

機能材料工学専攻	学籍番号	029201
申請者氏名	アフマド フォクルディン	

指導教員氏名	岩 佐 精 二 竹 市 力
--------	------------------

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	Novel Transition Metals-Catalyzed Hydrogen Peroxide Oxidation Systems: Highly Efficient Synthesis of Acylnitroso Intermediates and Quinones (遷移金属触媒による新規過酸化水素酸化系：高効率的なアシルニトロソ中間体およびキノン類の合成)
------	---

(要旨 1,200字程度)

有機物質の酸化反応は還元反応と同様に最も重要な物質変換方法の一つであり、現在までに様々な酸化剤の開発が行われファインケミカルの生産に広く応用されてきた。しかしながら既存の酸化剤の多くは有機または無機酸化剤であり、原理的に酸化後に酸化剤の還元副生成物が等量生成する。理想的な酸化剤は、特に酸素酸化系では有効活性酸素含有量の高い物質であると同時に反応後に副生成物が無害であるかまたは水のみであることが望ましい。筆者は過酸化水素の高い有効活性酸素含有量に着目し、遷移金属触媒によって酸化剤として活性化し、高効率のかつ選択的な有機物質の触媒的過酸化水素酸化反応の開発を目的として行ったものである。触媒的過酸化水素酸化反応の標的有機官能基としてヒドロキサム酸類およびヒドロキノンを選択した。

第1章では、有機物質における窒素導入源としてヒドロキサム酸の酸化反応によって得られるアシルニトロソ中間体が反応性に富み多くのジエン類と高速で反応し、窒素と酸素が1,4-位に導入された有用な生理活性ヘテロ環化合物群を与える応用について総説した。

第2章では、新規触媒 Ru(II) (pybox) (pydic) の創成とヒドロキサム酸類の触媒的過酸化水素酸化反応について記述した。配位子の設計と中心遷移金属の選択について様々な遷移金属と配位子との組み合わせを精査した結果、 $[\text{Ru}(\text{II})(p\text{-cymene})_2\text{Cl}_2]_2$ と 2,6-pyridinedicarboxylate とから合成される錯体 Ru(II) (pybox) (pydic)、および Ir(I)系触媒が優れた触媒活性があることを見出した。すなわち 30% 過酸化水素を酸化剤としてヒドロキサミン類の酸化反応を行い、反応性に富んだニトロソ化合物を系中で合成し、ジエン類とのヘテロ Diels-Alder 反応によって 1,4-アミノアルコール前駆体を効率的に合成するルートを開発することができた。過酸化水素の利用により酸化後の副生成物は水のみであり、また非ハロゲン系媒体が利用できる。従来、この酸化反応には水溶液中で NaIO_4 や塩化メチレン中で Bu_4NIO_4 などを酸化剤として用いているが、いずれの場合においても必然的に有機および無機還元体が等量副成してしまう。また今までヒドロキサム酸類の触媒的酸化反応の報告例はない。

第3章では、過酸化水素酸化反応触媒の応用として本研究過程で創成または発見した触媒系が、連続反応への応用や他の官能基の過酸化水素酸化反応に展開について記述した。アシルニトロソ中間体の生成をアルケン類共存下に行くと相当する N-アルキルヒドロキサム酸が得られ、さらにそのハロ環化反応への展開に成功した。

第4章では、官能基をジヒドロキノン類やメトキシベンゼン類に適用すると相当するキノン類が同様に高収率で得られた。この時、Ru(II) (pybox) (pydic) が最も高い触媒活性を示し、TON は 8400 に達することを明らかにした。

第5章では、Ru(II) (pybox) (pydic) や Ir(I)系錯体存在下の触媒的過酸化水素酸化反応系における実験項と構造決定のための全物理データをまとめたものである。