

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：14301
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22550098
 研究課題名（和文）高機能性脱水素錯体触媒を活用する均一系可逆的脱水素化/水素化反応の開発と展開
 研究課題名（英文）Development and Scope of Homogeneous Reversible Dehydrogenation/Hydrogenation by Means of Highly Functional Dehydrogenation Catalyst
 研究代表者
 山口 良平 (YAMAGUCHI RHYOHEI)
 京都大学大学院人間・環境学研究科・名誉教授
 研究者番号：40115960

研究成果の概要(和文):種々の機能性配位子を有する新規イリジウム錯体触媒を設計・合成し、それらを用いて含窒素複素環の効率的な均一系脱水素化/水素化反応触媒反応の開発を行った。その結果、6%の水素貯蔵率の有機ヒドリド分子を用い、比較的温和な条件下で効率的な脱水素化/水素化触媒系の開発に成功した。この新触媒系は新しい効果的な水素貯蔵システム構築の基盤となるものである。

研究成果の概要(英文): Novel iridium complex catalysts bearing a variety of functional ligands have been designed and synthesized, and homogeneous catalytic systems for dehydrogenation/hydrogenation of nitrogen heterocycles using these catalysts have been developed. As a result, an efficient dehydrogenation/hydrogenation catalytic system for organic hydride containing 6% hydrogen content under mild conditions has been successfully achieved, providing the basis for a new and effective hydrogen storage system.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野:化学

科研費の分科・細目:複合化学・合成化学

キーワード:錯体・有機金属触媒、脱水素化反応、水素化反応、含窒素複素環、水素貯蔵システム、イリジウム錯体

1. 研究開始当初の背景

(1) 環境調和性、持続可能性の観点から、水素は理想的なエネルギー源として注目されており、水素を基盤としたエネルギーシステムの開発研究が活発に行われている。一方で、水素は常温常圧ではガス状態であり、爆発性を有することから、水素のさらなる高度利用を図るためには安全で効率的な水素貯

蔵システムの構築が不可欠である。危険を伴う高圧水素ガスタンクによる貯蔵法に代わるものとして、現在までに水素吸蔵合金やカーボンナノチューブ等を媒体とする水素貯蔵システムに関する研究が活発に行われているが、媒体自体の重量、繰返し使用による劣化、さらにこれら資源の確保といった問題点も多い。

(2) 最近、有機化合物を貯蔵媒体とする有機ヒドリド系水素貯蔵システムが活発に研究されている。これは、水素を共有結合により有機化合物中に取り込むことにより、安定かつ取扱いの容易な状態で水素貯蔵を可能にするものである。例えば、デカリンとナフタレンの間の触媒的な脱水素化と再水素化により、水素を放出・貯蔵して活用するシステムが研究されている。しかしながら、水素を放出するための脱水素反応は吸熱過程であるため、高温条件 (>250 °C) を必要とするという問題がある。

(3) 一方、含窒素芳香環の触媒的水素化反応は多くの例が知られているが、そのヒドリド体の脱水素化反応に関しては、最近になって数例が報告されている程度である。含窒素複素環は炭素環式化合物に比べ、脱水素化反応において熱力学的に有利であり、有機ヒドリド系水素貯蔵媒体として上述の炭化水素系よりも有望であることが指摘されている。実際、カルバゾール誘導体の可逆的脱水素/水素化触媒反応系が特許で報告されている。しかしながら、脱水素化反応温度は高く (>190 °C)、また少量の水素化分解生成物が生じるなどの問題点がある。

(4) さらに、今までに報告されている全ての触媒反応系において、脱水素化と水素化は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等のそれぞれ異なる金属触媒を用いて行われ、同一金属の触媒を用いた報告はない。また、これらの触媒系では全て不均一系個体触媒が用いられているため、触媒の設計・合成や高機能化そして活性種・触媒反応機構の解明に困難を伴うことが多い。

