

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620153

研究課題名(和文)再生可能な天然有機資源からの温和な条件下での高効率的水素製造

研究課題名(英文)Efficient Hydrogen Production from Renewable Natural Organic Resources Under Mild Conditions

研究代表者

藤田 健一 (FUJITA, Ken-ichi)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・教授

研究者番号：80293843

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)：本研究は、研究代表者らがこれまでに開発してきた、有機化合物の脱水素化を水中で実現する触媒系を発展させ、再生可能な天然有機資源から高効率に水素を製造する触媒系を開発することを目的として遂行した。

その結果、以下の成果を得た。1) まず、水中で高い脱水素化触媒機能を発現する新規イリジウム錯体触媒を合成した。さらに、2) 各種糖類ならびに糖アルコールを含む多価アルコールの脱水素化に有効な新しい触媒系の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：This study has been carried out to develop a new catalytic system for the efficient production of hydrogen from renewable natural organic resources on the basis of our previous works on dehydrogenation of organic molecules in aqueous media catalyzed by a water-soluble transition metal complex.

The results obtained are as follows. 1) A novel iridium complex, which exhibit high catalytic performance for dehydrogenation in aqueous media, has been synthesized. 2) New catalytic systems for the dehydrogenation of various polyhydric alcohols including carbohydrates and sugar alcohols have been successfully developed.

研究分野：有機金属化学

キーワード：イリジウム触媒 脱水素化反応 機能性配位子 水素 糖類 天然有機資源

1. 研究開始当初の背景

近年、水素は低炭素社会実現の観点から理想的なエネルギー源として注目されており、効率的、安全かつ持続可能な水素製造法の開発が求められている。現在、水素は主に化石資源に由来する有機資源の水蒸気改質法で製造されている。今後、エネルギー源として水素を活用する低炭素社会への移行を進めるためには、化石資源に依存しない天然有機資源を原料とする水素製造法の確立が大きな課題である。例えば、植物の栽培によって再生可能な天然有機資源から、触媒的な脱水素化反応により温和な条件下で水素を製造することができれば、その意義は極めて大きい。

再生可能な天然有機資源から効率的に水素を製造する研究としては、糖類の脱水素化反応が知られ、金属触媒あるいは酵素触媒を用いた報告例がある。しかし、前者は通常、不均一系の金属触媒の存在下、過酷な高温条件(300℃以上)で行われる。また後者は反応速度が遅く、触媒の酵素培養に手間がかかる上、大スケール化には適さない。このような背景から、天然有機資源の脱水素化反応を、高性能触媒を用い温和な条件下で実現する新しい触媒系の開発が必要である。

最近、本研究者らは、金属と協働的に働く機能性配位子を導入した新規水溶性イリジウム錯体を合成し、これを触媒に用いる水中でのアルコール類の脱水素化反応の開発に成功した。この反応は、アルコール性水酸基の脱水素化を伴った酸化反応を水中で行うことが可能にし、共生産物として水素を製造できることを表している。この発見を契機として本研究者らは、分子中に多数の水酸基を有する天然資源由来の水溶性有機化合物(糖類等)の脱水素化反応によって水素を製造する新しい触媒系の開発に関する研究を着想した。

2. 研究の目的

本研究は、高性能な脱水素化触媒を設計・合成し、これを活用して再生可能な天然有機資源からの高効率な水素製造法を確立することを目的とするものである。この目的を達成するため当該研究期間に、(1)新規水溶性脱水素化錯体触媒の合成ならびに触媒性能評価、(2)グルコースをはじめとする各種糖類の脱水素化触媒系の開発、(3)糖アルコールを含む各種多価アルコールの脱水素化触媒系の開発、等について計画し研究を実施した。

3. 研究の方法

(1)新規水溶性脱水素化錯体触媒の合成ならびに触媒性能評価

新規な高活性水溶性脱水素化錯体触媒を合成することを目的とし、前駆錯体として $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (Cp^* : ペンタメチルシクロペンタジエニル)、 $[\text{Cp}^*\text{IrI}_2]_2$ 、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OTf}]_2$

(OTf: トリフルオロメタンスルホネート)等を用い、各種機能性配位子の導入を検討した。得られた新規水溶性錯体の脱水素化触媒としての性能を明らかにするため、第二級アルコールの脱水素的酸化反応をとりあげて調査した。

(2)グルコースをはじめとする各種糖類の脱水素化触媒系の開発

本研究で新規に合成した水溶性イリジウム錯体触媒ならびに本研究者が従来合成してきた水溶性イリジウム錯体触媒を用い、グルコースの脱水素化による水素製造反応を検討した。さらに、明らかになった最適の反応条件下において、さまざまな単糖類および二糖類の脱水素化反応について調査した。

