

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		新規協働触媒作用によるバイオマス選択的変換反応開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Selective transformation of biomass by novel cooperative catalysis			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)クスモト	名)シュウヘイ	研究期間 B	2016 ~ 2017 年
	漢字 CB	楠本	周平	報告年度 YR	2017 年
	ローマ字 CZ	KUSUMOTO	Shuhei	研究機関名	東京大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 助教			
<p>概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)</p> <p>再生可能資源として二酸化炭素、脂肪酸誘導体、リグニン分解物に焦点を当ててその選択的変換反応開発を行った。以下にそれぞれについて詳細を記す。</p> <p>(1) 二酸化炭素 我々は2009年に PNP ピンサー型イリジウム錯体が二酸化炭素水素化において世界最高の触媒回転数を示すことを報告している。今回ピリジン環上にメキシ基を導入した錯体、ピリジン環中に窒素原子を導入した錯体を合成し、二酸化炭素水素化触媒活性を比較した。より工業化において有利であると考えられる有機塩基条件下での反応最適化を行い、配位子中ピリジン環の4位にメキシ基を導入し、イリジウム上に塩化物イオンを導入することで活性の向上を達成した。</p> <p>(2) カルボン酸誘導体の直接脱水素化反応開発 我々はヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウムジヒドライド錯体を用いることで2013年に初めてケトン、エステル、アミドといったカルボニル化合物の酸化剤を用いない脱水素反応を報告した。今回は、より簡便に調製可能なペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウムクロリドを触媒としてもケトン、アミドに関して同様の脱水素化が進行することを見出し、報告した。また、種々検討により、ペンタメチルシクロペンタジエニル錯体を用いた際は対アニオンとして塩化物イオンを持つことが重要であり、また触媒作用は均一系分子触媒として働いていることを明らかにした。</p> <p>(3) リグニン部分構造の還元触媒開発 2015年に報告したヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム触媒に加え、ヒドロキシピリジンイリジウム錯体やルテニウムアミド錯体を用いたフェノール類、アニソール類の炭素-酸素結合加水素分解反応を検討した。結果、ヒドロキシピリジン錯体を用いた際もアニソールの水素による脱メチル化が進行することを見出した。また、ヒドロキシシクロペンタジエニルイリジウム錯体によるアニソール類の水素による脱メチル化においてイリジウム上の中性配位子がより電子供与性の方が触媒活性が向上することも発見した。</p>					
キーワード FA	バイオマス	触媒	イリジウム	水素化	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Dehydrogenation of dimethylamine-borane catalyzed by half-sandwich Ir and Rh complexes: Mechanism and the role of Cp* non-innocence							
	著者名 <sup>GA</sup>	S. Pal, S. Kusumoto, K. Nozaki	雑誌名 <sup>GC</sup>	<i>Organometallics</i>					
	ページ <sup>GF</sup>	906~914	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	8	巻号 <sup>GD</sup>	37
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Cp*Ir-catalyzed Acceptorless Dehydrogenation of Carbon-Carbon Single Bonds							
	著者名 <sup>GA</sup>	H. Ando, S. Kusumoto, W. Wu, K. Nozaki	雑誌名 <sup>GC</sup>	<i>Organometallics</i>					
	ページ <sup>GF</sup>	2317~2322	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	7	巻号 <sup>GD</sup>	36
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Facile styrene formation from ethylene and a phenylplatinum(II) complex leading to an observable platinum(II)-hydride							
	著者名 <sup>GA</sup>	S. Pal, S. Kusumoto, K. Nozaki	雑誌名 <sup>GC</sup>	<i>Organometallics</i>					
	ページ <sup>GF</sup>	502~505	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	7	巻号 <sup>GD</sup>	37
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Development of Highly Active Ir-PNP Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide with Organic Bases							
	著者名 <sup>GA</sup>	W. Aoki, N. Wattanabinin, S. Kusumoto, K. Nozaki	雑誌名 <sup>GC</sup>	<i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i>					
	ページ <sup>GF</sup>	113~124	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	6	巻号 <sup>GD</sup>	89
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要 EZ

We have investigated transition metal catalyzed transformation of carbon dioxide, carboxylic acid derivatives and lignin model compounds aiming at the future utilization of biomass materials.

First, for transformation of CO<sub>2</sub>, methoxy substituted PNP pincer-type iridium complex was developed and found to show higher catalytic activity than non-substituted PNP iridium complex for hydrogenation of CO<sub>2</sub> under organic base condition.

Second, for carboxylic acid derivatives, we found that simple Cp\* iridium chloride complex can catalyze acceptorless dehydrogenation of ketone and amides. In this reaction when simple Cp\* complex was used as catalysts, the use of catalyst bearing chloride counter anion is essential. In addition, this catalytic reaction was suggested to be a homogeneous mononuclear complex catalyzed reaction.

Lastly, we examined the C-O bond hydrogenolysis reaction with lignin model compounds using hydroxypyridine iridium complex and ruthenium amide complexes in addition to the previously reported hydroxycyclopentadienyl iridium complexes. Hydroxypyridine complex was found to catalyze selective demethylation from anisole derivatives under ambient pressure of dihydrogen.