



Title	Development of Ru Complex-catalyzed Photochemical CO ₂ Reduction Reaction and Visible-light-driven Carboxylation of Organic Substrates Using CO ₂
Author(s)	渡部, 太登
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105419
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (渡 部 太 登)	
論文題名	Development of Ru Complex-catalyzed Photochemical CO ₂ Reduction Reaction and Visible-light-driven Carboxylation of Organic Substrates Using CO ₂ (光化学的CO ₂ 還元反応を触媒するRu錯体およびCO ₂ を用いた有機化合物の可視光駆動カルボキシル化反応の開発)
論文内容の要旨	
人類の産業活動に伴う化石燃料の使用は、CO₂の大気中への放出を加速させ、深刻な環境課題の主要因となっている。そのため、化石燃料に代わる新たな炭素資源が模索されている。この文脈において、CO₂が安価かつ再生可能な炭素資源として注目されており、CO₂の効率的な固定化を可能にする触媒技術の発展が極めて重要視されている。これは、CO₂を炭素源として化学燃料やファインケミカルを持続的に供給する新たなルートを確立できれば、理想的な炭素循環社会の構築に大きく寄与すると期待されるためである。特に、持続可能エネルギーである光をエネルギー源とする可視光駆動CO₂変換反応は、CO₂から、持続的かつ温和な条件下で有用な化学物質を合成可能な極めて魅力的な手法である。しかし、CO₂の高い熱力学的安定性と速度論的不活性さから、温和な条件下における効率的変換は容易ではなく、効率的なCO₂変換触媒や反応系の改善、さらには新規設計が依然として強く望まれている。 本博士論文では、大きく分けて2種のCO₂変換法の開発について述べる。すなわち、CO₂を高エネルギー化学燃料やその前駆体へと変換するCO₂還元反応と、CO₂をC1構成単位として利用し、カルボン酸などの高付加価値化合物を合成する、C-C結合形成を伴う有機基質のカルボキシル化反応である。 まず第1章では、可視光駆動CO₂還元反応における煩雑な多成分触媒システムの課題を克服するため、光増感機能と触媒機能を同一分子内に併せ持つ新規機能統合型Ru錯体 (RuC) を設計・開発した。Ruポリピリジル錯体に<i>N</i>-複素環カルベン配位子を導入することで、Ru中心の電子密度を戦略的に向上させ、錯体のHOMO-LUMOギャップの縮小を実現した。その結果、可視光吸収特性の長波長シフトとCO₂への効率的な電子移動を達成し、既報の機能統合型触媒の中で最高のCO生成活性 (触媒回転頻度 (TOF) = 36.7 h⁻¹) を示すことに成功した。本成果は、高効率なCO₂還元触媒を構築するための、新たな分子設計指針を提供するものである。 CO₂還元反応は有用な高エネルギー化学物質の供給方法として有用であるものの、生成物の構造が比較的単純であり、その直接的な用途は限定的である。そのため、CO₂の化学的有用性を引き出すためには、CO₂をC1構成単位として利用するC-C結合形成を伴う有機分子のカルボキシル化反応の開発も重要である。特に、アルケンの光化学的3成分カルボ官能基化反応は、アルケンを基本骨格とし、カルボキシル基に加えてさらに別の官能基を同時に導入可能であるため、複雑な分子骨格を1段階で構築可能な極めて強力な戦略である。本博士論文では特に、「新規ラジカル前駆体の応用」と「ラジカル生成手法との新規統合」という2つの柱に基づいて、反応開発を展開した。 第2章では、ベンズイミダゾリン誘導体を新たなアシルラジカル前駆体として利用した、アルケンの可視光駆動3成分アシルカルボキシル化反応を開発した。本手法により、従来法では合成が困難であった1,4-ジカルボニル骨格を有するγ-ケト酸誘導体を、温和で汎用的な条件下で単純なアルケンから1段階で合成することに成功した。 第3章では、ラジカル生成機構としてハロゲン原子移動 (XAT) 戦略をカルボキシル化反応へ新規に統合し、第3級アミンをXAT剤として用いることで、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素全ての種類のハロゲンに由来するベンジルハロゲン化物に適用可能な、初の包括的カルボキシル化反応を実現した。また、XAT戦略が有機ハロゲン化物をCO₂固定化に応用する有効な手法であることを明らかにした。 第4章では、XAT戦略をさらに発展させ、アルケンの3成分カルボ官能基化へと展開した。ここでは、XATによるラジカル生成と、光触媒によるアニオン生成という二つのプロセスを融合した戦略を確立した。これにより、従来法では利用不可能であった電子豊富なアリール臭化物やアリール塩化物を含む、あらゆる有機ハロゲン化物をラジカル源として利用することに成功した。本手法は、安価な有機ハロゲン化物とアルケンから、多様なカルボン酸誘導体を自在に合成できる統合的プラットフォームを提供するものである。 以上を総括し、本博士論文では、機能統合型CO₂還元反応の高効率化と、ラジカル生成過程に着目した新規カルボキシル化反応が、CO₂を炭素資源とする持続可能な化学合成の発展に大きく貢献するものであると結論づけた。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (渡 部 太 登)			
		(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	劔 隼人
	副 査	教授	藤塚 守
	副 査	教授	平野 康次
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	鳶巢 守
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	家 裕隆
	副 査	教授	森 直

