

審査の結果の要旨

氏名 高橋 講平

学位論文研究において、「ルテニウムを鍵とする新しいオキシ触媒の開発と反応機構研究」を題材として研究を行った。

第1章では、過去のヒドロホルミル化触媒に関する研究を総括し、現在の問題点を述べた。過去の研究によりアルケンのヒドロホルミル化による直鎖アルデヒド合成の収率は改善の必要が無いほど向上したが、稀少で高価なロジウムを触媒として用いなければならず、これを他の金属で代替することが望ましい。一方、得られた直鎖アルデヒドの一部は水素化されて直鎖アルコールとなる。よって、もしアルケンから直鎖アルコールへの一段階反応が可能であれば工場の簡素化により大規模なエネルギー削減となる。本博士論文ではこれらの問題を解決するための触媒を開発したことと、その結果が簡潔に述べられていた。

第2章では、ロジウムを代替する金属として比較的豊富で安価なルテニウムに着目し、アルケンのヒドロホルミル化によるアルデヒド合成を検討した。通常、二価のジヒドリドルテニウムを用いた場合、アルケンやアルデヒドの水素化が起こりうる副反応であるが、二つのヒドリド配位子のうち一つをシクロペンタジエニルとすることでこれを防げるのでは無いかと考え検討を行った。実際、シクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子を用いて反応を行うとアルケンから対応する直鎖アルデヒドが分岐アルデヒドに対し高い選択性で得られる事がわかった。リン配位子としてはかさ高い二座のものが直鎖選択性を向上させ、シクロペンタジエニル配位子としてはインデニル型のものが反応速度を向上させることがわかった。想定する反応機構はルテニウムヒドリド結合へのアルケンの挿入、生じたルテニウムアルキル結合へのCOの挿入、続くルテニウムアシル結合の加水素分解によりアルデヒドが生成し、ルテニウムヒドリドが再生する機構である。これに関する知見を得るため、各種対照実験を行った。二重結合末端をD化した1-deceneを用いた検討により、アルケン挿入段階が可逆であることがわかった。また、高い水素圧で反応を行うとヒドロホルミル化の反応速度が上昇した。これらのことから反応の律速段階は加水素

分解であることが示唆された。

第 3 章では、ルテニウムを用いたアルケンの直鎖選択的ヒドロホルミル化/水素化による直鎖アルコールの一段階合成について詳細を述べた。第 2 章で、シクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子の組み合わせがアルケンの直鎖選択的ヒドロホルミル化に有効であることが示された。一方、ヒドロキシシクロペンタジエニルヒドリドルテニウムはアルケン存在下でアルデヒドを選択的に水素化することが報告されている。そこで、ヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウムと二座のリン配位子を組み合わせれば直鎖選択的ヒドロホルミル化/水素化触媒となるのではないかという考えのもと検討を行った。その結果、水素圧下でヒドロキシシクロペンタジエニルルテニウムを生じることが知られているシクロペンタジエニルルテニウムを前駆体として二座のリン配位子を添加して反応を行うことで実際にこの一段階反応が進行し、直鎖アルコールが主生成物として得られることを発見した。反応の結果はシクロペンタジエニルの構造に依り、配位力の強いジエノンが配位した錯体ほど良い結果を示した。これは、反応系中でシクロペンタジエノンがルテニウムから解離する事で反応が進行しなくなっている可能性を示唆している。

第 4 章では、ロジウムとルテニウム混合触媒系を用いた直鎖選択的ヒドロホルミル化/水素化についての詳細を報告した。ルテニウムのみを用いたヒドロホルミル化触媒では反応速度が遅いことが問題であった。しかし、混合触媒系においてヒドロホルミル化をロジウムに行わせ、水素化をルテニウムに行わせることでこの問題を避けることができる。また、ロジウムを用いた場合でも工程数を削減できることによる利点は大きい。実際にヒドロホルミル化触媒として文献で報告されている高直鎖選択的なロジウム/XANTPHOS、水素化触媒としてアルケン存在下でアルデヒドを選択的に水素化できることが報告されている Shvo 水素化触媒を用いる事で、直鎖アルコールが高い選択性で得られた。系内を IR によりモニタリングしたところ、ロジウム/XANTPHOS と Shvo 水素化触媒がお互いに阻害することなく働いていることがわかった。また、反応の律速段階は水素化であり、これが CO により減速されている事を明らかにした。さらに CO による減速のメカニズムを解明し、ルテニウム上がより電子不足な水素化触媒をデザインすればより高活性となる可能性があることを示した。

第 5 章ではこれらの総括および今後の展開に関する可能性を示した。

以上の成果は現在の工業的なヒドロホルミル化プロセスのさらなる改善のために新しい触媒デザインの可能性を示した点、またそれらの反応機構について知見を得た点において重要である。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。