



典型元素を利用した二酸化炭素光還元反応への挑戦

総括班連携班員 (長崎大院工) 作田 絵里

私がこの分野の研究を始めたきっかけは、学位を取るまで行ってきたホウ素原子を利用した発光性遷移金属錯体の創出と強発光化がある程度明らかになってきた時、発光性だけではなく光反応系へと応用することを考えなさい、と前任の研究室の喜多村教授に助言されたことである。それまで発光にしか興味がなかったため、光反応の方法や装置・ノウハウ等がまったくなく、いろいろな学会に出かけては多くの方々に助言いただき、ようやく芽が出始めたところである。

ホウ素原子に着目した理由は、ホウ素原子が三置換体構造をとる際に原子上に空の p 軌道を有するため、この軌道を利用した光反応系・機能性化合物の創出ができるのではないかと思ったところから、現在の研究内容に至っている。これまで、有機合成化学ではこの軌道を利用したカップリング反応を筆頭に、数多くの研究がなされているが、光反応を行った報文はほぼない。その理由として考えられるのは、三置換体ホウ素化合物はホウ素原子の周りを嵩高い置換基で保護するか、共平面に固定化しなければ、空気中の水分によって分解してしまう点である。嵩高い置換基には制約があり、共平面への固定は有機合成が必要であり、光触媒の合成に労力を要する。また、これらを光反応に用いるとなると、嵩高さと、反応基質との立体反発や光安定性、使用溶媒の制約など、考えなければならない点が多いところが、この反応系を難しくし、発展していない要因であると考えられる。

実際、ホウ素原子を利用した二酸化炭素固定化反応として、ホウ素のルイス酸性を生かし、ホウ素と電子供与能の高いリン原子を利用した化合物において二酸化炭素と六員環を形成させることで、固定化する反応が報告されている¹⁾。しかし、固定化のみに留まり、その後の効率的な光反応系の確立には至っていない。

このような背景のもと、筆者はこれまでに合成してきたアリールホウ素化合物

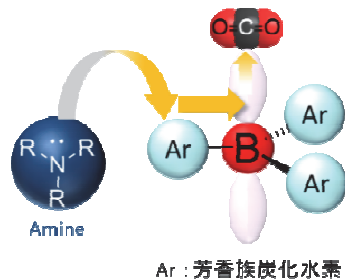


Fig. 1: アリールホウ素化合物を利用した二酸化炭素還元反応

を置換基として有する遷移金属錯体を利用した二酸化炭素光還元に取り組むことにした (Fig. 1)。まずは二酸化炭素とアリールホウ素部位が相互作用可能かどうかを確認するために、アルゴン雰囲気下および二酸化炭素雰囲気下でのアリールホウ素置換基を有する遷移金属錯体の発光特性の比較・検討を行った (Fig. 2)。その結果、二酸化炭素雰囲気下では、アルゴン雰囲気下に比べ、励起寿命が短くなり、発光消光が起こることが確認された。また、この消光は可逆的であり、アルゴン雰囲気下に戻すことで、元の発光寿命・量子収率を示すことから、ホウ素原子と二酸化炭素が反応を起こしているのではなく、弱い相互作用によって消光していることが明らかとなった²⁾。

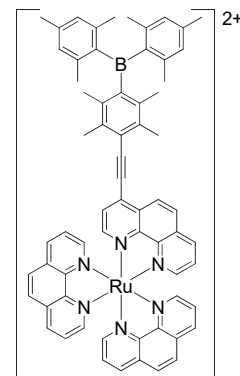


Fig. 2: ルテニウム(II)錯体

この実験を踏まえ、実際にルテニウム(I)錯体で行われている光反応条件 (犠牲剤:TEOA 溶媒:アセトニトリル) で二酸化炭素光還元反応を行ったところ、一酸化炭素がわずかではあるが生成していることが明らかとなった。¹³C 標識実験も行い、二酸化炭素からの生成であることを確認している。しかしながら、さらなる反応活性向上を目的に条件検討を行ったところ、主生成物がギ酸に変化し、その反応機構解析の結果、アリールホウ素置換基のないフェナントロリン配位子が解離し、ルテニウム金属上で反応が進行していることが示唆された。これはホウ素の強いルイス酸性により、トランス部位の配位能が弱まったためではないかと推測している。

遷移金属に頼らず、典型元素を活性部位とする二酸化炭素光還元反応の構築は、元素戦略上、有用なだけでなく、新しい化学反応創成の可能性をもつ重要な研究テーマである。今後も、典型元素を利用した二酸化炭素光還元反応に挑戦していきたい。

- 1) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 10660-10661.
- 2) E. Sakuda, M. Tanaka, A. Ito and N. Kitamura, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 1296-1298