

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」

2023～2028年度

2024

Apr.

News Letter

6

炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

研究紹介

固体表面の光・電気化学特性を活かした
グリーン分子変換反応の開発

東京大学大学院工学系研究科・助教

A01班 金 雄杰

トピックス

活動・業績・報道などの紹介



Green Catalysis



研究紹介



「固体表面の光・電気化学特性を活かした グリーン分子変換反応の開発」

東京大学大学院工学系研究科・助教

A01 金 雄杰

t-jin@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

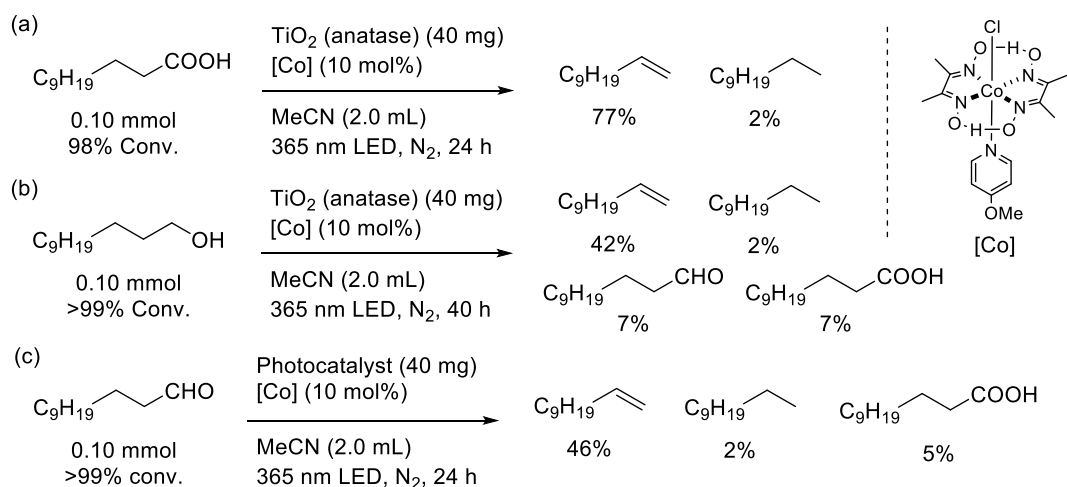
1. はじめに

バイオマスなどの再生可能資源から有用化合物を合成することは次世代有機合成化学の要である。我々は回収・再使用が容易な固体触媒を合理的に設計することにより、近年バイオマスの主成分である様々な含酸素化合物、例えば、フェノール、エーテル、アルコール、エステル、あるいはカルボン酸の加水素分解反応の開発を行ってきた^[1]。これら含酸素化合物の加水素分解反応において、担持金属種の高い水素化能ゆえに、多くの場合飽和炭化水素が得られる。したがって、含酸素化合物を合成化学的により価値の高い不飽和炭化水素へと導くことは挑戦的である。本領域の発足を契機に、我々は固体表面の光あるいは電気化学特性を活かした再生可能資源から高付加価値化合物を合成する触媒および反応系の開発に取り組み始めた。本稿では、我々が最近開発した固体・均一系ハイブリッド光触媒系によるバイオマス由来の含酸素化合物 (Oxygenates) からアルケンへの変換反応について紹介する^[2]。

