

氏名	もり　　さき　　やす　　ひろ 森　　崎　　泰　　弘
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	工博 第1953号
学位授与の日付	平成12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 New Catalytic Reactions via η^3 -Allylruthenium Intermediates (η^3 -アリルルテニウム錯体を鍵中間体とする新規触媒反応の開発に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 光藤武明 教授 植村 榮 教授 小松 紘一

論文内容の要旨

本論文は、 η^3 -アリルルテニウム中間体の生成を鍵反応とするルテニウム錯体触媒に特徴的な炭素-炭素および炭素-ヘテロ元素結合の生成、ならびに炭素-炭素結合切断を伴う新触媒反応の開発について詳細に検討した研究成果をまとめたものであり、序論と5章、および結論からなっている。

序論では、まず、研究目的とその背景として、 η^3 -アリル遷移金属錯体の化学とその触媒反応への利用が、有機合成化学ならびに有機工業化学の立場から極めて重要であることを述べ、 η^3 -アリルルテニウム錯体の代表的な合成法、および一酸化炭素配位子を有する η^3 -アリルルテニウム錯体の特異な反応性に基づき、本錯体の生成を鍵反応とするルテニウム錯体に特徴的な新規触媒反応の開発が期待されることを論じ、本研究の位置付けをしている。

第1章では、ルテニウム錯体触媒を用いる炭素および窒素求核剤のアリル化反応の立体化学について詳細な検討を行い、いずれの反応も高立体選択的に、触媒反応全体として立体保持で進行することを明らかにした。また、基質の適用範囲を明らかにする過程において、環状アリル化合物を用いる炭素および窒素求核剤のアリル化反応では、鎖状アリル化合物の場合と異なり、新規ルテニウム触媒系、 $\text{CpRuCl}(\eta^4\text{-cod})$ [Cp =シクロペンタジエニル, cod =1, 5-シクロオクタジエン] / NH_4PF_6 触媒系が高い触媒活性を示すことを見出した。

第2章では、ルテニウム錯体触媒存在下、種々のアリル化合物を用いるチオール類の接触的S-アリル化反応を開発し、パラジウム等の他の遷移金属錯体触媒では不可能であった脂肪族ならびに芳香族アリルスルフィド類の一般的合成法を開発した。また、本アリル化反応も高立体選択的に進行し、触媒反応全体として立体保持で進行していることを明らかにした。

第3章では、ルテニウム錯体触媒に特徴的な新規炭素骨格構築反応の一つとして、 $\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})$ [cot =1, 3, 5-シクロオクタトリエン] / PPh_3 触媒系を用いる1, 3-ジエン類のヒドロアシル化反応の最初の例を見出した。本反応は、低原子価ルテニウム錯体によるアルデヒドのホルミル基C-H結合の活性化、続く1, 3-ジエン類のH-[Ru]結合への位置選択的挿入、および生成した η^3 -アリル基とアシル基との位置選択的還元的脱離反応により進行していると考えられ、 β , γ -不飽和ケトン誘導体が良好な収率で得られることを明らかにした。

第4章では、 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ あるいは $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{RuBr}(\text{CO})_3$ / Et_3N 触媒系を用いる炭酸アリル類とオレフィンとの新規環化カルボニル化反応によるシクロペンテノン誘導体合成法を開発した。本反応は、アセチレンを原料に用いない新規シクロペンテノン環構築法であり、従来、量論反応でありながら広く有機合成反応に用いられてきたPauson-Khand反応と相補するシクロペンテノン誘導体の新合成法である。

第5章では、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒を用い、酢酸アリル、一酸化炭素共存下、3級ホモアリルアルコール類の高選択的脱アリル化反応が進行することを見出した。本反応は、環状3級ホモアリルアルコールにも適用可能であり、2-ビニルシクロアルカノール類の接触的環開裂反応の手法である。本反応は、(アルコキシ) 遷移金属錯体からの β -炭素脱離反応の最初の例であり、 η^3 -アリルルテニウム中間体の生成が炭素-炭素結合切断反応の駆動力となっている。

結論では、各章の結論を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、 η^3 -アリルルテニウム中間体の生成を鍵反応とするルテニウム錯体触媒に特徴的な炭素-炭素および炭素-ヘテロ元素結合の生成、ならびに炭素-炭素結合切断を伴う新触媒反応の開発について詳細に検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ルテニウム錯体触媒を用いる炭素ならびに窒素求核剤のアリル化反応の立体化学について詳細な検討を行い、いずれの反応も高立体選択的に、触媒反応全体として立体保持で進行することを明らかにした。また、環状アリル化合物を用いる炭素および窒素求核剤のアリル化反応においては、新規ルテニウム触媒系 ($\text{CpRuCl}(\eta^4\text{-cod})$) [Cp =シクロペンタジエニル, cod =1, 5-シクロオクタジエン] / NH_4PF_6 が高い触媒活性を示すことを見出した。

2. ルテニウム錯体触媒存在下、種々のアリル化合物を用いるチオール類の接触的S-アリル化反応を開発し、パラジウム等の他の遷移金属錯体触媒では不可能であった脂肪族ならびに芳香族アリルスルフィド類の一般的合成法を開発した。

3. ルテニウム錯体触媒に特徴的な新規炭素骨格構築反応の一つとして、 $\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\text{c}^6\text{-cot})$ [cot =1, 3, 5-シクロオクタトリエン] / PPh_3 触媒系を用いる1, 3-ジエン類のヒドロアシル化反応の最初の例を見出した。また、 $[\text{RuHCl}_2(\text{CO})_3]_2$ あるいは $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{RuBr}(\text{CO})_3$ / Et_3N 触媒系を用いる炭酸アリル類とオレフィンとの新規環化カルボニル化反応によるシクロペンテノン誘導体合成法を開発した。

4. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 触媒を用い、3級ホモアリルアルコール類の高選択的脱アリル化反応が進行することを見出した。本反応はアルコキシ遷移金属錯体からの β -炭素脱離反応の最初の例であり、 η^3 -アリルルテニウム中間体の生成が炭素-炭素結合切断反応の駆動力となっている。

以上要するに、本論文は、 η^3 -アリルルテニウム錯体を鍵中間体とする新規触媒反応の創出を目的として、ルテニウム錯体触媒に特徴的な炭素-炭素結合生成および切断反応による新規炭素骨格構築法を開発したもので、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12年2月21日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。