

氏名	しば はら ふみ とし 芝 原 文 利
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3725 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Asymmetric Carbonylation Reactions by Means of Polystyrene-Supported Transition Metal Catalysts (ポリスチレン担持遷移金属触媒を用いる不斉カルボニル化反応の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 檜 山 爲 次 郎 教 授 大 寫 幸 一 郎 教 授 植 村 榮

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、キラルホスフィンホスファイト配位子 (*R,S*)-BINAPHOS を有する高架橋ポリスチレンを設計・合成し、これに遷移金属を担持させた触媒を調製してオレフィンの不斉カルボニル化反応に対する触媒能評価ならびに反応操作法に関する研究成果をまとめたものであって、5章から構成されている。

第1章は序論であり、遷移金属触媒を用いるカルボニル化反応の社会的位置づけ、触媒的不斉カルボニル化反応の意義、均一系不斉触媒を固定化することの意義と歴史的背景、担持触媒の実用的な利用法を論じ、本研究で得られた成果について要約し総括している。

第2章では、まずビニル基を置換する (*R,S*)-BINAPHOS を合成し、このロジウム錯体をジビニルベンゼンとともに重合させて、錯体触媒を高架橋ポリスチレン中に固定化する方法を確立した。また、この高分子担持錯体をベンゼン溶媒中懸濁させ、オレフィンの不斉ヒドロホルミル化反応に用いると、スチレン鎖のない均一系触媒と同等の触媒能を示すことを明らかにしている。触媒の回収再利用の可否、適用オレフィンの範囲など、このポリスチレン担持触媒の使用限界を検討している。

第3章では、前章で調製した触媒が高度に架橋して形状安定性に優れている特徴を活用し、均一系触媒反応では必須であった溶媒を使わない無溶媒不斉ヒドロホルミル化反応の可能性を検討している。基質として低沸点オレフィンを用いる場合には、1. 基質蒸気中に触媒を静置したバッチ式気一固反応、2. 触媒をカラムに詰めて基質蒸気を流通させる連続流通系気相反応が使えることを明らかにしている。基質として沸点の高いオレフィンを用いる場合には、3. 超臨界二酸化炭素を移動相とするカラム流通系反応が利用できることを示している。さらに流通系装置を使って種々のオレフィンを順次不斉ヒドロホルミル化させ、光学活性アルデヒドのコンビナトリアル合成が可能であることを実験的に示している。これらいずれの反応系においても対応する均一系反応と同等の選択性ならびに触媒活性を認めていて、ポリスチレン担持触媒がさまざまな反応形態で利用できることを明示している。

第4章では、まず、さまざまな置換基を母体 (*R,S*)-BINAPHOS に導入して触媒能向上の可能性を探り、ホスフィンと結合するフェニル基の3位にアルコキシ基を導入すると生成物アルデヒドの鏡像体過剰率が向上することを確認した結果が述べられている。この知見をもとにポリスチレン担持 (*R,S*)-BINAPHOS の分子設計を最適化して、上記フェニル基の3位アルコキシ基を介してスチリル基を結合させ、この重合によって得たポリスチレン担持触媒でも同様の置換基効果が認められることを示している。担持触媒と結合しているポリスチレン鎖が触媒の立体化学制御において有効に作用していて、担持触媒反応では不均化が反応を阻害する事実が従来多数認められていることと極めて対照的である。

均一系反応における置換基効果を反応機構的に考察するために、スチレンのヒドロホルミル化反応を赤外線吸収分光法により直接追跡観察し、3位にアルコキシ基を導入した触媒では反応速度が約3倍になっていることが明らかにしている。この3位置換基は反応遷移状態における立体障害として効果的な位置に存在しており、触媒サイクル中に存在する反応休止状態を抑制していることも示している。

第5章では、ポリスチレン担持—カチオン性 (*R,S*)-BINAPHOS-パラジウム触媒による超臨界二酸化炭素中でのペルフルオロアルキル置換オレフィンと一酸化炭素の交互共重合を試みた結果を述べている。ペルフルオロ置換基を持つ化合物は超臨界二酸化炭素に対して極めて良好な親和性を示し、容易に溶解することが多い。目的ポリマーも実際に超臨界二酸化炭素中に溶解するが、ポリスチレン担持触媒を用いた場合には、重合反応は進行するものの触媒ポリスチレンから生成ポリマーが分離できない。塩化メチレン中で別途調製した目的のポリマーは、ペルフルオロアルキル基の影響によって分子内で連続的に環化し、これまで報告がない非常に安定なポリスピロアセタール構造をポリマー生成とともにとること、ヘキサフルオロベンゼン以外の有機溶媒には溶解しないこと、高撥水性、低屈折率など特徴的物性をもっていることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、オレフィンの不斉ヒドロホルミル化反応を中心に触媒遷移金属をポリスチレンに固定して不斉カルボニル化反応を研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) キラルホスフィンホスファイト配位子 (*R,S*)-BINAPHOS-ロジウム錯体を高架橋ポリスチレン鎖に固定化し、これをベンゼン中に懸濁させてオレフィンの不斉ヒドロホルミル化反応を行うと、均一系反応と同等の選択性と触媒活性を実現できることを示した。この触媒反応では溶媒は必要でなく、基質混合ガス中に上記固定化触媒を静置する気—固反応でも均一系反応と遜色ない結果をもたらすことを認め、流通系反応に発展させている。
- (2) 高沸点オレフィンを基質として用いる場合、超臨界二酸化炭素が流通系反応の媒体として使えることを示し、光学活性アルデヒドのライブラリ合成の可能性にも言及している。
- (3) (*R,S*)-BINAPHOS の置換基効果を系統的に調べ、均一系不斉ヒドロホルミル化の触媒能を向上させることに成功した。この知見をもとにポリスチレン担持触媒中の錯体固定化位置を合理的に探索し、不均一系でも同様の置換基効果を発現させることに成功している。
- (4) 赤外吸収分光法を用いてヒドロホルミル化反応溶液を直接観察した結果、触媒サイクル中に反応休止段階が存在すること、導入した置換基の立体効果がこの段階で生じる錯体を不安定化して反応を加速することを明らかにしている。
- (5) ペルフルオロアルキル置換オレフィンと一酸化炭素との交互共重合で得られるポリマーでは、ペルフルオロアルキル基の影響で分子内反応が起こり、安定なポリスピロアセタール構造をしている新事実を見つけ、その撥水性を水の接触角に基づいて考察している。

以上要するに、本論文は不斉遷移金属触媒を高架橋ポリスチレン鎖に固定化すると、均一系の触媒と遜色のない選択性と活性を発現することを見つけ、気—固反応、気相流通系反応、超臨界流通系などに応用可能であることを示しており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成15年1月27日論文内容とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。