

鉄鋼副産物由来の光スイッチ触媒を活用する分岐型人工光合成法の開発

茨城大学大学院 理工学研究科 量子線科学専攻 助教 近藤 健

(現 静岡県立大学 薬学部 医薬品製造化学講座 助教)

1. 研究背景

戦後我が国の発展を牽引してきた鉄鋼業は、産業部門における二酸化炭素排出量の約40%を占める(図 1)¹⁾。しかし、昨今の「二酸化炭素排出ゼロ」という潮流の中、他の鉄鋼副産物と共にそれらの大幅な削減や有効な再利用が強く求められるなど、岐路に立たされている。二酸化炭素の資源化戦略として、一酸化炭素やメタノール、ギ酸に変換する技術が注目を集めており、工業化も進んでいるものの、いずれも汎用工業原料であり、より高い付加価値の生成物を得る手法が求められている。エポキシドと二酸化炭素を反応させて得られる環状カーボネートは樹脂・医薬品原料として利用できるだけでなく、燃料電池の電解液などにも利用される。金属触媒や有機分子触媒が本反応を促進することが知られており、反応条件や触媒構造によっては環状カーボネートではなく、接着剤やエコ包装材料に利用されるポリカーボネートを合成できる。現在の技術では環状カーボネートとポリカーボネートを簡便に作り分ける技術は未開拓であり、2種類の触媒の使用・反応条件の大幅な変更によって作り分けることができる。一方、鉄鋼副産物として二酸化炭素以外にはコークスガスを挙げられる。コークスガスはコークス炉で石炭を乾留して得られる副生成物であり、ベンゼンやナフタレンなど芳香族化合物が主成分であり、有効活用が期待されている。

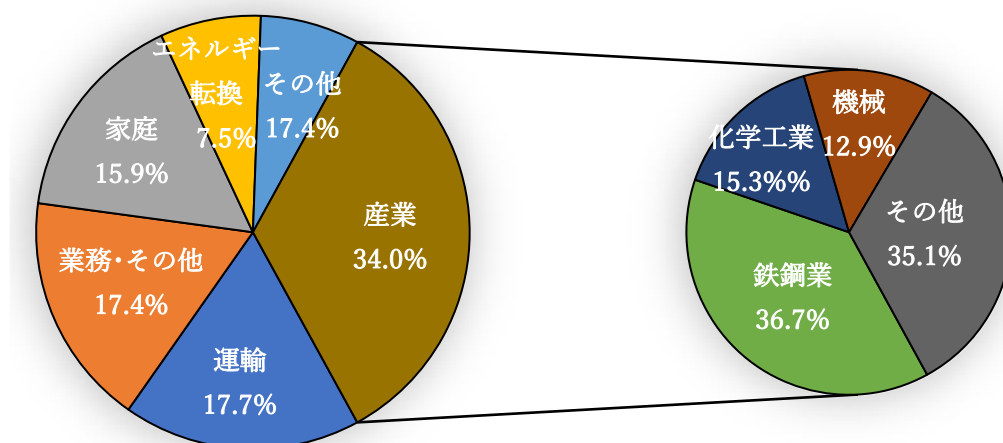


図 1 二酸化炭素の排出率

2. 研究内容

本研究では、主要な鉄鋼副産物である二酸化炭素ならびにコールタールを有効活用すべく、二酸化炭素をコールタール由来の触媒で資源化する手法の開発を目指した。すなわち、コールタールに含まれるインデンやフルオレンを母核とする触媒を開発し、二酸化炭素のカーボネート類への変換反応を目的とする。インデンやフルオレンをアルケンで連結したスチルベン様の分子は光の波長に応じてトランス体/シス体に異性化し、機能を切り替える「光スイッチ触媒」となり得るため、1種類の触媒を用いて二酸化炭素とエポキシドの反応から環状カーボネートとポリカーボネートを作り分けることも可能である(図2)。本研究では、光スイッチユニットとしてインデンやフルオレン由来のスチルベンを含み、二酸化炭素の固定化を実現する触媒ユニットとしてサレン錯体やクラウンエーテル部位を有する分子を設計・合成した。また、合成した分子の光異性化能を調べるとともに、実際に二酸化炭素の変換反応に用いることで、その機能を評価した。

