

水素/一酸化炭素/二酸化炭素混合ガスを用いた カルボニル化合物の触媒的水素化反応

大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻 生越研究室 櫻羽 真熙

1. 緒言

水素化社会の到来を目前にし、水素 (H_2) をより低コストかつ環境低負荷なプロセスで製造する技術の開発は急務である。高純度 H_2 は化石資源の改質により製造される粗水素ガス (一酸化炭素および二酸化炭素を含む混合ガス) から一酸化炭素 (CO) や二酸化炭素 (CO_2) 等の不純物を高度に除去するプロセスを経て製造される (図 1 a)。この既存の高純度 H_2 製造プロセスはエネルギー多消費型・水素損失等、解決すべき課題が多く残されている。粗水素ガスを直接、水素源として利用することが出来れば、これらの問題点の解決に繋がりうる。しかし、その達成例は皆無である。

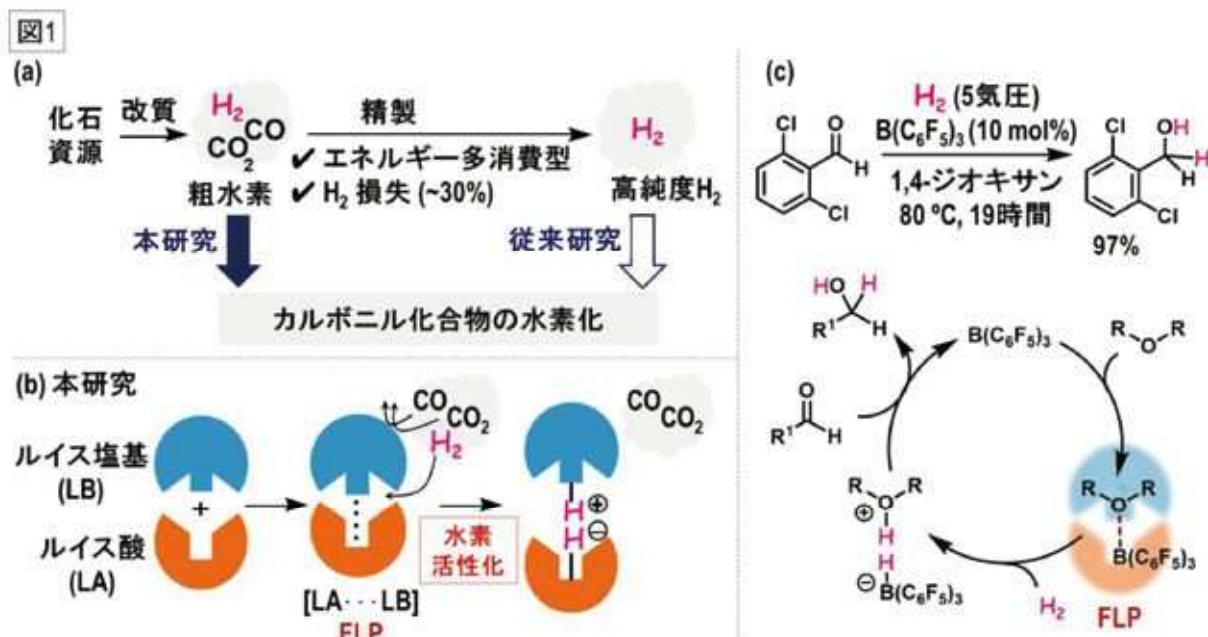
本研究では、基礎化学製品や医薬品の合成に必須とされるカルボニル化合物の水素化によるアルコールの合成に着目した。従来、カルボニル化合物の水素化には貴金属触媒存在下、高純度 H_2 が利用されてきた。¹ 貴金属触媒は CO や CO_2 により容易に被毒されるため、水素源として粗水素ガスを用いることは極めて困難である。近年、典型元素のみから構成され、 H_2 を活性化できる化学種としてフラストレイトルイス錯体 (FLP, 図 1 b 中の $[LA \cdots LB]$)

