

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20530

研究課題名（和文）フォトレドックス触媒を活用した高活性水素化触媒システムによる新規有機材料の開発

研究課題名（英文）Development of highly active homogeneous hydrogenation catalytic systems for synthesis of novel organic materials

研究代表者

納戸 直木（Noto, Naoki）

名古屋大学・学際統合物質科学研究機構・助教

研究者番号：20909949

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、光を用いた新しい触媒の水素化システムを開発することを目標としていた。最初に当研究室で以前開発されたカチオン性イリジウム錯体に光照射を行うことにより、熱反応に比べてマイルドな反応条件下でのカルボニル化合物の水素化反応が進行することを見出したが、同時に基質適用範囲は限定的であることが分かった。そこで、新規中性イリジウム錯体を開発し、熱反応ではあるが従来系よりも大幅に水素圧を下げた条件によるカルボン酸類の水素化反応を達成した。また光反応に欠かせない光増感剤の触媒活性を、機械学習によって予測する新手法の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カルボン酸類はバイオマス資源などにも豊富に含まれており、また二酸化炭素からも誘導可能であるなど、天然に豊富に存在する炭素資源であると言える。このようなカルボン酸類を燃料や医薬品等のビルディングブロックとして有用なアルコール類に変換する技術の開発は、脱石油化学を達成し、人類の発展の持続可能性を向上させる上で有用である。また、優れた触媒や材料の開発に機械学習（AI）を取り入れることは、人的、金銭的、物質的資源を効率良く活用する上で不可欠である。本研究の成果は将来的に化学分野におけるデジタル化を促進する上で重要であると考えている。

研究成果の概要（英文）：The goal of this project is to develop a new catalytic system for hydrogenation of organic compounds under light irradiation. Previously, a photocatalytic system for hydrogenation of various carbonyl compounds (but carboxylic acid was not compatible) under much milder conditions than conventional thermal ones was developed by using a cationic iridium complex developed in our laboratory. However, it was found that substrate scope of this system was not sufficient. Therefore, we have developed a new neutral iridium complex that could be applied to a hydrogenation system of carboxylic acids under conditions of much lower hydrogen pressure than previous systems. In addition, we have also succeeded in the development of a machine-learning method for predicting the catalytic activity of organic photosensitizers, which are essential for photoreactions.

研究分野：有機合成化学

キーワード：水素化 カルボニル化合物 イリジウム 光反応 機械学習 有機光増感剤

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブなどの炭素ナノ構造体を水素化した水素化炭素ナノ構造体 (Hydrogenated Carbon Nanostructure: HCN) は、正孔ドープを施す事によって高温超伝導を示すことが理論計算によって予測されているなど、革新的な有機材料としての可能性が指摘されている[a]。HCNの構造を構築する上で、 $sp^3$ 炭素どうしの結合形成反応を利用することは困難である。そのため、その合成にはベースとなる炭素ナノ構造体を効率良く水素化するシステムが必要となり、その素反応となる芳香族化合物 (特にポリ芳香環化合物) の水素化反応の開発は重要である。このような反応は、これまでも主に不均一系触媒を中心として開発が行われてきたが[b]、一般的に非常に反応条件が過酷であり、より効果的な触媒システムの開発が求められる。一方で、水素化触媒の開発はこれまでも多くの研究者が取り組んできた課題であるため、従来通りの設計方針で既存のものを大きく超える高性能触媒を目指すことは困難であると考えられる。

近年、フォトドックス触媒と呼ばれる光応答性の酸化還元触媒が、反応系中に共存する他の金属触媒の酸化数をコントロールすることで反応性を飛躍的に向上させる機能を有するということが広く知られている。このような機能は優れた水素化触媒システムの構築にも役立つ可能性があると考えられるが、「フォトドックス触媒が水素化触媒の活性化を誘起できるか」ということは未だ明らかにされていない。

[a] A. C. Ferrari et. al. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 037002; A. Sanna et. al. *Eur. Phys. J. B* **2018**, 91, 177.

[b] C. Gunanathan et. al. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 5163; Z. Qiu, A. Narita, K. Müllen et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12916.

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、フォトドックス触媒の作用を活用した高活性な水素化触媒システムを開発することである。フォトドックス触媒による活性化は不均一系触媒では有効性が低いことを考慮して、本研究では均一系の水素化触媒システムに注目した。先述した通り、水素化触媒をフォトドックス触媒で活性化させる例は未開拓であり、また水素化によって得られる様々な化合物 (HCN) も高温超伝導を始めとした特異な性質を示すことが期待されるため、本研究の達成は高付加価値な材料の創出につながることも期待できる。

具体的な戦略の一例を図1に示す。通常、アルケンなどの不飽和炭化水素に対する水素化反応は、「水素の酸化的付加→アルケンの配位→挿入→生成物の還元的脱離」というプロセスで進行する。一般的に律速段階は挿入の過程であり、特に本研究のように脱芳香族化を伴う場合にはそれが顕著になることが予測される。一方で、この挿入過程は金属中心を酸化することで飛躍的に反応速度が向上することが知られている[c]。そこで、例えばロジウム (Rh) 触媒を用いる場合、まず  $Rh^{III}$  種をフォトドックス触媒で一電子酸化して高酸化状態の  $Rh^{IV}$  種とすることにより、律速となる挿入過程の効率化を図る。ここで生成した  $Rh^{IV}$  種は続く還元的脱離にも有利である。さらに還元的脱離後の  $Rh^{II}$  種を、フォトドックス触媒で一電子還元して酸化的付加に有利な  $Rh^I$  種に戻すことにより、触媒系全体の大幅な活性化を狙う。

