

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ルテニウム錯体を用いるエチレンと二酸化炭素からのアクリル酸合成法の開発
Title(English)	
著者(和文)	伊藤龍好
Author(English)	Tatsuyoshi Ito
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11027号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,鈴木 啓介,後藤 敬,川口 博之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11027号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学	専攻	申請学位 (専攻分野)：	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名：	伊藤 龍好		指導教員 (主)：	岩澤 伸治	
Student's Name			Academic Supervisor(main)		
			指導教員 (副)：	鷹谷 絢	
			Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「ルテニウム錯体を用いるエチレンと二酸化炭素からのアクリル酸合成法の開発」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、エチレンと二酸化炭素を原料とするアクリル酸の触媒的合成法の開発に関する研究について概説した。1980 年代にエチレン、二酸化炭素との酸化的環化によるニッケラクトン形成反応が報告されて以降、触媒的アクリル酸合成反応の実現に向けて錯体化学的ならびに計算化学的手法により様々な検討がなされてきた。そして、ごく最近になってニッケルまたはパラジウム錯体を用いてエチレンと二酸化炭素を原料とするアクリル酸の触媒的合成法が開発されている。しかしこれまでの研究は 10 族金属ニッケル・パラジウム錯体を用いた検討がほとんどであり、より効率の良いアクリル酸合成を実現するためには、これまでとは異なる金属触媒系を開拓する必要がある。このような背景のもと、本研究においてルテニウム錯体に着目し、エチレンと二酸化炭素からアクリル酸を合成する新たな金属錯体触媒を開発する意義について述べた。「第一章」では、二座ホスフィン配位子が二分子配位したルテニウム錯体を用いたエチレンと二酸化炭素からのアクリル酸合成法の開発について検討を行った結果を述べた。安定で不活性な分子である二酸化炭素と反応させるために、リン配位子を有する電子豊富で還元能の高い低原子価ルテニウム錯体に着目した。これを活用することで、エチレンと二酸化炭素との酸化的環化により八面体型 5 員環ルテナラクトンを合成できることを初めて見出し、単結晶 X 線構造解析によりその構造を決定した。ルテナラクトンの反応性について検討を行った結果、熱的に安定な平面四角形型ニッケラクトンとは異なり、加熱することで可逆的な β 水素脱離が進行し *trans*-ヒドリド (アクリラト) 錯体を与えることを明らかにした。これまで 5 員環メタラクトンからの β 水素脱離によるヒドリド (アクリラト) 錯体生成過程を直接観測した例はなく、本結果は錯体化学的に興味深いものである。更に得られた *trans*-ヒドリド (アクリラト) 錯体にエチレン雰囲気下、塩基を作用させることで活性種となる低原子価ルテニウムエチレン錯体が再生すると共に目的とするアクリル酸塩が合成できることを見出した。二座ホスフィン配位子を有する錯体を用いての反応の触媒化には至っていないが、触媒的アクリル酸合成に重要な各素過程を化学量論量のルテニウム錯体を用いて解明することができた。本結果は、ルテニウム錯体の新たな反応性を示すものである。「第二章」では、四座配位子を有するルテニウム錯体を用いた触媒的アクリル酸合成の開発について検討を行った結果を述べた。第一章において触媒的に反応が進行しなかった原因として、低原子価ルテニウム錯体の再生過程での *trans*-ジヒドリド錯体の副生が触媒の失活経路の一つであると想定し、本章では四座配位子を用いて配座を *cis* 型に制限することで問題の解決を試みた。化学量論量のルテニウム錯体を用いて検討を行った結果、四座配位子を有するルテニウム錯体もエチレンと二酸化炭素との酸化的環化により 5 員環ルテナラクトンを与え、続く可逆的な β 水素脱離により *cis*-ヒドリド (アクリラト) 錯体が生成することを明らかにした。更に四座配位子を用いることで設計通りにジヒドリド錯体の副生を抑制することに成功し、*cis*-ヒドリド (アクリラト) 錯体から効率的に触媒を再生させると共にアクリル酸塩を遊離できることを見出した。これらの化学量論反応の検討で得た知見をもとに、エチレン・二酸化炭素加圧条件下、四座配位子を有するルテニウム錯体をカリウム *t*-ブトキシドとともに加熱すると触媒的にアクリル酸カリウムが得られることを見出した。本反応は現在のところ触媒回転数は未だ低く十分なものではないが、ニッケルまたはパラジウム錯体以外の金属錯体を用いて触媒的にアクリル酸を合成した初めての例である。本結果は、ルテニウム錯体がエチレンと二酸化炭素を原料とするアクリル酸合成における新たな触媒となる可能性を示すものである。「総括」では、本研究の知見をまとめるとともに、その意義について述べた。

以上、本論文では、リン配位子を有する電子豊富な低原子価ルテニウム錯体を用いることでエチレンと二酸化炭素とからルテナラクトンを合成することに成功し、触媒的アクリル酸合成反応へと展開した。これら各素過程の検討、触媒反応の検討を通して、ルテニウム錯体の新たな反応性・触媒としての可能性を見出すことに成功した。以上の成果は有機合成化学・錯体化学に関連する研究分野において重要な知見を与えるものである。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学	専攻
Department of		
学生氏名：	伊藤 龍好	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士 (理学)
Academic Degree Requested	Doctor of
指導教員 (主)：	岩澤 伸治
Academic Supervisor(main)	
指導教員 (副)：	鷹谷 絢
Academic Supervisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Development of a catalytic method for preparation of acrylic acid salt from ethylene and CO₂ is a formidable challenge in the field of CO₂ fixation chemistry. In this thesis, the formation of ruthenialactones from ethylene and CO₂ via oxidative cyclization and its reactivity for the synthesis of acrylate derivatives were investigated in the stoichiometric reaction. Furthermore, the catalytic carboxylation reaction of ethylene with CO₂ was also achieved utilizing tetradentate phosphine-coordinated ruthenium complex.

On treatment of zerovalent, electron-rich ruthenium ethylene complex bearing bisphosphines or tetradentate phosphine ligand with C₂H₄ and CO₂ in THF or *N,N*-dimethylacetamide at 60-80 °C under ambient pressure, oxidative cyclization occurred to provide five-membered ruthenialactones for the first time. These octahedral structures were confirmed by X-ray analysis. In contrast to the reported square-planar nickelalactones or palladalactones, the octahedral ruthenialactones underwent thermal, reversible β-H elimination to generate the corresponding hydride acrylate complexes by simple heating without any additives such as base or Lewis acid. Moreover, reductive liberation of acrylate salt was found to proceed on treatment of hydride acrylate complexes with alkoxide or phenoxide bases under ethylene atmosphere along with regeneration of ruthenium ethylene complexes as active species. These results of stoichiometric reactions showed ruthenium complexes can undergo all the elementary steps for the catalytic synthesis of acrylate. When a DMA solution of the ruthenium ethylene complex bearing tetradentate phosphine ligand was heated at 140 °C under ethylene/CO₂ pressure (3.0 MPa, 1/1) in the presence of KO^tBu, the reaction proceeded catalytically to provide potassium acrylate with a TON value of 7.5. This is the first example of catalytic synthesis of an acrylate salt from ethylene and CO₂ except for group 10 transition-metal catalysts.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).