

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：80122

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05083

研究課題名（和文）カルボラジカル種の光化学的形成を鍵とする革新的CO₂有効資源化反応の開発研究課題名（英文）Development of photochemical CO₂ fixation Reaction via Formation of Carboradical Species

研究代表者

松本 剛（Matsumoto, Takeshi）

地方独立行政法人北海道立総合研究機構・産業技術環境研究本部 エネルギー・環境・地質研究所・主査

研究者番号：40564109

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、二酸化炭素を有効利用する新しい光化学反応の開発を目的に検討を行った。その結果、効率は極めて低いながらも、二酸化炭素が有価材へ変換される予備的な結果を得るに至った。この光を駆動力とする反応は、省エネルギー型で環境に優しいプロセスを実現し、二酸化炭素の有効資源化に基づく環境調和型社会の実現に寄与する潜在性を持っており、今後さらに発展させていくべき課題であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、犠牲試薬や貴金属触媒の併用を避けた新規の光化学的二酸化炭素固定化反応を開発する試みである。この光化学的ラジカル種の生成を鍵とする反応は、高活性試薬の併用を前提とした従来の反応とは一線を画し、新しい省エネルギー型の持続可能な化学プロセスを提供しようとする点において学術的意義がある。また、二酸化炭素の有効利用技術の進展は、持続可能な社会の実現に向けた一歩となり、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to develop a novel photochemical reaction for the effective utilization of carbon dioxide. Despite the reaction's current low efficiency, preliminary results have demonstrated the conversion of carbon dioxide into potentially valuable materials. This light-driven reaction represents an energy-efficient and environmentally friendly process, holding potential to contribute to the realization of a sustainable society based on the beneficial utilization and conversion of carbon dioxide.

研究分野：化学

キーワード：光化学 二酸化炭素 ラジカル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素(CO₂)は地球温暖化の原因物質の一つとされており、環境への負荷が懸念されている。¹ 産業革命以来、今日に至るまでの人類の社会生活に起因する CO₂ 排出量および大気中の CO₂ 濃度の継続的な上昇は、地球温暖化をはじめとする様々な環境負荷を引き起こす要因の一つと考えられている。従って、CO₂ 排出量および大気中 CO₂ 濃度の削減を目的とした世界規模での取り組みが、昨今活発化している。² 現在、人類の社会生活に不可欠な基礎化成品は、専ら多段階の加熱・冷却プロセスを伴う合成および分離精製プロセスを経て製造されており、その過程は基礎化成品製造コストの 50% をエネルギーコストが占めるエネルギー多消費型プロセスである。一次エネルギーの殆どを化石資源に依存する現在において、エネルギーの多消費は CO₂ の排出量の増加に直結する。平成 27 年 12 月に内閣府総合科学技術・イノベーション会議(CSTI)の下に設置された「エネルギー・環境イノベーション戦略策定ワーキンググループ」により、平成 28 年 4 月 19 日に取りまとめられた「エネルギー・環境イノベーション戦略(NESTI2050)」には、推進すべき革新技術として五つの項目が挙げられており、その中の二つが「省エネルギー分野(省エネルギー技術の開発による革新的生産プロセス開発)」および「二酸化炭素固定化・有効利用(CCU: Carbon Capture and Utilization)」である。従って、省エネルギー型の化成品合成法および CO₂ からの有価材の合成法の開発は、人類が対峙すべき重要課題の二つである。

