The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Catalytic Oxidations of Hydrocarbons Using Copper and Ruthenium Complexes
Author(s)	小宮, 成義
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40246
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏　　名	小宮成義（こみや なるよし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　13227　号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Studies on the Catalytic Oxidations of Hydrocarbons Using Copper and Ruthenium Complexes （銅およびルテニウム錯体を用いる炭化水素の触媒的酸化反応に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教　授　村橋　俊一 （副査） 教　授　苗村浩一郎　　教　授　谷　一英

論文内容の要旨

酸化反応は，有機合成の中で最も基本的な反応の一つであり，多くの等量反応や触媒反応が報告されている。しかしながら，アルカンやアミド等の不活性C－H結合の実用的酸化反応の開発は，依然として解決されていない重要なテーマである。特に，アルカンの直接酸素酸化は，高温，高圧のきびしい条件を必要とする場合が多く，高次酸化生成物の副生が問題となっている。温和な条件下での選択的なアルカンの酸素酸化手法の開発は，有機合成的にも工業的にも重要な課題である。本論文は，シトクロムP－450酵素のオキソ鉄錯体に対応するオキソ金属錯体を，銅やルテニウムなどの遷移金属触媒と分子状酸素や過酸化物から発生させる新しい手法，及び，それを用いるアルカンやアミド等の不活性C－H結合の新規酸化反応について記述したものである。

第1章では，銅触媒とアルデヒドを用いるアルカンおよびアルケンの酸素酸化反応について述べた。常温，常圧の温和な条件下，アルカンは対応するアルコール及びケトンに，また，アルケンはエポキシドに変換できる。また，銅－クラウンエーテル錯体が優れた触媒となることを見出した。さらに，この銅－クラウンエーテル錯体の単離に成功し，X線構造解析によりその構造を明らかにした。

第2章では，金属ポルフィリン触媒とアセトアルデヒドを用いるアルカンの酸素酸化反応について述べた。メソ位にペンタフルオロフェニル基を有する新規ルテニウムポルフィリン錯体Ru（TPFPP）（CO）（TPFPP＝（テトラキスペンタフルオロフェニル）ポルフィリナト）を合成し，これがアルデヒドと酸素を用いるアルカンの酸化において極めて効率の高い触媒となることを明らかにした。さらに，対応するマンガン，コバルトポルフィリン触媒（Mn（TPFPP）Cl，Co（TPFPP））も有効であることを示した。

第3章では，ルテニウム触媒とアルキルヒドロペルオキシドを用いるアルカンの酸化反応機構に関する研究について述べた。金属触媒とt－ブチルヒドロペルオキシドを組み合わせるアルカンの酸化触媒系が報告されているが，その反応活性種として，オキソメタル（M＝O）とフリーラジカル（t－BuO・or t－BuOO・）の2種類が提唱されている。ルテニウム錯体とt－ブチルヒドロペルオキシドを用いる触媒反応の活性中間体についての検証を行い，速度論的，化学的実験事実からt－BuO・やt－BuOO・などのフリーラジカルではなく，Ru＝OまたはRuOO－t－Buのルテニウムを含む中間体の反応であることを明らかにした。

第4章では，ルテニウム触媒とトリメチルシリルシアニド及び過酢酸を用いるアミン及びアミドの酸化的シアノ化反応について述べた。オキソルテニウムによるアミンやアミドのC－H活性化，およびC－C結合生成の二つの反応

を一段階で行わせることに成功した。ルテニウム触媒およびトリメチルシリルシアニドの存在下，アミンやアミドを過酢酸で酸化すると，対応するα－シアノアミンやα－シアノアミドが効率よく得られる。α－シアノアミンはStreckerアミノ酸合成法と同じ型の中間体であり，N，N－ジアルキル－α－アミノ酸に容易に変換できることから，第三アミンからα－アミノ酸を合成する方法を開発したことになる。

論文審査の結果の要旨

アルカンやアミド等の不活性C－H結合の酸化は，シトクロムP－450酵素によって室温，常圧で容易になされているが，合成化学的には不可能であった。本論文は，シトクロムP－450酵素のオキソ鉄錯体に対応するオキソ金属錯体を，銅やルテニウムなどの遷移金属触媒と分子状酸素や過酸化物から発生させる新しい手法を開発し，アルカンやアミド等の不活性C－H結合の新規酸化反応を行い，これを明示したものである。

著者は，まず，銅触媒とアルデヒドを用いるアルカン及びアルケンの酸素酸化反応を常温，常圧の温和な条件下で行い，対応するアルコール及びケトン，またはエポキシドが効率良く得られることを見出した。さらに，銅－クラウンエーテル錯体が優れた触媒となることを見出し，反応系中で単離された錯体の構造をX線結晶構造解析により明らかにしている。次に，メソ位にペンタフルオロフェニル基を有する新規ルテニウムポルフィリン錯体Ru（TPFPP）（CO）（TPFPP＝（テトラキスペンタフルオロフェニル）ポルフィリナート）を合成し，アルデヒドと酸素を用いるアルカンの酸化において極めて高効率な触媒となることを明らかにしている。また，マンガンおよびコバルトポルフィリン触媒（Mn（TPFPP）Cl，Co（TPFPP））を用いても高効率酸素酸化が起こることを見出している。

一方，ルテニウム触媒とｔ－ブチルヒドロペルオキシドを用いるアルカンの酸化反応の酸化活性種に関して，詳細な速度論および生成物解析を行い，この反応がフリーラジカルを経由するのではなく，Ru＝O中間体の反応であることを明らかにしている。

さらに，アミンの酸化触媒反応の反応機構の詳細な検討結果から，途中に生成するイミニウムイオンを求核剤で捕獲する研究を行い，アミンやアミドをルテニウム触媒とトリメチルシリルシアニドの存在下，過酢酸で酸化することにより，アミンのα位シアノ化反応が円滑に進行することを見出している。本反応を用いると，第三アミンからStreckerアミノ酸合成法と同じ中間体であるα－シアノアミンを得ることができるので，その加水分解によりα－アミノ酸の合成が容易に行える。

以上，本論文は極めて強い酸化能力を有する酵素類似オキソ金属錯体を分子状酸素や過酸化物を用いて発生させる新手法を開発し，アルカンやアミドの高選択的な新規酸化反応の開拓を行っており，有機合成分野に貢献するものであり，学位論文として価値あるものと認める。