

## 研究成果報告書

所属機関

東海国立大学機構名古屋大学

職名

助教

氏名

森 彰吾

## 研究テーマ

グリーン水素発生型の有機合成指向人工光合成

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

持続可能な開発目標 (SDGs) を達成するため、枯渇性の化石資源に依存し大量の廃棄物を排出する従来の石油化学を脱却し、循環型の物質生産へ移行することが必要不可欠である (図1a)。従来の石油化学では、最初に枯渇性の化石資源が基幹化学品 (有機ビルディングブロック) に変換される。その後、基幹化学品が酸化的に官能基化されることで、機能性材料などの高付加価値の有機化合物が合成される。この際、化学量論量以上の酸化剤の使用に伴い、大量の廃棄物が副生する。使用後の有機化合物は燃焼により二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) にまで酸化され、廃棄される。持続可能な開発に向けて、地球温暖化や化石資源の枯渇などの地球規模で喫緊の環境問題を解決する必要がある。そのために、 $\text{CO}_2$  の発生量の削減や再資源化などにより  $\text{CO}_2$  の実質的な排出量がゼロである「カーボン・ニュートラル」、および合成反応で副生する廃棄物がゼロである「ゼロ・エミッション」を実現する循環型の物質生産が理想的である。

循環型の物質生産に向け、人工光合成の実現が重要である。人工光合成とは再生可能な太陽光エネルギーにより促され、エネルギー貯蔵型 (アップヒル型: 反応のギブス自由エネルギー変化が正:  $\Delta G^\circ > 0$ ) であり、水の酸化を経る、非天然の化学反応のことである (Inoue, H. *Electrochemistry* **2014**, 82, 475)。また半導体光触媒 (SP) を用いる水分解に代表される人工光合成の方法で  $\text{CO}_2$  を排出せずに供給される水素 ( $\text{H}_2$ ) は、燃焼により水のみを副生するクリーンなエネルギー源であり、また  $\text{CO}_2$  を再資源化するための還元剤としても利用できるため、次世代の水素社会において中心的役割を担うグリーン  $\text{H}_2$  として注目されている (図1b)。

以上の背景のもと、SP を用いる有機合成反応の研究者である申請者が提案する本研究の目的は、廃棄物の副生を伴わずに基幹化学品と水から高付加価値の有機化合物と  $\text{H}_2$  を合成する人工光合成、すなわち「グリーン  $\text{H}_2$  発生型の有機合成指向人工光合成」を開発することである (図1c)。

## 2. 研究成果および考察

C-H 活性化を促す SP1 と  $\text{H}_2$  発生を促す SP2 に構成される協奏触媒系を用いることで、スチレン誘導体、有機溶媒、水の三成分連結反応がグリーン水素の発生を伴いながら進行することを見出した (図2)。本

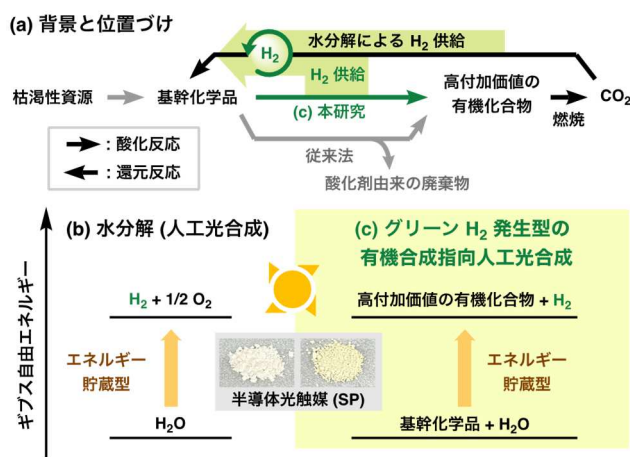


図 1. (a) 本研究の背景と位置づけ: 従来の石油化学と次世代の水素社会における物質生産 (b) 水分解 (人工光合成) (c) 本研究で取り組む グリーン  $\text{H}_2$  発生型の有機合成指向人工光合成

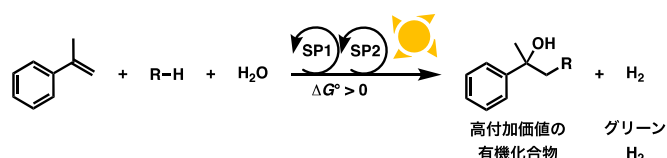


図 2. 本研究成果 SP = 半導体光触媒

反応は疑似太陽光により促されることが確認された。量子化学計算の結果、本反応はアップヒル型 ( $\Delta G^\circ > 0$ ) であることが示唆された。本反応は水の酸化により生じるヒドロキシルラジカルにより促されると考察される (Mori, S. *et al. Green Chem.* **2021**, *23*, 3575)。さらに本反応を鍵反応として医薬品分子の合成を達成した。ゆえに我々は本反応を有機合成指向人工光合成であると結論づけた。現在、本研究で得られた知見をもとに、SP を用いる脱水素型のクロスカップリング反応の開発を進めている。

### 3. 将来展望

SP を用いる有機合成化学は世界中で本格的に研究され始めたばかりであり、今まさに草創期を迎えている (*ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 456)。しかし、その既報のほとんどにおいて SP は、安価で耐久性に優れる不均一系触媒として認識され、高価で分解の可能性がある均一系光触媒の単なる代替触媒として利用されている。一方、SP に特徴的な性質や機能を駆使し前人未到の有機合成指向人工光合成を開発した本研究を通じ、SP を用いる有機合成化学が飛躍的に発展し、本分野に新展開がもたらされることが予想される。

### 4. 研究発表

1. 森彰吾, Buddhini Ranasinghe, 酒井裕司, 斎藤進「半導体光触媒が促す有機小分子から高分子までの C-H 官能基化反応」ITbM/GTR コンソーシアム 2023年度 第6回総会・第11回ワークショップ、名古屋大学 2023年7月4日
2. 森彰吾「半導体光触媒と水が促す炭素-水素結合の官能基化反応」学際統合物質科学研究機構の成果報告会・産学ワークショップ、九州大学 2024年1月31日
3. Shogo Mori, Riku Hashimoto, Takashi Hisatomi, Kazunari Domen, Susumu Saito “Artificial Photosynthesis Directed Toward Organic Synthesis” 6th IRTG Joint Symposium, University of Münster Germany, 2024年5月7日
4. Mori, S. *et al.* “Artificial Photosynthesis Directed toward Organic Synthesis” *to be submitted*.