

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2025

May

News Letter

19

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

一電子移動を促進する固体触媒による
安定C-O結合変換反応の開発

東京都立大学都市環境科学研究科・准教授

A01 班 三浦 大樹

トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介



「一電子移動を促進する固体触媒による 安定 C-O 結合変換反応の開発」

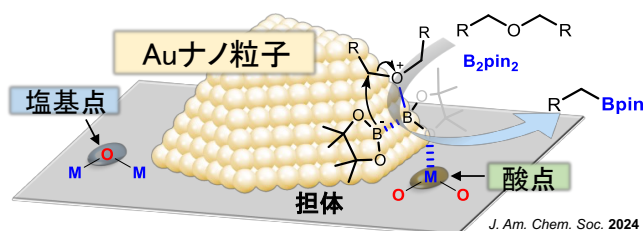
東京都立大学大学院・准教授

A01 三浦 大樹

miura-hiroki@tmu.ac.jp

1. はじめに

地球温暖化防止の観点から、化石資源を主たる炭素源とする現行の有機化合物製造体系を、再生可能資源であるバイオマスや廃プラスチック群の利活用を基盤とする高度な炭素資源循環系へと転換することが強く求められている。バイオマス化合物やポリエステルには多くの $C(sp^3)-O$ 結合が含まれており、これらの結合を自在に変換し得る高機能触媒の開発が、炭素資源循環の実現に向けた鍵を握る。一方、担持金属触媒は、酸化還元特性や Lewis 酸性を示す金属ナノ粒子と、担体である金属酸化物表面の Lewis 酸塩基性質が反応中に協働するという独自の特性を有する触媒材料である。我々は金ナノ粒子と金属酸化物表面の Lewis 酸を協働させることで、エステルやエーテルに含まれる不活性な $C(sp^3)-O$ 結合のポリル化が極めて効率的に進行することを見出し報告してきた^[1]。



担持Auナノ粒子触媒による $C(sp^3)-O$ 結合ポリル化の概略

さらに、金ナノ粒子は有機ラジカルに対して高い親和性を示すとともに、それらの一電子酸化を促進する性質を有する。本稿では、金ナノ粒子のこれらの特性を利用し、有機化合物との間での一電子移動を精微に制御することにより、安定な C-O 結合のラジカル的変換反応を実現した事例について紹介する。

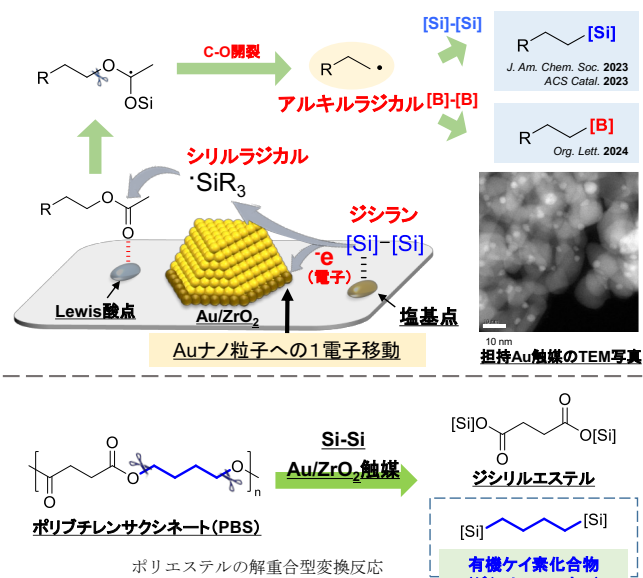
2. これまでの研究成果

まず、一電子還元によりアルキルラジカルを発生するレドックス活性エステルと、一電子酸化によりシリルラジカルを発生するジシランの反応を担持金ナノ粒子触媒存在下で検討したところ、脱炭酸型シリルクロスカップリングが進行し、対応するアルキルシランが効率的に得られた^[2]。この結果は、Au ナノ粒子が熱的に駆動する一電子酸化還元触媒として機能し、温和な条件下でラジカルクロスカップリングを実現する興味深い触媒であることを示している。さらに、表面に高密度の Lewis 酸点および Lewis 塩基点を有する金属酸化物上に Au ナノ粒子を担持した触媒は、酢酸アルキルエステルに含まれる安定な $C(sp^3)-O$ 結合のシリル化にも有効であった^[3a,3b]。詳細な機構解析により、Au



