

氏名	おの 寺 げん 小野 玄
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2662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 Preparation and Properties of Novel Mononuclear and Dinuclear Ruthenium Complexes (新規単核および二核ルテニウム錯体の合成とその性質に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 光藤 武明 教授 村上 正浩 教授 大江 浩一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新規な単核および二核ルテニウム錯体の合成、ならびにその構造や化学量論的な反応性、さらにはその触媒活性に関する研究について述べたものであり、序章と3編11章からなっている。

序章では、ルテニウム錯体を触媒として用いた有機化学反応の研究例を上げ、遷移金属アレニリデン錯体に関する研究背景について述べた後、本論文で主に扱っている硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いたプロパルギル位置換反応や、フェロセニルオキサゾリニルホスフィン(FOXAP)配位子を有するルテニウム錯体を触媒とした反応についてのこれまでの成果を述べた後、本論文の要旨をまとめている。

第1編は5つの章から成っている。第1章では、これまでにほとんど例がなかった、触媒的かつエナンチオ選択的なプロパルギル位置換反応の開発に関する検討を行った。まず、光学活性な架橋硫黄配位子を持った新規な二核ルテニウム錯体を合成した。この錯体は、プロパルギル型アルコールとアセトンとを用いたエナンチオ選択的なプロパルギル位アルキル化反応を進行させ、良好な収率かつ中程度のエナンチオ選択性で対応する生成物を与えた。第2章では、光学活性な配位子としてBINAPを有する単核のルテニウム錯体を化学量論量用いた多段階の反応ではあるが、ラセミ体のプロパルギル型アルコールからプロパルギル位アルキル化生成物を純粋なエナンチオマーとして得た。次いで、第3章および第4章では、一連の中性およびカチオン性のカルコゲン(セレン、テルル)架橋二核ルテニウム錯体を新しく合成し、それらのプロパルギル位置換反応に対する触媒活性を、対応する硫黄架橋錯体と比較した。その結果、それらの錯体の立体化学と触媒活性は架橋配位子の種類に大きく依存することを見出した。第5章では、中性の二核ルテニウム錯体と2当量の銀トリフラートから、新規なジカチオン性のカルコゲン架橋二核ルテニウム錯体を合成した。このジカチオン錯体を触媒として、プロパルギル型アルコールとアセトンとの反応を行うと、対応するヘキサジエノン類が良好な収率で得られた。

第2編は4つの章から構成されている。第6章では、カチオン性の硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として、アリル型アルコール誘導体を用いた芳香族化合物のアリル化反応が進行することを明らかにした。同様の反応条件では、単純アルコール類のアリル型アルコールによるアリル化反応も進行した。第7章では、触媒量の硫黄架橋二核ルテニウム錯体存在下、ジフェニルホスフィンオキシドによるプロパルギル型アルコールの二重ホスフィニル化により、対応する2,3-ビス(ジフェニルホスフィニル)-1-プロペン類が得られることを見出した。一方、第8章では、同様の反応条件下で、1,1-ジアリール-1-ペンテン-4-イン-3-オール類とジフェニルホスフィンオキシドから分子内環化を伴いアリール(ジフェニル)ホスフィンオキシド類が得られることを見出した。第9章では、二核ルテニウム錯体を触媒として、プロパルギル型アルコールとピナコールボランとの反応において還元的カップリング反応が進行し、対応する1,5-ヘキサジエノン類が高い立体選択性で得られることを見出した。

第3編は2章で構成されている。第10章では、不斉配位子であるFOXAPを有するルテニウム錯体を触媒とし、アセトンを水素受容体として用いると、ラセミ体の第二級アルコールの酸化的な速度論的光学分割が効果的に進行し、対応する光

学活性アルコールが高収率かつ非常に高いエナンチオ選択性で回収されることを見出した。第11章では、イリジウム触媒を用いた第一級アルコールによるケトンの α -アルキル化反応と、ルテニウム触媒を用いたケトンの水素移動型不斉還元反応とを連続的に組み合わせることにより、プロキラルなケトンとアルコールとから、炭素骨格の伸長した光学活性アルコールが直接得られることを見出し、対応する光学活性なアルコールを非常に高いエナンチオ選択性で得ることに成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規な単核あるいは二核のルテニウム錯体を合成し、その構造や化学量論的な反応性、さらにはその触媒活性に関して詳細に検討した結果を述べたものであり、主な成果は以下に示すとおりである。

1. 触媒的かつエナンチオ選択的なプロパルギル位置換反応について検討を行い、中程度のエナンチオ選択性ではあるが不斉プロパルギル位アルキル化反応を開発した。さらに、多段階の化学量論的な反応ではあるが、プロパルギル位アルキル化生成物をほぼ純粋なエナンチオマーとして得ることに成功した。また、新規カルコゲン架橋二核ルテニウム錯体を合成し、プロパルギル位置換反応に対する触媒活性を系統的に調べ、その反応機構の解明につながる結果を得た。さらに、ジカチオン性のカルコゲン架橋二核ルテニウム錯体を合成し、これらの錯体が中性およびカチオン性の錯体と比較して著しく対照的な触媒活性を示すことを見出した。

2. 硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒として用いた新規な触媒反応を検討し、芳香族アリル化反応、プロパルギル型アルコールの二重ホスフィニル化反応、アリール（ジフェニルホスフィン）オキシドの新規合成法ならびにプロパルギル型アルコールの還元的ホモカップリング反応をそれぞれ開発した。

3. 単核のルテニウム錯体を触媒として用いる不斉反応を検討し、第二級アルコールの酸化的な速度論的光学分割、およびイリジウム錯体とルテニウム錯体を触媒として用いる連続反応による、ケトンの α 位アルキル化反応を伴った不斉還元反応の開発にそれぞれ成功した。

本論文は、有機合成化学および有機金属化学の視点から新規で有用な情報を提供している。特に、カルコゲン架橋二核ルテニウム錯体が、二つのルテニウムの共同効果によって新しい触媒活性を発現する現象は波及効果が大きく、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2月17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。