

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620143

研究課題名(和文)二酸化炭素の触媒的水素化によるメタノール直接合成

研究課題名(英文)Direct methanol synthesis by catalytic hydrogenation of carbon dioxide

研究代表者

榎木 啓人(Kayaki, Yoshihito)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20572704

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、均一系触媒を用いる二酸化炭素の水素化反応によるメタノール合成法を実現する目的で、二酸化炭素 ギ酸類 メタノールの変換に有効な分子触媒の開発に取り組んだ。アミジン塩基(DBU)存在下、銅触媒が二酸化炭素の水素化活性を示すことを見いだした。また、DBUとヨウ化銅から得られる新規錯体が触媒活性を示したことから、DBUはギ酸を捕捉する塩基かつ銅触媒の配位子として機能していることが判明した。さらにPNPピンサー型ルテニウム錯体による二酸化炭素の水素化反応がアミンポリマー上で進行することを見いだした。アミンポリマーのホルミル化と続く水素化を経て、直接メタノールを合成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop direct methanol synthesis by CO₂ hydrogenation using homogeneous catalysts, we focused on fundamental catalytic processes of (1) CO₂ reduction leading to formic acids and (2) the following hydrogenative transformation into methanol. In relation to the former step, we found the copper-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide in the presence of strong amidine bases to give formic acid salts. Specifically, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) proved to be highly effective as a base additive. A novel complex derived from CuI and DBU equally promoted the hydrogenation, indicating that it has a dual role to stabilize the Cu catalyst under the reaction conditions as well as to trap formic acid. Moreover, PNP-pincer Ru complexes could serve as effective catalysts for CO₂ hydrogenation on the amine polymers. Methanol was catalytically formed in the process involving the N-formylation of protic amino group and the subsequent hydrogenation.

研究分野：有機金属化学、分子触媒化学

 キーワード：二酸化炭素固定 分子触媒 水素化反応 メタノール ギ酸誘導体 アミンポリマー ルテニウム錯体
 グリーンケミストリー

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の水素化反応は、炭素資源の再資源化の観点から重要な研究課題であり、特にギ酸生成に有効な後周期遷移金属錯体の開発が国内外を問わず活発に進められている。一方、二酸化炭素の水素化分解によるメタノールへの変換は、多段階還元と脱水反応により構成されるため、高活性な不均一系触媒による高温下での反応が研究されてきたが、より熱力学的に有利なメタンの生成を伴い、メタノールの選択率は低下する傾向にある。

一方、近年、均一系触媒による分子活性化や立体制御に対する有効な手法として、多点相互作用や酸塩基複合効果などの複数の機能を分子触媒に付与した反応場構築が活発に研究されている。特にプロテックなアミン配位子を有する遷移金属錯体は、配位窒素原子上のプロトンと金属中心が極性官能基をもつ基質に対して協働的に作用し、不飽和基質の活性化による反応促進と立体配座固定を実現する協奏機能触媒として知られている。実際、申請者らは、これまでキレートアミン配位子を有する遷移金属錯体が、アミド錯体とアミン錯体の相互変換を駆動力とする還元および酸化反応の触媒として機能することを見だし、ユニークな分子触媒コンセプトの有用性を実証してきた。さらに、キレートアミン配位子の構造修飾により、従来の錯体触媒では水素化が困難であったエステル、カルボン酸アミド基質の選択的還元が可能になりつつある。

2. 研究の目的

上述の研究経緯を踏まえ、本研究では、均一系触媒によるメタノール合成を実現するために、その要素反応として(1)二酸化炭素の水素化反応によるギ酸誘導体合成と、(2)ギ酸アミドの水素化反応によるメタノール合成に焦点を当てた。二酸化炭素→ギ酸誘導体→メタノールの逐次還元を実現すれば、分子触媒設計の合理性を裏付ける結果として学術的・実用的意義は大きい。

