



均一系光触媒とともに

東京大学 村田 慧

これまでの研究生活は、均一系光触媒とともにある。学生時代は、東京工業大学の穂田宗隆先生・稲垣昭子先生のご指導の下、可視光増感性パラジウム触媒を用いる有機分子変換反応の開発研究に携わらせて頂いた。様々な試行錯誤の末に、可視光照射下でオレフィン類の配位重合を触媒する反応系を見出すに至った^[1]。フラスコの光が当たった部分にだけポリマーが析出する様子を目にした時の感動は、今も忘れられない。光エネルギーが化学エネルギーへと変換される現象を実感し、気が付けば光触媒の面白さにすっかり取り憑かれていた。

博士号取得後、東京工業大学の岩澤伸治先生の下で、引き続き均一系光触媒による有機分子変換に取り組む機会を頂いた。同じ分子変換でも、今度は有機化合物中への二酸化炭素 (CO₂) の固定化がターゲットである。光エネルギーを駆動力として、これを如何に実現するか、悩んだ末にレドックス光増感反応の導入を着想した。従来の遷移金属触媒によるカルボキシル化反応では、中間体であるカルボキシラート金属種を還元して触媒活性種を再生する過程に、高反応性の金属還元剤を化学量論量以上添加する必要があった。一方、人工光合成分野では、光触媒的水素発生系や CO₂ 還元系において、レドックス光増感反応による金属種の還元が実現されている。そこで、同反応によりカルボキシラート金属種が円滑に還元を受ける反応条件を探索した。ここでも長い試行錯誤があったが、幸いロジウムホスフィン錯体を用いると、これが実現することが分かった。さらに、同還元手法を用い、アルケン類の可視光駆動型ヒドロカルボキシル化反応の開発に初めて成功した (図 1a)^[2]。本系では、アミンを電子源として利用できることから、触媒量のみの金属種による環境調和性の高い反応が実現する。当時はすでに有機合成化学分野で光

酸化還元触媒が台頭し、可視光駆動型触媒反応の開発競争が激しい時代にあったが、何とか論文化までこぎつけ、胸を撫でおろした記憶がある。その後、我々はアリアルハライドの可視光駆動型カルボキシル化反応を報告したが (図 1b)^[3]、期を同じくして他グループからも相次いで光カルボキシル化反応が報告され、本還元手法が幅広い触媒系に適用できることが示された。

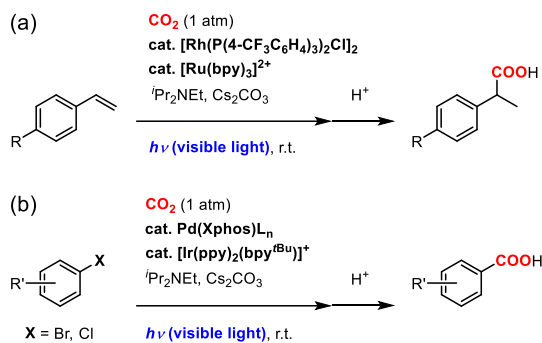


図 1. 可視光駆動型カルボキシル化反応

現在は、東京大学の石井和之先生の下で金属錯体の様々な光物性・光反応に関わる研究に取り組んでいる。光触媒に対する興味は、尽きるどころか深さを増すばかりである。本年度からは学術変革領域研究(B)「光触媒協奏学」に計画班代表として参画させて頂く運びとなった。すでに領域代表の中田明伸先生から本ニュースレター (No. 260) にてご紹介があった通り、同領域には小分子変換や光触媒を基軸に多様なバックグラウンドをお持ちの先生方が参画されている。このような素晴らしいグループで、再び CO₂ を用いる光触媒反応と向き合う貴重な機会を頂けたことに、本当に感謝している。これからも均一系光触媒とともに、人工光合成分野のさらなる発展に貢献できるよう、精一杯研究に取り組みたい。

[1] Murata, K.; Saito, K.; Kikuchi, S.; Akita, M.; Inagaki, A. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5717.

[2] Shimomaki, K.; Murata, K.; Martin, R.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9467.

[3] Murata, K.; Numasawa, N.; Iwasawa, N. *et al. Chem. Commun.* **2017**, 53, 3098.