

光化学的手法を用いた二酸化炭素変換反応の開発

応用化学専攻 分子創成化学コース

触媒合成化学領域 正岡研究室 渡部 太登

1. 緒言

CO₂ ガスは、安価で豊富に存在する非常に魅力的な C1 炭素資源として注目されている。CO₂ を高エネルギー性化学燃料へと変換する CO₂ 還元反応や、カルボキシソースとして医薬品などのファインケミカル分子へと変換する有機合成反応の発展は、CO₂ を有効利活用するうえで非常に有意義な研究である。そのため、高効率で低環境負荷な CO₂ 変換を可能とする触媒技術の開発が希求されている。そこで本研究では、可視光駆動 CO₂ 還元反応の開発^[1]およびアルケンに対する光化学的 3 成分 CO₂ 挿入反応の開発に取り組んだ。

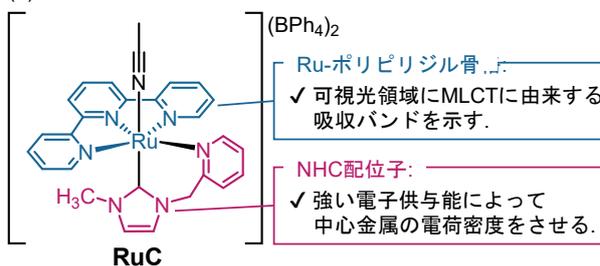
2. 機能統合型 Ru 錯体による可視光駆動 CO₂ 還元反応

CO₂ の変換反応において、可視光は魅力的なエネルギー源である。可視光を駆動力とする CO₂ 還元光触媒システムには、可視光からエネルギーを得る「光増感ユニット (PS)」と、CO₂ と作用し変換する「触媒ユニット (Cat)」が必要である。従来の触媒系は、PS と Cat がそれぞれ独立したユニットから構成されていることが一般的であった。一方で、1 分子が PS と Cat を両立する機能統合システムは、分子間で電子移動なしに反応が進行する、触媒分子の改良が容易であるなどの様々な利点を有していることから魅力的である。しかし、このような触媒系には、可視光領域に強い吸収を有することや高い反応速度、安定性が必要であり、これらの特徴を有する触媒の開発は大きく発展の余地を残している。

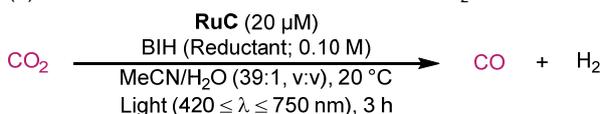
本研究では、当研究室で開発した機能統合型光触媒である Ru 錯体^[2]を基盤に新規機能統合型 Ru 錯体 (RuC) を開発した (図 1a)^[1]。RuC の Ru-ポリピリジル骨格は可視光領域に金属-配位子電荷移動 (MLCT) に由来する吸収バンドを示し、高い電子供与能を示す N-ヘテロサイクリックカルベン (NHC) 配位子の導入によって、Ru 中心の電子密度が増加する。これにより、錯体の吸収・触媒特性が向上したより高効率な機能統合型触媒の構築に繋がると期待した。

実際に合成した RuC の紫外可視吸収測定、サイクリックボルタンメトリー測定、量子化学計算から、NHC 配位子の強い電子供与能が Ru イオンの電子密度を増加させること、RuC と CO₂ が効率的に相互作用することが示唆された。以上の結果を受け、RuC を用

(a) 新規機能統合型Ru錯体の設計



(b) 新規機能統合型Ru錯体を用いた光化学的CO₂還元反応



TON	=	110	1
TOF (h ⁻¹)	=	36.7	0.3

図1. 機能統合型Ru錯体による可視光駆動CO₂還元反応

いた可視光駆動 CO₂還元反応の検討を行ったところ、極めて高い選択性で CO の生成が観測された(図 1b)。3 時間の反応における RuC の CO の生成に対する触媒回転数 TON は 110 に達し、触媒回転頻度 TOF は 36.7 h⁻¹に相当することが判明した。この値は既報の機能統合型触媒の中でも最高値であった。以上より、Ru-ポリピリジル骨格に NHC 配位子を導入することが、高効率な触媒を構築するうえで、魅力的な戦略であることが明らかになった。

