

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

アニオン性電子ドナーの分子設計と光触媒反応開発

理化学研究所・主任研究員、千葉大学・特任教授
A03班 橋本 卓也

● トピックス

活動・業績・報道などの紹介

Green
Catalysis





研究紹介



「アニオン性電子ドナーの分子設計と光触媒反応開発」

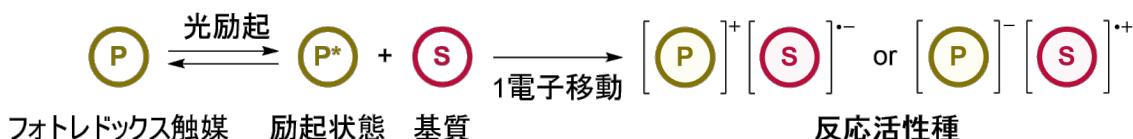
理化学研究所・主任研究員、千葉大学・特任教授

A03 橋本 卓也

Email:takuya.hashimoto@riken.jp; takuya.hash@chiba-u.jp

1. はじめに

フォトレドックス触媒は、金属錯体などの単分子が光励起により分子内に酸化還元電位を生み出し、その酸化還元力を基質へ伝播することで反応を促進する。



この基本的なフォトレドックス触媒の枠組みに収まらない新たな光触媒反応として、電子受容性基質と電荷移動 (charge transfer: CT) 錯体を形成する電子ドナーを触媒とする光反応が報告され始めている。この触媒系では、二分子間で CT 錯体を形成することで生じる CT 吸収帯を光励起し、電子ドナー触媒から基質に電子移動させることで反応が進行する。

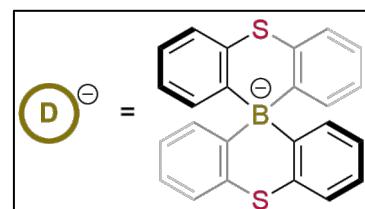


触媒反応形式の新しさに加え、それ自身で光感受性を持つ必要がなくフォトレドックス触媒のような複雑な化学構造や貴金属導入の必要がない利点もある。しかし先行研究では現象論の確認に留まっており、広範な光触媒ラジカル反応への展開に向けた電子ドナーモル子設計は行われていない^[1]。すなわち酸化還元サイクルを確実に促進させ、自身は触媒や基質に対し高い安定性を持つアニオンを創り出すことができれば、この研究分野はまだ大きく展開できる可能性があると見込んだ。

2. これまでの研究成果

そのような考えの元、我々は新たなアニオン性電子ドナー触媒として図のようなフェノチアボリン構造を持つスピロボレートアニオン **1** を設計した。本分子の構造に起因する特徴は以下の通りである。

- 酸性条件での安定性が高い
- 反応基質との共有結合生成による失活が起きにくい
- 共存する金属触媒を失活させない



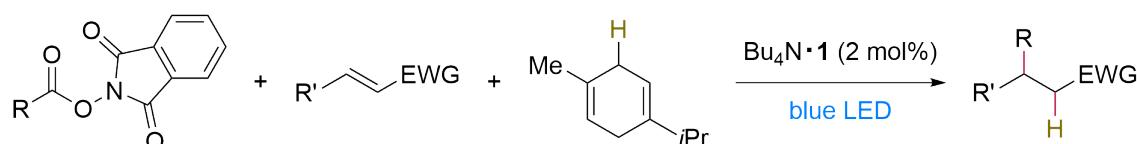
本研究ではこれら通常のアニオン種にはない物性を起点として、本スピロボレートの有



機電子ドナー触媒としての利用、さらには光金属触媒反応での金属対アニオンとしての利用、の二つの課題を検討することとした。

2. 1. 有機電子ドナー触媒としての利用

本アニオンの優位性を評価する最も直接的な手法として、アニオン性電子ドナーを触媒とする光誘起 Giese 型反応へと展開した。その結果チオキサントゲン酸塩のような既存の電子ドナー触媒が 10 mol% を超える触媒量が必要であるのに対し^[2]、本スピロボレート塩では 2 mol% の触媒量で効率よく反応が進行することを明らかにした。



2. 2. 銅触媒対アニオンとしての利用

以上の研究により本スピロボレートの光反応における酸化還元促進能と化学的安定性が明らかになったので、次に銅錯体の対アニオンとしてスピロボレートを導入し、単一の金属塩触媒として光触媒反応を実現することを目指した。その結果、銅触媒脱炭酸シアノ化反応において^[3]、従来必要とされたフォトレドックス触媒の外部添加なく、反応を促進できることが明らかとなった。さらに脱炭酸シアノ化での成功を契機とし、その発展版と言えるアルケンのカルボシアノ化ならびにアミノシアノ化に取り組み、高収率で反応が進行することを見出している。また過渡吸収測定により、電子移動後の活性種の観測にも成功しており、想定する反応機構を支持する結果を得ている。

3. 参考文献

- [1] Crisenza, G. E. M.; Mazzarella, D.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461–5476.
- [2] de Pedro Beato, E.; Spinnato, D.; Zhou, W.; Melchiorre, P. *A J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12304–12314.
- [3] Wang, D.; Zhu, N.; Chen, P.; Lin, Z.; Liu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15632–15635.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【受賞】

- 正岡重行 教授 (A01) が第 43 回 (2025 年度) 日本化学会学術賞の受賞者に決定しました。

題目: 錯体型酸素発生触媒の開拓: 深化と進化

<https://www.chemistry.or.jp/news/information/2025-22.html>

- 奥村慎太郎 助教 (A01) が第 75 回 (2025 年度) 日本化学会進歩賞の受賞者に決定しました。

題目: 光触媒的カルボニル多電子還元の開拓と展開

<https://www.chemistry.or.jp/news/information/2025-22.html>

- 林裕樹 特任准教授 (A03) が 2025 年度 有機合成化学奨励賞を受賞しました。

題目: 計算科学を活用した化学反応の開発戦略と展開

<https://www.ssocj.jp/award/encouragement/>

【プレスリリース】

- 信田 (A03) グループの論文「Essential oil-derived decomposable polymers via cycloaddition polymerization of silyl ether-linked phenylpropanoids」が *Nature Communications* 誌に公開されました。

論文はこちら

<https://www.nature.com/articles/s41467-025-65707-x>

プレスリリースはこちら

<https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/34394/detail.html>

<https://www.eurekalert.org/news-releases/1107657>

<https://www.eurekalert.org/news-releases/1107657?language=japanese>

<https://www.asiaresearchnews.com/content/high-biomass-plastics-don%E2%80%99t-pollute>



・井上(A03)グループの論文「Total Synthesis of Trigocherrins A and C」が *Journal of the American Chemical Society* 誌にて公開されました。

論文はこちら

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5c17272>

プレスリリースはこちら

https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/press/z0111_00094.html