

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/>

● 研究紹介

金属クラスター光触媒による易参加性官能基を有する
カルボン酸からのラジカル発生制御

大阪大学大学院工学研究科・教授

A01班 劍 隼人

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介

Green
Catalysis





研究紹介



「金属クラスター光触媒による易酸化性官能基を有するカルボン酸からのラジカル発生制御」

大阪大学大学院・教授

A01 劍 隼人

tsurugi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

本研究では、単純な基質と金属塩から生じる金属錯体や金属クラスター錯体を光照射することで進行する金属一配位子間結合の均等開裂が、特殊なラジカル開始剤を必要としないラジカル発生法であると考え、有機合成反応への活用に取り組んでいる。この現象自体は、1960 年代に錯体化学と光化学の融合として盛んに研究された金属錯体の光還元そのものであるが、特に可視光 LED を用いる光触媒反応が著しい発展を遂げるごく最近まで、有効なラジカル発生法として認知されてこなかった。

われわれは、カルボン酸と金属塩を混合して得られる金属カルボキシラート錯体が光還元を起こすことに着目し、カルボン酸から高選択的にアルキルラジカルを得る手法として、特に多様な置換基を有する天然カルボン酸へ展開すべく、研究を行っている。カルボン酸からラジカル源への変換法としては、カルボン酸と塩基から生じるカルボン酸アニオンを酸化力を有する錯体光触媒や有機光触媒で処理する、もしくは試薬・電解酸化することでカルボキシルラジカルへと誘導し、続く脱炭酸を起こす反応が一般的である。しかし、分子内に酸化を受けやすい官能基を含む「易酸化性の官能基を有するカルボン酸」を用いる場合には、カルボキシル基にオルソゴナルな反応とは言い難い。また、光還元に活性を示す金属カルボキシラート錯体が有する強い酸化力も、多様な置換基を有する天然カルボン酸の活用においては問題となる。われわれは、可視光による還元に活性を示す一方、酸化力を持たない触媒の開発に向けて研究を進めている。

2. これまでの研究成果

以前の研究においてわれわれは、セリウムとカルボン酸を混合して生成するセリウム 6 核クラスター錯体が、青色 LED 光の照射下でセリウム一配位子間結合の均等開裂を起こし、カルボキシルラジカルの生成を経て脱炭酸による有機ラジカル形成に活性を示すことを見出した。さらに、この反応を酸素雰囲気下で行うことで、触媒的な脱炭酸-酸素化反応に展開できることを報告している^[1,2]。カルボン酸の脱炭酸-官能基化反応に対する触媒と基質を検討する中で、鉄カルボキシラート錯体と電子不足アルケンを用いた場合には、脱炭酸-アルキル化反応が進行することを明らかにした^[3]。この反応系では、三架橋オキソ配位子を中心には有する鉄 3 核クラスター錯体が生成し、青色 LED



光の照射下で速やかに光還元が進行することでカルボン酸由来のラジカルが生成する。興味深いことに、この鉄触媒系ではフェノールやインドールといった酸化されやすい官能基を持つカルボン酸や、アミンを保護したN保護チロシン、トリプトファン等を用いても高収率で脱炭酸アルキル化体が得られる。

