

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620048

研究課題名(和文)鉄錯体を触媒とするアルコールからの水素ガス発生反応の構築

研究課題名(英文)Creation of hydrogen gas production reaction from alcohol catalyzed by an iron complex

研究代表者

中沢 浩 (NAKAZAWA, Hiroshi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00172297

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：水素分子はクリーンなエネルギー源として注目されている。アルコールをケトンあるいはアルデヒドに変化し、そこで発生する水素分子を別のケトンあるいはアルデヒドに移動させる水素移動反応は広く研究されているが、そこで発生する水素分子自体を取り出す反応の成功例は非常に限られている。本研究では鉄錯体を触媒として、2-ピリジニルアルコール誘導体に対応するアルデヒドあるいはケトンに変換する反応系の構築に成功した。この反応は水素犠牲試薬を用いずに反応が効率的に進行するため、水素分子を発生させることができる。鉄錯体触媒を用いた触媒反応としては世界最高の67000触媒回転数を得た。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen molecule has attracted considerable attention as a clean energy source. Hydrogen transfer reaction in which hydrogen gas produced by the conversion of alcohol to ketone or aldehyde has been widely investigated. In contrast, it is known to be difficult to get hydrogen gas produced in a hydrogen transfer reaction. In this project, we succeeded in the conversion of 2-pyridylalcohol derivatives to the corresponding ketone or aldehyde. As the reaction takes place without sacrificing the hydrogen acceptors, molecular hydrogen gas can be obtained. The highest turnover number achieved was 67,000 which is the world record in the reactions catalyzed by an iron complex.

研究分野：有機金属化学

キーワード：脱水素反応 鉄錯体触媒 水素分子生成

1. 研究開始当初の背景

水素分子 (H₂) は燃焼してエネルギーを放出しても、二酸化炭素 (CO₂) などの温室効果ガスを発生しないため、化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として注目を集めている。ところが、水素分子は常温常圧で気体であり、そのため鋼鉄製のボンベに貯蔵して運搬せざるを得ない。そのためのエネルギーロスは膨大なものであり、従って乗用車をはじめとする様々な場面で、水素が化石燃料に取って代わるには至っていない。

水素は炭化水素と水を反応させる水蒸気改質法により得られるが、これには高温高圧条件が必要となるなど、実用面で大きな問題を抱えている。これに対して、太陽光エネルギーを利用して CO₂ と H₂O から炭化水素化合物を作り、それを発酵によりバイオアルコールに変換し、そこから水素を取り出す方法も考案されている。この方法は基本的には太陽光をエネルギー源としているため半永久的に利用可能であり、持続的エネルギー生産方法として有望である。

2. 研究の目的

バイオマス資源から H₂ を取りだし、エネルギー基盤として利用するにあたって、解決すべき課題は図 1 に示した 4 点である。

と のバイオマスアルコールの製法については再生可能エネルギー開発の観点から開発が進められており、特に、アメリカではガソリン等への利用を目的としたバイオアルコールの大量生産が既に進められている。

の H₂ の燃料としての利用に対する取り組みについても盛んに研究が行われており、効率的な利用、製品化までのプロセス骨格は大部分が構築され、実用化の目途が立ちつつある。本研究は、により得たバイオアルコールをクリーンなエネルギー源である H₂ へと変換する触媒を開発することで、の水素燃料機関の開発へと橋渡しを行うものである



図 1 解決すべき課題

が実用化するためには、化石資源の代替となり得るような効率的かつ選択的な水素製造法の開発が必要不可欠である。加えて、長期利用エネルギーとしての観点から、資源枯渇が問題視されているレアアース類を用

いない触媒系の構築が強く望まれる。以上の点を踏まえ、鉄をベースにした触媒系を用いて、アルコールから水素分子を生成する反応の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 配位子の設計