特に、極性官能基の活性化に有効な、金属/配位子間の協働効果(cooperative effect)をもたらすアミン/アミド配位子などをもつ遷移金属錯体を適用し、炭素資源循環型社会に資する還元分子触媒設計に必要な学術基盤の構築をめざした。

3. 研究の方法

高い水素化能力をもつ新規錯体触媒の設計

難還元性分子である二酸化炭素およびギ酸誘導体の高速水素化を実現するには、極めて還元能力に優れた触媒を開発する必要がある。申請者は先行研究において、金属-炭素σ結合をもつキレートアミンイリジウム錯体(アザメタラサイクル)の触媒機能を精査し、金属上の電子密度向上に伴い、

高い水素移動能が発現することを明らかにしている。そこで本研究では、中心金属に対して高い電子供与性を示すN-ヘテロ環カルベン(NHC)を修飾したキレートアミン錯体の合成を試み、難還元性カルボニル基質に対する水素化触媒としての有効性を調べた。

また、これまで二酸化炭素の水素化反応の触媒種として活性を示すRu, Rh, Ir等の貴金属に比べ、安価で入手容易な第一周期遷移金属の適用を考えた。特に、ケトン類の水素化反応例が知られているCu錯体に関して二酸化炭素の水素化還元が達成されていないことから、ギ酸合成に有効なCu錯体触媒系の可能性を追究した。

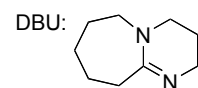
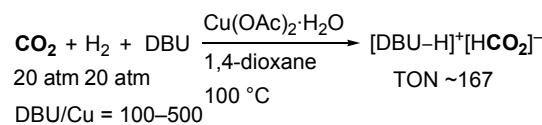
アミン高分子を反応場とする二酸化炭素の触媒的水素化反応の開発

アミンが集積したポリマーを反応場として活用し二酸化炭素を還元すると、ギ酸生成を熱力学的に有利に進める塩基性条件による反応促進効果が期待される。また一級あるいは二級アミノ基をもつポリマーは、ポリマー鎖上が二酸化炭素固定の反応点となり、生成物のポリマーにギ酸アミド部分が生じる。さらにメタノールへの変換によって生成物はポリマーから遊離することから、ポリマーの組成をもとに、二酸化炭素の逐次的水素化反応の過程を把握することができる。そこで、プロテックなアミノ基をもつポリマー上のホルミル化と、続く加水素分解によるメタノール生成条件を探索し、各段階に適した協奏機能触媒を調査した。さらに、アミンポリマーによる二酸化炭素からメタノールへの直接合成を試みた。

4. 研究成果

アミジン配位子をもつ銅錯体を用いる二酸化炭素の水素化反応によるギ酸合成

二酸化炭素の水素化反応触媒として従来、不活性とされてきた銅化合物が、強塩基性のDiazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU)存在下で触媒機能を発現し、ギ酸塩を与えることを新たに見いだした。

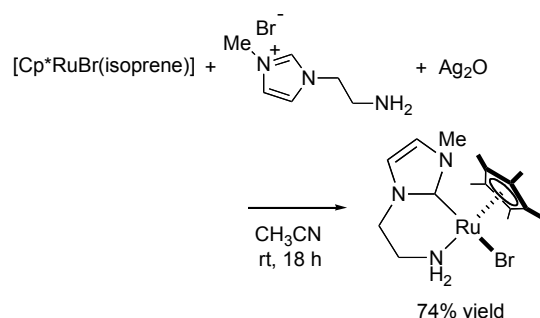


触媒前駆体として酢酸銅(II)水和物を用い、1,4-ジオキササン中、 $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 20 \text{ atm}/20 \text{ atm}$, 100°C の条件におけるギ酸生成の触媒回転数は最大167に達した。他の有機塩基との比較から、アミジン類が顕著な反応促進効果を示すことがわかった。さらにDBUが配位したCu(I)錯体の合成、構造解析に成功し、DBUを含む分子性触媒種が反応に関