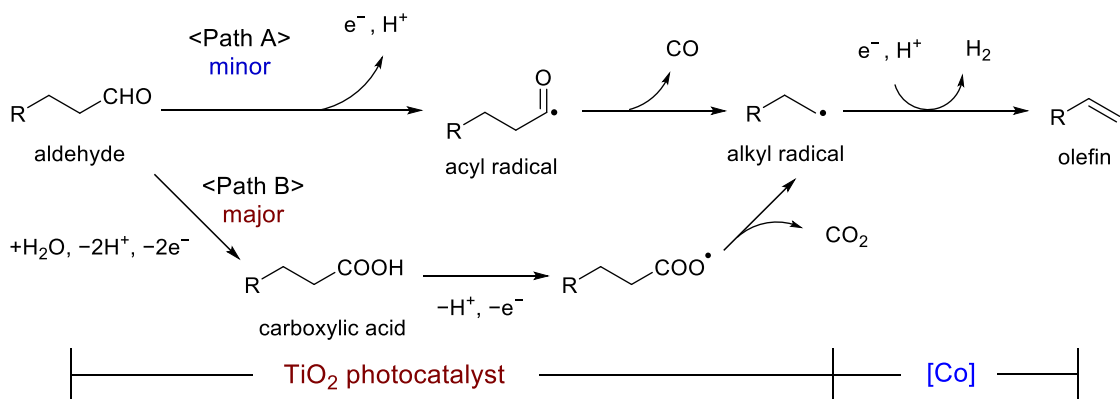
2. これまでの研究成果

カルボン酸、アルデヒド、あるいはアルコールなどの含酸素化合物を合成化学的に有用な原料であるオレフィンへ直接変換することは、再生可能資源の有効な活用法として重要である。カルボン酸を脱炭酸・脱水素することによりオレフィンへ変換する反応は、均一系光触媒とコバロキシム錯体の二元触媒系によって達成されている^[3]。一方で、アルデヒドやアルコールを出発原料とする反応は未だ挑戦的な課題である。熱反応系では量論量の CO または水素アクセプターを必要とするか、生成したオレフィンの内部異性化が問題となっている^[4]。また、デカタングステート光触媒 (TBADT) を用いた反応系も報告されているが、適用可能な基質は α -第四級アルデヒドに限定されている^[5]。

我々は、安価で入手容易な不均一系光触媒である酸化チタンと、コバロキシム錯体を組み合わせた二元光触媒系を用いることにより、脂肪族カルボン酸、アルコール、あるいはアルデヒドから炭素数の一つ少ないオレフィンへの変換を末端選択的に達成した。特筆すべきことに、これらの反応において、末端アルケンが高選択に得られ、内部アルケンへの異性化はほとんど起こらなかった。



本触媒系を用いた脂肪族アルデヒドの変換反応について機構を検討した結果、脱COを伴う経路と (Path A)、アルデヒドが溶媒中の H_2O と反応して生じるカルボン酸の脱炭酸を伴う経路 (Path B) が共存することが示唆された。反応の気体成分分析により、CO および CO_2 がアルデヒドに対してそれぞれ収率 2%、43% で生成したことが分かり、主な反応経路は Path B であることが示唆された。



3. 参考文献

- [1] (a) Jin, X.; Tsukimura, R.; Aihara, T.; Miura, H.; Shishido, T.; Nozaki, K. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 312–321. (b) Oshida, K.; Yuan, K.; Yamazaki, Y.; Tsukimura, R.; Nishio, H.; Nomoto, K.; Miura, H.; Shishido, T.; Jin, X.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202403092. (c) Yuan, K.; Yamazaki, Y.; Jin, X.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3454–3461.
- [2] Maruyama, E.; Jin, X.; Nozaki, K. *To be submitted*.
- [3] Sun, X.; Chen, J.; Ritter, T. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1229–1233.
- [4] (a) Murphy, S. K.; Park, J.-W.; Cruz, F. A.; Dong, V. M. *Science*, **2015**, *347*, 56–60. (b) Kusumoto, S.; Tatsuki, T.; Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *142*, 17913–17918.
- [5] Abrams, D. J.; West, J. G.; Sorensen, E. J. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1954–1959.



トピックス

業績・報道・活動などの紹介

【公募研究の採択】

公募研究が採択され、新たに 20 名の公募班員が領域に加わり、グリーン触媒科学が本格的に始動しました。班員の情報はホームページをご確認ください。

https://greencatalysis.jp/about/#content_2

【イベント開催案内】

1) 第 2 回リトリート A ROOM (非公開)

第 2 回リトリートを、令和 6 年 5 月 20 日 (月) に東京大学本郷キャンパスにて開催します。各公募班員の現在進行形の研究と領域内での協創研究に関する提案を共有し議論する場であり、グリーン触媒科学を本格始動させるための機会と位置付けています。

2) 第 2 回公開シンポジウム

第 2 回公開シンポジウムを、令和 6 年 12 月 13 日 (金)、14 日 (土) に筑波大学にて開催します。詳細は追ってお知らせ致します。

【受賞】

・信田尚毅准教授 (A03) が「令和 5 年度 横浜国立大学優秀研究者賞 奨励賞」を受賞しました。

<https://www.ynu.ac.jp/hus/kenkyu/31595/detail.html>

【お知らせ】

・劔隼人准教授 (A01) が 2024 年 4 月 1 日付で大阪大学大学院工学研究科の教授に昇任しました。

・林裕樹特任助教 (A03) が 2024 年 4 月 1 日付で特任准教授に昇任しました。