

**日本化学会中国四国支部
令和7年度高知地区化学講演会**

講演要旨集

日時: 2025年12月20日(土) 13:00~15:00

会場: 高知大学朝倉キャンパス

共通教育2号館 1階 212番教室

主催: 公益財団法人日本化学会中国四国支部

後援: 高知化学会

プログラム

12:40-13:00 受付、開会あいさつ

13:00-13:40

松本 和弘 先生(産業技術総合研究所 CCUS 実装研究センター
化学品製造研究チーム 研究チーム長)
「シロキサン化合物の精密合成法の開発」

13:40-14:20

山口 修平 先生(愛媛大学大学院理工学研究科 准教授)
「ルテニウム錯体内包ゼオライト触媒を用いた光を駆動力とした
過酸化水素合成反応」

14:20-15:00

内田 竜也 先生(九州大学基幹教育院 准教授)
「グリシンを基盤とする酸化触媒の創成と酸協働作用」

15:00- 閉会あいさつ



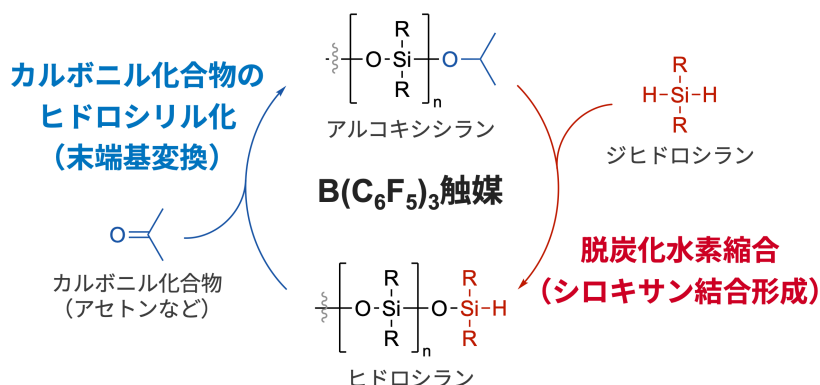
人文社会科学部・教育学部・理工学部・地域協働学部 (朝倉キャンパス)
高知市曙町二丁目5番1号

シロキサン化合物の精密合成法の開発

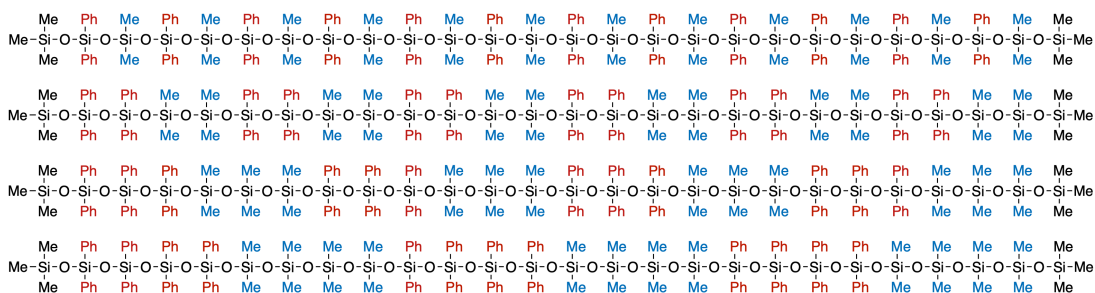
(産業技術総合研究所 CCUS 実装研究センター) 松本 和弘

シロキサンは主骨格に Si-O-Si 結合を有する化合物の総称である。そのポリマーは一般にはシリコンとして知られ、実験器具から航空宇宙産業に至るまでの幅広い分野で使用されている。しかし、そのシロキサン結合を精密に制御して合成することは、今なお困難な課題である。

演者らは、ホウ素系触媒と基質であるアルコキシシランを含む反応溶液に、ジヒドロシランとカルボニル化合物を交互に加えていくだけで、加えたジヒドロシランの順番通りのモノマー配列構造を有するシロキサン化合物を精密に合成することができるワンポット合成法を開発した¹⁾。最近では、このワンポット合成法をさらに高効率化するためのシロキサンビルディングブロックの開発にも成功している²⁾。講演では、本手法の詳細やどのようなシロキサン化合物を精密合成することができるかなどについて紹介する。



・合成例：26量体配列異性体の作り分けが可能



1) K. Matsumoto et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4637–4641.

2) T. Kawatsu et al., *Polym. Chem.* **2024**, *15*, 2740–2746.

ルテニウム錯体内包ゼオライト触媒を用いた光を駆動力とした過酸化水素合成反応

(愛媛大学大学院理工学研究科) 山口 修平

炭化水素類を一段階で直接水酸化してアルコールを生成する反応は高難度酸化反応の一つとされているが、一段階に短縮できれば、環境負荷を低減できるため、現在でも注目されている。また、水のみが副生成物として生じる酸化剤である分子状酸素(O_2)や過酸化水素(H_2O_2)を用いて効率的かつ触媒的に有機基質の選択酸化反応を進行させることは大幅な汚染物質の低減につながる。

酸化反応などで用いられている均一系触媒は使用後の分離・回収、再利用が困難であり、また、触媒同士が反応して失活するなどの問題がある。そこで、触媒、触媒担体、吸着剤、物質分離材などに利用されているゼオライトやメソ多孔質シリカに遷移金属錯体を固定化して、上記の問題を解決する方法が検討されている。ゼオライトは、ソーダライトケージ、スーパーケージをはじめとする規定されたマイクロ分子環境場を提供し、分子反応器として前述のような様々な機能を発揮する。我々は鉄錯体及び銅錯体を Y 型ゼオライトの細孔に内包した触媒を用いて H_2O_2 を酸化剤とした有機基質に対する選択酸化反応について検討を行ってきた[1]。しかしながら、更なる環境負荷の低減を目指すためには H_2O_2 ではなく O_2 の利用が必要である。

