

課題番号：3RF-2203

研究課題名：炭素資源循環を可能にする
精密分子変換のための革新的分子触媒技術

研究代表者名：楠本周平 (東京大学)

体系的番号 : JPMEERF20223R03

重点課題 : 【重点課題 11】 ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発

【重点課題 1】 持続可能な社会の実現に向けたビジョン・理念の提示

行政ニーズ : (3-2) 地域の有機性廃棄物を活用した脱炭素化に資する自立分散型エネルギーシステム構築

【研究体制】

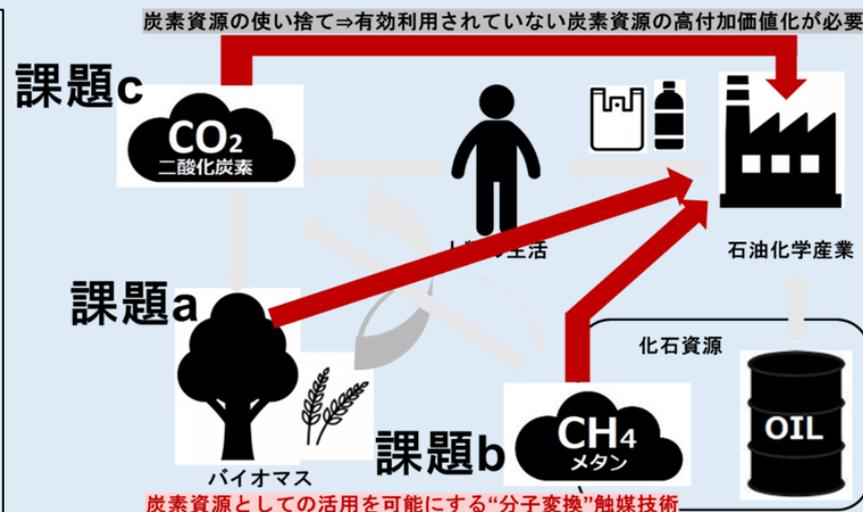
サブテーマ1

楠本周平 (東京大学)

1. 研究背景、研究開発目的および研究目標

【研究背景】

炭素資源循環社会の構築が望まれている。豊富に存在する再生可能な炭素資源、特にバイオマスや二酸化炭素、さらにはバイオガスとして生成する炭化水素化合物などの利用が必要である。それらの炭素資源を高効率で選択的に化成品にアップグレードする革新的分子変換技術の開発が急務である。



【研究開発目的】

炭素資源循環型社会への貢献に資する3つの分子変換反応の開発を目的とする。

- (a) リグニンなどのバイオマスからの基礎芳香族化成品生産技術
- (b) 炭化水素化合物からの炭素-水素結合変換を鍵とする、アルコール、カルボン酸などの基礎有用化成品合成
- (c) 二酸化炭素還元によるカルボン酸やシュウ酸などへの固定化

1. 研究背景、研究開発目的および研究目標

【研究目標(全体目標)】

各課題それぞれの反応を触媒的に(錯体に対して**100%以上の**)生成物を得ることを目標とする

課題(a) リグニンから芳香環基準で**10%**の基礎芳香族化成品の切り出しを達成目標とする。

課題(b) 炭化水素化合物のC-H結合の官能基化(酸素化・不飽和化など)反応のを錯体に対し**100%以上の**進行を目標とする。

課題(c) 二酸化炭素の固定化によるカルボン酸やシュウ酸誘導体を錯体に対し**100%以上**得ることを目標とする

それぞれの課題に対し、国際学術論文各**1報以上の**出版と学術会議における**1件以上の**発表をアウトプット目標とする

2. 研究目標の進捗状況

(1) 進捗状況に対する自己評価(サブテーマ1)

サブテーマ1：炭素資源循環を可能にする精密分子変換のための革新的触媒技術

【サブテーマ1の研究目標】

課題(a)リグニンから芳香環基準で10%の基礎芳香族化成品の切り出し。

課題(b)錯体に対して100%以上の炭化水素化合物のC-H結合の官能基化(酸素化・不飽和化など)反応の進行。

課題(c)錯体に対し100%以上の二酸化炭素の固定化によるカルボン酸やシュウ酸誘導体の合成

【令和4年度研究計画】

複核イリジウム錯体の合成、前周期金属金属配位子協働錯体の合成、電子豊富複核銅錯体の合成と構造解析

【令和5年度研究計画】

炭化水素化合物中の炭素-水素結合の変換素反応、二酸化炭素還元素反応開発

【令和6年度研究計画】

実リグニンの分解反応開発、“触媒的”炭素-水素変換反応、二酸化炭素固定化反応の開発

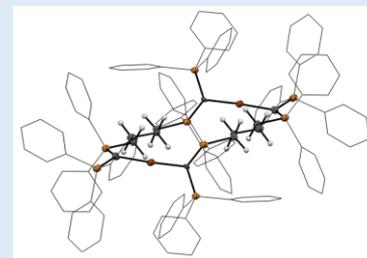
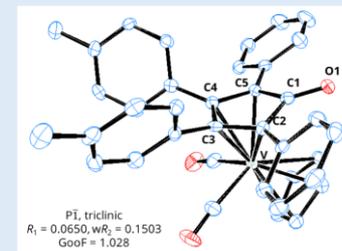
【自己評価】：計画以上の進展がある

