

MOF 由来単原子触媒によるカルボニル化合物の電解アリル化反応

(東大院理) ○中島華子・増田隆介・安川知宏・北之園拓・山下恭弘・小林修

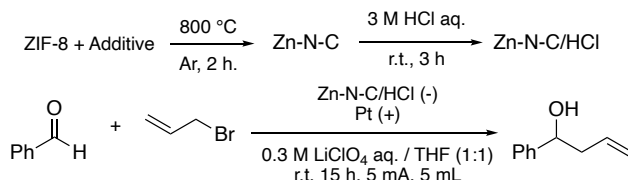
Electrochemical Allylation Reactions of Carbonyl Compounds Catalyzed by MOF-Derived Single Atom Catalysts (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Hanako NAKAJIMA, Ryusuke MASUDA, Tomohiro YASUKAWA, Taku KITANOSONO, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Nitrogen-doped carbon (NDC)-supported metal catalysts are often used in the energy field, especially as electrocatalysts.^[1] However, metal leaching still remains a major problem and their applications to organic reactions are limited.

Allylation reactions are useful C–C bond formation reactions. In Zn-mediated Barbier-type reaction, consumption of a stoichiometric amount of Zn is problematic. Under electrochemical conditions, Zn(0) can be regenerated by cathodic reduction and used as a catalyst. In fact, electrolytic allylation of carbonyl compounds has been successfully achieved with a cathode using NDC-incarcerated zinc nanoparticles (NCl-Zn), but zinc leaching has not been suppressed completely.^[2] Therefore, we focused on single atom heterogeneous catalysts (SACs). MOFs have been widely studied as precursors for SACs, because they are rigid templates to prevent aggregation. By using NDC-supported zinc catalysts obtained from MOFs with optimized starting materials, we have achieved allylation reactions of carbonyl compounds with suppressed zinc leaching.

Keywords: Metal-Organic Frameworks; Electrochemical Reaction; Allylation Reaction; Heterogeneous Catalyst; Single Atom Catalyst

窒素ドーブカーボン（NDC）担持金属触媒は、エネルギー分野、特に電極触媒としてよく利用されるが^[1]、広く有機反応に応用するには金属漏出などが問題となる。アリル化反応は C–C 結合形成反応として有用であるが、Zn を用いる Barbier 型反応では、化学量論量の Zn の消費が問題である。電気化学条件下で、Zn(0)は正極還元により再生されるので、理論的には触媒として使用可能である。実際、NDC-incarcerated zinc nanoparticle（NCl-Zn）を用いた正極でカルボニル化合物の電解アリル化反応を実現したが、10 mol%程度の亜鉛漏出が見られた^[2]。そこで、単原子不均一系触媒に着目した。単原子触媒の前駆体として広く研究されている MOF は、凝集に対して頑強である。原料を最適化した MOF の熱分解によって得られた NDC 担持亜鉛触媒を用いることで、亜鉛の漏出を抑えたカルボニル化合物のアリル化反応を達成した。



1) Ramírez, J. P. *et al. Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 11730.

2) Kobayashi, S. *et al. J. Org. Chem.*, **2022**, *87*, 3453.