

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05574

研究課題名(和文) 金属錯体の光増感反応を利用した環境調和型酸化反応触媒の開発

研究課題名(英文) Development of catalysts for green-oxidation reactions utilizing photosensitized reaction of metal complexes

研究代表者

赤司 治夫 (Akashi, Haruo)

岡山理科大学・フロンティア理工学研究所・教授

研究者番号：30221708

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：化学工業において、酸化反応はきわめて重要な反応である。しかし、その反応には、環境へのリスクが非常に高い重金属を含む酸化剤や硝酸などの古典的酸化剤が大量に使われている。このため、本研究では、空気中の酸素と触媒量の金属錯体を用いて行う低環境負荷の新しい酸化反応法を開発した。例えば、空気中の酸素を酸化剤として、触媒量のフッ素化クロリンを配位子とする鉄錯体(=FeTFPC)の共存下、スチレンを1-フェニルエタノールへと酸化する反応が進行することを明らかにした。さらに、シリカゲル上にFeTFPCを担持した触媒を用いて、水中でスチレンを1-フェニル-1,2-エタンジオールへと酸化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

私たちの生活に必要な様々な化学工業製品を作る反応のおよそ30%に酸化反応過程が含まれる。しかし、それらの反応は古典的酸化剤を大量に使って行われており、人類や環境に対するリスクが非常に高いプロセスとなっている。持続的に発展可能な社会を実現する観点から、人類にとって安全な酸化反応を行う方法を開発することは社会的意義が高い。本研究では、金属錯体を触媒として用いることで、空気中の酸素を酸化剤として用いる環境に負荷が低い新しい酸化反応を利用した、有機化合物の合成法を開発した。これらの成果は、酸化反応の人類や環境に対するリスクを低減することにつながるため、社会的研究の成果は大きい。

研究成果の概要(英文)：Oxidation is one of the most important reactions, and about 30% of industrial processes involve oxidation reactions. Nonetheless, huge amounts of heavy metal oxidants and nitric acid are used as oxidants in industrial processes. These oxidants pose serious risks to the environment and human safety. In this project, we developed eco-friendly oxidation methods using catalytic amounts of safe metal complexes. For example, oxidation of styrene to 1-phenylethanol proceeds by using molecular oxygen as the oxidant in the presence of a iron complex of fluorochlorin ligand(FeTFPC) as catalyst. In addition, we have succeeded the conversion reaction of styrene to 1-phenyl-1,2-ethanediol in an aqueous system using a titanium fluorochlorin complex immobilized on silica.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸化反応 金属錯体触媒 クロリン ポルフィリン

1. 研究開始当初の背景

酸化反応は、人類の生存を支える様々な分野で極めて重要な化学反応プロセスであることは言うまでもない。特に、化学工業の分野で全体の化学プロセスの約 3 割を占める酸化反応は、環境リスクの高い古典的酸化剤を大過剰投入して行われており、人類にとって最もリスクの高い化学プロセスでもある。現状では、このような酸化反応の潜在的リスクを回避するため、膨大なエネルギーとコストがかけられている。本研究を開始した当初、現代化学では未だ力量不足であり、残念ながら、既存の酸化触媒の改良では現状を打開するのは困難であると考えた。このような現状に鑑み、これまでとはまったく違った視点から創出された酸化反応触媒を開発し、現代の化学者に課せられた最も重要な社会的要請に正面から取り組む研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究は、環境低負荷型酸化反応の実現を目指し、新奇な金属錯体を錯体合成化学の手法で創出するとともに、金属錯体を従来とは異なるメカニズムに基づく環境調和型酸化触媒として活用することで酸化反応のフロンティアを切り拓くことを目的とした。本研究で開発を目指した環境調和型の酸化反応触媒は、(1) 空気中の酸素、あるいは過酸化水素水を共酸化剤として利用、(2) 水中を反応場に利用、(3) 触媒の回収・再利用が容易、などの特徴をもつ。

