

氏名	つな 綱	わき 脇	ふみ 史	あき 亮
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)			
学位記番号	工 博 第 2613 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 Novel Reactions of Low-valent Ruthenium Complexes with Water and Alcohols (低原子価ルテニウム錯体と水およびアルコールとの新反応に関する研究)			
論文調査委員	(主 査) 教授 光 藤 武 明 教授 大 嶋 幸 一 郎 教授 大 江 浩 一			

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、環境低負荷型有機合成反応開発のための基礎的研究として、適度なヘテロ原子親和性を有する低原子価ルテニウム錯体を選び、水およびアルコールとの反応について詳細な研究を行った成果についてまとめたものであり、第 1 部 3 章、第 2 部 2 章計 5 章からなっている。

第 1 章は、新規でキラルな 0 価ルテニウムアクア錯体の合成と構造について検討している。すなわち、0 価ルテニウム錯体 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\text{dmfm})_2$ [cot=1,3,5-シクロオクタトリエン, dmfm=フマル酸ジメチル] (1) と水との反応を 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン [dppe] 配位子存在下で行うことにより得られる、新規 0 価ルテニウムアクア錯体 $\text{Ru}(\text{dmfm})_2(\text{dppe})(\text{H}_2\text{O})$ (2) の構造について検討した。まず錯体 2 の光学分割を行い、純粋な鏡像体を得て、X 線結晶解析により、その絶対構造を決定した。錯体 2 中の水分子は、酸素原子の二つの非共有電子対の一方でルテニウムに配位し、二つの水素原子は、それぞれ dmfm 配位子のエステルカルボニル基と水素結合により繋がっている。この二つのカルボニル基は非等価であることから、水素結合を介して水分子の二つの水素原子も非等価となり、従って水の酸素原子はキラル中心となっている。次に、錯体 2 の温度可変 ^1H NMR 測定により配位した水分子の溶液中の動的挙動を明らかにした。すなわち CD_2Cl_2 中、錯体 2 の水分子のプロトンは 25°C で 1 本の幅広いシングレットとして $\delta 4.68\text{ppm}$ に観測されるが、 $-75 \sim -80^\circ\text{C}$ で 2 本に分裂した。これは配位した水分子の回転と反転による 2 個の水素原子間の位置交換過程を実験的に初めて観測したものであり、その反応過程は DFT 計算からも妥当であることが示された。

第 2 章では、新規オキソ架橋ルテニウム 4 核錯体の合成と触媒機能を明らかにしている。すなわち、錯体 1 と水とを、リン配位子を添加せずに、1,4-ジオキサン中、6 時間加熱還流を行った場合には、水分子のルテニウムへの配位に続いて水分子の活性化が進行したと考えられる新規オキソ架橋ルテニウム 4 核錯体 (3) が良好な収率で得られた。錯体 3 は一級アルコールの酸化反応に高い触媒活性を示し、例えば 1-オクタノールから 1,1-ビス(オクチルオキシ)オクタンが高選択的に得られることを見出した。

第 3 章では、0 価ルテニウム錯体とフェノールとの反応による新規 2 価ルテニウムフェノラート錯体の合成、構造および反応性を明らかにした。すなわち、錯体 1 とフェノールとの反応を 110°C で 3 時間行うことにより、 η^5 -シクロオクタジエニル配位子を有する新規 2 価ルテニウムフェノラート錯体 (4, $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O})$) が良好な収率で得られた。一方、反応温度 130°C では、 η^5 -ペンタレニル配位子を有する新規フェノラート錯体 (5, $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_9)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O})$) が得られた。錯体 4, 5 の構造は単結晶 X 線構造解析により決定した。その結果、錯体 4 および 5 中のフェノラート配位子は、 η^5 -オキソシクロヘキサジエニル構造の寄与が大きく、この構造は IR, ^{13}C NMR, ならびに DFT 計算からも支持された。

第 2 部では、第 1 部の結果を基に、ルテニウム錯体に特徴的な酸素原子親和性を利用した新触媒反応として、不飽和アルコール類の高効率変換反応の開発を行った。

第 4 章では、ルテニウム錯体触媒を用いる 4-ペンテン-1-オール類の酸化的環化反応を検討し、2,3-ジヒドロフラン誘

導体の新合成法を見出した。すなわち、1,1-二置換 4-ペンテン-1-オール類を基質に選び、ルテニウム錯体触媒反応について検討を行った。その結果、炭酸カリウムおよび酢酸アリル共存下、一酸化炭素加圧下において、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{PPh}_3$ 触媒系を用いる 1,1-二置換 4-ペンテン-1-オール類の酸化的環化反応が進行し、対応する 2,3-ジヒドロフラン誘導体が高収率で得られることを見出した。

第 5 章では、ルテニウム錯体触媒を用いるアリルアルコール類と電子不足アルキンとの反応を検討し、新規 [2+2+2] 環化芳香族化反応によるベンゼンテトラカルボン酸誘導体の新合成法を開発した。本反応ではアリルアルコールの水酸基が、ルテナシクロペンテン中間体生成のための重要な配向基として、かつ有効な脱離基として作用することにより環化芳香族化反応が良好に進行したと考えられる。

論文審査の結果の要旨

環境適合型有機合成法創成の観点から、触媒の高原子効率有機変換反応の開発は重要な課題である。本論文は、これらの課題解決を最終目的として、適度な酸素親和性を有する低原子価ルテニウム錯体と水およびアルコールとの反応を詳細に検討した結果をまとめたものであり、主な成果は以下に示すとおりである。

1. $\text{Ru}(1,3,5\text{-シクロオクタトリエン})(\text{フマル酸ジメチル})_2$ 錯体 (1) と水および dppe (1,2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン) との反応により得られる安定な 0 価ルテニウムアクア錯体である $\text{Ru}(\text{dppe})(\text{フマル酸ジメチル})_2(\text{H}_2\text{O})$ の構造と性質を詳細に検討した。この錯体では、配位した水は、結晶中では二つの非等価な水素結合により固定化されており、この水の酸素上に不斉中心が発現していることを見出した。また、溶液中では、この配位した水分子の二つの水素は、室温では水分子の回転と反転によりその位置を早く交換しており、低温ではその交換速度が遅くなり、二つの非等価な水素を区別することが可能であることを見出した。

2. 錯体 1 と水とを 1,4-ジオキサソ中で反応させると、水分子のルテニウムへの配位に続き酸化的付加反応が進行して(ヒドリド)(ヒドロキソ)ルテニウム錯体が生成し、さらにこの錯体が自己縮合して生成したと考えられる新規オキソ架橋ルテニウム四核錯体が好収率で得られることを見出すとともに、この四核錯体がアルコールの酸化反応に触媒活性を有することを明らかにした。また、錯体 1 とフェノールとの反応により新規 2 価ルテニウムフェノラート錯体が生成することを見出した。

3. ルテニウム錯体触媒を用いる、4-ペンテン-1-オール類の酸化的環化反応による 2,3-ジヒドロフラン誘導体の新合成法、ならびにアリルアルコール類と電子不足アルキンとの新規 [2+2+2] 環化芳香族化反応によるベンゼンテトラカルボン酸誘導体の新合成法を開発した。

以上要するに、本論文は、低原子価ルテニウム錯体と水およびアルコールとの反応性を検討して、配位した水とアルコールの新しい反応と挙動を明らかにしたものであり、学術上、實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17年12月26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。