

Title	ルテニウム錯体による分子状酸素の活性化を鍵とするアミンおよびアルコールの触媒的酸素酸化反応に関する研究
Author(s)	中江, 隆博
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45920">https://hdl.handle.net/11094/45920</a>
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</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	中 江 隆 博
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 9 5 8 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 17 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	ルテニウム錯体による分子状酸素の活性化を鍵とするアミンおよびアルコールの触媒的酸素酸化反応に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 直 田 健 (副査) 教 授 戸 部 義 人    教 授 真 島 和 志    教 授 金 田 清 臣

### 論 文 内 容 の 要 旨

酸素酸化反応は、自然環境と共存し継続的に使用しうる合成反応の一つとして重要な研究課題である。分子状酸素の活性化には、通常化学量論量の還元剤を必要とする。申請者は、有機合成に実用的な手法の開発を目的として、還元剤を必要としない遷移金属錯体触媒による分子状酸素の直接活性化法の原理の構築を行った。ルテニウム錯体を用いる触媒的酸素酸化反応の開発に取り組み、新たな分子状酸素の活性化手法として、1) 基質自身が還元剤として機能する触媒的酸素酸化システム、および2) 近傍二核構造を有する水溶性ルテニウム錯体による酸素酸化法を見出した。この原理を用いることにより、第3アミンの酸化型シアノ化反応、および水/有機溶媒二相系におけるアルコールの酸素酸化反応の開発に成功した。本学位論文は、以上のルテニウム触媒を用いる新規酸素酸化反応の開発に関する研究をまとめたものである。第1章に酸素酸化反応の開発の背景と、分子状酸素活性化の方法論を述べた。第2章ではルテニウム触媒を用いる第3アミンの酸素酸化型シアノ化反応を述べた。第3章に新規な水溶性二核ルテニウム錯体  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_3(\mu\text{-CO}_3)]$  の合成と、アルコールの水中酸素酸化反応、第4章に簡便な実験操作による実用的なアルコールの水中酸素酸化反応について記述した。

ルテニウム触媒存在下、一気圧の酸素により第3アミンの  $\alpha$ -位炭素水素結合を酸化することにより生成するイミニウムイオン中間体をシアニ化物イオンで捕捉することで、一段階で炭素炭素結合を形成し、有用な合成中間体である  $\alpha$ -アミノニトリルが得られた。本反応は、第3アミンが自身が還元剤として作用しルテニウムを還元することが鍵となる反応機構であることが明らかとなった。本研究により、第3アミンから有用な合成中間体である  $\alpha$ -アミノニトリルを合成する簡便かつ効率的な手法を構築した。

また、水溶性二核ルテニウム錯体触媒  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_3(\mu\text{-CO}_3)]$  が、水/有機溶媒二層系におけるアルコールの酸素酸化反応を触媒することを明らかにした。ルテニウム錯体触媒は水溶液中に保持しており、生成物を抽出操作により容易に分離回収でき、回収した触媒水溶液は再利用でき、高い効率と選択性を維持することを示した。簡便な実験操作による実用的な反応の開発を検討した結果、 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_3(\mu\text{-CO}_3)]$  錯体触媒は水溶媒中で等モル量の  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4\text{Cl}$  と  $\text{K}_2\text{CO}_3$  より調製できることを見出し、安全かつ簡便なアルコールの高効率酸素酸化反応の開発に成功した。

## 論文審査の結果の要旨

酸素酸化反応は、自然環境と共存し継続的に使用しうる合成反応の一つとして重要な研究課題である。分子状酸素の活性化には、通常化学量論量の還元剤を必要とする。申請者は、有機合成に実用的な手法の開発を目的として、還元剤を必要としない遷移金属錯体触媒による分子状酸素の直接活性化法の原理の構築を行った。ルテニウム錯体を用いる触媒的酸素酸化反応の開発に取り組み、新たな分子状酸素の活性化手法として、1) 基質自身が還元剤として機能する触媒的酸素酸化システム、および2) 近傍二核構造を有する水溶性ルテニウム錯体による酸素酸化法を見出した。この原理を用いることにより、第3アミンの酸素酸化型シアノ化反応、および水/有機溶媒二相系におけるアルコールの酸素酸化反応の開発に成功した。本学位論文は、以上のルテニウム触媒を用いる新規酸素酸化反応の開発に関する研究をまとめたものである。

ルテニウム触媒存在下、一気圧の酸素により第3アミンの $\alpha$ -位炭素水素結合を酸化することにより生成するイミニウムイオン中間体を、シアニ化物イオンで捕捉することで一段階で炭素炭素結合を形成し、有用な合成中間体である $\alpha$ -アミノニトリルが得られた。本反応は、第3アミンが自身が還元剤として作用しルテニウムを還元することが鍵となる反応機構であることが明らかとなった。本研究により、第3アミンから有用な合成中間体である $\alpha$ -アミノニトリルを合成する簡便かつ効率的な手法を構築した。

また、水溶性二核ルテニウム錯体触媒  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_3(\mu\text{-CO}_3)]$  が、水/有機溶媒二層系におけるアルコールの酸素酸化反応を触媒することを明らかにした。ルテニウム錯体触媒は水溶液中に保持しており、生成物を抽出操作により容易に分離回収でき、回収した触媒水溶液は再利用でき、高い効率と選択性を維持することを示した。簡便な実験操作による実用的な反応の開発を検討した結果、 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_3(\mu\text{-CO}_3)]$  錯体触媒は水溶媒中で等モル量の  $\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4\text{Cl}$  と  $\text{K}_2\text{CO}_3$  より調製できることを見出し、安全かつ簡便なアルコールの高効率酸素酸化反応の開発に成功した。

以上の結果は、分子状酸素を利用する酸素酸化反応の開拓に対する基礎的な知見を提供したもので、その成果は有機合成化学の分野に大きく貢献するものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。