

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	白金触媒によるアレニルシリルエーテルを用いた分子間付加環化反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	海老澤雅
Author(English)	Masaru Ebisawa
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9233号, 授与年月日:2013年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9233号, Conferred date:2013/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:Nobuharu Iwasawa
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

(2000字程度)

報告番号	乙 第 号	学位申請者	海老澤 雅	
論文審査員	氏 名	職 名	氏 名	職 名
	主査 岩澤 伸治	教授	大森 建	准教授
	草間 博之	准教授		
	江口 正	教授		
	後藤 敬	教授		

本論文は「白金触媒によるアレニルシリルエーテルを用いた分子間付加環化反応の開発」と題し、序論、本論3章、及び総括から構成されている。

「序論」では、遷移金属触媒によるアレンの求電子的活性化を契機とした反応に関するこれまでの研究を概説し、従来の反応のほとんどが求核剤の付加による単一の結合形成に留まっていることを指摘している。そのような背景を踏まえ、アレニに対し求核剤の付加により生じた活性中間体をさらに活用することで、付加環化型の反応の実現を目指すことの重要性を述べている。

「第一章：アルケニルエーテルとの分子間[3+2]付加環化反応」では、これまで十分な反応条件の検討が行われていなかった白金触媒を用いたアレニルシリルエーテルとアルケニルエーテルとの分子間[3+2]付加環化反応について、目的とする五員環生成物の収率および選択性向上、基質一般性拡大を目指して研究を行った成果を述べている。各種反応条件の検討を行い、塩化白金エチレンジマー錯体と白金一原子に対し等モル量のトリ-*o*-トリルホスフィンを用い、酢酸エチル中 *t*-ブチルジフェニルシリルアレニルエーテルと 2-メトキシプロペンを用いて反応を行うと、高収率かつ高選択的に目的とするシクロペンテン誘導体を得ることができることを見出している。本反応では、基質として *t*-ブチルジフェニルシリル基が置換したアレニルエーテルを用いることが高い選択性の発現の鍵となっている。これはシリル基上に電子求引性のフェニル基が置換することで、ビニルエーテルの付加により生じる双性イオン中間体において四員環生成に関わるシリルエノールエーテル部位の求核力が低下し、相対的に五員環形成反応が優先的に進行したものと提唱している。さらにアルケニルエーテルの基質一般性の検討を行い、 α -メトキシシスチレン、1-メトキシシクロアルケン、さらに、含酸素シクロアルケンであるジヒドロフランやジヒドロピラン、またインドール等、様々な電子豊富アルケンを用いても反応が進行することを明らかにしている。本反応はアレニを三炭素ユニットとしてアルケニルエーテルと分子間[3+2]付加環化反応を行い、高い一般性で酸素官能基化されたシクロペンテン誘導体を与えることから、これまで知られるルイス酸やホスフィンを用いたアレニを三炭素ユニットとして用いる[3+2]付加環化反応と相補的な反応として有用なものである。

「第二章：アルケニルエーテルを用いた分子間[2+2]付加環化反応」では、第一章において検討した分子間[3+2]付加環化反応において、副生成物として得られたメチレンシクロブタン誘導体を選択的に得る反応条件の確立、及び基質一般性の拡大を目指し研究を行った結果を述べている。白金触媒を用いるトリイソプロピルシリルアレニルエーテルと 2-メトキシプロペンとの反応において、ホスフィン配位子として澤村らにより開発された籠型構造を取るトリス(トリアリールシリルエチニル)ホスフィンを用いて、ヘキサントルエン混合溶媒中で反応を行うと、高収率かつ高選択的にメチレンシクロブタン誘導体が見出されている。本反応は先の[3+2]付加環化反応と同様広い基質一般性を有し、2-アルキルオキシプロペン、 α -メトキシシスチレン、1-メトキシシクロアルケン等が適用可能であり、ジヒドロフランやジヒドロピランを用いた時も円滑に反応が進行している。本反応は遷移金属触媒を用いた電子豊富なアレニとアルケンの分子間[2+2]付加環化反応として、官能基化されたメチレンシクロブタン誘導体を与える優れた反応である。

「第三章：アルケニルエーテルとの分子間[4+2]付加環化反応」では、白金触媒存在下、シリルアレニルエーテルと 2-シロキシ-1,3-ブタジエン誘導体との分子間[4+2]付加環化反応を実現することを目指し研究を行った結果を述べている。酢酸エチル中で *t*-ブチルジフェニルシリルアレニルエーテルと 2-シロキシ-4-フェニル-1,3-ブタジエンに対し、塩化白金エチレンジマー錯体とトリ-*o*-トリルホスフィンを用いて作用させると、円滑に反応が進行し、良好な収率でメチレンシクロヘキセン誘導体を得ることに成功している。本反応は遷移金属触媒を用いた電子豊富なアレニと電子豊富なジエンによる分子間[4+2]付加環化反応により高度に酸素官能基化されたシクロヘキセン誘導体を合成する手法として優れた反応である。

「総括」では、本研究で得られた知見を総括すると共に、三種類の分子間付加環化反応を実現可能としたシリルアレニルエーテルの合成中間体としての有用性について述べている。

以上、本研究では、ホスフィンが配位した白金触媒を用い、シリルアレニルエーテルを基質とし、アルケニルエーテルあるいは 2-シロキシ-1,3-ブタジエンとの反応により、各種の分子間付加環化体が選択性よく得られることを明らかにしている。これらの成果は、シリルアレニルエーテルを白金触媒により求電子的に活性化することで、様々な環状炭素骨格構築に利用出来ることを明らかにしたものであり、有機反応化学、有機合成化学において重要な知見として、理學上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理學)の学位論文として十分価値があるものと認められる。