

Title	Design of Ruthenium Catalyst Systems for Controlled Polymerization and Asymmetric Synthesis
Author(s)	瀧井, 浩一郎
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/56050
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">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

テルをエナンチオ選択的に合成し、これをメタセシス反応で閉環することで、生理活性物質である光学活性ラクトンを、簡便かつ高い光学純度で合成する手法を構築した。

以上のように、本研究では、ルテニウム錯体を触媒に用いた新規精密重合系の構築、新規不斉反応及び生理活性物質の簡便な合成法の開発に成功した。本論文は、合成触媒としてのルテニウム錯体の有用性・特異性を明らかにしただけでなく、今後新規機能性高分子、有機分子合成のための新たな方法論を提供するものと期待される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (瀧 井 浩 一 郎)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 青 島 貞 人
	副 査	教 授 橋 爪 章 仁
	副 査	准教授 岡 村 高 明
	副 査	准教授 金 岡 鐘 局

論文審査の結果の要旨

一般に、ルテニウム錯体は遷移金属として特有の多様な反応性から、各種の反応触媒として用いられている。しかし、ルイス酸触媒としての機能を有するにも関わらず制御カチオン重合の検討例はなく、触媒的不斉合成の分野においても可能な反応は限られていた。そこで申請者は、高分子合成、有機合成におけるルテニウム触媒の有用性・特異性を引き出すために、ルテニウム触媒による制御カチオン重合系の開発及び新規不斉反応の開発を検討した。

まず、種々のルテニウム錯体をルイス酸触媒として、イソブチルビニルエーテルのカチオン重合を検討した。その結果、三塩化ルテニウムもしくはカチオン性錯体 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (1)を用いると、重合が進行することがわかった。特に 1 は重合溶媒に可溶で、第四級アンモニウム塩またはかさ高いピリジン誘導体を添加することで、重合を制御することができた。また、添加剤の量が、触媒活性並びに重合の制御性に大きな影響を及ぼすことを見だし、その反応機構も検討した。これらの結果は、後周期遷移金属錯体をルイス酸触媒に用いて、カチオン重合の制御に成功した初めての例である。さらに新しい重合系の開発を目指し、単一触媒によるカチオン・ラジカル同時重合も検討した。その結果、1 と PPh_3 配位子からなる触媒系を用いると、イソブチルビニルエーテルのカチオン重合とメタクリル酸メチルの制御ラジカル重合が温和な条件下で同時に進行することがわかった。また、還元剤のスズ化合物を添加したところ、両モノマーがほぼ定量的に消費されるようになり、機構の異なる重合（カチオン、ラジカル）が各々の長寿命生長種を生成して進行していることが明らかになった。また、メタクリル酸メチルの代わりに、かさ高さの小さいアクリル酸メチルを用いると、共重合が進行するようになった。

次に、新たな不斉炭素-炭素結合形成反応の開発を目指し、ルテニウムの Cp^*Ru 錯体(2)を用いて、ハロゲン原子の移動を伴うエンイン化合物の不斉環化異性化反応に着目した。詳細な検討の結果、アルケン部位とアルキン部位をトシルアミド基でつないだエンイン化合物を用いると、高収率かつエナンチオ選択的に反応が進行することがわかった。さらに、2 による不斉アリル位置換反応でジエン構造をもつアリルエステルをエナンチオ選択的に合成し、これをメタセシス反応で閉環することで、生理活性物質である光学活性なラク톤を簡便かつ高い光学純度で合成する手法も構築した。

本研究では、ルテニウム触媒を用い、その触媒系や反応条件を適切に設計することで、新しい制御重合反応、不斉反応を実現した。これらの結果は、新規機能性高分子合成の足掛かりになるとともに、今後新たな触媒系構築の際の指針になるものと期待される。以上のことより、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。