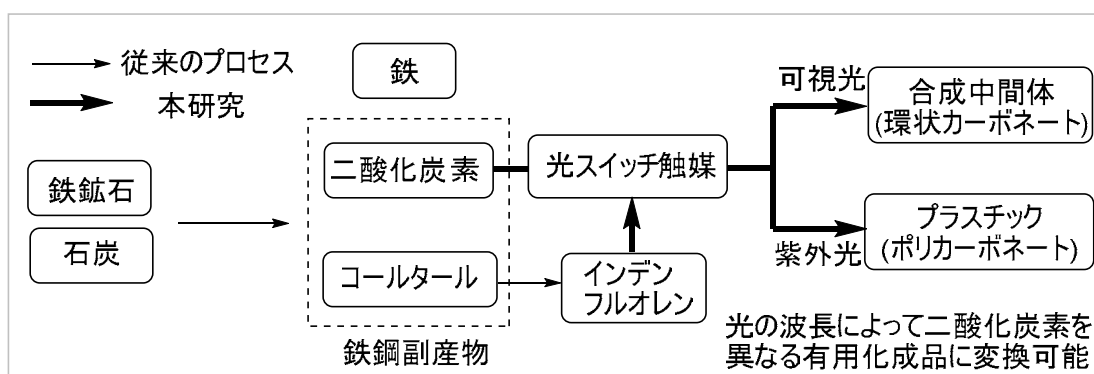


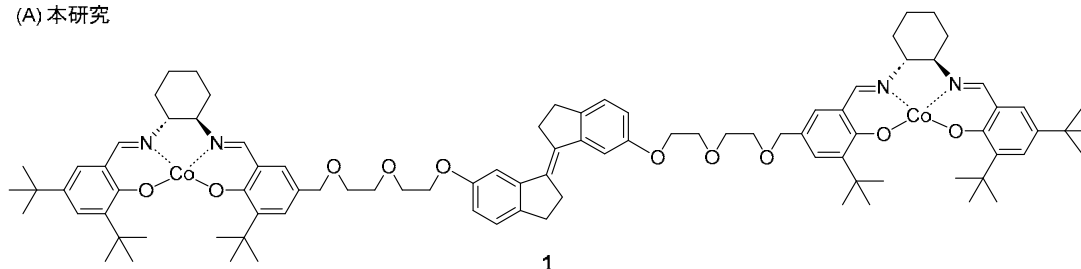
図2 本研究の模式図

3. 研究成果

3.1 光応答型スチルベン-サレン触媒の開発

本研究ではまず二酸化炭素とエポキシドの反応に最も頻繁に使用される触媒の1つであるサレンに着目し²、スチルベン-サレン触媒 **1** の合成に着手した(図3A)。インデン由来のスチルベンである Stiff-スチルベンおよびサレンは溶解性が低く、触媒合成過程で合成中間体が有機溶媒に難溶となることが多い。また、サレン錯体などの金属錯体は中心金属-配位子間の電荷移動が起こることで光異性化を示さない場合があるので、触媒設計が重要となる。光スイッチ部位を有するサレン触媒としてアゾベンゼン-サレン-チタン触媒 **2** が Tan らによって報告されており、スルフィドの不斉酸化に利用されている(図3B)³。Tan らの触媒は有機溶媒に対する溶解性や光異性化能を示したため本研究の触媒の設計指針とした。

(A) 本研究



(B) 先行研究 (Tan *et al*)