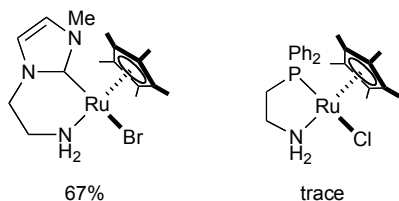
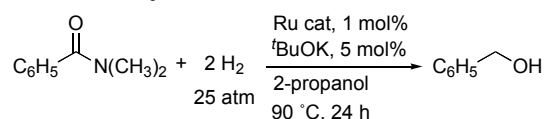
与していることを実証した。銅錯体による二酸化炭素の水素化反応は、本触媒系が実質的に初めての例であり、本研究成果に関する論文は *Advanced Synthesis and Catalysis* 誌に掲載され Very Important Publication (VIP) に選ばれるとともに、Cover Picture として紹介された。

NHC-アミンキレート配位子をもつ Cp*Ru 錯体によるカルボン酸アミドの水素化反応

プロテックアミン側鎖を持つ NHC の前駆体として、下式に示すイミダゾリウム塩を合成し、対応するルテニウム錯体への変換に成功した。



得られた錯体は、比較的温和な条件においてカルボン酸アミドの水素化反応に対して極めて高い活性を示すことを見いだした。たとえば、*N,N*-ジメチルベンズアミドに対して、1 mol% の触媒存在下、塩基として *t*BuOK (5 mol%) を添加すると、2-プロパノール中、水素圧 25 atm、90 °C の条件で反応が進行し、ベンジルアルコールとジメチルアミンを与えた。一方、先行研究においてカルボン酸アミドの水素化能力を有する錯体として開発したジフェニルホスフィノエチルアミン錯体では生成物は trace 量にとどまった。



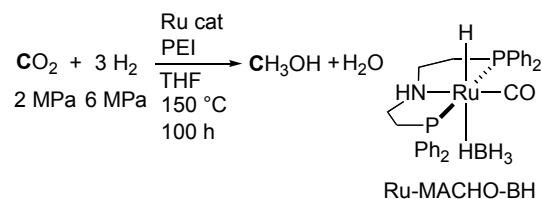
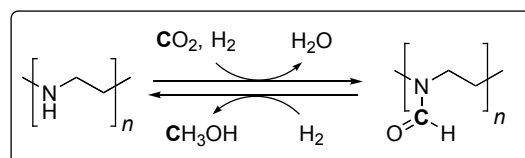
NHC 配位子の電子的効果により、高い塩基性を示すアミド錯体による水素分子の不均衡開裂が促進されるとともに、還元活性種であるヒドリド錯体の求核力が高められたことが、従来の触媒活性を上回った要因と考えられる。

ポリエチレンイミンを用いる二酸化炭素の触媒的水素化反応によるメタノール合成

アミンポリマーとして直鎖状ポリエチレンイミン (PEI) を用い、ルテニウム触媒による二酸化炭素の水素化反応を試みたところ、

ポリマー上が *N*-ホルミル化された生成物が得られることを NMR スペクトルにより確認した。*N*-ホルミル化された割合を定量し、触媒効率を評価した結果、上述の NHC-アミンキレート配位子をもつ Cp*Ru 錯体に比べ、プロテックアミン部位を含む PNP ピンサー型配位子をもつルテニウム錯体 (Ru-MACHO) が高い活性を示した。この錯体は、別途調製した PEI の *N*-ホルミル化体の水素化分解に対しても有効であり、水素圧 50 atm、155 °C の条件下でメタノールが収率良く生成することを確認した。

さらに、分岐状 PEI と Ru-MACHO 錯体の組合せにより、二酸化炭素の水素化反応による直接メタノール合成も達成した。生成するメタノールは、アミンの添加量を越え、金属触媒だけでなく、アミンの使用も触媒量に抑え得ることを実験的に裏付けることができた。



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 10 件)

① Atsushi Ueno, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Heterolysis of NH-Indoles by Bifunctional Amido Complexes and Applications to Carboxylation with Carbon Dioxide, *Organometallics*, 査読有、Vol. 33, 2014, pp. 4479-4485.

