

氏名	岡田 雅希
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第10223号
学位授与年月日	令和4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	ギ酸を原料としたアルケンのヒドロキシカルボニル化による環境調和性に優れたカルボン酸合成に関する研究

主査	筑波大学	准教授(連携大学院)	博士(理学)	崔 準哲
副査	筑波大学	教授	理学博士	木島 正志
副査	筑波大学	教授	博士(工学)	神原 貴樹
副査	筑波大学	准教授	博士(理学)	桑原 純平
副査	横浜国立大学	教授	博士(工学)	本倉 健

## 論 文 の 要 旨

審査対象論文は、ギ酸を原料としたアルケンのヒドロキシカルボニル化によるカルボン酸合成に関する研究について、持続可能な工業的製造技術の実現を志向し、環境調和性と反応効率を両立した触媒反応プロセスを確立するという観点から、検討を加えたものである。

第一章では、化学品の基幹原料として重要なカルボン酸の合成について、様々な工業生産技術や既存研究事例の特徴と課題を整理し、ギ酸を用いたアルケンのヒドロキシカルボニル化が環境調和型製造技術として有望な合成法であることを述べることで、本論文の目標が明記されている。

また、本論文では第五章にまとめられているが、環境調和型製造技術の実現には、高機能固体触媒と連続フロー合成プロセスの両立が重要であるという観点から、両技術を繋ぐために、分子触媒の固定化によってフロー合成用の固体触媒を高度化する着想が述べられている。著者は、先行研究として既存の Rh 錯体をベースとした固定化 Rh 錯体触媒の合成と、アルケンのヒドロキシカルボニル化のフロープロセス化を検討することによって事前に問題点を明確化し、その解決のためには触媒反応機構と触媒活性種の構造の理解による触媒設計戦略が重要であることを提示し、各章における研究内容が記述されている。

第二章では、Rh ヨード錯体触媒  $\text{RhI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  (**1**)と4級アンモニウムヨウ化物塩 ( $\text{R}_4\text{NI}$ )を用いた触媒反応系について述べられている。著者は、以前の研究においてホスホニウムヨウ化物塩  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]\text{I}$  が本反応の添加剤として機能することに着目し、そのホスホニウムカチオンは反応性が低いことから、ヨウ化物イオンが本反応において重要な役割を果たしているとの着想に至り、ヨウ化物イオンを含む触媒と添加剤の有効性について検証している。その結果、触媒に Rh ヨード錯体 **1** を用い、添加剤にもヨウ化物イオンを含む  $\text{R}_4\text{NI}$  を適用することで、環境に有害で取扱いに注意を要する添加剤を必要とせず、添加剤の使

用量も既存の系が Rh に対し大過剰必要だったところを 1 当量にまで削減できることを見出し、環境調和性を大きく改善できることを明らかにしている。

第三章では、Rh ヒドリドジヨード錯体  $\text{RhHI}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  (**2**) を触媒に使用することで、添加剤を一切使用せずに、ギ酸によるアルケンのヒドロキシカルボニル化が実施できることを述べている。著者は、第二章で開発した触媒反応系について、未だ Rh 錯体触媒以外に  $\text{R}_4\text{NI}$  と  $p\text{-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  の複数の添加剤が必要であることを問題点として挙げている。そして、その改善を図るべく、モデル実験により添加剤の役割について調査し、触媒活性種の特定制と反応機構探索を検討することで、反応の改良を試みている。その結果、Rh ヨード錯体 **1** と添加剤の共存下で Rh ヒドリドジヨード錯体 **2** が生成することを明らかにし、別途合成した Rh ヒドリドジヨード錯体 **2** を触媒に使用することで、添加剤を一切使用せずに、ギ酸によるアルケンのヒドロキシカルボニル化が進行することを明らかにしている。また、この実験結果と以前の研究成果の知見に基づき、本触媒系の想定反応機構についても提案している。

