

# アルコールの脱水素的酸化を効率的に進行させる新規触媒を開発

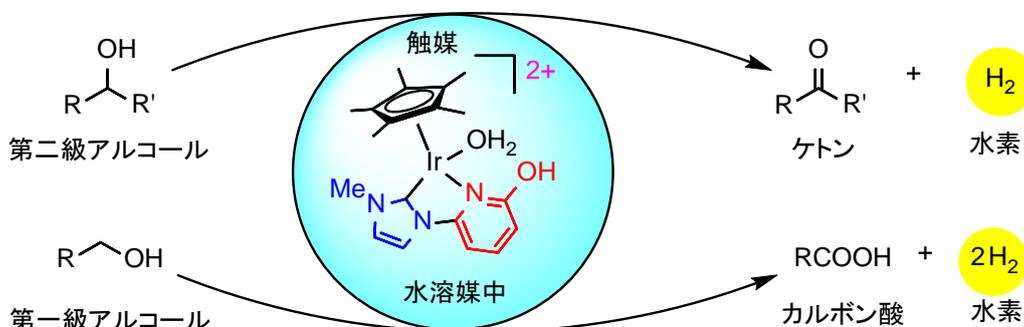
## 概要

近年、環境負荷が小さく効率の良い、触媒を活用した有機分子変換法の開拓が求められています。なかでも、触媒を用いた有機分子の脱水素化を基軸とした反応に注目が集まっています。たとえば、アルコールを酸化させアルデヒド、ケトン等へ変換する反応は有機化学における最も基本的かつ重要な反応ですが、これまでは毒性の高い酸化剤を大量に用いて行われてきました。これに対し、酸化剤を用いることなく脱水素化を伴って同様の変換を達成する触媒的な反応が最近注目されています。特に触媒を用いてアルコールから水素を取り出す反応は、クリーンエネルギーとして期待の大きい水素の製造という観点からも、その発展が期待されています。

藤田健一京都大学大学院人間・環境学研究科教授らの研究グループは、水溶媒中でアルコールの脱水素的酸化を効率的に進行させる新しいイリジウム触媒を開発しました。この新しいイリジウム触媒は極めて水に溶けやすく、空気中や水中でも長期にわたって安定な触媒であり、扱いやすく高性能という利点があります。

このイリジウム触媒を水溶媒中で使用することにより、第二級アルコールを原料とする場合にはケトン、第一級アルコールを原料とする場合にはカルボン酸を合成することができます。副生成物は水素ガスだけです。さらに、簡単な処理で触媒を回収、再利用も可能なため、大変環境負荷の小さい有機分子変換法だといえます。

論文は9月25日、ACS Catalysis に掲載されました。



## 1. 背景

従来の合成化学手法を見直し、環境に配慮した新しい触媒的な有機分子変換法の開発が必要とされています。特に、グリーンケミストリーの観点から、原子効率に優れ、触媒を活用する直截的な分子変換に基づいた合成反応の開拓が強く求められています。この背景のもと、有機分子の脱水素的変換を基軸とする有機合成反応に注目が集まっています。

今回の研究では例として、アルコールの酸化によってアルデヒド・ケトン、あるいはカルボン酸等のカルボニル化合物を合成する反応をとりあげました。これらの反応は従来、クロムやマンガン等の有害な重金属酸化剤を反応の原料以上の量を用いて実施されるのが一般的であり、目的生成物に加えて酸化剤に由来する廃棄物を多量に生み出してしまうという大きな問題がありました。近年、酸素や過酸化水素、あるいはアセトンといった環境負荷の比較的小さい酸化剤を遷移金属触媒と組み合わせて酸化反応を達成する触媒が利用され始め

ています。しかし、グリーンケミストリーや原子効率の観点からみると、酸化剤を一切使用しない反応こそが理想です。今回開発した手法には、目的生成物のカルボニル化合物に加えてエネルギーとしての利用価値が大きい水素を同時に得られるという利点もあります。さらに、有機化合物の変換反応は通常、有機溶媒の中で行われてきましたが、これを水溶媒に代えることができれば、反応の環境調和性はさらに向上し、とても有用な合成化学手法になると期待できます。