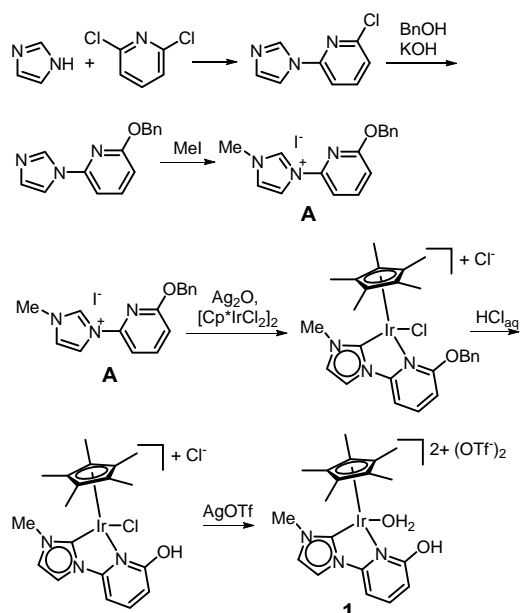
(3)糖アルコールを含む各種多価アルコールの脱水素化触媒系の開発

水溶性イリジウム錯体触媒を用い、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセロール等をはじめとする各種多価アルコールの脱水素化について調査し、水素を効率的に製造する触媒系の開発に取り組んだ。

4. 研究成果

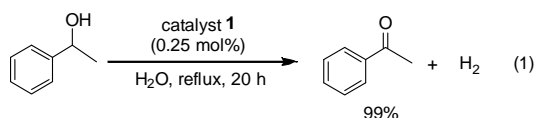
(1)新規水溶性脱水素化錯体触媒の合成ならびに触媒性能評価

イミダゾールと2,6-ジクロロピリジン为原料として用い、Scheme 1 に示した経路で新規機能性配位子 A を合成した。続いて、前駆錯体 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ と配位子 A とを反応させることによって、新規イリジウム錯体触媒 1 を得た。新規錯体触媒 1 の構造は、スペクトルデータ、元素分析および単結晶 X 線構造解析の結果により明らかにした。なお、触媒 1 は水に極めてよく溶けた。

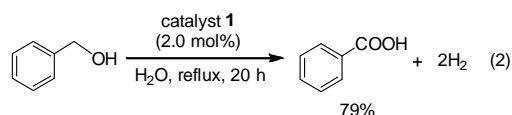


Scheme 1

次に、触媒 1 の脱水素化性能を評価するため、アルコールの脱水素的酸化反応をとりあげて検討した。式 1 に示すように、触媒 1 は 1-フェニルエタノールの水溶媒中での脱水素的酸化によってアセトフェノンへと変換する反応において高い触媒活性を示した。



さらに、触媒 1 を用いることにより、ベンジルアルコールをはじめとする第一級アルコールを、水素の発生を伴って対応するカルボン酸へと効率的に変換することができた (式 2)。

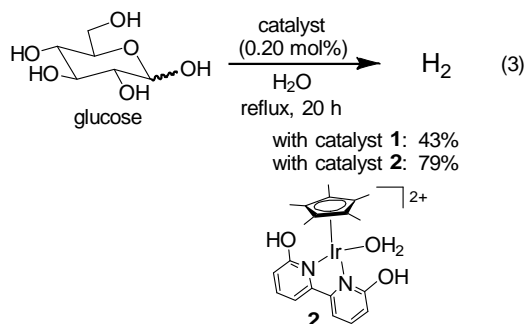


このように本研究では、新規錯体触媒 1 の設計・合成に成功し、この触媒が水溶媒中でのアルコールの脱水素的酸化反応において高い触媒活性を発現することを明らかにした。

(2) グルコースをはじめとする各種糖類の脱水素化触媒系の開発

水溶性イリジウム錯体触媒を用い、グルコースの脱水素化による水素製造反応を検討した。上述の触媒 1 および、本研究者が過去に開発した触媒 2 を用いて調査したところ、いずれも活性を示すことがわかった。

フラスコにグルコース、触媒、溶媒を加え、ガスビュレットに接続した後にオイルバスに浸して加熱還流を行った。発生した水素をガスビュレットに捕集して定量し、その収率は、グルコース 1 分子から水素が 1 分子発生したときを 100% として算出した。結果を式 3 に示す。機能性配位子として 6,6'-ジヒドロキシ-2,2'-ピリジン を有する水溶性イリジウム錯体触媒 2 が高活性を示したため、以後の検討ではこれを最適の触媒として調査を進めた。