CO₂ を石油系炭素資源の代替として見なす場合、CO₂ は安価・低毒性・入手容易な炭素源である。³ CO₂ を原料に用いた有用化成品合成において、加熱冷却を伴わず、CO₂ を原料として化成品原材料を合成することを可能にする新しい物質変換プロセスの開発は、「省エネルギー」と「CO₂ 有効利用」に共に寄与する理想的な解の一つであると考えられる。近年、Nolan 等は、KOH や CsOH 等の塩基共存下、[M(IPr)(OH)] (M = Cu^I または Au^I, IPr = 1,3-bis(diisopropyl) phenylimidazol-2-ylidene) を触媒に用いた芳香族ハロゲン化物の CO₂ 雰囲気下における直接的カルボキシル化反応に関して報告している。⁴ また、岩澤等は、iPr₂NEt を犠牲還元剤、[Ir(ppy)₂(dtbpy)][PF₆] (λ_{ex} = 425 nm; dtbpy = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridyl) を光増感剤、および Pd(OAc)₂ を触媒に用いた芳香族ハロゲン化物の CO₂ 雰囲気下における光化学的カルボキシル化に関して報告している。⁵ これらの報告例は、気相中の CO₂ を炭素源とし芳香族ハロゲン化物を直接的にカルボキシル化した例として重要な知見を与える反応ではあるものの、塩基または犠牲還元剤の併用を必須とし、さらに前駆体として芳香族ハロゲン化物を用いることが共に必須である。しかし、アトムエコノミーおよびステップエコノミーの観点からは、塩基、犠牲還元剤、および芳香族ハロゲン化物を必要としない、芳香族 C-H 結合の直接的カルボキシル化反応の開発が強く望まれる。我々は最近、ベンゼン環 C-H 結合の CO₂ を炭素源とした直接的な光カルボキシル化反応を見出している

(図 1)。⁶ 本系は、励起状態水素脱離を示し得る芳香族アミンである *o*-Phenylenediamine (opda) が鍵となる、塩基、犠牲還元剤、および貴金属フリーな光化学反応である。この opda の光化学反応は、他の様々な芳香族アミン類⁷ における環境調和型の CO₂ 固定化反応創出の可能性を期待させた。

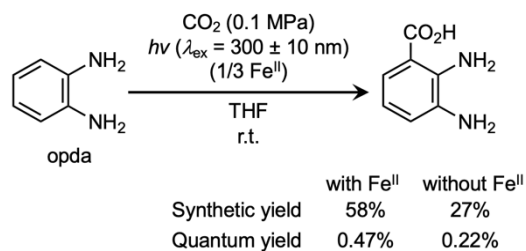


図 1. Opda の CO₂ 下での光化学的 C(sp²)-H カルボキシル化反応⁶

2. 研究の目的

本研究では、上記 opda にて見出された光化学的 CO₂ 固定化反応の基質汎用性の拡張を目的に、合成化学上より有益であると考えられる芳香族モノアミンであるアニリンに適用すべく検討を行った。

3. 研究の方法

本研究では、アニリンの CO₂ 雰囲気下での種々の溶媒中での光反応を検討し、反応混合物溶液中の成分分析から、それぞれの環境下での光反応性を評価した。

4. 研究成果

窓剤を搭載したステンレス製反応容器を用いて、CO₂ 雰囲気下、THF 溶媒中においてアニリンに対してキセノンランプを用いて全光照射を 24 時間行った後、反応溶液を乾固した後に CDCl₃

に溶解して ¹H NMR スペクトルを測定した (図 2)。得られた反応混合物の ¹H NMR スペクトルを、当初想定した生成物であるアントラニル酸のそれと比較すると、アントラニル酸に由来するシグナルが明瞭には確認されず、いくつかの複雑なシグナルを芳香族領域に与えたことから、アントラニル酸は生成しておらず、いくつかの化学種から構成される混合物、または対称性の低い複雑な構造を持つ生成物が形成している可能性が示唆された。生成物に関してより詳細な情報を得る目的で、反応混合物の GCMS スペクトル測定を行った。GC クロマトグラムからは、いくつかの化学種の共存が示唆された一方で (図 3a)、保持時間約 9.1 分のピークの MS スペクトルにおいて質量数およびフラグメントパターンが確認された。標準物質としてフェニルイソシアネートに関して同様の条件で測定した MS スペクトルとの類似性から (図 3b)、本反応生成物としてフェニルイソシアネートを始めとする種々の化学種が形成している可能性が示唆された。対照実験として行った、アルゴン雰囲気下の光反応、または CO₂ 雰囲気下での暗反応では、フェニルイソシアネートの形成は一切確認されないことから、本反

