

## 審査の結果の要旨

氏名 村山 駿輝

博士課程における研究内容に関してまとめられた学位請求論文「Study on Organic Synthesis by Olefin Oligomerization Reactions (オレフィンのオリゴマー化を用いた有機合成の研究)」について、審査を実施した。

第1章では、本論文で応用している反応である配位-挿入重合の歴史的背景や研究の動向について、不均一系・均一系双方の触媒開発、反応機構に関する議論、及びメタラサイクル中間体を経る反応といった観点から記述されている。上記の第1節の内容を踏まえて、第2節では本論文の研究課題である、オレフィンのオリゴマー化反応のデオキシプロピオナート構造の構築及びテトラフルオロエチレンの三量化反応への応用について記述されている。序論として適切にまとめられていると認められる。

第2章では、プロピレンのイソ特異的オリゴマー化反応による *syn*-デオキシプロピオナート構造の構築について述べられている。第1節では、デオキシプロピオナート構造及びその生合成・全合成が紹介され、既存の全合成手法における問題点が論じられている。第2節では、過去に試みられたプロピレンのオリゴマー化反応の詳細とその問題点が述べられ、それに対する改善策として配位連鎖移動重合法について記述されている。第3節以降では、光学活性な  $C_2$  対称ジルコノセン触媒により、ジエチル亜鉛の存在下プロピレンのイソ特異的不斉オリゴマー化が進行し、光学活性なオリゴプロピレンが得られることが示されている。さらに、オリゴプロピレンをアルコールへと変換し、天然物にまで誘導体化されている。本天然物の全合成には過去に最短でも10段階を要しているところ、上記の手法では3段階で合成が完了しており、本手法の有用性が認められる。

第3章では、第2章で開発した *syn*-デオキシプロピオナート構造の構築法を *anti*-デオキシプロピオナート構造の構築に拡張するべく、プロピレンのシンジオ特異的オリゴマー化反応について述べられている。第1節では、第2章で開発された手法では構築できない *anti* 構造の重要性について触れられた後、 $C_3$  対称ジルコノセン触媒を用いる戦略が紹介されている。第2節以降では、 $C_3$  対

称ジルコノセン触媒により、ジエチル亜鉛の存在下プロピレンのシンジオ特異的オリゴマー化が進行することが示されている。また、ジアルキル亜鉛種中のアルキル基が生成物の末端に導入されることから、天然物の形式全合成に向けてジ (*n*-プロピル) 亜鉛も反応に用いられ、ジエチル亜鉛が用いられた場合に比べて一炭素増炭したオリゴプロピレンが得られることが述べられている。第 2 章と同様にオリゴプロピレンをアルコールへと変換し、天然物の合成前駆体を 1 段階で得ており、上記の手法は第 2 章の手法をデオキシプロピオナート構造一般に拡張する有用なものであると認められる。

第 4 章では、メタラサイクル中間体を経るテトラフルオロエチレンの選択的三量化反応の開発に向けた、PBP ピンサー型ロジウム錯体とテトラフルオロエチレンとの反応性について述べられている。第 1 節では、テトラフルオロエチレンの選択的三量化反応の有用性が示された後、メタラサイクル中間体を経るオレフィンのオリゴマー化反応の機構について述べられ、(ペル)フルオロメタラサイクル種の反応性について紹介されている。第 2 節では、PBP ピンサー型ロジウム錯体についてその戦略と共に記述され、また関連する既報の化合物群について述べられている。第 3 節では、PBP ピンサー型ロジウム錯体とテトラフルオロエチレンとの反応について密度汎関数法による考察がなされており、第 2 節で述べられた戦略を裏付けている。第 4 節以降ではロジウム錯体とテトラフルオロエチレンとの反応性が検討されており、三量化反応には至らないものの、2 分子のテトラフルオロエチレンと反応しオクタフルオロダシクロペンタンが生成することが示されている。得られた化合物は単結晶 X 線構造解析により、四角錐型の五配位錯体であることが明らかにされている。一つの空き配位座を持っていること、及び長いロジウム-炭素結合を有していることから、テトラフルオロエチレンやその他の分子の配位・挿入が期待でき、含フッ素化合物の新たな合成基盤として興味深い。

第 5 章では、本論文で示された知見がまとめられた後、今後の展望が述べられており、さらなる研究の発展に向けた指針が示されているものと認められる。

以上を総括すると、本論文に示された成果は、オレフィンのオリゴマー化反応を天然物や含フッ素化合物の合成に用いる独創的なものであり、高分子化学の手法を分野外に応用する点でも学術的に興味深い。論文の記述方法についても、適切な引用を交え位置付けと共に論理的に記されており、学位請求論文として不足のないものと認められる。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。