

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウム触媒による炭素－水素結合活性化に基づく単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応
Title(English)	
著者(和文)	菅拓也
Author(English)	Takuya Suga
出典(和文)	学位:博士（理学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9711号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,鈴木 啓介,後藤 敬,大森 建
Citation(English)	Degree; Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9711号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		菅 拓也	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	岩澤 伸治		教授		大森 建	准教授
	審査員	鷹谷 絢		准教授	審査員		
		後藤 敬		教授			
		鈴木 啓介		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「ロジウム触媒による炭素-水素結合活性化に基づく単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、これまで単純芳香族化合物の炭素-水素結合活性化(C-H 結合活性化)に基づく有機金属求核種の発生法が確立されていないこと、ならびに二酸化炭素(CO₂)と反応しうる有機金属求核剤を触媒的に発生させた例もまた非常に限定されていることについて、これまで報告された例を紹介しながら述べている。また、これらを一つの触媒サイクルに組み込むことでベンゼンなどの単純芳香族化合物の触媒的カルボキシル化を行った例はこれまでになく、このような反応は合成化学的に大変興味深い分子変換法であると述べている。

「第一章 第一節」では、[RhCl(dcype)]₂(dcype = 1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン)とメチルアルミニウム反応剤を用いた単純芳香族化合物の触媒的カルボキシル化反応の条件最適化、ならびに基質一般性の検討を行った結果について述べている。まず、各種反応条件について検討を行い、溶媒量の単純芳香族化合物存在下、[RhCl(dcype)]₂とメチルアルミニウム反応剤として AlMe_{1.5}(OEt)_{1.5}を用い、添加剤として DMA(*N,N,N'*-ジメチルアセトアミド)と TMU(*N,N,N',N'*-テトラメチル尿素)を加え 1 気圧の CO₂ 雰囲気下で加熱すると最も高い触媒回転数で反応が進行することを見出している。また本反応においては反応溶液と気相の接触面積が大きいほど酢酸が多く副生し、一方で目的の芳香族カルボン酸の生成が抑制されることを明らかにしている。さらにその原因の解明を行い、CO₂ の溶解速度が大きいほど C-H 結合活性化の鍵中間体である RhMe(dcype)が芳香族化合物の C-H 結合の活性化を起こすよりも先に CO₂ と反応し、その結果酢酸が生成したものと推定している。続いて基質一般性についても詳細な検討を行い、本反応がフルオロベンゼン、アニソールのような電子不足・電子豊富アレーンの他、ベンゾフランのようなヘテロ芳香族化合物やフェロセンにも適用可能であり、本反応の高い基質一般性を明らかにしている。

「第一章 第二節」では、モデル錯体を用いて想定反応機構の各素過程を検証するとともに、触媒反応条件における詳細な反応機構解析を行っている。まず C-H 結合活性化およびカルボキシル化の想定中間体 RhMe(dcype)と RhPh(dcype)のモデル錯体として RhMe(PCy₃)(dcype)と RhPh(PCy₃)(dcype)を設計し、その合成・単離に成功している。またそれらが実際に C-H 結合活性化・カルボキシル化に活性を示すことを明らかにし、さらにその反応速度解析を通じてこれらの反応が PCy₃ の平衡的解離により生じた想定中間体 RhMe(dcype)と RhPh(dcype)を経由することを実験的に明らかにしている。また、[RhCl(dcype)]₂を用いた触媒反応条件において大きな速度論的同位体効果が観測されることを見出し、本反応の律速段階が C-H 結合活性化であることを明らかにしている。さらに本反応においては触媒サイクル内に存在する各ロジウム錯体中間体と塩化アルミニウム種との間にトランスメタリ化による平衡が存在し、そのため系中に存在する全てのロジウム錯体が専ら[RhCl(dcype)]₂として存在し安定化されているという興味深い知見を得ている。またその過程で、単純芳香族化合物の触媒的アルミニウム化反応という、これまでに知られていない形式の分子変換反応を見出している。

「第二章」では、ロジウム触媒と塩基を用いた新たな形式の単純芳香族化合物の触媒的カルボキシル化反応の開発を行っている。その結果、基質としてベンゼン、塩基として ^tBuOK を用い、触媒として Rh(OAc)(dcype)を用いると目的の反応が進行することを見出している。さらに反応条件の最適化を行った結果、基質としてトルエンを用いてより高温で反応を行い、塩基を ^tBuOLi とし、錯体に対し等モル量の PCy₃ を添加することで触媒回転数 9 程度で対応するトリル酸を得ることに成功している。

「総括」では、本研究の知見をまとめるとともに、単純芳香族化合物と二酸化炭素とからのカルボン酸を合成する方法の開発に成功した意義について述べている。

以上、本論文では、ロジウム触媒とメチルアルミニウム反応剤を用いた単純芳香族芳香族のカルボキシル化反応の開発を行い、これまでにない高い一般性を有する反応を実現した。さらに、その反応機構解析を行い、本反応の詳細な反応機構を明らかにした。また、ロジウム錯体と塩基を用いたトルエンのカルボキシル化反応についても、触媒的な反応を実現することに成功した。これらの成果は C-H 結合活性化反応・CO₂ 変換反応に新たな方法論を提供し、かつ、その詳細に明らかにされた反応機構に関する知見は、有機合成化学や錯体化学の分野で重要なものであり、理學上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。