

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 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (瀧井 浩一郎)

論文題名

Design of Ruthenium Catalyst Systems for Controlled Polymerization and Asymmetric Synthesis

(制御重合及び不斉合成のためのルテニウム触媒系の設計)

論文内容の要旨

緒言

ルテニウム錯体は遷移金属として特有の多様な反応性と取り扱いの容易さなどから、いくつかの合成反応の触媒として用いられている。その一方で、実現できていない反応も多く残されている。とりわけ、有機反応においてルイス酸触媒としての機能を持つにも関わらず、制御カチオン重合のルイス酸触媒としての検討例はなく、触媒的不斉合成の分野においても、同じ後周期遷移金属のパラジウム、ロジウム、イリジウム触媒などと比較して、可能な反応の種類が少ない。そこで本研究では、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並びに新規不斉反応の開発を検討した。

本論文の概要

I. ルテニウム触媒による制御カチオン重合系の構築並びにカチオン・ラジカル同時重合

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 (IBVE) のカチオン重合を検討した。その結果、カチオン性錯体の $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ (Cp^* : C_5Me_5) を用いると重合が進行し、ここに適切な量の四級アンモニウムクロリドないしピリジン誘導体を添加することで、重合反応を制御できることがわかった。これは、制御カチオン重合のルイス酸触媒に後周期遷移金属錯体を用いた、ユニークな系である。

一方、本ルテニウム錯体の類縁体の $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ が、リビングラジカル重合の触媒となることが知られて

いる。そこで、上記の知見を生かした重合系の開発を目指し、単一触媒によるカチオン・ラジカル同時重合を検討した。その結果、 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\text{PF}_6$ 錯体と PPh_3 配位子からなる触媒系を用い、還元剤である二価のスズ化合物を添加することで、IBVE のカチオン重合とメタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合が同時に進行することを見出した。また、MMA の代わりにアクリル酸メチルを用いると、共重合が進行することも見出した。

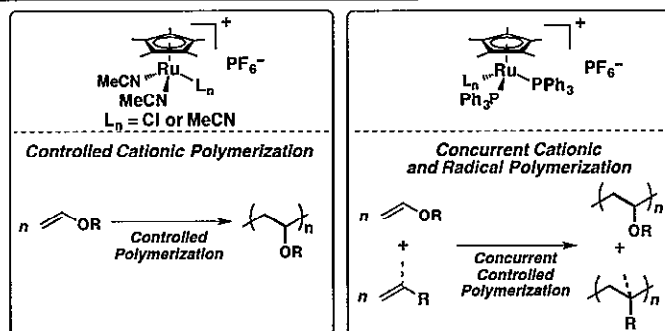


Figure 1. Studies Described in Part I

II. 面不斉シクロペンタジエニルルテニウム ($\text{Cp}'\text{Ru}$) 錯体を用いた触媒的不斉合成

$\text{Cp}'\text{Ru}$ 錯体を触媒に用いた一置換塩化アリル化合物の不斉アリル位置置換反応は、高位置及びエナンチオ選択的に分岐型アリル化合物を合成できる。この反応では、 π -アリルルテニウム中間体を高立体選択的に取ることが高い選択性の鍵である。本研究ではこの中間体を經由する新たな不斉炭素-炭素結合形成反応の開発を目指し、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。種々検討した結果、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を見出した。これはルテニウム触媒を用いた、このタイプのエンイン化合物の不斉環化異性化反応の初の例である。

$\text{Cp}'\text{Ru}$ 触媒による不斉アリル位置置換反応で得られる光学活性な分岐型アリル化合物は、分子変換に利用可能なオレフィン構造を持つため、有用なキラルビルディングブロックである。そこで本研究では、オレフィンメタセシス反応による更なる分子変換を利用して、キラルな環状

化合物の簡便な合成法の開発した。すなわち、 $\text{Cp}'\text{Ru}$ 触媒による不斉アリル位置置換反応でジエン構造をもつアリルエス

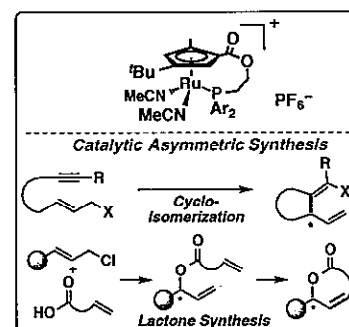


Figure 2. Studies Described in Part II

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		
<p>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。</p> <p>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 $Cp^*Ru(MeCN)_3PF_6$ (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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p>		

