

環境調和型の水中物質・エネルギー変換反応の開発

福住俊一・小江誠司・末延知義

大阪大学大学院工学研究科・先端科学イノベーションセンターVBL 部門

環境・エネルギープロジェクトチーム

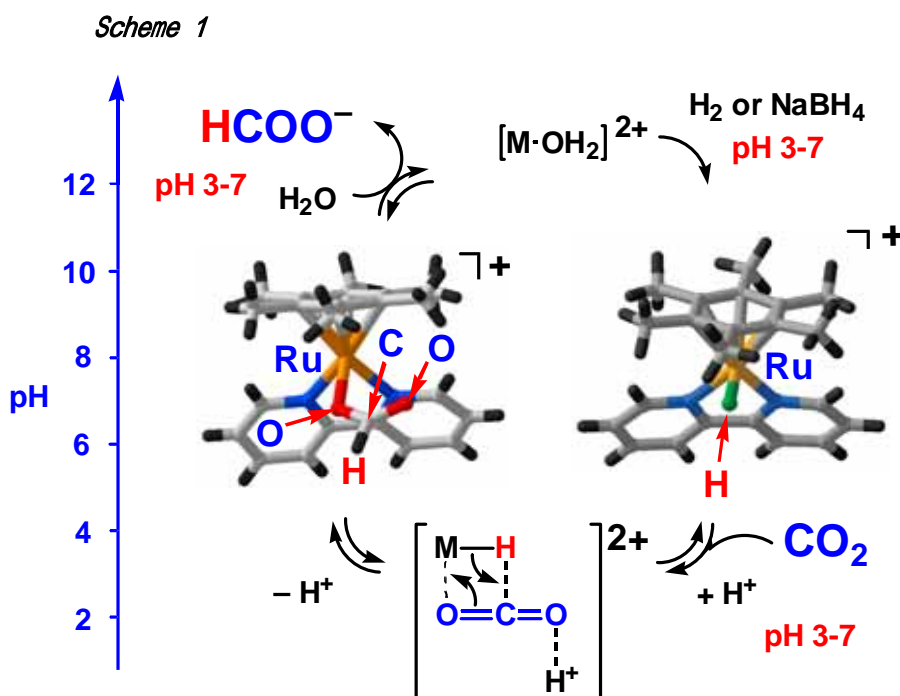
21世紀の化学に要求される研究課題の一つとして、有害かつ枯渇性資源由来の有機溶媒を用いない「環境調和型の水中物質・エネルギー変換反応の開発」が考えられる。ヒドリド(H^-)化合物の多くは水中でプロトン(H^+)と容易に反応し水素(H_2)を発生して分解する。本研究プロジェクトでは、水中でプロトンとは反応しないが、基質に対しては還元能力を有する遷移金属ヒドリド錯体を合成し、それを触媒とする水中での「二酸化炭素の固定」と「アミノ酸の合成」について研究を行っている。

(1) pH制御による水中炭酸固定法の開発¹

二酸化炭素は石油・石炭等に代わる最も経済的な炭素源の一つである。これまで、野依良治らは超臨界状態下ルテニウム触媒を用い、二酸化炭素からギ酸への触媒的水素還元已成功しているが、()生成するギ酸に対して化学量論量の塩基が必要である、()高压の二酸化炭素及び水素が必要であるという問題点を指摘してきた。本研究プロジェクトでは、これまでに、水中酸性条件下で安定な水溶性遷移金属ヒドリド触媒を合成し、水中で HCO_3^- ではなく CO_2 をギ酸として固定した(Scheme 1)。平成16年度は以下の2項目について検討する。