DOI: 10.1021/om500695a

② Takao Ikariya, Yoshihito Kayaki, Hydrogenation of Carboxylic Acid Derivatives with Bifunctional Ruthenium Catalysts, *Pure and Applied Chemistry*, 査読有、Vol. 86, 2014, pp. 933-943.

DOI: 10.1515/pac-2014-0103

③ Junki Moritani, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Advantageous Asymmetric Ketone Reduction with Competitive Hydrogenation/Transfer Hydrogenation System Using Chiral Bifunctional Iridium Catalysts, *RSC Advances*, 査読有、Vol. 4, 2014, pp. 61001-61004.

DOI: 10.1039/c4ra07854c

④ Yasuhiro Sato, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Azametallametalloocene Formation via Double sp^3 C-H Activation of 6-Substituted Toluidines by a Half-sandwich Acetatoiridium Complex, *Chemistry Letters*, 査読有、Vol. 44, 2015, pp. 188-190.

DOI: 10.1246/cl.140954

⑤ Ryo Watari, Yoshihito Kayaki, Shin-ichi Hirano, Norio Matsumoto, Takao Ikariya, Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formate Catalyzed by a Copper/1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene System, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 査読有、Vol. 357, 2015, pp. 1369-1373.

DOI: 10.1002/adsc.201500043

⑥ Kyohei Yamashita, Shun Hase, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Highly Selective Carboxylative Cyclization of Allenylmethylamines with Carbon Dioxide Using *N*-heterocyclic Carbene–Silver Catalysts, *Organic Letters*, 査読有、Vol. 17, 2015, pp. 2334-2337.

DOI: 10.1021/acs.orglett.5b00809

⑦ Shun Hase, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Mechanistic Aspects of the Carboxylative Cyclization of Propargylamines and Carbon Dioxide Catalyzed by Gold(I) Complexes Bearing an *N*-Heterocyclic Carbene Ligand, *ACS Catalysis* 査読有、Vol. 5, 2015, pp. 5135-5140.

DOI: 10.1021/acscatal.5b01335

⑧ Asuka Matsunami, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Enhanced Hydrogen Generation from Formic Acid by Half-Sandwich Ir(III) Complexes with Metal/NH Bifunctionality: A Pronounced Switch from Transfer Hydrogenation, *Chemistry A European Journal*, 査読有、Vol. 21, 2015, pp. 13513-13517.

DOI: 10.1002/chem.201502412

⑨ Yoshihito Kayaki, Synthetic Chemistry of Alkenylgold Complexes Associated with Catalytic Intermediates, *Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry*, 査読有、Vol. 66, 2015, pp. 3-11.

DOI: 10.4019/bjssc.66.3

⑩ Yasuhiro Sato, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Cationic Iridium and Rhodium Complexes with C–N Chelating Primary Benzylic Amine Ligands as Potent Catalysts for Hydrogenation of Unsaturated Carbon–Nitrogen Bonds, *Organometallics*, 査読有、Vol. 35, 2016, pp. 1257-1264.

DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00133

〔学会発表〕(計 26 件)

① 長谷俊, 榎木啓人, 碓屋隆雄, 二酸化炭素混合ガスを用いる触媒的環状ウレタン合成, 第 3 回 JACI/GSC シンポジウム, 2014/6/23, 東京国際フォーラム.

② Kyohei Yamashita, Shun Hase, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Carboxylative Cyclization of Allenylmethylamines Using Carbon Dioxide Catalyzed by NHC–Silver(I) Complexes, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), 2014/7/14, ロイトン札幌.

③ Yoshihito Kayaki, Teruhiro Kawano, Ryo Watari, Takao Ikariya, Catalytic Hydrogenation of Carboxamides with a New Bifunctional Cp*Ru Complex Bearing a Primary Amine–NHC Chelate Ligand, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2014), 2014/7/15,

ロイトン札幌.

