

## 学位論文の要約

論文題目 イリジウム触媒による水素移動反応および脱水素化反応を基軸とした  
アルコール性資源を活用する分子変換反応の開発

申請者 豊岡 源基

### 論文要約

化学は、社会の近代化を支えた基盤的技術を提供し、快適で豊かな社会の実現のために多大な貢献をしてきた。しかしその一方で、環境問題や炭素資源の代替問題、エネルギー問題など、社会の長期的・継続的な発展を妨げる問題が顕在化してきた。これまでの化学には、効率的・経済的に付加価値の高い化合物を製造する技術を社会に提供する役割が求められてきたが、今後の化学には、持続可能社会を実現するための有機合成法の開発が要請されている。そうした社会的要請に対応するため、本論文では、水素移動反応および脱水素化反応を基軸とし、アルコール性資源を活用することで、持続可能性社会の実現に寄与する分子変換技術の開発に取り組んだ。

第1章は序論であり、現代社会が抱える課題について概説し、その課題に対処するために必要とされる分子変換技術が備えておくべき特徴や関連研究の現状と今後についてそれぞれ述べた。その中で、アルコール性資源を活用すること、水素移動反応や脱水素化反応を基軸とすることで分子変換反応を開発する意義について言及した。

第2章では、メタノールによるアミンの効率的かつ選択的な*N*-メチル化反応について述べている。*N*-メチルアミンは、医薬品や生理活性物質などに部分構造として含まれており、合成価値の高い化合物である。当研究室で最近開発したNHC(含窒素複素環カルベン)イリジウム触媒を用いることで、メタノールをメチル化剤とするアミンの*N*-メチル化反応の開発に取り組んだ。シクロヘキシルアミンを用いて、脂肪族アミンの*N*-メチル化反応を検討したところ、 $K_2CO_3$ 存在下60 °Cという非常に温和な条件下、イソプロピルNHC触媒を使用することで選択的に*N,N*-ジメチル化を達成した。この触媒系は、広範囲な脂肪族アミンに対して適用可能であり、*N,N*-ジメチルアミンが選択的に得られることを確かめた。アニリンを用いて、芳香族アミンの*N*-メチル化反応を検討したところ、 $K_2CO_3$ 存在下120 °CでイソプロピルNHC触媒を用いることで、*N*-モノメチル化が選択的に進行する一方、塩基非存在下120 °CでメチルNHC触媒を用いることで、*N,N*-ジメチル化が選択的に進行することも確認した。これらの条件は種々の芳香族アミンに適用可能で、芳香族アミンの*N*-モノメチル化と*N,N*-ジメチル化がそれぞれ選択的に達成された。更には、反応速度解析やシクロメタル化学種の同定を実施しており、この結果を元に、反応機構の推定を行なった。それぞれの反応について、反応性を決定づける要因についても言及した。メタノールによるアミンの*N*-メチル化反応は、有害なメチル化剤や還元剤を使用せず、副生物が水のみで環境調和性の高いアミンの*N*-メチル化手法である。本章では、今回開発した手法は、先行研究に比べて、広範囲のアミンに適用可能であり、反応条件も温和であることに加え、芳香族アミンの*N*-メチル化の選択性を、塩基の有無や配位子の選択によって切り替え可能という他に例を見ない画期的な特徴を有しており、メタノールによるアミンの*N*-メチル化法として非常に優れた触媒系であることが示されている。

第3章では、ジオールからの水素発生を伴うジカルボン酸合成について述べている。ジカルボン酸は、高分子材料などの合成原料として工業的に需要の高い化合物である。アルコールの脱水素化反応に対して、金属-配位子協働作用によって高い触媒活性を示すことが明らかにされてきた、機能性ピピリドナ

ート配位子を有するイリジウム錯体を触媒として用いることで、脱水素化反応によるジオール水溶液からの効率的なジカルボン酸合成の開発に取り組んだ。機能性ビピリドナート配位子を有するイリジウム触媒を用いて、1,6-ヘキサンジオール水溶液の反応条件を検討した結果、電子供与性の高い*N,N*-ジメチルアミノ置換基を持つ触媒が最も高い触媒活性を示した。NaOHを塩基とする最適条件下では、目的物のアジピン酸が定量的に得られることが明らかとなった。この条件下では、他の直鎖脂肪族ジカルボン酸に加え、分岐ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸など各種ジカルボン酸がいずれも高い収率で得られることが確認された。この時同時に、ジカルボン酸1分子に対して4分子の純粋な水素が発生することも確かめられた。更に、この手法は、出発物として1,2-ジオールを用いることで、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸を選択的に合成する方法としても応用可能であることが明らかとなった。以上の実験結果と先行研究を踏まえて、反応機構の推定も行なった。本章では、酸化剤や有機溶媒を使用することなく、持続可能性の高い原料から、ジカルボン酸や $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸を選択的に合成する手法の確立に成功したことに加え、有用化合物とエネルギーキャリアである水素を同時に生産する次世代の合成プロセスを提案した点も、この研究の大きな成果であることが主張されている。

第4章では、セルロースからの水素製造について述べている。水素は化成品原料などの工業用途で重要である他、エネルギーキャリアとしても価値が高い。水素の新たな製造法として、イオン液体と均一系遷移金属触媒による、セルロースからの直接製造に取り組んだ。結晶セルロースの標準的な規格であるAvicel<sup>®</sup>を原料として反応条件を検討したところ、酢酸1-メチル-3-メチルイミダゾリウムがイオン液体として最適、 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  ( $\text{Cp}^*$  = ペンタメチルシクロペンタジエニル)が触媒として最適であり、135 °Cでセルロースから1段階で水素を製造することに成功した。同様の研究は1例のみ報告されていたが、その水素収率の5倍となる収率60%で水素が得られた。なお、水素収率は、セルロース中のグルコース単位1分子に対して、1分子の水素が出る場合を100%として計算した。この反応で高い反応性を実現する鍵として、イオン液体中の対アニオンとして酢酸アニオンを含有していることが重要であることが示唆された。この時発生する気体は水素と二酸化炭素のみであることが確認された。したがって、本手法で発生した水素を燃料電池に注入し、発電することにも成功した。また、セルロースの類似化合物として、セロビオースやアセチルセルロースを用いた場合でも水素の発生を確認するとともに、化学的に純粋なセルロースの代わりに紙製品としてトイレットペーパーを用いた水素製造も可能であった。通常の方法が使用できないため、詳細は不明だが、反応経路に関する考察も記載した。本章では、セルロースが地球上で最も豊富なバイオマス資源であり、非可食性であることから、資源として優れた特徴を有する反面、その安定性の高さからその資源としての利用は進んでいない現状を踏まえると、セルロースからの水素製造は、次世代のエネルギーキャリアとして期待される水素が得られることから、セルロースの有効活用法として価値が高いことを述べると同時に、本反応は、均一系触媒を用いて1段階で水素を製造法として2例目となる新規性の高い反応である上に、先行研究から反応効率を5倍に伸長させた点で、セルロースからの実用的な水素製造法開発に対する重要な成果をもたらしていることが論述されている。

第5章は結論である。第2章、第3章、第4章で開発した分子変換反応の特徴や得られた知見をまとめた。本論文では、環境負荷の少ない反応系を設計し、優れた特徴を有するアルコール性資源を炭素供給源や水素供給源として活用することに成功したという成果について記述し、本論文全体を総括している。