

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 鳴戸 真之

論 文 題 目 Catalytic Hydrogenation of Carboxylic Acids
Using Transition Metal Complexes
(遷移金属錯体を用いたカルボン酸の触媒的水素化)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士 (工学) 齋藤 進

委 員 名古屋大学トランスフォーメティブ生命分子研究所

教授 博士 (工学) 山口 茂弘

委 員 名古屋大学トランスフォーメティブ生命分子研究所

教授 博士 (工学) 伊丹 健一郎

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

我々の身の回りには様々なカルボン酸が存在しており、再生可能資源からの大規模生産も可能である。近年、カルボン酸をアルコールへと変換し、資源としてより有効利用することが注目されている。アルコールはカルボン酸の還元体であり、我々の生活に必要な不可欠な基礎化学品やエネルギー貯蔵体である。カルボン酸からアルコールへの最も直截的な還元法の一つが触媒的水素化である。カルボン酸の触媒的水素化は副生成物が原理的に水のみであり、環境負荷低減の観点からも優れている。しかしながら、熱力学的に安定かつ速度論的に不活性なカルボキシ基を水素化することは困難であり、過酷な反応条件やアルコール生成の選択性など解決すべき問題が多数残されていた。特に、従来のカルボン酸の水素化触媒の基質適用範囲は限定的でありバイオマス由来の再生可能なカルボン酸をはじめ官能基化されたカルボン酸の水素化に大きく寄与する分子化学的な触媒設計の基幹概念は皆無といってよい。そこで本研究では、多種多様なカルボンの水素化に適用可能な遷移金属錯体触媒の開発および分子触媒の鍵構造の解明とその合成的応用に取り組んでいる。その結果、ジホスフィン配位ルテニウム錯体、ジホスフィン配位高原子価レニウム錯体、及び PNNP 型四座配位イリジウム錯体がカルボン酸の水素化を含む化学変換における触媒前駆体として有効であることを見出している。

まず、ルテニウム二価錯体を用いたカルボン酸の水素化およびその触媒の鍵構造について検証した。Wilkinson 型ルテニウム錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) が特定の添加剤存在下でカルボン酸に対し水素化活性を示すという初期的な知見に基づき、ルテニウム殻一つに対する最適なホスフィンの個数比及び種類を精査した。その結果、ルテニウム殻 1 モルに対して 2 モル量のトリ (3,5-キシリル) ホスフィンもしくは 1 モル量の 1,4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタンが配位したルテニウム錯体がカルボン酸の水素化における触媒前駆体として有効であることが分かった。これらの触媒前駆体をナトリウム塩と分子状水素に作用させると $[\text{Ru}(\text{OCOR})\text{P}_2]^+$ (OCOR は基質に由来するカルボキシラート、P は配位するリン原子 1 つを表す) で表される共通の化学種へと変化することが分かった。今後のカルボン酸の水素化触媒の開発における基礎となる触媒原型構造を見出したといえる。

続いて、今回新たに見出したカルボン酸の水素化における触媒の原型構造に関する知見をジホスフィン配位高原子価レニウム錯体へ拡張することを試みた。その結果、新たに合成したレニウムオキソ錯体が、ピリジン、インドール、フラン誘導体、チオフエン誘導体などのヘテロ芳香環を有するカルボン酸をはじめ、これまで水素化例が無かったジアルキルスルフィドを含むような官能基化カルボン酸を多数水素化できることを見出した。また、ここで用いられた高原子価レニウム錯体はカルボン酸の α 位における重水素化反応や炭素-炭素結合形成反応を触媒できることも見出している。

最後に、既存のカルボン酸水素化触媒とは全く異なり、より頑健な構造をもつイリジウム錯体を用いるバイオマス由来の多価カルボン酸の水素化について検証した。高度に官能基化されたバイオマス由来のジカルボン酸およびトリカルボン酸はヒドロキシル基やアミノ基を複数もつためそれらの多座配位によって触媒は失活しやすい。そこで、新たな PNNP 型平面四座配位子を用いて金属殻を実質的に配位飽和とし、本配位子の嵩高い置換基によって触媒の活性サイトを立体的に制限し、分子状水素以外の化学種の中心金属殻への相互作用を抑制する戦略で触媒の頑健性を確保した。その結果、(PNNP) イリジウム錯体が、バイオコハク酸をはじめ、ミトコンドリア内の重要代謝経路である Krebs サイクル由来の様々なジカルボン酸とトリカルボン酸を水素化することを見出した。少量のアルコール存在下、モノカルボン酸も水素化できる。(PNNP) イリジウム錯体のピピリジン骨格は水素化中にピリジン-ピペリジン構造もしくはビピペリジン構造へと変化していることを明らかにした。その結果生じる二官能性触媒サイトの H-N-Ir-H 構造が、多価アルコール生成へ至るまでに生じる様々なカルボニル化合物へのプロトン移動およびヒドリド移動に関与していることが強く示唆された。

以上の研究成果は、様々なカルボン酸を水素化するための新方法論を提供するだけでなく、炭素-炭素結合形成反応も含めたカルボン酸の触媒的変換における新たな触媒設計指針を提示し、今後の高活性かつ実用的な触媒の開発に大きく貢献するマイルストーンを提供するものである。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。