

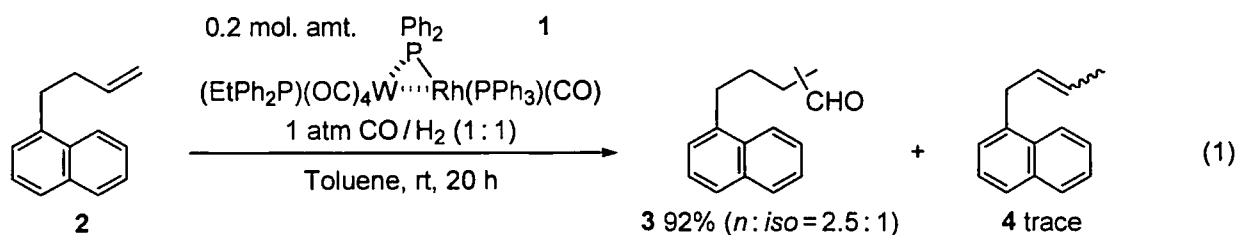
論文審査の結果の要旨

幸村憲明

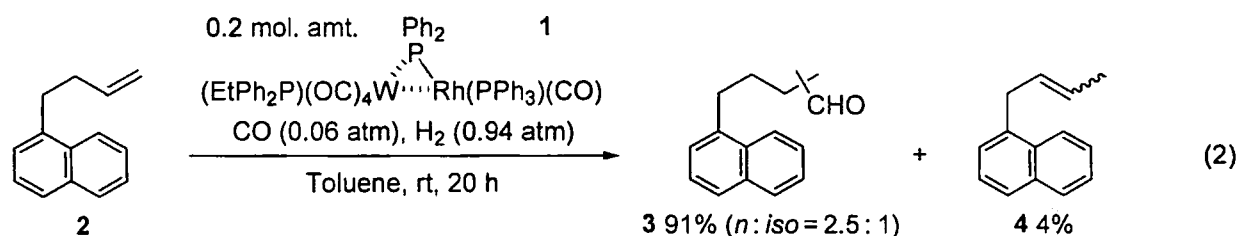
本論文は、ロジウムとタングステンから構成される異種二核錯体、および二つのロジウムを中心金属とする二核ロジウム錯体を用いる触媒反応について、2章にわたり述べたものである。

第一章では、タングステン-ロジウム二核錯体を用いる一置換アルケン選択的なヒドロホルミル化について述べている。

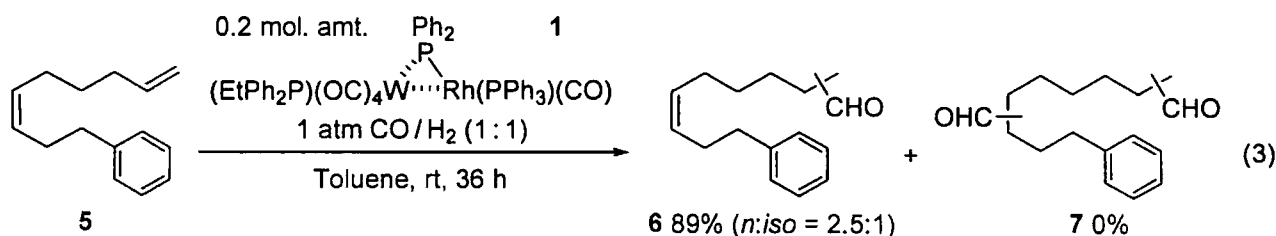
筆者は、タングステンカルボニル部位とロジウムを有する二核錯体をアルケンのヒドロホルミル化に用いれば、タングステン部位が一酸化炭素供給源として働き、ロジウムがヒドロホルミル化を促進させると考え、リン原子で架橋されたタングステン-ロジウム二核錯体 **1** の触媒活性を調べた。その結果、通常アルケンのヒドロホルミル化には厳しい反応条件を必要とするが、二核錯体 **1** を触媒とするアルケンのヒドロホルミル化は、全圧が一気圧の合成ガス雰囲気下室温で進行し、しかもアルケン部位が異性化した内部アルケン **4** をほとんど副生することなく、収率よくアルデヒド **3** が得られることを明らかにした(式 1)。



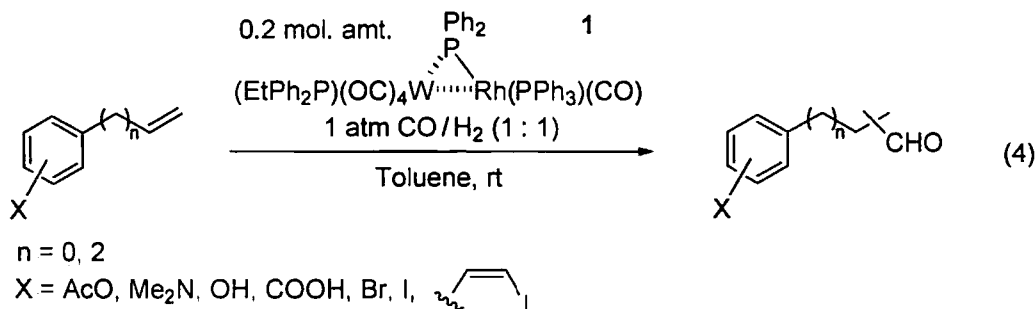
また二核錯体 **1** を触媒とするヒドロホルミル化は、一酸化炭素分圧の低い反応条件下でも、アルケン部位の異性化や水素化などの副反応を伴わずに、選択的にアルデヒド **3** を与えることを明らかにしている。特に、一酸化炭素分圧が 0.06 気圧の条件下での反応では、その一酸化炭素量はアルケン **2** に対して 60 倍モル量と、気体分子の反応剤としては非常に少ないモル量であるにもかかわらず、アルデヒド **3** が選択的に 92%の収率で得られる(式 2)。