まず、本反応に適した配位子設計を行う。一般的に、遷移金属上の配位子 (L) には反応点である金属の電子状態をコントロールする電子的効果と、金属周りの空間的配位環境をコントロールする立体効果がある。近年ではこれら 2 つの役割に加え、配位子自身も反応に直接関与するよう設計して、金属と配位子の両方に機能性を持たせる触媒 (多官能性触媒) の開発が注目されており、実際にいくつかの報告が行われている。

このタイプの触媒は特にケトンやイミンなどの極性二重結合を有する化合物に対して高い水素化能を有し、またその多くはアルコール/アルデヒド (あるいはケトン) 間の水素移動反応にも高い活性を示すことが知られている。水素移動反応はアルコールの脱水素 (酸化) とアルデヒド (あるいはケトン) の水素化 (還元) の二つのステップから成る。もし、アルコールからの脱水素反応を起こさせ、しかもアルデヒド (あるいはケトン) への水素移動を抑えることができ、加えて触媒上に生成した二つの水素をカップリングさせることができれば、目的とするアルコールの脱水素過程による水素分子生成が達成できることになる (図 2)。このような反応系の構築を目指して、本研究ではアルコールから水素を移動させる、あるいは水素分子を発生させる二官能性配位子の設計および合成を行う。

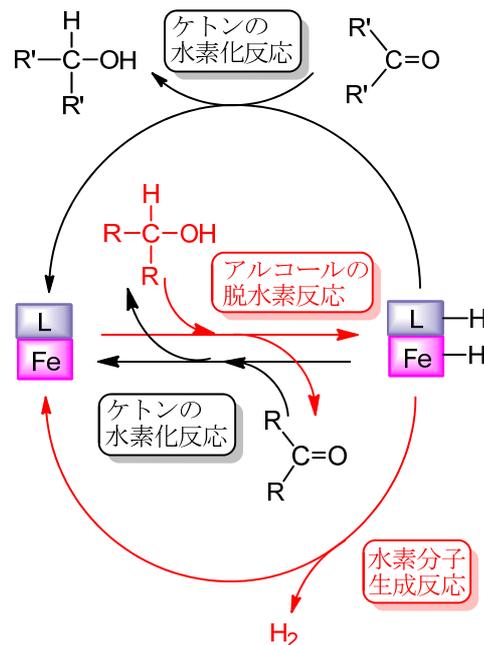


図 2. 鉄錯体触媒による反応

(2) 二官能性配位子をもつ鉄錯体の設計

本研究では、アルコールから脱水素を行い、アルデヒドやケトンを生じる新しい鉄錯体の設計と合成を行い、次に獲得した2つの水素を鉄錯体中でカップリングさせて水素分子を発生させ、鉄錯体に触媒機能をもたせる工夫をする。

アルコール(例えば2-プロパノール)から脱水素を行いケトンを生じ、獲得した水素を他のケトンに受け渡す水素移動反応は、既に鉄の二官能性触媒(Knölker 錯体)により達成されている。この反応系を図3に示す。錯体 **Z** に2-プロパノールが接近して配位子中のケトン部位と鉄部位(二官能性部位)に水素を渡してアセトンと錯体 **Z'** が生成する。この錯体はシクロペンタジエニル環上に酸性プロトン、また鉄上に塩基性水素をもつので、これらが基質である別のケトンと相互作用して水素移動反応が進行する(Path I)。

この水素移動反応は極性を持つケトンやアルデヒドに対しては効率よく進行することが知られているが、極性を持たないアルキンやアルケンに対しては起こらない。そこで本研究では、非極性不飽和炭化水素分子に対して水素移動反応を可能とする鉄錯体触媒系の構築を目的の一つとして行う。