3. CO₂を用いたアルケンの光化学的 3 成分アシルカルボキシ化反応

CO₂を有機合成に利用する最大の利点は、反応性の高いカルボキシ基を一段階で化合物に導入できる点である。そこで本研究においては、従来法では簡便な合成が困難であった γ -ケト酸を合成ターゲットとした。 γ -ケト酸は、天然物中に広く存在し、時には優れた生物学的・薬理学的特性を持つ成分として知られる。最近の例では、Wang と Zhang のグループ^[3]、前川らのグループ^[4]がそれぞれ α , β -不飽和ケトンを出発物質とする 1 段階合成を達成した(図 2a)。しかしながら、 γ -ケト酸を得るためのより実用的で簡便なプロトコルの開発は、依然として挑戦的な研究テーマの 1 つである。

本研究では、光レドックス触媒を用いたアルケンのアシルカルボキシ化反応を開発した(図 2b)。この方法は、アルケンにカルボキシ基とアシル基を同時に挿入できる非常に強力な方法である。アルケンの直接変換は、温和な条件下で、高い反応効率(up to 97%)、完全な位置選択性(>20/1)、幅広い基質一般性(>25 examples)でスムーズに進行する。さらに、機構解明実験についても示している。本反応は、これまで未達成であったアルケン原料とする 1 段階 γ -ケト酸合成を達成した初の例である。

4. まとめ

本研究では、光化学的手法を駆使して以下 2 つの触媒反応開発に成功した。

- (1) 新規機能統合型 Ru 錯体を用いた世界最高効率の可視光駆動 CO₂還元反応
- (2) アルケンの光化学的 3 成分アシルカルボキシ化反応

参考文献

- 1) T. Watanabe, Y. Saga, K. Kosugi, H. Iwammi, M. Kondo, S. Masaoka, Chem. Commun. 2022, 58, 5229.
- 2) S. K. Lee, M. Kondo, M. Okamura, T. Enomoto, G. Nakamura, S. Masaoka, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 16899.
- 3) (a) R. Chen, K. Tian, D. He, T. Gao, G. Yang, J. Xu, H. Chen, D. Wng, Y. Zhang, ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 5813. (b) S. Zheng, T. Zhang, H. Maekawa, J. Org. Chem. 2022, 87, 7342.

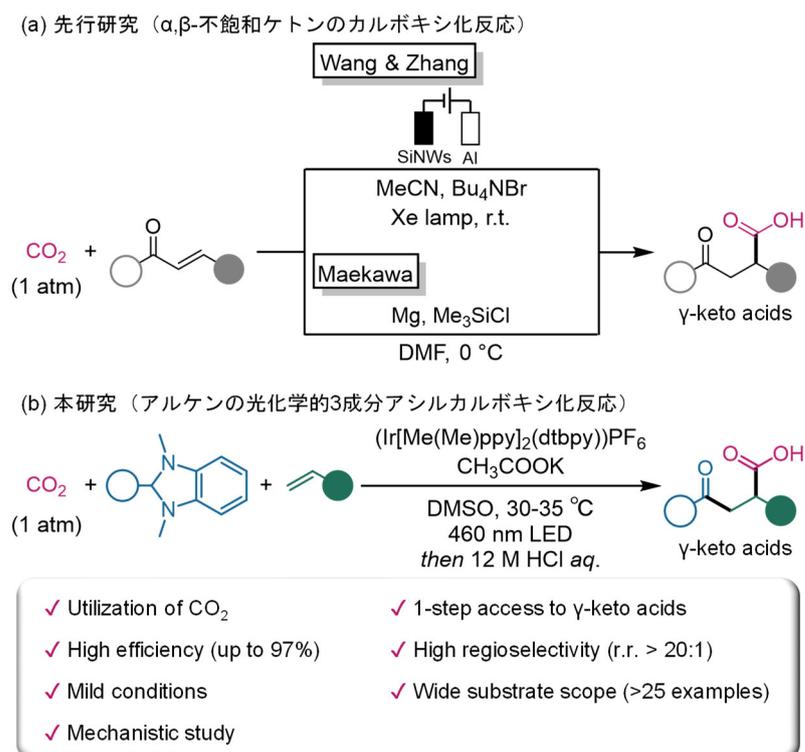


図2. CO₂を用いたアルケンの光化学的3成分アシルカルボキシ化反応