



新たなコンセプトの光還元 反応を目指して

長崎大学 作田 絵里

二酸化炭素光還元分野の研究に参画し、約7年が過ぎようとしています。丁度年度の変わり目に原稿の執筆を依頼されたので、初心に帰る意味で少しこれまでの研究を振り返ってみたいと思います。

卒業研究のテーマとして、ホウ素原子を利用した有機化合物の光物性調査のテーマを与えられて以降、有機ホウ素化合物およびそれらを置換基として有する遷移金属錯体の合成と、その光物性について研究を行ってきました。有機ホウ素化合物の発光特性や、これらを置換基として配位子の適切な部位に導入すれば、遷移金属錯体の発光強度は既存の化合物より向上することは、おおよそ解ってきましたが、このホウ素化合物の有用性を見出すにあたって、発光特性以外の例を示す内容を検討している状況で悩んでいます。

それとほぼ同時期に、有機ホウ素化合物を利用した二酸化炭素固定化反応の報告がなされました¹⁾。FLP (frustrated Lewis pair: 嵩高い置換基を持つルイス酸とルイス塩基の同士が嵩高いがゆえに錯形成できない状況) を利用することで、安定性の高い分子を活性化できるといった特性がその頃注目されており、この性質を利用した有機分子触媒反応の研究が2009年当たりから、盛んに行われました。その一例として、この二酸化炭素固定化反応の論文が報告されました。

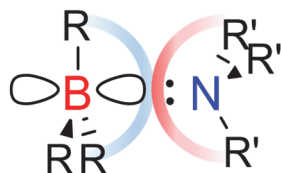
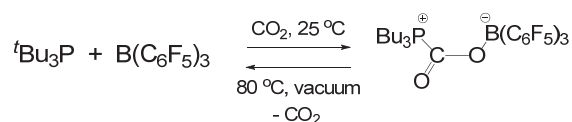
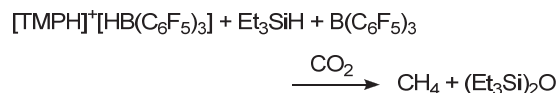


Fig. 1 : FLP 概念図



Scheme. 1 : FLP を利用した CO₂ 固定化反応

この反応は FLP 間での二酸化炭素固定化にとどまりました(Scheme 1) が、その後、ケイ素を利用し二酸化炭素からメタンへの変換反応が可能であることが報告されました(Scheme 2)²⁾。しかしながらこれらの反応は二酸化炭素と FLP 間の反応が可逆的であり、かつ高温を必要とします。また、用いるホウ素化合物 (B(C₆F₅)₃) は、空气中で不安定であり、容易に取り扱うことが出来ません。



Scheme. 2 : FLP を利用した CO₂ 反応

これらの研究背景を踏まえ、空气中で安定な三置換体有機ホウ素化合物の光励起状態を利用することで、新たな二酸化炭素還元反応系を構築できるのではないかと考え、本研究を着想し、現在に至っています。

これまでに行われてきた二酸化炭素光還元反応を足掛かりとして、まずは、遷移金属錯体に有機ホウ素化合物を置換基として導入した反応を行うことで、ホウ素原子の有用性を示したいと思っています。

1) C. M. Momming, E. Otten, G. Kehr, R. Frhlich, S. Grimme,* D. W. Stephan,* G. Erker*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6643-6646

2) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10660-10661