2. 研究の目的

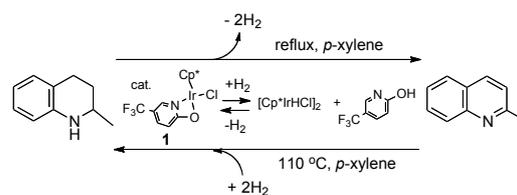
(1) クリーンエネルギーとして重要な水素の高度利用のために、効率的かつ安全に水素を貯蔵できるシステムの構築が望まれている。その中で有機化合物を貯蔵媒体とする有機ヒドリド系水素貯蔵システムが注目されている。本研究では、その基盤となる有機化合物の可逆的な脱水素化と水素化反応の両方を効率的に達成する有機金属錯体触媒の創製と均一系可逆的触媒反応系の開発を目的とする。

(2) 具体的には、脱水素化と水素化のいずれにおいても高活性を示す新しい均一系錯体触媒を設計・合成し、含窒素複素環の可逆的脱水素化/水素化を達成する新規触媒系を開発する。さらに水素貯蔵率の高い含窒素複素環の探索し、同一金属の触媒を用いた高効率な均一系可逆的脱水素化/水素化触媒反応系への展開、を目的として研究を行う。

3. 研究の方法

(1) 申請者らは、既に含窒素複素環化合物の可逆的脱水素/水素化触媒反応系の開発について先行研究を行った。その結果、イリ

ジウムピリドナート錯体触媒 (1) を用いることにより、2-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの可逆的な脱水素化/水素化触媒反応が 140 °C 程度の比較的温和な条件下で、5 回の往復反応においてほぼ定量的に進行することを見出し、報告した。これは、有機ヒドリド系化合物の同一金属触媒を用いた可逆的脱水素化/水素化反応の初めての例である。さらに、本触媒系ではイリジウムピリドナート錯体触媒が水素の有無によって、イリジウムヒドリド錯体と可逆的に相互変換をするという興味深い触媒種の相互変換を発見した。このような反応機構の解明は、均一系錯体触媒を用いたことにより達成できたものである。



以上の研究結果に基づいて、さらに効果的な脱水素錯体触媒を合成し、それを用いた高効率な含窒素複素環の可逆的脱水素化/水素化触媒反応系の開発を主目的として、以下の方法で研究を行った。

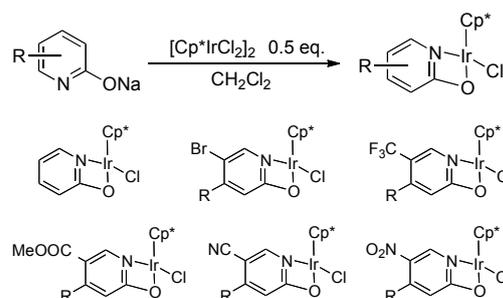
(2) 種々のピリドナート系機能性 N, O-二座配位子を有する新規 Cp*イリジウム錯体触媒を合成して、テトラヒドロキノリン系の可逆的脱水素化/水素化触媒反応を行い、その触媒活性と置換基の電子的効果について調査した。

(3) ビピリドナート系機能性 N, N-二座配位子を有する新規イリジウム錯体触媒を合成して、その触媒活性について調査した。

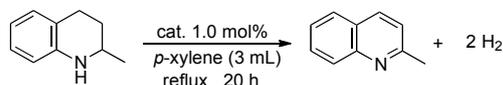
(4) さらに、水素貯蔵率の高い含窒素複素環化合物を探索し、将来の水素貯蔵システムの基礎に繋がる均一系可逆的脱水素/水素化触媒反応系の開発に展開した。

4. 研究成果

(1) 種々の置換基を有する 2-ヒドロキシピリジン類をナトリウム塩にした後、[Cp*IrCl₂]₂ と反応させることにより、種々の新規 N, O-キレートイリジウムピリドナート錯体を合成した。

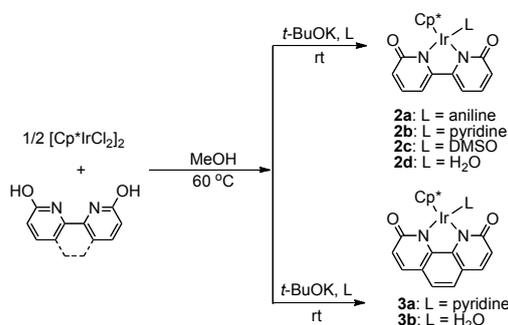


次に合成した新規 N,0-キレートイリジウムピリドナート錯体を用いて 2-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの脱水素化反応を行った。その結果、触媒活性はヒドロキシ基の酸性度と相関関係があることが分かった。この結果は Ir-H とヒドロキシ基のプロトンとの反応による脱水素化過程が律速段階であることを示唆している。

