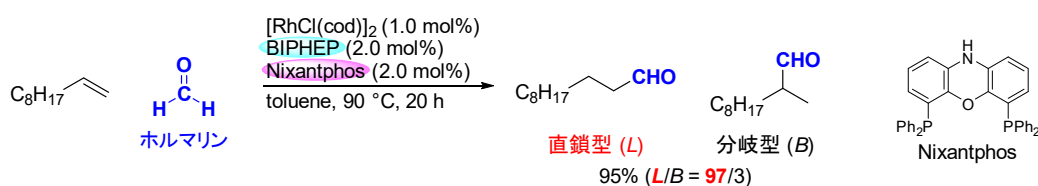


## 1-4. アルケン類のヒドロホルミル化反応

遷移金属錯体(特に、ロジウム錯体)を触媒として、アルケン類へ一酸化炭素 CO と水素 H<sub>2</sub> を付加させる化学変換はヒドロホルミル化反応と呼ばれ、1938 年独国 Ruhrchemie 社の Otto Roelen 博士によって発見されました。生成物として直鎖型アルデヒド、分岐型アルデヒドが得られ、前者は溶剤や可塑剤の原料、後者の光学活性体は医薬品の合成中間体になります。この反応でアルケンに付加する CO と H<sub>2</sub> を併せると C1つ、H2つ、O1つから成り、ホルムアルデヒド CH<sub>2</sub>O と同じ構成成分となります。以下の成果には、有機合成化学で必須のこの化学変換を、CO ガスと H<sub>2</sub> ガスの代わりにホルムアルデヒドを使用した結果になります。

### 1-4-1. 直鎖アルデヒド選択的ヒドロホルミル化反応

触媒として [RhCl(cod)]<sub>2</sub>、配位子として BIPHEP、および Nixantphos を同時に用いアルケンとホルマリンとを反応させると、高選択的、高収率で直鎖型アルデヒドを合成できました(図9)。BIPHEP、Nixantphos それぞれが配位した2種のロジウム種が、それぞれ脱カルボニル化、直鎖選択的ヒドロホルミル化過程を独占的に触媒し、全体としてのホルムアルデヒド代替ヒドロホルミル化を実現しています。元々ヒドロホルミル化反応が合成化学的に高い有用性を持っており、加えて本法の簡便性ゆえにその注目度は高く、改良法が報告され、また、実際に天然物合成において本法が利用されています。



の場合、配位子 Ph-BPE が脱カルボニル化、不斉ヒドロホルミル化の両過程に有効であることが明らかとなりました。この方法を使って、解熱鎮痛剤の原料となるイブプロフェンやナプロキセンの合成にも成功しました。

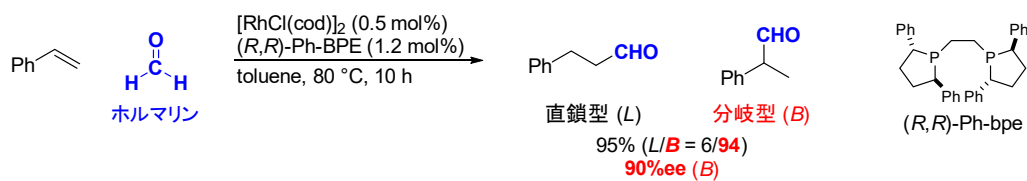


図10.

Org. Biomol. Chem., 2015, 13, 4632–4636.