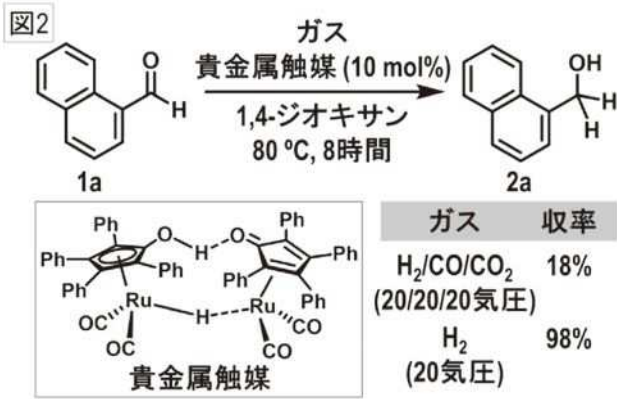
が報告されている (図 1 b)。² FLP はルイス酸とルイス塩基が立体障害により酸・塩基錯体を形成できない場合に発生し、ルイス酸とルイス塩基の協働作用により H_2 分子の強固な H-H 結合を不均一開裂する。FLP による H_2 の活性化はカルボニル化合物の水素化にも応用されている (図 1 c)。この反応はホウ素とエーテル系溶媒から FLP が発生し、水素を不均一開裂することにより進行する。これにより生じたプロトンがカルボニル基を活性化し、ヒドリドがカルボニル炭素に求核攻撃することでアルコールが生成する。

そこで本研究では、独自のルイス酸触媒を用いて FLP の反応性を制御することで、 $H_2/CO/CO_2$ 混合ガス条件下においてカルボニル化合物の水素化が効率良く進行することを見出した。本研究では、モル比が 1/1/1 の $H_2/CO/CO_2$ 混合ガスを粗水素ガスのモデルとして用いた。ルイス酸触媒としてホウ素触媒を開発した。

2. 貴金属触媒に対する典型元素触媒の優位性

カルボニル化合物 1a の水素化反応を、 $H_2/CO/CO_2$ 混合ガスまたは H_2 を用いて行った (図 2)。貴金属触媒存在下、





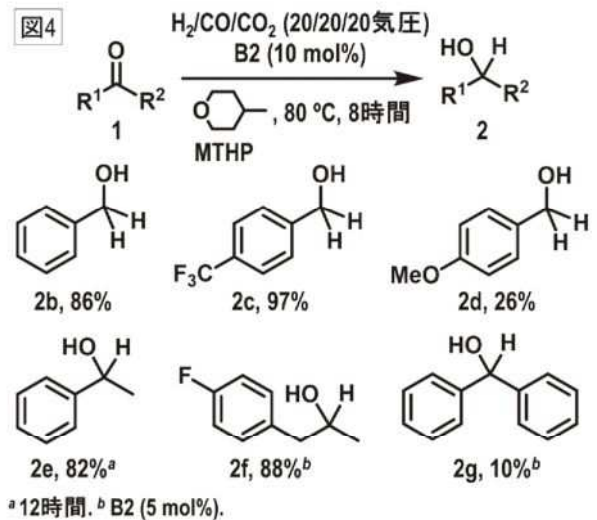
生成物のアルコール2aは収率18%にて得られ、H₂を用いた場合より効率が著しく低下した。これは、すでに述べたように貴金属はH₂よりCOやCO₂と反応しやすく、本反応系においてもH₂/CO/CO₂混合ガス中のCOまたはCO₂により触媒が失活したためと考えられる。一方、既知の典型元素化学種であるトリアリールホウ素B1と1,4-ジオキサンから成るFLP触媒を用いたところ、H₂/CO/CO₂混合ガス加圧下において、8時間後に収率63%、16時間後には89%にて2aが得られ、貴金属触媒を用いたときより反応の効率が向上した(図3, エントリー1)。この結果より、本反応系にはトリアリールホウ素触媒が有効であることが示唆された。しかし、H₂加圧下における結果(8時間, 74%)と比較すると、反応効率は低下した(エントリー2)。これらの結果から、B1を用いた場合、2aの生成が夾雑物(CO/CO₂)により速度論的に阻害されることが明らかとなった。夾雑物による影響を詳細に考察するために、H₂/COおよびH₂/CO₂混合ガスを用いて検討を行った。H₂/CO混合ガスを用いた場合、H₂/CO/CO₂混合ガス加圧下と同様な実験結果が得られた(エントリー3)。一方、H₂/CO₂混合ガスを用いた場合、H₂/CO/CO₂混合ガス加圧下より効率が向上し、H₂加圧下と同程度の効率にて反応

