

氏 名	おか だ たくみ 岡 田 匠
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2161 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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 Ruthenium Complex-Catalyzed Functionalization of Alkenes and Alkynes (ルテニウム錯体触媒を用いるアルケンおよびアルキンへの官能基導入反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 光 藤 武 明 教 授 植 村 榮 教 授 大 寫 幸 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ルテニウム錯体触媒に特徴的なアルケンおよびアルキン等の不飽和炭化水素への新規官能基導入反応に関する詳細な研究をまとめたものであって、序論と2編5章からなっている。

序論では、遷移金属錯体触媒を用いる新しい高効率・高選択的有機合成反応を開発することは、有機合成化学および有機工業化学の発展のために不可欠であることを指摘し、本研究の目的について、「近年特に発展しているルテニウム錯体に特徴的な新触媒機能の開発を目的として、有機工業化学の重要な基幹原料であるアルケンおよびアルキンへの高効率かつ高選択的官能基導入反応の開発を行うこと」と述べている。

第1編では、ルテニウム錯体触媒を用いる、炭素—炭素不飽和結合へのアミン類のN-H結合の付加反応（ヒドロアミノ化反応）および酸化的アミノ化反応について検討した。

第1編第1章では、ルテニウム錯体触媒を用いるアミノアルキン類の分子内ヒドロアミノ化反応について検討した。その結果、一酸化炭素およびフマル酸ジメチルのような π 酸性配位子を有する低原子価ルテニウム錯体、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ や $\text{Ru}(\eta^6\text{cot})(\text{dmfm})_2$ [cot = 1,3,5-シクロオクタトリエン, dmfm = フマル酸ジメチル] がアミノアルキン類のアミノ基N-H結合の活性化を経ると考えられる分子内ヒドロアミノ化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。

第1編第2章では、第1章のアミノアルキン類の分子内ヒドロアミノ化反応をアミノアルケン類へと発展させる過程において、炭酸カリウムおよび酢酸アリル共存下、新規ルテニウム触媒系 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2/\text{dppp}$ [dppp = 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン] を用いることにより、アミノアルケン類の分子内酸化的アミノ化反応が良好に進行し、対応する環状イミン類が高収率かつ高選択的に得られることを見出した。本反応は、高価なアミノアルキン類を用いることなく、入手の容易なアミノアルケン類から環状イミン類およびインドール類を直接合成する有機合成上、極めて有用な反応である。

第1編第3章では、ルテニウム錯体触媒を用いるアミノアルケン類の分子内酸化的アミノ化反応を分子間反応へと発展させることを目的として種々検討を行った結果、炭酸カリウムのかわりに炭酸ナトリウムを用いることにより、 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2/\text{dppp}$ 触媒系が、芳香族アミンを用いるエチレンの分子間ヒドロアミノ化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。また、アルケンとしてプロピレン、スチレン等の末端アルケンを用いた場合には、分子間酸化的アミノ化反応が優先的に進行することを見出した。本反応は、ルテニウム錯体触媒を用いるアルケンの分子間ヒドロアミノ化反応および酸化的アミノ化反応の最初の例であり、工業的および有機合成化学の見地から興味深いと考えられる。

第2編では、ルテニウム錯体触媒による、炭素—水素結合ならびに炭素—炭素結合活性化を経る、アルケンへの官能基導入反応について述べている。

第2編第4章では、新規ルテニウム触媒系 $[\text{PPN}][\text{Ru}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]/\text{PCy}_3$ [PPN = ビストリフェニルホスフィンイミニウム: Cy = シクロヘキシル] を用いることにより、ギ酸アミドおよびギ酸エステル等のホルミル基C-H結合活性化を経るアルケンへの付加反応が、一酸化炭素を加圧することなくアルゴン雰囲気下で良好に進行することを見出した。本反応

は、ギ酸アミドおよびギ酸エステルを真のカルボニル源として用いる、アルケンからの新規カルボン酸アミド、カルボン酸エステル合成法である。

第2編第5章では、3-位にアルコキシ基を有するシクロブテンジオン類を出発原料とし、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{PEt}_3$ 触媒存在下、炭素-炭素結合の接触的開裂を経るアルケンとの新規脱カルボニル化カップリング反応の開発に成功した。本反応は、プロスタグランジンや抗生物質等の生理活性物質の重要な基本骨格であるシクロペンテノン骨格の新構築法であり、従来のコバルトカルボニル錯体を量論量用いる Pauson-Khand 反応を相補する新合成反応である。

以上のように、本研究は、他の遷移金属錯体触媒では達成不可能な、ルテニウム錯体触媒に特徴的な独創的かつ学術的ならびに工業的に意義の高いアルケンおよびアルキン等不飽和炭化水素への新規高効率官能基導入反応の開発を行ったものであり、いずれの反応も、有機合成化学のみならず有機工業化学において種々の応用が期待される重要な新触媒反応である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ルテニウム錯体触媒に特徴的なアルケンおよびアルキン等の不飽和炭化水素への新規官能基導入反応の開発に関する詳細な研究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. 遷移金属錯体触媒を用いるアミノアルキン類の分子内ヒドロアミノ化反応の開発を行い、特に π 酸性配位子を有する低原子価ルテニウム錯体触媒 ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\text{dmfm})_2$ 等) が高活性を示すことを見出した。本反応により、種々のアミノアルキン類から対応する 1-ピロリンおよびインドール等の含窒素複素環化合物が高収率かつ高選択的に得られることを明らかにした。

2. アミノアルケン類の分子内ヒドロアミノ化反応を開発する過程において、新規ルテニウム触媒系 ($[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2/\text{dppp}$) を酢酸アリルおよび炭酸カリウム共存下で用いた場合、通常の分子内ヒドロアミノ化反応ではなく、分子内酸化的アミノ化反応が良好に進行することを見出した。

3. 新規ルテニウム錯体触媒系 ($[\text{PPN}][\text{Ru}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]/\text{PCy}_3$) が、ギ酸アミドおよびエステル等のホルミル基 C-H 結合活性化とそれに続くアルケンへの付加反応に高い活性を示すことを見出した。これらのホルミル化合物のアルケンへの付加反応は従来法と異なり、一酸化炭素は不要であり、不活性ガス下で進行する。

4. ルテニウム錯体触媒を用いるシクロブテンジオン類の接触的炭素-炭素結合開裂を経るアルケンとの新規脱カルボニル化カップリング反応を開発した。この方法は、新しいシクロペンテノン類の合成法である。

以上要するに、本論文はルテニウム錯体のアルケンならびにアルキンへの官能基導入機能を検討し、ヒドロアミノ化反応や酸化的アミノ化反応等に対して、ルテニウム錯体の特異な触媒機能を有することを見出したもので、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14年2月20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。