3. 研究の方法

我々が独自に合成した独自に合成したフッ素アクロリン誘導体を配位子とする錯体 (Figure 1) の光増感能の評価とその応用について研究を行ってきた (K. Moriwaki, T. Sawada, M. Akiyama, A. Ikeda, J. Kikuchi, T. Matsumura, S. Yano, H. Kataoka, M. Inoue, and H. Akashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 91, 230-236, 2018. Synthesis and Photophysical Properties of S-Mannosylated Chlorins and Its Effect on Photocytotoxicity in HeLa Cells, K. Marui, A. Nomoto, H. Akashi, A. Ogawa, Synthesis (2016), 48(1), 31-42. Green Oxidation of Amines to Imines Based on the Development of Novel Catalytic Systems Using Molecular Oxygen or Hydrogen Peroxide)。

本研究は、平成 28 年度～30 年度に実施した基盤研究(C)「増感反応を利用した環境調和型酸化反応触媒の開発」の成果をさらに発展させ、1. 構造が類似した金属錯体触媒の網羅的調製・高度化、2. 酸化反応適用範囲の体系化、3. 錯体触媒と酸化基質との構造活性相関の解明などを行うことにより、より実用性の高い酸化反応を実現することを目指した。例えば、フッ素化クロリン Ti 錯体を用いたオレフィンの酸化反応によるエポキシドの合成反応をさらに高度化・機能化することにより、工業的に付加価値の高い 1,2-ジオールなどアルコール合成へと発展させる。また、本研究では、触媒の迅速回収・再利用を可能にする簡便担持法を開発した。シリカゲル表面への担持から、機能集積可能な錯体触媒を開発すると同時に回収性・再利用性を付与することで、サステイナブルな酸化反応に資する新たな錯体化学を展開する試みも行った。本研究では、特に Mg、Ti、Fe を骨格中心に含むフッ素化クロリン錯体に注目して研究を展開した。

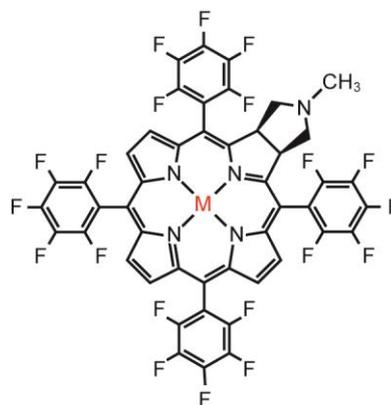


Figure 1 フッ素化クロリン錯体
M= (Mg, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, In, Pt, Au)

4. 研究成果

(1) 触媒反応

フッ素化クロリンおよび糖連結フッ素化クロリンを配位子とする金属錯体が、環境負荷の低い溶媒中、あるいは水中で、有機化合物を合成する反応の触媒となることを明らかにした。

① グルコース連結フッ素化クロリン Mg 錯体を触媒とする 1,5-ナフタレンジオールの光酸化

フッ素化クロリン Mg 錯体は、高い一重項酸素発生能を有する光増感剤である。糖を連結することにより、高い水溶性を示すようになる。

酸素雰囲気下、水 - 酢酸エチル中で、触媒量のグルコース連結フッ素化クロリン Mg 錯体共存下、1,5-ナフタレンジオールに光照射を行うと、収率 60% で、5-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノンが生成する。触媒回転数は 600 であった。この反応は、一重項酸素のクエンチャーであるアジ化