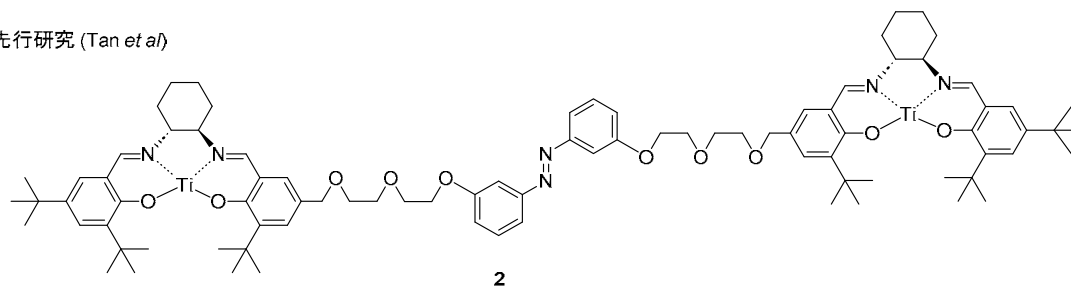


図3 光スイッチ型サレン触媒

目的のスチルベン-サレン触媒の合成法を以下に示す。

まず、光スイッチユニットの合成に関して図4に示すように合成した。トルエン中で塩化アルミニウムを用いて 6-メトキシ-1-インダノン を脱メチル化したところ、化合物 **3** が収率 90%で得られた。ジクロロメタン中で化合物 **3** をピリジンと無水酢酸を用いてアセチル保護することで、化合物 **4** を収率 99%で合成した。化合物 **4** を THF 中、9.5 当量の亜鉛と塩化チタン(IV)を用いたマクマリーカップリングによって収率 52%で化合物 **5** を合成することができた。水、ジクロロメタン、エタノールの混合溶液中で、水酸化ナトリウムを用いて化合物 **5** を加水分解した後、蒸留水でろ過しクロロホルムで洗浄することで、化合物 **6** を収率 85%で合成した。DMF 中、100 °C、炭酸カリウム存在下で化合物 **6** とエチレングリコールモノ-2-ヨードエチルエーテルを反応させることで化合物 **7** を収率 72%で合成した。最後にジクロロメタン中で化合物 **7** の二つのヒドロキシ基を N, N-ジメチルアミノピリジンとトリエチルアミン、塩化トシルを用いてトシル化することで、化合物 **8** を収率 55%で合成した。

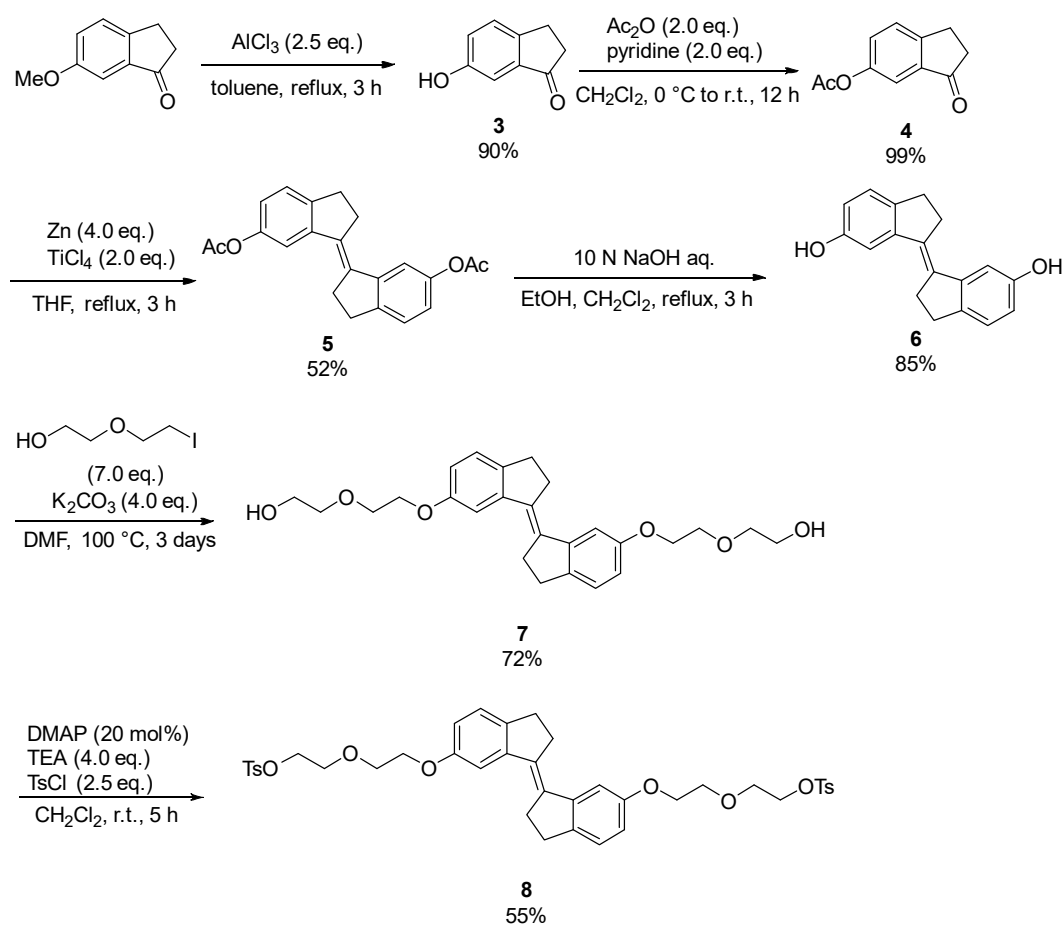


図4 光スイッチユニットの合成

続いて触媒ユニットであるサレン部位の合成法を図5に示す。まず、ジクロロメタン中で *tert*-ブチルヒドロキノンの4位のヒドロキシ基を *N,N*-ジメチルアミノピリジンとイミダゾール、トリイソプロピルシリルクロライドを用いて TIPS 保護し、化合物 **9** を合成した。その後、アセトニトリル中、 90°C でトリエチルアミンとパラホルムアルデヒド、塩化マグネシウムを用いてホルミル化し、化合物 **10** を合成した。さらに、トリイソプロピルシリル基をテトラブチルアンモニウムフルオリドで脱保護することで、化合物 **11** を全収率 24% で合成した。最後にジクロロメタン中で (1*R*, 2*R*)-(-)-1,2-シクロヘキサンジアミンと 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde を反応させることで、化合物 **12** を収率 60% で合成した。

