

氏名	稲田陽一
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2612号
学位授与の日付	平成18年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科物質エネルギー化学専攻
学位論文題目	Studies on Catalytic Activity of Thiolate - Bridged Diruthenium Complexes (硫黄架橋二核ルテニウム錯体の触媒機能に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 光藤 武明 教授 檜山 爲次郎 教授 大江 浩一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新しくかつ広範に適用可能な、触媒的有機合成法の開発を目的として、硫黄架橋二核ルテニウム錯体の触媒機能について詳細に検討した結果を述べたものであり、序章と3編12章からなっている。

序章では、多核遷移金属錯体を触媒とした触媒反応および不飽和カルベン錯体の一種であるアレニリデン錯体を鍵中間体とした触媒反応の現状について要約し、多核遷移金属錯体に期待される可能性について述べている。

第1章では、これまで比較的報告例の少ない触媒的プロパルギル位置換反応に対して硫黄架橋二核ルテニウム錯体が有効な触媒として働くことを見出し、酸素、窒素およびリン求核剤を用いたプロパルギル型アルコールの触媒的プロパルギル位置換反応の適用範囲および反応機構の検討を行った。

第2章では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体が硫黄求核剤を用いたプロパルギル型アルコールの触媒的プロパルギル位置換反応に対しても有効に働くことを見出した。第1章で述べた触媒的プロパルギル位置換反応は、アレニリデン錯体を反応中間体として進行しているため、アレニリデン錯体の前駆体とならない内部アルキンを有するプロパルギル型アルコールは反応基質として利用できなかった。しかし、硫黄求核剤を用いた本反応では、カチオン性硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いることにより内部アルキンを有するプロパルギル型アルコールも反応基質として利用可能であることを明らかにした。

第3章では、架橋硫黄部に不斉置換基を導入した硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いて、アセトンに求核剤としたプロパルギル型アルコールのプロパルギル位置換反応を行うことにより、触媒的不斉プロパルギル位置換反応が進行することを見出し、目的生成物を最高82% eeで得ることに成功した。

第4章では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いることにより、プロパルギル型アルコールをプロパルギル化剤とした芳香族化合物の触媒的プロパルギル化反応を見出した。

第5章では、カチオン性硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いることにより、第4章で述べた芳香族化合物の触媒的プロパルギル化反応の適用範囲を拡大できることを見出し、内部アルキンを有するプロパルギルアルコールを用いる芳香族化合物の触媒的プロパルギル化に成功した。

第6章では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いることにより、これまで報告例の無いアレニリデン錯体とアルケン類とのエン反応を見出し、触媒的に1,5-エンイン化合物を得ることに成功した。

第7章では、共役ジエン類、特に2,4-ジメチル-1,3-ペンタジエンが硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた分子間エン反応に対して求エン体として有効に働き、目的生成物を高収率で合成できることを見出した。

第8章では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いることにより、アレニリデン錯体とフェノール誘導体とが[3+3]型付加環化反応を起こすことを見出し、種々のピラン類を得ることに成功した。

第9章では、アレニリデン錯体と1,3-ジカルボニル化合物とが第8章で述べたような[3+3]型付加環化反応を起こし、種々のピラン類が得られることを見出した。

第10章では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体と塩化白金(Ⅱ)を用いた連続触媒反応が同一の反応系中で進行することを見出し、プロパルギル型アルコールとケトンあるいはアニリンとから多置換フランおよび多置換ピロールが得られることを見出した。

第11章では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体と塩化金(Ⅲ)を用いた連続触媒反応によって、プロパルギル型アルコールとアミドとから一挙に多置換オキサゾールを得ることに成功した。

第12章では、硫黄架橋二核ルテニウム錯体と塩化白金(Ⅱ)を用いた連続触媒反応によって、アルケン部位を有する比較的単純な構造のプロパルギル型アルコールから一段階で縮合型多環式化合物が得られることを見出した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新しくかつ広範に適用可能な触媒的有機合成法の開発を目的として、硫黄架橋二核ルテニウム錯体の触媒機能について詳細に検討した結果を述べたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 硫黄架橋二核ルテニウム錯体が、酸素、窒素、リンおよび硫黄求核剤を用いたプロパルギル型アルコールのプロパルギル位置換反応の触媒として有効に働くことを見出した。

2. 架橋硫黄部に不斉置換基を有する硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いて、プロパルギル型アルコールのアセトンによる触媒的プロパルギル位置換反応を行い、高い鏡像体過剰率で目的生成物を得た。

3. 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用い、プロパルギル型アルコールをプロパルギル化剤とした芳香族化合物のプロパルギル化反応を見出し、種々の芳香族化合物をプロパルギル化することに成功した。

4. 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いることにより、アレニリデン錯体とアルケン類とのエン反応が進行することを見出し、プロパルギル型アルコールとアルケン類とから触媒的に1,5-エンイン化合物を合成することに成功した。

5. 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いることにより、アレニリデン錯体とフェノール誘導体あるいは環状1,3-ジカルボニル化合物とが[3+3]型付加環化反応を起こすことを見出し、触媒的にピラン類が得られることを見出した。

6. 硫黄架橋二核ルテニウム錯体と白金錯体あるいは金錯体を用いることにより連続的に触媒反応が進行することを見出し、多置換フラン、多置換ピロール、多置換オキサゾールおよび縮合型多環式化合物が得られることを見出した。

以上を要するに、本論文は、硫黄架橋二核ルテニウム錯体の新しい触媒機能についてまとめたものであり、これまでに例が無い有用な多数の触媒反応の開発に成功しており、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あるものと認める。また、平成18年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。