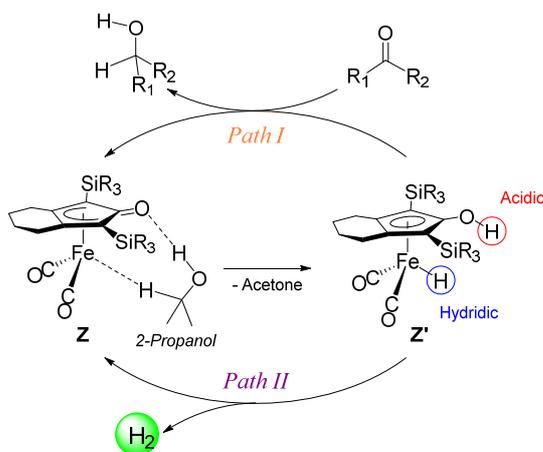


図3. 二官能性鉄錯体による触媒サイクル

本研究のもう一つの目的は、二官能性鉄錯体を工夫することにより、Path II に示すように、**Z'** に対応する錯体から酸性プロトンと塩基性水素を直接カップリングさせて水素分子を発生させる系を構築することである。図3のアルコールからの脱水素過程(**Z** → **Z'**)についてはルテニウム錯体について DFT 計算が行われており、その活性化エネルギーは 7.7–15.5 kcal/mol と見積もられており、反応が進行することが示されている。これに対して、**Z'** から水素分子が脱離する Path II についての理論計算の報告はないが、我々が予備的に行った計算では 39.7 kcal/mol と見積もられ、Path II の進行が極めて困難で

あることが予想される。この高い活性化エネルギーの原因は、水素原子を強固な骨格中(Knölker 錯体では環平面上と Fe 上)に組み込むことで、活性な2種類の水素をある程度の距離をおいて固定し、水素カップリング反応が進行しないよう設計されていることに由来すると考えられる。

4. 研究成果

(1) 非極性不飽和炭化水素への水素移動触媒反応

遷移金属錯体を触媒とする極性不飽和結合部位への水素移動反応については多数の報告がある。中でも金属-配位子二官能性触媒を用いた水素移動反応は有力な方法の一つである。しかし、この反応の特徴はヒドリド性の H が金属上に、そしてプロトン性の H が配位子中の N あるいは O 上に存在する点である。従って、極性不飽和結合部位に対して水素化する能力は高い(図4)。

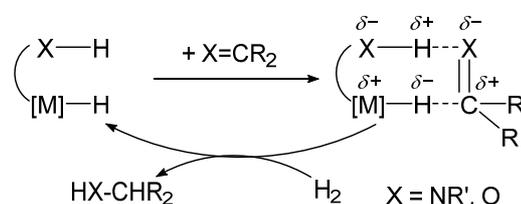


図4. 二官能性触媒を用いた極性不飽和結合への水素移動反応

これに対して、非極性不飽和結合部位の水素化は一般に困難であり、鉄錯体を触媒としたそのような例は報告されていない。本研究では配位子上に H を有するシリル基を導入し、アルキンへの水素化反応を検討した。

図5に示した合成経路により、アセトニトリルが鉄に配位した錯体 **3** を合成した。

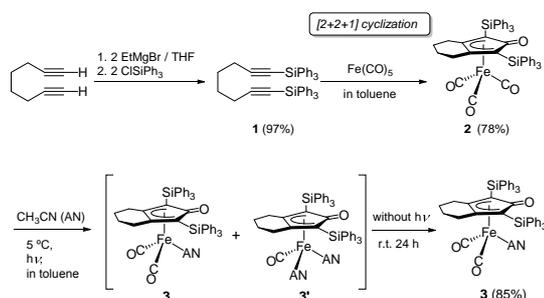


図5. 錯体3の合成経路

この錯体の配位子上に SiEt₂H および SiMe₂OSiMe₂H 基を導入した二官能性鉄錯体(4, 5, 6)を合成した(図6)。SiMe₂(OSiMe₂)_nH (n = 2, 3)を導入した錯体は単離生成には至らなかった。錯体4と6はX線構造解析により構造を明らかにした。