可視光応答型の光増感剤である $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 錯体(bpy : 2,2'-bipyridine)を用いた光照射下で O_2 から H_2O_2 が合成できることが報告されている[2]。近年、様々な機能を有する金属錯体をゼオライトなどの無機担体と組み合わせた固体触媒が注目されている。 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 錯体を Y 型ゼオライト(YZ)に内包した触媒($[Ru(bpy)_3]^{2+}@YZ$)と O_2 を用いたスチレン類の光酸化反応が報告されているが[3]、均一系の Ru 錯体で報告があるような光を利用した H_2O_2 合成反応例はない。本研究では、Ru 錯体内包ゼオライト触媒($[Ru(bpy)_3]^{2+}@YZ$)と YZ にメソ孔を導入したメソポーラスゼオライト(MYZ)を用いた $[Ru(bpy)_3]^{2+}@MYZ$ 触媒を調製し、 O_2 雰囲気下で光を利用した H_2O_2 合成反応を行った。また、 O_2 を酸化剤としたシクロヘキサノンの Baeyer-Villiger 酸化反応について検討したので紹介する。

【参考文献】

- 1) 山口修平・八尋秀典, 『フロンティア金属錯体触媒化学』, 三共出版, p154-171 (2024)
- 2) Y. Kurimura, H. Yokota, Y. Muraki, *Inorg. Chem.*, **19**, 3516 (1980)
- 3) K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19449 (2008)

グリシンを基盤とする酸化触媒の創成と酸協働作用

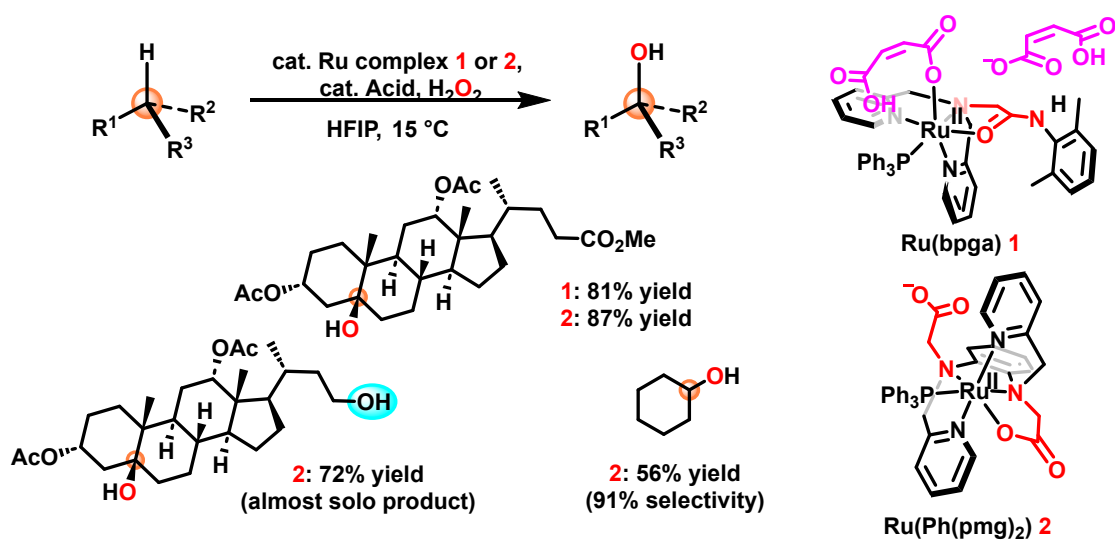
(九州大学基幹教育院) 内田 竜也

有機合成化学は、医薬・農薬・有機材料など多様な機能性分子を創出する現代社会の基盤技術である。しかし従来の合成手法では、有機ハロゲン化物や有機金属試薬の多用により工程が複雑化し、多量の副生物を生むという課題を抱える。これに対し、炭素-水素 (C-H) 結合の直接官能基化は、前処理を必要とせずステップエコノミーに極めて優れ、持続可能な合成技術として近年注目されている。しかし、有機分子には性質の異なる C-H 結合が多数存在するため、高い反応性と精密な位置・化学選択性を両立できる触媒設計が依然として大きな課題である。

最近、我々はこの課題に対し、グリシンを基盤とする非ヘム型 Ru(bpga) 錯体 **1** が、反応系に存在するカルボン酸の酸性度に応答して反応性を可変化できることを見出した。同触媒は、天然物のような複雑分子においても、酸協働作用を鍵として高い反応性と位置選択性を発現し、カルボン酸を最適化した反応系は、過酸化水素を共酸化剤に実用性に優れた C-H 酸化となっている (Scheme 1)。

さらにこの知見に基づき、分子内にカルボン酸部位を組込むべく、ビス (グリシン) 骨格を有するルテニウム錯体 **2** を新たに創成した。本触媒は期待どおりの酸応答性を示すだけでなく、通常は優先的に酸化されやすい 1 級アルコールが存在しても C-H 酸化が選択的に進行し、さらにメチレン位における選択的ヒドロキシル化も達成されるなど優れた化学選択性が観測されている。

本発表では、これらの触媒システムにおける酸協働作用の役割、反応選択性発現機構、および分子設計指針について詳細に報告する。



Scheme 1. Non-heme-type Glycine-based Ru-catalyzed C-H oxidation.