

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウム触媒を用いたアルキンと不飽和化合物との高選択的分子間三量化反応を基軸とする多官能性鎖状・環状炭素骨格の構築
Title(English)	
著者(和文)	宮内祐太
Author(English)	Yuta Miyauchi
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10135号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,三上 幸一,田中 浩士,桑田 繁樹,伊藤 繁和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10135号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of (工学)
学生氏名： Student's Name	宮内 祐太		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 田中 健
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「ロジウム触媒を用いたアルキンと不飽和化合物との高選択的分子間三量化反応を基軸とする多官能性鎖状・環状炭素骨格の構築」と題し、これまで完全分子内あるいは部分的な分子内反応のみに限られていた三量化反応における未解決課題の解決を目的とし、新規な高選択的分子間三量化反応の開発と多官能性鎖状・環状炭素骨格構築への応用について研究した内容を述べたものである。

第一部第一章「末端アルキンとカルボニル化合物との分子間三量化反応による $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物の合成」では、これまでに達成されていなかったアルキン 2 分子とカルボニル化合物との分子間三量化反応による $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物の合成について述べた。触媒としてカチオン性ロジウム(I)錯体、アルキンとしてアリールエチニルエーテルを用いると、室温でカルボニル化合物との分子間三量化反応が進行し、対応する $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -不飽和カルボニル化合物が高収率かつ完全な位置選択性および高い立体選択性で得られることを見出した。

第一部第二章「末端アルキンとアルキニルアルデヒドとのタンデム分子間三量化反応/分子内不斉付加環化反応によるキラルシクロヘキサジエン誘導体の合成」では、第一部第一章で開発した新規触媒反応の多官能性炭素骨格構築への応用について述べた。カルボニル化合物として 5-アルキニルアルデヒドを用いると、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒存在下、80 °C でアリールエチニルエーテル 2 分子との分子間三量化反応および分子内不斉[4+2]付加環化反応が連続的に進行し、対応するキラルシクロヘキサジエン誘導体が良好な収率かつ完全な位置および立体選択性で得られることを見出した。

第二部第一章「ジフェニルシクロヘキササン架橋末端ジインとアルキンとの連続分子間三量化反応による大環状シクロファン」では、これまでに達成されていなかったジインとアルキンとの連続分子間三量化反応による大環状シクロファンの合成について述べた。触媒としてカチオン性ロジウム(I)錯体、末端ジインとして L 字型構造のジフェニルシクロヘキササン架橋末端ジイン、アルキンとしてジ-*tert*-ブチルアセチレンジカルボン酸エステルを用いると、室温で連続分子間環化三量化反応進行し、対応する大環状シクロファンが得られることを見出した。

第二部第二章「ジフェニルシクロヘキサジエン架橋末端ジインとアルキンとの連続分子間三量化反応による大環状シクロファンの合成」では、ジインとしてジフェニルシクロヘキサジエン架橋末端ジインを用いると、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒存在下、室温でジ-*tert*-ブチルアセチレンジカルボン酸エステルとの連続分子間環化三量化反応が進行し、対応する大環状シクロファンが得られることを見出した。

第二部第三章「大環状シクロファンの芳香族化による多官能性[12]シクロパラフェニレンの合成」では、大環状シクロファンの芳香族化反応による多官能性シクロパラフェニレン (CPP) の合成について述べた。シクロヘキサジエン架橋部位を有する大環状シクロファンに対し電子還元剤として過剰量のナトリウムナフタレンドを -78 °C で作用させると、芳香族化が進行し[12]CPP ヘキサカルボン酸エステルが得られることを見出した。また、X 線結晶構造解析の結果、[12]CPP ヘキサカルボン酸エステルが 6 つの CH-O 水素結合によって二量体を形成し、一次的なスタッキングによって規則正しいナノチューブ構造を形成することを明らかにした。さらに、走査型トンネル顕微鏡解析の結果、[12]CPP ヘキサカルボン酸エステルが Au(111)固体表面上でも自己集合ナノチューブを容易に形成することを明らかにした。

第二部第四章「シクロヘキサジエン架橋末端ジインとアルキンとの分子間三量化反応」では、シクロヘキサジエン架橋末端ジインとアルキンとの分子間三量化反応について述べた。触媒としてカチオン性ロジウム(I)錯体を用いると、アルキンとの分子間三量化反応が室温で進行し、対応するベンゾバレレン誘導体が良好な収率で得られることを見出した。また、ニトリルとの分子間三量化反応も 80 °C で進行し、対応するアザベンゾバレレン誘導体が中程度の収率で得られることも見出した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 応用化学 専攻
Department of
学生氏名： 宮内 祐太
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 田中 健
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis “Construction of multi-functionalized linear- and cyclic carbon skeletons via the rhodium-catalyzed highly selective intermolecular trimerization of alkynes with unsaturated compounds” described the development of novel and highly selective intermolecular trimerization, and its application to the construction of multi-functionalized linear- and cyclic carbon skeletons to overcome the unsolved problem limited to complete intramolecular or partially intramolecular trimerization to date.