二核錯体 **1** を触媒に用いると、同一分子内に一置換と二置換アルケン部位をもつ 1,6-ジエン **5** の一置換アルケン部位のみが選択的にヒドロホルミル化できることも明らかにしている(式 3)。タングステンカルボニル部位が嵩高いため、二核錯体 **1** と二置換アルケン部位との反応が妨げられ、一置換アルケン選択的なヒドロホルミル化を可能にしたと考えられる。

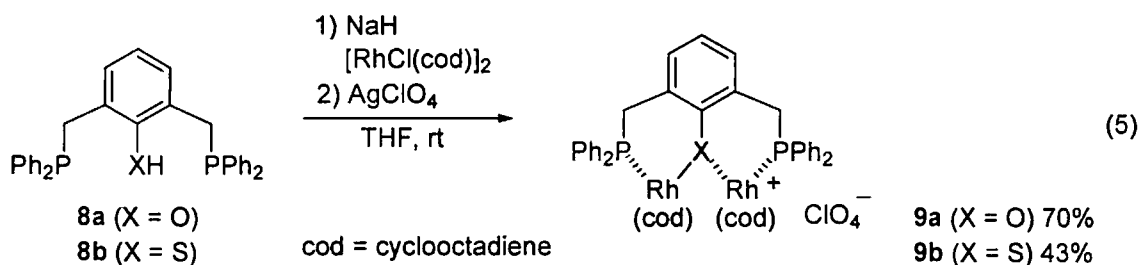


また、二核錯体 **1** を触媒とするヒドロホルミル化は官能基許容性が高く、ヨードアルケニルおよびヨードアリール部位などの反応性に富んだ官能基も損なうことなく、アルケン部位をアルデヒドへと変換できる (式 4)。



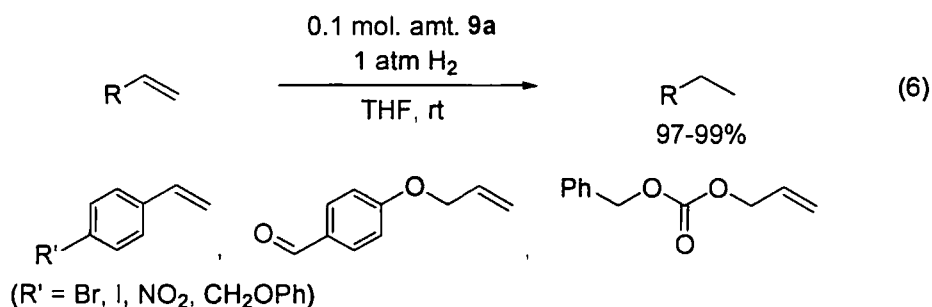
第二章では、酸素および硫黄原子で架橋された二核ロジウム錯体の合成と、それらを用いる触媒反応について述べている。

筆者は、ロジウムを二つの中心金属とする二核ロジウム錯体は、単核ロジウム錯体が複数集合したと見ることができ、新しい形式の触媒反応を見出すことができると考えた。そこで、二つのホスフィン部位とヘテロ原子で架橋された二核ロジウム錯体を設計してその合成を試みたところ、三座配位子 **8** を用いることにより架橋原子の異なる二種の二核ロジウム錯体 **9** を合成することに成功している (式 5)。



これら二核錯体 **9** は、シリカゲルカラムを用いて精製した後、二核錯体 **9a** をクロロホルム-酢酸エチル (1:1)、**9b** を塩化メチレン-酢酸エチル (1:1) からそれぞれ再結晶することによって黄色の単結晶として得ることができ、X線結晶構造解析を行いその構造を明らかにしている。

さらに新しく合成した二核ロジウム錯体 **9a** を用いることにより、ハロゲンやニトロ基などの官能基を損なうことなく、アルケンの水素化が行えることを明らかにしている (式 6)。



また、二核ロジウム錯体 **9a** の配位子であるシクロオクタジエンは、一気圧の水素雰囲気下でも水素化されなかった。これに対し、硫黄原子で架橋された二核ロジウム錯体 **9b** は、配位子のシクロオクタジエンの水素化が進行して壊れてしまうという興味深い結果が得られている。

以上述べたように、筆者は、ロジウムを含むヘテロ原子架橋遷移金属二核錯体の触媒反応について検討を行い、まずリン原子で架橋されたタングステン-ロジウム二核錯体が、単核ロジウム錯体と比べて優れたヒドロホルミル化の触媒となることを見出している。また、新たに酸素および硫黄原子で架橋された二核ロジウム錯体を合成することに成功し、これを利用することにより官能基許容性の高いアルケンの水素化を行えることを明らかにしている。これらの研究業績は、有機合成化学や有機金属化学の分野に貢献すること大である。本研究は、奈良坂紘一、山根基、石合宇、との共同研究であるが、論文提出者の寄与は十分であると判断される。従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。