T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	軸性キラリティを示す金錯体による触媒的分子間付加環化反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	南口晋毅
Author(English)	Masaki Nanko
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10130号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:三上 幸一,田中 健,田中 浩士,高尾 俊郎,伊藤 繁和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10130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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	南口晋毅	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	三上幸一
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	伊藤繁和

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は、「軸性キラリティを示す金錯体による触媒的分子間付加環化反応の開発」と題し、全 5 章で構成されている。

第 1 章「緒論」では、金触媒の有する特異な性質を相対論効果の観点から説明し、他の多くの金属触媒では困難な選択的炭素-炭素および炭素-ヘテロ原子結合生成金触媒反応の概要について述べている。不斉金触媒反応においては、金錯体の直線配位によって反応点と不斉配位子との距離が遠く、金中心における不斉誘起が難しいことから、不斉金触媒反応の開発は極めて困難であるという問題点を指摘している。触媒的不斉合成を達成するため、*atropos* (atropisomeric)な配位子または対アニオンを用いる不斉場の構築と、*tropos* (動的キラル)な配位子を用いる動的キラリティ制御という二つの戦略に基づき、金触媒不斉合成法を開発するという本研究の目的を述べ、その意義を明らかにしている。

第 2 章「DPCB-塩化金錯体を用いた助触媒フリーの環化反応およびキラルアニオンを用いた不斉反応への応用」では、*tropos* な DPCB-金錯体の不斉活性化の意義について述べている。高活性な塩化金錯体の開発を目的に、DPCB の 1,2 位の置換基効果を検討し、1-ナフチル誘導体が極めて高い活性を示すことを明らかにしている。DPCB-金錯体の特異なねじれに由来する不斉を制御するべく、キラルジカルボン酸銀を用いて錯形成させ、単一のジアステレオマーへと誘導することに成功している。CD、UV スペクトル、および時間依存 DFT 計算の結果から、軸性不斉を有する DPCB-金錯体が、不斉活性化剤により一方のエナンチオマーへと異性化していることを明らかにしている。得られた DPCB ジカルボン酸金錯体は対応する塩化金錯体より高い収率とエナンチオ選択性を示し、不斉活性化の効果を見出している。

第 3 章「キラル金錯体を用いた不斉分子間[4+2]環化付加反応の開発および反応機構解析」では、キラルなホスホルアミダイト金錯体を用いることで、イノンとシクロヘキサジエンとの高収率かつ高エナンチオ選択的な不斉分子間[4+2]環化付加反応の開発および反応機構の解析について述べている。ビナフチル骨格を有するホスホルアミダイト配位子の 3,3'位の置換基およびアミノ基を検討し、3,3'位に 4-*tert*-ブチルフェニル基を、アミノ基としてピロリジル基を有する(*R*)-ホスホルアミダイト金錯体を用いることで、定量的かつ高エナンチオ選択的に[4+2]環化付加生成物を得ることに成功している。イノンより誘導した金アセチリド種に対してさらに 1 当量のカチオン性金錯体を加え、生成した二核金錯体を解析している。^{31}P NMR において単一のピークのみが現れ、^{13}C NMR において金の配位によりアセチレン炭素のカップリングが二重線から三重線に変化したことから、二つの金はアセチレン末端で *geminal* に配位することを明らかにしている。さらに、系中で調製した二核金錯体に対してシクロヘキサジエンを加え、二核金[4+2]環化付加中間体を得て、その TfOH によるプロトン化により、高いエナンチオ選択性でビシクロオクタジエン生成物が得られることを明らかとしている。

第 4 章「イノンとスチレンの触媒的不斉分子間反応の開発研究」では、イノンとスチレン類による分子間反応の開発について述べている。イノンと種々のオレフィンの反応性について検討し、得られた生成物について詳細な解析を行った結果、金触媒を用いた 2 分子のイノンおよび 1 分子の α-メチルスチレンとの分子間反応によって、形式的な C-H 結合切断を伴い、第四級炭素を有するジヒドロナフタレン骨格が構築できることを明らかとしている。重水素ラベル実験に基づき反応機構を解析し、酸と金錯体により活性化されたイノンおよびスチレンの芳香族[4+2]環化反応を経由して、不安定な 3,8a-ジヒドロナフタレン中間体が生成し、速やかな再芳香環化を駆動力とする π 活性化されたイノンとの *syn* 付加型エン反応によって、触媒サイクルが完結するとしている。さらに、不斉触媒的反応に展開し、かさ高いアミンを導入したキラルなホスホルアミダイトを不斉配位子に用いることで、キラルジヒドロナフタレンの合成に成功している。

第 5 章「結論」では、本論文を総括している。

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).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	南口晋毅	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	三上幸一
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	伊藤繁和

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

This thesis is composed of five chapters.

In chapter 1, the purpose of this thesis is described. The application of gold(I) complex in homogeneous catalysed reactions have been become increasingly common over the past decade, leading to the development of a number of useful carbon-carbon and carbon-heteroatom bond-forming processes. In contrast, the development of effective asymmetric gold catalysts was, until recently, exceedingly rare, due in large part to the pronounced tendency of gold(I) to form linear, two-coordinate complexes. The author focused on axially chiral gold complexes as a new asymmetric gold catalyst.

In chapter 2, activation-free cycloaddition reaction of DPCB dichlorogold(I) complex and dynamic chirality control of DPCB-digold skeleton by chiral anions is reported. In the alkoxycyclization reaction of 1,6-enyne, 1-naphthyl-substituted DPCB dichlorogold(I) show quite a high activity without Ag salt. The use of binaphthyl dicarboxylate as chiral anion dynamically leads to the singlediastereomer of DPCB-digold complex perfectly. In the presence of complex the diastereoselective DPCB-digold(I), the catalytic asymmetric hydroalkoxylation of allenes proceed chiral tetrahydrofuran derivative in a 10% *ee*.

In chapter 3, gold(I)-catalyzed intermolecular [4+2] asymmetric cycloaddition analyzing a reaction mechanism is reported. In enantioselective intermolecular [4 + 2] cycloaddition between ynone and cyclohexadiene, the 3,3'-substituted chiral BINOL derived phospholamidite gold complex affords higher catalytic activity and enantioselectivity. An experiment with stoichiometric amounts of gold acetylide and cationic gold complex give the gem-diaurate complex analyzed by NMR spectroscopy and mass spectrometry.

In chapter 4, gold(I)-catalyzed intermolecular cycloaddition of two ynones and stylene is reported. The reaction of α-methylstyrene with two ynones under gold catalysis led to the formation of dihydronaphthalene derivatives. The proposed mechanism for the reaction is [4+2] cycloaddition with ynone and styrene as the first reaction step. The next step syn-addition and concerted ene reaction of the π-activated ynone with unstable intermediate.

In chapter 5, conclusion of this research is described.

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).