④ Yoshihito Kayaki, Shun Hase, Takao Ikariya, Synthesis and Properties of Alkenylgold(I) Complexes as Key Intermediates in Catalytic Carboxylative Cyclization of Propargylamines, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), 2014/7/24, Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Singapore.

⑤ Asuka Matsunami, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, The C–F Bond Cleavage by Hydrido-iridium Complexes Bearing Fluorinated Arenesulfonyl DPEN Ligands, The 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), 2014/7/21-24, Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Singapore.

⑥ 松並明日香, 榎木啓人, 碓屋隆雄, 協奏機能イリジウム錯体を用いるギ酸分解による触媒の水素生成, 錯体化学会第 64 回討論会, 2014/9/19, 中央大学後楽園キャンパス.

⑦ 榎木啓人, 森谷隼紀, 碓屋隆雄, 不斉水素移動反応の活性種となる協奏機能ヒドリドイリジウム錯体の合成と立体識別, 第 61 回有機金属化学討論会, 2014/9/25, 九州大学病院キャンパス医学部百年講堂.

⑧ 山下恭平, 長谷俊, 榎木啓人, 碓屋隆雄, NHC–銀錯体による二酸化炭素、アレニルメチルアミンからの環状ウレタン合成, 第 106 回有機合成シンポジウム, 2014/11/7, 早稲田大学 18 号館国際会議場.

⑨ 平島遼, 佐藤康博, 桑田繁樹, 榎木啓人, プロテック C–N キレートアミン配位子を持つハーフサンドイッチ型アルキルイリジウムおよびロジウム錯体の合成とその性質, 日本化学会第 95 春季年会, 2015/3/28, 日本大学理工学部船橋キャンパス.

⑩ 佐藤康博, 榎木啓人, 碓屋隆雄, 協奏機能 C–N キレートイリジウム錯体を用いた 2-プロパノールを水素源とする二酸化炭素の水素移動型還元反応, 日本化学会第 95 春季年会, 2015/3/28, 日本大学理工学部船橋キャンパス.

⑪ 松並明日香, 榎木啓人, 碓屋隆雄, 2,3,4,5-テトラフルオロベンゼンスルホニル置換基をもつ DPEN-イリジウム錯体の分子内 C–F および C–H 結合切断, 日本化学会第 95 春季年会, 2015/3/28, 日本大学理工学部船橋キャンパス.

⑫ 長谷俊, 榎木啓人, 碓屋隆雄, NHC–金(I)触媒を用いるプロパルギルアミンの環化カルボキシル化反応: 選択的六員環ウレタン生成, 日本化学会第 95 春季年会, 2015/3/28, 日本大学理工学部船橋キャンパス.

⑬ Yoshihito Kayaki, Shun Hase, Kyohei Yamashita, Takao Ikariya, Carboxylative Cyclization of Propargylamines and Allenylmethylamines Catalyzed by Group 11 Metal Complexes, The 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (OMCOS18), 2015/7/1, Meria Sitges, Spain.

⑭ Ryo Watari, Yoshihito Kayaki, Shin-ichi Hirano, Norio Matsumoto, Takao Ikariya, Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formate Catalyzed by Copper

Complexes, The 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (OMCOS18), 2015/7/1, Meria Sitges, Spain.

⑮ Asuka Matsunami, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Application of Bifunctional Iridium Complexes to Catalytic Hydrogen Production from Formic Acid, The 18th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed towards Organic Synthesis (OMCOS18), 2015/7/1, Meria Sitges, Spain.

⑯ 長谷俊, 榎木啓人, 碓屋隆雄, Mechanistic Study on Selective Formation of Six-membered Urethanes in Carboxylative Cyclization of Propargylamines Using NHC-Au(I) Catalysts, 第 62 回有機金属化学討論会, 2014/9/8, 関西大学千里山キャンパス.

