

## イリジウム触媒によるウレタンのホルムアミドとアルコールへの化学選択的水素化分解

(東大工<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>) ○山田 悠斗<sup>1</sup>・岩崎 孝紀<sup>2</sup>・野崎 京子<sup>2</sup>

Chemoselective Hydrogenolysis of Urethanes to Formamides and Alcohols by Ir Catalyst

(<sup>1</sup> Fac. of Eng., The University of Tokyo, <sup>2</sup> Grad. Sch. of Eng., The University of Tokyo)

○Yuto Yamada,<sup>1</sup> Takanori Iwasaki,<sup>2</sup> Kyoko Nozaki<sup>2</sup>

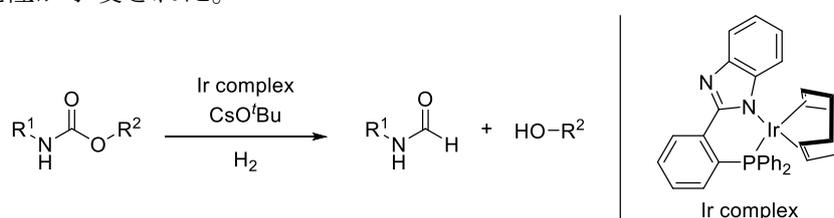
Hydrogenation of carbonyl compounds is an important reaction, but there are limited reports on the catalytic hydrogenolysis of urethanes due to their low reactivity.<sup>1</sup> In these reports, formamides or formic acid esters, which are considered as intermediates, are more reactive than urethanes, and thus the hydrogenation of these intermediates also proceeds, yielding amine, methanol, and alcohol. We found that the Ir complex with a phosphine-benzimidazole ligand<sup>2</sup> catalyzed the selective hydrogenolysis of the C-O bond in urethanes to afford formamides and alcohols in a regioselective manner (Scheme 1). In addition, the Ir catalyst exhibited a unique chemoselectivity to hydrogenate urethanes over amides and esters.

Furthermore, application of this catalytic system to the hydrogenolysis of polyurethane resin selectively yields diformamide and diol, suggesting the potential of this catalyst for the chemical recycling of polyurethane resins.

**Keywords :** Hydrogenolysis; Urethanes; Chemoselectivity; Iridium; Carbonyl Compounds

カルボニル化合物の水素化反応は重要な反応であるが、ウレタンは反応性が低く、その触媒的水素化分解の報告例は限られている<sup>1</sup>。これらの報告では中間体と考えられるホルムアミドもしくはギ酸エステルがウレタンより反応性が高いことから、これら中間体の水素化反応も進行し、アミン、メタノール、アルコールが得られる。これに対し、我々は、ホスフィン-ベンズイミダゾール配位子を有する Ir 触媒<sup>2</sup>を用いると、ウレタンの C-O 結合の位置選択的な開裂によりホルムアミドとアルコールが得られることを明らかにした(Scheme 1)。さらに、本触媒はアミド及びエステル共存下でウレタン選択的に水素化分解する特異な化学選択性を有していることを見出した。

さらに、本触媒系をポリウレタン樹脂の水素化分解へ応用したところ、選択的にジホルムアミドとジオールが得られ、本触媒のポリウレタンのケミカルリサイクルへの応用の可能性が示唆された。



Scheme 1. Chemoselective hydrogenolysis of urethane to formamide and alcohol

1) Balaraman, E.; Gunanathan, C.; Zhang, J.; Shimon, L. J.; Milstein, D. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609-614.

2) Iwasaki, T.; Tsuge, K.; Naito, N.; Nozaki, K. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 3279.