合成した光スイッチユニット **8** と触媒ユニット **12** を連結させるべく、図6に示すように DMF 中で炭酸セシウム存在下、 80°C で反応させたところ、57% 収率で化合物 **13** が得られたため、ジクロロメタン/メタノールの混合溶媒中で酢酸コバルトと錯形成を行うことで、目的の触媒 **1** が 30% で得られた。

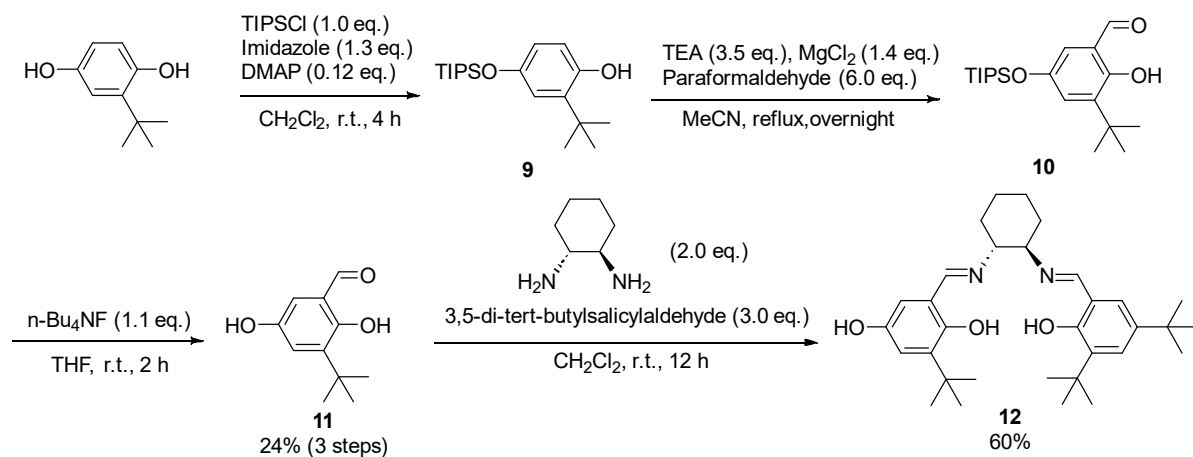


図5 触媒ユニットの合成

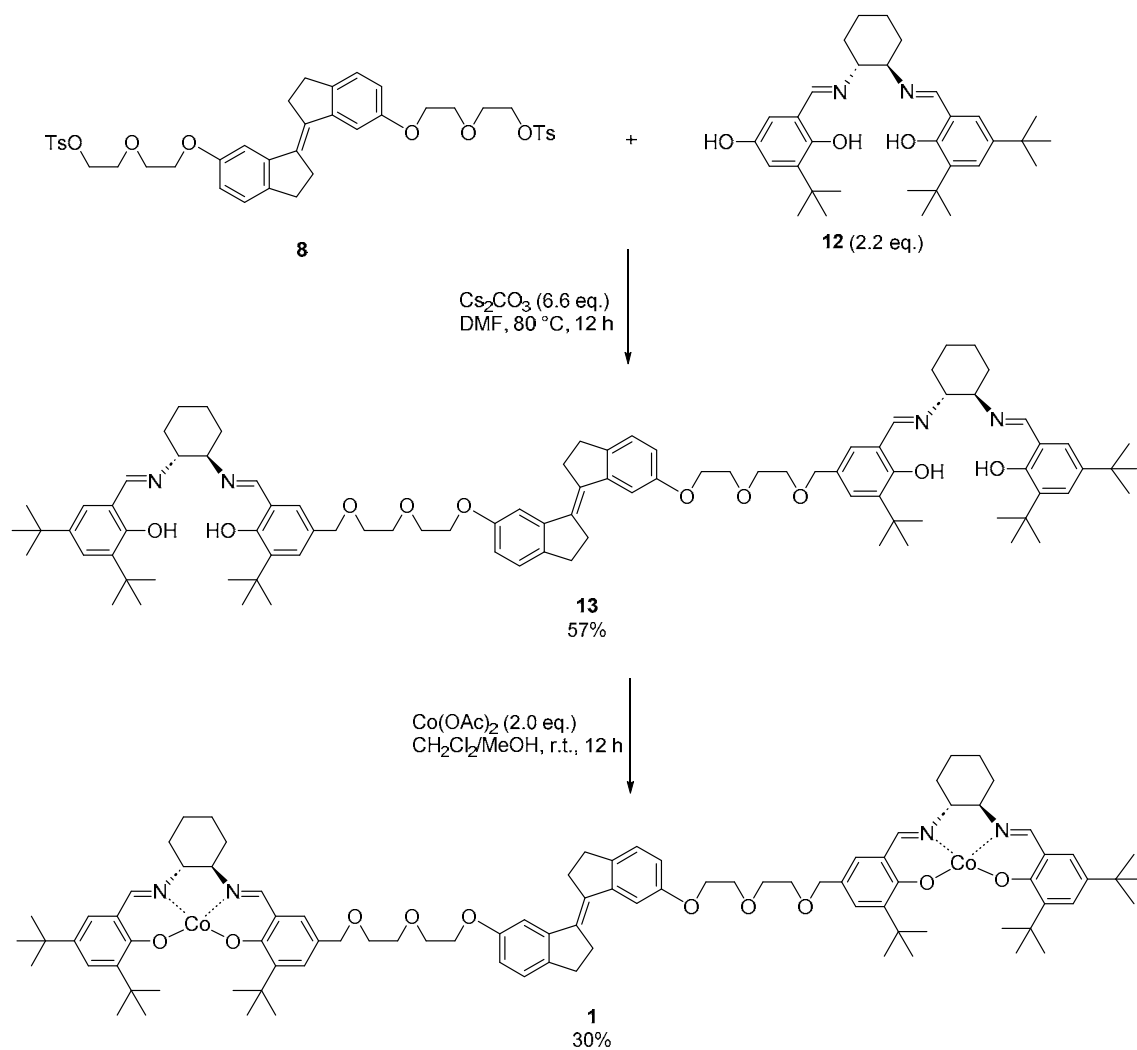


図6 触媒1の合成

しかし、触媒 **1** に対して様々な波長の光照射や溶媒検討を行ったものの、光異性化は確認されなかった。そこで化合物 **5** に 340 nm の波長の光を照射すると、化合物 **3** のそれぞれのピークの他に新しいピークが出現した。それらの積分値を比較すると、化合物 **5** の積分値の比と一致した。したがって、光照射後に出現したピークは *Z*-**5** のものであると考えられる。Stiff-スチルベン上のアルキル基について *E* 体と *Z* 体の積分値を比較すると、340 nm の光照射によって *E/Z* = 75/25 に異性化した。触媒 **1** は金属-配位子間の電荷移動によって光異性化が起こらなかったと考えられる。

触媒 **1** の活性評価を行うために、触媒 **1** および既知の 3 種類の触媒 A, B, C を用いて二酸化炭素を用いたスチレンオキシド **14** の開環反応によるスチレンカーボネート **15** への変換反応を行った (図 7)。触媒 A は中程度の収率を示したものの、触媒 B, C では良好な収率が得られた。興味深いことに、触媒 **1** を用いた際には一般的に利用されるサレン触媒に比べ、高い反応活性を示し、98% 収率で目的生成物が得られた。

