



Title	Studies on Ruthenium Catalyzed Hydrogenation of Amides and Dehydrogenative Coupling Reactions of Alcohols and Amines
Author(s)	樋口, 貴史
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61802
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

論文内容の要旨

氏名 (樋口 貴史)	
論文題名	Studies on Ruthenium Catalyzed Hydrogenation of Amides and Dehydrogenative Coupling Reactions of Alcohols and Amines (ルテニウム触媒によるアミドの水素化反応およびアルコールとアミンの脱水素カップリング反応に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、ルテニウム-亜鉛塩複合触媒系によるアミドの水素化反応に関する成果ならびにアルコールとアミンの脱水素カップリング反応に関する成果をまとめたものである。</p> <p>遷移金属錯体触媒による不飽和結合の水素化反応は、原子効率に優れ、廃棄物の生じない環境調和型の反応であり、発展を遂げてきた分野であるが、より安定なアミド化合物などの水素化反応は依然として困難であり、研究の進展が求められている。一方、逆反応であるアルコールの脱水素化反応は、汎用性の高いアルコールから効率よくカルボニル化合物を発生させ適切な反応剤を加えることにより多様な官能基化が可能であることから注目されている。</p> <p>このような背景のもとに、本申請者は、P—N 配位子を有するルテニウム錯体に亜鉛塩を添加した触媒によって、アミドのアルコールへの水素化反応が進行することを見出した。また、新たに合成単離したトリフルオロアセテート配位子を有するルテニウム錯体がアミドの水素化反応に高い触媒活性を示した。以上から、添加剤であるトリフルオロ酢酸亜鉛は、配位子の供給源かつリイス酸としての役割があると明らかにした。</p> <p>さらに、P—N 配位子を有するルテニウム-亜鉛塩からなる触媒系がアルコールとアミンの脱水素カップリング反応の優れた触媒となることを見出した。用いるP—N配位子のヘミレーバイルな性質が、イミンが生成するか、アミドが生成するか、の制御に重要であることを発見した。脱水素カップリング反応の反応機構を解明するために、生成物の経時変化、パラ位に種々の置換基を有するベンジルアルコールを用いた Hammett プロット、アルコールの速度論的同位体効果 (KIE) を測定した。KIEの値から、イミン合成ではアルコールの α 位の炭素-水素結合の脱水素過程が律速段階であり、アミド合成では配位したアルデヒドへのアミンの求核攻撃が律速段階であることを明らかにした。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (橋口 貴史)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主査 教授	真島 和志
	副査 教授	戸部 義人
	副査 教授	直田 健

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、ルテニウム-亜鉛塩複合触媒系によるアミド類の触媒的水素化反応およびルテニウム-亜鉛塩複合触媒系によるアルコールとアミンの脱水素カップリング反応に関する研究を学位論文としてまとめたものである。

遷移金属錯体触媒によるオレフィン、ケトン、イミンなどの二重結合の水素化反応は、不斉水素化反応を含めて大きな発展を遂げている研究分野である。しかしながら、安定な結合であるアミド化合物の水素化反応は、ホウ素やアルミニウムなどの典型元素のヒドリド還元剤による当量反応は既に知られていたが、水素による触媒的な水素化反応は最近になって研究が活発化している分野である。橋口君は、第二章において、P-N 配位子を有するルテニウム錯体に亜鉛塩を添加した触媒系がアミドの水素化反応において高収率で対応するアルコールが与えることを明らかにした。また、最適の添加剤であったトリフルオロ酢酸亜鉛は配位子の供給源かつリイス酸としてアミド結合の活性化という二つの効果があることを明らかとした。

一方、橋口君は、第三章において、アミド類の水素化反応の逆反応である脱水素化反応にも着目し、アルコールとアミンから効率よくアミドあるいはイミン類を合成することに成功している。これらの変換反応に優れた触媒系は、第二章と同様なP-N配位子を有するルテニウム錯体と亜鉛塩の複合触媒である。特筆すべき成果は、用いるP-N配位子のアミン部位の置換基により、アミドとイミンを作り分けることができる点であり、反応機構の研究から、P-N配位子のヘミレーバイルな性質が、生成物であるアミドとイミンの制御に重要であることを発見した。

また、橋口君は、これらの二つの反応に関連して、第一章において、様々な遷移金属触媒を用いたアミドの水素化反応および脱水素カップリング反応について研究分野を概観し、本学位論文の背景をまとめている。

以上より、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。