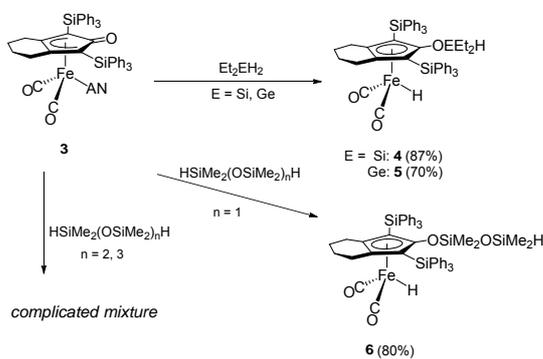
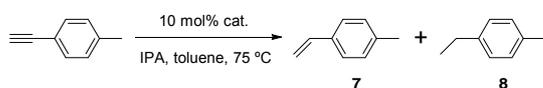


図6. 二官能性鉄錯体の合成

次に錯体 2~6 を触媒としてイソプロパノール(IPA)から p-トリルアセチレンへの水素移動反応を検討した。その結果を表 1 に示す。

表 1. 鉄錯体を触媒とした水素移動反応



Entry	Complex	Time (h)	Yield (%) ^b	
			Product 7	Product 8
1	4	24	8	Trace
2	5	24	7	Trace
3	6	24	27	8
4	6	48	30	14
5	2	24	0	0
6	3	24	0	0

配位子上に Si-H 基をもたない錯体 2 と 3 は全く水素移動反応を示さないのに対して、錯体 4 と 5 は反応活性であり、錯体 6 は触媒作用を示すことが分かった。

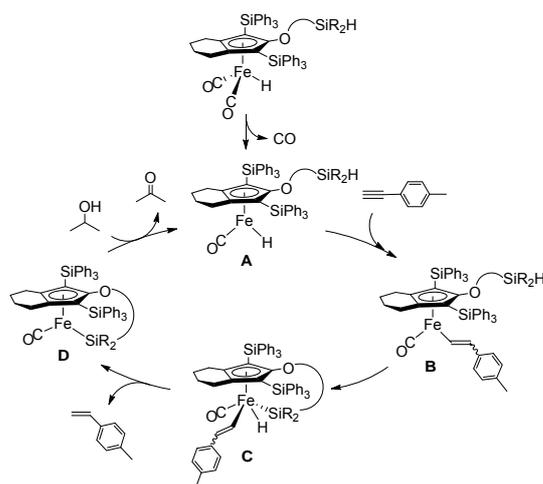


図7. 予想される触媒サイクル

予想される反応機構を図7に示す。配位不飽和な錯体 A の Fe-H 結合にアルキンが挿入し、B が生成する。その後、配位子の末端にある Si-H 結合の酸化的付加反応に続いて、H

とビニル基の還元的脱離反応が起こり、水素化された p-トリルエチレンが生成すると同時に錯体 D が生じる。この錯体と IPA が反応して錯体 A とアセトンが生成し、触媒サイクルが完成する。

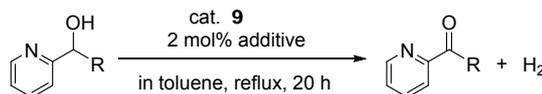
本研究は、鉄錯体を触媒としたアルコールからアルキンおよびアルケンへの水素移動反応の初めての例である。

(2) 鉄錯体触媒による水素分子生成反応

アルコールから水素を引き抜いてケトンやアルデヒドを生成する反応(アルコール酸化反応)は広く研究されているが、多くの場合、生成する水素を引き受ける試剤(酸化剤あるいは犠牲試薬)が必要である。これらの酸化剤や犠牲試薬を必要としないで、アルコールをケトンやアルデヒドに変換し、水素ガスを発生させる鉄錯体触媒は報告されていない。本研究では鉄錯体を触媒とする新しい反応系を構築した。

種々の鉄錯体とアルコールの反応を検討した結果、CpFe(CO)₂Cl (9) と 2-ピリジルメタノール誘導体が効率よく酸化反応が進行し、水素分子が生成することを見出した。結果を表 2 に示す。