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者は、持続可能な炭素循環社会の実現に向けて、光触媒を用いた二酸化炭素（CO₂）の還元的変換および有機合成的な固定的変換という2つのアプローチから、高効率なCO₂利用技術の開発に取り組んでいる。特に、触媒の機能統合化と新規反応プロセスの構築という2つの戦略に基づき、CO₂変換における活性向上と反応系の適用範囲の拡大を目的としている。

第1章では、機能統合型触媒の分子設計によるCO₂還元反応の高効率化を行っている。光増感部位と触媒部位を単一分子内に有する新規ルテニウム錯体（RuC）を設計・合成している。N-複素環カルベン配位子の導入により中心金属の電子密度を向上させ、可視光吸収帯の長波長化とCO₂への効率的電子移動を達成している。また、本錯体触媒を利用することで、外部光増感剤を用いない条件下で、既報の機能統合型触媒の中で最高値となる触媒回転頻度（36.7 h⁻¹）で一酸化炭素生成が進行することを明らかにしている。

第2章では、CO₂を炭素源とする有機合成反応として、アルケンの光化学的3成分アシルカルボキシル化反応の開発に取り組んでいる。本反応系では、ベンズイミダゾリン誘導体をアシルラジカル前駆体として利用することで、カルボニル化合物の極性不一致という課題を克服している。これにより、医薬品骨格として重要なγ-ケト酸の、温和な条件下かつ位置選択的な段階合成法を確立している。

第3章では、有機ハロゲン化物のカルボキシル化における基質適用の制限という課題に取り組んでいる。本系では、第3級アミンを用いたハロゲン原子移動（XAT）プロセスを応用することで、酸化還元電位に依存しない基質活性化を実現している。これにより、反応性の高いヨウ化物から極めて不活性なフッ化物に至るまで、全てのベンジルハロゲン化物に適用可能な網羅的合成手法を確立することに成功している。

第4章では、第3章で得た知見を基にXAT戦略をアルケンの3成分ジカルボ官能基化へと展開している。XATによるラジカル生成と光触媒によるアニオン生成という2つのプロセスを融合した相乗的戦略を構築している。この手法により、従来法では困難であった電子豊富なアリールブロミドや不活性なアリールクロリドを含む、あらゆる有機ハロゲン化物をラジカル源として利用可能であることを実証している。

以上のように、本論文は光化学的CO₂変換反応において、触媒の精密設計と新規反応戦略の構築により、反応効率の向上と基質適用範囲の飛躍的な拡大を達成した意義深い研究である。本研究で得られた知見は、CO₂資源化技術および有機合成化学のさらなる発展に寄与するところが多い。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。