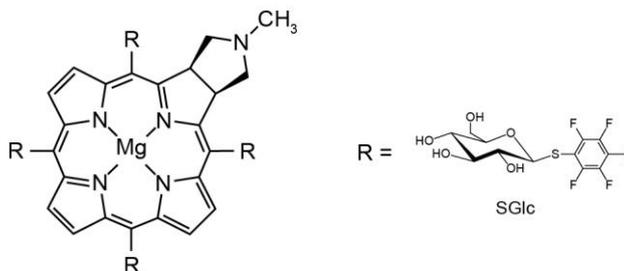


Figure 2 グルコース連結フッ素化クロリン Mg 錯体

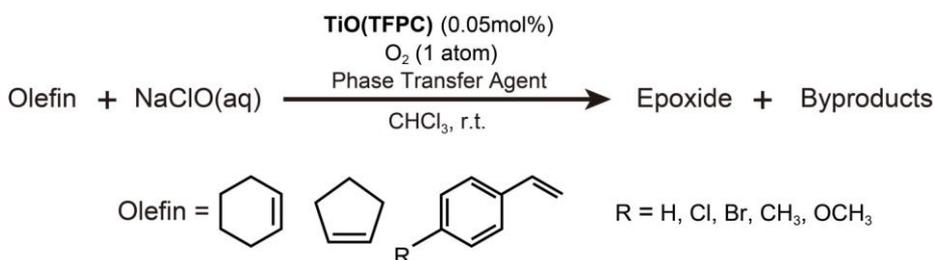
ナトリウムを系内に加えると進行しなくなることから、この酸化反応が光増感反応によって生成した一重項酸素によって進行しているものと確認した。反応後、触媒が解けている水層のみを回収して、再度反応を行い、触媒の再利用が可能であることを確認した。これらの結果より、糖連結フッ素化クロリン Mg 錯体が水系での有機化合物酸化反応の触媒として期待できることを明らかにした。

② フッ素化クロリン Ti 錯体を触媒とするオレフィンのエポキシ化

フッ素化クロリン Ti 錯体は高い一重項酸素発生能を有し、かつ安定な優れた光増感剤であり、酸化反応触媒の候補として期待がもたれる。

酸素雰囲気下、水-クロロホルム中で、触媒量のフッ素化クロリン Ti 錯体の共存下、スチレンやその誘導体、およびシクロヘキセンのような環状オレフィンなどを攪拌すると、基質に対応するエポキシドを生成する。この時副生成物としてジオールも生成する (Scheme 1)。この反応が暗所で進行したことは予想外の結果であった。反応のメカニズムも含め、副生成物のジオールの生成経路について追加の検証を行っている。

Scheme 1 フッ素化クロリン Ti 錯体を触媒とするオレフィンのエポキシ化

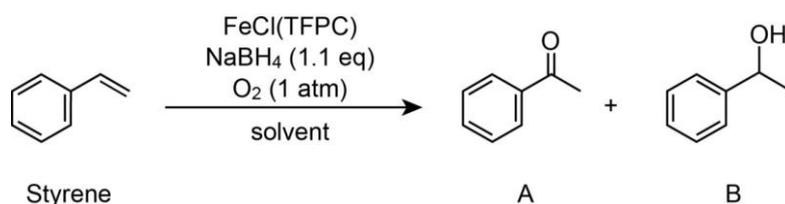


③ フッ素化クロリン Fe 錯体を触媒とするオレフィンのアルコール化

フッ素化クロリンを配位子とする Fe 錯体は、光増感能を有しておらず、光を照射しても一重項酸素を発生しない。

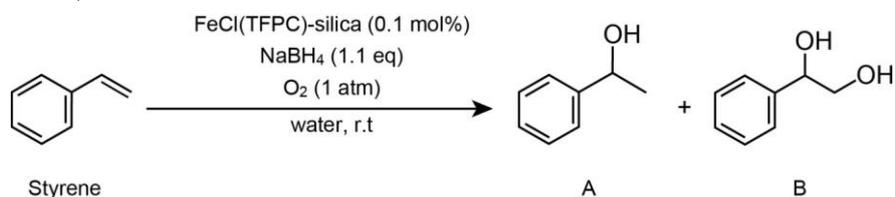
酸素雰囲気下、メタノール中で、水素化ホウ素ナトリウムと触媒量のフッ素化クロリン Fe 錯体の共存下、スチレンを加えて攪拌すると、アセトフェノン (A) と 1-フェニルエタノール (B) が生成する (Scheme 3)。この時精製する 1-フェニルエタノールは、触媒反応で生成したアセトフェノンが、系内の水素化ホウ素ナトリウムによって還元されて生成している。また、この反応は窒素雰囲気下では進行しないことを確認した。

Scheme 2 フッ素化クロリン Fe 錯体を触媒とするオレフィンのアルコール化



フッ素化クロリン Fe 錯体は水に難溶であるが、シリカゲル上に担持して水中に拡散することで、水中での有機合成反応の触媒として利用できることを明らかにした。すなわち、シリカゲルに担持したフッ素化クロリン Fe 錯体を触媒として、水中でスチレンと反応すると、1-フェニル

