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 News Letter 2025
Jun. News Letter

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

可視光駆動型均一開裂を鍵とする 13族レドックス反応の開発

> 大阪大学大学院工学研究科・助教 A01 班 兒玉 拓也

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介





研究紹介



「可視光駆動型均一開裂を鍵とする 13 族レドックス反応の開発 | 大阪大学大学院工学研究科・助教 A01 兒玉 拓也

Email: kodama@chem.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

酸化的付加や還元的脱離といった 2 電子レドックス過程に関与する典型元素錯体は、 遷移金属に依存しない環境調和型触媒反応へ E(n)/E(n+2) redox cycle at main-group element の応用が期待されている[1]。実際に、14 および 15 族元素錯体が触媒変換におけるレドックス 中心として機能することが実証されている[2]。 一方 13 族元素錯体は、遷移金属に匹敵する高 い酸化的付加能を有するものの、還元過程が不 利でありレドックス反応への応用は未開拓で ある。

われわれは最近、レドックス活性なフェナレ ニル型配位子[3]を有するガリウム(I)錯体 1 を報 告した[4]。錯体 1 はブタジエンとの[4+1]環化反 E(n)/E(n+2)insertion

reported group 14, 15 elements E = Ge, Sn, P, Bi

unprecedented group 13 elements RE is unfavorable

応により環状ガリウム(III)錯体2を形成する。錯体2が可視光領域にLLCTに帰属され る吸収を示すことから、可視光駆動型反応を検討することとした。

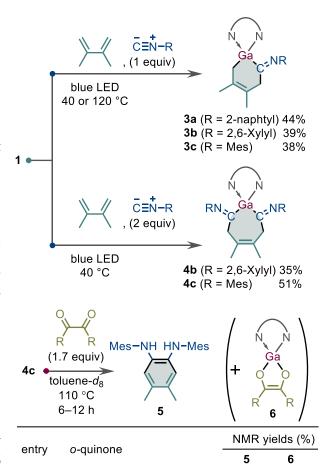
2. これまでの研究成果

錯体2に対し青色光を照射すると、還 元的開裂により錯体1が収率68%で再生 するとともに、ブタジエンを放出するこ とが明らかとなった。これは可視光照射 によって 13 族 3 価種から 1 価種を生成 した初めての例である。また、炭素ーガ リウム結合の均一開裂とフェナレニル

骨格による不対電子の安定化が鍵であることを機構研究から明らかとしている。本知見 を基に外部試薬との反応を検討したところ、イソシアニドが挿入試薬として有効であっ た。青色 LED 照射下、錯体 1 と 1,3-ブタジエンおよびイソシアニドを 40 °C で反応させ ると、錯体 2 の Ga-C 結合にイソシアニドが挿入した 6 員環ガラサイクル 3 が得られ た。興味深いことに、2,6-位に置換基を有するアリールイソシアニドを用いた際、2回



目の挿入反応が進行し、7 員環ガラサ イクル4を与えた。最後に錯体4から の還元的脱離反応を検討した。4c を DMSO 中 190 ℃で加熱すると、13%の 収率でo-フェニレンジアミン5が得ら れた。続いて脱離したガリウム(I)錯体 1 を環状ガリウム(III)錯体 6 としてト ラップすることによる収率向上を検 討した。9,10-フェナントレンキノンの 添加により、より温和な条件(110℃)で 反応が進行し、5の収率が23%に向上 した。この祭6が93%の収率で得られ た。さらに、アセナフテンキノン添加 条件では、5の収率が35%まで向上し た。全体として、1,3-ジエンとイソシア ニド 2 分子との(4+1+1)環化反応によ り o-フェニレンジアミンを合成する 手法を確立した。本反応は、従来の典 型的な(2+2+2)や(4+2)型とは異なる 6 員環形成反応様式である^[5]。本研究は 13 族元素がレドックス触媒反応の新 しいプラットフォームとなる可能性 を提示するものである。



13

23

35

93

n.d.

^arun at 190 °C in DMSO

none

9,10-phenathrenequinone

acenaphthenequinone

3. 参考文献

[1] (a) Power, P. P. Nature **2010**, 463, 171–177. (b) Chu, T.; Nikonov, G. I. Chem. Rev. **2018**, 118, 3608–3680. (c) Melen, R. L. Science **2019**, 363, 479–484.

1^a

2

3

- [2] (a) Mukherjee, N.; Majumdar, M. J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 24209–24232. (b) Lipshultz,
 J. M.; Li, G.; Radosevich, A. T. J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 1699–1721. (c) Mato, M.;
 Cornella, J. Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 63(8), e202315046.
- [3] (a) Mukherjee, A.; Sau, S. C.; Mandal, S. K. Acc. Chem. Res. 2017, 50, 1679–1691. (b)
 Ahmed, J.; Mandal, S. K. Chem. Rev. 2022, 122, 11369–11431.
- [4] Kodama, T.; Mukai, N.; Tobisu, M. Inorg. Chem. 2023, 62, 6554-6559.
- [5] Mukai, N.; Kodama, T.; Tobisu, M., ChemRxiv doi:10.26434/chemrxiv-2025-xj3jk.



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)にて開催しました。総括班、計画班、公募班および評価グループ国内アドバイザーらが集い、班員の研究成果の発表に加え、講演者を招聘し特別講演を設けた。その中で、総括班、計画班、公募班、国内アドバイザーが参加して、非公開の総括班・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。講演初日の研究交流会においては、参加者間で活発な情報交換や交流を図った。



・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た。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。

【プレスリリース】

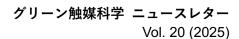
・西林(A01)グループの論文「Catalytic Ammonia Formation from Dinitrogen, Water, and Visible Light Energy」が、*Nat. Commun*.誌にて公開されました。

論文はこちら

https://www.nature.com/articles/s41467-025-59727-w

プレスリリース等はこちら

 $\underline{https://interestingengineering.com/innovation/artificial-photosynthesis-ammonia-production}$





https://scienmag.com/sunlight-drives-green-ammonia-revolution/ http://ct.moreover.com/?a=56801433032&p=1pl&v=1&x=2-qKN3d7EuS3zhJdb70gUA

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)