

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	レニウム(I)触媒によるプロパルギルエーテルからの α, β -不飽和カルベン錯体の簡便な発生法の開発とその炭素骨格形成反応への利用
Title(English)	
著者(和文)	十河秀行
Author(English)	Hideyuki Sogou
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10288号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,豊田 真司,大森 建,工藤 史貴
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10288号, Conferred date:2016/9/20, 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	化学	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士（理学） Doctor of
学生氏名： Student's Name	十河 秀行		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	岩澤 伸治
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	鷹谷 絢

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「レニウム(I)触媒によるプロパルギルエーテルからの α 、 β -不飽和カルベン錯体の簡便な発生法の開発とその炭素骨格形成反応への利用」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、近年広く研究されている遷移金属錯体によるアルキンの求電子的活性化を契機とした触媒反応、特に不飽和カルベン錯体中間体の発生とその利用に関してこれまでの研究を紹介し、不飽和カルベン錯体中間体の簡便な発生法の開発を行うことの意義について述べている。

「第一章 第一節」では、プロパルギルエーテルに求電子的な遷移金属触媒を作用させ、ヒドリド移動反応を利用して α 、 β -不飽和カルベン錯体中間体を発生させる手法の開発と、これを利用したシロキシジエンとのシクロヘプタジエン環形成反応について検討を行った結果について述べている。さまざまな条件検討を行い、基質としてプロパルギルベンジルエーテル誘導体を用い、等モル量のシロキシジエン存在下、2.5 mol%のヨウ化レニウム(I)カルボニル錯体と十分に加熱乾燥させたMS4Aを1,4-ジオキサン中にて100℃で作用させることでシクロヘプタジエン誘導体が高収率で得られることを見いだした。本反応において、MS4Aを添加しない場合、オレフィン部位の異性化したシクロヘプタジエン誘導体を得られることも明らかにしている。

「第一章 第二節」では、第一節で述べた反応の基質一般性について検討を行った結果について述べている。本反応には様々なアリール基やアルケニル基、アルキル基がその4位に置換した2-トリイソプロピルシロキシ-1,3-ジエンが適用可能であることを見いだした。さらに、プロパルギルエーテルの基質一般性として、第三級のプロパルギルエーテルに限らず、第二級、第一級のプロパルギルエーテルも本反応に利用可能であり、対応するシクロヘプタジエン誘導体を高収率で与えることを見出し、本反応が広い基質一般性を示すことを明らかにした。

「第一章 第三節」では、本反応の反応機構について検討を行った結果について述べている。本反応を短時間で反応停止したところ、目的のシクロヘプタジエン誘導体に加えトランスジビニルシクロプロパン誘導体得られること、さらに得られたトランスジビニルシクロプロパン誘導体を、1,4-dioxane中で100℃にて加熱したところ、シクロヘプタジエン誘導体へと変換されたことから、本反応が不飽和カルベン錯体中間体によるシロキシジエンのシクロプロパン化、続くジビニルシクロプロパン転位によって進行していることを明らかにした。また、アルキン末端の水素を重水素に置換したプロパルギルエーテルを用いて反応を行った結果から、本反応の不飽和カルベン錯体中間体の発生する反応機構として、アルキン末端水素の1,2-転位を伴いビニリデン錯体中間体を形成した後に、ビニリデン炭素への1,5-ヒドリド移動、続くカルボニル化合物の脱離が進行することで不飽和カルベン錯体中間体が生じることを明らかにした。

「第二章」では、第一章で開発した α 、 β -不飽和カルベン錯体中間体の発生法を利用し、その β 位炭素への求核剤の付加を契機とする反応の開発を行った結果について述べている。そして第三級のプロパルギルエーテルを基質とし、シロキシジエンに代えかさ高いシリルエノールエーテルを用いて同様の条件下プロパルギルエーテルとの反応を行うと、シリルエノールエーテルが不飽和カルベン錯体中間体の β 位に求核付加して生じた中間体から、アルケニルレニウム錯体部位の α 位水素のオキシニウム部位への1,5-ヒドリド移動がさらに進行し、ヒドロプロパルギル化体得られることを見いだしている。本反応は各種の第三級のプロパルギルエーテル、及び β 位に置換基を持つシリルエノールエーテルに対し一般性良く進行する。本反応はさらなる結合形成の足がかりとなるプロパルギル基を導入できるだけでなく、生じたオキシニウム部位へのヒドリド移動による高立体選択的還元によりシリルエーテルへと変換できる合成化学的価値の高い反応である。また、本反応は、アルケニルレニウム錯体中間体からのヒドリド移動反応によるシリルオキシニウム部位の還元とビニリデン錯体中間体の生成過程を含んでおり、反応化学的にも大変興味深い反応である。

「総括」では、本研究の知見をまとめるとともに、不飽和カルベン錯体の触媒的な発生法とその利用法の開発に成功した意義について述べている。

以上、本論文では、入手および取扱い容易なプロパルギルエーテルから簡便に不飽和カルベン錯体中間体を発生させる手法の開発を行い、生理活性天然物等に見られるシクロヘプタジエン骨格を効率的に構築できる触媒反応の開発に成功した。また、シリルエノールエーテルのヒドロプロパルギル化反応という新しい形式の反応の開発にも成功した。これらの成果は、触媒的な不飽和カルベン錯体中間体の新たな発生法とその利用法に関する知見として有機合成化学の分野で重要である。

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:	化学	専攻
Department of		
学生氏名:	十河 秀行	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野):	博士	(理学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主):	岩澤 伸治	
Academic Advisor(main)		
指導教員 (副):	鷹谷 絢	
Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctor's thesis deals with the development of a concise method for the generation of α , β -unsaturated carbene complex intermediates from propargyl ether derivatives with rhenium(I) catalysts and their utilization for construction of carbon skeletons.

In the first chapter, a facile method for the catalytic generation of α , β -unsaturated carbene complex intermediates from propargyl ether derivatives was developed using transition metal catalysts and the construction of cycloheptadiene skeletons was achieved based on this method. As the results of various examinations, it was found that iodopentacarbonylrhenium was an active catalyst for this reaction and desired cycloheptadiene derivatives were obtained by carrying out of the reaction using an equimolar mixture of propargyl ethers and siloxydienes in the presence of 2.5 mol% of rhenium catalyst and activated molecular sieves in 1,4-dioxane at 100 °C. Various siloxydienes and propargyl ethers were employable in this reaction to give the desired cycloheptadiene derivatives in good yield. The proposed mechanism of this reaction is as follows: One of the carbonyl ligands of $\text{ReX}(\text{CO})_5$ is liberated by heating and vinylidene intermediate is generated by the reaction with propargyl ether. Then 1,5-hydride transfer of the benzylic hydrogen onto the vinylidene carbon followed by elimination of benzaldehyde generates α , β -unsaturated carbene complex intermediate. This intermediate reacts with siloxydienes to give divinylcyclopropane, which undergoes Cope rearrangement to give the product.

In the second chapter, the development of a reaction utilizing 1,4-addition to α , β -unsaturated carbene complex intermediates was examined. It was found that hydro-propargylation reaction of sterically hindered silyl enol ethers was found to proceed smoothly. Cyclic silyl enol ethers reacted to give *trans*-2-propargyl-1-cycloalkanol derivatives selectively in good yield.

In summary, the concise generation of α , β -unsaturated carbene complex intermediates from propargyl ether derivatives with rhenium(I) catalysts and their utilization for construction of carbon skeletons were developed.

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).