(1) 常温・水中酸性条件下、10~20気圧の水素で二酸化炭素をギ酸として固定する。

(2) 二酸化炭素をCO・ホルムアルデヒドへpH選択的に固定する。

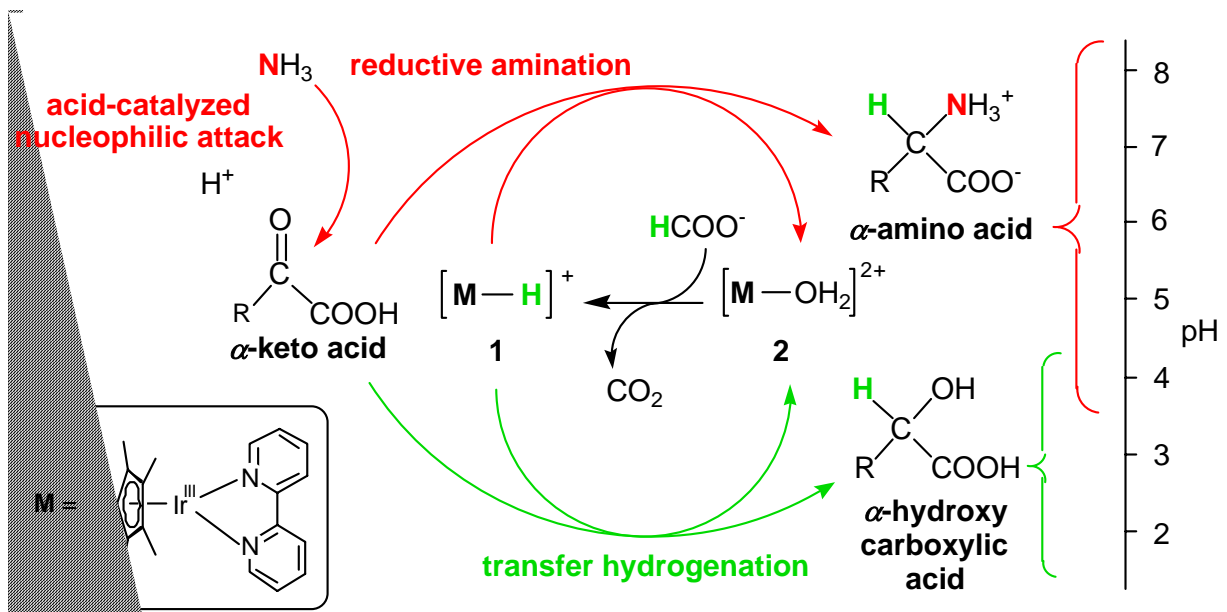


(2) ヒドリド錯体を用いるpH選択的アミノ酸合成法の開発²

アミノ化合物を窒素源、ヒドリド化合物を水素源として用いる α -ケト酸の還元的アミノ化反応は、アミノ酸が自然界で生合成される経路と非常によく似ていることから、これまで多く研究されてきた。しかし、自然界と同様にアンモニアを窒素源として用い、水溶媒中における触媒的な α -ケト酸の還元的アミノ化反応は報告されていない。本研究プロジェクトでは、水中でプロトンとは反応しないが、 α -ケト酸と反応する遷移金属ヒドリド錯体を合成し、それを触媒とするアミノ酸合成法の開発を行っている。

アクア錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine) とギ酸との反応により、水中、 $\text{pH} 5\text{-}7$ で安定なヒドリド錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bpy})(\text{H})]^+$ (2) を合成した。錯体 2 を触媒とする、ケト酸の還元的アミノ化反応を水中、 80°C で検討した ($2/\text{ケト酸}/\text{アンモニア}/\text{ギ酸} = 1/200/4000/4000$)。その結果、アミノ酸が $\text{pH} 5\text{-}7$ で選択的 (78-97%) に生成することを見出した。アミノ酸が pH 選択的に生成する理由は、反応中間体であるイミノ酸の生成がプロトンおよびアンモニアの濃度に依存し、さらに錯体 2 の安定性が pH に依存するためである。また、窒素源として $^{15}\text{NH}_3$ を水素源として $^2\text{HCOONa}$ を用いることにより ^{15}N と ^2H のダブルラベリングを触媒的に行なうことができた (Scheme 2)。

Scheme 2



文献

- 1) Hayashi, H.; Ogo, S.; Abura, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14266-14267.
- 2) Ogo, S.; Uehara, K.; Abura, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3020-3021.