

## 研究成果報告書

所属機関  
大阪工業大学

職名 氏名  
特任准教授 平原 将也

## 研究テーマ

外部刺激に応答する革新的エネルギー変換触媒

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

「外部刺激応答性分子触媒」は、外部刺激に反応部位と触媒部位が融合した分子触媒であり、近年発展の著しい分野である。既報の刺激応答性触媒は、単一の触媒反応の活性のみしか制御できないという本質的な問題があった。本課題では、異なる反応の触媒活性を同時制御する、新奇な刺激応答性分子触媒群の創出を目指す。具体的には、錯体の分子内水素結合を鍵として、外部刺激による錯体分子触媒の応答性を精密に制御する。さらに、外部刺激によって反応点近傍のプロトンリレー構造が変化する触媒を用いて、種々の反応における触媒活性および選択性を制御する、「ON-ON」型の触媒を創製することを当初の目的とした。

## 2. 研究成果および考察

## ①刺激応答型触媒の合成

図1 (A), (B), (C)に示すように様々な反応をターゲットとした刺激応答型触媒の合成を行った。当初は水の酸化触媒を合成するため、スキーム1Aに示すようなジエチルアミノ基を側鎖に有するルテニウム単核錯体の合成を行った。塩化ルテニウムを出発原料として合成を数度試みたが、合成途中で側鎖のジエチルアミノ基が脱離することが質量分析より明らかとなった。そこで原料をRu<sub>2</sub>(p-cymene)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に変更して合成を行った。質量分析より目的の金属錯体が得られていることが示されたが、収率が9%程度と著しく低く、今後の収率改善が求められる。得られた錯体*distal-1Cl*の極大吸収波長は溶媒(メタノール、クロロホルム、アセトン)によって100 nm以上変化するソルバトクロミズムを示した。類似の錯体でこのような顕著なソルバトクロミズムは例がなく、学術的重要性があることから、現在DFT計算を駆使した理論計算と並行して研究を展開している。

図1Bでは、オレフィン酸化反応触媒の合成を行った。本錯体は二段階の合成で収率40%程度の中程度の収率で目的の錯体が得られた。アンモニア酸化触媒の合成(図1C)においては、近年我々が報告した論文(M. Hirahara et al., Chem. Commun., 2020)と最近のアンモニア酸化触媒合成の論文(Nishibayashi et al., Nat. Chem., 2019)をもとにアンミン配位子を有するルテニウム錯体を合成した。NMR、ESI-MSによる同定から目的とする金属錯体触媒が得られていることが確認された。

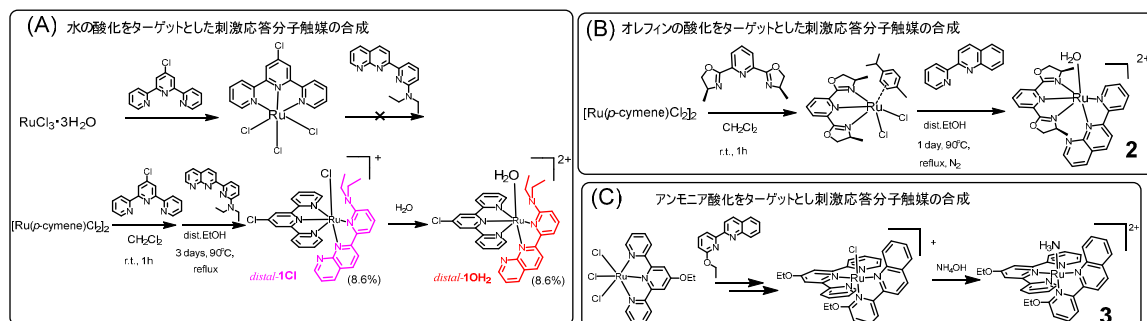


図 1. (A) 水の酸化反応 (B) オレフィンの酸化反応 (C) アンモニアの酸化反応をターゲットとした刺激応答分子触媒の合成スキーム

## ②分子触媒の刺激応答性評価

水の酸化反応を目指した触媒について刺激応答性評価を行った。錯体*distal-10H<sub>2</sub>*を重水中に溶解し可視光を照射したところ、図2に示すような*proximal-10H<sub>2</sub>*への光異性化反応が観測された。この溶液を暗

所下で加熱したところ、熱異性化による逆反応は観測されなかった。これは側鎖のナフチリジン環と水配位子との間の比較的強固な分子内水素結合によって熱異性化反応が進行しなかったと考えられる。今後は単色光を用いたより定量的な評価を行う予定である。オレフィンの酸化触媒2についても予備的ながら光異性化反応の検討を行っており、光異性化が進行することが $^1\text{H}$  NMR および紫外可視吸収スペクトルより確認された。