In part 1, chapter 1 “Synthesis of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated carbonyl compounds by the intermolecular trimerization of terminal alkynes with carbonyl compounds”, I described the synthesis of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated carbonyl compounds by the unachieved intermolecular trimerization of two alkynes with carbonyl compounds. I found that the intermolecular trimerization with carbonyl compounds proceeds at room temperature by using a cationic rhodium(I) complex as a catalyst and aryl ethynyl ethers as alkynes to give the corresponding $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -unsaturated carbonyl compounds in high yields with perfect regioselectivity as well as high stereoselectivity.

In part 1, chapter 2 “Synthesis of chiral cyclohexadienes by the tandem intermolecular trimerization/intramolecular asymmetric cycloaddition of terminal alkynes with alkynylaldehydes”, I described the application of the above novel catalytic reaction to the construction of multi-functionalized cyclic carbon skeletons. I found that the intermolecular trimerization and intramolecular asymmetric [4+2] cycloaddition with two aryl ethynyl ethers sequentially proceed in the presence of the cationic rhodium(I) complex catalyst at 80 °C by using 5-alkynylaldehydes as carbonyl compounds to produce the corresponding chiral cyclohexadienes in good yields with perfect regio- and stereoselectivity.

In part 2, chapter 1 “Synthesis of macrocyclic cyclophanes by the sequential intermolecular trimerization of a diphenylcyclohexane-linked terminal diyne with an alkyne”, I described the synthesis of macrocyclic cyclophanes by the unachieved sequential intermolecular trimerization of diynes with alkynes. I found that the sequential intermolecular cyclotrimerization with di-*tert*-butyl acetylenedicarboxylate proceeds at room temperature by using the cationic rhodium(I) complex as a catalyst, a L-shaped diphenylcyclohexane-linked terminal diyne as a diyne, di-*tert*-butyl acetylenedicarboxylate as an alkyne to give the corresponding macrocyclic cyclophanes.

In part 2, chapter 2 “Synthesis of macrocyclic cyclophanes by the sequential intermolecular trimerization of a diphenylcyclohexadiene-linked terminal diyne with an alkyne”, I found that the sequential intermolecular cyclotrimerization with di-*tert*-butyl acetylenedicarboxylate proceeds in the presence of the cationic rhodium(I) complex catalyst at room temperature by using a diphenylcyclohexadiene-linked terminal diyne as a diyne to produce the corresponding macrocyclic cyclophane.

In part 2, chapter 3 “Synthesis of a multi-functionalized [12]cycloparaphenylene by aromatization of the macrocyclic cyclophanes”, I described the synthesis of a multi-functionalized cycloparaphenylene (CPP) by aromatization of the macrocyclic cyclophanes. I found that the reductive aromatization of the cyclohexadiene-linked macrocyclic cyclophane with excess amount of sodium naphthalenide as a reductant proceeds at -78 °C to produce the corresponding [12]CPP-hexacarboxylate. Then, an X-ray crystal structural analysis revealed the columnar packing of the [12]CPP-hexacarboxylate dimer, which forms through six C-H...O hydrogen bonds. Moreover, Scanning Tunneling Microscope characterization also revealed nanotube assembly of [12]CPP-hexacarboxylate on the Au(111) solid surface.

In part 2, chapter 4 “Intermolecular trimerization of cyclohexadiene-linked terminal diynes with alkynes”, I described the intermolecular trimerization of cyclohexadiene-linked terminal diynes with alkynes. I found that the desired trimerization proceeds at room temperature by using the cationic rhodium(I) complex as a catalyst to give the corresponding benzobarrelenes in good yields. I also found that the intermolecular trimerization with nitriles proceeds at 80 °C and the corresponding azabenzobarrelenes are obtained in moderate yields.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).