

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

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)

氏 名 鳴戸 真之

論 文 内 容 の 要 旨

我々の身の回りには様々なカルボン酸が存在しており、特に再生可能資源から大規模に得ることができる。また、カルボン酸は CO₂ から誘導することも可能である。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、我々の生活に必要不可欠な基礎化学品である。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た手法である。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は多数残されている。特に、従来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は未だ困難である。カルボン酸からアルコールへの水素化の重要性が高まっている昨今において、カルボン酸の水素化触媒に対する合理的な設計指針の構築は急務である。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その鍵構造の解明に取り組んだ。本論文は3章より構成されている。

第1章では、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水素化機構について論じている。Wilkinson型ルテニウム錯体 (RuCl₂(PPh₃)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検討した。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はカルボン酸の水素化において $[\text{Ru}(\text{OCOR})\text{P}_2]^+$ (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、すなわち触媒構造の原型へと変化していることが明らかになった。そして、水素分子が $[\text{Ru}(\text{OCOR})\text{P}_2]^+$ によって補足され、 Ru と OCOR の働きによってヘテロリティックに開裂する。それに伴って生じるヒドリドが、同時に生成する Ru へ配位したカルボン酸の活性化されたカルボニル炭素へヒドリド移動を起こしていることが示唆された。この $\text{Ru}(\text{OCOR})$ による水素分子開裂からカルボン酸のカルボニル炭素へのヒドリド移動を含めたカルボン酸の水素化機構を“カルボン酸の自己誘導型水素化”と呼ぶこともできる。基質であるカルボン酸がカルボキシラートとして Ru-H 誘導の一端を担い、そして自らが誘導したその H (ヒドリド) がカルボン酸自身を還元するためである。

第 2 章では、高原子価レニウムオキソ錯体を触媒前駆体として用いたカルボン酸の触媒的変換反応について論じている。第 1 章で得られたカルボン酸の水素化における触媒構造の原型に関する知見に基づき、ジホスフィン配位レニウムオキソ錯体をカルボン酸の水素化における触媒前駆体として用いている。高原子価金属を用いることで、これまで水素化で主に用いられてきた低原子価金属に起因する酸化的付加などの副反応を抑制し基質適用範囲を拡大することを意図した。その結果、ピリジンやチオフエンなどのヘテロ芳香環を有するカルボン酸をはじめ、これまで水素化された例が無かった官能基化されたカルボン酸を多数水素化することに成功した。1 つの α,β -不飽和カルボン酸から 5 種類の還元体を選択的に得ることに成功した。また、ここで用いられたレニウムオキソ錯体は重水素雰囲気下でカルボン酸の α 水素を重水素化できることも見出した。この知見に基づき、カルボン酸の α 位における C-C 結合形成反応にも成功した。

第 3 章では、イリジウム錯体を用いたバイオマス由来多価カルボン酸の水素化について論じている。高度に官能基化されたバイオマス由来ジカルボン酸およびトリカルボン酸はヒドロキシル基を複数もつためそれらの多座配位によって触媒を失活させやすい。そこで、嵩高い置換基をもつ (PNNP 型) 平面四座配位子を用いることで触媒の活性サイトを立体的に制限し、水素以外の化学種の中心金属への相互作用を抑制する戦略で触媒の頑健性の向上を図った。その結果、新たに合成した (PNNP) イリジウム錯体がコハク酸をはじめとする様々なバイオマス由来ジカルボン酸、さらにはトリカルボン酸をも水素化できることを見出した。1,4-ジカルボン酸であるコハク酸、リンゴ酸、アスパラギン酸、酒石酸は 1,4-ブタンジオールへと水素化され、トリカルボン酸であるクエン酸やアコニット酸は 2-メチル-1,4-ブタンジオールへと水素化される。また、Krebs 回路に関わる購入可能なカルボン酸を実質的には全て水素化できる。ここで用いたイリジウム錯体のビピリジン骨格はコハク酸の水素化中にピリジン-ピペリジン構造もしくはビペリジン構造へと変化していることが明らかになった。これによって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の水素化に関与していることが示唆された。