

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05992・19K21137

研究課題名（和文）機能性配位子を有する鉄錯体触媒を用いた環境調和的酸化システムの構築

研究課題名（英文）Development of environmentally benign oxidation system utilizing iron complex catalyst bearing functional ligand

研究代表者

新林 卓也（SHIMBAYASHI, Takuya）

京都大学・人間・環境学研究科・助教

研究者番号：90824938

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：アルコール類の酸化剤を用いない、脱水素型酸化において、触媒の候補となる種々の機能性配位子と鉄錯体の組み合わせを検討した。本研究内では、高効率かつ、将来的に発展可能性の大きな鉄触媒系の創出には至らなかったが、貴金属触媒系において有効な配位子系を新たに見出すことはできた。見出した錯体触媒は既存の触媒の活性と比較すると性能では劣るものの、異なるメカニズムで反応を進行させていると見られ、今後の触媒開発において有益な知見を与えうる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境調和性に優れた脱水素型酸化反応はこれまで貴金属錯体を触媒として達成されてきた。この反応を資源量の多く持続可能性の高い鉄錯体触媒への代替を見据えて配位子・錯体の開発検討を試みた。残念ながら、将来的に発展可能性が期待できる鉄錯体触媒系を見出すには至らなかったが、従来の貴金属系において有効な配位子系を新たに見出すことには成功し、効率的な錯体触媒の開発におけるライブラリーを増やすことができた。

研究成果の概要（英文）：Screening of iron complex catalysts bearing various functional ligands in acceptorless dehydrogenation of alcoholic compounds were performed, albeit efficient and promising catalytic system could not be achieved. During this investigation, novel type of iridium complex with new functional ligand, working along with another metal-ligand cooperating mechanism than previous catalyst, could be found. This findings provides useful information on future development of efficient dehydrogenation catalyst.

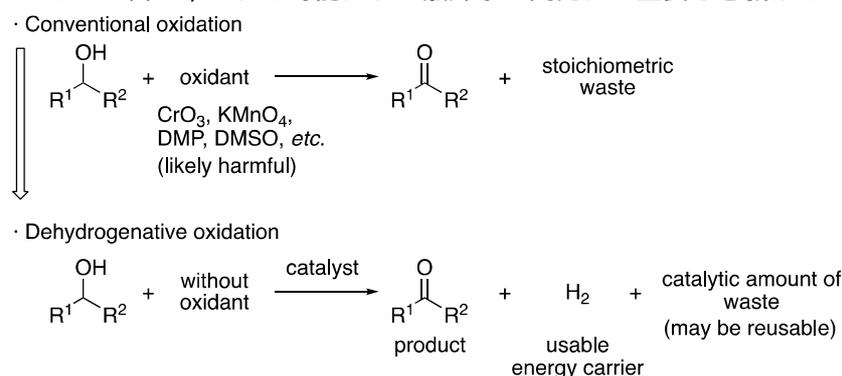
研究分野：有機金属化学

キーワード：脱水素的酸化 錯体触媒 協働作用配位子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機合成化学において小分子の酸化反応，特にアルコール類の酸化は最も基本的な分子変換の一つであり，通常化学量論量の酸化剤を用いることで目的化合物の合成が達成されてきた．古典的に用いられる酸化剤としては，酸化クロムや過酸化マンガンなどの重金属塩が挙げられるが，酸化剤自体および酸化に伴う副生成物の毒性・環境負荷の大きさのため，現代では使用が忌避される．より環境負荷の小さな超原子化ヨウ素試薬や硫酸化物など代替酸化剤の開発が進められてきたが，依然として化学量論量の副生成物により原子効率が低く，さらなる改善が求められている．近年では，過酸化水素や酸素を最終酸化剤として利用する反応系が実現されてきている¹．この場合，副生成物が無害な水のみであるため，極めて環境調和性の高い有機合成手法といえる．グリーンケミストリーの観点からさらに優れた酸化反応系として，酸化剤を利用しない水素分子の副生を伴う脱水素型反応が近年注目されている²．この形式の分子変換反応では，適切な触媒存在下，水素分子のみが副生成物であるため酸化反応における原子効率が理論上最も高くなる(Scheme 1)．また，水素ガスは燃焼または，燃料電池による電気変換によって，エネルギーを取り出すことが可能であり，この際にも水のみを副生するため，グリーンなエネルギーキャリアとして近年期待されている．したがって，脱水素型の酸化反応は，最も理想的な分子変換技術の一つであると言える，これを可能にする触媒系の開発には重要な意義がある．



