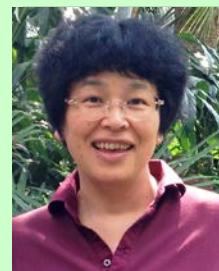


再生可能資源有効利用に向けた触媒的結合開裂反応の開発
Catalytic Bond-Cleavage Reactions toward Utilization of Renewable Resources

課題番号：18H05259

野崎 京子 (NOZAKI, KYOKO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授



研究の概要

本研究は再生可能炭素資源有効利用のために必要な触媒的結合開裂反応の開発を目的とする。このため、(1)炭素-酸素結合の還元的開裂、(2)炭素-炭素結合の開裂の二つの反応に注目する。均一系触媒と不均一系触媒の相乗効果により未踏の触媒反応を開発し、バイオマス等の再生可能資源から有用化学物質を得るための科学を拓く。

研究分野：触媒化学、有機金属化学

キーワード：再生可能資源、触媒、還元、結合開裂、金属-配位子協働作用

1. 研究開始当初の背景

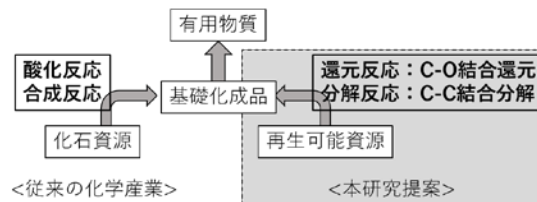
化学産業は、枯渇性資源である化石資源（石炭・石油・天然ガスなど）を原料として用い、種々の有用物質へと変換する手法を開発してきた。特に石油から得られるナフサをクラッキングして得られる炭素数が2~5の留分、BTX（ベンゼン・トルエン・キシレン）などの単純な構成要素から、ほしいものへと組み立てていく合成化学が主流である。また、化石資源は炭素の単体あるいは炭化水素であり、従来の化学産業の多くは、これら高還元状態の炭素化合物を酸化する物質変換である。

一方、再生可能な炭素資源であるバイオマスや二酸化炭素は、化石資源に代わる炭素資源として魅力的である。これらの再生可能資源は一般に多くの酸素原子を含み炭素が高酸化状態で存在していることが多い。また多くの場合、極めて複雑な分子構造をとっている。

2. 研究の目的

再生可能資源から基礎化成品を得るためには、高酸化状態にある炭素を還元する必要がある。また、複雑な構造の巨大分子を扱いやすい小分子へと変換しなくてはならない。すなわち、従来の合成化学ではなく、「分解化学」の発想が必要である。そこで、本研究は再生可能炭素資源の有効利用を考えたとき必要になる、触媒的結合開裂反応の開発を目的とする。この目的のため、(1)高酸化状態の資源の還元を資する炭素-酸素結合の還元的開裂、(2)複雑な構造の分解に資する炭素-炭素結合の開裂の二つの反応に注目する。各素反応の開発に加え、リグニン

の部分構造である1-アリアル-2-アリーロキシシプロパン-1,3-ジオール構造（β-0-4構造）の分解にも取り組み、再生可能資源から、BTX、フェノール、直鎖1-アルケンなどの基礎化成品を得るための科学を拓く。



3. 研究の方法

触媒開発は、「金属-配位子協働作用」に焦点を当てる。研究は代表者野崎京子教授を中心に、均一系触媒の専門家である楠本周平助教、不均一系触媒の専門家である金雄傑助教の2名を連携研究者として遂行中している。それぞれのグループで開発された新規触媒について特任助教、博士研究員、大学院生が反応検討をおこなっている。均一系と不均一系の相乗効果を活かす体制を特徴としている。

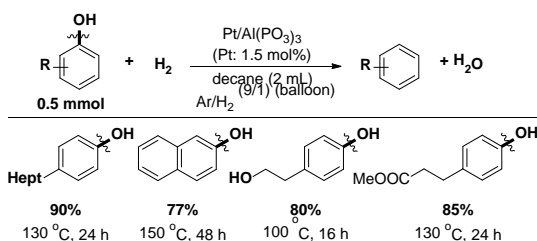
4. これまでの成果

(1) 炭素-酸素結合の還元的開裂

均一系 Ir 錯体ならびに Pt 錯体における金属-配位子協働作用の知見をもとに、不均一系触媒として Al(PO₃)₃ 担持 Pt ナノ粒子触媒 (Pt/Al(PO₃)₃) を新たに設計し、温和な条件下でのフェノール類からアレーンへの選択

的加水素分解反応を達成した。本触媒系を用いると、低温 (<150 °C)、水素圧 0.1 気圧で幅広いフェノール類を対応するアレーンに導いた。温和な条件ゆえに選択性が高く、第 1 級アルコールやエステルが共存しても C(sp²)-OH 結合の加水素分解反応が優先的に進行した (Scheme 1)。濾別により回収した触媒は少なくとも 5 回の再使用が可能であった。反応は、固体表面において、フェノール類が一時的にリン酸エステル化され、Pt 上のヒドリドと反応したと考えており、「**固体触媒表面での金属—配位子協働作用**」という概念を具現する結果である。

Scheme 1.