表 2. 鉄錯体を触媒とする 2-ピリジルメタノール誘導体の脱水素反応



Entry	R	Additive	Cat. (mol%)	Yield/% ^b (TON) ^c
1	H	None	9 (1)	18 (18)
2	H	NaH	9 (1)	48 (48)
3	Me	NaH	9 (1)	65 (65)
4	Ph	NaH	9 (1)	100 (100)
5 ^d	Ph	NaH	9 (1)	8 (8)
6	Ph	NaH	10 (1)	Trace (-)
7	Ph	NaH	11 (1)	Trace (-)
8	Ph	NaH	12 (1)	Trace (-)
9	Ph	NaH	13 (1)	Trace (-)
10	Ph	NaH	14 (1)	Trace (-)
11 ^e	Ph	NaH	9 (0.1)	100 (1000)
12 ^e	Ph	NaH	9 (0.01)	87 (8700)
13 ^f	Ph	NaH	9 (0.001)	67 (67000)

^a トルエン中で 20 時間還流。触媒は 1 mol%、添加剤は 2 mol% 使用。^b ケトン/アルデヒドの単離収率。^c ¹H NMR データによる収率。^d 100 °C に加熱。^e 触媒に対するアルコールの割合のみを変化。^f 触媒は 0.001 mol%、添加剤は 1 mol% を使用。

錯体 9 が触媒となり、水素分子を発生しながら 2-ピリジルメタノール誘導体がアルデヒドやケトンに変換されるが、NaH を助触媒として加えると触媒能は向上することが分かった(entry 2)。アルコール中の置換基 R は Me よりも Ph の方が効率的に反応が進行し

た(entries 3-4)。100 に加熱すると触媒能は大きく低下した(entry 5)。鉄錯体を FeCl_2 (10), FeCl_3 (11), $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (12), $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2/6\text{H}_2\text{O}$ (13), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (14)とした場合には触媒活性は全く示さないことが分かった(entries 6-10)。錯体 9 を用いた場合には、触媒量を 2 mol% から下げても触媒活性は維持され、0.001 mol% の場合に $\text{TON} = 67000$ を示した(entry 13)。この値は、遷移金属錯体を触媒としたアルコールの脱水素反応における現段階での最高値である。

現在提案している触媒サイクルを図 8 に示す。まず、アルコールが助触媒の NaH と反応してナトリウムアルコキシドとなり、これが錯体 9 と反応し、アルコキシ錯体が生成する。その後、カルボニル配位子が脱離し、ピリジン部分が配位して錯体 E が生成する。この E からピリジン部分が脱離し、 β -水素脱離反応が起こってアルデヒドとヒドリド錯体 F が生成する。F はアルコールと反応して水素分子を生成し、同時に E を再生する。現在のところ、このように触媒反応が進行していると考えている。

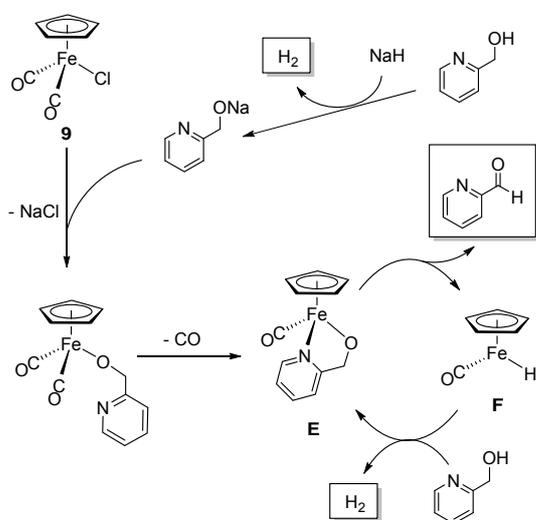


図 8 鉄錯体触媒によるアルコールの脱水素反応の触媒サイクル

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 18 件)

P. Gualco, S. Mallet-Ladeira, H. Kameo, H. Nakazawa, L. Maron, A. Amgoune, D. Bourissou. Coordination of a Triphosphine-Silane to Gold: Formation of a Trigonal Pyramidal Complex Featuring $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Si}$ Interaction. *Organometallics*, (査読有) **2015**, 34, 1449-1453 (DOI: 10.1021/om501154d).

