利用成果報告書

1課題番号 H28-J04

2 報告者 野崎京子 東京大学大学院工学系研究科

3 利用区分 成果公開有償利用

4 利用課題名 遷移金属触媒を用いた新規重合および有機合成反応の開発

5 使用装置名 元素分析

6 利用期間 平成 28 年 4 月 1 日 ~ 平成 29 年 3 月 31 日

本研究では、後周期遷移金属錯体を触媒として用いることで、新たな有機合成反応および重合反応の開発を行った。低分子化合物の有機合成反応開発では、とくにロジウム錯体を触媒とした反応において顕著な成果が得られた。まず光学活性配位子をもつロジウム触媒を用いた付加環化反応によって新規ケイ素架橋アリールビリジノンの不斉合成を行った。配位子の最適化により高い立体選択性で生成物を得ることに成功し、それらの成によって新規ケイ素架橋アリールビリジノンの不斉合成を行った。配位子の最適化により高い立体選択性で生成物を得ることに成功し、それらの光学活性体の光学的性質について知見を得た。またロジウム触媒を用いた縫合反応という新形式の連続的な炭素一炭素結合形成反応の開発に成功した。これにより、これまでに全く合成例のないキノイド型縮環オリコシロールやジペンプ(a,e)ペンタレン誘導体の合成が可能となった。宣合反応による高分子化合物の合成では、とくにパラジウムを用いたオレフィンと極性モノマーとの共重合反応において特筆すべき成果を挙げることができた。とくにホスフィンスルホナート配位子を有するパラジウム触媒系において、プロピレンと極性モノマーとの位置選択的および立体特異的な配位共重合を初めて実現することができた。以上のように、本研究では低分子化合物、高分子化合物いずれの合成反応においても、新たな遷移金属触媒系を適切に構築することで、従来の手法では実現できない化合物の合成を可能にした。

8 社会・経済への 本研究で得られた成果は、有機合成化学や高分子合成化学における学術的貢献に加えて、新規材料開発における新技術を提供しているという観点 波及効果 から社会的にも有意義なものと考えられる。

9 学会等における口頭・ポスター発表

発表した成果(発表題目、口頭・ポスター発表 の別)	発表者氏名	発表した場所(学会等名)	発表した時期	国内・外の別
	新谷 亮·飯野 亮·津田 知 拓·野崎 京子	第109回有機合成シンポジウム	2016年6月	国内
Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction Leading to Unsyammetriac Dibenzo[a,e]Pentalenes, ポスター	Keisuke Takahashi, Shingo Ito, Ryo Shintani,	ISHC20	2016年7月	国外
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Silicon-Stereogenic Silicon- Bridged Arylpyridinones, ポスター	Ryo Takano, Ryo Shintani, Kyoko Nozaki	ISHC20	2016年7月	国外
ロジウム触媒を用いた縫合反応による非対 称ジベンゾ[a,e]ベンタレン誘導体の合成と物 性評価、口頭	高橋 京佑·伊藤 慎庫·新谷 亮·野崎 京子	第27回基礎有機化学討論会	2016年9月	国内
新規ケイ素架橋アリールピリジンのロジウム 触媒による選択的合成と光学特性, ポスター	三澤 奈々·高野 遼·新谷 亮·野崎 京子	第63回有機金属化学討論会	2016年9月	国内
パラジウム/ホスフィン-スルホナート触媒によるプロピレンと極性モノマーの立体特異性共重合, 口頭	伊藤 慎庫·太田 祐介·小林 稔·田谷野 孝夫·野崎 京子	第63回有機金属化学討論会	2016年9月	国内
縫合反応によるキノイド型縮環オリゴシロー ルの合成および物性探索, ロ頭	津田 知拓·新谷 亮·野崎 京 子	日本化学会第97春季年会	2017年3月	国内

10 学会誌・雑誌等における論文掲載

掲載した論文(発表題目)	発表者氏名	発表した場所(学会誌・雑誌等名)	発表した時期	国内・外の別
Crystalline Isotactic Polar Polypropylene from the Palladium-Catalyzed Copolymerization of Propylene and Polar Monomers	Kobayashi, S. Kitade, K.	Angew. Chem. Int. Ed.	2016年5月	国外
Selective Synthesis of Unsymmetric Dibenzo[a,e]pentalenes by Rhodium- Catalysed Stitching Reaction	K. Takahashi, S. Ito, R. Shintani, K. Nozaki	Chem. Sci.	2016年11月	国外
Rhodium-Catalyzed Synthesis and Optical Properties of Silicon-Bridged Arylpyridines	R. Shintani, N. Misawa, R. Takano, K. Nozaki	Chem. Eur. J.	2017年1月	国外
Synthesis of Quinoidal Fused Oligosiloles by Rhodium-Catalyzed Stitching Reaction and Theoretical Investigation of Their Properties	R. Shintani, N. Misawa, T. Tsuda, R. Iino, M. Fujii, K. Yamashita, K. Nozaki	J. Am. Chem. Soc.	2017年2月	国外