

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	含窒素ヘテロ環構造をもつルテニウムおよび銅触媒の開発と炭素 - 酸素不飽和結合の水素化反応への応用
Title(English)	Development of Ru and Cu Catalysts Supported by Nitrogen Heterocycle Structures and Their Application to Hydrogenation of Carbon Oxygen Unsaturated Bonds
著者(和文)	亘理龍
Author(English)	Ryo Watari
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4166号, 授与年月日:2020年4月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:桑田 繁樹,小坂田 耕太郎,田中 健,本倉 健,横井 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4166号, Conferred date:2020/4/30, Degree Type:Thesis 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

(論文博士)  
(Dissertation Doctorate)

## 論 文 要 旨 (和文2000字程度)

## Dissertation Summary (approx. 2000 characters in Japanese)

報告番号 For administrative use only	乙 第 号	氏 名 Name	亙理 龍
---	-------	-------------	------

## (要 旨)

カルボニル化合物、とくに難還元性基質であるカルボン酸誘導体の水素化反応は、化学量論量の典型金属水素化物を用いる還元法に代わる原子効率に優れた合成手法として重要である。本論文では、求核性の高い金属-ヒドリド種を形成する触媒設計による、高効率な炭素-酸素不飽和結合の水素化触媒の開発についてまとめたものであり、全七章で構成されている。

第一章「序論」では、遷移金属触媒による極性官能基の水素化反応について概観した。求電子性の低いカルボニル化合物の水素化還元における、金属-配位子協奏機能にもとづいた触媒設計の有効性を論じるとともに、マンガンや鉄などの安価な3d遷移金属を貴金属の代替として活用する近年の触媒開発動向を整理し、本研究の背景と目的を述べた。

第二章「プロティックアミンキレート配位子 (LN<sup>H</sup>) をもつCp\*Ru錯体触媒を用いたエステルおよびラク톤の水素化反応の開発」では、金属-配位子協奏機能触媒による還元困難なカルボン酸誘導体の水素化反応としてエステルおよびラクトン基質に焦点を当て、プロティックアミンがキレート配位したCp\*Ru錯体の水素化活性を調べた。その結果、2-ピコリルアミン (NN<sup>H</sup>) 配位子をもつCp\*Ru錯体触媒が、100 °C、基質/触媒比 = 100の条件で種々のエステル類を水素化し、対応するアルコールを高収率で与えることがわかった。触媒構造と水素化活性の比較から、配位子のプロトン性部位が触媒機能の発現に必要であることを明らかにした。さらに、キラルアミン配位子をもつCp\*Ru触媒を用い、塩基性条件下、カルボニルα位に中心性不斉を有するラク톤の水素化反応を行うと、動的速度論的光学分割を伴う不斉還元が可能であり、対応する光学活性ジオールが得られた。

第三章「NHC-アミンキレート配位子を有するCp\*Ru(CN<sup>H</sup>)錯体触媒を用いたカルボン酸アミドおよびラクタムの水素化反応」では、エステル・ラクトン類よりもさらに還元が困難なカルボン酸アミドに対し、水素化反応に適用可能な分子触媒を開発した。はじめに、N-ヘテロ環カルベン (NHC) を導入したプロティックアミンキレート配位子 (CN<sup>H</sup>) をもつ新規Cp\*Ru(CN<sup>H</sup>)錯体を合成した。得られたCN<sup>H</sup>キレート錯体を触媒として用いると、種々のカルボン酸アミドおよびラクタムが、反応温度30~90 °C、基質/触媒比 = 100の条件で反応し、炭素-酸素結合が選択的に水素化開裂した生成物が得られた。Cp\*Ru(CN<sup>H</sup>)錯体触媒は、90 °C以下の比較的温和な条件でカルボン酸アミドの触媒的水素化反応を実現した初めての例である。

第四章「銅塩と1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) の協働による二酸化炭素の水素化反応」では、3d遷移金属を含む均一系錯体触媒による二酸化炭素の水素化反応の開発を目的に、新たな均一系Cu錯体触媒を設計した。電子供与性が強いアミジン塩基に着目し二酸化炭素の水素化触媒系を探索した結果、有機強塩基のDBUによる顕著な反応促進作用を見いだした。Cu塩とDBUからなる二元系触媒

は、100 °Cで二酸化炭素を水素化還元し、触媒回転数 = 163でギ酸のDBU塩を与えた。別途単離したDBU-Cu錯体も同等の触媒活性を示したことから、DBUは単なる塩基として機能するだけでなく、Cuに対する配位子として触媒活性種を形成すると結論した。

第五章「多座アミジン配位子を有するCu錯体触媒を用いた二酸化炭素の水素化反応」では、3d遷移金属錯体触媒の耐久性とヒドリド還元能を高める上で有用な多座配位子をもつ金属錯体を合成し、二酸化炭素の水素化反応に適用した。第四章の知見をもとに複数のアミジン構造を配位子としてもつCu錯体を新たに合成した。とくに、二座キレート型のビスアミジン構造を有する新規Cu錯体が二酸化炭素を効率よく水素化してギ酸塩を触媒的に与え、反応温度100 °Cにおける触媒回転数は1660に達した。

