エタノールを水素源とする太陽光エネルギー駆動型水素化反応

(京大院工)○石田直樹・釜江祥希・石津啓伍・上農悠花・成瀬啓司・村上正浩 Solar-Driven Hydrogenation Using Ethanol as Hydrogen Source (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Naoki Ishida, Yoshiki Kamae, Keigo Ishizu, Yuka Kamino, Hiroshi Naruse, Masahiro Murakami

Hydrogenation of unsaturated functionalities is arguably one of the most fundamental transformations in organic synthesis. Typical methods for hydrogenation utilize gaseous hydrogen, most of which is currently supplied from processes reforming fossil resources such as natural gas and oil. However, the ongoing escalation of global concerns about environmental issues strongly demands to replace any fossil resource-based technologies with more sustainable schemes. Thus, it is highly desired to develop a new system for hydrogenation exploiting renewable resources. Ethanol can be produced from bio-based raw materials by fermentation, and has attracted much attention as an alternative and renewable fuel as well as a hydrogen source. We here report a sustainable, safe, and convenient system for hydrogenation using biorenewable ethanol as the source of hydrogen and solar light as the ultimate source of energy. The present system can be applied to asymmetric hydrogenation of a dehydroamino acid derivative.

Keywords: Solar, Hydrogen, Biomass, Ethanol, Hydrogenation

不飽和官能基の水素化反応は有機合成化学における基本的な反応の一つである。通常は水蒸気改質法によって化石資源から合成された水素ガスが用いられているが、持続可能性の観点から、再生可能な原料を用いた手法を開発することが望まれている。本発表では、バイオマス資源から合成されるエタノールを水素供与体として用いる太陽光駆動の簡便な水素化反応について述べる。本手法は二つの段階で構成される。第一段階では、芳香族ケトンのエタノール溶液に太陽光を照射して、立体歪みを有する1,2-ジオールを合成する。エネルギー的にアップヒルな反応であり、太陽光のエネルギーを歪みエネルギーとしてジオールに蓄えている。第二段階では、1,2-ジオールに蓄えられた歪みエネルギーの開放を駆動力として利用して、遷移金属触媒の作用で

1,2-ジオールの水素原子をアルケンへ移動させると同時に芳香族ケトンを再生する。再生した芳香族ケトンは回収して、ジオール合成に再利用できる。また、ジオールから水素ガスを発生させることもでき、これをデヒドロアミノ酸の不斉水素化に応用することもできた。

