

## 論文内容の要旨

博士論文題目      Study on Utilization of Formaldehyde as a Carbonyl Source  
in Catalytic Arylative Carbonylation

(触媒的アリール化カルボニル化反応におけるホルムアルデヒドの利用に関する研究)

氏      名      Chuang Wang

(論文内容の要旨)

序論（第一章）では、カルボニル化反応の合成化学的な有用性を述べるとともに、従来の一酸化炭素を利用した手法における克服すべき課題を挙げた。そこで、一酸化炭素同様に持続的に安定供給可能なホルムアルデヒドに着目し、ホルムアルデヒドをカルボニル供給源とした、アルキン類とアリールボロン酸類とのアリール化カルボニル化反応の開発を計画した。ホルムアルデヒドからのカルボニル供給過程、アリール化カルボニル化過程に高活性な触媒（それぞれ有機リン配位ロジウム錯体、有機リン配位子フリーロジウム錯体）が相反する配位子環境を有することを解決すべき課題として提起し、これらを共存させる触媒系の設計を提案した。

第二章では、アルキン類とアリールボロン酸類とのアリール化モノカルボニル化反応による $\alpha, \beta$ -エノン誘導体合成において、ホルムアルデヒドをカルボニル源として利用するための触媒系の設計指針を提案した。上述の触媒系設計指針に基づき、使用するロジウム金属中心に対して不足量の有機リン配位子を添加することにより有機リン配位子フリーロジウム錯体と有機リン配位ロジウム錯体を同一反応系に生じさせ、これらの協働的触媒作用により高効率なアリール化カルボニル化を達成した。

第三章では、第二章と同じ基質および反応剤の組み合わせからカルボニル単位2つの取り込み（ダブルカルボニル化）が必要とされるブテノリド誘導体の合成において、ホルムアルデヒドをカルボニル源として利用するための触媒系の設計指針を提案した。2つのカルボニル単位を導入させるために、添加する有機リン配位子量を増やすことにより、反応系中に生じる有機リン配位ロジウム錯体の量を調整し、高効率なアリール化カルボニル化を達成した。

ム種の量が増やす戦略を提案した。戦略通り、アリール化ダブルカルボニル化を達成し、高収率でブテノリド誘導体を合成できることを実証した。

結論（第四章）では、本研究の成果について総括した。さらに、本研究で考案した触媒システムに関する知見が、より広範なカルボニル化反応、中でも有機リン配位子を必要としないロジウム触媒によるカルボニル化反応全般に、ホルムアルデヒド代替法を適用する際の指針となり得ることを展望した。

|     |             |
|-----|-------------|
| 氏 名 | Chuang Wang |
|-----|-------------|

(論文審査結果の要旨)

本博士論文は、触媒的アリール化カルボニル化反応においてホルムアルデヒドをカルボニル源として利用するための触媒システムの設計指針を扱ったものであり、全四章から構成される。

近年、持続的入手の可能な有機資源から多種多様な機能性有機物質を産み出す手法を開発することが、有機合成化学の主題の一つとなっている。本論文では、持続的に供給可能なホルムアルデヒドに着目し、機能性物質やその合成中間体であるカルボニル化合物を直接的に合成できる強力な合成ツールであるカルボニル化反応においてカルボニル源として利用する合成手法の確立を目指した。有機リン配位子フリーロジウム錯体および有機リン配位ロジウム錯体から成る複合触媒系を基軸とし、アルキン類とアリールボロン酸類とから新たなカルボニル化合物の合成法へ展開することを目指した。第一章では、これらの背景および研究目的を明らかにしている。第二章では、アルキン類とアリールボロン酸とのアリール化モノカルボニル化反応においてホルムアルデヒドをカルボニル源として利用するための触媒システムの設計指針を示し、 $\alpha,\beta$ -エノン誘導体の合成を達成した。さらに、第三章では、同じ反応剤の組み合わせにおいて、触媒システムを成す有機リン配位子の添加量をコントロールすることにより、ホルムアルデヒドに由来するカルボニル単位2個の導入を伴うアリール化ダブルカルボニル化に成功し、ブテノリド誘導体の合成反応を見出した。このように、触媒系を適切に設定することにより異なるカルボニル化合物を合成できることを明らかにした。第四章では、本研究を総括し、今後より多くのカルボニル化反応に対してホルムアルデヒド代替法が適用できる可能性を示した。

以上のように、本論文では、持続的供給可能な有機資源であるホルムアルデヒドの合成化学的新規利用法を示すとともに、そのカルボニル源としての利用における新たな触媒設計指針を示した。また、複数の触媒過程を単一反応場において実行する点で触媒科学的新知見を見出すことができた。以上より、審査委員一同は、本論文が関連の学術領域の発展に資するものと認め、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。