イリジウム錯体触媒による炭素-炭素結合形成反応に向けたバイオ 再生可能なカルボン酸の変換

(名大院理¹・名大物国セ²) 寺本 一貴¹・○吉岡 頌太¹・斎藤 進¹,²
Ir-catalyzed transformation of bio-renewable carboxylic acids toward C–C bond formation (¹Graduate School of Science, ²Research Center for Materials Science, Nagoya University) ○Kazuki Teramoto,¹ Shota Yoshioka,¹ Susumu Saito¹,²

Development of efficient methods to utilize dicarboxylic acids obtained from bio-renewable resources such as succinic acid (SucA) and fatty acids is an increasingly important subject. Recently, we have developed a multifunctional Iridium pre-catalyst, IrPCY2, for hydrogenation of mitochondria-relevant metabolites such as 1,4-dicarboxylic acids to corresponding diols or triols ^[1]. In survey of the reaction pathway for hydrogenation, IrPCY2 was found to convert SucA into spiro[4,4]-di-γ-butyrolactone (spiro-diGBL) under Ar atmosphere. In this transformation, it was implied that dehydration of SucA following C–C bond formation between formed succinic anhydrides proceeded. Aiming at the development of novel method to utilize dicarboxylic acids and anhydrides, this transformation was further investigated.

Keywords: Carboxylic Acids; Carboxylic anhydrides; Iridium complex catalyst; C–C bond formation

コハク酸などのジカルボン酸や、パルミチン酸などの長鎖カルボン酸は天然に豊富に存在するバイオマス資源であり、それらを炭素資源として効率的に利用する方法は持続可能な社会の実現に向けて求められている。我々はコハク酸をはじめとするミトコンドリア内代謝物に関連した様々な多価カルボン酸を水素化し、多価アルコールへ変換するイリジウム触媒 IrPCY2 を開発した[1]。その水素化の反応機構を調査する過程において、IrPCY2 がアルゴン雰囲気下では、炭素数 4 のコハク酸を炭素数 7 のspiro[4,4]di-γ-butyrolactone に変換できることを発見した。この変換では、ジカルボン酸から環状酸無水物への変換及び、環状酸無水物同士の炭素ー炭素結合形成反応が進行していることが予想される。これらの反応を応用してカルボン酸を炭素資源として有効利用する新しい手法を確立することを目指し、本研究では、今回発見された二つの変換反応について調査を行った。

[1] S. Yoshioka, S. Nimura, M. Naruto, S. Saito. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabc0274.