H. Kameo, T. Kawamoto, D. Bourissou, S. Sakaki, H. Nakazawa. Evaluation of the s-Donation from Group 11 Metals(Cu, Ag, Au) to Silane, Germanium, and Stannane

Based on the Experimental / Theoretical Systematic Approach. *Organometallics*, (査読有) **2015**, 34, 1440-1448 (DOI: 10.1021/om501159v).

M. Itazaki, M. Ito, H. Nakazawa. Synthesis, Structure and Reactivity of Ruthenium(0) Indane Complex

fac-[Ru(NCMe)₃(CO)₂(InX₃)] (X = Cl, Br). *Eur. J. Inorg. Chem.*, (査読有) **2015**, 2033-2036 (DOI:10.1002/ejic.201500112).

H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, D. Bourissou, H. Nakazawa. Synthesis, Geometry, and Bonding Nature of Heptacoordinate Compounds of Silicon and Germanium Featuring Three Phosphine Donors. *Organometallics*, (査読有) **2014**, 33, 6557-6567 (DOI: 10.1021/om500906f).

H. Kameo, T. Kawamoto, S. Sakaki, H. Nakazawa. Can One s*-Antibonding Orbital Interact with Six Electrons of Lewis Bases? Analysis of a Multiply Interacting s* Orbital. *Organometallics*, (査読有) **2014**, 33, 5960-5963 (DOI: 10.1021/om500951e).

M. Kamitani, Y. Nishiguchi, R. Tada, M. Itazaki, H. Nakazawa. Synthesis of Fe-H/Si-H and Fe-H/Ge-H Bifunctional Complexes and Their Catalytic Hydrogenation Reaction toward Nonpolar Unsaturated Organic Molecules. *Organometallics*, (査読有) **2014**, 33, 1532-1535 (DOI: 10.1021/om5000562).

M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa. Selective Boryl Silyl Ether Formation in the Photoreaction of Bisboryloxide/Boroxine with Hydrosilane Catalyzed by a Transition-Metal Carbonyl Complex. *J. Am. Chem. Soc.*, (査読有) **2014**, 136, 6183-6186 (DOI: 10.1021/ja500465x).

M. Kamitani, M. Ito, M. Itazaki, H. Nakazawa. Effective Dehydrogenation of 2-Pyridylmethanol Derivatives Catalyzed by an Iron Complex. *Chem. Commun.*, (査読有) **2014**, 50, 7941-7944 (DOI: 10.1039/c4cc01498g).

A. Renzetti, E. Boffa, M. Colazzo, S. Gerard, J. Sapi, T.-H. Chan, H. Nakazawa, C. Villani, A. Fontana. Yonemitsu-type Condensations Catalysed by Proline and $\text{Eu}(\text{OTf})_3$. *RSC Adv.* (査読有) **2014**, 4, 47992-47999 (DOI: 10.1039/c4ra08853k).

K. Fukumoto, A. Sakai, T. Murai, H. Nakazawa. Transformation of $\text{RN}=\text{CHPh}$ to $\text{R}(\text{R}'_3\text{Si})\text{NCH}_2\text{Ph}$ in the Catalytic Desulfurization of Secondary Thioamide with $\text{R}'_3\text{SiH}$ Promoted by an Iron Complex. *Heteroatom Chem.*, (査読有) **2014**, 25, 607-611 (DOI: 10.1002/hc.21175).

A. Renzetti, N. Koga, H. Nakazawa. Si-CN Bond Cleavage of Silylcyanides by an Iron Catalyst. A New Route of Silylcyanide

Formation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (査読有) **2014**, 87, 59-68 (DOI: 10.1246/bcsj.20130206).

K. Hayasaka, K. Fukumoto, and H. Nakazawa. Dehydrogenative Desulfurization of Thiourea Derivatives to Give Carbodiimides, Using Hydrosilane and an Iron Complex. *Dalton Trans.*, (査読有) **2013**, 42, 10271-10276 (DOI: 10.1039/c3dt50996f).

