



Title	Studies on Novel Asymmetric Allylic Substitution and Asymmetric Polymerization Catalyzed by Planar-Chiral Cyclopentadienyl-Ruthenium Complex
Author(s)	Kanbayashi, Naoya
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/51372
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

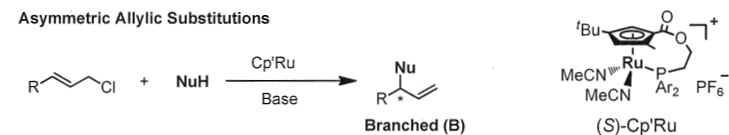
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	かんばやし なおや 神 林 直 哉
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学位記番号	第 25834 号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Studies on Novel Asymmetric Allylic Substitution and Asymmetric Polymerization Catalyzed by Planar-Chiral Cyclopentadienyl-Ruthenium Complex (面不斉シクロペンタジエニルルテニウム錯体を用いた新規不斉アリル位置換反応と不斉重合反応に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 原田 明 (副査) 名誉教授 高橋 成年 教授 山口 浩靖 准教授 岡村 高明

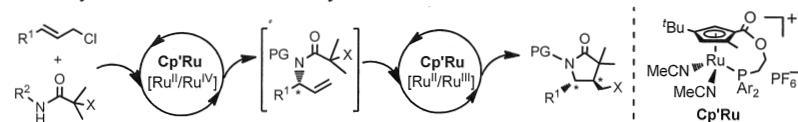
論文内容の要旨

近年、有機合成化学の発展に伴い、化合物の構造を厳密に制御する「精密合成」が注目されている。その中でも、有機金属錯体を用いた立体選択的な有機合成反応の開発は盛んに行われている。最近、私達は新しいタイプの不斉錯体として面不斉シクロペンタジエニルルテニウム(Cp'Ru)錯体の合成し、錯体反応やいくつかの触媒反応において高い選択性を示すことが明らかになっている。本研究では、面不斉 Cp'Ru 錯体を触媒とする高立体選択的な分子変換反応に注目し、新規の不斉反応開発及び、それらを素反応とする高立体選択的な高分子合成反応の開発を行った。



面不斉 Cp'Ru 錯体を触媒とする不斉反応として末端一置換アリル化合物の不斉アリル位置換反応に注目し反応開発を行った。その結果、比較的反応性の低い酸素求核剤であるカルボン酸塩を用いた場合に、反応が進行することを見出し、条件を精査することで高収率及び高選択的に光学活性な分岐型アリル化合物を得ることに成功した。また、本触媒系では、水を求核剤として用いることもでき、生理活性化合物の合成中間体として有用な分岐型の光学活性アリルアルコールを高選択的に合成できることに成功した。この反応では、穏和な条件下で水との反応が直接進行するため、大変珍しい例であり、Cp'Ru 錯体の新たな可能性を広げる結果となった。次に酸素以外のヘテロ元素求核剤としてアミドに注目し、同様に反応を検討した結果、光学活性な分岐型アリルアミドが高選択的に生成することを見出した。

First Asymmetric Auto-Tandem Catalysis



次に、Cp*Ru 触媒を用いた新たな反応系の開発を目指し、Auto-Tandem 反応に注目した。Auto-Tandem 反応は本質的に異なる複数の反応を単一の触媒により連続的に進行させる反応系であり、効率的な合成には極めて重要である。上記に示した不斉アリル位置換反応で得られる分岐型アリル化合物は、末端オレフィンに有しているため更なる分子変換が可能である。また、Cp*Ru 錯体は、有機ハロゲン化物のオレフィンへの原子移動ラジカル付加反応に有効であることがわかっている。これらのことから、不斉アリル位アミド化反応と原子移動型ラジカル環化(ATRC)を組み合わせた Auto-Tandem 反応の開発を行った。その結果、求核剤として α -ハロアミドを求核剤として用いることで、高選択的に反応が進行し、光学活性な γ -ラクタムを得ることに成功した。これは Auto-Tandem 反応を不斉化した初めての例である。

Asymmetric Polymerization



最後に、Cp*Ru 触媒を用いた不斉アリル位置換反応の高い反応性及び高い立体選択性に注目し、不斉アリル位アミド化反応を不斉重合反応に展開することで、不斉炭素を主鎖に持つ光学活性高分子の合成について検討を行った。モノマーとして、分子内にアミド及び塩化アリル部位を持つ二官能性モノマーを合成し、反応を行った所、重合が進行し高分子量のポリアミドを得ることができた。得られた高分子を $^1\text{H-NMR}$ 及びUV/CD測定を行った所、本重合反応は非常に高い立体選択性で進行していることがわかった。このことから、面不性 Cp*Ru 触媒が重合中でも効率的に不斉環境を構築していることがわかる。

論文審査の結果の要旨

本論文は新しいタイプの不斉錯体として面不斉シクロペンタジエニルルテニウム(Cp*Ru)錯体の合成し、錯体反応やいくつかの触媒反応において高い選択性を示すことが明らかにしている。本研究では、面不斉 Cp*Ru 錯体を触媒とする高立体選択的な分子変換反応に注目し、新規の不斉反応開発及び、それらを素反応とする高立体選択的な高分子合成反応の開発を行った。

面不斉 Cp*Ru 錯体を触媒とする不斉反応として末端一置換アリル化合物の不斉アリル位置換反応に注目し反応開発を行った。その結果、比較的反応性の低い酸素求核剤であるカルボン酸塩及び水を用いた場合に、反応が進行することを見出し、条件を精査することで高収率及び高選択的に光学活性な分岐型アリル化合物を得ることに成功した。これらは、生理活性化合物の合成中間体として有用なキラルビルディングブロックである。次に酸素以外のヘテロ元素求核剤としてアミドに注目し、同様に反応を検討した結果、光学活性な分岐型アリルアミドが高選択的に生成することを見出した。

また、上記に示した不斉アリル位置換反応で得られる分岐型アリル化合物は、末端オレフィンに有しているため更なる分子変換が可能である。また、Cp*Ru 錯体は、有機ハロゲン化物のオレフィンへの原子移動ラジカル付加反応に有効であることが知られている。これらのことから、不斉アリル位アミド化反応と原子移動型ラジカル環化(ATRC)を組み合わせた Auto-Tandem 反応の開

発を行った。その結果、求核剤として α -ハロアミドを求核剤として用いることで、高選択的に反応が進行し、光学活性な γ -ラクタムを得ることに成功した。これは Auto-Tandem 反応を不斉化した初めての例である。

Cp*Ru 触媒を用いた不斉アリル位置換反応の高い反応性及び高い立体選択性に注目し、不斉アリル位アミド化反応を不斉重合反応に展開することで、不斉炭素を主鎖に持つ光学活性高分子の合成について検討を行った。モノマーとして、分子内にアミド及び塩化アリル部位を持つ二官能性モノマーを合成し、反応を行った所、重合が進行し高分子量のポリアミドを得ることができた。得られた高分子を $^1\text{H-NMR}$ 及びUV/CD測定を行った所、本重合反応は非常に高い立体選択性で進行していることがわかった。このことから、面不性 Cp*Ru 触媒が重合中でも効率的に不斉環境を構築していることを明らかにした。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。