


ハロゲン元素を活性中心とする高機能触媒の創製

|  |                                  |                     |
|--|----------------------------------|---------------------|
|  | 研究代表者                            | 名古屋大学・工学研究科・教授      |
|  |                                  | 石原 一彰 (いしはら かずあき)   |
| 研究課題情報   | 課題番号: 23H05467                   | 研究期間: 2023年度~2027年度 |
|  | キーワード: ハロゲン、有機分子触媒、酸化、元素戦略、低環境負荷 |                     |

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

●研究の全体像

有機合成法は農薬や機能有機材料の開発・生産における基幹技術であり、高機能触媒の開発は低環境負荷・省エネルギーの観点から重要である。安全性・元素戦略の観点から触媒の活性中心を遷移金属元素からハロゲン(X)元素に置き換えることができれば学術的にも産業的にもその意義と波及効果は大きい。日本は資源小国でありながら海洋国であるため、X元素の資源には恵まれており、X類を工業的に大規模生産している。とりわけ我が国のヨウ素埋蔵量は世界一であり総埋蔵量の78%を占める。Xは-1から+7価まで価数を変えることができ、その置換基や配位子によっても酸化還元電位を調節できることから、遷移金属や貴金属の代替元素に十分に成り得る。また、Xの酸化還元特性だけでなくハロゲン結合(XB)を活かしたソフトLewis酸触媒としての機能発現も期待される。SDGsの一つである「産業と技術革新の基盤」となる精密有機合成法の実現を目標に、Xを活性中心とする高機能グリーン触媒の創製を目的に研究する(図1)。

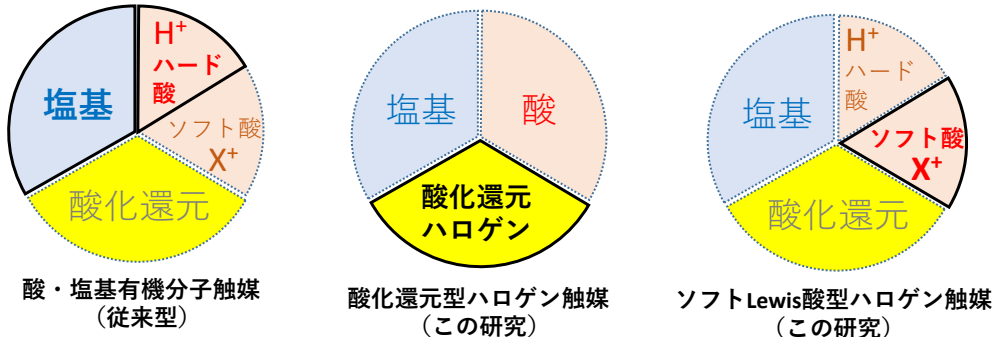


図1 従来型と本研究で開発する新型の有機分子触媒

●酸化還元型ハロゲン触媒

元素戦略の観点から、典型金属Lewis酸触媒の多くはBrønsted酸触媒に、金属塩基触媒の多くはアミン触媒に置き換わりつつある。しかし、酸化還元型の遷移金属触媒の代替有機分子触媒については未開拓に近い。石原らは酸化還元能を示す非金属元素としてハロゲン(X)、特にヨウ素(I)に着目し、世界に先駆けて2009年に(V)触媒を用いるアルコール酸化反応を*J. Am. Chem. Soc.*に論文発表した。2010年にはキラルI(III)触媒による不斉分子内C-Oカップリングを*Angew. Chem. Int. Ed.*に、同年、キラルI(I)触媒による不斉分子内C-Oカップリングを*Science*に論文発表し、遷移金属の代替元素としてIが利用できることを示した(図2)。本研究計画では、これまでの知見を活かし、ヨウ素のみならず、より酸化力の強い臭素や塩素を触媒活性中心とする酸化還元型ハロゲン触媒を開発する。

