

氏 名	つじ 田 ひろし 辻 田 寛
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2812 号
学位授与の日付	平 成 19 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 Low-valent Ruthenium Complex-catalyzed Cooligomerization of Unsaturated Compounds (低原子価ルテニウム錯体触媒を用いる不飽和化合物の共オリゴメリゼー ションに関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 江 浩 一 教 授 辻 康 之 教 授 杉 野 目 道 紀

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、低原子価ルテニウム錯体の新規触媒機能の解明と、これまで困難とされていた異種アルケンの高位置および立体選択的共オリゴメリゼーションについて詳細に検討した結果について述べたものであり、序章と1編6章からなっている。

序章では、有機合成化学および有機工業化学におけるアルキンとアルケン、および異種アルケンの共オリゴメリゼーションを開発する重要性を示し、これらの反応における低原子価ルテニウム錯体の触媒機能を明らかにする意義について説明している。

第1章では、亜鉛で還元することにより発生する低原子価ルテニウム活性種を用いる2-ノルボルネン類とアクリル酸誘導体との高位置および立体選択的共二量化反応について検討した結果を述べている。アルコール溶媒中、 $\text{RuCl}_3(2,2':6',2''\text{-ターピリジン})$ 錯体から発生する新規触媒系の発見により、かさ高いノルボルニル基をアクリル酸誘導体の末端 sp^2 炭素上に高選択的に導入できることを明らかにしている。

第2章では、 $\text{Ru}(1,5\text{-シクロオクタジエン})(1,3,5\text{-シクロオクタトリエン})$ 錯体を触媒として用いるジヒドロフラン類と α, β -不飽和カルボン酸エステルとの共二量化反応により、2-アルキリデンテトラヒドロフラン誘導体が高位置および立体選択的に良好な収率で得られることを明らかにした。さらに、フマル酸ジメチル- d_2 と2,3-ジヒドロフランとの反応を詳細に検討した結果、本反応がH/D交換反応を引き起こす(ヒドリド)ルテニウム活性種を経由して進行していることを明らかにしている。

第3章では、 $\text{Ru}(1,3,5\text{-シクロオクタトリエン})(\text{フマル酸ジメチル})_2$ 錯体を触媒として用いる *N*-ビニルアミド類とアルケンまたはアルキンとの高位置および立体選択的鎖状共二量化反応により、エナミドおよびジエナミド誘導体がそれぞれ高収率で得られることを明らかにしている。これにより従来のエナミド合成法と異なる、中性条件下、塩等の副生成物を一切排出しない環境調和型新合成反応の開発に成功している。

また、*N*-ビニルアミド類とアルケンのモル比を制御することにより、*N*-ビニルアミド1分子とアルケン2分子との共三量化反応が選択的に進行することを、さらに連続的な共二量化反応により、異なる3種のアルケン(*N*-ビニルアミド、アクリル酸エステルおよびエチレン)の共オリゴメリゼーションが進行することも明らかにした。

第4章では、第2章で述べた触媒前駆体であるルテニウム錯体中のシクロオクタトリエン配位子と電子不足アルケンとの酸化的環化反応が進行し、新規2価ルテナシクロペンタン錯体が高収率で得られることを明らかにしている。さらにこれらの新規錯体の反応性を明らかにするとともに、DFT計算によりルテナシクロペンタン錯体からの還元的脱離反応の妥当性を示している。また、これにより1,3,5-トリエンとアルケンとの触媒的[6+2]付加環化反応の段階的機構の解明にも成功している。

第5章では、第一級アルコール共存下、第3章で述べたルテニウム錯体を触媒とするスチレン類の特異な *head-to-head* 二量化反応、およびエチレンとの鎖状共二量化反応について検討した結果を述べている。アルコールの添加効果と、エタノ

ール- d_1 を用いた重水素化実験の結果を基に、本反応が、0 価ルテニウム錯体とアルコールより発生する（ヒドリド）ルテニウム活性種へのスチレンの連続挿入と、続く立体選択的 β -水素脱離反応により進行する機構を提唱している。

第6章では、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）RuCl（1,5-シクロオクタジエン）錯体触媒存在下、異なる3種のアルキン（アセチレンジカルボン酸ジメチル、内部アルキンおよび末端アルキン）のモル比を制御することにより、高位置選択的[2+2+2] 共付加環化反応が進行し、三置換 *o*-フタル酸誘導体が良好な収率で得られることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、環境に負荷を与えることなく新物質、新材料を生産する環境調和型触媒的有機合成プロセスの開発を目的とした研究について述べたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. RuCl₃(2,2':6',2''-ターピリジン) 錯体をアルコール溶媒中、亜鉛で還元することにより発生させた新規低原子価ルテニウム触媒系が、2-ノルボルネン類とアクリル酸誘導体との高位置および立体選択的共二量化反応に高活性を示すことを明らかにした。また、触媒として、Ru（1,5-シクロオクタジエン）（1,3,5-シクロオクタトリエン）錯体を用いた場合には、ジヒドロフラン類と α , β -不飽和カルボン酸エステルとの選択的共二量化反応が進行し、2-アルキリデンテトラヒドロフラン誘導体が高収率で得られることも明らかにした。

2. Ru（1,3,5-シクロオクタトリエン）（フマル酸ジメチル）₂ 錯体を触媒とした、*N*-ビニルアミド類とアルケンまたはアルキンとの選択的鎖状共二量化反応が進行し、エナミドおよびジエナミド誘導体がそれぞれ高収率で得られることを見出した。さらに、異なる3種のアルケンの共オリゴメリゼーションの開発にも成功した。一方、触媒前駆体のルテニウム錯体中のシクロオクタトリエン配位子と電子不足アルケンとの酸化的環化反応を見出し、新規2 価ルテナシクロペンタン錯体の合成法を確立するとともに、それらの構造および反応性を明らかにした。また、第一級アルコールの共存下、ルテニウム錯体を触媒として用いるスチレン類の高選択的 *head-to-head* 二量化反応、およびエチレンとの鎖状共二量化反応の開発に成功した。

以上要するに、本論文は、低原子価ルテニウム錯体に特徴的な新規触媒機能についてまとめたものであり、これまで困難とされていた異種アルケンの高位置および立体選択的共オリゴメリゼーションの開発に成功しており、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19年2月1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。