



Title	ルテニウムおよびホウ素の特性を用いる新規合成反応の開発研究
Author(s)	近藤, 薫
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32226
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	近 藤 薫
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 6 3 4 号
学位授与の日付	昭和 54 年 3 月 24 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ルテニウムおよびホウ素の特性を用いる新規合成反応の 開発研究
論文審査委員	(主査) 教授 大塚齊之助 (副査) 教授 結城 平明 教授 中崎 昌雄 助教授 村橋 俊一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機金属の特徴を活用する新規合成反応の開発を目的として行なわれたものである。有機合成反応への開発が従来ほとんど行なわれていない均一系ルテニウム錯体触媒、および、入手容易なオレフィンあるいはアセチレンを活用できる有機ホウ素化合物を用いて、それぞれの金属の特徴的な反応の開発を行った。

第 1 編では、ルテニウム錯体のヒドロキシ基に対する親和性と水素移動能を利用して、アルコールと第一アミンからの選択的 second アミン合成法を開発した。

第 2 編では、ハロゲン- sp^2 炭素結合への遷移金属錯体の酸化的付加反応を用いて、ハロゲン化ビニルをアルキル化あるいはアリール化して、オレフィンの立体選択的合成を行なった。

第 3 編および第 4 編では、有機ホウ素化合物とカルボニルの synthon であるリチウムアルジミンとの反応により、非対称ケトン、および二種の異なったアルキル基を有する第三アルコールの合成法を開発した。また、アセチレン体をハイドロボレーションして、さらにアルケニル銅に変換後、酸ハロゲン化物と反応させ、(E)- α , β -不飽和ケトンを立体選択的に得る方法を開発した。

第 5 編では、有機ホウ素化合物が四配位アート錯体を容易に形成する特性に着目して、ペンタン-1, 5-ジ(マグネシウム=プロミド)を用いれば、トリアルキルボランを対応する Grignard 試剤に選択的に変換できることを見出した。

また、上記の新規合成反応を応用して、昆虫フェロモンを入手しやすい原料から立体選択的に高収率で合成することにより、上記の反応の有用性を実証した。

論文の審査結果の要旨

本論文はルテニウム錯体および有機ホウ素化合物の特徴を活用して新しい合成反応を開発したものである。すなわち、ルテニウム錯体の水素移動反応触媒としての特性に着目して、アルコールより第二アミンを、またハロゲン- sp^2 炭素結合に対する酸化的付加のしやすさに着目してオレフィンを、それぞれ選択的に合成する反応を開発している。また有機ホウ素化合物がアート錯体を形成しやすい特性を用いて非対称ケトン、(E)- α, β -不飽和ケトン、第三アルコール等の合成法を開発している。さらに、有機ホウ素化合物からGrignard試剤への選択的変換反応を発見し、この反応を応用してオレフィンを原料とするオレフィンの立体選択的合成法を開発し、昆虫フェロモンの合成を行なってその有効性を実証している。

以上のように、本論文は元素の特徴を巧みに活用することによって新しい型の反応を開発し、これを用いる種々の合成反応を確立したもので、有機合成化学、触媒化学に寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。