K. Fukumoto, A. Sakai, K. Hayasaka, H. Nakazawa. Desulfurization and H-Migration of Secondary Thioamides Catalyzed by an Iron Complex to Yield Imindes and Their Reaction Mechanism. *Organometallics*, (査読有) **2013**, 32, 2889-2892 (DOI: 10.1021/om400304v).

A. A. Dahy, N. Koga, H. Nakazawa. Catalytic Cycle for N-CN Bond Cleavage by Molybdenum Silyl Catalyst: A DFT Study. *Organometallics*, (査読有) **2013**, 32, 2725-2735 (DOI: 10.1021/om400179y).

K. Kameo, H. Nakazawa, R. H. Herber. Crystal Structure and Metal Atom Dynamics of the Dimethyl Stannane Complex $\{o\text{-(Ph}_2\text{P)C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn(CH}_3\text{)}_2$. *J. Mol. Struct.* (査読有) **2013**, 1054-1055, 321-325 (DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.10.002).

〔学会発表〕(計 53 件)

H. Nakazawa, Desulfurization of Thioamide and Thiourea Promoted by an Iron Complex, The 2nd Japan-UK Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2014.9.16-18, Chuo University (Tokyo) (招待講演)

H. Nakazawa, Catalytic Strong Bond Cleavage Triggered by Silyl Migration in a Coordination Sphere, The 41st International Conference on Coordination Chemistry, 2014.7.21-25, Singapore (Singapore) (招待講演)

H. Nakazawa, 他, Desulfurization of Thioamide by Hydrosilane via an Iron-Carbene Complex, The XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, 2014.7.13-18, Royton Sapporo Hotel (Sapporo).

H. Nakazawa, Selective Single and Double Hydrophosphination of Alkyne Catalyzed by an Iron Complex, The 20th International Conference on Phosphorus Chemistry, 2014.6.28-7.2, Dublin (Ireland) (招待講演)

H. Nakazawa, Selective Bond Cleavage Catalyzed by a Silyl Complex of a Transition Metal, 247th American Chemical Society National Meeting, 2014.3.16-20, Dallas (USA) (招待講演)

H. Nakazawa, Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by an Iron Complex, The 2nd Japan-France Coordination Chemistry

Symposium, 2013.11.24-28, Todaiji Culture Center (Nara) (招待講演)

H. Nakazawa 他, Catalytic Hydrophosphination of Alkyne with Diarylphosphine Promoted by a Piano-Stool Iron Complex. SILQCOM 2013-Polymer, 2013.10.13-17. Huatulco, (Mexico).

H. Nakazawa, Selective Strong Bond Cleavage Catalyzed by a Transition Metal Complex. XXIII Ukrainian Conference on Organic Chemistry, 2013. 9. 16-20, Chernivtsi (Ukraine). (基調講演)

H. Nakazawa 他, Bond Cleavage Reactions Triggered by Silyl Migration in a Coordination Sphere of a Transition Metal. 15th Asian Chemical Congress, 2013. 8. 19-23. Singapore (Singapore).

H. Nakazawa, 他, Double Hydrophosphination of Alkynes Catalyzed by an Iron Complex. The 1st Japan-Taiwan-Singapore Joint Symposium on Coordination Chemistry, 2013. 6. 29. Osaka University (Osaka) (招待講演)

H. Nakazawa, Strong Bond Cleavage Reactions Triggered by Silyl Migration from a Transition Metal, 36th Annual Meeting of the Brazilian Chemical Society, 2013. 5. 25-28, Aguas de Lindoia (Brazil). (招待講演)

〔図書〕(計 2 件)

中沢 浩、松坂裕之監修、遊タイム出版、高校生・化学宣言 PART7、2014、223 ページ

中沢 浩、小坂田耕太郎編著、三共出版、有機金属化学第 2 版、2014、305 ページ

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/cc/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中沢 浩 (NAKAZAWA Hiroshi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：00172297

(2) 研究分担者

板崎 真澄 (ITAZAKI Masumi)

大阪市立大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号：60382032

亀尾 肇 (KAMEO Hajime)

大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号：50597218