2. 研究目標の進捗状況

(2) 自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し (サブテーマ1)

【具体的な理由・根拠】

課題(a)(b)(c)全てに関して、現段階までの予定していた検討を順調に完了し、当初の目標であった種々錯体合成と構造決定、電子状態の解明を達成した(右図；シクロペンタジエノンバナジウム錯体、ビスカルボジホスホラン銅複核錯体の構造を示した)。さらに、イリジウム錯体を用いることで変性リグニンから低分子量フェノール類を切り出すことに成功した。さらに計画を上回る成果として、炭化水素化合物の触媒的遠隔位選択的官能基化や、バナジウム錯体を用いた水素移動反応などの、炭素資源活用に資する触媒反応を見出すことが出来た点において計画を上回る成果といえる



【目標達成の見通し】

(a)小分子の切り出し効率は目標達成まで改善の余地があるが(3%=>10%)、不溶成分の解析により、反応効率自体は既に数十%に達していることが確認されている。不溶化を防ぐ修飾を施すことで十分達成可能である。(b)炭化水素化合物の触媒的変換は既に達成したが、今後より高難度なメタンなどの酸素化をターゲットに検討を進める。(c)錯体の反応性は未検討だが、従来の銅錯体よりも、明らかに高い還元力を有することは確認済みであり、今後二酸化炭素の還元に必要な期待が持てる結果を得ている。

3.研究成果のアウトカム(環境政策等への貢献)

【行政等が活用することが見込まれる成果】

還元的リグニン分解反応は、反応効率が順調に向上し、触媒金属の回収プロセスが確立すれば十分に将来活用できる技術になると考えられる。特にフェノール性水酸基を残したまま選択的、かつ水素ガスで実リグニンを変換できた成果の意味は大きい。

現在達成した炭化水素の変換は現状では適応可能基質が少ないものの、カルボニル化合物の精密変換という点で、油脂に代表される脂肪族バイオマスのアップグレーディングへの活用が期待される。今後より豊富に存在する天然ガスやバイオガスなどの利用に向けた検討をさらに進める。

【行政等既に活用活用した成果】

該当なし

4.研究成果の発表状況

【誌上発表(査読あり)：3件】

1. Cyclopentadienone Vanadium(I) Complex; Synthesis, Red-Ox Activity and Application to Catalytic Transfer Hydrogenation
T. Higashi, S. Kusumoto,* K. Nozaki
Organometallics **2023**, *42*, 865–870. 10.1021/acs.organomet.3c00135 (highlighted as 2022 most read article)
2. Boron Polycation Supported by Cyclic Bis(carbodiphosphorane)
K. Saito, S. Kusumoto,* K. Nozaki
Chem. Eur. J. 2023, *accepted*.
3. Metal-Ligand Cooperative Bond Cleavage/Formation and Their Catalytic Applications with Cyclopentadienone Metal Complexes
T. Higashi, S. Kusumoto, K. Nozaki
J. Synth. Org. Chem. Jpn. 2022, *80*, 459–468. 10.5059/yukigoseikyokaisi.80.459

【口頭発表(学会等)：3件】

1. Synthesis and Reactivities of Cyclopentadienone Group 5 Metal Complexes. 東 拓也・楠本 周平・野崎 京子
日本化学会第103春季年会 東京理科大学野田キャンパス 千葉 2023年3月22–25日 K404-2am-03 (口頭)
2. ユウロピウム錯体が媒介するアセトフェノンの加アルコール分解における炭素-炭素結合の切断
宝居治希・小原 壮一郎・楠本 周平・野崎 京子 日本化学会第103春季年会 東京理科大学野田キャンパス
千葉 2023年3月22–25日 K705-3am-05 (口頭)
3. Atom Swapping on Aromatic Rings: Conversion from Phosphinine Pincer Metal Complexes to Metallabenzenes by O₂ Oxidation.
正田 浩一郎・楠本周平・野崎京子 錯体化学会第72回討論会 九州大学伊都キャンパス 福岡 2022年9月26-28日 2D-02 (口頭)
4. シクロペンタジエノンイリジウム錯体による金属-配位子協働的13族/14族元素-水素結合の切断反応
東 拓也・楠本周平・野崎京子 第68回有機金属化学討論会 東京工業大学大岡山キャンパス 東京 2022年9月6–8日 O3-07 (口頭)

【知的財産権：0件】

【国民との科学・技術対話：3件】

1. 札幌開成中学校 特別講義 「炭素資源の活用と触媒」 (2023年3月16日、東京大学、参加者約50名) にて講演
- 2) 白陵高校 特別講義 「炭素資源の活用と触媒」 (2023年3月10日、参加者約15名) にて成果紹介
- 3) 清水東高等学校 特別講義「元素を制御する」 (2022年8月4日、参加者約40名) にて講演

5.研究の効率性

【研究体制】

本研究課題は代表者監督のもと、(a)(b)(c)の3課題それぞれに対し、一名の大学院生と連携しながら研究を遂行した。

日々の議論に加え、3週間に一回の振り返りを繰り返すことで、綿密な研究計画とその修正が可能となり、当初設定した目標の全てを達成することが出来た。

【研究資金運用】

物品として、中圧分取装置を導入した。これにより有機化合物の分離精製、配位子合成の迅速化が可能となり、研究遂行の効率が格段に向上した。