

2007年度 GSC賞

低原子価ルテニウム錯体触媒によるアルケンの高度分子変換手法の開発

Development of advanced molecular transformation of alkenes by low-valent ruthenium catalysts

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 科学技術振興教授 近藤輝幸

Teruyuki Kondo

Department of Energy & Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

物質の高度利用に根ざした21世紀の人類社会の持続的発展のためには、環境に負荷を与えることなく新物質、新材料を生産できる環境調和型触媒的有機合成プロセスの構築が急務である。このような背景の下、筆者らは、低原子価ルテニウム錯体触媒に特徴的な異種アルケンの新規共二量化反応、および共三量化反応の開発に成功した。これら一連の反応の合成効率の高さ、環境負荷の低さは特記するものであり、21世紀の有機合成化学が目指すグリーン・サステイナブルケミストリー (GSC) に大きく貢献するものである。

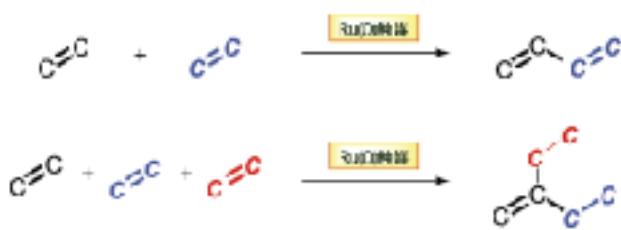
「副生成物を排出せず、「欲しいもの」だけを高い原子効率で選択的に合成する」、また「有機資源の高度分子変換により、新物質・新材料を創製する」ことは、環境・資源問題に直面した21世紀の社会の持続的発展のために必要不可欠である。中でも、有機資源として極めて重要なアルケンの高度分子変換反応の一つである異種アルケンの共オリゴメリゼーション (共二量化、共三量化反応等。スキーム1) は、クロスカップリング反応等で問題となる無機塩等の廃棄物を一切副生せず、中性条件下、高い原子効率で進行する「環境にやさしい」理想的な炭素-炭素結合生成・炭素骨格構築反応である。

筆者らは、低原子価ルテニウム錯体を環境調和型触媒に位置づけ、この困難な研究課題に挑戦した。まず1999年に独自の手法で初めて合成した0価ルテニウム錯体 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ [cot = 1,3,5-cyclooctatriene, dmfm = dimethyl fumarate] (図1) を原料とし、ホスフィン、アミン、アレーン、キノン、および水との反応を行うことにより、高度触媒機能が

期待される数多くの新規0価および2価ルテニウム単核、多核錯体群の創製に成功した。次に合成した新規錯体に特徴的な触媒機能の開発を行った結果、まず2-ノルボルネン類とアクリル酸誘導体との高位置および立体選択的共二量化反応が進行し、対応する *exo-trans* 型の共二量化体が高収率で得られることを見出した。また $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ 錯体触媒を第一級アルコール共存下で用いることにより、スチレン類の特異な *head-to-head* 二量化反応、およびスチレン類とエチレンとの鎖状共二量化反応が進行することを報告した。さらに、 $\text{Ru}(\eta^6\text{-cot})(\eta^2\text{-dmfm})_2$ が、電子豊富なN-ビニルアミド、電子不足のアクリル酸エステル、そして電子的に中性のエチレンという3種類のアルケンを高度に識別し、それらを位置および立体選択的に結合させる有効な触媒として働くことを世界で初めて明らかにした。本エナミド合成反応は、有機合成化学分野においては、マクロリド系抗癌剤である lobatamide C 等のエナミド誘導体の少数段合成に役立つ可能性を、また高分子化学分野においては、3元交互共重合反応の開発に繋がる大きな可能性を秘めている。

遷移金属錯体触媒を用いる異種アルケンの共オリゴメリゼーションは、紙に書いてみると非常に単純で基本的な反応であるが、世界中の多くの著名な化学者がこのテーマに取り組んでいるように、有機化学・有機金属化学が発展した現在も、なお難易度の高い重要な反応である。これらの研究成果は、この高難度の研究テーマについて、副生成物、排出物、および廃棄物をゼロにし、「人と環境の健康・安全」を最重要視することにより、省資源・省エネルギーを可能とする大きなブレークスルーを与えた。

以上のように、筆者らの研究成果は、21世紀の有機合成化学が目指すグリーン・サステイナブルケミストリー (GSC) に大きく貢献するものであり、国内外を問わず高く評価されている。



スキーム1. Ru(0)触媒を用いる異種アルケンの共二量化および共三量化反応

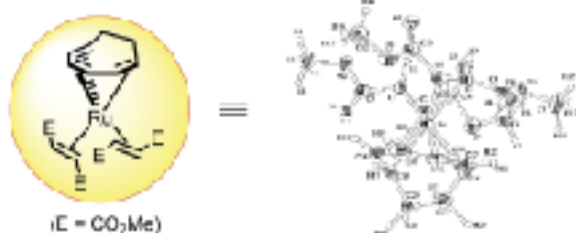


図1. 高度機能性0価ルテニウム錯体