

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		協奏機能イリジウム触媒による難還元性化合物の水素移動型還元反応			
研究テーマ (欧文) AZ		Transfer hydrogenation of less reductionable compounds using bifunctional iridium catalysts			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)カヤキ	名)ヨシヒト	研究期間 B	2014 ~ 2015 年
	漢字 CB	榎木	啓人	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Kayaki	Yoshihito	研究機関名	東京工業大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京工業大学 大学院理工学研究科 助教			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。) キレートアミン配位子を持つイリジウム錯体は、配位窒素原子上のプロトンと金属中心が協働的に作用し、酸化還元触媒としてユニークな機能を示すことが知られている。本研究では、従来研究されてきた、ケトンをはじめとするカルボニル化合物の水素移動還元系を拡張し、アルコールを水素源とする二酸化炭素や芳香族フッ素化合物などの難還元性化合物の変換法を開発した。 特に、ベンジルアミン類に由来する C-N キレート配位子をもつイリジウム錯体は、金属中心の電子密度が高められ、高い還元能力を有する。実際、2-プロパノール中、塩基性条件下において、常圧の二酸化炭素の水素移動還元を試みたところ、ギ酸塩が生成し、触媒回転数は約 700 に達した。 同イリジウム触媒はパーフルオロアレーンの水素化脱フッ素化反応にも有効であり、脱離するフッ化水素を捕捉する無機塩基を添加すると、高い触媒活性を示すことも明らかになった。例えば、ペンタフルオロピリジンは、2-プロパノール溶媒中において選択的に 4 位の炭素- フッ素間結合が切断を受け、水素化脱フッ素化生成物として 2,3,5,6-テトラフルオロピリジンが効率よく得られた。その他の電子不足な芳香族フッ素化合物についても、水素移動反応により同様に還元生成物を与えた。従来、触媒的水素化脱フッ素化反応は、ヒドロシランや水素を還元剤として用いる系が研究されてきたが、本水素移動触媒反応は、高圧反応条件や爆発などの安全上のリスクを回避し、反応廃棄物を抑制する環境調和性の高い合成手法である。					
キーワード FA	水素移動型還元	イリジウム触媒	アミン錯体	水素化脱フッ素化反応	

(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 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

The metal/NH cooperative effect has received much attention as a unique concept for redox transformations between secondary alcohols and ketones. The azametallacyclic iridium complexes derived from benzylic amines have been successfully designed for the enhanced hydrogen transfer ability on the basis of high basicity of the amido complex and strong nucleophilicity of the hydrido(amine) complex due to strong σ -donor nature of the C-N chelating ligand. In this study, we applied the iridium catalyst system to the transfer hydrogenation of less reductionable compounds. By screening experiments, we found that the C-N chelating complexes can promote transfer hydrogenation of atmospheric CO₂ under basic conditions in 2-propanol, leading to form formate salts with a turnover number up to 700. We also disclosed that the same complexes serve as efficient hydrodefluorination catalysts under hydrogen transfer conditions using 2-propanol as the easy-to-handle reducing agent at mild temperature. The beneficial feature of this reduction guided by the metal/NH cooperation was successfully verified by the highly selective transformation of pentafluoropyridine into 2,3,5,6-tetrafluoropyridine. In comparison with the well-investigated hydrodefluorination by hydrosilanes and H₂, this transfer hydrogenation system is advantageous to accelerate the reduction with minimizing the risks of unsafe handling and the reaction wastes.