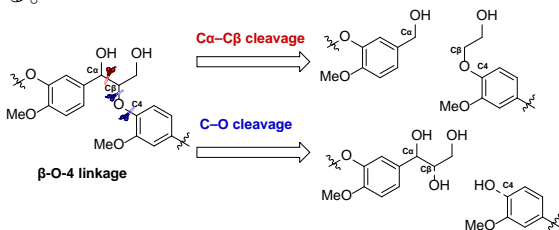


(2) 炭素—炭素結合の開裂

担持金属触媒と有機ラジカルのハイブリッド触媒系を用いるカルボン酸からの脱炭酸を伴う酸素酸化を検討した。また、この系がアルカンからアルケンへの変換にも有効なことを見つけた。

(3) バイオマスモデル化合物への展開

先に炭素—酸素結合の切断に有効なことを証明したシクロペンタジエノン Ir 錯体と、その類似構造をもつ Fe, Ru, Rh 錯体を用い、リグニンβ-0-4 構造のモデル化合物を基質として分解反応を検討した。Ru 触媒を用いると Cα-Cβ 結合の切断が優先した。当初、期待した通り、金属—配位子協働作用により、逆アルドール反応が進行し、炭素—炭素結合が開裂したと考えている。一方、Rh, Ir 触媒では Cβ-O 結合の切断が優先した。今後、金属の特性を生かした触媒設計につながる知見である。



5. 今後の計画

これまでに発見した新規触媒系については、その基質適用範囲を明らかにし、新しい有機合成の方法論としての全容を明らかにする。中でも、固体触媒系における「金属—配位子相互作用」の概念は、各種の反応への適用が期待できるため、均一系触媒と不均一系触媒の懸け橋となる学術領域の確立を

目指し、適用できる触媒反応の拡大を図る。

また、これまでの研究で、バイオマスのモデル化合物に対してその有用性を示せた触媒系については、実際に木材から得られるバイオマスの素分解物を対象として、その有用性の検証を開始し、真に力量のある手法として完成させる。

6. これまでの発表論文等

原著論文

- Cleavage of C-C and C-O bonds in β-O-4 Linkage of Lignin Model Compound by Cyclopentadienone Group 8 and 9 Metals Complexes. S. Kusumoto, M. Kishino, K. Nozaki, *Chem. Lett.* **2020**, Advance Publication. doi.org/10.1246/cl.200037.
- Synthesis of Polyethylene with in-chain α, β-Unsaturated Ketone and Isolated Ketone Units by Pd-catalyzed Ring-opening Copolymerization of Cyclopropanones with Ethylene. X. Wang, F. W. Seidel, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12955–12959.
- Reversible Polymer-Chain Modification: Ring-Opening and Closing of Polylactone. S. Moon, K. Masada, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10938–10942.
- Metal-Ligand Cooperative C-H Bond Formation by Cyclopentadienone Platinum Complexes. T. Higashi, H. Ando, S. Kusumoto, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2247–2250.
- Selective Chain-end Functionalization of Polar Polyethylenes: Orthogonal Reactivity of Carbene and Polar Vinyl Monomers in Their Copolymerization with Ethylene. X. Wang, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15635–15640.

総説

- T. Higashi, S. Kusumoto, K. Nozaki, *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, 10393–10402.

受賞

- 代表者 野崎京子
- 2018年10月 The Karl-Ziegler-Guest Professorship (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim)
- 2019年9月 August Wilhelm von Hofmann Lecture Award (ドイツ化学会)
- 2019年9月 Earl Muetterties Lectureship Award (カリフォルニア大学バークレー校)
- 2019年10月 Keggie Vallee Distinguished Lecturer (The Vallee Foundation)
- 2020年3月 第72回日本化学会賞
- 連携研究者 楠本周平
- 日本化学会第100春季年会 若い世代の特別講演

7. ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nozakilab/>