

Title	ルテニウム錯体を用いる触媒反応に関する研究
Author(s)	直田, 健
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35815
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	なお直	た田	たけし健
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	7995	号
学位授与の日付	昭和63年2月25日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	ルテニウム錯体を用いる触媒反応に関する研究		
論文審査委員	(主査)	教授 村橋 俊一	
	(副査)	教授 近松 啓明	教授 畑田 耕一 教授 齋藤 太郎

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属錯体を用いる触媒反応は工業的および合成化学的に重要である。パラジウムなど一部の第8族遷移金属化合物を用いる触媒反応に関しては多くの研究が行われており、高い官能基および立体選択性を有する優れた触媒反応が数多く報告されている。しかしながら、ルテニウム化合物を用いる反応については、その特徴を活用した有機合成反応への応用例は極めて少ない。著者は、ルテニウム錯体がアルコール、アミン、ニトリルの活性化に極めて有効であることを見だし、種々の従来にない触媒的変換反応を開発した。本論文は、ルテニウム錯体の特性を活かしたこれら触媒反応とその有機合成への応用に関する研究成果についてまとめたものである。

第1章では、アルコールの脱水素型変換反応について述べた。著者はアルコール類が低原子価ルテニウム錯体触媒により容易に脱水素し、活性なカルボニル中間体を生成することを見だし、これを種々の求核剤で捕獲することによりアルコールからエステルおよびラクトン、アミノアルコールからラクタムを生成する脱水素型の変換反応を開発した。さらに、この酸化的縮合反応の原理は、アルデヒドとアルコールからのエステル合成や、アルデヒドと水からのエステルおよびカルボン酸合成等の新規脱水素型反応に応用できることを明らかにした。

第2章では、ヒドロペルオキシドを用いるアルコールおよびシアノヒドリンの酸化反応について述べた。2価ルテニウム触媒-ヒドロペルオキシドを用いる酸化系によりアルコール類の酸化が中性かつ温和な条件下で行えることを見だした。この反応の応用として従来法では困難なシアノヒドリンからアシルシアニドの合成が一般に行えることを示した。次いで、本反応の合成的応用について検討した結果、アシルシアニドがアミノアルコールのアミノ基を、またポリアミンの1級アミノ基を選択的にアシル化す

る反応剤として、また零価パラジウム触媒を用いる脱カルボニル化によるニトリル合成の前駆体として極めて有用な合成中間体となることを明らかにした。

第3章では、ヒドロペルオキシドを用いるアミンの酸化反応について述べた。ルテニウム触媒—ヒドロペルオキシドによる酸化系が、第2アミンからイミンを、また第3アミンから窒素の α -位に ROO -基の導入された化合物を与える新形式の反応を起こすことを見いだした。さらに、第3アミンの反応で得られる生成物を加水分解することにより、第3アミン選択的脱メチル化が行えることを明らかにした。次いで、同位体効果等の速度論的研究から、本反応が $\text{Ru}(\text{IV})=\text{O}$ を活性種とするP-450酵素類似の反応経路を経て進行することを明らかにした。

第4章では、ニトリルのアミドへの変換反応について述べた。低原子価ルテニウム錯体触媒がニトリルの活性化に極めて有効であり、求核剤と反応させることにより、ニトリルの水和や、ニトリルとアミンからN-置換アミドとアンモニアを生成する新反応が中性条件下行えることを見いだした。後者の反応では第1と第2アミノ基を持つポリアミンの第1アミンを選択的にアシル化するという有機合成上有用な特性を示し、さらに、この方法をジニトリルとジアミン、あるいは、アミノニトリルの反応に適用することにより、合成繊維や耐熱性樹脂として有用なポリアミドが容易に合成できることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本論文は、低原子価のルテニウム錯体がアルコール、アミン、ニトリルの活性化に有効であることを見だし、新しい有機合成触媒反応を開発したものである。

まず、アルコール類が低原子価ルテニウム錯体触媒により容易に脱水素して活性なカルボニル中間体を生成することを見だし、これを種々の求核剤で捕獲することにより、アルコールからエステル、ジオールからラクトン、アミノアルコールからラクタムを生成する反応を見いだした。また、この原理を用いて、アルデヒドとアルコールからエステル、アルデヒドと水からエステルやカルボン酸をそれぞれ合成する新規触媒反応を見いだした。

また、2価ルテニウム錯体—ヒドロペルオキシドを用いる新しい酸化触媒系を構築し、アルコールからカルボニル化合物、シアノヒドリンからアシルシアニド、第2アミンからイミン、第3アミンから窒素の α 位にアルキルジオキシ基の導入されたアミンをそれぞれ効率良く選択的に合成する触媒反応を見いだした。

次いで、低原子価ルテニウム錯体がニトリルの活性化に有効であり、ニトリルの水和や、ニトリルとアミンからアミドとアンモニアを生成する触媒反応を見いだした。この方法をジニトリルとジアミンの反応に適用すると、有用なポリアミドを容易に合成することができる。

以上の結果は、低原子価ルテニウム錯体が優れた触媒機能を有することに着目して、新しい型の均一系触媒反応を開発し、その実用性を実証したものであり、有機合成および化学工業に貢献するところが

極めて大きく、学位論文として価値あるものと認める。