

2024 年度
創発的研究支援事業 年次報告書【公開版】

研究担当者	兒玉 拓也
研究機関名	国立大学法人大阪大学
所属部署名	大学院工学研究科
役職名	助教
研究課題名	典型元素と π 電子の協奏が拓く革新的物質機能材料創製
研究実施期間	2024 年 10 月 1 日～2025 年 3 月 31 日

研究成果の概要

われわれは近年、独自に設計・合成したフェナレニル骨格を有するガリウム(I)錯体（ガリレン）を用い、共役ジエンとの酸化的環化反応を見出した。本反応により生成する環化生成物は、出発原料であるガリレンおよび配位子単体では観測されない長波長側への吸収特性を示す。これに着目し、環化生成物に青色光を照射したところ、可逆的な還元的開裂が進行し、出発物であるガリレンが再生されることが明らかとなった。これは、13 族元素の三価錯体から一価錯体への変換が、可視光照射によって達成された初めての報告例である。

さらに、ガリウム-炭素結合が可逆的に形成・切断しうる点に注目し、各種挿入剤との反応性を評価した。その結果、ガリレンと共役ジエン、ならびにイソシアニドを青色光照射下で反応させると、初期の酸化的環化に続いてイソシアニドのガリウム-炭素結合への挿入が起り、6 員環構造を有するガラサイクルが生成されることを見出した。興味深いことに、2,6 位に置換基を持つアリアルイソシアニドを用いた場合には、さらにもう一分子のイソシアニドが挿入され、7 員環のガラサイクルが形成された。この反応は、ガリウム-炭素結合に対するイソシアニドの挿入反応として初めての報告となる。

加えて、イソシアニドが 2 分子挿入された中間体を加熱またはオルトキノンと反応させることで、炭素-炭素結合の還元的脱離が進行し、フェニレンジアミン誘導体が生成されることも明らかとなった。これら一連の素反応の解明により、ガリウム中心において 2 電子の酸化還元を伴う化学変換（酸化的環化、挿入、還元的脱離）を達成したことを実証した。本研究成果は ChemRxiv 2025, DOI:10.26434/chemrxiv-2025-xj3jk にてプレプリントとして公開しており、現在国際学術誌への投稿を進めている。今後、本反応系を基盤とした触媒反応への展開を目指し研究を進める予定である。