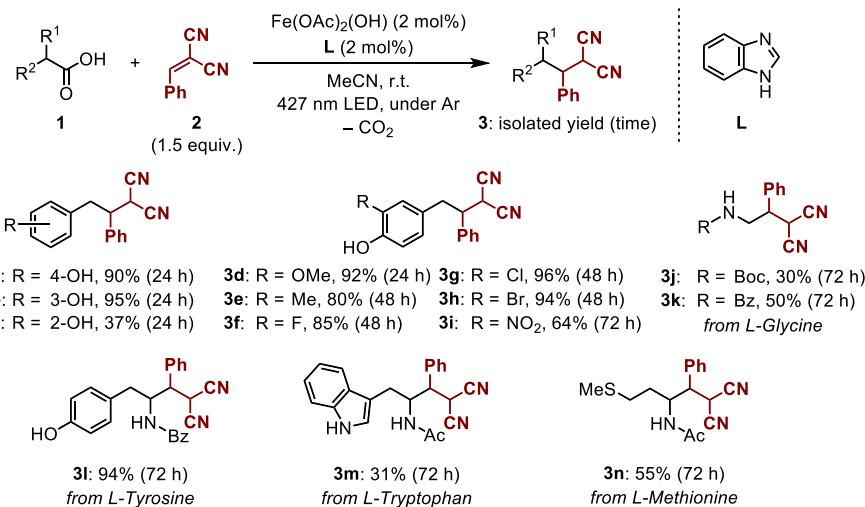
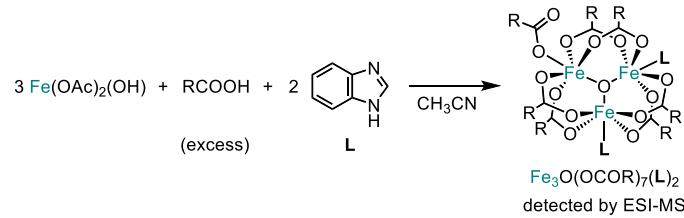
また、アルケンにフェノキシ基が結合している場合においても、系中で生じた有機ラジカルによるフェノキシ水素の引き抜きによる酸化分解等が併発せず、脱炭酸アルキル化体のみが生成することが分かった。

この鉄触媒系において、触媒反応の速度論解析および光量依存性を確認したところ、反応はラジカル受容体であるアルケン濃度にのみ一次に依存し、カルボン酸や触媒量に対してはゼロ次であることが分かった。また、反応容器に対して照射する光量と収率がほぼ比例関係にあることから、カルボン酸の脱炭酸により生じる有機ラジカルの濃度は、触媒やカルボン酸ではなく、鉄カルボキシラート錯体の光還元による遊離したカルボキシルラジカルの生成効率に依存することが明らかとなった。

本触媒反応の反応サイクルにおいては、反応初期に3価の鉄からなる鉄3核クラスター錯体が生じた後、一つの鉄中心が光還元されることでカルボキシルラジカルの生成を経て有機ラジカルが生じる。その後、有機ラジカルがアルケンに付加反応を起こして新たなラジカルが生じ、これがカルボン酸の存在下で鉄中心の酸化剤として働くことで、上記の鉄3核クラスター錯体を再生し、生成物である脱炭酸アルキル化体を与える。

3. 参考文献

- [1] Shirase, S.; Tamaki, S.; Shinohara, K.; Hirosawa, K.; Tsurugi, H.* Satoh, T.* Mashima, K.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5668-5675.
- [2] Kawakami, T.; Tamaki, S.; Shirase, S.; Tsurugi, H.* Mashima, K.* *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 20461-20471.
- [3] Tamaki, S.; Kusamoto, T.; Tsurugi, H.* *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202402705.





トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【イベント開催案内】

・第3回公開シンポジウム

第3回公開シンポジウムを、令和7年5月29日（木）に北海道大学総合イノベーション創発機構（旧創成科学研究所）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。

・第3回リトリート（非公開・領域関係者のみ）

第3回リトリートを、令和7年5月30日（金）、5月31日（土）に定山渓ホテル鹿の湯にて開催します。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、本領域だからこそ協創研究を加速させる機会の一つと位置付けています。

【プレスリリース】

・斎藤（A01）グループの論文「Artificial photosynthesis directed toward organic synthesis」が、Nature Communications誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://www.nature.com/articles/s41467-025-56374-z>

プレスリリース等はこちら

<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2025/02/post-791.html>

<https://news.yahoo.co.jp/articles/fa5f5bb771db7c8b55aeb700f86fc69c6ab5353a>

<https://www.chunichi.co.jp/article/1031192>

<https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00741438>

<https://www.eurekalert.org/news-releases/1074801>

【学術誌・メディア・二次媒体での紹介】

・斎藤（A01）グループの論文成果が EES Catalysis 誌の Front Cover でハイライトされました。

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/ey/d4ey00261j>

・斎藤（A01）グループの研究が 2025 年 3 月 17 日 日本経済新聞 online でハイライトされました。