

論文内容の要旨

博士論文題目 ホルムアルデヒドを合成ガス等価体として用いたヒドロホルミル化反応の開発

氏名 真門 剛毅

(論文内容の要旨)

ヒドロホルミル化反応は、遷移金属触媒存在条件下で二重結合に対して合成ガス (CO/H_2) を付加する反応で、アルデヒド合成のための強力な合成手法である。この反応により合成できるアルデヒド類は、医農薬品や各種機能性有機化合物の合成中間体として重要な化合物群である。近年、従来必須であった、毒性の高い合成ガスを直接利用しない代替手法の開発が注目を集めている。本博士論文では、合成ガスの代替試薬として、より安全に簡便に利用可能なホルムアルデヒドを用いた、高効率で高選択的な(高位置および高立体選択的)ヒドロホルミル化反応を開発することを目的とした。

緒言では、ヒドロホルミル化反応の発見から現在までの経緯を含めた研究背景を述べ、この合成法の抱える問題点を提起するとともに、研究目的を記載している。

第1章では、直鎖アルデヒドを高位置選択的に合成できる、ホルムアルデヒド代替ヒドロホルミル化反応の開発について記載している。この反応の反応機構の面から考察し、目的の反応に高度に機能する触媒配位子を探索した。その結果、極めて高い直鎖アルデヒド選択性を示す1-アルケン類のヒドロホルミル化反応を達成した。

第2章では、分岐アルデヒドを高位置・立体選択的に合成できる、ホルムアルデヒド代替ヒドロホルミル化反応の開発について記載している。スチレン類の本反応において、BINAP 配位子を用いると高い分岐アルデヒド選択性を持って反応が進行することを見出した。また、不斉配位子をもつ触媒条件下では、反応させると、一方の鏡像異性体を優先的に与えることを明らかにした。さらに、分岐選択性、および、立体選択性の発現機構に関して考察している。

総括は、結論であり、本論文の総括が述べられている。

(論文審査結果の要旨)

ヒドロホルミル化反応は遷移金属触媒存在条件下で二重結合と合成ガス(CO/H₂)が反応して1炭素増炭したアルデヒドを与える。本反応により得られる、直鎖及び分岐アルデヒドは医薬・農薬、その他各種機能性有機化合物の合成中間体として広く用いられている。

本博士論文では、ホルムアルデヒドを合成ガスの等価体として用いることで、取り扱いが困難な合成ガスの直接の使用を回避した、簡便且つ安全に実施できるヒドロホルミル化反応の開発を目的に研究に取り組み、以下の成果を得た。

1. 2種の触媒種を発生させることで、高い直鎖アルデヒド選択性で進行する1-アルケンのホルムアルデヒド代替ヒドロホルミル化反応を開発することに成功した。本手法は、分子内に種々の官能基を有する場合にも、それらの官能基を損なうことなく、高い直鎖選択性でヒドロホルミル化生成物を与えることを明らかにした。更に、本手法はスチレン類に対しても応用でき、良好な選択性で直鎖アルデヒドを与えることを実証した。
2. 分岐アルデヒドの合成過程では、スチレン類を基質に用いると、良好な位置選択性で、ヒドロホルミル化生成物を与えることを明らかにした。
3. 分岐アルデヒドの合成過程において、新たに生成する不斉点での立体を制御できることを明らかにした。キラルな触媒種を用いると、スチレン類のヒドロホルミル化反応で不斉点を導入でき、同じ絶対配置を有する一方の鏡像異性体を優先的に与えることを示した。

以上のように、本博士論文ではホルムアルデヒドを合成ガスの等価体として用いたヒドロホルミル化反応の開発に成功した。本研究の成果は、本手法の有用性を実証するとともに、有機工業化学で重要な基幹原料の一つであるホルムアルデヒドの新規な合成化学的利用法を提案するものである。よって、審査委員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。