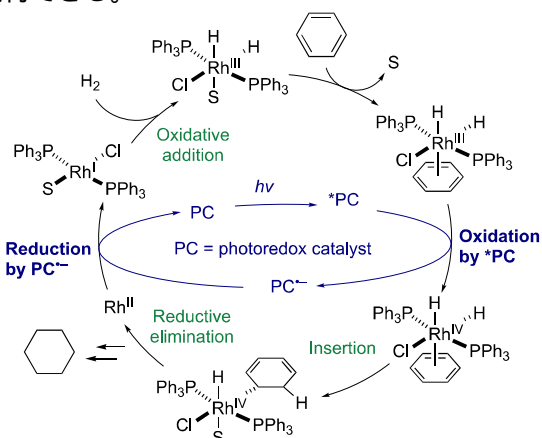


図1. フォトドックス触媒による水素化触媒の活性化

[c] R. H. Magnuson, W. P. Giering et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5790.

### 3. 研究の方法

本研究は以下のようなステップで進行することを予定していた。

**触媒システムの開発:** まず、芳香族化合物の水素化を実現する均一系触媒システムの開発を目指す。水素化反応には上記のRh触媒のもの以外にも様々な触媒、反応機構のパターンが存在するため、最適な水素化触媒、フォトドックス触媒の選択が重要である。今回提案するシステムは、多くのケースで律速になると考えられる「脱芳香族化を伴う挿入過程」を飛躍的に加速できるため、どのような系にも対応し得るというメリットがある。そこで、電気化学的測定を組み合わせることで徹底的な触媒スクリーニングを行うことでこれを達成することを予定していた。

**HCN合成への応用:** 優れた水素化反応を実装することができた後は、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブなどの水素化を検討する。本研究では主に、HCNの合成と基礎的な物性調査までを目指していた。

#### 4. 研究成果

当初は別々の光増感剤と水素化触媒を利用する予定であったが、様々な条件検討を行った結果、当研究室が以前水素化触媒として開発していた四座配位子を有するカチオン性イリジウム錯体が、光増感剤を用いることなく、可視光照射下でカルボニル化合物の水素化反応を進行する能力を有していることを新たに発見した。このような水素ガスを用いた光駆動型の水素化触媒システムに関しては、これまでも Chirik らによる報告例が存在するが[d]、現状限られたものとなっている。

一方で、上記で用いたカチオン性錯体触媒の場合には基質適用範囲が比較的限定的であった。そのためこれに加えて「低水素圧下でのカルボン酸の還元反応の開発」、「有機光増感剤の反応性予測を行う機械学習法の開発」という2つのテーマにも取り組んだ。前者では、以前当研究室で開発したカチオン性イリジウム錯体と類似の構造を有する中性イリジウム錯体を新たに開発し、カルボン酸類の水素化反応における触媒活性を調査した。その結果、従来の均一系触媒システムでは4 MPa から8 MPaの水素圧が必要であったカルボン酸類の水素化反応において、開発した新規触媒は0.5 MPa から1 MPaというより実用性の高い反応条件下で反応を進行させられることが分かった。また、共同研究により想定される反応機構の妥当性を計算化学的にも証明することに成功した。以上の内容に関しては現在論文執筆中である。後者では、特別な配位子を持たない無機ニッケル塩を用いた光触媒的CO結合形成反応(フェノール合成反応)を見出し、本触媒システムにおける有機光増感剤の触媒活性予測を行う機械学習法の開発にも取り組んだ。以上の内容に関する論文は査読付きの国際学術誌への投稿が完了しており[e]、現在では「開発した機械学習モデルを活用した新規高活性有機光触媒の開発」という次なる目標の達成に向けてその準備に取りかかっている。この2つの研究結果は、当初の目的とは異なる方向性のものであるが、これを達成する上でも重要な触媒設計的知見の取得や手法の開発につながるものと考えている。

[d] P. J. Chirik et al. *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 969.

[e] N. Noto, S. Saito et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202219107.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Noto Naoki, Yada Akira, Yanai Takeshi, Saito Susumu	4. 巻 62
2. 論文標題 Machine Learning Classification for the Prediction of Catalytic Activity of Organic Photosensitizers in the Nickel(II) Salt Induced Synthesis of Phenols	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202219107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Noto Naoki, Saito Susumu	4. 巻 12
2. 論文標題 Arylamines as More Strongly Reducing Organic Photoredox Catalysts than fac-[Ir(ppy) <sub>3</sub> ]	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 15400 ~ 15415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.2c05034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 納戸直木
2. 発表標題 無機 Ni(II) 塩を用いたフェノール合成反応における有機光増感剤の反応性分類モデルの開発
3. 学会等名 「学術変革領域A：デジタル化による高度精密有機合成の新展開」第2回成果報告会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 納戸直木、矢田陽、柳井毅、斎藤進
2. 発表標題 ニッケル触媒を活性化する有機光増感剤の反応性分類モデルの開発
3. 学会等名 第15回有機触媒シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 納戸直木、矢田陽、柳井毅、斎藤進
2. 発表標題 ニッケル触媒を活性化する有機光増感剤の反応性分類モデルの開発
3. 学会等名 IRCCS成果報告会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関