

PNCP 四座配位子を有するイリジウム錯体を用いたカルボン酸の水素化反応

(名大院理¹・名大 IRCCS²・九大先導研³) ○西本 康一郎¹・大桑 寛子¹・亀谷 陽平³・塩田 淑仁³・吉澤 一成³・納戸 直木²・斎藤 進^{1,2}

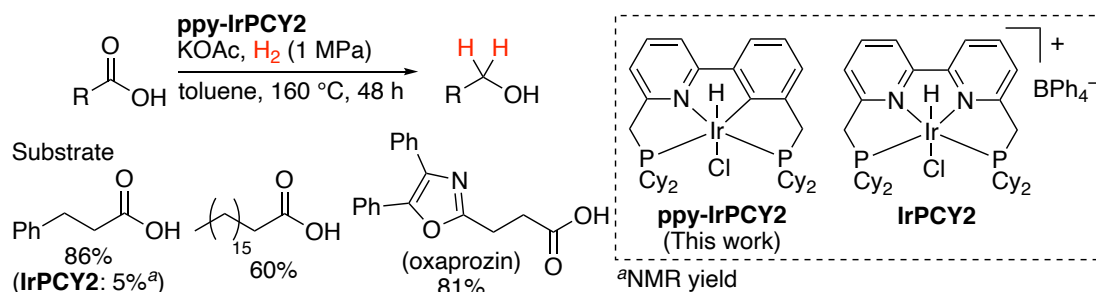
Hydrogenation of carboxylic acids using the iridium complex bearing the PNCP-type tetradentate ligand (¹*Graduate School of Science, Nagoya University* ²*Integrated Research Consortium on Chemical Sciences, Nagoya University* ³*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*) ○Koichiro Nishimoto,¹ Hiroko Okuwa,¹ Yohei Kametani,³ Yoshihito Shiota,³ Kazunari Yoshizawa,³ Naoki Noto,² Susumu Saito^{1,2}

It is important to develop the method for catalytic hydrogenation of carboxylic acids to obtain alcohols which are crucial carbon resources. We here develop an iridium complex with a PNCP-type tetradentate ligand in which one nitrogen atom of the previously developed PNNP-type tetradentate ligand is replaced with a carbon atom. In this presentation, we will discuss the unique catalytic activity and substrate scope of the new iridium catalyst system, as well as the results obtained by mechanistic studies based on quantum chemical calculations.

Keywords : Hydrogenation; Carboxylic acid; PNCP-type tetradentate ligand; Iridium complex; Alcohol

天然に豊富に存在するカルボン酸から、炭素資源として有用なアルコールを合成する触媒的水素化反応の開発は重要である¹⁾。当研究室では以前、PNNP 四座配位子を有するカチオン性イリジウム錯体触媒 (**IrPCY2**) を開発しており、これを用いて様々なカルボン酸を水素化する手法を報告している²⁾。しかし、これらの手法は高圧水素や高温などの過酷な反応条件や基質の活性化のための添加剤 (酸触媒やアルコール) を必要とするなどの問題点があった。そこで本研究では、**IrPCY2** が持つ PNNP 四座配位子の 1 つの窒素原子を、炭素原子に置き換えた PNCP 配位子を有する中性イリジウム錯体触媒 (**ppy-IrPCY2**) を新たに開発し、その反応性に関する調査を行った。

調査の結果、**ppy-IrPCY2** は、**IrPCY2** では達成できなかったカルボン酸のより温和な条件下での直接水素化反応に有効であるということが明らかになった。本発表では、このような触媒活性の違いに加えて、基質適用範囲、及び量子化学計算を活用した反応機構解析の結果について議論を行う。



1) Yoshioka, S.; Saito, S. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13319–13330.

2) (a) Yoshioka, S.; Nimura, S.; Naruto, M.; Saito, S. *Sci. Adv.* **2020**, 6, eabc0274. (b) Grømer, B.; Yoshioka, S.; Saito, S. *ACS Catal.* **2022**, 12, 1957–1964.