当研究グループではこれまでも、水溶媒中でアルコールの脱水素的酸化反応を実現するイリジウム触媒を開発してきました。しかしその触媒活性は十分に高いとはいえず、より高活性な触媒の開発が望まれていました。今回の研究では、触媒分子の設計を見直し、新しい機能性配位子を合成してイリジウムに結合させた新規触媒を合成し、その性能を調査しました。

## 2. 研究手法・成果

触媒分子の設計を見直すため、機能性配位子の構造を再検討しました。当研究グループでは、これまでに進めてきた一連の研究の中で、触媒性能を長期間持続させる手法や、脱水素化反応を高効率に行う触媒を開発してきました。これらをふまえ、本研究では最初に、電子供与性が極めて高いことが知られている含窒素複素環カルベン（NHC）と、脱水素化反応において中心金属と協働して機能性を発現する 2-ヒドロキシピリジン骨格とを連結した新しい配位子を設計しました。そして、実際にそのようなキレート型機能性配位子を合成し、イリジウムと結合させることによって、水に溶けやすく、空気中でも安定で取り扱いやすい新規触媒を得ることに成功しました。

新規触媒の性能を確認するため、第二級アルコールである 1-フェニルエタノールの脱水素的酸化反応を調査したところ、従来の触媒に比べて、3 倍以上の高い触媒活性を示すことがわかりました。この新しい触媒を用いれば、さまざまな官能基が結合している第二級アルコールの反応において、アルコール部位だけを選択的に脱水素的酸化してケトンを効率的に得ることができます。加えて、新規触媒は高活性であるため、使用する触媒量を少なく抑えられることも特長です。また、触媒を回収して再利用できることも明らかにしました。このように、今回合成した新規触媒は、水溶媒中でのアルコールの脱水素的酸化反応において、これまでに知られている触媒のなかで最も高活性であるといえます。

さらに、第一級アルコールの反応を行うとカルボン酸が得られることも明らかとなりました。第一級アルコールの脱水素的酸化反応によってカルボン酸を合成する触媒反応は、これまでも複数の報告例がありました。しかし、これまでの手法は全て強塩基性試剤を大量に添加した条件下で行わねばならないものでした。一方、本研究の場合は、第一級アルコールと触媒を水溶媒中で加熱還流させるだけでカルボン酸が得られるので、簡便かつ安全な条件下で、実施できることが特長です。

このように、本研究では、環境調和性に優れた水を溶媒として用い、有害な酸化剤を必要とせず、水素ガスの副生を伴うだけという、非常に理想的な条件下でのアルコールの脱水素的酸化反応を達成することができました。この成果は、環境に調和した有機合成触媒系を設計する上で、重要な知見を与えるとともに、多段階有機合成を計画する際の 1 つのキーステップとして、大きな利用価値があると考えられます。

## 3. 波及効果、今後の予定

高性能な遷移金属触媒を活用し、環境調和性に優れた有機合成手法の開発は、世界中の多くの研究者が取り

組んでおり、最近の約 20 年間の進歩は目覚ましいものです。しかし、ほとんどの遷移金属触媒は、水に対して不安定であったり、水にはまったく溶解しないものであったり、空気中で取り扱えるほど安定ではないものであったりと、実用面での課題を多く抱えています。本研究で開発した触媒は、これらいずれの課題もクリアしていることに特長があり、実用性の高い触媒としての期待が大きいと考えられます。しかし、第一級アルコールの脱水素的酸化によるカルボン酸合成については、比較的多くの量の触媒を使用して行わなければならないため、今後はこの点の解決につながるような、さらに高性能・高活性な触媒分子を設計して、合成することが課題と考えています。

#### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省科学研究費「新学術領域研究：精密制御反応場」、ならびに日本学術振興会科学研究費「基盤研究 (B)」による支援を受けました。

##### <論文タイトルと著者>

タイトル： Dehydrogenative Oxidation of Alcohols in Aqueous Media Catalyzed by a Water-Soluble Dicationic Iridium Complex Bearing a Functional N-Heterocyclic Carbene Ligand without Using Base

著者： Ken-ichi Fujita, Ryuichi Tamura, Yuhi Tanaka, Masato Yoshida, Mitsuki Onoda, Ryohei Yamaguchi

掲載誌： *ACS Catalysis* (DOI: 10.1021/acscatal.7b02560)