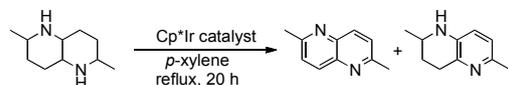


(2) 機能性ビピリドナート系配位子を有する新規イリジウム錯体触媒の合成を行った。[Cp*IrCl₂]₂ と 6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ビピリジンとの反応によって新規カチオン性錯体を得た後、このカチオン性錯体に対し配位子 L (アニリン、ピリジン、ジメチルスルホキシド) の存在下で塩基を作用させることにより、新規中性 N,N-キレートイリジウム(2,2'-ビピリドナート)(L) 錯体 (2a - 2d) へと誘導した。

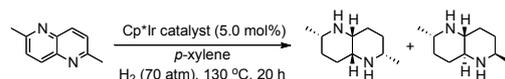
次に、機能性配位子として立体的により剛直なフェナントロリン系骨格を用いて、上と同様な反応により、新規中性 N,N-キレートイリジウム(1,10-フェナントロリン-2,9-ジオン)(L) 錯体 (L はピリジン、水) (3a, 3b) を合成した。



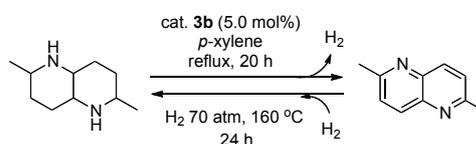
(3) 以上のようにして合成した機能性 N,N-二座配位子を有する新規イリジウム錯体を用いて、2-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン (水素貯蔵率: 2.7%) よりも水素貯蔵率の高い 2,6-ジメチルデカヒドロ-1,5-ナフチリジン (水素貯蔵率: 6.0%) の触媒的脱水素化反応を行った。その結果、機能性 N,N-二座配位子を有する新規イリジウム錯体触媒 (2a - 2d, 3a, 3b) を用いた時には、キシレン還流条件下で 5 当量の水素ガスの発生を伴って 2,6-ジメチル-1,5-ナフチリジンにほぼ定量的に変換された。一方、イリジウムピリドナート錯体触媒 (1) を用いた時には脱水素化反応は完全には進行しなかった。



次に、2,6-ジメチル-1,5-ナフチリジンの水素化反応についても検討した。その結果、イリジウムピリドナート錯体触媒 (1) を用いた時には低収率であった水素化反応が、機能性 N,N-二座配位子を有するイリジウム錯体触媒 (2a - 2d, 3a, 3b) を用いると、収率良く進行した。特に 1,10-フェナントロリン-2,9-ジオン配位子を有するイリジウム錯体 (3b) を用いた時には、完全水素化体である出発物質の 2,6-ジメチルデカヒドロ-1,5-ナフチリジンが定量的に得られた。



さらに、イリジウム錯体 (4b) を用いて、この脱水素化反応/水素化反応を連続して高収率で行うことにも成功した。



(4) 反応機構についても調査し、触媒活性種の可逆的変換が鍵となっていることを解明した。さらに、水素貯蔵率 6.3% のオクタヒドロ-4-アザインドールの脱水素化反応と 4-アザインドールの水素化反応も達成した。

以上の結果は、アメリカエネルギー局 (DOE) が目標としている水素貯蔵率 6% の水素貯蔵システム構築の基盤となるものである。なお、本研究で開発した触媒系は、6% 以上の水素含有率の有機ヒドリド分子を用い、均一系金属錯体触媒を活用して比較的温和な条件下で効率的な脱水素化/水素化反応を達成した最初の例である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① Ken-ichi Fujita, Tetsuya Yoshida, Yoichiro Imori, Ryohei Yamaguchi, Dehydrogenative Oxidation of Primary and Secondary Alcohols Catalyzed by a Cp*Ir Complex Having a Functional C,N-Chelate Ligand, ORGANIC LETTERS, 査読有り、13 巻、2011、2278-2281

DOI: 10.1021/o12005424

② Ryoko Kawahara, Ken-ichi Fujita, Ryohei Yamaguchi, Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media Using Water-Soluble and Reusable Cp*Ir Catalysts Bearing a Functional Bipyridine Ligand, Journal of the American Chemical

