

論文内容の要旨

博士論文題目 Study on Development of Novel Carbonylation with Furfural Involving Cleavage of Inert Bonds

(フルフラールを用いた不活性結合の切断を含む新規カルボニル化反応の開発に関する研究)

氏名 古澤 拓馬

(論文内容の要旨)

遷移金属触媒による炭素-水素結合や炭素-炭素結合の直截的なカルボニル化反応は、入手容易な原料からカルボニル化合物を合成できる有用な手法である。しかしながら、一酸化炭素は遷移金属に対し高い配位能を示すため、触媒の失活や配位飽和な錯体の形成を誘導し、しばしば目的の反応の達成が困難である。本論文では、フルフラールの脱カルボニル化を利用することで、一酸化炭素下ではほとんど進行しない炭素-水素結合および炭素-炭素結合の新規カルボニル化反応を開発した。

第1章は緒言として、カルボニル化合物の有用性と遷移金属触媒によるカルボニル化反応について述べた。続いて、本研究の主対象である炭素-水素結合および炭素-炭素結合の切断、化学的に不活性なそれら結合へのフルフラールのカルボニル導入に対する戦略について提案した。

第2章では、2-ヨードビフェニルとフルフラールとの炭素-水素結合の切断を含むカルボニル化反応について述べた。本反応は、一酸化炭素下ではほとんど進行せず、フルフラールからのカルボニルの触媒的供給が高効率な反応の達成に必須であることを明らかにした。また、反応速度の解析やコントロール実験を行うことにより、反応機構に関する知見を得た。さらに、本反応がロダフルオレン中間体を經由して進行することに着目し、ビフェニレンの酸化的付加を経るカルボニル化反応へ展開した。

第3章では、ロジウム錯体、ヨードベンゼンおよびノルボルネンから2章で述べたロダフルオレンに類似したロダサイクルが形成されると仮定し、ヨードベンゼンのオルト位炭素-水素結合の切断を伴う環化カルボニル化を開発した。

速度論的同位体効果の測定により本反応の炭素-水素結合の切断は律速段階に
関与しないことが示唆された。本反応も、一酸化炭素下ではほとんど進行せず、
カルボニル部の触媒的供給が高効率な反応の鍵となっている。さらに、ノルボ
ルネンに代えて4-オクチンを用いることによってインデノンの合成も達成し
た。

第4章では、ベンジルアルコール類の β -炭素脱離を伴うカルボニル化反応に
ついて述べた。ロジウム触媒存在下、2-(2-ブロモフェニル)プロパン-
2-オール類、内部アルキンおよびフルフラールの環化カルボニル化反応が進
行しインデノンが得られることを見出した。反応経路の調査により、①鍵とな
る β -炭素脱離過程にアルキンが必須であること、②過剰の一酸化炭素の存在が
本反応を阻害し副反応へ誘導すること、さらに、③フルフラールをカルボニル
源とすることが本化学変換達成の主要因であること、を明らかにした。

第5章では、本研究の成果について総括した。本論文で実証したフルフラ
ールを用いる触媒システムは、より多様なカルボニル化反応を開発できる手法と
して期待できる。

氏名	古澤 拓馬
----	-------

(論文審査結果の要旨)

有機化合物に遍在する炭素－水素結合や炭素－炭素結合を利用したカルボニル化反応は、入手容易な原料からカルボニル化合物を合成できる有用な手法である。しかしながら、毒性や可燃性が高く、常温常圧下気体である一酸化炭素の使用が望ましくないため、その化学変換は限られている。さらに、一酸化炭素は遷移金属錯体に高い配位能を示すため、触媒の失活や配位飽和な錯体の形成を誘導し、目的の反応の達成が困難である。本博士論文は、低毒性なアルデヒドの脱カルボニル化により系中でカルボニル源を発生させることで、一酸化炭素下では達成困難である炭素－水素結合および炭素－炭素結合の切断を伴うカルボニル化反応の開発に従事したものである。主な成果は、以下のように要約される。

1. ロジウム触媒による 2-ヨードビフェニルとフルフラールとの反応から、炭素－水素結合の切断過程を含むカルボニル化反応を開発した。本反応は、一酸化炭素下ではほとんど進行せず、フルフラールからのカルボニルの触媒的供給が高効率な反応の鍵となっている。反応初期における反応速度定数に対する速度論的同位体効果の検討から、炭素－水素結合の切断が律速段階に含まれていないことが示唆された。また、本化学変換がロダフルオレン中間体を經由して進行することに注目し、新たにビフェニレンの炭素－炭素結合の切断を経るカルボニル化反応へも展開できることを示した。
2. 先に開発したロジウム触媒によるフルフラールからのカルボニル供給過程に、ヨードベンゼンおよびノルボルネンを共存させると、良好な収率でインデノン誘導体を与える化学変換を見出した。本反応もヨードベンゼン 2 位の炭素－水素結合の切断を含み、フルフラールからの触媒的カルボニル供給が高効率な反応達成の鍵となっていることを明らかにした。分子間競争実験の結果から、炭素－水素結合の切断が律速段階に含まれないことが示唆された。また、ノルボルネンに代えて 4-オクチンを用いることによりインデノンの合成も達成した。
3. ロジウム触媒存在下、2-(2-ブロモフェニル)プロパン-2-オール類、内部アルキンおよびフルフラールを加熱することにより、炭素－炭素結合の

切断を伴った環化カルボニル化反応が進行することを見出した。複数の素反応過程から成るこの新触媒反応を過程毎に詳細に調査することにより、①鍵となる炭素-炭素結合切断過程にアルキンが必須であること、②過剰の一酸化炭素の存在が触媒反応を阻害すること、さらに、③フルフラールをカルボニル源とすることが本化学変換達成の主要因であること、を明らかにした。

以上のように、本論文では、フルフラールを用いることにより、従来法では達成困難であった新規カルボニル化反応の開発が可能であることを明らかにした。本論文の研究成果は、遷移金属触媒によるカルボニル化反応の多様性を広げるものであり、学術上高い貢献が認められる。以上より、審査委員一同は、本論文が関連の物質科学の発展に資するものと認め、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。