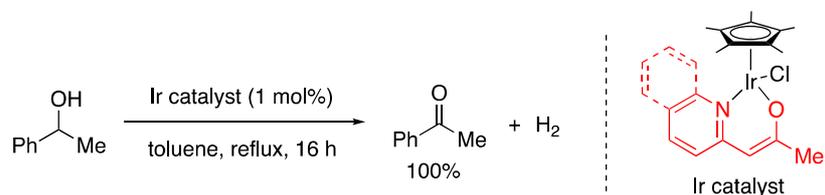
Scheme 1.

アルコール類の脱水素型酸化反応は，1970-80年代にルテニウム錯体を触媒として利用する先駆的な例が報告され，その後2000年代後半から現代にかけて効率的な触媒開発が進められてきている²．これまでに開発されてきた触媒系の中で高活性を示すのは，主にルテニウムやイリジウムを中心金属とする錯体を用いる例であり，その他の金属，特に安価で豊富に存在するベースメタルを触媒として用いる例は比較的未開拓である．これら希少な貴金属錯体を触媒とする反応系は高効率を示し，極めて有用かつ信頼性の高い分子変換手法として成熟しつつあるが，産業的な応用を考える上で，資源の埋蔵量の本質的な乏しさに起因して安定的な供給が難しく，コスト面に課題が残っている．この問題を回避するために，ベースメタル触媒による代替が強く求められている．

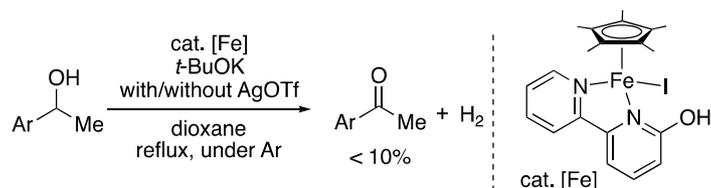
貴金属錯体触媒を用いる脱水素型酸化反応の開発が進められる過程で，有望な触媒活性を示す錯体設計に関する知見が蓄積されてきている．とりわけ，錯体触媒を構成する配位子が，単純に均一系触媒活性種を安定化する支持配位子としてのみ働くのではなく，基質分子の結合活性化段階において，配位子が金属中心との配位様式の変化，および配位子構造中の結合の動的な変化を伴いながら，中心金属と協動的に基質の活性化に寄与する，金属-配位子協働作用を示す錯体が高活性を示してきた³．脱水素型酸化反応においては，基質分子から，二つの水素原子を錯体触媒上に移動させることで反応が進行するが，中心金属上にヒドリド，配位子上にプロトンの形式で水素原子を受容することにより，中心金属の形式酸化数の変化を伴わずに効率的な反応経路が実現される．また，このヒドリドとプロトンが錯体上で再結合し水素分子として放出することで脱水素反応が完結する．この形式の金属-配位子協働作用を示す錯体触媒は，ルテニウムやイリジウムを中心金属とする例が精力的に研究されてきており，その知見はベースメタルへの代替において有効な指針になると期待される．実際，近年ではマンガンやニッケル，コバルト，鉄のようなベースメタルへの応用が進められつつある⁴．本研究においても，金属-配位子協働作用を示す鉄錯体触媒系を検討することにより，コスト・環境負荷の小さな脱水素触媒反応の開発ができるのではないかと考え，研究に着手した．