Society、査読有り、134 巻、2012、3643-3646
DOI: 10.1021/ja210857z

③Ryoko Kawahara, Ken-ichi Fujita, Ryohei Yamaguchi、Cooperative Catalysis by Iridium Complexes with a Bipyridonate Ligand: Versatile Dehydrogenative Oxidation of Alcohols and Reversible Dehydrogenation-Hydrogenation between 2-Propanol and Acetone、Angewante Chemie Internal Edition、査読有り、51 巻、2012、12790 - 12794
DOI: 10.1002/anie.201206987

④山口良平、機能性配位子を有するイリジウム錯体の創製と脱水素化反応触媒系の開発、Organometallic News、査読有り、2013、8 - 13

[学会発表] (計 13 件)

①山口良平、Reversible Dehydrogenation-Hydrogenation Reactions of Nitrogen Heterocycles with Reversible Interconversion of Catalytic Species、ICCEOCA-5/NICCEOCA-1、2010年11月09日、Hsinchu, Taiwan

②田中結依、藤田健一、山口良平、機能性ビピリジン系配位子を有する新規 Cp*イリジウム錯体の合成と含窒素複素環の触媒的脱水素化反応、日本化学会第 91 春季年会、2011年3月11日、日本化学会第 91 春季年会(2011)講演予稿集

③ Ryohei Yamaguchi, Chikako Ikeda, Yoshinori Takahashi, Kana Sano, Yui Tanaka, and Ken-ichi Fujita、Dehydrogenation-Hydrogenation Reactions of Nitrogen Heterocycles Catalyzed by Functional Cp*Ir Complexes、第 23 回複素環国際会議、2011年8月2日、グラスゴー (イギリス)

④田中結依、藤田健一、山口良平、機能性ビピリジン系配位子を有する新規 Cp*イリジウム錯体触媒を用いた含窒素複素環の脱水素化および水素化反応、第 58 回有機金属討論会、2011年9月8日、名古屋大学

⑥山口良平・田中結依・藤田健一、新規イリジウム錯体触媒を用いた含窒素複素環の効果的脱水素化および水素化反応、第 41 回複素環化学討論会、2011年10月20日、崇城大学市民ホール

⑦山口良平、触媒的水素移動反応を基軸とする有機合成・分子変換、有機合成化学協会近畿支部・新春講演会(招待講演)、2012年1月23日、大阪科学技術センター

⑧田中結依、藤田健一、山口良平、能性 N, N-キレート配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いた含窒素複素環の脱水素化および水素化反応、日本化学会第 92 春季年会、2012年3月27日、慶応大学

⑨山口良平、機能性配位子を有するイリジウム

錯体の創製と脱水素化反応触媒系の開発、近畿化学協会有機金属部会(招待講演)、2012年04月27日、大阪科学技術センター

⑩川原諒子、藤田健一、山口良平、機能性ビピリドナート配位子を有する新規 Cp*イリジウム錯体触媒を用いた温和な条件下での第一級および第二級アルコールの脱水素的酸化反応、2012年09月14日、大阪大学吹田キャンパスコンベンションセンター

⑪山口良平、小林大記、藤田健一、ピリジン系機能性 N, O-キレート配位子を有する新規イリジウム錯体の合成と脱水素化反応における触媒活性、錯体化学会第 62 回討論会、2012年9月21日、富山大学五福キャンパス

⑫藤田健一、田中結依、波多野諒、白石巧充、山口良平、機能性配位子を有する Ir 錯体触媒を用いた含窒素複素環の可逆的脱水素化/水素化反応、第 42 回複素環化学討論会、2012年10月12日、京都テルサ

⑬小林昌登、田中結依、藤田健一、山口良平、機能性ビピリドナート系配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いた含窒素複素環の可逆的脱水素化/水素化とその反応機構、日本化学会第 93 春季年会、2013年03月23日、2013年03月22日

[図書] (計 1 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 1 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 1 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者

山口 良平 (YAMAGUCHI RHYOHEI)
京都大学大学院人間・環境学研究科・名誉
教授
研究者番号：40115960

(2) 研究分担者

藤田 健一 (FUJITA KEN-ICHI)
京都大学大学院人間・環境学研究科・准教

授
研究者番号：80293843

(3) 連携研究者
()

研究者番号：