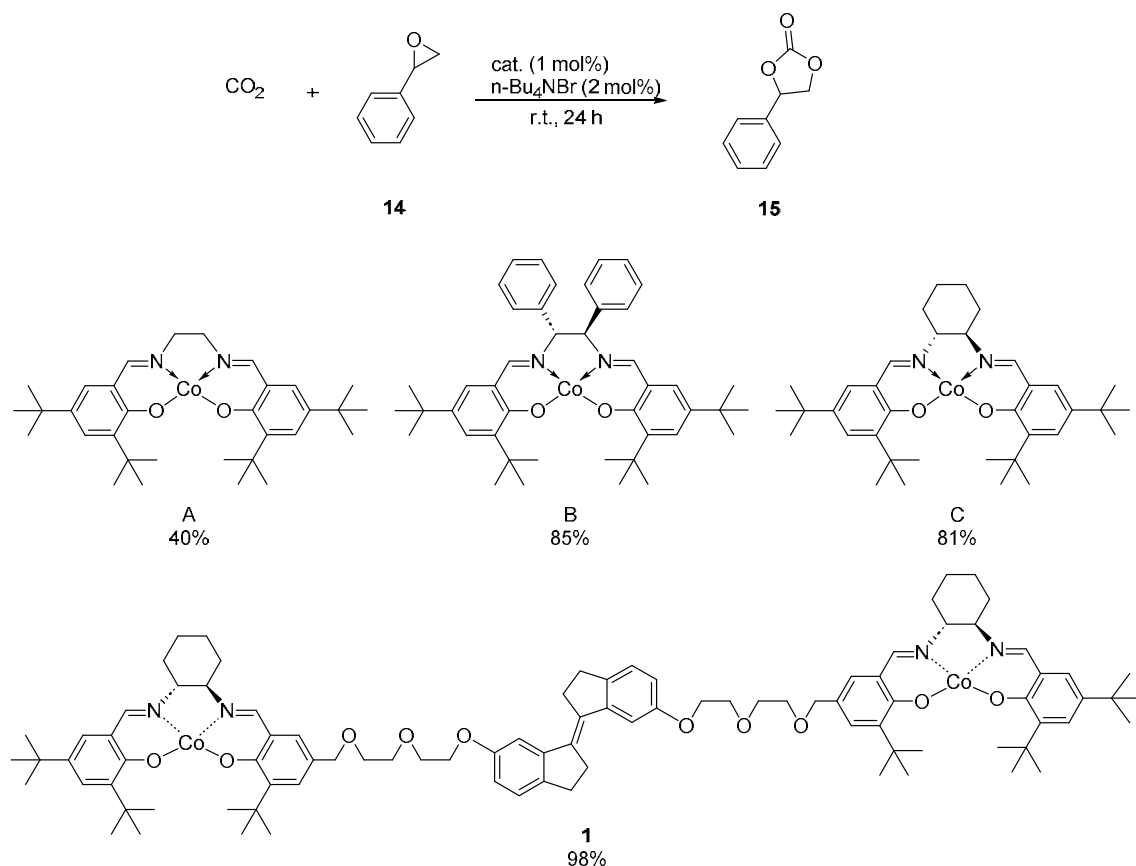


図 7 二酸化炭素とスチレンオキシドを用いた環状カーボネートの合成

3.2 光応答型スチルベン-クラウンエーテル触媒の開発

光応答型スチルベン-サレン触媒の光異性化が起こらなかったことから、新たな触媒設計を行った。金属錯体では光異性化が起こらない可能性があるため、触媒ユニットとして

クラウンエーテルに着目した。Werner らはカルシウムイオンを包摂したクラウンエーテルが二酸化炭素による環状カーボネート合成に有効であることを報告している⁴。また、当研究グループにおいてもアゾベンゼンを有するクラウンエーテル **16** が光スイッチ触媒として機能することを明らかにしており、十分な知見を有している (図 8A)⁵。そこで図 8B に示すスチルベンクラウンエーテル触媒 **17** を設計した。

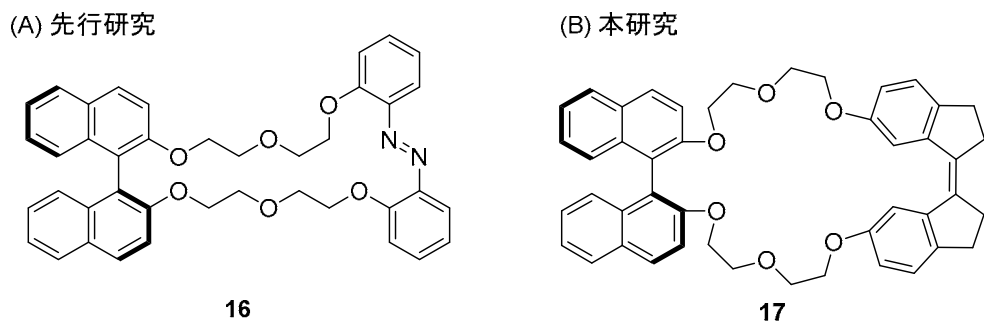


図 8 光応答型クラウンエーテル触媒

図 9 に光応答型スチルベンクラウンエーテル触媒の合成法を示した。まず、市販の(*S*)-BINOL を用いて、DMF 中、80 °C、炭酸カリウム存在下でエチレングリコールモノ・2・ヨードエチルエーテルを反応させることで化合物 **18** を定量的に得た。次にジクロロメタン中で化合物 **18** の二つのヒドロキシ基を N, N-ジメチルアミノピリジンとトリエチルアミン、塩化トシルを用いてトシル化することで、化合物 **19** を収率 75%で合成した。次に **19** に対して炭酸カリウム存在下、6-ヒドロキシ-1-インダノンによる求核置換反応を行うことで化合物 **20** を 96%収率で得た。最後に塩化チタンと亜鉛を用いた分子内マクマリーカップリングによって目的化合物 **17** を 60%収率で合成した。