脱水素型酸化反応に有効な，金属-配位子協働作用を示す配位子としては，ピンサー型錯体中の中心ピリジン環部位の芳香族化-脱芳香族化を伴う，側鎖上でのプロトン化-脱プロトン化を鍵とする例，ピンサー型錯体の配位性中心窒素原子のアミド-アミン配位様式の変化を伴う，窒素原子上でのプロトン化-脱プロトン化を鍵とする例，ヒドロキシシクロペンタジエニル配位子のシクロペンタジエノン構造への変化を伴う脱プロトン化-プロトン化を利用する例がよく知られており，ベースメタルでの応用が進められつつある．また，2-ヒドロキシピリジン配位子の2-ピリドン構造との互変異性を利用した，2-位水酸基上での脱プロトン化-プロトン化を利用した協働作用も知られているが，上記の例と比較するとベースメタルとの組み合わせはやや遅れている．2-ピリジンチオールはその同族元素置換体であるが，酵素ヒドロゲナーゼ中にも見出され

ジン部位を有する二座配位子を配位させた錯体の触媒活性も検討したが、この場合も目的反応の進行はほとんど見られなかった(Scheme 5)。

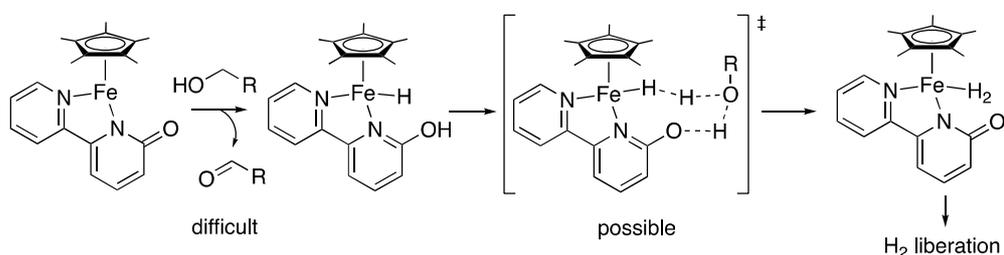


Scheme 4.



Scheme 5.

ジヒドロキシピリジン-Cp*イリジウム錯体での脱水素型酸化反応の反応機構⁶と類似の反応経路をヒドロキシピリジン-Cp*鉄錯体でも想定し、理論化学計算(DFT, B3PW91-D3/6-311++G** and LANL2DZ)により反応の進行が困難である原因に関して調査したところ、配位子上のプロトンが鉄中心上のヒドリドと移動しながら結合形成し二水素錯体になる過程は問題なく進行しうるが、アルコール酸素原子の鉄への配位が強く、大きくエネルギーが低下するために、アルコールから、プロトンとヒドリドを錯体へと移動させる過程が困難になることを示唆する結果が得られた(Scheme 6)。より詳細な錯体種の計算化学的考察に関しては今後の検討課題であるが、単純に鉄-ヒドロキシピリジン錯体を用いるだけでは脱水素酸化反応の実現は困難であると見られる。



Scheme 6.

参考文献

1. Sheldon, R. A. Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media. *Catal. Today* **2015**, *247*, 4-13.
2. Gunanathan, C.; Milstein, D. Applications of Acceptorless Dehydrogenation and Related Transformations in Chemical Synthesis. *Science* **2013**, *341*, 1229712.
3. Khusnutdinova, J. R.; Milstein, D. Metal-Ligand Cooperation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236-12273.
4. Raffaella, F. Synthetic Applications Based on Dehydrogenative Alcohol Activation Catalyzed by Mn-, Fe and Co-Complexes. *Curr. Org. Chem.* **2018**, *22*, 1875-1892.
5. Song, H.; Kang, B.; Hong, S. H. Fe-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenation of Secondary Benzylic Alcohols. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2889-2895.
6. Zeng, G.; Sakaki, S.; Fujita, K.; Sano, H.; Yamaguchi, R. Efficient Catalyst for Acceptorless Alcohol Dehydrogenation: Interplay of Theoretical and Experimental Studies. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1010-1020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----