



配位子の酸化還元を利用した小分子活性化触媒

九州大学 小出 太郎

この度はこのような寄稿の機会を与えていただき感謝致します。私の簡単な自己紹介と最近行っている金属錯体触媒の配位子還元を利用した物質変換反応について紹介させていただきたいと思えます。

私は修士・博士課程を京都大学理学研究科の大須賀篤弘先生の研究室にて過ごし、大環状ポルフィリノイド、特にラジカルやビラジカル性の化合物について研究を行いました。私自身の研究内容は人工光合成とはあまり関係のないものでしたが、そもそもポルフィリンはクロフィルのような光合成中心で働く分子の基本骨格ですし、当時の先輩には環状ポルフィリン多量体における電子移動の研究をされている方もいて、光合成関連の研究に触れる機会には恵まれました。

その後 3 年ほどのポスドク期間を経て 2015 年に九州大学久枝研究室に助教として着任し、「バイオインスパイアード触媒」すなわち天然の反応システムから学び、それを超える新しい触媒開発を目指す研究に携わることとなりました。利用している分子である「ポルフィセン」はポルフィリンとは架橋メチン炭素部分が異なる異性体で、30 年ほど前に Vogel らによって初めて合成された化合物です。ピロールは環状の 5 原子上に 6 電子が非局在化した電子豊富な芳香族分子であり、それを 4 つ共役で連結したポルフィリンは電子豊富で酸化されやすい化合物です。逆に還元するのは比較的難しく、ポルフィリンのラジカルアニオンの研究を目にすることは少ないかと思えます。しかし、その構造異性体であるポルフィセンでは対称性の低下から LUMO と LUMO+1 の縮退が解けることで LUMO のエネルギー準位が下がり、還元されやすいという特徴を示します。

ポルフィセンもポルフィリン同様多くの金属錯体を形成しますが、その金属錯体においては、還元すると中心金属ではなく配位子が還元される例が多いことが知られています。我々はこのポルフィセン金属錯体を触媒として用いた小分子活性化反応の開発を行っています。多くの遷移金属触媒反応では、反応性は主に中心金属の価数によって決まるため、中心金属の種類、酸化還元特性が重要になりますが、配位子の酸化還元も利用することで多電子移動反応が容易になるほか、配位子デザインによる反応性制御なども行いやすくなります。

通常のコバルト錯体では低原子価のコバルト 1 価種が活性種となるハロゲン化アルキルとの反応について、ポルフィセンコバルト錯体を利用すると配位子の一電子還元種（ラジカルアニオン）が活性種となり、コバルト 2 価錯体としてハロゲン化アルキルと反応してコバルト-炭素結合を形成することを明らかにしました^[1]。ここでは配位子と金属から 1 電子ずつが新たな結合形成に利用され、中心コバルト上で反応が進行します。さらに光照射によってコバルト-炭素結合を均等開裂させてラジカルを発生させ触媒反応を行えることも示しました。この反応を応用し、プロトンとの反応によって水素発生が可能であること、中心元素をコバルトから典型元素であるアンチモンに変えた場合も同様に配位子還元によって水素発生反応が進行することを明らかにしました^[2]。今後はさらなる分子変換反応への応用について研究を進めたいと思っております。



[1] T. Koide, Y. Hisaeda *et al.*, *ACS Omega* **2018**, *3*, 4027–4034.

[2] Z. Zhang, T. Koide, Y. Hisaeda *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2048–2053.