ナノ粒子と金属酸化物の界面に存在する Au(I)種が、金属酸化物表面の Lewis 塩基点によって活性化されたジシランを一電子酸化し、シリルラジカルを生成することが明らかとなった。生成したシリルラジカルは、金ナノ粒子近傍の金属酸化物表面の Lewis 酸によって活性化されたアルキルエステルに付加し、続く $C(sp^3)-O$ 結合のホモリシスによってアルキルラジカルを与え、最後に別のシリルラジカルとカップリングすることによりアルキルシランが

得られる。本手法はポリエステルである PBS の解重合的なシリル化にも適用可能であり、今後の廃プラスチックのアップサイクル技術への展開が期待される。また、同様にして発生させたアルキルラジカルをジボロンによって捕捉することで、アルキルボロン酸エステルが効率的に合成できることも明らかにしている^[3c]。今後は、 $C-C$ 結合形成を含むより多様な結合変換反応を指向した新規触媒反応系の開発を通じて、持続可能な高度炭素資源循環系の構築に貢献することを目指す。



3. 参考文献

- [1] (a) Miura, H.; Imoto, K.; Nishio, H.; Junkaew, A.; Tsunesada, Y.; Fukuta, Y.; Ehara, M.; Shishido, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 27528–27541. (b) Nishio, H.; Miura, H.; Shishido, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 34690–34701.
- [2] Miura, H.; Ameyama, K.; Shishido, T. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 62–69.
- [3] (a) Miura, H.; Doi, M.; Yasui, Y.; Masaki, Y.; Nishio, H.; Shishido, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4613–4625. (b) Miura, H.; Yasui, Y.; Masaki, Y.; Doi, M.; Shishido, T. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 6787–6794. (c) Doi, M.; Miura, H.; Shishido, T. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 2902–2907.



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（旧創成科学研究棟）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）に定山溪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、本領域だからこそその協創研究を加速させる機会の一つと位置付けています。

【受賞】

・信田尚毅准教授（A03）が令和7年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞しました。

題目：電解液と電極触媒の設計に基づく高効率有機電解合成の研究

https://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/mext_01503.html

・久保田浩司准教授（A03）が令和7年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞しました。

題目：メカノケミカル有機合成反応の開発に関する研究

https://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/mext_01503.html

【プレスリリース】

・植竹（A01）グループの論文「Monodentate σ -Accepting Boron-Based Ligands Bearing Square-Planar Ni(0) Centers」が、*J. Am. Chem. Soc.*誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.4c15892>

プレスリリース等はこちら

<https://www.eurekalert.org/news-releases/1078092>

<https://phys.org/news/2025-03-nickel0-boron-square-planar-complexes.html>

[https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-](https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-Display/ItemId/256666?returnurl=https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-Display/ItemId/256666)

[Display/ItemId/256666?returnurl=https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-Display/ItemId/256666](https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-Display/ItemId/256666?returnurl=https://www.alphagalileo.org/en-gb/Item-Display/ItemId/256666)



<https://www.asiaresearchnews.com/content/nickel0-and-boron-together-last-square-planar-complexes>

・浅子 (A02) グループの論文「Iron-Catalyzed Direct Coupling of Organosodium Compounds」が、*Nat. Synth.*誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://www.nature.com/articles/s44160-025-00771-1>

プレスリリース等ははこちら

https://www.riken.jp/press/2025/20250325_2/index.html

[https://mediarelations.unibe.ch/media_releases/2025/media_releases_2025/sustainable_chem\[...\].ng_molecules_more_environmentally_friendly/index_eng.html](https://mediarelations.unibe.ch/media_releases/2025/media_releases_2025/sustainable_chem[...].ng_molecules_more_environmentally_friendly/index_eng.html)

<https://www.nature.com/articles/s44160-025-00779-7>

・金井 (A02) グループの論文「Catalytic Acceptorless Complete Dehydrogenation of Cycloalkanes」が、*Nat. Commun.*誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://www.nature.com/articles/s41467-024-55460-y>

プレスリリース等ははこちら

https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/press/z0111_00074.html

<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20250109-2/index.html>

<https://www.nikkei.com/article/DGXZQOSG06AMI0W5A100C2000000/>

発行・企画編集 学術変革領域研究(A)「グリーン触媒科学」 <https://greencatalysis.jp/>
連絡先 領域代表 大井 貴史 (tooi@chembio.nagoya-u.ac.jp)