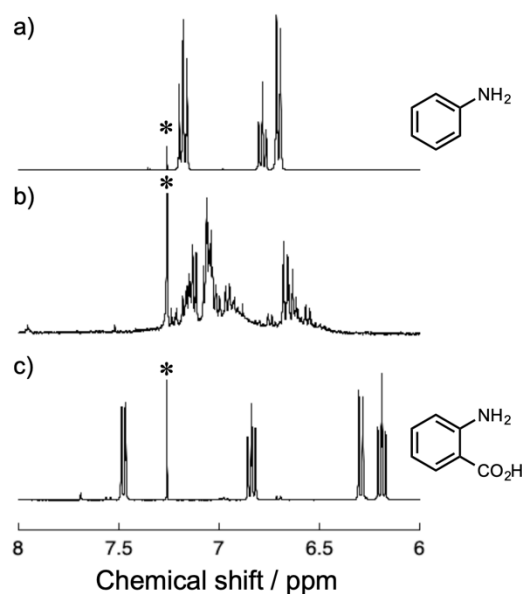


図 2. a) アニリン、b) 反応混合物、および c) アントラニル酸の ¹H NMR(CDCl₃). *: CHCl₃

応は光化学的な CO₂ 変換反応であることが確認された。Opda の同様の反応では、反応混合物の ¹H NMR スペクトルにおいて生成物である 2,3-ジアミノ安息香酸以外の生成物は検出されない一方、⁷ 本反応ではアントラニル酸が主生成物としては検出されていない。この様な六員環炭素上

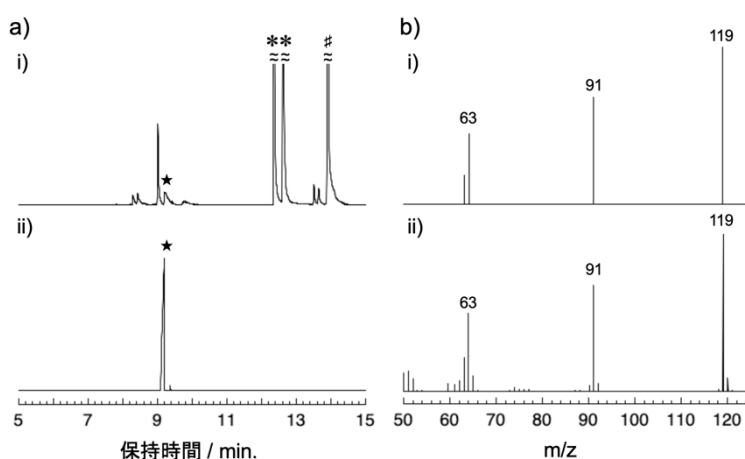


図 3. i) 反応混合物および ii) フェニルイソシアネートの a) GC クロマトグラムおよび b) ★印で示すフラクションの MS スペクトル. *: 溶媒である THF 分解生成物, #: 内部標準(dodecane)

本反応は光化学的な CO₂ 変換反応であることが確認された。Opda の同様の反応では、反応混合物の ¹H NMR スペクトルにおいて生成物である 2,3-ジアミノ安息香酸以外の生成物は検出されない一方、⁷ 本反応ではアントラニル酸が主生成物としては検出されていない。この様な六員環炭素上

(opda の場合) またはベンジル位窒素上 (アニリンの場合) における対照的な反応性の違いに関して理解を深める目的で、Gaussian 16 プログラムを用いたそれぞれの推定光反応中間体であるアニリノラジカルの最安定構造におけるスピン密度分布の比較を行った (図 4)。六員環炭素上にて選択的に C-C 結合形成反応が進行し最終的に 2,3-ジアミノ安息香酸を与えた opda から形成される *o*-アミノフェニルアニリノラジカルの場合 (図

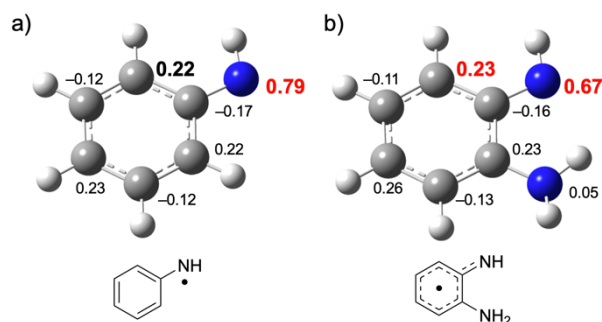


図 4. a) アニリノラジカルおよび b) *o*-アミノフェニルアニリノラジカルの最適化構造におけるスピン密度分布 (Gaussian 16 プログラム, UB3LYP/6-31G(d), C: 灰色, N: 青, H: 白)