第四章では、固定化触媒への展開を志向した二座ホスフィン配位子を用いた反応系の開発について記述している。著者は、第三章で提案した想定反応機構から本反応がホスフィン配位子の乖離を伴って進行することが想定されるため、単座のホスフィン配位子を用いて Rh 錯体を担体に固定化した場合、触媒の溶出が起こる可能性があることを述べている。そこで、ホスフィンの乖離による触媒の溶出を抑制する方策として二座ホスフィン配位子のキレート効果に着目し、様々な二座ホスフィン配位子のスクリーニングを行った結果、適度な大きさの配位狭角と柔軟な構造を有する DPEphos が本反応に有効であることを見出している。更に DPEphos を配位子とする Rh ヒドリドジヨード錯体  $\text{RhHI}_2(\text{CO})(\text{DPEphos})$  (**5**) を合成し、触媒として使用することにより、単座の  $\text{PPh}_3$  を配位子とする Rh ヒドリドジヨード錯体 **2** を凌駕する触媒活性を示すことを明らかにしている。

第五章では、固定化 Rh 錯体触媒の開発とそのフロー合成反応への適用について、上述した先行研究の結果に加え、第四章までに得られた触媒設計方針に基づく二座の DPEphos 配位子を固定化した新規シリカ担体と、固定化 Rh ヒドリドジヨード錯体触媒の合成戦略についても述べられている。

これらの研究成果は、ギ酸を原料としたアルケンのヒドロキシカルボニル化において、環境調和性と反応効率を両立した触媒反応プロセスが実現可能であることを実証したものである。また、本論文の研究開発の中で、触媒反応機構と触媒活性種の構造の理解による触媒設計がフロー合成用の固体触媒を高度化するために重要であることを著者は提起し、実証したものである。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

本論文は、ギ酸を原料としたアルケンのヒドロキシカルボニル化によるカルボン酸合成に関する研究について、持続可能な工業的製造技術への展開を視野に入れた課題設定の下、鍵となる触媒反応系を構成する Rh 錯体及び添加剤の作用機構と触媒活性種の構造の理解に基づく精密な触媒設計を行い、通常では実現しがたい反応選択性を発揮する手法と、その反応機構の考察を加えたものとして、意義があると評価できる。第一章で著者が提示したギ酸を原料とするアルケンのヒドロキシカルボニル化は、様々なカルボン酸を副生成物を与えずに直接一段で合成することができる重要な反応である。本反応について、有機金属錯体化学の知見とモデル実験による基礎研究的な精密アプローチにより、Rh 錯体及び複

数の添加剤からなる複雑な触媒反応系の作用機構と触媒活性種の構造を明らかにし、添加剤を必要としないギ酸によるアルケンのヒドロキシルカルボニル化を達成したことは、本反応の環境調和性と反応効率を大きく向上させ、より高効率なフロー合成プロセスへの展開につながる工業的価値が高いものであることから、学術面のみならず産業面においても重要なものである。さらに、第四章では触媒反応機構の考察に基づきホスフィン配位子の乖離に伴う触媒溶出の問題を提示し、キレート効果による触媒溶出の抑制を着想し、二座の DPEphos 配位子が本反応に適用できることを見出している。これらの研究成果により、本反応に適した触媒の設計方針、すなわち固定化すべき触媒活性種の構造と、固定化に有効な二座配位子を特定したことは、今後、フロー合成プロセスの実現の鍵となる高機能固定化触媒の研究開発につながる意義あるものと認められる。

公開発表会における論文の説明は、専門性の異なる研究者にとっても明快であった。また、質疑においては、フロー合成法の先行研究に関する質問に対し、バッチ法とフロー法の反応条件を結び付ける重要なパラメータである接触時間 W/F の物理化学的意味を明快に説明し、触媒活性の経時変化や触媒成分の溶出挙動に関して、バッチ法とフロー法における違いを的確に説明した。また、開発した触媒系の想定反応機構についても説明し、触媒サイクルの律速過程、アルケン原料の位置異性化に対する選択性制御、カルボニル化剤であるギ酸及びギ酸の熱分解により生成する CO/H<sub>2</sub>O の作用機構等の質問に関して、提案した反応機構及び実験事実に基づき矛盾なく的確に説明することができ、微量の HI または I<sub>2</sub> を連続供給する最適なフロー合成プロセスの反応条件についても言及した。さらに、第五章では、本研究で得られた触媒設計方針に基づく二座の DPEphos 配位子を固定化した新規シリカ担体と、固定化 Rh ヒドリドジョード錯体触媒の合成戦略について提示し、現在、研究開発が進行していることも述べられており、博士論文の発表、ならびに、質疑応答の内容は博士(工学)として十分な水準にあると認められた。

#### 〔最終試験結果〕

令和4年2月21日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者の論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、筆者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。