

審査の結果の要旨

氏名 武井 出

遷移金属錯体触媒を用いた有機合成反応は、さらに高い活性と選択性を達成するために活発な研究が続けられている。ルテニウムについても種々の補助配位子を持つ錯体による新規触媒反応が数多く見出されており、特に C=C および C=O 二重結合に対する水素化反応については他の金属を大きく上回る成果が達成されている。本論文は、触媒的水素化反応の1つの重要な中間体である分子状水素錯体を用いた新規水素化分解反応の開発と、本反応をさらに、性質の異なる二点で金属に配位するハイブリッド配位子を不斉源とした立体選択的な水素化およびその関連反応へと展開した結果について述べたものであり、全6章により構成されている。

第1章は序論であり、遷移金属錯体を触媒とする均一系水素化反応について概観し、最近特に発展のめざましいルテニウム錯体による不斉水素化反応の詳細も述べられている。またその中間体の一つである、水素分子が原子間結合を保ったまま中心金属に配位している分子状水素錯体と、その特異な性質である水素分子のヘテロリティック解裂について述べている。さらにこれまでに報告されている立体選択的反応に有効な光学活性補助配位子についてもまとめている。

第2章では、分子状水素錯体の比較的高い酸性度を利用した有機合成への応用を検討した結果をまとめている。すなわちルテニウム分子状水素錯体を効果的に用いることにより、水素分子を触媒的かつヘテロリティックに切断し、シリルエノールエーテルをケトンとシランとに水素化分解するという、従来とは異なったタイプの反応が起こることを見出している。この反応においては分子状水素錯体の酸性度（求電子性）と脱プロトン化後に生じるヒドリド錯体の求核性との間のバランスが極めて重要であることが明らかにされた。さらに光学活性なルテニウム分子状水素錯体を新たに合成することにより、当量反応ながらリチウムエノラートに対する不斉プロトン化反応を行うことにも成功している。

第3章では、ルテニウム錯体によるケトン類・イミン類の触媒的不斉ヒドロシリル化反応について述べている。フェロセン骨格の面不斉と、オキサゾリン環上の不斉点とを併せ持つ新規なリン・窒素二座配位子を有するルテニウム錯体を設計・合成することにより、ケトン類の不斉ヒドロシリル化反応が、ルテニウム錯体については初めて達成されている。さらにこの錯体はイミン類の不斉ヒドロシリル化反応にも活性を示し、高い立体選択性で対応する二級アミン類へと変換できることも明らかになっている。

第4章では、ケトン類とアルコール類の間での触媒的な水素移動型酸化還元反応について述べている。3章で述べたルテニウム錯体は、塩基共存下、2-プロパノール溶媒中で不斉水素移動型反応を触媒し、多彩なケトン類を高収率かつ99%を超える立体選択性で対応する二級アルコールに変換するだけでなく、アセトン溶媒中においてラセミ体アルコールの不斉酸化反応を触媒し、水素移動型還元反応とは逆の立体配置をもつアルコールを高回収率で与えることを明らかにしている。反応溶媒を変えるだけでR体・S体双方のアルコールがほぼ完全な立体選択性で得られることは有機合成的見地からも非常に意義深いといえる。

第5章では、触媒的不斉ヒドロシリル化によるケトオキシム類の光学活性一級アミン類への変換反応について述べている。光学活性一級アミンは生体関連物質の効率的合成において非常に有用であるが、ケトンから容易に誘導されるケトオキシム類の不斉還元の見当はごく限られていた。そこで3章、4章で用いたルテニウム錯体をケトオキシム類に対する触媒的不斉ヒドロシリル化反応に適用した結果、共触媒存在下で反応が進行し、加水分解することにより非常に高い立体選択性で対応する光学活性一級アミンが得られることを見出している。

第6章では、シクロペンタジエニル基とリンとで二座配位するハイブリッド配位子を新たに合成し、これを有するルテニウム錯体を用いた立体選択的炭素-炭素結合生成反応について述べている。遷移金属シクロペンタジエニル錯体は一般的に金属周りの立体環境の制御が困難であったが、新規ハイブリッド配位子を有するルテニウム錯体を用いることで、アリルアルコールと末端アセチレンとの縮合反応についてその立体制御に成功し、生成したカチオン性ピニリデン錯体の単離と詳細な構造決定を行っている。

以上のように本論文では、種々の補助配位子を有するルテニウム錯体の特異な性質を利用した水素化分解反応、ヒドロシリル化反応、および水素移動型反応など、水素とルテニウム錯体の相互作用を鍵反応とした各種触媒的基質変換反応を開発するとともに、反応機構についても多くの興味深い知見を得ることに成功している。これらの成果は有機金属化学のみならず、有機合成化学の進展に寄与するところ大である。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。