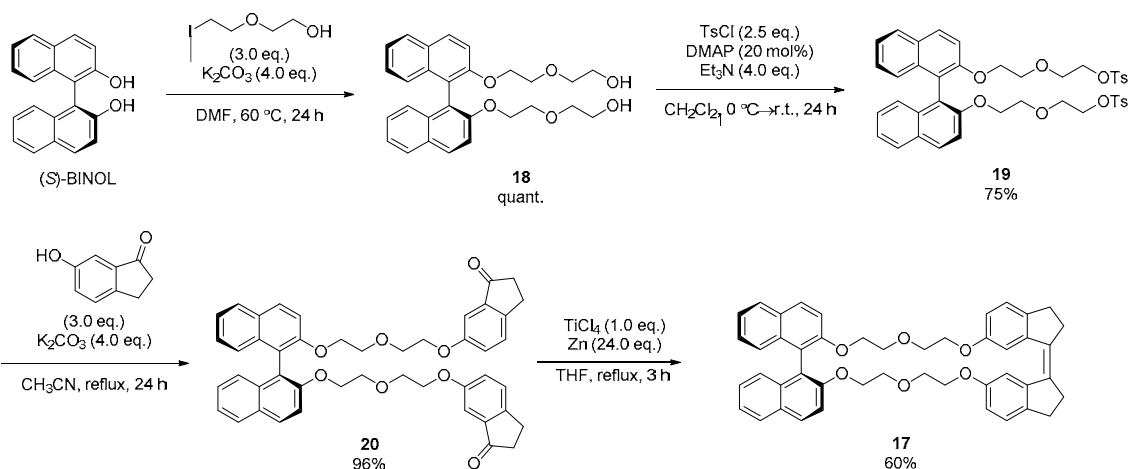


図 9 スチルベンクラウンエーテル触媒の合成

合成した分子 **17** の光異性化能を調べるために、**17** の重ベンゼン溶液に様々な波長の光を照射し、 ^1H NMR にて光異性化率を算出した (図 10)。光照射をしない場合には *Z* 体の