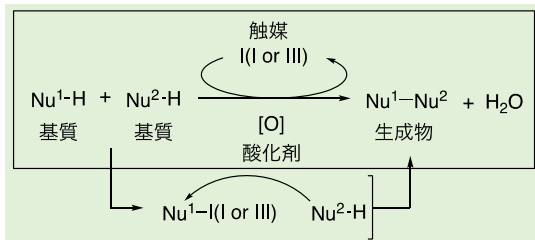


図2 酸化還元型ヨウ素触媒によるカップリング反応

●ソフトLewis酸型ハロゲン触媒

ハロゲン原子のσホールとLewis塩基との間に働く非共有結合性相互作用をハロゲン結合(XB)と呼ぶ(図3)。2010年頃からハロゲン結合(XB)に関する研究論文が増え始めた。XBは水素結合同様に指向性があり、水素結合を介するBrønsted酸触媒(ハード酸)と対比して、XBを介するハロLewis酸触媒(ソフト酸)について強い関心が持たれる。石原らも2014年にハロLewis酸触媒を利用した不斉ヨードラクトン化反応を*Angew. Chem. Ed. Int.*に、2018年には不斉ヨードエーテル環化反応を*J. Am. Chem. Soc.*に論文発表した。2021年にはアミン存在下、フッ素化反応に比べ塩素化及び臭素化反応が著しく抑制される要因がハロゲン結合にあることを明らかにした。Brønsted酸触媒が典型金属ハードLewis酸触媒の代わりになったように、ハロLewis酸触媒が遷移金属ソフトLewis酸触媒に代わり成り得るか? これを実証するために本研究提案を立案した。

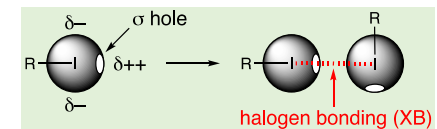


図3 RIのハロゲン結合(XB)

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

●酸化還元型ハロゲン触媒

表1に示すように、比較的反応性の高いC-O、C-Nカップリングに比べC-Cカップリングは達成できていない。また、分子内に比べ分子間反応性は著しく低く、分子間反応においては反応性のみならず、ホモ/クロスカップリングの選択性も課題であり、未解決のままになっている。これまでは主にIを活性中心とする触媒を開発してきたが、これらの成果を基盤に酸化還元力の異なるBr、Clへと包括的に研究範囲を拡張することで、X特性を活かした多様な高機能触媒の開発を目的に研究を遂行する(表2)。

表1 I(I or III)を触媒前駆体に用いたこれまでの研究成果

| カップリング | 分子内・不斉触媒 | 分子間・不斉触媒 |
|--------|----------|----------|
| C-C    | △・×      | ×・×      |
| C-N    | ○・△      | △・×      |
| C-O    | ○・○      | △・×      |

× 成功例がない。△成功例が限られている。

○成功例が多数報告されている。

表2 ハロゲンXの酸化還元電位(E°/V)

|       | I    | Br   | Cl   |
|-------|------|------|------|
| 酸性条件  | 0.99 | 1.33 | 1.48 |
| 塩基性条件 | 0.49 | 0.76 | 0.81 |

酸性条件:  $XOH + H^+ + 2e^- = X^- + H_2O$   
 塩基性条件:  $XO^- + H_2O + 2e^- = X^- + 2HO^-$

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition, CRC Press, 2016.

●ソフトLewis酸型ハロゲン触媒

ハロゲンXのσホール、即ちLewis酸性に目を向けると、Xの大きさに比例してXBはF<Cl<Br<Iの順に強まる(表3)。また、Xの価数によってもXBは大きな影響を受ける。超原子価Xのσホールについてはまだ十分に解明できておらず、配位子(L)の影響等を含め基礎研究が必要である(図4)。未解明な超原子価Xの化学に関する基礎研究、並びにXBドナー(ハロLewis酸)に対応する塩基とのXBをHSAB則と関連づけて考察し、σホールの特徴を活かしたXB触媒の設計・開発研究を実施する。

表3 ハロゲンの特性

| ハロゲン(X)            | F     | Cl   | Br   | I    |
|--------------------|-------|------|------|------|
| van der Waals半径(Å) | 1.4   | 1.8  | 2.0  | 2.2  |
| 電気陰性度              | 4.0   | 3.0  | 2.8  | 2.5  |
| 標準電極電位(V)          | 2.85  | 1.36 | 1.07 | 0.54 |
| X-の分極率(a.u.)       | 16    | 37   | 46   | 66   |
| 結合エネルギー C-X        | 105.4 | 78.5 | 65.9 | 57.4 |
| ΔH°(kcal/mol)      |       |      |      |      |
| ハロゲン結合             | 弱い    |      |      | 強い   |

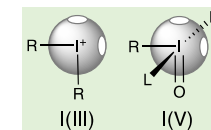


図4 超原子価ヨウ素のσホール