Scheme 3 シリカゲル担持フッ素化クロリン Fe 錯体を触媒とするオレフィンのアルコール化



エタノール (A) と 1-フェニル-1,2-エタンジオール (B) が生成する (Scheme 3)。均一系で反応を行った場合と同様に、1-フェニルエタノールは触媒反応で生成したアセトフェノンが水素化ホウ素ナトリウムで還元されて生成したと考えているが、1-フェニル-1,2-エタンジオールについてはその生成経路について検討を継続している。一般的に、1-フェニル-1,2-エタンジオールはスチレンから誘導されるエポキシドの加水分解による開裂によって生成することが知られているので、この反応においても 1-フェニル-1,2-エタンジオールはスチレンオキシドを経由して生成している可能性が高いと考えている。

(2) フッ素化クロリン Au 錯体

新しいフッ素化クロリン錯体の探索を進める中で、フッ素化クロリンを配位子とする金錯体の合成に成功し、その構造を明らかにした (Figure 3)。フッ素化クロリン Au 錯体は一重項酸素発生能を有している。触媒としての機能性の評価を今後行っていく予定である。

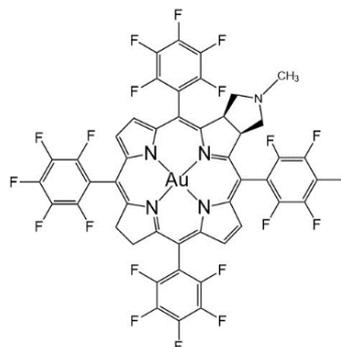


Figure 3 フッ素化クロリン Au 錯体

(3) 国内外における酸化反応触媒の研究動向

現在も酸化反応の効率化や省エネルギー化に関する研究は非常に活発に行われている。しかし、その多くが既存のプロセスの改良を目指すもので、全く新しい視点からの酸化反応へのアプローチは多くはない。

水中で行う有機合成反応は、グリーンケミストリーの観点から高い関心を集めている。水系の酸化触媒開発では、触媒の安定性と高い触媒活性を両立すると同時に触媒を水中に展開する工夫も必要とされる。例えば、本研究では、金属錯体を糖で囲んで水溶性を付与し、触媒活性を保ちつつ、触媒の自己酸化による分解も回避する方法を確立した。しかし、触媒の適用範囲を広げ、機能性や利便性を高めるためにはもう一段の工夫が必要である。例えば、Hu らは、酸化鉄上に担持した触媒を用いて、芳香族ケトンの水素化してアルコールを合成する反応を報告した (A. Hu et. Al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12486.)。魚住らは、水に難溶性樹脂上に固定化した触媒と水に難溶性基質を水中で反応すると触媒活性が上がることを報告している (Y. Uozumi, *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 79(9), 1481.)。このように、固体上に触媒を担持して固定化し反応に用いる方法は研究されているが、その応用範囲はまだ限定的である。本研究では、フッ素化クロリン金属錯体をシリカゲル上に吸着させて固定化することで、オレフィンからアルコールを生成する反応を水中で行うことに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 ○山下 雄誠・折田 明浩・赤司 治夫
2. 発表標題 シリカ担持チタンフッ素化クロリン錯体を触媒に用いたオレフィンの水中エポキシ化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruo Akashi
2. 発表標題 Epoxidation of olefins with titanium complex of fluorochlorin as catalyst
3. 学会等名 XXVII. INTERNATIONAL CONFERENCE ON COORDINATION AND BIOINORGANIC CHEMISTRY (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Haruo Akashi
2. 発表標題 Epoxidation of olefins with titanium complex of fluorochlorin as catalyst
3. 学会等名 stonia-Japan symposium on applications of coordination and quantum chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Narimi Fujii and Haruo Akashi:
2. 発表標題 Synthesis and characterization of silver(II) complexes of fluoroporphyrin and fluorochlorin derivatives
3. 学会等名 The 26th International SPACC Symposium-Metal complexes Toward a Green and Sustainable Future- (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------