4b)と比較して、ベンジル位の窒素上で反応が進行したアニリン由来のアニリノラジカルの場合、窒素上のスピン密度が相対的に高く (図 4a)、六員環への孤立電子の非局在化の程度が小さい可能性が示唆された。*o*-アミノフェニルアニリノラジカルの場合においても、分子内で最もスピン密度が高いのはベンジル位窒素であるため、スピン密度分布の違いのみが反応性の違いの原因であるとは言い難いが、六員環上への置換数の違いが電子分布に影響を及ぼし、それが反応性に無視できない影響を及ぼし得ることが示唆された。

続いて、生成物の選択率を向上させる目的で、励起光波長効果を検証した。CO₂ 雰囲気下、THF 溶媒中においてアニリンに対して全光照射を 24 時間行った際には、アニリン転化率 95%、GC 収率 5%でフェニルイソシアネートが検出されたことから、消失したアニリンの殆どは未同定成分に変換されていることが示唆された。そこで、光の射出口に 290 ± 10 nm のバンドパスフィルター (図 5) を付して反応を行った。その結果、アニリン転化率 17%、生成物としてイソシアネート (痕跡量) と共に 1,3-ジフェニルウレアが GC 収率 3%で検出された。これは、系中で形成したフェニルイソシアネートが未反応のアニリンと付加することにより形成したものと考えられる。一方、全光照射の条件においては、1,3-ジフェニルウレアの短波長領域 (260 nm 近傍) の励起により 1,3-ジフェニルウレアの光分解による減少により、GC により検出されなかった可能性が考えられる。しかしながら、図 5 に示す様に、1,3-ジフェニルウレアの長波長側の吸収端は励起光波長である 290 nm の波長領域に達しているため、照射光波長を 290 ± 10 nm に限定しても、生成物の一つである 1,3-ジフェニルウレアの光分解を抑制出来ていなかった可能性が考えられる。1,3-ジフェニルウレアはアニリン同様に芳香環のベンジル位に N-H 結合を有するため、アニリン同様に励起状態水素脱離を経てラジカル的に N-H 結合が活性化される可能性があり、その N-H を起点とした様々な後続反応が進行する可能性が考えられ得る。

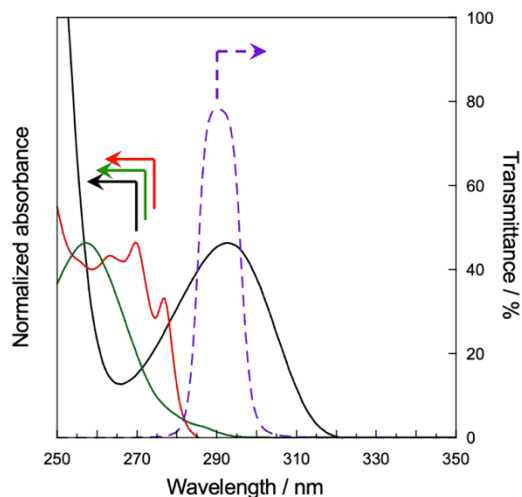


図 5. アニリン (黒)、フェニルイソシアネート (赤)、1,3-ジフェニルウレア (緑) の UV-vis スペクトル (0.5 mM in THF) およびバンドパスフィルターの波長ごとの透過率 (紫破線)

反応混合物の ESI/TOFMS スペクトルにおいては、ポリウレア骨格を持つフラグメントの存在を示唆するピークがいくつか確認されており、上記の可能性を示唆する (図 6)。従って今後、ア

ニリンのみを選択的に活性化し得る反応条件、並びに効果的にフェニルイソシアネートまたは1,3-ジフェニルウレアを形成し得る添加剤（または触媒）の添加効果を検証していく予定である。

