

氏 名	鈴 木 俊 彰
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1897 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	Syntheses, Structures, and Catalytic Activities of Novel Zerovalent Ruthenium Complexes (新規 0 価ルテニウム錯体の合成, 構造と触媒活性)

論文調査委員 (主 査) 教 授 光 藤 武 明 教 授 植 村 榮 教 授 大 嶋 幸 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ルテニウム錯体触媒を用いる炭素-炭素結合切断 / 再配列を伴う新しい有機合成法の開発と、この反応に高い触媒活性を示す新規 0 価ルテニウム錯体、 $\text{Ru}(\text{シクロオクタトリエン})(\text{フマル酸ジメチル})_2 [\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\text{dmfm})_2]$ の合成、構造ならびに反応性に関する研究成果をまとめたものであり、序論と 2 部 6 章から構成されている。

序論では、機能を有する新炭素骨格を高効率かつ触媒的に構築する方法を開発することが、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、その中で、ルテニウム錯体が、用いる配位子および溶媒の電子的ならびに立体的影響をパラジウムやロジウム等他の第 VIII 族第 2 周期遷移金属に比較してはるかに鋭敏に受け、ルテニウム錯体に特徴的な高機能性を有する触媒の開発が期待されていることを論じて、本研究の位置付けをしている。

第 1 部第 1 章では、ルテニウム錯体触媒を用いる 2, 5-ノルボルナジエンの新規二量化反応により、ペンタシクロ[6.6.0.0^{2,6}.0^{3,13}.0^{10,14}]テトラデカ-4, 11-ジエン (PCTD) が高収率かつ高選択的に生成することを見出している。この反応は、炭素-炭素結合が少なくとも 2 度切断され炭素骨格の再配列が起こる反応であり、これまでパラジウムやロジウム触媒等で達成できなかったルテニウム触媒に特徴的な新反応である。また、使用するルテニウム触媒、配位子、および溶媒の組み合わせの重要性も明らかにしている。錯体レベルでの検討も行い、 $\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})(\text{cod}=\text{シクロオクタジエン})$ とフマル酸ジメチルの反応により、触媒活性種により近い触媒前駆体と考えられる新規ルテニウム 0 価錯体 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\text{dmfm})_2$ を合成し、その構造を X 線結晶解析により決定した。

第 2 章では、PCTD の生成機構を解明するため速度論について検討し、PCTD の生成速度が 2, 5-ノルボルナジエン濃度に関して 3 次、ルテニウム触媒濃度に関して 1 次、配位子濃度に関して 2 次であることを見出し、炭素-炭素結合の酸化的付加反応と β -炭素脱離を伴う斬新な反応機構を提案している。

第 3 章では、2 つの二重結合を有する PCTD の分子構造を確認し、さらにその遷移金属錯体への配位能力を検討するため、 $[\text{PdCl}_2(\text{PCTD})]_2$ 錯体等を合成し、X 線結晶解析により構造を決定し、Pd が半籠型 PCTD 骨格の外側に位置していることを明らかにしている。これは、遷移金属錯体を用いる PCTD の量論および触媒反応の第一段階と考えられ、官能基を *exo*-位に選択的に導入できることを示している。

第 4 章では、PCTD の接触的な酸化反応を行い、*exo*-エポキシド、*exo*-ポリオールおよび 2 つのラクトン環を有するトリシクロデカンカルボン酸誘導体などの新規半籠型分子群を創製している。いずれも半籠型構造の特徴を生かした反応であり、これらの生成物は工業原料としての発展が期待される。

第 2 部第 5 章では、上記の新規 $\text{Ru}(0)$ 錯体 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\text{dmfm})_2$ と窒素二座配位子との反応を行い、 $\text{Ru}(\eta^4\text{-cot})(\text{dmfm})(\text{L}_2)$ 錯体 ($\text{L}_2=2, 2'$ -ビピリジルまたは 1, 10-フェナントロリン) が定量的に得られることを見出している。また、 $\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})$ とフマル酸ジメチルを L_2 存在下で反応させると、 $\text{Ru}(\eta^4\text{-cod})(\text{dmfm})(\text{L}_2)$ 錯体が得られることを見出

している。これらの錯体は、窒素二座配位子を有する $\text{Ru}(0)$ 錯体が安定に単離された最初の例であり、電子不足のオレフィン配位子と電子豊富なアミン配位子の組み合わせにより、安定化されていると考えられる。

第6章では、 $\text{Ru}(0)$ 錯体 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\text{dmfm})_2$ と単座アミン (L_1) との反応により $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\text{dmfm})(\text{L}_1)$ 錯体および $\text{Ru}(\eta^4\text{-cot})(\text{dmfm})(\text{L}_1)_2$ 錯体を合成し、その構造を X 線結晶解析により決定している。これらの錯体は、単座アミン配位子を有する $\text{Ru}(0)$ 錯体として安定に単離された最初の例である。後者は、溶液中では容易にアミン 1 分子を解離し、 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\text{dmfm})(\text{L}_1)$ として存在することも見出している。これらの一連の新規 0 価ルテニウムアミン錯体は、新反応の触媒として期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新しい炭素骨格形成機能を有する新規遷移金属錯体触媒の創出を目的として、特に 0 価ルテニウム錯体と電子不足オレフィンとを組み合わせた系に注目し、その炭素-炭素結合の切断と再配列を伴う新規炭素骨格形成機能を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. $\text{Ru}(0)(\eta^4\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})(\text{cod}=1, 5\text{-シクロオクタジエン}, \text{cot}=1, 3, 5\text{-シクロオクタトリエン})$ とフマル酸ジメチル等の電子不足オレフィンを組み合わせた系を触媒として用いると、穏和な反応条件下で 2, 5-ノルボルナジエンの選択的な炭素-炭素結合切断/再配列が容易に進行し、新規二量体ペンタシクロ [6.6. 0.0^{2,6}. 0^{3,13}. 0^{10,14}] テトラデカ-4, 11-ジエン (PCTD) が高収率かつ高選択的に得られることを見出した。

2. 触媒活性種の構造により近い分子構造を有する新規触媒前駆錯体 $\text{Ru}(0)(\eta^6\text{-cot})(\text{フマル酸ジメチル})_2$ を合成単離して、その構造を X 線結晶解析により明らかにし、さらに、この錯体が PCTD 合成反応に高い触媒活性を示すことを見出した。

3. 新規半籠型ジエン PCTD の遷移金属錯体に対する基本的な反応性を検討して、PCTD のオレフィン部分が銀、パラジウムおよび白金に配位した錯体の合成に成功し、その特異な構造を明らかにした。さらに、遷移金属錯体触媒を用いる PCTD の酸化反応を検討し、半籠型ジエン構造を反映した新規エポキシド、ポリオール合成、および二重結合の酸化開裂によるラクトン環を二つ有するトリシクロデカンカルボン酸誘導体の合成を行い、PCTD の酸化に対する基本的な反応性を明らかにした。

4. $\text{Ru}(0)(\eta^6\text{-cot})(\text{フマル酸ジメチル})_2$ を出発物質として、単座および二座アミン配位子を有する 0 価ルテニウム錯体を初めて合成し、その構造を明らかにした。

以上要するに、本論文は、新しい炭素骨格形成機能を有する新規遷移金属錯体触媒の創出を目的として、新規 0 価ルテニウム錯体を創成し、この錯体が炭素-炭素結合の切断と再配列を伴う新反応に極めて高い触媒活性を有することを明らかにしたもので、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 1 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。