続いて、糖類として代表的な各種単糖類および二糖類を用い、水溶性イリジウム錯体触媒 2 の存在下で脱水素化反応を行った。結果を Table 1 に示す。

グルコース以外の一般的な単糖類であるガラクトースやマンノースを用いた場合にも脱水素化反応が良好に進行した。これらの単糖類においては、アキシアル結合をしている水酸基が一部存在するが、このことは脱水素化反応を阻害しないことがわかった。

これに対し、アノマー位にヒドロキシメチル基が結合しているフルクトースにおいては、アノマー位の水酸基からの脱水素ができないため、水素は低収率でしか得られなかった。なお、五炭糖のアラビノースやキシロースを基質に用いた場合にも、脱水素化反応が良好に進行した。さらに、二糖類を基質に用いた場合、基質 1 分子から、1 分子以上の水素分子が発生した。これは、二糖類からの直接の脱水素化反応が進行したことに加え、反応系が酸性であるために、二糖類のグリコシド結合が加水分解されて生じた単糖類からの脱水素化反応もあわせて進行したと考えられる。一方、アノマー位のヒドロキシ基同士がグリコシド結合をしたトレハロースのような二糖類を基質として用いた場合、収率の低下が見られた。

このように、単糖類においてはその立体構造に関わらず一定以上の収率で水素を発生させることができた。また、二糖類についても脱水素化反応の進行が確認されたことから、糖類全般についての脱水素化反応へと発展できる可能性を示している。

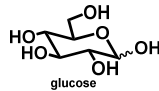
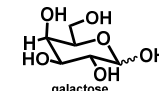
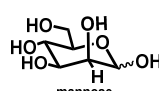
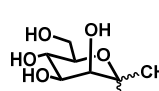
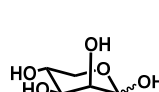

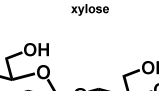
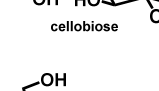
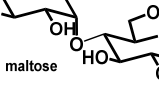
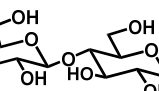
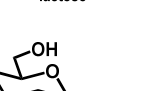
(3) 糖アルコールを含む各種多価アルコールの脱水素化触媒系の開発

天然有機資源から容易に得ることができると多価アルコール(エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセロール)の脱水素化による水素製造反応について検討した。モノカチオン性のイリジウム錯体触媒 3 を用い、無溶媒条件下 220 °C での反応を検討したところ、Table 2 に示すように、高い触媒回転数 (TON) で水素を与えることがわかった。

また、1,4-ブタンジオールを原料とする脱水素化反応は、イリジウム錯体触媒 4 を用いることによって温和な条件下で良好に進行し、水素と γ -ブチロラクトンを定量的に与えた (式 4)。

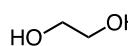
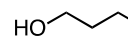

このように、本研究では、糖アルコールを含む天然有機資源から得ることのできる各種多価アルコールの脱水素化触媒系を構築し、水素を効率的に製造する手法の開発に成功した。

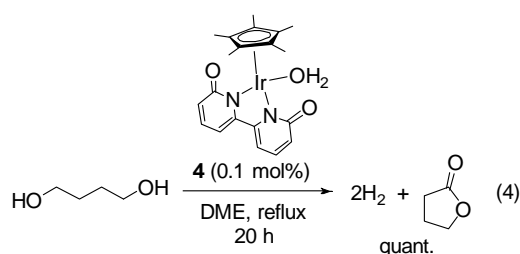
Table 1. Dehydrogenation of Carbohydrates Catalyzed by **2**

substrate		catalyst 2 (1.0 mol%)	H ₂
		H ₂ O, reflux, 20 h	
Entry	Substrate	Yield of H ₂ [%]	
1	 glucose	95	
2	 galactose	87	
3	 mannose	83	
4	 Fructose	11	
5	 arabinose	83	
6 ^a	 xylose	72	
7	 cellobiose	125	
8	 maltose	125	
9	 lactose	147	
10	 trehalose	46	
11	 sucrose	79	

^a 0.50 mol% of catalyst **2** was used.

Table 2. Hydrogen Evolution from Various Polyhydric Alcohols Catalyzed by **3**

substrate		catalyst 3 (5 × 10 ⁻³ mol%)	H ₂
		without solvent, 220 °C	
substrate	TON (1 h)	TON (20 h)	
	1240	4300	
	323	700	
	398	680	



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2件)

Hydrogen Production from a Methanol-Water Solution Catalyzed by an Anionic Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand under Weakly Basic Conditions, Fujita, K.; Kawahara, R.; Aikawa, T.; Yamaguchi, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 9057-9060. 査読有. DOI: 10.1002/anie.201502194.

