

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

Sep.

News Letter

23

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

アート型光触媒の創製と反応制御創出

北海道大学触媒科学研究所・教授

A02班 浦口 大輔

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis

研究紹介

「アート型光触媒の創製と反応制御能創出」



北海道大学触媒科学研究所・教授
A02 浦口 大輔
uraguchi@cat.hokudai.ac.jp

1. はじめに

触媒的光反応において光触媒は、光を吸収し励起された後に電子あるいはエネルギーの授受といった過程を経て基質を活性化する働きを担う。このため、酸化還元電位や励起（三重項）エネルギー準位が光触媒の活性・性能を決定づけることとなり、一般に光触媒の分子設計とはすなわちこれらの物性を如何に目的反応の要求スペックに合わせるかと同義であると言っても良い。一方、熱的な（イオン）反応では、金属・非金属触媒による反応の促進効果と同時に選択性の制御能についても意識されることが多い。これは、目的分子の効率的な合成を達成するためには、しばしば立体・位置・官能基などの選択性の触媒の制御が求められるためである。しかし光反応においては、反応の選択性は未だ基質の構造制御に頼るものが多く、触媒を用いて選択性制御に成功した例のほとんどは非光反応で実績のあるシステムを利用したラジカル受容体の捕捉・活性化に基づいた系と位置付けられる。言い換えれば、光反応のための選択性制御システムの開発例は極めて限られ、特に光反応を特徴づけるラジカル性の反応中間体を直接制御するための触媒開発はほとんど進んでいない。これは、開核種であるラジカルが磁氣的・光化学的に特異な性質をもつにもかかわらず他の分子との間に特徴的に働く分子間力は知られておらず、ラジカル性の活性種と選択的に相互作用し認識する触媒および方法論が欠如していることに起因する。この問題に対し本研究では、光反応のための新たな反応制御法の提示につながる触媒分子設計を念頭に、複数の光活性な有機色素分子を酸化還元不活性な典型元素イオン上に集積することで、分子周辺の空間を三次元的にデザインできる新たな有機色素系光触媒の創出に取り組んでいる。

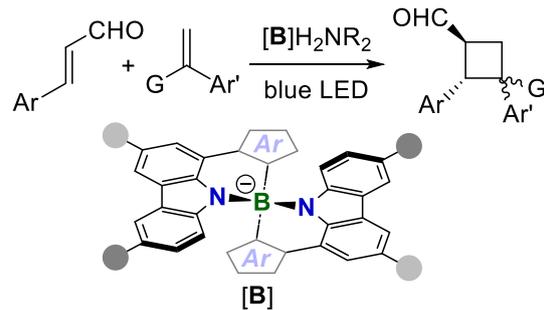
2. これまでの研究成果

光触媒反応においてボラートは、一電子酸化を受けてアルキルラジカル等を放出する前駆体として汎用されている。このことは、ボラートを光励起すれば高い還元力を示す可能性を示唆していると考えられ、ラジカルとして遊離し難い置換基の導入により触媒として利用できると期待される。本研究では、遊離し難い置換基としてヘテロアリアル基を選び、キレート構造の導入により構造安定性を増強する戦略により新たなボラートを設計・合成した。得られたボラート塩は、水や酸素に対して安定であり、通常のシリカゲルクロマトグラフィーにより精製することができる。また、分液操作あるいはイオ



ン交換樹脂を用いたカチオン交換が可能である。紫外可視吸収スペクトルでは、近紫外域に吸収極大を示し可視光領域にかかる程度の吸収端をもつ。蛍光スペクトルでは興味深い挙動を示し、 $H^+ \cdot Na^+ \cdot R_2NH_2^+$ 等の塩が溶媒効果を受けない蛍光を示す一方で、エニミニウムイオン塩は非極性溶媒中では蛍光をほとんど示さない。これは、緊密イオン対内での電子あるいはエネルギー移動により、一般に光触媒に対して大過剰の消光剤を加えることで観測される現象が、一当量の消光剤で発現したことを示唆している^[1]。

エニミニウムイオンによる励起ボラートの消光を確認したことを踏まえ、光触媒としての機能評価を行うモデル反応としてエニミニウムイオンとアルケンの[2+2]光付加環化反応を取り上げた。本反応は、原理的には α,β -不飽和アルデヒドと二級アミンからエニミニウムイオンを系中で発生させても進行するが、 $Ru(bipy)_3X_2$ 等を光触媒とする条件では基質として事前調整したエニミニウム塩を必要とし、第2級アミンについては触媒的には進行しないことが報告されている^[2]。しかし実際に、第2級アンモニウムボラートを触媒として、シナムアルデヒドとスチレンの付加環化を試みたところ、目的のシクロブタンが中程度のジアステレオ選択性と良好な収率で生成した。本触媒系で反応の真の触媒化が可能になる理由については未だ検証中であるが、過去の報告においてカチオン性の金属錯体とカチオン性の基質間で静電的斥力が働くことが反応効率の低下につながるとされており、本系では逆にアニオン性のボラートとカチオン性の基質が引き合いイオン対を形成する点が重要と考えている。



3. 参考文献

- [1] Ito, F.; Nagamura, T. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2007**, *8*, 174-190.
[2] Hermann, F. M.; Kerzig, C.; Chung, T. S.; Bauer, A.; Wenger, O. S.; Bach, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9659-9668.



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2回日本・スペイン有機合成シンポジウム

第4回日本・スペイン有機合成シンポジウムの参加申込・発表申込・予稿原稿を受付しています。

日程：2025年9月25日～26日、場所：京都大学 宇治キャンパス きはだホール

Webサイトはこちらから。

https://www.fos.kuicr.kyoto-u.ac.jp/symposium/4th_jssos/

【受賞】

・斉藤進教授 (A01) が第24回 GSC 賞文部科学大臣賞 (公益社団法人新化学技術推進協会) を受賞。

受賞タイトル「精密錯体設計による高効率 CO₂ 還元触媒の開発」

https://www.jaci.or.jp/gscn/page_03/awards/gscaw-2024.html

【プレスリリース】

・大井 (A02) グループと横川 (A02) グループの論文「Regiodivergent Photocatalytic Annulation for the Synthesis of *gem*-Difluorinated Cyclic Hydrocarbons」が、*Angew. Chem. Int. Ed.* 誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202502450>

プレスリリースはこちら

<https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/2025/08/post-859.html>