

論文内容の要旨

博士論文題目 ロジウム触媒による多不飽和炭化水素類のヒドロホルミル化反応に関する研究

Study on rhodium-catalyzed hydroformylation of *multi-unsaturated hydrocarbons*

氏 名 林 映杉

(論文内容の要旨)

第一章では、まず、遷移金属触媒作用によりアルケンやアルキンの炭素-炭素不飽和結合へ一酸化炭素 (CO) と水素 (H₂) を付加させるヒドロホルミル化反応の発見から、高活性な触媒や高い反応選択性を与える配位子などの開発の歴史について紹介している。続いて、二つ以上の炭素不飽和結合を有する化合物群のヒドロホルミル化反応が未知の対象であること、この未知反応により合成できる化合物は合成容易な原料から新規な高次構造化合物をできることが述べられ、研究対象に値することが述べられている。その上で、解決すべき課題を提唱し、それに対する研究戦略を示し、本博士論文研究の目的としている。

第二章では、適切な距離で炭素三重結合と二重結合が配置される 1,6-エンイン類に対するヒドロホルミル化反応の開発を目指し種々検討した結果が述べられている。錯体触媒としてカチオン性ロジウム錯体、CO と H₂ の代わりにホルムアルデヒドを選択した場合に、環化を伴うヒドロホルミル化反応が高効率に進行することが見出された。CO/H₂ を直接用いた反応の反応成績との比較、同位体標識ホルムアルデヒドを用いた反応生成物に取り込まれる同位体の効率より、開発した新化学変換の反応経路を提案している。さらに、ロジウム錯体の中心ロジウムの電气的状態を量子化学計算により明らかにし、用いるロジウム錯体の種類によって化学選択性 (生成物/副生成物) が変化する要因を考察している。

第三章では、第二章で見出した触媒反応の基質適用範囲を調査している。炭素三重結合と二重結合の連結部位の原子の種類や長さを変えた、様々なエンイン類を合成して調査を行った。その結果、エンイン類としては、三重結合と二重結合とが 3 原子で連絡された 1,6-エンインは適用可能であったが、4 原子で連結さ

れた 1,7-エンインは本反応条件下では未反応に終わることが判明した。カチオン性ロジウム錯体とキラルなリン系配位子から構成される本触媒反応条件で、容易に合成できるエンイン類から、様々な高次構造のアルデヒドを不斉に合成できることを明らかにした。さらに、2つの炭素二重結合から成るジエンや2つの三重結合から成るジインの反応も検討し、1,6-ジインが同様に反応し高い不飽和度を有する新規アルデヒド誘導体が合成できることを見出した。

第四章では、本触媒反応から合成される、 γ 位に第3級キラリティーを有する α,β -不飽和アルデヒドを原料とした更なる合成展開の検討結果について述べた。特に、触媒的に導入された、 α,β -不飽和アルデヒドの酸性度の高い γ 位のキラリティーが、塩基性の様々な求核試薬を用いた化学変換で維持されるかを検討した。有機マグネシウム試薬、ヒドリド還元剤、炭素エノレート試薬を使用した化学変換全てで、懸念された γ 位のキラリティーの損失は観測されず、高いエナンチオマー過剰率のまま様々な化合物へ変換できることを明らかにした。

第五章では、本博士論文研究の成果を総括した。本研究で開発した反応が新規な触媒反応であり、新しい骨格の分子を創成できること、ホルムアルデヒドに特有な化学変換であり、ホルムアルデヒドの従来にはない合成化学法的な利用法を見出した。さらに、本合成手法の合成化学的な可能性を展望した。

(論文審査結果の要旨)

ヒドロホルミル化反応は、遷移金属錯体を介して不飽和結合へ合成ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) を付加しアルデヒドを合成する、工業的にも利用されている触媒反応である。これまでの開発研究の対象は、触媒反応に対して高活性な金属錯体の開発、生成物選択性 (直鎖型/分岐型)、分岐型選択的反応の高度不斉化、高価な触媒金属の回収・再利用であった。これらの開発研究においては、反応基質として α -オレフィンやスチレンおよび誘導体といった、単一の炭素不飽和結合を持つ化合物が主な対象となっており、二つ以上の不飽和結合をもつ場合はそれらが隣接する化合物に限られていた。

本博士論文では、二つの不飽和結合を分子内で適切に配置した反応基質をヒドロホルミル化触媒条件下で反応させることにより、環化を伴うヒドロホルミル化が可能であり、生成物として新しい高次構造アルデヒドを合成できることが計画され、研究成果がまとめられている。

第一章では、ヒドロホルミル化反応の発見から現在までの開発研究の流れについて説明されている。続いて、本研究の対象と戦略を示し、本論文の研究目的としている。第二章では、適切な距離で炭素三重結合と二重結合が配置された1,6-エンインを対象として、目的の化学変換をもたらす錯体触媒系を構築した。さらに、ホルムアルデヒド、合成ガスを用いた反応での生成物選択性、同位体標識ホルムアルデヒドを用いて反応生成物への同位体の取り込み効率、量子化学計算に基づいて、本触媒反応が環化を伴うヒドロホルミル化ではなく、新しい反応経路を含むことを提案している。第三章では、第二章で見出した新規触媒反応の条件を用いて、1,6-エンインの他 1,7-エンイン、1,6-ジエン、1,6-ジインまでを反応基質の対象として基質適用範囲を明らかにした。第四章では、本触媒反応から合成される γ 位に第3級キラリティーを有する α, β -不飽和アルデヒドを原料として、塩基性の様々な求核試薬を用いた化学変換を経た更なる合成展開を実証している。第五章では、本博士論文研究の成果を総括した。

以上より、林氏の研究成果は、学術的には触媒化学、有機金属化学、有機合成化学の分野において新規化学変換であるだけでなく、持続的に安定に入手可能なホルムアルデヒドの従来にはない新しい合成化学的利用法を提供するものである。よって、審査員一同は、本博士論文が博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認めた。