

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウム触媒によるヘテロ環化合物の新規合成法の開発
Title(English)	
著者(和文)	妹尾麻慧
Author(English)	masato senoo
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9810号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:占部 弘和,秦 猛志,小林 雄一,栗原 正明,森 俊明,松田 知子
Citation(English)	Degree; Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9810号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
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

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		妹尾 麻慧	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	占部 弘和	教授	審査員	森 俊明	准教授
	審査員	秦 猛志	准教授		松田 知子	講師
		小林 雄一	教授			
		栗原 正明	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Rh 触媒によるヘテロ環化合物の新規合成法の開発」と題し、Rh 触媒によるハロアセチレンのヒドロアリール化反応を経る 4-ハロジヒドロキノリン及びクロメン合成とその合成展開、アリル位の C-H 結合活性化と分子内環化を経る α -脂肪族基置換ジヒドロピランの合成、さらにトリアゾールによる分子内 C-H 結合挿入反応によるピロリジン及びテトラヒドロフランの合成について述べたものであり、以下の 5 章より構成されている。

第 1 章「緒論」では、Rh 触媒を利用するヘテロ環化合物合成の背景と、遷移金属触媒による C-H 結合活性化反応を用いる同合成の現状について述べている。さらにそれらの反応では、ヘテロ環及びそれに接続するヘテロ官能基の Rh 金属中心への配位等で触媒が失活する可能性があり、Rh 触媒の汎用性が必ずしも明らかではないと指摘している。そこで本研究では、Rh 触媒により、いくつかの形式的あるいは実質的分子内 C-H 結合活性化反応をこれらヘテロ官能基と共存して進行させ、含窒素あるいは含酸素ヘテロ環化合物の新たな合成法を開発したと述べている。

第 2 章「ハロアセチレンのヒドロアリール化によるジヒドロキノリン及びクロメンの合成とその合成展開」では、触媒量の $\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$ ($\text{tfa} = \text{CF}_3\text{CO}_2^-$) により *N*-(3-ハロ-2-プロピニル)アニリンあるいは *O*-(3-ハロ-2-プロピニル)フェノールのハロアセチレンへのヒドロアリール化反応が効率的に進行し、4-ハロ-1,2-ジヒドロキノリンまたは 4-ハロクロメンが合成できることを述べている。また、本環化反応で生成した 4-ブロモ-1,2-ジヒドロキノリンについて、そのブロモ基を利用した種々の炭素鎖の伸長反応を行い、 sp^3 炭素であるメチル基やヒドロキシアルキル基、 sp^2 炭素であるフェニル基、及び sp 炭素である 1-アルキニル基の導入を実証している。

第 3 章「アリル位 C-H 結合活性化環化を経る α -脂肪族基置換ジヒドロピランの合成」では、 $\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$ 触媒により(4-スルホニル-3-ブチニル)アリルエーテルから、アリル位 C-H 結合活性化を経る環化反応が進行し、2-(1-アルケニル)ジヒドロピランが収率良く合成できたと述べている。この際、アリル基のオレフィンの立体化学は生成物中に保存され、例えば *cis/trans* = 96:4 のアリルエーテルから、*cis/trans* = 94:6 の 1-アルケニル基をもつジヒドロピランが得られる。さらに、*tether* 部分に置換基をもつ(4-スルホニル-3-ブチニル)アリルエーテルの環化による高ジアステレオ選択的な多置換ジヒドロピランの合成も可能で、(2-メチル-4-スルホニル-3-ブチニル)アリルエーテルからは *trans*-5-メチル-2-(1-アルケニル)ジヒドロピランを、そして(1-メチル-4-スルホニル-3-ブチニル)アリルエーテルからは *cis*-6-メチル-2-(1-アルケニル)ジヒドロピランを、それぞれ高立体選択的に合成できたと述べている。

第 4 章「トリアゾールによる分子内 C-H 結合挿入反応を経るヘテロ 5 員環化合物の合成」では、 $\text{Rh}_2(\text{oct})_4$ ($\text{oct} = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2^-$) 触媒により、4-[2-(アルキルアミノまたはオキシ)エチル]トリアゾールから、C-H 結合への挿入反応を経て 2-アルキル-3-(イミノメチル)ピロリジンまたは 2-アルキル-3-(イミノメチル)テトラヒドロフランが得られたと述べている。本反応はメチン C-H への挿入も可能であり、例えば 2,2-(1,5-ペンチリデン)-3-(イミノメチル)テトラヒドロフランが合成できることも示している。また本反応では、特に生成物の 2-アリール-3-(イミノメチル)-*N*-スルホニルピロリジンでは、2,3-*cis* 体が *single* ~ 94:6 の立体選択性で得られ、合成的に有用であると述べている。さらにベンジル位を D ラベル化した 4-[2-[[ジジューテリオ(フェニル)メチル](*p*-トルエンスルホニル)アミノ]エチル]トリアゾールの環化により、2,3-ジジューテリオ-3-(イミノメチル)-2-フェニル-*N*-(*p*-トルエンスルホニル)ピロリジンが生成することを確認し、反応機構の知見を得ると同時に上記のピロリジン合成で高い立体選択性が発現する理由を説明している。

第 5 章「総括」では、これまで得られた結果をまとめると共に、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は、Rh 触媒を利用した分子内環化反応により、含窒素あるいは含酸素ヘテロ環化合物であるジヒドロキノリン、クロメン、ジヒドロピラン、ピロリジン、及びテトラヒドロフランの立体選択性にも優れた新規合成法の開発について、さらにこれを通してヘテロ官能基による Rh 触媒作用の顕著な阻害は認められないことを明らかにしたもので、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。