; Ooi, T. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2627-2632.
[2] Minami, K.; Ohmatsu, K.; Ooi, T. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1971-1976.

トピックス

活動・業績・報道などの紹介

【イベント開催案内】

1) 第1回公開シンポジウム

第1回公開シンポジウムを、令和6年1月18日（木）に名古屋大学 ES 総合館 ES ホールにて開催します。領域ホームページ (<https://greencatalysis.jp/>) の Event より事前の参加登録をお願いいたします。

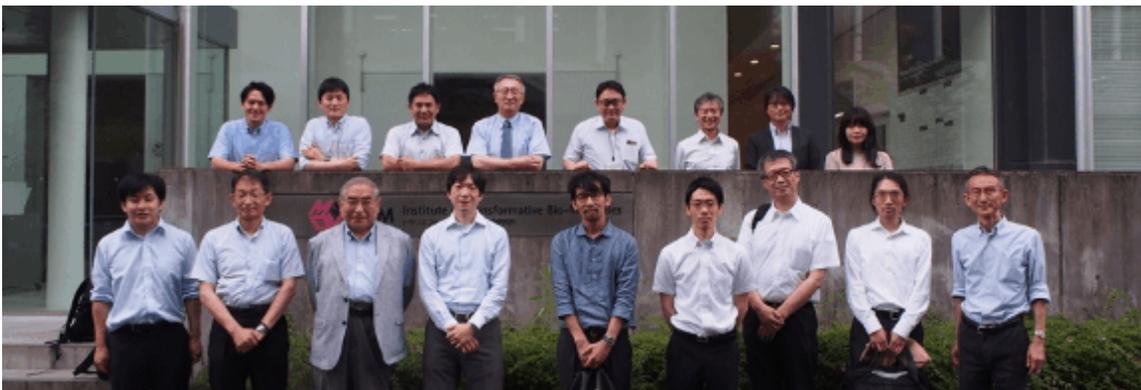
2) 第1回リトリート A ROOM (非公開) 開催

第1回リトリートを、令和6年1月19日（金）にホテル明山荘にて開催します。各班員の現在進行形の研究を共有して議論する場であり、本領域だからこそその協創研究を始動させ、加速させる機会の一つと位置づけています。

【イベント開催報告】

1) キックオフシンポジウムおよび第1回総括班・計画班会議

令和5年7月3日（月）に名古屋大学 ES 総合館 ES ホールにおいて、キックオフシンポジウム（公開）を開催した。総括班、計画班、評価グループ国内アドバイザーに加えて一般の研究者、学生が参加し、領域の趣旨説明と計画班員の研究成果及び研究ビジョンについての発表を行った。その後、総括班、計画班、国内アドバイザーが参加して、非公開の第1回総括班・計画班会議を開催し、領域の課題や今後の予定などを共有した。



【プレスリリース】

・大宮（A03）グループの論文「N-heterocyclic carbene- and organic photoredox-catalysed meta-selective acylation of electron-rich arenes」（Nature Synthesis 誌掲載）について

<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2023-08-04>



・稲木 (A03) グループの論文「Site-Selective Synthesis and Concurrent Immobilization of Imine-Based Covalent Organic Frameworks on Electrodes Using an Electrogenerated Acid」
(Angewandte Chemie International Edition 誌掲載について)

<https://www.titech.ac.jp/news/2023/067186>

・丸岡(A02)グループの論文「Bidirectional Elongation Strategy Using Ambiphilic Radical Linchpin for Modular Access to 1,4-Dicarbonyls via Sequential Photocatalysis」(Journal of the American Chemical Society 誌掲載について)

<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2023-07-27-0>

・大宮 (A03) グループの論文「Synthesis of tertiary alkylphosphonate oligonucleotides through light-driven radical-polar crossover reactions」(Nature Communications 誌掲載について)

<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2023-11-01>

【学術誌・メディア・二次媒体での紹介】

・大宮 (A03) グループの論文成果が Nature Synthesis 誌の Front Cover でハイライトされた。

<https://www.nature.com/natsynth/volumes/2/issues/11>

【受賞】

・丸岡啓二特任教授 (A02) が「2023 Ryoji Noyori ACES Award」を受賞

<https://www.chemistryviews.org/4th-ryoji-noyori-aces-award/>

<https://www.pharm.kyoto-u.ac.jp/blog/2022/09/26/news-2022-14/>

<https://iupac2023.org/aces/>

・内山峰人講師 (A03) が高分子研究奨励賞を受賞

<https://main.spsj.or.jp/c15/sho/shoran.php>