第六章「DBU修飾ポリスチレン担持Cu触媒による炭素-酸素不飽和結合の水素化反応」では、Cuに対するアミジン化合物の優れた配位能力を活かし、ポリマー上にDBU構造をもつDBU修飾ポリスチレンをCu種の担体とする新たな不均一系水素化触媒を開発した。水素雰囲気下、DBU修飾ポリスチレンとアセチルアセトナト銅(II)錯体をメタノール中で加熱攪拌すると、効率よくポリマー上にCuが取り込まれ、Cuナノ粒子が形成されることがわかった。得られたポリマー担持Cuナノ粒子のX線分光分析や電子顕微鏡観察、元素分析によって、Cuの価数や触媒組成を調べ、ポリマーがDBU構造を維持していることを明らかにした。このポリマー担持Cuナノ粒子を水素化触媒として用いると、種々のケトンが反応温度90 °C、基質/触媒比 = 100の条件で還元され、ろ過と溶媒留去による単純な後処理のみで対応するアルコールが高収率で得られた。本触媒は類似の不均一系Cu触媒と比較して、少ない触媒添加量で機能する。また6回の繰り返し使用に耐え、Cu原子が反応溶媒中に溶出ししない、堅牢な触媒であることがわかった。

第七章「総括」では、本研究の成果をまとめ、今後の展望を述べた。

一連の研究から、含窒素ヘテロ環をもつ電子供与性配位部位が金属-ヒドリド種の求核性向上をもたらす、炭素-酸素不飽和結合の水素化触媒の構成要素として有効に作用することが明らかになった。

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: Dissertation summaries must be written in either of the following formats: (A) both in Japanese (approx. 2000 characters) and in English (approx. 300 words), or (B) in English (approx. 800 words).

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。

Important: Dissertation summaries will be published online on the Tokyo Tech Research Repository (T2R2). Do not include information treated as confidential under certain circumstances.

(論文博士)  
(Dissertation Doctorate)

## 論 文 要 旨 ( 英 文 ) (300語程度)

## Dissertation Summary (approx. 300 words in English)

報告番号 For administrative use only	乙 第 号	氏 名 Name	亘理 龍 WATARI Ryo
<p>( 要 旨 ) (Summary)</p> <p>Catalytic hydrogenation of carboxylic acid derivatives with low electrophilicity leading to alcohols is a desirable transformation alternative to stoichiometric reduction using main group metal hydrides. This thesis focused on the development of effective hydrogenation catalysts based on highly nucleophilic ruthenium and copper hydrides.</p> <p>In Chapter 1, the hydrogenation of polarized unsaturated functional groups catalyzed by transition metal catalysts is overviewed and the purposes and strategies of this thesis are defined.</p> <p>In Chapter 2, catalytic function of Cp*<i>Ru</i> complexes bearing a protic amine chelate was investigated in the hydrogenation of carboxylic acid derivatives. Protic amine ligands were disclosed as an indispensable structure for the catalytic activity. Cp*<i>Ru</i> catalyst bearing 2-picolylamine (NN<sup>H</sup>) proved to be efficient for hydrogenation of a range of esters to produce the corresponding alcohols at 100 °C.</p> <p>In Chapter 3, it is uncovered that introduction of an imidazol-2-ylidene unit in the protic amine chelate (CN<sup>H</sup>) can enhance the nucleophilicity of <i>Ru</i> hydrides. A novel complex Cp*<i>Ru</i>(CN<sup>H</sup>) functioned as a competent catalyst for the hydrogenation of carboxamides below 90 °C to give corresponding alcohols and amines.</p> <p>As an attempt to utilization of 3d transition metals, the hydrogenation of carbon dioxide to formate was achieved using <i>Cu</i> salts in the presence of amidine base of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) in Chapter 4. The binary system comprised of <i>Cu</i>(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and DBU showed the catalytic activity by forming active DBU–<i>Cu</i> species, attaining the maximum turnover number of 163 at 100 °C.</p> <p>In Chapter 5, novel <i>Cu</i> complexes bearing multidentate amidines were subjected to the hydrogenation of carbon dioxide in order to ensure the utility of amidine–<i>Cu</i> catalysts. A mononuclear acetato–<i>Cu</i>(II) complex bearing bisamidine demonstrated the maximum turnover number of 1660 at 100 °C, indicating amidines serve as effective ancillary ligands for the homogeneous copper catalysis.</p> <p>As an application of amidine–<i>Cu</i> association to heterogeneous catalysis, polystyrene-bound DBU (PS-DBU) was utilized as an effective support of <i>Cu</i> species in Chapter 6. <i>Cu</i>(acac)<sub>2</sub> was immobilized on PS-DBU (<i>Cu</i>/PS-DBU) in the presence of H<sub>2</sub> to form nanoparticles comprised of <i>Cu</i>(0) and <i>Cu</i>(I). The <i>Cu</i>/PS-DBU acts as durable and active catalyst for the hydrogenation of carbonyl compounds at 90 °C.</p> <p>In summary, the introduction of the highly electron-donating nitrogen heterocycles into catalyst structures to enhance the nucleophilicity of metal hydrides offers a feasible approach to achieve powerful hydrogenation of less reactive C–O bonds.</p>			

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: Dissertation summaries must be written in either of the following formats: (A) both in Japanese (approx. 2000 characters) and in English (approx. 300 words), or (B) in English (approx. 800 words).

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。

Important: Dissertation summaries will be published online on the Tokyo Tech Research Repository (T2R2). Do not include information treated as confidential under certain circumstances.