⑰ 松並明日香, 榎木啓人, 碓屋隆雄, Hydrogen Evolution from Formic Acid Using Bifunctional Iridium Catalysts Having Protic Chelate Amine Ligands, 第 62 回有機金属化学討論会, 2014/9/9, 関西大学千里山キャンパス.

⑱ 平島遼, 佐藤康博, 桑田繁樹, 榎木啓人, プロテックなアミン配位子を持つハーフサンドイッチ型アリルイリジウム錯体の分子内プロトン移動反応, 錯体化学会第 65 回討論会, 2015/9/21, 奈良女子大学.

⑲ 平島遼, 佐藤康博, 桑田繁樹, 榎木啓人, 協奏機能 C-N キレートアミドイリジウム錯体によるアリル化合物の脱プロトン化反応, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 2015/10/13, タワーホール船堀.

⑳ 其田侑也, 松並明日香, 桑田繁樹, 榎木啓人, 協奏機能 8 族・9 族金属錯体を用いた 1,2-ジイミンの不斉水素化反応, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 2015/10/13, タワーホール船堀.

㉑ 吉村厚樹, 亘理龍, 桑田繁樹, 榎木啓人, ポリエチレンイミンを用いた二酸化炭素の触媒的水素化反応, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ, 2015/10/14, タワーホール船堀.

㉒ Yoshihito Kayaki, Hydrogenation and Dehydrogenation Processes Based on Bifunctional Ru and Ir Complexes Bearing Protic Amine Chelate Ligands, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), 2015/12/17, Hyatt Regency Waikiki, USA.

㉓ Asuka Matsunami, Yoshihito Kayaki, Takao Ikariya, Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using Bifunctional Iridium Complexes Bearing Sulfonylated Diamine Ligands, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), 2015/12/17, Hawaii Convention Center, USA.

㉔ 吉村厚樹, 亘理龍, 桑田繁樹, 榎木啓人, アミン系ポリマーを用いた二酸化炭素からメタノールへの触媒的水素化反応, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016/3/24, 同志社大学京田辺キャンパス.

㉕ 松並明日香, 桑田繁樹, 榎木啓人, 協奏機能イリジウム触媒を用いたギ酸塩やアルコールを水素源とする芳香族フッ素化合物の触媒的水素移動型水素化脱フッ素化反応, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016/3/25, 同志社大学京田辺キャンパス.

㉖ 亘理龍, 松本伯夫, 桑田繁樹, 榎木啓人, DBU 修飾高分子を配位子とする銅触媒を用いたアルデヒドならびにケトンの水素化反応の開発, 日本化学会第 96 回春季年会, 2016/3/26, 同志社大学京田辺キャンパス.

〔図書〕 (計 1 件)

榎木啓人, 二酸化炭素を用いる不飽和アミンの環化カルボキシル化反応による環状ウレタン合成, 二酸化炭素を用いた化学品製造技術第 3 章第 4 節, 杉本裕監修, S&T 出版, 2016 年, pp. 201-214.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 触媒又はその前駆体並びにこれらを利用した二酸化炭素の水素化方法及びギ酸塩の製造方法

発明者: 亘理龍, 榎木啓人, 平野伸一, 松本伯夫, 碓屋隆雄

権利者: 一般財団法人電力中央研究所

種類: 特許

番号: 特願 2014-172384

出願年月日: 2014/8/27

国内外の別: 国内

名称: アルデヒド及びケトンの水素化還元用の触媒

発明者: 亘理龍, 榎木啓人, 桑田繁樹

権利者: 一般財団法人電力中央研究所

種類: 特許

番号: 特願 2016-045445

出願年月日: 2016/3/9

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 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

桑田研究室ホームページ

<http://www.apc.titech.ac.jp/~skuwata/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎木 啓人 (KAYAKI YOSHIHITO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 2 0 5 7 2 7 0 4

(2) 研究分担者

亘理 龍 (WATARI RYO)

一般財団法人電力中央研究所・環境科学研究所・研究員

研究者番号： 00638009