ディビジョン・トピックス: 均一系錯体触媒を活用するメタノール水溶液からの水素製造, 藤田健一, *化学と工業*, **2015**, *68*(9), 820. 査読なし. URL: <http://www.chemistry.or.jp/division-topics/2015/09/post-46.html>.

[学会発表](計13件)

Dehydrogenation of Methanol-Water Solution Catalyzed by a New Water-Soluble Anionic Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand, Fujita, K.; Aikawa, T.; Kawahara, R.; Tanaka, Y.; Yamaguchi, R., 26th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), 1P198, Royton Sapporo (北海道札幌市),

JAPAN, July 14, 2014.

機能性配位子を有する脱水素化錯体触媒の開発とその活用(招待講演), 藤田健二, 第70回白鷺セミナー, 大阪府立大学(大阪府堺市), 2014年7月25日.

機能性配位子を有する水溶性イリジウム錯体触媒を用いた水溶媒中でのジオール類の脱水素的ラクトン化反応, 山口良平, 伊藤航, 藤田健二, 第44回複素環化学討論会, 2P-51, 札幌市民ホール(北海道札幌市), 2014年9月11日.

機能性含窒素複素環カルベン配位子を有する新規水溶性イリジウム錯体触媒を用いた水溶媒中でのアルコールの脱水素的酸化, 田中雄飛, 田村竜一, 藤田健二, 山口良平, 第61回有機金属化学討論会, P2C-24, 九州大学医学部百年講堂(福岡県福岡市), 2014年9月24日.

イリジウム錯体触媒を用いた第一級アルコールの水中での脱水素化反応によるカルボン酸合成, 田中雄飛, 山口良平, 藤田健二, 日本化学会第95春季年会, 1E5-18, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2015年3月26日.

機能性ピピリドナート配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いた多価アルコールの脱水素化反応, 永野祐大, 山口良平, 藤田健二, 日本化学会第95春季年会, 1E5-19, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2015年3月26日.

機能性配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いたメタノール水溶液からの効率的な水素製造, 相川卓哉, 川原諒子, 藤田健二, 山口良平, 日本化学会第95春季年会, 1PC-009, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2015年3月26日.

Hydrogen Production from Methanol-Water Solution Catalyzed by an Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand under Mild Conditions, Fujita, K.; Kawahara, R.; Aikawa, T.; Yamaguchi, R., 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-7) and 4th JACI/GSC Symposium, B-7-05, 一橋大学一橋講堂(東京都千代田区), JAPAN, July 8, 2015.

機能性ピピリドナート配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いたジオール類の脱水素的ラクトン化反応, 永野祐大, 藤田健二, 第5回CSJ化学フェスタ2015, P4-065, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 2015年10月14日.

Hydrogen Production from a Methanol-Water Solution Catalyzed by a Water-Soluble Iridium Complex under Mild Conditions (Invited Lecture), Fujita, K., 10th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-10), IL-30, Kaohsiung, TAIWAN, November 5, 2015.

イリジウム触媒を用いたジオール類の脱水素的環化によるラクトン合成, 永野祐大, 藤田健二, 第45回複素環化学討論会, 1P-32, 早稲田大学国際会議場(東京都新宿区), 2015年11月19日.

機能性ピピリドナート配位子を有する新しいイリジウム錯体の合成とメタノール水溶液からの水素製造における触媒性能, 梶田舜平, 吉田真人, 藤田健二, 日本化学会第96春季年会, 3PC-086, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市), 2016年3月26日.

機能性ピピリドナート配位子を有するイリジウム錯体触媒を用いた多価アルコールからの水素発生反応, 永野祐大, 藤田健二, 日本化学会第96春季年会, 3PC-088, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市), 2016年3月26日.

[図書](計1件)

Ligand Platforms in Homogenous Catalytic Reactions with Metals: Practice and Applications for Green Organic Transformations, Yamaguchi, R.; Fujita, K., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2014.

[その他]

研究成果の一部は以下のホームページにおいても公開している。

<http://www.greenchem.h.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 健一 (FUJITA Ken-ichi)
京都大学・人間・環境学研究科・教授
研究者番号: 80293843

(2) 連携研究者

山口 良平 (YAMAGUCHI Ryohei)
京都大学・人間・環境学研究科・名誉教授
研究者番号: 40115960