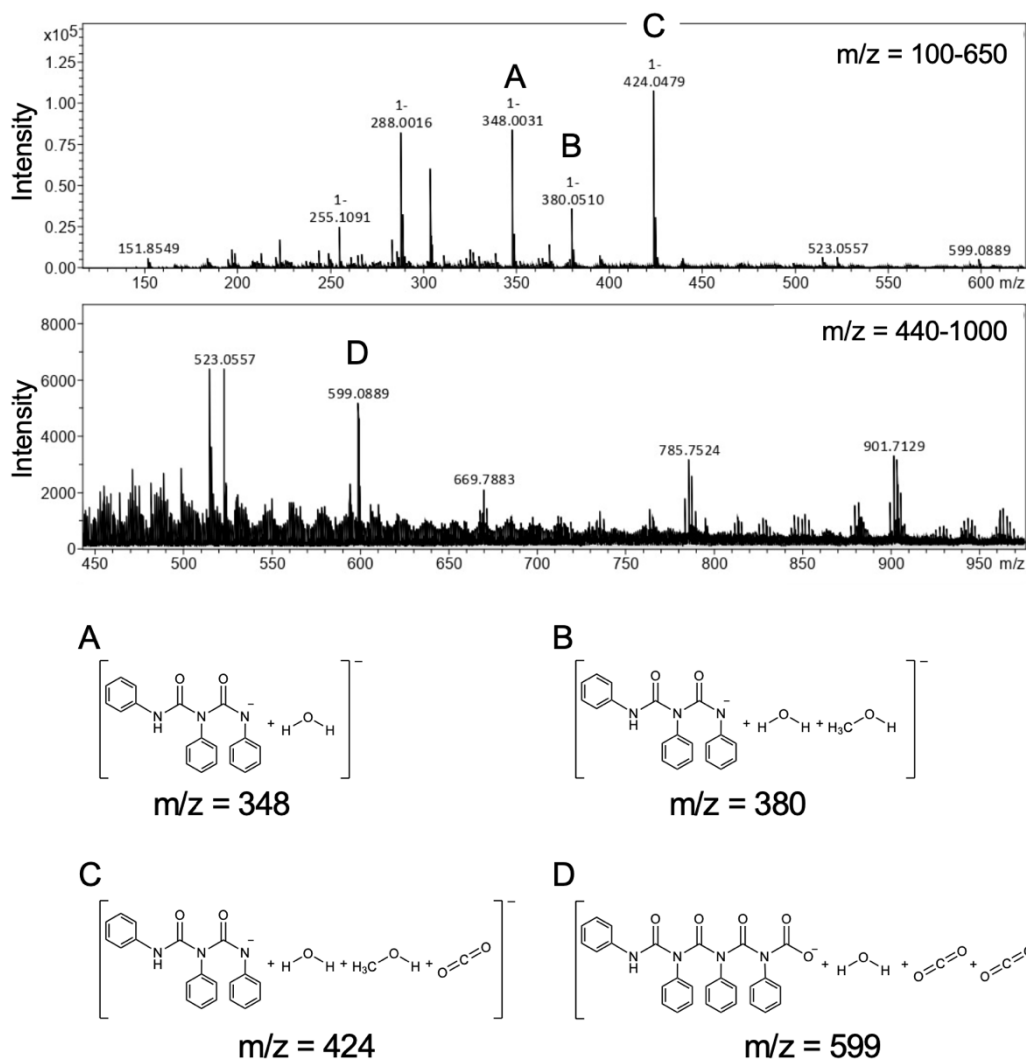


図 6. アニリンの CO_2 下での光反応混合物の ESI/TOFMS スペクトル（ネガティブモード、 $\lambda_{\text{ex}} = 290 \pm 10 \text{ nm}$, $m/z = 100\text{-}650$ （上段）, $m/z = 440\text{-}1000$ （下段）, および推定されるポリウレア骨格を持つフラグメントパターンの一例（下段）

