

遷移金属を用いない炭酸カリウム光還元反応の連続フロー法の開発

(神戸大学¹) ○中川 雄斗¹・謝 衛斌¹・村上 賢¹・林 昌彦¹・松原 亮介¹
Continuous Flow System of Transition Metal-Free Potassium Carbonate Photoreduction Reaction (¹Kobe University) ○Yuto Nakagawa,¹ Weibin Xie,¹ Suguru Murakami,¹ Masahiko Hayashi,¹ Ryosuke Matsubara¹

Carbonates are abundant in nature and widely used as inexpensive inorganic bases. The reduction of carbonates to formate is a promising route to convert captured carbon dioxide into valuable chemicals. However, this process often requires metal catalysts or harsh reaction conditions, which hinder its practicality.

To address this challenge, this study focuses on a key reaction in which potassium carbonate is converted into formate via a photoreduction process mediated by a carbazole-based photosensitizer developed in our laboratory, without the use of transition metals. To overcome the common challenges of reaction efficiency and scalability in photochemical reactions, we aimed to develop a continuous flow synthesis method for this reaction. From batch studies, we came to the understanding that a two-layer environment of the reaction mixture was crucial for achieving high formate yields. Therefore, in the flow processes, salts were added to the water-acetonitrile mixed solvent system, to leverage salting-out effects, inducing layer separation and maintaining a heterogeneous state within the flow reactor. As a result, the addition of salts temporarily improved the yield, allowing moderate yields of formate to be achieved. However, further extension of the reaction time led to the degradation of the generated formate.

Keywords : Flow synthesis; Formate synthesis; Photoreduction reaction; Carbonate;

炭酸塩は自然界に豊富に存在し、安価な無機塩基として広く利用されている。炭酸塩のギ酸塩への還元は、回収した二酸化炭素を価値ある化学物質に変換する有望なルートであるが、金属触媒や厳しい反応条件が必要で、反応の簡便性を妨げている。

この課題に対して本研究では、我々の研究室で開発されたカルバゾール系光増感剤の存在下で、遷移金属を使用せず炭酸カリウムをギ酸に変換する光還元反応¹⁾に注目する。本研究では、光反応の反応効率やスケールアップの限界を克服するため、この反応を連続フロー合成法へ展開することを試みた。バッチ条件の検討から、反応液が二層に分離した環境が高収率に繋がる傾向が明らかとなった。そこでフロー条件の検討では、水とアセトニトリルの混和系に塩を添加し、塩析効果を利用して二層系を形成させ、フローリアクター中で不均一状態を維持した。その結果、塩添加により収率が向上し、中程度の収率でギ酸塩が得られることを確認した。一方で反応時間を更に延長すると生成したギ酸塩が分解しやすくなる現象も観察された。



1) Xie, W.; Xu, J.; Md Idros, U.; Katsuhira, J.; Fuki, M.; Hayashi, M.; Yamanaka, M.; Kobori, Y.; Matsubara, R. *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 794–802.