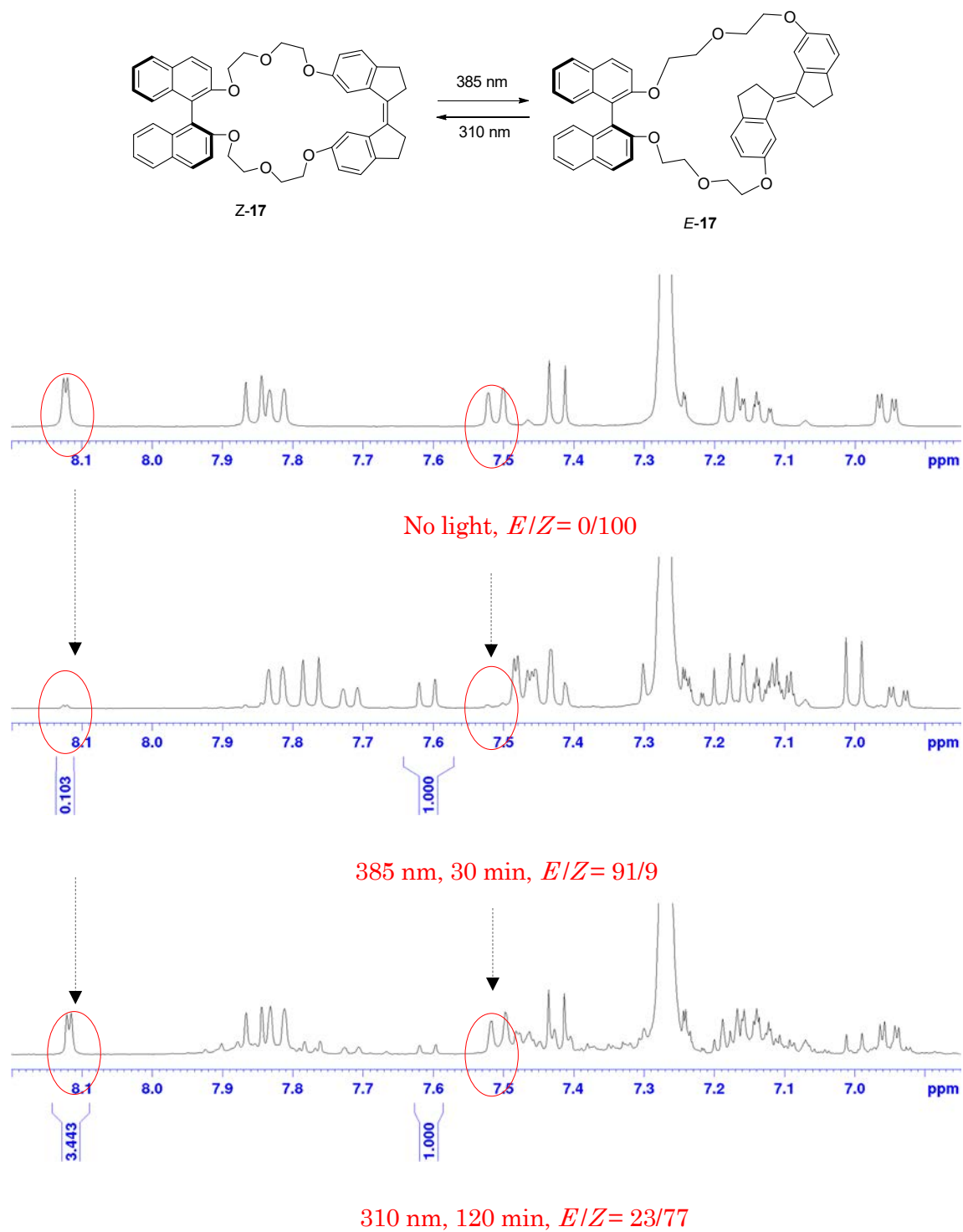


図 10 **17** の光異性化実験 (^1H NMR in C_6D_6)

み存在していたが、385 nm の光を 30 分照射したところ、*E/Z* 比が 91/9 に変化した。さらに 310 nm の光を 120 分照射したところ、*E/Z* 比は 23/77 に変化したため、**17** は可逆的な光異性化を行うことができることが分かった。また、先行研究で開発したアゾベンゼン-クラウンエーテル触媒 **16** は *Z* 体が熱的に異性化するため⁵、継続的な光照射を必要としたが、本研究で合成した **17** は重ベンゼン中で室温条件にて終夜静置していても異性化率に変化がなかったことから、*E* 体と *Z* 体はいずれも熱的に異性化しづらいことが分かった。現在、**17** を用いて、二酸化炭素の変換反応を始めとする様々な反応を検討している。

4. まとめ

本研究では二酸化炭素の高度な資源化戦略を可能とするべく、コールタールに含まれるインデン由来の触媒として、スチルベン-サレン触媒およびスチルベン-クラウンエーテル触媒の開発を行った。スチルベン-サレン触媒は光異性化能を示さなかったものの、既存のサレン触媒に比べて二酸化炭素とスチレンオキシドの反応を円滑に促進することが分かった。今後は中心金属としてコバルトの代わりにアルミニウムやクロムなどを検討することで、光異性化可能な触媒を開発する。また、スチルベン-クラウンエーテル触媒はユニークな光異性化能を示すだけでなく、熱異性化に対して安定性を示したため、二酸化炭素の固定化反応の光制御を行う。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成のもと実施した。記して謝意を表す。

関連する研究成果

1. **M. Kondo**, K. Nakamura, H. Sasai, S. Takizawa, Azobenzene-based Chiral Photoswitchable Catalysts, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2023**, *81*, 817
2. **M. Kondo**, K. Nakamura, C. Krishnan, H. Sasai, S. Takizawa, Photoswitchable Chiral Organocatalysts: Photocontrol of Enantioselective Reactions, *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202300040
3. 中嶋 宙輝、福元 博基、吾郷 友宏、**近藤 健**：エーテルリンカーを有する光応答型スチルベン触媒の開発、日本化学会第 103 春季年会（千葉）、2023 年 3 月 25 日
4. 中嶋 宙輝、福元 博基、吾郷 友宏、**近藤 健**：キラルな光応答型スチルベン-クラウンエーテル触媒の開発、第 20 回 ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム（東京）、2023 年 6 月 17 日

参考文献

1. 国立科学研究所, 2020 年度 令和(2 年度)の温室効果ガス排出量 (確報値)について
[https://www.nies.go.jp/whatsnew/GHG2020_Final_Main\(J\).pdf](https://www.nies.go.jp/whatsnew/GHG2020_Final_Main(J).pdf)
2. X.-B. Liu, D. J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462
3. R. Tan, D. Yin, W. Fu, Y. Pi, M. Gao, W. Wang, C. Li, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5993
4. J. Steinbauer A. Spannenberg T. Werner, *Green Chem.* **2017**, *19*, 3769
5. M. Kondo, K. Nakamura, C. Krishnan, S. Takizawa, T. Abe, H. Sasai, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1863