

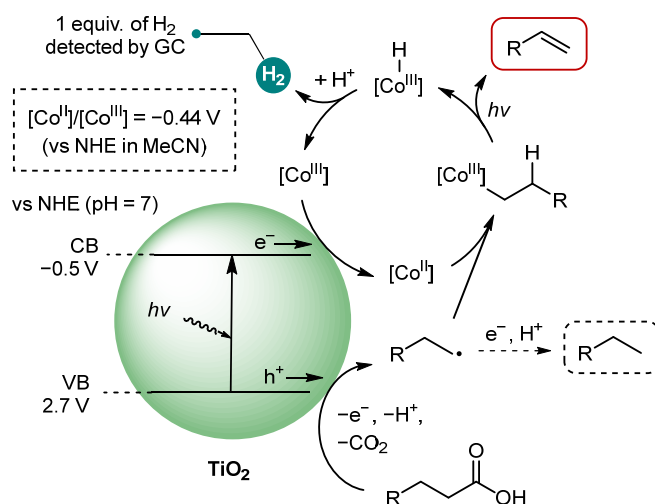
A3-02

再生可能資源の効率的変換を指向した多機能固体触媒系の開発

金雄杰 (東大院工)

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。近年、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、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¹⁻³⁾。これにより、従来系を遥かに凌駕する効率で基礎化学品として重要な炭化水素類を与える触媒系を開発できたが、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た。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。「炭素資源変換を革新するグリーン触媒科学」領域の発足をきっかけに、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。本講演では、講演者らが取り組んできた熱反応による含酸素化合物の脱酸素反応に加えて、固体光触媒と均一系錯体触媒のデュアル光触媒系による含酸素化合物から不飽和炭化水素への変換反応について、講演者らの最近の成果を紹介する。

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。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⁴⁾。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。反応機構の検討により、カルボン酸から末端アルケンへの変換反応は、第一級アルキルラジカルを鍵中間体として進行し、これをコバロキシム錯体が効率よくトラップすることにより、選択的に末端アルケンが生成することが示唆された (図を参照)。



- 1) X. Jin, R. Tsukimura, T. Aihara, H. Miura, T. Shishido, K. Nozaki, *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 312.
- 2) K. Oshida, K. Yuan, Y. Yamazaki, R. Tsukimura, H. Nishio, K. Nomoto, H. Miura, T. Shishido, X. Jin, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202403092.
- 3) K. Yuan, Y. Yamazaki, X. Jin, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3454.
- 4) E. Maruyama, X. Jin, K. Nozaki, Submitted.

PROFILE

金雄杰 (東京大学大学院工学系研究科 准教授)

①2015年東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻(博士課程)修了、博士(工学)。同大学院工学系研究科特任研究員を経て、2017年同大学院工学系研究科化学生命工学専攻助教として着任。2024年7月より現職。②不均一系触媒と均一系触媒のハイブリッド化に融合触媒系の開発、および再生可能資源を原料とする合成化学の開拓③2024年日本化学会第104春季年会 若い世代の特別講演証、等④触媒総合辞典(Chapter 8-11、8-12)⑤最近の論文: シンガス中でのカルボニル化合物の選択的還元を実現(*J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 14086)。所属学会: 触媒学会、日本化学会。趣味: 旅行、Netflixで動画視聴。