【参考文献】

1. Bakker, D.; Watson, A. A. *Nature* **410**, 765-766, (2001).
2. (a) Keith, D. W. *Science* **325**, 1654-1655, (2009). (b) Yu, B.; Diao, Z.-F.; Guo, C.-X.; He, L.-N. *J. CO2 Util.* **1**, 60-68, (2013).
3. (a) Berardi, S.; Drouet, S.; Francas, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7501-7519, (2014). (b) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **107**, 2365-2387, (2007). (c) Artz, J.; Müller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. *Chem. Rev.* **118**, 434-504, (2018).
4. (a) Boogaerts, I. I. F.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8858-8859, (2010). (b) Boogaerts, I. I. F.; Fortman, G. C.; Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J.; Nolan, S. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 8674-8677, (2010).
5. Shimomaki, K.; Murata, K.; Martin, R.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9467-9470, (2017).
6. Matsumoto, T.; Uchijo, D.; Koike, T.; Namiki, R.; Chang, H.-C. *Sci. Rep.* **8**, 14623, (2018).
7. Abe, K.; Nakada, A.; Matsumoto, T.; Uchijyo, D.; Mori, H.; Chang, H.-C. *J. Org. Chem.* **86**, 959-969, (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Cai Yibing, Matsumoto Takeshi, Yasuda Shuhei, Yamada Shunsuke, Liu Yin, Wang Yunan, Xiao Peipei, Kondo Junko N., Yokoi Toshiyuki	4. 巻 411-412
2. 論文標題 Catalytic C-C bond formation over platinum nanoparticle catalyst on three-dimensional porous carbon	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 113840 ~ 113840
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cattod.2022.07.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 五味 杏介, 松本 剛, 保田 修平, 野村 淳子, 横井 俊之
2. 発表標題 置換芳香族化合物の励起状態水素脱離を鍵とする光化学的CO2変換反応の開拓
3. 学会等名 第26回JPIJSポスターセッション
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yibing Cai, Takeshi Matsumoto, Shunsuke Yamada, Shuhei Yasuda, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Metal nanoparticle catalyst dispersed on mesoporous carbon for catalytic C-C bond formations
3. 学会等名 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yibing Cai, Takeshi Matsumoto, Shunsuke Yamada, Shuhei Yasuda, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Metal nanoparticle catalyst dispersed on mesoporous carbon for catalytic C-C bond formations
3. 学会等名 第29回ゼオライト夏の学校
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 五味 杏介, 松本 剛, 保田 修平, 野村 淳子, 横井 俊之
2. 発表標題 置換芳香族化合物への光化学的CO ₂ 固定化反応
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 五味 杏介, 松本 剛, 保田 修平, 野村 淳子, 横井 俊之
2. 発表標題 芳香族アミン上での光化学的CO ₂ 固定化反応の開発
3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeshi Matsumoto, Takashi Takeuchi, Masato Sawada, Masafumi Kamidate, Ryota Osuga, Yusuke Kunitake, Shuhei Yasuda, Junko N. Kondo, Hermann Gies, Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Fabrication of AEI-type aluminosilicate catalyst with sheet-like morphology and its catalysis on propene to butenes reaction
3. 学会等名 The 27th North American Catalysis Society Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takeshi Matsumoto, Takashi Takeuchi, Masato Sawada, Masafumi Kamidate, Ryota Osuga, Yusuke Kunitake, Shuhei Yasuda, Junko N. Kondo, Hermann Gies, Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Crystal Growth Control of AEI-Type Aluminosilicate Zeolite and Its Catalysis on Propene to Butenes Reaction
3. 学会等名 Post Symposium of TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryota Osuga, Takashi Takeuchi, Masato Sawada, Takeshi Matsumoto, Hermann Gies, Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Surfactant-assisted direct crystallization of AEI-type zeolite catalyst with the distribution of acid sites and particle morphology controlled
3. 学会等名 ACS Fall 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yibing Cai, Takeshi Matsumoto, Shuhei Yasuda, Shunsuke Yamada, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Synthesis of platinum catalysts supported on mesoporous carbon for C-methylation
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2021), Online, Dec. 16-21, 2021. (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Cai Yibing, Takeshi Matsumoto, Shuhei Yasuda, Shunsuke Yamada, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi
2. 発表標題 Metal nanoparticle catalyst dispersed on mesoporous carbon for catalytic C-C bond formations
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18JKSC) Online, November 22, 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yibing Cai・松本 剛・保田 修平・野村 淳子・横井 俊之
2. 発表標題 Preparation of Pt catalysts supported on 3D nanoporous carbon replicated from silica nanosphere
3. 学会等名 第25回JPIJSポスターセッション, 石油学会 第63回年会 (第69回研究発表会)、オンライン, 5/24-25, 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本剛, 保田修平, 横井俊之
2. 発表標題 二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の設計と合
3. 学会等名 函館大会 (第51回石油・石油化学討論会), オンラインハイブリッド, 11/11-12, 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 蔡一冰, 松本剛, 山田駿介, 野村淳子, 横井俊之
2. 発表標題 白金担持3次元メソポーラス炭素の合成とCメチル化活性評価
3. 学会等名 第128回触媒討論会(128th CATSJ Meeting), 香川大学 (オンライン), 9/15-17, 2021.
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------