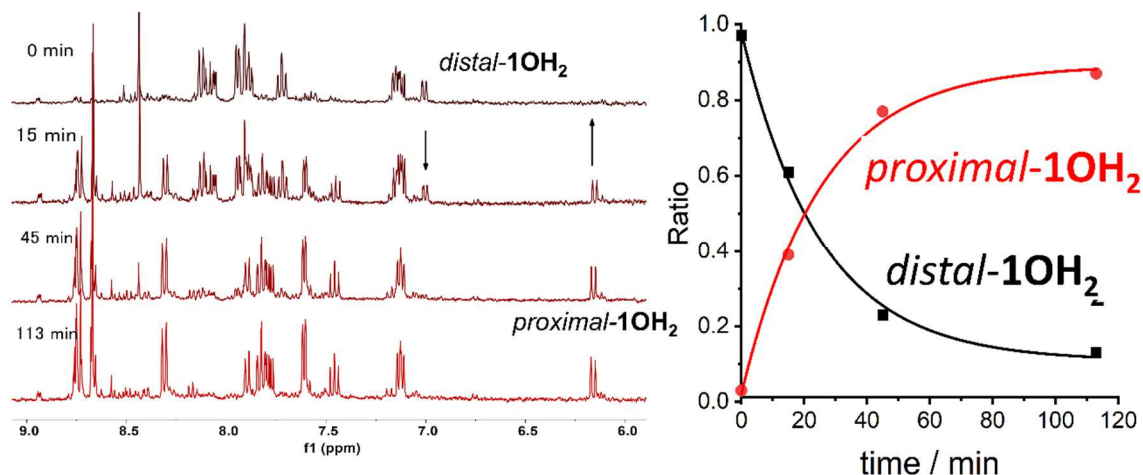


図2. *distal-1OH<sub>2</sub>*の照射下でのNMRスペクトルの経時変化およびピークの積分値から求められた各異性体の濃度の経時変化

### ③ 分子触媒の触媒活性評価

<オレフィン酸化>刺激応答性の金属錯体触媒を用いたオレフィンの酸化反応を試みた。1 mol%の金属錯体触媒2、酸化剤としてヨードベンゼンジアセテート、基質としてスチレンを用いたところ、オレフィンの酸化反応が進行することが $^1\text{H}$  NMRおよびGC-MSにより確認された。対照実験より、触媒、酸化剤双方が存在しないと反応が進行しないことが確認された。今後は光異性化による異性体を用いてオレフィンの酸化反応を試行する予定である。また、錯体2は三座配位にキラル中心を持つため、キラル酸化触媒としての触媒活性を評価する予定である。

<アンモニア酸化> 図3で示すように、アンミン配位子を持つ分子触媒3を用いてアンモニア酸化反応を試みた。この結果、錯体のみでは0.6 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>付近に可逆な酸化還元波が観測された(図3 黒線)。この酸化還元波はアンモニア源を加えてもわずかにシフトするのみで可逆性に変化はなかった。一方、溶液に塩基(コリジン)を添加すると酸化波は非可逆となるとともに大きな電流値が観測された(図3 赤線)。この酸化波はアンモニアの酸化に由来するものと考えられる。電気化学測定における触媒電流値から触媒回転頻度を見積ると、0.6 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>で0.8 s<sup>-1</sup>程度であった。これは既報の分子触媒に匹敵する触媒回転頻度である。今後定電位電解によって生成物をガスクロマトグラフィーによって分析するとともに、触媒反応の外部刺激応答性を評価する予定である。

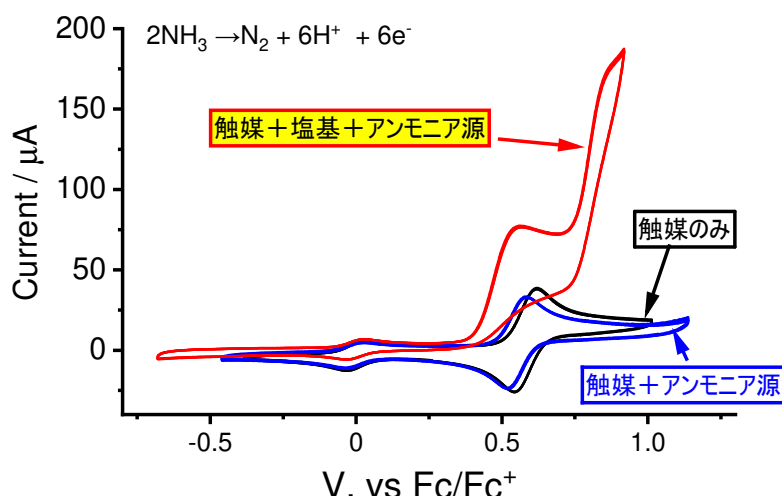


図3. 錯体3による電気化学的アンモニア酸化 黒線：錯体3のみ、青線：錯体触媒+アンモニア源(NH<sub>4</sub>Otf)、赤線：錯体触媒+アンモニア源+塩基(コリジン)。溶媒：CH<sub>3</sub>CN、電解質：NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>、掃引速度：100 mV/s、0 V付近の酸化還元波は内部標準として加えたフェロセン由来。

### 3. 将来展望

貴財団による研究助成を受けて、外部刺激に応答する分子触媒の合成及び評価を行った。2022年度は研究室立ち上げの二年目にあたり、貴財団の助成によって研究環境の構築および研究テーマの推進が大いに加速した。非対称な二座配位子を持つ分子触媒の合成においては、研究実施した3つのテーマの内、2つについて分子触媒を純度よく合成した。触媒活性の評価については、研究結果全体を俯瞰できるような結果はまだ得られてはいないが、刺激応答性の触媒としての予備データはそろいつつある。将来的に、最終目的である「ON-ON'型」触媒の開発に向けて引き続き研究を推進する。

### 4. 研究発表

類似の刺激応答型錯体に関して、以下2報の原著論文を投稿した。

1. Binding of Multi-Stimuli-Responsive Ruthenium Aqua Complexes with a DNA Model Base  
Atsuki Maeda, Jun-ya Tokumoto, Soichiro Kojima, Keiichi Fujimori, Takayo Moriuchi-Kawakami, and **Masanari Hirahara**\*
2. Ruthenium pyrazole complexes: A new family of highly active metallodrugs for photoactivated chemotherapy  
**Masanari Hirahara**\* and Masanari Hirahara, Aki Iwamoto, Yuto Teraoka, Yuki Mizuno, Yasushi Umemura and Takamasa Uekita