が進行した(エントリー4)。以上の結果より、B1を用いた反応系においては、COが反応を阻害することが明らかとなった。

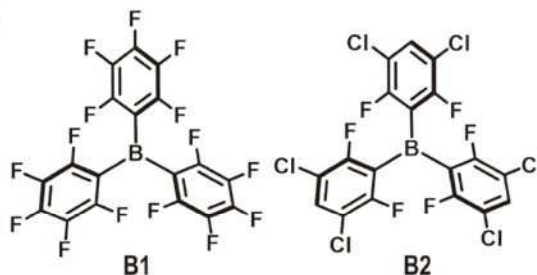
H₂/CO/CO₂混合ガス加圧下においても1aの水素化反応を高効率に触媒するトリアリールホウ素化合物を探索し、B2を新たに開発した。化合物B2の構造は各種NMR、単結晶X線構造解析により同定した。化合物B2を用いた場合、H₂/CO/CO₂混合ガス加圧下において収率85%にて2aが得られた(エントリー5)。また、H₂、H₂/CO、H₂/CO₂混合ガスのいずれを用いた場合もH₂/CO/CO₂混合ガスと同程度の効率にて反応が進行した(エントリー6-8)。以上の結果は、B2がCOによる阻害を受けにくいことを示唆している。

3. 基質適用範囲の探索

化合物B2を最適トリアリールホウ素とし、更に条件検討を行った。結果、B2及びメチルテトラヒドロピラン



ガス1	H ₂ /CO/CO ₂ (20/20/20気圧)
ガス2	H ₂ /N ₂ (20/40気圧)
ガス3	H ₂ /CO/N ₂ (20/20/20気圧)
ガス3	H ₂ /CO ₂ /N ₂ (20/20/20気圧)



(MTHP) から発生させたFLPが最適な触媒であることを見出した(図3, エントリー9)。続いて、基質適用範囲の探索を行った。ベンズアルデヒド1b及び電子吸引性のトリフルオロメチル基を持つアルデヒド1cを用いた場合、反応は効率よく進行した。一方、電子供与性のメトキシ基を持つ1dを基質に用いた場合、生成物は低収率に留まった。この結果より、本反応はホルミル基の求電子性が高い基質が適していることが示唆された。アセトアルデヒド1e、1-フェニルプロパノン誘導体1fを基質に用いた場合、反応は効率的に進行した。一方、ベンゾフェノン1gを基質に用いた場合、反応はほとんど進行せず、カルボニル基周りの立体障害が反応効率に与える影響が大きかった。

4. まとめ

本研究では、 $H_2/CO/CO_2$ 混合ガス加圧下におけるカルボニル化合物の触媒的水素化反応を世界で初めて開発した。本反応にはトリアリールホウ素とエーテル系溶媒から成るFLPが触媒として有効であった。一方、貴金属触媒は CO/CO_2 により失活し、反応はほとんど進行しなかった。対照実験の結果、B1へのCOの配位が反応を速度論的に阻害していることを確認した。独自に開発したB2が最

も効率良く生成物を与え、特にB2とMTHPから成るFLPを用いた時、最も高収率にてアルコールが得られた。また、B2はCOによる速度論的阻害を受けにくいことを実証した。

<参考文献>

1. a) R. Noyori, T. Oukuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40.
b) S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8809.
2. (a) T. Mahdi, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15809. (b) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15813. (c) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306.



第一工業製薬株式会社
研究本部研究開発部勤務

荣誉ある賞を頂き、大変光栄です。
これを糧に、社会に役立てるよう
今後も鋭意努力いたします。